

额外 HCl 和氮化对 HVPE GaN 生长的影响*

修向前 张 荣 李 杰 卢佃清 毕朝霞 叶宇达 俞慧强 郑有炓

(南京大学物理系, 南京 210093)

摘要: 在氢化物气相外延(HVPE)生长GaN过程中,发现了一种在成核阶段向生长区添加额外HCl来改善GaN外延薄膜质量的方法,并且讨论了额外HCl和氮化对GaN形貌和质量的影响。两种方法都可以大幅度地改善GaN的晶体质量和性质,但机理不同。氮化是通过在衬底表面形成AlN小岛,促进了衬底表面的成核和薄膜的融合;而添加额外HCl则被认为是通过改变生长表面的过饱和度引起快速成核从而促进薄膜的生长而改善晶体质量和性质的。

关键词: 氢化物气相外延(HVPE); GaN; 氮化; 额外 HCl

PACC: 7855; 6110

中图分类号: TN 304. 2⁺ 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)11-1171-05

1 引言

氢化物气相外延(HVPE)生长是一种化学气相输运技术。与传统的物理气相输运技术相比,它可以提供很高的生长率,因而可以获得GaN厚膜。GaN在蓝宝石衬底上的初始成核确定了随后的外延层的质量和性质。

很多生长方法或者生长步骤被用来改进初始成核,比如衬底的预处理或者生长缓冲层^[1~8]已经成功地被用于改善材料的成核和薄膜质量。在HVPE生长GaN中,高温生长前使用GaCl预处理蓝宝石衬底,采用ZnO或ZnAl₂O₄缓冲层技术^[3,4,9,10],已经成功地获得了高质量的GaN外延薄膜。但是,研究同样表明,上述预处理技术在HVPE生长GaN的过程中,重复性比较差,很难每次都获得同样的生长效果。也就是说,采用上述改善成核和生长技术的生长窗口非常窄。

将蓝宝石衬底暴露于高温、NH₃气氛下的氮化技术,已经被广泛地研究^[5~8]。研究认为,在这种预氮化处理技术中,在蓝宝石表面形成的AlN或

AlN-Al₂O₃薄层促进了成核进而改善了外延薄膜的质量^[11]。在HVPE系统中,由于生长环境和过程不同于MOCVD和MBE,氮化技术可能会有不同的效果。

我们曾经研究了额外HCl对GaN薄膜表面倾斜角的影响^[12],我们还发现添加额外HCl对于改善GaN的表面形貌具有很重要的作用。这里,我们研究并讨论了额外HCl和氮化对GaN形貌和质量的影响。

2 实验

GaN薄膜是在卧式双温区HVPE生长系统中生长的。载气为N₂,HCl/N₂通过金属镓源(850℃)表面,生成GaCl。GaCl向下流动,在蓝宝石衬底表面(1050℃)与NH₃混合并发生反应,生成GaN薄膜(样品A)。

在上述过程的同时,一定量的HCl被添加到总氮气流中,引入GaCl和NH₃混合生长区,得到GaN薄膜(样品B)。

氮化是将蓝宝石衬底放入反应器后,先在高温、

* 国家重点基础研究发展计划(No. G2000068305),国家高技术研究发展计划(No. 2001AA311110),国家自然科学基金(批准号: 69976014, 69806006 和 69987001)资助项目

修向前 男, 1973 年出生, 博士, 副教授, 现从事宽带隙半导体材料的生长和器件研制。

2002-11-30 收到, 2003-02-19 定稿

©2003 中国电子学会

NH_3 气氛下热处理一定的时间,之后进行生长,得到样品 C.

利用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和光致发光(PL)谱等技术测试 GaN 薄膜的表面、结构和光学性质。样品的 SEM 截面分析表明,样品的厚度在 4~5 μm 左右。

3 结果

图 1 是样品 B 和 C 的 X 射线摇摆曲线图。与没有进行氮化处理或添加额外 HCl 的样品(如图 1 中小插图,半高宽约 30')相比,氮化或添加额外 HCl 使样品晶体质量有了很大的提高,半高宽分别为 388.8' 和 223'。从 XRD 摆摆曲线半高宽来看,添加额外 HCl 的 GaN 样品的晶体质量比氮化处理的要好。

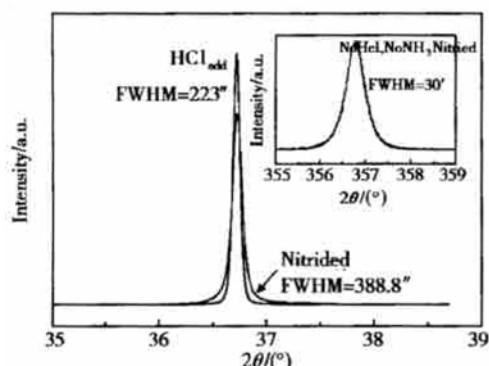


图 1 样品 A 和 B 的 X 射线摇摆曲线

Fig. 1 XRD rocking curves of HVPE-GaN grown at different conditions

图 2 是 GaN 样品的室温光致发光谱,激发光源是 He-Cd 325nm。不同条件生长的 GaN 薄膜都显示出较强的带边发光。与未进行任何处理的样品相比,氮化或添加额外 HCl 的样品具有更强更窄的带边发射,并使带边发射蓝移,黄光发射减弱。样品 A 在 2.2eV 左右显示了很强的黄光发射。氮化和添加额外 HCl 生长的 GaN 半高宽相近,都是 75meV。而样品 A 的半高宽达 340meV。图 3 是各种 GaN 样品的低温(5K)光致发光谱,激发光源是 He-Cd 325nm。PL 谱测量清楚显示出带边尖锐的束缚激子发射,而且 D-A 对的两级声子伴线也都能分辨出来。

蓝宝石衬底在氨气气氛、生长温度条件下热处理 7min 的 SEM 表面形貌如图 4 所示。从图中可以看出,氮化在衬底表面形成很多六角形的小岛(亮

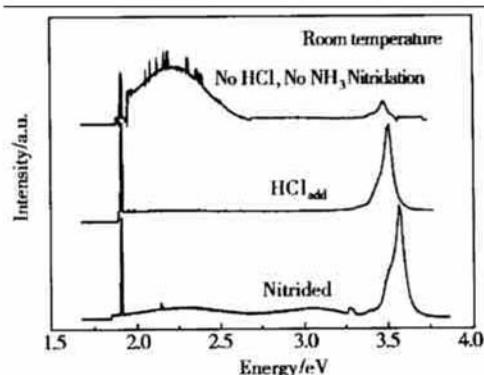


图 2 GaN 薄膜的室温光致发光谱

Fig. 2 PL spectra of GaN films at room temperature

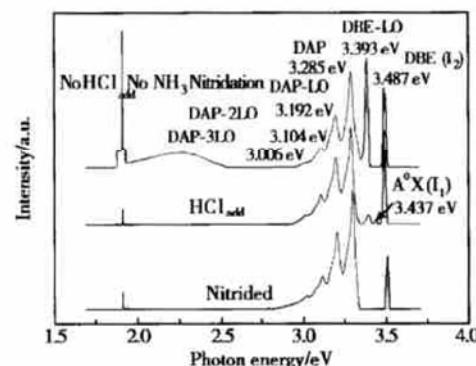


图 3 GaN 样品的低温(5K)光致发光谱

Fig. 3 Low temperature PL spectra of GaN samples

点)。这些小岛是氮化在衬底表面形成的 AlN 层,岛的大小与氮化的温度、氨气的流量及载气都有关系^[5~8]。氮化对随后 GaN 薄膜的极性也有一定的影响^[13]。蓝宝石衬底氮化处理后生长的 GaN 薄膜的表面非常光滑。图 5 是蓝宝石衬底氮化处理后生长的 GaN 薄膜的 AFM 表面形貌图,位错密度在 10⁶~10⁷cm⁻²左右。

图 6(a)是添加额外 HCl 生长的 GaN 的 SEM 表面形貌图。从图中可以看出,样品表面非常光滑,与氮化处理的样品几无差异。需要指出的是,添加额外 HCl 得到的 GaN 薄膜,有时表面会出现很多六角形的孔洞,如图 6(b)所示。这是由于添加额外 HCl 在高温生长时过量腐蚀所致。相邻的孔洞沿着某一方向排成一排。

图 7 是添加额外 HCl 生长的 GaN 薄膜的 AFM 表面形貌。即使在几十个 μm 的扫描范围内,同样展示了平滑的表面。

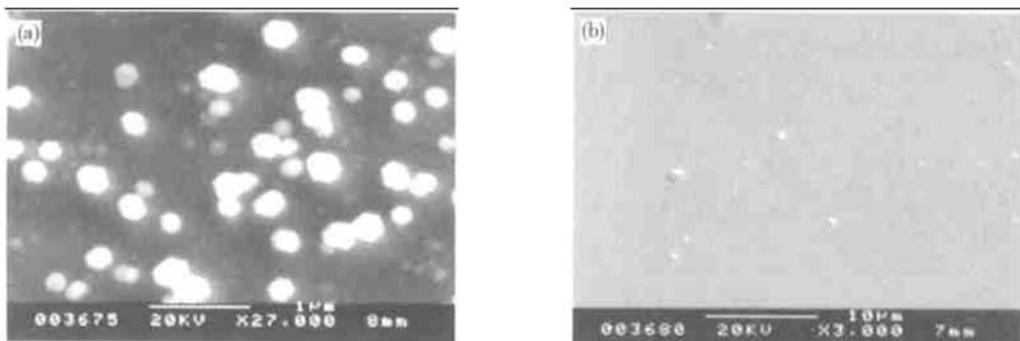


图 4 蓝宝石衬底氮化 7min 后(a)和随后生长的 GaN 薄膜(b)的 SEM 表面形貌

Fig. 4 SEM patterns of surfaces of nitrided sapphire (a) and GaN grown on nitrided sapphire (b)

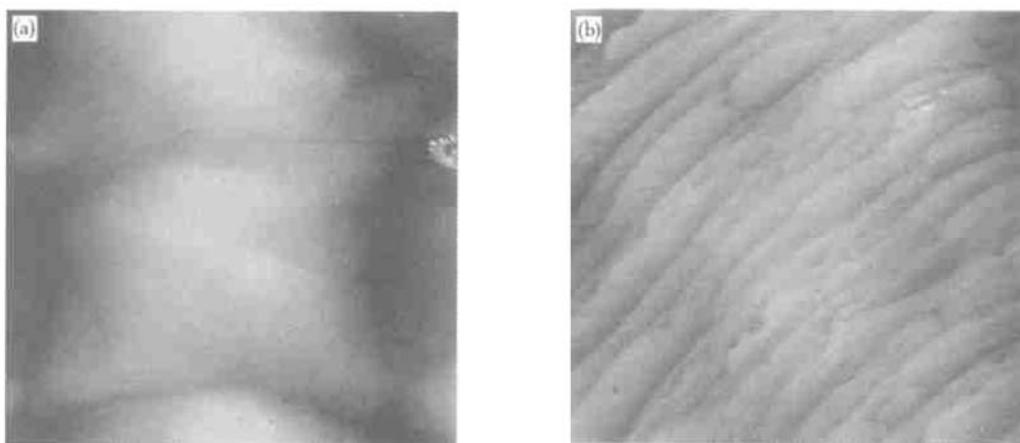


图 5 蓝宝石衬底氮化后生长的 GaN 的 AFM 表面形貌图 扫描范围: (a) 30μm × 30μm; (b) 5μm × 5μm; 高度范围: (a) 0~100nm; (b) 0~15nm

Fig. 5 AFM patterns of GaN grown on nitrided sapphire The height and scanning range: (a) 0~100nm, 30μm × 30μm; (b) 0~15nm, 5μm × 5μm

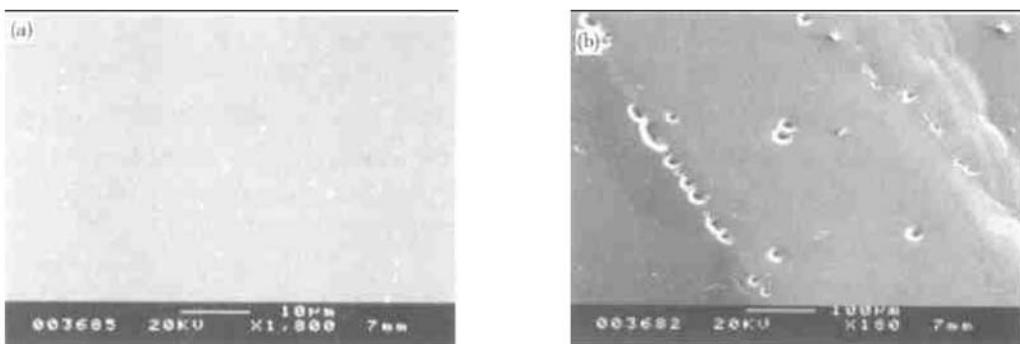


图 6 添加额外 HCl 生长的 GaN 薄膜的 SEM 表面形貌图

Fig. 6 SEM patterns of GaN grown with additional HCl

4 讨论

从上面的结果可以看出,添加额外 HCl 和衬底

的氮化处理都可以显著改善 GaN 的性质、质量和表面形貌。但是他们的影响机制是不同的。对衬底的氮化处理主要是在衬底表面形成 AlN 岛层。这些 AlN 岛层的存在与采用缓冲层的做法起类似的作用,就

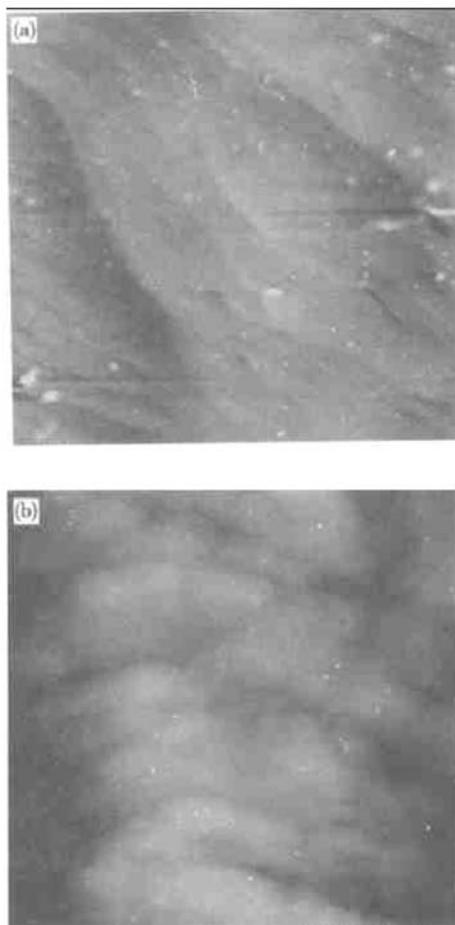
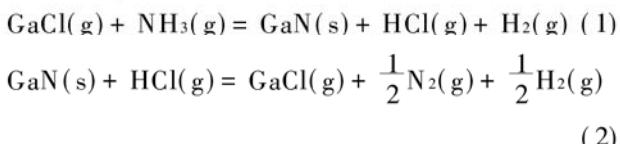


图 7 添加额外 HCl 生长的 GaN 薄膜的 AFM 表面形貌
扫描范围和高度范围为: (a) $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, 0~25nm; (b) $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$, 0~50nm.

Fig. 7 AFM patterns of GaN grown with additional HCl. The height and scanning range: (a) 0~25nm, $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$; (b) 0~50nm, $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$.

是都可以改善成核, 提高成核率; 降低晶格失配和热失配, 减少应力, 从而最终改善 GaN 的质量和性质。

在 HVPE 生长系统中, 衬底上的原始成核是非常重要并起决定作用的因素。影响成核的因素包括过饱和度、GaN 表面能、GaN/sapphire 界面能以及界面夹角等^[14]。GaN-HVPE 系统中, 添加额外 HCl 的情况下, 下面两种表面反应是最重要的。



在优化条件下, 额外 HCl 是这样添加的: 在 NH_3 和源 HCl 都是小流量的情况下, 同时添加小流量的额外 HCl。生长 5min 或更长时间后, 校正源 HCl 和 NH_3 的流量比为优化值, 继续生长至所需厚

度。

在第一阶段的生长中, 额外 HCl 的引入, 促使了反应(2)的进行, 使得生长表面局部过饱和度增加, 成核率大大增加, 引起了快速地成核, 成核岛之间的快速结合形成了均匀的表面覆盖。此外反应(2)更易于发生在缺陷所在的区域, 将位错处的 GaN 腐蚀掉。因此, 在较低的薄膜厚度的情况下, 获得了质量较好的薄膜。在第二阶段的生长中, 由第一阶段得到的 GaN 薄膜可以认为相当于籽晶层或衬底, 持续地生长就可以得到质量很高的 GaN 薄膜。

5 结论

我们研究了氮化和成核阶段在生长区添加额外 HCl 的方法对 GaN 生长的影响, 比较了两种方法生长的 GaN 的光学性质、结构性质以及表面形貌。研究表明两种方法都可以大幅度改善 GaN 的晶体质量和性质。但是他们的影响机制是不同的: 氮化是通过在衬底表面形成 AlN 小岛, 促进了衬底表面的成核和薄膜的融合; 而添加额外 HCl 则被认为是通过改变生长表面的过饱和度引起快速成核从而促进薄膜的生长。

参考文献

- [1] Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 353
- [2] Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30: L1705
- [3] Detchprohm T, Hiramatsu K, Amano H, et al. Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2688
- [4] Mao Xiangjun, Yang Zhijian, Li Jing, et al. Growth of GaN single crystal film on $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ substrate and its characteristics. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(8): 639 (in Chinese) [毛祥军, 杨志坚, 李景, 等. 用 MOCVD 在 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上生长 GaN 及其特性. 半导体学报, 1999, 20(8): 639]
- [5] Keller S, Keller B P, Wu Y F, et al. Influence of sapphire nitridation on properties of gallium nitride grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 1525
- [6] Fukui S, Teshigawara H, Kuwahara K, et al. Influences of initial nitridation and buffer layer deposition on the morphology of a (0001) GaN layer grown on sapphire substrates. *J Appl*

- Phys, 1996, 83(2): 764
- [7] Haffouz S, Lahreche H, Vennegues P, et al. The effect of the Si/N treatment of a nitridated sapphire surface on the growth mode of GaN in low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1278
- [8] Ishida M, Hashimoto T, et al. Growth of GaN thin films on sapphire substrate by low pressure MOCVD. *Mater Res Soc Symp*, 1997, 468: 69
- [9] Ueda T, Huang T F, Spruytte S, et al. Vapor phase epitaxy growth of GaN on pulsed laser deposited ZnO buffer layer. *J Cryst Growth*, 1998, 187: 340
- [10] Paskova T, Goldys E M, Monemar B. Hydride vapour-phase epitaxy growth and cathodoluminescence characterisation of thick GaN films. *J Cryst Growth*, 1999, 203: 1
- [11] Uchida K, Watanabe A, Yano F, et al. Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN. *J Appl Phys*, 1996, 79: 3487
- [12] Wang F, Zhang R, Tan W S, et al. Influences of mask width, fill factor, HCl addition and C doping on wing tilts in the epitaxial laterally overgrown GaN films by hydride vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(25): 4765
- [13] Sumiya M, Ohnishi T, Tanaka M, et al. Control of the polarity and surface morphology of GaN film deposited on c-plane sapphire. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 1999; G6.23
- [14] Gu S L, Zhang R, Shi Y, et al. The impact of initial growth and substrate nitridation on thick GaN growth on sapphire by hydride vapor phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 2001, 231: 342

Effect of Additional HCl and Substrate Nitridation on GaN Films Grown by HVPE^{*}

Xiu Xiangqian, Zhang Rong, Li Jie, Lu Dianqing, Bi Zhaoxia, Ye Yuda,
Yu Huiqiang and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A new way to improve the quality and reproducibility of GaN film in hydride vapor phase epitaxy (HVPE) system is reported by introducing the additional HCl to the growth surface in the initial step of nucleation. In addition, substrate nitridation is often used in the growth technique of GaN. The effect of additional HCl and nitridation on the optical properties, structure and surface morphology of HVPE GaN films is studied. The results show that the quality of HVPE GaN films is improved in deed. But probably they have different formation mechanism on the growth of GaN films.

Key words: hydride vapor phase epitaxy (HVPE); GaN; additional HCl; nitridation

PACC: 7855; 6110

Article ID: 0253-4177(2003)11-1171-05

* Project supported by Special Fund for Major State Basic Research Projects (No. G20000683), National High Technology Research & Development Program of China (No. 2001AA311110), National Natural Science Foundation of China (Nos. 69976014, 69806006, and 69987001)

Xiu Xiangqian male, was born in 1973, associate professor. He is engaged in wide bandgap semiconductor materials and devices.