

直流放电辅助脉冲激光沉积 Si 基 GaN 薄膜的结构特征

童杏林 郑启光 胡 兵 秦应雄 席再军 于本海

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 采用直流放电辅助脉冲激光沉积技术, 在 Si(111) 衬底上生长了 GaN 薄膜. XRD、AFM、PL 和 Hall 测量的结果表明在 2~ 20Pa 沉积气压范围内, 提高沉积气压有利提高 GaN 薄膜的结晶质量; 在 150~ 220mJ/Pluse 入射激光脉冲强度范围内, 随着入射激光脉冲强度的提高, GaN 薄膜表面结构得到改善. 研究发现, 在 700℃ 衬底温度、20Pa 的沉积气压和 220mJ/Pluse 的入射激光脉冲强度的优化工艺条件下, 所沉积生长的 GaN 薄膜具有良好的结构质量和光电性能.

关键词: 脉冲激光沉积; 直流放电; GaN 薄膜; AlN 缓冲层

PACC: 6855; 7280; 7865

中图分类号: TN304.2'3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)02-0165-05

1 引言

GaN 是一种直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.4eV. GaN 具有化学稳定性好、热导系数大、电子漂移饱和速度高及介电常数小等性能特点, 非常适于制造抗辐射、高温、高频、大功率和高密度集成的电子器件. 制备 GaN 薄膜一般使用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)和氢化物气相外延(HVPE)^[1~5]. 人们已开始研究用脉冲激光沉积(PLD)制膜方法生长 GaN 薄膜^[6], 与前面几种工艺相比较, 脉冲激光沉积方法还只是一种较新的制膜技术. 由于脉冲激光沉积属于非平衡制膜方法, 采用该技术生长薄膜所要求的沉积温度低, 可避免高温生长对衬底材料的热损伤而降低器件的性能. 另外 PLD 工艺还具有容易控制成膜组成比及膜厚, 容易调节淀积参数, 淀积速率快, 操作灵活方便等优点.

由于单晶硅材料质量高, 尺寸大, 成本低, 其平面工艺和集成技术相当成熟, 硅基 GaN 器件更容易与传统微电子技术相结合, 硅基 GaN 薄膜的研究开始受到重视. 由于直接在硅衬底上生长 GaN 具有

较大的晶格失配(41.16%)和热膨胀系数失配(37%), 因此在生长 GaN 膜层之前, 先在 Si 衬底与 GaN 膜层之间生长一薄层缓冲层可缓解晶格失配和热膨胀系数失配, 最近有研究者^[7,8]采用此法用 MOCVD 和 MBE 技术在 Si(111) 衬底上生长了 GaN 薄膜, 但 GaN 膜层和缓冲层都是在较高生长温度下进行的. 本文用 PLD 工艺生长 GaN 膜层和缓冲层都是在较低温度下进行的, 并且避免反应气氛中带入 H 原子从而增大背景载流子浓度, 这样有利于提高所沉积薄膜的质量^[9]. 本文采用直流放电辅助脉冲激光沉积技术, 先使用脉冲激光反应沉积法在 Si 片上生长 AlN 薄层作为缓冲层, 再在其上生长 GaN 薄膜, 并利用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、霍尔(Hall)测量和光致发光(PL)光谱对有关薄膜晶体结构及光电性能进行了研究, 并探讨了沉积气压、入射激光脉冲强度对 GaN 薄膜晶体结构及表面形貌的影响.

2 实验

实验装置如图 1 所示, 采用波长 248nm 的 KrF 准分子激光, 所有试样沉积时所使用的激光频率为

童杏林 男, 1964 年出生, 博士研究生, 从事新型光电子材料与器件及激光先进制造技术的研究.

2003-02-14 收到, 2003-06-02 定稿

5Hz, 衬底-靶间距均调为 4cm, 激光束聚焦到光斑大约为 $0.2\text{mm} \times 2\text{mm}$, 为了获得均匀膜层, 在沉积时旋转衬底. 沉积 AlN 缓冲层前, 先将真空室预抽到 $10^{-4} \sim 10^{-6}\text{Pa}$ 的真空度, 然后加热 n-Si(111) 衬底到一定温度, 再充入预定压强的高纯氮气 (99.999%). 沉积时直流放电电极上所加电压都为 750V, 可看到放电区有紫红色辉光产生, 放电的目的是产生大量有极强化学活性的 N_2^+ 、 N_2 带电粒子, 容易和铝反应形成 AlN 分子, 有利于制备符合化学计量比的 AlN 缓冲层和 GaN 膜层^[10]. 沉积时先将一定强度的脉冲激光入射到高纯 Al 靶

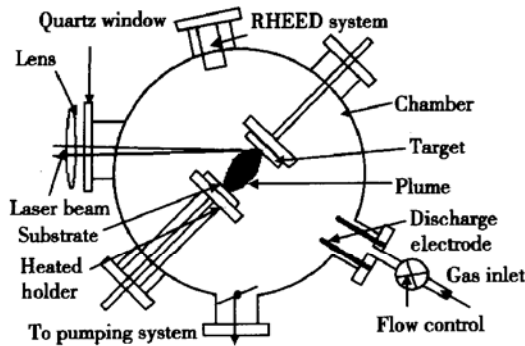


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

(99.999%) 上, 为了便于比较分析, 所有 AlN 缓冲层在 400°C 衬底温度、20Pa 的沉积气压和 220mJ/Pulse 的入射激光脉冲强度的优化工艺条件下沉积生长 20min; 再将一定强度的脉冲激光入射到高纯 GaN (99.999%) 粉压制烧结成的靶上, 在 700°C 衬底温度下沉积生长 GaN 膜层 30min. 为研究沉积气压和入射激光脉冲强度对所沉积 GaN 薄膜质量的影响, 在沉积气压为 2~30Pa, 入射激光脉冲强度为 150~250mJ/Pulse 的范围内分别变化沉积气压和入射激光脉冲强度制备了不同的 GaN 薄膜试样. 为制备出有重要应用价值的高质量 GaN 薄膜, 实验使用 X 射线衍射线 ($\text{CuK}\alpha$ 入射, 2θ 扫描) 分析了相应试样的晶体结构特征, 并利用 SPA400 型扫描探针显微镜的原子力显微功能对有关试样的 GaN 薄膜表面形貌进行了测量, 分析了沉积气压、入射激光脉冲强度这些重要的制膜工艺参数对薄膜晶体结构及表面形貌的影响. 并对上述实验参数优化制得具有较好晶体结构和表面形貌的 GaN 薄膜试样, 用范德堡霍尔测量技术在常温下测量了该试样的电学性能, 用 He-Cd 激光器的 325nm 线作为激发源, 在室

温下测量了它的光致发光光谱.

3 结果与讨论

3.1 沉积气压对 GaN 薄膜结构的影响

沉积 GaN 膜层所用的激光入射脉冲强度都调整为 220mJ/Pulse, 衬底温度都为 700°C , 在 2~30Pa 范围内变化沉积气压所制得的几个薄膜试样的 X 射线衍射谱如图 2 所示. 很明显所有 AlN 缓冲层衍射峰基本相近, 为纤锌矿结构的 AlN(1120) 峰. 从图 2 可看出, 在 2~5Pa 沉积气压范围内, 随气压的升高, GaN 膜层中纤锌矿衍射峰 GaN(1010), GaN(0002), GaN(1011) 的强度都有不同程度的增强. 当沉积气压从 5Pa 向 20Pa 变化, GaN 薄膜晶体

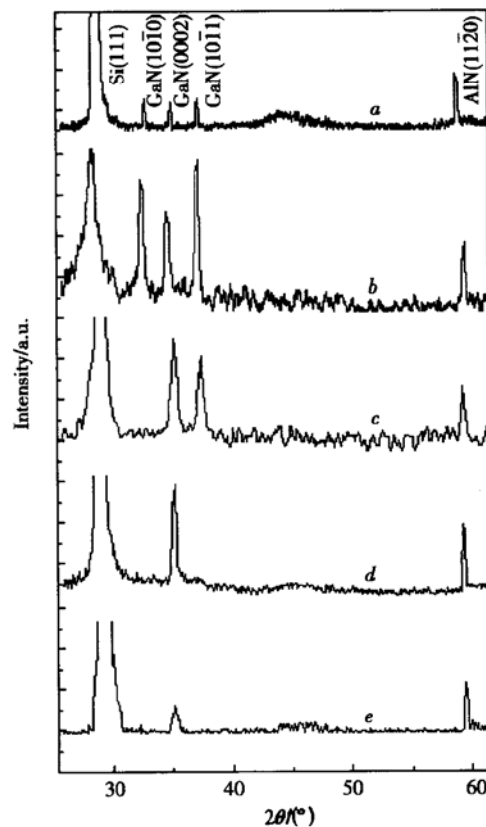


图 2 不同气压沉积 GaN 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD spectra of GaN films at different deposited pressures a: 2Pa; b: 5Pa; c: 10Pa; d: 20Pa; e: 30Pa

取向性逐渐增强. 当沉积气压为 20Pa 时, 所得 GaN 薄膜层的 X 射线衍射谱图为晶格取向一致的 GaN(0002) 衍射峰. 然而沉积气压进一步增大到 30Pa

时, GaN(0002) 衍射峰强度却变弱. 引起上述现象的原因是氮气在本沉积系统中主要有两大方面作用: (1) 参与反应, 直流放电产生的 N^+ 、 N^+ 带电粒子与激光融蚀产生的 Al 等离子体中的 Al 原子反应生成 AlN; (2) 作为环境气体与从靶材中融蚀溅射出来的等离子体的碰撞, 将离子到达衬底表面等离子体的动能降到一定程度. N_2 气压较低时激光融蚀靶材产生的等离子体受到较少的氮离子或原子碰撞, 当它们到达衬底表面时带有太大的动能, 能导致所生长薄膜晶格位置偏移^[11], 而且前面的膜层可能还没有来得及调整自己在择优方向生长就被后续原子所覆盖固化, 降低所生长膜层的晶体质量甚至使其变成非晶. 随着沉积气压的升高, 上述等离子体与氮离子或原子的碰撞加大, 当这些等离子体达到衬底表面时能量过低, 被吸附在衬底上的原子和粒子的扩散迁移能力降低, 也会使沉积薄膜结晶质量下降, 缺陷增多甚至变成非晶. 实验表明, 氮气压为 20Pa 时有利于生长晶格取向一致的 GaN 薄膜.

3.2 入射激光脉冲强度对 GaN 薄膜结构和表面形貌的影响

沉积气压均为 20Pa, 沉积温度均为 700℃, 在 150~ 250mJ/Pluse 范围内调节入射激光脉冲强度研究激光能量密度对 GaN 薄膜表面形貌的影响. 图 3(a) ~ (d) 为入射激光脉冲强度分别为 150, 180, 220 和 250mJ/Pluse 时所制备的 GaN 薄膜表面形貌的原子力显微图像. 图中凸起的亮区属于 GaN 籽晶晶粒, 在 $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$ 的扫描范围测量得其均方根表面粗糙度 RMS 分别为 22.3, 8.9, 3.3 和 4.9nm. 从图 3(a) 看出它主要由粒度较小的晶粒和部分直径较大的团簇状的晶粒组成; 图 3(b) 中大的团簇状晶粒的数量大大减少, 且直径变小; 图 3(c) 中只有直径均匀的 GaN 晶粒, 其晶粒直径较图 3(a) 中小晶粒稍大; 图 3(d) 中除了大多数直径比图 3(c) 中晶粒稍大外, 还有少数大直径的团簇状物质. 从上可看出在 150~ 220mJ/Pluse 范围内增大入射激光脉冲强度, 提高激光能量密度可减少 GaN 薄膜表面的粗糙度. 这种现象可解释为脉冲激光能量作用于靶材时产生等离子体, 当它飞行到衬底表面后凝聚并生长成薄膜. 入射激光脉冲能量密度的大小决定着从靶材溅射出的等离子体束中粒子直径的大小和飞行速度. 等离子体到达基片表面被吸附后, 将动能转换成在基片上迁移扩散的能量, 当激光入射能

量较低时, 由于大部分原子扩散能力低, 所以凝聚生长形成的晶粒较小, 另有少数从靶材中熔蚀飞行出来的大颗粒物质由于能量低, 没能完全迁移扩散就被凝聚成膜, 以大的团簇状形式存留下来. 随着入射

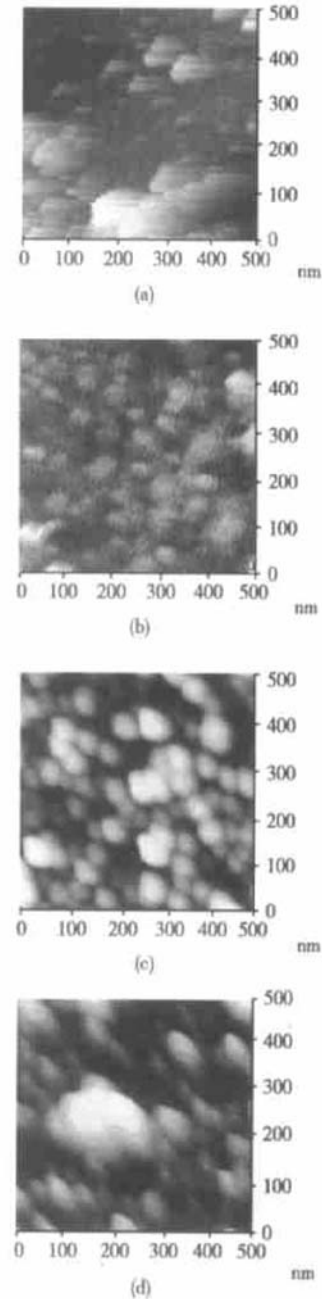


图 3 不同入射激光脉冲强度所生长的 GaN 薄膜表面形貌 AFM 图

Fig. 3 AFM morphology of GaN films deposited at different laser incident energy (a) 150mJ/Pluse; (b) 180mJ/Pluse; (c) 220mJ/Pluse; (d) 250mJ/Pluse

激光能量密度的提高, 被吸附在衬底上的原子和粒子的扩散迁移能力增强, 因此生长膜层中晶粒大小

逐渐均匀, 大的团簇状颗粒数量变少, 直径变小. 但当入射激光能量过大, 激光轰击靶材形成粒子喷溅的同时, 由于热形变效应, 会有较大的粒子团簇或液滴从靶材飞向衬底, 大的团簇粒子或液滴不能完全迁移扩散也会残留下来, 被吸附在衬底上的原子和粒子由于扩散迁移能力太强还会造成晶体过生长使晶粒粗化, 过大的能量也会造成已生长膜层的再蒸发, 这些因素都会造成所沉积的薄膜缺陷增多, 结晶质量下降, 表面粗糙度增大. 从上述研究可发现, 在上述沉积条件下, 220mJ/Pluse 的入射激光脉冲强度可生长较好表面质量的 GaN 薄膜.

3.3 GaN 薄膜的光电性能

经过反复实验优化沉积参数, 结果表明, 在 $T_{\text{sub}} = 700^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{N}_2} = 20\text{Pa}$, $L_D = 220\text{mJ/Pluse}$, $f = 5\text{Hz}$, $V = 750\text{V}$, $d_{\text{S-T}} = 4\text{cm}$ 时, 在 Si(111) 衬底上所制备的带有 AlN 缓冲层的 GaN 薄膜具有较好的晶体结构和表面质量.

采用霍尔测量技术测得该 GaN 薄层呈 n 型导电, 其载流子浓度为 $1.26 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $158.1\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 图 4 为该试样的常温光致发光光谱图. 只在 366nm 处有一强的带边发射峰, 带边峰是浅施主到价带的辐射复合而致, 谱图中并没出现明显的黄带发射峰, 说明此 GaN 薄膜具有较好的发光性能. 光电实验的结果与文献[12]所报导的高质量的 GaN 膜层的光电性能基本一致.

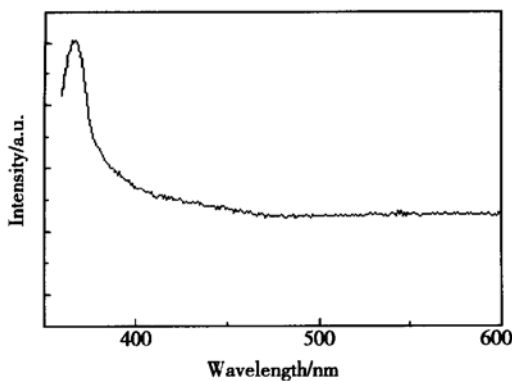


图 4 优化实验的 GaN 薄膜室温光致发光光谱

Fig. 4 Room temperature (307K) PL spectrum of the optimal experimental GaN film

4 结论

利用直流放电辅助脉冲激光沉积技术, 成功地

在 Si(111) 衬底上生长出带有 AlN 缓冲层的高质量的 GaN 薄膜. 研究表明在 20Pa 以下的沉积气压下, 随着沉积气压的升高, GaN 薄膜的结晶质量得到提高; 在低于 220mJ/Pluse 的入射激光脉冲强度下, 随着入射激光功率密度的提高, GaN 薄膜中晶粒大小逐渐均匀, 表面粗糙度降低. 研究还表明, 要利用脉冲激光制备高质量的 GaN 薄膜, 衬底加热温度、沉积气压、入射激光脉冲强度、激光脉冲频率、直流放电电压、靶-衬底距离等沉积工艺参数必须要相互协调统一.

致谢 感谢华中科技大学功能材料化学实验室刘洪芳副教授的 AFM 分析.

参考文献

- [1] Xiu Xiangqian, Nozaki S, Shimabukuro J, et al. Optical properties and growth of cubic GaN buffer layers on sapphire by radio frequency plasma CVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(2): 182(in Chinese)[修向前, 野崎真次, 岛袋淳一, 等. 利用高频 Plasma CVD 在蓝宝石衬底上生长立方 GaN 缓冲层及其光学性质. 半导体学报, 2001, 22(2): 182]
- [2] Fu Yi, Sun Yuanping, Shen Xiaoming, et al. Growth of cubic GaN by MOCVD at high temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(2): 120
- [3] Xu Yin, Gu Biao, Qin Fuwen, et al. Investigation of GaN growth directly on Si(001) by ECR plasma enhanced MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(12): 1238
- [4] Yang Yingge, Ma Honglei, Xue Chengshan, et al. Preparation and properties of GaN films on GaAs(110) substrates. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(4): 387(in Chinese)[杨莺歌, 马洪磊, 薛成山, 等. 溅射后退火反应法制备 GaN 薄膜的结构与发光性质. 半导体学报, 2003, 24(4): 387]
- [5] Namkoong G, Alan Doolittle W, Brown A S, et al. Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma assisted molecular beam epitaxy: part I impact of the nitridation chemistry on material characteristics. J Appl Phys, 2002, 91(4): 2499
- [6] Wang R P, Muto H, Yamada Y, et al. Effect of ZnO buffer on the quality of GaN films deposited by pulsed laser ablation. Thin Solid Films, 2002, 411: 69
- [7] Lee I H, Lim S L, Park Y. Growth and optical properties of GaN on Si(111) substrates. J Cryst Growth, 2002, 235: 73
- [8] Zubrilov A S, Nikishin S A, Kipshidze G D, et al. Optical properties of GaN grown on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia. J Appl Phys, 2002, 91: 1209
- [9] Honda Y, Kuroiwa Y, Yamaguchi M, et al. Growth of GaN

- free from cracks on a (111)Si substrate by selective metalorganic vapor-phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2000, 80(2): 222
- [10] Fernández Félix E, Rodríguez E, Pumarol M, et al. Nitride thin films grown by pulsed laser deposition assisted by atomic nitrogen beam. *Thin Solid Films*, 2000, 377/378: 781
- [11] Huang T F, Marshall A, Spruytte S, et al. Optical and structural properties of epitaxial GaN films grown by pulsed laser deposition. *J Cryst Growth*, 1999, 200: 362
- [12] Rupp T, Henn G, Schröder H. Laser-induced reactive epitaxy of binary and ternary group III nitride heterostructures. *Appl Surf Sci*, 2002, 186: 429

Growth of GaN Thin Films on Si(111) Substrates with AlN Buffer Layer by Current Discharge Assisted Pulsed Laser Deposition

Tong Xinglin, Zheng Qiguang, Hu Bing, Qin Yingxiong, Xi Zaijun and Yu Benhai

(State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: GaN films are grown on Si(111) substrates with a thin AlN buffer layer using pulsed laser deposition (PLD) assisted by direct current discharge. The crystalline quality, surface morphology, and optoelectronic properties of the deposited films are characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), photoluminescence (PL) spectroscopy, and room temperature Van der Pauw-Hall measurements. The influence of deposition pressure in the range of 2~20Pa on the crystallinity of GaN films, and laser incident energy in the range of 150~250mJ/Pulse on the surface morphology are systematically studied. The XRD analysis shows that the crystalline quality of the GaN films is improved with increasing deposition pressure to 20Pa. The AFM results show that the surface roughness of GaN films decrease with increasing laser incident energy to 220mJ/Pulse. The high-quality hexagonal wurtzite structures GaN film is deposited on Si(111) substrate using a substrate temperature of 937K, a deposition pressure of 20Pa, and a laser incident energy of 220mJ/Pulse.

Key words: pulsed laser deposition; direct current discharge; GaN films; AlN buffer layer

PACC: 6855; 7280; 7865

Article ID: 0253-4177(2004)02-0165-05

Tong Xinglin male, was born in 1964, PhD candidate. His primary area of research is the optoelectronic material, device, and advanced manufacture of laser.

Received 14 February 2003, revised manuscript received 2 June 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics