

# 蓝宝石衬底上 HVPE-GaN 厚膜生长\*

马 平<sup>†</sup> 魏同波 段瑞飞 王军喜 李晋闽 曾一平

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

**摘要:** 采用氢化物气相外延(HVPE)方法,以蓝宝石作衬底,分别在 MOCVD-GaN 模板和蓝宝石衬底上直接外延生长 GaN. 模板上的 GaN 生长表面平整、光亮,但开裂严重. 其(0002)的双晶衍射半高宽最低为  $141''$ ; 蓝宝石衬底上直接生长 GaN 外延层质量较差,其双晶衍射半高宽为  $1688''$ ,但不发生开裂. HCl 的载气流量对预反应有很大的影响. 应力产生于外延层和衬底之间的界面处,界面孔洞的存在可以释放应力,减少开裂. 光致发光(PL)谱中氧杂质引起强黄光发射.

**关键词:** HVPE; GaN; 蓝宝石衬底

**EEACC:** 0520

**中图分类号:** TN304.054

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)06-0902-07

## 1 引言

GaN 材料具有宽禁带(室温  $3.39\text{eV}$ )、高击穿电压( $3 \times 10^6\text{V/cm}$ )、高电子迁移率(室温  $2.7 \times 10^7\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )、高异质结面电荷密度( $10^{13}\text{cm}^{-2}$ )、化学性质稳定,及耐高温、耐腐蚀等特点,非常适合制作抗辐射、高温、大功率和高密度集成的电子器件以及蓝、绿、紫外光电器件<sup>[1~4]</sup>. 由于  $\text{N}_2$  在生长温度下具有很高的分解压<sup>[5]</sup>, GaN 体材料生长十分困难,很难获得 GaN 本征衬底,这对 GaN 基材料的同质外延造成很大的障碍. 因此国际上一方面采用各种方法研制 GaN 同质衬底,另一方面普遍采用异质衬底进行外延. 异质外延导致外延层结晶质量下降,缺陷密度增加,严重地阻碍了高质量 GaN 材料的获得及相关器件的研制. 解决 GaN 在实际应用中的最大障碍,还是需要 GaN 同质衬底.

氢化物气相外延(HVPE)是早期研究 III-V 族氮化物最成功的外延技术. 该方法具有设备简单,生长速度快等优点,可以生长均匀、大尺寸 GaN 厚膜,作为进一步生长的衬底. 迄今报道的 HVPE 生长厚膜,速率最高可以达到  $800\mu\text{m/h}$ ,而且位错密度仅为  $10^4/\text{cm}^2$ . HVPE 技术已经成为外延 GaN 厚膜的最为有效的方法.

本研究采用自制的竖直式 HVPE 反应系统,以蓝宝石作衬底,分别采用四种方案进行生长,得出不同的实验结果. 采用高倍显微镜、X 射线衍射(XRD)、光致发光光谱(PL)以及扫描电子显微镜(SEM)对实验结果进行了详尽的分析,阐述了外延

层的表面形貌及其开裂的形成原因,提出了适合我们设备的生长条件.

## 2 实验与结果

图 1 为我们自行设计的竖直式双管 HVPE 反应系统. 该系统是一个三温区石英反应器,衬底所处的高温生长区位于上方;Ga 舟所处的低温反应区在下方;中间为过渡区. 三温区设计保证了较大范围内存在恒温,而且生长区在上的设计避免了气体对流对外延生长造成的影响. 双管的设计一方面缩短了反应室的长度,另一方面使副产物的收集变得容易. 具体反应过程用下式表示<sup>[6]</sup>:

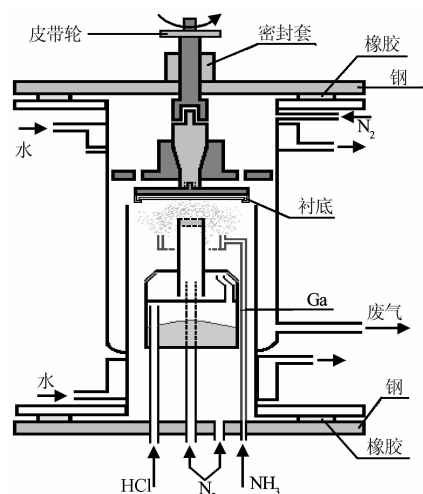


图 1 竖直式 HVPE 反应系统图  
Fig.1 Vertical HVPE reaction system

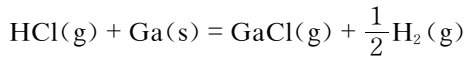
\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:2004AA311040)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: maping@semi.ac.cn

2006-11-27 收到, 2006-12-11 定稿

表 1 HVPE-GaN 外延生长条件  
Table 1 Growth conditions for HVPE-GaN epilayers

实验方案	编号	GaN 模板 / $\mu\text{m}$	生长温度 / $^{\circ}\text{C}$	总 $\text{N}_2$ 载气流量/slm	HCl/slm		$\text{NH}_3$ /slm		生长时间/min
					$\text{N}_2$	HCl	$\text{N}_2$	$\text{NH}_3$	
实验 1	A	2	1050	3.0	0.7	0.010	0.5	1.0	10
实验 2	B	2	1050	3.0	0.7	0.020	0.5	1.0	60
实验 3	C	2	1050	3.0	0.5	0.020	0.5	1.0	60
实验 4	D	0	1050	3.0	0.7	0.020	0.5	1.0	60



衬底生长前依次经过三氯乙烯、丙酮、酒精去除油脂,再于  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3:1$  的混合液中加热腐蚀,然后用去离子水反复冲洗、甩干,装于反应室中等待生长.生长实验共分以下 4 部分进行,其各自的生长条件列于表 1.

实验 1,为了便于 GaN 成核,提高生长的均匀性,我们先于蓝宝石衬底表面外延一层  $2\mu\text{m}$  MOCVD-GaN 作模板.生长时 HCl 流速为  $0.01\text{slm}$ ,氨气为  $1.0\text{slm}$ ,总的  $\text{N}_2$  载气流量为  $3.0\text{slm}$ .在  $1050^{\circ}\text{C}$  下生长  $10\text{min}$ ,所得样品的表面形貌如图 2(a)所示.样品表面平整、光亮.黑斑为瞬

间气流过大,由 Ga 舟喷溅到衬底的 Ga 滴.由于 HCl 气体流量小,生长时间短,GaN 样品厚度只有  $10\mu\text{m}$  左右.显微观察,GaN 表面有微裂,但整个外延片未发生开裂.

为了提高生长速度,增加外延层厚度,我们采取实验 2 的条件生长:将 HCl 气体流量增至  $0.02\text{slm}$ ,同时将生长时间延长至  $1\text{h}$ ,保持其他生长条件与实验 1 一致.结果样品表面平整、光亮,可见生长台阶,如图 2(b)所示.将样品切割后测量其厚度分布,如图 3 曲线 b 所示.样品中心较厚,约  $260\mu\text{m}$ ,边缘只有  $43\mu\text{m}$ ,厚度分布很不均匀.样品开裂严重.开裂自界面处开始,或向上延伸至外延层(如图 4(a)所示,图 4(b)为同一位置外延层表面);或向下延伸至衬底,如图 4(c)所示.这说明应力产生于外延层和衬底之间的界面位置.

我们认为造成实验 2 样品厚度不均的原因,可能是由于中间 GaCl 束流过大,直接喷射到衬底表面,从而造成衬底中间生长快,边缘生长慢.为此,将 HCl 载气流速减小至  $0.5\text{slm}$ ,保持其他生长条件与实验 2 一致,进行方案 3 实验.结果样品均匀性改善,其厚度分布如图 3 曲线 c 所示.图 5(a) 所示为样品的表面形貌.样品除了开裂严重以外,外延层表面还附有不规则形状的颗粒.这些外来颗粒存在的

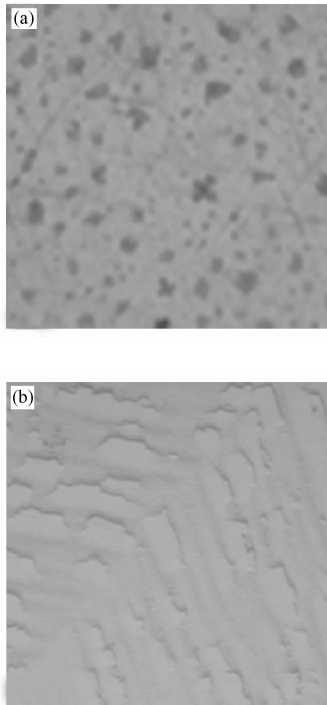


图 2 样品表面形貌 (a)实验 1 样品表面形貌;(b)实验 2 样品表面形貌

Fig.2 Surface morphology of samples (a) Surface morphology of scheme one; (b) Surface morphology of scheme two

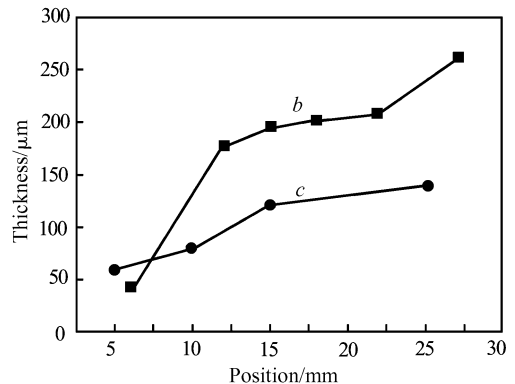


图 3 外延层厚度分布 b:实验 2 样品;c:实验 3 样品  
Fig.3 Thickness distribution of the epilayer b: Scheme two;c:Scheme three

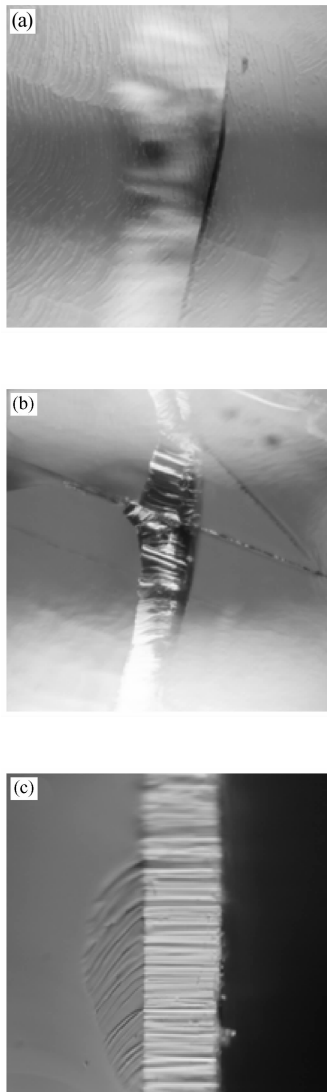


图 4 方案 2 生长的样品形貌 (a) 外延层底部裂纹; (b) 同一位置外延层表面; (c) 由界面延伸至衬底的裂纹

Fig.4 Morphologies of scheme two (a) Crack at the bottom of epilayer; (b) Surface of the same position; (c) Crack from epilayer to substrate

原因,我们认为可能是在降低 HCl 载气流量后, GaCl 到达衬底的速度减慢,加之系统生长区恒温范围较大, GaCl 在到达衬底之前便与  $\text{NH}_3$  反应生成 GaN 微晶颗粒. 这些颗粒被载气吹送到衬底表面,在高温下与衬底表面的 GaN 相结合. 为了证明此设想,我们将 HCl 载气流量进一步减小至 0.3slm, 结果外延层表面颗粒数量大大增加,如图 5(b) 所示.

以上生长所面临的一个共同问题就是开裂. 开裂是由于外延层与衬底之间存在晶格失配和热失配,从而产生应力,而且应力集中于外延层与衬底之间的界面位置. 因此,界面是应力产生的地方,也是外延生长的关键. 为了减少开裂,我们进行方案 4 实

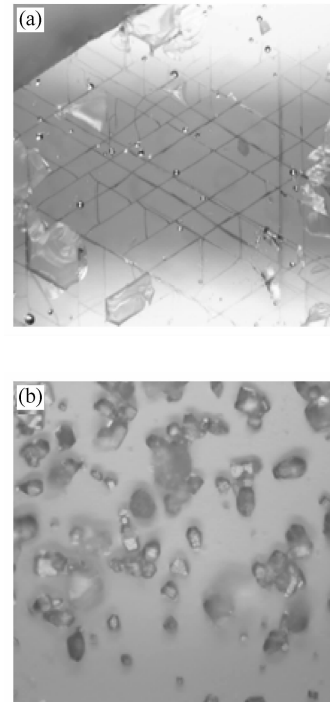


图 5 方案 3 样品形貌 (a) 开裂及外来颗粒; (b) 表面外来颗粒增加

Fig.5 Morphology of scheme three (a) Crack and foreign grains; (b) Added foreign grains on epilayer

验: 摒弃 MOCVD-GaN 模板,按实验 2 生长条件于  $1050^\circ\text{C}$  直接高温生长. 结果外延层表面粗糙,具有明显的六方特征,如图 6 所示,但整个外延片并未发生翘曲和开裂.

为了究其原因,我们分别取实验 2 和实验 4 样品,对其横截面作了扫描电子显微分析. 结果发现,实验 4 样品在外延层与衬底之间的界面位置存在大量孔洞(见图 7(a)),而相同条件下方案 2 样品没发现任何孔洞(如图 7(b)). 我们认为,正是由于这些孔洞的存在,才使得外延层与衬底之间的应力得以

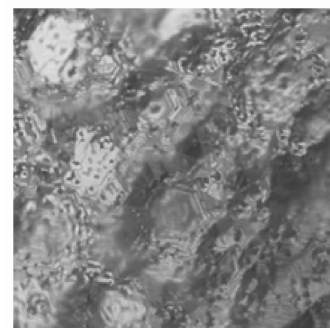


图 6 方案 4 样品表面形貌

Fig.6 Surface morphology of scheme four

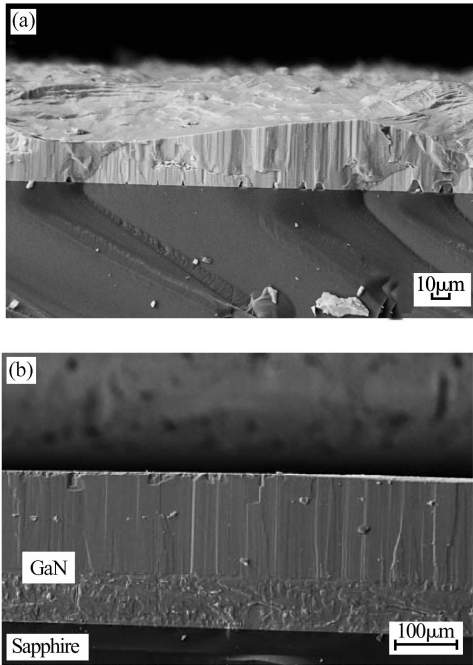


图 7 样品的 SEM 形貌 (a)实验 4 样品截面;(b)实验 2 样品截面

Fig.7 SEM photographs of samples (a) Cross-section of scheme four;(b) Cross-section of scheme two

释放.既然应力产生于衬底与外延层之间的界面,这些孔洞必将缓解应力,成为应力释放的出口,从而对减少开裂起到重要作用.

图 8 为(0002)向 GaN X 射线摇摆曲线,其中 A,B,C,D 分别代表 1,2,3,4 的实验结果.拟合结果表明,方案 2 所得样品半高宽最小,只有 141",这说明方案 2 生长晶体质量最好;方案 1 衍射峰半高宽较大,为 1015",这可能是由于外延层厚度较小,外延层中包含的位错密度较大;方案 3 衍射半高宽为 847",这可能是由于外来颗粒的引入使得衍射峰展宽;方案 4 半高宽最大,为 1688",说明外延层沿 c 轴方向倾斜较大,马赛克(mosaic)结构严重.

图 9 为四样品的室温光致发光谱(PL),激发源为 325nm He-Cd 激光器.图中,A,B,C,D 分别代表方案 1,2,3,4 的测试结果.除了位于 3.4eV 左右的带边发射外,四样品在 2.2eV 左右显示了很强的黄光发射,这说明样品中存在很多的杂质(缺陷).我们选择方案 2 样品进行俄歇电子能谱(AES)分析,经溅射 6min,测试表明样品中只含有一定数量的杂质 O,如图 10 所示,外延层中的黄光发射可能与 O 杂质有关.

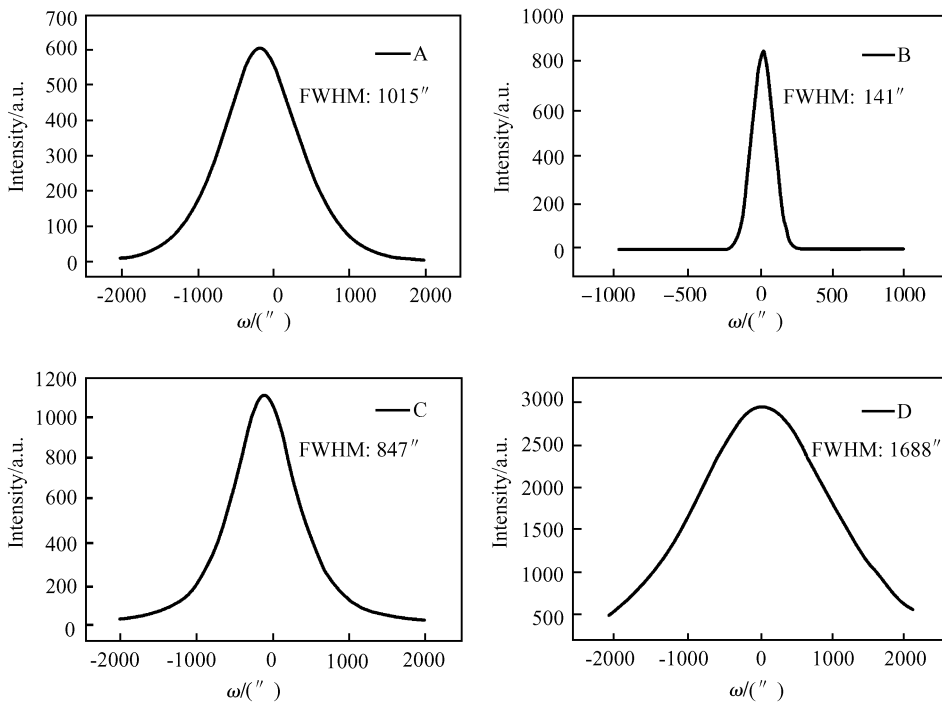


图 8 四方案样品(0002)X 射线摇摆曲线 其中 A,B,C,D 分别代表方案 1,2,3,4.

Fig.8 DCXRD of samples along (0002), in which A, B, C, D stands for scheme one, two, three, four, respectively

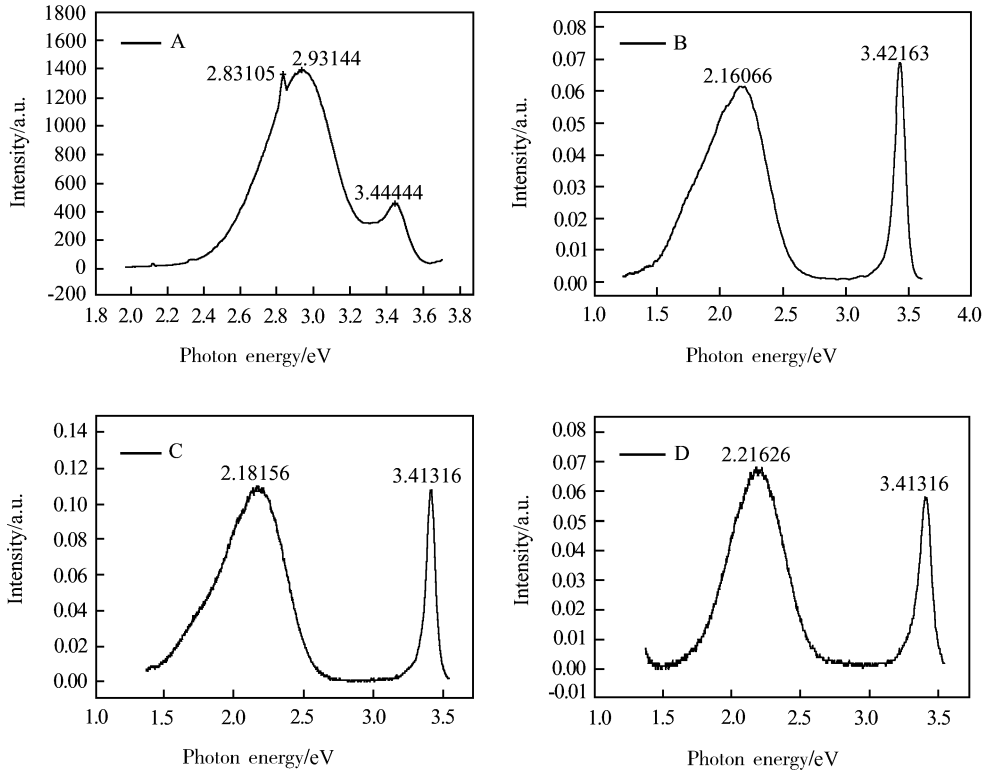


图 9 四方案样品室温 PL 谱 A,B,C,D 分别代表方案 1,2,3,4.

Fig.9 PL spectra of samples at RT, in which A, B, C, D stands for scheme one, two, three, four, respectively

### 3 讨论

从以上的结果可以看出, GaN 模板以及载气流速对 HVPE 生长的影响很大. 我们知道, GaN 在生长初期是岛状生长. 由于使用 GaN 模板, 在生长初期, GaN 结晶容易, 而且成核密度高. 由于界面的自由能比不使用模板时的自由能小, GaN 岛状结晶的横向生长速度快, 加快了孤岛间的相互合并, 因而在

这个过程中引入的大的晶格缺陷少, 得到的膜层质量高. 同时, 在成核初期, 即使有高度定向的 GaN 模板, 相对于模板的方向, 岛状结晶的结晶方向总有一定的倾斜. 随着生长的进行, 岛状颗粒的结晶方向逐渐与模板方向一致. 这也是为什么实验 1 在膜层厚度较小的情况下, 其双晶半高宽较大的原因. 在不使用模板的情况下, 由于外延层与衬底之间存在较大的晶格失配, GaN 成核密度小, 岛状结晶颗粒大, 而且趋向于三维岛状生长, 这就造成了外延层表面粗糙, 起伏不平. 同时, 岛状生长又使得岛与岛之间相互结合时, 不能够完全合并, 于是便在外延层与衬底之间的界面位置留下大量孔洞. 也正是因为这些孔洞, 对缓解应力起到了很大的作用. 此外, 由于没有 GaN 模板, GaN 在蓝宝石表面成核生长时, 岛状颗粒的结晶方向变化很大, 即使随着外延层的不断加厚, 相对于  $c$  轴结晶方向仍然存在一定的倾斜, 从而形成马赛克结构, 引起半高宽展宽.

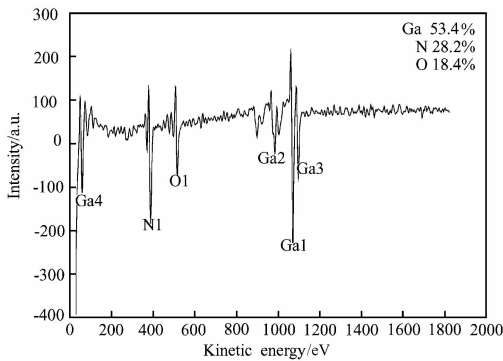


图 10 方案 2 样品的 AES 分析

Fig.10 AES analysis of sample grown according to scheme two

PL 测试中的黄光带可能与 O 杂质有关<sup>[7~15]</sup>. 杂质 O 在 GaN 中主要占据 N 原子位置, 作为施主杂质, 形成  $O_N$  缺陷<sup>[7]</sup>, 而在未掺杂的 n-GaN 中, Ga 空位 ( $V_{Ga}$ ) 的形成能最低<sup>[16]</sup>, 因此  $O_N$  杂质的存在, 必然要在晶体中引入  $V_{Ga}$  来达到电荷平衡<sup>[17]</sup>. 而且  $V_{Ga}$  的迁移势垒只有 1.9eV<sup>[16]</sup>, 因此  $V_{Ga}$  在生长和

退火过程中很容易发生迁移. Negebauer 等人<sup>[14]</sup>利用第一性原理研究表明,  $V_{Ga}$  常与  $O_N$  结合形成稳定的  $(V_{Ga}O_N)$  复合体, 而且该复合体比孤立的  $V_{Ga}$  更为稳定, 并指出该复合体在 n-GaN 中作为深受主能级, 引起黄光发射. 实验中, 杂质 O 的来源除了与载气  $N_2$  的纯度有关, 更主要的是来自于生长室的气氛. 由于生长室采用“O”环密封, 真空度只有  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa, 说明仍有一部分残余空气滞留在反应室. 进一步增强反应室的气密性, 减少滞留空气, 对抑制黄光发射将起到重要作用.

另外, 对比四样品的黄光带, 其发光强度依次增加, 这可能是由于样品中所含杂质(缺陷)逐渐增加所致. 而在样品 A 中, 我们未发现黄光发射, 除了位于 3.444eV 的带边发射以外, 样品在 2.93eV 左右还有一很强的蓝光发射(2.83eV 为激发源发光谱线). 针对这一发光的起源, 目前颇具争议. Mason<sup>[18]</sup> 和 Binet<sup>[19]</sup> 认为, 这一蓝光源可能与外延层中的杂质 Fe 有关. 四样品的带边峰分别位于 3.444, 3.42163, 3.41316 和 3.4122eV, 即带边发射逐渐红移. 一方面, 这可能是由于外延层中应力逐渐减小; 另一方面, 也可能与外延层中杂质(缺陷)含量增加有关.

## 4 结论

利用 HVPE 方法, 在蓝宝石衬底上分别采用不同的生长方案得到不同的结果. MOCVD-GaN 模板为 GaN 生长提供成核层, 促使二维生长, 提高晶体质量, 方案 2 样品半高宽仅为 141", 质量最好; 蓝宝石衬底上直接生长由于成核密度低, 导致三维岛状生长, 从而形成粗糙表面. 应力产生于外延层与衬底之间的界面位置. 蓝宝石衬底上直接高温生长, 在界面处引入孔洞, 可以释放应力, 减少开裂; 模板上的 GaN 生长, 因为在界面处无法形成孔洞, 最终导致开裂. HCl 载气流量的大小对抑制预反应有重要作用. 外延层中氧杂质的存在, 在带隙中引入深受主能级, 造成黄光发射.

## 参考文献

[1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, et al. High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1995, 67:1868

- [2] Xu G Y, Salvador A, Kim W, et al. High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN p-i-n and AlGaN(p)-GaN(i)-GaN(n) structures. *Appl Phys Lett*, 1997, 71:2154
- [3] Amano H, Hiramatsu K, Kito M, et al. Zn related electroluminescent properties in MOVPE grown GaN. *J Cryst Growth*, 1988, 93:79
- [4] Amano H, Akasaki I, Hiramatsu K, et al. Effects of the buffer layer in metalorganic vapor phase epitaxy of GaN on sapphire substrate. *Thin Solid Film*, 1988, 163:415
- [5] Karpinski J, Jun J, Porowski S. Equilibrium pressure of  $N_2$  over GaN and high pressure solution growth of GaN. *J Cryst Growth*, 1984, 66:1
- [6] Safvi S A, Perkins N R, Horton M N, et al. Hydride vapor-phase epitaxy growth and cathodoluminescence characterization of GaN thick film. *J Cryst Growth*, 1999, 203:1
- [7] Wang H, Chen A B. Calculation of shallow donor levels in GaN. *J Appl Phys*, 2000, 87:7859
- [8] Mattilia T, Nieminen R M. Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN. *Phys Rev B*, 1997, 55:9571
- [9] Orgino T, Aoki M. Mechanism of yellow luminescence in GaN. *Jpn J Appl Phys*, 1980, 19:2395
- [10] Saarinen K, Suski T, Grzegory I, et al. Ga vacancies in electron irradiated GaN; dependence of introduction, stability and temperature positron trapping. *Phys B*, 2001, 308~310:77
- [11] Oila J, Ranki V, Kivioja J, et al. Influence of dopants and substrate material on the formation of Ga vacancies in epitaxial GaN layers. *Phys Rev B*, 2001, 63:045205
- [12] Uedono A, Chichibu S F, Chen Z Q, et al. Study of defects in GaN grown by two-flow metalorganic chemical vapor deposition technique using monoenergetic positron beams. *J Appl Phys*, 2001, 90:181
- [13] Armitage R, Hong W, Yang Q, et al. Contributions from gallium vacancies and carbon-related defects to "yellow luminescence" in GaN. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:3457
- [14] Neugebauer J, Van de Walle C G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Appl Phys Lett*, 1996, 69:503
- [15] Kaufmann A, Kunzer M, Obloh O, et al. Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN. *Phys Rev B*, 1999, 59:5561
- [16] Limpijumnong S, Van de Walle C G. Diffusivity of native defects in GaN. *Phys Rev B*, 2004, 69:035207
- [17] Oila J, Kivioja J, Ranki V, et al. Ga vacancies as dominant intrinsic acceptors in GaN grown by hydride vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:3433
- [18] Mason P W, Domen A, Haerle V, et al. Yellow luminescence and associated odmr in MOVPE GaN: a comparison of defect models. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1997, 449:793
- [19] Binet F, Duboz J Y, Off J, et al. High-excitation photoluminescence in GaN; hot-carrier effects and the Mott transition. *Phys Rev B*, 1999, 60:4715

## Growth of GaN Thick Film by HVPE on Sapphire Substrate\*

Ma Ping<sup>†</sup>, Wei Tongbo, Duan Ruifei, Wang Junxi, Li Jinmin, and Zeng Yiping

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Growth of GaN film by HVPE was carried out on MOCVD-GaN template and sapphire substrate. The surface of GaN film grown on GaN template was flat and bright, but cracked heavily. The FWHM for GaN (0002) DCXRD is at least  $141''$ . The quality of samples grown directly on sapphire substrate was poor, with a FWHM  $1688''$  for GaN (0002), but it did not crack at all. The carrier gas flow rate was found to have a great effect on pre-reactions. Stress was produced at the interface between the epitaxial layer and the substrate. Holes at the interface can relax the stress greatly, which is helpful for reducing cracks. The yellow luminescence in the PL spectrum arose from O impurity.

**Key words:** HVPE; GaN; sapphire substrate

**EEACC:** 0520

**Article ID:** 0253-4177(2007)06-0902-07

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 2004AA311040)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: maping@semi.ac.cn

Received 27 November 2006, revised manuscript received 11 December 2006