

# 含有低温 AlN 插入层的厚膜 GaN 的氢化物气相外延生长\*

于广辉<sup>†</sup> 雷本亮 孟 胜 王新中 林朝通 齐 鸣

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

**摘要:** 研究了采用低温氮化铝(LT-AlN)插入层的厚膜 GaN 的氢化物气相外延生长(HVPE), 并比较了 7nm 厚的 LT-AlN 插入层在经过不同退火时间后对 GaN 膜生长的影响. 结果表明, 退火后的 LT-AlN 插入层表面形貌发生很大变化. 在一定的退火条件下, AlN 插入层能有效地改善 HVPE 生长的 GaN 外延层的结晶质量.

**关键词:** 氮化镓; 氢化物气相外延; 低温氮化铝插入层

**PACC:** 7360F; 8115

**中图分类号:** TN304.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0238-03

## 1 引言

近年来, GaN 基材料与器件获得了广泛的研究, 但缺乏合适的衬底限制了器件性能的进一步提高. 同时设备简单、生长速率高的 HVPE 技术在厚膜 GaN 材料制备中越来越受到重视. 人们采用激光剥离的方法同 HVPE 生长技术相结合已经成功地制备出了厚的 GaN 衬底<sup>[1]</sup>, 并且在这样的衬底上制作了高质量的蓝紫光激光器<sup>[2]</sup>. 然而由于 GaN 膜与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaAs 等衬底之间的晶格失配和热失配较大, 获得的 GaN 膜中存在较大的应力. 为了在 HVPE 技术中改善 GaN 外延生长的成核条件, 人们曾经采用包括蓝宝石衬底的 NH<sub>3</sub> 氮化<sup>[3]</sup>、低温 GaN 缓冲层<sup>[4]</sup>、多步成核过程<sup>[5]</sup>、ZnO 缓冲层<sup>[6,7]</sup> 以及高温 AlN 缓冲层<sup>[8]</sup> 等多项技术. 值得注意的是, 在金属有机化学气相外延(MOCVD)和分子束外延生长<sup>[9]</sup>中广泛采用的低温 AlN 插入层技术可以影响材料中的应力大小, 以前在 HVPE 生长 GaN 中采用 20nm LT-AlN 插入层的结果也表明<sup>[10]</sup> AlN 插入层经过退火后有助于提高 GaN 膜的质量. 本文将报道采用 MOCVD 生长的 7nm LT-AlN 插入层经过不同退火时间后对 HVPE-GaN 膜的结晶质量的影响.

## 2 实验

首先采用 MOCVD 在蓝宝石上生长 2 $\mu$ m 厚的 GaN 模板, 接着温度降低到 500 $^{\circ}$ C, 沉积 7nm 的 AlN 层作为 HVPE 生长 GaN 膜的插入层. 然后将

该模板置入水平式双温区 HVPE 反应室中进行生长. 在 HVPE 生长过程中, N<sub>2</sub> 作为载气, HCl 气流过金属 Ga 表面在 850 $^{\circ}$ C 时反应生成 GaCl, 然后到达反应区(1050 $^{\circ}$ C)与 NH<sub>3</sub> 气反应, 在衬底上生长 GaN 膜. 生长前, 当反应室到达 800 $^{\circ}$ C 时通 NH<sub>3</sub> 气保护以防 MOCVD-GaN 模板分解. 当温度到达 1050 $^{\circ}$ C 时, 分别退火 0, 5, 10, 20 和 30min, 然后通 HCl 气进行生长, 生长时 NH<sub>3</sub> 与 HCl 的气流量分别为 700 和 13sccm, 生长的 GaN 膜的厚度均为 20 $\mu$ m. 作为比较, 在相同的生长条件下, 采用没有低温 AlN 插入层的 MOCVD-GaN 模板直接生长了相同厚度的 GaN 膜.

实验中采用高分辨率的 X 射线四晶衍射仪来测量 GaN 外延层的结晶质量. AlN 插入层的表面形貌以及 HVPE-GaN 外延层的表面形貌由原子力显微镜(AFM)测量给出.

## 3 结果与分析

图 1 给出的是这些 GaN 膜的 X 射线对称衍射(002) $\omega$  扫描与非对称衍射(102) $\omega$  扫描的半高宽(FWHM)随着 7nm AlN 插入层在不同退火时间的变化. 图中, 未采用 AlN 插入层而直接在 MOCVD-GaN 模板上生长的 GaN 外延层的对称衍射(002) $\omega$  扫描与非对称衍射(102) $\omega$  扫描的半高宽分别为 423"和 385". 采用 7nm 低温 AlN 插入层后生长的 GaN 外延层, 退火温度为 1050 $^{\circ}$ C. 随着 AlN 插入层退火时间的增加, (002) $\omega$  扫描与(102) $\omega$  扫描的

\* 上海市自然科学基金(批准号:05ZR14139)和上海市国际合作计划(批准号:055207043)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: ghyu@mail.sim.ac.cn

2006-12-12 收到, 2006-12-21 定稿

FWHM 开始减小,退火时间为 5min 的样品的 FWHM 最小,分别为  $251^\circ$  和  $198^\circ$ 。然而随着退火时间的继续增加,这两种衍射的半高宽都开始逐渐增大。但是对于这些样品,无论是对称衍射还是非对称衍射的半高宽都明显比未采用低温 AlN 插入层的样品的半高宽值要低,说明采用低温 AlN 插入层有助于提高外延生长的 GaN 的结晶质量。

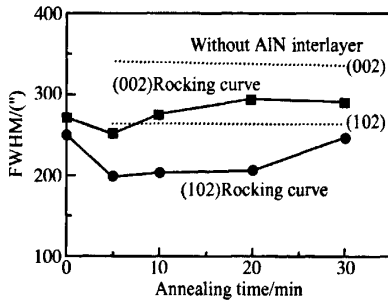


图1 GaN膜的X射线摇摆曲线(002) $\omega$ 和(102) $\omega$ 扫描的半高宽随7nm低温AlN插入层退火时间的变化

Fig.1 X-ray rocking curve FWHMs of (002) $\omega$  and (102) $\omega$  scan as a function of annealing time of 7nm AlN interlayer

为研究低温 AlN 插入层如何影响 GaN 的外延生长,我们采用 AFM 对 MOCVD-GaN 模板上沉积的 LT-AlN 以及退火 5min 后的 AlN 薄膜形貌做了测量。图 2 给出了在沉积的 7nm 的低温 AlN 薄膜的表面形貌。可以看到图中 AlN 层表面呈现出很多龟裂的形貌,之间有沟槽隔开,这是由于 AlN 和下面的 GaN 膜之间的热失配和晶格失配引起的,其均方根(RMS)粗糙度为 1.006nm。经过  $\text{NH}_3$  氛围下高温退火 5min 后,该表面将发生很大的变化,隔离的沟槽不再存在而变为起伏状且粗糙度变为 2.918nm。由于是在  $500^\circ\text{C}$  的低温下进行生长的,因而 AlN 插入层呈现出非晶态<sup>[11]</sup>。经过  $1050^\circ\text{C}$  的高温退火后,该 AlN 插入层将会转变为结晶的状态。这些经过退火的 AlN 插入层对随后生长的 GaN 外延层的结晶质量具有非常大的影响。这种粗糙的 AlN 膜的表面将会导致随后的 GaN 在最初的时候出现岛状生长,然后再相互联结成连续完整的薄膜,在这个过程中将很大程度地释放外延生长 GaN 的应力并提高材料的质量。

图 3 给出了在 5min 退火的 AlN 插入层上生长 GaN 膜的表面形貌。可以看出该 GaN 膜具有非常光滑的表面,而且由一系列层叠式的台阶组成,测试表明其表面粗糙度为 0.43nm。这些非常清晰的台阶状显示出该 GaN 膜的生长是呈二维的台阶流的模式进行的<sup>[12]</sup>。经过  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1$  的溶

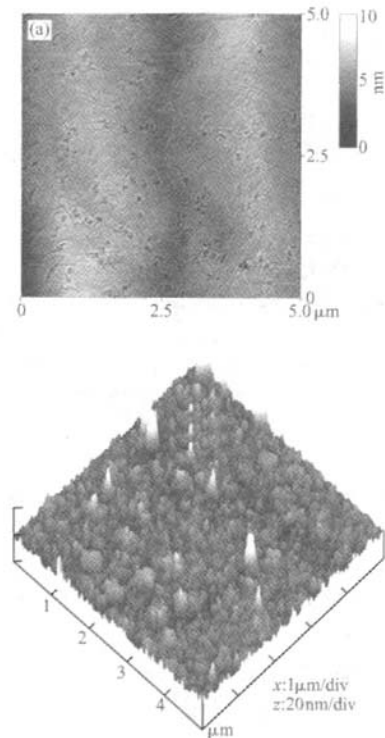


图2 7nm的AlN插入层(a)及其经过退火后(b)的表面形貌 ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ )

Fig.2 Morphology of 7nm AlN interlayer ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) (a) As-grown; (b) After annealing

液在  $250^\circ\text{C}$  温度下腐蚀该样品 10min 后的表面形貌,如图 3(b)所示。腐蚀后的 GaN 膜表面有很多较为规则的六角坑,这些坑有两种类型,一种是直径约 500nm 的大坑,另一种是直径约 250nm 的小坑。大坑的数量约为  $6.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ,而小坑的数量约为  $2.7 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。这些坑是由生长时所产生的位错向上延伸到表面而引起的<sup>[13]</sup>。由此可估算出该 GaN 膜的表面位错为  $3.3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ ,表明该样品具有较低的位错密度。

## 4 结论

本文研究了含有 LT-AlN 插入层的 HVPE-GaN 生长。比较了 7nm LT-AlN 插入层经过不同退火时间对 GaN 薄膜生长的影响。实验发现,LT-AlN 插入层的引入可以改变 HVPE-GaN 的结晶质量,这个变化与低温 AlN 插入层经过退火后表面形貌的改变有关,这样更有助于释放应力。HVPE-GaN 膜的表面光滑,观察到明显的生长台阶,经过化学腐蚀后估算其位错密度为  $3.3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。

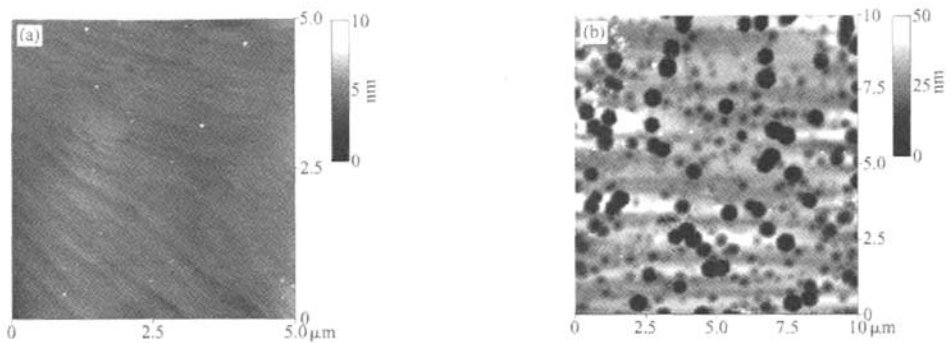


图 3 原子力显微镜测量采用低温 AlN 插入层生长的 GaN 膜的表面形貌(a)以及经过腐蚀后的该 GaN 膜的表面形貌(b)  
Fig. 3 AFM image of GaN films grown with AlN interlayer (a) As-grown; (b) After etching

### 参考文献

- [ 1 ] Molnar R J, Götz W, Romano L T, et al. Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 1997, 178: 147
- [ 2 ] Skierbiszewski C, Wasilewski Z R, Siekacz M, et al. Blue-violet InGaN laser diodes grown on bulk GaN substrates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 011114
- [ 3 ] Golan Y, Wu X H, Speck J S, et al. Morphology and microstructural evolution in the early stages of hydride vapor phase epitaxy of GaN on sapphire. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3090
- [ 4 ] Tavernier P R, Etzkorn E V, Wang Y, et al. Two-step growth of high-quality GaN by hydride vapor-phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 1804
- [ 5 ] Gu Shulin, Shan Rong, Shi Yi. The impact of initial growth and substrate nitridation on thick GaN growth on sapphire by hydride vapor phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 2001, 231: 342
- [ 6 ] Detchprohm T, Hiramatsu K, Amano H, et al. Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2688
- [ 7 ] Molnar R J, Goetz W, Romano L T, et al. Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 1997, 178: 147
- [ 8 ] Paskova T, Birch J, Tungasmita S, et al. Thick hydride vapour phase epitaxial GaN layers grown on sapphire with different buffers. *Phys Status Solidi A*, 1999, 176: 415
- [ 9 ] Amano H, Iwaya M, Hayashi N, et al. Improvement of crystalline quality of group iii nitrides on sapphire using low temperature Interlayers. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 1999, 4S1: G10.1
- [ 10 ] Nouet G, Ruterana P, Chen J, et al. Characterization of thick HVPE GaN films. *Superlattices Microstruct*, 2004, 36: 417
- [ 11 ] Akasaki I, Amano H, Koide Y, et al. Effects of ain buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and  $Ga_{1-x}Al_xN$  ( $0 < x \leq 0.4$ ) films grown on sapphire substrate by MOVPE. *J Cryst Growth*, 1989, 98: 209
- [ 12 ] Manasrech M O, Ferguson I T. III-nitride semiconductor; growth. New York, Taylor & Francis, 2003: 175
- [ 13 ] Wen T C, Lee W I, Sheu J K, et al. Observation of dislocation etch pits in epitaxial lateral overgrowth GaN by wet etching. *Solid-State Electron*, 2002, 46: 555

## Hydride Vapor Phase Epitaxy of Thick GaN with Low Temperature AlN Interlayers\*

Yu Guanghui<sup>†</sup>, Lei Benliang, Meng Sheng, Wang Xinzhong, Lin Chaotong, and Qi Ming

(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Thick GaN films are grown by hydride vapor phase epitaxy with low temperature AlN interlayers (LT-AlN). Influence of annealing time of LT-AlN on the crystalline quality of GaN films is studied. Surface morphology of LT-AlN layers changes after annealing. Crystalline quality can be improved with a suitable LT-AlN annealing time.

**Key words:** GaN; hydride vapor phase epitaxy; low temperature AlN interlayer

**PACC:** 7360F; 8115

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0238-03

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of Shanghai (No. 05ZR14139) and the International Cooperation Plan of Shanghai (No. 055207043)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: ghyu@mail.sim.ac.cn

Received 12 December 2006, revised manuscript received 21 December 2006