

# Si 基 MOCVD 生长 AlN 深陷阱中心研究\*

邓咏桢 郑有炓 周春红 孔月婵 陈 鹏 叶建东 顾书林 沈 波  
张 荣 江若璇 韩 平 施 毅

(南京大学物理系, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 通过 PL 谱和 Raman 谱对 MOCVD 生长 Si 基 AlN 的深陷阱中心进行了研究, 发现三个深能级  $E_{11}, E_{12}, E_{13}$ , 分别在  $E_v$  上 2.61, 3.10, 2.11eV.  $E_{11}$  是由氧杂质和氮空位(或 Al 间隙原子)能级峰位靠近重合共同引起的,  $E_{12}, E_{13}$  都是由于衬底 Si 原子扩散到 AlN 引起的。在 Si 浓度较低时, Si 主要以取代 Al 原子的方式存在, 产生深陷阱中心  $E_{12}$ . Si 浓度高于某个临界浓度时, 部分 Si 原子以取代 N 原子位置的方式存在, 形成深陷阱中心  $E_{13}$ . 实验还表明, 即使经高温长时间退火, AlN 中  $E_{11}$  和  $E_{12}$  两个深陷阱中心也是稳定的。

**关键词:** Si 基 AlN; 深陷阱中心; PL 谱

**PACC:** 7155G; 7280E; 8155H

中图分类号: TN 304.2 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2004)09-1109-05

## 1 引言

氮化铝(AlN)是 III 族氮化物中带隙最宽、极化最强的宽带隙半导体材料, 其禁带宽度为 6.2eV, 类似于  $\text{SiO}_2$  可作为绝缘层应用于半导体 MIS 结构器件, AlN 的自发极化系数只比钙钛矿结构的铁电体小 3~5 倍, 其压电极化系数比压电材料 ZnO, BeO 还大, 在 III 族氮化物能带工程电子器件中有重要应用前景。因此, AlN 薄膜材料及其器件已成为当前的研究热点。

目前, AlN 主要以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Si, SiC 为衬底进行异质外延生长得到, 其中 Si 衬底以其高质量, 成熟的工艺, 便宜的价格尤其受到青睐<sup>[1]</sup>。早先, AlN 通常被用来作为 GaN 生长的缓冲层(buffer 层), 通过对 GaN 生长中的 AlN buffer 层生长的研究, 目前已经能够在 Si 衬底上用 MBE 或金属有机化学气相沉积(MOCVD)的方法生长出单晶 AlN<sup>[2~4]</sup>并用于研制 MIS 器件。然而, 与其他 III 族氮化物材料一样, 在 AlN 材料的生长过程中也会引入一些深陷阱中

心, 从而影响 AlN 的光学性质和电学性质以及制成品的性能。本文用光致发光(PL)谱测量研究了在 Si(111) 衬底上用 MOCVD 方法生长的 AlN 薄膜的深陷阱中心, 首次经实验得到 Si 基 AlN 存在的深陷阱中心及其能级位置, 讨论分析了 AlN 深陷阱中心的产生机制。

## 2 实验

本研究所用的 AlN 样品是以 TMA 和  $\text{NH}_3$  为生长源,  $\text{H}_2$  为载气, 用 MOCVD 的方法于 1070°C 和  $1.01 \times 10^4 \text{ Pa}$  的条件下在 Si(111) 衬底上淀积制成的。图 1 是 X 射线衍射(XRD)的测量结果, 可以看到, 除了 Si 衬底峰外只存在 AlN(0002) 峰, 其半高宽为 45', 表明 AlN 样品为纤锌矿单晶结构, 有很好的晶体质量。

在实验中采用输出光波长为 325nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源, 测量 AlN/Si 样品在常温与液氮温度(77K)下的 PL 谱。同时还用 Raman 谱研究 AlN/Si 样品的微结构性质。为了进一步研究

\* 国家重点基础研究专项经费(批准号: G20000683), 国家自然科学基金(批准号: 60136020, 60290080), 国家高技术研究发展计划(批准号:

2002AA305304)资助项目

邓咏桢 男, 1976 年出生, 硕士研究生, 主要从事 III 族氮化物半导体材料和相关器件的研究。

2003-09-21 收到, 2003-11-20 定稿

© 2004 中国电子学会

AlN 深陷阱中心的性质, 还对样品进行高温热退火, 测量其退火后的 PL 谱.

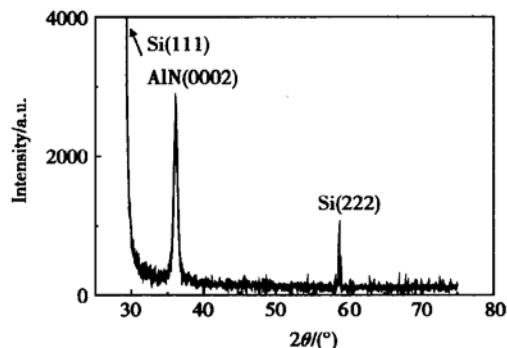


图 1 Si 基 AlN 样品的典型 XRD 谱

Fig. 1 X-ray spectrum of sample AlN grown on Si substrate

### 3 结果和讨论

图 2 为 MOCVD 生长后未经退火的 AlN/Si 样品在常温和液氮温度(77K)下测得的 PL 谱. 可以看到, 常温下的 PL 谱在 475nm 处呈现一宽发光峰, 峰值对应能量为 2.61eV, 在液氮温度下该峰分裂为 465nm 和 485nm 两个峰, 对应的能量分别为 2.67eV 和 2.56eV. 此外, 在液氮温度下 PL 谱在

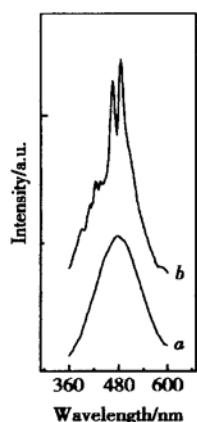


图 2 未经退火 Si 基 AlN 样品的 PL 谱 曲线 a: 常温; 曲线 b: 77K

Fig. 2 PL spectra of sample AlN grown on Si substrate Curve a: normal temperature; Curve b: 77K

400nm 附近还有一个较弱的峰, 所对应能量为 3.10eV. 为了进一步研究深陷阱中心的热稳定性及其来源, 将样品置于 980°C 下 N<sub>2</sub> 气氛中退火 2h. 图 3 所示为退火前后常温下的 PL 谱, 可以看出 475nm

的峰位位置没有变化, 但经退火后还出现了一个 587nm 峰, 对应的能量为 2.11eV. 图 4 为退火后样品在常温与液氮温度下的 PL 谱, 曲线 d 显示在液氮温度下 475nm 峰同样分裂为两个峰, 分别为 461nm 和 484nm, 对应能级分别为 2.69eV 和 2.56eV, 与未经退火的样品相一致. 另外, 样品退火前低温 PL 谱中的 400 nm 峰强度退火后大大增强.

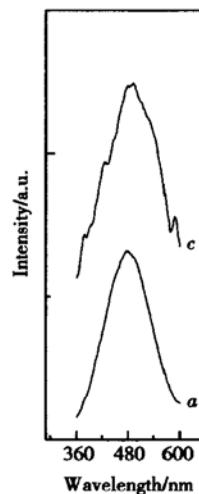


图 3 Si 基 AlN 样品退火前后常温下 PL 谱 曲线 a: 退火前; 曲线 c: 退火后

Fig. 3 PL spectra of sample AlN grown on Si substrate at normal temperature Curve a: before annealing; Curve b: after annealing

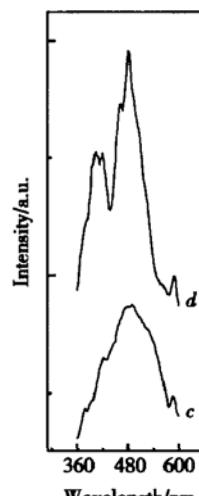


图 4 Si 基 AlN 样品热退火后 PL 谱 曲线 c: 常温; 曲线 d: 77K

Fig. 4 PL spectra of sample AlN grown on Si substrate after annealing Curve c: normal temperature; Curve d: 77K

以上实验指出, MOCVD 生长的 Si 基 AlN 薄膜存在两种深陷阱中心, 它们的能级分别为  $E_{11} - E_v = 2.61\text{eV}$ ;  $E_{12} - E_v = 3.10\text{eV}$ . 其中  $E_{11} - E_v = 2.61\text{eV}$  陷阱能级在液氮温度(77K)下分裂为 2.67eV 和 2.56eV 两个能级. 经 980°C 氮气气氛下 2h 退火, AlN 中  $E_{11}$  和  $E_{12}$  两个深陷阱能级位置稳定不变, 其中  $E_{12}$  的 PL 峰强度在退火后得到明显增强. 但退火后新增一个深陷阱中心, 峰位在 587nm, 所对应的能量为  $E_{13} - E_v = 2.11\text{eV}$ . 图 5 示出其深能级分布图.

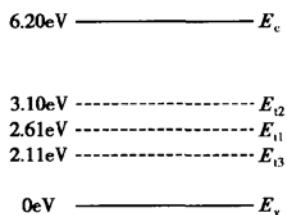


图 5 Si 基 AlN 中的深陷阱中心

Fig. 5 Deep trap center of AlN grown on Si substrate

由于 MOCVD 方法生长的 III 族氮化物中 III 族元素和 N 元素的组分比通常都不是严格的 1:1, 存在着缺 N 的现象, 因此用 MOCVD 方法生长的 AlN 中存在 N 空位(或 Al 间隙原子), N 空位(或 Al 间隙原子)会在 AlN 的禁带中产生深陷阱中心. 同时, O 与 N 相比更容易和 Al 结合, 由于 MOCVD 系统真空度远不能和 MBE 相比, 而且氮源纯度上很难达到完全不含氧, 以及生长完成后在空气中存放造成的氧化, 都容易在 AlN 中形成 Al 的氧化物. 在 AlN 中的氧化物以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形式存在, 而不是以  $\text{AlO}$  的形式存在. 因此, 虽然 O 原子和 N 原子为同一周期元素, 而且最外层只相差一个电子, 氧原子在 AlN 中却不是形成浅施主能级, 而是产生深陷阱中心<sup>[5]</sup>. 图 2 中液氮温度下的两个深陷阱中心 2.67eV, 2.56eV 分别对应于 N 空位(或 Al 间隙原子), 氧原子杂质的影响, 这和 Jenkins 在文献[6]中的理论计算结果及 Stack 等在文献[7]中的测量结果一致或接近. 由于两个能级非常接近, 因此在常温下通常无法分辨而形成  $E_{11}$  能级. 在退火后的图 3 中, 这个峰的位置也几乎没有改变, 说明即使在高达 980°C 的高温下长时间退火对这个深陷阱中心也几乎没有影响.

关于  $E_{12}$  深陷阱中心目前尚见未报道. 从图 4 可以看到退火后  $E_{12}$  能级的 PL 峰强度明显增强, 这表

明  $E_{12}$  深陷阱中心的来源可能与高温(980°C)长时间(2 h)退火 AlN/Si 界面发生 Si 扩散的界面结构相关. MBE 生长温度较低, Si 基上生长的 AlN 能够在 Si 和 AlN 之间形成清晰的界面, 几乎没有 Si 原子扩散到 AlN 界面区, 而 MOCVD 的生长温度较高(1070°C), 在生长过程中大量的 Si 扩散到 AlN 中, 从而在界面处形成一过渡层<sup>[8]</sup>. 为了进一步研究  $E_{12}$  的来源, 对样品进行了 Raman 测量, 发现 AlN/Si 界面过渡层中 Si—N 键的存在, 如图 6 所示. 在 AlN 的 Raman 谱中  $\text{A}_1(\text{TO})$  峰  $619.5\text{cm}^{-1}$  旁边伴随着  $615.5\text{cm}^{-1}$  的峰,  $E_2(\text{high})$  峰  $668.5\text{cm}^{-1}$  的峰旁边伴随着  $665\text{cm}^{-1}$  的峰. 从理论上讲, 二元化合物的光学声子的频率满足

$$\omega = \sqrt{2\beta / \frac{Mm}{M + m}} \quad (1)$$

式中  $\omega$  为声子的频率;  $m, M$  分别为二元化合物的两个不同原子的质量;  $\beta$  为弹性系数, 因为 Si, Al 原子半径相差不大, 核内质子数仅相差一个, 可以忽略  $\beta_{\text{Al}-\text{N}}$  和  $\beta_{\text{Si}-\text{N}}$  的细微差别, 可以得到  $\frac{\omega_{\text{Al}-\text{N}}}{\omega_{\text{Si}-\text{N}}}$  为 1.006. 同时可以认为薄层中应力相同, 由此通过图 6 可以算出  $\frac{\omega_{\text{Al}-\text{N}}}{\omega_{\text{Si}-\text{N}}}$  为 1.005, 与理论值十分吻合. 这表明在 Si

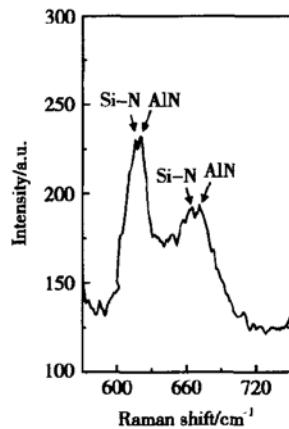


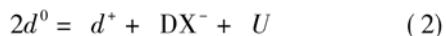
图 6 Si 基 AlN 样品 Raman 谱 在 AlN 声子峰旁边伴随着 Si—N 声子峰.

Fig. 6 Raman spectrum of sample AlN grown on Si substrate Beside each peak of AlN phonons there is a peak of Si—N phonons accompanied.

基 AlN MOCVD 生长过程中, Si 通过扩散取代 Al 原子的位置形成 Si—N 键, 而在 980°C 下退火 2h 后由于扩散大大加强, Si—N 键大大增多, 而图 4 显示  $E_{12}$  峰在退火后大大增强. 因此,  $E_{12}$  能级是与 Si—N

键相关的深陷阱能级。

根据半导体掺杂经验, Si 取代 Al 的位置将在导带下面形成浅的施主能级, 而实际上, Si 杂质在 AlN 中的行为相当复杂。Si 取代 Al 的位置在 AlN 中形成的浅施主能级( $d$ )将通过晶格弛豫和捕获第二个电子降低能量( $U$ ), 从而形成更加稳定的深陷阱中心( $\text{DX}^-$ )<sup>[9]</sup>:



在浓度较低时, Si 在 AlN 中主要取代 Al 的位置, 形成 Si—N 键; 而在 AlN 中的 Si 超过某临界浓度后, 部分 Si 会取代 N 的位置形成 Al—Si 键, 从而在 AlN 的禁带中形成另外一个深陷阱中心<sup>[10]</sup>。因此, 在 980°C 退火 2h 后出现的  $E_{t3}$  深陷阱中心也和 Si 杂质的扩散相关。高温长时间退火会有更多的 Si 原子扩散到 AlN 中, Si 的大量扩散使 Si 在 AlN 中的浓度超过临界浓度, 部分 Si 原子会取代氮的位置形成 Al—Si 键, 从而在 AlN 禁带中产生新的深陷阱中心, 即实验中测量得到  $E_{t3}$  的深陷阱中心, 能级为 2.11eV, 这和 Boguslawski 等在文献[11]中通过理论计算所得到的结果 2.0eV 吻合得很好。

## 4 结论

本文研究了 Si 上 MOCVD 生长的 AlN 的深陷阱中心, 发现了三个深陷阱中心。由于用 MOCVD 方法生长的 AlN 内存在着 N 空位(或 Al 间隙原子)和 O 杂质, 因能级峰位接近重合而共同在 AlN 禁带中形成深陷阱中心  $E_{t1}-E_v=2.61\text{eV}$ , 在低温下其 PL 谱能级分裂为 2.56eV, 2.61eV 的精细结构; 同时由于 MOCVD 的生长温度较高, 有 Si 从衬底通过扩散进入 AlN 界面区中。当 Si 扩散较少, 浓度低于临界浓度时, Si 主要以取代 Al 原子的方式存在, 形成 Si—N 键, 产生深陷阱中心  $E_{t2}-E_v=3.1\text{eV}$ 。再经高温长时间退火, 更多的 Si 从界面扩散到 AlN

界面区中, 当 AlN 中 Si 的浓度高于临界浓度时, Si 除了以取代 Al 原子位置的方式存在外, 部分还以取代 N 原子位置的方式存在, 产生 Al—Si 键, 形成深能级  $E_{t3}-E_v=2.11\text{eV}$ 。实验还表明, 即使在高温长时间退火的条件下, AlN 中  $E_{t1}$  和  $E_{t2}$  两个深陷阱中心的能级位置也是稳定不变的。Si 基 AlN 存在的上述三种深陷阱中心必将影响 AlN 的光学性质和电学性质以及制成器件的性能。

## 参考文献

- [1] Liu L, Edgar J H. Substrates for gallium nitride epitaxy. Mater Sci Eng, 2002, R37: 61
- [2] Nikishin S A, Antipov V G, Francoeur S, et al. High-quality AlN grown on Si(111) substrates. Appl Phys Lett, 1999, 75: 484
- [3] Nikishin S A, Faleev N N, Zubrilov A S, et al. High quality GaN grown on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy. Appl Phys Lett, 1999, 75: 2073
- [4] Chen P, Zhang R, Zhao Z M, et al. Growth of high quality GaN layers with AlN buffer on Si(111) substrates. J Cryst Growth, 2001, 225: 150
- [5] Mattila T, Nieminen R M. Ab initio study of oxygen point defects in GaAs, GaN, and AlN. Phys Rev B, 1996, 54: 16676
- [6] Jenkins D W, Dow J D. Electronic structures and doping of InN,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Phys Rev B, 1989, 39: 3317
- [7] Stack G A, MeNelly T F. Growth of high purity AlN crystals. J Cryst Growth, 1976, 34: 263
- [8] Xi Dongjuan, Zheng Youdou, Chen Peng. Interfacial properties of AlN/Si(111) grown by metalorganic chemical vapor deposition. Chin Phys Lett, 2002, 19(4): 543
- [9] Zeisel R, Bayerl M W, Goennenwein S T B, et al. DX-behavior of Si in AlN. Phys Rev B, 2000, 61: 16283
- [10] Taniyasu Y, Kasu M, Kobayashi N. Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ( $0.42 < x < 1$ ). Appl Phys Lett, 2002, 81: 1255
- [11] Boguslawski P, Bernholc J. Doping properties of C, Si, Ge impurities in GaN and AlN. Phys Rev B, 1997, 56: 9496

## Investigation of Deep Trap Center of AlN Grown on Si Substrate<sup>\*</sup>

Deng Yongzhen, Zheng Youdou, Zhou Chunhong, Kong Yuechan, Chen Peng, Ye Jiandong  
Gu Shulin, Shen Bo, Zhang Rong, Jiang Ruolian, Han Ping and Shi Yi

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electric Material Science and Technology,  
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** The deep trap center of AlN grown on Si substrate is investigated with PL spectra and Raman spectra. Three deep trap centers  $E_{11}$ ,  $E_{12}$  and  $E_{13}$  are found at 2.61, 3.10, and 2.11eV above  $E_v$ , respectively.  $E_{11}$  is induced by superposition of the peak of O impurities and peak of N vacancies (or interstitial Al atoms). Because of the high growth temperature, Si atoms diffuse into the AlN layer and take the places of Al atoms and Si–N bonds are formed. After annealing, when the density of Si is higher than a critical one, some Si atoms take the places of N atoms and Al–Si bonds are formed.  $E_{12}$  is induced by Si–N bonds and  $E_{13}$  by Al–Si bonds. It is also found that  $E_{11}$  and  $E_{12}$ , the deep trap centers, are stable even after high temperature annealing for several hours.

**Key words:** AlN grown on Si substrate; deep trap center; PL spectra

**PACC:** 7155G; 7280E; 8155H

**Article ID:** 0253-4177(2004)09-1109-05

\* Project supported by the Special Funds for National Key Basic Research Project of China (No. G20000683), National Natural Science Foundation of China (Nos. 60136020, 60290080) and the National High Technology Research & Development Project of China (No. 2002AA305304).

Deng Yongzhen male, was born in 1976, graduate student. He is engaged in the research on III nitride semiconductor materials and related devices.

Received 21 September 2003, revised manuscript received 20 November 2003

© 2004 The Chinese Institute of Electronics