

利用混合极性制备多孔缓冲层及其在 GaN 厚膜外延中的应用*

尹志军[†] 钟 飞 邱 凯 李新化 王玉琦

(中国科学院材料物理重点实验室, 合肥 230031)

摘要: 使用分子束外延(MBE)技术在(0001)面蓝宝石衬底上生长混合极性的氮化镓(GaN)薄膜,利用不同极性面的 GaN 薄膜在强碱溶液中腐蚀特性的差异,混和极性样品经腐蚀处理后,得到了一层具有多孔结构的 GaN 层.以多孔结构的 GaN 作为缓冲层,用卤化物气相外延(HVPE)方法生长 GaN 厚膜.X 射线双晶衍射和光致发光等测试结果表明,多孔结构的 GaN 缓冲层可以有效地释放 GaN 厚膜和衬底之间因热膨胀系数失配产生的应力,使 GaN 厚膜晶体的质量得到很大提高.

关键词: GaN; 极性; 多孔; 应力释放

PACC: 7280E; 8115G; 8115H **EEACC:** 0520D; 0520F; 2520D

中图分类号: TN304.2⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)06-0909-04

1 引言

以 GaN 为代表的氮化物半导体材料具有禁带宽、热导率高、电子饱和漂移速度大和介电常数小等特点,在高亮度发光二极管、短波长激光二极管、高性能紫外探测器和高温、高频、大功率半导体器件领域有着广泛的应用前景.近年来,人们采用多种方法进行了 GaN 及相关化合物材料的外延生长研究,如分子束外延(MBE)、金属有机物气相外延(MOVPE)和卤化物气相外延(HVPE)等^[1~3].人们在研究过程中逐渐认识到对于六方相的 GaN,极性对外延层质量影响很大^[4].一般在 Ga 极性面上生长的外延材料样品表面比较平整,生长速率较快,电学和光学性能都比较高;而在 N 极性面的生长外延材料表面比较粗糙,许多方面的性能都比较差,因此人们通常制备 Ga 极性 GaN 外延膜.采用 MOCVD 技术在蓝宝石上生长的 GaN 薄膜较易形成 Ga 极性^[5],而常规 MBE 法在蓝宝石上生长的 GaN 一般得到 N 极性面^[6].为了用 MBE 技术得到 Ga 极性的外延材料,人们采用了多种工艺,如高温 AlN 缓冲层^[6]、MEE 法^[7]等.这些方法本质上是一种极性翻转工艺,即从 N 极性向 Ga 极性的翻转.

目前的 GaN 器件多是利用蓝宝石、碳化硅等异质衬底外延 GaN 层制作的,由于热膨胀系数和晶格失配等原因限制了外延层晶体的质量.为提高外延

层质量,最好是选择 GaN 衬底进行同质外延.由于 HVPE 方法具有极高的外延生长速率,并可以得到相对质量较高的外延膜,使生长 GaN 厚膜并通过剥离方法得到自支撑的 GaN 衬底成为可能.目前许多研究人员已成功利用 HVPE 方法在 Si, SiC, GaAs, 蓝宝石等异质衬底上生长出 GaN 厚膜,但由于热应力的影响, GaN 外延层质量仍有待进一步提高.人们通常采用低温缓冲层^[8]、侧向外延^[9]以及多孔缓冲层^[10]等方法释放应力.其中多孔缓冲层技术是近来发展起来的新技术,多孔 SiC^[11] 和 多孔 GaAs^[12] 等均可作为柔性衬底,来改善 GaN 外延材料的表面形貌,降低外延层中应力,抑制裂纹的产生,显示出该方法是极有潜力的技术之一.

本文首先利用 MBE 方法在蓝宝石衬底上生长出混合极性的 GaN 外延层,利用不同极性的 GaN 在碱液中腐蚀速率存在较大差异^[13]的特性,将上述 GaN 层腐蚀成多孔结构.最后再将此多孔层作为 HVPE 生长的缓冲层进行 GaN 厚膜生长.利用此方法,探索一种消除应力,提高外延层晶体质量的新途径.

2 实验

实验所用衬底为(0001)面的蓝宝石衬底,衬底经过超声去油脂、腐蚀、去离子水清洗后,用氮气吹干,装入 MBE 系统生长缓冲层.本实验所使用的

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:10574130)

[†] 通信作者. Email: phyin@issp.ac.cn

2006-11-15 收到, 2007-01-09 定稿

MBE 系统是一台经过改造的 Varian GEN-II 型分子束外延设备,高纯 Ga 和 Al 作为 III 族源,氮源由高纯氮气经射频等离子体炉(SVT-4.53 型)裂解产生,由一台 700W,13.56MHz 的射频源作为裂解电源.此外,我们还给等离子体炉加装了一个光电探测器,通过监测光电流强度来实时监控生长过程中 N 等离子源的强度.实验中使用高能电子衍射(RHEED)对样品生长进行实时监控,由 RHEED 图样作为判断 GaN 薄膜的极性依据.在 MBE 生长过程中,首先将蓝宝石衬底在 850°C 热处理 10min,然后降至 200°C 氮化 30min.氮化处理时射频电源输入功率保持在 400W,光电探测器探测的光电流约 20 μ A.接着进行 AlN 缓冲层的生长,射频电源输入功率保持在 150W,光电探测器探测的光电流约 5 μ A,不同 Al 束流控制样品极性.最后再生长 2h GaN 层(生长速率约 0.6 μ m/h),此时射频电源输入功率保持在 400W,光电探测器探测的光电流约 20 μ A,Ga 束流强度在不同的极性条件下也不同.样品生长完毕取出后再放入浓度 45%,100°C 的 NaOH 溶液腐蚀 10min,经清洗吹干后用原子力显微镜(AFM)观察样品表面形貌.

最后,将三种具有不同特性缓冲层的样品放入本小组自制的立式 HVPE 设备中进行 GaN 厚膜外延生长.III 族源采用金属 Ga,V 族源为 NH₃,载气为 N₂,各气体源及镓源纯度都在 99.999% 以上,气体流量由质量流量控制器控制.样品生长温度为 1050°C.经过工艺优化,该 HVPE 系统中 GaN 外延速率可以达到 30 μ m/h.

X 射线衍射(XRD)、光致发光(PL)等测试方法用来表征外延膜结构和晶体质量.XRD 测量使用的是 Philips X'Pert Pro 多功能 X 射线衍射仪,采用双晶衍射摇摆扫描方式测量 GaN(0002)面衍射线,入射光为 Cu-K _{α} 1 线.PL 测试入射光使用 Verdi6/Mira900/THG266 激光系统,入射光波长 266nm,功率约 10mW.样品发光由 ACTON® SP2500i 型(反射光栅 1800 线/mm)光栅光谱仪收集,由光电倍增管探测,测试温度为 20K,该系统对波长的分辨率优于 0.05nm(450nm 附近,对应于光子能量分辨率约 0.3meV),测试前利用汞灯谱线对光谱仪进行校准.

3 结果与讨论

如前面实验所述,利用 MBE 法生长不同极性的样品都采用同样的步骤:氮化、AlN 缓冲层、GaN 层外延,各步中所对应的衬底温度和 N 的束流强度也相同.通过调整 AlN 缓冲层生长时 Al 束流的大小可以控制样品极性.对应于三种极性,Al 束流分

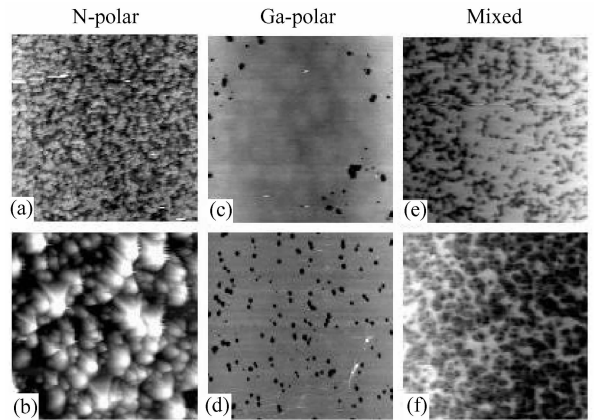


图 1 不同极性的 GaN 样品化学腐蚀前((a),(c),(e))和腐蚀后((b),(d),(f))的 AFM 图片(5 μ m \times 5 μ m)

Fig.1 AFM images (5 μ m \times 5 μ m) for different polarity GaN samples before ((a),(c),(e)) and after ((b),(d),(f)) etching

别为 1.0 \times 10⁻⁷ Torr(N 极性),2.0 \times 10⁻⁷ Torr(混合极性),2.4 \times 10⁻⁷ Torr(Ga 极性).其后 GaN 层的生长,Ga 的束流也不相同,分别为 2.4 \times 10⁻⁶ Torr(N 极性),1.5 \times 10⁻⁶ Torr(混合极性),1.0 \times 10⁻⁶ Torr(Ga 极性).在上述条件下,不同极性的样品在生长时 RHEED 图样都是 1 \times 1 的直线条纹,但关闭 Ga 束流停止生长,各种极性 RHEED 图样表现出很大的差异:N 极性样品的 RHEED 图样几乎立刻由条状变成不连续的点状;Ga 极性 RHEED 图样长时间仍保持条状;混合极性样品的 RHEED 图样处于前两者之间,即在停止生长之后 RHEED 条纹会缓慢地变成点状.通过调整生长 AlN 缓冲层时的 Al/N 比,我们已经实现了对 GaN 材料极性的较好控制,有关 MBE 生长 GaN 极性研究的讨论详见文献[14].

图 1 是不同极性的 GaN 样品在 NaOH 溶液中腐蚀前后表面形貌的 AFM 照片(5 μ m \times 5 μ m).由于 Ga 极性面和 N 极性面的化学和热稳定性的差异,经强碱腐蚀前后的样品表面形貌有较大的差别.对比图 1(a)和(b)可以看出,N 极性面的样品在未经热碱溶液腐蚀表面就比较粗糙,经过热碱溶液腐蚀后的表面粗糙度更大;从图 1(c)和(d)可以看出,Ga 极性样品的表面比较平整,在腐蚀前后表面形貌几乎没有变化(图中黑点为位错坑);由图 1(e)和(f)可以看出,混合极性样品的表面形貌在腐蚀前后也有很大变化,但与 N 极性面样品不同的是,腐蚀后的混合极性样品是一些较平整的台面和很多坑洞组成的表面,形成了一种多孔结构.这可以理解为由于在混合极性样品表面同时出现了 Ga 极性和 N 极性部分,Ga 极性的部分腐蚀速率非常慢,这部分保持平整的平面,而 N 极性部分腐蚀很快.由于这种

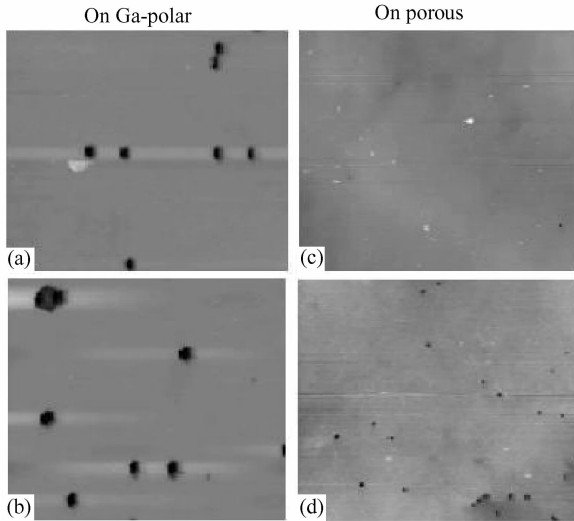


图 2 两种不同缓冲层上 HVPE 外延膜在碱液中腐蚀前((a), (c))和腐蚀后((b), (d))的对比图(5 μm ×5 μm)

Fig. 2 AFM images (5 μm × 5 μm) for HVPE GaN samples on different polarity buffers before ((a), (c)) and after ((b), (d)) etching

腐蚀速率的差异在样品表面形成了较高密度的坑洞. 通过腐蚀工艺, 混合极性的 GaN 样品形成了多孔结构.

在 HVPE 外延过程中, 我们将三种缓冲层的衬底同时放入设备生长 30min. 经过工艺优化, 在 Ga 极性和多孔缓冲层上外延速率可以达到 30 $\mu\text{m}/\text{h}$, 而在 N 极性缓冲层上外延速率只有 5 $\mu\text{m}/\text{h}$, 且外延层质量较差, 不具有实用性, 所以后继的讨论都只针对前两类样品. Ga 极性和多孔缓冲层上外延速率基本相同, 其原因可能是多孔结构的坑洞直径大多处于亚微米量级, 在 HVPE 外延进行的初期就由于侧向外延使得 Ga 极性部分很快汇合相连, 后面绝大部分都是在均一的 Ga 极性面上生长. HVPE 厚膜在碱液中腐蚀前后的图片也证实了这一点. 图 2 是 Ga 极性和多孔缓冲层上 HVPE 外延膜在碱液中腐蚀前后的 AFM 图片. 从图中可以看出, 两种缓冲层上 HVPE 外延层在腐蚀前后变化不大, 最终得到的都是 Ga 极性的外延层. 这里我们还可以看到, Ga 极性层上的外延层位错坑洞较大, 而多孔衬底上位错坑相对较小.

图 3 是两种不同缓冲层上的 HVPE 外延 GaN 层(0002)面的 X 射线双晶摇摆曲线(XRC). 曲线 *b* 为在 Ga 极性缓冲层上生长的样品, 摇摆曲线的半峰宽(FWHM)为 0.345°, 而在多孔缓冲层上生长的样品其半峰宽仅有 0.121°(见曲线 *a*). 外延薄膜 XRC 展宽的原因往往有两个: 一是缺陷等因素造成晶格常数有分布; 另一个就是应力导致衬底的弯曲. 在 HVPE 生长厚膜情况下, 后者往往是最主要的因素. XRC 数据表明, 在多孔缓冲层上外延的 GaN,

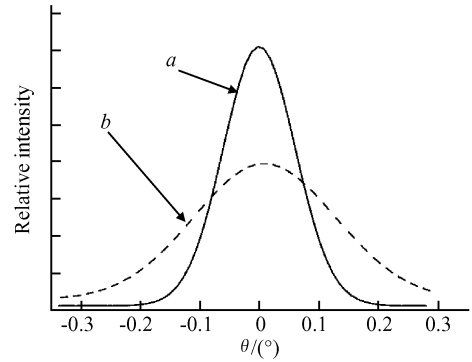


图 3 在不同缓冲层上生长的 GaN 外延层(0002)面双晶摇摆曲线 *a*: 多孔结构; *b*: Ga 极性

Fig. 3 X-ray rocking-curves for HVPE-GaN epitaxial layers (0002) grown on *a*: porous GaN buffer; *b*: Ga-polar buffer

衬底弯曲大大减小, 应力得到了很好的释放.

PL 测试数据也表明多孔结构缓冲层对应力释放有很大贡献. 图 4 是两类样品典型的 PL 测试结果比较. 从图中可以看出, 在 Ga 极性缓冲层上生长的 HVPE 样品, 带边峰位于 3.476eV, 半峰宽为 45.7meV; 而在多孔 GaN 上生长的样品, 其带边峰位于 3.472eV, 半峰宽减小为 15.8meV. 如前所述, 一般在蓝宝石上外延 GaN 时, 由于衬底和 GaN 的晶格常数和热膨胀系数的差异, 导致 GaN 外延层和衬底之间产生很大的应力, 造成外延层质量下降. 已经有很多人研究了 PL 峰位与外延层应力之间的关系, 结果都表明: 在(0001)面内双轴应力为压应力时, 带边峰与无应力情况相比出现蓝移; 张应力时则带边峰红移. 在蓝宝石衬底上生长的 GaN 外延材料, 带边峰都向高能方向移动, 表明外延层(0001)面内双轴应力为压应力^[15,16]. 带边峰移动越小表明应力释放越好. 从 PL 测试结果可以看出, 在多孔缓冲层上生长的 GaN 外延层, 其带边峰的半峰宽度小, 峰位更接近无应力情况^[15], 表明其应力得到了很好

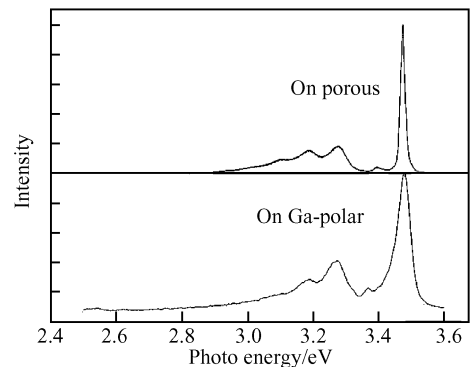


图 4 多孔和 Ga 面缓冲层上 HVPE 样品在 20K 的光致发光光谱
Fig. 4 20K PL spectra of HVPE-GaN grown on porous buffer and Ga-polarity buffer

的释放,外延层质量更好.

4 结论

本文讨论了利用 MBE 技术生长混合极性 GaN 外延层,经强碱腐蚀将混合极性的 GaN 制成多孔结构,研究了用不同极性和多孔结构 GaN 作为缓冲层对 HVPE 生长厚膜 GaN 质量的影响. 与其他的多孔缓冲层技术相比,该技术具有明显的优势:首先其工艺比较简单,这不仅表现在 MBE 生长对极性的控制中,也表现在多孔缓冲层的腐蚀制备过程中;其次在 HVPE 外延中自然地实现了 Ga 极性的外延层,无需生长过程中极性控制工艺. 从 XRD, PL 等测试数据可以看出,在多孔结构 GaN 缓冲层上生长的 GaN 厚膜,其应力得到了很好的释放,晶体质量得到了很大的提高,是一种有希望得到大面积自支撑无裂纹 GaN 衬底材料的方法.

参考文献

- [1] Yang Z, Li L K, Wang W I. GaN grown by molecular beam epitaxy at high growth rates using ammonia as the nitrogen source. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(12):1686
- [2] Nakamura S, Harada Y, Seno M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(18):2021
- [3] Paskova T, Goldys E, Monemar B. Hydride vapour-phase epitaxy growth and cathodoluminescence characterization of thick GaN films. *J Cryst Growth*, 1999, 203(1/2):1
- [4] Smith A R, Feenstra R M, Greve D W, et al. Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(17):2114
- [5] Ponce F A, Bour D P. Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(3):337
- [6] Shen X Q, Ide T, Cho S H, et al. Realization of Ga-polarity GaN films in radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2000, 218:155
- [7] Kikuchi A, Yamada T, Kusakabe K, et al. Reduction of threading dislocations in RF-MBE grown polarity controlled GaN by AlN multiple interlayers. *IPAP Conference Series 1*, Tokyo, 2000:154
- [8] Kim M H, Sone C, Yi J H, et al. Changes in the growth mode of low temperature GaN buffer layers with nitrogen plasma nitridation of sapphire substrates. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(9):1228
- [9] Wagner V, Parillaud O, Buhlmann H J, et al. Influence of the carrier gas composition on morphology, dislocations, and microscopic luminescence properties of selectively grown GaN by hydride vapor phase epitaxy. *J Appl Phys*, 2002, 92(3):1307
- [10] Inoki C, Kuan T, Lee C. Growth of GaN on porous SiC and GaN substrates. *J Electron Mater*, 2003, 32(8):855
- [11] Jeong J K, Kim H J, Seo H C, et al. Improvement in the crystalline quality of epitaxial GaN films grown by MOCVD by adopting porous 4H-SiC substrate. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7(4):C43
- [12] Kidalov V, Sukach G, Revenko A, et al. Strain relaxation in zincblende GaN layers on porous GaAs (001) substrates. *ECS Meeting Abstracts*, 2006
- [13] Ng H M, Weimann N G, Chowdhury A. GaN nanotip pyramids formed by anisotropic etching. *J Appl Phys*, 2003, 94(1):650
- [14] Zhong Fei, Qiu Kai, Li Xinhua, et al. Effect of III/V ratio of HT-AlN buffer layer on polarity selection and electrical quality of GaN films grown by radio frequency molecular beam epitaxy. *Chinese Physics Letters*, 2007, 24(1):240
- [15] Volm D, Oettinger K, Streibl T, et al. Exciton fine structure in undoped GaN epitaxial films. *Phys Rev B*, 1996, 53(24):16543
- [16] Shan W, Hauenstein R J, Fischer A J, et al. Strain effects on excitonic transitions in GaN: deformation potentials. *Phys Rev B*, 1996, 54(19):13460

Growth of Thick GaN Films on Mixed-Polarity Buffer by Halide Vapor Phase Epitaxy*

Yin Zhijun[†], Zhong Fei, Qiu Kai, Li Xinhua, and Wang Yuqi

(Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: GaN thin films with mixed-polarity were initially grown on (0001) sapphire substrates by molecular beam epitaxy (MBE). The samples were etched by alkali solution, and porous GaN films were formed. GaN thick films were grown on the porous GaN layers by hydride vapor phase epitaxy (HVPE). These HVPE-GaN epilayers were characterized by atomic force microscopy, X-ray diffraction, and photoluminescence spectroscopy. The results indicate that the crystalline quality of HVPE-GaN is improved by using the porous GaN buffer, as the stress is reduced markedly.

Key words: GaN; mixed-polar; porous; stress relaxation

PACC: 7280E; 8115G; 8115H **EEACC:** 0520D; 0520F; 2520D

Article ID: 0253-4177(2007)06-0909-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10574130)

[†] Corresponding author. Email: phyin@issp.ac.cn

Received 15 November 2006, revised manuscript received 9 January 2007