

北京大学

博士学位论文

GaN基半导体材料微结构性质的电子显微研究

姓名：鲁麟

申请学位级别：博士

专业：凝聚态物理

指导教师：沈波

20090501

摘 要

GaN 基宽禁带半导体材料是目前发展高温、高频、大功率电子器件的最重要也是最基本的结构, 深受国际上的关注。因此, GaN 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料的研究已成为当前半导体科学技术的前沿领域和热点。本文结合 GaN 基材料的金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 生长, 系统地研究了高阻 GaN 外延薄膜中位错等微结构缺陷的性质以及高阻的形成机制, 研究了低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延薄膜的表面形貌和微结构性质的影响及其机理, 同时研究了 GaN 外延薄膜中不同类型的位错腐蚀坑的形貌和微结构性质及位错坑的起源和形成机理。主要结果如下:

(1) 通过改变 MOCVD 生长过程中成核层退火阶段的反应室压力, 成功地生长出了自补偿的高阻 GaN 外延薄膜, 最高方块电阻超过 $10^{11}\Omega/\text{sq}$ 。利用 XRD, AFM 和 TEM 对不同阻值的 GaN 薄膜的表面形貌、位错密度和形貌进行了研究。确认了 GaN 薄膜中不同的位错形貌起因于生长过程中不同的 GaN 成核层退火压力。对于高阻 GaN 外延生长, 由于 GaN 成核层退火压力低, 成核岛的尺寸较小, 密度较高, 因此成核岛间距很小, 只能沿着垂直方向生长, 导致位错最终都是平行于 c 方向延伸至 GaN 表面。反之, 对于低阻 GaN 外延生长, 由于成核层退火压力较高, 成核岛的尺寸较大, 密度较低, 因此成核岛之间间距较大, 有足够的空间横向生长, 导致位错绝大部分发生弯曲和相互作用。对于 GaN 高阻的形成原因, 除了一致认为的 n 型背景载流子的补偿作用, 刃型位错对蓝宝石衬底中氧杂质向 GaN 中扩散的限制也起了一定作用。

(2) 研究了 MOCVD 生长过程中低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层表面形貌和微结构的影响。AFM 结果表明低温 AlN 插入层可以有效改善 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层的表面形貌。TEM 结果显示随着 AlN 插入层厚度增加到 20nm, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 层中位错密度降低约 1 个数量级。进一步研究确认, 随 AlN 插入层厚度增加, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 层中位错密度的大幅降低归因于刃型位错的大量减少, 而螺型位错却相对增加。经过分析提出了低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中微结构性质影响的机制: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错密度的变化主要取决于两种机制的相互制约, 一方面, 低温 AlN 的插入为刃型位错的终止提供了一个界面, 另一方面, 由于 AlN 与

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 仍然存在晶格失配, 会在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中引入新的位错, 低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层中的应力的调制也会影响刃型位错的形成。在 MOCVD 生长过程中, 当 AlN 插入层厚度达到 40nm 时, 发现 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{AlN}$ 界面附近刃型位错大量倾斜, 大量具有相反伯格矢量的刃型位错相互作用, 湮灭在 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层内。我们认为 AlN 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常数的差异所导致的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的压应变可能是导致位错纠结湮灭现象的主要原因, 对于这一机制有待于进一步研究。

(3) 利用熔融 KOH 对 MOCVD 生长的 GaN 外延薄膜进行了腐蚀, 然后利用 AFM, SEM 和 TEM 研究位错坑的微结构和形成机理。通过 SEM 和 AFM 实验研究确认存在三种不同类型 (α , β 和 γ) 的位错腐蚀坑。通过 TEM 观察证实了 α , β 和 γ 型位错腐蚀坑分别起源于螺型位错, 刃型位错和混合型位错。对于螺型位错, 腐蚀较容易沿着由螺型位错终止的台阶进行下去, 从而会形成一个 Ga 极性的平面阻止垂直方向的进一步腐蚀, 因此 α 型位错腐蚀坑是倒置的被削去顶端的六角锥形。对于刃型位错, 由于沿着位错线的每个原子都有一个活跃的悬挂键, 所以较容易沿着位错线进行腐蚀, 因而 β 型的位错腐蚀坑是倒置的六角锥形。由于混合型位错同时具有螺型分量和刃型分量, 混合型位错的腐蚀过程就是螺型位错和刃型位错腐蚀过程的结合, 所以 γ 型腐蚀坑上半部是倒置的被削去顶端的六角锥形, 下半部是倒置的六角锥形。此外, 在腐蚀过程中, Ga 极性面的化学稳定性对不同类型的位错腐蚀坑的形成和形貌有重要影响。

关键词: GaN 外延薄膜, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构, 微结构, 位错, 透射电子显微镜

Study of microstructure properties of GaN-based semiconductor materials using electron microscopy

Lin Lu (Semiconductor Physics)

Directed by Prof. Bo Shen

Abstract

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures are currently the most important and most essential structures for developing electronic devices for high temperature, high frequency and high power applications. Presently, GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructure materials and devices have attracted a lot of interests. In this work, the microstructure and original mechanism of high-resistivity (HR) GaN epitaxial films have been investigated systematically. The effects of AlN interlayer (IL) on the morphology and microstructure of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers have been investigated. The microstructure and the origin of dislocation etch pits in GaN epilayers have also been investigated. The main results are as follows:

(1) GaN films with different resistivity are achieved at various annealing pressure of the nucleation layer (NL) by means of metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). HR-GaN films with the sheet resistivity larger than $10^{11} \Omega/\text{sq}$ have been achieved. The analysis results based on the XRD and TEM demonstrate that the density and morphology of threading dislocations (TDs) changes with annealing pressure of the NL. It is observed that the TDs are almost all straight and perpendicular to the sapphire surface in HR-GaN films, while they are significantly bent and interactive in low-resistivity (LR) GaN films. When the NL annealing pressure is low, because of the small size and high density of the islands, all TDs have to vertically extend to surface in the course of GaN film growth. When the NL annealing pressure is high, because of small islands size and low islands density, the TDs with sufficient spaces have more chance to be bent and interactive extending to the surface. It is concluded that the annealing pressure of the NL effectively controls the size, density and coalescence rate of the islands, and thus determine the density and morphology of TDs in GaN. We believe that the HR-GaN is achieved due to the deep acceptor levels introduced by edge-type dislocations, and another possible reason is the limitation of oxygen diffusion from sapphire substrate into GaN layer due to the high density of dislocations.

(2) Morphology and microstructure evolution of $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ epilayers with

low-temperature AlN interlayers (IL) have been investigated by TEM and AFM. It is found that the IL improves the surface morphology, and suppresses edge-type TDs. When the IL thickness is 20 nm, there is the lowest density of the edge-type TD with $8.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. But the edge-type TD density increases somewhat as IL thickness increases to 40 nm. It is believed that two mechanisms determine the microstructure evolution of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers. One is the TDs suppression effect of LT-AlN ILs that ILs can provide an interface for edge-type TDs termination. Another is the TDs introduction effect of ILs that new edge-type TDs are produced. Due to the lattice mismatch between AlN, GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, the strain in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers is modified by inserting the AlN IL, and thus changes the formation of the edge-type TDs. It is also found almost all of the edge-type TDs in $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ with 40nm AlN IL are bent towards each other about 60 or 75 degree upon the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ interface. In the case of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with 40nm AlN IL, TDs penetrate into the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer and some of these are arranged to be tied-up in the region several hundreds nm from the hetero-interface. These phenomena show that the TDs are annihilated by stress due to lattice mismatch between $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and AlN. Since the GaN layer with 40 nm AlN IL in which a number of TDs can be regarded as a substrate for the top layer of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, excess lattice planes in the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer can be reduced by tying up of TDs in pairs.

(3) Three types of etch pits (α , β and γ) are observed in GaN epilayers etched by molten KOH by SEM, AFM and TEM. TEM observation shows that α , β and γ types etch pits originate from screw, edge and mixed-type TDs, respectively. For the screw-type TD, it is easily etched along the steps that the dislocation terminates, and consequently, a small Ga-polar plane is formed to prevent further vertical etching. For the edge-type TD, it is easily etched along the dislocation line. Since the mixed-type TDs have both screw and edge components, the γ type etch pit has a combination of α and β type shapes. So the α type etch pit shows an inversed trapezoidal shape, the β one has a triangular shape, and the γ type one has a combination of triangular and trapezoidal shapes. It is also found that the chemical stabilization of Ga-polar surface plays an important role in the formation of various types of dislocation etch pits.

Keywords: GaN epilayers, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures, microstructure, threading dislocations, TEM

版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以其他方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名： 日期：2009年5月29日

学位论文使用授权说明

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：
按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；
学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
在不以赢利为目的的前提下，学校可以公布论文的部分或全部内容。

（保密论文在解密后遵守此规定）

论文作者签名： 导师签名：
日期：2009年5月29日

第一章 绪论

半导体科学和技术的发展是推动信息社会前进的最为重要的推动力之一,是现代高新科技的核心领域之一。作为信息技术的基础,各类微电子、光电子半导体器件已经和正在以惊人的速度、广度和深度,应用于交通、通讯、照明、生化、医疗和军事等社会各个领域,深刻地影响着社会的面貌和人们的生活。新型半导体材料的研究和突破,常常导致新的技术革命和新兴产业的发展。

自二十世纪 50 年代开始,以 Si 为代表的第一代半导体材料制造的晶体管等电子器件,导致了以集成电路为核心的微电子工业的迅猛和快速的发展,促进了整个 IT 产业的腾飞。与第一代半导体材料相比,以 GaAs 和 InP 为代表的第二代化合物半导体材料制造的电子器件具有更高的频率、更高的增益、更低的噪声等特点,而且它们属于直接带隙半导体材料,是制备发光二极管(LED)和半导体激光器(LD)的合适材料。

随着社会的发展和科技的进步,第一代半导体 Si、Ge 和第二代半导体 GaAs、InP 等已不能完全满足人们的需要。例如大屏幕全色显示、高密度光信息存储都需要更短波长的发光二极管和激光器。另一方面,高场电力电子器件、无线通讯以及国防等都需要适用于高温、高频、大功率的电子器件。因而宽禁带($E_g > 2.3\text{eV}$)半导体材料,包括 III 族氮化物(又称 GaN 基半导体)、金刚石、SiC、ZnO 等第三代半导体日益引起人们的重视。其中 GaN 基半导体是最为重要的一类宽禁带直接带隙半导体,可以用来制造短波长的 LED、LD 和应用用于光纤通讯系统的光电子器件。同时,由于 GaN 基半导体具有大的带隙、高的击穿电场、高的电子饱和漂移速度、强的抗辐射能力等优点,因而非常适合研制高温、高功率微波器件和在恶劣环境下工作的各类电子器件。

相对于 Si、GaAs 等第一、二代半导体,GaN 基半导体由于单晶生长工艺不完善、工艺技术不够成熟等原因,致使它们的优异性质还没有得到充分的利用。因而,GaN 基半导体材料、器件和相关物性研究近年来发展十分迅猛,已成为当前国际上最为活跃的半导体研究领域之一[1-7]。

1.1 GaN 基材料的基本结构和性质

1.1.1 GaN 基材料的晶体结构及性质

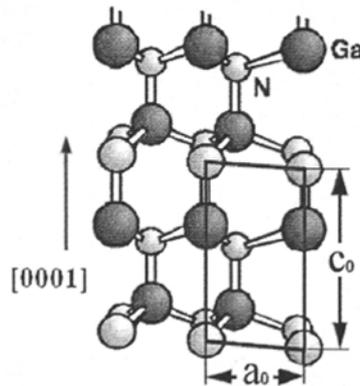


图 1.1 GaN 纤锌矿晶体结构示意图

GaN 基半导体材料包括 AlN、GaN、InN 以及它们的三元或四元合金，在光电子和微电子领域中具有十分广阔的应用前景，这都是因为其具有非常优异的材料物理特性。GaN 基材料有三种晶体结构：纤锌矿结构(六方相)[8]、闪锌矿结构(立方相)和食盐结构(NaCl 结构)[9](如图 1.2 所示)。

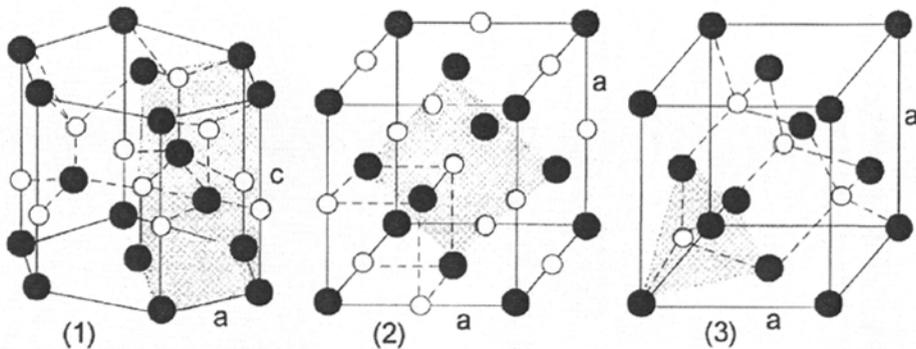


图 1.2 氮化物的三种基本结构：(1)纤锌矿结构；(2)NaCl 结构；(3) 闪锌矿结构

闪锌矿结构是热力学亚稳定相，其晶格是由两种不同原子组成的面心立方沿立方对称晶胞的体对角线错开 $1/4$ 长度套构而成，每个原子各以四个异类原子为最近邻，它们处于四面体的顶点，双原子层按 ABCABC.....的顺序堆叠而成($\langle 111 \rangle$ 方向)。这种结构无反演中心，空间群是 $F43m(T_d^2)$ 。食盐结构比较少见，在高压(50GPa)下 GaN 可以从纤锌矿结构转变为食盐结构。纤锌矿结构的 GaN 是热力学上的稳

定相，其晶格以四面体结构为基础，具有六方对称性，是由六方排列的双原子层规则地按 ABAB... 的顺序堆叠而成(<0001>方向)，属于空间群 $P6_3mc(C_{6v}^4)$ ，图 1.1 给出了 GaN 基材料纤锌矿晶体结构(以 GaN 为例)。它可以看成是分别由 N 原子和 Ga(Al、In)原子组成的两套六角密堆结构所组成，这两套密堆结构沿 c 轴方向错开 $3c/8$ 。其中 c 为六角密堆结构沿[0001]方向的晶格常数。对于纤锌矿结构的 GaN 基材料，可以用 u 来表示 Ga 离子(Al、In)和 N 离子之间沿 c 轴方向的键长，它等于 $3c/8$ 。JuZa 和 Hahn 首次报道了六方对称的纤锌矿结构的 GaN [10]。

目前主要的 GaN 基器件都以纤锌矿结构为基础，所以本论文主要研究纤锌矿结构的 GaN 基材料。III 族氮化物半导体，包括 InN、GaN、AlN，其基本性质见表 1.1。

表 1.1 GaN, InN 和 AlN 等 III 族氮化物的基本性质参数 [2,4,11-23]

	单位	GaN	AlN	InN
晶体结构		Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
密度	g/cm^3	6.15	3.23	6.81
晶格常数 a	nm	0.3189	0.311	0.354
晶格常数 c	nm	0.5185	0.498	0.570
c_0/a_0		1.627	1.601	1.612
禁带宽度 (G 能谷)	eV	3.39	6.2	0.7
电子有效质量(G 能谷)	m_0	0.20	0.48	0.12
轻空穴有效质量	m_0	0.259	0.471	
键能	eV	2.2	2.88	1.93
分离能	eV	8.3	9.5	7.1
热导率	W/cmK	1.3	2	
极化光学声子能量	meV	91.2	99.2	89.0
静态介电常数		8.9	8.5	15.3
高频介电常数		5.35	4.77	8.4
自发极化	C/m^2	-0.029	-0.081	-0.032
压电常数 e_{33}	C/m^2	0.73	1.46	0.97
压电常数 e_{31}	C/m^2	-0.49	-0.60	-0.57

电子迁移率	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	1007	135	3200
空穴迁移率	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	30	14	
空穴扩散长度 (300K)	nm	~800		
饱和电子漂移速度	cm/s	2.5×10^7	1.4×10^7	2.5×10^7
峰值电子漂移速度	cm/s	3.1×10^7	1.7×10^7	4.3×10^7
峰值速率场	kV/cm	150	450	67
击穿场强	kV/cm	$>5\times 10^6$		
热导率	W/cm·K	1.5	2	
溶解温度	°C	>1700	3000	1100

首先, III 族氮化物是直接带隙半导体, 其禁带宽度从 InN 的 0.7eV 到 GaN 的 3.4eV 再到 AlN 的 6.2eV[5,24]。决定半导体器件最高工作温度的主要因素之一是材料的禁带宽度。因此, GaN 基器件的最高工作温度远高于 Si 和 GaAs 器件。理论计算表明 GaN 基器件的最高有效工作温度可以高于 900°C[25]。实验也已表明 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结场效应晶体管(HEFT), 又称高电子迁移率晶体管 (HEMT) 在 500 oC 时依然有很好的微波放大性能[26]。

其次, III族氮化物材料具有非常高的饱和电子漂移速度。实验表明 GaN 的饱和电子漂移速度约为 3.0×10^7 cm/s[25]。而 Si 和 GaAs 分别为 1.0×10^7 cm/s 和 2.0×10^7 cm/s[27]。这一性质保证了 III族氮化物具有较好的载流子输运性质, 可应用于高频微波电子器件的制备。

第三, III族氮化物材料具有非常高的击穿电场。目前的实验表明 GaN 的临界击穿电场高于 4.0 MV/cm[28], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的临界击穿电场又高于 GaN。如果 GaN 中的缺陷密度能够进一步降低, 临界击穿电场可以更高。而 Si 和 GaAs 材料的临界击穿电场分别只有 0.2 MV/cm 和 0.4 MV/cm[27]。这一性质表明 III族氮化物很适合于制备高压电子器件, 同时也是 III族氮化物材料应用于电力工业广泛需求的高压开关二极管的物理基础。

以上是 GaN 基材料的一些基本性质, 这些性质使 GaN 基材料在光电子器件, 高温、高频、大功率电子器件和超大功率电力电子器件中有着重要的应用价值。

1.1.2 GaN 基材料中的自发极化和压电极化效应

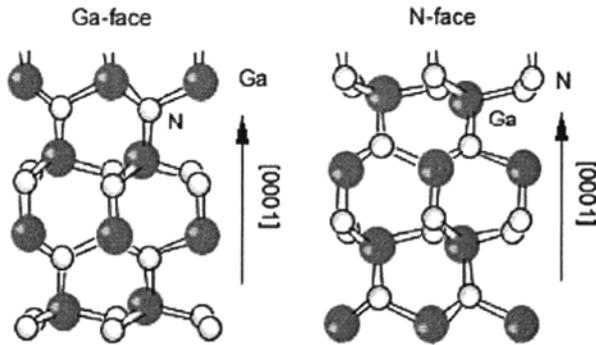


图 1.3 Ga 面和 N 面 GaN 结构示意图

对于 GaN 基材料而言, 一个主要的物理特性就是极强的自发极化和压电极化效应。对具有非中心对称的纤锌矿结构的氮化物, 其原子分布在双原子层上, 原子层由两个非常靠近的六边形(边长为 a_0)的原子层组成, 其中一个原子

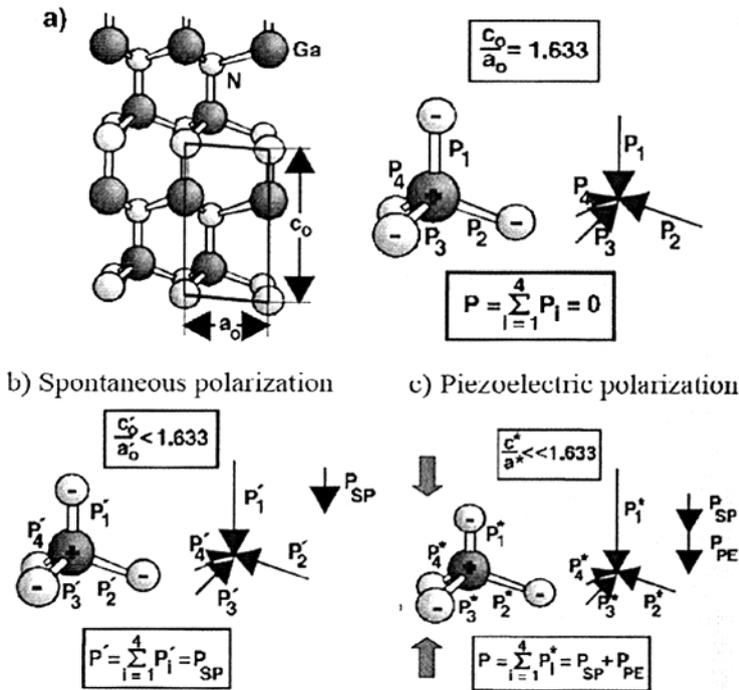


图 1.4 GaN 基材料中的自发极化和压电极化原理示意图

层由阴离子组成(N), 另一个原子层由阳离子组成(Ga、Al 等)。如图 1.3 所示(以

GaN 结构为例), 原子层排列顺序可以分为沿[0001]方向的 Ga 面(阳离子表面) 和沿[000-1]方向的 N 面(阴离子表面)。对于 Ga(Al)面, 意味着 Ga(Al)原子在{0001} 双层结构的顶端, 对于 N 面, 意味着 N 原子在双层结构的顶端。在这里正方向 或者[0001]方向定义为从阳离子 Ga(Al)沿着 c 轴指向最近邻的阴离子 N 的方向。

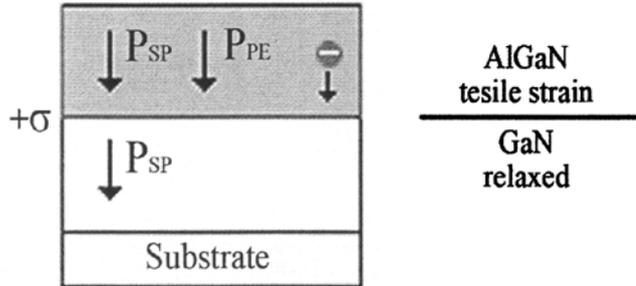


图 1.5 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构(Ga 面)中的自发极化、压电极化方向和界面极化电荷示意图

在纤锌矿结构的 GaN 中, c 轴长度与 a 轴长度之比小于 1.633, 是不对称结构, 其四面体基元中 Ga-N 共价键的极化强度矢量和不为零, 使得 GaN 沿[0001]方向有自发极化效应。并且, 对于 Ga(Al)面, 自发极化指向衬底方向, 而对于 N 面, 自发极化指向外延层生长方向。MOCVD 生长的 GaN 一般为 Ga 面的。图 1.4 以 Ga 面 GaN 为例, 解释了自发极化和压电极化原理。

GaN 基材料中的极化效应对应用于微波电子器件的 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构而言具有极为重要的意义。图 1.5 所示为 Ga 面 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构中的自发极化、压电极化方向和界面极化电荷示意图。其中 P_{SP} 为自发极化矢量, P_{PE} 为压电极化矢量, σ 为异质界面的极化诱导面电荷大小, 前面的正号表示其电性。由于 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 的自发极化比 GaN 强, 自发极化和压电极化的效果互相增强, 能有效地增加 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构二维电子气(2DEG) 浓度[29,30], 一般用于 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结场效应管(HFET)的即为此结构。

1.1.3 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构中的二维电子气(2DEG)

图 1.6 所示为基于图 1.5 所示结构的 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构能带示意图。其能带结构有两个显著的特点: 一是导带不连续性 ΔE_C 大, 这是由于 GaN 和 AlN 的

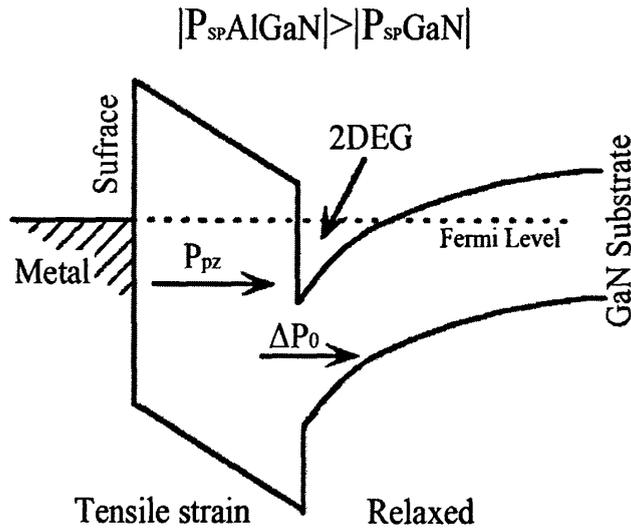


图 1.6 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构能带示意图

禁带宽度差高达 2.8eV，且 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 与 GaN 的禁带宽度差大部分(75%)分布在导带[31-33]；二是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 垒层中~MV/cm 量级的极化电场对能带结构的调制。大的 ΔE_C 有利于对 2DEG 的限制效应，增加最大 2DEG 浓度。极化场在金属表面和异质结界面分别诱导产生一层正的面电荷和负的面电荷，从而补偿极化场，使整个系统费米能级平衡。大的导带不连续性和强的自发极化和压电极化效应，使得 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结中界面 2DEG 面密度可高达 $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ [29,30]。高的 2DEG 浓度可以显著改善 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 的电学性质，包括提高 2DEG 迁移率和有效降低异质结构方块电阻。

1.2 GaN 基材料研究的历史回顾和应用优势

1.2.1 GaN 基材料研究的历史回顾

1990-1991 年，Nakamura 采用双流常压金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 方法以及 GaN 低温缓冲层技术生长出室温霍尔迁移率达 $600 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的高质量 GaN 外延层[34]。Amano 等人最早实现了 p 型掺杂[35]。1992 年 van Vechten 等人指出在直接生长的掺 Mg GaN 中形成了 Mg-H 复合体，从而使 Mg 受主被钝化[36]。后来 Nakamura 等人发现将掺 Mg GaN 在 N_2 气氛或真空下退火也能激活 Mg 施主[37]，并用这种方法制备成功长寿命的短波长 LED 和 LD。1998 年，Oberhuber 报道了在

$Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构中, 2DEG 室温下迁移率达 $2000\text{ cm}^2/Vs$, 在 4K 下达 $12000\text{ cm}^2/Vs$ 。1999 年, Smorchkova 等报道了蓝宝石衬底上生长的 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构中 2DEG 的迁移率在 13K 下达 $51700\text{ cm}^2/Vs$ [38]。

Khan 等人在 1990 年, Itoh 等人在 1991 年制备了最早的 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构。GaN 基的场效应晶体管也于 1993 年制备成功[31]。 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ HEMT 器件是 GaN 基材料高温、高频、大功率应用的最重要和发展最快的器件。1993 年, 国际上第一只 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ HEMT 研制成功, 室温跨导 g_m 为 28 mS/mm [32]。1999 年, 美国加州大学 Santa Barbara 分校 (UCSB) 研制出的 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ HEMT 工作频率 10 GHz 时输出功率达 9.1 W/mm , 反向击穿电压高达 570 V。表 1.2 是 III 族氮化物材料器件研究的发展历史。

表 1.2 III 族氮化物材料器件研究的发展历史 [26,33]

年代	事件	完成人
1969	GaN by HVPE	Maruska and Tietjen
1971	MIS LED	Pankove <i>et al.</i>
	GaN by MOCVD	Manasevit <i>et al.</i>
1974	GaN by MBE	Akasaki and Hayashi
1983	AlN intermediate layer by MBE	Yoshida <i>et al.</i>
1986	Specula films using AlN buffer	Amano <i>et al.</i>
1989	<i>p</i> -type Mg-doped GaN by LEEBI, <i>p-n</i> LED	Amano <i>et al.</i>
1991	GaN buffer layer by MOCVD	Nakamura
1992	Mg activation by thermal annealing	Nakamura <i>et al.</i>
	AlGa _x N/GaN 2D electron gas	Khan <i>et al.</i>
1993	GaN MESFET	Khan <i>et al.</i>
	AlGa _x N/GaN HMET	Khan <i>et al.</i>
	Theoretical prediction of piezoelectric effect	Bykhovski <i>et al.</i>
1994	InGa _x N/AlGa _x N DH blue LED (1 cd)	Nakamura <i>et al.</i>
	Microwave GaN MESFET	Binair <i>et al.</i>
	Microwave HFET, MISFET	Binair <i>et al.</i> , Khan <i>et al.</i>
	GaN/SiC HBT	Pankove <i>et al.</i>
1995	AlGa _x N/GaN HEMT by MBE	Ozgur <i>et al.</i>

1996	Doped channel AlGaIn/GaN HEMT	Khan <i>et al.</i>
	Ion-implanted GaN JFET	Zolper <i>et al.</i>
	340V V_{GD} AlGaIn/GaN HEMT	Wu <i>et al.</i>
	1st blue laser diode	Nakamura and Fosal
1997	Quantification of piezoelectric effect	Asbeck <i>et al.</i>
	AlGaIn/GaN HEMT on SiC	Binair <i>et al.</i> , Ping <i>et al.</i>
	1.4W @ 4GHz	Thibeault <i>et al.</i>
	0.85W @ 10GHz	Siram <i>et al.</i>
	3.1W/mm @ 10GHz	Wu <i>et al.</i>
1998	3.3W @ 10GHz	Sullivan <i>et al.</i>
	<i>p-n</i> junction in ELO GaN	Kozodoy <i>et al.</i>
	HEMT in ELO GaN	Mishra <i>et al.</i>
	6.8W/mm(4W) @ 10GHz HEMT on SiC	Sheppard <i>et al.</i>
	10^{-4} Hooqe factor for HEMT on SiC	Levinshtein <i>et al.</i>
	1st AlGaIn/GaN HBT	McCarthy <i>et al.</i>
	1st GaN MOSFET	Ren <i>et al.</i>
1999	9.1 W mm ⁻¹ @ 10 GHz	Mishra <i>et al.</i>
	HEMT on SiC	
	GaN BJT (<i>npn</i>)	Yoshida <i>et al.</i>
2000	4.3 kV AlGaIn refcifier	Zhang <i>et al.</i>
	<i>pn</i> p GaN/AlGaIn HBT	Zhang <i>et al.</i>
	<i>pn</i> p GaN BJT	Zhang <i>et al.</i>
2001	<i>npn</i> AlGaIn/GaN HBT 270KW/cm ²	

1.2.2 GaN 基材料的应用优势

GaN 基异质结构, 特别是 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构被认为是最适合, 也最有希望应用于高温、高频、高功率及高压电子器件研制的半导体材料体系, 这是由这一材料体系的一系列优异物理和化学性质决定的。

第一, 非常大的禁带宽度。GaN、AlN 及其三元合金 $Al_xGa_{1-x}N$ 是一类宽带隙半导体, GaN 禁带宽度室温下为 3.4 eV, AlN 禁带宽度室温下更高达 6.2 eV。决

定半导体器件最高工作温度的主要因素之一是材料的禁带宽度。由表 1.3 可以看出, GaN 的禁带宽度远大于 Si 和 GaAs 以及 InP。由 $n_i \propto \exp(-E_g/2KT)$ 可知, GaN 基材料在高温和高辐射的情况下本征激发载流子较少, 从而使得 GaN 基电子器件的本征温度很高, 对制造高温、大功率器件非常有利。因此, GaN 基器件的最高工作温度远高于 Si、InP 和 GaAs 器件。理论计算表明 GaN 基器件的最高有效工作温度高于 900°C[39]。实验也已表明 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结场效应晶体管在 500°C 时依然有很好的微波放大性能[26]。

第二, GaN 和 $Al_xGa_{1-x}N$ 之间很大的导带阶跃。由于均为六方晶体结构, GaN 和 $Al_xGa_{1-x}N$ 合金之间可以形成高晶体质量的半导体异质结构, 从而在异质界面形成具有高迁移率的二维电子气(2DEG)。这是 GaN 基材料在电子器件应用上相对于另一类宽带隙半导体材料 SiC 的最大优势。更加重要的是 GaN 和 AlN 之间禁带宽度差异很大, 而且理论计算表明禁带宽度差异的 75%以上落在导带上[40-42]。因此, $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质界面导带阶跃远大于 $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ 界面。例如: 室温下 AlN/GaN 异质界面禁带宽度差异为 2.8 eV, AlAs/GaAs 界面禁带宽度差异仅为 0.75 eV, 相差接近 4 倍。这一特点决定了 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质界面三角形量子阱远比 $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ 界面深。

第三, $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构中存在非常强的自发极化和压电极化效应[29,43]。六方结构的 III 族氮化物缺乏反演对称性, 存在极强的自发极化。另一方面, AlN 和 GaN 的 c 面(0001)存在约 2.4%的晶格失配[27], 而 III 族氮化物材料的压电系数是目前所知的半导体材料中最高的, 导致 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构中的压电极化也非常强。理论计算表明当 $Al_xGa_{1-x}N$ 合金中的 Al 组份大于 0.2 时,

表 1.3. 常见微波器件用半导体材料的基本性质 [11,17,44,45]

参数	Si	4H-SiC	InP	GaAs	GaN
禁带宽度 eV(300K)	1.1	3.02	1.35	1.40	3.29
电子饱和速度($\times 10^7$ cm/s)	1.0	2.7	2.5	2.0	2.7
电子迁移率(cm^2/Vs)	1350	700	10000	8500	900
击穿电场(105V/cm)	3.0	25	7.5	6.5	33
热导率(W/cmK)	1.5	4.9	0.68	0.54	1.3
相对介电常数	11.9	10	12.5	13.2	9.5

异质界面压电极化电场高于 10^6 V/cm。极化效应对异质界面能带产生极强的调制, 导致垂直于异质界面方向上 1.0 nm 的空间间距就会产生大于 0.1 eV 的导带弯曲。III 族砷化物为立方结构, 很好的反演对称性导致它们的自发极化非常弱, 同时 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 和 GaAs 的(100)面之间不存在晶格失配, 因此 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结构中不存在压电极化。上述极化效应的巨大差异导致 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质界面的导带弯曲远大于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 界面, 进而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质界面三角形量子阱远深于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 界面。因此, 即使不采用势垒层调制掺杂, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的 2DEG 浓度也可高达 10^{13} cm^{-2} , 比 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结构大 5-10 倍。

第四, 具有非常高的击穿电场。器件临界击穿电场正比于半导体禁带宽度, 而高击穿电场对于功率器件至关重要, 是决定器件最大功率处理能力的基本参量。GaN 的击穿电场约为 5×10^6 V/cm [11], 比 Si 和 GaAs 和 InP 大很多, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的临界击穿电场又高于 GaN。如果 GaN 中的缺陷密度能够进一步降低, 临界击穿电场可以更高。而 Si 和 GaAs 材料的临界击穿电场分别只有 0.2 MV/cm 和 0.4 MV/cm[27]。这一性质表明 GaN 基材料很适合于制备高功率电子器件, 同时也是 GaN 基材料应用于电力工业广泛需求的高压开关二极管的物理基础。

第五, 具有非常高的饱和电子漂移速度。实验表明 GaN 的饱和电子漂移速度约为 3.0×10^7 cm/s[28]。而 Si 和 GaAs 分别为 1.0×10^7 cm/s 和 2.0×10^7 cm/s[25]。在高频器件中电流增益特征频率和电子渡越时间成反比, 饱和漂移速度直接影响器件的频率特性, 具有高饱和漂移速度的 GaN 材料拥有非常优异的高频特性。这一性质保证了 III 族氮化物具有较好的载流子输运性质, 可运用于高频微波电子器件的制备。

第六, 具有很低的介电常数。介电常数是器件电容荷载的量度, 从表 1-2 可以看出 GaN 的介电常数比 Si、GaAs、和 InP 都要小。介电常数低, 器件的阻抗小, 因此对于同样的器件阻抗, 介电常数小的材料可以使用的器件面积就大, 这样就可以开发较高的 RF 功率水平。

第七, 比较高的热稳定性和热导率。GaN 具有很好的热稳定性, 和 GaAs、Si 相比, GaN 不仅具有大的禁带宽度而且 Ga-N 键能也很高, 导致其分解温度非常高。GaN 自身散热能力较好, 热导率比较高, 是 GaAs 的 2.6 倍, 比 Si 略小。

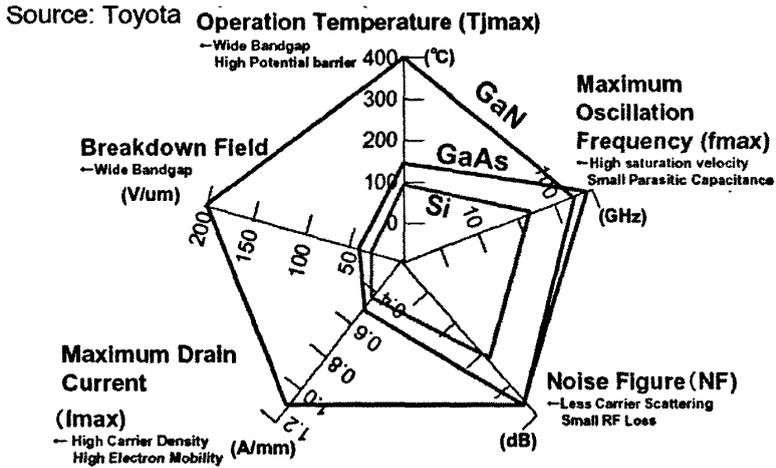


图 1.7 GaN 基电子器件与 GaAs 和 Si 基电子器件性能比较

图 1.7 进一步形象的比较了 GaN 基电子器件和 GaAs 和 Si 基电子器件的性能，GaN 基电子器件在工作温度范围、击穿电场、输出功率密度等关键指标上具有较大的优势，是目前高温、高频、微波功率器件研究的热点。

1.3 GaN 基材料中主要的微结构缺陷

1.3.1 GaN 外延层中缺陷的来源

理想的 GaN 晶体具有严格的周期性结构，而实际的 GaN 晶体是很不完整的。缺陷的存在和 GaN 材料的光学和电学等性质有密切的关系。高位错密度起因于衬底和 GaN 外延膜间高的晶格失配和热应力失配，在蓝宝石(Al_2O_3)衬底上生长 GaN 外延层是大失配的异质外延过程，对生长条件的要求非常苛刻。虽然已经能够制备出较高质量的 GaN 薄膜，但仍无法与其它 III-V 族半导体材料相比。TEM 研究表明 GaN 外延层中存在大量的晶界、位错等晶体缺陷[46,47]。

(1) 晶格失配

在蓝宝石(0001)面上生长 GaN 时，GaN 的 a 和 b 轴相对蓝宝石转 30 度(如图 1.8 所示)，从而引入切应变，导致螺位错的产生；蓝宝石与 GaN 的晶格常数不一

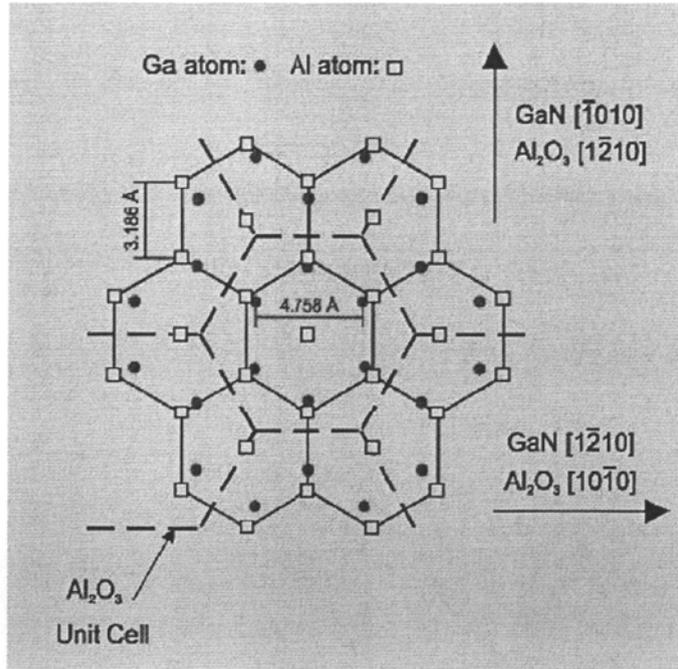


图 1.8 c 面蓝宝石衬底上生长 GaN 外延层的晶格匹配关系

样, 从而引入正应变, 导致刃位错的产生。总的应变能(包括正应变和切应变)密度 W_s 可表示为[48]:

$$W_s = 2\mu h \epsilon^2 (1+\nu)/(1-\nu), \quad (1-1)$$

其中 ν , μ 和 ϵ 分别为泊松比, 切变模量和应变。单位长度位错的弹性能 E_s 为:

$$E_s = \mu b^2, \quad (1-2)$$

其中 b 是位错的柏格斯矢量。GaN 中的位错密度可表达为:

$$\rho = W_s / (h E_s) = 2\epsilon^2 (1+\nu) / [(1-\nu) b^2], \quad (1-3)$$

$\nu=0.23$ [49], $\epsilon=0.16$ 和 $b=10^{-8}$ cm 代入(1-1)得 ρ 约为 $10^{15}/\text{cm}^2$, 此值远远大于 GaN 中实际观察到的位错密度, 这一方面说明晶格失配是产生位错的主要原因之一, 另一方面也说明了位错仅释放了部分应力, GaN 中仍然有很强的残余应力。

(2) 热膨胀系数失配

当生长好的 GaN 在反应室中从高温降温的过程中, 由于蓝宝石与 GaN 的热胀系数不同, 将引入热应变, 从而使得 GaN 薄膜弯曲, 曲率($1/r$)可表示为[50]:

$$1/r = (\alpha_s - \alpha_g)(T_G - T_R)/h, \quad (1-4)$$

其中 α_g , α_s , T_G , T_R 和 h 分别表示 GaN 和蓝宝石的热胀系数、生长温度 (~1100°C)、室温 (~25°C) 和 GaN 薄膜厚度。GaN 薄膜的弯曲将在 GaN 中引入刃位

错, 由此产生的刃位错密度 ρ 可表示为[48]:

$$\rho = 1/(rb) = (\alpha_s - \alpha_e)(T_G - T_R)/(hb), \tag{1-5}$$

$\alpha_e = 5.59 \times 10^{-6}/K$, $\alpha_s = 7.5 \times 10^{-6}/K$ [51], $h = 4\mu m$, $b = 1/3 \langle 11-20 \rangle$ 代入(1-5)得 ρ 约为 $10^9/cm^2$, 此值与 GaN 中实际观察到的位错密度相当。这说明热失配也是产生刃位错的主要原因之一。

1.3.2 GaN 中缺陷的类型

(1) 本征缺陷(点缺陷)

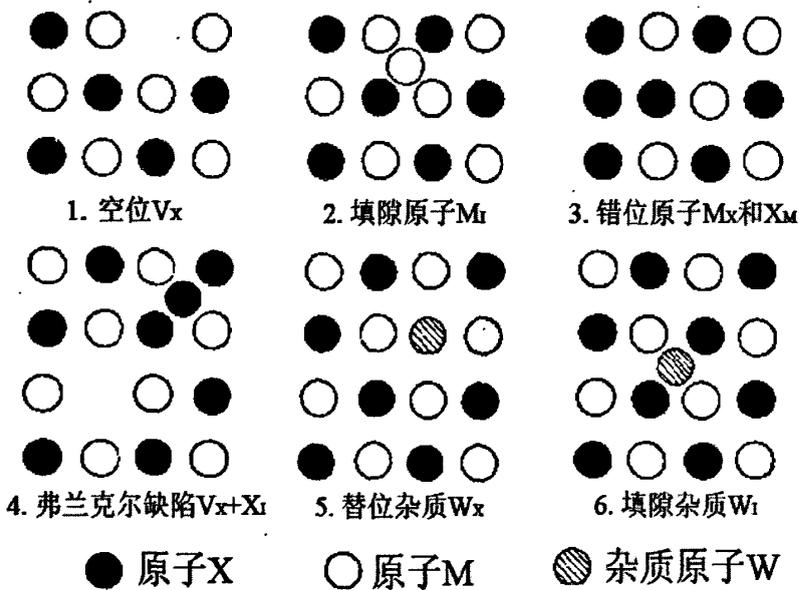


图 1.9 化合物 MX 中的点缺陷

本征缺陷属于零维缺陷, 又叫点缺陷, 点缺陷是指某阵点上没有原子(空位缺陷), 或间隙处出现了原子(间隙原子缺陷)。置换原子一般也会造成与周围原子的不完全匹配, 所以也属于点缺陷。如晶格空位、填隙原子、杂质原子等。在化合物 M_nX_m 中, 一部分原子 M 和 X 偏离正常位置形成本征点缺陷。基本类型是空位 V_M 或 V_X (称肖特基缺陷)。填隙原子 M_i 和 X_i , 错位原子 M_x 和 X_n 。如果同时存在空位或填隙原子 $V_M + M_i$ 或 $V_X + X_i$, 就形成所谓弗兰克尔缺陷。杂质原子 W 进入化合物 M_nX_m 中, 形成替位缺陷 W_M 、 W_X 或杂质填隙缺陷 W_i 。图 1.9 所示就是化合物半导体中各种点缺陷的模型。

(2) 线缺陷

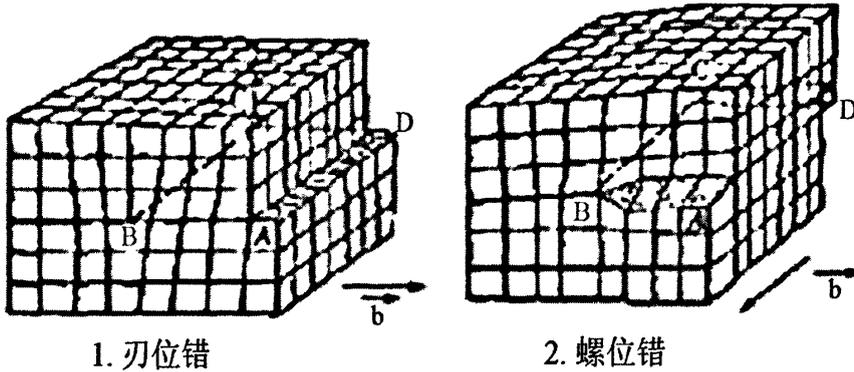


图 1.10 刃位错和螺位错示意图

线缺陷属一维缺陷：如位错等。位错是晶体中原子排列的一种线性缺陷，是由于在各种应力作用下晶面间的滑移造成的，也可以称作为位错线，但是并不是几何学上的线，而是有一定宽度的“管道”。位错线的形状可以是任意的空间曲线。但是位错线必须在晶体中形成一条封闭的曲线；或者不封闭，但是终止在晶体的表面上或晶粒间界上，而不能中止在晶体内部。位错把晶体中变形部份和未变形部分区别开，位错线就是已滑移区与未滑移区的分界线，这两部分都是完整晶体。在位错线及其附近有原子的错排，错排程度距位错越远越小，整个错排程度用伯格斯矢量代表。每一根位错只有一个伯格斯矢量。且朝向位错节点的各位错线的伯格斯矢量和等于流出节点的各位错线的伯格斯矢量和。

按照滑移性质的不同，位错可分为三类：滑移方向和位错线垂直的为刃位错，如图 1.10(1)所示。滑移方向和位错线平行的称螺位错，这种位错不存在多余的半晶面，在位错线上，晶体原子呈螺旋状分布，是由于在圆周方向的滑移产生的，如图 1.10(2)。还有一种是位错线与滑移方向既不平行，也不垂直，称混合位错。

与传统的 III-V 族化合物不一样，由于材料与衬底间高的晶格失配和热膨胀系数失配，常规生长得到的 GaN 具有很高的位错密度($10^9/\text{cm}^2$)，按照位错线伯格斯矢量的方向，GaN 中主要有三种位错，如图 1.11 所示，伯格斯矢量分别为： $b=\langle 0001 \rangle$ 的纯螺位错， $b=1/3\langle 11-20 \rangle$ 的纯刃位错， $b=\langle 112-3 \rangle$ 的混合位错[5]。

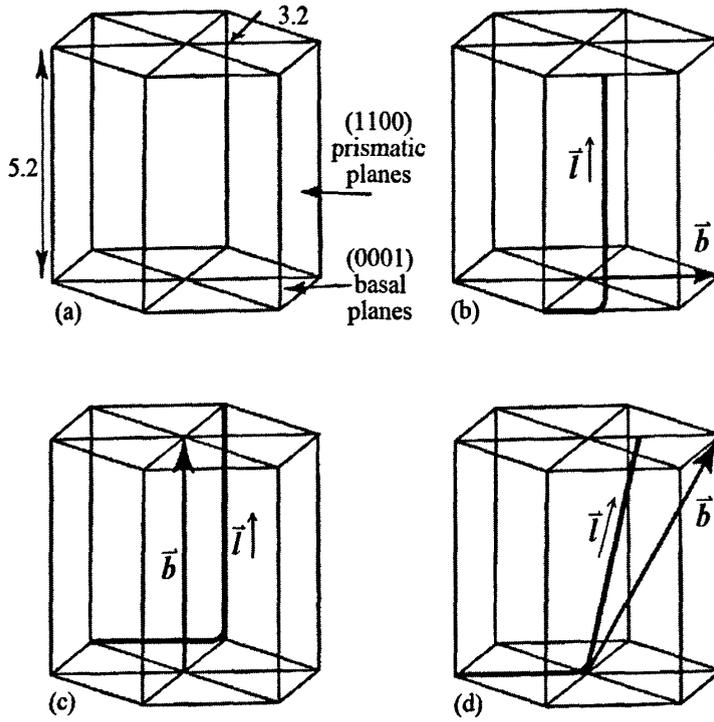


图 1.11 GaN 中三种线位错示意图(a)GaN (b)刃型位错 (c)螺型位错 (d)混合型位错

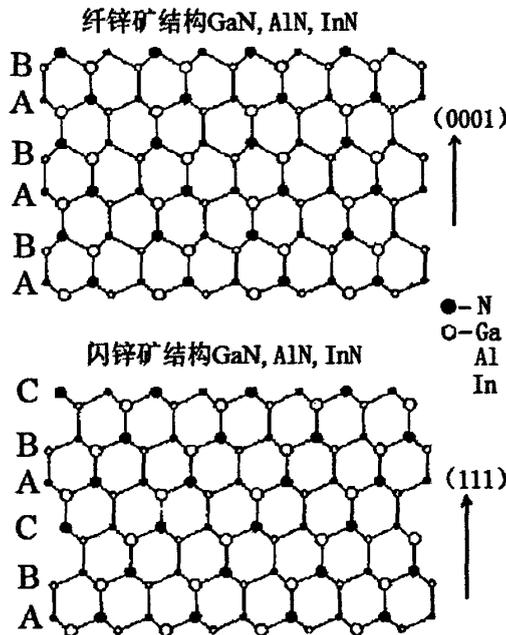


图 1.12 纤锌矿结构和闪锌矿结构的原子层的堆积次序

(3) 面缺陷

面缺陷属二维缺陷, 面缺陷是指晶粒的晶界与亚晶界, 还包括相与相之间的界面。如晶粒间界、孪晶间界、层错等。GaN 有两种结构, 分别为纤锌矿结构和闪锌矿结构, 对应的原子排列分别如图 1.12 所示, 纤锌矿结构原子堆垛方式是 ABAB, 闪锌矿结构原子堆垛方式是 ABCABC, 在纤锌矿结构中插入闪锌矿结构的原子堆垛方式或在闪锌矿结构中插入纤锌矿结构的原子堆垛方式时就形成堆垛层错。堆垛层错是 GaN 中常见的面缺陷, 它的形成有助于材料中应力的释放, 它的产生必然伴随着位错的形成[52,53]。

(4) 体缺陷

体缺陷属三维缺陷: 如空洞、第二相夹杂物等, 如侧向外延生长中在掩膜处外延膜汇合时常会形成一些空洞; 在 β -GaN 生长中产生 α -GaN 时就形成第二相夹杂物体缺陷。最近, 有研究表明线位错在多层 InGaN/GaN 量子阱中会形成倒置的金字塔形缺陷(IHP)即 V 形缺陷[52,53]。

1.3.3 GaN材料中微结构缺陷的主要表征方法

(1) 高分辨 X 射线衍射测量(XRD)

X 射线衍射测量是晶体评价的重要手段之一, 是研究晶体微观结构的有力工具。常用 X 射线衍射仪有双晶、三晶等结构。X 射线衍射的基本原理是布拉格定律, $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$, 根据入射和衍射 X 射线的角度信息和强度分布, 可以获得晶体点阵类型、晶格常数、晶体取向、厚度、缺陷、应力等一系列材料结构信息。

扫描方式主要有 ω 单动扫描模式和 $\omega/2\theta$ 联动扫描模式。 ω 单动扫描模式用来评估生长的 GaN 外延层晶体质量, 可以通过测量 GaN 特定晶面 ω 摇摆曲线, 来评估其位错密度等。 $\omega/2\theta$ 联动扫描模式则主要是用来评估 $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ 异质结构信息, 如 Al 组份等。

(2) 透射电子显微术(TEM)

透射电子显微术和 X 射线衍射不同, X 射线衍射获得的是一种统计平均的材料宏观性质, 而 TEM 则是获得了材料局部的直观信息, 但是其具有极高的分辨率, 能够在原子和分子的尺度直接观察材料的内部结构, 能够方便地研究材料内部的相组成部分和分布, 以及晶体中的位错、层错、晶界和空位团等缺陷, 是研究材料微观结构最有力的工具。

(3) 光致发光(PL)谱和阴极荧光(CL)谱

光致发光谱和阴极荧光谱都是通过对谱线结构的能量位置、谱形及相对强度等光学性质的测量间接表征材料的微结构缺陷，特别是点缺陷的性质。

从以上几种测量手段来看，透射电子显微术能够直接观察材料的内部结构及晶体中的位错、层错、晶界和空位团等缺陷，是材料微结构缺陷研究最强有力的表征手段，本文主要利用透射电子显微术来研究 GaN 基材料中的微结构缺陷以及与材料 MOCVD 生长相关联的内容。

1.4 GaN 基材料中缺陷对材料性质的影响和研究现状

1.4.1 GaN 基材料中缺陷对材料微结构性质的影响

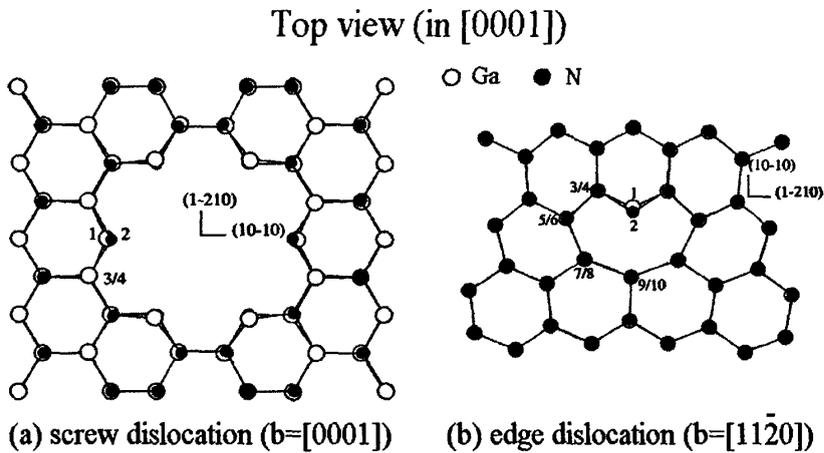


图 1.13 GaN 中螺位错与刃位错位错核的模拟图

1997 年，英国 Elsner 等人用计算模拟的方法得到 GaN 线形位错核附近的原子排部以及电子结构，期望从中了解线形位错同材料性能的联系[54]。图 1.13 显示了他们的模拟结果，图中显示螺位错位错核是开核结构，而刃位错位错核是封闭的。后来 J.E. Northrup 等人又用相似的方法模拟在 Ga 过量以及 N 过量的情况下螺位错位错核的结构[53]。他们的结论是：位错核的结构使得它成为某种深能级陷阱，可以捕陷空穴、电子以及各种杂质。而位错核内的某些深能级杂质（如 Ga, N, O 等），会在核内形成亚结构，从而影响位错的电子结构以及它对载流子的散射效应。

1.4.2 GaN基材料中的缺陷对材料光学性质的影响

GaN 中的缺陷深能级能产生光发射, 因为缺陷深能级中心位置位于 2.2eV, 基本为黄光带, 这种深能级缺陷大的诸如是 Ga 或 N 空位等的点缺陷, 黄光带的存在表明深能级缺陷对载流子寿命以及带边发光的光强都有着不利的影响。一些研究小组提出了从浅施主向深受主或深施主向浅受主跃迁的机制模型[55]。

日本 T. Hino 等人在 2000 年用蚀刻的方法处理 GaN 薄膜表面, 以研究贯穿位错对材料光致发光谱的影响。他们用 HCl 气体腐蚀 GaN 薄膜表面, 发现有三种不同类型的蚀刻坑产生。对样品作常温下光致发光分析发现: 在刃位错的数目变化不明显的情况下, 随着螺位错及包含有螺位错成分的混合位错数量的下降, 光致发光带边峰发光强度呈上升趋势。由此, 他们认为螺型位错在光致发光效应中的作用相当于非辐射中心, 而刃型位错相当于辐射中心[56]。

1.4.3 GaN基材料中缺陷对材料电学性质的影响

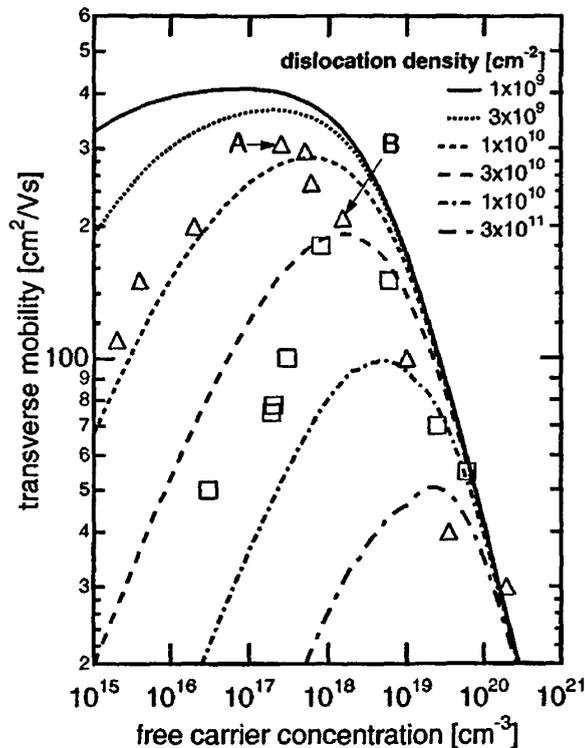


图 1.14 Weimann 的刃位错理论和实验数据对照

Weimann 等人在 1998 年提出一个位错线散射模型[57], 解释 GaN 中线形位错对

材料载流子迁移率的影响。如图 1.14 所示, Weimann 提出, 材料中微晶棱柱的转动引起面的扭曲和倾斜, 从而产生线性位错。而在线位错的位错线上, 由于悬挂键的作用, 会形成一系列载流子陷阱。这些陷阱按照一定的捕陷几率捕获电子(n 型), 形成受主型的陷阱能级, 对电子的散射行为也表现为受主型杂质离子的散射行为。而载流子迁移率的降低正是由于带电的位错线对载流子的散射造成的, 同时这种电子到相邻陷阱能级的跃迁将发黄光, 这也是 GaN 光致发光谱中黄光峰产生的原因。

1.4.4 GaN基电子材料研究面临的部分科学问题

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构 HEMT 器件的发展是相应材料生长质量不断提高, 器件研制工艺不断改善的结果。目前, 国际上 GaN 基微波功率器件的研制已达很高水平, 有部分器件已经进入产业化阶段, 然而仍有很多有待解决的问题, 包括材料问题、器件工艺问题等。对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构电子器件而言, 材料的研究十分重要, 材料质量的好坏直接决定了器件性能的优劣。

近十年来材料方面取得了长足的进步, 但依然有很多科学和技术问题有待解决, 主要体现在如下几个方面:

1. GaN 外延薄膜中位错等缺陷的有效控制

由于没有天然的 GaN 单晶体, 人工生长大尺寸 GaN 单晶依然非常困难, 且代价昂贵。因此, 目前用于器件研制的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构主要是在蓝宝石或碳化硅(SiC)衬底上外延生长的。由于 GaN 与所用衬底之间大的晶格失配和热失配, GaN 外延层中存在大量的位错等缺陷。目前采用两步法外延生长的 GaN, 贯穿位错密度高达 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 量级[58], 严重影响了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的晶体质量, 并成为限制异质界面 2DEG 输运性质的重要因素之一。根据理论计算, 如果没有贯穿位错, 2DEG 的室温迁移率 μ 会有较大幅度提高, 器件的输出功率和频率特性均会大幅度改善。因而对材料中的位错等缺陷的形成控制至关重要。

2. 高阻 GaN 外延层的获得

GaN 基 HEMT 器件用的材料结构一般包括三部分: 高阻 GaN 层, GaN 沟道层和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势垒层。在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质界面下方外延高阻 GaN 层可以保证在栅极加电压的情况下, 电流能迅速夹断, 提高跨导, 对增强 HEMT 器件的调控效果和频率特性有重要作用。

要获得高阻 GaN 外延薄膜, 必须要降低背景电子浓度。如引入缺陷能级来形成电子陷阱或通过 P 型杂质补偿的方法均可获得高阻材料。目前常用的可制备高阻 GaN 薄膜的主要方法有离子注入[59], p 型杂质补偿法[60,61]和控制工艺生长法[62-65]。实践证明离子注入方法并不适合这方面的需要, 更适合用于器件隔离。p 型杂质补偿法的优点是可以定量控制, 重复性好, 缺点是一般掺入的杂质有记忆效应, 会给系统造成长久污染, 而且杂质散射效应也会影响器件性能。改变生长工艺来获得高阻 GaN 成了最近一个研究热点, 然而相关的生长机理仍然不够清楚, 需要进一步的研究。

3. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料生长的结构优化和选择

GaN 基 HEMT 器件用的基本结构是 $i\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构。在此基础上, 为了提高 2DEG 的浓度, 发展了调制掺杂结构, 即 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构。为了减小掺杂层中的杂质离子对 2DEG 的散射, 提高 2DEG 迁移率, 又在 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层和 GaN 层之间加入一非掺的薄 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 隔离层, 即 space 层。后来人们又利用 AlN 插入层来减小界面的合金无序散射, 进一步提高 2DEG 的迁移率。最近人们又发现 AlN 插入层还会影响 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层的微结构性质, 这一方面的机制尚不明确, 相关研究正在进行中。

4. GaN 位错腐蚀坑的起源和形成机理

日本 T. Hino 等人在 2000 年用 HCl 气体蚀刻的方法处理 GaN 薄膜表面, 以研究贯穿位错对材料光致发光谱的影响。他们用腐蚀 GaN 薄膜表面, 发现有三种不同类型的蚀刻坑产生。可是对于不同类型的位错坑的起源以及其形成机理至今尚未明确。

1.5 本文的主要工作

本文根据目前国际上 GaN 基电子材料和器件研究的发展趋势, 对 GaN 基材料, 包括 GaN 及 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延薄膜中的微结构性质, 系统地开展了以下几方面的工作:

1. 利用 MOCVD 系统在 c 面蓝宝石衬底上成功地生长出了自补偿的高阻 GaN 外延薄膜, 利用透射电子显微术(TEM)研究了不同阻值的 GaN 薄膜中缺陷形貌和不同生长条件之间的关系, 同时对高阻 GaN 的形成机制进行了分析。

2. 研究了在 GaN/sapphire 模板上利用不同厚度的低温 AlN 插入层生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层薄膜, 找到了最佳的插入层厚度, 解释了低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层表面形貌和微结构的影响机制。

3. 研究了 GaN 外延薄膜中的不同类型的位错腐蚀坑的形貌和微结构, 解释了不同类型的位错腐蚀坑的起源和形成机理。

第二章 透射电子显微方法及 GaN 基材料样品制备

人类对具有良好力学性能的结构材料及具有各种物理化学性能的功能材料的要求是永无止尽的。现代科学技术的进步依赖于对材料结构和性能的认识和掌握,对材料结构和性能的研究是最基本而重要的工作。材料的性能往往取决于它的微观结构及成分分布。因此,为了研究新的材料或改善传统材料,必须以尽可能高的分辨能力观测和分析材料在制备、加工及使用条件下(包括相变过程中,外加应力及各种环境因素作用下等)微观结构和微区成分的变化,进而揭示材料成分-工艺-微观结构-性能之间关系的规律,建立和发展材料科学的基本理论。

2.1 透射电子显微术发展历史和透射电子显微镜系统简介

2.1.1 透射电子显微术发展历史简介

电子显微术是研究材料微观结构的重要手段,是分析微观结构与宏观性能联系的重要桥梁。1924年德布罗意(De Broglie)证明了快速粒子的辐射,并且发现了波长为0.5nm的高速运动的电子。1926年布施(Bush)提出用轴对称的电场和磁场聚焦电子的方法。在这两个发现的基础上,1931—1933年鲁斯卡(Ruska)与 Von Borries 设计并制造出世界上第一台透射电子显微镜。M.Rüdenberg 1931年5月向德、法、英等国申请电子显微镜专利,1932年12月和1936年10月分别获得法、英的批准,1953年获得西德的批准。电子显微镜一词首先出现在Rüdenberg的专利中。1986年诺贝尔奖委员会把物理奖的一半颁发给E. Ruska,表彰“他在电子光学基础研究方面的贡献和设计出第一台电子显微镜”。1971年Iijima用高分辨透射电子显微镜观察到氧化铌中金属原子的分布(~0.3nm),标志高分辨像与晶体结构对应关系的产生。目前,电子显微镜的分辨率接近0.1纳米。经过半个世纪多的发展,透射电子显微镜已经成为材料研究的重要观察分析工具,广泛的应用于各个学科领域。

2.1.2 透射电子显微镜系统简介

透射电子显微镜(TEM)正是这样一种能够以原子尺度的分辨能力,同时提供物理分析和化学分析所需全部功能的仪器。特别是选区电子衍射技术的应用,使得微区形貌与微区晶体结构分析结合起来,再配以能谱或波谱进行微区成份分

析,可以得到样品全面的信息。

透射电镜一般是由电子光学部分、真空系统和供电系统三大部分组成。

1. 电子光学部分

整个电子光学部分完全置于镜筒之内,自上而下顺序排列着电子枪、聚光镜、样品室、物镜、中间镜、投影镜、观察室、荧光屏、照相机构等装置。根据这些装置的功能不同又可将电子光学部分分为照明系统、样品室、成像系统及图像观察和记录系统。

(1)照明系统:照明系统由电子枪、聚光镜和相应的平移对中及倾斜调节装置组成。它的作用是为成像系统提供一束亮度高、相干性好的照明光源。为满足暗场成像的需要照明电子束可在 2-3 度范围内倾斜。① 电子枪。它由阴极、栅极和阳极构成。在真空中通电加热后使从阴极发射的电子获得较高的动能形成定向高速电子流。② 聚光镜。聚光镜的作用是会聚从电子枪发射出来的电子束,控制照明孔径角、电流密度和光斑尺寸。

(2)样品室:样品室中有样品杆、样品杯及样品台。其位于照明部分和物镜之间,它的主要作用是通过试样台承载试样,移动试样。

(3)成像系统:该系统一般由物镜、中间镜和投影镜组成。物镜的分辨本领决定了电镜的分辨本领,中间镜和投影镜的作用是将来自物镜的图像进一步放大。

(4)图像观察与记录系统:该系统由荧光屏、照相机、数据显示等组成。在分析电镜中,还有探测器和电子能量分析等附件。

2. 真空系统

真空系统由机械泵、油扩散泵、换向阀门、真空测量仪及真空管道组成。它的作用是排除镜筒内气体,使镜筒真空度至少要在 10^{-4} Pa 以上。如果真空度低的话,电子与气体分子之间的碰撞引起散射而影响衬度,还会使电子栅极与阳极间高压电离导致极间放电,残余的气体还会腐蚀灯丝,污染样品。

3. 供电控制系统

加速电压和透镜磁电流不稳定将会产生严重的色差及降低电镜的分辨本领,所以加速电压和透镜电流的稳定度是衡量电镜性能好坏的一个重要标准。透射电镜的电路主要由高压直流电源、透镜励磁电源、偏转器线圈电源、电子枪灯丝加热电源,以及真空系统控制电路、真空泵电源、照相驱动装置及自动曝光电路等部分组成。另外,许多高性能的电镜上还装备有扫描附件、能谱仪、电子能量损

失谱等仪器。

2.2 电子显微方法和分析电子显微方法简介

(1) 电子衍射

电子衍射的几何学同 X 射线衍射一样，都遵守布拉格方程所规定的衍射条件和几何关系。与 X 射线相比，电子衍射有两个显著不同的特点。(1) 由于电子 (300kV 的加速电压) 的波长比 X 射线短的多，电子衍射的衍射角也要小得多。

(2) 物质对电子的散射比 X 射线的散射几乎强一万倍。另外，在透射电子显微镜中，由于电子衍射和其它技术的结合，电子衍射的功能十分强大。引入倒易空间的概念可以方便的分析电子衍射和晶体结构。

晶体对于电子束就是一个三维光栅。电子束入射晶体后可以产生电子衍射图。而电子衍射图可以看成倒易点阵的二维投影，每个衍射斑点对应于一个倒易点阵。根据布拉格反射定律，发生强衍射的条件为 $K=g_{hkl}$ ，等价于 $2d_{hkl} \sin\theta=\lambda$ 。强衍射条件还可以用倒易空间中的 Ewald 球表示出来。电子衍射图是分析晶体结构的强有力的手段。透射电镜分辨率的高低主要取决于物镜。若使中间镜的物平面与物镜的像平面重合则得到显微像。在电子显微镜中，物镜产生的一次放大像经过中间镜和投影镜的放大作用而得到最终的三次放大像。成像系统可以分别将衍射花样和图像投影到荧光屏上。透镜的成像作用可以分为两个过程：

第一个过程是平行电子束遭到物的散射作用而分裂成为各级衍射谱，即由物变换到衍射的过程；通过调整中间镜的透镜电流，使中间镜的物平面与物镜的背焦面重合，可在荧光屏上得到衍射花样。

第二个过程是各级衍射谱经过干涉重新在像平面上会聚成诸像点，即由衍射重新变换到物（像是放大的物）的过程。

如图 2.1 所示，可以通过改变励磁电流，让投影镜的物平面与中间镜的后焦面或像平面重合，分别得到样品的衍射图和像图。

在纳米材料的研究中，选区电子衍射是十分重要的分析手段。为了在电子显微镜中选择成像的视场范围，在物镜的像平面处放置视场光阑，选区以后再进入衍射模式，得到电子衍射就是选区电子衍射。

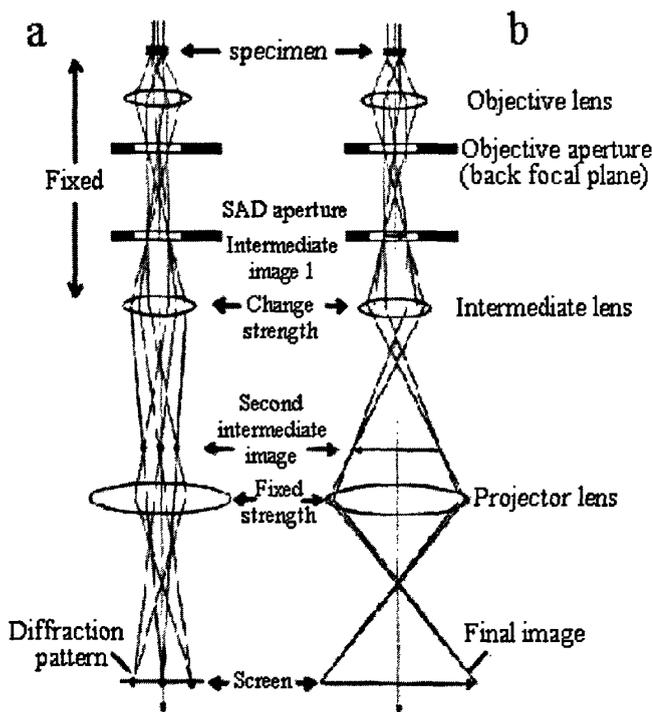


图 2.1 透射电子显微镜的光路图 (a) 衍射模式 (b) 成像模式

(2) 衍射衬度像

利用物镜后焦面上的物镜光阑，只让透射束或某一衍射束通过而形成的像，称为衍衬像，前者称为明场像，后者称为暗场像，如图 2.2 所示。明场像和暗场像是传统显微镜的两个主要成像模式。

物镜后焦面上的每一个衍射点都包含了来自样品各个部分的电子。因此，只用通过后焦面上某一点的电子束就可以成像。在后焦面上加进物镜光阑，选择透过电子束，便可以观察到衍射衬度。衍射衬度就是穿过样品的电子衍射的强度的变化。晶体好的区域不符合衍射条件在明场观察时呈明衬度，而位错区中产生衍射而使光偏离入射方向，受到光阑阻挡接收不到，位错附近呈现一条暗线。相反，为了搜集畸变面的衍射束，以相应的衍射斑做暗场像，则位错呈现为一条亮线，而整个晶体变暗，此外附近符合衍射条件消光的轮廓也变亮。明场像或暗场像可显示很明显的衍射衬度变化。如果不加物镜光阑，衍射强度和透射强度结合，便会盖过衍射衬度，使图像变得模糊，衬度不明显。在拍摄衍衬像时，常通过转

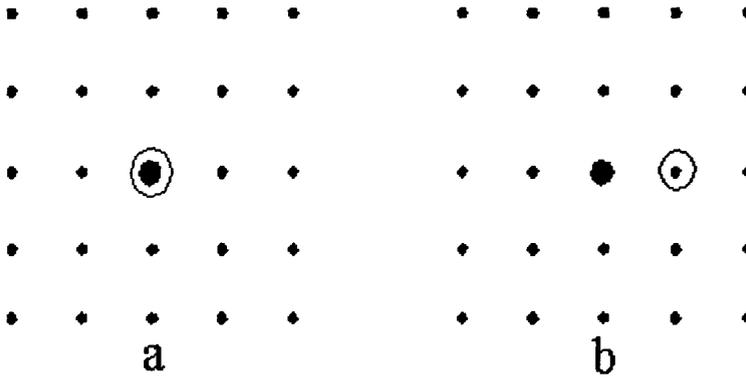


图 2.2 明场像和暗场像 (a) 明场像, 用透射束成像 (b) 暗场像, 用衍射束成像

动晶体使衍射花样中只包含一个强衍射束, 其它衍射束不可见或非常弱, 这种衍射条件称为双束条件。双束条件下的衍衬分析比较简单。衍射衬度依赖于劳厄条件的满足程度以及偏离参量 s 的具体值。由于样品厚度不均匀而引起的衬度叫做等厚条纹; 晶体弯曲引起的衬度称为消光轮廓。当晶体存在缺陷时, 缺陷周围的应力场会使晶体局部衍射条件改变, 从而形成缺陷衬度。

(3) 透射电镜的高分辨显微成像 (HRTEM)

电子束入射到晶体后首先在物镜后焦面上形成衍射花样, 在后焦面上的衍射波继续向前运动时, 衍射波合成, 在像平面上形成放大的像。根据不同的衍射参与成像的模式, 电子显微镜里的成像可分为暗场像、明场像、以及高分辨显微像。在后焦面上插入大的物镜光阑时, 可以使两个以上的波合成干涉成像, 这样的像叫高分辨电子显微像。其衬度是由合成的透射波和衍射波之间的相位差形成的, 称为相位衬度。根据阿贝成像原理, 物体的像是由各级衍射束相互干涉形成的。参与成像的衍射束越多, 像的细节信息越丰富。与衍衬像不同, 高分辨像的成像至少需要一个衍射束和透射束参与, 其中透射束作为电子波前的参考相位。高分辨像实际是衍射束之间相位相干的图样。为了提高分辨率, 需要更多的衍射束通过物镜光阑参与成像。要使物体的结构与像之间有直接的对应关系, 就要求样品必须很薄, 使得电子经过样品的散射是运动学散射。当样品很薄时, 电子波通过试样后其振幅几乎没有变化, 而相位则被晶体的周期性势场所调制, 因此像的衬度主要是由相位的改变而产生的。高分辨像与衍衬像有三个重要的差别: (1) 为了产生相位衬度, 高分辨像必须要聚焦于离开理想像平面的位置; (2) 高分辨

电子显微术对光源的相干性要求更高；(3) 分辨率的概念比衍衬象的点分辨率概念复杂。由于成像系统会引入附加相位差，通常情况下，高分辨像与晶体结构投影并不一一对应。只有将高分辨像与计算模拟得到的图像相比较，才能推断出有关晶体结构的准确信息。在特定条件下拍摄得到的超薄晶体的高分辨像与晶体结构的投影可以有明确的对应关系。这类能用晶体结构投影进行直接解释的高分辨像，被称为高分辨结构像。高分辨像的关键成像过程可以分为两部分。第一部分为样品的周期势场对入射平面电子波相位的调制，即求出试样的下表面处电子动力学衍射波函数，它携带了样品中原子排列的真实信息。第二部分为样品下表面的出射波函数经由物镜系统传递到像平面上，即考虑到成像系统对传播的电子波相位的影响（传递函数），最终形成高分辨电子显微像。

但一般来说，除了 Scherzer 欠焦下的原子结构像之外，在样品下表面的出射面波函数与样品原子结构之间并没有直接、简单的对应关系。这是因为高分辨图像是随着成像条件，样品厚度及晶体局部倾转等因素的改变而改变。所以为了从高分辨像中提取样品原子排列的结构信息，人们用像模拟和出射波重构等先进技术来分析晶体的结构。

(4) 扫描透射电子显微 (STEM) 成像

由于场发射电子枪的出现和普及，20 世纪 90 年代以来一种高分辨扫描透射成像技术，即高分辨原子序数 (Z) 衬度像，在材料微观分析方向崭露头角，成为当代电子显微技术的新领域。Z 衬度成像，又叫做扫描透射电子显微镜高角环形暗场像 HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)。这种成像技术产生的非相干高分辨不同于相干的相位衬度高分辨像。相干的相位衬度随样品的厚度、倾转的角度及电镜的聚焦有很大改变，而非相干衬度像则不然，Z 衬度像中的两点是反映真实的原子，并且点的强度与原子序数的平方成正比。

扫描透射成像不同于一般的平行电子束透射电子显微镜成像，它是利用会聚的电子束在样品上扫描来完成的，其基本过程如图 2.3 所示。通过在样品之前的电磁透镜，电子束会聚成原子尺度的束斑。目前电镜的束斑尺寸可小到 1.3 埃，具有原子尺度并有极高亮度的电子束斑是高分辨扫描透射 Z 衬度成像的第一个必要条件。电子束斑聚焦在样品表面后，通过线圈控制逐点扫描样品的一个区域。在扫描每一点的同时，放在样品下面的具有一定内环孔径的环形探测器接受到的信号

转换成电流强度显示在荧光屏或计算机屏幕上。因此样品上的每一点与所产生的像点一一对应，而荧光屏或计算机屏幕上此点的强度将反映样品上对应点的高角电子散射强度。当电子束斑正好扫在原子列上时，很多高角散射的电子将被探测器接收，这个强信号显示于计算机屏幕上成为亮点。而当电子扫在原子列中间的

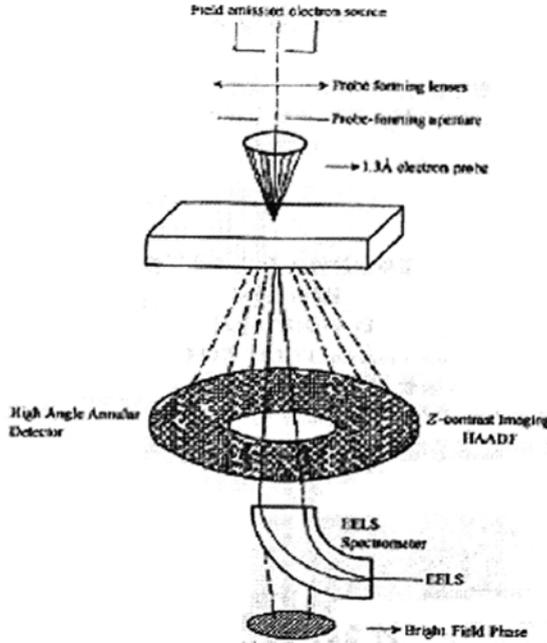


图 2.3 高分辨扫描透射成像的基本过程

空隙时，数量很少的电子被接受到，在计算机屏幕上就形成一个暗点。连续扫描一个样品区域，即得到扫描透射 Z 衬度暗场像。

Z 衬度成像是原子列投影的直接成像，其分辨率仅取决于原子束斑的尺寸，因而它可以有比相干像有更高的分辨率。Z 衬度像不会随试样厚度或物镜聚焦有很大变化，不会出现衬度反转，即原子或原子列在像中总是一个亮点。Z 衬度像无衬度反转的性质可以从衬度传递函数看出，因为它的衬度传递函数总是正值，不随空间频率震荡，所以像中的亮点将总是对应原子列的位置。即不需要任何模拟，Z 衬度像直接给出此方向投影的原子结构。相反，相干像的衬度传递函数从正到负振荡，原子列的衬度则会从白点变成黑点，需要计算机模拟才能确定亮点实际上代表的是原子还是空隙处，进而确定原子列的位置，最后才能得到样品晶体结构信息。

(5) X 射线能谱和电子能量损失谱

衍射和成像时起主要作用的是弹性散射电子，而分析电子显微方法则主要着眼于非弹性散射电子。分析电子显微术的主要手段是能量色散谱（EDS）和电子能量损失谱（EELS）。

在电子非弹性散射中，存在各种激发过程，主要是：1. 晶格振动引起的散射（声子激发）；2. 价电子集体激发（等离子激发）；3. 带间跃迁；4. 内壳层电子激发（二次电子激发）；5. 韧致辐射等有关的各种散射过程中的能量损失。关注这样的电子能量损失过程，将散射电子展开成谱就是电子能量损失谱方法（EELS: electron energy-loss spectroscopy）。而另一方面，试样接受入射电子的能量产生特征 X 射线，将这种特征 X 射线按能量展开成谱，就称为 X 射线能量色散谱方法（EDS: energy-dispersive X-ray spectroscopy）。这两种方法是分析电子显微镜中最普遍、最有效的方法。

(6) 电子全息术

从电子枪发出的电子束与电磁波相比具有很短的波长，因此根据光学理论预计电子显微镜的空间分辨率应当非常高。但是由于电磁透镜的不完善性，使得电子显微镜的实际分辨率受到很大的限制。为了消除电磁透镜的像差，以其使分辨率提高到 0.1nm 的程度，即原子量级分辨率，盖柏（Gabor）在 1948 年提出了相干衍射的概念—全息成像的原理[66]，用这种方法可以显示电子波函数的相位和振

表 2.1 电子显微学方法和获得的信息[67]

电子显微学方法	获得的信息
电子衍射	晶体对称性，晶体取向，样品厚度
质（量）厚（度）衬度像和高分辨像	晶体缺陷，原子排列
X 射线能谱	元素种类，分布，样品厚度
电子能量损失谱	元素种类，分布，样品厚度
二次电子像	表面形态
洛伦茨电子显微术	磁畴结构
电子全息	磁畴结构，晶体势，样品厚度
能量过滤像	元素分布

幅, 以便消除电磁透镜传递函数引起的出射面波函数的变化。这个概念开辟了电子光学上的全息术这个分支, 盖柏也因此获得了 Nobel 奖, 但他改善电镜性能的初衷却一直因为电子枪相干性的制约没有能够实现。直到近十几年, 随着商业化场发射电子显微镜的出现, 电子全息术在材料研究中得到了广泛的应用。全息术是利用物体所产生的菲涅尔衍射与相干本底叠加而形成的干涉, 所得到的全息图并不像物体, 但它包含了重现物体所必需的全部信息: 振幅和相位。电子全息术主要利用离轴全息的方式来实现[68], 由场发射电子枪发出的电子波分成两束, 一束在真空中传播, 另一束则穿透样品传播。静电双棱镜使样品下表面的出射电子波与真空中的参考电子波相互偏转而会聚, 在重叠部分发生干涉, 从而在像平面上形成电子全息图。利用全息电子显微术不但可以提高分辨率, 还可以有效地研究材料的物理性质, 因为材料的物理特性会影响到电子的相位, 所以由电子全息图可以反推材料的性质。

综上, 电子显微学方法和获得的信息如表 2.1 所示。

2.3 GaN基材料MOCVD生长及其透射电镜样品制备

2.3.1 GaN 基材料 MOCVD 生长

GaN 外延薄膜和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构是采用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 方法在(0001)面蓝宝石衬底上生长的, 图 2.1 显示了 MOCVD 系统生长腔的结构示意图。MOCVD 方法是一种准平衡生长技术。III 族有机源和 V 族气源通过气相运输, 进入高温区, 并发生反应。III 族有机源为烷基化合物, 如三甲基镓 (TMGa)、三乙基镓 (TEGa)、三甲基铟 (TMIn)、三甲基铝 (TMAI)。V 族源一般为气相氢化物, 如砷烷 (AsH_3)、磷烷 (PH_3)、氨气 (NH_3)。在 GaN 基材料生长中, p 型掺杂源一般为 II 族金属有机物 (如 Cp_2Mg)、n 型掺杂源一般为硅烷 (SiH_4)。金属有机物一般为液态 (如 TMGa、TEGa、TMAI) 或固态 (如 TMIn), 储存在鼓泡瓶内。生长时, 将载气通过鼓泡瓶, 载气和源蒸汽混合, 将金属有机物蒸汽带到高温反应区。通过恒温箱精确控制鼓泡瓶的温度, 从而精确控制有机源的饱和蒸汽压, 用质量流量控制器精确控制载气流量。

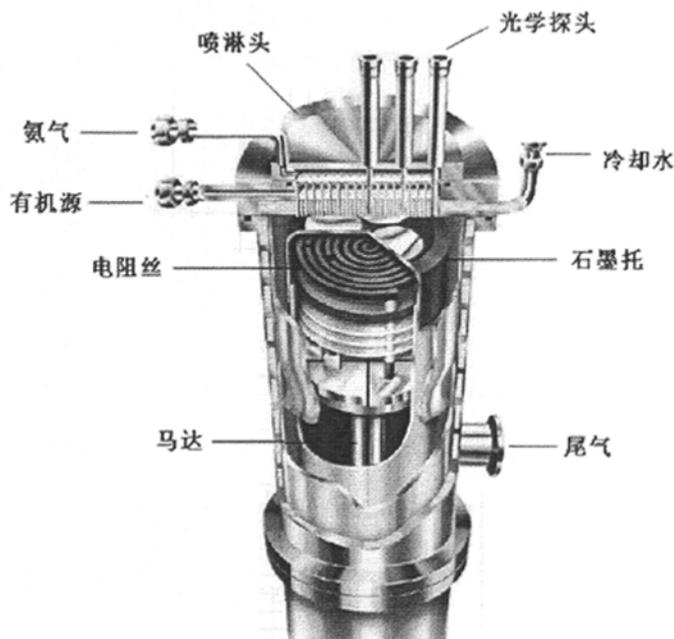


图 2.4 MOCVD 生长腔的结构示意图

D) GaN 薄膜的外延生长过程

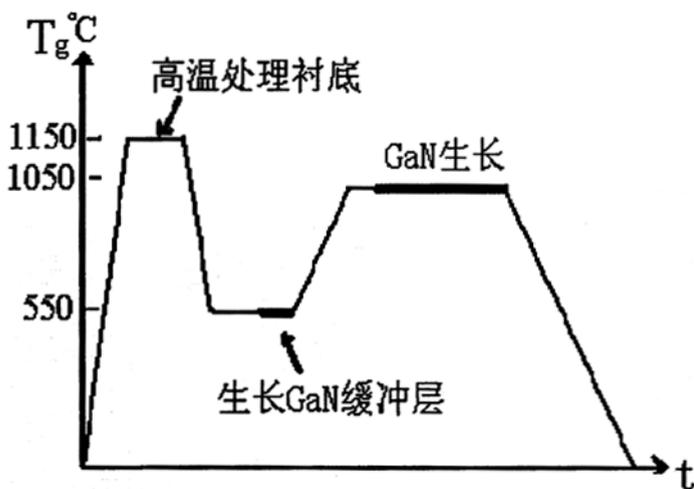


图 2.5 GaN 生长过程中系统温度变化

Ga 和 N 源分别为三甲基镓 (TMGa) 和高纯氨。载气使用高纯氢气。衬底采用(001)面的蓝宝石衬底。图 2.5 给出了 GaN 生长过程的一个简单图象[69]。生长 GaN 的正常工艺过程一般分为以下四个阶段:

1. 烘烤阶段: 氢气(H₂)氛下, 1150°C 高温烘烤衬底;

2. 成核阶段: 降温到 550°C 并以三甲基镓和氨气为源生长低温 GaN 成核层
3. 退火阶段: 升温到主要生长温度 1050°C 并恒温一段时间;
4. 外延阶段: 通入三甲基镓生长外延层 GaN。

II) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的生长过程

在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的生长中, Ga 源、Al 源和 N 源分别为 TMGa、TMAI 和高纯氨气, 载气使用高纯氢气。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的 MOCVD 生长条件如下: 首先类似于 GaN 的生长, 在 500 °C 生长一层 GaN 缓冲层, 之后在 1040°C 生长 2.0 μm 厚的 GaN 层, 在 GaN 生长结束的同时升温到 1080°C, 接着生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 外延层。

图 2.6 显示了我们生长的 GaN(0002)面 X 射线摇摆(XRC)曲线, 半高(FWHM)为 203 arcsec。图 2.7 显示了 GaN(10-12)面的 XRC 曲线, FWHM 为 314 arcsec, 表示 GaN 薄膜具有较高的晶体质量。

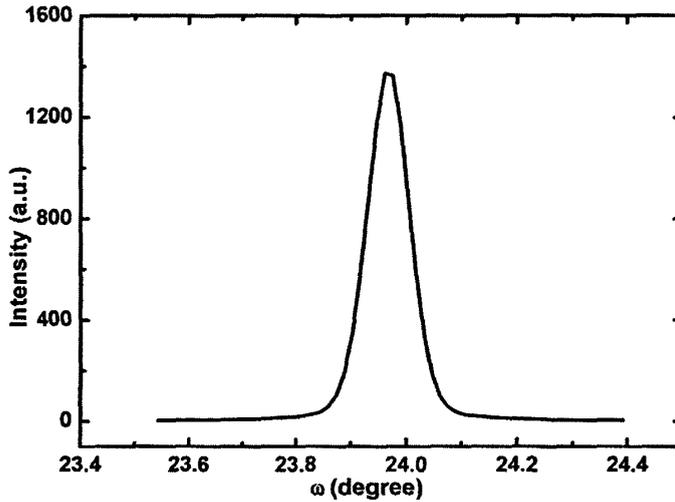


图 2.6 GaN(0002)面X 射线的摇摆曲线

图 2.8 显示了 GaN 样品的原子力显微镜形貌图 (AFM)。由图可见清晰的原子台阶。另外, 1 μm ×1 μm 范围内表面粗糙度只有 0.15nm, 表明样品表面很平整。

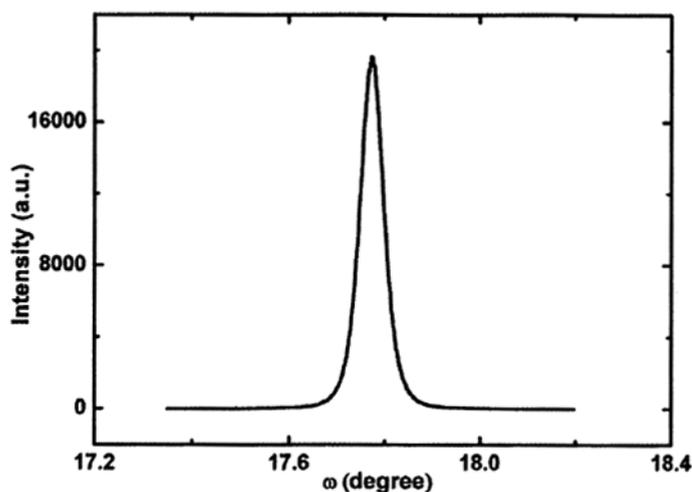


图 2.7 GaN(10-12)面 X 射线的摇摆曲线

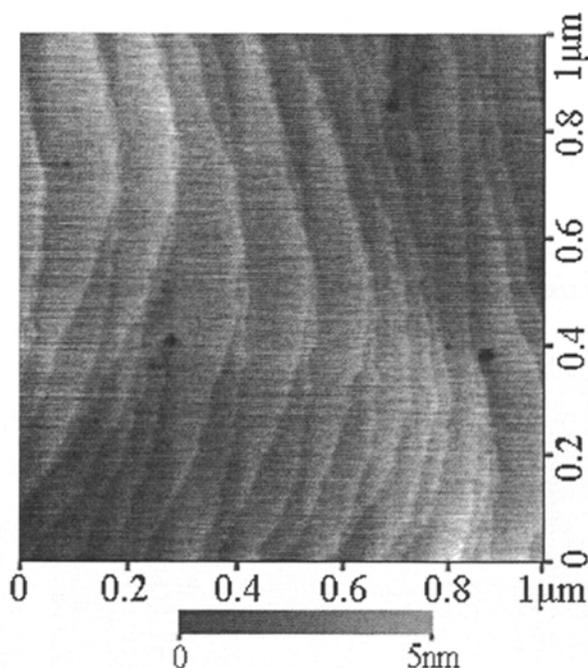


图 2.8 GaN 样品表面 AFM 图

图 2.9 显示了 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的高分辨 x 射线衍射(HR-XRD)的(0002)面 ω -2 θ 摇摆曲线, 可以发现 GaN 和 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ 的峰都很强, 且卫星峰可分辨, 表明 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构拥有很高的晶体质量以及较陡直的异质界面。

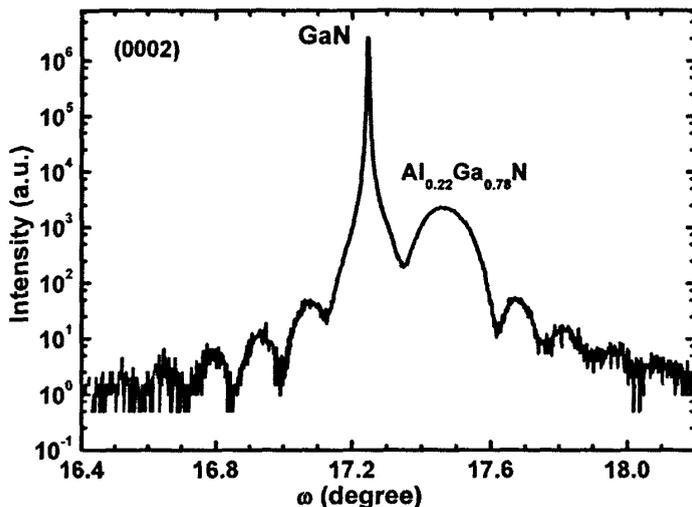


图 2.9 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构 HR-XRD ω -2 θ 摇摆曲线

2.3.2 GaN 基材料透射电镜样品制备

要想获得最佳的电镜显微数据，透射电镜样品的制备有很高的要求和限制。首先薄膜应对电子束“透明”，制得的薄膜应当保持与大块样品相同的组织结构。其次薄膜得到的图像应当便于分析，所以即使在高压电子显微镜中也不宜采用太厚的样品，减薄过程做到尽可能的均匀。薄膜应具有适当的强度和刚性。薄膜制备方法必须便于控制，具备足够的可靠性和重复性。传统普通的 GaN 基材料透射电镜样品的制备方法为直接带蓝宝石衬底减薄，由于蓝宝石硬度高，这给样品制备带来了困难，机械减薄和离子减薄的时间较长，而且很难获得大而匀的适合透射电镜观察的薄区。本论文对 GaN 基材料透射电镜样品的制备方法做了改进，实验程序如下：

(1) 激光剥离：如果不需要观察 GaN 基缓冲层部分的显微结构，则可用激光剥离技术去掉蓝宝石衬底，因为蓝宝石衬底硬度太高，难于制备薄区较均匀的样品。去掉衬底后，机械减薄和离子减薄的过程可以节省大量时间。不仅如此，制出的样品的薄区不仅大而且匀。由于较少的经历了离子减薄的时间，我们的经验是由大约十小时降到一小时左右，这样电镜样品所受的离子轰击损伤也大大减小。但是如果需要观察缓冲层或成核层的微结构，则不能用这种方法。

(2) 样品固定：把 GaN 基材料转移到硅片上，然后用环氧胶把两片附有 GaN

外延薄膜的 Si 片对粘起来,必要时在两侧再增加硅片,以便装入 3mm×3mm 的铜管中固化后样品与铜管粘附较好。样品装入的铜管是因为希望在机械减薄和离子减薄时使样品有强有力的支撑而不至于很容易破碎。

(3) 改进优点:对于需要保留蓝宝石衬底的材料,将样品切割成 1.8mm×6mm 的条状对粘,再把 GaN 基材料装入 3mm×3mm 的铜管中,能大大提高样品制作效率。

(4) 线切割:把里面装有样品的铜管用线锯切成厚度约 0.20-0.30mm 的薄片;

(5) 机械研磨减薄:用砂纸研磨至 100 μm 左右,不可太薄防止损伤贯穿薄片。

(6) 凹坑机减薄至 30 μm 以下。作者的经验是可以直接用细砂纸将样品减薄到 30 μm 以下,以避免凹坑机弄碎样品,这样做同样可以得到较大而匀的薄区。如果用这种方法,则一般会将外面的铜环基本磨坏,只要把样品转移到成品的新的铜环或钼环上去就可以了。

(7) 离子减薄:原理是在电场作用下氩气被电离成氩离子 Ar^+ ,带着一定能量的氩离子从阳极飞向阴极,通过阴极孔,打在接地的样品表面,使样品表面溅射。直至样品最中央出现小孔。这样小孔周围的样品就具有纳米尺度的厚度可以用于透射电镜观察。

2.4 JEOL-200CX 和 Tecnai F30 透射电镜简介

目前透射电镜的电子枪主要是热电子发射型和场发射型。通常情况下,固体中的电子由于受表面势垒的束缚而被局限在固体内部,要使电子逃逸出这种束缚,从固体表面发射到真空有两种方法:一是自由电子依靠吸收外界的能量(如光、热、碰撞能等)获得跨越发射体表面势垒的能量,表面势垒的高度在电子逸出过程中始终不改变。热电子发射、光电子发射和次级电子发射都属于这种类型的发射;另一类则是通过外加的强电场,使得固体表面势垒降低,宽度变窄,当势垒的宽度降至与电子 Fermi 波长相当时,电子即可遵循量子力学规律按一定的几率穿过表面势垒形成电子束,这种类型的电子发射现象被称为场致电子发射。因为区别于热阴极的热电子发射,场致电子发射也称为冷阴极发射。按照量子力学和固体理论,金属中的电子可以看作在均匀势阱中作自由运动,金属表面存在势垒,阻止电子向真空中逸出。理想情况下,表面势垒无限宽,电子逸出几率为零。外加的强电

场, 固体表面势垒高度降低, 宽度变窄, 根据量子力学的原理, 电子的波动性使其能够按照一定几率穿透比它自身能量高的势垒, 即通过量子隧道效应进入真空, 从而形成电子发射。

2.4.1 JEOL-200CX 透射电镜简介

JEOL-200CX是热电子发射型透射电子显微镜, 如图2.10所示。其主要附件有: 拉伸台、单倾台、双倾台、法拉第台、冷却台等样品台。

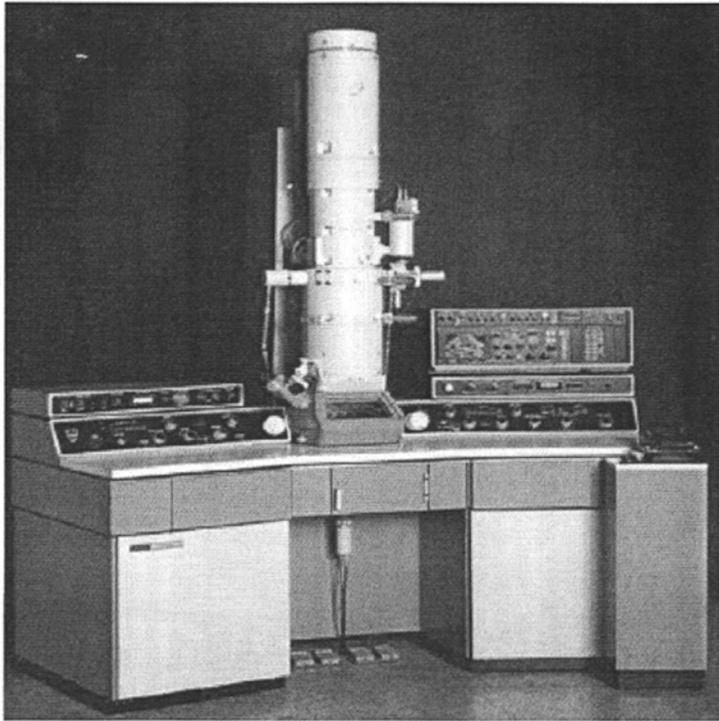


图 2.10 JEOL-200CX 热电子发射型透射电子显微镜

JEOL-200CX主要技术指标如下:

加速电压 80-200kV

点分辨率 0.45 nm point at 200kV

线分辨率 0.2 nm line at 200kV

放大倍率 100~330,000

主要用途: 金属材料、半导体材料、纳米材料、生物材料、高分子材料等固体材料的微观形貌及选区电子衍射分析。

2.4.2 Tecnai F30 透射电镜简介

场发射电子枪较之热电子发射型电子枪亮度高约 100 倍, 光源尺寸也非常小, 其电子束的相干性也很好, 因而分辨率高, 分辨率通常可达到约 1 nm 量级。

本论文对 GaN 基材料高分辨的分析主要应用了场致电子发射 Tecnai F30 透射电子显微镜。Tecnai F30 是配备了场致电子发射枪的透射电镜, 如图 2-4 所示, 所以电子束的相干性大大的增加, 随之分辨率增强, 光斑可以聚得很小的同时又保持一定强度。光源的相干性好是这台电镜首要特点。

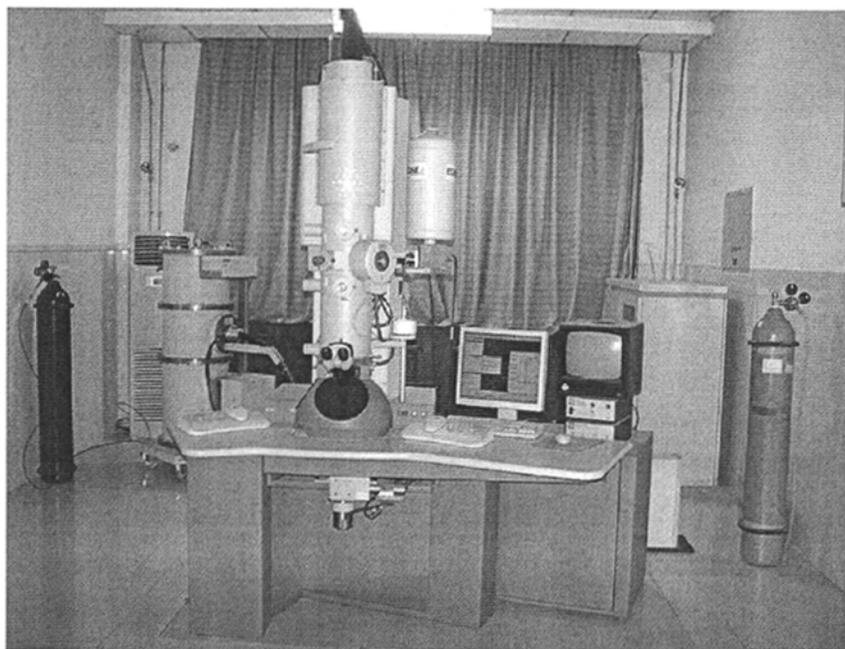


图 2.11 Tecnai F30 场致电子发射型透射电子显微镜

另外这台电镜除了普通透射电镜的主体部分以外, 还配备了许多先进的, 功能强大的附件, 具体有如下几个附件: 1. 装有高角环形光阑 (HADDF) 的透射电子扫描显微 (STEM) 系统; 2. X 射线能谱分析 (EDS) 系统; 3. 电子能量损失谱 (EELS) 和能量过滤 (EFTEM)、照像系统 (GATAN); 4. 电子全息附件; 5. 旋转和低温样品台和等离子清洗等。可观察形貌高分辨图像, 衍射花样, 可以做元素半定量成分分析, 点、线、面成分分析。

Tecnai F30 的技术参数如下:

点分辨率: 0.205 nm point at 300kV

线分辨率: 0.102 nm line at 300kV

信息分辨率: 0.15 nm information limit

STEM 模式: 0.20 nm edge (HAADF)

EDS: 130.8 eV

EELS 零损失峰能量分辨率: 0.8 eV

Zero-Loss peak energy resolution (Aperture: 0.6 mm)

衍射成像的放大倍数: 51-1,000,000 倍

非相干成像的放大倍数: 7000-2, 000, 000 倍

EDS 分析元素范围: ^5B — ^{92}U

EELS 分析元素范围: ^1H — ^{92}U

这样一台附件配备齐全的电镜, 保证了可以对样品做全面的、多样的分析和观察, 得到的信息也就相对比较准确、全面。Tecnai F30 不但可以用来对样品进行常规的高分辨、电子衍射分析, 还可以运用元素 mapping 功能记录元素的空间分布, 用全息功能记录样品的相位信息, 结合 EDS 和 EELS 进行准确的样品结构和组分分析。

第三章 自补偿高阻 GaN 外延层的微结构性质

3.1 引言



图 3.1 GaN 基 HEMT 器件结构示意图

GaN 基 HEMT 电子器件用的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构一般包括四部分: GaN 成核层, 高阻 GaN 层, GaN 沟道层和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势垒层。GaN 基 HEMT 器件结构如图 3.1 所示, 虚线代表二维电子气 (2DEG) 输运沟道[70-73]。如图 3.1 所示, 可以看出在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构 HEMT 器件工作时, 如果 GaN 沟道层下面的 GaN 层的电阻不够高, 源漏电流除了从 GaN 沟道层通过以外, 也会有部分电流经沟道下面的 GaN 缓冲层到达器件的漏极。GaN 层的电流泄露不仅使器件的开关特性恶化, 而且会在器件中产生额外的热量, 输出特性变差。因此要求沟道层下面的 GaN 层必须是半绝缘或高电阻的, 来保证在栅极加电压的情况下, 电流能迅速夹断, 以尽量减少 GaN 基 HEMT 器件中的并行电导, 改善器件的开关特性, 增强 HEMT 器件的调控效果和输出特性[74, 75]。

可以说高阻 GaN 外延层的生长是研制 GaN 基电子器件的基础, 但是用 MOCVD 方法制备高阻 GaN 一直都是 HEMT 材料生长的难点。目前使用 MOCVD 技术生长的 GaN 外延薄膜存在大量 N 空位等浅施主杂质, 导致 GaN 中存在较高的背景电子浓度, 该背景浓度可达到 10^{17}cm^{-3} 量级。因而要获得半绝缘的 GaN 外

延薄膜, 必须降低背景电子浓度, 如引入缺陷能级来形成电子陷阱或通过 P 型杂质补偿来使费米能级位于禁带中央, 从而实现高阻。目前国际上常用的制备高阻 GaN 的方法有离子注入[59], P 型杂质补偿法[60-61], 和控制工艺生长法等[62-65]。

离子注入法是用高能重离子来轰击已制备好的 GaN 样品, 使样品产生晶格损伤, 引入大量的缺陷能级和补偿中心, 改变样品的电学性质来实现 GaN 的高电阻。然而, 离子注入方法工艺十分复杂, 而且在采用这种方法得到的高阻 GaN 上继续生长器件结构时, 由于注入导致的晶格损伤将不可避免的影响器件结构的晶体质量和性能。受主杂质掺杂法则是通过在 GaN 生长过程掺入受主杂质, 如 Fe 等直接生长出高阻 GaN[60]。虽然这种方法可以做到高阻材料生长的稳定性和可重复性, 但是由于掺入的杂质如 Fe 等有非常强记忆效应, 会给系统造成长久污染, 而且会极大地影响在高阻 GaN 上继续生长的器件结构的电学性能。因此, 采用此种方法需要额外的专门设备来生长高阻 GaN。

鉴于以上两种方法在制备高阻 GaN 上的不足, 国际上一些研究组通过控制 MOCVD 外延工艺生长法来引入缺陷补偿 GaN 中的背景电子浓度, 从而获得高阻 GaN 外延材料[62-65]。

虽然高阻 GaN 外延层的生长在一定程度上得到了解决, 但是对于高阻 GaN 的研究还存在很多空白。目前国际上关于高阻 GaN 的机理研究报道并不是很多。S. Heikman 等几个小组通过实验和计算模拟, 认为高阻 GaN 的起源是由于刃型位错引入的深受主能级所导致[62, 76-79]。而有些小组认为, 其实限制了蓝宝石 (Al_2O_3) 衬底中的氧向 GaN 层的扩散才是高阻 GaN 的形成原因[80-83]。还有一些研究发现, GaN 中的贯穿位错对高阻 GaN 的形成有很重要的作用[62, 84-85]。目前为止, 对于高阻的成因始终没有明确的答案。

本章主要是采用自补偿思路来外延生长高阻 GaN, 并对高阻 GaN 的形成机理进行系统研究, 揭示了高阻 GaN 的不同生长条件与位错等微结构性质的关系。结合实验结果, 详细分析了高阻 GaN 的形成机制。

3.2 补偿高阻 GaN 外延层生长

3.2.1 高阻 GaN 外延薄膜的实现

我们使用 Thomas Swan 公司制造的 MOCVD 系统来进行高阻 GaN 薄膜的外延生长, 该 MOCVD 系统使用的是垂直反应室, 电阻丝加热, 低压生长条件。所用衬底为(0001)面的蓝宝石, TMGa (三甲基镓) 和 NH₃ 作为反应物, 高纯 H₂ 作为载气。普通 GaN 生长过程在前一章已经介绍, 我们给出普通 GaN 的生长参数和方块电阻, 如表 3.1 所示。我们在此基础上分别通过改变 GaN 外延层的生长温度, 生长压力, buffer 层退火阶段的反应室压力 (以下简称退火压力), 以获得高阻 GaN 的生长条件。

表 3.1 普通 GaN 薄膜的生长参数

生长温度	1080°C
生长压力	200torr
退火压力	400torr
方块电阻	$3.17 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$

(1) 外延层生长温度的影响

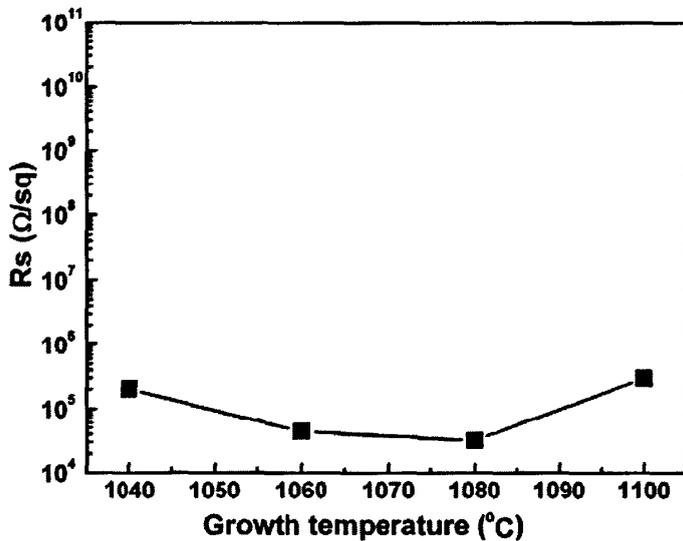


图3.2 外延层生长温度对GaN外延层方块电阻的影响

图 3.2 显示了在所选择的初始条件下, 外延生长温度对 GaN 层方块电阻的影

响可以看出该参数的变化没有导致 GaN 层电阻发生大的改变。

(2) 外延层生长压强的影响

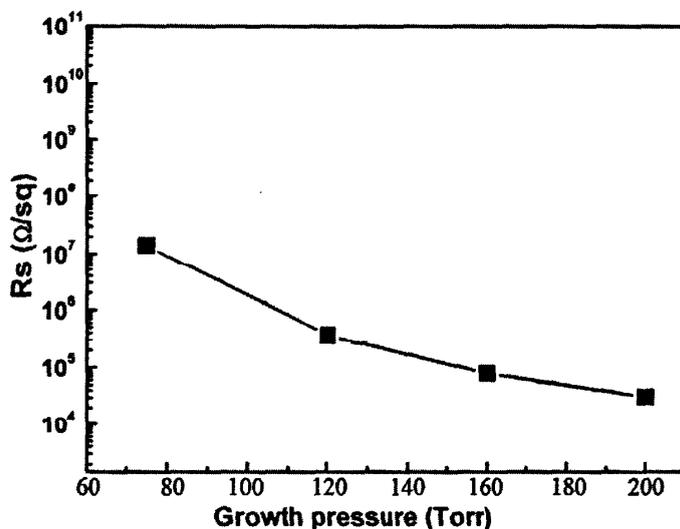


图3.3 外延层生长压强对GaN 外延层方块电阻的影响

图 3.3 显示了外延层生长压强的改变对 GaN 层方块电阻的影响，随着高温阶段 GaN 生长压强从 200Torr 减少到 75Torr，GaN 层方块电阻提高了三个数量级。由于高温阶段的外延生长压强强烈地影响 buffer 层退火阶段后形成的成核岛的长大和聚合方式，因而从 buffer 层退火阶段开始改变退火压强，必将对 GaN 从成核到完整的外延薄膜的生长模式产生更为显著的影响。基于这种认识，我们把外延层生长压强调整为 75Torr，在此基础上进一步研究了 buffer 层退火压强的改变对 GaN 层方块电阻的影响。

3) buffer 层退火压力的影响

如图 3.4 所示，随着 buffer 层退火压力的降低，GaN 外延层的方块电阻迅速升高，当退火压力降到 75Torr 时，达到 $10^{11}\Omega/\text{sq}$ 以上，对应的 GaN 体电阻率超过 $10^7\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。而一般情况下电阻率在 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 以上，就可以认为是半绝缘材料。从图中还可以发现，通过 buffer 层退火压力的调控，可以使 GaN 外延层的电阻变化 7 个数量级。

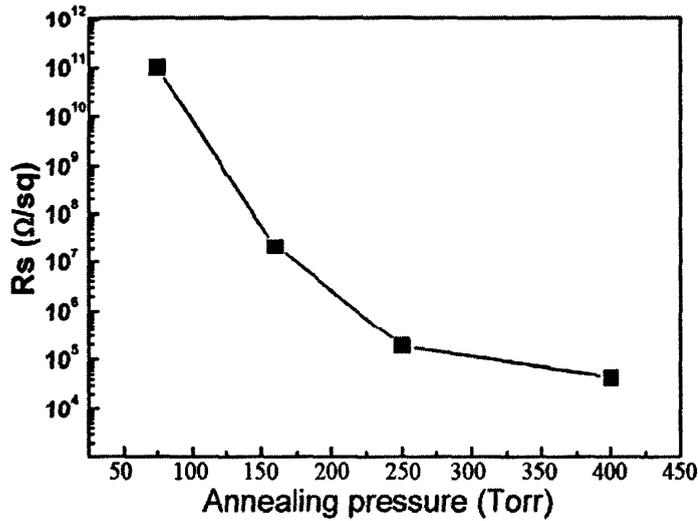


图3.4 buffer 层退火压力对GaN 外延层方块电阻的影响

3.2.2 高阻 GaN 薄膜性质表征结果

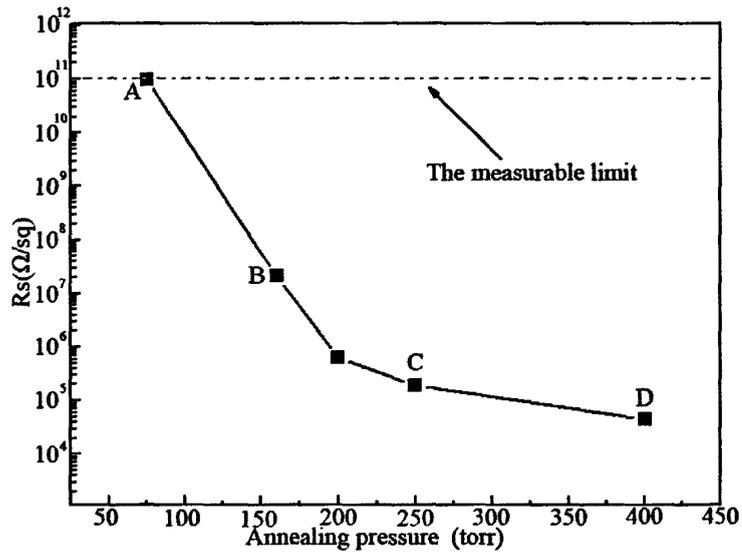


图 3.5 退火压力对 GaN 外延层方块电阻的影响

通过比较 GaN 外延层的生长温度，生长压力，buffer 层退火压力对 GaN 外延层方块电阻的影响，我们采用了改变 buffer 层退火压力来获取高阻 GaN，分别研究了 75Torr，160Torr，250Torr 和 400Torr 下生长的 GaN 外延薄膜。

1. 电学测量结果

电学测量是在 Accent 公司的 HL5500 Hall 测量系统上进行的。该系统配有

HL5580 高阻模块, 专门用于测量高阻样品, 测量极限为 $10^{11}\Omega/\text{sq}$ 。还配有 HL5590 高温台, 可以进行变温 Hall 测量, 测试温度范围从室温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。测量前样品被切成 $5\times 5\text{ mm}^2$ 的方块, 磁控溅射 Ti/Al/Ni/Au (25 nm/120 nm/45 nm/50 nm) 四层金属形成范得堡 Hall 测试图形, 然后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 气氛下快速退火 30 s 形成良好的欧姆接触。

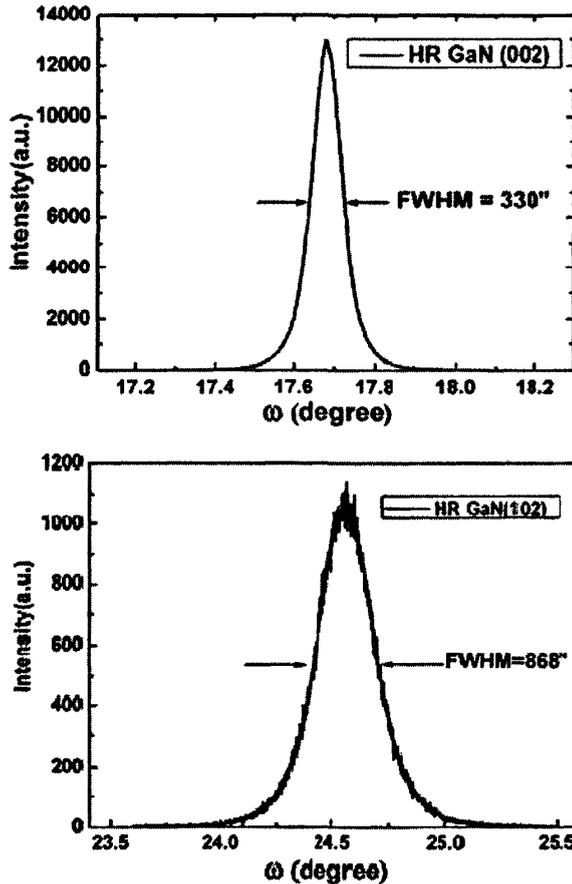


图 3.6 高阻 GaN 样品 (002) 面和 (102) 面的摇摆曲线

如图 3.5 所示, 在 400Torr 时, 方块电阻只有 $8.5\times 10^4\Omega/\text{sq}$, 随着退火压力的降低, 在 160Torr 时, 方块电阻达到 $2.0\times 10^7\Omega/\text{sq}$ 。当退火压力下降到 75Torr 时, 方块电阻超过了仪器量程, 达到 $10^{11}\Omega/\text{sq}$ 以上, 成功获得高阻。如图中所示, 阻值随退火压力的变化是十分明显的。

2.X 射线衍射结果

所用的 X 射线衍射仪器是 Philips X'Pert MRD 系统, 做高分辨 X 射线衍射测量, 该系统装配有 4 个晶体单色仪, 通过激发铜的 $K\alpha_1$ 发射产生波长为 0.15406nm 的 X 射线。最常用的扫描模式有 ω 模式和 $\omega/2\theta$ 模式。 ω 模式就是通常说的摇摆曲线, 样品以 ω 旋转, 探测器固定不动。图 3.6 显示高阻样品的 ω 扫描结果。如图所示, 高阻样品的 (002) 面半峰宽较窄, 只有 330 弧秒, 和普通 GaN 相近。而 (102) 面的半峰宽达到 868 弧秒, 远高于普通 GaN。

3.表面型貌结果

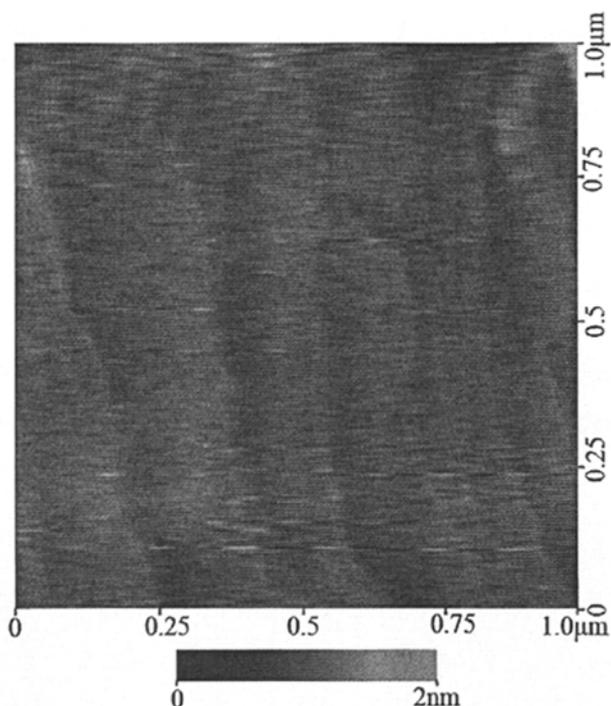


图 3.7 高阻样品的表面形貌

我们用原子力显微镜观察高阻样品表面形貌, 图 3.7 是 digital instrument nanoscope III 型原子力显微镜在接触模式下, 分析高阻样品表面的型貌照片, 图中清楚的显示了样品表面的原子台阶, 表面平均粗糙度只有 0.15nm, 说明高阻样品具有非常平整的表面。

3.3 高阻 GaN 层的生长条件与位错等微结构缺陷的关系

3.3.1 高阻 GaN 层的生长条件与深能级缺陷的关联

我们选择四个样品: A,B,C,D 退火压力分别为 75Torr, 160Torr, 250Torr, 400Torr。图 3.5 显示了四个样品的方块电阻, 可以看出随着退火压力的降低, 方块电阻变化明显。开始退火压力由 400Torr 减小到 250Torr, 方块电阻会略微升高, C, D 两块样品的方块电阻分别为 $8.5 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ 和 $1.9 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$, 变化不显著。但当退火压力降到 250torr 以后, 方块电阻显著上升, B 样品的方块电阻达到 $2.1 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$, A 样品的方块电阻已经超过仪器量程高达 $10^{11} \Omega/\text{sq}$ 以上, 前后变化七个数量级以上。

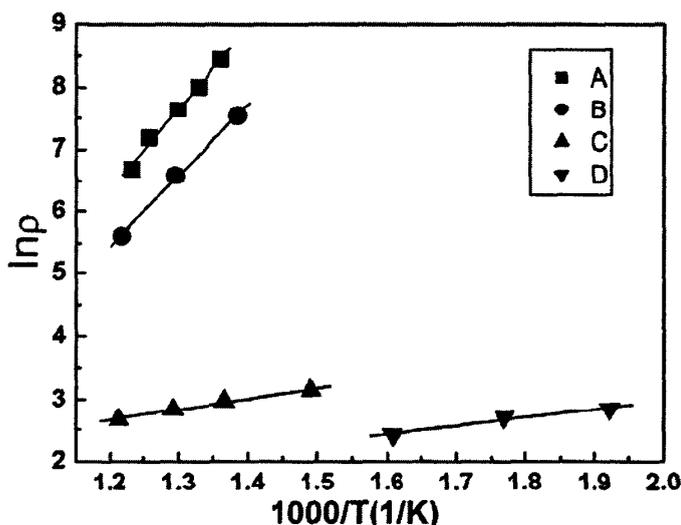


图 3.8 样品 A,B,C,D 的电阻率随温度的变化关系

我们想通过变温 Hall 测量来获得四块样品电阻率随温度的变化关系, 发现样品的电阻率会随着温度的上升而迅速下降。根据电导率的近似公式[86]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT),$$

其中 σ_0 是常数, E_a 是激活能, K 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。根据欧姆定律, 可以得到电阻率随温度的依赖关系。

$$\rho = C \exp(E_a / kT),$$

其中 C 是常数。所以电阻率对数 $\ln\rho$ 和 $1/T$ 成线性关系, 而且斜率的大小就表征了样品激活能的大小。通过线性拟合可以算出样品的激活能和在其他温度下样品的电阻率。

图 3.8 给出了样品 A,B,C,D 的电阻率和温度的依赖关系。根据线性拟合我们得到样品 A 在室温下的电阻率高达 $3.1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 方块电阻达到 $3.1 \times 10^{14} \Omega / \text{sq}$ 。这超过现有文献上报道的水平。样品 A,B,C,D 的激活能分别为 1.14eV, 1.01eV, 0.15eV, 0.12eV。可以看出, 样品 A,B 的激活能比较接近, 能级很深, 样品 C,D 的激活能比较接近, 但能级很浅。说明高阻值的样品存在深能级缺陷, 这种深能级会俘获导带上的电子, 降低背景电子浓度, 所以会显著提高电阻率。

3.3.2 高阻 GaN 层的生长条件与位错密度的关联

为了研究样品方块电阻变化的原因, 需要确定四个样品位错密度的变化。根据 Srikant 等人提出的方法[87], 来计算样品中刃型位错和螺型位错的密度。根据这种方法, 我们需要测量 (002); (103); (102); (101); 和(201) 5 个不同反射面的 XRD 摇摆曲线。

每一条摇摆曲线用如下的 Pseudo-Voigt 方程来拟和:

$$PV(x) = (1 - f)G(x) + fL(x) \tag{3-1}$$

在这个方程里 G(x)和 L(x)分别是高斯函数和洛仑兹函数, f 是洛仑兹部分的贡献。

f 值的大小可以通过拟和各个面的摇摆曲线得到。 $W_{\text{eff}}^{\text{tilt}}(\psi)$ 的值可以通过以下两个方程得到

$$W_0^{\text{tilt}}(\psi) = \cos^{-1} \left[\cos^2(\psi) \cos(W_y) + \sin^2(\psi) \right] \tag{3-2}$$

$$W_{\text{eff}}^{\text{tilt}}(\psi) = W_0^{\text{tilt}}(\psi) \exp \left(-m \frac{W_0^{\text{twist}}(\psi)}{W_0^{\text{twist}}(0)} \right) \tag{3-3}$$

$W_{\text{eff}}^{\text{twist}}(\psi)$ 的值可以通过以下两个方程得到

$$W_0^{\text{twist}}(\psi) = \cos^{-1} \left[\sin^2(\psi) \cos(W_z) + \cos^2(\psi) \right] \tag{3-4}$$

$$W_{\text{eff}}^{\text{twist}}(\psi) = W_0^{\text{twist}}(\psi) \exp \left(-m \frac{W_0^{\text{tilt}}(\psi)}{W_0^{\text{tilt}}(0)} \right) \tag{3-5}$$

然后用下面的方程来拟和测量到的每个面的摇摆曲线:

$$W(\psi) = \left\{ \left[W_{\text{eff}}^{\text{twist}}(\psi) \right]^n + \left[W_{\text{eff}}^{\text{tilt}}(\psi) \right]^n \right\}^{1/n} \tag{3-6}$$

在这里 W(Ψ) 是实验结果得到的半峰宽; Ψ 是测量面和衬底之间的倾斜角, n 有以

下公式得到:

$$n = 1 + (1 - f)^2 \tag{3-7}$$

在这里 W_y 和 W_z 分别是表面正常倾斜角 (tilt) 和面内扭转角 (twist)。m 是表征扭转角和倾斜角之间的相互作用关系的参数。m 的值在 -1 到 +1 之间。当 m 是正值时表示倾斜和扭转部分的相互作用降低了倾斜或扭转部分本身所能达到的最大磁矩。选择 m 和 W_z 值作为独立的变量带入上述方程里, 就可以得到优化的 m 和 W_z 值。最后根据下面的公式就可以计算出样品刃型位错密度和螺型位错密度 [88-93]。

$$\rho_e = \frac{W_z^2}{4.35b_e^2} \quad \rho_s = \frac{W_y^2}{4.35b_s^2}$$

其中 ρ_e 和 ρ_s 分别是刃型位错密度和螺型位错密度, b_e 是刃型位错的博格斯矢量, b_s 是螺型位错的博格斯矢量。

表 3.2 样品 A,B,C,D 的 XRD 测量数据和计算结果

Sample	FWHM (arc sec)					Tilt	Twist	Screw	Edge
	(002)	(101)	(102)	(103)	(201)	(arc sec)	(arc sec)	(10^8cm^{-2})	(10^9cm^{-2})
A	330	1078	868	714	1147	334	1260	2.25	8.43
B	344	846	681	570	916	349	1008	2.45	5.40
C	352	776	631	549	831	356	900	2.55	4.30
D	372	736	614	536	778	374	828	2.82	3.64

表 3.2 给出了样品 A,B,C,D 的 XRD 的表征结果及计算结果。可以看出随着退火压力的降低, 刃型位错密度明显升高, 由 400Torr 时的 $3.64 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, 升高到 75torr 时的 $8.43 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, 位错密度增加了 2.3 倍, 而螺型位错密度变化很小, 只是由 400Torr 时的 $2.82 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, 略微减小到 75torr 时的 $2.25 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, 位错密度只减少了 17%。也就是说高阻 GaN 层中刃型位错的密度是相当高的, 所以我们推断刃型位错而非螺型位错是样品方块电阻变化的结构原因。

前人的研究表明在 n 型 GaN 中, 刃型位错是带负电性的 [94, 95]。相关的理论计算也证明, 刃型位错会在禁带中引入受主类型的陷阱深能级 (trap-level) [96, 97]; Cho 等人使用深能级瞬态谱 (DLTS) 在实验上验证了这一理论模型的正确性

[98]。Look 等人用 DLTS 方法估计了刃型位错导致的能级位置应该在 1eV 左右 [99]，这和我们样品中深能级位置相当。最近 Zhao 等人发现，GaN 背景电子浓度会随着 (102)面半峰宽 FWHM 的增加而降低[100]。这些结果都说明刃型位错会引入深能级，俘获导带上的电子，降低背景电子浓度。所以我们认为刃型位错密度的增加会导致 GaN 外延层方块电阻的升高。

3.3.3 高阻 GaN 层的生长条件与退火后成核岛形貌的关联

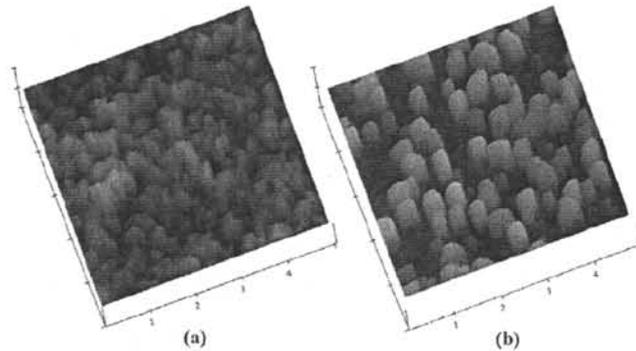


图 3.9 (a) 样品 A 和 (b) 样品 D 在 buffer 层退火之后的对应表面形貌

四个不同样品 (A-D) 生长的差异就是在退火阶段的反应室压力不同，而在此之后对应于高温阶段的外延生长条件是一样的。在高温外延生长过程中，成核岛将开始在横向和纵向上长大(3D growth mode)，从而导致这些成核岛逐渐合并，形成连续的薄膜。因此为了研究不同压力退火与退火后成核岛的形貌的关联，我们对样品 A 和样品 D 在退火结束阶段的表面形貌进行了分析(重新采用样品 A 和样品 D 条件生长，且均退火结束时停止生长)。

从图 3.9 可以看出经过低压退火的样品 A (高阻)，成核层挥发不明显，依然覆盖在蓝宝石衬底上；成核岛的密度较高、尺寸小，且成核岛之间紧密接触，没有横向生长的空间。而经过高压退火的样品 D (低阻)，buffer 层挥发严重，部分蓝宝石已经暴露出来；且成核岛之间有足够的空间来进行 3D 生长，故而在外延生长过程中，这些成核岛会先长大，而后再逐渐聚合。

3.3.4 高阻 GaN 层的生长条件与 GaN 中位错形貌的关联

原则上, 利用透射电镜可以辨别和确认每一个单独的位错。因为 GaN 是在蓝宝石 c 面上生长的, 是沿着[0001]方向的, 而电子束射到样品以后在它的应变场区, 可能有畸变和偏转晶面正好符合于布拉格散射条件, 按照第二章中电子显微术, 这样所以我们能比较容易的通过平面样品和剖面样品分别获得[0001]和[2-1-10]的衍射花样以及电镜图片。

在 GaN 中大多数贯穿位错都起源于宝石和 GaN 的界面且位错线大多数都沿着 [0001]方向, 同时主要的三种类型位错的 Burgers 矢量分别为 : $a=1/3\langle 11-20 \rangle$ (刃型位错), $c=\langle 0001 \rangle$ (螺型位错), and $c+a=1/3\langle 11-23 \rangle$ (混合型位错)。总所周知的法则 [109], 如果当衍射矢量 g 和 Burgers 矢量 b 的积 $g \cdot b=0$ 时, 螺型位错是不可见的。而当 $g \cdot b=0$ 和 $g \cdot b \times u=0$ (u 为位错线方向) 时, 刃型位错不可见。

不过对于具有各向异性的 GaN 材料, 上面提到的法则也不是完全有效的, 有些时候也会有部分位错即使在 $g \cdot b=0$ 和 $g \cdot b \times u=0$ 的时候, 也是依然有暗淡模糊的衬度的[110]。而 GaN 由于具有六角晶体结构, 其基面 (如 (0001) 面) 和所有垂直于基面的平面都是弹性的对称面, 所以对于所有位于基面内的位错和垂直于基面的位错, 该法则还是十分有效的[110]。

为了研究高阻 GaN 层的生长条件与 GaN 中位错形貌的关联, 我们分别对 A, B, D 三个样品做了透射电子显微镜 (TEM) 观察研究。

1. 对 GaN 样品进行电子衍射谱的标定

电镜拍照的电子衍射谱所表示的晶体结构信息和组织图像是一一对应的, 所以必需先对 GaN 的电子衍射谱进行标定。

我们一共获得了 GaN 的 6 个常用的晶带轴的电子衍射谱, 如图 3.10-3.12 所示。图 3.10(a)只有从平面样品才能获取, 其他 5 个都是从剖面样品获取的。

先获取图谱, 然后进行标定, 利用

$$r_{hkl} / L = \text{tg}2\theta \tag{3-8}$$

$$g^*_{hkl} \lambda = \lambda / d_{hkl} = 2\sin\theta \tag{3-9}$$

在电子衍射条件下 2θ 角很小, 充其量也不到 3° 。认为 $2\sin\theta = \text{tg}2\theta$ 可以得到:

$$L\lambda = r_{hkl} \cdot d_{hkl} \tag{3-10}$$

以上 L 为像室长度(mm), λ 为电子波长(A), r_{hkl} 是衍射斑到入射斑的距离(mm),

d_{hkl} 为反射平面间距(A)。 $L\lambda$ 在一定的加速电压和透射电流下是一个常数, 叫做相机常数。

接下来利用公式

$$d_{hkl} = [4(h^2 + hk + k^2)/(3a^2) + l^2/c^2]^{-1/2} \quad (3-11)$$

使得反射平面和衍射谱一一对应起来。

从以下 6 个不同晶带轴的衍射谱很容易看出, [2-1-10]晶带轴衍射图中的衍射斑是最密集的, 是因为此晶带轴下晶面间距是最大的。

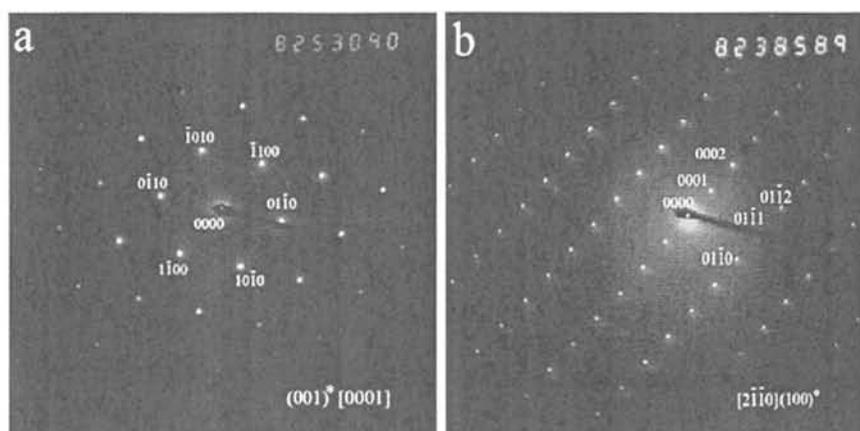


图 3.10 (a)晶带轴为[0001] (b)晶带轴为[2-1-10] 的电子衍射谱

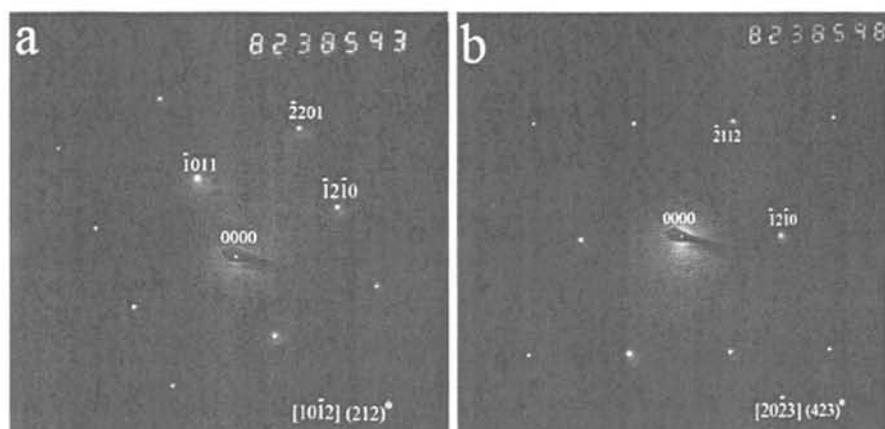


图 3.11 (a)晶带轴为[10-12] (b)晶带轴为[2-1-10] 的电子衍射谱

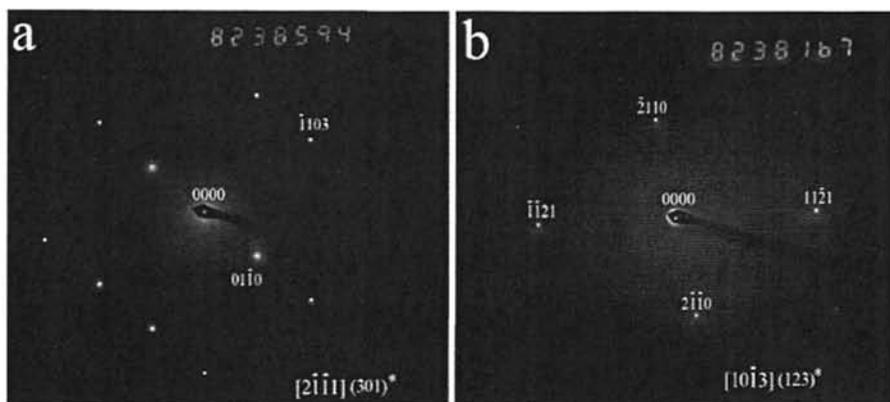


图 3.12 (a)晶带轴为 $[2\bar{1}\bar{1}]$ (301)^{*} (b)晶带轴为 $[10\bar{1}]_3$ (123)^{*} 的电子衍射谱

2. 对 GaN 透射电镜图的分析

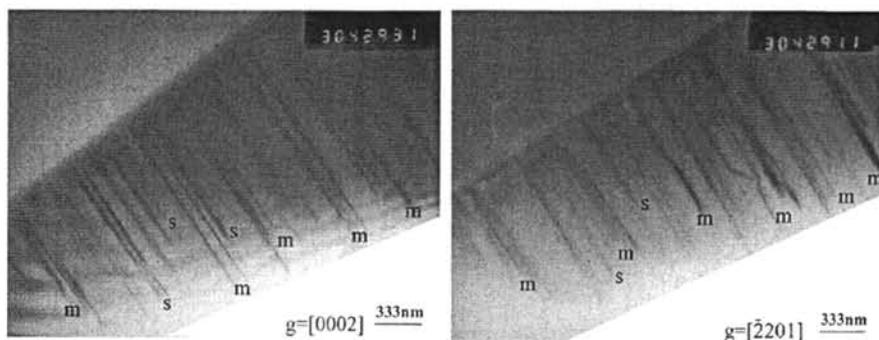


图 3.13 不同 g 矢量下螺型位错和混合型位错的标定

接下来从不同衍射谱上就可以选取需要的 g 矢量获取电镜图。我们主要选取了 5 个不同的 g 矢量,进行了明场像的拍摄。分别为 $g=[0002]$, $g=[-12-10]$, $g=[01-10]$, $g=[-1011]$, $g=[-2201]$ 。

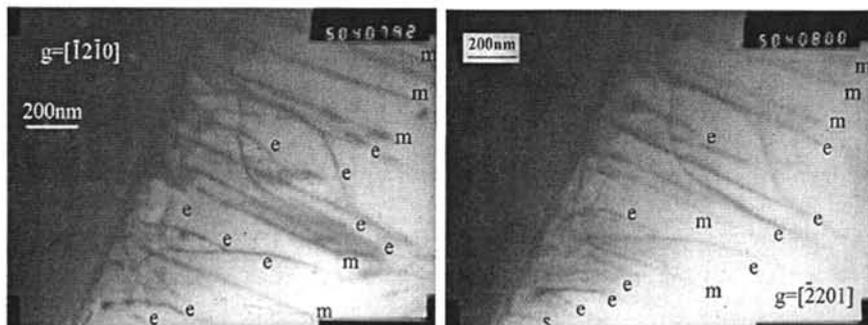


图 3.14 不同 g 矢量下刃型位错和混合型位错的标定

首先利用 $g \cdot b = 0$ 和 $g \cdot b \times u = 0$ 的原则, 使用不同 g 矢量获取的电镜图, 来判断 GaN 薄膜中的位错类型。如图 3.13 和图 3.14 所示, 刃型位错、螺型位错和混合型位错分别用 e, s 和 m 标明。

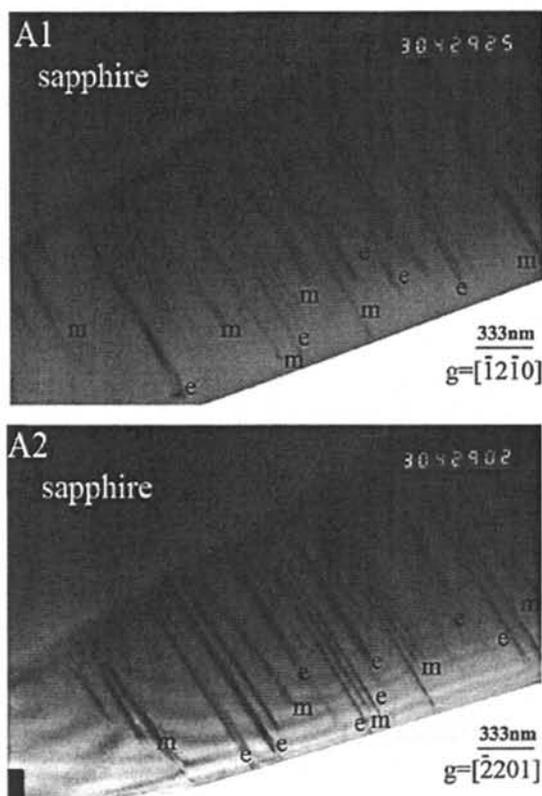


图 3.15 样品 A 在不同 g 矢量下的明场像

其次, 对其中位错的形貌进行分析, 对 A (阻值最高, 退火压力 75Torr), B (阻值居中, 退火压力 160Torr) 和 D (阻值最低, 退火压力 400Torr) 三个 GaN 样品的电镜图进行比较, 如图 3.15, 图 3.16 和图 3.17 所示 (选取了每个样品同一区域的 2 个不同的 g 矢量)。前面利用 XRD 研究的结果显示, 退火压力越低, 阻值越高的样品中刃型位错的密度越高, 这与我们在电镜图中所观察到的结果一致。

图 3.15 是样品 A (阻值最高, 退火压力最低) 不同 g 矢量下的明场像。可见, 在高阻样品中, 大多数贯穿位错 (主要是刃型位错) 都从 buffer 层附近沿着 [0001] 方向笔直地延伸到了 GaN 的表面且大多垂直于表面。

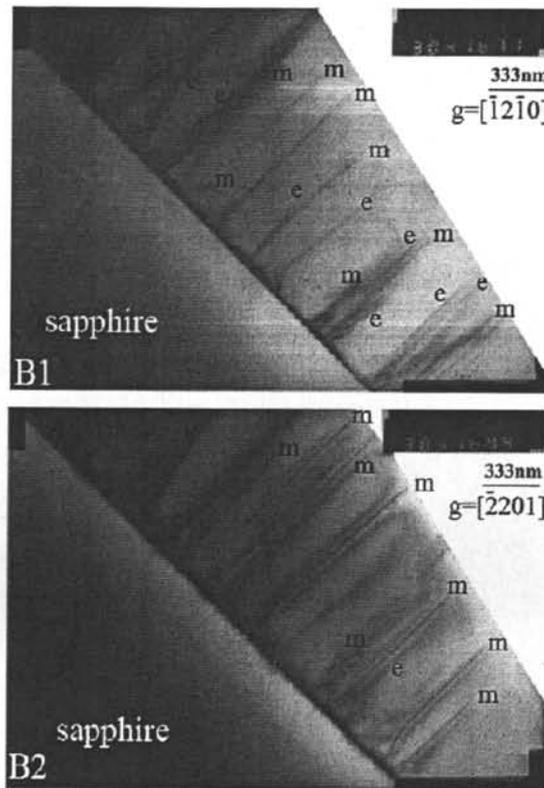


图 3.16 样品 B 在不同 g 矢量下的明场像

图 3.16 是样品 B (阻值退火压力都居中) 不同 g 矢量下的明场像。由图 3.16 可见, 很明显中等阻值样品中, 部分贯穿位错仍然从 buffer 层附近笔直地延伸到了 GaN 的表面, 但是有一部分位错, 在 buffer 层附近的 10-250nm 的区域内发生了弯曲, 部分刃型位错以及混合型位错在成核层附近发生了弯曲和相互作用。

图 3.17 拍摄的是样品 D (阻值最低, 退火压力最高) 不同 g 矢量下的明场像。从图 3.17, 很容易发现, 低阻值样品中大多数位错 (几乎所有) 都在成核层附近的区域内发生了剧烈的相互作用且大量弯曲。

所得到的电镜图采取了不同的 g 矢量, 不用 g 矢量下得到的结果基本是完全吻合的, 因而我们所发现的这一现象绝非偶然。这种现象必然是和生长条件 (退火压力) 的不同是密切相关的。对于低的退火压力阻值较高的样品, 其 GaN 中的贯穿位错大多数笔直延伸到表面; 对于高退火压力阻值较低的样品, 其 GaN 中的位错大多弯曲或发生相互作用。

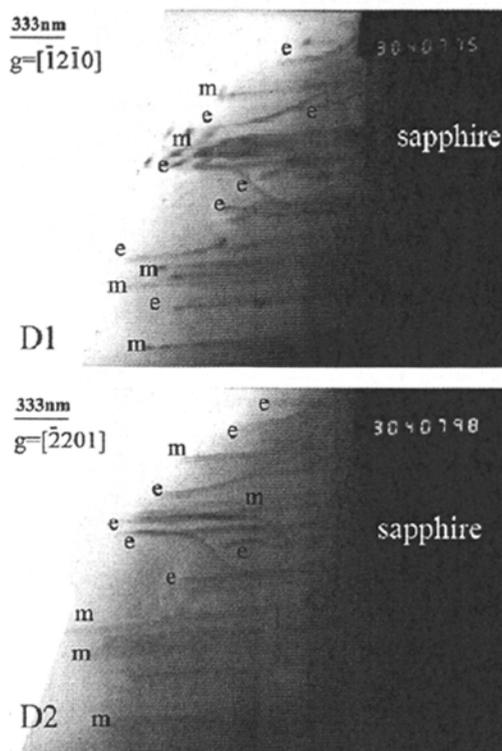


图 3.17 样品 D (阻值最低, 退火压力最高) 不同 g 矢量下的明场像

3.4 高阻 GaN 层的形成机制

通过以上的分析研究, 为了解释高阻 GaN 的形成机制, 我们必须从不同的生长的条件对位错密度, 成核岛的形貌以及位错形貌的影响入手, 对 GaN 薄膜的生长机理进行研究分析, 来建立合理的模型。

在 GaN 异质外延 MOCVD 生长过程中, GaN 外延薄膜是由成核岛通过纵向和横向的生长方式(三维生长模式)逐渐长大、聚合而形成的连续薄膜。这些成核岛以三维生长模式而实现的横向生长和岛间合并。在成核岛聚合形成 GaN 外延薄膜过程中, 大量的贯穿位错形成在这些岛状结构的聚合区域[88-92, 111], 所以成核层的退火压力会直接影响 GaN 薄膜中的位错分布和形貌。

对于高阻 GaN 样品, 由于成核层阶段的退火压力较低, 在退火结束后, 成核岛的尺寸很小, 成核岛的密度很高, 而岛与岛之间的间隙很小 (见图 3.9), 因此岛与岛的合并开始的十分快, 所以没有足够的空间横向生长, 故几乎所有的岛都是垂直生长的, 而大量的贯穿位错形成在这些岛状结构的聚合区域, 这些位错只

能沿着生长方向[0001]笔直的延伸到表面。当岛与岛的聚合结束之后,就完成了这段准二维生长模式。

另一方面,对于低阻 GaN 样品,由于成核层阶段的退火压力较高,在退火结束后,成核岛的尺寸较大,成核岛的密度较低,而岛与岛之间的间隙较大(见图 3.9),因此岛与岛的合并开始的相对较慢,所以有足够的空间横向生长,故几乎所有的岛都是横向生长的。在这种情况下,岛与岛的合并完成需要很长的时间,而大量的贯穿位错有足够的空间和时间更大概率的发生相互作用或者发生弯曲。

以上的分析已经被 AFM 和 TEM 所证实,在我们的模型中,认为不同的退火压力能控制和影响成核岛的尺寸和密度,而成核岛的大小和密度决定了不同的岛与岛的间距,就控制了岛与岛的合并模式从而决定了 GaN 薄膜中位错的分布和形貌(GaN 中主要的是刃型位错,因而刃型位错大量弯曲的现象是最普遍的),从而影响了 GaN 的电阻。

有研究表明螺型位错对于 GaN 薄膜来说提供了电导通道,因而增加螺型位错能够增加 GaN 的电导[112],而混合型位错被认为是没有电活性的[113-115]。根据 Wiemann 等人提出的模型[94],在位错线上,由于悬挂键的作用,会形成一系列载流子陷阱。这些陷阱按照一定的捕陷几率捕获电子(n 型),形成受主型的陷阱能级。因此我们认为高阻 GaN 中有大量的刃型位错,那么刃型位错对于高阻的形成就起到了决定性的作用。刃型位错所引入的深受主能级,和刃型位错对 n 型背景载流子的补偿作用才是高阻 GaN 的形成原因。但是考虑到不同阻值的 GaN 中刃型位错的密度变化只有几倍却导致了阻值 7 个数量级的变化,因此刃型位错对衬底(Al_2O_3)中的氧向 GaN 中扩散的限制也起了很大作用。

3.5 本章小结

通过改变 MOCVD 生长过程中成核层退火阶段的反应室压力,成功地生长出了自补偿的高阻 GaN 外延薄膜,最高方块电阻超过 $10^{11}\Omega/\text{sq}$ 。利用 XRD, AFM 和 TEM 对不同阻值的 GaN 薄膜的表面形貌、位错密度和形貌进行了研究。Hall 测量表明随着退火压力的降低, GaN 的阻值迅速增加。XRD 的数据表明随着退火压力的降低,刃型位错的密度明显增加数倍。AFM 证明了不同退火压力成核岛的大小和密度的变化。TEM 确认了 GaN 薄膜中不同的位错形貌起因于生长过程中不同的

GaN 成核层退火压力。对于高阻 GaN 外延生长，由于 GaN 成核层退火压力低，成核岛的尺寸较小，密度较高，因此成核岛间距很小，只能沿着垂直方向生长，导致位错最终都是平行于 c 方向延伸至 GaN 表面。反之，对于低阻 GaN 外延生长，由于成核层退火压力较高，成核岛的尺寸较大，密度较低，因此成核岛之间间距较大，有足够的空间横向生长，导致位错绝大部分发生弯曲和相互作用。研究确认刃型位错对于高阻的形成起到了决定性的作用。对于 GaN 高阻的形成原因，除了一致认为的 n 型背景载流子的补偿作用，刃型位错对蓝宝石衬底中氧杂质向 GaN 中扩散的限制也起了一定作用。

第四章 利用低温 AlN 插入层生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层微结构性质

4.1 引言

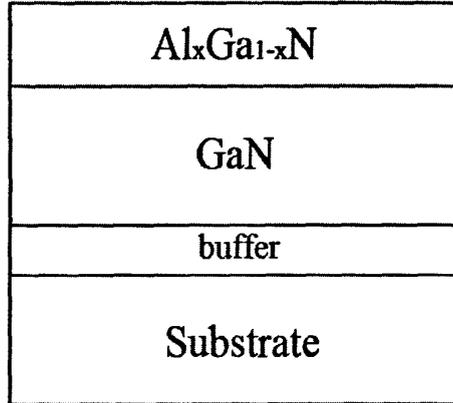


图4.1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构示意图

III 族氮化物尤其是 GaN 基半导体材料在高温、高场、微波功率器件及光电子器件等方面的应用十分广泛。图 4.1 是典型的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构示意图。大多数器件都是以 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构为基础的，想获得好的器件性能， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构的生长是至关重要的。目前 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构主要生长在蓝宝石和 SiC 衬底上[116]，而 buffer 层的选用则根据需要进行变化，同时还会在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层和 GaN 层之间引入插入层，例如 AlN 或者 GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 超晶格[117]。

对于工作在深紫外光谱波段的光电子器件目前也是国际上的研究焦点[118-120]。而对于这类器件而言，就需要高 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 厚膜，同时要有很好的晶体质量。但是目前的困难就是由于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 与 GaN 较大的晶格失配和热膨胀系数的差异，导致了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 厚膜表面形貌和晶体质量十分糟糕，表面会有大量的裂纹并且 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中有很高的位错密度。

一般情况下，表面裂纹的产生是由于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 与 GaN 之间存在较大的张应力，而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层应力的释放产生了大量裂纹。很高的位错密度主要是产生于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 下面的 GaN 层，而 GaN 中主要的位错就是刃型位错[121, 122]。因此目

前国际上很多研究小组致力于减少 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 厚膜的表面裂纹,同时需要控制其中的位错密度,获得高质量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 厚膜。有些小组利用在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 和 GaN 之间引入 AlN 插入层来控制位错获得无裂纹的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 厚膜[123-128]。同时有些小组也通过插入超晶格(例如 AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 超晶格)[129],也获得了较高质量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 厚膜。然而插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜微结构性质(包括位错密度,位错形貌等)的影响机理到目前为止还不明确。

本章主要通过选用不同厚度的低温 AlN 插入层,对 GaN/sapphire 模板上生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层进行优化,利用透射电镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)研究了 AlN 插入层对 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层形貌和微结构的影响。揭示了低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层微结构性质影响的机制。结合实验结果的分析,找到了低温 AlN 插入层的最佳厚度为 20nm, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层位错密度被有效地降低约 1 个数量级。

4.2 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{LT-AlN}/\text{GaN}$ 结构的 MOCVD 生长

首先,利用 MOCVD 方法在蓝宝石(0001)衬底上生长出 $2\mu\text{m}$ 的 GaN 外延薄膜。MOCVD 生长过程中的 Ga 和 N 源分别为三甲基镓(TMGa)和高纯氨,载气使用高纯氢气。氢气氛下, 1150°C 高温烘烤衬底,降温到 550°C 并以 TMGa 和氨气为源生长低温 GaN 成核层,接着升温到 1040°C 并恒温一段时间,通入 TMGa 外延生长 GaN。在 GaN 生长完毕后,开始 AlN 插入层和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0.3)$ 外延膜的生长。Ga 源、Al 源和 N 源分别为 TMGa、TMAI 和高纯氨气,载气仍然使用高纯氢气。AlN 插入层的生长温度为 600°C , $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延膜的生长温度为 1080°C 。

详细的材料结构如图 4.2 所示, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延膜的厚度约为 350nm,低温 AlN 插入层的厚度从 0, 15nm, 20nm, 和 40nm 依次变化。这一系列的材料生长过程中的参数除了不同的 AlN 插入层厚度,其他均是相同的。

插入低温 AlN 层是为了获得平整的 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延厚膜同时拥有较高的晶体质量。分别对此系列的样品利用 AFM 和 TEM 进行了分析研究。AFM 是 Digital Instruments Nanoscope III 型,主要用来表征 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 样品的表面形貌。TEM 主要是研究样品的位错等微结构性质的变化,利用第二章提及的制备方法,在 JEOL-200CX 电镜工作电压为 160 kV 时拍摄所有的图片。

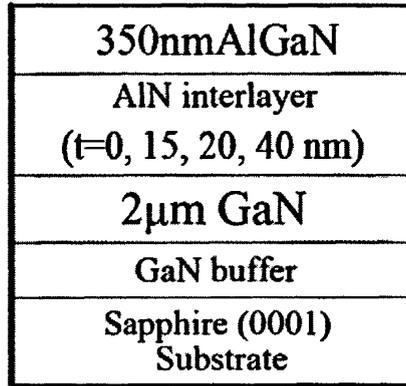


图 4.2 插入不同厚度低温 AlN 的 Al_xGa_{1-x}N 外延层结构示意图

4.3 低温 AlN 插入层对 Al_xGa_{1-x}N 外延层表面形貌和微结构的影响

4.3.1 低温 AlN 插入层对 Al_xGa_{1-x}N 外延层表面形貌的影响

图 4.3 比较了在不同厚度的低温 AlN 插入层下生长的 Al_xGa_{1-x}N 外延层的表面形貌。图 4.3(a)是不插低温 AlN (t=0) 的 Al_xGa_{1-x}N 外延层的表面形貌。由于 Al_xGa_{1-x}N 和 GaN 的晶格失配, 直接在 GaN 上生长的 Al_xGa_{1-x}N 外延层表面的原子台阶十分模糊, 而且样品表面出现很多的微型孔洞和裂纹。这些孔洞和裂纹直接影响了 Al_xGa_{1-x}N 外延层的性质。当然, Al_xGa_{1-x}N 外延层的表面起伏也很大, 表面粗糙度 RMS 为 0.845nm。图 4.3(b), (c), (d)是低温 AlN 插入层厚度分别为 15nm, 20nm, 40nm 时的 Al_xGa_{1-x}N 外延层的表面形貌。很明显, 通过插入低温 AlN 之后, 明显改善了 Al_xGa_{1-x}N 外延层的表面形貌且获得了无裂纹的 Al_xGa_{1-x}N 外延层。从图 4.3 中可以很明显地看出, 随着低温 AlN 插入层厚度的增加, 表面原子台阶开始变得越来越清晰, 同时表面越来越平整。在插入层厚度达到 20nm 时, 表面形貌达到最佳。具体见表 4.1, 其中统计了不同 AlN 插入层厚度的表面 RMS。

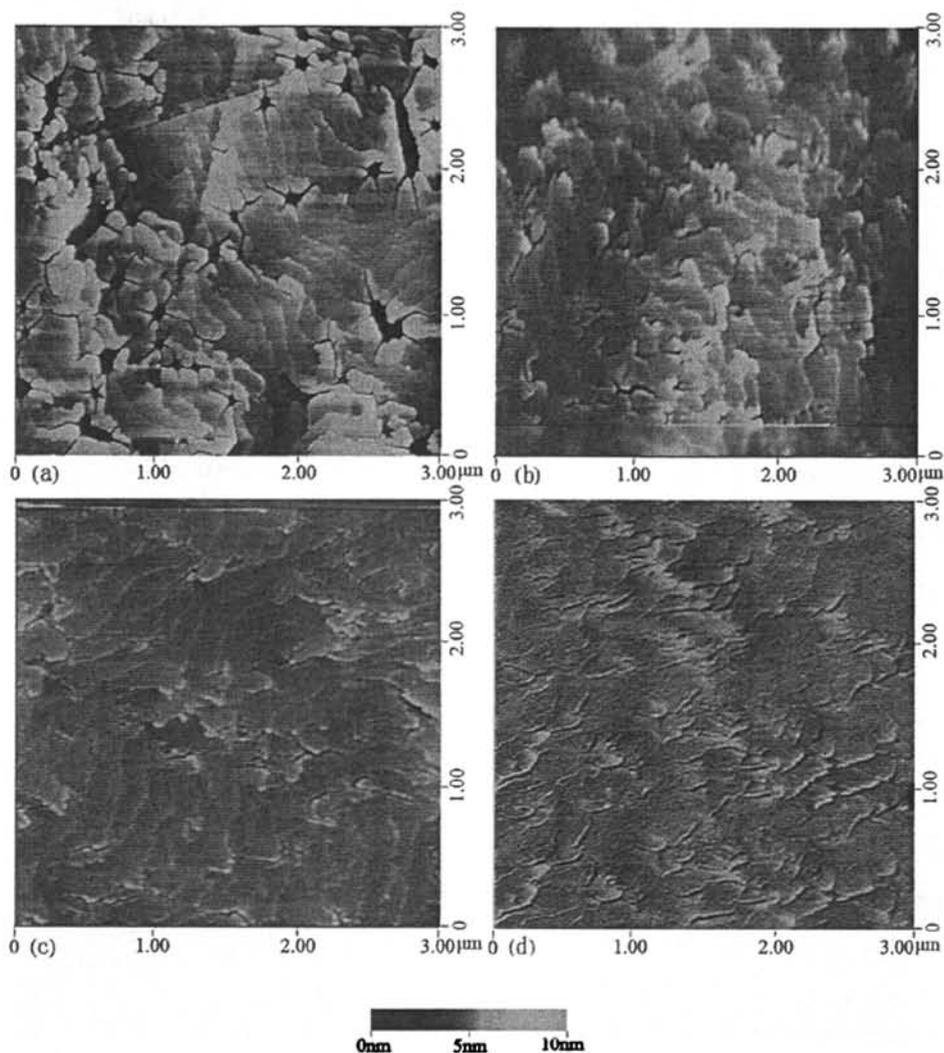


图 4.3 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 表面形貌的 AFM 图 ($3 \times 3 \mu\text{m}$), 对应不同厚度的 AlN 插入层
(a) 0, (b) 15 nm, (c) 20 nm, and (d) 40 nm

4.3.2 低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层微结构的影响

为了获得不同厚度的低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中位错密度的影响, 制备了一系列 TEM 平面样品, 用来估算位错密度。

首先, 我们利用和第三章 3.3.4 节中获取电子衍射的方法, 获得 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层平面样品的电子衍射图, 和 GaN 的类似, 如图 3.10(a)所示。

然后利用公式(3-8)~(3-11)对电子衍射谱进行标定, 选取所需要的 g 矢量, 来拍摄平面样品的明场像。

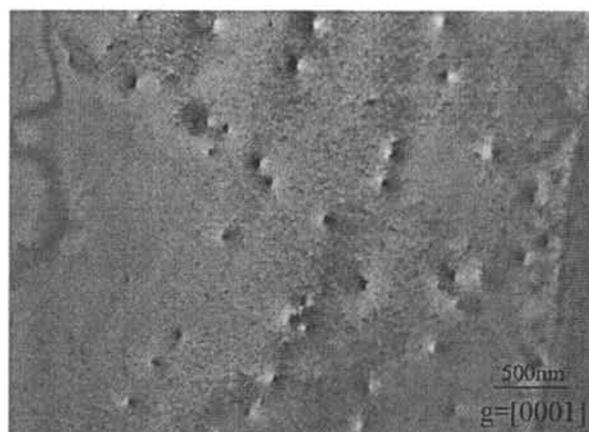


图 4.4 平面样品中螺型位错的 TEM 形貌像

位错密度是指单位体积中包含的位错线长度，密度 $\rho=L/V$ ，许多情况把位错当作直线，而且是平行从晶体一面至另一面，于是 ρ 为垂直于位错线的表面上单位面积中位错线与表面的交点个数， $\rho=(l \times n)/(l \times s)=n/s$ 。也就是单位面积上位错交点的个数。（ s 为面积， n 为 s 面积上的交点个数）

图4.4和图4.5分别为不同 g 矢量下的TEM平面样品的图片。Follstaedt[130]和Datta[131]的小组都通过平面样品的TEM图估算出了样品中的位错密度。螺型位错在明场像中，是成对的黑白点，由于位错产生的地方有应力释放效应，因而每一对分别位于在样品表面的两侧，每一侧表面都有一个交点。刃型位错在图中是很小的短线，因为其位错线贯穿了样品的两个表面。当然混合型位错在图中就会同时具有螺型位错和刃型位错的特点，也就是应该是黑白点之间由一条短线相连接。

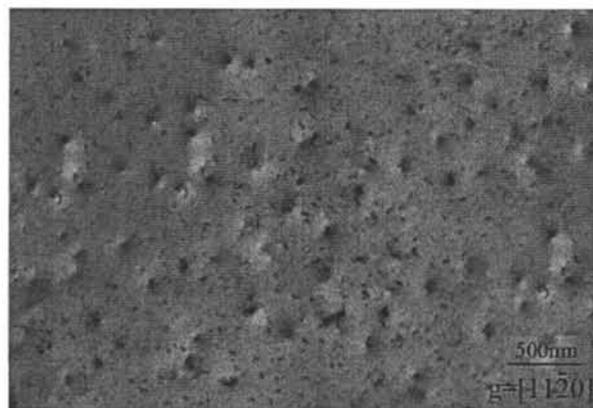


图 4.5 平面样品中刃型位错的 TEM 形貌像

表 4.1 不同 AlN 插入层所对应的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的结构参数, 包括表面 RMS, 位错密度

Sample	t_{AlN} (nm)	Surface RMS roughness (nm)	Screw TDD (10^8 cm^{-2})	Edge TDD (10^9 cm^{-2})
A	0	0.845	1.35	6.98
B	15	0.563	2.84	3.93
C	20	0.283	1.48	0.87
D	40	0.499	2.01	2.82

通过对本系列四种样品的计算, 估算得到了各类样品中的螺型位错和刃型位错的密度, 列在表4.1中。在表4.1中可以发现, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中仍然是刃型位错占据了主导地位, 因此刃型位错才是研究其中微结构性质的主体。随着低温AlN插入层厚度的增加, 螺型位错的密度微微的有些许增加, 我们猜测可能是来自于低温AlN插入层所引入的失配位错引起的具有螺型分量的贯穿片段 (threading segment)。相比之下, 很明显的是, 随着插入层厚度的增加, 刃型位错的密度急剧下降, 当AlN厚度达到20nm时, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错密度最低降到了 $0.87 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 比不插AlN直接在GaN上生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中的位错密度降低了近1个数量级。因而插入低温AlN之后, 刃型位错比螺型位错明显减少, 在AlN厚度为20nm时, 表面形貌和晶体质量都达到了最佳。

接下来对一系列样品进行了TEM剖面样品的观察, 利用和第三章相同的方法, 不同的是这里拍摄的是暗场像。衍射衬度就是穿过样品的电子衍射的强度的变化。晶体好的区域未符合衍射套件在明场观察时呈明衬度, 而位错区中产生衍射而使光偏离入射方向, 受到光栏阻挡接收不到, 位错附近呈现一条暗线。相反, 为了搜集畸变面的衍射束, 以相应的衍射斑做暗场像, 则位错呈现为一条亮线, 而整个晶体变暗, 此外附近符合衍射条件消光的轮廓也变亮。暗场像比明场像所得到的信息更准确、更清晰。

和第三章同样的方法, 获得了5个不同 g 矢量的TEM暗场像, 分别为 $g=[0002]$,

$g = [11-20]$, $g = [01-10]$, $g = [10-11]$, 和 $g = [-2201]$ 。利用不同的 g 矢量下的TEM图, 运用螺型位错在 $g \cdot b = 0$ 时不可见, 刃型位错在 $g \cdot b = 0$ 和 $g \cdot b \times u = 0$ 时不可见的规律, 对 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层中的位错类型进行了标定。

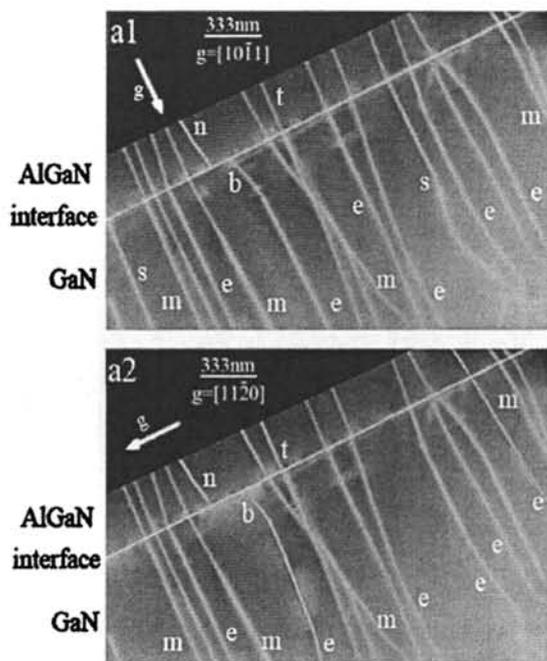


图4.6 无AlN插入层的 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层TEM暗场像(a1) $g = [10-11]$ (a2) $g = [11-20]$

在图4.6-图4.8中仍然是刃型位错, 螺型位错和混合型位错分别用e, s和m标注。同时对于被低温AlN插入层阻挡的位错, AlN插入层和 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层之间新产生的位错, 以及穿过AlN插入层延伸到 $Al_xGa_{1-x}N$ 中的位错分别用b, n和t标注。从所有的样品中可以看出, 其中刃型位错占主导地位, 螺型位错的密度比刃型位错小了1个数量级, 因此主要关注低温AlN插入之后刃型位错的变化。

图4.6是无AlN插入层直接在GaN上生长的 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层的TEM暗场像。图中的位错全是亮线, GaN和 $Al_xGa_{1-x}N$ 的界面也是一条很窄的亮线, 表明二者的界面比较平滑。图4.6 (a1)和(a2) 不同 g 矢量的两幅图中可见, 大量的位错产生于GaN, 沿着生长方向向上延伸, 虽然遇到了GaN和 $Al_xGa_{1-x}N$ 的界面, 但是只有极少数的刃型位错被GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ 界面阻挡住, 其余的位错全部穿过界面, 一直延伸到了 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层中, 同时由于GaN和 $Al_xGa_{1-x}N$ 晶格失配等不利因素, 从GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ 界面产生一些新的位错, 因而不插入低温AlN时, 位错密度很高, 且表面形貌相对很差。

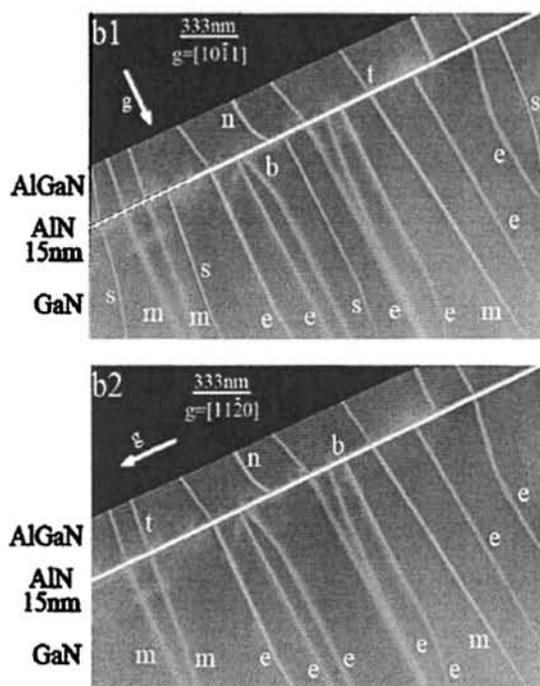


图4.7 AlN插入层($t=15\text{nm}$)的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层TEM暗场像(b1) $g=[10-11]$ (b2) $g=[11-20]$

图4.7是AlN插入层($t=15\text{nm}$)生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的TEM暗场像。图中AlN插入层是一条宽度大约为15nm的亮线，这与我们预先设计的基本相符。在图4.7(b1)和(b2)不同 g 矢量的两幅图中可见，大量从GaN产生的位错，沿着生长方向向上延伸，此时遇到了低温AlN插入层的阻挡，有一部分刃型位错被AlN插入层所阻挡，但是仍然有一大部分刃型位错穿过了AlN插入层，进入到了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中，此外，当然由于AlN与到了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格失配也产生了一部分位错。15nm低温AlN插入层已经较为明显的减少了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中的刃型位错密度，同时改善了表面形貌。

当低温AlN插入层的厚度达到20nm时，如图4.8所示。图中来自于GaN的很多位错，沿着生长方向向上延伸，在遇到了20nm低温AlN插入层时，进入 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错急剧地减少了。虽然也有极少数刃型位错贯穿通过了AlN插入层同时有小部分位错的产生，这与减少的刃型位错数量相比基本可以忽略。在暗场像中很清晰的看见 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中位错的数量的减少是相当明显和可观的。

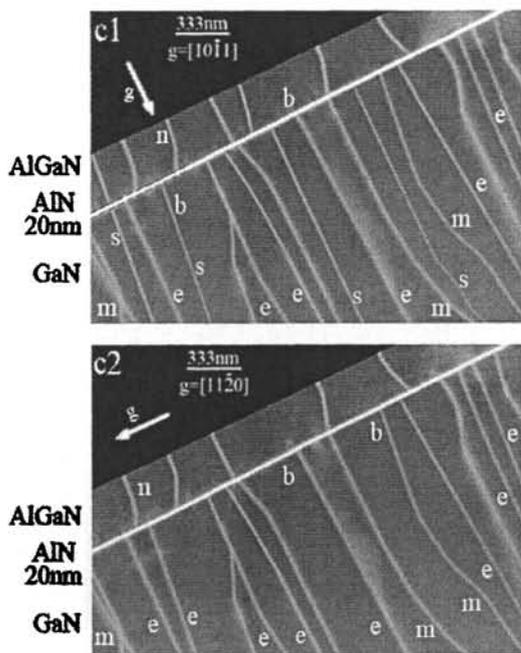


图 4.8 AlN 插入层($t=20\text{nm}$)的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层 TEM 暗场像(c1) $g=[10-11]$ (c2) $g=[11-20]$

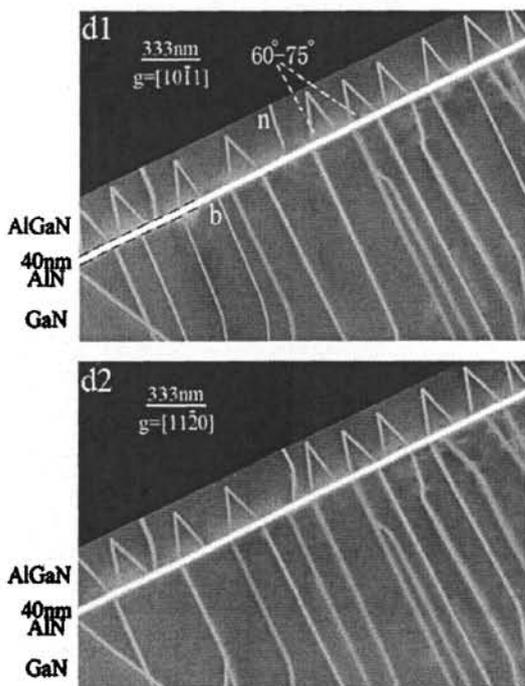


图 4.9 AlN 插入层($t=40\text{nm}$)的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层 TEM 暗场像(d1) $g=[10-11]$ (d2) $g=[11-20]$

图 4.9 是当 AlN 插入层厚度为 40 nm 时生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的 TEM 暗场像。图

中可见，位错沿着生长方向向上延伸，在遇到低温AlN插入层时，没有像20nm那样明显减少，很多刃型位错穿过了AlN插入层，进入 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层中，同时也在AlN/ $Al_xGa_{1-x}N$ 界面产生了大量新的位错，因而当低温AlN插入层厚度超过20nm达到40nm时，位错密度再次变高，这也同时表明了低温AlN插入层厚度最佳点是20nm。但是在插入层厚度达到40nm时，产生了很有趣的一种现象， $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层中的位错开始大量的发生倾斜（角度大约都是 $60^\circ-75^\circ$ ），而这种情况主要发生于刃型位错，大量具有相反伯格矢量的刃型位错（ $b = \pm 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ）发生相互作用，湮灭在 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层中，却未延伸到 $Al_xGa_{1-x}N$ 的表面。而这种现象的形成机制，下一节之中会给出我们初步的讨论结果，但是需要进一步的研究。

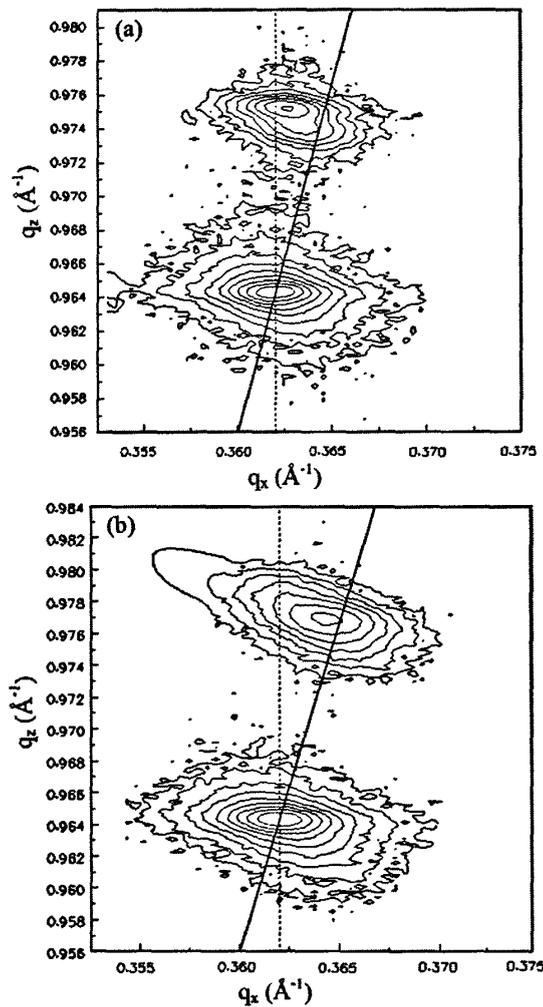


图4.10 样品的 (10-15) HR-XRD reciprocal space maps (a) 20nm AlN (b) 40nm AlN

为了研究低温 AlN 插入层厚度对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的应变状态的影响。做了 (10-15) 面的 HR-XRD reciprocal space maps (RSMs), 如图 4.10 所示。图中的垂线和实线分别代表完全应变线和完全弛豫线。当低温 AlN 插入层厚度增加时, 可见 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的弛豫程度明显增加。计算可知, 当低温 AlN 插入层厚度为 20nm 时, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的弛豫度约为 26%, 而当低温 AlN 插入层厚度增加到 40nm 时, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的弛豫度明显增加到 79%, 可见改变低温 AlN 插入层厚度能有效减小 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 与下面 GaN 的晶格失配引起的大应变。

4.4 低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层微结构性质影响的机制

通过以上 AFM 和 TEM 的观察, 对于低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层表面形貌和微结构性质的影响已经很明显。接下来通过研究分析, 对低温 AlN 插入层造成上述影响的机理进行解释。考虑到以上的实验现象, 我们认为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错数量的变化主要取决于两种机制的相互制约。

一种是低温 AlN 插入层对刃型位错的抑制作用。低温 AlN 层的插入, 为刃型位错的终止提供了一个界面。位错不会随便产生, 也不会随意消亡, 位错的湮灭需要满足以下的条件: 当位错具有相反伯格斯矢量时, 会发生合并, 从而湮灭; 或者是位错遇到了晶体的表面或界面而终止。因而低温 AlN 层的插入, 为 GaN 中向上延伸的刃型位错提供了终止的界面, 所以随着 AlN 厚度的增加, 刃型位错的数量明显减少。

另一种是低温 AlN 插入层对位错的产生作用。引入低温 AlN 插入层, 由于 AlN 与 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 存在晶格失配, 从而会在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中引入新的位错。所以在刚刚开始插入低温 AlN 时, 刃型位错并未十分明显地降低。

此外, 由于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常数小于 GaN, 因而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层直接生长在 GaN 薄膜上受到的是张应力, 而 AlN 的晶格常数小于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, 所以在插入 AlN 之后生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层受到的是压应力, AlN 插入层的引进改变了 GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 界面的应变, 使得最上面的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层受到的应力从张应力变成压应力, 因而对于形成良好的表面形貌也是有益的, 而位错的产生和应力的释放是相辅相成的, 所以, 低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的应力调制也会影响刃型位错的形成。

那么, 综合两种机制, 可见, 当低温 AlN 插入层厚度在 0-20 nm 之间时, 由于 AlN 对刃型位错的抑制作用占据主导地位, 大量刃型位错被阻挡和湮灭, 从而刃位错密度从 $6.98 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 减少到 $8.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 减少了一个数量级。而当 AlN 厚度在 20 nm-40 nm 之间时, 由于低温 AlN 插入层对位错的产生机制占据主导, AlN 引入的新位错数量增加明显, 从而使刃位错密度从 $8.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 微微增加到 $2.82 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。

因此基于以上分析, 低温 AlN 插入层对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错等微结构性质的影响机理主要取决于上述两种机制的相互制约。而在低温 AlN 插入层厚度达到 20 nm 时, 对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中位错的抑制效果最佳。

在图 4.9 中发现当低温 AlN 插入层厚度达到 40nm 时, 大量的刃型位错发生倾斜, 纠结在一起发生相互作用, 最终湮灭在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中 (100-200nm 的区域内)。我们认为由于 AlN 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常数的差异所导致的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的压应变可能是导致位错纠结湮灭现象的主要原因。

晶格失配的调制是通过改变位错的数量或者位错形貌来实现晶面的插入和减少。在异质界面或外延层中, 应变可以通过引入位错得到释放。在图 4.9 的情况中, 应力的释放就是通过引入位错, 而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错的纠结可以减少 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中的过剩晶面 (excess lattice planes)。

从目前所观察到的位错形貌, 可以合理推断如果 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层继续生长, 接下来的薄膜中将不会再有大量的位错, 因此也强烈表明了通过这种插入低温 AlN 的办法, 很有可能获得低位错密度的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层。这种方法类似于 Hiramatsu 等人用两步生长法制备高质量 GaN 外延层 [133]。

4.5 本章小结

本章通过选用不同厚度的低温 AlN 插入层, 对 GaN/sapphire 模板上生长的 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层进行优化, 研究了 MOCVD 生长过程中低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层表面形貌和微结构的影响。AFM 结果表明低温 AlN 插入层可以有效地改善 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层的表面形貌。TEM 结果显示随着 AlN 插入层厚度增加到 20nm, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 层中位错密度降低约 1 个数量级。进一步研究确认, 随 AlN 插入层厚度增加, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 层中位错密度的大幅降低归因于刃型位错的大量减少, 而螺型位错却相对增加。经过分析提出了低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层

中微结构性质影响的机制: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错密度的变化主要取决于两种机制的相互制约, 一方面, 低温 AlN 的插入为刃型位错的终止提供了一个界面, 另一方面, 由于 AlN 与 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 仍然存在晶格失配, 会在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中引入新的位错, 低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层中的应力的调制也会影响刃型位错的形成。在 MOCVD 生长过程中, 当 AlN 插入层厚度达到 40nm 时, 发现 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{AlN}$ 界面附近刃型位错大量倾斜, 大量具有相反伯格斯矢量的刃型位错 ($\mathbf{b} = \pm 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$) 相互作用, 湮灭在 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层内。我们认为 AlN 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常数的差异所导致的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的压应变可能是导致位错纠缠湮灭现象的主要原因, 对于这一机制有待于进一步研究。

第五章 GaN 外延薄膜中不同类型位错腐蚀坑的起源和微结构性质

5.1 引言

湿法刻蚀在 GaN 基半导体技术中的应用涉及很多方面, 例如: 利用腐蚀坑对晶体中缺陷进行评估; 通过产生特有的腐蚀坑, 来对材料的极性 (polarity) 进行鉴定; 作为干法刻蚀的补充, 湿法刻蚀作为器件制作工艺也是重要的环节。

由于湿法刻蚀的低成本和实验过程简单等优点, 目前被广泛地作为晶体材料缺陷评估的重要手段之一[56, 134-147]。通过选用合适的刻蚀剂和刻蚀条件, 由于无缺陷的区域和有缺陷区域的刻蚀速度不同, 很容易将缺陷显露出来。由于不同的晶体结构, 因此会在材料表面产生不同腐蚀坑。

目前, 对于研究 GaN 基材料中位错的腐蚀坑和位错之间的关联主要是直接观察和定量分析两种方法。透射电子显微镜和原子力显微镜在直接观察位错腐蚀坑方面具有优势, 而利用透射电镜和 X 射线衍射结合就可以对腐蚀坑进行定量分析。对与 GaN 外延薄膜来说, 其中的缺陷密度, 类型和分布都和 GaN 生长的条件相关联, 这也是对 GaN 中腐蚀坑起源至今没有定论的原因之一。

国际上已经有人利用 TEM 剖面样品观察到了螺型位错和混合型位错在不同的腐蚀坑下面终止[56, 135], 而同时一些人通过平面样品的 TEM 观察, 认为只有 nanopipes 才能产生这些不同的腐蚀坑[136-138]。与此同时, Visconti 所领导的小组[139-141] 和 Xu 的小组[142]都发现通过 TEM 所获得位错密度和腐蚀坑的密度基本是十分接近的, 但是 Kozawa[143]却发现腐蚀坑的密度是小于位错密度的。日本 T. Hino 等人[56] 用 HCl 气体蚀刻 GaN 薄膜表面, 以研究贯穿位错对材料光致发光谱的影响。他们发现在刃型位错的数目变化不明显的情况下, 随着螺位错及包含有螺位错成分的混合位错数量的下降, 光致发光带边峰发光强度呈上升趋势。由此, 他们认为螺型位错在光致发光效应中的作用相当于非辐射中心, 而刃型位错起到的是辐射中心的作用。

虽然对于 GaN 外延层腐蚀坑的研究结果已经较多, 但是到目前为止, 对于 GaN 薄膜的腐蚀坑的微结构性质和腐蚀坑的起源及机理尚不明确。此外由于 TEM 剖面样品制样的困难, 至今无人直接观察和获取到刃型位错和相应的腐蚀坑的 TEM 照

片[56]。本章通过对经熔融 KOH 蚀刻的 GaN 薄膜进行研究, 阐明了三种不同的腐蚀坑分别起源于 GaN 中三种不同类型的位错, 揭示了 GaN 腐蚀坑的起源和机理, 同时也解释了 Ga 极性面的化学稳定性对腐蚀坑形成的重要性。

5.2 GaN 外延薄膜的腐蚀实验

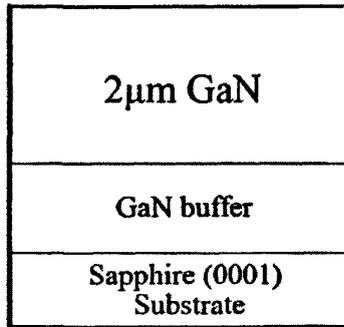


图 5.1 GaN 外延膜结构示意图

利用 MOCVD 在蓝宝石 (0001) 衬底上生长出 $2\mu\text{m}$ 的 GaN 薄膜。MOCVD 的 Ga 和 N 源分别为三甲基镓 (TMGa) 和高纯氨, 载气使用高纯氢气。氢气氛下, 1010°C 高温烘烤衬底, 降温到 560°C 并以 TMGa 和氨气为源生长低温 GaN 成核层, 接着升温到主要生长温度 1040°C 并恒温一段时间, 通入 TMGa 生长 GaN 外延层。样品结构如图 5.1 所示。

图 5.2 显示了腐蚀前 GaN 样品的原子力显微镜形貌图 (AFM)。由图可见清晰的原子台阶。另外, $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 范围内表面 RMS 只有 0.15nm , 表明样品表面很平整。

腐蚀剂用的是熔融的 KOH, GaN 样品分别在 220°C 和 240°C 的熔融 KOH 中腐蚀 2 分钟, 4 分钟, 6 分钟和 8 分钟。AFM 是 Digital Instruments Nanoscope III 型, SEM 是 Quanta 200FEG, 主要用来表征腐蚀后 GaN 样品的表面形貌和腐蚀坑的形貌。TEM 主要是研究不同腐蚀坑对应的位错类型, 在 JEOL-200CX 电镜工作电压为 160kV 时拍摄所有的图片。通过对此系列的样品利用 AFM, SEM 和 TEM 进行分析研究, 发现在 220°C 时腐蚀 4 分钟的样品表面腐蚀情况较好, 属于比较适中的腐蚀, 腐蚀坑很清楚, 有典型的代表意义, 因而以下的试验都采用了 220°C 时腐蚀 4 分钟的 GaN 薄膜样品。

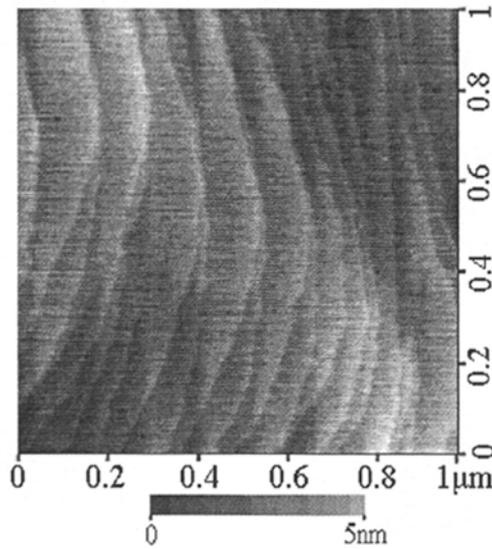


图 5.2 腐蚀前 GaN 样品表面 AFM 图

5.3 GaN 中不同类型位错腐蚀坑的形貌和起源

5.3.1 GaN 中不同类型位错腐蚀坑的形貌

图 5.3(a)是在 220°C 时腐蚀 4 分钟的 GaN 薄膜样品表面 SEM。在图中可清楚地看到三种不同的六角形的腐蚀坑，分别用 α 、 β 、 γ 标记。图 5.3(b1)-(d1)是对三种不同类型的腐蚀坑的形貌的放大。根据 SEM 的二次电子像，形貌衬度的原理，最亮的区域代表十分陡峭的倾斜，而灰的区域代表平整或者变化较为缓慢，而黑色的区域代表有孔洞或者很锋利的凹槽，从而二次电子像无法收集到。因此，通过三种不同的腐蚀坑的放大图，对其形貌和结构进行了假设，假设的腐蚀坑二维和三维示意图分别如图 5.3(b2)-(d2)所示。对于 α 型的腐蚀坑的形貌，我们认为是倒置的被削去顶端的六角锥形坑； β 型的腐蚀坑，是倒置的六角锥形； γ 型的腐蚀坑，由于只从 SEM 看尚不清楚，只做初步判断，认为它可能是 α 型和 β 型的组合形态。下面将会对三种腐蚀坑的形貌进行严格确认。

图 5.4(a)是 KOH 腐蚀的 GaN 的表面 AFM 图 ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$)。图中仍然可以看到上面提及的三种腐蚀坑，沿着腐蚀坑的对称轴方向，进行了剖面划线，对三种类型的腐蚀坑的形貌，进一步进行确认。图 5.4(b)-(d)分别表示了 α 、 β 、 γ 三种类型的腐蚀坑的剖面图。图 5.4(b)中， α 型的腐蚀坑剖面形状就像是一个梯形，这

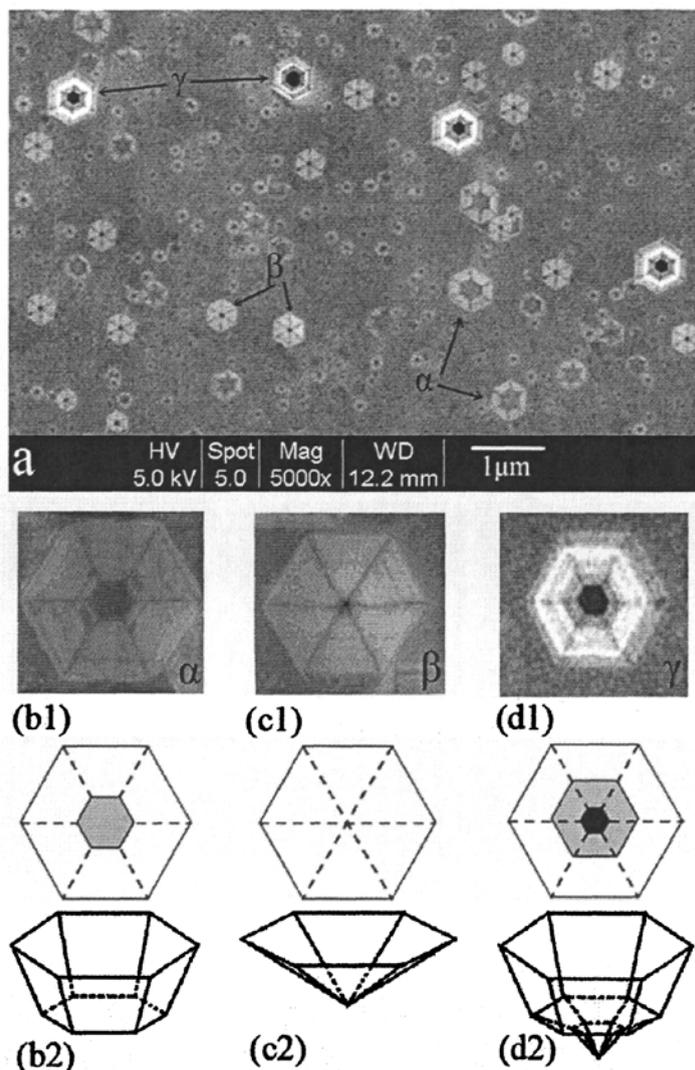


图 5.3 (a) 熔融 KOH 腐蚀的 GaN 表面 SEM 像; 分别观察到 (b1) α type, (c1) β type, (d1) γ type 三
 种类型腐蚀坑; (b2) α type, (c2) β type, (d2) γ type 腐蚀坑的二维和三维示意图

与图 5.3(b2)所假设的是一致的; 图 5.4(c)中, β 型的腐蚀坑剖面是一个三角形, 这也与三维的示意图相符; 图 5.4(d)中, γ 型的腐蚀坑剖面是一个梯形底部接了一个三角形, 这样看来, γ 型的腐蚀坑确实可能是 α 型和 β 型的组合形态。

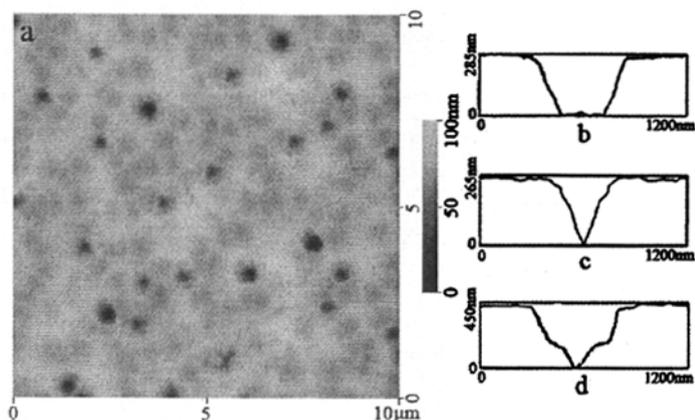


图 5.4 (a)被腐蚀的 GaN 表面 AFM 图 ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$); 利用 AFM 获得的(b) α type, (c) β type, (d) γ type 腐蚀坑的剖面形貌图

5.3.2 GaN 中不同类型位错腐蚀坑的起源

现在, 可以初步判定三种类型的腐蚀坑形貌示意图基本是正确的, 接下来需要确认的, 就是以上的腐蚀坑是不是由于腐蚀时间的不同所导致了不同的形貌, 会不会是 α 型或者 β 型腐蚀坑接着腐蚀下去就会形成 γ 型的腐蚀坑, 还是三种腐蚀坑的起源决定了本身的形貌。

为了确认三种不同的腐蚀坑其不同形貌和起源以及是否与相关的位错有关联, 利用第三章和第四章中提及的方法, 我们对 GaN 薄膜样品分别做了不同 g 矢量下的 TEM 暗场像观察 ($g=[0002]$, $[11-20]$, $[01-10]$, $[10-11]$, $[-2201]$, 这里只列出一部分)。首先找到不同类型的腐蚀坑, 然后确认是不是不同的腐蚀坑下面有不同类型的位错。

图 5.5 所示, 是在 $g=[0002]$ 和 $g=[11-20]$ 条件下的 α 型腐蚀坑的 TEM 暗场像。首先看到的是 α 型腐蚀坑的形貌, 在不同 g 矢量下腐蚀坑的形状都是一个梯形, 与之前 SEM 和 AFM 的结果是一致的, 这样就证实了 α 型腐蚀坑确实是一个倒置的被削去顶端的六角锥形。同时发现, α 型腐蚀坑下面的位错在 $g=[0002]$ 时可见, 在 $g=[11-20]$ 时不可见, 也就证明了是螺型位错终止于 α 型腐蚀坑下面, 当然 α 型腐蚀坑的起源也就与螺型位错联系起来。

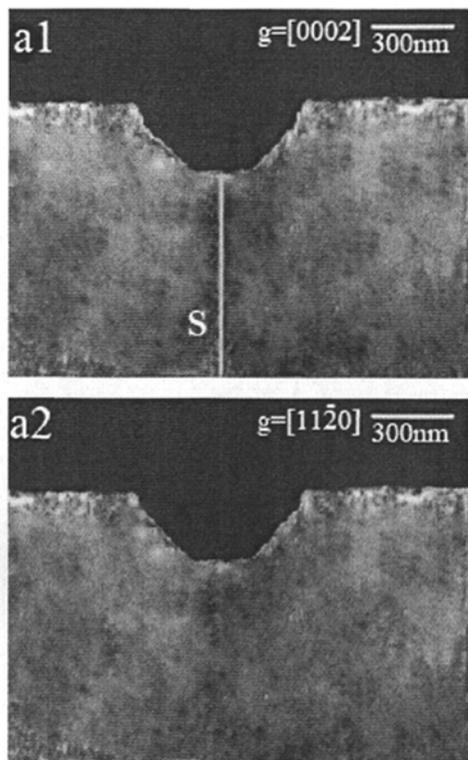


图 5.5 不同 g 矢量下 α 型腐蚀坑的 TEM 暗场像 (a1) $g=[0002]$ (a2) $g=[11-20]$

图 5.6 所示, 是在 $g=[11-20]$ 和 $g=[0002]$ 条件下的 β 型腐蚀坑的 TEM 暗场像。很明显能看到 β 型腐蚀坑的形貌, 在不同 g 矢量下腐蚀坑的形状都是三角形, 与之前观察的结果也是一致的, 同样就证实了 β 型腐蚀坑确实是一个倒置的六角锥形。同时也发现, β 型腐蚀坑下面的位错在 $g=[0002]$ 时不可见, 但是在 $g=[11-20]$ 时可见, 那就证明是刃型位错终止于 β 型腐蚀坑下面, 当然 β 型腐蚀坑的起源也就与刃型位错关联起来。

图 5.7 所示, 是在 $g=[11-20]$ 和 $g=[0002]$ 条件下的 γ 型腐蚀坑的 TEM 暗场像。与之前的一样, 能明显看到 γ 型腐蚀坑的形貌, 在不同 g 矢量下腐蚀坑的形状都是梯形加小三角形, 与之前假设和观察的结果也是一致的, 同样就证实了 γ 型腐蚀坑确实是 α 型和 β 型腐蚀坑的形状的结合。而 γ 型腐蚀坑下面的位错在 $g=[0002]$ 和 $g=[11-20]$ 时均可见, 证明终止于 γ 型腐蚀坑下面的位错是混合型位错, γ 型腐蚀坑的起源是由于混合型位错终止于此。

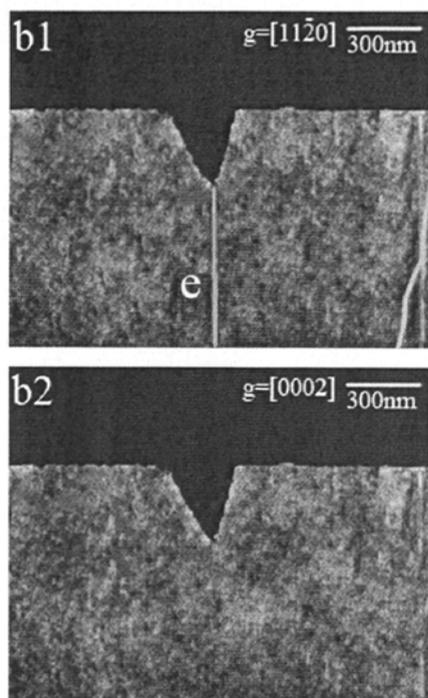


图 5.6 不同 g 矢量下 β 型腐蚀坑的 TEM 暗场像 (b1) $g=[11-20]$ (b2) $g=[0002]$

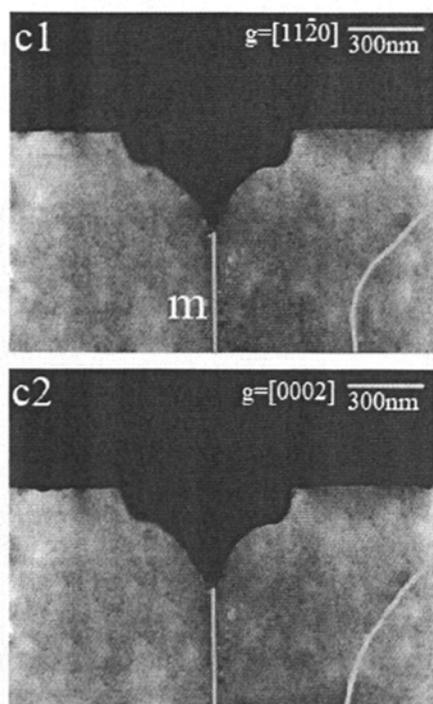


图 5.7 不同 g 矢量下 γ 型腐蚀坑的 TEM 暗场像 (c1) $g=[11-20]$ (c2) $g=[0002]$

表5.1 α , β 和 γ 型腐蚀坑的密度和 GaN 薄膜中的位错密度

	Etch-pits density			Plan-view TEM
	α type (cm^{-2})	β type (cm^{-2})	γ type (cm^{-2})	dislocation density (cm^{-2})
A	0.98×10^8	2.14×10^9	1.09×10^8	2.19×10^9
B	1.12×10^8	2.98×10^9	1.33×10^8	3.11×10^9
C	1.53×10^8	3.65×10^9	1.85×10^8	3.62×10^9
D	1.49×10^8	3.12×10^9	1.56×10^8	3.08×10^9

接下来, 为了研究腐蚀坑的密度和位错的密度的关系, 利用第四章 4.3.2 节提到的 TEM 平面样品的的方法我们对 GaN 薄膜中的位错密度进行了估算, 同时利用 SEM 和 AFM 对腐蚀坑的密度进行了估算, 所得到的密度列于表 5.1 中。可见表中, 位错密度与三种类型腐蚀坑的密度总和基本是一致的, 也从另一个侧面反映了三种腐蚀坑与不同类型位错一一对应的关系。

5.4 GaN 中不同类型位错腐蚀坑的形成机理

通过对以上实验结果的分析研究, 将 GaN 中不同类型的腐蚀坑的形貌和起源与不同类型的位错联系起来, 下面将基于以上的分析结果以及腐蚀的原理, 对 GaN 中不同类型的位错腐蚀坑的形成机理进行解释。

对于螺型位错, 其终止于 α 型腐蚀坑底部, 而螺型位错在终止于 GaN 薄膜表面时, 会形成一系列的台阶, 这些是天然的台阶结构。在腐蚀刚开始的阶段, 腐蚀会沿着台阶进行, 使台阶扩大, 进一步形成一系列螺旋的台阶, 如图 5.8(a)所示。通过进一步腐蚀, 这些螺旋形的台阶容易受到 OH^- 离子的攻击。之后, 会形成一个小平面, 如图 5.8(b)所示。而这个小平面一定是 Ga 面, 即时是 N 面, 也会被进一步腐蚀直到 Ga 面为止, 因为和 OH^- 反应 Ga 面才具有化学稳定性[148-152]。一旦小的光滑平面形成之后, 垂直的腐蚀速度(V_n)就开始变得比横向的腐蚀速度小很多, 直到最终小平面变成一个较大的平面, 这就出现了图 5.3-图 5.7 所示的位错腐蚀坑的形貌了。因此, 螺型位错被腐蚀之后在 GaN 表面形成了一个倒置的被削

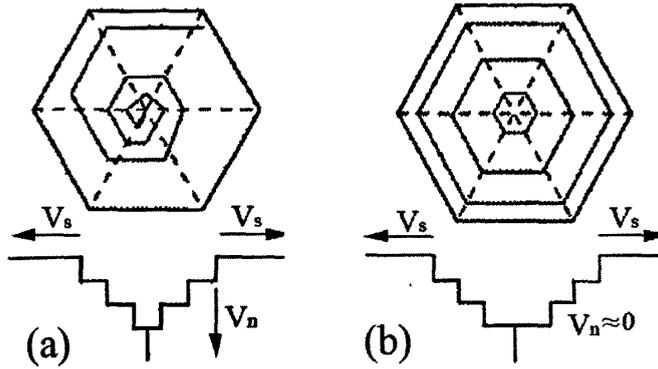


图 5.8 (a)腐蚀螺型位错开始的时候形成的螺旋形台阶, (b)形成 Ga 面之后阻止进一步腐蚀

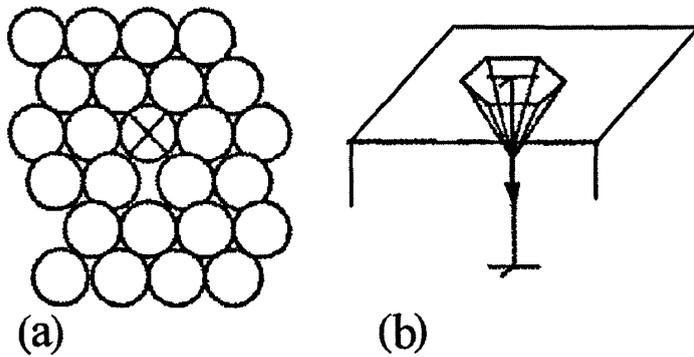


图 5.9 (a) 刃型位错的示意图, (b) 腐蚀较为容易沿着垂直的位错线发生

去顶端的六角锥形的位错腐蚀坑。

对于刃型位错来说, 其与 β 型腐蚀坑相关联。图 5.9(a)是一个 $b \langle 11-20 \rangle / 3$ 的刃型位错的示意图, “x”代表此刃型位错垂直于 GaN 表面的位错线。对于刃型位错来说, 沿着这条线的每一个原子都有一个悬挂键, 而这些悬挂键很容易受到外界的攻击, 正是由于每个原子都有这样的悬挂键, 因而很难形成一个像螺型位错那样可以阻止腐蚀继续的稳定 Ga 面。因此, 如图 5.9(b)所示, 刃型位错被腐蚀的时候会沿着位错线腐蚀, 在 GaN 表面成一个倒置的六角锥形的位错腐蚀坑, 与之前实验所得到的图 5.3-图 5.7 中形貌一样。

此外, γ 型腐蚀坑与混合型位错相关联, 由于混合型位错同时具有螺型分量和刃型分量, 因为毋庸置疑, 对于混合型位错的腐蚀过程就是对螺型位错和刃型位错的结合, 所以 γ 型腐蚀坑的形状会同时具备 α 型和 β 型腐蚀坑的特点, 上半部分是倒置的被削去顶端的六角锥形, 下半部分是倒置的六角锥形。

基于以上的分析,我们建立了对于螺型位错和刃型位错不同机制的腐蚀模型。螺型位错的腐蚀主要取决于螺型位错形成的台阶,刃型位错的腐蚀取决于沿着位错线的悬挂键,而这中间,Ga极性面的化学稳定性在位错腐蚀坑的形成及形貌上起了关键作用。

5.5 本章小结

本章利用熔融 KOH 对 MOCVD 生长的 GaN 外延薄膜进行了腐蚀,然后利用原子力显微镜,扫描电镜和透射电镜研究位错坑的微结构和形成机理。通过 SEM 和 AFM 实验研究确认存在三种不同类型(α , β 和 γ)的位错腐蚀坑。通过 TEM 观察证实了 α , β 和 γ 型位错腐蚀坑分别起源于螺型位错,刃型位错和混合型位错。对于螺型位错,腐蚀较容易沿着由螺型位错终止的台阶进行下去,从而会形成一个 Ga 极性的平面阻止垂直方向的进一步腐蚀,因此 α 型位错腐蚀坑是倒置的被削去顶端的六角锥形。对于刃型位错,由于沿着位错线的每个原子都有一个活跃的悬挂键,所以较容易沿着位错线进行腐蚀,因而 β 型的位错腐蚀坑是倒置的六角锥形。由于混合型位错同时具有螺型分量和刃型分量,混合型位错的腐蚀过程就是螺型位错和刃型位错腐蚀过程的结合,所以 γ 型腐蚀坑上半部是倒置的被削去顶端的六角锥形,下半部是倒置的六角锥形。此外,在腐蚀过程中,Ga 极性面的化学稳定性对不同类型的位错腐蚀坑的形成和形貌有重要影响。

全文总结

GaN 基宽禁带半导体材料是目前发展高温、高频、大功率电子器件的最重要也是最基本的结构, 深受国际上的关注。GaN 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料与器件的研究已成为当前半导体科学技术的前沿领域和热点。本文结合 GaN 基材料的 MOCVD 生长, 系统地研究了高阻 GaN 外延薄膜中位错等微结构缺陷的性质以及高阻的形成机制, 研究了低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延薄膜的表面形貌和微结构性质的影响及其机理, 同时研究了 GaN 外延薄膜中不同类型的位错腐蚀坑的形貌和微结构性质及位错坑的起源和形成机理。研究内容和结果简要介绍如下:

第一章主要介绍了 GaN 基材料的基本性质和应用前景, 重点介绍了 GaN 及 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结构材料的研究进展以及目前的研究重点。

第二章主要介绍了透射电子显微术发展历史, 透射电子显微镜的原理, GaN 基材料的 MOCVD 生长和材料性质表征以及透射电镜样品的制备方法。

第三章主要介绍了自补偿高阻 GaN 外延层的微结构性质。通过改变 MOCVD 生长过程中成核层退火阶段的反应室压力, 成功地生长出了自补偿的高阻 GaN 外延薄膜, 最高方块电阻超过 $10^{11}\Omega/\text{sq}$ 。利用 XRD, AFM 和 TEM 对不同阻值的 GaN 薄膜的表面形貌、位错密度和形貌进行了研究。确认了 GaN 薄膜中不同的位错形貌起因于生长过程中不同的 GaN 成核层退火压力。对于高阻 GaN 外延生长, 由于 GaN 成核层退火压力低, 成核岛的尺寸较小, 密度较高, 因此成核岛间距很小, 只能沿着垂直方向生长, 导致位错最终都是平行于 c 方向延伸至 GaN 表面。反之, 对于低阻 GaN 外延生长, 由于成核层退火压力较高, 成核岛的尺寸较大, 密度较低, 因此成核岛之间间距较大, 有足够的空间横向生长, 导致位错绝大部分发生弯曲和相互作用。对于 GaN 高阻的形成原因, 除了一致认为的 n 型背景载流子的补偿作用, 刃型位错对蓝宝石衬底中氧杂质向 GaN 中扩散的限制也起了一定作用。

第四章主要介绍了利用低温 AlN 插入层生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层微结构性质。研究了 MOCVD 生长过程中低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层表面形貌和微结构的影响。AFM 结果表明低温 AlN 插入层可以有效改善 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层的表面形貌。TEM 结果显示随着 AlN 插入层厚度增加到 20nm, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 层中位错密度降低约 1 个数量级。进一步研究确认, 随 AlN 插入层厚度增加, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 层中位错密度的大幅降低归因于刃型位错的大量减少, 而螺型位错却相对增加。经过

分析提出了低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中微结构性质影响的机制: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中刃型位错密度的变化主要取决于两种机制的相互制约,一方面,低温 AlN 的插入为刃型位错的终止提供了一个界面,另一方面,由于 AlN 与 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 仍然存在晶格失配,会在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中引入新的位错,低温 AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层中的应力的调制也会影响刃型位错的形成。在 MOCVD 生长过程中,当 AlN 插入层厚度达到 40nm 时,发现 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{AlN}$ 界面附近刃型位错大量倾斜,大量具有相反伯格矢量的刃型位错($\mathbf{b} = \pm 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$)相互作用,湮灭在 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 外延层内。我们认为 AlN 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常数的差异所导致的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的压应变可能是导致位错纠缠湮灭现象的主要原因,对于这一机制有待于进一步研究。

第五章主要介绍了 GaN 外延薄膜中不同类型位错腐蚀坑的起源和微结构性质。利用熔融 KOH 对 MOCVD 生长的 GaN 外延薄膜进行了腐蚀,然后利用 AFM, SEM 和 TEM 研究位错坑的微结构和形成机理。通过 SEM 和 AFM 实验研究确认存在三种不同类型 (α , β 和 γ) 的位错腐蚀坑。通过 TEM 观察证实了 α , β 和 γ 型位错腐蚀坑分别起源于螺型位错,刃型位错和混合型位错。对于螺型位错,腐蚀较容易沿着由螺型位错终止的台阶进行下去,从而会形成一个 Ga 极性的平面阻止垂直方向的进一步腐蚀,因此 α 型位错腐蚀坑是倒置的被削去顶端的六角锥形。对于刃型位错,由于沿着位错线的每个原子都有一个活跃的悬挂键,所以较容易沿着位错线进行腐蚀,因而 β 型的位错腐蚀坑是倒置的六角锥形。由于混合型位错同时具有螺型分量和刃型分量,混合型位错的腐蚀过程就是螺型位错和刃型位错腐蚀过程的结合,所以 γ 型腐蚀坑上半部是倒置的被削去顶端的六角锥形,下半部是倒置的六角锥形。此外,在腐蚀过程中, Ga 极性面的化学稳定性对不同类型的位错腐蚀坑的形成和形貌有重要影响。

参考文献

- [1] O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2653 (1998).
- [2] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto. *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
- [3] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, P. S.Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavkin, and H. Amano, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1174071 (2004).
- [4] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, and F. Ren, *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- [5] S.C. Jain, M. Willander, and R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- [6] J. Wu, W.W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaffer, Y. Saito, Y. Nanishi. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
- [7] B. Arnaudov, T. Paskova, P.P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, W.J. Schaff, H. Amano, and I. Akasaki. *Phys. Rev. B* **69**, 1152161 (2004).
- [8] R. Juza, and H. Hahn, *Anorg. Allgem. Chem.* **244**, 133 (1940).
- [9] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, J.B. Xia, *J. Appl. Phys.* **79**, 188 (1996).
- [10] R. Juza, H. Hahn, *Anorg. Allgem. Chem.*, **234**, 282 (1938).
- [11] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur 编, 杨树人 殷景志 译, 先进半导体材料性能与数据手册, 北京: 化学工业出版社(2003).
- [12] H.P. Maruska and J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [13] J.I. Pankove, J.E. Berkeyheiser, H.P. Maruska and J. Wittke, *Solid State Commun.* **8**, 1051 (1970).
- [14] T. Matsumoto and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 1804 (1974).
- [15] A.S. Zubrilov, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 533 (1995).
- [16] J.I. Pankove, H.P. Maruska, J.E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 197 (1970).
- [17] Barin, Ihsan, *Thermochemical properties of inorganic substrates*, Berlin, New York, Springer-Verlag, (1973).
- [18] E.K. Sichel and J.I. Pankove, *J. Phys. Chem. Solid.* **38**, 330 (1977).
- [19] V.A. Savastenko, A.U. Sheleg, *Phys. Status Solod A* **48**, K135 (1978).
- [20] V.A. Savastenko, A.U. Sheleg, *Phys. Rev. B* **58**, 15973 (1998).
- [21] Toru Sasaki and Sakae Zembutsu, *J. Appl. Phys.* **61**, 2533 (1987).
- [22] S. Miyoshi, *J. Cryst. Growth.* **124**, 439 (1992).
- [23] S. Strite, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, J. Sariel, H. Chen and N. Teraguchi, *J. Cryst. Growth* **127**, 204(1993).
- [24] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (2004).

- [25] J.D. Albrecht, R.P. Wang, and P.P. Ruden, *J. Appl. Phys.* **83**, 4777 (1998).
- [26] S. Arulkumaran, T. Egawa, H. Ishikawa, and T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2186 (2002).
- [27] S.J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang, and K.P. Lee, *Mater. Sci. Eng. R* **30**, 55 (2000).
- [28] Z.Z. Bandic, P.M. Bridger, E.C. Piquette, T.C. McGill, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, and J.M. Redwing, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1266 (1999).
- [29] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, and K. Chu, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999).
- [30] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, and K. Chu, *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000).
- [31] M. Asif Khan, J.N. Kuznia, A.R. Bhattarai, and D.T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1786 (1993).
- [32] M. Asif Khan, A. Bhattarai, J.N. Kuznia, and D.T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1214 (1993).
- [33] S.J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang, G. Dang, X.A. Cao, K.P. Lee, and H. Cho, *Mat. Sci. Eng. B* **82**, 227 (2001).
- [34] Shuji Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [35] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. hiramatsu, N. Sawak, K. Ikeda, and Y. Ishi, *J. Lumin.* **40&41**, 121 (1988).
- [36] James A. Van Vechten, J. David Zook, Robert D. Horning, and Barbar Goldenberg, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3662 (1992).
- [37] Shuji Nakamura, Naruhito Iwasa, Masayuki Senoh, and Takashi Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992).
- [38] I.P. Smorchkova, C.R. Elsass, J.P. Ibbetson, R. Vetury, B. Heying, P. Fini, E. Haus, S.P. DenBaars, J.S. Speck, and U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **86**, 4520 (1999).
- [39] N. Meada, K. Tsubaki, T. Saitoh, N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1634 (2001).
- [40] J. Baur, K. maier, M. Kunzer, U. Kaufmann, and J. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2211 (1994).
- [41] G. Martin, A. Botchkaev, A. Rockett, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2541 (1996).
- [42] N. Maeda, T. Nishida, N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1856 (1998).
- [43] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **56**, R10024 (1997).
- [44] Nakajima, S Compound semiconductor IC's Indium Phosphide and related Materials, 2005. International Conference on 8-12 May 2005, p603.

- [45] M.N. Yoder. IEEE Trans.on Electron Dev. **43**, 1633 (1996).
- [46] N. Kuwano, Y. Nagatomo, K. Oki, K. Hiramatsu, K. Hirose, and I. Akasaki, Proceedings of 6th Topical Meeting on Crystal Growth Mechanism. Jan. Awara, Japan, 327, (1992).
- [47] S.D. Lester, F.A. Ponce, M.G. Craford, and D.A. Steigerwald, Appl. Phys. Lett. **66**, 1249 (1996).
- [48] K.N. Tu, J.W. Mayer, L.C. Feldman, Electronic thin film science: for electrical engineers & material scientists, Science Press, p190, (1997) (in Chinese).
- [49] C. Kisielowski, J. Kruger, S. Ruvimov, et al, Phys. Rev. B **54**, 17745 (1996).
- [50] Q. Li , Theory of crystal defects, Teaching materials of physics department in Nan-jing University, Physics Department in Nan-jing University, p193, 127, 128, 174, (1991) (in Chinese).
- [51] G.Y. Zhang, H.D. Liu, S.M. Wang, J. Basic Science and Engineering **3**, 4 (1995).
- [52] James H.Edgar, Properties of group III Nitrides, Short Run Press (England), P268, (1994).
- [53] J.E. Northrup, Appl. Phys. Lett. **72**, 2316 (1998).
- [54] J. Elsner, R. Jones, P.K. Sitch, V.D. Porezag, M. Elstner, Th. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Oberg, and P. R. Briddon, Phys. Rev. Lett. **79**, 3672 (1997).
- [55] W. Shan,T.J. Schmidt, X.H. Yang, S.J. Hwang, J.J. Song, and B.Goldenberg, Appl.Phys.Lett. **66**, 985 (1995).
- [56] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda ,Appl. Phys. Lett. **76**, 3421 (2000)
- [57] N.G. Weimann and Lester F. Eastman, J. Appl. Phys. **83**, 3656 (1998).
- [58] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B, **10**,1237 (1992).
- [59] S.J. Pearton and C.B .Vartuli, Appl. Phys. Lett. **67**, 1435 (1995).
- [60] S. Heikman, S. Keller, S.P. Denbarrs, U.K. Mishra, Appl. Phys. Lett. **81**, 439 (2002).
- [61] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, S.J. Pearton, J. Vac. Sci.Technol. B, **22**, 120 (2004).
- [62] A.E. Wickenden, D.D. Koleske, R.L. Henry, M.E. Twigg, M. Fatemi, J. Cryst. Growth **260**, 54 (2005).
- [63] Z. Bougrioua, I. Moerman, L. Nistor, B.Van Daele, E. Monroy, T. Palacios, F.Calle, M. Leroux, Phys. Stat. Sol.(a) **195**, 93 (2003).
- [64] Z. Bougrioua, I. Moerman, N. Sharma, R. H. Wallis, J. cheyns, K. Jacobs,

- C.Humphreys, *J. Crystal. Growth* **230**, 573 (2001).
- [65] D.C. Look, D.C. Reynolds, R.L. Jones, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador, H. Morkoc, *Mater. Sci. Eng. B* **44**, 423 (1997).
- [66] D. Garbor, *Nature* **161**, 777 (1948).
- [67] 进藤大辅(日)/刘安生译, 材料评价的高分辨电子显微方法, 冶金工业出版社, (1998).
- [68] P.A. Midgley, *Micron* **32**, 167 (2001).
- [69] G.H. Olsen and M. Ettenberg, "Growth Effects in the Heteroepitaxy of III-V Compounds", *Crystal Growth Theory and Technigues*, vol.2, chapter 1, edited by C.H.L.Goodman
- [70] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [71] I. Akaasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1* **36**, 5393 (1997).
- [72] Y.F. Wu, J.P. Ibbetson, P. Parikh, B.P. Keller, U.K. Mishra, and D. Kapolnek, *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 586 (2001).
- [73] H. Marchand, X.H. Wu, and U.K. Misra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 747 (1998).
- [74] Z.C. Huang, J.C. Chen, and D.K. Wickenden, *J. Cryst. Growth* **170**, 362 (1997).
- [75] P.B. Klein, S.C. Binari, J.A. Freitas Jr., and A.E. Wickenden, *J. Appl. Phys.* **88**, 2843 (2000).
- [76] S. Heikman, S. Keller, and U.K. Mishra, *Appl.Phys. Lett.* **81**, 439 (2002).
- [77] S.M. Hubbard, G. Zhao, D. Pavlidis, and W. Sutton, E. Cho, *J. Cryst. Growth* **284**, 297 (2005).
- [78] J. Elsner, R. Jones, M.I. Heggie, P.K. Stich, M. Haugk, Th. Fraveriheim, S. Oberg and P.R. Briddon, *Phys.Rev.B* **58**, 12571 (1998).
- [79] S.M. Lee, M.A. Belkhir, X.Y. Zhu, and Y.H. Lee, *Phys.Rev.B* **61**, 16033 (2000).
- [80] M.A. di Forte-Poisson, F. Huet, ARomann and B. Pecz, *J.Cryst.Growth* **254**, 348 (1998).
- [81] W.M. chen, I.A. Buyanova and M. Wagner, *Phys. Rrev. B* **58**, 13351 (1998).
- [82] D.C. Look and R.J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3377 (1997).
- [83] M.G. Cheong, K.S. Kim, C.S. Oh, N.W. Namgung, G.M. Yang, C.H. Hong, K.Y. Lim and A. Yoshikawa, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2557 (2000)
- [84] Z. Bougriouaa, I. Moermana, N. Sharma, R.H. Wallis, J. Cheyns, K. Jacobs, E.J. Thrush, and C. Humphreys, *J. Crystal Growth* **230**, 573 (2001).
- [85] Z. Bougrioua, I. Moerman, L. Nistor, B. Van Daele, E. Monroy, T. Palacios, F. Calle, and M. Leroux, *Phys. Stat. Sol. (A)* **195**, 93 (2003).

- [86] C.Fang, X.Wang, J.Wang, and C.Li *Phys.Stat.Sol.(c)* **585**, 588 (2005).
- [87] V. Srikant, J.S. Speck, and D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **82**, 4286 (1997).
- [88] R. Chierchia, T. Bttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, and D. Hommel, *J. Appl. Phys.* **93**, 8918 (2003).
- [89] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, and D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2145 (2000).
- [90] M.E. Vickers, M.J. Kappers, R. Datta, C. McAleese, T.M. Smeeton, F.D. G. Rayment, and C.J. Humphreys, *J. Phys. D* **38**, A99 (2005).
- [91] P. Gay, P.B. Hirsch, and A. Kelly, *Acta Metall.* **1**, 315 (1953).
- [92] P. Fini, X. Wu, E.J. Tarsa, Y. Golan, V. Srikant, S.Keller, S.P. Denbaars, and J.S. Speck, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4460 (1998).
- [93] X.H. Wu, P. Fini, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 231 (1998).
- [94] N.G. Weinman, L.F. Eastman, D. Doppalapudi, H.M. Ng, and T.D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **83**, 3656 (1998).
- [95] J. Oila, K. Saarinen, A.E. Wickenden, D.D. Koleske, R.L. Henry, M.E. Twigg, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1021(2003).
- [104] J. Elsner, R. Jones, M. I. Heggie, P. K. Stich, M. Haugk, Th. Fraveriheim, S.Oberg and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **58**, 12571 (1998).
- [105] S.M. Lee, M.A.Belkhir, X.Y. Zhu, and Y.H. Lee, *Phys. Rev. B* **61**,16033 (2000).
- [106] H.K. Cho, K.S. Kim, C.H. Hong and H.J. Lee, *J. Cryst. Growth* **223**,38 (2001).
- [107] Z.Q. Fang, and D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182115 (2005).
- [108] D.G. Zhao, D.S. Jiang, Hui Yang, J.J. Zhu, Z.S. Liu, S.M. Zhang, J.W. Lang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 241917 (2006).
- [109] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, and M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals* (Krieger, New York, 1977).
- [110] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, New York, 1975).
- [111] A.E. Wickenden, D.D. Koleske, R.L. Henry, R.J. Gorman, M.E. Twigg, M. Fatemi, J.A. Freitas, and W.J. Moore, *J. Electron. Mater.* **29**, 21 (2000)
- [112] T. Bottcher, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel, J.S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1976 (2001).
- [113] H.K. Cho, K.S. Kim, C.H. Hong, H.J. Lee, *J. Cryst. Growth* **223**, 38 (2001).
- [114] E.G. Brazel, M.A. Chin, V. Narayanamurti, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2367 (1999).

- [115] B.S. Simpkins, E.T. Yu, P. Waltereit, J.S. Speck, *J. Appl. Phys.* **94**, 1448 (2003).
- [116] L. Liu and J. H. Edgar, *Mater. Sci. Eng. R* **37**, 61 (2002).
- [117] J.P. Zhang, H.M. Wang, M.E. Gaevski, C.Q. Chen, Q. Fareed, J.W. Yang, G. Simin, and M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3542 (2002).
- [118] M. Razeghi, A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, D. Shiell, S.R. Darvish, and P. Kung, *Phys. Status Solidi C* **1**, S141 (1999).
- [119] H. Amano and I. Akasaki, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **19**, 219 (2002).
- [120] J.P. Zhang, H.M. Wang, W.H. Sun, V. Adivarahan, S. Wu, A. Chitnis, C.Q. Chen, M. Shatalov, and M.A. Khan, *J. Electron. Mater.* **32**, 364 (2003).
- [121] X.H. Wu, L.M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, *J. Appl. Phys.* **80**, 3228 (1996).
- [122] L. Sugiura, *J. Appl. Phys.* **81**, 1633 (1997).
- [123] C. Mcaleese, M.J. Kappers, F.D.G Rayment, and P. Cherns, *J. Crystal Growth* **272**, 475 (2004).
- [124] R.Q. Jin, J.P. Liu, J.C. Zhang, H. Yang, *J. Crystal Growth* **268**, 35 (2004).
- [125] T.A. Lafford, P.J. Parbrook, and B.K. Tanner, *Appl.Phys.Lett.* **83**, 5434 (2003).
- [126] J. Blasing, A. Reiher, A. Dadgar, A. Diez, and A. Krost, *Appl.Phys.Lett.* **81**, 2722 (2002).
- [127] J. Han, K.E. Waldrip, S.R. LEE, J.J. Figiel, S.J. Hearne, G.A. Petersen, and S.M. Myers, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 67 (2001).
- [128] H. Amano, M. Iwaya, N. Hayashi, T. Kashima, S. Nitta, C. Wetzel, and I. Akasaki, *Phys. Status Solidi B* **216**, 683 (1999).
- [129] J.P. Zhang, H.M. Wang, M.E. Gaevski, C.Q. Chen, Q. Fareed, J.W. Yang, G. Simin, and M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3542 (2002).
- [130] D. M. Follstaedt, N. A. Missert, D. D. Koleske, C. C. Mitchell, and K. C. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4797 (2003).
- [131] R. Datta, M. J. Kappers, J. S. Barnard, and C. J. Humphreys, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3411 (2004).
- [132] H. Jiang, T. Egawa, M. Hao, and Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241911 (2005).
- [133] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki, *J. Crystal Growth* **115**, 628 (1991).
- [134] D. Zhuang, J.H. Edgar, *Materials Science and Engineering R* **48**, 1–46 (2005).
- [135] K. Shiojima, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 37 (2000).
- [136] J.L. Weyher, P.D. Brown, J.L. Rouviere, T. Wosinski, and A.R.A. Zauner, *J. Cryst.*

Growth **210**, 151 (2000).

[137] S.K. Hong, B.J. Kim, H.S. Park, Y. Park, and S.Y. Yoon, *J. Cryst. Growth* **191**, 275 (1998).

[138] S.K. Hong, T. Yao, B.J. Kim, and T.I. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 82 (2000).

[139] P. Visconti, K.M. Jones, M.A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoc, and R.J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3532 (2000).

[140] P. Visconti, D. Huang, M.A. Reshchikov, F. Yun, T. King, A.A. Baski, R. Cingolani, and H. Morkoc, *Phys. Stat. Sol. B* **228** (2), 513 (2001).

[141] P. Visconti, D. Huang, F. Yun, M.A. Reshchikov, T. King, R. Cingolani, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, and H. Morkoc, *Phys. Status Solidi A* **190** (1), 5 (2002).

[142] P. Visconti, D. Huang, M.A. Reshchikov, F. Yun, R. Cingolani, D.J. Smith, J. Jasinski, W. Swider, Z. Liliental-Weber, and H. Morkoc, *Mater. Sci. Eng. B* **93**, 229 (2002).

[143] X. Xu, R.P. Vaudo, J. Flynn, and G.R. Brandes, *J. Electron. Mater.* **31**, 402 (2002).

[144] T. Kozawa, T. Kachi, T. Ohwaki, Y. Taga, N. Koide, and M. Koike, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L17 (1996).

[145] J. Chen, J.F. Wang, H. Wang, J.J. Zhu, S.M. Zhang, D.G. Zhao, D.S. Jiang and H. Yang, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 1229 (2006)

[146] C. Youtsey, L.T. Romano and I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 797 (1998)

[147] J.L. Weyher, F.D. Tichelaar, H.W. Zandbergen, L. Macht and P.R. Hageman, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 6105 (2001)

[148] D. Huang, P. Visconti, K.M. Jones, M.A. Reshchikov, F. Yun, A.A. Baski, T. King, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4145 (2001).

[149] T. Palacios, F. Calle, M. Varela, C. Ballesteros, E. Monroy, F.B. Naranjo, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, and E. Munoz, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 996 (2000).

[150] D.S. Li, M. Sumiya, K. Yoshimura, Y. Suzuki, Y. Fukuda, and S. Fuke, *Phys. Status Solidi A* **180**, 357 (2000).

[151] D.S. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, and Y. Fukuda, *J. Appl. Phys.* **90**, 4219 (2001).

[152] B.J. Kim, J.W. Lee, H.S. Park, Y. Park, and T.I. Kim, *J. Electron. Mater.* **27** (5), L32 (1998).

发表的论文

1. L. Lu, B. Shen, F.J. Xu, J. Xu, B. Gao, Z.J. Yang and G.Y. Zhang “Morphology of threading dislocations in high-resistivity GaN films observed by transmission electron microscopy”, *Journal of Applied Physics*, **102**, 033510, (2007).
2. L. Lu, B. Shen, F.J. Xu, B. Gao, S. Huang, Z.L. Miao, Z.X. Qin, Z.J. Yang and G.Y. Zhang, “Morphology and microstructure evolution of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayer grown on GaN/sapphire templates with AlN interlayer observed using transmission electron microscopy”, *Journal of Applied Physics*, **103**, 113510, (2008).
3. L. Lu, Z.Y. Gao, B. Shen, F.J. Xu, S. Huang, Z.L. Miao, Y. Hao, Z.J. Yang, G.Y. Zhang, X.P. Zhang, J. Xu and D.P. Yu, “Microstructure and origin of dislocation etch pits in GaN epilayers grown by metal organic chemical vapor deposition”, *Journal of Applied Physics*, **104**, 123525 (2008).
4. F. Lin, B. Shen, S. Huang, F. J. Xu, L. Lu, J. Song, F.H. Mei, N. Ma, Z.X. Qin, and G.Y. Zhang, “Temperature dependence of the specific resistance in Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts on $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ treated n-type GaN”, *Journal of Applied Physics*, **105**, 093702 (2009).
5. S. Huang, B. Shen, M.J. Wang, F.J. Xu, L. Lu, Z.P. Chen, Z.X. Qin, Z.J. Yang, and G.Y. Zhang, “Current transport mechanism of Au/Ni/GaN Schottky diodes at high temperatures”, *Applied Physics Letters*, **91**, 072109, (2007).
6. F.J. Xu, B. Shen, M.J. Wang, L. Lu, J. Xu, Z.L. Miao, Z.J. Yang, Z.X. Qin, and G.Y. Zhang, “Mechanical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films with high Al composition grown on AlN/sapphire templates”, *Applied Physics Letters*, **91**, 091905, (2007).
7. S. Huang, B. Shen, F. Lin, F.J. Xu, F. Lin, N. Ma, F.J. Xu, Z.L. Miao, J. Song, L. Lu, F. Liu, Z.X. Qin, Z.J. Yang, and G.Y. Zhang, “Ni diffusion and its influence on electrical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures”, *Applied Physics Letters*, **93**, 172102, (2008).

8. F.J. Xu, J. Xu, B. Shen , L. Lu, S. Huang, Z.J. Yang, Z.X. Qin, G.Y. Zhang, "Realization of high-resistance GaN by controlling the annealing pressure of the nucleation layer in metal-organic chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, **517**, 588-591, (2008).

9. F.J. Xu, B. Shen, L. Lu, Z.L. Miao, J. Song, Z.J. Yang, Z.X. Qin, G.Y. Zhang, B.Lin and S. L. Bai, "Nanoindentation study of InN films grown on GaN/sapphire templates", submitted to *Physics Letters A*.

10. J.Xu, B. Shen, F.J. Xu, M.J. Wang, S.Huang, L.Lu, Z.X. Qin, and G.Y. Zhang, "Effects of Annealing Pressure of Nucleation Layer on High-Resistivity GaN", *Chinese Journal of Semiconductors* Vol. **28**, z1, (2007).

致 谢

本论文是在沈波教授的悉心指导下完成的。沈老师渊博的学识、深厚的学术造诣、开阔的学术视野和积极乐观的人生态度都给我留下了深刻的印象，言教身传，让我受益匪浅。沈老师在研究方向、实验、科技论文写作等许多方面都给了我很多具体的指导，并积极为我的研究工作开展创造条件，还在生活上给我许多关心。在此向他表示衷心的感谢和崇高的敬意。

本工作的电镜实验部分得到了北京大学电镜室张小平、尤立平，徐军，俞大鹏等老师支持、指导和帮助，在此向他们表示感谢。

在几年的学习工作生活中，作者还得到了宽禁带半导体研究中心的其他老师和同学的许多帮助。张国义、王新强、章蓓、胡晓东、秦志新、于彤军、杨志坚、唐宁等老师和许福军博士都给了我许多有益的指导。感谢实验室的其他同学，也在完成本文工作的学习和生活上给了我许多帮助，从他们身上我学到了很多。在实验室洋溢着一种融洽的、积极向上的气氛，给我的学习和生活带来许多快乐。在此再次向实验室的全体老师和同学表示感谢。

在此还要特别感谢我的爱人刘畅。感谢她在生活上无微不至的照顾，在我面对困难时给予我巨大的支持。同时也要感谢我的朋友对我兄弟般的关心和帮助。

作者最真挚的感谢亲人无私的关怀和帮助，他们的支持和关心是完成本文工作的前提，也是动力的源泉。感谢父母的养育之恩和多年来对我的学业的关心和支持，你们辛苦了。