

蓝宝石衬底上单晶 InAlGa_N 外延膜的 RF-MBE 生长^{*}

王保柱[†] 王晓亮 王晓燕 王新华 郭伦春 肖红领 王军喜 刘宏新 曾一平 李晋闽

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用射频等离子体辅助分子束外延技术在蓝宝石衬底上外延了晶体质量较好的单晶 InAlGa_N 薄膜. 在生长 InAlGa_N 外延层时, 获得了外延膜的二维生长. 卢瑟福背散射测量结果表明, InAlGa_N 外延层中 In, Al 和 Ga 的组分分别为 2%, 22% 和 76%, 并且元素的深度分布比较均匀. InAlGa_N(0002) 三晶 X 射线衍射摇摆曲线的半高宽为 4.8°. 通过原子力显微镜观察外延膜表面存在小山丘状的突起和一些小坑, 测量得到外延膜表面的均方根粗糙度为 2.2 nm. 利用光电导谱测量 InAlGa_N 的带隙为 3.76 eV.

关键词: RF-MBE; 铟铝镓氮; RHEED; XRD; AFM

PACC: 7280E; 7360F; 3220R

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)08-1382-04

1 引言

GaN 基的紫外发光二极管 (UV-LED) 在白光照明、生物和化学检测等领域有着重要的潜在应用, 因而近年来 GaN 基 UV-LED 的材料生长和器件结构研究引起人们的广泛关注^[1~4]. 由于 AlGa_N 晶体质量较差, 制备高性能的 GaN/AlGa_N 基 UV-LED 很困难. 由于 InGa_N 材料的局域化效应, InGa_N 基 LED 的性能对晶体质量不是很敏感^[5]. 与 InGa_N 类似, InAlGa_N 四元合金的发光效率比 AlGa_N 高很多, 目前 InAlGa_N 已经被用于紫外特别是发射波长小于 365 nm 的紫外 LED 和激光二极管 (LD) 中^[1,2]. 此外, InAlGa_N 四元合金的晶格常数和带隙可以独立调节, 通过调节 Al 和 In 的组分, 不但可以获得不同的带隙, 还可以得到与 InGa_N 或 GaN 晶格相匹配的异质结或量子阱结构, 这样就降低或者消除了因晶格失配导致的压电效应, 从而提高发光效率^[5]. 然而由于 AlN, GaN 和 InN 的键长和分解温度差异大, 生长时原子在表面的迁移速率和解吸附温度差异也比较大, 生长高质量的 InAlGa_N 四元合金很困难. 1992 年, Matsuoka 等人^[6] 首次在蓝宝石上生长了 InAlGa_N, 但是生长的 InAlGa_N 是多晶的, 没有与带边相应的光致发光峰. 1996 年 McIntosh 等人^[7] 用 MOCVD 方法在 750 °C 生长了

单晶 InAlGa_N 四元合金, 光致发光测量中看到带边发光. 1999 年, Aumer 等人^[8] 生长出了高质量的 InAlGa_N, 此后关于 InAlGa_N 合金的生长、性质和应用的研究引起了广泛关注^[9,10].

2000 年 Lima 等人^[11] 首次采用 MBE 技术生长了 InAlGa_N 四元材料, 为 InAlGa_N 材料的生长和研究开辟了新的途径. 与 MOCVD 相比较, MBE 技术有着如下几方面的优点: 首先, MBE 工艺是一种超高真空的工艺, 可以大大降低外延材料中 C, O 和 H 等杂质元素的含量; 其次, MBE 的生长温度较低, 可以实现高 In 组分的 InGa_N 和 InAlGa_N 材料的生长; 最后, MBE 可以通过反射式高能电子衍射系统 (RHEED) 实时监测样品的生长过程, 从而获得表面结构、生长速率以及晶格常数等方面的信息. 然而 MBE 外延生长 InAlGa_N 薄膜的生长研究还较少, 材料质量也不尽如人意, 国内还未见 MBE 外延 InAlGa_N 的相关报道.

本文利用 RF-MBE 技术在蓝宝石衬底上外延了晶体质量较好的单晶 InAlGa_N 薄膜. 采用 RHEED 对薄膜的生长进行了实时在位监测, 通过卢瑟福背散射 (RBS) 测量了薄膜中 In, Al 和 Ga 的组分, 利用 X 射线衍射和 AFM 对外延膜的结构和形貌进行了表征, 通过光电导谱测量了外延膜的带隙.

^{*} 中国科学院知识创新工程, 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G20000683, 2002CB311903), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2002AA305304) 和国家自然科学基金 (批准号: 60136020) 资助项目

[†] 通信作者. Email: wangbz @semi.ac.cn

2006-01-18 收到, 2006-02-20 定稿

2 实验

InAlGa_N 四元材料的外延生长是在国产 RF-MBE 上进行的,氮源由高纯氮气经射频等离子体炉产生,高纯的镓、铝和镓分别作为镓、铝和镓源,衬底为直径 38mm 的(0001)面蓝宝石衬底,衬底清洗方法参见文献[12].生长过程分为以下四个步骤:生长前首先把衬底放入生长室中,在 NH₃ 气氛中氮化 10~30min,氮化温度和 NH₃ 流量分别为 700 , 175sccm;氮化后在衬底上生长 5nm 左右的高温 AlN 缓冲层,然后再生长 500nm 左右的 GaN 层,具体的生长工艺见文献[13,14];最后在 GaN 层的上面生长 100nm 左右的 InAlGa_N,具体结构如图 1 所示.InAlGa_N 四元材料生长过程中,氮气的流量为 1.6sccm,等离子体输入功率为 400W,反射功率 5W,镓炉、铝炉和镓炉温度分别为 585,1030 和 850 ,衬底温度为 590 .整个生长过程由 RHEED 进行在位观测.

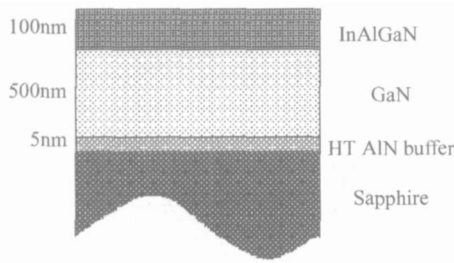


图 1 InAlGa_N 外延膜的生长示意图

Fig. 1 Growth sequence chart of the InAlGa_N film

RBS 测量采用能量为 2.0MeV 的⁴He⁺ 离子束,探测角为 165°,探测器的分辨率为 18keV.采用日本理学(Rigaku)SL X-1AL 型 X 射线衍射仪对样品进行了三晶 X 射线衍射摇摆曲线的测量.利用 DI 公司的 Nanoscope 原子力显微镜观察了外延膜的形貌,Si₃N₄ 探测尺寸为 15nm,测量方式采用非接触扫描模式.光电导谱的激发光源为氙灯,通过单色仪分光后照射在样品表面,测量样品的光电导变化.

3 结果与讨论

在生长过程中利用 RHEED 进行在位观察,发现蓝宝石衬底在氮化后的 RHEED 有很明显的 AlN 的条纹(图 2(a)),表明在氮化过程中形成了一薄层 AlN.生长 5nm 的高温 AlN 缓冲层时,RHEED 的图样如图 2(b)所示.在生长 500nm 的高温 GaN 层的过程中,RHEED 条纹如图 2(c)所示,比氮化后形成 AlN 的条纹更加细锐,表明 GaN

薄膜的质量较好,表面很平.开始生长 InAlGa_N 外延膜后,RHEED 一直为如图 2(d)所示的很均匀的条形.高温 GaN 层表面十分光滑,可以尽可能的避免由于界面粗糙引起的 InAlGa_N 外延薄膜中的缺陷,而且适当组分的 InAlGa_N 与 GaN 的晶格也比较匹配,这样就使得在 GaN 层上可以形成很多的 InAlGa_N 二维晶核,晶核长大后结成单原子层,铺满 GaN 层后继续上述过程,实现二维生长(Frank-van der Merwe)模式.

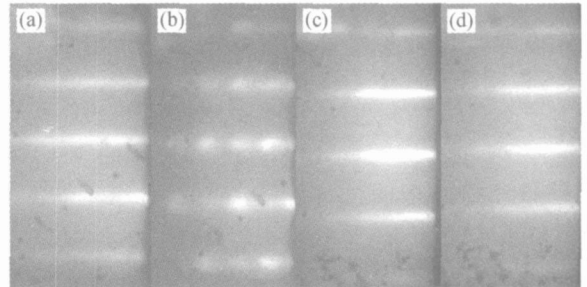


图 2 蓝宝石衬底氮化后(a),生长 AlN(b),GaN(c)和 InAlGa_N(d)时的 RHEED 图样

Fig. 2 RHEED patterns observed during after nitridation of the sapphire substrate (a), the growth of AlN buffer (b),the growth of GaN film (c),and the growth of InAlGa_N film (d)

为了确定 InAlGa_N 外延膜中各元素的组分多少和深度分布情况,我们对样品进行了卢瑟福背散射(RBS)谱的测量.RBS 是确定固体材料组分、厚度、应力和缺陷分布的常用方法之一.图 3 给出了 InAlGa_N/ GaN 外延结构的 RBS 测量和拟合谱.在图中标出了 Al, Ga 和 In 元素相应的能量位置.通过拟合得到外延膜中 In, Al 和 Ga 的组分分别为 2%, 22% 和 76%.拟合数据和试验数据吻合得很好,而且各个元素的台阶较平,表明外延层元素的深度分布比较均匀^[15],这是材料形成了二维生长的结果.

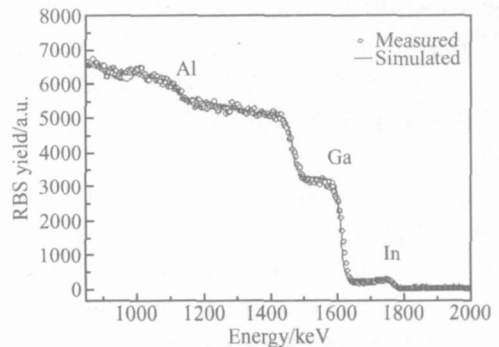


图 3 InAlGa_N/ GaN 结构的 RBS 测量和拟合谱

Fig. 3 Measured and simulated RBS spectrum of InAlGa_N/ GaN structure

图 4 给出了 InAlGa_N/ GaN 结构的 $\omega/2$ 扫描谱和 InAlGa_N(0002) X 射线衍射摇摆曲线图谱. 在 $\omega/2$ 扫描中只有 GaN(0002)、蓝宝石(0006)和 InAlGa_N 的(0002)衍射峰,说明 InAlGa_N 外延膜的取向性很好. InAlGa_N(0002)衍射峰的 2θ 衍射角为 34.91° ,由此得到的 c 轴晶格常数约为 0.5142nm . 将 RBS 测量得到的 In, Al 和 Ga 的组分 2%, 22% 和 76% 代入 Vegard 公式得到:

$$C_{\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}} = xC_{\text{InN}} + yC_{\text{AlN}} + (1-x-y)C_{\text{GaN}}$$

计算得到的 c 轴晶格常数为 0.5150nm , 与之基本吻合, 说明外延膜中不存在很大的应力. 图 4 的插图给出了该样品 InAlGa_N(0002) 三晶 X 射线衍射的摇摆曲线, 由该图可知 InAlGa_N(0002) 的 FWHM 仅为 4.8 左右, 表明在高温 GaN 层上获得了晶体质量较好的 InAlGa_N 外延膜.

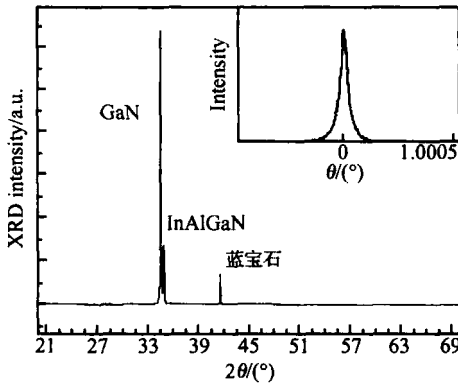


图 4 InAlGa_N/ GaN 结构的 X 射线衍射谱
Fig. 4 XRD of InAlGa_N/ GaN structure

利用 AFM 观察了外延膜的形貌, 如图 5 所示, 样品表面存在一些小山丘状的突起和一些小坑, 小坑的密度大约为 $2 \times 10^9\text{cm}^{-2}$, 小坑的直径在 $50 \sim 100\text{nm}$ 之间; 样品基本上还是比较平整的, 这与 InAlGa_N 外延膜二维生长是基本一致的, 样品的均方根粗糙度(RMS)为 2.2nm . 样品表面的小山丘状的突起可能是富 In 区域^[4,16,17], 但是还需要通过阴极荧光(CL)来进行微区分析确认. 据文献^[16]报道, 小坑被确认来源于 GaN 层的位错, 是 In 向位错偏析而形成.

光电导谱是研究 AlGa_N/ GaN 和 InAlGa_N/ GaN 异质结构中 AlGa_N 和 InAlGa_N 带隙的有效方法之一^[18,19]. 图 6 给出了 InAlGa_N/ GaN 结构的光电导谱, 由图中可以明显地看出在 366 和 330nm 左右光电流明显增加, 366nm 对应 GaN 的带隙, 330nm 对应于 InAlGa_N 的带隙, 换算为能量是 3.76eV , 与相关文献^[2,8]报道的 In, Al, Ga 组分类似的 InAlGa_N 材料的带隙结果是一致的.

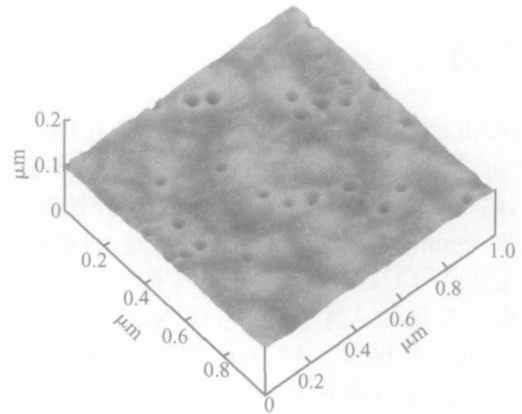


图 5 InAlGa_N 外延膜的 AFM 形貌图
Fig. 5 Surface AFM image of InAlGa_N film

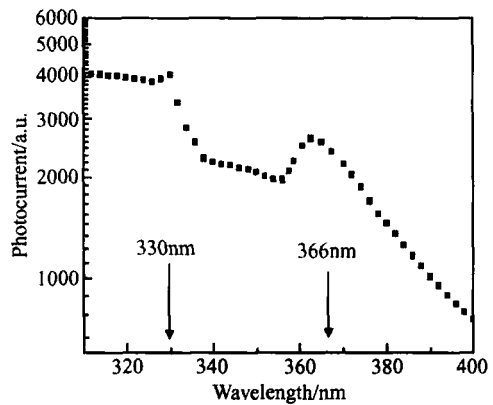


图 6 InAlGa_N/ GaN 结构的光电导谱
Fig. 6 Photoconductive spectrum of InAlGa_N/ GaN structure

4 结 论

利用 RF-MBE 技术在蓝宝石衬底上外延生长了晶体质量较好的单晶 InAlGa_N 薄膜. 获得了 InAlGa_N 外延膜的二维生长. InAlGa_N 外延膜中 In, Al 和 Ga 的组分分别为 2%, 22% 和 76%, 并且元素的深度分布比较均匀. InAlGa_N(0002) 三晶 X 射线衍射摇摆曲线的半高宽为 4.8. 通过 AFM 观察到薄膜表面存在一些小山丘状的突起和小坑, 测量得到薄膜表面的 RMS 为 2.2nm . 通过光电导谱的测量, 确定 InAlGa_N 的带隙为 3.76eV .

参 考 文 献

[1] Shatalov M, Chitnis A, Adicarahan V, et al. Band-edge luminescence in quaternary AlInGa_N light-emitting. Appl Phys Lett, 2001, 78: 817
[2] Hirayama H. Quaternary InAlGa_N-based high-efficiency ultraviolet light-emitting diodes. J Appl Phys, 2005, 97: 91101
[3] Liu Y, Egawa T, Ishikawa H, et al. High-temperature-grown

- quaternary AlInGaN epilayers and multiple quantum wells for ultraviolet. *J Cryst Growth*, 2004, 264 :159
- [4] Chen C H, Huang L Y, Chen Y F, et al. Mechanism of enhanced luminescence in $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ quaternary alloys. *Appl Phys Lett*, 2002, 80 :1397
- [5] Yasan A, McClintock R, Mayes K S, et al. Top-emission ultraviolet light-emitting diodes with peak emission at 280nm. *Appl Phys Lett*, 2002, 81 :801
- [6] Matsuoka T, Yoshimoto N, Sasaki T, et al. Wide-gap semiconductor InGaN and InGaAlN grown by MOVPE. *J Electron Mater*, 1992, 21 :157
- [7] McIntosh F G, Boutros K S, Roberts J C, et al. Growth and characterization of AlInGaN quaternary alloys. *Appl Phys Lett*, 1996, 68 :40
- [8] Aumer M E, Leboeuf S F, Bedair S M, et al. High optical quality AlInGaN by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, 75 :3315
- [9] Hirayama H, Kinoshita A, Yamabi T, et al. Marked enhancement of 320-360nm ultraviolet emission in quaternary $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ with In-segregation effect. *Appl Phys Lett*, 2002, 80 :207
- [10] Wang T, Liu Y H, Lee Y B, et al. 1mW AlInGaN-based ultraviolet light-emitting diodes with an emission wavelength of 348nm grown on sapphire substrate. *Appl Phys Lett*, 2002, 81 :2508
- [11] Lima A P, Miskys C R, Karrer U, et al. Growth of quaternary AlInGaN/GaN heterostructures by plasma-induced molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2000, 220 :341
- [12] Wang Xiaoliang, Sun Dianzhao, Kong Meiyang, et al. High quality GaN grown by GSMBE. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(12) :935 (in Chinese) [王晓亮, 孙殿照, 孔梅影, 等. 高质量 GaN 材料的 GSMBE 生长. *半导体学报*, 1997, 18(12) :935]
- [13] Hu Guoxin, Wang Xiaoliang, Sun Dianzhao, et al. Two-dimensional electron gas materials with AlN/GaN superlattice structure grown by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(6) :602 (in Chinese) [胡国新, 王晓亮, 孙殿照, 等. RF-MBE 生长 AlN/GaN 超晶格结构二维电子气材料. *半导体学报*, 2003, 24(6) :602]
- [14] Wang Xiaoliang, Wang Cuimei, Hu Guoxin, et al. RF-MBE grown AlGaIn/GaN HEMT structure with high Al content. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(6) :1116
- [15] Monroy E, Gogneau N, Enjalbert F, et al. Molecular-beam epitaxial growth and characterization of quaternary -nitride compounds. *J Appl Phys*, 2003, 94 :3121
- [16] Cremades A, Navarro V, Piqueras J, et al. In homogeneous incorporation of In and Al in molecular beam epitaxial AlInGaIn films. *J Appl Phys*, 2001, 90 :4868
- [17] Liu J P, Wang Y T, Yang H, et al. Investigations on V-defects in quaternary AlInGaIn epilayers. *Appl Phys Lett*, 2004, 84 :5449
- [18] Oder T N, Li J, Lin J Y, et al. Photoresponsivity of ultraviolet detectors based on $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ quaternary alloys. *Appl Phys Lett*, 2000, 77 :791
- [19] Yu L S, Qiao D, Lau S S, et al. Measurement of the Al mole fraction of bulk AlGaIn and AlGaIn/GaN heterostructure by photoconductance methods. *J Appl Phys*, 1999, 86 :2696

RF-MBE Growth of InAlGaIn Epilayer on Sapphire Substrate *

Wang Baozhu[†], Wang Xiaoliang, Wang Xiaoyan, Wang Xinhua, Guo Lunchun, Xiao Hongling, Wang Junxi, Liu Hongxin, Zeng Yiping, and Li Jinmin

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract : A single crystalline InAlGaIn film is successfully grown on a sapphire substrate by radio-frequency plasma-excited molecular beam epitaxy. The streaky RHEED pattern observed during growth indicates a layer-by-layer growth mode. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) shows that the In, Al, and Ga contents in the InAlGaIn film are 2 %, 22 %, and 76 %, respectively. Triple-axis X-ray diffraction shows that the full width at half maximum of the InAlGaIn (0002) peak is 4.8°. There are some mountain-like hillocks and pits on the surface of the InAlGaIn film. Atomic-force microscopy shows that the RMS of the InAlGaIn film is 2.2nm. Photoconductance measurements show that the energy gap of InAlGaIn film is 3.76eV.

Key words : RF-MBE; InAlGaIn; RHEED; XRD; AFM

PACC : 7280E; 7360F; 3220R

Article ID : 0253-4177(2006)08-1382-04

* Project supported by the Knowledge Innovation Engineering of the Chinese Academy of Sciences, the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G20000683, 2002CB311903), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA305304), and the National Natural Science Foundation of China (No. 60136020)

[†] Corresponding author. Email: wangbz@semi.ac.cn

Received 18 January 2006, revised manuscript received 20 February 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics