

# 氮气流量对玻璃衬底上低温沉积 GaN 薄膜 结晶性的影响\*

王文彦 秦福文<sup>†</sup> 吴爱民 宋世巍 刘瑞贤 姜 辛 徐 茵 顾 彪

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** 采用电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积(ECR-PEMOCVD)技术,在康宁 7101 型普通玻璃衬底上沉积了高度 c 轴择优取向的多晶 GaN 薄膜.利用反射高能电子衍射(RHEED),X 射线衍射(XRD)对样品进行检测,研究了在低温(430℃)沉积中氮气流量对 GaN 薄膜结晶性的影响.并且利用原子力显微镜(AFM)和室温光致发光(PL)谱研究了薄膜的表面形貌和发光特性,发现薄膜表面形貌较为平整,其发光峰由较强的紫外近带边发光峰和极其微弱的绿光发光峰组成.

**关键词:** ECR-PEMOCVD; GaN; 低温沉积; 玻璃衬底

**PACC:** 6855; 7280E; 7855E

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)12-2376-05

## 1 引言

宽禁带半导体材料Ⅲ族氮化物以其优良的特性日益受到人们重视.由于其带隙从 0.7eV(InN)变化到 6.28eV(AlN),因此可制成高效蓝、绿光发光二极管(LED)和激光二极管(LD)等光电子器件<sup>[1~3]</sup>.同时,氮化物半导体材料具有电子漂移饱和和速度高、热导率高以及化学和热稳定性好等特点,因此在高温、高频及大功率电子器件中也有着重要应用价值<sup>[3,4]</sup>.此外,在外延生长中,Ⅲ族氮化物还常常作为缓冲层来减小衬底与外延层之间的晶格失配<sup>[5]</sup>.其中,GaN 是目前半导体领域的研究热点之一,以 GaN 材料为基础的 LED 的全彩化以及白光 LED 产品的开发成为目前全球半导体研发的前沿和热点;此外 GaN 基材料的高亮度功率型半导体照明是化合物半导体乃至整个光电子和半导体产业界的研发热点.它们在光显示、光存储、光照明以及光探测等领域发展前景极其广阔.而研发的重点之一是寻找合适的生长方法和廉价的衬底,大幅度降低其成本<sup>[6,7]</sup>.

GaN 基光电子器件制备是在沉积出高质量的 GaN 薄膜的基础上实现的.目前制备 GaN 薄膜的方法有氢化物气相外延(HVPE)<sup>[8]</sup>、分子束外延(MBE)<sup>[9~11]</sup>、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[12,13]</sup>以及一些它们的等离子体增强沉积<sup>[1,2]</sup>等.而多数研究者致力于在蓝宝石、硅等昂贵的衬底上沉积 GaN 单晶薄膜,为了降低工业生产成本,不少研究者发现在廉价的石英衬底上也能沉积出高质量的多晶 GaN 薄膜<sup>[14~20]</sup>,然而却很少研究在更廉价的玻璃衬底上沉积 GaN 薄膜.2007 年,澳大利亚 BluGlass 公司在直径 150mm 玻璃衬底上沉积的

GaN 发出蓝光,这说明可以在大尺寸玻璃片上沉积高质量 LED 材料,从而使得 LED 成本显著下降.衬底尺寸上的最新进展为 LED 市场提供了获得额外成本效益的可能性.与目前业内标准的 50mm 蓝宝石或碳化硅衬底相比,150mm 玻璃片的面积是前者的 9 倍.此外,BluGlass 公司还计划向 200mm 甚至更大尺寸的玻璃片转移.因此,要实现大面积且低成本的 LED 光电子器件的商业化,普通玻璃衬底是其首选材料之一,但由于普通玻璃的软化点低(<600℃),必须采用低温沉积方法,本工作正是基于此目的,进行低温沉积 GaN 薄膜的初步研究.

本文采用电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积(ECR-PEMOCVD)技术,在康宁 7101 型普通玻璃衬底上低温沉积 GaN 薄膜,并通过反射高能电子衍射(RHEED)、X 射线衍射(XRD)谱、原子力显微镜(AFM)和室温光致发光(PL)谱,研究了氮气流量对薄膜结晶特性的影响.

## 2 实验

实验是在自行研制并配有 RHEED 原位监测装置的 ECR-PEMOCVD 设备上进行的<sup>[1]</sup>.采用三甲基镓(TMGa)为镓源、氢气作为载气、高纯氮气(纯度为 5N)为氮源,以康宁 7101 型普通玻璃为衬底,进行 GaN 薄膜的低温沉积.实验过程中,TMGa 的鼓泡器放置在冷阱中,使其温度维持在 -12.6℃,其流量通过质量流量计来控制.由于 TMGa 的裂解温度较低,所以不像氮气和氢气那样直接参与放电室中的气体放电,而是在放电室的下游用送气环把其输送到衬底表面<sup>[2]</sup>.

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60476008)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: qfw@dlut.edu.cn

2008-06-25 收到,2008-08-11 定稿

实验前,为了去除衬底表面粘附的油污等杂质,要对衬底进行常规的化学清洗.首先用浸有无水乙醇的棉球对玻璃衬底进行多次擦洗,然后在丙酮中超声清洗 10min,接着在无水乙醇中超声清洗 10min,再用去离子水冲洗干净.最后用高纯氮气吹干,放在充满高纯氮气的手套箱中备用.

实验过程分为衬底的氢气等离子体清洗和 GaN 薄膜的低温沉积两步进行:(1)首先对经过化学清洗的玻璃衬底进行原位氢气等离子体清洗,以获得更加洁净的沉积表面.实验中,该清洗条件是固定的,其中清洗温度为  $430^{\circ}\text{C}$ ,氢气流量为 60sccm,放电微波功率为 650W,清洗时间为 10min;(2)在低温沉积 GaN 时,衬底温度控制在  $430^{\circ}\text{C}$ ,TMGa 流量为 0.4sccm,氮气流量在 40~100sccm 间变化,放电微波功率为 650W,沉积时间为 200min.

在本实验过程中,对氢等离子体清洗的衬底表面及 GaN 的生长表面进行了 RHEED 原位监测.由于实验过程中反应室内气压高于  $10^{-3}\text{Pa}$ ,RHEED 仪无法工作.每次测量前首先关闭各气路,几秒钟内真空度达到  $1\times 10^{-3}\text{Pa}$  开始测量,得到 RHEED 图象后,再打开相应气路及微波,产生等离子体,继续薄膜沉积实验.

### 3 结果与讨论

图 1 是维持沉积温度为  $430^{\circ}\text{C}$ ,TMGa 的流量为 0.4sccm 不变,不同氮气流量下沉积 GaN 薄膜的 RHEED 图像.从图中可以看出,氮气流量对薄膜结晶性的影响较大.氮气流量在 60~80sccm 范围内,RHEED 图像成清晰断开的环状,表明薄膜的择优取向较好,要优于文献[9~11]的结果.氮气流量太低或者太高,RHEED 图像会变得模糊且成连续的环状,表明薄膜的择优取向变差,即氮气流量过低或者过高都不利于提高薄膜的结晶性.

图 2 是随着氮气流量的改变,GaN 薄膜的 XRD 图谱.其中  $2\theta = 34.56^{\circ}$  左右的衍射峰为 GaN 的(0002)峰.氮气流量为 40sccm 时,薄膜中伴随(0002)衍射峰还出现了  $2\theta = 63.44^{\circ}$  的(10 $\bar{1}$ 3)衍射峰,表明薄膜中出现杂相.当氮气流量在 60~100sccm 范围内时,GaN 薄膜的 XRD 图谱均为单一的(0002)衍射峰,表明该条件下制备的是结晶性较好的六方相 GaN 薄膜,薄膜表现出垂直于衬底表面的  $c$  轴择优取向生长特性,当氮气流量由 60sccm 增大到 80sccm,XRD 衍射峰强度有所增大;然而,当氮气流量进一步增大到 100sccm 时,(0002)衍射峰强度反而降低了.此外,薄膜的 XRD(0002)衍射峰的半峰宽随氮气流量的增加呈现先减小后增大的规律(如图 3 所示),在氮气流量为 60~80sccm 范围内,半峰宽最小,为  $0.27^{\circ}$ ,优于文献[21]的结果.上述 XRD 分析结果表明,氮气流量过低或过高都不利于提高薄膜的结晶性,这与前面的 RHEED 分析结果是一致的.其可能的原因是:在一定的微波功率下,氮气流量过低时,反应室的气压小,活性氮粒子(如氮原子、氮离子等)能量高,

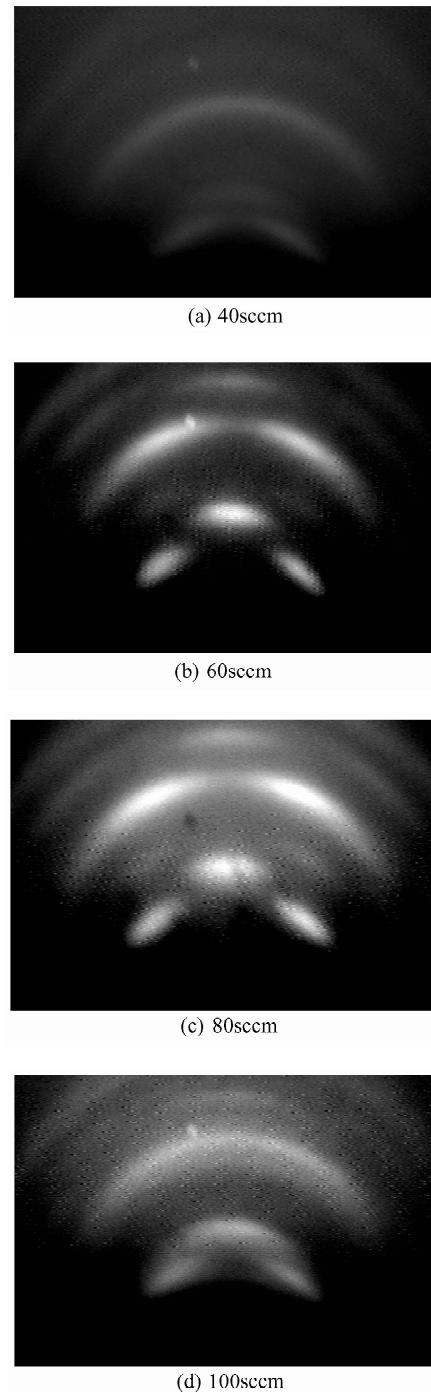


图 1 不同氮气流量下 GaN 薄膜的 RHEED 图像

Fig.1 RHEED images of GaN films at various  $\text{N}_2$  flow rates

各反应粒子的迁移能力强,但是该条件下的活性氮粒子密度偏低,反应不完全,表现为金属镓的富集,富镓会产生镓滴,导致 GaN 的晶体取向变差(如氮气流量为 40sccm 的情况);氮气流量过大时,反应室的气压也大,此时等离子体中的活性氮粒子密度大,衬底表面的活性氮粒子过多,表现为富氮状态,会降低表面镓原子的迁移能力<sup>[14]</sup>,同时,该条件下的活性氮粒子的能量也变低,也使得各反应粒子的表面迁移能力降低,影响薄膜表面的结晶性能(如氮气流量为 100sccm 的情况).从上述实验结果可以看出,氮气流量在 60~80sccm 范围内

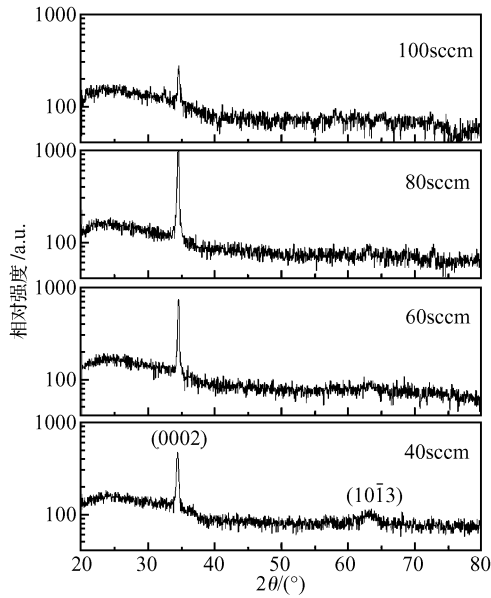


图 2 不同氮气流量的 GaN 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD spectra of GaN films at various N<sub>2</sub> flow rates

时,沉积得到 GaN 薄膜结晶性较好.根据 Scherrer<sup>[15]</sup>公式估算薄膜的晶粒大小为.

$$L = 0.91\lambda / D\cos\theta$$

式中  $L$  为平均晶粒尺寸; $\lambda$  为 CuK $\alpha$  射线的波长( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ ); $D$  为 (0002) 衍射峰半峰宽的大小; $\theta$  为 Bragg 衍射角.同时通过应力公式<sup>[22]</sup>分析了薄膜所受应力随氮气流量的变化规律.

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c - c_0}{c_0}$$

$$= -898 \frac{c - c_0}{c_0} (\text{GPa})$$

式中  $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}$  为 GaN 晶体的弹性常数,其中,  $c_{11} = 390 \text{ GPa}, c_{33} = 398 \text{ GPa}, c_{12} = 145 \text{ GPa}, c_{13} = 106 \text{ GPa}$ ;  $c$  和  $c_0$  分别是 GaN 薄膜和完整晶体  $c$  轴的点阵常数.表 1 给出了不同氮气流量下 GaN 薄膜的(0002)衍射峰峰位、半峰宽、衍射强度、晶粒尺寸、 $c$ 轴晶格常

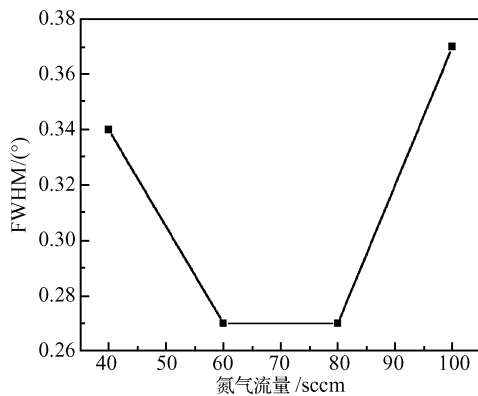


图 3 (0002)衍射峰的半峰宽随氮气流量变化的关系

Fig.3 Relation between the FWHM of the (0002) diffraction peak and N<sub>2</sub> flow rates

表 1 不同氮气流量下 GaN 薄膜的 XRD 分析结果

Table 1 XRD analyses of GaN films at various N<sub>2</sub> flow rates

氮气流量 /sccm	2θ /(^)	半峰宽 /(^)	强度 /a. u.	晶粒尺寸 /nm	晶格常数 $c$ /nm	应力 /GPa
40	34.47	0.34	234	25	0.5199	-2.42
60	34.61	0.27	416	31	0.5178	1.21
80	34.56	0.27	682	31	0.5186	-0.17
100	34.64	0.37	102	23	0.5182	0.52

数以及薄膜应力.从表中可以看出,随着氮气流量的增加,薄膜晶粒尺寸依次为 25,31,31 和 23nm,呈现先增大后减小的趋势;薄膜应力呈现先减小后增大的趋势,氮气流量为 80sccm,薄膜的应力最小,为 0.17GPa.此时,GaN 薄膜  $c$  轴方向的晶格常数  $c = 0.5186\text{nm}$ ,已非常接近于六方 GaN 单晶的  $c$  轴晶格常数( $c_0 = 0.5185 \text{nm}$ ),表明在该条件下薄膜的应力得到了很好地释放,导致薄膜的结晶性很好.综合上述分析结果,氮气流量为 80sccm 时,薄膜的结晶质量最好.

图 4 为沉积温度为 430℃,氮气流量为 80sccm, TMGa 流量为 0.4sccm 时样品的 AFM 图像.从图中可以看出,薄膜表面均匀地分布着一层尺寸较小的表面岛,薄膜的均匀性和致密度很好,表面起伏较为平缓,整体上表面很平滑.测量结果给出,该样品的表面均方根粗糙度为 8.6nm,表面岛的平均尺寸为 57nm.

为了表征所沉积 GaN 薄膜的发光特性,我们用功率为 30mW,波长为 325nm 的 He-Cd 激光器作激发源,对沉积温度为 430℃,氮气流量为 80sccm, TMGa 流量为 0.4sccm 的样品进行了室温 PL 谱测量.图 5 是所测得的室温 PL 谱,谱图中出现的两个峰分别位于 388 和 520nm 处.在 388nm (3.2eV) 处的峰对应 GaN 的近带边发射,强度较强,但半峰宽较大.这个近带边峰可能与施主-受主对激发的跃迁有关<sup>[23,24]</sup>;在 520nm (2.38eV) 处的峰是绿光发射峰,一般与深能级杂质或缺陷有关,人们普遍认为与氮空位缺陷有关,即可能由于氮空位在禁带中产生了深能级.

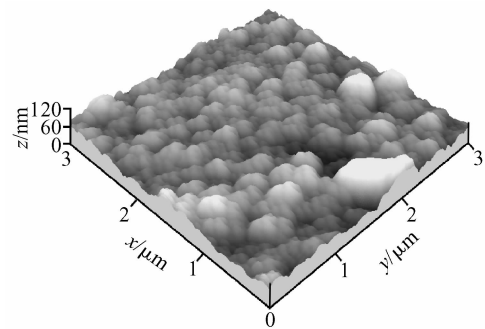


图 4 沉积温度为 430℃,氮气流量为 80sccm, TMGa 流量为 0.4sccm, GaN 薄膜表面形貌的 AFM 图像(3μm×3μm)

Fig.4 AFM photo of the GaN film at deposition temperature of 430℃, N<sub>2</sub> flow rate of 80sccm, TMGa flow rate of 0.4sccm (3μm×3μm)

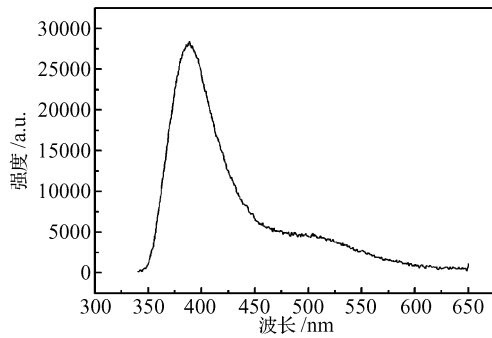


图 5 沉积温度为 430℃, 氮气流量为 80sccm, TMGa 流量为 0.4sccm, GaN 薄膜的室温 PL 谱

Fig. 5 Room temperature PL spectrum of the GaN film at deposition temperature of 430℃, N<sub>2</sub> flow rate of 80sccm, TM-Ga flow rate of 0.4sccm

## 4 结论

在普通 7101 型玻璃衬底上, 以 TMGa 和高纯氮气分别作为镓源和氮源, 成功地在低温下 (430℃) 沉积出高度 *c* 轴择优取向和发光特性较好的 GaN 薄膜。

(1) 沉积得到的 GaN 薄膜 RHEED 图像为清晰断开的环状, 表明所沉积的 GaN 为择优取向的多晶薄膜;

(2) XRD 结果表明, 不同氮气流量下均可沉积出高度 *c* 轴择优取向的 GaN 薄膜, 而且随着氮气流量的增加, (0002) 衍射峰的强度先增强后减弱, 半峰宽先减小后增大, 氮气流量在 60~80sccm 范围内时, 半峰宽最小, 为 0.27°, 晶粒尺寸最大, 为 31nm, 氮气流量为 80sccm 时, 薄膜应力最小, 为 0.17GPa;

(3) AFM 测量表明 GaN 薄膜的表面粗糙度较低, 薄膜的均匀性和致密度很好;

(4) 室温 PL 谱测量表明, 沉积得到的 GaN 薄膜具有较强的紫外近带边发射和极其微弱的绿光发射。

## 参考文献

[1] Xu Yin, Gu Biao, Qin Fuwen. Electron cyclotron resonance plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition system with monitoring in situ for epitaxial growth of group-III nitrides. *J Vac Sci Technol A*, 2004, 22(2): 302

[2] Qin Fuwen, Gu Biao, Xu Yin, et al. Study on low-temperature growth of AlN single crystal film by ECR-PEMOCVD. *Acta Phys Sin*, 2003, 52(5): 1240 (in Chinese) [秦福文, 顾彪, 徐茵, 等. 氮化铝单晶薄膜的 ECR-PEMOCVD 低温生长研究. *物理学报*, 2003, 52(5): 1240]

[3] Strite S, Morkoç H. GaN, AlN and InN: A review. *J Vac Sci Technol B*, 1992, 10(4): 1237

[4] Kim H, Tilak V, Green B M. Reliability evaluation of high power AlGaIn/GaN HEMTs on SiC substrate. *Phys Stat Sol*, 2001, 188(1): 203

[5] Lei Yong, Fan Guanghan, Li Shutu, et al. The study of buffers used in the growth of GaN on Si substrate by MOCVD. *Optoelectronic Technology & Information*, 2005, 18(5): 20 (in Chinese) [雷勇, 范

广涵, 李述体, 等. 缓冲层用于改善硅基 GaN 外延薄膜质量. *光电子技术与信息*, 2005, 18(5): 20]

[6] Ma Honglei, Yang Yingge, Liu Xiaomei, et al. Research progress in GaN thin films. *Journal of Functional Materials*, 2004, 35(5): 537 (in Chinese) [马洪磊, 杨莺歌, 刘晓梅, 等. GaN 薄膜的研究进展. *功能材料*, 2004, 35(5): 537]

[7] Zhang Wei, Liu Caichi, Hao Qiuyan. The development of the study on selectively growth of GaN. *Semiconductor Technology*, 2007, 32(2): 93 (in Chinese) [张帷, 刘彩池, 郝秋艳. 选择性生长技术制备 GaN 薄膜的研究进展. *半导体技术*, 2007, 32(2): 93]

[8] Kim D H, Farva U, Jung W S, et al. GaN epitaxial layers grown by the solution-cast seed layer HVPE technique: Effect of reactor heating method on structural and optical quality. *Materials Letters*, 2008, 62(12/13): 1859

[9] Iwata K, Asahi H, Asami K, et al. Promising characteristics of GaN layers grown on amorphous silica substrates by gas-source MBE. *J Cryst Growth*, 1998, 189/190: 218

[10] Iwata K, Asahi H, Asami K, et al. Strong photoluminescence emission from GaN grown on amorphous silica substrates by gas source MBE. *J Cryst Growth*, 1998, 188: 98

[11] Asahi H, Iwata K, Tampo H, et al. Very strong photoluminescence emission from GaN grown on amorphous silica substrate by gas source MBE. *J Cryst Growth*, 1999, 201/202: 371

[12] Shibata T, Asai K, Nakamura Y, et al. Substrate for epitaxy of III-V compounds and a method for producing the same. *J Cryst Growth*, 2001, 229: 45

[13] Tanaka Y, Hasebe Y, Inushima T, et al. Comparison of AlN thin films grown on sapphire and cubic-SiC. *J Cryst Growth*, 2000, 209: 410

[14] Tampo H, Asahi H, Imanishi Y, et al. Growth of high-quality polycrystalline GaN on glass substrate by gas source molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2001, 227/228: 442

[15] Park S E, Kim D J, Woo S G, et al. Growth parameters for polycrystalline GaN on silica substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2002, 242: 383

[16] Park S E, Lim S M, Byungung O. Characterization of polycrystalline GaN grown on silica glass substrates. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 349

[17] Wang H X, Wang T, Lachab M, et al. Growth of a GaN layer on a glass substrate by metal organic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 1999, 206: 241

[18] Park S E, Han W S, Lee H G, et al. Effect of native defects on electrical and optical properties of undoped polycrystalline GaN. *J Cryst Growth*, 2003, 253: 107

[19] Sinha G, Adhikary K, Chaudhuri S. Synthesis and optical characterization of *c*-axis oriented GaN thin films on amorphous quartz glass via sol-gel process. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 5257

[20] Hiroki M, Asahi H, Tampo H, et al. Improved properties of polycrystalline GaN grown on silica glass substrate. *J Cryst Growth*, 2000, 209: 387

[21] Sato Y, Kurosaki A, Sato S. Low-temperature growth of GaN and In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films on glass substrates. *J Cryst Growth*, 1998, 189/190: 42

[22] Wang Y G, Lau S P, Lee H W, et al. Comprehensive study of ZnO films prepared by filtered cathodic vacuum arc at room temperature. *J Appl Phys*, 2003, 94(3): 1597

[23] Ji H, Kuball M, Burke R A, et al. Vibrational and optical properties of GaN nanowires synthesized by Ni-assisted catalytic growth. *Nanotechnology*, 2007, 18(44): 445704

[24] Korotkov R Y, Reshchikov M A, Wessels B W. Acceptors in undoped GaN studied by transient photoluminescence. *Physical B*, 2003, 325: 1

## Influences of N<sub>2</sub> Flow Rate on the Crystalline Characteristics of GaN Films Deposited on Glass Substrate at Low Temperature\*

Wang Wenyan, Qin Fuwen<sup>†</sup>, Wu Aimin, Song Shiwei, Liu Ruixian, Jiang Xin, Xu Yin, and Gu Biao

(State Key Laboratory of Materials by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** High *c*-axis oriented GaN films have been deposited on corning 7101 glass substrate by electron cyclotron resonance plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition (ECR-PEMOCVD) at low temperature. Influences of N<sub>2</sub> flow rate on the crystalline characteristics of the GaN films were investigated by reflection high energy electron diffraction (RHEED) in situ and X-ray diffraction (XRD). And the surface morphology and the optical properties of the GaN film were studied using atomic force microscope (AFM) and room temperature photoluminescence (PL) spectra. The results show that the surface morphology of the GaN film is smooth and its optical peaks are composed of a stronger ultraviolet near band emission and a rather weak green emission.

**Key words:** ECR-PEMOCVD; GaN; low-temperature deposition; glass substrates

**PACC:** 6855; 7280E; 7855E

**Article ID:** 0253-4177(2008)12-2376-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.60476008)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: qfw@dlut.edu.cn

Received 25 June 2008, revised manuscript received 11 August 2008