

# 采用铟束流保护下的调制中断生长技术改善 (0001)GaN 表面形貌\*

钟 飞<sup>†</sup> 邱 凯 李新化 尹志军 姬长建 韩奇峰 曹先存 陈家荣  
段铖宏 周秀菊 王玉琦

(中国科学院固体物理研究所 材料物理实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 使用分子束外延方法, 采用 In 束流保护下的调制中断生长技术, 在(0001)蓝宝石衬底上生长 GaN 薄膜. 利用反射式高能电子衍射(RHEED)对生长进行实时监控, 并用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)法对 GaN 外延薄膜的表面形貌和晶体质量进行分析. 实验结果表明: 采用该技术生长的 Ga 极性 GaN 外延薄膜中的晶体表面残留 Ga 滴密度大大降低, GaN 外延薄膜的表面形貌得到改善, 其均方根粗糙度(RMS)由 3nm 降低为 0.6nm, 同时 XRD 双晶摇摆曲线测试的结果表明, GaN 外延层的晶格质量也得到改善.

**关键词:** 调制中断; 表面形貌; GaN 薄膜

**PACC:** 6855; 7280E; 8115

**中图分类号:** TN304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)08-1221-05

## 1 引言

以氮化镓(GaN)为代表的 III-V 族氮化物半导体材料, 具有禁带宽、热导率高、饱和电子漂移速度高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、大功率微电子器件领域有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. 目前, GaN 材料的制备技术包括金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)、氢化物气相外延(HVPE)等. 分子束外延(MBE)方法有其独特的优点, 比如通过反射式高能电子衍射(RHEED)观察样品表面再构, 控制精度高等, 因此, 被用于制备 GaN 及其相关化合物半导体材料. 研究表明, 要在蓝宝石衬底上生长高质量的 GaN 材料, 首先, 要使用合适的缓冲层生长技术, 控制 GaN 材料的极性; 其次, 要使 GaN 外延生长过程处于二维模式, 必须选择合适的 Ga, N 束流比<sup>[2]</sup>. 大量的研究发现, 在略富 Ga 的条件下生长 GaN, 材料性能可以得到很大的改善<sup>[2~4]</sup>. 但是在富 Ga 的环境下生长, 大量的 Ga 滴聚集在样品表面, 影响了 GaN 材料的表面形貌, 降低了 GaN 的质量. 张伟等人<sup>[5]</sup>报道, 在氯化物气相外延中使用了调制中断生长技术, 来降低材料缺陷密度, 改善晶体质量. 但是在生长中断过程中, 处于较高温度下的 GaN 易发生分解, 材料的表面会

变得粗糙.

本文报道了在分子束外延生长 GaN 薄膜过程中, 利用调制中断生长技术, 即通过控制金属 Ga 炉快门的开关来调制 GaN 生长过程, 在中断生长时, 利用 In 束流对样品表面进行保护. 结果表明, 该方法不仅大大降低了 GaN 外延薄膜中的晶体表面残留 Ga 滴密度, 同时还改善了 GaN 外延薄膜的质量.

## 2 实验

本实验所使用的 MBE 系统是一台经过改造的 Varian GEN-II 型分子束外延设备, 以高纯 Ga, Al 作为 III 族源, N 源由高纯 N<sub>2</sub> 经射频等离子体炉(SVTA-4.53 型)产生, 由一台 700W, 13.56MHz 的射频电源作为裂解源. 此外, 我们在等离子源喷口处加 700V 偏压以去除 N 离子, 并在等离子体炉加装一个光电探测器, 通过监测光电流强度来实时控制生长过程中 N 等离子体源的强度.

我们使用(0001)取向蓝宝石作衬底, 先用有机溶剂对衬底进行常规清洗, 然后在 160℃ 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀, 以去除表面损伤, 再经去离子水清洗, N<sub>2</sub> 吹干后装入进样室, 在预处理室除气后装入生长室. 蓝宝石衬底升温到 850℃ 热处理 30min, 再降温至 200℃ 氮化 30min, 然后在高温、富

\* 国家自然科学基金资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: zhongfei@issp.ac.cn

2007-01-23 收到, 2007-03-07 定稿

Al 的条件下生长 AlN 缓冲层,保证了随后生长的 GaN 材料为 Ga 极性材料<sup>[6]</sup>. 在 GaN 外延层生长时,衬底温度固定在 720°C,并且保持 N<sub>2</sub> 的束流不变,此时 N<sub>2</sub> 的流量为 2.1sccm,射频源功率为 400W,相应的光电流为 18μA. 我们仅需要调整 Ga 的束流就可以控制生长过程中的 Ga, N 比. 定义 GaN 处于二维生长模式下并且表面没有 Ga 滴聚集时的 Ga, N 比为 1 : 1, 此时相对应的 Ga 束流为  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa. 生长模式可以通过反射式高能电子衍射来监控;通过扫描电子显微镜可以判断样品表面是否有 Ga 滴存在. 富 N 生长时 Ga 的束流为  $1.2 \times 10^{-4}$  Pa, 富 Ga 生长时 Ga 的束流增加到  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa, In 的束流为  $6.6 \times 10^{-5}$  Pa. In 束流保护下的调制中断生长,是通过计算机控制 Ga 炉和 In 炉快门的开关来实现的,在关闭 Ga 快门的同时打开 In 快门,其他条件与富 Ga 生长条件相同. 我们每生长 20min GaN 中断 5min, 总的生长时间为 145min. 取富 N 生长的样品为 A, 富 Ga 生长的样品为 B, In 束流保护下的调制中断生长技术生长出的样品为 C. 除生长中断过程外,样品 C 与样品 B 的生长条件完全相同.

利用反射式高能电子衍射来实时监控 GaN 外延层生长情况;采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)来分析表面形貌;以 X 射线衍射(XRD)分析 GaN 的结晶质量. XRD 衍射仪是多功能 Philips X'Pert Pro X 衍射仪,利用双晶衍射摇摆扫描方式测量 GaN(0002) 面衍射线,入射光为 CuK<sub>α1</sub> 线.

### 3 结果与讨论

我们研究组前期的工作表明,在高温、富 Al 的条件下生长的 AlN 缓冲层,可以很好地控制生长 Ga 极性的 GaN 材料<sup>[6]</sup>. 进一步研究表明,在外延生长 GaN 薄膜时, GaN 外延膜质量的进一步改善还依赖于 GaN 薄膜生长过程中生长参数的调节. 其中, Ga, N 比直接影响外延层表面形貌,通过实时监控的 RHEED 图像(见图 1),可以观察到,在富 N 的条件下生长 GaN 薄膜时, RHEED 图像表现为点状条纹,表明 GaN 是在三维生长模式下进行的. 当逐渐加大 Ga 束流时,点状条纹逐渐连成线,这表明随着 Ga 束流的增加, GaN 的生长越来越接近二维生长,当达到富 Ga 的条件时, RHEED 图像为线状条纹,如图 1(b)所示,表明 GaN 是在二维生长模式下进行的. 条纹强度较弱的原因是由于 Ga 在 GaN 表面形成一个稳定的粘附层,并在一些区域聚集形成 Ga 滴.

在采用 In 束流保护下的调制中断生长技术生

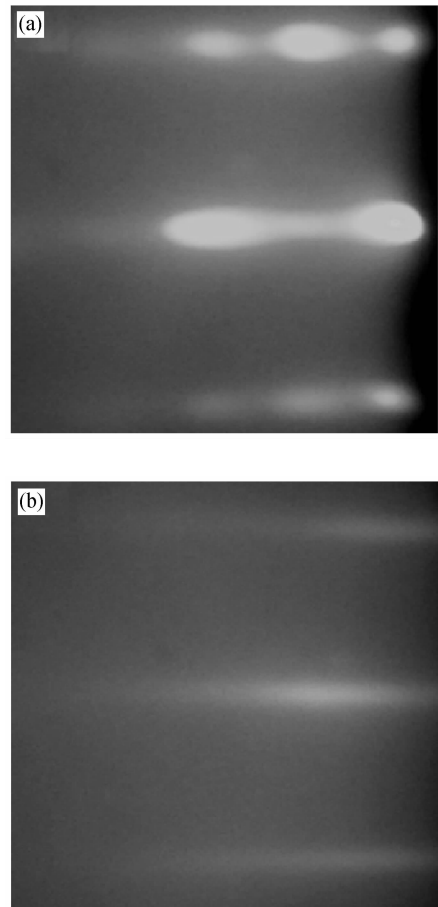


图 1 GaN 生长时,实时监控的 RHEED 图像 (a) 富 N 生长; (b) 富 Ga 生长

Fig. 1 In-situ RHEED results of GaN surface during growth (a) Under N-rich conditions; (b) Under Ga-rich conditions

长 GaN 薄膜时,通过实时监控的 RHEED 图像来监控外延层的生长情况. 在 GaN 生长的过程中, RHEED 图像如图 1(b)所示. 在关掉 Ga 快门而没有打开 In 快门时, RHEED 衍射条纹仍保持线状条纹,只是亮度增强,但 4min 后线状条纹开始逐渐断开,这是由于在停止 Ga 束流后, Ga 滴在样品表面重新扩散并被蒸发, GaN 表面的 Ga 粘附层消失,所以 RHEED 衍射条纹变亮. 同时由于样品只处于 N 原子氛围下,表面的 GaN 发生热分解,所以 GaN 的表面形貌会变得粗糙,因为 Ga 极性 GaN 热稳定性比较好,所以在停 Ga 后 GaN 表面并没有立刻变坏,而是缓慢地变化,在较长的时间里, RHEED 图像逐渐从线状条纹变为点状衍射条纹. 图 2(a)是关 Ga 快门 4min 时的衍射条纹. 这样在没有 In 保护的 GaN 生长中断过程中,虽然 Ga 滴可以被蒸发掉,但是 GaN 表面形貌会变差. 而当我们关掉 Ga 快门同时打开 In 快门时,也就是在 In 束流保护的 GaN 生长中断过程中, RHEED 衍射条纹变得明亮,并且一直保持

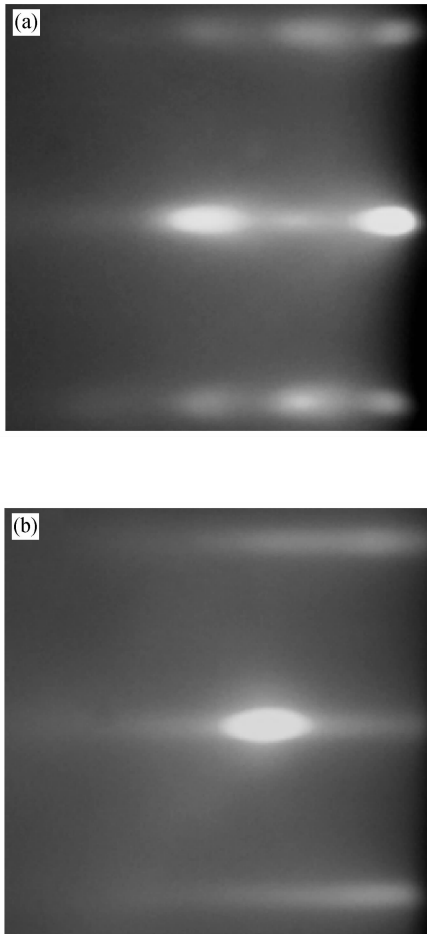


图 2 生长中断时的 RHEED 衍射条纹 (a) 没有 In 保护, 断开条纹; (b) 有 In 保护, 拉直条纹

Fig. 2 Images of RHEED patterns of GaN surface during GaN growth interruption (a) Without indium protection; (b) With indium protection

稳定的线状条纹而没有出现点状条纹, 如图 2(b) 所示. 因为生长温度高于  $700^{\circ}\text{C}$  时, 不会有 InN 和 In-GaN 形成<sup>[2,7]</sup>, 所以这种现象说明, 由于 In 的存在, 阻止了 GaN 薄膜的分解, 因而它的表面形貌没有变坏, GaN 外延层的进一步生长可以在一个相对平整的表面上进行.

图 3 是样品 B, C 的 SEM 图像, 从图中可以看出: 在样品 B 表面, 分布着微米量级的 Ga 滴 (圆形区域); 而样品 C 表面均匀, 没有 Ga 滴出现. 这表明采用 In 束流保护调制中断生长技术, 不仅可以大大降低 Ga 滴的密度, 改善 GaN 的表面形貌, 更详细的 GaN 微区表面形貌如图 4 所示.

图 4 是样品 A, B 和 C 的 AFM 表面形貌图像, 扫描范围都是  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ . 图 4(a) 是样品 A 的表面形貌, 由图可以看出, GaN 表面呈明显的三维岛状结构, 它的均方根粗糙度 (RMS) 为  $25\text{nm}$ , 说明在富 N 的条件下, 生长是按照三维生长模式进行的. 图 4

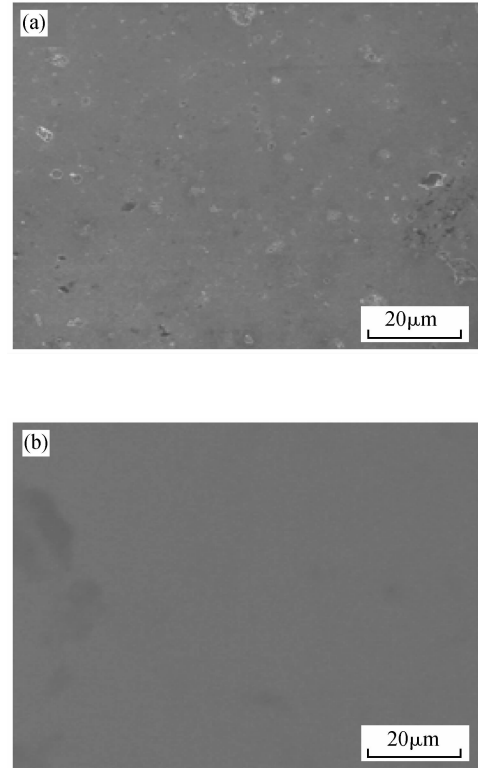


图 3 样品 B, C 的 SEM 图像 (a) 样品 B 有 Ga 滴存在; (b) 样品 C 无 Ga 滴

Fig. 3 SEM images of sample B with gallium droplets (a) and sample C without gallium droplets (b)

(b) 是样品 B 的表面形貌图片, 我们扫描的是 Ga 滴之间的区域, 可见样品表面比较均匀平整, RMS 为  $3\text{nm}$ , 说明在富 Ga 的条件下, 生长是在一种二维的生长模式下进行的, 这与高能电子衍射结果相一致. 采用 In 束流保护生长中断调制生长技术, 生长的 GaN 表面形貌如图 4(c) 所示. 可以看出, 整个样品表面不仅非常均匀平整, 其 RMS 只有  $0.6\text{nm}$ , 而且没有出现图 4(b) 中所示的微缺陷. 这表明采用该技术后, 不仅大大降低了 Ga 极性 GaN 薄膜表面残留的 Ga 滴密度, 还改善了样品的表面形貌.

我们认为, 在生长中断过程中, GaN 外延层表面多余的 Ga 有时间进行再扩散, 部分的 Ga 与 N 结合生成 GaN, 部分的 Ga 被蒸发掉, 这大大降低了 GaN 薄膜表面残留的 Ga 滴密度. 由于在  $720^{\circ}\text{C}$  的高温下, 不会有 InN 和 InGaN 形成, 入射的 In 束流到达样品表面即被蒸发, 这样在样品表面就形成了一层“钢云”. 正是由于“钢云”的存在, 不仅阻止了 GaN 的进一步分解, 还可以调制表面动力学, 使样品表面的原子重新排列, 从而改善了表面形貌, 这正是 In 作为表面活性剂的作用<sup>[8]</sup>. 这样, GaN 薄膜的后继生长是在一个更加平整的表面上进行的, 所以采用该技术生长的 GaN 薄膜具有更好的表面形貌.

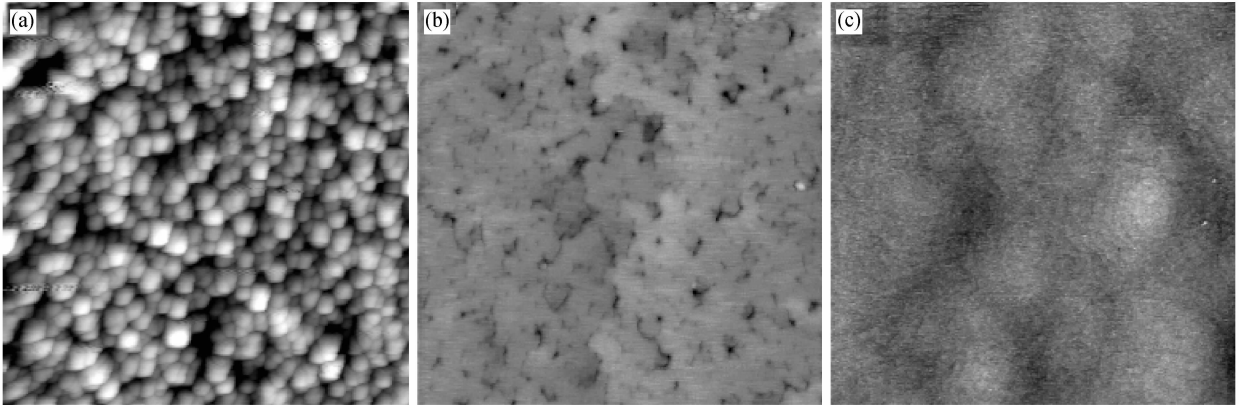


图 4 GaN 的 AFM 图像 扫描范围  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$  (a) 样品 A, 富 N 生长, RMS = 25nm; (b) 样品 B, 富 Ga 生长, Ga 滴之间的区域 RMS = 3nm; (c) 样品 C, RMS = 0.6nm

Fig. 4 AFM images of GaN layers scan range  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$  (a) Sample A grown under N-rich conditions, RMS = 25nm; (b) Area between the droplets of sample B grown under Ga-rich conditions, RMS = 3nm; (c) Sample C grown under IP-GIM conditions, RMS = 0.6nm

图 5 是 GaN 外延层(0002)面的双晶摇摆曲线, 曲线 B 是富 Ga 生长的样品图样, 半峰宽为  $180''$ ; 曲线 C 是采用 In 束流保护下的生长中断调制技术生长的样品图样, 半峰宽仅为  $60''$ . X 射线双晶摇摆曲线的半峰宽值(FWHM)和晶体的完整性直接相关, 数值越小, 表明样品晶格的完整性越高. 因而, 双晶衍射摇摆曲线可以充分反映出样品晶格的质量. GaN(0002)X 射线衍射摇摆曲线半峰宽, 是外延膜中位错密度的很好量度<sup>[9]</sup>. 可以看出, 样品 C 的 FWHM 比样品 B 的低, 即说明采用 In 束流保护下的调制中断生长技术, 生长的 GaN 薄膜的缺陷密度低. 我们认为采用调制中断生长技术, 可以有效地阻止位错向上延伸, 从而降低了 GaN 外延膜中位错密度, 同时在生长中断过程中晶格有时间进行弛豫, 从而减少了应力, 改善了 GaN 薄膜的晶格质量. 该结论与张伟等人<sup>[5]</sup>采用 HVPE 方法生长的结果相符

合. 另外, 在  $\theta$ - $2\theta$  扫描中我们并没有看到其他的衍射峰, 这进一步证明了在  $720^\circ\text{C}$  下没有 InN 和 In-GaN 化合物的生成.

## 4 结论

本文使用分子束外延方法, 通过采用 In 束流保护下的生长中断调制技术, 生长 GaN 外延薄膜, 结果表明, 采用该技术生长的 Ga 极性 GaN 外延薄膜中的晶体表面残留 Ga 滴密度大大降低, 其均方根粗糙度为 0.6nm, 比直接富 Ga 生长的 GaN 外延层均方根粗糙度 (RMS = 1.1nm) 更小, 表明 GaN 外延薄膜的表面形貌得到改善. 另外, 其(0002)面上 XRD 双晶摇摆曲线的 FWHM 仅为  $60''$ , 表明该技术生长的 GaN 外延层具有更好的晶格质量.

## 参考文献

- [1] Zhang N Q, Keller S, Parish G, et al. High breakdown GaN HEMT with overlapping gate structure. IEEE Electron Device Lett, 2000, 21: 421
- [2] Kruse C, Einfeldt S, Bottcher T, et al. In as a surfactant for the growth of GaN (0001) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3425
- [3] Heying B, Smorchkova I, Poblencz C, et al. Optimization of the surface morphologies and electron mobilities in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Appl Phys Lett, 2000, 77: 2885
- [4] Tarsa E J, Heying B, Wu X H, et al. Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy. J Appl Phys, 1997, 82: 5472
- [5] Zhang W, Roesel S, Alves H R, et al. Dislocation reduction in GaN grown by hydride vapor phase epitaxy via growth interruption modulation. Appl Phys Lett, 2001, 78: 772
- [6] Zhong F, Qiu K, Wang Y Q, et al. Effect of III/V ratio of

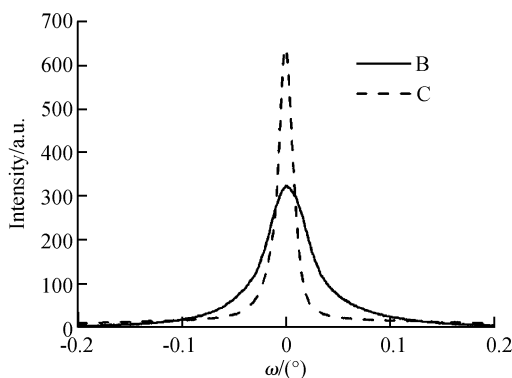


图 5 样品 B, C 的(0002)X 射线衍射摇摆曲线

Fig. 5 X-ray rocking curves on (0002) GaN of samples B and C

- HT-AlN buffer layer on polarity selection and electrical quality of GaN films grown by radio frequency molecular beam epitaxy. *Chin Phys Lett*, 2007, 24: 240
- [ 7 ] Widmann F, Daudin B, Feuillet G, et al. Improved quality GaN grown by molecular beam epitaxy using In as a surfactant. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2642
- [ 8 ] Shen X Q, Shimizu M, Okumura H. Indium roles on the GaN surface studied directly by reflection high-energy electron diffraction observations. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 873
- [ 9 ] Heinke H V, Einfeld S, Homme D. X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 2145

## Improvement of Surface Morphology of RF MBE Grown (0001) GaN via In-Protected Growth Interruption Modulation \*

Zhong Fei<sup>†</sup>, Qiu Kai, Li Xinhua, Yin Zhijun, Ji Changjian, Han Qifeng, Cao Xiancun, Chen Jiarong, Duan Chenghong, Zhou Xiuju, and Wang Yuqi

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

**Abstract:** GaN layers have been deposited on (0001) sapphire substrates using radio frequency molecular beam epitaxy by In-protected growth interruption modulation. The growth process is monitored by in-situ reflection high-energy electron diffraction. The morphological and structural properties of GaN films are investigated by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that the density of gallium droplets on the GaN surface is greatly reduced, and the morphology of the GaN films is improved. The RMS is reduced to 0.6nm, while it is 3nm without using this technique. Furthermore, the XRD rocking curves show that the structural quality of the films is superior to that of GaN films formed without using this technique.

**Key words:** growth interruption modulation; surface morphology; GaN film

**PACC:** 6855; 7280E; 8115

**Article ID:** 0253-4177(2007)08-1221-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: zhongfei@issp.ac.cn

Received 23 January 2007, revised manuscript received 7 March 2007