

文章编号:1673-9981(2016)01-0016-06

气压对 PLD 法在 AlN/Si 上外延生长的 GaN 性能的影响^{*}

朱运农¹, 王文樑¹, 杨为家¹, 王海燕¹, 李国强^{1,2}

1. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 华南理工大学广东省半导体照明与信息化工程技术研究中心, 广东 广州 510640

摘要:采用脉冲激光沉积(PLD)技术在 AlN/Si 异质结上外延生长 GaN 薄膜. 研究了气压对 GaN 薄膜结构性能和表面形貌的影响, 利用高分辨 X 射线衍射仪(HR-XRD)、原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)对 GaN 薄膜的结构性能及表面形貌等进行表征和分析. 结果表明:气压在 1~50 mTorr 范围时, GaN 薄膜的表面形貌及结构性能均是先好后差;当气压在最佳值 10 mTorr 时, 外延生长的 GaN 薄膜质量最优, 其(0002)和(10 $\bar{1}$ 2)面的高分辨 X 射线衍射摇摆曲线峰值半高宽(FWHM)分别为 0.7°和 0.8°;原子力显微镜测试得到 GaN 薄膜表面的粗糙度为 1.8 nm.

关键词:气压;脉冲激光沉积;GaN

中图分类号:TN304.2

文献标识码:A

GaN 及其相关的氮化物具有其独特的优势, 已经被广泛的应用于制备 GaN 基 LED 器件中^[1-4]. 目前商业化 LED 的衬底材料是以蓝宝石衬底 GaN 基材料为主, 然而蓝宝石价格较高, 难以制备大尺寸 LED 器件, 且其热导率低(25 W/K·m)、与 GaN 间晶格失配大(13.3%)及热失配大(27%), 不利于大功率 LED 器件的发展. 相比较下, Si 衬底具有成本低、质量高、热导率高等优点, 有望制备出大功率、大尺寸的 LED 器件^[3, 5-7]. 但是 Si 衬底上 GaN 薄膜异质外延存在一些问题, 一方面 Si 衬底与 GaN 之间存在较大晶格失配(16.9%)和热失配(-115%), 外延得到的 GaN 材料存在较高的位错密度^[7-8];另一方面由于 Si 和 Ga 之间的剧烈反应, 很难直接生长 GaN 薄膜^[7]. 而 AlN 既可以避免 Si_xN_y 非晶薄膜的形成, 又与 GaN 晶格常数相近, 是良好的缓冲层材料. 目前, 通常采用金属有机化学气相沉积法(MOCVD)在 Si 衬底上外延生长 GaN 薄膜^[9-11], 但

这需要较高的生长温度, 而且能耗大. 此外, 采用 MOCVD 法外延生长 III 族氮化物薄膜过程中, 由于氮源中的 N 与衬底中的 Si 发生界面反应, 在缓冲层和 Si 衬底之间形成 SiN_x, 不利于 GaN 的形核^[12-13]. 为了克服这个问题, 采用脉冲激光沉积法(PLD), 该法可以提供高能量及帮助表面粒子迁移, 使薄膜在低温下生长, 这样不仅有效地抑制了薄膜和衬底之间的界面反应, 而且降低了能耗^[14-16]. 目前, 许多研究者对采用 PLD 法在 Si 衬底外延生长 GaN 薄膜进行了研究, 研究主要集中在温度、激光能量等因素对 GaN 膜质量的影响^[17-19], 而气压作为一种影响 GaN 膜性能的关键因素还未被深入研究.

本文采用脉冲激光沉积技术在 AlN/Si 异质结上外延生长 GaN 薄膜, 并研究了气压对薄膜性能的影响, 为制备高质量的 GaN 薄膜提供工艺参考, 对 GaN 基器件的制备有很大的意义.

收稿日期:2015-11-11

^{*} 基金项目:国家优秀青年科学基金(51422203);广东省杰出青年科学基金(S2013050013882);广东省重大科技专项(2014B010119001)资助项目

作者简介:朱运农(1992-),男,湖北省孝感市人,硕士研究生.

1 实验部分

采用脉冲激光沉积法(PLD),在 5 cm 的 Si(111)衬底上外延生长 GaN 薄膜.激光光源采用波长 248 nm 的 KrF 气体准分子激光,以固体 AlN(纯度 99.99%)和液体 Ga 为靶材(纯度为 99.99999%),N₂(纯度 99.99999%)作为载气被通入生长室内以保证化学计量的薄膜沉积所需的压力和氮源.

首先将 Si 衬底先后分别置于 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=3:1:1 的混合溶液和 5% 的 HF 溶液中,以去除表面污染物和二氧化硅,随后将 Si 衬底转移至涡轮分子泵控制的压力为 6.0×10⁻¹⁰ Torr 的 PLD 超高真空生长腔内.在生长之前,首先将衬底在 850℃下退火 60 min,以除去 Si 衬底表面的残余污染物.先生长 30 nm 的 AlN 缓冲层,在 Si/AlN 异质结外延后,靶材和衬底的距离由 80 mm 变为 50 mm.在 GaN 外延生长过程中,生长温度为 750℃,高纯 N₂通过惰性气体净化器供给,其气压分别为 1,10,30 和 50 mTorr,射频等离子体输出功率为 500 W,准分子 KrF 激光(λ=248 nm,τ=20 ns)被用来烧蚀烧结的 Ga 靶材(纯度为 99.99%),其能量为 300 mJ/cm²,激光频率为 30 Hz.

生长得到的 GaN 薄膜的结构性能采用高分辨 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8,Cu Kα₁ X 射线源 λ=0.15406 nm)进行表征,表面形貌及结构则分别

用扫描电子显微镜(SEM,Nova Nano SEM 430,荷兰)和原子力显微镜(AFM,Bruker Dimension Edge,美国)进行观测.

2 结果与讨论

2.1 气压对 GaN 薄膜结构性能的影响

图 1 为不同气压下外延生长 GaN 薄膜的 X 射线衍射图及 GaN 薄膜(11 $\bar{2}2$)面的 φ 扫描图.从图 1(a)可见,当 2θ 为 34.56 和 72.64°时,衍射峰分别对应的是 GaN(0002)面和 GaN(0004)面的衍射峰^[16];当 2θ 为 36.02 和 76.50°时,衍射峰分别对应的是 AlN(0002)面和 AlN(0004)面的衍射峰^[20]; 2θ 为 28.44,58.90 和 95.02°时,衍射峰分别对应的是 Si(111)面,Si(222)面和 Si(333)面的衍射峰^[21].从而得到面外的外延关系 GaN(0001)//AlN(0001)//Si(111).从图 1(a)中还可以看出,气压为 1~50 mTorr 时,GaN 衍射峰的强度是先增强后减弱;在气压为 10 mTorr 时,GaN 衍射峰强度最强.图 1(b)为外延生长的 GaN 薄膜的(11 $\bar{2}2$)面的 φ 扫描图.对 Si 衬底上样品进行了 GaN(11 $\bar{2}2$) φ 扫描发现,GaN 面内存在 6 次旋转对称轴,每间隔 60°有一个强衍射峰,这说明外延生长的 GaN 薄膜是理想的六方晶系纤锌矿结构,晶体质量良好.结合 2θ - ω 和 φ 扫描的结果可知,外延生长的 GaN 薄膜为单晶薄膜.

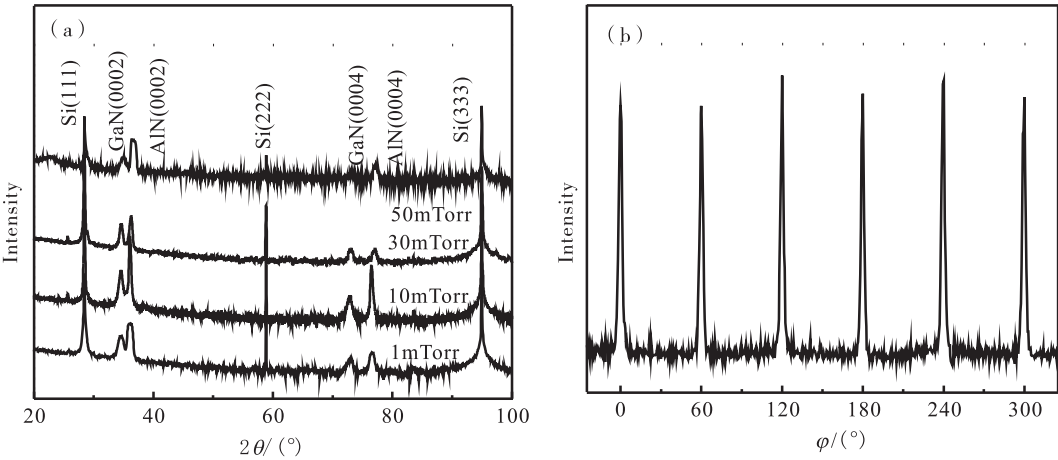


图 1 不同气压下外延生长 GaN 薄膜的 X 射线衍射图及 GaN 薄膜(11 $\bar{2}2$)面的 φ 扫描图

(a)X 射线衍射图 2θ - ω 扫描图;(b)(11 $\bar{2}2$)面 φ 扫描图

Fig.1 Typical XRD profiles for GaN films grown on AlN/Si hetero-structures at various nitrogen pressures and XRD φ scans for GaN(11 $\bar{2}2$)

(a)typical xrd 2θ - ω scan profiles; (b) XRD φ scans for GaN(11 $\bar{2}2$)

X 射线摇摆曲线(XRC)是用来确定 GaN 薄膜的晶体质量的一种方法,因为 GaN 膜(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的摇摆曲线半峰宽数值是与 GaN 薄膜的位错密度密切相关^[22-23].图 2 为 GaN 外延薄膜(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的摇摆曲线峰值半高宽数值曲线.从图 2(a)和图 2(b)可见,GaN 薄膜(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的高分辨 X 射线衍射摇摆曲线峰值半高宽分别为 0.7°和 0.8°,说明晶体质量良好,位错密度较小.图 2(c)可见,气压在 1~50 mTorr 范围内,GaN 薄膜的摇摆曲线峰值半高宽数值先减小后变大.当生长气压为 1 mTorr 时,GaN 膜(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的摇摆曲线峰值半高宽分别为 1.6°和

2.2°;当生长气压为 10 mTorr 时,GaN 膜(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的摇摆曲线峰值半高宽最小为 0.7°和 0.8°,之后随着气压升高,GaN 膜(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的摇摆曲线峰值半高宽又再度变大.这是由于当生长气压比较小的时,等离子体羽辉与氮气分子碰撞较少,到达衬底表面的粒子能量很大,对外延薄膜造成晶格移位损伤,从而使晶体质量不高;当生长气压过高时,等离子体羽辉与氮气分子碰撞几率很大,此时粒子没有足够的能量到达适宜的位置形核,也造成晶体质量的下降;在适宜的气压下,粒子有足够的能量迁移,又不会对外延薄膜造成损伤,此时晶体质量最高^[24-25].

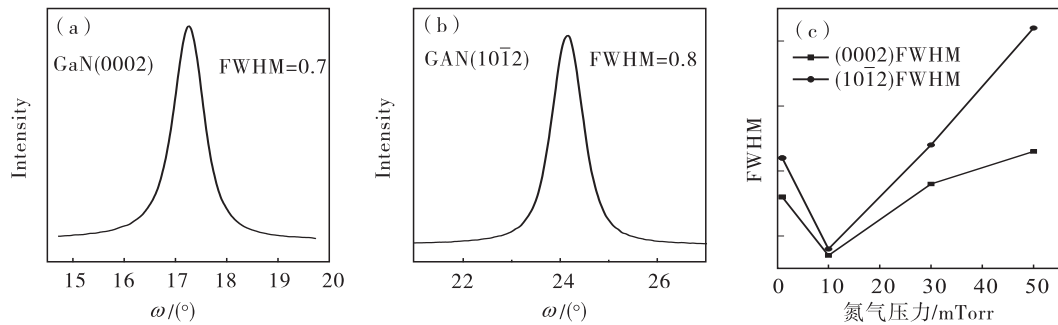


图 2 GaN 外延薄膜的(0002)和(10 $\bar{1}2$)面的摇摆曲线峰值半高宽数值

(a)气压 10 mTorr 下(0002)面;(b)气压 10 mTorr 下(10 $\bar{1}2$)面;(c)不同生长气压下(0002)和(10 $\bar{1}2$)面

Fig.2 FWHMs of GaN (0002) and GaN (10 $\bar{1}2$) for GaN films grown on AlN/Si hetero-structures

(a)X-ray rocking curve of GaN (0002) at 10 mTorr;(b) X-ray rocking curve of GaN (10 $\bar{1}2$) at 10 mTorr;(c) FWHMs of GaN (0002) and GaN (10 $\bar{1}2$) for GaN films grown on AlN/Si hetero-structures at various nitrogen pressures

2.2 气压对 GaN 薄膜表面形貌的影响

图 3 为不同生长气压下外延生长 GaN 薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图,其中衬底温度为 750 °C,气压分别为 1,10,30 和 50 mTorr.从图 3 可以看出:当气压为 1 mTorr 时,样品表面分布一些团簇的大颗粒;当气压为 10 mTorr 时,样品表面平整,几乎没有颗粒;当气压增加到 30 mTorr 时,样品的表面开始出现数个小颗粒;当气压继续增加到 50 mTorr,样品表面出现大量的小颗粒.由此可知,气压为 10 mTorr 时,样品表面最平整.

图 4 为衬底温度 750 °C、气压分别为 1,10,30 和 50 mTorr 时,外延生长的 GaN 薄膜的原子力显微镜(AFM)图.从图 4 中可以看出:气压为 1 mTorr 时,样品表面存在一些大颗粒,方均根粗糙度(RMS)为 7.5 nm;气压为 10 mTorr 时,样品表面平

整,RMS 为 1.8 nm;气压增加为 30 mTorr 时,表面出现数个小颗粒,RMS 为 2.0 nm;气压继续增加为 50 mTorr,表面出现大量颗粒,RMS 为 2.3 nm.由此可知,当气压为 10 mTorr 时,样品表面粗糙度最小.这是由于气压低时等离子体受到的氮气分子的碰撞比较少,烧蚀粒子相互之间易于聚集形成团簇,在到达 Si 衬底时会形成凸起的颗粒,同时粒子因为能量比较高,会对已有薄膜产生轰击作用,造成损伤,薄膜表面变得十分粗糙,使 RMS 的值比较大.而在合适的气压下,等离子体获得适宜的密度和能量,既具有充足的能量进行迁移到平衡位置,又不会对衬底表面和已成核粒子产生损伤,此时 RMS 值变小.气压较高时,由于等离子体羽辉受氮气分子碰撞的几率增加,极大地减弱了等离子体的能量,于是到达 Si 衬底的形核粒子密度下降,同时粒子的迁移

速度和扩散速度下降,在形核粒子密度很低的情况下,粒子没有足够的能量快速迁移铺满衬底表面,小

岛难以合并,导致表面粗糙^[24-26].

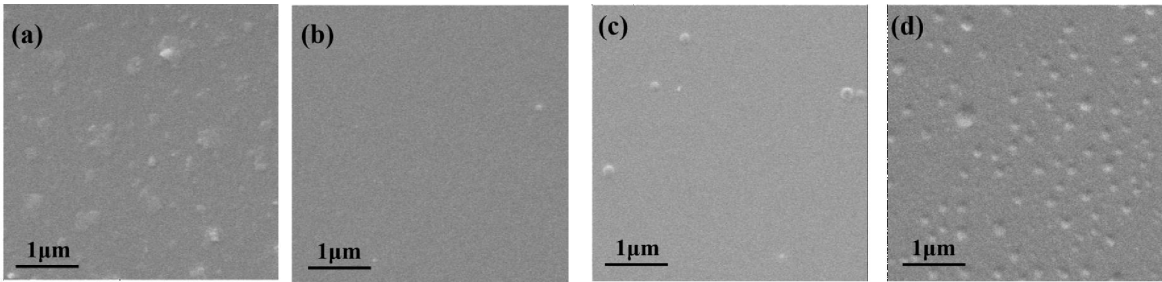


图 3 不同生长气压下外延生长的 GaN 薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图
(a)气压为 1mTorr;(b)气压为 10 mTorr ;(c)气压为 30 mTorr;(d)气压为 50 mTorr
Fig. 3 SEM images for GaN films grown on AlN/Si hetero-structures at various nitrogen pressures
(a)1 mTorr;(b)10 mTorr;(c)30 mTorr;(d)50mTorr

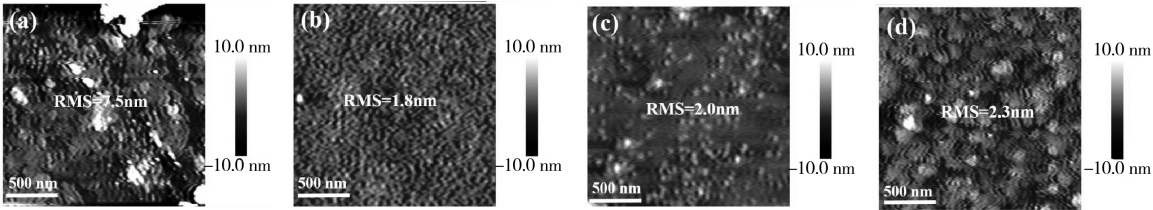


图 4 不同生长气压下外延生长的 GaN 薄膜的 AFM 图
气压为 1mTorr;(b) 气压为 10 mTorr;(c) 气压为 30 mTorr;(d)气压为 50 mTorr
Fig.4 AFM images for GaN films grownon AlN/Si hetero-structures at various nitrogen pressures
(a)1 mTorr;(b)10 mTorr;(c)30 mTorr;(d)50 mTorr

3 结 论

采用脉冲激光沉积(PLD)技术在 Si/AlN 异质结上外延生长 GaN 薄膜,研究表明,气压对等离子体的能量有影响.当气压较低时,激光烧蚀靶材产生的等离子体中的粒子受到较少碰撞,当它们到达衬底时,动能太大,会导致薄膜晶格位置偏移,薄膜质量降低和表面粗糙;当气压较高时,等离子体中粒子与氮气气体碰撞几率增加,等离子体到达衬底表面时动能太小,其在衬底表面迁移扩散能力降低,也会使薄膜晶体质量下降,缺陷增多甚至变为非晶;在 10 mTorr 气压下,等离子体获得适宜的密度和能量,既具有充足的能量进行迁移到平衡位置,又不会对衬底表面和已成核粒子产生损伤,因此减少了外延薄膜中的缺陷,薄膜的外延质量得到提高,在该气压下外延生长的 GaN 薄膜表面较平整,(0002)和(10 $\bar{1}$ 2)面的高分辨 X 射线衍射摇摆曲线峰值半高

宽(FWHM)分别为 0.7°和 0.8°,原子力显微镜测试得到表面粗糙度为 1.8 nm.

参考文献:

[1] ZHOU Dong, LU Hai, CHEN Dunjun, et al. Vacuum violet photo-response of AlGaIn-based metal-semiconductor-metal photodetectors [J]. Chinese Physics Letters, 2013, 30(11): 117301.

[2] HUANG Kai, GAO Na, WANG Chunzi, et al. Top- and bottom-emission-enhanced electroluminescence of deep-UV light-emitting diodes induced by localised surface plasmons[J]. Scientific Report, 2014, 4(3): 65-65.

[3] YACOUB H, FAHLE D, FINKEN M, et al. The effect of the inversion channel at the AlN/Si interface on the vertical breakdown characteristics of GaN-based devices [J]. Semiconductor Science and Technology, 2014, 29(11): 115012.

[4] FENGMAO H, YENFU S, KUONING C. Determination of the junction temperature of Gallium

- Nitride (GaN)-based high power LED under thermal with current loading conditions [C]// Electronic Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IACC). New York:IEEE,2015:691-694.
- [5] KROST A,DADGAR A. GaN-based devices on Si[J]. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 2002, 194 (2):361-375.
 - [6] YANG Shu, ZHOU Chunhua, JIANG Qimeng, et al. Investigation of buffer traps in AlGaIn/GaN-on-Si devices by thermally stimulated current spectroscopy and back-gating measurement [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(1):013504 (4).
 - [7] LIN Yunhao, ZHOU Shizhong, WANG Wenliang, et al. Performance improvement of GaN-based light-emitting diodes grown on Si(111) substrates by controlling the reactor pressure for the GaN nucleation layer growth [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3 (7): 1484-1490.
 - [8] AGRAWAL M,RADHAKRISHNAN K,DHARMARASU N,et al. Effect of III/V ratio on the polarity of AlN and GaN layers grown in the metal rich growth regime on Si (111) by plasma assisted molecular beam epitaxy[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, 54 (6):065701.
 - [9] JANG S H, LEE C R. High-quality GaN/Si (111) epitaxial layers grown with various $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ /GaN superlattices as intermediate layer by MOCVD [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 253(1-4):64-70.
 - [10] LIU Zhe, WANG Xiaoliang, WANG Junxi, et al. Effects of buffer layers on the stress and morphology of GaN epilayer grown on Si substrate by MOCVD[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 298:281-283.
 - [11] WENG X, RAGHAVAN S, ACORD J D, et al. Evolution of threading dislocations in MOCVD-grown GaN films on (111) Si substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 300(1):217-222.
 - [12] RADTKE G, COUILLARD M, BOTTON G A, et al. Scanning transmission electron microscopy investigation of the Si(111)/AlN interface grown by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(25):251901.
 - [13] RADTKE, COUILLARD G, BOTTON M, et al. Structure and chemistry of the Si(111)/AlN interface [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(1): 011910.
 - [14] CHEN Yuwen, WU Haoyu, YU Zhonglin, et al. Post-annealing effects on pulsed laser deposition-grown GaN thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 577:17-25.
 - [15] YANG Hui, WANG Wenliang, LIU Zuolian, et al. Epitaxial growth mechanism of pulsed laser deposited AlN films on Si (111) substrates[J]. *Crystengcomm*, 2014, 16(15):3148-3154.
 - [16] WANG Wenliang, YANG Weijia, LIU Zuolian, et al. Achieve 2-inch-diameter homogeneous GaN films on sapphire substrates by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(9): 3511-3518.
 - [17] FUJII T, KOBAYASHI A, SHIMOMOTO K, et al. structural characteristics of GaN/InN heterointerfaces fabricated at low temperatures by pulsed laser deposition [J]. *Applied Physics Express*, 2010, 3 (2):021003.
 - [18] LI Guoqiang, WANG Wenliang, YANG Weijia, et al. Epitaxial growth of group III-nitride films by pulsed laser deposition and their use in the development of LED devices[J]. *Surface Science Reports*, 2015, 70(3): 380-423.
 - [19] YANG Weijia, WANG Wenliang, LIU Zuolian, et al. Effect of AlN buffer layer thickness on the properties of GaN films grown by pulsed laser deposition[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 39:499-505.
 - [20] WANG Wenliang, YANG Weijia, LIU Zuolian, et al. Synthesis of high-quality AlN films on (La, Sr) (Al,Ta)O₃ substrates by pulsed laser deposition[J]. *Materials Letters*, 2015, 139:483-486.
 - [21] YANG Hui, Wang Wenliang, Liu Zuolian, et al. Homogeneous epitaxial growth of AlN single-crystalline films on 2 inch-diameter Si (111) substrates by pulsed laser deposition[J]. *Crystengcomm*, 2013, 15 (36): 7171-7176.
 - [22] WANG Wenliang, LIU Zuolian, YANG Weijia, et al. Nitridation effect of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates on the quality of the GaN films grown by pulsed laser deposition [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4 (75): 39651-39656.
 - [23] WANG Wenliang, YANG Hui, LI Guoqiang. Growth and characterization of GaN-based LED wafers on $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{1.7}\text{AlTaO}_6$ substrates[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013(1):4070-4077.
 - [24] HUANG T F, MARSHALL A, SPRUYTTE S, et al. Optical and structural properties of epitaxial GaN films grown by pulsed laser deposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 200(3-4):362-367.
 - [25] 杨慧. 脉冲激光沉积法外延生长大面积 AlN 单晶薄膜及其生长机理研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.

[26] LOWNDES D H,GEOHEGAN D B,PURETZKY A
A, et al. Synthesis of novel thin-film materials by
pulsed laser deposition[J]. Science,1996,273 (5277):
898-903.

Effect of nitrogen pressure on the properties of GaN films epitaxially grown on AlN/Si by pulsed laser deposition

ZHU Yunnong¹,WANG Wenliang¹,YANG Weijia¹,WANG Haiyan¹,LI Guoqiang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Lumiescent Metericals and Devices ,South China University of Technology ,Guangzhou 510640 ,China ;2. Engineering Research Center on Solid-State Lighting and its Informationisation of Guangdong Province ,South China University of Technology ,Guangzhou 510640 ,China

Abstract: The GaN films have been grown on AlN/Si(111) hetero-structures by pulsed laser deposition (PLD) and the effect of nitrogen pressure on the structural properties and the surface morphologies of GaN films is investigated. High resolution X-ray diffraction (HRXRD), atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM) are used to characterize and analyze the structural properties and the surface morphologies of GaN films. When the nitrogen pressure changes from 1mTorr to 50 mTorr, the structural properties and the surface morphologies of GaN films are improved at first, and then deteriorated. Meanwhile, it shows an optimum value of 10 mTorr pressure, the as-grown GaN reveals that the full-width at half-maximum (FWHM) of GaN (0002) and (10 $\bar{1}$ 2) is 0.7° and 0.8°, respectively, and very smooth surface with a root-mean square (RMS) surface roughness of 1.8 nm, indicating high-quality GaN films.

Key words: nitrogen pressure;pulsed laser deposition(PLD);GaN