

预辅 Al 及 AlN 缓冲层厚度对 GaN/Si(111)材料特性的影响

廉瑞凯¹ 李 林¹ 范亚明² 王 勇¹ 邓旭光² 张 辉² 冯 雷² 朱建军² 张宝顺²

(¹长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022)
(²中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123)

摘要 主要研究了采用高温 AlN 缓冲层外延生长 GaN/Si(111)材料的工艺技术。利用高分辨 X 射线双晶衍射 (HRXRD) 分析研究了 GaN/Si(111) 样品外延层的应变状态和晶体质量, 通过原子力显微镜 (AFM) 分析研究了不同厚度的高温 AlN 缓冲层对 GaN 外延层的表面形貌的影响。实验结果表明, AlN 缓冲层生长前预通三甲基铝 (TMAI) 的时间、AlN 缓冲层的厚度对 GaN 外延层的应变状态、外延层的晶体质量以及表面形貌都有显著影响。得到最优的预辅 Al 时间为 10 s, AlN 缓冲层的厚度为 40 nm。在此条件下外延生长的 GaN 样品 (厚度约为 1 μm) 表面形貌较好, X 射线衍射 (XRD) 双晶摇摆曲线半峰全宽 (FWHM) (0002) 面和 (10-12) 面分别为 452" 和 722"。

关键词 材料; GaN; Si(111); AlN 缓冲层; 预辅 Al; 应变状态

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201340.0106001

Effects of AlN Buffer Layer Thickness and Al Pre-Treatment on Properties of GaN/Si(111) Epilayer

Lian Ruikai¹ Li Lin¹ Fan Yaming² Wang Yong¹ Deng Xuguang²
Zhang Hui² Feng Lei² Zhu Jianjun² Zhang Baoshun²

¹ State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

² Suzhou Institute of Nano-Technology and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China

Abstract The technology of epitaxy growth GaN/Si (111) with high temperature AlN buffer is investigated. The state of strain and crystalline quality of GaN epitaxial layer on Si(111) substrate is investigated by high resolution X-ray double crystal diffraction (HRXRD). The influence of the high temperature AlN buffer thickness on the surface morphologies of GaN films is characterized by the atomic force microscopy (AFM). The experimental results show that the Al pre-treatment time and the thickness of AlN buffer have a significant influence on the crystalline quality, state of strain and surface morphology of GaN. The optimal Al pre-treatment time is 10 s, and the thickness of AlN buffer is 40 nm. The good surface morphology of GaN epitaxial layer is obtained with the full width at half maximum (FWHM) of GaN (0002) of 452", and (10-12) of 722" by X-ray (XRD) double crystal diffraction.

Key words materials; GaN; Si(111); AlN buffer; Al pre-treatment; state of strain

OCIS codes 160.6000; 160.4670; 310.1860; 310.3840

1 引 言

以 GaN 为代表的 III 族氮化物材料, 包括 GaN、

AlN、InN 以及它们的三元和四元合金, 都是直接带隙半导体, 且室温下禁带宽度在 0.7~6.2 eV 范围

收稿日期: 2012-07-30; 收到修改稿日期: 2012-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(61176126, 61006084)和杰出青年基金(60925017)资助课题。

作者简介: 廉瑞凯(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事半导体材料外延方面的研究。E-mail: lianruikai@126.com

导师简介: 李 林(1972—), 男, 博士, 研究员, 主要从事光电子材料与器件方面的研究。

E-mail: lilin@cust.edu.cn(通信联系人)

内连续可调,覆盖了整个可见光波段和一部分红外、紫外波段。这种材料可用于制作发光二极管、激光器、探测器等多种光电子器件^[1~3]。此外,由于 GaN 基化合物半导体材料具有击穿电压高、电子饱和速度大、化学稳定性和热稳定性好以及热导率高等优点,也被广泛应用于制作适合在高温、大功率以及恶劣条件下工作的高电子迁移率晶体管、双极晶体管等微电子器件。然而 GaN 同质外延衬底的缺乏导致目前 GaN 材料主要采用异质外延技术生长。通常采用的异质衬底主要包括蓝宝石、SiC 以及 Si。其中 Si 具有生产成本低、易得到大面积高质量衬底、Si 工艺技术发展成熟的优势,又具有散热性与热稳定性好等优点,因此采用 Si 衬底异质外延生长 GaN 材料受到广泛关注。GaN 材料与 Si 衬底的晶格失配(17%)和热失配(56%)较大,异质外延得到的 GaN 材料通常具有大量位错,且易出现张应力导致的材料裂纹。随着金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)外延设备的发展以及外延生长技术的进步,研究者在 Si 衬底上外延生长的 GaN 材料晶体质量逐步提高。2003 年 Zhang 等^[4]利用单一高温 AlN 缓冲层技术在 Si(111)衬底上得到 GaN 外延膜(0002)面的半峰全宽(FWHM)为 650"。后来研究者们发现有些穿透位错会在插入层的界面处发生滑移或转弯而消失^[5],由此而提高了外延层的晶体质量,另外选择合适的插入层还可以有效地降低外延层由于受张应力而导致的裂纹,于是在 2004 年 Zhang 等^[6]采用了低温 AlN 插入层的办法得到了 Si(111)衬底上无微裂的 GaN 外延膜,但由于插入层的晶体质量较差,在外延过程中又会引入新的位错缺陷,导致 GaN 外延层的晶体质量并不理想[GaN(0002)面 FWHM 为 800"。目前也有很多研究者们采用超晶格插入层技术在尽量减少 GaN 裂纹密度的基础上提高 GaN 的晶体质量^[7~9],因为超晶格可以很好地阻断位错并且在一定程度上可以释放 GaN 外延层所受的张应力。但是由于超晶格的周期较多(一般 10 对以上),在生长工艺技术方面难度系数较大,可变生长参数较多,对每一层厚度的控制要求严格,并且要求界面陡峭,对设备的性能要求也较高,另外在引入超晶格的同时也可能会引入新的位错等原因,导致人们在引用超晶格技术方面还受到很大限制,因此,单一高温 AlN 缓冲层技术是相对最简单而有效的方法之一。

本文主要研究了预辅 Al 层时间以及高温 AlN 缓冲层的厚度对 GaN 晶体质量的影响。实验中对

预通入三甲基铝(TMAI)的时间以及 AlN 缓冲层的厚度等外延生长参数进行了优化研究。

2 材料生长实验

实验中各样品的制备均采用 Veeco 公司 D180 型 MOCVD 设备。外延薄膜淀积在直径为 2 inch (1 inch=25.4 mm)的 Si(111)衬底上。三甲基镓(TMGa)与 TMAI 分别作为外延生长过程中的 Ga 源与 Al 源,高纯 NH₃ 作为 N 源,材料中不进行任何故意掺杂。Si 衬底经化学清洗后送入反应室经 1000 °C 以上高温预处理。随后在生长 AlN 缓冲层之前,预先通入一定时间的 TMAI 以阻止 Si 与 NH₃ 高温反应形成 SiN_x。固定 TMAI 流量在标准状态下为 250 mL/min,调节预通入 TMAI 的时间参数。在优化预通入 TMAI 生长条件的基础上,研究了 AlN 缓冲层的厚度对 GaN 材料晶体质量的影响。各样品 AlN 缓冲层生长条件均为生长温度 1000 °C,反应室压力 13300 Pa, V 族源与 III 族源的摩尔流量比(V/III)1000。生长过程中通过控制 AlN 生长时间,以得到 20~50 nm 厚度不同的 AlN 缓冲层。GaN 体材料生长条件一致,其中生长温度为 1020 °C,反应室压力约 26600 Pa, V/III 为 2700,厚度约为 1 μm。GaN 材料的表面形貌通过光学显微镜和原子力显微镜(AFM)表征,外延层晶体质量用 Bruker 公司 D8 discover X 射线衍射仪(XRD)测试分析(0002)面与(10-12)面对应衍射峰摇摆曲线的半峰全宽表征。GaN 材料应变状态通过 XRD 三晶联动扫描测试表征。

3 实验结果与讨论

3.1 预通入 TMAI 的时间对材料质量的影响

Si 与 NH₃ 在高温下反应形成多晶 SiN_x。AlN 无法在多晶态 SiN_x 上形成择优取向的晶核,从而导致后续生长的 GaN 层取向混乱,缺陷非常高,导致 GaN 外延层晶体质量很差,甚至难以形成单晶 GaN 外延层。为了避免多晶 SiN_x 的形成,降低其对 GaN/AlN/Si 材料晶体质量的不利影响,在外延生长 AlN 缓冲层之前通常需要预通入一定时间 TMAI 以阻止 NH₃ 与裸露的 Si 表面接触发生反应形成 SiN_x。为提高材料晶体质量,实验中对预通入 TMAI 的时间进行了研究,制备了 4 个样品,预通入 TMAI 的时间分别为 2、5、10、20 s 的样品,各样品 GaN(0002)面与(10-12)面对应衍射峰的 XRD 摇摆

曲线的半峰全宽如图 1 所示。结果表明,随着预通入 TMAI 的时间的增加,GaN(0002)衍射峰的半峰全宽先减小后增大。当预通入时间从 2 s 逐渐增加到 10 s 时,GaN 材料的晶体质量逐步得到改善,并且预通入 TMAI 时间为 10 s 时,外延得到的 GaN 的(0002)和(10-12)衍射峰的半峰全宽最小,分别为 $452''$ 和 $722''$,即晶体质量最好。但是,当预通入 TMAI 时间继续增加到 20 s 时,相应的半峰全宽则急剧增加,GaN 材料的晶体质量显著降低。图 2 为各样品在光学显微镜下的形貌特征。当预通入时间较短(2 s 和 5 s)时,如图 2(a)与图 2(b)所示,样品表面比较粗糙。这是由于当预通入 TMAI 时间较短时,淀积形成的 Al 层不足以形成连续的原子层,不能完全覆盖住 Si 衬底,没有 Al 原子层覆盖的裸露区域,仍然可以与后续通入的 NH_3 在高温下反应形成多晶 SiN_x ^[10]。这部分多晶态的 SiN_x 不仅使得 AlN 缓冲层成核取向混乱,而且会使后续生长的 GaN 晶体质量降低;同时,形成 SiN_x 的区域因为没有 AlN 层的保护,Ga 原子会与 Si 反应,逆向腐蚀硅衬底和 Si 向表面的扩散,导致表面形貌退化。而当预通入时间较长(20 s)时,如图 2(d)所示,样品表面非镜面,GaN 材料晶体质量急剧降低。这是由于随着 Al 层厚度的增加,当达到或超过临界厚度(一般只有几个分子层)时,表面张力会驱使 Al 原子团聚成核^[11],发生张应变自组装现象,从而在高温下 Al 薄膜汇聚形成纳米尺度的 Al 球,随机分布在 Si 衬底的表面,致使 Al 球之间更大面积的 Si 衬底表面暴露在高温 NH_3 环境下形成多晶态 SiN_x ,最终破坏外延生长过程。结果表明当预辅 Al 为 10 s(样品 C)时,GaN 的晶体质量最好,且表面为镜面,表面形貌最好。

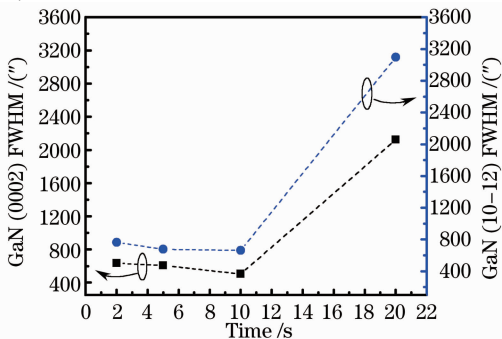


图 1 GaN(0002)面和(10-12)面半峰全宽与预通 TMAI 时间的关系

Fig. 1 Relationship between FWHM of GaN(0002), GaN(10-12) plane and TMAI pre-treatment time

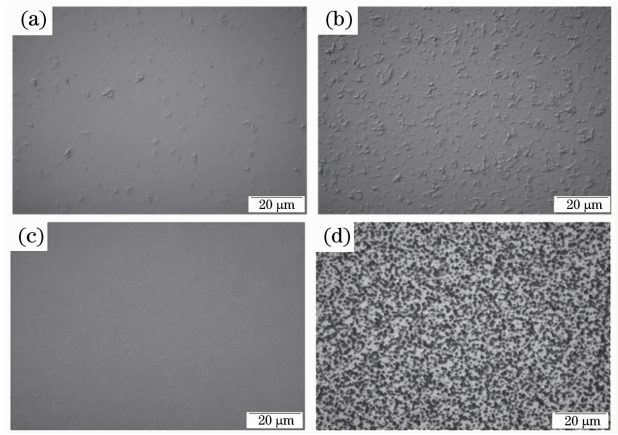


图 2 不同预通 TMAI 时间 GaN 样品的形貌图像。

(a) 2 s; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 20 s

Fig. 2 Images of GaN film with different TMAI pre-treatment times. (a) 2 s; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 20 s

3.2 AlN 缓冲层厚度对 GaN 材料晶体质量的影响

研究表明,AlN 缓冲层的材料特性,如晶体质量与材料形貌等,对其上外延生长的 GaN 体材料的晶体质量有很大影响。本实验中通过 AlN 生长时间的变化控制 AlN 缓冲层的厚度,针对缓冲层的厚度进行了优化。4 个样品 AlN 缓冲层的厚度分别约为 20、30、40、50 nm。各样品 GaN 材料(0002)和(10-12)双晶衍射半峰全宽以及 c 轴方向的晶格常数的测试结果如图 3 所示,其中 GaN 材料 c 轴方向晶格常数用以表征材料应变状态。 c 轴方向的晶格常数通过 XRD 三晶联动扫描准确测量 GaN 材料(0002)与(0004)面的布拉格角并采用布拉格公式计算得到^[12]。计算时所用的公式为

$$d_{(0001)} = \frac{2\lambda}{2\sin(\theta_{0002} + \Delta\theta)} = \frac{4\lambda}{2\sin(\theta_{0004} + \Delta\theta)}, \quad (1)$$

式中 d_{0001} 即为 c 轴方向的晶格常数, θ_{0002} 和 θ_{0004} 为测试得到的衍射角度, λ 为 X 射线波长, $\Delta\theta$ 为仪器零点误差。由此得到的各样品 c 轴方向晶格常数与 GaN 材料自由态或体单晶 c 轴方向晶格常数($c_0 = 0.5185$ nm)比较即可得出材料所受应力状态。由图 3 中测试结果可以看出,材料 c 轴晶格常数随生长厚度增加依次为 0.51807、0.51808、0.51794、0.51803 nm,均小于 0.5185 nm,因而可以判断各样品 GaN 材料均受面内双轴张应力。结合材料所受应力以及 GaN 外延层的半峰全宽分析如图 3 所示。当 AlN 缓冲层厚度为 40 nm 时,GaN 材料的 c 轴晶格常数最小,即所受张应力最大且半峰全宽最小。通常认为当 AlN 缓冲层厚度过薄时,AlN 材料自身

由于岛状生长合并程度不够还没有进入二维生长模式,导致 GaN 材料中位错密度较高^[13];当 AlN 缓冲层较厚时,过厚的 AlN 材料由于晶粒长大以及位错减少,对 GaN 材料所受的应力弛豫的贡献减少, GaN 所受张应力增加。然而测试结果发现,当 AlN 过薄(20 nm 和 30 nm)或者过厚(50 nm)时, GaN 所受的张应力均小于 AlN 厚度为 40 nm 的样品。测试结果表明, AlN 缓冲层过厚与过薄时, GaN 材料所受的较大张应力通过材料中大量的位错以及裂纹部分得到释放,因此 *c* 轴晶格常数变大。

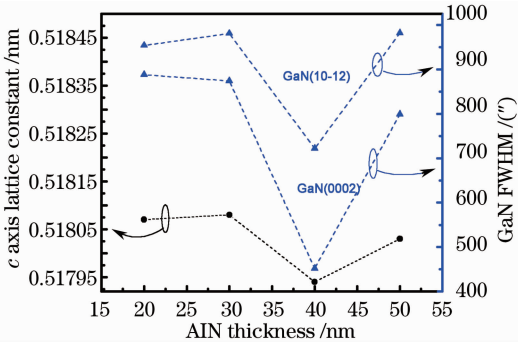


图 3 采用不同 AlN 缓冲层厚度的 GaN 材料 FWHM 与 *c* 轴晶格常数测试结果对比

Fig. 3 Comparison of FWHM and *c*-lattice constant of GaN with different AlN buffer thicknesses

图 4 为不同 AlN 缓冲层厚度的 GaN 表面的 AFM 测试结果,样品(a)、(b)、(c)、(d)的 AlN 缓冲层生长厚度分别为 20、30、40、50 nm。从 AFM 测试结果可以很明显地看出当 AlN 的厚度较薄时[样品(a)和样品(b)], GaN 的表面形貌呈现为三维状,且表面有很多凹坑。当 AlN 的厚度较厚时[样品(d)],虽然表面出现了台阶流,但表面仍然有很高密度的小凹坑。而当 AlN 的厚度为 40 nm 时[样品(c)], GaN 的表面不仅有明显的台阶流,而且表面的凹坑也大幅度地减少。分析认为当 AlN 的厚度较薄(20 nm 和 30 nm)时,由于 AlN 的成核密度较高且最开始为三维生长模式,晶体质量较差表面形貌也比较粗糙,导致在 GaN 二次外延时,成核岛合并困难,产生大量位错且表面变得较为粗糙。随着 AlN 缓冲层厚度的增加(40 nm 和 50 nm)时, AlN 的生长模式逐渐进入准二维的生长模式^[10],表面也变得平整, GaN 也很快进入二维生长模式,表面出现台阶流见图 4(c)。但是当 AlN 厚度继续增加[样品(d)]时, AlN 缓冲层又会向 GaN 外延层引入新的位错,导致表面的凹坑增加。通过对 AFM 测试结果的分析,发现与 XRD 的测试规律相一致,从而验

证了 GaN 所受的张应力在一定程度上通过大量位错得以释放。

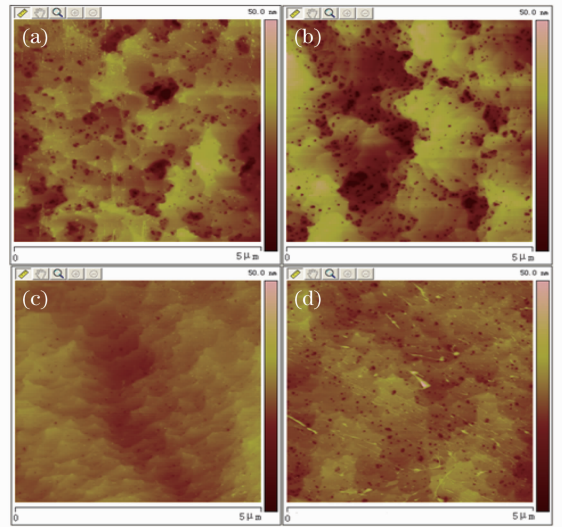


图 4 GaN/AlN/Si 样品在扫描区域为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 的 AFM 图。(a) AlN 为 20 nm;(b) AlN 为 30 nm;(c) AlN 为 40 nm;(d) AlN 为 50 nm

Fig. 4 AFM images of the GaN/Si films on $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ scanning areas. (a) AlN 20 nm; (b) AlN 30 nm; (c) AlN 40 nm; (d) AlN 50 nm

同时对(a)、(b)、(c)、(d) 4 个样品的粗糙度均方根(RMS)进行了研究分析,如图 5 所示。随着 AlN 缓冲层厚度从 20 nm 增加到 50 nm,样品的粗糙度 RMS 从 7.54 nm 急剧下降到 2.80 nm,但是 AlN 的厚度从 40 nm 增加到 50 nm 时,粗糙度 RMS 下降的并不是很明显(从 3.26 nm 下降到 2.80 nm),这一结果表明随着 AlN 厚度的增加其表面形貌得到了极大的改善,这也验证了在一定范围内随着 AlN 厚度的增加 AlN 从三维岛状生长向二维生长过渡的正确性。

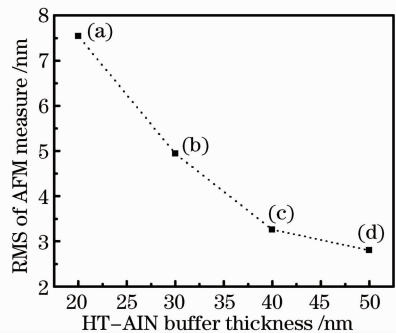


图 5 GaN/AlN/Si 样品 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM 扫描粗糙度与 HT-AlN 缓冲层厚度的关系

Fig. 5 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ scan scope RMS of GaN/AlN/Si sample versus thickness of HT-AlN buffer

4 结 论

本文通过 XRD 测试 GaN 外延层的 c 轴晶格常数, 研究分析了 GaN 外延层在不同 AlN 缓冲层厚度条件下的应变状态, 发现位错密度较高的 GaN 材料所受的张应力较小, 说明张应力可能通过材料中位错以及裂纹得到释放, 通过优化预辅 Al 和 AlN 缓冲层的时间和厚度使 GaN 外延膜晶体质量得到了大幅度的提高, GaN(0002)和(10-12)面的半峰全宽分别为 $452''$ 和 $722''$ 。

参 考 文 献

- 1 Cui Miao, Zhou Taofei, Zhang Jinping *et al.*. Influence of In fraction on the optical properties of InGaN/GaN blue light-emitting diode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(10): 1016004
崔 苗, 周桃飞, 张锦平等. In 组分对 InGaN/GaN 蓝光 LED 的发光性质的影响[J]. *光学学报*, 2011, **31**(10): 1016004
- 2 Li Peixu, Jiang Kai, Zhang Xin *et al.*. High power 808 nm laser diode with 62% wall-plug efficiency[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(s1): s100308
李沛旭, 蒋 锴, 张 新等. 62% 电光转换效率的高功率 808 nm 半导体激光器[J]. *光学学报*, 2011, **31**(s1): s100308
- 3 Fu Kai, Yu Guohao, Lu Min. GaN-based PIN detectors for X-ray detector[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, **32**(7): 720~723
付 凯, 于国浩, 陆 敏. GaN 基 PIN 结构 X 射线探测器[J]. *发光学报*, 2011, **32**(7): 720~723
- 4 B. S. Zhang, M. Wu, X. M. Shen *et al.*. Influence of high-temperature AlN buffer thickness on the properties of GaN grown on Si(111)[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **258**(1-2): 34~40
- 5 Liu Wei. Investigations on the Epitaxial Growth and Strain of GaN on Si(111) Substrate by Metalorganic Chemical Vapor Deposition[D]. Beijing: Institute of Semiconductors Chinese Academy of Sciences, 2008. 8~9
刘 卫. Si(111)衬底上 GaN 外延的 MOCVD 生长及其应力研究[D]. 北京: 中国科学院半导体研究所, 2008. 8~9
- 6 B. S. Zhang, M. Wu, J. P. Liu *et al.*. Reduction of tensile stress in GaN grown on Si(111) by inserting a low-temperature AlN interlayer[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **270**(3-4): 316~321
- 7 Liu Zhe, Wang Xiaoliang, Wang Junxi *et al.*. The influence of AlN/GaN superlattice intermediate layer on the properties of GaN grown on Si(111) substrates[J]. *Chinese Physics*, 2007, **16**(5): 1467~1471
- 8 E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt *et al.*. Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(20): 3230~3232
- 9 K. Kamiya, Y. Ebihara, K. Shiraishi *et al.*. Structural design of AlN/GaN superlattices for deep-ultraviolet light-emitting diodes with high emission efficiency [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(15): 151108
- 10 K. Y. Zang, Chua S. J., Wang L. S. *et al.*. Evolution of AlN buffer layers on silicon and effects on the properties of epitaxial GaN films[J]. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2003, (7): 2067~2071
- 11 J. H. Zhu, S. M. Zhang, X. Sun *et al.*. Fabrication and optical characterization of GaN-based nanopillar light emitting diodes[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(9): 3485~3488
- 12 X. H. Zheng, Y. T. Wang, Z. H. Feng *et al.*. Method for measurement of lattice parameter of cubic GaN layers on GaAs (001) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **250**(3-4): 345~348
- 13 M. Wei, X. L. Wang, P. Xu *et al.*. Effect of AlN buffer thickness on GaN epilayer grown on Si(111) [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2011, **14**(2): 97~100

栏目编辑: 韩 峰