

GaN 生长速率的研究

金瑞琴 赵德刚 刘建平 张纪才 杨 辉

(中国科学院半导体研究所 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用在位监控方法研究了 MOCVD 系统中 GaN 材料的外延生长速率与 NH_3 流量、TMGa 流量、 V/III 比等生长参数的关系. GaN 生长速率随 NH_3 流量的提高先增加后减小, 而随 TMGa 流量的增加线性的增加. 在不同 NH_3 流量的情况下, GaN 生长速率随 TMGa 流量增加的速率不同. GaN 的生长速率与 V/III 比没有直接的关系, 而与 NH_3 , TMGa 等条件有关. 实验结果表明, MOCVD 系统中存在着较强的预反应. 预反应的程度与 TMGa 的流量成正比.

关键词: MOCVD; GaN; 在位监控; 生长速率

PACC: 7280E; 7865 K

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)04-0726-04

1 引言

GaN 及其系列材料 (包括 AlN, AlGaIn, InGaIn, AlInGaIn, 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. 目前, 国际上在 GaN 器件领域已经取得了重大突破, 高亮度蓝、绿光发光二极管早已商品化^[1], 长寿命紫外光和蓝光激光器也已研制成功^[2~4], 白光发光二极管的特性也日益改善, 紫外探测器的焦平面阵列也已报道. GaN 材料质量的提高是 GaN 器件研制成功的基石, 金属化合物气相沉积 (MOCVD) 是 GaN 材料生长的重要方法^[5,6]. 而在 MOCVD 外延生长 GaN 材料过程中, 在位监控是监测外延材料生长过程、研究生长机制的重要手段, 对提高材料质量起着非常重要的作用^[7,8].

生长速率是 GaN 材料生长的一个重要参数, 虽然在设定生长条件的时候, N 源的摩尔数远远超过 Ga 源的摩尔数, 但是由于 NH_3 裂解十分困难、生长系统存在预反应等特点, GaN 生长速率随生长条件有比较复杂的变化关系, 研究 GaN 生长速率与生长条件的关系, 对于理解材料生长机制、制备器件结构有重要意义. 在同一样品生长过程中, 改变生长条件, 研究生长速率与生长条件的关系, 可以有效地降低材料生长成本. 本文采用自制的在位监控系统, 研

究了 MOCVD 生长 GaN 材料中, NH_3 流量、TMGa 流量、 V/III 比等生长条件对生长速率影响的规律. 实验发现, GaN 生长速率与 NH_3 流量、TMGa 流量密切相关, 与 V/III 比并没有直接的关系. 实验结果表明, MOCVD 系统中存在较强的预反应.

2 实验

本实验采用 MOCVD 设备进行 GaN 材料的外延生长, 以蓝宝石 (0001) 面为衬底, NH_3 , TMGa, H_2 分别为 N 源、Ga 源和载气. 生长过程如下: 首先在 550 °C 生长 GaN 缓冲层, 再升高温度对 GaN 缓冲层进行退火, 然后在 1100 °C 时进行 GaN 材料的外延生长. 进行 GaN 材料外延生长时, NH_3 和 H_2 的总流量保持恒定, 为 4.2 L/min. 我们采用自制的在位监控系统对生长过程进行监测. 在位监控系统中, 通过探测入射光在 GaN 表面的反射信号, 对材料生长速率等进行监测. 入射光源是波长为 650nm 的激光器, 反射光被 Si 探测器接受, 然后经锁相放大器输入到计算机, 通过数据采集软件得出在位监控曲线. 通过分析, 可以得到材料生长速率等信息. 在 GaN 材料的生长过程中, 通过改变 NH_3 流量、TMGa 流量、 V/III 比等生长条件, 研究了这些生长参数对 GaN 材料生长速率的影响规律和机制.

3 结果和讨论

根据光学基本原理,在入射光为垂直入射的情况下,每出现一个周期的干涉条纹,表明 GaN 层的厚度增加了 $\lambda/2n$,这里, λ 为入射光波长, n 为 GaN 材料在生长温度下的折射率.在实验过程中,只要记录每个生长周期需要的时间,就可以计算出生长速率.

图 1 是本实验中 GaN 材料生长的在位监控曲线,材料生长过程如下:(a) GaN 缓冲层的生长;(b) GaN 缓冲层的升温退火;(c) GaN 外延材料的生长.为了研究生长条件与生长速率的关系,我们在 GaN 材料的生长过程中,改变生长条件,在每个生长条件下,都生长了一定的厚度,在位监控曲线中出现了几个周期的干涉条纹.然后,根据光学干涉基本原理,得到了每个生长条件下的生长速率.

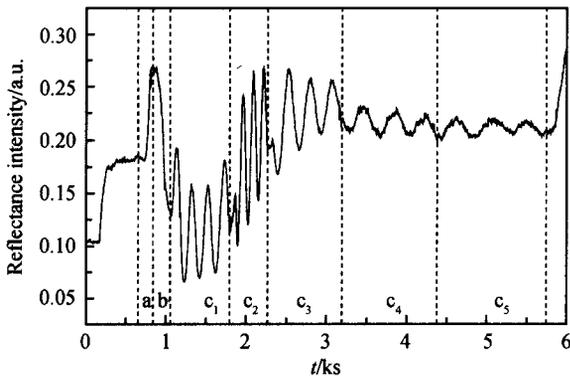


图 1 MOCVD 生长 GaN 材料时的在位监控曲线

Fig.1 Traces of in situ optical reflectivity measurements for the process of GaN growth by MOCVD

GaN 外延层生长条件与生长速率的关系如表 1 所示.

表 1 GaN 外延层生长条件与相应的生长速率

Table 1 Growth conditions of GaN and corresponding growth rate

生长步骤	生长条件				生长速率 / (nm · s ⁻¹)
	NH ₃ 流量 / (L · min ⁻¹)	TMGa 流量 / (mL · min ⁻¹)	H ₂ 流量 / (L · min ⁻¹)	比	
c ₁	1.00	9.0	3.2	1765	0.76
c ₂	0.50	9.0	3.7	883	1.19
c ₃	0.50	4.5	3.7	1765	0.56
c ₄	0.26	4.5	4.0	918	0.40
c ₅	1.00	4.5	3.2	3530	0.35

总结表 1 数据,并研究了各种生长条件对生长速率的影响.图 2 所示为 GaN 生长速率与 NH₃ 流量的关系.可以看出,NH₃ 流量从 0.26L/min 增加到 0.5L/min 时,GaN 生长速率增加.当进一步增加 NH₃ 流量时,GaN 生长速率反而下降.另外,TMGa 流量较大时,随 NH₃ 流量的增加,生长速率下降得更快.这说明了 MOCVD 系统中存在预反应,而且预反应的程度与 NH₃ 流量和 TMGa 流量成正比关系.

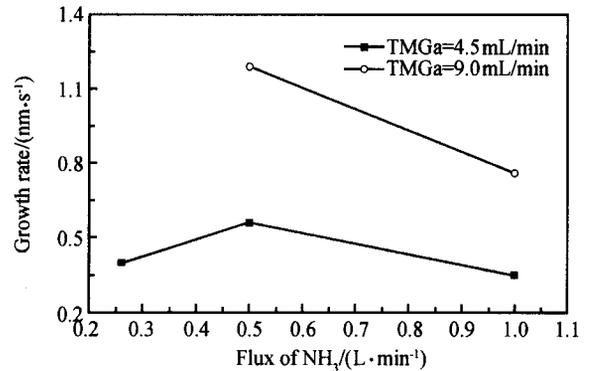


图 2 GaN 生长速率与 NH₃ 流量的关系

Fig.2 Relationship between the growth rate of GaN and the NH₃ flux

图 3 所示为 GaN 生长速率与 TMGa 流量的关系.可以看出,GaN 生长速率随 TMGa 流量的增大线性地增加.在不同 NH₃ 流量的条件下,GaN 生长速率增加的速度不同,在较小的 NH₃ 流量(0.5L/min)下,GaN 生长速率增加得更快一些.这也证明了系统中预反应的存在,同时预反应不是保持一个稳定的量,而是与 TMGa 流量成一定的正比例关系.这个比例的大小是由 NH₃ 的流量决定的.NH₃ 流量越大,预反应的程度就越明显.

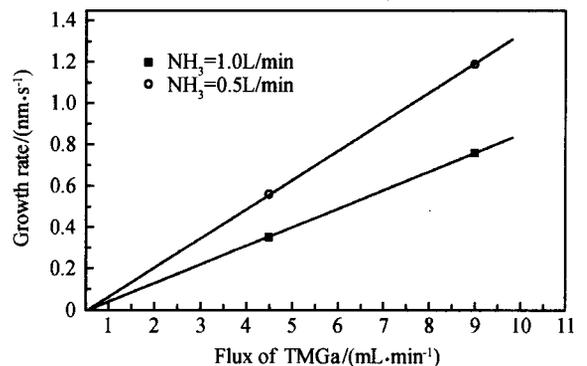


图 3 GaN 生长速率与 TMGa 流量的关系

Fig.3 Relationship between the growth rate of GaN and the TMGa flux

图 4 所示为 GaN 生长速率与 V/III 比的关系。可以看出, TMGa 流量为 9.0 mL/min, V/III 比从 883 增加到 1765 时, 生长速率下降。而 TMGa 流量为 4.5 mL/min, V/III 比从 918 增加到 1765 时, 生长速率反而上升, 进一步增加 V/III 比时, 生长速率下降。可见, GaN 生长速率与 V/III 比没有直接的关系。

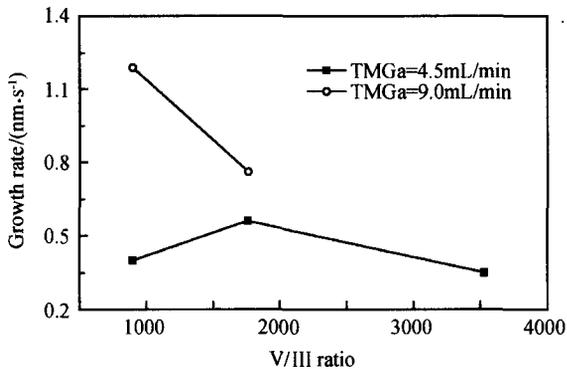


图 4 GaN 生长速率与 V/III 比的关系

Fig. 4 Relationship between the growth rate of GaN and the V/III ratio

我们知道,在设定生长条件时, N 源的摩尔数远远大于 Ga 源的摩尔数,在理想情况下, GaN 生长速率只决定于 TMGa 的摩尔数。但是由于存在 NH_3 裂解困难等因素,实验结果并非如此, NH_3 流量、TMGa 流量的变化都会对 GaN 材料的生长速率造成影响,与 V/III 比的变化反而没有直接的关系。

从实验结果可以看出, MOCVD 系统存在着较强的预反应,在 N 原子和 Ga 原子扩散到达衬底表面之前,就已经发生了反应,而这些反应对材料生长并没有贡献,但是却改变了实际材料生长过程中的 N 源和 Ga 源的摩尔数。当 NH_3 流量小于 0.5 L/min 时,由于 NH_3 的裂解很困难,可能参与材料生长的 N 原子略显不足,所以当 NH_3 流量增加时, N 原子数目也增加了,生长速率也随之增加。当 NH_3 流量大于 0.5 L/min 时,随着 NH_3 流量的增加,预反应的作用开始很明显,在 N 原子、Ga 原子扩散到样品表面之前, NH_3 就和 TMGa 发生了化学反应,消耗了一部分 Ga 原子,这样到达样品表面参与材料生长的实际 Ga 原子的数目减小,而且 NH_3 流量越大,预反应也越严重,导致参与材料生长的实际 Ga 原子的数目更少,所以生长速率随 NH_3 流量的进一步增加反而下降。当 TMGa 的流量越大时,预反应也更明显,所以随 NH_3 流量的增加生长速率下

降得更快。

对于 TMGa 流量的影响,如果不考虑预反应,由于 Ga 原子的数目远远小于 N 原子的摩尔数,生长速率应该随 Ga 流量的增加而线性增加,而且在不同的 NH_3 流量下,增加的速度都应该一样。在我们的研究中,虽然 GaN 的生长速率随 TMGa 流量的增加是线性增加的关系,但在不同 NH_3 流量的情况下,增加的速度并不相同。 NH_3 流量为 0.5 L/min 时,生长速率随 TMGa 的变化速度更快。而 NH_3 流量为 1.0 L/min 时,生长速率随 TMGa 的变化速度相对慢一些。预反应是主要原因,预反应不是保持在一个稳定的程度上,而是与 TMGa 流量有一定的比例关系,这个比例的大小由 NH_3 流量决定。 NH_3 流量较大时,预反应比较严重,同时减小了参与材料生长的 Ga 原子, TMGa 摩尔数越大,预反应消耗的 Ga 原子数也越多。所以,在大流量的 NH_3 条件下,样品生长速率随 TMGa 的增加而增加的速度相对来说慢一些。

由于 MOCVD 系统中预反应的存在, GaN 生长速率随 NH_3 流量、TMGa 流量都有变化,所以导致生长速率与 V/III 比没有直接的关系。

4 结论

本文采用在位监控手段研究了 NH_3 流量、TMGa 流量、 V/III 比等生长条件对 MOCVD 系统中 GaN 材料生长速率的影响。实验发现, GaN 生长速率随 NH_3 流量、TMGa 流量的改变都有变化,与 V/III 比没有直接的关系。实验结果表明, MOCVD 系统中存在着较强的预反应。预反应不是保持一个稳定的量,而是与 TMGa 流量成一定的正比例关系,这个比例的大小由 NH_3 流量决定。 NH_3 流量大时,预反应的程度也大。

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:L226
- [2] Miyajima T, Tojyo T, Asano T, et al. GaN-based blue laser diodes. *J Phys:Condens Matter*, 2001, 13:7099
- [3] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Wavelength dependence of InGaIn laser diode characteristics. *Jpn J Appl Phys*,

- 2001,40:3075
- [4] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Characteristics of InGaN laser diodes in the pure blue region. Appl Phys Lett, 2001,79:1948
- [5] Duan Shukun, Teng Xuegong, Li Guohua, et al. Growth of GaN on magnesium aluminate substrate by LP-MOVPE. Chinese Journal of Semiconductors, 1997,18(10):787
- [6] Fu Yi, Sun Yuanping, Shen Xiaoming, et al. Growth of cubic GaN by MOCVD at high temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 2002,23(2):120
- [7] Yang T, Uchida K, Mishima T, et al. Control of initial nucleation by reducing the / ratio during the early stages of GaN growth. Phys Status Solidi A, 2000,180:45
- [8] Stafford A, Irvine S J C, Bougrioua Z, et al. Quantifying the smoothing of GaN epilayer growth by in situ laser interferometry. J Cryst Growth, 2000,221:142

Growth Rate of GaN Grown by MOCVD

Jin Ruiqin, Zhao Degang, Liu Jianping, Zhang Jicai, and Yang Hui

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In situ laser reflectometry is employed to investigate the growth of GaN on sapphire substrate grown by metalorganic vapor chemical deposition (MOCVD). The effect of growth parameters such as the flux of NH_3 , the flux of TMGa and / ratio on the growth velocity of GaN epilayer is studied. It is found that the growth velocity of GaN does depend on the flux of NH_3 and TMGa, but not on the / ratio directly. It is suggested that the parasitic reactions existing in the MOCVD system have a strong influence on the growth velocity of GaN. There is a direct proportional relation between the magnitude of the parasitic reaction and the TMGa flux.

Key words: MOCVD; GaN; in situ laser reflectometry; growth rate

PACC: 7280E; 7865K

Article ID: 0253-4177(2005)04-0726-04