

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底上 GaN 外延薄膜的制备*

汪连山 刘祥林 胥育德 汪 度 王 俊 陆大成 王占国

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要 利用低压金属有机物化学气相沉积方法在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底上制备出了六方结构的 GaN 单晶薄膜. 厚度为 $1.1\ \mu\text{m}$ 的 GaN 薄膜的(0002) X 射线衍射峰半高宽是 $72\ \text{arcmin}$, 薄膜的玛赛克 (mosaic) 结构是 X 射线衍射峰展宽的主要原因. 室温下 GaN 光致发光谱的带边峰位于 $365\ \text{nm}$.

关键词 氮化镓外延薄膜的制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底 金属有机物化学气相沉积 光致发光谱

氮化镓室温下的直接能带隙宽度是 $3.39\ \text{eV}$, 它能应用于制作蓝光、紫光、紫外光二极管和激光管等发光器件和高温电子器件^[1~3], 因此近年来 III-V 族氮化物材料已成为半导体材料领域的热点之一, 由于使用氮化镓或氮化铝缓冲层, 外延氮化镓薄膜的质量显著改进^[4,5]. 对掺镁氮化镓进行低能电子束辐照^[6]或氮气氛下的热退火^[7], 已经实现了 p 型材料, 氮化镓基的蓝光二极管已有商品出售^[8].

由于缺乏体单晶氮化镓衬底, 单晶氮化镓薄膜几乎都是在异质衬底上通过外延技术实现的, 如氢化物气相外延(HVPE)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、等离子体辅助分子束外延(ECR-MBE)等. 已用于制备氮化镓的衬底有尖晶石、碳化硅、砷化镓和各种晶向的蓝宝石衬底等. 硅被认为是生长氮化镓最有前景的衬底之一, 因为它有许多优点, 如高质量、大尺寸、低成本. 如果氮化镓能外延在硅上, 极有可能将氮化镓基的器件并入到硅基大规模集成电路之中. 然而, 这两种材料的晶体结构、晶格常数和热膨胀系数存在较大差异, 在氮化镓研究的早期, 硅上获得的氮化镓薄膜是非晶或多晶^[9]. 近来 Lei 等人用分子束外延在(001)硅上实现了主要是立方相混有少量六方相的单晶氮化镓薄膜^[10], 迄今, 要直接在硅上获得单晶氮化镓薄膜仍较困难. 本文在 p 型(001)硅衬底上沉积薄 Al_2O_3 过渡层, 并以此为衬底, 制备出了单晶氮化镓薄膜.

1 氮化镓薄膜的制备

实验中的(001)硅衬底用有机溶剂去脂并在氢氟酸中腐蚀后, 装入一射频加热的低压立式化学气相沉积系统内, 用三甲基铝 $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ 和一氧化二氮 $[\text{N}_2\text{O}]$ 作为原材料, 通过热分解反

应沉积 60 nm 的 Al_2O_3 薄膜. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 衬底经洁净处理后, 再放进一卧式低压金属有机物化学气相沉积反应室中(生长时反应室的压力约为 10^4 Pa). 衬底预先在 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 氢气下去气 0.5 h, 然后降温至 $570\ ^\circ\text{C}$ 生长氮化镓缓冲层, 其厚度约 30 nm, 再将温度升高到 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 生长氮化镓薄膜. 生长时三甲基镓 $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]$ 、氨气 $[\text{NH}_3]$ 和载气氢的流量分别为 $25\ \mu\text{mol}/\text{min}$, $3\ \text{L}/\text{min}$ 和 $3\ \text{L}/\text{min}$. 薄膜总厚度为 $1.1\ \mu\text{m}$, 生长时间约 1 h. 实验时为便于比较, 在装入 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底的同时, 也放进未沉积 Al_2O_3 层的(001)硅衬底生长氮化镓薄膜.

2 实验结果与分析

我们首先在 JEM-200CX 电子显微镜上用反射高能电子衍射研究了沉积在 $\text{Si}(001)$ 衬底上的 Al_2O_3 过渡层, 电子衍射图由斑点和环组成, 分析发现过渡层是择优取向的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 为四方畸变的尖晶石结构^[11].

如图 1 是在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底上生长 $1.1\ \mu\text{m}$ 厚的氮化镓薄膜的 X 射线衍射曲线和双晶摇摆曲线, 氮化镓的(0001)面平行于硅的(001)面. 图中除硅(004)峰外, 可见六方氮化镓的(0002)和(0004)峰, 强(0002)峰的 2θ 为 34.4° , 其面间距为 0.260 4 nm, 对应的 c 轴方向晶胞参数为 $c = 0.520\ 8\ \text{nm}$, 和文献中的报道相符^[1]. 在 $2\theta = 46.05^\circ$ 处的小峰来自 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的(004)反射. 氮化镓(0002)衍射峰的双晶摇摆曲线如图 1(b), 其半高宽 FWHM ($\Delta\theta$) 是 72 arcmin, 故其质量不如蓝宝石衬底上生长的氮化镓薄膜^[4], 与等离子体辅助分子束外延在(001)硅上外延 $4\ \mu\text{m}$ 氮化镓的质量相接近^[10].

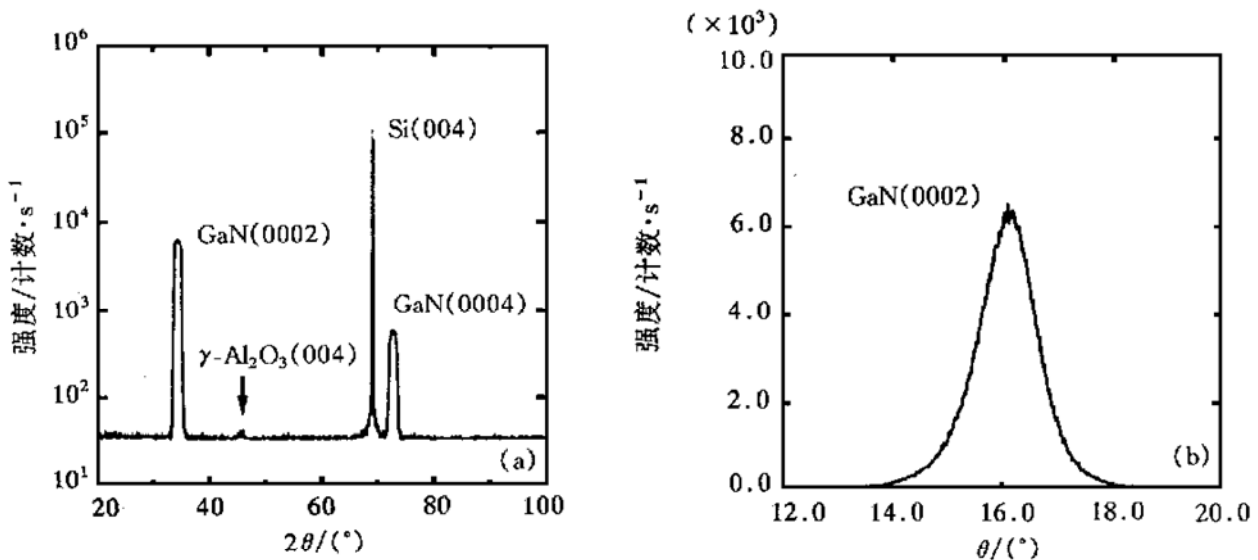


图 1 GaN 薄膜的 X 射线衍射曲线(a) 及(0002) 衍射峰的摇摆曲线(b)

文献中已有报道^[12], 如果外延薄膜有马赛克(mosaic)结构和面间距变化, 那么 X 射线衍射曲线半高宽的值取决于测量方法. 由于晶粒取向效应引起的半高宽 $\Delta\theta_1$, 应测量 ω 模式下加狭缝或加第 3 晶体的摇摆曲线. 由于面间距变化引起的半高宽 $2\Delta\theta_2$, 应从 $2\theta/\theta$ 模式下加狭缝或加第 3 晶体的摇摆曲线获得. 而通常意义下的半高宽 $\Delta\theta$ 是从 ω 模式下开狭缝的 X 射线摇摆曲线上获得的. 如果 $\Delta\theta_1 \gg \Delta\theta_2$, 那么薄膜主要由马赛克晶粒组成. 我们测量了上述样品在 ω 和 $2\theta/\theta$ 模式下加第 3 晶体的(0002) 衍射峰摇摆曲线, 其半高宽值分别为 $\Delta\theta_1 = 63.4\ \text{arcmin}$, $2\Delta\theta_2 = 4\ \text{arcmin}$. 因此我们认为 $\Delta\theta_1 \gg \Delta\theta_2$, GaN 薄膜的马赛克结构是(0002) 衍

射峰加宽的主要原因. 这种马赛克结构的产生可能与薄过渡层的晶体质量有关, 因为它仅仅是择优取向的多晶, 不能较好地充当氮化镓进行外延生长的“模板”. 同时我们应该指出的是, 衍射峰半高宽在很大程度上与薄膜厚度有关. 文献中已有报道, 在远离薄膜-衬底界面处, 缺陷密度大大降低^[13]. 实验中我们发现氮化镓缓冲层的优化(如厚度和沉积温度)和 Al_2O_3 过渡层均匀性等对氮化镓薄膜的质量也有影响, 例如对同样质量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 衬底, 在 490°C , 50 nm 的缓冲层上生长 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 的氮化镓薄膜, 其(0002)衍射峰半高宽是 54 arcmin .

图 2 是电子束沿 $[10\bar{1}0]$ 方位记录的在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底上获得的六方氮化镓薄膜的反射高能电子衍射花样, 零阶和高阶 Laué 斑清晰可见, 点状花样意味着薄膜的表面较粗糙. 通过测量衍射斑点的间距, 我们推得氮化镓的晶胞参数为 $a = 0.3185\text{ nm}$, $c = 0.5196\text{ nm}$, 与 X 射线衍射结果相一致. 如图 3 是单晶氮化镓薄膜的扫描电子显微象, 薄膜表面呈马赛克结构. 对一系列样品的观察发现个别样品表面具有裂隙, 这是由于外延层和衬底间存在较大热失配和晶格失配, 失配产生的应力导致表面出现裂隙. 对于在(001)硅上不用过渡层所获得的氮化镓, 结果表明薄膜是多晶, 其表面形貌由小面结构的晶粒组成.

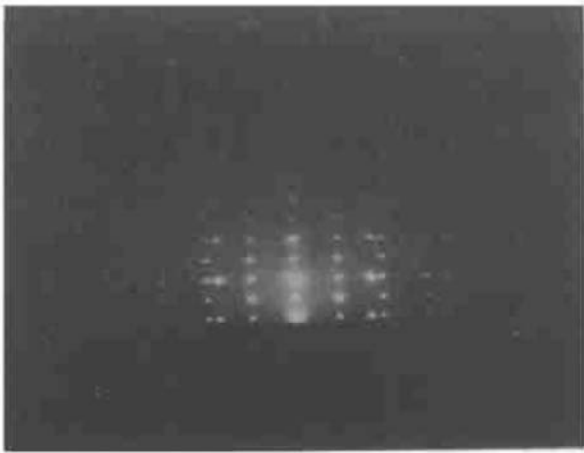


图 2 电子束沿 $[10\bar{1}0]$ 方位记录在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底上获得的六方 GaN 薄膜的反射高能电子衍射花样

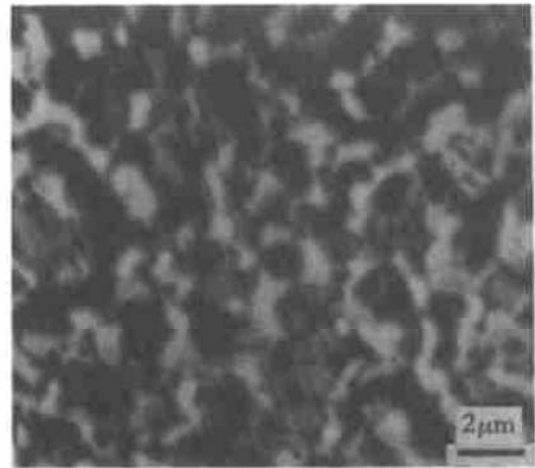


图 3 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底上单晶 GaN 薄膜的扫描电子显微象
薄膜表面呈马赛克结构

有趣的是在表面为四方畸变的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ 衬底上获得的氮化镓薄膜是六方结构. 普遍认为外延氮化镓薄膜的晶体结构受衬底材料、取向和生长温度的影响. 我们认为失配和衬底表面与氮化镓的结构对称性的差别不是氮化镓出现六方相的原因, 而高于 1000°C 的生长温度才是出现六方相的主要原因. 因为在高温下六方氮化镓是稳定相, 立方氮化镓是亚稳相.

基于以上结果可以看出 Al_2O_3 过渡层在获得单晶氮化镓中起着极为重要的作用, 这是因为氮化镓和硅在晶体结构、晶胞参数和热膨胀系数的差别较大, 薄的 Al_2O_3 层可能具有“柔性”, 能够弛豫氮化镓和硅之间的晶格失配和晶体对称性的差别所产生的应力. 界面透射电子显微术的观察证实, GaN 的 $[10\bar{1}0]$ 方向平行于 Al_2O_3 的 $[110]$ 方向, 其中失配为 1.73% , 而 GaN 的 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 平行于 Al_2O_3 的 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向, 失配为 13.5% , 因此 GaN 和 Al_2O_3 间的失配小于 GaN 和 Si 间的失配 (17%). 这种过渡层的引入一方面部分降低了薄膜 (GaN) 和衬底 (Si) 间的界面能 (包括应变能和键合能) 中的应变能, 另一方面给低温下的缓冲层提供高密度成核点,

这样在较短时间内缓冲层能覆盖整个衬底. 在高温下 Al_2O_3 极稳定, 缓冲层在升温退火时, 成核点的取向起伏较小, 因而缓冲层容易结晶, 随着后续层的生长, 促使氮化镓薄膜进行着侧向生长. 相反, 如果氮化镓直接生长在硅上时, 两者的晶格失配达 17%, 要实现与衬底有相同晶体取向的成核较困难, 这一点也被我们的实验观察所证实. 对于在没有沉积过渡层的硅衬底上获得的氮化镓薄膜, 其形貌呈现稀疏的晶粒. 界面透射电子显微术也证实 Al_2O_3 过渡层未能转变成较为完整的单晶层, 而氮化镓缓冲层在过渡层上结晶并实现了固相外延. 此外, 过渡层的质量对氮化镓外延层质量的影响还有待深入研究.

在室温下我们用 20 mW、波长 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发源测量了单晶氮化镓薄膜的光致发光光谱如图 4, 除观察到由深能级杂质引起的宽黄光带, 其中心波长为 550 nm(能量为 2.25 eV)外, 强的带边峰位于 365 nm, 其能量为 3.4 eV, 这个结果也证实我们的氮化镓是六方相.

3 总结

我们在 Si(001) 衬底上用沉积 Al_2O_3 过渡层的方法制备出单晶氮化镓薄膜, 反射高能电子衍射和 X 射线双晶衍射证实氮化镓薄膜是六方结构, 对厚度为 1.1 μm 的氮化镓薄膜, 其(0002) X 射线衍射峰的半高宽是 72 arcmin, 薄膜马赛克结构的取向分布是衍射峰半高宽展宽的主要原因. 室温下单晶氮化镓薄膜的光致发光光谱的带边峰位于 365 nm. 在未沉积有过渡层的 Si(001) 上, 制备的氮化镓薄膜是多晶, 呈小面结构的晶粒分布. 利用此法制备高质量的单晶氮化镓薄膜已正在进行之中.

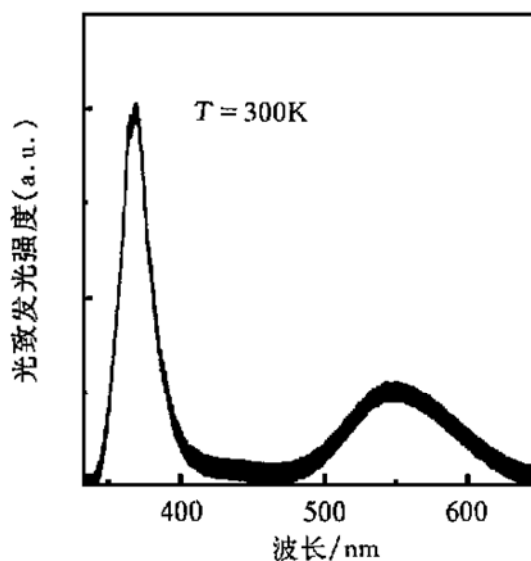


图 4 室温下氮化镓薄膜的光致发光谱
带边位于 3.4 eV.

致谢 感谢王玉田和高维滨老师、王晓军博士、北京大学电子显微镜实验室的汪裕苹老师及清华大学摩擦学国家实验室的杨文言老师在有关测试方面所给予的帮助.

参 考 文 献

- 1 Strite S, Morkoc H. GaN, AlN, and InN: a review. J Vac Sci Technol, 1992, B10(4): 1 237
- 2 Goldenberg B, Zook J David, Ulmer R J. Ultraviolet and violet light-emitting GaN diodes grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. Appl Phys Lett, 1993, 62(4): 381
- 3 Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, et al. Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multiquantum-well structure laser diodes with a lifetime of 27 hours. Appl Phys Lett, 1997, 70(11): 1 417
- 4 Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. Appl Phys Lett, 1986, 48(5): 353
- 5 Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(10A): L1705
- 6 Amano H, Kito M, Hiramatsu K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam

- irradiation (LEEBI). Jpn J Appl Phys, 1989, 28(12): L2112
- 7 Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films. Jpn J Appl Phys, 1992, 31(2B): L139
- 8 Nakamura S, Senoh M, Mukai T. P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light emitting diodes. Jpn J Appl Phys, 1993, 32(1A/B): L8
- 9 Butter E, Fitzi G, Hirsch D, et al. The deposition of group III nitrides on silicon substrate. Thin Solid Films, 1979, 59(1): 25
- 10 Lei T, Fanciulli M, Molnar R J, et al. Epitaxial growth of zinc blende and wurtzite gallium nitride thin films on (001) silicon. Appl Phys Lett, 1991, 59(8): 944
- 11 Wyckoff Ralph W G. Crystal structures, Vol 3. 2nd ed. New York: Interscience, 1965. 84
- 12 Itoh N, Okamoto K. A new technique for crystallographic characterization of heteroepitaxial crystal films. J Appl Phys, 1988, 63(5): 1486
- 13 Qian W, Skowronski M, Graef M De. Microstructural characterization of α -GaN films grown on sapphire by organometallic vapor phase epitaxy. Appl Phys Lett, 1995, 66(10): 1252