

氮化镓缓冲层的物理性质*

刘祥林 汪连山 陆大成 王晓晖 汪 度 林兰英

(中国科学院半导体研究所材料科学开放实验室 北京 100083)

摘要 用金属有机物气相外延(MOVPE)方法在蓝宝石衬底上生长了不同厚度和不同退火过程的氮化镓(GaN)缓冲层,以及在缓冲层上继续生长了 GaN 外延层.研究了这些缓冲层的结晶学、表面形貌和光学性质以及这些性质对 GaN 外延层的影响.提出了一个模型以解释用 MOVPE 方法在蓝宝石衬底上生长 GaN 外延层时存在一个最佳缓冲层厚度这一实验结果.

PACC: 8115H, 8130H, 8140G

1 引言

GaN 及其固溶体 InGaAsN , 它们都是直接带隙材料, 室温下禁带宽度从 1.9eV 到 6.2eV 可调^[1], 是非常有用的光电子材料^[2,3]. 它们还具有耐高温、耐腐蚀、饱和电子速率大、热导性好等特点^[1], 在制作高温和大功率以及在恶劣环境下工作的电子器件时也有广泛的应用背景^[4-6]. 由于氮化物的熔点高, 离解压大^[7], 体单晶制备十分困难, 这使得 GaN 的外延生长主要在晶格失配很大的异质衬底(如蓝宝石等)上进行. 在蓝宝石上生长 GaN 材料, 一般须先在低温下生长约 20nm 的 GaN^[8,9]或约 50nm 的 AlN^[10-13]缓冲层, 然后经过退火工艺, 再在缓冲层上正式生长 GaN 外延层等过程. 无论是 GaN, 还是 AlN 缓冲层, 其厚度对外延层的电学性质以及表面形貌都有非常重要的影响^[8,10].

Akasaki 等人仔细研究了 AlN 缓冲层的作用^[14], 发现低温生长的 AlN 缓冲层结晶质量很差, 几乎是非晶, 均匀地覆盖在衬底表面; 退火后非晶 AlN 结晶化, 变成高度取向化的多晶微粒(微晶); 这些微晶为高温生长 GaN 外延层提供了相对完美的生长“模板”. Nakamura 等人对此也作了深入细致的研究^[15]. 他发现 GaN 缓冲层的作用与 AlN 大体是一致的, 只不过 GaN 缓冲层要薄一些. 他还进一步描述了在 GaN 缓冲层上生长 GaN 外延层的四个过程: (a) 在 GaN 缓冲层微晶粒处的岛状生长; (b) GaN 岛的横向生长; (c) 岛间合并; (d) 准二维生长.

以上这些研究, 虽然对我们了解缓冲层的作用和蓝宝石上生长 GaN 的过程是非常必要

* 国家“863”高技术计划材料领域和国家自然科学基金资助项目(合同号: 69789601)

刘祥林 男, 1965 年出生, 助理研究员, 在职博士生, 从事 III-V 族材料的 MOVPE 生长研究. 目前主要从事 MOVPE 生长 GaN 及蓝光 LED 的研究.

汪连山 男, 1963 年出生, 工程师, 博士生, 从事 MOVPE 生长 GaN 及蓝光 LED 的研究.

1998-03-03 收到本文

的,但是它们并没有涉及到缓冲层本身的物理性质与缓冲层厚度的内在联系,也没有涉及到缓冲层厚度怎样影响到上层 GaN 外延层的物理性质等问题 因此,用这些模型还不能解释缓冲层的厚度对 GaN 外延层的物理性质的影响 本文正是针对这一问题而展开的 我们在低温下生长了一系列的 GaN 缓冲层样品,厚度从 6nm 到 60nm,有的经过退火,有的没有通过测量,比较了这些样品的结晶学,表面形貌和光学等性质,我们提出了 MOVPE 生长 GaN 的模型,解释了存在一个最佳缓冲层厚度这一实验结果

2 实验方法

我们用水平低压 MOVPE 设备生长 GaN 样品 衬底为(0001)晶向的蓝宝石 所有实验都在同一批衬底上进行,以减少衬底本身质量不稳定而造成的实验结果的误差 三甲基镓(TM Ga)和氨气(NH_3)分别作 Ga 和 N 源 TM Ga 和 NH_3 流量分别是 $24.9 \mu\text{mol}/\text{m in}$ 和 $0.13 \text{mol}/\text{m in}$ 经钽管纯化后的氢气作 TM Ga 的载气,流量为 $0.13 \text{mol}/\text{m in}$ 生长温度为 510°C ,厚度从 6nm 至 60nm 不等 没有退火的样品(以下称为“第一类样品”),在缓冲层生长过程一结束就急速降温,每分钟降温约 200°C ,以“冻结”表面 样品的厚度是由原位激光反射干涉法建立的生长速度工作曲线和控制生长时间得到的 经过退火的样品(“第二类样品”),在缓冲层生长过程结束后,按每分钟 50°C 的升温速率把衬底温度升到 1050°C ,升温过程就是退火过程,没有另外的退火时间,升温过程一结束就急速降温,每分钟降温约 500°C 另外,还有些样品(“第三类样品”),经过同样的缓冲层生长工艺和退火后,再在 1050°C 的温度下生长 $2 \mu\text{m}$ 的 GaN 外延层,生长结束后按每分钟 60°C 的降温速率将样品的温度降至室温 所有这些样品在升温和降温过程都有氨气保护表面 对第一类和第二类样品,结晶学性质用反射高能电子衍射(RHEED)测量,入射电子小角掠射表面($< 5^\circ$),用感光胶片记录衍射花样;表面形貌则用原子力显微镜(AFM)测量,采用非接触模式;光学性质用双光束光吸收谱测量,在参考光束侧没有放置样品 对第三类样品,表面形貌用像衬相干光学显微镜测量;电学性质由霍尔方法测量,测量磁场为 0.2T,电流为 0.1mA.

3 实验结果

图 1 是第一类和第二类样品的 RHEED 衍射花样(见图版 D). 在第一类样品中,6nm 厚的样品是明锐的斑点,如图 1(a); 20nm 厚的样品则是模糊的斑点,且尺寸比 6nm 的样品大,如图 1(b); 而 60nm 厚的样品是同心环,如图 1(c). 考虑到电子以小角掠射表面,电子只能穿透样品表面几纳米的厚度,所以这些衍射斑点只能反映样品离表面几纳米厚的结晶质量 由此可见,对第一类样品,薄样品的表面层比厚样品具有更好的结晶质量;样品越厚,表面层的结晶质量越差;60nm 厚的样品的表面层则几乎是多晶 对第二类样品,6nm 厚的样品的衍射斑点仍然很明锐,如图 1(d); 20nm 厚的样品的衍射斑点则比同厚度的第一类样品更明锐些(比较图 1(b)和(e)); 然而,60nm 厚的样品仍然是同心环,退火前后变化很小(比较图 1(c)和(f)). 这些现象说明:对 6nm 厚的样品,由于退火前表面已经有较好的结晶质量,退火过程不会对其结晶质量有较大的提高;而对 20nm 厚的样品,退火过程对其结晶质量则有所提高;对 60nm 厚的样品,退火过程对提高结晶质量所起的作用很小

我们用 AFM 研究了 GaN 缓冲层在退火前后表面形貌的变化 我们发现: 第一类样品的表面都非常平整, 表面粗糙度 (表面高度差的平均平方根, 即 RMS) 0.25nm, 且与样品的厚度几乎无关; 第二类样品比第一类样品粗糙, 并且粗糙度与样品的厚度有很大的关系 由表 1 可以看出, 6nm 厚的样品的表面粗糙度在退火前后变化最大; 20nm 厚的样品次之; 60nm 厚的样品最小 另外, 我们还发现, 60nm 厚的样品, 退火后表面仍然连续; 20nm 厚的样品则有少量的岛状结构出现; 6nm 厚的样品, 在退火后则完全变成岛状结构, 表面不连续 由此可见, 厚度不同的样品的表面形貌在退火前后存在很大的差异 我们认为这是样品的厚度不同, 原子的迁移扩散自由程不同所造成的 在低温生长 GaN 缓冲层过程中, 气相中的原子 (或原子团) 均匀地沉积在衬底上 此时的原子 (或原子团) 由于温度过低被“冻结”在表面上, 所以未经过退火的样品 (第一类样品) 都具有平整的表面 但是在退火过程中, 由于 GaN 缓冲层与蓝宝石之间存在晶格失配和热膨胀失配^[1], 原子将重新排列以减少界面能 与薄样品相比, 厚样品的表面原子离界面较远, 界面对表面原子的作用减弱, 表面原子的扩散自由程小, 所以厚样品的表面在退火后还能连续 薄样品则相反, 退火后表面已变成完全不连续的岛状结构

表 1 不同厚度的第一类和第二类样品的表面粗糙度 (RMS) 的比较

样品厚度	6nm	20nm	60nm
第一类样品	0.25	0.21	0.24
第二类样品	4.71	2.18	1.79

图 2 是第一类和第二类样品的光吸收谱 其中 B、D、E 是第一类样品的吸收谱, 样品厚度分别为 6nm, 20nm 和 60nm. A、C 是第二类样品的吸收谱, 样品厚度分别为 6nm 和 20nm (60nm 厚的第二类样品的吸收谱与同厚度的第一类样品重叠). 由图可知, 所有样品在波长小于 400nm 都有光吸收 吸收斜率在 360~ 365nm 之间具有最大值 这是 GaN 光学带隙的基本吸收 由此可见, 无论是第一类还是第二类样品都具有一定程度的结晶性 然而, 当样品厚度小于 60nm 时, 第二类样品的吸收比同厚度的第一类样品更强烈 图 3 显示了这些样品

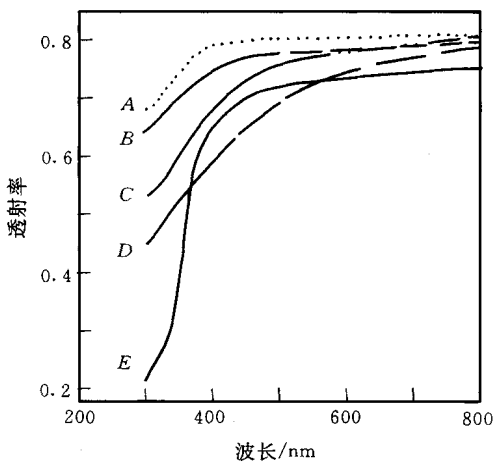


图 2 GaN 缓冲层的光吸收谱

其中曲线 B、D、E 是第一类样品的吸收谱, 样品厚度分别为 6nm, 20nm 和 60nm. 曲线 A、C 是第二类样品的吸收谱, 样品厚度分别为 6nm 和 20nm.

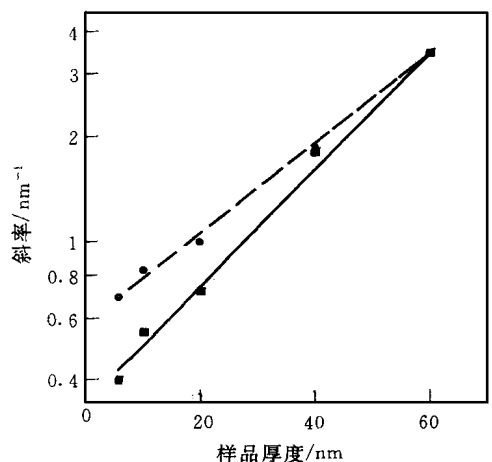


图 3 GaN 缓冲层的光吸收谱在 362nm 处的斜率

实心正方形 (■) 是第一类样品的实验数据, 实心圆点 (●) 是第二类样品的实验数据, 直线只是为读图方便

在波长为 362nm 处的吸收斜率 由此可见, 第二类样品的吸收斜率比同厚度的第一类样品大, 也就是说第二类样品比第一类样品具有更陡峭的吸收边 这些说明, 当样品厚度小于 60nm 时, 第二类样品比第一类样品具有更好的结晶质量, 这或许是由于固相外延的缘故 由图 3 可见, 样品越薄, 退火前后光吸收的斜率的差值就越大 对 60nm 厚的样品, 退火前后的光吸收谱几乎看不出有什么变化 这意味着退火过程对厚样品所起的作用很小, 而对薄样品所起的作用较大 这里有一点需要说明, 图 2 中厚样品比薄样品的吸收边更陡峭, 这是因为厚样品具有更强的光吸收能力, 并非厚样品比薄样品的结晶质量更好.

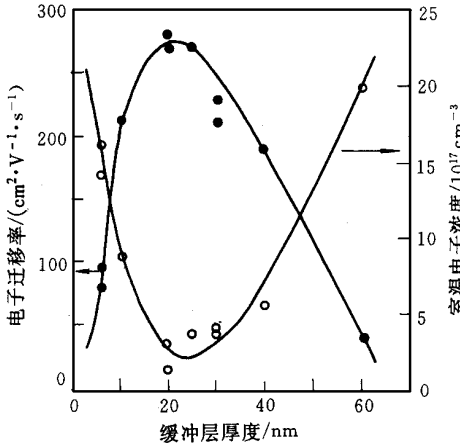


图 5 GaN 外延层的室温背景电子浓度和电子迁移率随缓冲层厚度的关系

其中空心圆点 (○) 是室温电子迁移率的实验数据, 实心圆点 (●) 是电子迁移率的实验数据, 曲线只是为读图方便

图 4 是具有不同缓冲层厚度的第三类样品的表面形貌照片 (见图版 D). 当缓冲层为 6nm 时, 表面非常粗糙, 呈金字塔或截角金字塔形状的表面, 为典型的马赛克结构, 如图 4 (a) 所示; 当缓冲层为 20nm 时, 表面光滑平整, 呈镜面状, 如图 4 (b) 所示; 当缓冲层为 60nm 时, 表面又变得非常粗糙, 呈沙粒状, 如图 4 (c) 所示

图 5 显示了不同缓冲层厚度第三类样品的室温背景电子浓度和电子迁移率实验结果 当缓冲层厚度为 20nm 时, 背景电子浓度最低, 为 $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 电子迁移率最高为 $280 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. 当缓冲层厚度大于或小于 20nm 时, 背景电子浓度增加而电子迁移率降低

4 结果讨论

由图 3 和图 4 可以看出, MOVPE 生长 GaN 时, 先低温生长约 20nm 厚的 GaN 缓冲层后, 再在上面生长 GaN 外延层, 这样才能得到具有最好物理性质的 GaN 外延材料 这与 Nakamura 所报道的一致^[8]. 因为 GaN 缓冲层为外延层提供生长“模板”, 所以缓冲层的表面形貌和结晶质量都会影响到外延层的性质 退火过程一方面使缓冲层结晶化, 提高缓冲层的结晶质量^[14, 15], 这有利于 GaN 外延层的生长; 另一方面也使缓冲层表面粗糙, 甚至使变成不连续的岛状, 不利于 GaN 外延层的生长 我们认为, 最佳缓冲层厚度, 实际上是在经过退火后, 缓冲层的表面形貌和结晶学质量之间折中 薄缓冲层 (< 20nm) 经过退火后 (这个过程不可避免, 因为衬底从低温到高温, 总会有一个上升过程), 表面呈现岛状结构, 为外延层提供不连续的生长“模板” 这就造成外延层生长早期出现三维岛状生长 岛不断扩大, 岛之间合并, 形成连续的表面 由于在形成岛的早期, 岛之间的距离 (可能还有晶向) 带有一定的随机性, 因此, 岛合并后会在合并处形成明显的和缺陷很多的边界 在这种情况下, 即使缓冲层表面具有较高的结晶学质量, 也不可能生长出高质量的 GaN 外延材料 另一方面, 厚缓冲层 (> 30nm) 的表面结晶质量较差, 不可能为高温生长 GaN 外延层提供一个完整的晶体学表面 在这种情况下, 即使缓冲层表面连续, 也不可能生长出高质量的外延材料

前面已经说过: 在第一类样品中, 薄样品的表面比厚样品具有更好的结晶学质量; 样品越厚, 表面层的结晶学质量越差。可以理解为: 蓝宝石衬底本身具有完整的结晶质量, 虽然它与 GaN 之间存在严重的晶格失配, 但是它毕竟为 GaN 生长提供了完整的晶体学表面。因此, GaN 缓冲层在与衬底的界面处有较好的结晶质量(虽然 GaN 缓冲层的结晶学质量远不如蓝宝石)。当继续生长时, 下层的 GaN 实际上为上层生长提供生长“模板”, 由于在低温下, 吸附到 GaN 表面的原子没有足够的动能, 这样上层 GaN 的结晶学质量就不如下层 GaN。因此, 离开界面越远质量越差。由此可以推测, 对于厚样品, 越靠近衬底部分结晶学质量越好, 越靠近表面部分结晶学质量则越差。

5 结论

我们用 MOVPE 方法在蓝宝石衬底上低温生长了不同厚度以及有、无退火过程的 GaN 缓冲层的样品; 并利用反射高能电子衍射, 原子力显微镜以及双光束光吸收谱等测试手段研究了这些样品的物理性质; 提出了一个模型, 并由此解释了 MOVPE 方法在蓝宝石衬底上生长 GaN 外延层存在一个最佳低温 GaN 缓冲层厚度这一现象。

参 考 文 献

- [1] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**(4): 1237.
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(13): 1868.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(26): 4056.
- [4] M. A. Khan, J. N. Kuznia, A. R. Bhattarai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 1786.
- [5] M. A. Khan, A. R. Bhattarai, J. N. Kuznia *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 3027.
- [6] M. A. Khan, J. N. Kuznia, J. M. Van Hove *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 3027.
- [7] C. D. Thummond and R. A. Logan, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**: 622.
- [8] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1705.
- [9] N. Grandjean, M. Leroux, M. Laugt *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(2): 240.
- [10] H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(5): 353.
- [11] Y. Koide, N. Itoh, X. Itoh *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**: 1156.
- [12] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu *et al.*, *Thin Solid Film.*, 1988, **163**: 415.
- [13] H. Kawakami, K. Sakurai, K. Tsubouchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(2): L161.
- [14] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide *et al.*, *J. Cryst. Growth.*, 1989, **98**: 209.
- [15] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(11): 5543.

Properties of Low-Temperature-Deposited GaN Buffer Layers

Liu Xianglin, Wang Lianshan, Lu Dacheng, Wang Xiaohui, Wang Du, Lin Lanying

(Laboratory of Semiconductor Material Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 3 March 1998

Abstract Low-temperature-deposited GaN buffer layers with different thicknesses, as-grown or annealed, and GaN epilayers on the buffer layers have been grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE). The crystallographic, morphologic and optical properties of the GaN buffer layers as well as the influence of these properties on the GaN epilayers have been studied. A model is proposed to interpret the most suitable thickness of GaN buffer layer for GaN epilayer on sapphire grown by MOVPE.

PACC: 8115H, 8130H, 8140G