

以金属为缓冲层在 Si(111)上分子束外延 GaN 及其表征

林郭强[†] 曾一平 王晓亮 刘宏新

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 材料科学中心, 北京 100083)

摘要: 用电子束蒸发方法在 Si(111)衬底上蒸发了 Au/Cr 和 Au/Ti/Al/Ti 两种金属缓冲层, 然后在金属缓冲层上用气源分子束外延(GSMBE)生长 GaN. 两种缓冲层的表面都比较平整和均匀, 都是具有 Au(111)面择优取向的立方相 Au 层. 在 Au/Cr/Si(111)上 MBE 生长的 GaN, 生长结束后出现剥离. 在 Au/Ti/Al/Ti/Si(111)上无 AlN 缓冲层直接生长 GaN, 得到的是多晶 GaN; 先在 800°C 生长一层 AlN 缓冲层, 然后在 710°C 生长 GaN, 得到的是沿 GaN(0001)面择优取向的六方相 GaN. 将 Au/Ti/Al/Ti/Si(111)在 800°C 下退火 20min, 金属层收缩为网状结构, 并且成为多晶, 不再具有 Au(111)方向择优取向.

关键词: GaN; 分子束外延; Si(111); 缓冲层; 金属
PACC: 8115

中图分类号: TN304. 2⁺ 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)10-1998-05

1 引言

由于 GaN 具有优异的物理与化学性质, 所以在光电子和微电子领域得到了广泛的应用, 近年来 GaN 材料被广泛用于高温、高频和大功率器件的制作. 由于制备 GaN 体单晶存在一定的困难, 所以到目前为止, 还难以得到大尺寸、高质量且价格低廉的 GaN 单晶衬底^[1,2], 因此目前通常采用异质外延的方式进行 GaN 的生长. 在异质外延 GaN 中经常使用的衬底是蓝宝石, 但是在高功率器件中, 由于蓝宝石衬底的热导率比较低(33W/(m·K)), 会使器件的性能受到一定的影响和限制. 为了解决器件的散热问题, 一些研究小组将在蓝宝石衬底上生长的器件用激光剥离方法(LLO)从衬底上剥离下来, 然后转移到金属 Cu 上, 由于 Cu 的热导率比较高(400W/(m·K)), 键合在金属 Cu 上的器件就可以得到很好的散热^[3,4]. 但是, 这样做会在工艺上遇到很多困难, 工艺要求高, 并且造成了成品率低. 所以, 直接在单晶金属衬底上进行氮化物的外延, 对于解决器件的散热问题是一个很好的选择. 已经有报道在金属 Cu, Ni, Ag 等衬底上成功地进行了 GaN 的外延^[5~7], 但是该方法的缺点是目前单晶金属衬底的价格还比较高.

另一方面, Si 衬底由于具有面积大, 晶体质量好和成本低廉等优点, 也是进行 GaN 外延的较好的衬底. 在 Si(001)上外延 GaN, 容易出现六方相与立方相 GaN 混相, 因此一般选择在 Si(111)上进行 GaN 外延^[8]. 但是由于 GaN 与 Si(111)衬底之间存在较大的晶格常数和热膨胀系数的差异, 因此外延得到的 GaN 中的线位错等缺陷的密度比较高, 影响了材料的性能; 在生长结束的冷却过程中, 会在 GaN 中出现较大的张应力, 从而导致 GaN 微裂纹的出现. 为了解决在 Si 上生长 GaN 时

出现的微裂纹, 并且提高 GaN 晶体的质量, 人们对 Si 基外延 GaN 进行了大量的研究, 尝试通过采用加入不同的缓冲层和中间层等方法来提高外延 GaN 的质量^[9~11].

由于目前金属单晶衬底成本还比较高, 因此, 作者在成本较低、表面质量和晶体质量较高的 Si(111)衬底上蒸发金属 Au, 并在此 Au 表面用 GSMBE 方法进行 GaN 的外延, 研究了不同结构的金属缓冲层对于在 Si(111)衬底上 MBE 外延 GaN 的影响. 首先用电子束蒸发方法在 Si(111)衬底上蒸发最上层为金属 Au 的多层金属, 然后尝试在该 Au 表面用 GSMBE 生长 GaN, 研究了在 Au/Cr/Si(111)和 Au/Ti/Al/Ti/Si(111)两种结构的金属缓冲层上生长 GaN 的情况. 实验结果用光学显微镜、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱分析(EDS)进行了研究.

2 实验

实验使用的是 50mm p 型 Si(111)衬底, 电阻率 8~12Ω·m. 衬底首先经过常规的化学清洗、去油、去金属离子, 然后在去离子水中反复漂洗干净、甩干. 衬底清洗后, 用电子束蒸发方法在 Si(111)表面蒸发金属. 制备了两个不同的金属缓冲层/Si(111)结构. 衬底 A 为 Au/Cr/Si(111), 金属层厚度约 160nm; 衬底 B 为 Au/Ti/Al/Ti/Si(111), 金属层厚度约 450nm.

GaN 的生长是在国产 IV 型 GSMBE 系统上进行的^[12]. 金属 Ga (6N5), Al (6N5)和高纯 NH₃ (6N5)分别用作 Ga 源、Al 源和 N 源. GaN 的生长温度为 710°C, 生长速率约为 500nm/h; AlN 的生长温度为 800°C, 生长速率约为 50nm/h.

[†] 通信作者. Email: lingq@semi.ac.cn

2008-04-22 收到

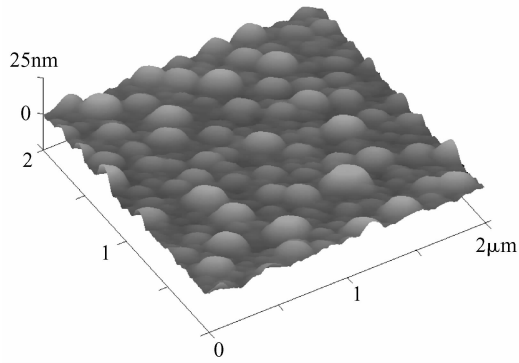


图 1 衬底 A (Au/Cr/Si(111)) 表面 AFM 2 μm ×2 μm 扫描照片
Fig.1 AFM 2 μm ×2 μm scan image of substrate A (Au/Cr/Si(111))

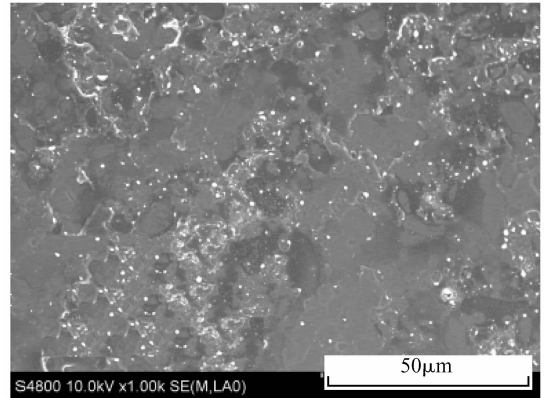


图 3 样品 A1 表面的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of surface of sample A1

3 结果与讨论

3.1 Au/Cr/Si(111) 上 GaN 的 MBE 生长

为了观察在 Si(111) 衬底上蒸发 Au/Cr 后的表面形貌,对衬底 A (Au/Cr/Si(111)) 进行了 AFM 2 μm ×2 μm 扫描,图 1 是其表面的 AFM 照片.可以看到,Au 的表面比较均匀,由一些小的岛组成,表面均方根粗糙度(RMS)为 2.88nm.对衬底 A 进行了 XRD θ -2 θ 扫描测试,图 2 是衬底 A 的 XRD 谱.从图 2 中可以看到,衬底 A 的 XRD 谱主要由 Si(111),Si(222),立方相 Au(111)3 个峰组成,除此之外,还有一些强度较弱的 Au 和 Cr 其他晶向的衍射峰.由此可知,通过电子束蒸发方法,在 Si(111) 衬底上蒸发的金属 Au/Cr 的表面,是具有沿 Au(111) 方向择优取向的立方相金属 Au,即 Au(111)//Si(111).

在衬底 A 上,首先在 800 $^{\circ}\text{C}$ 生长一层 AlN,生长速度约为 50nm/h,生长时间 40min;然后关闭 Al 源炉挡板,将衬底温度降至 710 $^{\circ}\text{C}$,打开 Ga 源炉挡板,进行 GaN 的生长,GaN 的生长速度约为 500nm/h,生长时间 100min.生长结束后的样品标记为样品 A1.

样品 A1 生长结束后降温至室温,从 MBE 系统中取出.通过肉眼观察可以看到,在衬底的表面,出现了大面积的剥离,对样品 A1 进行了扫描电子显微镜(SEM)

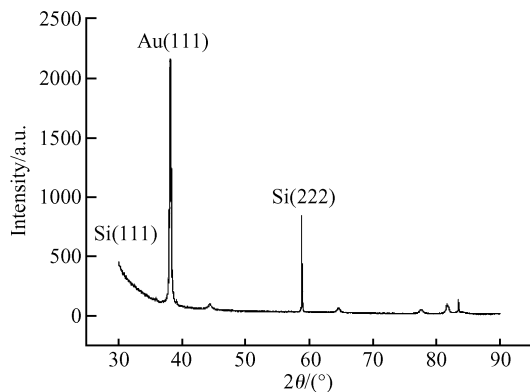


图 2 衬底 A (Au/Cr/Si(111)) 的 XRD θ -2 θ 扫描谱 $\lambda = 0.154056\text{nm}$
Fig.2 XRD θ -2 θ spectrum of substrate A (Au/Cr/Si(111)) $\lambda = 0.154056\text{nm}$

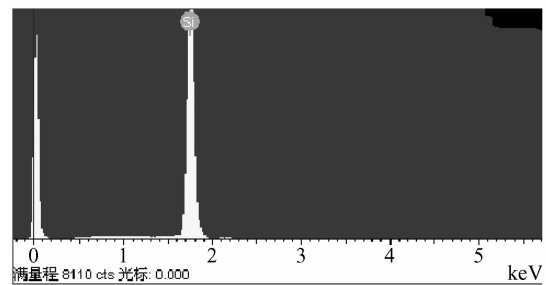


图 4 样品 A1 表面 EDS 能谱分析结果
Fig.4 Energy dispersive spectrometer analysis of surface of sample A1

的观察.图 3 是样品 A1 表面的 SEM 照片,从中可以看到样品表面由于生长后的剥离而变得不规则.在样品 A1 表面进行了 X 射线能谱分析,图 4 为 EDS 分析的结果.能谱分析的结果表明,在样品 A1 的表面仅有 Si 原子存在.以上的实验结果说明,在 Au/Cr/Si(111) 上通过 MBE 方法进行生长,Au/Cr 与 Si(111) 的结合并不牢固,在 MBE 生长 AlN 和 GaN 并冷却到室温以后,出现大面积的剥离,即在 Au/Cr/Si(111) 上,不适合通过 MBE 方法生长 GaN 材料.

3.2 Au/Ti/Al/Ti/Si(111) 上 GaN 的 MBE 生长

在 Si(111) 衬底上电子束蒸发 Au/Ti/Al/Ti 的样品标记为衬底 B,图 5 是衬底 B (Au/Ti/Al/Ti/Si(111))

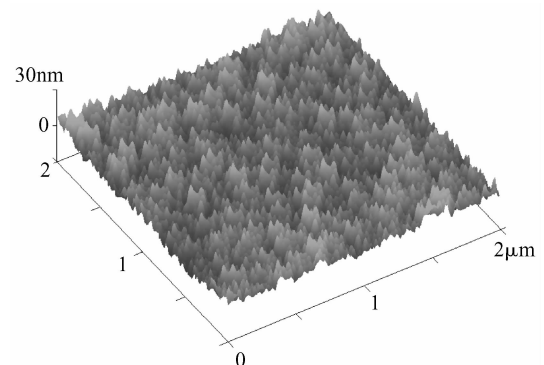


图 5 衬底 B (Au/Ti/Al/Ti/Si(111)) 表面 AFM 2 μm ×2 μm 扫描照片
Fig.5 AFM 2 μm ×2 μm scan image of substrate B (Au/Ti/Al/Ti/Si(111))

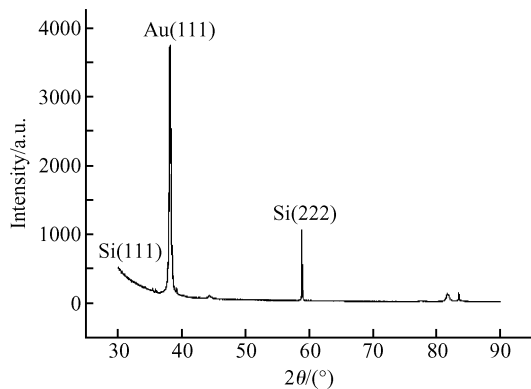


图 6 衬底 B (Au/Ti/Al/Ti/Si(111)) 的 XRD θ - 2θ 扫描谱 $\lambda = 0.154056\text{nm}$

Fig. 6 XRD θ - 2θ spectrum of substrate B (Au/Ti/Al/Ti/Si(111)) $\lambda = 0.154056\text{nm}$

表面的 AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 扫描的照片. 可以看到, 样品表面也较为均匀, 表面有一些针状的起伏, 表面粗糙度 (RMS) 为 4.13nm . 对衬底 B 进行了 XRD θ - 2θ 扫描, 图 6 是衬底 B 的 XRD 谱. 从图 6 中可以看到, 衬底 B 的 X 射线谱主要由 Si(111), Si(222), 立方相 Au(111) 3 个峰组成, 除此之外, 还有一些强度较弱的 Au 的其他晶向的衍射峰. 由此可知, 通过电子束蒸发方法, 在 Si(111) 衬底上蒸发金属 Au/Ti/Al/Ti 得到的衬底 B 的表面, 与衬底 A 类似, 也是具有沿 Au(111) 面择优取向的立方相金属 Au, 即 Au(111)//Si(111).

在衬底 B 上进行了 GaN 的 GSMBE 外延. 生长了两个不同结构的样品: 样品 B1 为直接在衬底 B 上 710°C 生长 GaN; 样品 B2 是首先在衬底 B 上于 800°C 生长一层 AlN 缓冲层, 然后在 710°C 生长 GaN. AlN 和 GaN 的生长速率分别为 50 和 500nm/h , 生长时间分别为 40 和 100min . 图 7 是样品 B1 与 B2 的表面 SEM 照片, EDS 能谱分析的结果显示, 在两个样品的表面都检测到了 GaN 的存在. 为了研究两个样品中 GaN 的晶体结构, 对样品 B1 和 B2 分别进行了 XRD θ - 2θ 扫描, 图 8 是两个样品的 XRD 谱. 从图 8 中可以看到, 在衬底 B 上无 AlN 缓冲层直接生长 GaN 的样品 B1, 其 XRD 谱中除了位于 28° 附近的 Si(111) 和 59° 附近的 Si(222) 这两个来自 Si 衬底的衍射峰外, 在 34.5° 附近有很微弱的 GaN(0002) 衍射峰, 在其他位置还有一些其它晶向的衍射峰, 说明得到的 GaN 为多晶, 并且没有特定的择优取向. 从样品 B2 的 XRD 谱中可以看到, 在 34.5° 和 73.0° 附近的 GaN(0002) 和 GaN(0004) 衍射峰的强度比较大, 其 GaN(0002) 峰的半高宽 (FWHM) 为 0.18° . 说明在 Au/Ti/Al/Ti/Si(111) 的表面, 通过先生长一层 AlN 缓冲层, 然后在 AlN 缓冲层上生长 GaN, 可以得到具有 GaN(0001) 方向择优取向的 GaN 外延层.

从样品 B1 与 B2 的 XRD 谱中, 我们观察到一个现象, 即进行 MBE 生长前, 衬底 B 表面的金属是具有 Au(111) 取向的立方相 Au 层, 而在样品 B1 与 B2 的 XRD 谱中, Au(111) 的衍射峰消失了. 为此, 我们对衬底 B 进行了退火实验: 将衬底 B 在 MBE 的生长室中进行原位

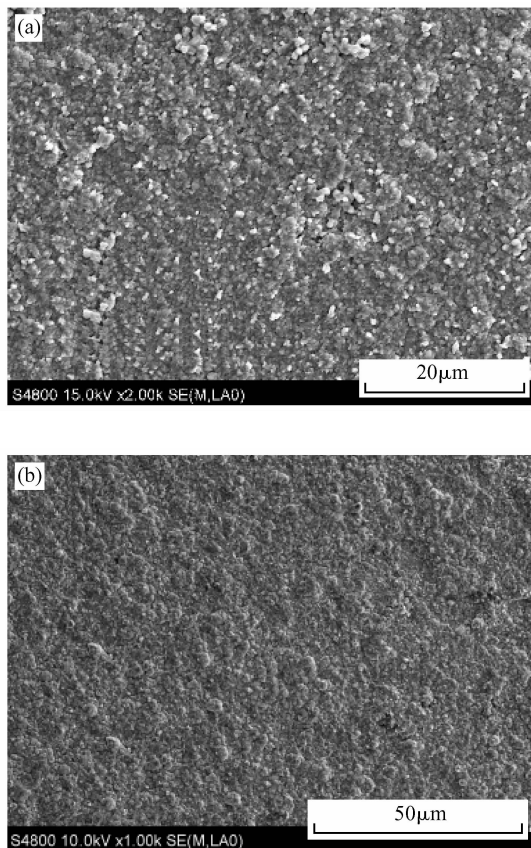


图 7 样品 B1 (a) 和 B2 (b) 的表面 SEM 照片

Fig. 7 Surface SEM images of sample B1 (a) and sample B2 (b)

退火, 退火温度为 800°C , 退火时间 20min , 退火的样品标记为 B3. 图 9 是衬底 B 和样品 B3 的 XRD θ - 2θ 扫描谱的对照. 从退火前和退火后的谱线对比, 可以看到退火后 Au(111) 的谱线消失, 样品 B3 的金属层是由多晶组成. 这说明, 在 800°C 退火以后, 衬底 B 上所蒸发的金属层, 发生了改变. 我们用光学显微镜和 SEM 对退火后的样品 B3 表面进行了观察, 图 10 是样品 B3 的光学显微镜和 SEM 照片. 从图 10 中可以观察到, 样品 B3 上的金属层, 经过 800°C 退火 20min 以后, 收缩形成了网状的结构. 在图 10 (b) 的区域 A 和 B 分别进行了 EDS 能

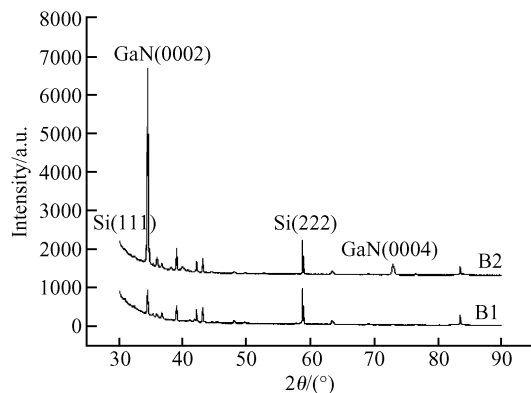


图 8 样品 B1 与 B2 的 XRD θ - 2θ 扫描谱 $\lambda = 0.154056\text{nm}$

Fig. 8 XRD θ - 2θ spectra of samples B1 and B2 $\lambda = 0.154056\text{nm}$

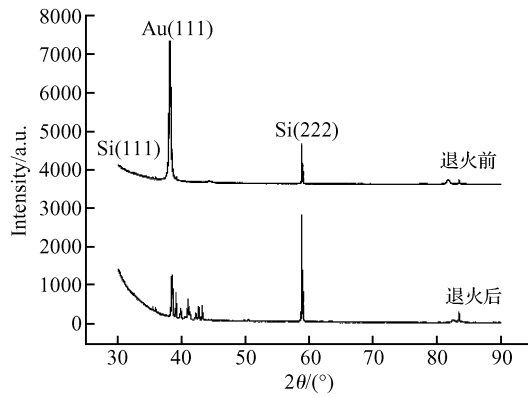


图 9 衬底 B 与样品 B3 的 XRD θ - 2θ 扫描谱 $\lambda = 0.154056\text{nm}$
Fig.9 XRD θ - 2θ spectra of substrate B and sample B3 $\lambda = 0.154056\text{nm}$

谱分析,结果表明,区域 A 只有 Si,区域 B 的成分为 Si, Ti, Al 和 Au. 这个结果表明,退火后形成的网状结构,是金属层收缩并露出 Si(111)衬底所形成的.

从衬底 B 退火得到的实验结果中,可以对在其上 MBE 外延 GaN 的结果进行解释. 在 MBE 高温生长 AlN 和 GaN 的过程中,金属缓冲层发生了改变,表面收缩,形成一定的网状结构,在金属的间隙处露出了 Si(111)衬底. 如果不生长 AlN 缓冲层,直接生长 GaN,那么,由于 N 会与 Si 发生反应,形成多晶的 Si_xN_y ^[13,14]; 并且, Ga 会与 Si 反应,形成对 Si 衬底的回溶^[15]. 由于

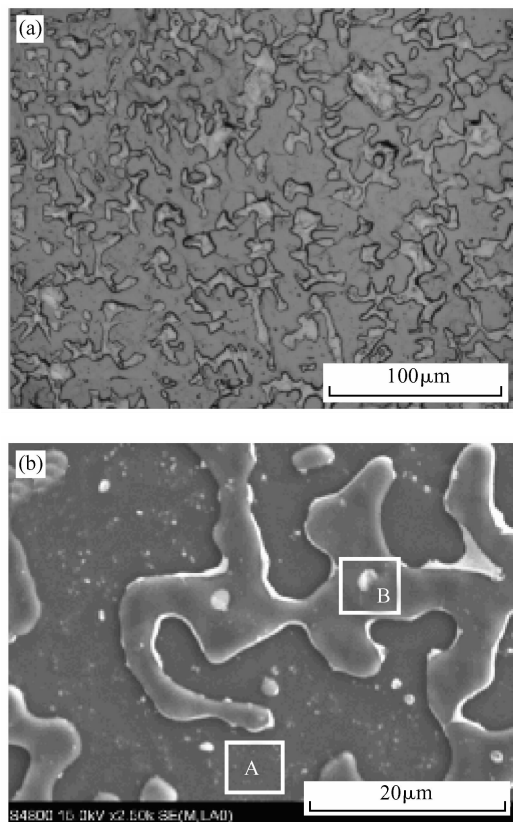


图 10 样品 B3 的光学显微镜照片(a)和 SEM 照片(b)
Fig.10 Optical microscope image (a) and SEM image (b) of sample B3

以上两个原因,造成了样品 B1 的 GaN 为质量较差的多晶. 而对样品 B2 来说,由于生长了一层 AlN 缓冲层,阻止了多晶 Si_xN_y 的形成和 Ga 对 Si 的回溶,因此,样品 B2 的 GaN 层为具有 GaN(0001)方向择优取向的,相对于样品 B1 的 GaN 层来说质量较好的 GaN 外延层. 另外,横向外延(ELO)或选区外延(SAG)在 GaN 的外延中,对于降低位错密度,提高晶体的质量有很大的作用^[16~19]. ELO 和 SAG 通常用 SiO_2 或 SiN 作为掩膜材料,也有报道将在衬底上蒸发的 Ti 进行退火后形成的 TiN 网状结构作为掩膜进行 GaN 的外延^[20,21]. 对于 Au/Ti/Al/Ti/Si(111)退火后所形成的这样的网状结构,可以作为模板,使用金属有机物气相沉积(MOCVD)或氢化物气相外延(HVPE)方法,进行横向外延或选区外延.

4 结论

在 Si(111)衬底上用电子束蒸发方法蒸发的 Au/Cr/Si(111)和 Au/Ti/Al/Ti/Si(111)的表面的 Au 层,都具有比较均匀和平整的表面,而且都是具有 Au(111)面择优取向的立方相 Au 层. 在 Au/Cr/Si(111)上 MBE 生长的 GaN,生长结束后表面出现剥离,说明在 Au/Cr/Si(111)上,不适合通过 MBE 方法生长 GaN 材料. 在 Au/Ti/Al/Ti/Si(111)上先高温生长一层 AlN 缓冲层,然后低温生长 GaN,可以得到具有(0001)面择优取向的 GaN 外延层;在该金属表面上无 AlN 缓冲层直接生长 GaN,得到的是多晶的 GaN 薄膜. 对 Au/Ti/Al/Ti/Si(111)的退火实验表明,在 800°C 下退火 20min,金属缓冲层收缩成为网状结构,金属间隙间露出了 Si 衬底,这样的网状结构可作为掩膜,用于在 Si(111)上用 MOCVD 或 HVPE 方法进行 GaN 的横向外延或是选区外延.

参考文献

- [1] Porowski S, Grzegory I. Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high N_2 pressure. *J Cryst Growth*, 1997, 178: 174
- [2] Inoue T, Seki Y, Oda O, et al. Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method. *J Cryst Growth*, 2001, 229: 35
- [3] Wong W S, Kneissl M, Mei P, et al. Continuous-wave InGaN multiple-quantum-well laser diodes on copper substrates. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1198
- [4] Chu C F, Lai F I, Chu J T, et al. Study of GaN light-emitting diodes fabricated by laser lift-off technique. *J Appl Phys*, 2004, 95: 3916
- [5] Inoue S, Okamoto K. Epitaxial growth of GaN on copper substrates. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 261910
- [6] Kim T W, Matsuki N, Ohta J, et al. Epitaxial growth of AlN on single-crystal Ni(111) substrates. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 121916
- [7] Mikulics M, Kocan M, Rizzi A, et al. Growth and properties of GaN and AlN layers on silver substrates. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 212109
- [8] Yang B, Trampert A, Brandt O, et al. Structural properties of GaN layers on Si(001) grown by plasma-assisted molecular beam

- epitaxy. *J Appl Phys*, 1998, 83:3800
- [9] Nikishin S A, Faleev N N, Antipov V G, et al. High quality GaN grown on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia. *Appl Phys Lett*, 1999, 75:2073
- [10] Dadgar A, Poschenrieder M, Blasing J, et al. Thick, crack-free blue light-emitting diodes on Si(111) using low-temperature AlN interlayers and in situ Si_xN_y masking. *Appl Phys Lett*, 2002, 80:3670
- [11] Wang L S, Zang K Y, Tripathy S, et al. Effects of periodic delta-doping on the properties of GaN:Si films grown on Si(111) substrates. *Appl Phys Lett*, 2004, 85:5881
- [12] Wang Xiaoliang, Sun Dianzhao, Kong Meiyang, et al. High quality GaN grown by GSMBE. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(12):935 (in Chinese) [王晓亮, 孙殿照, 孔梅影, 等. 高质量 GaN 材料的光束生长. *半导体学报*, 1997, 18(12):935]
- [13] Ohtani A, Stevens K S, Beresford R. Microstructure and photoluminescence of GaN grown on Si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1994, 65:61
- [14] Stevens K S, Ohtani A, Kinniburgh M, et al. Microstructure of AlN on Si(111) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1994, 65:321
- [15] Dadgar A, Strittmatter A, Blasing J, et al. Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on silicon. *Phys Status Solidi C*, 2003, 0, 6:1583
- [16] Zheleva T S, Nam O H, Bremser M D, et al. Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures. *Appl Phys Lett*, 1997, 71:2472
- [17] Nam O H, Bremser M D, Zheleva T S, et al. Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1997, 71:2638
- [18] Honda Y, Kuroiwa Y, Yamaguchi M, et al. Growth of a GaN crystal free from cracks on a (111)Si substrate by selective MOVPE. *J Cryst Growth*, 2002, 242:77
- [19] Coltrin M E, Mitchell C C. Mass transport and kinetic limitations in MOCVD selective-area growth. *J Cryst Growth*, 2003, 254:35
- [20] Usui A, Ichihashi T, Kobayashi K, et al. Role of TiN film in the fabrication of freestanding GaN wafers using hydride vapor phase epitaxy with void-assisted separation. *Phys Status Solidi A*, 2002, 194:572
- [21] Fu Y, Yun F, Moon Y T, et al. Dislocation reduction in GaN grown on porous TiN networks by metal-organic vapor-phase epitaxy. *J Appl Phys*, 2006, 99:033518

Effect of a Metal Buffer Layer on GaN Grown on Si(111) by Gas Source Molecular Beam Epitaxy with Ammonia

Lin Guoqiang[†], Zeng Yiping, Wang Xiaoliang, and Liu Hongxin

(Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Materials Science Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Au/Cr and Au/Ti/Al/Ti metal buffer layers were respectively deposited on Si(111) substrate by electron beam evaporation, and GaN was grown on these metal films by gas source molecular beam epitaxy (GSMBE). The as-deposited metal films have a flat and featureless surface and show diffraction peaks of (111)-oriented cubic Au. The GaN grown on Au/Cr/Si(111) breaks off when cooled to room temperature. GaN grown on Au/Ti/Al/Ti/Si(111) without an AlN buffer layer was amorphous. By adding an AlN buffer, GaN grown on AlN/Au/Ti/Al/Ti/Si(111) shows diffraction peaks of (0001)-oriented hexagonal GaN. After annealing at 800°C for 20min, the metal films of Au/Ti/Al/Ti/Si(111) became amorphous and convert to a porous metal network.

Key words: GaN; MBE; Si(111); buffer layer; metal

PACC: 8115

Article ID: 0253-4177(2008)10-1998-05

[†] Corresponding author. Email: lingq@semi.ac.cn

Received 22 April 2008