



GaN基材料的低温外延技术

余佳东, 罗毅*, 汪莱, 王健, 郝智彪, 孙长征, 韩彦军, 熊兵, 李洪涛

北京信息科学与技术国家研究中心, 清华大学电子工程系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: luoy@tsinghua.edu.cn

2022-06-11 收稿, 2022-07-22 修回, 2022-07-25 接受, 2022-07-26 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFA0205800)和国家自然科学基金(61904093, 62150027, 61974080, 61822404, 61975093, 61991443, 61927811, 61875104)资助

摘要 GaN基半导体材料的禁带宽度覆盖了整个可见光波段, 且其具有优良的物理化学特性, 因而被广泛应用于光电子器件、电力电子器件及射频微波器件的制备. 传统的GaN基材料通常是利用金属有机物化学气相沉积、分子束外延或氢化物气相外延等在蓝宝石、硅或碳化硅等耐高温的单晶衬底上外延生长得到. 这些外延生长技术通常采用高温来裂解参与反应的前驱体. 随着信息化和智能化的变革不断深入, 催生出了对核心光(电)子器件的低成本和柔性化等共性需求. 廉价且易于大面积制备的非晶衬底(玻璃、塑料、金属、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)等)是较为理想的选择, 但非晶衬底的一个显著缺点是不能耐受较高的生长温度. 由此催生出了GaN基材料低温外延的需求, 即需要一类在低温下可以利用外电场能量裂解反应前驱体的外延设备. 到目前为止, 人们基于物理气相沉积和化学气相沉积的基本原理已经开发出了多种低温外延技术, 取得了初步的研究结果. 本文分别对这两类低温外延技术进行详细介绍, 包括设备结构、工作条件和相关的外延生长结果, 总结各类技术的特点. 最后, 对低温外延技术的发展前景作了展望, 指出未来研究需要关注的重点.

关键词 GaN基材料, 低温外延, 外场耦合裂解, 物理气相沉积, 化学气相沉积

以氮化镓(GaN)为代表的III族氮化物作为一类宽禁带的第三代半导体材料, 其禁带宽度可以覆盖整个可见光波段^[1], 且具有击穿场强大、热导率高、热稳定性强、电子饱和漂移速率大、抗辐照能力强等优异性能^[2], 已经被广泛应用于各类光电子器件(如发光二极管^[3]、激光器^[4]、太阳能电池^[5]、光探测器^[6]、光学频率梳^[7])和电子器件(高电子迁移率晶体管^[8]、异质结双极晶体管^[9]、场效应晶体管^[10]、薄膜晶体管^[11]、声表面波滤波器^[12])的制备. 目前GaN基器件在半导体照明、固态紫外光源、太阳能光伏、激光显示、柔性显示屏、移动通信、电源、新能源汽车、智能电网等产业得到了广泛的应用, 技术和市场都日趋成熟.

GaN基材料的外延生长历史源远流长, 先后发展出了液相外延(liquid phase epitaxy, LPE)技术、气相外延技术(包括氯化物气相外延(chloride vapor phase epitaxy, Cl-VPE)、氢化物气相外延(hydride vapor phase epitaxy, HVPE)和金属有机物化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)、分子束外延(molecular beam epitaxy, PA-MBE)技术以及化学束外延(chemical beam epitaxy, CBE)等方法^[13]. 液相外延技术通过控制生长条件使得饱和溶液中的溶质析出在衬底表面^[14], 优点是设备结构简单、晶体质量高、生长速率快. 但是液相外延无法应用于薄层量子结构的生长中, 只适合生长单晶块状材料^[15-17], 目前已

引用格式: 余佳东, 罗毅, 汪莱, 等. GaN基材料的低温外延技术. 科学通报, 2023, 68: 1762-1776

Yu J D, Luo Y, Wang L, et al. Low temperature epitaxial technology for GaN-based materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 1762-1776, doi: 10.1360/TB-2022-0653

经基本被氢化物气相外延技术所取代。氯化物气相外延中金属源以氯化物(如 $\text{GaCl}_3(\text{g})$)形式与 $\text{NH}_3(\text{g})$ 发生常压下的取代反应^[18,19], 优点也是设备结构简单、晶体质量高、适合单晶块状材料。但是其缺点也是显而易见的, 氯化物通常具有毒性和腐蚀性, 这对设备的安全运行措施提出了很高的要求。氢化物气相外延是GaN基材料的研究热点之一, 其使用的 $\text{GaCl}_3(\text{g})$ 是金属Ga(l)和 $\text{HCl}(\text{g})$ 反应的生成物^[20,21], 其最大优势是生长速率较快, 通常能达到百微米每小时或更快^[22-24]。氢化物气相外延通常被应用于GaN基自支撑同质衬底的制备^[25-27], 但也无法应用于薄层量子结构的生长。金属有机物化学气相沉积也称金属有机物化学气相外延, 其采用的III族前驱体为金属有机化合物(如三甲基镓(trimethyl-gallium, TMGa))^[28], 可以灵活制备各类多元固溶体并能精确控制外延层的组分、厚度和掺杂浓度, 生长速率调节范围较广。金属有机物化学气相沉积适合于生长异质结、超晶格、量子阱材料等低维结构, 且可以进行多片和大片的外延生长, 是目前产业化应用的主流技术。其主要缺点是氢化物源和金属有机物源的价格较为昂贵且均具有一定的毒性, 需要特别注意运行安全及环保问题。分子束外延是在高真空条件下(通常为 10^{-5} Torr, 1 Torr=133.3 Pa), 将不同的原子(分子)束流以一定的速率喷射到被加热的衬底表面进行合成反应的方法^[29]。其优点是生长速率可控性强、界面陡峭、易于进行原位监控^[30], 适合生长异质结、超晶格和量子阱等低维结构材料, 但是较高的真空维持成本和较低的生长速率则限制了其在生产中的应用。化学束外延是一种与分子束外延类似的高真空外延技术, 但其III族前驱体为金属有机化合物^[31], 能够进行各类多元固溶体的制备, 同时也适合于进行原位监控。它的缺点是需要对尾气进行处理后才能排放, 且金属有机物源在分解过程中容易引入碳污染, 因此目前仍然无法用于生产领域。

1 GaN基材料的晶体结构

GaN基材料主要包括GaN、InN、AlN及其三元固溶体和四元固溶体, 主要有3种晶体结构: 纤锌矿(wurtzite)结构、闪锌矿(zincblende)结构和岩盐(rocksalt)结构。其中纤锌矿结构是常温常压下最稳定的结构。闪锌矿结构是亚稳相, 在高温下可以转变成纤锌矿结构, 较低温度下能够以堆垛层错的形式存在于纤锌矿结构中^[32]。而岩盐结构是GaN的高压相, 只有在极端高压条

件下才能出现, 通常利用MOCVD外延得到的GaN基外延层不会出现岩盐结构。对最常见的纤锌矿结构GaN基材料而言, 其原子的层间堆垛方式为AaBbAaBb, 面间晶格常数 c 与面内晶格常数 a 的比值为 $\sqrt{8/3} \approx 1.633$, aB面与Bb面间的键角 α 及aB面内的键角 β 均为 109.47° 。常见的晶面包括极性的c面(0001), 半极性的s面(10 $\bar{1}$ 1)、r面(10 $\bar{1}$ 2)、n面(11 $\bar{2}$ 3), 以及非极性的a面(11 $\bar{2}$ 0)、m面(10 $\bar{1}$ 0)^[33]。通常在c面(0001)蓝宝石和Si(111)衬底上外延得到的GaN基薄膜是c面(0001)的结晶取向。利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术对其(0002)面(即002)面和(10 $\bar{1}$ 2)面(即(102)面)进行摇摆曲线表征, 能够获知外延层的晶体质量, 并计算得到位错密度的信息^[34]。

2 外延技术需求及实现方案

随着现代社会的信息化和智能化变革不断深入, 核心光电子器件和电子器件的应用也得到了极大的拓展, 对核心光电子器件和电子器件的要求也在不断更新。一方面, 对光电子器件而言, 显示是实现信息交换和智能化的关键环节。向智能社会迈进需要进一步降低单位面积的显示成本, 同时可穿戴和可移植的柔性显示技术也有着广泛的应用前景。此外, 随着时间的推移和器件性能的提升, 固态照明逐渐渗透到人类生活的各个角落, 应用场景丰富多彩。由此判断, 低成本的面光源将是下一代照明技术路线的有力竞争者。另一方面, 对电子器件而言, 降低单位面积的器件成本也是未来需要关注的方向。例如, 大面积有源矩阵平板显示(active matrix flat panel dosimeter, AMFPD)的有源驱动模块需要大规模的薄膜晶体管阵列。此外, 柔性电子皮肤在人工义肢、机器人、医疗检测和诊断等方面有着广泛的应用前景, 这也催生了对低成本柔性传感器的需求。可以看出, 以上各应用对核心元器件的共性需求是低成本和柔性化, 这也是下一代光(电)子器件的主要发展方向之一。因此, 目前商用的GaN基材料外延技术需要进行一定的变革从而适应新需求。与目前技术较为成熟的一类柔性光电子器件——有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)相比, GaN基器件作为一类无机半导体器件理应具有更好的寿命和可靠性。为了制备低成本和柔性化的(光)电子器件, 廉价且易于大面积制备的非晶衬底(玻璃、塑料、金属、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚二甲基硅氧烷等)是较为理想的

选择。尽管目前借助六角密堆金属或二维材料过渡层已经可以在非晶或单晶衬底上得到可剥离的单晶GaN外延层^[35,36]，但非晶衬底的一个显著缺点是不能耐受较高的生长温度，例如常用的浮法玻璃在超过600°C的条件下就会软化。MOCVD中参与生长的前驱体主要依靠衬底表面的高温产生热裂解，对于III族氮化物而言通常需要较高的生长温度，因此催生出了GaN基材料低温外延的需求，即需要一类在低温下可以利用外电场能量裂解反应前驱体的外延设备。

目前，已经问世的低温外延设备均利用外场耦合的方式提供能量使反应源离化，从而降低其裂解温度。按照其工作原理可以分为两种类型：物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)。现有的基于PVD的低温外延技术包括反应磁控溅射^[37]、等离子体辅助MBE(plasma-assisted MBE, PA-MBE)^[38]、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)^[39]、脉冲溅射沉积(pulsed sputtering deposition, PSD)^[40]及激光辅助MBE(laser MBE, LMBE)^[41]等。现有基于CVD的低温外延技术包括远程等离子体CVD(remote plasma CVD, RPCVD)^[42]、迁移增强余晖CVD(migration enhanced afterglow CVD, MEA-CVD)^[43]、远程等离子体增强MOCVD(remote plasma-enhanced MOCVD, RPE-MOCVD)^[44]、活性增强MOCVD(radical-enhanced MOCVD, REMOCVD)^[45]、电子回旋共振等离子体增强MOCVD(electron cyclotron resonance plasma-enhanced MOCVD, ECR-PEMOCVD)^[46]及电感应耦合等离子体MOCVD(inductive coupled plasma MOCVD, ICP-MOCVD)^[47]等。在前述分类基础上，本文对GaN基材料的低温外延技术进行综述，主要内容涉及组成结构、工作条件和外延生长结果。对各类技术的特点进行梳理，并针对目前仍然存在的一些问题进行展望，希望能够为GaN基材料的低温外延研究提供有益的参考。

3 基于PVD原理的低温外延技术

基于PVD原理低温外延技术的主要特点是反应腔需要维持较高的真空度，这对设备的运行和维护带来了一定的挑战。

3.1 反应磁控溅射

反应磁控溅射的设备结构如图1所示。以GaN生长为例，纯度为99.9999%的Ga靶被用作III族源，N₂和Ar

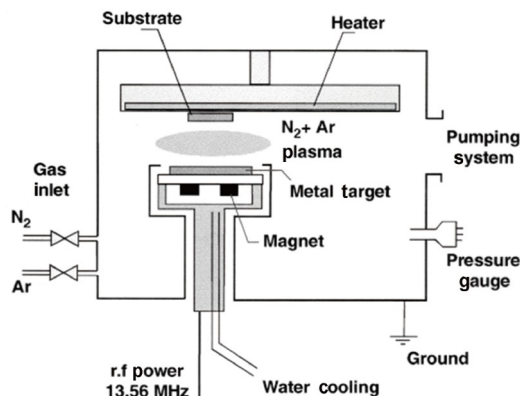


图1 反应磁控溅射结构示意图^[38]

Figure 1 Schematic diagram of the reactive magnetron sputtering^[38]

的混合气体被用作V族源。Ar的通入可以增加Ga原子的溅射速率，用来裂解N₂和Ar的射频(radio frequency, RF)源的工作频率为13.56 MHz。Ga靶下方的磁场能增加电子动能，提高与N₂和Ar的碰撞概率来增强靶材溅射，同时还能将高密度的等离子体限制在靶材上方，降低离子对衬底的轰击^[48]。反应腔的本底压强在10⁻⁸ Torr量级，反应时的压强一般在10⁻² Torr量级，生长速率一般在几百纳米每小时的量级。反应磁控溅射虽然可以有效降低生长温度，但外延层通常是多晶的状态。

Yin等人^[37]于2007年报道了在Si(111)衬底上利用反应磁控溅射沉积六方相GaN的结果。反应过程中衬底没有加热。在0.5 Pa下沉积得到了GaN薄膜，其XRD的(002)面摇摆曲线半高全宽(full width at half maximum, FWHM)为986″，表面粗糙度的均方根值(root mean square, RMS)为4.4 nm。Junaid等人^[49]于2011年报道了在蓝宝石衬底上700°C下生长GaN的结果。外延层的穿透位错密度小于10¹⁰ cm⁻²，XRD的(002)面摇摆曲线FWHM为1054″，4 K下光致荧光(photoluminescence, PL)的发光峰位为3.474 eV，FWHM为6.3 meV。Li和Kuo^[50]于2014年报道了利用射频溅射金属陶瓷靶进行GaN材料的生长结果。其靶材组分为30%的Ga和70%的GaN，因此克服了金属Ga黏性大和GaN靶材熔点高(>2500°C)的困难。在Si(100)衬底上400°C下生长的GaN具有纤锌矿结构，(002)面的摇摆曲线FWHM为0.332°，表面粗糙度RMS为0.86 nm，霍尔(Hall)测试的电子浓度为1.04×10¹⁸ cm⁻³，迁移率为7.1 cm²/(V s)。Yohannes和Kuo^[51]于2015年报道的掺Cu的p型GaN电导率为0.79 S/cm。Huq等人^[52]于2016年报道了在Si(111)、蓝宝石和玻璃衬底上利用反应磁控溅射沉积GaN的结果。

衬底温度为700°C, 工作压强为5 mTorr. 通过优化射频功率和N₂流量, 得到了Ga/N化学计量比接近1的六方相GaN薄膜. 蓝宝石表面的GaN晶粒尺寸达到62 nm. Mantarci^[53]于2019年报道了在钠钙玻璃上利用射频溅射生长GaN薄膜的结果. 通过优化射频功率得到了六方结构(100)取向的外延层, 生长温度不超过800°C, 表面粗糙度RMS小于1 nm. Mantarci和Kundakçi^[54]在同一年又报道了在蓝宝石衬底上GaN薄膜的生长结果. 通过优化射频功率得到了六方结构(101)和(202)混合取向的外延层, 生长温度不超过800°C, 表面粗糙度可达0.2 nm.

3.2 等离子体辅助MBE(PA-MBE)

MBE是在高真空条件下(III族氮化物的生长腔压通常为10⁻⁵ Torr)将外延层各组成元素的原子或分子束流喷射到被加热的衬底表面进行化学反应, 并沉积成单晶薄膜的方法. PA-MBE利用RF源裂解N₂得到V族活性N原子参与生长^[55,56]. 由于N₂源无污染、裂解效率高且不会在反应腔内产生H杂质, 因而PA-MBE得到了广泛的应用. PA-MBE的设备结构如图2(a)所示, 反应腔的侧壁为双层结构, 中间通液氮以降温来保持生长时生长室的真空度. 图2(b)为RF源示意图, 裂解产生的等离子体直接通入反应腔内, 由于腔内真空度很高, 活性N原子的平均自由程很大(10⁻⁵ Torr下可达米量级), 在相互复合成为N₂分子之前就能到达衬底表面.

Wang等人^[57]于2013年报道了在La_{0.3}Sr_{1.7}AlTaO₆ (LSAT)衬底上利用PA-MBE在500°C下生长GaN的结果. LSAT在高温下会有严重的界面反应, 因此需要在

低温下进行生长. 由于LSAT衬底与GaN只有1.0%和3.6%的晶格失配和热失配, 因此在低温下也获得了很好的晶体质量. 其表面粗糙度RMS为1.2 nm, XRD (002)面和(102)面的摇摆曲线FWHM分别为198"和400". Yu等人^[58]于2015年报道了他们在蓝宝石衬底上利用PA-MBE在80°C下的低温下生长结果. GaN外延层为高c轴取向的柱状多晶. Ichinohe等人^[59]于2016年报道了在蓝宝石衬底上利用NH₃作为反应源在MBE中低温生长GaN的结果, 在390°C下得到了高c轴取向的六方GaN薄膜. Yu等人^[60]于2019年报道了在石英玻璃上利用PA-MBE在铺有多层石墨烯的铜箔上生长GaN的结果, 采用迁移增强外延(migration enhanced epitaxy, MEE)法在530°C下得到了无应力的六方相GaN薄膜. Yu等人^[61,62]又于2020和2021年连续报道了利用PA-MBE在铺有3层石墨烯的石英玻璃上的外延结果, 结合等离子体轰击石墨烯以及MEE法, 在530°C下得到了无应力的六方相单晶GaN薄膜. 其表面粗糙度RMS为2.04 nm, XRD(002)面和(102)面的摇摆曲线FWHM分别接近0.2°和0.9°. 此外, Yu等人^[63]还于2021年报道了在铺有3层石墨烯的石英玻璃上InGa_N量子阱生长结果. 最高生长温度为530°C. 优化后的蓝光单量子阱内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)可达15.5%, 并且利用热释放胶带实现了外延层的机械剥离转印.

3.3 脉冲激光沉积(PLD)

PLD的设备结构如图3所示. 以GaN生长为例, 采用RF等离子体源裂解N₂作为V族源, 采用高能的脉冲激

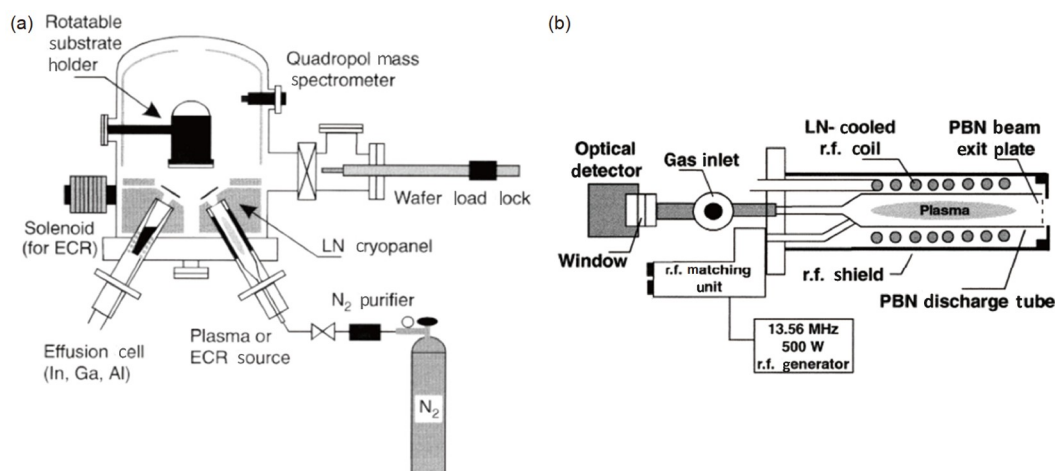


图2 PA-MBE(a)和RF源(b)的结构示意图. 改自文献[38]

Figure 2 Schematic diagram of the PA-MBE (a) and the RF source (b). Modified from Ref. [38]

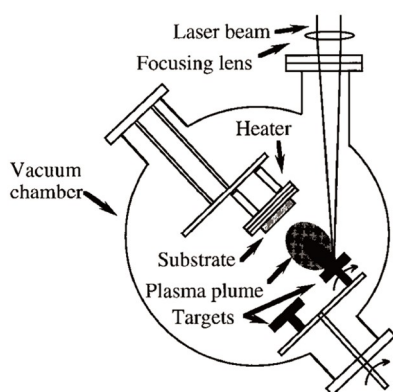


图3 PLD结构示意图^[39]
Figure 3 Schematic diagram of the PLD^[39]

光(例如KrF激光器, 波长为248 nm)照射Ga靶材使Ga原子逸出. 激光器一般采用脉冲工作方式, 典型的重复频率和单脉冲能量分别为1 Hz和60 mJ. 气化后的Ga原子具有较高的初始动能, 可以在衬底表面进行迁移和成键. 其工作压强在 10^{-6} Torr量级, 比MBE生长时的真空度还要高一个量级. 这样的高真空度下, Ga原子和活性N原子的平均自由程很长, 可以几乎无碰撞地运动到衬底表面参与生长.

Inoue等人^[64]于2006年报道了在Cu(111)衬底上生长GaN的结果. 生长温度为620°C. 生长过程中, 通过反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)实时观测, 能看到尖锐的条纹图案. Kobayashi等人^[65]于2011年报道了利用PLD在室温下基于ZnO衬底生长r面GaN的结果. XRD(102)面的摇摆曲线FWHM为169". Yang等人^[66]于2015年报道了在蓝宝石衬底上采用PLD在750°C下生长GaN的结果. 在引入150 nm的AlN插入层后, 其表面粗糙度RMS为2.3 nm, 摇摆曲线(002)面的FWHM为1908". Wang等人^[67]于2016年报道了在LSAT衬底上生长GaN的结果. 在450°C下生长的GaN表面粗糙度RMS为0.9 nm, XRD的(002)面和(102)面的摇摆曲线FWHM分别为216"和360". Wang和Jiang^[68]于2016年报道了在Si(111)衬底上生长六方相GaN的结果. 摇摆曲线(002)面的FWHM为1.4°. 在室温下可以测试到六方相GaN的近带边(near-band-edge, NEB)发光光谱(~3.4 eV), 其FWHM为2.47 meV. Wang等人^[69]于2017年报道了在GaN/蓝宝石模板上生长厚膜GaN(~4 μm)的结果. 摇摆曲线(002)面的FWHM可达0.19°, 对应的晶粒尺寸为57 nm. 表面粗糙度RMS可达2.1 nm.

3.4 脉冲溅射沉积(PSD)

由于PLD技术对真空度要求很高, 设备的制造和维护难度较大, Sato等人^[70]又提出了PSD技术. PSD与反应磁控溅射的最大区别是其使用脉冲等离子体作为激励源. 典型工作气压为1~3 mTorr. 溅射的气体为N₂和Ar. 其中N₂溅射后直接产生活性N原子作为V族源, Ar离子溅射Ga靶产生能量较高的Ga原子作为III族源参与反应. PSD配备了RHEED进行原位监测. 该设备的优点是溅射得到的V族源和III族源都有较高的动能^[71,72], 并且脉冲式地提供反应物, 可以有效增加吸附原子在衬底表面的迁移时间, 因此非常适合在低温(可至室温)下生长高质量的外延薄膜.

Sato等人^[70]于2009年报道了在SiC衬底上利用PSD在室温下生长AlN的结果. AlN保持了SiC衬底的表面形貌, 有着台阶状平整表面, XRD(004)面和(102)面的摇摆曲线FWHM分别为150"和250". Shon等人^[73]于2014年报道了在多层石墨烯/非晶SiO₂衬底上生长GaN的结果. 生长温度为750°C. AlN插入层能极大抑制立方相GaN的形成, XRD(002)面的摇摆曲线FWHM为2220". Shon等人^[36]于同年又报道了将玻璃和多层石墨烯分别作为衬底和预取向层, 在550~760°C下外延得到红、绿、蓝三色InGa_N基LED并实现电注入发光的结果. 其中变温PL测得的绿光多量子阱(multiple quantum wells, MQWs)的内量子效率可以达到7.4%. Arakawa等人^[74]于2016年报道了在GaN膜衬底上采用PSD在950°C下获得n型和p型GaN的结果. n型和p型霍尔迁移率分别为1008和34 cm²/(V s). Kim等人^[75]于2017年报道了利用金属Hf作为衬底的外延生长结果. 通过升温退火的方式使非晶Hf箔转变为高c轴取向的多晶Hf箔, 可以为外延层预先提供一定的结晶取向. 在400~700°C进行了n-GaN、InGa_N MQWs、p-GaN的生长, 最终到了红、绿、蓝三色LED并实现了电注入发光. 低温下Hf衬底与GaN外延层之间的界面互扩散得到了有效抑制. Fudetani等人^[76]于2019年报道了在半绝缘的Fe掺杂GaN同质衬底上利用PSD在720°C下生长p型掺杂GaN的结果. 掺杂剂为Mg, 退火后室温下的p型载流子浓度可达 $2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 其XRD(002)面的摇摆曲线FWHM可达330". Ueno等人^[77]于2019年报道了在AlN/蓝宝石模板上利用PSD在950°C下生长n型掺杂GaN的结果. 掺杂剂为Si, 室温下的n型载流子浓度可达 $2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率可达112 cm² V⁻¹ s⁻¹.

3.5 激光辅助MBE(LMBE)

LMBE的基本原理与PLD十分类似,即在一个MBE腔内使用激光轰击高纯靶材使之气化,从而使其沉积到衬底表面进行材料生长.工作气压在 10^{-5} Torr量级.其设备结构如图4所示. Kumar等人^[78]于2014年报道了在蓝宝石衬底上利用LMBE生长GaN的结果.生长温度为500°C, XRD(002)面的摇摆曲线FWHM为245". Kushvaha等人^[79]于2016年报道了在宝石衬底上利用LMBE生长GaN的结果.优化激光重复频率后,在700°C下生长的GaN薄膜具有很好的 c 轴取向. XRD(002)面的摇摆曲线FWHM仅为121",表面粗糙度RMS为9.3 nm. Dixit等人^[80]于2017年报道了在蓝宝石衬底上利用LMBE生长GaN的结果.在600°C下得到了晶粒尺寸为80 nm、表面粗糙度RMS为4.2 nm的GaN外延层.室温下的NEB峰位在3.41~3.43 eV,其FWHM为62 meV. Dewan等人^[81]于2018年报道了在Mg掺杂GaN/蓝宝石模板上利用LMBE生长n型GaN薄膜的结果.采用HVPE生长的多晶GaN(直径为1英寸,1英寸=2.54 cm)作为靶材,生长温度为800°C.样品可见光波段的光学透过率超过了80%,且展现出了良好的整流特性(整流在 10^4 量级),p-n结的导通电压为1.2 V. Ramesh等人^[82]于2020年报道了在铺有单层石墨烯的Cu箔上利用LMBE生长GaN的结果.生长温度为700°C, GaN的晶粒尺寸可达600 nm.室温下六方相GaN的NEB峰位在3.4 eV,其FWHM为200 meV.

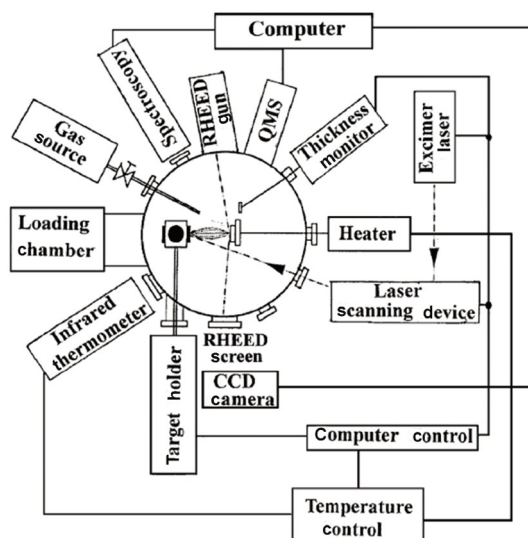


图4 LMBE结构示意图^[41]

Figure 4 Schematic diagram of the LMBE^[41]

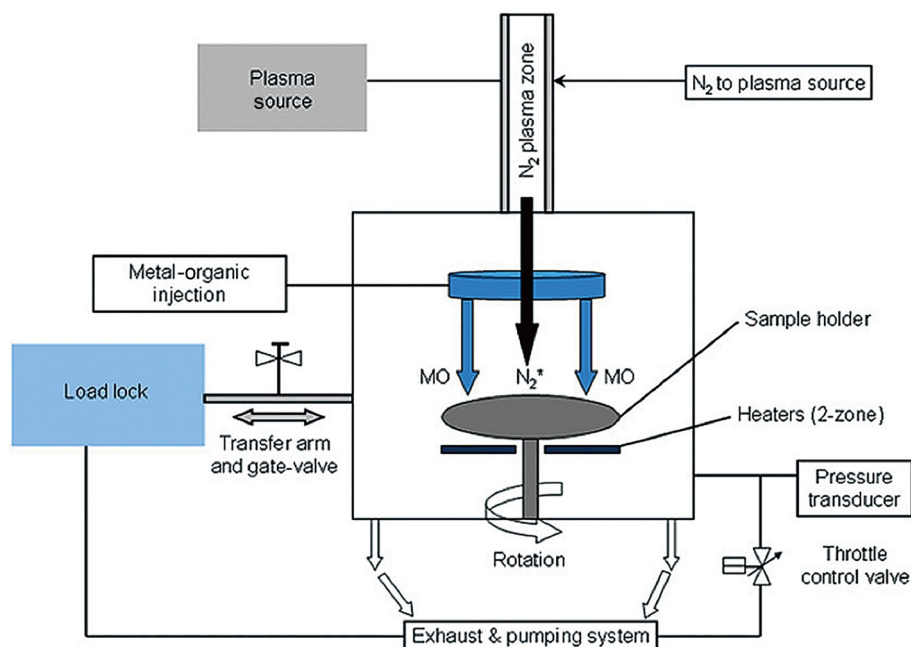
4 基于CVD原理的低温外延技术

与PVD相比, CVD设备对真空度的要求不高,且气相反应源在理论上的扩散范围更大,所以有望实现大面积外延生长,具备量产的应用潜力.

4.1 远程等离子CVD(RPCVD)

RPCVD的设备结构如图5所示,该技术是Bluglass公司与麦考瑞大学(Macquarie University)联合设计的一种低温生长技术^[83]. 该技术的等离子体发生装置采用的是ECR源,这是一种低气压等离子体发生装置^[84]. N_2 在2.45 GHz的射频下被电离^[85]. 其优点是能量转换率高、产生的等离子体密度高^[48]. 衬底托盘距离等离子体出口20~30 cm,生长气压为3 Torr. 氮等离子体中只有寿命较长的中性活性粒子能到达衬底(如 $A^3\Sigma_u^+$,其寿命约为2.4~3.3 s)参与III族氮化物的生长^[86],而高能离子则会在到达衬底的途中慢慢减少,从而减轻了高能离子对样品表面的轰击^[42]. 通过等离子体发光光谱(optical emission spectrum, OES)技术,在衬底上方几乎检测不到与 N_2^+ 相关的391 nm光谱. 然而,排气环匀气的方式已被证实很难得到一个大面积均匀的流场^[84].

RPCVD目前主要由BluGlass公司进行商业化运营. Martin等人^[83]于2008年报道了在玻璃衬底上采用RPCVD于700°C下生长GaN的结果. PL测试结果表明, RPCVD生长的GaN与蓝宝石衬底上高温生长的GaN有着可比拟的发光强度, XRD极图(ϕ 扫描)中6个分立的峰表明,生长的GaN在 a 面和 c 面有着一致的结晶取向. Corr等人^[42]于2011年利用RPCVD于750°C下在GaN/蓝宝石模板上得到了表面较为平坦的GaN薄膜,并通过等离子体发射光谱研究了RPCVD中的等离子体分布. 但是报道中未见具体的有关GaN薄膜晶体质量方面的结果. Barik等人^[87]于2019年报道了利用RPCVD在n-i-p结构的GaN/蓝宝石模板上生长n++/p++隧穿结用以制备隧穿结LED的结果. RPCVD生长时采用的n型掺杂剂为 SiH_4 . 利用RPCVD生长重掺杂n型GaN的温度为750~850°C. 制备出的n++/p++隧穿结完全可以取代氧化铟锡(indium-tin oxide, ITO)透明电极,实现较好的光输出效率. Brown等人^[88]也于2020年发表了结合RPCVD和MOCVD在GaN模板上生长n++/p++隧穿结用以制备脊波导激光器的报道. 利用RPCVD生长的重掺杂n型GaN可以实现良好的隧穿特性及欧姆接触特

图5 RPCVD结构示意图^[42]Figure 5 Schematic diagram of the RPCVD^[42]

性, 隧穿结在10 V偏压下的电流密度为 6 kA/cm^2 。

4.2 迁移增强余晖CVD(MEA-CVD)

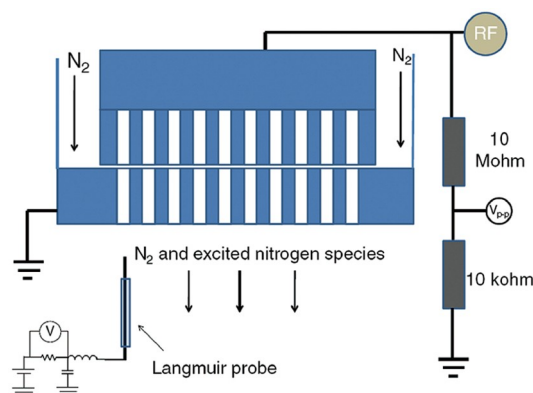
MEA-CVD是Butcher等人^[43]设计的一种低温外延设备。与RPCVD相比, MEA-CVD使用了空心阴极等离子体(hollow cathode plasma, HCP)源替代了RPCVD的ECR等离子体源, 使其更适合产生高密度的等离子体。HCP源的结构示意图如图6所示, 使用双层空心阴极, 下层连在地线上, 上层连在13.56 MHz的射频源上作为阴极, 等离子体自身作为阳极。HCP相比于ICP的优点是没有石英介质窗带来的氧污染^[58], 相比于电容耦合(capacitively coupled plasma, CCP)等离子体源的优点是有着更高的等离子体密度。通常CCP的等离子体密度为 10^{10} cm^{-3} ^[89], 而通过郎缪尔探针(Langmuir probe)测得的该HCP源出口处的等离子体密度为 $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ^[43]。

Butcher等人^[43]于2012年报道了在蓝宝石衬底上采用MEA-CVD在 650°C 下生长GaN的结果。生长过程采用了迁移增强外延的方法, 交替通入 N_2 等离子体和金属有机物源, 从而增强了Ga原子的迁移能力。GaN薄膜的表面粗糙度RMS能够小于1 nm。但是, 该结果仅仅验证了该设备能够生长出平整的GaN薄膜, 对其结晶特性还未有相关报道。Binsted等人^[90]于2012年报道了利用MEA-CVD在蓝宝石衬底上生长InN/GaN异质结的

结果。生长温度为 540°C 。低温下InN和GaN之间几乎没有发生互扩散现象, 具有比较陡峭的界面。优化后的表面粗糙度RMS为9.8 nm。Gergova等人^[91]于2014年报道了利用MEA-CVD在氧化镓缓冲层/蓝宝石衬底上生长InN薄膜的结果。生长温度为 512°C , 表面粗糙度RMS为4.2 nm。

4.3 远程等离子体增强MOCVD(RPEMOCVD)

早在20世纪90年代, Sone等人^[44]就开展了低温MOCVD的研究。他们自主开发的RPEMOCVD利用远

图6 HCP源结构示意图^[43]Figure 6 Schematic diagram of the HCP source^[43]

程射频N₂等离子体提供活性N粒子,金属有机物源由排气环通入腔体中。Sone等人^[44]于1996年报道了在蓝宝石衬底上得到高 c 轴取向GaN薄膜的结果。生长温度为500°C。但是面内结晶取向却仍然难以达到一致。Sone等人^[92]又于1998年报道了在800°C条件下在蓝宝石衬底上生长Ga_{0.5}In_{0.5}N薄膜的结果。在10 K下可以测到微弱的Ga_{0.5}In_{0.5}N带边发光峰。但是,随着高温MOCVD设备及两步法外延工艺的逐步完善,RPEMOCVD技术的研究也逐渐停滞不前。

4.4 活性增强MOCVD(REMOCVD)

REMOCVD是Amano课题组^[45,93]自主开发的低温外延技术,其设备结构如图7(a)所示。REMOCVD使用了CCP作为等离子体源,其工作频率为60 MHz。产生的等离子体密度约为 10^{11} cm^{-3} 。等离子体源为N₂和H₂的混合气体,等离子体在输运到衬底前会通过一个金属网(装在喷淋头上)。在这个过程中,高能带电粒子会被过滤掉,从而避免其对薄膜表面的轰击。在等离子体的辉光放电区域与衬底托盘之间引入了金属栅格,期望利用金属栅格吸收过滤掉一部分高能离子,减少对样品表面的轰击。III族源的匀气方式与RPCVD技术相似,金属有机物源经由衬底上方7 mm处的排气环通入腔体,匀气结构如图7(b)所示。REMOCVD技术在设计中考虑了如何获得更高密度的等离子体,同时考虑了等离子体中离子的过滤问题。但是其III族源的匀气仍采用排气环方式,较差的流场均匀性导致大面积单晶薄膜生长困难。

Lu等人^[93]于2014年报道了利用REMOCVD技术生

长Ga_{0.5}In_{0.5}N的结果。他们在800°C下于蓝宝石衬底上生长了高 c 轴取向的Ga_{0.5}In_{0.5}N薄膜。典型的生长速率为420 nm/h。XRD(002)面的摇摆曲线FWHM在1°左右,但面内结晶取向的情况未见报道。Takai等人^[45]于2017年报道了利用REMOCVD技术在Ga_{0.5}In_{0.5}N/Si模板和Ga_{0.5}In_{0.5}N同质衬底上生长In_{0.5}Ga_{0.5}N薄膜的结果。生长温度为200°C。In_{0.5}Ga_{0.5}N薄膜有较好的 c 轴取向,表面粗糙度RMS值在2.6 nm左右。Amalraj等人^[94]于2018年报道了利用REMOCVD技术同质外延Ga_{0.5}In_{0.5}N的结果。通过引入N₂/H₂等离子体对Ga_{0.5}In_{0.5}N同质衬底表面的预处理过程,在800°C生长温度下得到的Ga_{0.5}In_{0.5}N外延层晶体质量可以与MOCVD在高温(>1000°C)下的生长结果相媲美。XRD(002)面的摇摆曲线FWHM可达122"。Amalraj等人^[95]于2020年又报道了利用REMOCVD技术同质外延Ga_{0.5}In_{0.5}N的结果。采用优化的生长气压(300 Pa),在800°C生长温度下得到了表面粗糙度RMS为4.2 nm的Ga_{0.5}In_{0.5}N薄膜。

4.5 电子回旋共振等离子体增强MOCVD(ECR-PEMOCVD)

ECR-PEMOCVD由秦福文课题组^[96]提出,其原理与RPCVD类似。III族原子由衬底表面的热场裂解金属有机物源获得,V族原子为ECR裂解N₂产生的等离子体中活性N原子。图8为腔耦合ECR等离子体源的结构示意图。一台具有连续波输出、频率为2.45 GHz、功率为100 W~1.5 kW且连续可调的高稳定度微波功率源,通过一个由环形隔离器、水负载(用来吸收反射波的能量,保护磁控管)、调配器(用作阻抗调整,以满足最佳的微波和等离子体耦合条件)和定向耦合器组成的

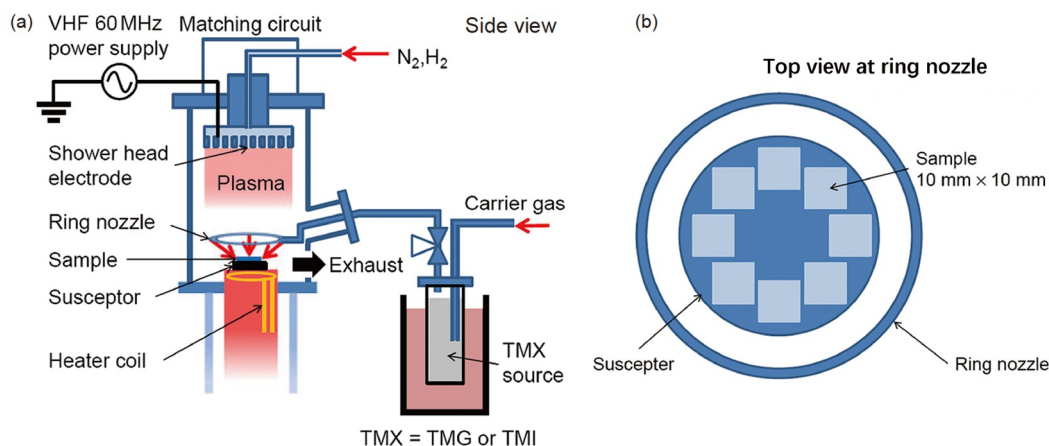
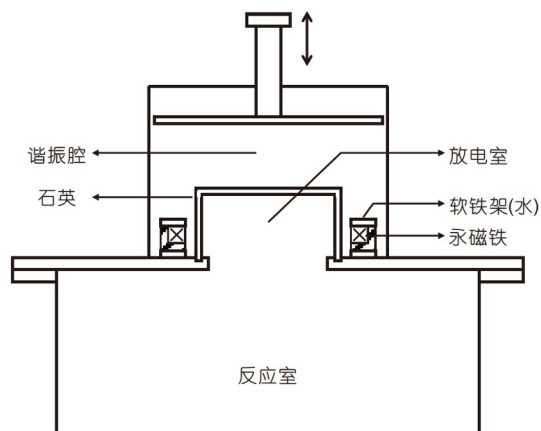


图7 REMOCVD(a)和排气环(b)的结构示意图。改自文献^[45]

Figure 7 Schematic diagram of the REMOCVD (a) and the ring nozzle (b). Modified from Ref. ^[45]

图8 腔耦合ECR等离子体源结构示意图^[97]Figure 8 Schematic diagram of the cavity coupled ECR source^[97]

波导系统,与波耦合系统连接.腔体顶部是一个可滑动的短路器.适当调节短路器和天线,可在很宽的运行参数范围把微波功率高效地耦合给等离子体^[97].工作温度可以低于500°C.工作气压在 10^{-2} ~ 10^2 Pa范围内均可.配备了RHEED对衬底表面的原子排布进行实时的原位监测.此外,还配备了等离子体发射光谱测试仪、朗缪尔探针和离子能量分析仪,能对ECR产生的等离子体进行较为全面的实时诊断^[84].目前对技术的原理性探究报道相对较少,已报道的生长结果也主要是多晶GaN体材料.此外,ECR-PEMOCVD仍然属于高真空系统,难以满足未来大面积生长的需求.

Zhong等人^[98]于2014年将玻璃和Ni分别作为衬底和预取向层在480°C下得到了多晶的GaN薄膜.表面粗糙度RMS为6.9 nm.室温下可以测到较强的近带边PL发光峰. Qin等人^[99]于同年将玻璃和Cu分别作为衬底和预取向层在400°C下得到了高 c 轴取向的GaN多晶薄膜.晶粒尺寸可以达到41 nm.表面粗糙度RMS为24.4 nm.室温下可以测到较强的近带边PL发光峰. Bian等人^[46]也于同年以玻璃作为衬底进行GaN薄膜的生长,分别使用Cu、Ni、Ti、Ag和ITO作为预取向层.采用优化之后的生长温度(400~500°C)分别进行GaN薄膜的沉积.测试结果表明,在Ti上生长的GaN薄膜具有最好的结晶特性.其最大晶粒尺寸可达36 nm.表面粗糙度RMS为2.94 nm. Zhao等人^[100]于2015年报道了在以ITO为预取向层的玻璃衬底上生长GaN薄膜的结果.通过优化 N_2 流量,在460°C下得到的GaN外延层具有高 c 轴取向. XRD(002)面的摇摆曲线FWHM为0.21°. Wang等人^[101]于2020年报道了在自支撑金刚石衬底上生长

InN薄膜的结果.在400°C下得到了具有高 c 轴取向的InN外延层, XRD(002)面的摇摆曲线FWHM为0.17°,晶粒尺寸为47 nm,表面粗糙度RMS为3.7 nm. Wang等人^[102]于2022年又报道了在自支撑金刚石衬底上生长InN薄膜的结果.通过引入InN缓冲层并优化其生长温度(最优温度为100°C),在400°C下得到了具有高 c 轴取向的InN外延层.结果发现,晶粒尺寸为51 nm,表面粗糙度RMS为2.4 nm,背景电子浓度为 $4.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, n 型霍尔迁移率为 $185 \text{ cm}^2/(\text{V s})$.

4.6 电感应耦合等离子体MOCVD(ICP-MOCVD)

ICP-MOCVD设备是罗毅^[103]课题组于2016年自主开发的一台具有带电粒子过滤功能的GaN基材料低温外延设备.设备采用易于产生高密度大面积均匀等离子体的ICP对V族前驱体(N_2 、 NH_3 或两者的混合气)进行裂解,同时采用沉积设备中常用的喷淋头结构作为带电粒子过滤装置^[47].此外,喷淋头作为匀气结构还可以使得III族前驱体(金属有机物源)和V族等离子体分区进入生长室内,并获得大面积均匀的流场^[104].设备配备了膜厚监测仪,采用波长为650 nm的激光光源对外延层厚度进行在线监控.采用卤素灯阵列进行红外加热,避免了在工作压强范围内(0.1~40 Pa)由电阻丝加热方式引起的放电打火现象或感应线圈加热方式引起的感生磁场对等离子体的干扰.生长温度可以低至400°C(金属有机物源仍需要通过加热裂解).

罗毅等人^[104]于2018年报道了基于ICP-MOCVD的初步生长结果.通过优化RF功率在蓝宝石衬底上得到了六方高 c 轴取向的GaN外延层,生长温度为450°C. GaN晶粒尺寸达到47 nm,表面粗糙度RMS为9.48 nm. Zhang等人^[105]于2021年报道了在AlN/蓝宝石模板上生长GaN薄膜的结果.生长温度为600°C.生长结果表明,低温下采用三乙基镓(triethylgallium, TEGa)作为金属有机物源可以有效降低薄膜中的C杂质浓度. GaN薄膜呈现六方高 c 轴取向, XRD(002)面和(102)面的摇摆曲线FWHM分别为0.45°和0.57°. Yu等人^[106]于2022年报道了在580°C下的GaN生长结果, XRD(002)面和(102)面的摇摆曲线FWHM分别为0.35°和0.64°,样品的表面粗糙度RMS为0.912 nm.在可见光波段,光学透过率超过了77%.利用GaN外延层分别制备了薄膜晶体管和光电型紫外探测器,初步验证了基于ICP-MOCVD低温GaN基外延层在(光)电子器件制备方面的应用潜力.

5 总结与展望

随着下一代光(电)子器件朝着低成本和柔性化的方向发展,催生出对GaN基半导体材料低温外延技术的需求.本文系统地进行了文献调研及分析,试图勾勒出目前低温外延技术的发展现状,厘清其主要的技术特点、设备结构、工作条件以及取得的实验结果,为进一步的深入研究提供借鉴和方向.

从目前的文献报道中可以得出如下结论: (1) 低温外延设备通常依靠外场耦合的方式提供能量使全部或部分反应源离子化,从而有效降低生长温度.与传统的外延技术(如MOCVD)通常需要上千摄氏度的生长温度相比,低温外延设备的生长温度可以降低至几百摄氏度甚至到室温. (2) 低温外延设备按照工作原理可以分为物理气相沉积和化学气相沉积两大类.前者通常需要较高的真空度,这样虽然可以有效抑制预反应,并引入一些必须在高真空下工作的原位监控设备(如RHEED、朗缪探针等),但是增加了大面积均匀沉积的难度,且高真空的运行维护成本较高.后者对真空度的要求不高,且气相反应源更容易做到大面积均匀的流场分布,有利于大面积外延生长的应用.但是,较差的腔体真空度会导致低温下较为严重的预反应,这是一个需要通过优化设备结构来尽量避免的问题. (3) 高能带电粒子通常会对外延层产生轰击^[107~109],引入空位等

缺陷导致晶体质量恶化.低温外延设备需要对带电粒子进行有效的过滤,从而保证只有能量较为适中的中性活性粒子到达衬底表面参与反应,尽量削弱带电粒子对外延层的轰击作用. (4) 低温外延设备的生长速率相对较低,通常受限于V族源的供给,需要采用高密度的等离子体源来增加活性N原子的数量. ICP源是一个较好的选择,既能产生较高密度的等离子体,又容易做成大面积的RF源^[104]. (5) 对于基于CVD原理的低温外延设备,通常需要引入喷淋头或排气环等匀气装置来确保反应腔内有均匀的流场.通过合理设计这类匀气装置的结构,可以有效抑制低温下腔内发生的预反应. (6) 低温外延设备的大面积均匀加热也是一个需要关注的问题.例如,在特定腔体压强下,电阻丝型加热器有可能发生打火现象,而感应加热器的电磁场则有可能对等离子体产生影响.以上这些问题都是在设计低温外延设备的加热器时需要考虑的.

低温外延技术具有较为广阔的应用前景,但目前仍处于探索阶段.为了在低温下获得单晶外延层,需要从设备和工艺两方面着手进一步地开展深入研究.在注重基础研究的同时,不断解决工程化应用中出现的问题.相信在研究者的热切关注和大力推动下,该领域在未来将会成长为一个颇具潜力的发展方向,为下一代(光)电子器件的开发作出重要贡献.

参考文献

- 1 Yu J, Wang L, Hao Z, et al. Van der Waals epitaxy of III-nitride semiconductors based on 2D materials for flexible applications. *Adv Mater*, 2020, 32: 1903407
- 2 Cai Y, Sun D Y, Zhou M H, et al. Third generation wide bandgap power semiconductors and their applications (in Chinese). *Sci Technol Rev*, 2021, 39: 42–55 [蔡蔚, 孙东阳, 周铭浩, 等. 第三代宽禁带功率半导体及应用发展现状. *科技导报*, 2021, 39: 42–55]
- 3 Krames M R, Shchekin O B, Mueller-Mach R, et al. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. *J Display Technol*, 2007, 3: 160–175
- 4 Nakamura S, Senoh M, Nagahama S I, et al. InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: L74–L76
- 5 Dahal R, Pantha B, Li J, et al. InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with long operating wavelengths. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 063505
- 6 Van Hove J M, Hickman R, Klaassen J J, et al. Ultraviolet-sensitive, visible-blind GaN photodiodes fabricated by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 2282–2284
- 7 Liu X, Sun C, Xiong B, et al. Integrated high- Q crystalline AlN microresonators for broadband Kerr and Raman frequency combs. *ACS Photonics*, 2018, 5: 1943–1950
- 8 Sheppard S T, Doverspike K, Pribble W L, et al. High-power microwave GaN/AlGaIn HEMTs on semi-insulating silicon carbide substrates. *IEEE Electron Device Lett*, 1999, 20: 161–163
- 9 McCarthy L S, Smorchkova I P, Xing I P H, et al. GaN HBT: Toward an RF device. *IEEE Trans Electron Devices*, 2001, 48: 543–551
- 10 Lu B, Matioli E, Palacios T. Tri-gate normally-off GaN power MISFET. *IEEE Electron Device Lett*, 2012, 33: 360–362
- 11 Chen R, Zhou W, Kwok H S. Top-gate thin-film transistors based on GaN channel layer. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 022111
- 12 Lee S H, Jeong H H, Bae S B, et al. Epitaxially grown GaN thin-film SAW filter with high velocity and low insertion loss. *IEEE Trans Electron Devices*, 2001, 48: 524–529

- 13 Lu D C, Duan S K. Fundamentals and Applications of Metal-organic Chemical Vapor Deposition (in Chinese). Beijing: Science Press, 2009. 1–5 [陆大成, 段树坤. 金属有机化合物气相外延基础及应用. 北京: 科学出版社, 2009. 1–5]
- 14 Panish M B, Sumski S, Hayashi I. Preparation of multilayer LPE heterostructures with crystalline solid solutions of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Heterostructure lasers. *Metall Trans*, 1971, 2: 795–801
- 15 Wu X, Hao H, Li Z, et al. GaN crystals growth in the Na-Li-Ca flux by liquid phase epitaxy (LPE) technique. *J Cryst Growth*, 2019, 521: 30–33
- 16 Kawamura F, Iwahashi T, Omae K, et al. Growth of a large GaN single crystal using the liquid phase epitaxy (LPE) technique. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: L4–L6
- 17 Gejo R, Kawamura F, Kawahara M, et al. Effect of thermal convection on liquid phase epitaxy of GaN by Na flux method. *Jpn J Appl Phys*, 2007, 46: 7689–7692
- 18 Varadarajan E, Kumar J, Dhanasekaran R. Growth of GaN films by chloride vapour phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 2004, 268: 475–477
- 19 Varadarajan E, Puviarasu P, Kumar J, et al. On the chloride vapor-phase epitaxy growth of GaN and its characterization. *J Cryst Growth*, 2004, 260: 43–49
- 20 Fujito K, Kubo S, Nagaoka H, et al. Bulk GaN crystals grown by HVPE. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 3011–3014
- 21 Wickenden D K, Faulkner K R, Brander R W, et al. Growth of epitaxial layers of gallium nitride on silicon carbide and corundum substrates. *J Cryst Growth*, 1971, 9: 158–164
- 22 Gogova D, Larsson H, Yakimova R, et al. Fast growth of high quality GaN. *Phys Status Solidi A-Appl Mat*, 2003, 200: 13–17
- 23 Richter E, Gründer M, Schineller B, et al. GaN boules grown by high rate HVPE. *Phys Status Solidi C*, 2011, 8: 1450–1454
- 24 Yoshida T, Oshima Y, Watanabe K, et al. Ultrahigh-speed growth of GaN by hydride vapor phase epitaxy. *Phys Status Solidi C*, 2011, 8: 2110–2112
- 25 Geng H, Sunakawa H, Sumi N, et al. Growth and strain characterization of high quality GaN crystal by HVPE. *J Cryst Growth*, 2012, 350: 44–49
- 26 Sochacki T, Bryan Z, Amilusik M, et al. Preparation of free-standing GaN substrates from thick GaN layers crystallized by hydride vapor phase epitaxy on ammonothermally grown GaN seeds. *Appl Phys Express*, 2013, 6: 075504
- 27 Bockowski M, Iwinska M, Amilusik M, et al. Challenges and future perspectives in HVPE-GaN growth on ammonothermal GaN seeds. *Semicond Sci Technol*, 2016, 31: 093002
- 28 Watson I M. Metal organic vapour phase epitaxy of AlN, GaN, InN and their alloys: A key chemical technology for advanced device applications. *Coord Chem Rev*, 2013, 257: 2120–2141
- 29 Davey J E, Pankey T. Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation. *J Appl Phys*, 1968, 39: 1941–1948
- 30 Okumura H, Balakrishnan K, Hamaguchi H, et al. Analysis of MBE growth mode for GaN epilayers by RHEED. *J Cryst Growth*, 1998, 189–190: 364–369
- 31 Kingsley C R, Whitaker T J, Wee A T S, et al. Development of chemical beam epitaxy for the deposition of gallium nitride. *Mater Sci Eng-B*, 1995, 29: 78–82
- 32 Lähnemann J, Jahn U, Brandt O, et al. Luminescence associated with stacking faults in GaN. *J Phys D-Appl Phys*, 2014, 47: 423001
- 33 Schwaiger S, Metzner S, Wunderer T, et al. Growth and coalescence behavior of semipolar (1122) GaN on pre-structured r-plane sapphire substrates. *Phys Status Solidi B-Basic Solid State Phys*, 2011, 248: 588–593
- 34 Lee S R, West A M, Allerman A A, et al. Effect of threading dislocations on the Bragg peakwidths of GaN, AlGaIn, and AlN heterolayers. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 241904
- 35 Chen L, Detchprohm T, Wetzel C, et al. Photoluminescence of GaInN/GaN multiple quantum well heterostructures on amorphous surface through biaxial metal buffer layers. *Nano Energy*, 2014, 5: 1–8
- 36 Shon J W, Ohta J, Ueno K, et al. Fabrication of full-color InGaIn-based light-emitting diodes on amorphous substrates by pulsed sputtering. *Sci Rep*, 2014, 4: 5325
- 37 Yin M L, Zou C W, Li M, et al. Middle-frequency magnetron sputtering for GaN growth. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 2007, 262: 189–193
- 38 Ambacher O. Growth and applications of group III-nitrides. *J Phys D-Appl Phys*, 1998, 31: 2653–2710
- 39 Vispute R D, Talyansky V, Sharma R P, et al. Growth of epitaxial GaN films by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 102–104
- 40 Choi J H, Kim J, Yoo H, et al. Heteroepitaxial growth of GaN on unconventional templates and layer-transfer techniques for large-area, flexible/stretchable light-emitting diodes. *Adv Opt Mater*, 2016, 4: 505–521
- 41 Yang G Z, Lu H B, Chen F, et al. Laser molecular beam epitaxy and characterization of perovskite oxide thin films. *J Cryst Growth*, 2001, 227–228: 929–935
- 42 Corr C, Boswell R, Carman R. Gas phase optical emission spectroscopy during remote plasma chemical vapour deposition of GaN and relation to the growth dynamics. *J Phys D-Appl Phys*, 2011, 44: 045201
- 43 Butcher K S A, Kemp B W, Hristov I B, et al. Gallium nitride film growth using a plasma based migration enhanced afterglow chemical vapor

- deposition system. *Jpn J Appl Phys*, 2012, 51: 01AF02
- 44 Sone C, Kim M H, Yi J H, et al. Low-temperature metalorganic chemical vapor deposition of gallium nitride on (0001) sapphire substrates using a remote RF nitrogen plasma. In: Symposium N-III-V Nitrides. Cambridge: MRS Online Proceedings Library, 1996. 95
 - 45 Takai S, Lu Y, Oda O, et al. Growth of InN films by radical-enhanced metal organic chemical vapor deposition at a low temperature of 200°C. *Jpn J Appl Phys*, 2017, 56: 6H–8H
 - 46 Bian J, Miao L, Qin F, et al. Low-temperature ECR-PEMOCVD deposition of high-quality crystalline gallium nitride films: A comparative study of intermediate layers for growth on amorphous glass substrates. *Mater Sci Semicond Process*, 2014, 26: 182–186
 - 47 Yu W, Wang J, Luo Y, et al. Spatial distribution study of a nitrogen plasma in an ion-filtered inductively coupled plasma used to grow GaN films. *J Phys D-Appl Phys*, 2019, 52: 395101
 - 48 Wu C. Studies on low-temperature growth mechanism of III-nitrides based on molecular beam epitaxy (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2017 [吴超. 基于分子束外延的氮化物半导体材料低温生长机理研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2017]
 - 49 Junaid M, Hsiao C L, Palisaitis J, et al. Electronic-grade GaN(0001)/Al₂O₃(0001) grown by reactive DC-magnetron sputter epitaxy using a liquid Ga target. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 141915
 - 50 Li C C, Kuo D H. Effects of growth temperature on electrical and structural properties of sputtered GaN films with a cermet target. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2014, 25: 1404–1409
 - 51 Yohannes K, Kuo D H. Growth of p-type Cu-doped GaN films with magnetron sputtering at and below 400°C. *Mater Sci Semicond Process*, 2015, 29: 288–293
 - 52 Huq H F, Garza R Y, Garcia-Perez R. Characteristics of GaN thin films using magnetron sputtering system. *J Mod Phys*, 2016, 07: 2028–2037
 - 53 Mantarcı A. Role of RF power in growth and characterization of RF magnetron sputtering GaN/glass thin film. *Emerg Mater Res*, 2019, 8: 320–330
 - 54 Mantarcı A, Kundakçı M. Power-dependent physical properties of GaN thin films deposited on sapphire substrates by RF magnetron sputtering. *Bull Mater Sci*, 2019, 42: 196
 - 55 Kraus A, Hammadi S, Hisek J, et al. Growth and characterization of InGaN by RF-MBE. *J Cryst Growth*, 2011, 323: 72–75
 - 56 Sobanska M, Klosek K, Zytkeiwicz Z R, et al. Plasma-assisted MBE growth of GaN on Si(111) substrates. *Cryst Res Technol*, 2012, 47: 307–312
 - 57 Wang W, Yang H, Li G. Achieve high-quality GaN films on La_{0.3}Sr_{1.7}AlTaO₆ (LSAT) substrates by low-temperature molecular beam epitaxy. *CrystEngComm*, 2013, 15: 2669–2674
 - 58 Yu K M, Ting M, Novikov S V, et al. Effects of native defects on properties of low temperature grown, non-stoichiometric gallium nitride. *J Phys D-Appl Phys*, 2015, 48: 385101
 - 59 Ichinohe Y, Imai K, Suzuki K, et al. Anomalous elongation of c-axis of GaN on Al₂O₃ grown by MBE using NH₃-cluster ions. *J Cryst Growth*, 2016, 436: 12–15
 - 60 Yu J, Hao Z, Wang J, et al. Study on AlN buffer layer for GaN on graphene/copper sheet grown by MBE at low growth temperature. *J Alloys Compd*, 2019, 783: 633–642
 - 61 Yu J, Hao Z, Deng J, et al. Influence of nitridation on III-nitride films grown on graphene/quartz substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2020, 547: 125805
 - 62 Yu J, Hao Z, Deng J, et al. Low-temperature van der Waals epitaxy of GaN films on graphene through AlN buffer by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Alloys Compd*, 2021, 855: 157508
 - 63 Yu J, Hao Z, Deng J, et al. Transferable InGaN quantum well grown at low temperature on amorphous substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Cryst Growth Des*, 2021, 21: 3831–3837
 - 64 Inoue S, Okamoto K, Matsuki N, et al. Epitaxial growth of GaN on copper substrates. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 261910
 - 65 Kobayashi A, Ueno K, Ohta J, et al. Coherent growth of r-plane GaN films on ZnO substrates at room temperature. *Phys Status Solidi A-Appl Mat*, 2011, 208: 834–837
 - 66 Yang W, Wang W, Liu Z, et al. Effect of AlN buffer layer thickness on the properties of GaN films grown by pulsed laser deposition. *Mater Sci Semicond Process*, 2015, 39: 499–505
 - 67 Wang W, Yang W, Li G. Quality-enhanced GaN epitaxial films grown on (La, Sr) (Al, Ta)O₃ substrates by pulsed laser deposition. *Mater Lett*, 2016, 168: 52–55
 - 68 Wang W K, Jiang M C. Growth behavior of hexagonal GaN on Si(100) and Si(111) substrates prepared by pulsed laser deposition. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55: 095503
 - 69 Wang W K, Huang S Y, Jiang M C, et al. Optoelectronic properties and structural characterization of GaN thick films on different substrates through pulsed laser deposition. *Appl Sci*, 2017, 7: 87
 - 70 Sato K, Ohta J, Inoue S, et al. Room-temperature epitaxial growth of high quality AlN on SiC by pulsed sputtering deposition. *Appl Phys Express*, 2009, 2: 011003

- 71 Stuart R V, Wehner G K, Anderson G S. Energy distribution of atoms sputtered from polycrystalline metals. *J Appl Phys*, 1969, 40: 803–812
- 72 Soukup R J, Kulkarni A K, Mosher D M. Electrical properties of sputtered epitaxial films of GaAs. *J Vac Sci Technol*, 1979, 16: 208–211
- 73 Shon J W, Ohta J, Ueno K, et al. Structural properties of GaN films grown on multilayer graphene films by pulsed sputtering. *Appl Phys Express*, 2014, 7: 085502
- 74 Arakawa Y, Ueno K, Kobayashi A, et al. High hole mobility p-type GaN with low residual hydrogen concentration prepared by pulsed sputtering. *APL Mater*, 2016, 4: 086103
- 75 Kim H, Ohta J, Ueno K, et al. Fabrication of full-color GaN-based light-emitting diodes on nearly lattice-matched flexible metal foils. *Sci Rep*, 2017, 7: 2112
- 76 Fudetani T, Ueno K, Kobayashi A, et al. Wide range doping controllability of p-type GaN films prepared via pulsed sputtering. *Appl Phys Lett*, 2019, 114: 032102
- 77 Ueno K, Taiga F, Kobayashi A, et al. Optical characteristics of highly conductive n-type GaN prepared by pulsed sputtering deposition. *Sci Rep*, 2019, 9: 20242
- 78 Kumar M S, Kushvaha S S, Maurya K K. Low temperature growth of GaN epitaxial layer on sapphire (0001) substrate by laser molecular beam epitaxy technique. Berlin: Springer, 2014. 807–809
- 79 Kushvaha S S, Senthil Kumar M, Yadav B S, et al. Influence of laser repetition rate on the structural and optical properties of GaN layers grown on sapphire (0001) by laser molecular beam epitaxy. *CrystEngComm*, 2016, 18: 744–753
- 80 Dixit R, Tyagi P, Kushvaha S S, et al. Influence of growth temperature on laser molecular beam epitaxy and properties of GaN layers grown on c-plane sapphire. *Opt Mater*, 2017, 66: 142–148
- 81 Dewan S, Tomar M, Tandon R P, et al. Laser molecular beam epitaxy (LMBE) technique grown GaN p-n junction. *Mater Today-Proc*, 2018, 5: 15361–15365
- 82 Ramesh C, Tyagi P, Bera S, et al. Structural and optical properties of GaN film on copper and graphene/copper metal foils grown by laser molecular beam epitaxy. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20: 3929–3934
- 83 Martin C, Butcher K, Wintrebert-Fouquet M, et al. Modeling and experimental analysis of RPCVD based nitride film growth. In: Proceedings of SPIE, Gallium Nitride Materials and Devices III. San Jose: International Society for Optics and Photonics, 2008. 689407
- 84 Yu W Y. Studies on low-temperature growth of GaN-based crystal films enhanced by inductively-coupled plasma (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2020 [于汪洋. 感应耦合等离子体辅助的GaN基晶体薄膜低温生长技术研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2020]
- 85 Zhang Z X. Studies on low-temperature growth of GaN crystal films based on ICP-MOCVD (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2021 [张子轩. 基于ICP-MOCVD的GaN晶体薄膜低温生长研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2021]
- 86 Piper L G. Reevaluation of the transition-moment function and Einstein coefficients for the $N_2(A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+)$ transition. *J Chem Phys*, 1993, 99: 3174–3181
- 87 Barik S, Liu D, Brown J D, et al. Remote plasma chemical vapour deposition of group III-nitride tunnel junctions for LED applications. In: Proceedings of SPIE, Light-Emitting Devices, Materials, and Applications. San Francisco: International Society for Optics and Photonics, 2019. 1094018
- 88 Brown J D, Barik S, Gao Q, et al. High brightness MOCVD-grown laser diodes using RPCVD tunnel junctions. In: Proceedings of SPIE, High-Power Diode Laser Technology XVIII. San Francisco: International Society for Optics and Photonics, 2020. 112620R
- 89 Lieberman M A, Boswell R W. Modeling the transitions from capacitive to inductive to wave-sustained RF discharges. *J Phys IV*, 1998, 8: 145–164
- 90 Binsted P W, Butcher K S A, Alexandrov D, et al. InN on GaN heterostructure growth by migration enhanced epitaxial afterglow (MEAgrow). *MRS Proc*, 2012, 1396: 24–29
- 91 Gergova R, Butcher K S A, Binsted P W, et al. Initial results for epitaxial growth of InN on gallium oxide and improved migration-enhanced afterglow epitaxy growth on gallium nitride. *J Vac Sci Technol B*, 2014, 32: 031207
- 92 Sone C, Kim M H, Kim H J, et al. Effects of hydrogen on carbon incorporation in GaN grown by remote plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 1998, 189–190: 321–324
- 93 Lu Y, Kondo H, Ishikawa K, et al. Epitaxial growth of GaN by radical-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (REMOCVD) in the downflow of a very high frequency (VHF) N_2/H_2 excited plasma—Effect of TMG flow rate and VHF power. *J Cryst Growth*, 2014, 391: 97–103
- 94 Amalraj F W, Dhasiyan A K, Lu Y, et al. Effect of N_2/H_2 plasma on GaN substrate cleaning for homoepitaxial GaN growth by radical-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (REMOCVD). *AIP Adv*, 2018, 8: 115116
- 95 Amalraj F W, Shimizu N, Oda O, et al. Influence of chamber pressure on the crystal quality of homo-epitaxial GaN grown by radical-enhanced MOCVD (REMOCVD). *J Cryst Growth*, 2020, 549: 125863
- 96 Xu Y, Gu B, Qin F W, et al. ECR-PAMOCVD technology for low-temperature epitaxy of GaN thin films (in Chinese). *Semicond Technol*, 1998,

- 23: 37–39 [徐茵, 顾彪, 秦福文, 等. GaN薄膜低温外延的ECR-PAMOCVD技术. 半导体技术, 1998, 23: 37–39]
- 97 Qin F W. PEMOCVD method with RHEED *in situ* monitoring and low temperature growth of GaN based films (in Chinese). Doctor Dissertation. Dalian: Dalian University of Technology, 2004 [秦福文. RHEED原位监测的PEMOCVD方法及GaN基薄膜低温生长. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2004]
 - 98 Zhong M M, Qin F W, Liu Y M, et al. Low-temperature growth of high *c*-orientated crystalline GaN films on amorphous Ni/glass substrates with ECR-PEMOCVD. *J Alloys Compd*, 2014, 583: 39–42
 - 99 Qin F W, Zhong M M, Liu Y M, et al. Growth of high *c*-orientated crystalline GaN films on amorphous Cu/glass substrates with low-temperature ECR-PEMOCVD. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2014, 25: 969–973
 - 100 Zhao J, Qin F, Bai Y, et al. GaN films deposited on ITO coated glass. *Surf Eng*, 2015, 31: 534–539
 - 101 Wang S, Qin F, Bai Y, et al. Impact of the deposition temperature on the structural and electrical properties of inn films grown on self-standing diamond substrates by low-temperature ECR-MOCVD. *Coatings*, 2020, 10: 1185
 - 102 Wang S, Guan X, Liu S, et al. Study on the performance impact of introducing an InN buffer layer at various deposition temperatures on InN film grown by ECR-PEMOCVD on free-standing diamond substrate. *Coatings*, 2022, 12: 147
 - 103 Wu C, Wang J, Zhang W, et al. Modeling and simulation of ion-filtered inductively coupled plasma using argon plasma. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54: 036101
 - 104 Luo Y, Yu W Y, Wang J, et al. Low-temperature epitaxial technology for flexible optoelectronic devices (in Chinese). *Sci Sin Inform*, 2018, 48: 688–700 [罗毅, 于汪洋, 王健, 等. 面向柔性光电子器件的低温外延技术. 中国科学: 信息科学, 2018, 48: 688–700]
 - 105 Zhang Z, Luo Y, Yu J, et al. An inductively coupled plasma metal organic chemical vapor deposition based on showerhead structure for low temperature growth. *Mater Res Express*, 2021, 8: 095903
 - 106 Yu J, Zhang Z, Luo Y, et al. Thin film transistors and metal-semiconductor-metal photodetectors based on GaN thin films grown by inductively coupled plasma metal-organic chemical vapor deposition. *J Phys D-Appl Phys*, 2022, 55: 354002
 - 107 Ptak A J, Millecchia M R, Myers T H, et al. The relation of active nitrogen species to high-temperature limitations for (000 $\bar{1}$) GaN growth by radio-frequency-plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3836–3838
 - 108 Jordan D C, Burns C T, Doak R B. Corona discharge supersonic free-jet for III-V nitride growth via $A^3\Sigma_u^+$ metastable nitrogen molecules. *J Appl Phys*, 2001, 89: 883–892
 - 109 Iliopoulos E, Adikimenakis A, Dimakis E, et al. Active nitrogen species dependence on radiofrequency plasma source operating parameters and their role in GaN growth. *J Cryst Growth*, 2005, 278: 426–430

Summary for “GaN基材料的低温外延技术”

Low temperature epitaxial technology for GaN-based materials

Jiadong Yu, Yi Luo^{*}, Lai Wang, Jian Wang, Zhibiao Hao, Changzheng Sun, Yanjun Han, Bing Xiong & Hongtao Li*Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing National Research Center for Information Science and Technology, Beijing 100084, China*^{*} Corresponding author, E-mail: luoy@tsinghua.edu.cn

The band gap of GaN-based semiconductor materials covers the entire visible light band and has excellent physical and chemical properties, which makes it widely used in the fabrication of optoelectronic devices, power electronic devices, and radio frequency and microwave devices. Traditional GaN-based materials are usually epitaxially grown on high-temperature-resistant single-crystalline substrates such as sapphire, silicon, or silicon carbide using metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), molecular beam epitaxy (MBE), or hydride vapor phase epitaxy (HVPE). These epitaxial techniques usually use high temperature to crack the precursors involved in the reaction. With the deepening of informatization and intelligentization, the common demands for low-cost and flexibility of opto(electronic) devices have emerged. On one hand, the display technology is a key link to realize information exchange and intelligence. Moving towards an intelligent society requires further reduction of the display cost per unit area. At the same time, the wearable and portable flexible display technology also has broad application prospects. In addition, solid-state lighting has gradually penetrated into every corner of human life with the improvement of device performance. The application scenarios are rich and colorful. Judging from this, low-cost surface light sources will be a strong competitor for the next generation of lighting technology routes. On the other hand, reducing the fabrication cost of electronic devices per unit area also needs more attention in the future. For example, flexible electronic skin has broad and huge application prospects in artificial limbs, robotics, medical detection and diagnosis, etc., which has also spawned the demand for low-cost flexible sensors. It can be seen that the common requirements of the above applications for core components are low cost and flexibility, which is also one of the main development directions of the next generation of (opto)electronic devices. Amorphous substrates (such as glass, plastic, metal, polyethylene terephthalate (PET), polydimethylsiloxane (PDMS), etc.) that are cheap and easy to fabricate are ideal choices, but a significant disadvantage is that amorphous substrates cannot withstand high growth temperatures. Therefore, the need for low-temperature epitaxy of GaN-based materials has arisen, that is, a kind of epitaxy equipment that can use external electric field energy to crack the reaction precursor at low temperatures. So far, a variety of low-temperature epitaxial technologies have been developed based on the physical vapor deposition (PVD) and the chemical vapor deposition (CVD), and preliminary research results have been obtained. The PVD techniques include reactive magnetron sputtering, plasma-assisted MBE (PA-MBE), pulsed laser deposition (PLD), pulsed sputtering deposition (PSD), laser MBE (LMBE), etc. The CVD techniques include remote plasma CVD (RPCVD), migration enhanced afterglow CVD (MEA-CVD), remote plasma-enhanced MOCVD (RPEMOCVD), radical-enhanced MOCVD (REMOCVD), electron cyclotron resonance plasma-enhanced MOCVD (ECR-PEMOCVD), inductive coupled plasma MOCVD (ICP-MOCVD), etc. In this paper, the two types of low-temperature epitaxial technologies are introduced in detail, including the device structure, working conditions and related epitaxial growth results, and the characteristics of each type of technology are summarized. Finally, the development prospect of low temperature epitaxial technologies is prospected, and the focus of future research is pointed out. We hope this work can provide a useful reference for the low temperature epitaxy research of GaN-based materials.

GaN-based materials, low temperature epitaxy, external field coupled cracking, physical vapor deposition, chemical vapor deposition

doi: [10.1360/TB-2022-0653](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0653)