

ZnAl₂O₄/-Al₂O₃ 衬底上 GaN 的生长*

毕朝霞 张 荣 李卫平 殷 江 沈 波 周玉刚 陈 鹏 陈志忠
顾书林 施 毅 刘治国 郑有料

(南京大学物理系 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 研究了直接在 ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃ 衬底上用 MOCVD 法一步生长 GaN 薄膜。利用脉冲激光淀积法在 α-Al₂O₃ 衬底上淀积了高质量 ZnO 薄膜, 对 ZnO/α-Al₂O₃ 样品在 1100℃退火得到了具有 ZnAl₂O₄ 覆盖层的 α-Al₂O₃ 衬底, 并在此复合衬底上利用光加热低压 MOCVD 法直接生长了纤锌矿结构 GaN。X 射线衍射谱表明反应得到的 ZnAl₂O₄ 层为 (111) 取向。扫描电子显微镜照片显示随退火时间从小于 30min 增加到 20h, ZnAl₂O₄ 表面由均匀的岛状结构衍变为突起的线状结构, 相应的 GaN X 射线衍射谱表明 GaN 由 c 轴单晶变为多晶, 单晶 GaN 的摇摆曲线半高宽为 0.4°。结果表明薄 ZnAl₂O₄ 覆盖层的岛状结构有利于 GaN 生长初期的成核, 从而提高了 GaN 的晶体质量。

关键词: GaN; ZnAl₂O₄; MOCVD; X 射线衍射(XRD); 扫描电子显微镜(SEM)

PACC: 6855; 6822; 6116D; 6110

中图分类号: TN 304. 054 文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)08-1025-05

1 引言

GaN 的禁带宽度为 3.39eV, 击穿电压和饱和电子漂移速率分别为 2.0×10^6 V/cm 和 2.5×10^7 cm/s, 均高出 Si 和 GaAs, 而且 GaN 耐强酸和强碱腐蚀, 热稳定性好, 因此 GaN 材料在蓝、绿光发光二极管(LEDs)、蓝光激光器(LDs)、紫外光探测器, 以及高温、高功率和在恶劣环境下工作的电子器件方面有重要的应用价值^[1]。目前, 应用最为普遍, 技术上相对成熟且有较大工业应用价值的 GaN 生长方法是金属有机化学气相淀积法(MOCVD)。GaN 熔点比较高, N₂ 饱和蒸汽压强较大, GaN 体单晶制备十分困难^[2], 因此 GaN 的外延生长主要在异质衬底上进行。作为广泛应用的衬底材料, α-Al₂O₃ 和 GaN 外延层之间存在着比较大的晶格失配(14%), 导致 GaN 薄膜具有较高的位错密度。为了提高

MOCVD GaN 外延层的质量, 目前普遍采用两步生长工艺, 即首先在较低的温度下(500—600℃)生长一层很薄的 AlN 或 GaN 作为缓冲层, 然后提高温度生长 GaN^[1]。Akasaki 和 Nakamura 等人分别以 AlN 和 GaN 为缓冲层在 α-Al₂O₃ 衬底上制备了高质量 GaN 薄膜^[3,4]。

尽管两步生长工艺极大地提高了 GaN 外延层的质量, 但是生长氮化物缓冲层的要求影响了 GaN 生长的可控性和重复性, 这主要表现在以下三个方面: (1) 氮化物缓冲层的淀积受到多种因素的影响, 例如淀积温度^[5]、载气组分及镓源和氮源比率^[6]。在不同的淀积条件下, 氮化物缓冲层可以为非晶、四方或六方结构^[7]; (2) 研究指出氮化物缓冲层在升温和 GaN 生长过程中结构发生衍变, 这对升温速率提出了严格的限定^[8]; (3) 缓冲层生长前 α-Al₂O₃ 衬底表面的氮化和氮化物缓冲层厚度也对 GaN 的质量有重要影响^[9,10]。以上因素使 GaN 的生长过程更加复

* 国家重点基础研究规划(G20000683)、国家杰出青年研究基金(60025411)、国家自然科学基金(69976014, 69636010, 69806006, 69987001)和“863”高技术研究计划资助项目。

毕朝霞 男, 1978 年出生, 硕士研究生, 从事半导体材料生长与物性表征研究。

张 荣 男, 1964 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料生长研究与器件研制。

2000-08-27 收到, 2001-01-09 定稿

©2001 中国电子学会

杂,而且难以控制,严重影响了GaN生长的重复性。

近来,利用ZnO作为缓冲层生长GaN薄膜得到了广泛的研究,因为ZnO和GaN的晶格失配较小(2.2%)并且有相同的堆垛顺序^[11,12]。尽管以ZnO为缓冲层在 α -Al₂O₃衬底上利用氢化物气相外延技术生长了高质量的GaN薄膜^[13],但足够多的证据表明ZnO在GaN生长过程中发生了复杂的变化。首先,ZnO在高温下不稳定,易于发生分解反应,导致GaN外延层中Zn掺杂^[12,14];其次,ZnO在高温下与 α -Al₂O₃衬底发生固相扩散反应,使 α -Al₂O₃衬底上出现了尖晶石ZnAl₂O₄覆盖层。以上反应使ZnO缓冲层难以被其他GaN高温生长技术采用。最近,Gu等人通过实验指出ZnAl₂O₄能够为GaN生长提供低的表面能和较好的晶格匹配,有利于GaN的高质量外延^[15]。

本文研究ZnAl₂O₄上GaN的MOCVD生长。首先,在 α -Al₂O₃衬底上淀积ZnO薄膜,对ZnO/ α -Al₂O₃高温退火并腐蚀处理获得具有ZnAl₂O₄覆盖层的 α -Al₂O₃衬底。然后,在此衬底上利用光加热低压MOCVD法直接制备了GaN薄膜,研究了ZnAl₂O₄覆盖层对GaN生长的影响。

2 实验

ZnO薄膜由脉冲激光淀积技术制备。此系统采用Lambda Physik Lpx 205i型KrF激光器,激光波长为248nm,在ZnO靶表面产生2.5J/cm²的能量密度。淀积ZnO前,先利用丙酮和无水乙醇除去 α -Al₂O₃表面的有机物杂质,然后用3:1的H₂SO₄:H₃PO₄溶液除去其表面的氧化物杂质,最后用去离子水清洗并用N₂吹干。ZnO淀积时激光脉冲频率为5Hz,反应室内氧气偏压为20Pa,温度为550℃。为了保证ZnO薄膜的均匀性,ZnO靶及蓝宝石衬底同时旋转。控制ZnO膜厚均为500nm。

ZnO/ α -Al₂O₃的退火过程在退火炉中进行,退火温度为1100℃,通过控制退火时间得到具有不同厚度ZnAl₂O₄覆盖层的 α -Al₂O₃衬底。为了抑制ZnO的分解,我们采用O₂退火气氛,流量为1.5slm。退火结束后,用稀释的盐酸溶液对样品进行腐蚀,以除去表面剩余的ZnO。这样,我们便得到了具有ZnAl₂O₄覆盖层的 α -Al₂O₃衬底。

GaN生长采用光加热低压MOCVD系统,有关系统结构和GaN生长过程已有另文报道^[16]。GaN

生长前,ZnAl₂O₄/ α -Al₂O₃衬底用丙酮、酒精和去离子水清洗并用N₂吹干,然后送入反应室。抽真空后,升温和高温退火过程均在H₂气氛中进行,退火时间为10min。然后,通入镓源和氮源,直接生长GaN,而不淀积任何氮化物缓冲层。生长时间为1h,GaN薄膜的厚度约为1μm。

3 结果和讨论

图1给出了500nm ZnO/ α -Al₂O₃样品的X射线衍射谱。在图中34.6°和72.7°处可以观察到两个衍射峰,其分别对应于ZnO(0002)和(0004)晶面,说明ZnO有较高的晶体质量,而且和 α -Al₂O₃表面有共同的c轴方向。

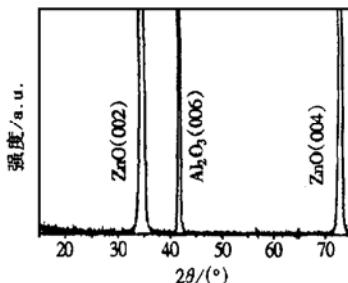


图1 500nm ZnO/ α -Al₂O₃样品的X射线衍射谱

FIG. 1 X-Ray Diffraction Pattern for 500nm ZnO/ α -Al₂O₃

ZnO/ α -Al₂O₃样品退火60min,然后腐蚀掉剩余的ZnO,其X射线衍射谱如图2所示。从图中可以观察到ZnAl₂O₄(111)、(222)和(333)晶面的衍射峰。在尖晶石ZnAl₂O₄中,O原子之间排列成面心立方亚点阵,Zn原子和Al原子分别占据其中的四面体空位和八面体空位。ZnAl₂O₄分子动力学模拟表明在低温下形成的ZnAl₂O₄为混合尖晶石结构,当温度高于800℃时,模拟得到的ZnAl₂O₄比较有序,质量较高^[17]。这和我们上面的实验结果一致。以上结果不仅表明ZnO和 α -Al₂O₃在高温下的确存在着固相扩散反应,而且反应得到的ZnAl₂O₄覆盖层具有唯一的尖晶石结构,这和低温氮化物缓冲层的多晶、四方或六方结构形成对比。退火温度为1100℃,和GaN生长温度接近,因此ZnAl₂O₄在GaN的生长过程中结构比较稳定,这能够在很大程度上提高GaN生长的可控性和重复性。

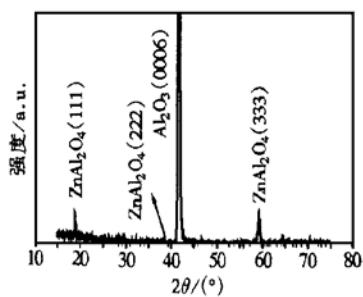


图2 ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃样品的X射线衍射谱 退火时间为60min.

FIG. 2 X-Ray Diffraction Pattern for ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃ Annealing time is 60min.

为了研究ZnAl₂O₄表面对GaN质量的影响,用扫描电子显微镜分析了ZnAl₂O₄的表面特性。图3(a)、(b)是经45min和小于30min退火得到的ZnAl₂O₄覆盖层表面的扫描电子显微照片。从照片

可以观察到退火时间严重影响ZnAl₂O₄的表面结构。随退火时间增加,ZnAl₂O₄表面由尺寸一致、分布均匀、结合紧密的岛状结构衍变为突起的线状结构且表面不平整。我们分别在20h和小于30min退火得到的ZnAl₂O₄覆盖的α-Al₂O₃衬底上生长了GaN薄膜,其X射线衍射谱如图4(a)、(b)所示。退火时间小于30min时,得到的GaN薄膜具有强的(0002)和(0004)衍射峰,X射线摇摆曲线显示半高宽为0.4°,说明GaN晶体质量较好,而退火时间为20h时,得到的GaN薄膜为多晶结构。我们认为ZnAl₂O₄覆盖层发挥着和氮化物缓冲层相似的作用,其表面形貌和厚度影响着GaN的质量。退火时间小于30min时,ZnAl₂O₄覆盖层表面的岛状结构和Akasaki等人建立的AIN缓冲层模型结构相似,能促进GaN生长初期的成核和其后准二维生长模式的实现,从而提高GaN外延层的质量;而当退火

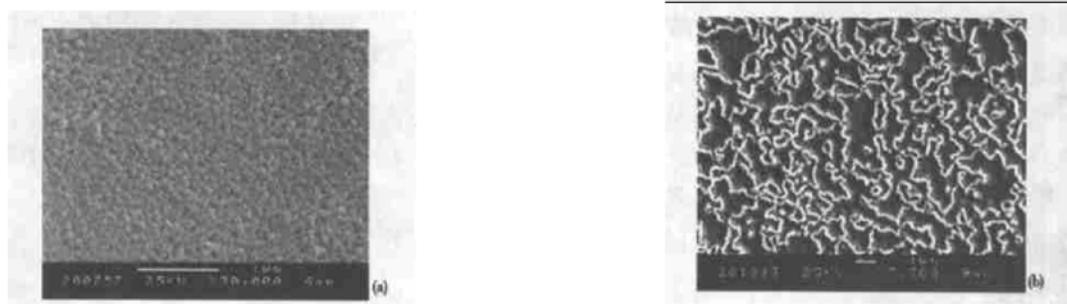


图3 ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃样品的扫描电子显微照片 退火时间: (a) 小于30min; (b) 45min

FIG. 3 Scanning Electron Microscope Images for ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃ Annealing Time: (a) Less than 30min; (b) 45min

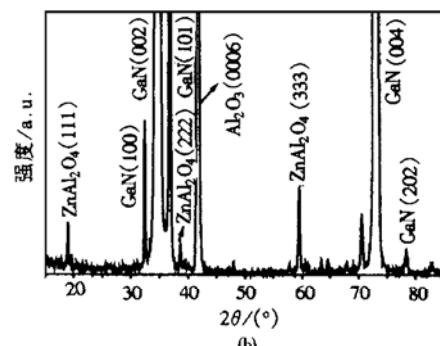
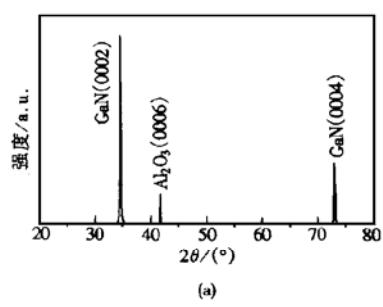


图4 ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃上生长的GaN的X射线衍射谱 退火时间: (a) 小于30min; (b) 20h

FIG. 4 X-Ray Diffraction Patterns for GaN Grown on ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃ Annealing Time: (a) Less than 30min; (b) 20h

时间为 20h 时, $ZnAl_2O_4$ 覆盖层表面存在着类似图 3(b) 中突起的线状结构且不平整, 不利于 GaN 的准二维生长模式的实现, 从而导致了 GaN 外延层为多晶结构。另外, $ZnAl_2O_4$ 覆盖层厚度随退火时间的增加而增加, 导致衬底的晶格信息难以传递到 GaN 层, 从而也促进了 GaN 从单晶到多晶的转变。我们测量了 GaN 单晶薄膜的室温光致发光谱, 观察到 GaN 强的带边发射峰, 对应的波长为 371nm, 半高宽为 28nm。为了进一步提高 $ZnAl_2O_4/\alpha-Al_2O_3$ 衬底上 GaN 的质量, 我们认为从 ZnO 和 $\alpha-Al_2O_3$ 的反应动力学及 GaN 生长条件方面来研究是有必要的, 这类的研究正在进行之中。

在常规二步法生长 GaN 过程中, 和低温淀积氮化物缓冲层有关的诸多因素影响了 GaN 生长的可控性和重复性, 而在具有 $ZnAl_2O_4$ 覆盖层的 $\alpha-Al_2O_3$ 衬底上直接生长 GaN 则可以避免以上问题。这主要表现在以下方面: (1) Xiao 等人指出采用脉冲激光淀积技术在 $\alpha-Al_2O_3$ 衬底上可以比较容易地得到高质量(0001) ZnO 薄膜^[18], 这在我们的实验中得到了证明; (2) 高温退火和腐蚀工艺简单, 易于操作和控制, 并能对大批样品同时进行操作。这保证了 $ZnAl_2O_4$ 覆盖层的晶体结构和质量; (3) 和低温氮化物缓冲层相比较, 退火得到的 $ZnAl_2O_4$ 覆盖层具有唯一的尖晶石结构, 在升温和 GaN 生长过程中比较稳定。

和低温氮化物缓冲层相比, $ZnAl_2O_4$ 覆盖层的绝缘性对 GaN 基电子器件是非常重要的。低温氮化物缓冲层具有很强的 N 型导电性, 这不仅使 GaN 基电子器件产生寄生电流通道和微波器件的功率损耗增加, 而且也导致了 GaN 基电子器件的开关特性较差, 截止频率较低。而 $ZnAl_2O_4$ 层具有很好的绝缘性, 利用具有 $ZnAl_2O_4$ 覆盖层的 $\alpha-Al_2O_3$ 衬底制备 GaN 基电子器件则可能为以上问题提供一种解决途径。

4 结论

利用脉冲激光淀积法, 在 $\alpha-Al_2O_3$ 衬底上淀积了高质量 ZnO 薄膜, 然后对 $ZnO/\alpha-Al_2O_3$ 样品高温退火得到了具有 $ZnAl_2O_4$ 覆盖层的 $\alpha-Al_2O_3$ 衬底, 并且在此类衬底上利用光加热低压 MOCVD 法生长了纤锌矿结构 GaN。X 射线衍射谱表明 $ZnAl_2O_4$ 表面几乎全为(111) 取向。扫描电子显微照片显示随

退火时间的增加, $ZnAl_2O_4$ 表面由均匀的岛状结构衍变为突起的线状结构, 相应的 GaN X 射线衍射谱表明 GaN 由 c 轴单晶变为多晶。结果表明薄 $ZnAl_2O_4$ 覆盖层的岛状结构有利于 GaN 生长初期的成核。这种一步生长法提高了 GaN 生长的重复性, 同时 $ZnAl_2O_4$ 层较好的绝缘性有可能减小 GaN 基电子器件的漏电, 改善其开关和频率特性。

参考文献

- [1] LIANG Chunguang and ZHANG Yi, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**: 89 (in Chinese) [梁春广, 张翼, 半导体学报, 1999, **20**: 89].
- [2] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 2688.
- [3] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Cryst. Growth, 1989, **98**: 209.
- [4] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **30**: L1705.
- [5] S. D. Hersee, J. Ramer, K. Zheng, C. Kranenberg, K. Malloy, M. Banas and M. Goorsky, J. Electron. Mater., 1995, **24**: 1519.
- [6] B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, M. Kato, M. Masui, S. Imag, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, Electron. Lett., 1995, **31**: 1102.
- [7] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBarrs and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett., 1995, **67**: 1541.
- [8] J. C. Ramer, I. Zheng, C. F. Kranenberg, M. Banas and S. D. Hersee, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, **449**: 225.
- [9] P. Vennegues, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille and P. Gibart, J. Cryst. Growth, 1998, **187**: 167.
- [10] J. N. Kunnia, M. A. Khan and D. T. Olson, J. Appl. Phys., 1993, **73**: 4700.
- [11] F. Hamdani, A. Botchkarev, W. Kim, H. Morkoc, M. Yeadon, J. M. Gibson, S. C. Y. Tsien, David J. Smith, D. C. Reynolds, D. C. Look, K. Evans, C. W. Litton, W. C. Mitchel and P. Hemenger, Appl. Phys. Lett., 1997, **70**: 467.
- [12] MAO Xiangjun, YANG Zhijian, LI Jing, QU Jianqin, ZHANG Guoyi, YE Zhizhen, LI Jianguang, WANG Lei and ZHAO Binhu, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**: 639 (in Chinese) [毛祥军, 杨志坚, 李景, 屈建勤, 张国义, 叶志镇, 李剑光, 汪雷, 赵斌辉, 半导体学报, 1999, **20**: 639].
- [13] T. Ueda, T. F. Huang, S. Spruytte, H. Lee, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba and J. S. Harris, J. Cryst. Growth, 1998, **187**: 340.
- [14] T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Cryst. Growth, 1993, **128**: 384.
- [15] S. L. Gu, R. Zhang, J. X. Sun, L. Z. Zhang and T. F. Kuech, MRS Internet J. Nitride Semiconduct. Res., 2000, **5S1**: W3. 15.

- [16] B. Shen, Y. G. Zhou, Z. Z. Chen, P. Chen, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng, W. Tong and W. Park, Appl. Phys. A, 1999, **68**: 593.
- [17] L. J. Alvarez, P. Bosch and A. Valenzuela, Catalysis Letters, 1993, **22**: 361.
- [18] R. F. Xiao, X. W. Sun, Z. F. Li, N. Cue, H. S. Kwok, Q. Z. Liu and S. S. Lau, J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, **15**: 2207.

GaN MOCVD Growth on ZnAl₂O₄/ -Al₂O₃ Substrates*

BI Zhao-xia, ZHANG Rong, LI Wei-ping, YIN Jiang, SHEN Bo, ZHOU Yu-gang, CHEN Peng, CHEN Zhi-zhong, GU Shu-lin, SHI Yi, LIU Zhi-guo and ZHENG You-dou

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: One-step growth of GaN films on ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃ substrates via metalorganic chemical vapor phase deposition (MOCVD) is investigated. ZnO films are directly deposited on α-Al₂O₃ by pulsed laser deposition (PLD), and ZnAl₂O₄ layers are synthesized by annealing ZnO/α-Al₂O₃ wafers at a high temperature of 1100°C. GaN films are then grown on these combined substrates via light-radiation heating low-pressure MOCVD. X-ray diffraction (XRD) pattern of ZnAl₂O₄/α-Al₂O₃ shows peaks of ZnAl₂O₄(111). When the annealing time during the ZnAl₂O₄ formation increases from less than 30min to 20h, the morphology of ZnAl₂O₄ surface changes from the uniform islands to the bulge-line structures. while the structure of corresponding GaN films directly deposited on these substrates changes from the c-axis single crystal to poly-crystalline. X-ray rocking curve of GaN shows the FWHM of 0.4°. Results indicate that islands on thin ZnAl₂O₄ layer can promote nucleation at the initial stage of GaN growth, so as to increase the quality of GaN film.

Key words: GaN; ZnAl₂O₄; MOCVD; XRD; SEM

PACC: 6855; 6822; 6116D; 6110

Article ID: 0253-4177(2001)08-1025-05

* Project Supported by Major State Basic Research Development Program of China, National Foundation for Distinguished Young Scholars, National Natural Science Foundation of China, National High Technology Research and Development Plan.

BI Zhao-xia was born in 1978. Now he is working his M. S. degree in Nanjing University. His research interests include material growth and characterization of III-V semiconductor materials.

ZHANG Rong was born in 1964, professor and tutor of PhD candidate. His present research focuses on the material growth and device preparation in III-V semiconductor materials.