

用MOCVD 在 ZnO /Al₂O₃ 衬底上 生长 GaN 及其特性*

毛祥军 杨志坚 李 景 屈建勤 张国义

(北京大学物理系 北京 100871)

叶志镇 李剑光 汪 雷 赵斌辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 本文报道利用直流反应磁控溅射技术在 Al₂O₃ 上生长一层 ZnO, 再用 LP-MOCVD 在 ZnO /Al₂O₃ 衬底上生长 GaN. 实验发现低温生长 GaN 过渡层有利于晶体质量的提高; PL 谱主峰红移到蓝光区; 二次离子质谱仪 (SIMS) 测量发现有 Zn 扩散到 GaN 外延层, Zn 的扩散引起光致发光谱主峰移动. 估算出在 1050 °C Zn 在 GaN 中扩散系数是 $8.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$

PACC: 7855

1 引言

以 GaN 为基本材料的 III 族氮化物是最重要的宽带隙半导体材料体系之一, 它们特有的带隙范围, 优良的光、电性质和优异的材料机械性质使其在光发射二极管 (LED)、激光器 (LD)、高温大功率电子器件、表面声波器件、负电子亲和性器件等领域都有重要的应用^[1~3].

表 1 GaN 和 ZnO 的晶体参数

性质	GaN	ZnO
分子量	83.728	81.38
密度/(mg · cm ⁻³)	6.10	5.67
晶体结构	六方	六方
晶格常数/nm	a = 0.3187	a = 0.32496
	c = 0.5188	c = 0.52065

GaN 生长目前广泛采用的衬底材料主要是 Al₂O₃. 近年来有人采用 ZnO /Al₂O₃ 作为衬底, 希望得到更高质量的 GaN 单晶薄膜. 因为 ZnO 与 GaN 性能相近, 如表 1 所示 ZnO 在 a 轴方向与 GaN 的失配度是 1.9%, 在 c 轴方向与 GaN 的失配度是 0.4%. 与 c-Al₂O₃ 相比, 失配度小, 匹配较好. 除此之外 ZnO 还具有易于制备, 容易被

* 国家自然科学基金资助项目 (69789601) 和“863”高技术计划资助项目

毛祥军 男, 1973 年出生, 北京大学物理系硕士研究生

张国义 男, 北京大学物理系博士生导师, 从事 GaN 及相关材料研究

1998-03-18 收到, 1998-06-09 定稿

酸腐蚀的优点,在有些应用中,通过对 ZnO 选择性腐蚀,能够实现 GaN 层与衬底相分离^[4]。

目前国际上,在 ZnO/A lO₃ 上生长 GaN 的研究工作,主要集中在厚膜或者体 GaN 方面 Detchprohm^[4]等人用 HVPE 在 ZnO/A lO₃ 上生长的厚层 GaN 达 400μm 以上,然后用酸把 ZnO 层腐蚀掉,分离出 GaN 单层,但生长薄层 GaN 的报道还不多。我们应用 LP-MOCVD 系统,在 ZnO/A lO₃ 衬底上生长出质量较高的 GaN 薄层。结合 X 射线衍射(XRD)、室温光致发光(PL)谱和二次离子质谱(SIMS)等技术,对外延层的晶体质量和发光特性进行了分析。结果表明 ZnO 中的 Zn 在高温下会向 GaN 层扩散,形成 Zn 扩散掺杂的 GaN 区(Zn-GaN),使 PL 谱主峰产生红移;实验还发现在 ZnO/A lO₃ 衬底上生长 GaN 过渡层与直接生长相比,晶体质量有明显改进。

2 实验

A lO₃ 衬底上的 ZnO 层是利用直流反应磁控溅射技术溅射而成。0001 晶向的 A lO₃ 经高温退火处理后,再经过清洗,立即放入溅射室内,进行直流反应溅射生成 ZnO 薄层。实验采用靶材为纯 Zn(99.99%),氧气和氩气纯度均为 99.99%。通入一定比例的氧气和氩气,反应时真空室的压力由自动压力控制器控制恒定,样品与靶的距离为 5cm^[5]。实验中所用 ZnO 的厚度在 60nm 到 500nm 的范围变化。

GaN 的生长采用 LP-MOCVD 设备,生长原材料为 TM Ga 和高纯 NH₃,高纯 H₂ 为载气,生长室压力为 1.01×10^4 Pa。生长之前把 ZnO/A lO₃ 衬底在有机溶剂中超声清洗,用去离子水冲洗干净,真空脱水后装入反应室。首先在 510℃ 生长大约 10nm 的 GaN。生长时氨气流量为 3.4slm,三甲基镓(TM Ga)流量为 10.3μmole/min,氢气流量为 2slm。然后升温到 1050℃ 生长 GaN,氨气流量为 4.8slm,三甲基镓(TM Ga)流量为 10.3μmole/min,氢气流量为 0.5slm,生长时间为 1h。GaN 外延层的厚度约为 1.1μm,样品表面光亮,无色透明。

3 结果与讨论

在生长 GaN 薄膜之前,对 ZnO/A lO₃ 衬底进行了 XRD 测量,图 1 是 ZnO/A lO₃ 衬底的 X 射线衍射曲线。由图可见 $\theta = 16.7^\circ$ 处有一个很强衍射峰,这个峰是 ZnO 的(0002)衍射峰,半高宽为 0.5° ;说明得到了 *c* 轴取向高度一致的 ZnO 薄膜。

图 2 是 ZnO/A lO₃ 衬底上生长 GaN 的双晶摇摆曲线,由图可见样品晶体质量是比较高的。另外还测出室温下载流子浓度是 $1.89 \times 10^{18}/\text{cm}^3$,霍尔迁移率为 $29\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。研究了一些实验条件对 GaN 晶体质量的影响。ZnO 厚度对 GaN 质量影响比较大。ZnO 膜厚度超过 600nm 时 GaN 外延层的晶体质量较差,不易得到好的结果。ZnO 膜适当薄一些比较好,厚度在 200nm 左右为佳。实验结果表明,高温生长 GaN 以前,在低温长一层 GaN 过渡层,可以防止 ZnO 在高温下的分解,过渡层厚度在 10nm 比较合适。

对样品进行了 PL 谱测试。图 3 是 ZnO/A lO₃ 衬底上生长 GaN 的 PL 谱,主峰波长是 440nm,带边峰 360nm 发射较弱,峰值半高宽有 62nm。对在 A lO₃ 衬底生长的 GaN 材料,PL 谱主峰波长一般在 370nm 附近^[6,7],可见图 3 中的 GaN 主峰波长明显红移,从紫外光区红移到蓝光区。我们的实验结果表明这种红移与 GaN 厚度密切相关,即随 GaN 厚度的增加

而变弱 结合其它测量结果, 我们认为这种主峰红移现象是由于 GaN/ZnO/AI₂O₃ 中 ZnO

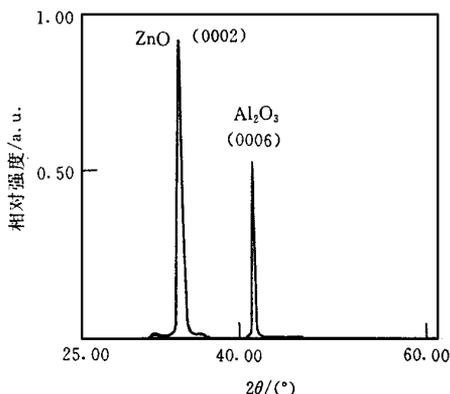


图1 ZnO/AI₂O₃的X射线衍射曲线

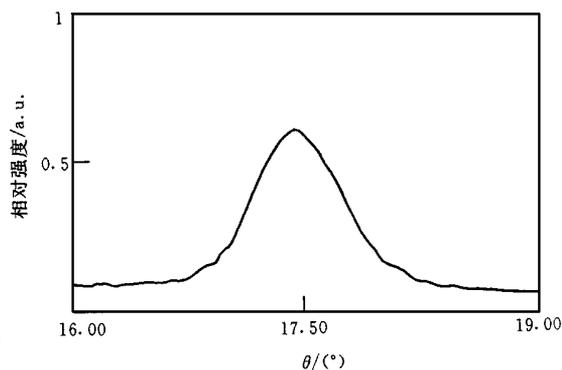


图2 用MOCVD在ZnO/AI₂O₃衬底上生长GaN的双晶摇摆曲线

层的 Zn 向 GaN 扩散形成的 Zn GaN 区域产生的 Jacob 等人^[8]用 HVPE 方法研究了 Zn 掺杂对 GaN 的 PL 峰位的影响 他们的结果表明 Zn 掺杂越多峰位红移越多; Zn 的分压在 10^{-6} 量级对应的主峰恰好在 440nm 附近 许多文献报道^[9,10], 在六角晶系 GaN 中 440nm 峰值发射是与杂质有关的深能级跃迁, 如 Zn, Mg, Cd, P. 根据我们的情况, 只能是 ZnO 层的 Zn 进入 GaN 外延层引起的 图4是我们用LP-MOCVD生长的 Zn GaN 的 PL 谱 图3与图4主峰位置极为一致, 这是 Zn 扩散进入 GaN 的又一证明 与图4相比, 图3的半高宽较大 这是因为 Zn 进入 GaN 层是个扩散过程, GaN 层中存在不同浓度的 Zn 分布 不同浓度的 Zn 对应不同波长的发光峰, 这就展宽了主峰 图5是 SMS 测量的 Zn 的 GaN 样品中的深度分布, 由图可见 ZnO 中的 Zn 明显向 GaN 膜扩散, 扩散厚度大约是 $0.25\mu\text{m}$. 这进一步验证了 ZnO 层的 Zn 向 GaN 扩散引起峰位红移的结论

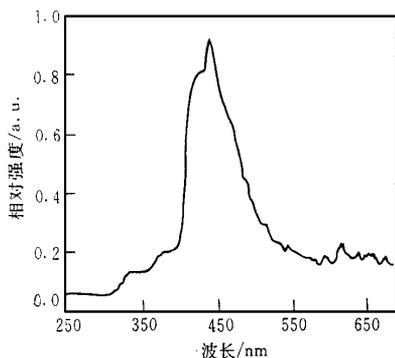


图3 用MOCVD在ZnO/AI₂O₃衬底上生长GaN的PL谱

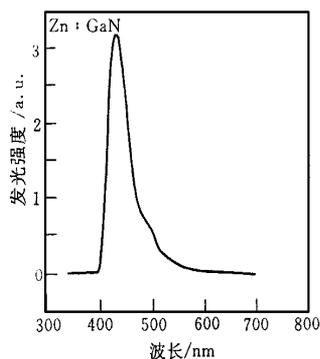


图4 用MOCVD生长Zn GaN的PL谱

到目前为止, 我们还没有看到有关 Zn 在 GaN 中扩散研究的报道 Zn 在 GaAs 中的扩散行为很复杂, 扩散系数不但与温度有关, 而且是浓度的函数^[11]. 可以推测 Zn 在 GaN 中扩散行为可能也很复杂 根据以上分析若假定: (1) GaN 中的 Zn 完全由扩散引起; (2) Zn 向

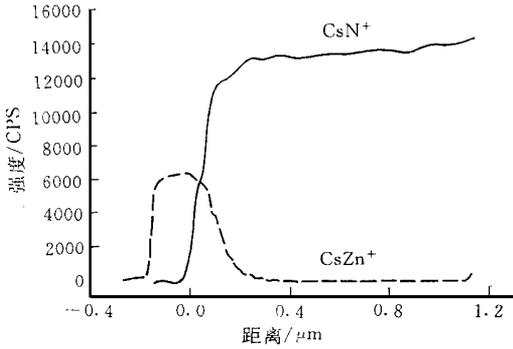


图5 二次离子质谱(SIMS)测量 Zn(CsZn^+)和 N(CsN^+) 在 GaN/ZnO/Al₂O₃ 样品中的浓度深度分布

ZnO 与 GaN 的界面处设为 0, 左边负值与右边正值分别表示 ZnO 和 GaN 层距界面 0 处的距离

GaN 的扩散是在外延生长过程中完成的; (3) 高温扩散系数与浓度无关; (4) Zn 在 GaN 中呈线性分布 由这些假定可估算在 1050 时 Zn 在 GaN 中的扩散系数 D . 用 L, S, N, F, M 和 T 分别表示 Zn 在 GaN 中扩散长度, GaN 样品面积, Zn 在分界面处的浓度值, Zn 在界面处的浓度梯度对扩散时间的平均值, Zn 在 GaN 扩散区域的浓度平均值和扩散时间 根据质量守恒定律在 GaN 扩散区域 Zn 的总和 $\text{SUM } 1 = L \times S \times M$, 应等于从界面扩散过来的总和 $\text{SUM } 2 = S \times T \times F \times D$. 由假定 (4) 知 $M = N/2$, 浓度梯度等于 N/L . 在界面处 Zn 的浓度梯度对外延时间的平均值等于在 GaN 中 Zn 浓度分布的梯度, 故有 $N/L = F$. 把这些等式代入 $\text{SUM } 1 = \text{SUM } 2$ 得 $D = L^2/2T$. 试验中 $L = 0.25 \mu\text{m}$, $T = 1\text{h}$, 得 $D = 8.6 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ 影响 D 值精度的主要因素来自于四个假定的可靠性 实验中, Zn 可能以自掺杂的形式进入 GaN 外延层, 但是由于在外延生长前有一层低温生长的 GaN 层, 会有效抑制 Zn 的自掺杂效应, 这使假定 (1) 更加符合实际情况 GaN 中的 Zn 在 510 以下的扩散与在 1050 时的扩散相比是非常小的, 且生长过程中在 510 保持的时间仅为 6min, 而在 1050 保持的时间为 1h, 故假定 (2) 引起误差可以忽略 假定 (3) 可信度还不清楚, 有待进一步研究; 但假定 (3) 只限制了 D 值的普适性, 并不影响在我们实验条件下的精确度 从图 4 中 Zn 的分布看, Zn 的浓度在界面附近基本上是一条直线, 可见线性分布假定 (4) 在我们的实验中基本上是合理的; 但 Zn 浓度的实际分布毕竟不是一条直线, D 值最大误差可能来源于此 由上面的分析可见, D 值在这个特定条件下是比较可靠的 Zn 在 GaN 中的扩散系数 D 与在 GaAs 中的扩散系数相比要小得多^[11], 这与 GaN 的结构有关, GaN 原子在 [0001] 面上排列紧密, 能级间隔也比较大, Zn 扩散就更加困难, 导致扩散系数 D 较小 这一结果对 Zn-GaN 有关的研究和应用都很有意义

4 结论

在 ZnO/Al₂O₃ 衬底上生长薄层 GaN, ZnO 层的 Zn 扩散引起 GaN 主峰的移动, 从紫外光区红移到蓝光区 根据 SIMS 的测量结果估算出在 1050 Zn 在 GaN 中扩散系数是 $8.6 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$

参 考 文 献

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M., Appl Phys Lett, 1994, 64: 1687.
- [2] 张国义, 刘弘度, 王舒民, 应用基础与工程科学学报, 1995, 3(1): 1~ 11.
- [3] 张国义, 刘弘度, 王舒民, 应用基础与工程科学学报, 1995, 3(4): 333~ 341.