

利用三步法 MOCVD 生长器件质量的 GaN

刘宝林

(厦门大学 物理系,福建 厦门 361005)

摘 要: 在传统的二步 MOCVD 外延生长的基础上,报道了一种在低压 MOCVD 中用三步外延生长 GaN 材料的新方法,它在生长低温缓冲层前,用原子层的方法生长一层高质量的 AlN 层来减少 Al₂O₃ 与 GaN 缓冲层之间的应力以提高缓冲层的质量,从而提高外延层 GaN 的质量,达到器件制作的要求。

关键词: GaN; MOCVD; 原子层外延; 三步外延; 器件质量; AlN

中图分类号: TN304.055 **文献标识码:** A

Device Quality GaN on Sapphire Grown by Three-step MOCVD

LIU Bao-lin

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

Abstract: An ALE grown AlN layer has been developed to improve the quality of GaN on Al₂O₃ substrate by LP-MOCVD. An ALE AlN layer grown on Al₂O₃ substrate is of high quality and the structure is similar to that of GaN, and the stress between Al₂O₃ substrate and GaN epilayer has been released. By using this method, the orientation of substrate extends to GaN epilayer, and the column tilt and twist of the crystalline grain can be improved so that device quality GaN is obtained.

Key words: GaN; MOCVD; ALE; three-step epitaxy; device quality; AlN

1 引言

GaN 及其化合物半导体由于其特殊的物理和化学特性,受到了学术界和产业界的广泛重视并已取得了较大的进展。由于采用 MOCVD 二步外延技术在 Al₂O₃ 衬底上生长高质量 GaN 的技术的突破^[1],人们已成功地研制出高效的可见光波段和紫外光波段的光电器件^[2]。

为了获得器件质量的 GaN 材料,必须对生长参数进行优化,其中包括生长过程中总气流量、生长温度、族源和族源的摩尔流量比及生长厚度。为了改进晶体质量,对 Al₂O₃ 衬底进行氮化被证明是

一种行之有效的方法。反应室的压力也是一个影响材料质量的非常重要的参数^[3],虽然也有用低压 MOCVD 生长高质量的 GaN 的报道^[4],但高质量的器件结构主要是用常压 MOCVD 研制出来的。

由于系统的依赖性,通常采用常规的二步(C2SG)生长方法。我们在低压反应室生长的 GaN 外延层,具有光亮的表面,但 X 射线测量(002)和(102)面的摇摆曲线很宽,说明晶体结构不完整。光荧光(PL)测量的光学性质也很差,而且样品呈现高补偿低浓度的状态。氮化 Al₂O₃ 衬底可以改进外延层的质量,但通常会导致六角金字塔型的表面,即 N 面特征的样品^[5]。

我们用 MOCVD 设备采用传统的生长方法所生长的高质量 GaN 的窗口很窄,因此必须研究新的生长技术。首先我们用双 Al 原子层的方法来转变

收稿日期:2001-11-06.

基金项目:福建省自然科学基金重点资助项目(E9820001).

GaN 生长的极性^[6]。其次,引入一个原子层外延 (ALE) 生长的 AlN 层来减少 GaN 与 Al₂O₃ 衬底间的失配以提高外延层的质量^[7]。虽然三步外延法也有其他的文献报道过^[8],但他们采用的是生长二个低温缓冲层的方法。

在本文中我们提出了一种在传统的二步 MOCVD 外延生长的基础上加入 ALE 生长 AlN 层和二步 Al 原子层的三步外延生长方法,获得了器件质量的 GaN 外延材料。掺 Si 的 n 型样品的载流子浓度达到 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,并且有很好的光学特性。

2 实验

本实验利用日本日新公司生产的水平反应室低压 MOCVD 设备进行材料生长,利用 c 面 Al₂O₃ 作衬底。分别采用 TMGa, TMAI 和 NH₃ 作 Ga, Al 和 N 源, SiH₃CH₃ 作 n 型杂质源, H₂ 作为载气,总气流为 5.8 L/min。生长过程如下^[7]:首先,将 Al₂O₃ 衬底在 1 100 °C, 1×10^4 Pa 压力和 H₂ 气氛下处理 10 min;接着,在相同温度下通 1.5 L/min 的 NH₃ 90 s,对衬底进行氮化处理;第三步是在相同的温度下原子层外延生长 AlN 层,通过计算,反应室的气流 ALE 每个循环需要 8 s,其中通 NH₃ 赶气,通 TMAI 和赶气各 2 s,此时衬底托盘以 30 r/min 的速度旋转,以实现原子层生长过程中每一步都是一转,确保 Al 原子和 N 原子在衬底上沉积的均匀性;第四步是把温度降到 550 °C,反应室压力升到 2.67×10^4 Pa,在原子层外延生长的 AlN 层上沉积二个原子层厚的 Al, TMAI 流速是 5 $\mu\text{mol}/\text{min}$,时间是 7 s;第五步是在相调制椭圆偏仪的监测下生长 20 ~ 25 nm 的 GaN 缓冲层,最后把温度升到 1 080 °C,生长 3 μm 左右的 GaN 外延层。详细的生长过程如图 1 所示。

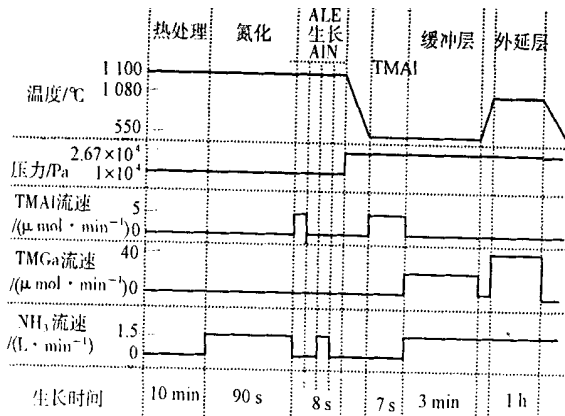


图 1 GaN 的 MOCVD 生长过程

Fig. 1 The growth process of GaN by MOCVD

我们采用接触模式工作的 SII 原子力显微镜和 Nomarski 干涉光学显微镜对样品表面进行形貌分析,采用 Philips X' Pert MRD 的四晶高分辨 X 射线衍射仪对晶体结构 [002] 和 [102] 方向进行测量,采用激光光束波长为 325 nm,光密度约为 $1 \text{ W}/\text{cm}^2$,探头为水冷 GaAs 探测器的连续 He - Cd 激光器在室温下进行光荧光测量。详细的介绍可以参照文献 [9]。

3 结果与讨论

3.1 AlN 原子层外延生长

原子层外延生长是一种生长高质量的超薄外延材料的生长技术。它利用生长材料的原子或者分子的自限制效应一个一个单原子层进行高质量的晶体生长,它可以在比正常外延低得多的温度下进行。由于在 GaN 的生长过程中 TMGa 或 TMAI 和 NH₃ 有强烈的预反应,为了抑制这一不良反应,提高外延层的质量,最近几年, ALE 技术也有用于 GaN 材料^[10]和 GaN/AlN 超晶格^[11]的生长。我们的 MOCVD 反应室也适合于作 ALE 的研究,因为它在低压下工作,且气体流速较快。

由于 Al 原子极低的蒸汽压,我们选用 1 100 °C 较高的生长温度来实现 AlN 的原子层外延^[7]。为了实现气氛的快速切换,反应室压力选择 1×10^4 Pa,并生长 400 个单原子层样品进行分析。X 射线扫描测量 (XRC) (002) 的全半高峰宽为 140 °,这说明样品为高质量的单晶。同样由于 Al 没有自限制效应,为了实现每个生长循环生长一个单原子层的 AlN,我们固定 ALE 每一生长步骤为 2 s,通过调整 TMAI 的流速来控制 Al 的生长速度。实验发现,当 TMAI 的流速为 5 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 时,扫描电子显微镜 (SEM) 测量 400 个单原子层样品的厚度约为 103 nm,近似为 400 个 AlN 单原子层的厚度。原子力显微镜 (AFM) 和 SEM 测量表面显示晶体为典型的柱状结构,这说明我们的样品很好地延伸了 Al₂O₃ 衬底的结构特征,但是样品为 N 极面晶体。

3.2 AlN 原子外延层的极性转变

为了实现器件要求的 GaN 外延层,我们必须对原子层外延生长的 AlN 层进行极性转变。由于 Al 原子沉积过程中没有自限制效应,我们可以用双 Al 原子层来实现这一转变。根据原子层外延的实验数据和实验结果,我们发现在生长温度为 550 °C, TMAI 的流速为 5 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 时,7 s 的时间正好可以沉积二个单原子层的 Al 层,使 GaN 外延层由典型的 N 极面的金字塔形貌转变为 Ga 面的镜面形

貌。另外,由于直接氮化的表面粗糙度与原子层外延的不同,用于极性完全转变的 TMAI 的流速虽然都为 $5 \mu\text{mol}/\text{min}$,但时间却由 5 s 延长到 7 s 。

3.3 器件质量的 GaN 外延层

表 1 给出了本文中采用的非掺杂样品的生长条件,除了 # 187 是 $7 \mu\text{m}$ 外,所有样品的外延层厚度都约为 $3 \mu\text{m}$ 。在这里我们主要集中研究了 AlN 的厚度和 GaN 的生长速率对 GaN 外延层质量的影响。

表 1 非掺杂样品的生长条件

Tab. 1 Growth conditions of undoped GaN samples grown on sapphire substrates

样品号	循环数	TMGa 流速 ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)		NH ₃ 流速 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	生长 时间 /min	生长 技术
		缓冲层	外延层			
# 049		20	40	1 500	60	二 步 +2 个 Al 层
# 181	2	20	40	1 500	60	
# 179						
# 188	10	20	40	750		三 步
# 187	5	30	20	750	180	
# 211	5	30	20	750	80	
# 221	5	30	20	1 500	90	
# 228						

图 2 示出了表 1 中不同生长条件下生长的样品经 X 射线扫描测量的结果。从图 2 可以看出,在相似的生长条件下,外延层的 XRC FWHM 有明显改进。采用三步外延技术,不论是 (002) 还是 (102) 面的 X 射线扫描的全半高峰宽都得到很大的减小,典型值分别是在 310 和 420 左右,比 550 和 900 的二步外延方法与 451 和 731 的只改变极性的方法生长的样品要小得多。这说明外延层的晶体螺旋位错密度大大减少,质量得到了明显的改善。GaN

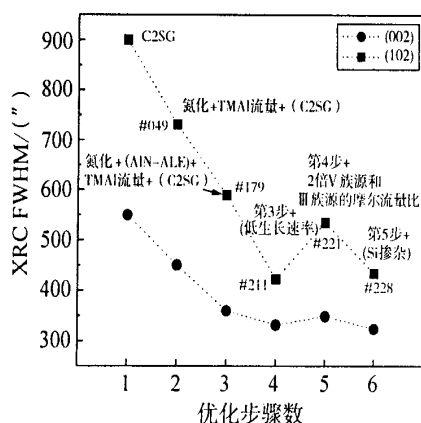


图 2 不同生长条件下所得样品的 (002) 和 (102) 面 X 射线测量结果

Fig. 2 Evolution of the (002) and (102) XRC FWHMs of undoped GaN epilayers grown by different multi-step growth approaches and/or growth parameters

外延层中的位错包括纯刃型位错和混合位错, X 射线的 (002) 全半高峰宽主要反映刃型位错, 而 (102) 全半高峰宽主要反映混合位错, 而位错的产生主要来源于晶粒的倾斜和扭曲^[12]。以上的结果与文献 [13] 报道的利用常压 MOCVD 二步法生长的器件质量 GaN 相当。

实验发现,在 GaN 缓冲层生长之前, ALE 生长的 AlN 表面上通 TMAI 的时间为 7 s 时,样品表面为光亮的,即 Ga 极面,当通 TMAI 的时间为 0 s 时,表面呈现金字塔形貌,即 N 极面,当通 TMAI 的时间为 5 s 时,表面呈奶色,即混合极面。另外,当 AlN 层的厚度为 5 个原子层时(样品 # 179),外延层的晶格最完整,过厚或者过薄时 XRC FWHM 都会增大,甚至导致 N 极面出现。

AFM 测量的表面形貌如图 3 所示(扫描面积除图 3(b) 是 $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$,其余的均为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$),这也证明了 X 射线测量的结果。我们的所有样品都是以小台阶生长形式二维生长的,样品的均方差粗糙度为 $0.21 \sim 0.34 \text{ nm}$,没有观察到六角形的金字塔结构,说明样品的极性得到很好地控制。三步外延样品(图 3(d))的黑点密度明显减少,生长

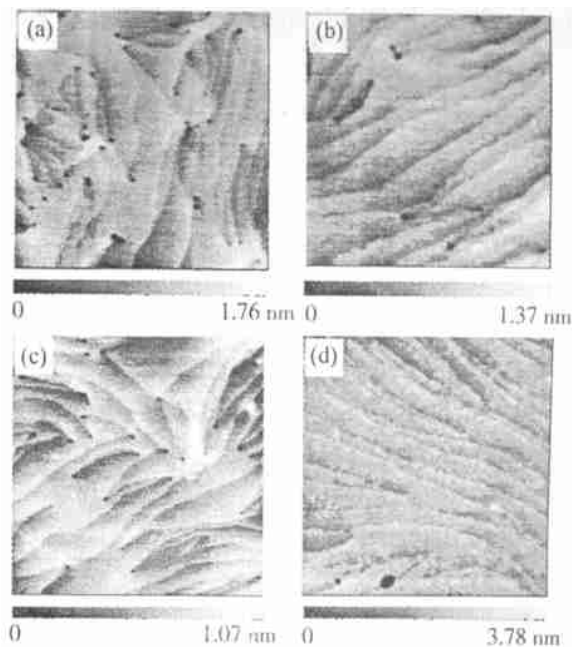


图 3 不同条件下生长样品的 AFM 表面形貌。(a) 二步法生长;(b) 衬底氮化和 TMAI 处理;(c) 三步法生长 (# 179);(d) 三步法生长和低生长速率 (# 187)

Fig. 3 AFM images showing the morphological evolution of undoped GaN epilayers grown by different approaches. (a) C2SG; (b) substrate nitridation plus TMAI treatment; (c) three-step growth technique (# 179); (d) three-step growth technique plus lower growth rate (# 187)

线台阶长度明显增长,在 GaN 的样品中黑点为位错的终止点,黑点密度低意味着位错密度低,生长线终止于位错,生长线长也意味着位错密度低,同时它也意味着柱状颗粒大,晶体质量高。

从 X 射线测量和 AFM 测量的结果可以看出,利用 ALE 生长 AlN 层和 TMAI 改变极性的三步外延,可以大大改善 GaN 外延层的质量。B. Pérez 等人^[14]研究过用氮化可以在 Al₂O₃ 上形成一层薄的 AlN 层,但这一层太薄。为了在生长低温缓冲层之前进一步改进 Al₂O₃ 的表面状态,使 Al₂O₃ 和 GaN 之间 14% 的应力能尽早释放,使之更适合于 GaN 的生长,并把 Al₂O₃ 的晶格延伸到 GaN 中。我们引入了 AlN-ALE,使 AlN 层更均匀并且更容易控制。AlN-ALE 的引入加强了缓冲层与衬底之间的关系,使退火后缓冲层的颗粒结构发生变化,减少了外延层中的位错,提高了外延层的质量。为了转变极性,我们采用了缓冲层生长前的通 Al 处理的方法,它利用 Al 的沉积过程中没有自限制效应的特性,同时沉积二个原子层的 Al 原子,从 AlN 或 GaN 的结构可以看出这一双 Al 原子层正好转变了 AlN 的极性^[6]。在最近几年,有几个研究组报道了利用氮化可以使 GaN 的外延层质量得到改善,但氮化通常导致 N 极性的粗糙外延层表面^[5]。我们提出了可以控制极性的方法,并且利用 ALE 技术进一步实现了氮化不能实现的结果。

利用三步外延方法生长的样品,成功地实现了 Si 掺杂。本文给出了 # 225, # 227 和 # 228 三个样品的结果,掺杂中 SiH₃CH₃ 的流速分别是 0.73, 1.22 和 7.30 nmol/min,而其他的生长条件与非有意掺杂样品 # 221 的相同(见表 1)。为了减少电子的背景掺杂浓度,我们选择了 NH₃ 的流速为 1 500 mL/min,也就是样品 # 211 族源与族源摩尔流量比的二倍。

当掺杂浓度达到 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,我们并没有发现形貌有明显的改变,表面仍然是光亮的且无明显的缺陷。它们的电学和光学特性列于表 2。电子浓度是由测量 Hall 效应给出的,最大载流子浓度约为 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (样品 # 228),迁移率为 $127 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,当掺杂浓度约为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,迁移率为 $270 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。XRC 测量显示,晶体结构随着掺杂浓度的变化而发生变化,(002) 面基本上保持不变,但(102)面对掺杂浓度很敏感,我们的样品没有发现规律,最大值是样品 # 227 的 504 而最小值是样品 # 228 的 435。这说明刃型位错对 Si 掺杂浓度非常敏感。

表 2 用三步外延生长并用 Si 掺杂的样品的光学和结构性质

Tab. 2 RT carrier density, XRC FWHMs, and near-band PL emission peak energy and broadening measured for three different Si-doped GaN epilayers grown on sapphire using the new growth approach

样品号	SiH ₃ CH ₃ 流速 / (nmol min ⁻¹)	电子浓度 / cm ⁻³	XRC FWHM / (°)	带边激发能量 / eV	带边激发 FWHM / meV	
# 225	0.73	5.0×10^{17}	317	476	3.418	42.0
# 227	1.22	9.0×10^{17}	317	504	3.415	51.3
# 228	7.30	1.3×10^{19}	324	435	3.404	106

图 4 给出了 GaN:Si 样品的 PL 光谱,所有的样品都在约 3.41 eV 处有一个带边跃迁的主峰和在约 2.2 eV 处有一个被称为是黄带的边峰。主峰可以用多项 Lorentzian 曲线拟合,一般都在 15 nm 左右,说明晶体的光学性质非常好,达到器件质量的要求。黄带较宽被认为是与晶体的缺陷有关。从图 4 中可以看出,主峰的积分强度随掺杂的浓度增高而增大,主峰的强度与黄带的强度比则减小。这一结果与以前文献报道的一致^[15]。在我们的掺杂范围之内,随着掺杂浓度的增大,主峰单调红移 14 meV,这一现象可能是由于掺杂引起的能带变窄效应引起的^[16]。另一种可能的原因是掺杂引起的内部应力的改变^[17]。要澄清这一点需要对样品作进一步的研究,其中包括对样品适当的掺杂和对被测样品应力的测量。

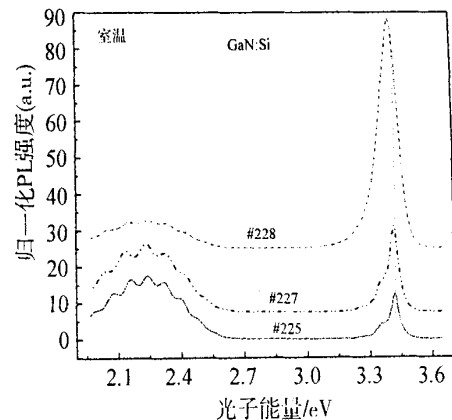


图 4 Si 掺杂样品的室温 PL 光谱

Fig. 4 Room temperature PL spectra of three Si-doped GaN epilayers

4 结论

我们在低压 MOCVD 反应室生长 GaN 的过程中引入了三步外延技术,实验证明,这一技术不仅可以获得光亮表面的样品,而且很容易获得高质量

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

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

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

参考文献:

- [1] Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer[J]. Appl. Phys. Lett., 1986, 48:353.
- [2] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(13): 1687.
- [3] Scholz F, Harle V, Bolay H, et al. Low pressure metalorganic vapor phase epitaxial growth of GaN/InGaIn heterostructures[J]. Solid State Electron., 1997, 41: 141.
- [4] Lin C F, Chi G C, Feng M S, et al. The dependence of the electrical characteristics of the GaN epitaxial layer on the thermal treatment of the GaN buffer layer [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(26): 3758.
- [5] Sumiya M, Tanaka M, Ohtsuka K, et al. Control of the polarity and surface morphology of GaN films deposited on c-plane sapphire [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 674.
- [6] Lim D H, Xu K, Taniyasu Y, et al. CAICISS analysis for the polarity conversion of GaN films grown on nitrided sapphire substrates[C]. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 2000. 15.
- [7] Liu B, Lim D H, Lachab M, et al. A new approach to grow GaN by low-pressure MOCVD using a three steps technique [C]. Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 2000. 133.
- [8] Turnbull D, Li A X, Gu S Q, et al. Luminescence studies of GaN grown on GaN and GaN/AlN buffer layers by metalorganic chemical vapor deposition [J]. J. Appl. Phys., 1996, 80(8): 4609.
- [9] Taniyasu Y, Ito R, Shimoyama N, et al. Spectroscopic ellipsometry study on initial growth stages of GaN films on GaAs(001) in low-pressure MOVPE[J]. J. Cryst. Growth, 1998, 189/190:305.
- [10] Karam N H, Parodos T, Colter P, et al. Growth of device quality GaN at 550 °C by atomic layer epitaxy [J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(1): 94.
- [11] Khan M A, Kuznia J N, Olson D T, et al. GaN/AlN digital alloy short-period superlattices by switched atomic layer metalorganic chemical vapor deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(25): 3470.
- [12] Heying B, Wu X H, Keller S, et al. Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(5): 643.
- [13] Wang T, Shirahama T, Sun H B, et al. Influence of buffer layer and growth temperature on the properties of an undoped GaN layer grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(16): 2220.
- [14] PÉZ B, Di Forte - Poisson M A, Huet F, et al. Growth of GaN layers onto misoriented (0001) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition [J]. J. Appl. Phys., 1999, 86(11): 6059 - 6067.
- [15] Yoshikawa M, Kunzer M, Wagner J H, et al. Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence[J]. J. Appl. Phys., 1999, 86(8): 4400.
- [16] Lee I H, Lee J J, Kung P, et al. Band-gap narrowing and potential fluctuation in Si-doped GaN [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(1): 102 - 104.
- [17] Lee I H, Choi I H, Lee C R, et al. Evolution of stress relaxation and yellow luminescence in GaN/sapphire by Si incorporation [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 71: 1359.

作者简介:



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

E-mail :bliu @xmu.edu.cn