

# 光加热金属有机物化学气相淀积生长氮化镓\*

周玉刚 沈波 陈志忠 陈鹏 张荣 施毅 郑有

(南京大学物理系 固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

**摘要** 我们用光加热低压金属有机物化学气相淀积方法在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衬底上成功地外延生长出高质量的纤锌矿结构 GaN。生长温度约 950，比普通射频加热的 LPMOCVD 生长温度低 100。外延层(0002)晶面 X 射线摇摆曲线半高宽(FWHM)为 9.8。光致发光谱(PL)有很强的带边发射,没有观察到“黄带”发射。范德堡法霍尔测量表明样品载流子浓度为  $1.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 霍尔迁移率为  $121.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。结果表明,光辐射有利于增加生长过程中  $\text{NH}_3$  的分解,并有利于抑制寄生反应,从而降低生长温度,提高样品质量。

**PACC:** 6855, 7855, 7280E

## 1 引言

近几年来, GaN 基材料由于其在光电子器件,如蓝、绿光发光二极管(LED)<sup>[1,2]</sup>、半导体蓝光激光器(LD)<sup>[3]</sup>、紫外光探测器<sup>[4]</sup>,以及高温、高频、大功率电子器件方面<sup>[5]</sup>的巨大应用前途,引起了广泛的关注。而金属有机物化学气相淀积(MOCVD)被广泛地应用于 GaN 材料的外延生长。

在用 MOCVD 方法生长 GaN 的过程中,一般以氨气( $\text{NH}_3$ )和三甲基镓(TM Ga)分别作为 N 源和 Ga 源。由于  $\text{NH}_3$  分解较为困难,因而生长温度较高,达 1000~1100。由此带来不少缺点:(1)由于生长采用异质外延,晶格失配及热失配较大,高温生长容易产生大量的失配位错;(2)高温生长时, N 平衡分压高,使 GaN 中 N 容易挥发,产生大量的 N 空位;(3)高温生长也会导致碳、氧及金属杂质的非故意掺杂。这些缺点也限制了 GaN 材料和器件质量的进一步提高。

为此,人们使用了多种方法,试图在较低温度下,生长出高质量的 GaN 薄膜。Sheng 等人<sup>[6]</sup>和 Wakahara 等人<sup>[7]</sup>采用微波激发和氢等离子体促进氨分解, MOCVD 生长 GaN 时在 400 到 700 范围内氨能有效分解。Tansley 等人激光辐照 CVD 使 GaN 生长温度低于 400<sup>[8]</sup>。另外也有人采用其它 N 源,如  $\text{N}_2\text{H}_4$ , 以及一些有机 N 源<sup>[9,10]</sup>。以上种种方法,由于

\* 国家 863 高技术计划, 国家攀登计划和国家自然科学基金资助课题

周玉刚 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 从事半导体材料生长与物性表征

沈波 男, 1963 年出生, 副教授, 博士, 从事半导体材料生长、物性表征与器件研制

1998-07-14 收到本文

都有一些固有的缺点,并未使样品的质量比用普通MOCVD生长的样品有明显提高

我们采用了光辐射加热低压MOCVD方法,即在普通MOCVD方法基础上,改用光辐射加热,在950℃时成功地在 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底上生长出了具有良好的单晶质量、光学性质和较高迁移率的GaN薄膜

## 2 实验

实验中采用(0001)面 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底,N源为高纯NH<sub>3</sub>(99.999%以上),Ga源为TMGa,TMGa恒温在-15℃下使用,其载气为经钼管纯化后的高纯H<sub>2</sub>

图1为生长室示意图,加热系统为水冷碘钨灯加热炉,碘钨灯分三相,每相6根,每根额定功率为1000W,用三相交流电供电,由计算机通过A/D卡接可控硅控制,三相灯管交替排列,使系统中温度分布均匀,系统温度由热电偶监控,热电偶靠近石墨,经校准,石墨温度与热电偶指示偏差很小,在10℃以内

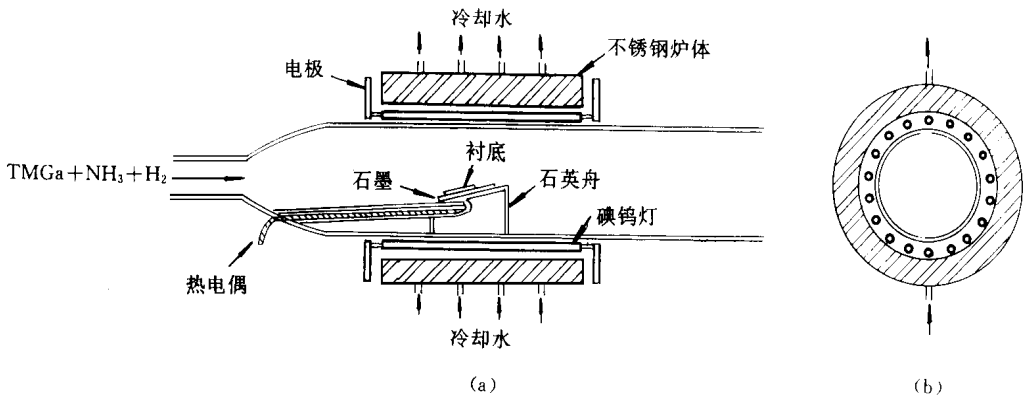


图1 生长室示意图

(a) 平视图; (b) 炉体中间部分截面示意图

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底经清洗后,送入反应室,在H<sub>2</sub>气氛下将衬底加热至1000℃,保持10分钟,接着在NH<sub>3</sub>气氛下表面氨化3分钟,然后在520℃下生长缓冲层,缓冲层厚度约为30nm,之后将衬底温度升至950℃生长外延层,生长时主要条件及结果如表1.

表1 GaN缓冲层和外延层生长条件及结果

	温度	生长室压力	NH <sub>3</sub> 流量	TMGa流量	H <sub>2</sub> 流量	厚度
缓冲层	520	6kPa	1.2slm	19.8scm	0.5slm	30nm
外延层	950	10kPa	2.1slm	19.8scm	0.5slm	1.1 $\mu$ m

生长的样品无色透明,表面如镜面光滑,我们对样品作了X射线衍射(XRD)及X射线双晶摇摆曲线(DC-XRC)测量,采用室温光致发光谱和光透射谱检测了样品光学性质,用范德堡法霍耳测量检测了样品的电学性质

### 3 结果与讨论

图 2(a) 为样品的 X 射线衍射谱, 在 34.3 和 72.7 处有两个很强的峰, 分别对应于纤锌矿结构 GaN 的 (0002) 和 (0004) 晶面衍射. 图 2(b) 为样品 (0002) 衍射峰的双晶 X 射线摇摆曲线, FWHM 为 9.8, 表明样品有很好的单晶质量

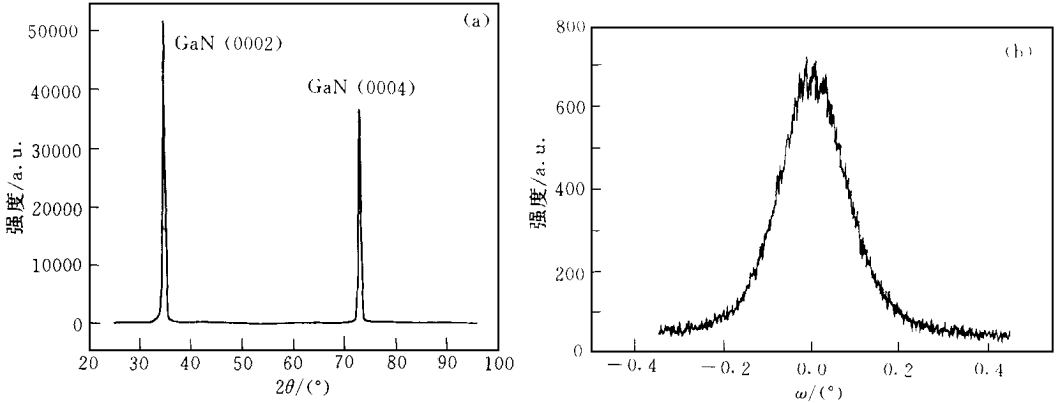


图 2 GaN 薄膜样品的 X 射线衍射谱 (a) 和 X 射线双晶摇摆曲线 (b)

图 3 为样品的室温透射谱. 可以看出, 样品的吸收边很窄, 这表明样品的质量很好. 根据透射谱中的透射率振荡, 可以计算出样品厚度为  $1.1\mu\text{m}$ <sup>[11]</sup>. 通过作  $\alpha^2-h\nu$  曲线, 求得其禁带宽度为 3.39eV, 与其它报道一致

图 4 为样品的室温 PL 谱, 在 367nm 处有很强的带边发射. PL 谱中没有观察到明显的黄带发射, 据我们所知, 这对在低于 1000 °C 下生长的样品, 未见报道. 带边发射的半高宽为 13meV. GaN 中黄带发射与带边发射之比, 是衡量样品光学质量的一个重要因素. 比值越小, 说明样品质量越好. 以上结果表明样品有极好的光学性质

霍尔测量测得室温下样品的 n 型背景载流子浓度为  $1.71 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 电子霍尔迁移率为  $121.5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . 可见, 样品有较好的电学特性

上述结果表明, 我们用 LRH-LP-MOCVD 方法, 成功地在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衬底上生长出高质量的 GaN 薄膜, 并使 GaN 外延生长时温度降为 950 °C 左右, 较常用的射频加热 MOCVD 降低了约 100 °C.

我们知道, 为了降低 GaN 外延生长的温度, 关键在于如何克服 N-H 键的强结合能, 提高  $\text{NH}_3$  的分解效率. Tansley 等人用激光辅助 CVD 实现了这一目的<sup>[7]</sup>, 他们使用的是 193nm 波长的染料激光器. 我们的实验表明, 我们使用非相干的普通连续光源也能有效地

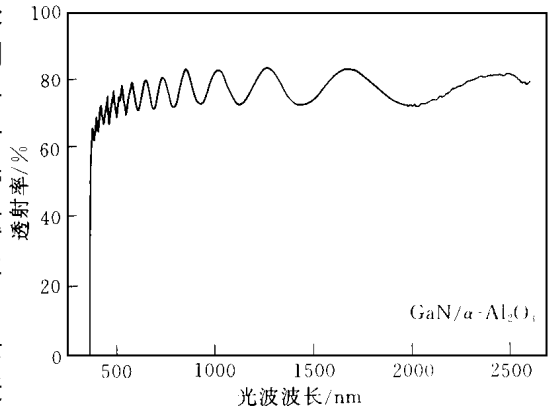


图 3 样品的室温透射谱

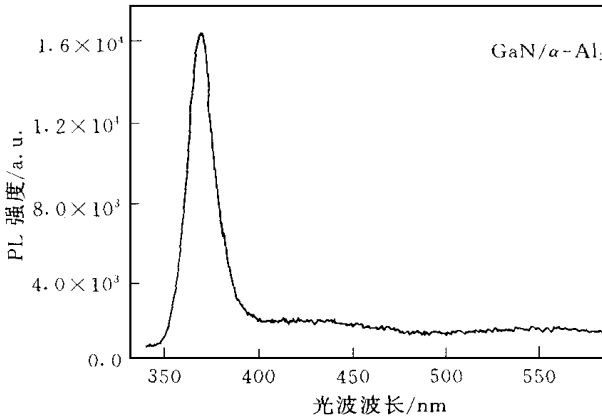


图 4 样品的室温 PL 谱  
激发波长为 310nm.

促进 GaN 生长过程中  $\text{NH}_3$  的分解 碘钨灯辐射的光, 尤其是其短波长部分, 能有效地促进  $\text{NH}_3$  的分解 另一方面, 在 GaN 生长过程中, TM Ga 与  $\text{NH}_3$  的寄生反应也是一个重要问题 在生长温度低于 900 时, 由于寄生反应的产物不能充分分解而导致样品呈黄色<sup>[12]</sup>. 在生长温度低于 1050 时, 很难得到有很好光致发光特性的样品 Keller 等人报道了黄带发射与带边发射的强度比<sup>[13]</sup>, 在生长温度为 1080 时约为 0.1, 1050 时约为 1, 1000 时约为 4 黄带发射的起因, 目前说法不一, 但公

认是由杂质缺陷引起的 我们认为寄生反应产物沉积在样品表面时, 若不能得到充分的分解, 则会直接或间接地引入杂质和缺陷, 从而导致黄带发射产生或加强 而光辐射有利于寄生反应产物在样品表面的充分分解, 从而大大减少寄生反应引入的杂质和缺陷, 导致在较低生长温度下黄带发射消失 这也是我们较低温度下生长出高质量尤其是极好光学性质的 GaN 薄膜的重要因素

同时, 光加热升温 and 降温时间可以很短, 且控制精确, 对于 GaN 的生长以及 p 型掺杂都有重要意义 这意味着 LRH-LP-MOCVD 在 GaN 基材料的产业化过程中将会有重要的应用价值

对于 LRH-LP-MOCVD 机制的进一步理解, 以及进一步提高样品质量的研究还在进展之中

#### 4 结论

我们用 LRH-LP-MOCVD 方法在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衬底上首次成功地外延生长出高质量的纤锌矿结构 GaN. 生长温度约 950 , 比普通射频加热的 LP-MOCVD 生长温度低 100 . 外延层有很好的单晶质量和较高的迁移率, 尤其值得注意的是, 样品光致发光谱有很强的带边发射, 没有观测到“黄带”发射 结果表明, 光辐射有利于增加生长过程中  $\text{NH}_3$  的分解, 并有利于抑制寄生反应, 从而提高样品质量, 使样品生长所需温度降低, 并克服高温生长对 GaN 材料质量带来的固有限制

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **30**(10): L1705
- [ 2 ] S. Nakamura, T. Mukai and M. Seoh, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 1687.
- [ 3 ] S. Nakamura, M. Seoh, S. Nagahama *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 2105.
- [ 4 ] D. Walker, X. Zhang, P. Kung *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 2105.
- [ 5 ] S. Strite, M. E. Lin and H. Morkoc, Thin Solid Films, 1993, **231**: 197.
- [ 6 ] T. Y. Sheng, Z. Q. Yu and G. J. Collins, Appl. Phys. Lett., 1988, **52**: 576.

- [ 7 ] T. L. Tansley, Li Xin and Ma Yanhua, *Thin Solid Films*, 1988, **163**: 255
- [ 8 ] A. Wakahara and A. Yoshida, *Appl Phys Lett*, 1989, **54**: 709
- [ 9 ] K. L. Ho, K. F. Jensen, J. W. Hwang *et al*, *J. Cryst Growth*, 1991, **107**: 376
- [ 10 ] D. K. Gaskill, N. Bottka and M. C. Lin, *J. Cryst Growth*, 1986, **77**: 418
- [ 11 ] 梁伟雄, 殷志强, *薄膜科学与技术*, 1994, **7**(2): 130
- [ 12 ] C. Y. Hwang, M. J. Schuman, W. E Mayo *et al*, *J. Electron. Mater.* 1997, **26**(3): 243
- [ 13 ] B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek *et al*, *J. Electron. Mater.*, 1995, **24**: 1707.

## Growth of GaN Films Using Light Radiation Heating Metal Chemical Vapor Deposition

Zhou Yugang, Shen Bo, Chen Zhizhong, Chen Peng,  
Zhang Rong, Shi Yi, Zheng Youdou

*(Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructure,  
Nanjing University, Nanjing 210093)*

Received 14 July 1998

**Abstract** High quality wurtzite GaN films are successfully grown on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates using light radiation heating metal-organic chemical vapor deposition. The deposition temperature is 950 °C, about 100 °C lower than normal RF-heated MOCVD. The FWHM of GaN (0002) peak of X-ray rocking curve is 9.8 arc min. Photoluminescence spectrum of GaN film shows that there is a very strong band-edge emission and no "yellow-band" emission. Hall measurement indicates that the n-type background carrier concentration is  $1.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , and the electron Hall mobility is  $121.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . It is suggested that the radiation of light during the growth of GaN enhances the dissociation of ammonia and decreases the disadvantages of parasite reaction. Thus, the growth temperature of GaN epilayer is decreased and the quality of the samples is improved.

**PACC:** 6855, 7855, 7280E