

前处理蓝宝石衬底上生长高质量 GaN 薄膜*

彭冬生^{1,2,3} 冯玉春¹ 牛慧策^{1,†}

(1 深圳大学光电子学研究所, 深圳 518060)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用化学方法腐蚀部分 c 面蓝宝石衬底, 在腐蚀区域形成一定的图案, 利用 LP-MOCVD 在经过表面处理的蓝宝石衬底上外延生长 GaN 薄膜. 采用高分辨率双晶 X 射线衍射 (DCXRD)、透射光谱分析 GaN 薄膜的晶体质量和光学质量. 分析结果表明, GaN 薄膜透射谱反映出的 GaN 质量与 X 射线双晶衍射测量的结果一致, 即透射率越大, 半高宽越小, 结晶质量越好; 对蓝宝石衬底进行前处理可以大大改善 GaN 薄膜的晶体质量和光学质量, 其 (0002) 面及 (10 $\bar{1}2$) 面 XRD 半高宽 (FWHM) 分别降低到 208.80" 及 320.76".

关键词: 前处理; MOCVD; GaN 薄膜

PACC: 7280E; 6855

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0241-04

1 引言

GaN 基材料 (包括 AlN, AlGa_{0.5}In_{0.5}N, InGa_{0.5}N, AlInGa_{0.5}N, InN) 由于其光谱覆盖范围宽, 热稳定性和化学稳定性好, 在光电子学、微电子学领域都有广泛的应用前景^[1]. 由于缺乏与之匹配的衬底材料, 其异质外延生长会产生大量的晶体缺陷^[2]. GaN 薄膜的晶体缺陷对其光学性能有很大的影响, GaN 薄膜的黄带发光与晶体缺陷有密切的联系^[3]. 横向外延 (lateral-epitaxial-overgrown, LEO) 技术可以有效地降低外延层的位错密度^[4]. 但由于传统的横向外延生长技术都采用了掩膜版, 不仅使得横向外延工艺复杂, 而且掩膜区外延薄膜和底下的掩膜版之间的相互作用, 使得横向外延生长的掩膜区薄膜会发生向下的晶向倾斜以及在掩膜区边界处会产生一些小角度晶界^[5]. 为了克服传统横向外延生长存在的这几个问题, 利用横向外延生长原理, 对蓝宝石进行表面处理, 并结合 MOCVD 薄膜生长技术, 在蓝宝石衬底上生长高质量、低位错密度 GaN 薄膜.

2 实验

外延生长所用的设备是 Thomas Swan 3 × 50mm 的 LP-MOCVD, 该设备为垂直式, 即气流与

衬底片平面垂直. 实验所用的衬底为单面抛光的 c 面蓝宝石. 针对蓝宝石衬底上传统横向外延生长 GaN 薄膜存在的问题, 采用化学方法处理蓝宝石衬底表面, 以形成一定的图案, 然后在此图案的蓝宝石衬底上外延生长 GaN 薄膜. 采用熔融的 KOH 溶液, 在 250~350℃ 的温度下, 将 50mm 蓝宝石衬底的一半浸入腐蚀液中, 腐蚀 30~60min, 以形成一定的图案, 这样一片蓝宝石衬底形成两个区域, 即腐蚀区域和未腐蚀区域; 然后, 将腐蚀好的蓝宝石衬底用去离子水冲洗干净, 再用丙酮超声 3~5min, 以去除衬底上的有机物, 再用去离子水冲洗干净; 甩干.

以三甲基镓 (TMGa) 为 Ga 源, 高纯 NH₃ 为氮源, H₂ 为载气, 将处理好的蓝宝石衬底放入 MOCVD 反应腔内, 在 NH₃ 气氛下, 将反应室温度升到 1000℃, 对衬底进行氮化处理, 以清洁蓝宝石表面; 在氮化处理之后, 将温度降低到 525℃ 生长约 25nm 的 GaN 缓冲层; 再升温至 1060℃, 沉积 10min 左右高温 GaN 薄膜, 然后将 V/III 比由 2500 增加到 5000, 以提高横/纵向生长速率比, 使其横向生长出平整的、高质量的 GaN 薄膜; 总外延层厚度约为 3μm, 整个生长过程, 反应室压力始终保持在 1.3 × 10⁴ Pa, 降温过程为台阶梯度式慢降温.

采用 PHILIPS 公司的 PW3040/00 高分辨率双晶 X 射线衍射仪 (DCXRD) 分析 GaN 的结晶质量, 日本 HIROX Co. LTD 公司 MX-2005C 的三维视

* 广东省自然科学基金 (批准号: 04300863), 广东省关键领域重点突破项目 (批准号: 2B2003A107) 及深圳市科技计划 (批准号: 200515) 资助项目

† 通信作者. Email: HBNIU@szu.edu.cn

2006-11-17 收到

频光学显微镜(OM),日本 Seiko Instruments Inc. 公司的 SPA300HV 原子力显微镜(AFM)分析蓝宝石衬底表面形貌,美国 PerkinElmer 公司 Lambda800/900 紫外/可见/近红外分光光度计测量薄膜透过率.

3 结果与分析

用熔融的 KOH 腐蚀蓝宝石时,由于蓝宝石衬底本身具有一定的缺陷,在缺陷集中的位置,腐蚀速度较快,这样蓝宝石衬底就在缺陷集中的位置形成一定的腐蚀坑,也就形成了一定图案的蓝宝石衬底,如图 1 所示.由于观察效果的关系,图 1 中这些腐蚀坑像是凸起,而实际上为凹坑,为了进一步验证,用 AFM 观察这些腐蚀坑的形貌,从图 2 中可明显看出是凹坑.

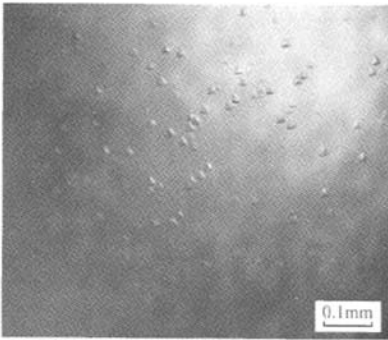


图 1 表面处理形成一定图案的蓝宝石衬底形貌图

Fig.1 Microscopy of sapphire substrate after surface treating

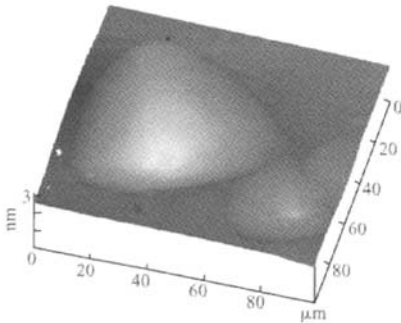


图 2 蓝宝石表面的腐蚀坑形貌图

Fig.2 Microscopy of etch pits on substrate surface

在蓝宝石衬底的腐蚀区域和未腐蚀区生长的 GaN 薄膜,样品表面均为镜面,在腐蚀区域外延生长的 GaN 薄膜,记为样品 A;在未腐蚀区域外延生

长的 GaN 薄膜,记为样品 B.采用 X 射线双晶衍射仪的三轴晶系统测试样品 A 和 B,从三轴晶系统的扫描曲线中均可得到清晰的 GaN(0002) 和 $(10\bar{1}2)$ 衍射峰,图 3 为样品 A 和 B 的(0002)和 $(10\bar{1}2)$ DCXRD 摇摆曲线.

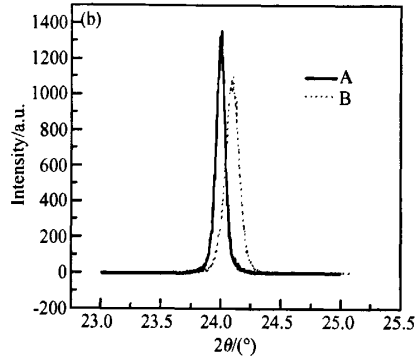
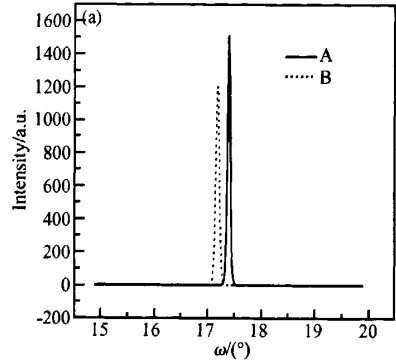


图 3 样品 A 和 B 的 DCXRD 摇摆曲线 (a)(0002)面;(b) $(10\bar{1}2)$ 面

Fig.3 DCXRD spectra of samples A and B (a) (0002) plane;(b) $(10\bar{1}2)$ plane

GaN(0002)和 GaN($10\bar{1}2$)的 FWHM 大小分别表征了 GaN 薄膜的螺位错和刃位错密度的大小.图中显示,样品 A 在(0002)和 $(10\bar{1}2)$ 的 FWHM 分别为 $208.80''$ 和 $320.76''$;样品 B 在(0002)和 $(10\bar{1}2)$ 的 FWHM 分别为 $281.16''$ 和 $467.64''$.可以看出,在(0002)面和 $(10\bar{1}2)$ 面,样品 A 的 FWHM 均比样品 B 的低,即对蓝宝石衬底进行表面处理可以大大降低 GaN 薄膜外延位错密度.

从透射谱(图 4)中可看出,波长小于 365nm 的光子几乎被完全吸收,而在大于 365nm 的长波侧具有一定的透射率,365nm 是明显的吸收边,对应于 GaN 半导体材料的本征吸收,由此可以得到 GaN 的光学禁带宽度为 3.4eV.样品 A 和 B 在波长大于吸收边的范围内,其透射率为波长 λ 的一个具有法布里-珀罗振荡特征的函数,这是因为入射光与反射

光的相干效应所致,说明样品 A 和 B 单晶膜厚度均匀. 样品 B 在(0002)和(10 $\bar{1}2$)的 X 射线双晶衍射峰半高宽分别为 281.16"和 467.64",样品 A 在(0002)和(10 $\bar{1}2$)的半高宽分别为 208.80"和 320.76";而样品 A 的透射率大于样品 B,这说明透射率越大,半高宽越小,结晶质量越好. 晶体的结晶质量越好,对入射光的散射越小,因而透射率越大;同时,晶体结晶质量越好,其中缺陷及位错少,对光的吸收就少,透射率也就越大;因而透射率的大小可以定性地反映 GaN 样品结晶性能的好坏. 相对于样品 B,样品 A 具有较大的调制深度,这也表明样品 A 具有更优的光学质量.

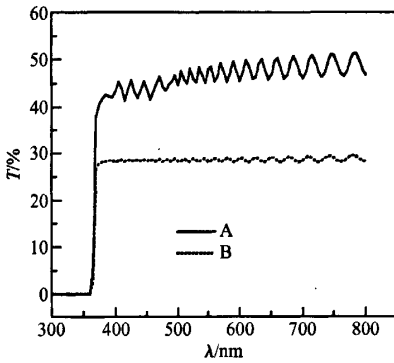


图 4 GaN 薄膜透射谱曲线

Fig.4 Transmission spectra curves of GaN film

由于蓝宝石衬底的厚度(约为 0.4mm)远大于 GaN 外延膜的厚度,所以对透射谱起主要作用的是 GaN 薄膜. 透射光谱中干涉部分相邻极大值对应的波长 λ_1, λ_2 由下式决定:

$$2nd = m\lambda_1$$

$$2nd = (m + 1)\lambda_2 \quad (1)$$

其中 n 为 GaN 折射率; d 为 GaN 薄膜厚度; m 为干涉峰的级数. 则由(1)式可得到薄膜厚度的计算公式:

$$d = \left| \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)} \right| \quad (2)$$

利用上式,取 $n = 2.41(532\text{nm})$,可以推算出两个具有振荡特征的样品 A 和 B 的厚度,样品 A 的厚度约为 3.25 μm ,样品 B 的厚度约为 3.19 μm ,其厚度相差不大,而且此结果与采用 MOCVD 实时监测所得的反射率曲线计算出来的厚度基本一致.

4 结论

通过化学方法腐蚀蓝宝石衬底,以形成一定的图案,然后在此蓝宝石衬底上外延生长高质量的 GaN 薄膜. 采用 DCXRD、荧光分光光度计分析 GaN 薄膜的晶体质量和光学质量. 结果表明,在经过表面处理的蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜的(0002)面上的 XRD FWHM 为 208.80", (10 $\bar{1}2$)面上的 XRD FWHM 为 320.76",而且具有较高的透射率和较大的调制深度,与 X 射线双晶衍射测量的结果一致,即透射率越大, XRD 半高宽越小,结晶质量越好. 对蓝宝石衬底进行前处理可以大大改善 GaN 薄膜的晶体质量和光学质量.

参考文献

- [1] Zhang B, Egawa T, Ishikawa H, et al. High-bright InGaN multiple-quantum-well blue light-emitting diodes on Si (111) using AlN/ GaN multilayers with a thin AlN/AlGaIn buffer layer. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42(3A): L226
- [2] Kapolnek D, Wu X H, Heying B, et al. Structural evolution in epitaxial metalorganic chemical deposition grown GaN films on sapphire. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(11): 1541
- [3] Chung S J, Jeong M S, Cha O H, et al. Optical absorption and anomalous photoconductivity in undoped n-type GaN. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(8): 1021
- [4] Kato Y, Kitamura S, Hiramatsu K, et al. Selective growth of wurtzite GaN and Al_zGa_{1-z}N on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 1994, 144(3/4): 133
- [5] Chen W M, McNally P J, Jacobs K, et al. Determination of crystal misorientation in epitaxial lateral overgrowth of GaN. *J Cryst Growth*, 2002, 243(1): 94

High Quality GaN Films Growth on Pre-Treated Sapphire Substrate*

Peng Dongsheng^{1,2,3}, Feng Yuchun¹, and Niu Hanben^{1,†}

(1 *Institute of Optoelectronics Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

(2 *Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China*)

(3 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Etch pits on sapphire substrate surface are formed after surface treating. GaN films have been grown by LP-MOCVD on the sapphire substrate, a half of which are treated by chemical etch. The crystal quality and optical quality of GaN films are analyzed by high-resolution double crystal X-ray diffraction (DCXRD) and optical transmission measurement. Results indicate that the crystal quality of GaN determined by transmission measurement is in agreement with that determined by DCXRD, that the crystal quality and optical quality of GaN films are enhanced by pre-treating sapphire substrate, and that the (0002) plane and (10 $\bar{1}$ 2) plane full-width at half-maximum by DCXRD of GaN films grown on pre-treated sapphire substrate are as low as 208.802'' and 320.762'', respectively.

Key words: pre-treated; MOCVD; GaN film

PACC: 7280E; 6855

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0241-04

* Projected supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No.04300863), the Key Field Key Breakthrough Program of Guangdong Province (No.2B2003A107), and the Science and Technology Plan of Shenzhen City (No.200515)

† Corresponding author. Email: HBNiu@szu.edu.cn

Received 17 November 2006