

# Si(111) 衬底上生长的 GaN 的形貌与 AlN 缓冲层生长温度的关系\*

朱军山<sup>1,2</sup> 徐岳生<sup>1</sup> 郭宝平<sup>2</sup> 刘彩池<sup>1</sup> 冯玉春<sup>2</sup> 胡加辉<sup>2</sup>

(1 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(2 深圳大学光电子学研究所 光电子器件与系统教育部重点实验室, 深圳 518060)

**摘要:** 利用 LP-MOCVD 技术在 Si(111) 衬底上,用不同温度生长 AlN 缓冲层,再在缓冲层上外延 GaN 薄膜. 采用高分辨率双晶 X 射线衍射(DCXRD)技术和扫描电子显微镜(SEM)分析这些样品,比较缓冲层生长温度对缓冲层和外延层的影响,并提出利用动力学模型解释这种温度的影响.进一步解释了 GaN 外延层表面形貌中“凹坑”的形成及“凹坑”与缓冲层生长温度的关系.结果表明,温度的高低通过影响缓冲层初始成核密度和成核尺寸来影响外延层表面形貌.

**关键词:** MOCVD; GaN; 缓冲层

**PACC:** 6855; 7155 G; 6800

**中图分类号:** TN304. 23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)08-1577-05

## 1 引言

以 GaN 为基础的 III-V 族氮化物是制造从可见光到紫外光发光器件的主要发光材料<sup>[1]</sup>. 由于缺少 GaN 体衬底, GaN 材料通常通过异质外延获得,而蓝宝石是异质外延 GaN 最常用的衬底材料. 但是蓝宝石的制作和加工十分困难,很难与现有的半导体技术和设备兼容,使成本居高不下,人们转而研究用 Si 片代替蓝宝石作为外延 GaN 的衬底,进而制造发光二极管. 部分研究机构已取得重大突破,如日本公司已通过 Si 片衬底外延 GaN 制造出的发光二极管,亮度为同时期蓝宝石上外延 GaN 制作的发光二极管的一半<sup>[2]</sup>.

硅与 GaN 的热失配和晶格失配会极大降低外延层质量,如晶格失配会在 Si 与外延层的交界区出现大量的失配位错,这些位错有一部分会延伸到外延层表面,使外延层表面的位错密度加大,从而影响外延层质量.

一般认为缓冲层对外延层的生长质量和表面形貌起决定作用. 人们对不同的缓冲层下 Si 表面外延 GaN 做了研究<sup>[3]</sup>,取得了不同的效果. 2003 年, Hu 等人对 Si(111) 上生长的 GaN 的微观结构进行了研究<sup>[4]</sup>,通过高分辨率 SEM 图像观察,分析 Si 和 AlN 交界面无定形层的形成,认为这层无定形层不是在生长缓冲层时形成,而是在外延 GaN 时随着外延层的厚度增加,应力的积聚而形成. 2003 年, Kim 等人等在 Si(111) 上用 550 °C 生长的 L T-AlN 作缓冲层生长出厚度超过 1 μm 而无开裂的 GaN 外延层<sup>[5]</sup>. 他们认为, L T-AlN 生长时是无定形的,但是在后来升温到外延层生长温度的过程使它重新结晶. L T-AlN 通过形成弯曲的畴界使应力释放,因此 GaN 外延层初始阶段可在无应力下生长,使外延层不出现开裂. 2004 年,陆敏等人研究了多缓冲层外延结果,发现多层缓冲层外延质量优于单层缓冲层<sup>[6]</sup>. 2004 年,王军喜等人用 Si/ SiO<sub>2</sub>/ Si 柔性衬底外延 GaN,认为柔性衬底可以有效防止外延层的开裂<sup>[7]</sup>. 张宝顺等人采用插入层来减少外延层的开裂,成功实现

\* 广东省关键领域重点突破基金资助项目(批准号:2B2003A107)

朱军山 男,1962 年出生,博士研究生,研究方向为 Si(111) 衬底上 MOCVD 生长高质量 GaN 薄膜及其研究.

徐岳生 男,1935 年出生,教授,博士生导师,目前从事晶体生长和缺陷研究.

2004-11-02 收到,2005-02-02 定稿

了无开裂 GaN 的 MOCVD 外延生长<sup>[8]</sup>.

本研究通过对不同温度生长的缓冲层(1000, 1040, 1060, 1080)的比较,得出温度对 GaN 外延生长质量和表面形貌的影响,并提出生长模型解释在外延生长过程中温度如何影响外延层,在其他参数不变的情况下温度的变化如何影响表面形貌,并用 SEM 观察和验证了这种影响.

## 2 实验

实验使用的设备是 Thomas Swan 的 LP-MOCVD. 该设备为垂直式,即气流与硅片平面是垂直的,一次可装三片. 生长前对硅片的预处理程序如下:去离子水漂洗硅片;丙酮浸泡超声波去脂 10min;用去离子水反复漂洗;用  $H_2SO_4-H_2O_2=3:1$  溶液在 80℃ 下煮 10min;用 5% HF 溶液浸泡 10~30s;最后用去离子水反复冲洗 5min. 上述流程完成后将硅片用  $N_2$  气吹干,迅速放入氮气环境中的 LOAD BOX 或者 GLOVE BOX,以免氧化或沾污.

在 Si(111) 衬底上生长 GaN 薄膜,分别以三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)作为 Ga 源和 Al 源,以高纯  $NH_3$  气为氮源,氢气为载气. 外延生长过程如下:先在 1100℃  $H_2$  气氛中氯化 10min,以除去硅片表面氧化层;接着分别在 1000, 1040, 1060, 1080℃ 下生长 AlN 缓冲层,调整缓冲层的生长时间使缓冲层厚度为 20nm 左右. 样品在生长完 AlN 缓冲层之后,再升温到 1040℃ 生长 GaN,厚度约为 0.6 $\mu$ m. 整个生长过程压力始终保持在  $1.33 \times 10^4$  Pa.

其他生长条件:经过优化,缓冲层生长时的气源流量为  $NH_3-TMAI=2500-30$  sccm, 托盘的转速为 100r/min;外延层生长时气源流量是  $NH_3-TM-Ga=5000-30$  sccm, 托盘的转速保持不变.

用高分辨率 X 射线双晶衍射仪(DCXR)分析 GaN 的结晶质量,用扫描电子显微镜(SEM)分析表面形貌. DCXR 设备为 PHILIPS 公司生产的 PW3040/00 产品,该设备采用  $Cu-K\alpha$  旋转辐射靶源( $\lambda=0.15405$ nm),  $Ge(004)$  为单色仪,  $Si(220)$  作为分析晶体;SEM 是日本 JEOL 公司的 JSM-5910LV 产品.

## 3 结果及讨论

GaN 外延层的生长初期决定后期的生长质量,

这意味着缓冲层的表面形貌和生长质量对获得高质量的外延层十分重要. 质量差的缓冲层会生成非结晶的“种子”,同时使结晶的“种子”的生长方向偏离 Si 衬底<sup>[9]</sup>,因而导致较差的结晶质量. 在缓冲层生长后,只有结晶的“种子”能连续生长,非结晶的“种子”停止生长. 一旦缓冲层中“种子”形成,也就形成了一层包含许多缺陷的过渡层,该过渡层可容纳外延层与衬底的晶格失配. 缓冲层的基本作用是提供与衬底晶格相同的成核中心和降低交界面的自由能,因此缺陷密度大大下降,在过渡区上面才可形成高质量的外延层. 我们用 SEM 对不同温度生长 AlN 缓冲层后再生长 GaN 的样品表面进行扫描,分别得到编号为 1, 2, 3, 4 的四块样品的照片. 图 1, 2, 3, 4 分别对应缓冲层生长温度 1000, 1040, 1060, 1080 的样品. 由图可知,当温度在 1000~1060 之间时, GaN 表面形貌没有大的变化,均是致密的,没有凹坑,但都有开裂;当生长温度达到 1080 时,外延层表面出现明显的凹坑,但是表面没有开裂.

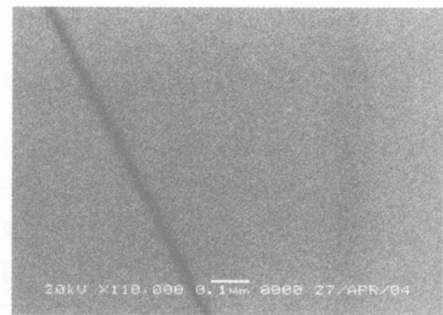


图 1 样品 1 的 SEM 扫描图(1000℃)

Fig. 1 SEM image of sample1(1000℃)

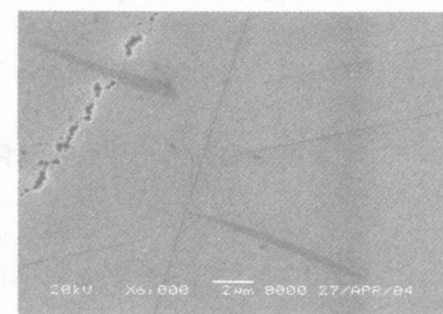


图 2 样品 2 的 SEM 扫描图(1040℃)

Fig. 2 SEM image of sample2(1040℃)

图 5 为四种样品的 DCXR 衍射峰, (a), (b), (c), (d), 分别对应样品 1, 2, 3, 4. 样品 1, 2, 4 的

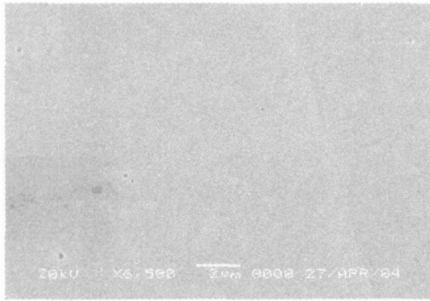


图 3 样品 3 的 SEM 扫描图(1060 )  
Fig.3 SEM image of sample3(1060 )

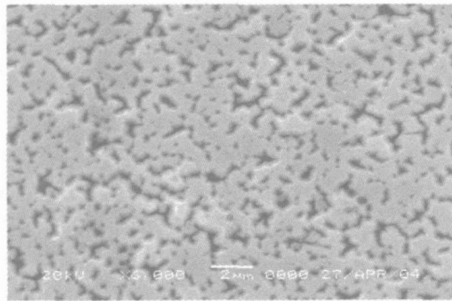


图 4 GaN 样品 4 的 SEM 扫描图(1080 )  
Fig.4 SEM image of sample4(1080 )

FWHM 分别为 0.44, 0.33, 0.41°, 而样品 3 的 FWHM 为 0.21°, 可见在 1060 下生长出的 GaN 有最完美的结晶, 这也就是为什么许多研究通常选用 1060 作为缓冲层生长温度<sup>[10]</sup>的原因. 图 1~3 有几乎相同的表面形貌, 都是非常致密的颗粒状, 而图 4 则被认为是颗粒通过一段时间生长后与相邻的颗粒相接后形成的, 相交接的部分形成了凹坑. 这种凹坑会随着外延层厚度的增加而减少, 因为越来越多的凹坑被生长的 GaN 填满. 这也可以解释为什么当生长厚度越大时, 表面的缺陷越少. 我们认为外延过程按下列规律完成:

- (1) TMGa 扩散到 NH<sub>3</sub> 中, 形成加合物 TMGaNH<sub>3</sub>;
- (2) TMGaNH<sub>3</sub> 扩散到衬底表面;
- (3) TMGaNH<sub>3</sub> 在衬底表面因高温而分解成 Ga 和 N 原子或 Ga-N 基, 并入 AlN 晶格, 其他原子以碳氢化合物形式排出反应室.

生长过程的物理模型如下:

- (1) 起始原子团并入缓冲层晶格, 如图 6(a);
- (2) 起始原子团不断吸收新的原子团而增大, 形成一个一个独立的岛, 如图 6(b);

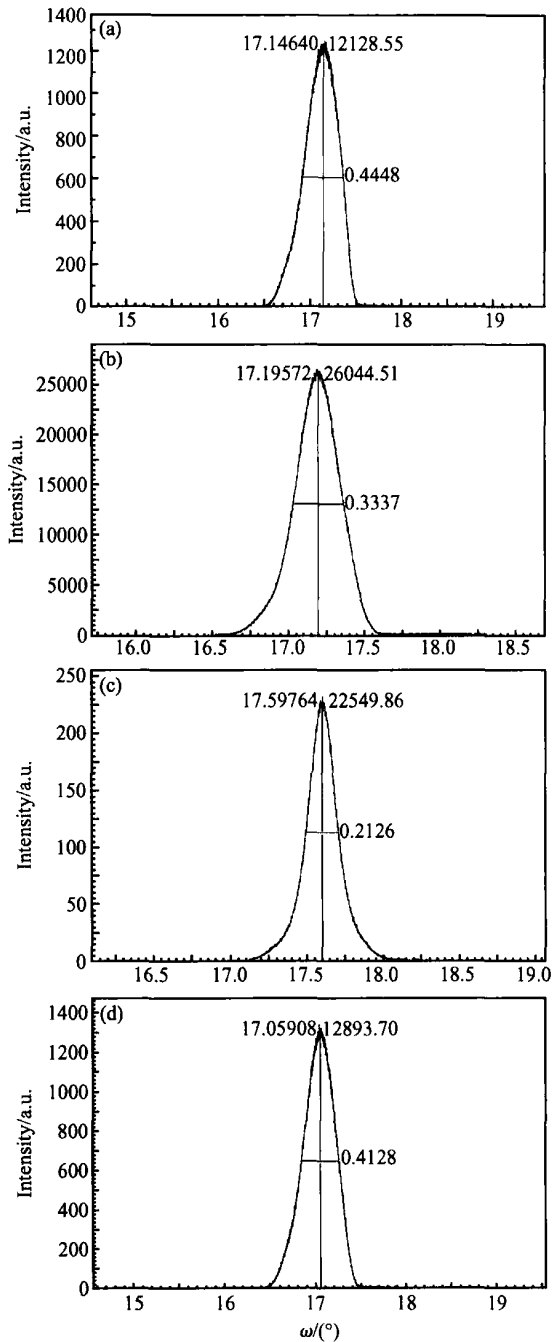


图 5 GaN 外延层的 DCXRD 衍射峰(0002) (a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4  
Fig.5 DCXRD curves (0002) of GaN (a) Sample1; (b) Sample2; (c) Sample3; (d) Sample4

- (3) 岛相互交接形成凹坑, 如图 6(c);
- (4) 外延层厚度增大时, 凹坑越来越小, 最后形成平整的外延层表面.

现在用上述机理解释样品 1, 2, 3, 4 的形貌. 在温度较低时, 衬底表面气体分子团到达衬底后因没

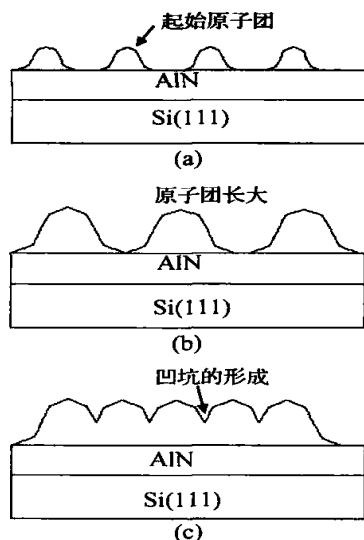


图 6 外延生长过程示意图 (a) 起始原子团; (b) 形成岛; (c) 形成凹坑

Fig. 6 Epilayer grown processes (a) Initial atom groups; (b) Islands appeared; (c) Islands merged

有足够的能量而被“冻结”在表面,因此外延生长是靠这种均匀分布的高密度的细小分子团完成,外延后的表面是均匀致密的;而温度较高时,到达衬底表面的分子有足够的能量在衬底表面运动,聚合成大的分子团,因此外延生长是大的“颗粒”成长而成,形成未填满的凹坑。

## 4 结论

本文在 Si(111) 衬底上,以高温 AlN 作为缓冲层,外延生长 GaN 薄膜。采用 DCXRD 和 SEM 分析了 GaN 薄膜,解释了 SEM 图像中凹坑的形成原因:

(1) 表面出现的凹坑是由于起始生长岛增大后相互汇合形成的;

(2) 缓冲层外延的温度通过影响起始原子团的密度来影响表面形貌。

通过建立的生长模型分析外延形貌中出现的特征,可指导选择实验参数。

## 参考文献

- [ 1 ] Hu Guiqing, Kong Xiang, Wan Li, et al. Defects in GaN films grown on Si (111) substrates by metal-organic chemical vapour phase deposition. *Chin Phys Lett*, 2003, 20(10): 1811
- [ 2 ] Wen Shangsheng. Progress in the study of high brightness blue GaN-based LEDs. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2003, 20(1): 10 (in Chinese) [文尚胜. 高亮度 GaN 基蓝色 LED 的研究进展. *量子电子学报*, 2003, 20(1): 10]
- [ 3 ] Hageman P R, Haffouz S, Kirilyuk V, et al. High quality GaN layers on Si(111) substrates: AlN buffer intermediate layer. *Phys Status Solidi A*, 2001, 188(2): 523
- [ 4 ] Hu G Q. Microstructure of GaN films grown on Si(111) substrates by metalorganic chemical vapor phase deposition. *J Cryst Growth*, 2003, 256: 416
- [ 5 ] Kim Min Ho, Do Young Gu, Kang Hyon Chol, et al. Growth of crack-free high-quality GaN on Si(111) using a low-temperature AlN interlayer: observation of tilted domain structures in the AlN interlayer. *Phys Status Solidi C*, 2003: 2150
- [ 6 ] Lu Min, Fang Huizhi, Li Zilan, et al. Multi-buffer layers effect on characteristic of GaN grown by MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(5): 526 (in Chinese) [陆敏, 方慧智, 黎子兰. 多缓冲层对 MOCVD 生长的 GaN 性能的影响. *半导体学报*, 2004, 25(5): 526]
- [ 7 ] Wang Junxi, Wang Xiaoliang, Liu Hongxin, et al. GaN grown on Si and Si-SiO<sub>2</sub>-Si compliant substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(6): 678 (in Chinese) [王军喜, 王晓亮, 刘宏新, 等. Si 衬底和 Si-SiO<sub>2</sub>-Si 柔性衬底上的 GaN 生长. *半导体学报*, 2004, 25(6): 678]
- [ 8 ] Zhang Baoshun, Wu Mo, Chen Jun, et al. Crack-free GaN film grown on Si(111) by MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(4): 410 (in Chinese) [张宝顺, 伍墨, 陈俊, 等. Si(111) 衬底无微裂 GaN 的 MOCVD 生长. *半导体学报*, 2004, 25(4): 410]
- [ 9 ] Shin H Y, Yang C W, Jung S H, et al. A study on growth characteristics of GaN layers grown by MOCVD on Si(111) substrate. *Journal of the Korean Physical Society*, 2003, 42: S403
- [ 10 ] Dobos L, Pecz B, Feltm E, et al. Microstructure of GaN layers grown on Si(111) revealed by TEM. *Vacuum*, 2003, 71: 285

## Relation Between Morphology of GaN on an Si(111) and AlN Buffer Layer Grown Temperature \*

Zhu Junshan<sup>1,2</sup>, Xu Yuesheng<sup>1</sup>, Guo Baoping<sup>2</sup>, Liu Caichi<sup>1</sup>, Feng Yuchun<sup>2</sup>, and Hu Jiahui<sup>2</sup>

(1 Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2 Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education, Institute of Optoelectronics, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract :** Hexagonal GaN layers are grown on Si(111) substrates using an AlN buffer layer by a vertical LP-MOCVD reactor. DCXRD and SEM are used to characterize the GaN films. The dependence of GaN morphology on the growth temperature of the AlN buffer layer is analyzed. Furthermore, a kinetics model is used to explain the "cave" formation mechanism. It is suggested that growth temperature of the AlN buffer layer influences GaN morphology by forming different AlN seed size and density on the Si(111) substrate during the initial growth of the buffer layer.

**Key words :** GaN; MOCVD; buffer layer

**PACC :** 6855; 7155G; 6800

**Article ID :** 0253-4177(2005)08-1577-05

---

\* Project supported by Key Breakthrough Foundation of Guangdong Province(No. 2B2003A107)

Zhu Junshan male, was born in 1962, PhD candidate. He is engaged in research on MOCVD epitaxy GaN on Si substrate.

Xu Yuesheng male, was born in 1935, professor. He is engaged in research on crystal growth and crystal defects.

Received 2 November 2004, revised manuscript received 2 February 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics