

# 氮化镓缓冲层生长过程分析\*

刘祥林 汪连山 陆大成 王晓晖 汪 度 林兰英

(中国科学院半导体材料科学实验室 北京 100083)

**摘要** 研究了用金属有机物化学气相外延(MOVPE)在蓝宝石上生长氮化镓(GaN)缓冲层的生长速率随生长温度(500~600 °C)的变化关系。用原位激光反射厚度测量方法,发现生长温度、三甲基镓和氨气的摩尔流量、以及源进入双层反应室的模式都对生长速率有影响。提出了生长过程的微观模型,解释了MOVPE生长GaN缓冲层过程中观察到的现象。

**PACC:** 6845, 8115H, 8230, 8265

## 1 引言

氮化镓(GaN)以及相关合金(A<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>InN)是非常有用的发射波长在蓝绿光区至近紫外区的光电材料。早期研究不易获得高纯材料和P型材料。前些年人们用金属有机物气相外延(MOVPE)方法,在蓝宝石( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上采用缓冲层技术,材料质量得到了极大的改善<sup>[1,2]</sup>。P-N结型高亮度发光二极管<sup>[3]</sup>和激光二极管<sup>[4]</sup>已经实现。缓冲层的生长工艺在其中起了决定性的作用。由于缓冲层的生长温度一般在500~600 °C之间,这正好是三甲基镓(TM Ga)开始化学分解到完全分解的温度范围<sup>[5,6]</sup>。另外, TM Ga和氨气(NH<sub>3</sub>)是典型的Lewis酸和Lewis碱,即使在常温下也极易发生寄生反应<sup>[7]</sup>,形成加合物(TM Ga·NH<sub>3</sub>)。寄生反应消耗气相中的源,降低了外延层厚度均匀性及生长效率<sup>[8]</sup>。所有这些都增加了对缓冲层生长研究的难度。各研究小组目前主要采用“炒菜式”的方法,通过改变生长温度、源流量等,以得到具有合适的电学、光学、结晶学以及表面形貌等性质的GaN材料。然而,对TM Ga和NH<sub>3</sub>在反应室内发生的化学反应的微观过程以及该过程如何影响到GaN的物理性质等问题,人们了解得很少。本文正是针对这一问题而开展研究的。我们用原位激光反射测量厚度的方法,发现生长温度从500~600 °C时,GaN生长速率由生长温度控制过渡到源流量控制,也就是由化学反应控制过渡到源输运控制。结合热力学实验数据,我们对MOVPE生长GaN中的化学反应过程提出了一个模型。本文将详细报道这一实验结果。

\* 国家“863”高技术计划材料领域资助项目

刘祥林 男,1965年出生,助理研究员,在职博士生,从事III-V族材料的MOVPE生长研究。目前主要从事MOVPE生长GaN及蓝光LED的研究。

汪连山 男,1963年出生,工程师,博士生,从事MOVPE生长GaN及蓝光LED的研究。

1998-02-17收到,1998-05-24定稿

## 2 实验

我们采用水平MOVPE设备生长Ga<sub>2</sub>N。用(0001)晶向的蓝宝石( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作衬底。用TMGa和NH<sub>3</sub>分别作III族和V族源。TMGa流量为6~75 $\mu$ mol/min。经钽纯化的氢气作TMGa的载气,氢气流量保持在0.13mol/min。NH<sub>3</sub>则不用载气,流量为0.045~0.130mol/min。生长温度为500~600 $^{\circ}$ C。在该流量下,气体以7~10cm/s的速率流过反应室。双层反应室的上下层将TMGa和NH<sub>3</sub>分开送到石墨加热基座以免源之间发生预反应。反应室经特殊设计,可以上层通TMGa,下层通NH<sub>3</sub>(“常规模式”),也可以下层通TMGa,上层通NH<sub>3</sub>(“反向模式”)。我们用可视化气流观测装置发现,反应室内完全消除了离壁射流及返流,上下两层气体在混合区(石墨基座上方)只有扩散,不存在对流。关于反应室的详细结果将在以后的论文中报道。生长时反应室内气压保持在1atm。用激光反射干涉法原位测量外延层生长速率。用激光束入射在外延层表面,用探测器测量反射光的强度即可。因为总反射光的强度依赖于从Ga<sub>2</sub>N表面的反射光以及Ga<sub>2</sub>N和衬底的界面的反射光的振幅和相位,两束反射光相干结果可以是相长或相消,依赖于Ga<sub>2</sub>N外延层的厚度,所以总反射光的强度将呈正弦振荡形式。根据光强的振荡周期就可以测得外延层的生长速率。计算生长速率时Ga<sub>2</sub>N的折射率统一取2.4<sup>[9]</sup>。

## 3 结果和讨论

图1和图2显示了在常规模式下生长温度和源流量对生长速率的影响。由图1可见,当温度低于或等于560 $^{\circ}$ C时,生长速率与温度的倒数呈指数变化关系。取温度低于或等于

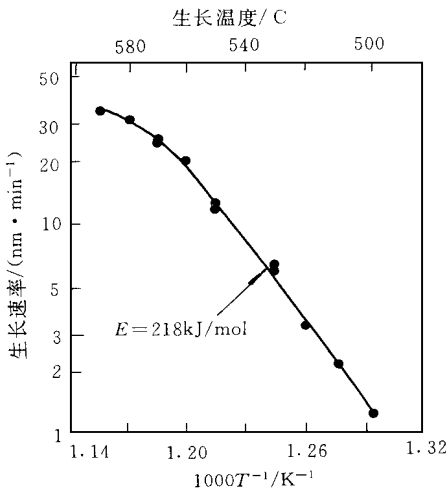


图1 在常规模式下生长温度的倒数对Ga<sub>2</sub>N缓冲层生长速率的影响

所有的点为实测数据,曲线只是为了读图方便。NH<sub>3</sub>和TMGa的流量分别为0.130mol/min和25 $\mu$ mol/min。

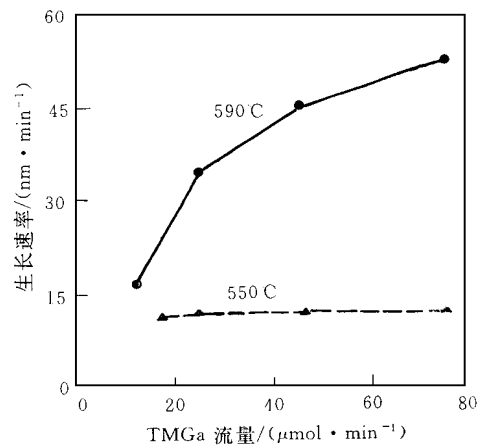


图2 在常规模式下TMGa流量对Ga<sub>2</sub>N缓冲层生长速率的影响

生长温度为550 $^{\circ}$ C和590 $^{\circ}$ C。所有的点为实测数据,曲线只是为了读图方便。NH<sub>3</sub>的流量为0.130mol/min。

560 的数据点, 通过拟合得到生长速率的表观活化能  $E$  为  $218\text{kJ/mol}$  然而, 当温度为 590 时, TM Ga 流量对生长速率影响要大得多 (见图 2), 此时生长速率主要由源输运控制 另外, 当保持 TM Ga 流量为  $25\mu\text{mol}/\text{min}$  不变, 而  $\text{NH}_3$  流量在  $0.045\sim 0.130\text{mol}/\text{min}$  范围内变化, 发现  $\text{NH}_3$  流量对生长速率几乎没有影响

图 3 和图 4 显示了在反向模式下生长温度和源流量对生长速率的影响 由图 3 可见, 当温度高于 530 及 TM Ga 的流量在  $25\sim 75\mu\text{mol}/\text{min}$  范围时, 生长速率主要由 TM Ga 流量控制; 当温度低于 530 时则主要由温度控制 (比较图 3 中曲线 A、B 及图 4). 取温度低于 530 的数据点, 通过拟合图 3 中曲线 B, 得到生长速率的表观活化能  $E$  为  $247\text{kJ/mol}$  另外, 当保持 TM Ga 流量为  $25\mu\text{mol}/\text{min}$  不变, 而  $\text{NH}_3$  流量从  $0.130\text{mol}/\text{min}$  降到  $0.045\text{mol}/\text{min}$  时 ( $V/\text{III}$  由 5200 降到 1800), 生长速率将降低 (比较图 3 中曲线 A、C), 并且外延层的表面将由光亮透明变为灰色半透明 用俄歇能谱分析, 曲线 C 的样品的 Ga、N 比要比曲线 A 的样品大 3~ 5%, 证明曲线 C 的样品富 Ga

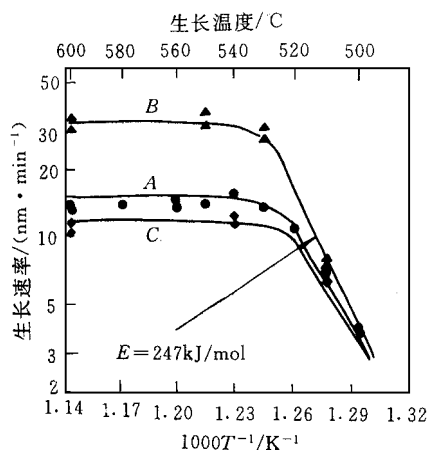


图 3 在反向模式下生长温度的倒数对 GaN 缓冲层生长速率的影响

所有的点为实测数据, 曲线只是为了读图方便  $\text{NH}_3$  和 TM Ga 的流量如下: A 为  $0.130\text{mol}/\text{min}$  的  $\text{NH}_3$  和  $25\mu\text{mol}/\text{min}$  的 TM Ga; B 为  $0.130\text{mol}/\text{min}$  的  $\text{NH}_3$  和  $75\mu\text{mol}/\text{min}$  的 TM Ga; C 为  $0.045\text{mol}/\text{min}$  的  $\text{NH}_3$  和  $25\mu\text{mol}/\text{min}$  的 TM Ga

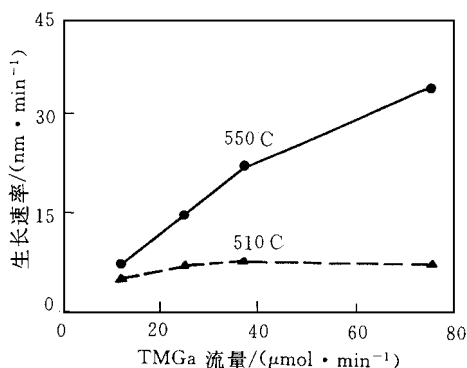


图 4 在反向模式下 TM Ga 流量对 GaN 缓冲层生长速率的影响

生长温度为 510 和 550 . 所有的点为实测数据, 曲线只是为了读图方便  $\text{NH}_3$  的流量为  $0.130\text{mol}/\text{min}$

虽然人们对 TM Ga 在  $\text{H}_2$  中和惰性气体中的化学分解早就进行了广泛深入的研究<sup>[5, 6, 9~11]</sup>, 并测得其宏观分解能为  $243\sim 251\text{kJ}/\text{mol}$ <sup>[5, 11]</sup>, 但是对 TM Ga 和  $\text{NH}_3$  混合气体的化学分解的过程的研究还很少. 最近 Thon 等人<sup>[12]</sup>用质谱分析手段对比研究了 TM Ga 在  $\text{H}_2$  中和在  $\text{H}_2\text{-NH}_3$  的混合气体中的分解 (实际上是 TM Ga  $\text{NH}_3$  的分解, 因为 TM Ga 与  $\text{NH}_3$  在不到 1 秒钟就聚合形成 TM Ga  $\text{NH}_3$ <sup>[12]</sup>). Thon 发现在 500 时 TM Ga 在  $\text{H}_2$  中已有少量分解, 而在  $\text{H}_2\text{-NH}_3$  混合气体中却很稳定; TM Ga 在  $\text{H}_2\text{-NH}_3$  混合气体中完全分解所需温度略小于 600 , 比在纯  $\text{H}_2$  中高  $\sim 50$  ; 他并且测得 TM Ga  $\text{NH}_3$  的表观分解能为  $204 \pm 22\text{kJ}/\text{mol}$

根据我们的实验数据,考虑到MOVPE生长GaN缓冲层的化学环境,我们对MOVPE生长GaN缓冲层的微观生长过程提出一个模型。该模型内容如下:在常规模式下,GaN缓冲层生长分成以下三个过程:(1)TMGa扩散到NH<sub>3</sub>中,形成加合物TMGa·NH<sub>3</sub>,(2)TMGa·NH<sub>3</sub>扩散到衬底表面,(3)TMGa·NH<sub>3</sub>在衬底表面分解,Ga和N原子或Ga-N基并入晶格,其它原子以碳氢化合物形式从表面挥发。在反向模式下,GaN缓冲层的生长则分成另外三个过程:(1)TMGa扩散到衬底表面,分解出甲基基团及Ga原子,Ga原子并入晶格形成富Ga表面。(2)NH<sub>3</sub>扩散到衬底表面,分解出N原子及H原子。(3)N原子与外延层表面的Ga原子成键并入晶格,H原子则与甲基基团结合形成碳氢化合物挥发。

依照以上模型,我们对实验结果作出以下解释:在常规模式下,因为TMGa和NH<sub>3</sub>先形成TMGa·NH<sub>3</sub>,以后实际上是从该加合物中分解出碳氢化合物的过程,所以生长速率最终由TMGa·NH<sub>3</sub>加合物决定。在低温下(低于560℃)由生长温度决定,此时TMGa·NH<sub>3</sub>的化学分解起着决定性的影响。在高温下由TMGa流量决定,此时TMGa·NH<sub>3</sub>的运输起着决定性的影响。TMGa·NH<sub>3</sub>的表观分解能与生长速率表观活化能在误差范围内基本相符,这支持了以上结论。由于NH<sub>3</sub>流量大于TMGa流量数千倍且富积在衬底表面,减少NH<sub>3</sub>流量由0.130mol/m<sup>3</sup>in到0.045mol/m<sup>3</sup>in不会影响生长速率。然而,在反向模式下,因为TMGa在与NH<sub>3</sub>形成加合物之前先分解,形成富Ga的外延层表面,所以生长速率只与TMGa有关(只要气相中的NH<sub>3</sub>能及时向外延层表面提供足够的N原子与Ga原子成键)。在低温下(低于530℃)由生长温度决定,此时TMGa的化学分解对生长速率起决定性的影响。在高温下由TMGa流量决定,此时TMGa的运输对生长速率起决定性的影响。生长速率表观活化能与TMGa的表观分解能基本一致,这支持了我们的假设。如果气相中的NH<sub>3</sub>不能及时向外延层表面提供足够的N原子与Ga原子成键,那么生长速率将降低(这一现象在GaAs生长过程中也观察到过<sup>[13]</sup>),甚至会改变Ga-N的化学配比。

由上可见,在反向模式及生长温度高于530℃时,温度对生长速率的影响较小,比较容易获得厚度均匀的GaN缓冲层(因为石墨基座总是存在一定的温度不均匀性)。这对GaN生长要求极其苛刻的缓冲层厚度<sup>[2]</sup>的精确控制是有利的。因此,反向模式的反应室比正向模式的反应室更优越。

## 4 结论

总之,我们研究了MOVPE生长GaN缓冲层时,生长温度,TMGa或NH<sub>3</sub>流量以及以不同模式将源气体通入双层反应室对生长速率的影响。提出了MOVPE生长GaN缓冲层的微观过程模型。利用这一模型对实验结果作出了解释。我们认为,反向模式比正向模式更优越。

## 参 考 文 献

- [1] H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, *Appl Phys Lett*, 1986, **48**: 353
- [2] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl Phys.*, 1991, **30**: L1705
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1995, **67**: 1868

- [ 4 ] S Nakamura, M. Senoh, S Nagahama *et al* , *Appl Phys Lett* , 1996, **69**: 4056
- [ 5 ] S. P. DenBaars, B. Y. Ma, P. D. Dapkus *et al* , *J. Cryst Growth*, 1986, **77**: 188
- [ 6 ] C. A. Larsen, N. I Buchan, S. H. Li *et al* , *J. Cryst Growth*, 1990, **102**: 103
- [ 7 ] D. Mazzarese, A. Tripathi, W. C. Conner *et al* , *J. Electron Mater* , 1989, **18**: 369
- [ 8 ] A. Zaouk, E. Salvetat, J. Sakaya *et al* , *J. Cryst Growth*, 1981, **55**: 135
- [ 9 ] Q. Chen and P. D. Dapkus, *J. Electrochem. Soc* , 1991, **138**: 2821.
- [ 10 ] M. Yoshida, H. Watanabe and F. Uesugi, *J. Electrochem. Soc* , 1985, **132**: 677.
- [ 11 ] M. G Jacko and J. W. Price, *Can J. Chem.* , 1963, **41**: 1560
- [ 12 ] A. Thon and T. F. Kuech, *Appl Phys Lett* , 1996, **69**: 55
- [ 13 ] R. Kohrbruck, S. Munnix and D. Binberg, *Appl Phys Lett* , 1989, **54**: 623

## Growth Processes of GaN Buffer Layer

Liu Xianglin, Wang Lianshan, Lu Dacheng, Wang Xiaohui, Wang Du, Lin Lanying

(*Laboratory of Semiconductor Material Science, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 17 February 1998, revised manuscript received 24 May 1998

**Abstract** The growth rate of GaN buffer layer on sapphire grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) over the temperature between 500 to 600 is studied. The growth rate as measured using laser reflectance is found to be dependent on growth temperature, the molar flow rate of the sources (in this case, trimethylgallium or ammonia) and the input mode of sources into the two-channel reactor. A model on the growth process of GaN buffer layer by MOVPE is proposed to interpret the experimental evidence.

**PACC:** 6845, 8115H, 8230, 8265