

MOCVD 方法制备高 Al 组分 AlGa_N*

王晓燕[†] 王晓亮 胡国新 王保柱 李建平 肖红领 王军喜 刘宏新 曾一平 李晋闽

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术在蓝宝石衬底上外延生长了高 Al 组分的 AlGa_N 薄膜. 采用透射谱的方法确定 AlGa_N 外延层的带隙, 采用 X 光双晶衍射(DCXRD)的 ω 扫描摇摆曲线表征 AlGa_N 外延层晶体质量, 采用扫描电子显微镜表征 AlGa_N 外延层的表面形貌. 对生长压力为 1.33×10^4 和 0.66×10^4 Pa 的两个样品的光学性质、晶体质量及表面形貌进行了对比.

关键词: MOCVD; AlGa_N; 透射谱; XRD; SEM

PACC: 8115H; 7280E; 7360F

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0193-04

1 引言

Al_xGa_{1-x}N 三元合金材料是 GaN 基材料的重要组成部分, 它的带隙可以从 3.4eV ($x=0$) 连续变化到 6.2eV ($x=1$), 因此在紫外发光二极管(UV LED)和紫外探测器(UV detector)中有着广泛的应用^[1,2]. 但是, 目前制备高质量的 AlGa_N 材料还存在以下困难: (1) 由于 Al 原子的寄生反应严重、在表面扩散长度小等原因, 导致 AlGa_N 材料与 GaN 材料的生长机制有很多不同. (2) 直接在蓝宝石衬底上沉积的 AlGa_N 晶体质量随着 Al 组分的增加急剧下降^[3]. (3) 在 $2\sim 3\mu\text{m}$ 厚的 GaN 模板上生长的 AlGa_N 材料, 其晶体质量与直接在蓝宝石衬底上沉积相比大大改善. 但由于 AlN 与 GaN 之间的晶格失配和热膨胀系数失配, 在 GaN 模板上生长的 AlGa_N 材料受到张应力, 这个张应力随着 AlGa_N 材料厚度的增加或者是 Al 组分的增加而迅速增加, 并最终导致裂纹产生. 尽管随着插入层技术的引用和不断发展, 应力、裂纹的问题已得到解决^[4,5]. 但是, 关于插入层释放应力的机制仍存在一定争议. 另外, 插入层在解决裂纹问题的同时也会引入大量的穿透位错(特别是刃型位错)^[6], 必须研究位错的具体来源以及如何降低位错密度. (4) 由于厚的 GaN 模板对紫外光的强烈吸收, 在 GaN 模板上生长的 AlGa_N 材料并不适宜用来制作深紫外发光二极管(deep-UV LED)和背入射的盲紫外探测器(solar-blind UV detector). 这势必影响 AlGa_N 材料潜

力的充分发挥. 因此, 必须发展一种技术, 在不使用 GaN 模板的前提下获得高质量的 AlGa_N 材料. 2002 年, Zhang^[7] 采用 AlN/AlGa_N 超晶格获得了厚度达 $3\mu\text{m}$ 的, 高质量无裂纹 Al_{0.2}Ga_{0.8}N 外延层, 并在此结构基础上制作了发光波长在 269nm 的深紫外发光二极管^[1].

本文利用 MOCVD 技术并采用 AlN/AlGa_N 超晶格层在蓝宝石衬底上外延了单晶 AlGa_N 薄膜, 利用透射谱(transmission measurements), X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等技术研究了生长压力对 AlGa_N 材料的光学性质、晶体质量和表面形貌的影响.

2 实验

采用 MOCVD 技术, 在 50mm 蓝宝石衬底(0001)面上外延生长了 AlGa_N 薄膜. 氨气(NH₃)、三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)分别作为 N 源、Ga 源和 Al 源, 载气是氢气(H₂). 生长结构如图 1 所示. 首先是 25nm 的 AlN 成核层; 接着是 100nm 的高温 AlGa_N 层; 然后是 10 个周期的 AlN/AlGa_N 超晶格, 起调节应力的作用; 最后是 500nm 左右的高温 AlGa_N 外延层. 各高温外延层的生长温度都是 1060°C . 生长 AlN 层和 AlGa_N 层的 NH₃ 流量分别是 0.7 和 1.5slm . 本实验中有两个样品, 分别采用 1.33×10^4 和 0.66×10^4 Pa 的压力进行生长, 同时保持其他生长条件基本一致.

透射谱测量是在室温下采用 PerkinElmer

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G20000683, 2002CB311903), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA305304)和国家自然科学基金(批准号: 60136020)资助项目

[†] 通信作者. Email: xywang@mail.semi.ac.cn

2006-12-26 收到

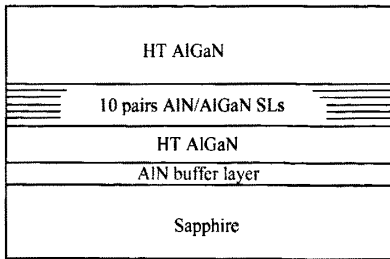


图 1 AlGaIn 外延层生长示意图
Fig.1 Growth sequence chart of the AlGaIn epilayer

Lambda 950 型紫外分光光度仪, 测量的波长范围为 200~800nm. 采用日本理学 (Rigaku) SLX-1AL 型 X 射线衍射仪对样品进行了双晶 X 射线衍射摇摆曲线的测量. 采用 FEI quanta 200F 型扫描电镜观察样品表面.

3 结果与讨论

图 2 为 AlGaIn 薄膜的透射谱. 1.33×10^4 Pa 生长样品的截至边是 282nm (4.39eV), 0.66×10^4 Pa 生长样品的截至边是 275nm (4.51eV). 根据公式:

$$E_g^{Al_xGa_{1-x}N}(x) = E_g^{GaN}(1-x) + E_g^{AlN}x - bx(1-x) \quad (1)$$

并取弯曲因子 b 为 $1eV^{[8]}$ 可计算得 1.33×10^4 和 0.66×10^4 Pa 生长样品的 Al 组分分别是 44% 和 49%. 0.66×10^4 Pa 生长样品的 Al 组分大于 1.33×10^4 Pa 生长样品的 Al 组分, 是由于降低压强可以在一定程度上抑制预反应, 从而使固相中的 Al 组分增加. 另外, 透射谱中大于材料截至边的长波区域有振荡, 这是入射光在薄膜内部经过多次反射再透射后发生相互干涉而产生的干涉条纹. 这种效应只有在光程差 $2nd$ 与波长接近的情况下才会显著发生. 与 0.66×10^4 Pa 生长的样品相比, 1.33×10^4 Pa 生长样品的干涉条纹比较稀疏, 这是由于薄膜的厚度不均匀, 来自不同厚度区域的条纹互相重迭、抵消而造成的^[9].

图 3 是样品的 (0002) 双晶 X 射线衍射峰的摇摆曲线. 0.66×10^4 Pa 生长样品的峰位与 1.33×10^4 Pa 生长的样品相比, 向右发生了移动, 说明 Al 组分的增加, 这与透射谱的测量结果相一致. 0.66×10^4 Pa 生长样品的摇摆曲线半峰宽 (FWHM) 是 $597''$, 说明我们得到了晶体质量较高的单晶高 Al 组分 AlGaIn 外延层.

图 4 是 AlGaIn 外延层的扫描电镜图片. 两个样品的表面都比较粗糙 (AFM 测试结果表明, 1.33×10^4 和 0.66×10^4 Pa 生长样品的表面均方根粗糙度分别是 29 和 18nm), 但是两者的形貌差别却很大.

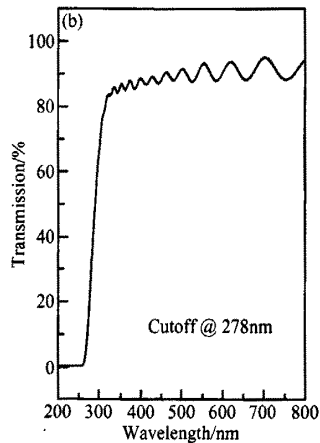
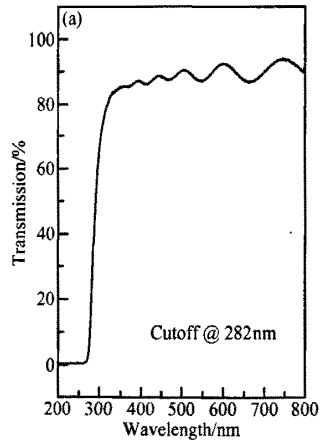


图 2 AlGaIn 的透射谱 生长压力分别为 1.33×10^4 Pa (a) 和 0.66×10^4 Pa (b).

Fig.2 Transmission spectra of AlGaIn epilayers deposited at 1.33×10^4 Pa (a) and 0.66×10^4 Pa (b)

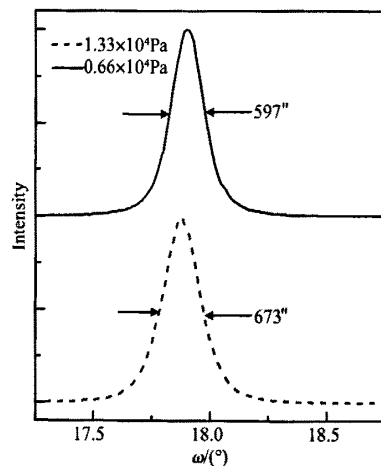


图 3 AlGaIn (0002) 峰的 ω 扫描摇摆曲线
Fig.3 Rocking curves of AlGaIn (0002)

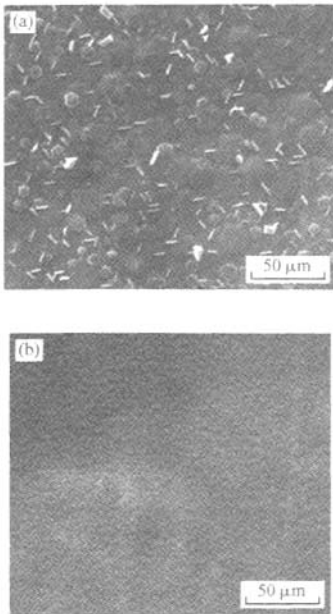


图4 AlGa_N 外延层的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM of AlGa_N epilayers deposited at 1.33×10^4 Pa (a) and 0.66×10^4 Pa (b)

在 1.33×10^4 Pa 生长的样品表面有许多大小不一的六角对称小丘和一些长度相近但排列不规则的纳米棒。在 0.66×10^4 Pa 生长的样品表面是密集的颗粒状凸起。六角对称小丘和颗粒状凸起的形成都是由于 Al 原子表面迁移能力差而导致的三维岛状生长。至于长度相近但排列不规则的纳米棒,其成分及形成原因还需进一步研究。

4 结论

利用 MOCVD 技术并采用 AlN/AlGa_N 超晶格层在蓝宝石衬底上外延生长了高 Al 组分

AlGa_N 薄膜,并对生长压力为 1.33×10^4 和 0.66×10^4 Pa 的两个样品进行了对比。实验结果表明: 0.66×10^4 Pa 生长样品的 Al 组分是 47%,要大于 1.33×10^4 Pa 生长的样品;其(0002) X 射线双晶衍射峰的摇摆曲线半峰宽是 $597''$,说明我们得到了晶体质量较高的 AlGa_N 单晶外延层;两个样品的表面都比较粗糙,是由于 Al 原子表面迁移能力差导致了三维岛状生长而引起的。

参考文献

- [1] Adivarahan V, Wu S, Zhang J P, et al. High-efficiency 269nm emission deep ultraviolet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4762
- [2] McClintock R, Yasan A, Mayes K, et al. High quantum efficiency AlGa_N solar-blind p-i-n photodiodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1248
- [3] Kamiyama S, Iwaya M, Hayashi N, et al. Low-temperature-deposited AlGa_N interlayer for improvement of AlGa_N/Ga_N heterostructure. *J Cryst Growth*, 2001, 223: 83
- [4] Amano H, Iwaya M, Hayashi N, et al. Control of dislocations and stress in AlGa_N on sapphire using a low temperature interlayer. *Phys Status Solidi B*, 1999, 216: 683
- [5] Han J, Waldrip K E, Lee S R, et al. Control and elimination of cracking of AlGa_N using low-temperature AlGa_N interlayers. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 67
- [6] Lafford T A, Parbrook P J, Tanner B K. Influence of alloy composition and interlayer thickness on twist and tilt mosaic in Al_xGa_{1-x}N/Ga_N heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 5434
- [7] Zhang J P, Wang H M, Gaevski M E, et al. Crack-free thick AlGa_N grown on sapphire using AlN/AlGa_N superlattices for strain management. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 3542
- [8] Itoh K, Amano H, Hiramatsu K, et al. Cathodoluminescence properties of undoped and Zn-doped Al_xGa_{1-x}N grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30: 1604
- [9] Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences. *Characterization and analysis of semiconductors*. Beijing: Science Press, 1986: 473 (in Chinese)[中国科学院半导体研究所理化分析中心研究室. 半导体的检测与分析. 北京: 科学出版社, 1986: 473]

Growth of High Al Content AlGa_N Epilayer by MOCVD*

Wang Xiaoyan[†], Wang Xiaoliang, Hu Guoxin, Wang Baozhu, Li Jianping, Xiao Hongling,
Wang Junxi, Liu Hongxin, Zeng Yiping, and Li Jinmin

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: High Al content AlGa_N films are grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) using AlN/AlGa_N superlattices. Transmission measurements combined with double-crystal X-ray diffraction (DCXRD) and scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the AlGa_N epilayers. The optical properties, crystal quality and surface morphology of AlGa_N epilayers deposited at 1.33×10^4 and 0.66×10^4 Pa are also compared.

Key words: MOCVD; AlGa_N; transmittance; XRD; SEM

PACC: 8115H; 7280E; 7360F

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0193-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60136020), the Special Funds for Major State Basic Research Projects (Nos. G20000683, 2002CB311903), and the National High Technology R & D Program of China (No. 2002AA305304)

[†] Corresponding author. Email: xywang@mail.semi.ac.cn

Received 26 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics