

DOI: 10.13957/j.cnki.tcxh.2018.06.006

AlN单晶性质与AlGaIn外延生长研究

付润定¹, 庄德津², 修向前¹, 谢自力¹, 陈鹏¹, 张荣¹, 郑有焘¹
(1. 南京大学 电子科学与工程学院, 江苏 南京 210093; 2. 青岛铝镓光电半导体有限公司, 山东 青岛 266105)

摘要: 对物理气相传输法(PVT)生长的AlN单晶进行了性质表征, 研究了单晶中的杂质和缺陷、发光性质和晶体结构等, 结果表明该AlN单晶具有较高的晶体质量。用蓝宝石衬片辅助方法对AlN单晶进行了化学机械抛光, 得到了厚度均匀、具有器件质量表面的AlN单晶片。利用MOCVD在AlN单晶片上外延了Al组分约为18.2%的AlGaIn薄膜, 其生长模式符合Stranski-Krastanow模式。利用应变梯度模型解释了AlGaIn外延层中应变状态和表面裂纹的形成机制。

关键词: AlN单晶; 化学机械抛光; AlGaIn; Stranski-Krastanow生长模式; 应变梯度模型

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2018)06-0690-06

Properties of Single-crystal AlN and AlGaIn Epi-layers

FU Runding¹, ZHUANG Dejin², XIU Xiangqian¹, XIE Zili¹, CHEN Peng¹, ZHANG Rong¹, ZHENG Youdou¹
(1. School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China; 2. Qingdao Al-Ga Photoelectric Semiconductor Co., Ltd., Qingdao 266105, Shandong, China)

Abstract: The structural and optical properties of single-crystal AlN prepared by physical vapor transport (PVT) method were studied. The results show that PVT-AlN single crystal has high quality. AlN samples with the uniform thickness and device-quality surfaces have been obtained by a sapphire-aided CMP method. AlGaIn epi-layers with the Al content of 18.2% have been grown on CMP-AlN substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). The tensile stress in nominally compressed AlGaIn layer and the formation mechanism of surface cracks are explained by strain gradients model.

Key words: single-crystal AlN; CMP; AlGaIn; strain gradients model

0 引言

Al_xGa_{1-x}N合金在全组分范围内均为直接带隙半导体, 对应的光谱波长覆盖了紫外光谱范畴。在Ⅲ族氮化物合金中, AlGaIn是设计和制造紫外发射器件最常用的材料^[1], 其发射光谱从UV-A(400 nm-320 nm)到UV-B(320 nm-280 nm)和UV-C(280 nm-200 nm)^[2]。在功率半导体器件领域, AlGaIn具有宽禁带(3.39 eV-6.2 eV)、高热导率、高临界击穿场强和高饱和电子漂移速度等优势, 可用于高频大功率器件的研制。在AlGaIn/GaN合金的异质结界面处存在高密度的二维电子气(2DEG), 使得AlGaIn/GaN高电子迁移率晶体管(HEMT)成为近年来半导体器件的研究热点^[3]。

AlN单晶是GaN、AlGaIn以及AlN外延生长的理想衬底材料。与蓝宝石或SiC衬底相比, AlN与

GaN的晶格常数匹配、热匹配和化学兼容性更高, 衬底和外延层之间的应力更小, 使得其作为氮化物器件外延衬底时可大幅度降低器件中的缺陷密度, 因此AlN单晶衬底在深紫外光电器件和高功率电子器件领域具有良好的应用前景^[4]。本文对物理气相传输法生长的AlN单晶进行了性质表征, 并进行了化学机械抛光, 获得了器件质量表面的AlN单晶衬底; 利用MOCVD在AlN晶片上外延生长了AlGaIn薄膜, 对外延薄膜的结构和光学性质等进行了表征, 并讨论分析了AlGaIn外延薄膜的生长模式、应变状态和裂纹现象。

1 实验

本实验使用的AlN晶体由青岛铝镓光电半导体有限公司用物理气相传输法制得, 晶体呈透明的

收稿日期: 2017-09-30。

修订日期: 2018-03-01。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0404201); 固态照明与节能电子学协同创新中心; 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 国网山东电力公司技术开发基金。

通信联系人: 修向前(1973-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2017-09-30.

Revised date: 2018-03-01.

Correspondent author: XIU Xiangqian(1973-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xqxu@nju.edu.cn

琥珀色。用于抛光的AlN晶体为六方棱柱形,直径最大为21 mm。采用JSM-7000F型热场发射扫描电镜(SEM)的EDS组件测试了AlN单晶的EDS能谱;采用HORIBA公司的显微拉曼光谱仪(LabRAM HR)测试了AlN单晶的荧光光谱和拉曼光谱,激光源波长为325 nm,拉曼几何配置采用 $X(ZZ)\bar{X}$ 背散射模式。采用高分辨X光衍射仪(Bruker, D8 discover)测量AlN单晶(002)和(102)面的摇摆曲线。

采用AM Technology公司HRG-150型号自动减薄机和AP-380型号单面研磨抛光机进行减薄和化学机械抛光。由于本实验所使用的样品尺寸较小,几何外形不对称,在抛光过程中样品台易倾斜导致抛光压力分布不均匀,从而造成抛光后的样品厚度不均匀^[4-5]。因此实验中使用一种陪片辅助法来改善AlN抛光后的厚度均匀性。陪片选用2 cm × 2 cm × 3 mm的蓝宝石,由于蓝宝石在硬度和化学稳定性方面均优于AlN材料,在抛光过程中AlN的去除速率是由蓝宝石材料的去除速率决定。蓝宝石的厚度均匀性受到化学机械抛光的影响很小^[6],因而可以得到厚度均匀的AlN抛光晶片。

采用德国Aixtron公司行星式旋转水平反应室(Planetary Reactor, 11 × 2") MOCVD生长系统在抛光后的AlN单晶衬底上外延生长 $Al_xGa_{1-x}N$ 。三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)和氨气(NH_3)用作三族源和五族源。高纯 H_2 用作载气。样品A生长时间为1 h,样品B生长时间为2 h,其余条件完全相同。采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)测量 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层的表面形貌、位错和电子衍射,通过拉曼(Raman)光谱研究了 $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜层的应变状态。由于阴极射线荧光光谱(CL)受应力影响较小^[7],故采用CL确定 $Al_xGa_{1-x}N$ 外延层的Al组分。

2 结果与讨论

2.1 AlN单晶性质

本征AlN具有高达6.2 eV的禁带宽度,带边吸收峰位于深紫外波段。实验中所使用的晶体通体呈透明的琥珀色,被认为是由大量的点缺陷造成的^[8]。表1给出了EDS元素分析结果,其中C杂质主要来源于生长装置中的坩埚和保温材料^[8],氧是PVT生长的AlN中最常见的杂质,室温下AlN粉末就可以与氧气发生反应,在制备AlN样品过程中,氧杂质的污染几乎不可避免^[1]。

图1给出了样品室温下的光致发光(PL)谱。从

测试结果可以看出,AlN晶体具有从350 nm到750 nm、中心波长位于520 nm的较宽发光范围,说明晶体中具有大量的缺陷。对PL谱进行高斯拟合分析,得到三个缺陷发光峰,中心波长分别位于414 nm、503 nm和558 nm。其中较弱的414 nm发光峰与氮空位(V_N)或铝间隙(A_{Li})有关^[9-10],位于503 nm和558 nm的发光峰为氧杂质相关的发光峰^[11-14]。

在室温下对AlN单晶进行了拉曼散射测试。在六方结构中,群理论预测在 Γ 点有8种标准声子模, $2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$,其中两个 B_1 模不具备拉曼活性^[15]。受晶体质量、纯度、应力的影响,声子模的位置会出现不同程度的偏移。本实验中测得AlN单晶生长面的拉曼谱在247.3 cm^{-1} 、657.4 cm^{-1} 和888.9 cm^{-1} 处出现峰值,分别对应于 $E_2(low)$ 、 $E_2(high)$ 和 $A_1(LO)$ 模。 $E_2(low)$ 、 $E_2(high)$ 模与晶向无关,其它四只模则对应于不同的晶面取向。其中 $A_1(LO)$ 模出现于AlN晶体的(001)面, $E_1(TO)$ 模则出现于(10X)面^[16]。拉曼散射谱说明所生长的AlN晶体为典型的六方纤锌矿结构,且该生长面为标准c面。通过拟合得到 $E_2(high)$ 的半峰宽为3.63 cm^{-1} ,同时峰位频移几乎可以忽略,证明晶体质量较高且无残余应力^[17]。

研究者已经证明了XRD摇摆曲线的半高宽(FWHM)与外延层薄膜中的线位错密度之间的关

表1 EDS元素分析
Tab.1 Elemental analysis of AlN measured by EDS

Element	Atomic /at%	Concentration /wt. %
C	15.06	10.47
N	52.82	42.80
O	5.33	4.94
Al	26.74	41.73
Si	0.04	0.07

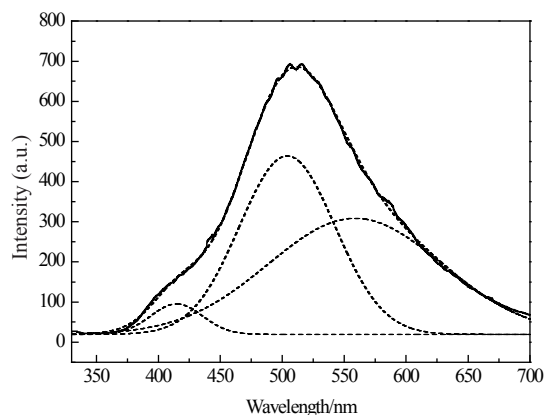


图1 AlN单晶的光致发光光谱

Fig.1 PL spectrum of AlN crystal

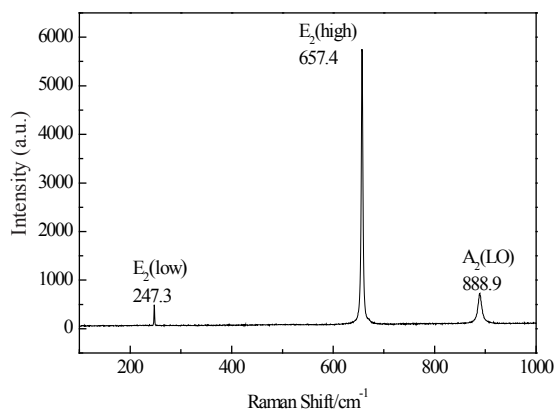


图2 AlN单晶拉曼光谱

Fig.2 Raman spectrum of AlN crystal

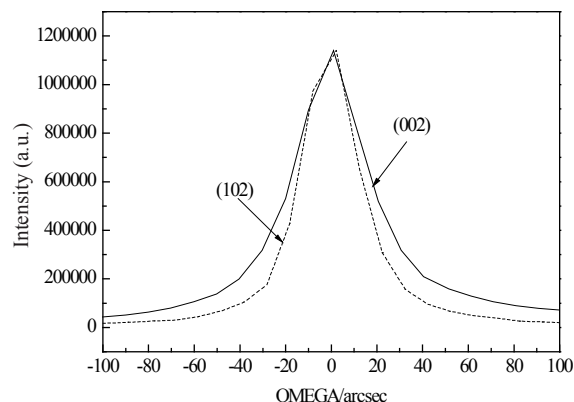


图3 AlN单晶的(002)面和(102)面摇摆曲线

Fig.3 XRD (002) and (102) rocking curves of AlN crystal

系,其中(002)面摇摆曲线的半高宽与外延层薄膜中的螺位错密度和混合位错密度有关,而(102)面摇摆曲线的半高宽与外延层薄膜中的刃位错和混合位错有关,且存在以下函数关系^[18-19]:

$$\rho_s = \frac{\Delta\omega_s^2}{4.35c^2}, \rho_E = \frac{\Delta\omega_E^2}{4.35a^2} \quad (1)$$

其中, ρ_s 和 ρ_E 分别为螺位错和刃位错密度; ω_s 和 ω_E 分别是(002)面和(102)面的FWHM数值; $c=0.4982$ nm和 $a=0.3112$ nm分别是AlN晶体螺位错和刃位错伯格矢量。

图3为AlN单晶样品的(002)面和(102)面的扫描摇摆曲线,其半高宽的大小分别为40.4 arcsec和27.5 arcsec,根据式(1)计算出材料的螺位错和刃位错密度分别为 $3.55 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 和 $4.22 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。此结果表明AlN单晶线位错密度较低,晶体质量较高。

利用AFM对抛光前后的AlN单晶进行了表面形貌测试,如图4所示。抛光前,AlN单晶生长面均方粗糙度(root-mean-square surface roughness, RMS)为1.238 nm,抛光后表面出现了少量划伤和

抛光液残留,均方粗糙度为0.267 nm,厚度偏差小于1 μm 。此结果能够满足目前绝大部分材料生长和器件制备的要求^[6]。

2.2 AlGaN薄膜性质

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金材料在室温下的禁带宽度在粗略估计时可以采用Vegard定律,但在较精确的计算中应该考虑其与合金材料中二元材料的禁带宽度的非线性关系^[22],也称为弯曲效应(bowing effect):

$$E_g(x) = 6.026x + 3.39(1-x) - bx(1-x) \quad (2)$$

公式中 b 为弯曲常数,正是与 b 有关的项目引入了非线性效应。目前报道的弯曲常数对AlGaN而言,其常用值为1 eV。室温下CL测试如图5所示,测得带边发光峰位出现在333.63 nm(3.72 eV),计算出Al组分 x 为18.2%。

样品B的TEM明场像如图6(a)(b)所示。从图中可以看出清晰的AlGaN/AlN界面,AlGaN外延层的厚度为720 nm。图中的黑色条纹为制样过程中造成的应力所致。图6(c)为界面处的选区衍射(selected area electron diffraction, SAED),从图中可以看出

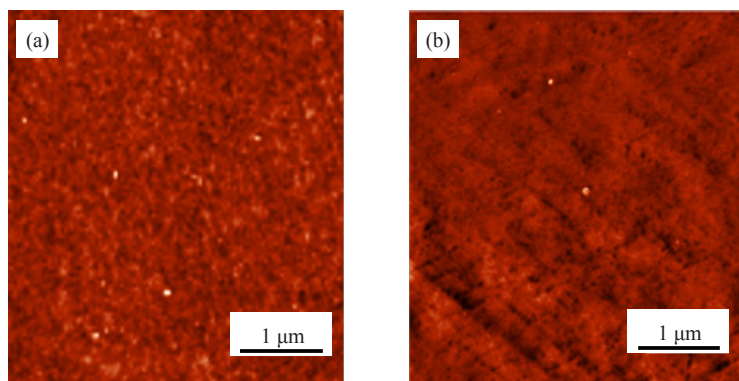


图4 AlN单晶表面形貌, AFM: (a) AlN生长面, (b) AlN抛光面

Fig.4 Surface images of AlN crystal: AFM images of (a) as-grown AlN and (b) AlN after CMP process

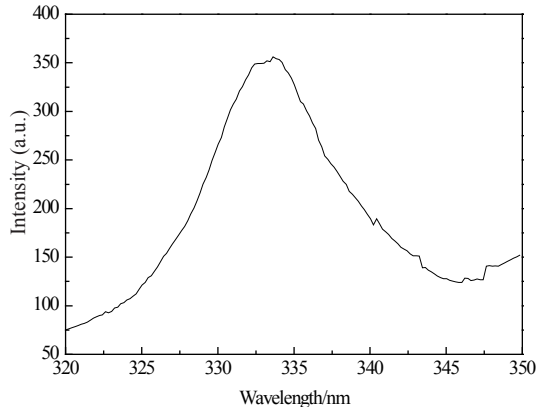


图5 AlGaN外延层阴极荧光光谱
Fig.5 CL spectrum of AlGaN epi-layer

AlGaN的生长方向沿着AlN[0001]晶向, 由于两者的晶格常数差别很小(晶格失配小于2.5%), 衍射斑点在低密勒指数处几乎重合。相比于a轴晶格常数, c轴晶格常数受应力的影响较小^[22], 根据选区衍射可以测量出AlGaN的晶格常数 $c=0.5164$ nm, 根据Vegard定律可以估算出Al组分为10.3%。这个值与CL测试的结果相差较大, 原因之一是界面处的晶格形变较大, 原因之二是弓参数在全组分的固溶体中并不是一个常数, 当Al组分较低时弓参数的值反而较大^[22]。

根据TEM衍射对比度原理中的消像准则可以判断AlGaN材料中位错的类型。在衍射矢量 $g=[0002]$ 条件下可以看到具有螺位错分量的位错, 在衍射矢量 $g=[11\bar{2}0]$ 条件下可以看到具有刃位错分量的位错, 在两种衍射矢量下都出现的则是混合位错。图6(a)(b)显示了 $g=[0002]$ 和 $g=[11\bar{2}0]$ 时样品中同一区域不同类型位错的延伸形态和密度。根据手工截线交点法^[20]计算出AlGaN外延层中螺位错密度为 $2.23 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 刃位错密度为 $1.93 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。据文献[21]报道, 如果外延层中的应变表现为压缩应力而且晶

格失配在合适的范围(2%–10%)内, 首先会形成薄的外延层(称为浸润层), 随后以形成3D岛的形式释放累积的晶格应变能, 即Stranski–Krastanow(S–K)生长模式。本实验中AlN上生长的AlGaN即符合这一生长模式。在生长初期, AlGaN外延层几乎没有穿透位错, AlGaN/AlN界面处的选区衍射为两套完美的倒格子组成。而在厚度达到约200 nm后(图6(b)中白线标注), 由于3D岛的合并, 位错线大量产生。

在室温下对AlGaN外延层进行了拉曼散射测试, 测试结果如图7所示。阴极荧光测试结果表明AlGaN薄膜在333.63 nm出现带边吸收峰, 这个值与激光的波长较为接近, 因此可以认为出现了共振的 $A_1(\text{LO})$ 声子散射。在共振拉曼模式下, AlGaN外延层薄膜中 $E_2(\text{high})$ 声子模式的强度相对于 $A_1(\text{LO})$ 声子峰小了许多, 在当前的扫描范围和强度范围内是缺失模式^[22]。

无应力AlGaN的 $A_1(\text{LO})$ 声子拉曼频移峰位可以表示为^[7]:

$$A_1(\text{LO}) = 734 + 153x - b_{A_1(\text{LO})}x(1-x) \quad (3)$$

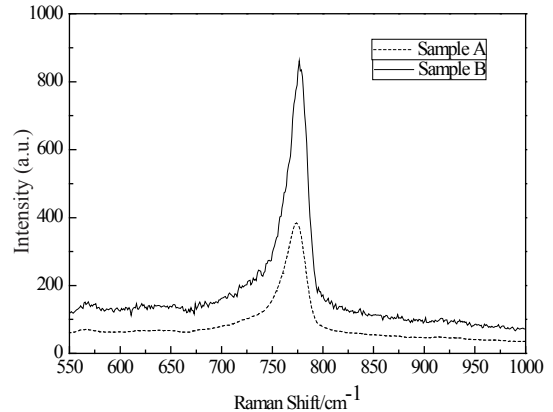


图7 AlGaN外延层Raman散射谱
Fig.7 Raman spectrum of AlGaN epi-layer

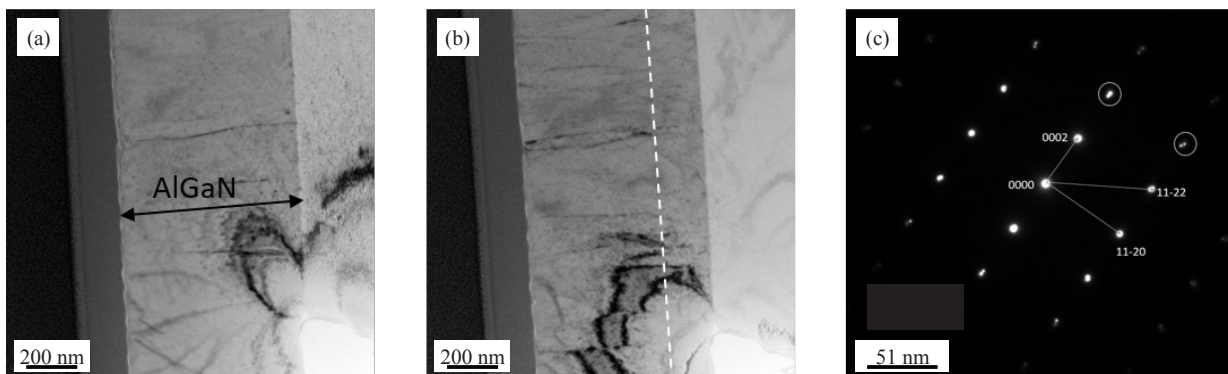


图6 AlGaN/AlN横截面TEM图像: (a)伯格矢量[0002], (b)伯格矢量[11 $\bar{2}$ 0], (c)界面处选区衍射图

Fig.6 Cross-sectional TEM images of AlGaN/AlN: (a) Burgers vector of [0002]; (b) Burgers vector of [11 $\bar{2}$ 0]; (c) SAED image of the interface

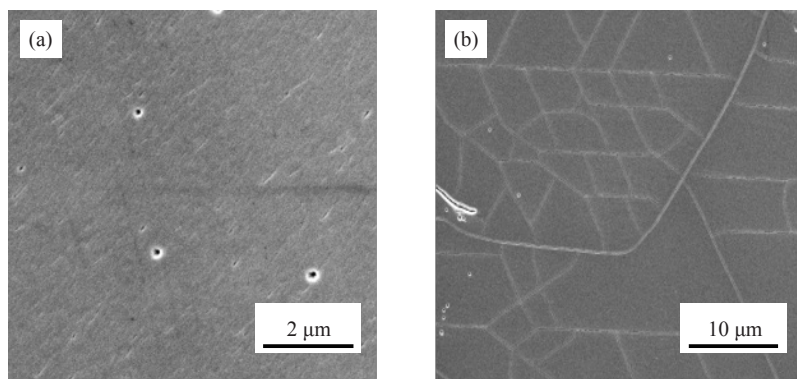


图8 AlGaIn样品A和样品B的SEM图
Fig.8 SEM images of (a) sample A and (b) sample B

其中, $b_{A_1(LO)} = -75 \text{ cm}^{-1}$ 为弯曲参数, x 为铝组分。应力可以导致拉曼峰位比较大的移动, 故可以用此方法测得薄膜所受的应力。实际测得的样品A的 $A_1(LO)$ 声子频移为 $774.1.6 \text{ cm}^{-1}$, 相对于理论值 772.9 cm^{-1} 红移了 1.6 cm^{-1} 样品B的 $A_1(LO)$ 声子频移为 776.6 cm^{-1} , 相对于理论值红移了 3.7 cm^{-1} 。GaIn的 $A_1(LO)$ 声子频移与应力呈线性关系^[23], 系数(拉曼因子)为 $0.8 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, AlGaIn的拉曼因子取值同GaIn。据此可以计算出样品A外延层中的应力为 1.28 GPa , 样品B为 2.96 GPa , 两者均处于张应变状态。

AlN的 a 轴晶格常数小于GaIn, 在AlGaIn外延层生长初期薄膜处于压应变状态。本实验中, 两种不同厚度的AlGaIn/AlN样品中均处于张应变状态, 说明薄膜的应变状态发生了反转。较厚的薄膜(样品B)中存在较大的张应力, 且在SEM照片中观察到薄膜表面产生了裂纹, 如图8(b)所示。文献[24]中提出了一种应变梯度模型用以解释 $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}/\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ 体系中裂纹的形成机制, 在该模型下, 外延层晶格常数大于衬底, 生长初期薄膜处于压应变状态, 但随着厚度的增加, 应力线性减小。由于倾斜刃位错导致的应变梯度, 应力不会减小到0停止, 而是反向增加, 导致薄膜由压应变状态转变为张应变状态。当厚度继续增加时, 薄膜表面产生裂纹以释放部分张应力。

3 结 论

本文研究了PVT法生长的AlN单晶的材料性质, 并利用抛光的AlN单晶片外延了18.2% Al组分的AlGaIn薄膜, 最后对AlGaIn外延层的位错、生长模式、应变状态和裂纹形成机制进行了系统的研究。结果表明: PVT-AlN单晶晶体质量较高且基本无

应力, 是理想的器件外延衬底。AlN上异质外延的AlGaIn符合Stranski-Krastanow生长模式, 在薄膜生长初期, 位错线密度很小, 而在生长达到一定厚度之后, 由于3D岛的合并, 位错线大量产生。由于倾斜位错导致的应变梯度, 初始处于压应变状态的薄膜随着厚度的增加逐渐转变为张应变状态, 在较厚的薄膜样品中观察到了由张应变导致的裂纹。

参考文献:

- [1]金雷. 物理气相传输法生长氮化铝晶体的机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士论文, 2015.
- [2]LOCHNER Z, KAO T T, LIU Y S, et al. Deep-ultraviolet Lasing at 243 nm from photo-pumped AlGaIn/AlN heterostructure on AlN Substrate[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(10): 15.
- [3]KUMAR V, LU W, KHAN F A, et al. High performance 0.25 μm gate-length AlGaIn/GaN HEMTs on sapphire with transconductance of over 400 mS/mm[J]. Electronics Letters, 2002, 38(5): 252-253.
- [4]KNEISSL M, BOUR D P, ROMANO L, et al. Performance and degradation of continuous-wave InGaIn multiple-quantum-well laser diodes on epitaxially laterally overgrown GaN substrates[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(13): 1931-1933.
- [5]杜家熙, 苏建修, 王占合, 等. 硬脆晶体基片化学机械抛光材料去除非均匀性形成机制研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(4): 1130-1137.
- DU J X, SU J X, WANG Z H, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(4): 1130-1137.
- [6]李永安. GaIn衬底材料相关技术研究[D]. 南京: 南京大学硕士论文, 2015.
- [7]DAVYDOV V Y, GONCHARUK I N, SMIRNOV A N, et al. Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in hexagonal $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys[J]. Physical Review B, 2002, 65(12): 125203.

- [8]赵有文, 董志远, 魏学成, 等. 升华法生长 AlN 体单晶初探[J]. 半导体学报, 2006, (7): 1241–1245.
- ZHAO Y W, DONG Z Y, WEI X C, et al. Journal of Semiconductors, 2006, (7): 1241–1245.
- [9]JADWISIENCZAK W M, LOZYKOWSKI H J, BERISHEV I, et al. Visible emission from AlN doped with Eu and Tb ions[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(8): 4384–4390.
- [10]YANG Y, ZHAO Q, ZHANG X Z, et al. Mn-doped AlN nanowires with room temperature ferromagnetic ordering[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(9): 092118–092118–3.
- [11]SLACK G A, SCHWALTER L J, MORELLI D, et al. Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 246(3): 287–298.
- [12]MATTLA T, NIEMINEN R M. Ab initio study of oxygen point defects in GaAs, GaN and AlN[J]. Physical Review B, 1996, 54(23): 16676.
- [13]SAKAI T, IWATA M. Effect of oxygen on sintering of AlN[J]. Journal of Materials Science, 1977, 12(8): 1659–1665.
- [14]GUGUSCHEY C, DITTMAR A, MOUKHINA E, et al. Growth of bulk AlN single crystals with low oxygen content taking into account thermal and kinetic effects of oxygen-related gaseous species[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 360(1): 185–188.
- [15]CARLONE C, LAKIN K M, SHANKS H R. Optical phonons of aluminum nitride[J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55(11): 4010–4014.
- [16]BICKERMANN M, EPELLBAUM B M, HEIMANN P, et al. Orientation-dependent phonon observation in single-crystalline aluminum nitride[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(13): 131904–131904–3.
- [17]LIU L, EDGAR J H, RAJASINGAM S, et al. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(9): 5183–5188.
- [18]GALLINAT C S, KOBLMULLER G, WU F, et al. Evaluation of threading dislocation densities in In- and N-face InN[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(5): 600.
- [19]HE Y B, WU X H, KELLER S, et al. Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films[J]. Applied Physics Letters, 1996, 65(5): 643–645.
- [20]HAM R K, Sharpe N G. A systematic error in the determination of dislocation densities in thin films[J]. Philosophical Magazine, 1961, 6(69): 1193–1194.
- [21]郝跃, 张金凤, 张进成, 等. 氮化物宽禁带半导体材料与电子器件[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [22]王党会. III族氮化物半导体外延层薄膜的生长表征研究[D]. 西安: 西安电子科技大学博士论文, 2012.
- [23]KUBALL M. Raman spectroscopy of GaN, AlGaIn and AlN for process and growth monitoring/control[J]. Surface & Interface Analysis, 2001, 31(10): 987–999.
- [24]ROMANOV A E, BELTZ G E, SPECK J S. Crack formation in surface layers with strain gradients[J]. International Journal of Materials Research, 2007, 98(8): 723–728.