

Si(111) 衬底无微裂 GaN 的 MOCVD 生长*

张宝顺 伍 墨 陈 俊 沈晓明 冯 淗 刘建平 史永生
段丽宏 朱建军 杨 辉 梁骏吾

(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 AlN 插入层技术在 Si(111) 衬底上实现无微裂 GaN MOCVD 生长。通过对 GaN 外延层的 a, c 轴晶格常数的测量, 得到了 GaN 所受张应力与 AlN 插入层厚度的变化关系。当 AlN 厚度在 7~13nm 范围内, GaN 所受张应力最小, 甚至变为压应力。因此, GaN 微裂得以消除。同时研究了 AlN 插入层对 GaN 晶体质量的影响, 结果表明, 许多性能相比于没有 AlN 插入层的 GaN 样品有明显提高。

关键词: GaN; 应力; MOVPE; 微裂

PACC: 7855E; 7865P; 8115H; 7360F

中图分类号: TN304.2¹ 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)04-0410-05

1 引言

III-V 族宽带隙氮化物由于其独特的特性, 在蓝、绿和紫外光电子器件以及高功率、高频和高温电子器件方面具有广泛的应用前景。但由于缺乏与之匹配的衬底从而大大制约了其发展速度, 于是科学工作者尝试各种大失配外延生长研究^[1~3]。目前蓝宝石、碳化硅衬底是最为成熟的, 但是由于 Si 衬底具有成本低、易解理、易得到大面积高质量商业化衬底以及硅基器件易于集成等优点, 科学工作者一直没有放弃对 Si 衬底氮化物生长的研究。最近, 硅衬底 GaN 基材料生长及器件应用所取得的进展引起了人们极大的关注^[4]。

然而, 由于 GaN 与 Si 衬底之间存在较大的晶格失配(17%)和热膨胀系数的差异(56%), 很难生长出高质量的 GaN 外延层。二者都会导致 GaN 外延层中产生张应力, 尤其后者, 在生长较厚 GaN 层时, 在降温过程中会产生微裂, 对制作器件以及研究材料的电学特性等带来很大困难。特别对于 MOCVD 生长的样品影响更大, 因为其生长温度比较高。所以, 科学工作者们尝试了很多方法来消除

GaN 微裂, 一般有生长 AlGaN 或超晶格缓冲层方法^[5], 选择性生长等图形衬底方法^[6]以及可协变衬底技术等^[7]。低温 AlN 插入层方法是实现 Si(111) 衬底上无微裂 GaN 生长的有效方法之一。Amano 等人第一次提出采用低温插入层方法在蓝宝石衬底上生长 GaN 时, 发现在高温 GaN 生长过程中插入低温 AlN 或 GaN 薄层有助于降低 GaN 位错密度, 提高其结晶质量^[8]。并且低温 AlN 插入层能够降低 GaN 所受的张应力。最近, Krost 等人报道了插入层的生长温度对 GaN 的应力的影响^[9], 他们认为 GaN 所受的张应力随着插入层的生长温度降低而降低。

本文研究了低温 AlN 插入层的最佳生长条件及其对 GaN 外延层质量的影响。生长出不同厚度的 AlN 插入层, 通过 X 射线双晶衍射仪测量其 a 轴晶格参数和 c 轴晶格参数, 得出 AlN 插入层最佳厚度为 7~13nm, 在这个范围里, GaN 外延层可以实现零张应力甚至压应力生长, 彻底消除由于张应力而导致的 GaN 外延层的微裂问题。

2 实验

实验采用低压(1.01×10^4 Pa) MOCVD 方法在 Si(111) 衬底上生长六方 GaN, 使用三甲基镓(TM-

* 国家自然科学基金(批准号: 69825107), NSFC-RGC 联合基金(批准号: 5001161953, N-HKU 028/00)资助项目

张宝顺 男, 1968 年出生, 博士研究生, 从事 GaN 基材料生长研究。

2003-04-04 收到, 2003-05-29 定稿

©2004 中国电子学会

Ga), 三甲基铝(TMAl)分别为Ga源、Al源, 高纯NH₃气为氮源, 氢气为载气。Si衬底经化学清洗后, 用50%的HF腐蚀5min后直接放入反应室, 然后300℃除气20min, 1100℃去表面SiO₂10min。AlN为缓冲层, 生长温度为1100℃, 厚度大约为30nm。GaN生长温度为1120℃, 生长厚度为1.15μm(非掺杂)。在GaN生长500nm处插入AlN层, 生长厚度分别为0, 3, 10, 13, 28和35nm。其中生长缓冲层AlN时, NH₃气流量为1.0L/min, TMAl流量为0.09μmol/min; 生长GaN时, NH₃气流量为1.5L/min, TMGa流量为24μmol/min。AlN插入层的生长温度为600℃, N/Al比为2000。采用光致发光谱(PL)及高分辨X射线双晶衍射仪(XRD)以及卢瑟福背散射(RBS)研究样品的光学性质。PL谱光源为He-Cd激光, 中心波长为325nm; XRD设备为日本理学SLX-1AL双晶衍射仪, 该设备采用Cu-Kα旋转辐射靶源($\lambda=0.15405\text{nm}$), Ge(004)为单色仪, Si(220)作为分析晶体。生长过程中GaN外延层、AlN缓冲层以及低温AlN插入层的厚度由自制的激光反射谱进行在线监测, 激光器波长为650nm。

3 结果及讨论

实验中采用X射线双晶衍射仪的三轴晶系统测试不同厚度的插入层的a, c轴的晶格常数, 该系统测试晶格参数误差小于10⁻⁴nm。从三轴晶系统的扫描曲线中可以得到GaN的(0002), (0004), (1012)和(2024)衍射峰。图1为其中一个样品的三轴晶衍射谱线。从已得到的四个衍射峰值, 可以根据下面公式算出(0001)和(1012)的面间距^[10]。

$$d_{0001} = \frac{2\lambda}{2\sin(\theta_{0002} + \Delta\theta)} = \frac{4\lambda}{2\sin(\theta_{0004} + \Delta\theta)} \quad (1)$$

$$d_{1012} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta_{1012} + \Delta\theta)} = \frac{2\lambda}{2\sin(\theta_{2024} + \Delta\theta)} \quad (2)$$

其中 λ 为 X 射线波长; θ_{hkl} 为测量得到的布拉格衍射角; $\Delta\theta$ 为仪器机械零点校正值。根据方程(1)和(2)可以得到 $\Delta\theta$, d_{0001} 和 d_{1012} , d_{0001} 即晶格常数 c 、 a 轴晶格常数可以通过如下方程得到:

$$\frac{1}{3a^2} + \frac{1}{d_{0001}^2} = \frac{1}{4d_{1012}^2} \quad (3)$$

根据上面所述方法, 图2给出了 a 、 c 轴晶格常数和低温AlN插入层厚度的关系。当AlN插入层厚度大于10nm时, 随着AlN层厚度的增加, a 轴晶

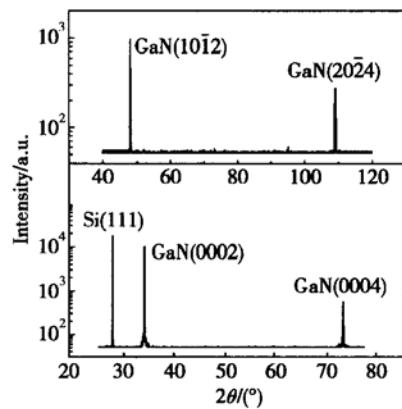


图1 X光三轴晶系统 $\omega/2\theta$ 扫描 GaN 衍射峰

Fig. 1 Diffraction peaks of GaN obtained from $\omega/2\theta$ scan mode in the triple-axis system

格常数线性增加而 c 轴晶格常数线性减少。当AlN插入层厚度小于10nm时, 结果正好相反。因此, 可以看出, AlN插入层有一个最佳厚度, 大约在10nm左右。在最佳值附近, a 轴晶格常数接近甚至小于弛豫的晶格常数, 可以认为此时GaN所受张应力接近零甚至变成压应力。令人惊奇的是在此处 c 轴晶格常数小于弛豫值, 显然不完全是测量误差引起的。从PL谱带边峰波长的364.8nm可以证明 a 轴晶格常数得出的结论是正确的。这种现象可能归因于在大失配外延情况下产生的三斜晶格畸变而不是传统的四方畸变^[11], 这还需进一步实验证明。

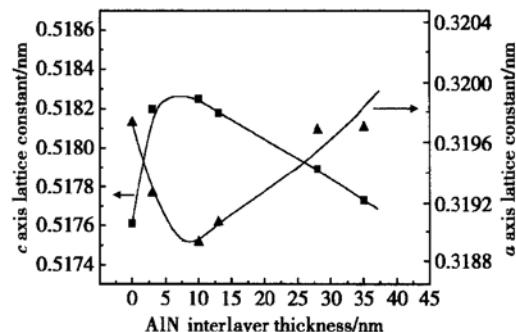


图2 GaN a 轴和 c 轴晶格常数和AlN插入层厚度的关系

Fig. 2 a and c lattice constants for GaN with AlN interlayer thickness

图3为插入层厚度为10nm(A)和28nm(B)的两个样品的在线监测曲线。其中I区为高温AlN生长, II区为高温GaN生长, III区为插入层生长, IV区为高温GaN生长。从IV区GaN生长监测曲线可以看出, A样品GaN生长过程反射曲线在插入层生长后相比B样品反射强度变化较小, 而B样品在AlN

层生长后反射强度逐渐增加,说明在 AlN 表面 GaN 开始生长时比较粗糙,随着生长逐渐聚合长平,实验结果 650nm 厚度 GaN 还未完全聚合。低温 AlN 插入层上面 GaN 外延层聚合长平过程和 AlN 插入层厚度的关系可以从三个样品(AlN 插入层厚度为 0, 10, 35nm)的扫描电子显微镜(SEM)表面像中得到验证,如图 4 所示。对于 AlN 插入层厚度为零的样品,表面微裂密度较大,但光滑如镜,没有凹坑出现。AlN 插入层厚度为 10nm 的样品,没有微裂,有少量六角凹坑分布。AlN 插入层厚度为 35nm 时,监测曲线显示表面没有完全聚合,SEM 观察到大量六角凹坑分布。我们认为这些凹坑是 GaN 聚合没有完成产生的,和微裂形成似乎关系不大,因为 SEM 没有观察到微裂线经过或终止于这些凹坑。从 X 射线双晶衍射仪 ω 扫描半高宽结果(图 5)可以看出,当 AlN 厚度大于最佳厚度 10nm 时,随着 AlN 厚度增加半高宽增加,晶体质量下降。当 AlN 厚度小于 10nm 时,半高宽也增加。但没有 AlN 插入层时,半高宽最小。说明插入层的引入对 GaN 晶体质量有一定的影响,随着 AlN 层厚度增加而变差。

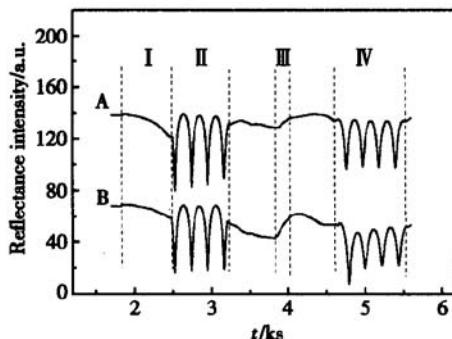


图 3 采用低温 AlN 插入层方法在 Si(111) 衬底上生长 GaN 的在线监测曲线 A: AlN = 10nm, B: AlN = 28nm

Fig. 3 In situ monitor curves for GaN growth on Si (111) by inserting low temperature AlN interlayer
A: AlN = 10nm, B: AlN = 28nm

从卢瑟福背散射沟道谱(图 6)可以看出, $X_{\min} = 2.6\%$ 的产额值要好于我们报道过的没有 AlN 插入层 1.26μm GaN 的 $X_{\min} = 3.4\%$ 的产额值^[12], 已经接近蓝宝石衬底的结果, 显示了较好的晶体质量和陡峭的界面。

图 7 比较室温下有 AlN 插入层和没有 AlN 插入层的样品的 PL 谱曲线, 可以看出, 有 AlN 插入层的样品比没有插入层的样品的 PL 谱强度高一个数量级, 并且前者 PL 谱带边峰半高宽为 3.1nm, 而

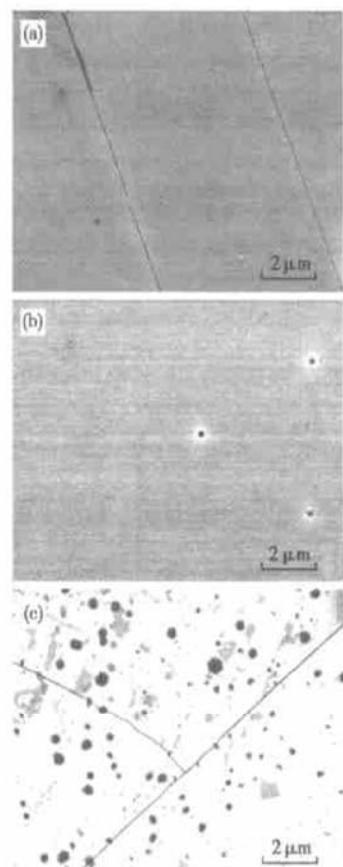


图 4 不同 AlN 插入层厚度生长 GaN 样品的 SEM 表面像
(a) AlN = 0nm; (b) AlN = 10nm; (c) AlN = 35nm

Fig. 4 SEM images of GaN with various thicknesses of AlN interlayer (a) AlN = 0nm; (b) AlN = 10nm; (c) AlN = 35nm

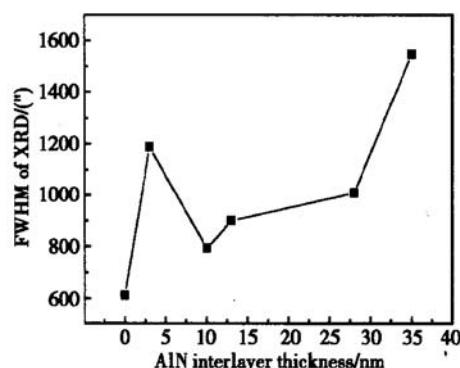


图 5 X 光双晶衍射半宽度和 AlN 插入层厚度的关系

Fig. 5 FWHM of XRD with AlN interlayer thickness

后者为 4.4nm, 进一步说明低温 AlN 插入层的引入, 减少了 GaN 外延层的张应力, 消除了由于张应力而引起的微裂, 提高了 GaN 的生长质量。

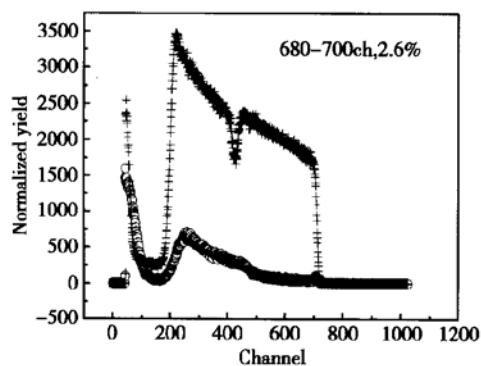


图 6 Si(111)衬底生长GaN的RBS随机谱和 $\langle 0001 \rangle$ 定向谱

Fig. 6 Random (+), $\langle 0001 \rangle$ axis aligned (O), RBS spectra of a GaN layer on a Si(111) substrate

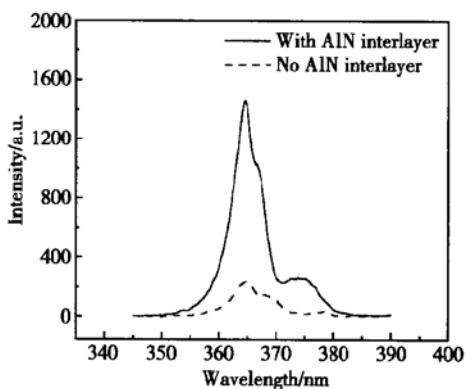


图 7 有AlN插入层和没有插入层的样品PL谱比较

Fig. 7 Comparison of PL spectra between the samples with AlN interlayer and that without AlN interlayer

4 结论

本文采用AlN插入层技术在Si(111)衬底上实现无微裂GaN MOCVD生长。通过GaN外延层的 a , c 轴晶格常数的测量,得到了GaN所受张应力和AlN插入层厚度的变化关系,即当AlN插入层厚度大于10nm时,随着AlN层厚度的增加, a 轴晶格常数线性增加而 c 轴晶格常数线性减小。当AlN插入层厚度小于10nm时,随着AlN层厚度的增加, a 轴晶格常数线性减小而 c 轴晶格常数线性增加。同时也研究了AlN插入层厚度和GaN晶体质量的关系。生长监测曲线、XRD半高宽、PL谱以及RBS沟道谱结果表明,尽管插入层的引入在一定程度上对GaN外延层晶体质量有影响,但总体上说,样品性能相比于没有AlN插入层的GaN样品有明显提

高,并且消除了在Si(111)衬底上生长GaN所产生的微裂。

致谢 感谢北京大学物理系吴名枋教授提供的RBS测试。

参考文献

- [1] Fu Yi, Sun Yuanping, Shen Xiaoming, et al. Growth of cubic GaN by MOCVD at high temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 120
- [2] Kurimoto M, Nakada T, Ishihara Y, et al. Tensile strain introduced in AlN layer grown by metal-organic vapor-phase epitaxy on $\langle 0001 \rangle$ 6H-SiC with (GaN/AlN) buffer. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: L551
- [3] Figge S, Böttcher T, Einfeldt S, et al. In situ and ex situ evaluation of the film coalescence for GaN growth on GaN nucleation layers. J Cryst Growth, 2000, 221: 2000
- [4] Xu Yin, Gu Biao, Qin Fuwen, et al. Investigation of GaN growth directly on Si(001) by ECR plasma enhanced MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 1238
- [5] Feltin E, Beaumont B, Laugt M, et al. Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3230
- [6] Strittmatter A, Rodt S, Reibmann L, et al. Maskless epitaxial lateral overgrowth of GaN layers on structured Si(111) substrates. Appl Phys Lett, 2001, 78: 727
- [7] Cao J, Pavlidis D, Park Y, et al. Improved quality GaN by growth on compliant silicon-on-insulator substrates using metalorganic chemical vapor deposition. J Appl Phys, 1998, 83: 3829
- [8] Amano H, Iwaya M, Hayashi N, et al. Improvement of crystalline quality of group III nitrides on sapphire using low temperature interlayers. J Nitride Semicond Res, 1999, 4S1: G10.1
- [9] Blasing J, Reiher A, Dadgar A, et al. The origin of stress reduction by low-temperature AlN interlayers. Appl Phys Lett, 2002, 81: 2722
- [10] Zheng X H, Wang Y T, Feng Z H, et al. Method for measurement of lattice parameter of cubic GaN layers on GaAs (001). J Cryst Growth, 2003, 250: 345
- [11] Gianini C, De Caro L, Tapfer L. Observation of a triclinic lattice distortion of InGaAs (001)-oriented epitaxial layers by high-resolution double-crystal X-ray diffraction. Solid State Commun, 1994, 91: 635
- [12] Wu M F, Zhou Shengqiang, Vantomme A, et al. Depth dependence of the tetragonal distortion of a GaN layer on Si(111) studied by Rutherford backscattering/channeling. Appl Phys Lett, 2002, 80: 4130

Crack-Free GaN Grown by MOCVD on Si(111)^{*}

Zhang Baoshun, Wu Mo, Chen Jun, Shen Xiaoming, Feng Gan, Liu Jianping, Shi Yongsheng,
Duan Lihong, Zhu Jianjun, Yang Hui and Liang Junwu

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

Abstract: Crack-free GaN is grown on Si(111) by inserting low temperature AlN interlayer. The a -, c -lattice constants are measured by X-ray double crystal diffraction, and the relation between tensile stress in epilayer and the thickness of AlN is obtained. The results show that nearly zero tensile stress and even compressive stress in GaN can be achieved in the range of 7~13nm for the thickness of AlN interlayer. Therefore, cracks in the GaN can be eliminated. The influence of AlN interlayer on GaN quality is also investigated. Compared with the samples without AlN interlayer, many characteristics for those with AlN interlayer are obviously improved.

Key words: GaN; stress; MOVPE; cracks

PACC: 7855E; 7865P; 8115H; 7360F

Article ID: 0253-4177(2004)04-0410-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 69825107), NSFC-RGC Joint Program (Nos. 5001161953, N-HKU028/00)

Zhang Baoshun male, was born in 1968, PhD candidate. He is engaged in the research on GaN-based materials growth.

Received 4 April 2003, revised manuscript received 29 May 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics