

文章编号: 1000-7032(2018)09-1285-06

MOCVD 生长 Si 衬底上 HT-AlN 缓冲层 低生长压力对 GaN 薄膜的影响

韩 军^{1*}, 赵佳豪¹, 邢艳辉¹, 史峰峰¹, 杨涛涛¹,
赵 杰¹, 王 凯¹, 李 焘¹, 邓旭光², 张宝顺²

(1. 北京工业大学微电子学院 光电技术教育部重点实验室, 北京 100124;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 纳米器件与应用重点实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要: 采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术在 Si(111)衬底上外延 GaN 薄膜,对高温 AlN(HT-AlN)缓冲层在小范围内低生长压力(6.7 ~ 16.6 kPa)条件下对 GaN 薄膜特性的影响进行了研究。研究表明 GaN 外延层的表面形貌、结构和光学性质对 HT-AlN 缓冲层的生长压力有很强的的依赖关系。增加 HT-AlN 缓冲层的生长压力,GaN 薄膜的光学和形貌特性均有明显改善,当 HT-AlN 缓冲层的生长压力为 13.3 kPa 时,得到无裂纹的 GaN 薄膜,其(002)和(102)面的 X 射线衍射峰值半高宽分别为 735 arcsec 和 778 arcsec,由拉曼光谱计算得到的张应力为 0.437 GPa,原子力显微镜(AFM)观测到表面粗糙度为 1.57 nm。

关键词: 高温 AlN 缓冲层; 氮化镓; 金属有机化学气相沉积; X 射线衍射; 拉曼光谱

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183909.1285

Effect of Low Growth Pressure of HT-AlN Buffer on GaN Epilayer Grown on Si(111)

HAN Jun^{1*}, ZHAO Jia-hao¹, XING Yan-hui¹, SHI Feng-feng¹, YANG Tao-tao¹,
ZHAO Jie¹, WANG Kai¹, LI Tao¹, DENG Xu-guang², ZHANG Bao-shun²

(1. Key Laboratory of Opto-electronics Technology, Ministry of Education, College of Microelectronics,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Key Laboratory of Nano Devices and Applications, Suzhou Institute of Nano-Technology and Nano-Bionics,
Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

* Corresponding Author, E-mail: hanjun@bjut.edu.cn

Abstract: GaN films were grown on Si(111) substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). The influence of high temperature AlN(HT-AlN) buffer low various growth pressure (6.7 – 16.6 kPa) on GaN films was studied. It is found that, the surface morphology and structural and optical properties of the GaN epilayer strongly depend on HT-AlN buffer growth pressure. Increase the growth pressure of HT-AlN buffer, the optical and morphology properties of GaN film are both significantly improved, when the growth pressure of HT-AlN buffer layer was at 13.3 kPa, we obtained a crack-free GaN film, the XRD FWHM of (002) and (102) plane of GaN film are 735 and 778 arcsec, respectively. The tensile stress calculated from Raman spectra is 0.437 GPa, and RMS roughness of AFM 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ scan is 1.57 nm.

收稿日期: 2018-01-22; 修订日期: 2018-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(61204011,11204009,61574011); 北京市自然科学基金(4142005); 北京市教委科研基金(PXM2017_014204_500034)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61204011,11204009,61574011); Natural Science Foundation of Beijing (4142005); Scientific Research Fund Project of Municipal Education Commission of Beijing(PXM2017_014204_500034)

Key words: HT-AlN buffer; GaN; MOCVD; X-ray diffraction; Raman spectroscopy

1 引 言

GaN 基半导体及其 III-V 合金被认为是光电子和电子器件(如发光二极管(LED)和高电子迁移率晶体管(HEMT)^[1-3])领域非常有前景的材料。蓝宝石、碳化硅和硅是市场上常见的氮化镓薄膜衬底。无论采用其中哪种衬底,衬底与 GaN 外延层之间都存在晶格失配和热失配,这将影响后续外延器件的性能^[4]。与蓝宝石和 SiC 衬底相比,Si 衬底与 GaN 外延层之间还存在着更大的热失配,导致 GaN 外延层除了高位错密度外,还存在由于应力而产生的裂纹,进而影响 GaN 器件的性能^[5]。为了获得无裂纹和高晶体质量的 GaN 薄膜,经常会采用 AlN 缓冲层或 AlN 插入层来进行应力补偿,同时也能阻止硅原子的扩散。尽管在硅和蓝宝石衬底上都已经取得了较高质量的氮化镓薄膜,但器件的可靠性问题仍是人们所关注的重点,这与薄膜材料复杂的生长过程密切相关,因此对 GaN 材料的研究仍在进行。目前对于 AlN 缓冲层的研究主要集中在生长温度^[6-7]、缓冲层厚度^[8-9]、源流速^[10]、V/III 比^[11]、AlN/GaN 超晶格结构^[12]等方面。而对于生长压力参数(包括 HT-GaN 外延层和 HT-AlN 缓冲层)的研究,大多数只关注比较了高低压(如 8 kPa 和 50 kPa, 13.3 kPa 和 53.2 kPa 之间)条件下生长压力对 HT-GaN 外延层生长质量的影响^[13],却很少有报道 HT-AlN 缓冲层在低生长压力下小范围内细致的研究对 HT-GaN 外延层的影响。为了满足低成本、大尺寸易集成新器件的需求,异质外延高质量 GaN 薄膜一直是人们追求的目标。本文研究了在 Si 衬底上小范围内低生长压力下(6.7 ~ 16.6 kPa)的高温 AlN 缓冲层对 GaN 外延层薄膜质量的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱和原子力显微镜等测试手段,研究显示生长压力在 6.7 ~ 16.6 kPa 范围内时,随 HT-AlN 缓冲层生长压力的增加 XRD 的峰值半高宽(FWHM)和张应力降低。继续增加生长压力,GaN 薄膜内应力增长,表面变粗糙,质量变差。

2 实 验

实验样品均在美国 Veeco 公司的 D180 型

MOCVD 设备上生长,衬底为 Si(111) 晶片(2 in)。三甲基铝(TMAI)、三甲基镓(TMGa)和氨气(NH₃)分别为 Al 源、Ga 源和 N 源,载气为氢气(H₂),生长过程中不进行任何故意掺杂。首先,Si 衬底用 50% HF 溶液漂洗 2 min 后,经氮气(N₂)吹干后放入反应室,在 H₂ 气氛下进行 1 100 °C 高温预处理以去除衬底表面的氧化物。在生长 AlN 前,为了避免 Si 衬底表面与 NH₃ 高温反应形成无定型 Si_xN_y,预先通 TMAI 10 s,流量为 250 mL/min。生长温度为 950 °C,改变 AlN 缓冲层的生长压力,生长了不同压力下的 AlN 缓冲层样品 A、B、C、D,其反应室的压力分别为 6.7, 10.0, 13.3, 16.6 kPa,其中 NH₃ 的流量为 4 L/min, TMAI 的流量为 450 mL/min。随后,温度上升到 980 °C,在上述 AlN 缓冲层上外延 1 μm 厚的 GaN 薄膜。在外延 GaN 薄膜时,反应室的压力为 26.6 kPa, NH₃ 和 TMGa 流量分别为 13 L/min 和 55.5 mL/min。

GaN 材料所受应力采用 Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 型拉曼光谱仪测试, GaN 材料的晶体质量通过 Bruker 公司 D8 Discover 高分辨 X 射线衍射(HR-XRD) 仪测得,样品的室温 PL 测试采用波长为 325 nm 的 HeCd 激光器作为激发光源。GaN 样品表面形貌通过 Veeco Dimension 3100 原子力显微镜和 OLYM-PUS 光学显微镜观测,在 AFM 测量之前,样品在标准溶剂中清洗以除去灰尘或其他杂质。

3 结果与讨论

图 1 给出了通过 XRD 测量的(002)和(102)面的峰值半高宽(FWHM)随 HT-AlN 缓冲层生长压力的变化关系。从图 1 可以看出,样品 GaN(002)和(102)面的 FWHM 随着 HT-AlN 缓冲层的生长压力的增加而减小。在 13.3 kPa 时,样品 C 的 FWHM 最小,(002)和(102)面的 FWHM 分别为 735 arcsec 和 778 arcsec。同时也可以看出,当 HT-AlN 缓冲层生长压力为 16.6 kPa 时,样品 D 的(002)面和(102)面的 FWHM 增加了,但样品 D 的 FWHM 明显低于生长压力小于 13.3 kPa 时的样品 A 和 B。这表明在该生长压力范围内, GaN 外延层晶体质量直接受到 HT-AlN 缓冲层的影响。

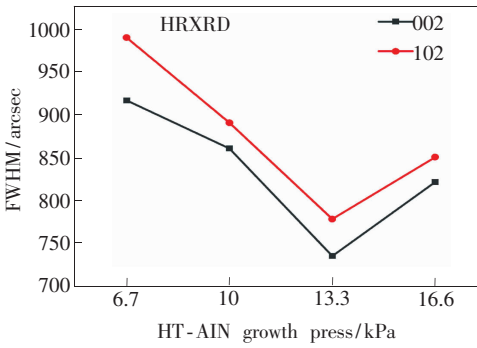


图 1 GaN 样品的 FWHM 随 HT-AlN 缓冲层的生长压力的变化曲线

Fig. 1 FWHM of XRD as a function of the HT-AlN buffer growth pressure

对于在 Si 衬底上生长的 GaN 薄膜来说,大的晶格失配和热失配会导致外延层中残余应力,而拉曼频移可以表明外延层中的应力变化^[14]。E₂(H)模式和 c 面的原子振动对应,因此模式频率对 c 面的晶格应变十分敏感。拉曼测试结果如图 2 所示,样品 A ~ D 的拉曼位移分别为 565.42, 565.72, 566.12, 565.83 cm⁻¹。与无应变 GaN 外延层(568 cm⁻¹)相比,所有样品都存在红移现象,这表明所有样品都受到张应力的影响,这可能是 GaN 和 Si 失配导致晶格变形的结果。在线性近似中,双轴应力的计算公式如下^[15]: $\Delta\omega = \gamma\sigma$, 其中 $\Delta\omega$ 是拉曼频移, γ 是应力系数(Si 为 4.3 cm⁻¹/GPa), σ 是双轴应力。因此,薄膜中张应力的计算值如图 3 所示。在图 3 中很容易看出,在一定范围内,随着 HT-AlN 缓冲层的生长压力的增加, GaN 样品的张应力降低,当 HT-AlN 缓冲层的生长压力为 13.3 kPa 时,样品 C 张应力最低(0.437 GPa)。进一步增加 HT-AlN 缓冲层的生长压力至 16.6 kPa 时,样品 D 张应力增加,但仍

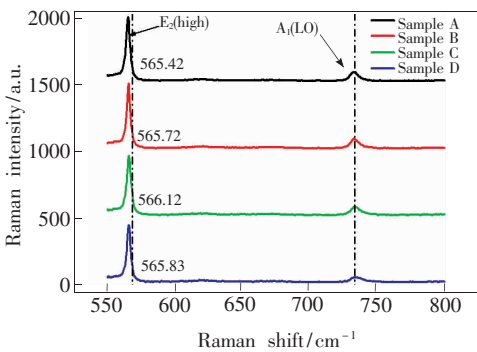


图 2 GaN 样品的拉曼测试曲线

Fig. 2 Raman spectra for the samples

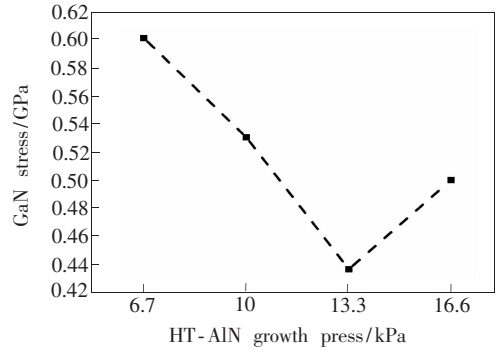


图 3 GaN 样品所受应力随 HT-AlN 缓冲层生长压力的关系

Fig. 3 GaN stress as a function of the HT-AlN buffer growth pressure

小于样品 A 和 B 的张应力。这一变化趋势与 XRD 中的 FWHM 结果一致。

GaN 外延层表面的光学显微镜形貌如图 4 所示。从图 4 中可以看出,样品 A 的表面光滑,但存在许多裂纹。并且随着缓冲层生长压力的增加,裂纹会逐渐减少,当生长压力增加至 13.3 kPa 时, GaN 外延层表面形貌较好且无裂纹,继续增加缓冲层的生长压力至 16.6 kPa,样品 D 的表面形貌又会变差一些。进而实验采用 AFM 观察样品 A、C 和 D 的表面形貌,图 5 为 AFM 表面形貌,从图中可以看到 GaN 表面均呈台阶流生长模式,样品 A、C 和 D 的均方根粗糙度(RMS)分别为 0.654, 1.57, 4.61 nm。从图 5(c)中看到,当 HT-AlN 缓冲层的生长压力增加到 16.6 kPa 时,样品 D 中 GaN 薄膜的表面形貌变得较粗糙,并且由缺陷导致的位错坑增大。这可能与 HT-AlN 岛在水平和垂直方向上的成核速率有关。为了迫使更多的穿透位错弯曲到基面, GaN 岛生长阶段采用增加生长压力和降低生长温度的方式,使垂直生长速率比横向生长速率快^[16],因此生长的 HT-AlN 的晶粒尺寸会随着生长压力的增加而增加,导致晶粒密度降低,大晶粒尺寸和较低的核密度导致了粗糙的形态。

Si 上 GaN 外延生长过程中,成核岛合并过程中或之后流体静压力会渐渐消失,同时由于岛的合并,双轴应力产生并逐渐增大。当 HT-AlN 缓冲层在 6.7 kPa 下进行沉积时,样品 A 的张应力较大,并出现许多裂纹, XRD 的 FWHM 较宽。这主要有两个原因:一是在这种压力条件下,核子间距较窄形成了尺寸较大的核子,岛的合并时间变

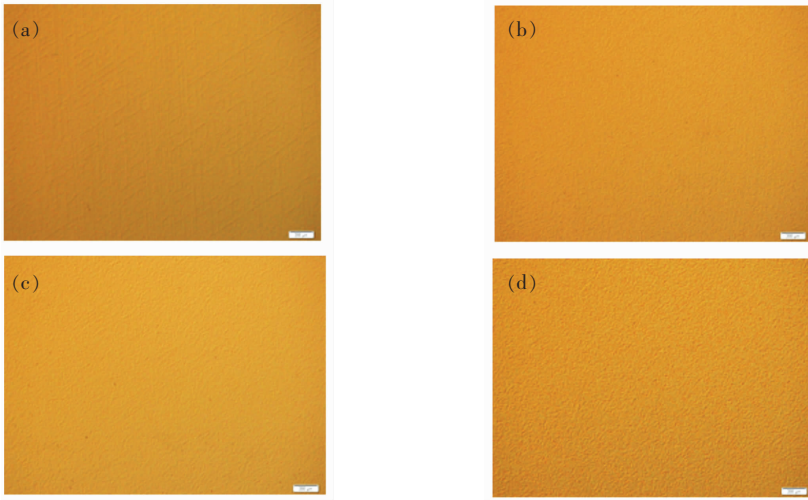


图 4 GaN 外延层的光学显微镜图像。(a)样品 A;(b)样品 B;(c)样品 C;(d)样品 D。

Fig. 4 Optical microscopy images of the four GaN epilayers. (a) Sample A. (b) Sample B. (c) Sample C. (d) Sample D.

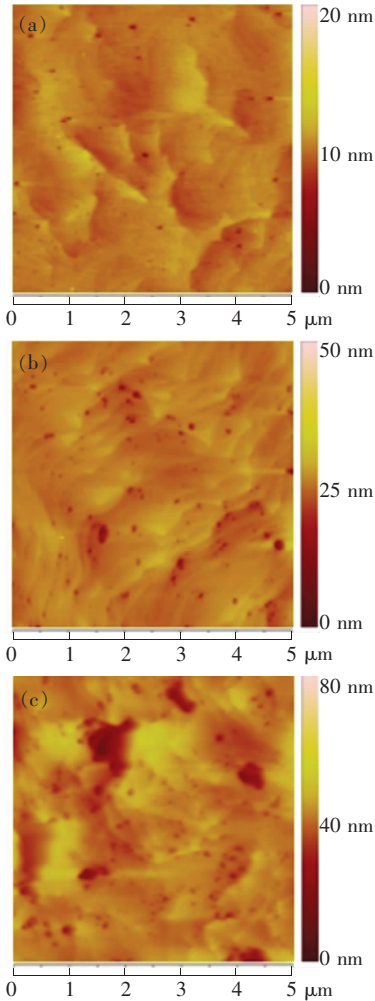


图 5 样品的 AFM 图像。(a)样品 A;(b)样品 C;(c)样品 D。

Fig. 5 AFM images of the samples. (a) Sample A. (b) Sample C. (c) Sample D.

短,在这个过程中产生较大张应力。二是在低压生长条件下缓冲层的生长速度缓慢^[13],缓冲层厚度相对较薄,缓冲层不能有效地补偿 GaN 外延层的张应力,导致样品 A 张应力最大。随着 HT-AlN 缓冲层生长压力的增大,核子间距较宽尺寸小的核子形成,从而岛合并时间变长,在较长的时间内有更多的位错侧向弯曲,降低了位错密度。再进一步增加生长压力,位错弯曲使得压应力弛豫增加,导致 GaN 薄膜中出现更多的张应力^[17]。因此,样品 D 的张应力比样品 C 的大,样品 D 的性能也不如样品 C。

半导体材料带隙能量受薄膜中残余应力的影响,张应力将导致带隙能量减小,而压应力将导致带隙能量增加。图 6 是 4 个样品的 PL 光谱,从图 6 中可以观察到 PL 峰值位置受薄膜中残余应力的影响,样品 A、B、C、D 的 PL 峰值能量分别为 3.393 9, 3.395 7, 3.399 7, 3.396 2 eV。与样品

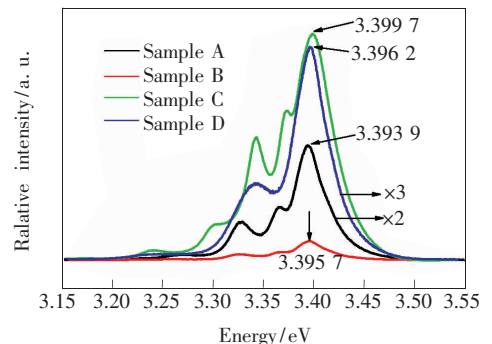


图 6 室温下样品的 PL 光谱

Fig. 6 PL spectra at RT for the samples

C 比较,样品 A、B 和 D 发生了不同程度的红移,同时表明样品 C 的张应力最低。而且样品 C 的近带边发射峰相对强度在所有样品中也最大,这说明样品 C 具有最好的晶体质量和光学性能。这与上述 XRD 和拉曼实验结果一致。

4 结 论

采用 MOCVD 外延生长了 GaN 薄膜材料,研究了在小范围内低生长压力条件下 HT-AlN 缓冲层对 GaN 薄膜特性的影响。研究表明,HT-AlN 缓冲层沉积在 6.7 kPa 时,GaN 薄膜晶体质量差,表面由于大的张应力而出现裂纹。增加 HT-AlN 缓冲层的生长压力,GaN 薄

膜的材料性能得到改善,当生长压力为 13.3 kPa 时,获得了无裂纹 GaN 薄膜,GaN 薄膜的(002)和(102)面 XRD 的 FWHM 分别为 735 arcsec 和 778 arcsec,由拉曼光谱计算出的张应力为 0.437 GPa,AFM 的 RMS 为 1.57 nm。另外研究发现,16.6 kPa 下的 HT-AlN 缓冲层外延的 GaN 薄膜的结晶质量和所受张应力要优于 13.3 kPa 以下生长的薄膜,但样品的 RMS 会增加。因此我们认为在这个压力生长范围内,压力与 HT-AlN 岛尺寸横纵比和岛合并时间密切相关,通过低压条件下与其他生长参数优化结合,还将进一步提高 GaN 薄膜的结晶质量与表面形貌。

参 考 文 献:

- [1] JABLI F, ZAIDI M A, GASSOUMI M, *et al.*. Optical analysis of biaxial stress distribution in $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}/\text{GaN}/\text{Si}$ HEMT's [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 650:533-536.
- [2] PARK J, DONG S S, KIM D H. Enhancement of light extraction in GaN-based light-emitting diodes by Al_2O_3 -coated ZnO nanorod arrays [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 611(15):157-160.
- [3] CHOI P J, KIM J Y, KANG Y J, *et al.*. Light extraction enhancement of GaN based light emitting diodes by ZnO nanorod arrays [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14(8):5965-5969.
- [4] KOJIMA N, NAKAMURA H, OHSHITA Y, *et al.*. Suppression of twin formation in layered In_2Se_3 grown on GaAs(111) [J]. *Photovolt. Specialist Conf.*, 2015:1-3.
- [5] ROSKOWSKI A M, PREBLE E A, EINFELDT S, *et al.*. Reduction in dislocation density and strain in GaN thin films grown *via* maskless pendeo-epitaxy [J]. *Opto-Electron. Rev.*, 2002, 10(4):261-270.
- [6] HUANG W C, CHU C M, WONG Y Y, *et al.*. Investigations of GaN growth on the sapphire substrate by MOCVD method with different AlN buffer deposition temperatures [J]. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2016, 45:1-8.
- [7] CHEN C Y, CHANG W M, CHUNG W L, *et al.*. Crack-free GaN deposition on Si substrate with temperature-graded AlN buffer growth and the emission characteristics of overgrown InGaN/GaN quantum wells [J]. *J. Cryst. Growth*, 2014, 396(396):1-6.
- [8] YANG W J, WANG W L, LIU Z L, *et al.*. Effect of AlN buffer layer thickness on the properties of GaN films grown by pulsed laser deposition [J]. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2015, 39(1):499-505.
- [9] WEI M, WANG X L, PAN X, *et al.*. Effect of AlN buffer thickness on GaN epilayer grown on Si(111) [J]. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2011, 14(2):97-100.
- [10] WANG K, XING Y H, HAN J, *et al.*. Influence of the TMAI source flow rate of the high temperature AlN buffer on the properties of GaN grown on Si(111) substrate [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 671:435-439.
- [11] BOICHOT R, COUDURIER N, MERCIER F, *et al.*. Epitaxial growth of AlN on *c*-plane sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy: influence of the gas phase N/Al ratio and low temperature protective layer [J]. *Surf. Coatings Technol.*, 2013, 237:118-125.
- [12] NI Y Q, HE Z Y, ZHOU D Q, *et al.*. The influences of AlN/GaN superlattices buffer on the characteristics of AlGaIn/GaN-on-Si(111) template [J]. *Superlatt. Microstruct.*, 2015, 83:811-818.
- [13] CHEN J, ZHANG S M, ZHANG B S, *et al.*. Effects of reactor pressure on GaN nucleation layers and subsequent GaN epilayers grown on sapphire substrate [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, 254(3-4):348-352.
- [14] RÖDER C, LIPSKI F, HABEL F, *et al.*. Raman spectroscopic characterization of epitaxially grown GaN on sapphire

- [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, 46(46):285302-285307.
- [15] HARIMA H. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering [J]. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2002, 14(38):R967.
- [16] GIBART P. Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2004, 67(2):2-13.
- [17] RAGHAVAN S, MANNING I C, WENG X J, *et al.*. Dislocation bending and tensile stress generation in GaN and AlGaIn films [J]. *J. Cryst. Growth*, 2012, 359(359):35-42.



韩军(1964-),男,北京人,博士,副教授,2008年于北京工业大学获得博士学位,主要从事半导体材料与器件方面的研究。

E-mail: hanjun@bjut.edu.cn