

# 插入 $\delta\text{Al}/\text{AlN}$ 缓冲层在 Si(111) 上生长 GaN

郭伦春<sup>†</sup> 王晓亮 胡国新 李建平 罗卫军

(中国科学院半导体研究所 材料科学中心, 北京 100083)

**摘要:** 采用 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)生长方法,对比在 AlN 层上加入  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层和不加入  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层两种生长结构,在 Si(111)衬底上生长 GaN.实验结果表明,在加入  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层后,GaN 外延层的裂纹密度得到了有效的降低,晶体质量也得到了明显的提高.通过 MOCVD 生长方法,利用光学显微镜、XRD 和 Raman 等分析测试手段,研究了  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层对 GaN 外延层的影响,获得了裂纹密度小、晶体质量高的 GaN 材料.

**关键词:** GaN; MOCVD; AlN; 缓冲层

**PACC:** 3220R; 7280E; 7360F

**中图分类号:** TN304.2'3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0234-04

## 1 引言

以氮化镓(GaN)为代表的 III-V 族氮化物宽带隙化合物半导体具有高发光效率、高热导率、耐高温、抗辐射、耐酸碱、高强度和高硬度等优异特性,近年来已成为各国研究的焦点.它可用来制作高发光效率的紫、蓝、绿光发光管,并且可通过各种方式将紫光、蓝光延伸到白光<sup>[1~3]</sup>.在微电子方面,GaN 基 III-V 族氮化物材料可以用来制作高温、高频、大功率的高电子迁移率晶体管(HEMTs)<sup>[4]</sup>和异质结双极晶体管(HBTs)<sup>[5]</sup>等.目前生长 GaN 材料最常用的是蓝宝石和 SiC 衬底,主要是因为它们的晶格常数和热膨胀系数比其他材料更接近 GaN,而 Si 衬底以其低价格、高质量、大尺寸和便于集成等特性而日益成为生长 GaN 的重要衬底<sup>[6,7]</sup>.然而,由于 Si(111)衬底与 GaN 之间存在较大的晶格失配(17%)和热失配(56%),很难在 Si 衬底上生长出无裂纹、晶体质量好的 GaN 材料.各种各样的材料被用做 Si 衬底上生长 GaN 的缓冲层,如 SiN<sup>[7]</sup>、AlN<sup>[8]</sup>、Al-GaN/GaN 超晶格<sup>[9]</sup>、SiC<sup>[10]</sup>、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>等,而在 Si 衬底上用  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层生长 GaN 则研究得较少.

本文中,我们介绍了利用  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  做缓冲层在 Si(111)衬底上生长 GaN 的方法,实验结果显示,在插入  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层后,GaN 外延层的裂纹密度大幅度降低,晶体质量也得到了提高.本文采用 MOCVD 生长方法,利用 X 射线双晶摇摆曲线(XRDRC)、光学显微镜(OM)、喇曼(Raman)等分

析测试手段,分析了  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层对 GaN 外延层的影响,获得了厚度为  $1.2\mu\text{m}$ 、裂纹密度小的 GaN 单晶材料.

## 2 实验

在 Si(111)衬底上用  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  做缓冲层生长 GaN,TMAI、TMGa 以及氨气( $\text{NH}_3$ )分别作为 Al 源、Ga 源和 N 源.将 Si 片装入生长室之前,先将 Si 片用浓硫酸煮沸以去油去碳,然后分别用煮沸的  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:1:5)溶液和  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:1:4)溶液清洗 Si 片.送入样室之前再将 Si 片在稀释的 HF 溶液(5% HF)浸渍 1~3min,除去表面氧化层并形成 H 原子钝化的表面.外延生长之前,首先将 Si(111)衬底放入反应室中并升温到  $1060^\circ\text{C}$ ,在  $\text{H}_2$  气氛下,加热 10min 以去除衬底表面的氧化膜,然后在不通  $\text{NH}_3$  的情况下,通 TMAI 12s 在 Si 衬底上铺一薄层 Al,防止 Si 衬底与  $\text{NH}_3$  直接接触而形成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .接着,在  $1060^\circ\text{C}$  的温度下,生长 110nm 的 AlN,此后,保持 TMAI 的流量不变,停止通  $\text{NH}_3$  24s,然后再恢复通  $\text{NH}_3$  生长 AlN 1min.整个铺 Al 24s、生长 AlN 1min 的过程一共循环 10 次,最后生长  $1.2\mu\text{m}$  的 GaN.为了进行比较,我们在同样的生长条件下生长了一个没有使用  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  插入层的样品,首先通入 TMAI 在 Si(111)衬底上铺 Al 12s,接着生长 150nm 的 AlN,最后生长  $1.2\mu\text{m}$  的 GaN.为了方便下面的讨论,我们将使用了  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层生长的样品标记为 A 样品,没有使用  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层生长的样品

<sup>†</sup> 通信作者. Email: lcguo@red.semi.ac.cn

2006-12-26 收到

标记为 B 样品。

我们用光学显微镜来表征样品的表面形貌,以 X 射线衍射来测定 GaN 的物相和结晶质量,用 Raman 散射来测定外延层受到的应力。

### 3 结果与分析

图 1 为样品 A 和样品 B 的表面光学显微镜照片.从图中可以看出,没有使用  $\delta$ Al/AlN 缓冲层生长的样品 B 外延层裂纹密度很高(图 1(b)),产生这些裂纹的原因是因为 Si 和 GaN 之间存在较大的晶格失配和热失配.在插入了  $\delta$ Al/AlN 缓冲层后,样品 A 的裂纹密度明显下降,说明  $\delta$ Al/AlN 缓冲层的插入起到了有效降低 GaN 外延层裂纹的作用。

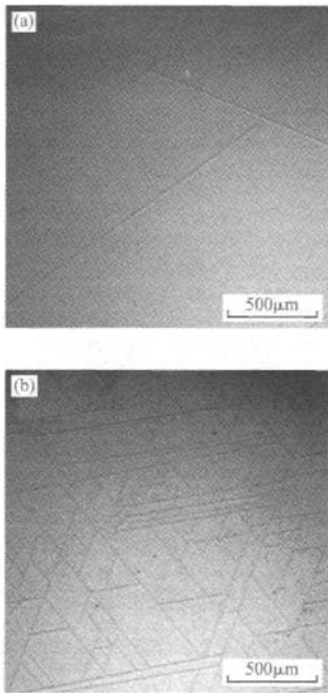


图 1 GaN 外延层表面光学显微镜照片 (a)样品 A;(b)样品 B

Fig.1 OM images of GaN surface of sample A (a) and sample B (b)

图 2 给出了样品 A 的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  扫描结果和样品 A、B 的 XRD 双晶摇摆曲线.从图 2 (a)中可以看到 Si(111)晶面、GaN(0002)晶面、AlN(0002)晶面峰位,通过 XRD  $\theta$ - $2\theta$  测量可估算出 A 样品 GaN 的晶格常数  $c = 0.5182\text{nm}$ ,与体材料 GaN 的晶格常数  $c_0 = 0.5186\text{nm}$  相比,晶格常数  $c$  变小,说明

GaN 外延膜在  $c$  方向受到压应力,在生长平面方向受到张应力.从图 2(b)和图 2(c)可以看出,在插入  $\delta$ Al/AlN 缓冲层生长后,样品 A 的 GaN(0002) XRD 双晶摇摆曲线的半高宽为  $698.4''$ ,而没有使用  $\delta$ Al/AlN 缓冲层生长的样品 B,其 GaN(0002)半高宽则为  $766.8''$ ,说明在插入了  $\delta$ Al/AlN 缓冲层后,GaN 外延层的晶体质量提高。

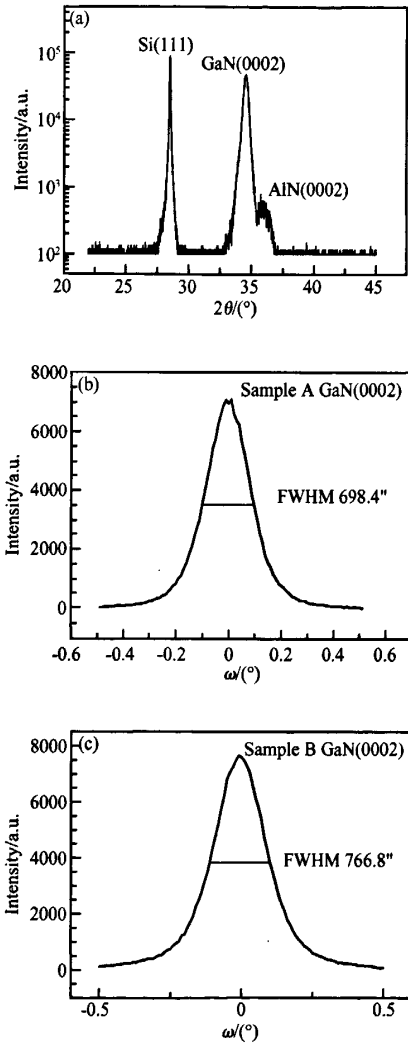


图 2 (a) A 样品 GaN(0002) XRD  $\theta$ - $2\theta$  扫描结果;(b) A 样品 XRD 双晶摇摆曲线;(c) B 样品 XRD 双晶摇摆曲线

Fig.2 (a) XRD  $\theta$ - $2\theta$  scans of sample A;(b) XRD rocking curve of sample A;(c) XRD rocking curve of sample B

图 3 为样品 A 和样品 B 的 Raman 光谱,测试在背散射配置  $Z(X,X)Z$  下进行,激光光源波长为  $532\text{nm}$ .从图中可以看出,插入了  $\delta$  Al/AlN 缓冲层

生长的样品 A 与没有使用  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层生长的样品 B,  $E_2(\text{High})$  的峰位位于同一位置,  $564.4\text{cm}^{-1}$ . 对于本征 GaN,  $E_2(\text{High})$  峰位应该在  $568\text{cm}^{-1}$ ,  $E_2(\text{High})$  峰的红移说明 GaN 外延层受到了张应力, 而这些应力是由 Si 衬底和 GaN 之间的晶格失配和热膨胀系数失配引起的. 当  $E_2$  峰峰位在  $562\sim 568\text{cm}^{-1}$  范围内时, Si 衬底上 GaN 外延层的应力与 Raman 峰移动的关系系数为  $4.3\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^{[12]}$ , 由此, 我们可以计算出样品 A 和样品 B 外延层所受的应力约为  $0.84\text{GPa}$ . 对 MOCVD 生长的 Si 基 GaN 来说, 当 GaN 外延层的应力大到一定程度时, 就会通过裂纹来释放一部分应力. 样品 B 的裂纹密度远远高于样品 A, 而通过 Raman 测试分析可知, 他们在产生裂纹后的残余应力基本相同, 由此可以推测, 在降温时, 裂纹产生之前样品 B 受到的张应力远远高于样品 A 受到的应力. 这说明插入的  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层的的确起到了柔性衬底的作用, 释放了一部分 Si 衬底与外延层之间的应力.

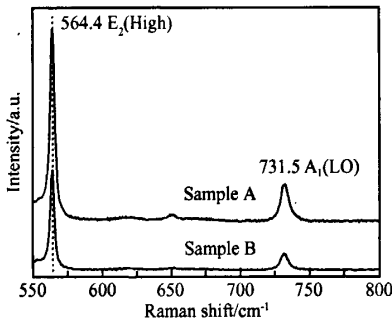


图 3 样品 A 和 B 的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman scattering spectra of GaN films

## 4 结论

本文采用 MOCVD 生长方法, 对比插入  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层和不插入  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层两种生长结构, 在 Si(111) 衬底上生长了 GaN 外延材料. 通过光学显微镜观察发现, 插入了  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层生长后, GaN 外延层的裂纹密度大大减少; 同时, 通过

测试两个样品的 GaN(0002) XRD 双晶摇摆曲线可知, 在插入了  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层后, GaN(0002) 的 XRD 双晶摇摆曲线的半高宽由  $766.8''$  减小为  $698.4''$ , GaN 晶体质量得到了明显的提高. 同时, 通过 Raman 光谱的测试和分析可知,  $\delta\text{Al}/\text{AlN}$  缓冲层的插入缓解了 Si 衬底与外延层之间的应力.

## 参考文献

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(13): 1687
- [2] Peng H, Makarona E, He Y, et al. Ultraviolet light-emitting diodes operating in 340nm wavelength range and application to time-resolved fluorescence spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(8): 1436
- [3] Hide F, Kozodoy P, DenBaars S P, et al. White light from In-GaN/conjugated polymer hybrid light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(20): 2664
- [4] Sun Dianzhao, Wang Xiaoliang, Hu Guoxin, et al. AlGaN/GaN heterostructure field effect transistor materials grown by molecular beam epitaxy. *Research & Progress of SSE*, 2002, 22(2): 202
- [5] Ran Junxue, Wang Xiaoliang, Hu Guoxin, et al. Study on Mg memory effect in npn type AlGaN/GaN HBT structures grown by MOCVD. *Microelectronic Journal*, 2006, 37: 583
- [6] Guha S, Bojarczuk N A. Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(4): 415
- [7] Dadgar A, Poschenrieder M, Reiher A, et al. Reduction of stress at the initial stages of GaN growth on Si(111). *Appl Phys Lett*, 2003, 82(1): 28
- [8] Zhang B S, Wu M, Liu J P, et al. Reduction of tensile stress in GaN grown on Si(111) by inserting a low AlN interlayer. *J Cryst Growth*, 2004, 270: 314
- [9] Kim D W, Lee C R. N-type doping of GaN/Si(111) using  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{AlN}$  composite buffer layer and  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$  superlattice. *J Cryst Growth*, 2006, 286: 235
- [10] Wang D, Yoshida S, Ichikawa M. Effect of Si doping on the growth and microstructure of GaN grown on Si(111) using SiC as a buffer layer. *J Cryst Growth*, 2002, 242: 20
- [11] Liu Zhe, Wang Junxi, Li Jinmin, et al. Growth of GaN on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$  composite substrates. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(12): 2378 (in Chinese) [刘喆, 王军喜, 李晋闽, 等. 在复合衬底  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$  上生长 GaN. *半导体学报*, 2005, 26(12): 2378]
- [12] Edgar J H, Strite S. *Properties, processing and application of GaN and related semiconductors*. London: INSPEC, 1999

## Growth of GaN on Si(111) by Inserting $\delta$ Al/AlN Buffer Layer

Guo Lunchun<sup>†</sup>, Wang Xiaoliang, Hu Guoxin, Li Jianping, and Luo Weijun

(Materials Science Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** GaN films with and without  $\delta$ Al/AlN buffer layers are grown on Si(111) substrate via metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), respectively. The films are characterized by optical microscopy(OM), X-ray diffraction rocking curve (XRDR), and Raman scattering (RS). OM shows that the GaN film inserting with  $\delta$ Al/AlN buffer layers has less cracks than film without any  $\delta$ Al/AlN buffer layers. XRDR demonstrates good quality of the GaN film with  $\delta$ Al/AlN buffer layers and Raman scattering analyses reveal that it is an effective way to overcome the difficulties of growing GaN on Si(111) substrate by inserting  $\delta$ Al/AlN buffer layers.

**Key words:** GaN; MOCVD; AlN; buffer layers

**PACC:** 3220R; 7280E; 7360F

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0234-04

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: lguo@red.semi.ac.cn

Received 26 December 2006