

# 使用 $\text{SiN}_x$ 原位淀积方法生长的 GaN 外延膜中的应力研究

秦 琦<sup>†</sup> 于乃森 郭丽伟 汪 洋 朱学亮 陈 弘 周均铭

(中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

(2005 年 5 月 5 日收到 2005 年 5 月 8 日收到修改稿)

采用低压 MOCVD 系统,在生长过程中使用  $\text{SiN}_x$  原位淀积的方法产生纳米掩模,并在纳米掩模上进行选区生长和侧向外延制备了 GaN 外延薄膜.使用拉曼光谱和光荧光的手段对 GaN 外延膜中的残余应力进行了研究.研究发现,用  $\text{SiN}_x$  原位淀积出纳米掩模后,GaN 生长将由二维向三维转变,直到完全合并为止.利用拉曼光谱和光荧光谱分别研究了薄膜中的残余应力,两者符合得很好.这种方法生长出的 GaN 薄膜的应力分布较传统的侧向外延更加均匀,并且从中发现随着生长过程中  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加,生长在其上的 GaN 外延膜中的残余应力减小.这是因为,随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加, $\text{SiN}_x$  纳米掩模的覆盖度也增大,因此侧向外延区的比例增大,残余应力随之减小.

关键词:GaN,  $\text{SiN}_x$  原位淀积,拉曼,光荧光,残余应力

PACC:7850G,8110,7855E,7830

## 1. 引 言

III-V 族氮化物半导体材料(AIN, GaN 和 InN)以及它们相关的合金和异质结以其优越的性能,使其在短波光电子器件领域有着广泛的应用前景<sup>[1-6]</sup>.由于难以获得 GaN 体材料,GaN 基的材料只能异质外延在其他衬底上,且这些衬底(如蓝宝石、Si 和 SiC 等)与 GaN 基材料的晶格失配较大.由于 GaN 和这些衬底之间很大的晶格失配和热失配,使外延材料中位错密度很高,降低了 GaN 基器件的光学性能,妨碍了 GaN 基光电器件的广泛应用.因此,人们已经发展出多种方案来降低 GaN 中的位错密度,这包括侧向外延(epitaxial lateral overgrowth)<sup>[7]</sup>,悬臂生长(PENDEO epitaxy)<sup>[8]</sup>,原位淀积  $\text{SiN}_x$  掩模<sup>[9-11]</sup>等.众多方法中,原位  $\text{SiN}_x$  纳米掩模的方法是唯一一种原位淀积掩模后连续进行 GaN 外延的方法.与其他的有掩模的侧向外延方法相比,不仅避免了可能的沾污,简化了生长程序,也有利于提高 GaN 材料的质量和减少浪费.最近的研究表明,在 n

型 GaN 中加入  $\text{SiN}_x$  粗糙层不仅可以减少 LED 的位错密度,降低反向漏电流,而且可以提高紫外发光二极管的亮度<sup>[11]</sup>.然而,在相关的工作中对在  $\text{SiN}_x$  纳米掩模上外延的 GaN 材料的晶格应变、残余应力以及对 GaN 材料的光学特性的影响等一直没有详细的研究.并且研究 GaN 外延膜中的应力对于理解外延材料的性质和改善器件的质量都是十分重要的.拉曼光谱作为一种敏感的、非损伤性的手段已经被广泛应用于对 GaN 材料的应力研究<sup>[12-19]</sup>.此外,光荧光的带边峰位的移动也被用来研究外延膜中的应力<sup>[18]</sup>.

我们在 MOCVD 系统中,在生长过程中使用  $\text{SiN}_x$  原位淀积的方法产生纳米掩模,并在纳米掩模上进行选区生长和侧向外延制备了 GaN 外延薄膜.并对其拉曼光谱、光荧光谱和原位反射谱进行了研究.研究发现,用  $\text{SiN}_x$  原位淀积出纳米掩模后,生长将由二维向三维转变,直到岛状生长完全合并为止.用这种方法生长出的 GaN 的应力较普通的侧向外延更加均匀,且随着生长过程中  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加,生长在其上的 GaN 外延膜中的残余应力减

<sup>†</sup>E-mail: qinqi@mails.gscas.ac.cn

小.我们用侧向外延的模型很好地解释了这种应力释放的机理.

## 2. 实 验

### 2.1. 实验条件

实验用的外延设备是德国 AIXTRON 公司生产的 2400GX (HT) 型 MOCVD. 该设备是为了生长 III 族氮化物而特别设计的, 反应室为“行星式”结构, 采用垂直气流、低气压生长的模式. 在外延材料生长前, 蓝宝石衬底在氢气氛围中加热到  $1050^\circ\text{C}$  处理 10min, 以去除衬底表面的杂质. 外延生长采用两步生长法, 首先在  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  生长 30nm 厚的 GaN 低温缓冲层, 经  $1100^\circ\text{C}$  高温退火后, 在高温下生长约  $1\mu\text{m}$  的非掺杂 GaN, 紧接着在 GaN 上进行  $\text{SiN}_x$  原位淀积, 通过改变原位淀积时间以获得不同的  $\text{SiN}_x$  纳米尺寸掩模.  $\text{SiN}_x$  原位淀积的结果是在 GaN 上获得了没有完全铺满的  $\text{SiN}_x$  粗糙层, 露出的 GaN 部分将作为模板继续进行选区侧向外延的生长. 在  $\text{SiN}_x$  原位淀积后继续进行高温 GaN 的生长, 厚度大约  $2.5\mu\text{m}$ . 具体结构如图 1 所示. 在生长过程中, 采用光学测量的方法进行原位监测, 探测光波长  $600\text{nm}$ , 用以优化生长条件.

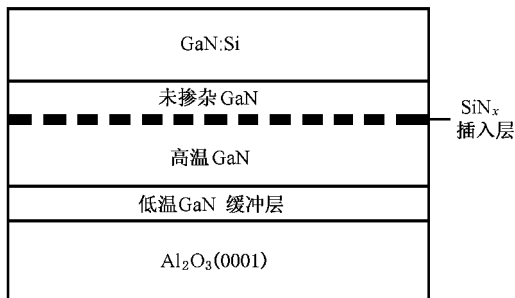


图 1 实验样品的结构示意图

试验中一共生长 3 块样品, 分别编号为 B-1, B-2, B-3. 除了  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间不同外, 样品结构完全相同; 三块样品原位淀积时间分别为 150s, 210s, 270s, 从而产生不同的覆盖度(这里我们定义覆盖度 =  $\text{SiN}_x$  掩模面积/晶体表面积).

在光荧光的测量中, 激发光源采用 7mW 的 325nm He-Cd 激光器, 系统配置 0.5m 单色仪, GaAs 光电倍增管探测器. 光谱曲线经过洛仑兹拟合以去除 F-B 干涉的影响, 从而得到准确的荧光峰峰值. 拉

曼光谱也被用来表征材料性质. 使用的设备是 JY-T64000 型拉曼光谱仪和 532nm 波长的 Verdi-2 型激光器, 入射光斑直径约为  $1\mu\text{m}$ .

### 2.2. 拉曼光谱和低温光荧光分析

拉曼光谱是一种表征半导体材料特性的简便而又非破坏性的工具. 纤锌矿结构的 GaN 具有的空间群是  $C_{6v}^4$ . 根据群论理论分析, 在  $\Gamma$  点的声子色散曲线中有以下光学支:

$$\Gamma = A_1(\text{IR}/\text{R}) + 2B_1 + E_1(\text{IR} \perp \text{R}) + 2E_2(\text{R}), \quad (1)$$

两个  $E_2$  模是拉曼(R)活性模, 两个  $B_1$  模是非活性模.  $A_1$  和  $E_1$  模具有拉曼(R)和红外(IR)活性.  $A_1$  模的偏振方向为  $[0001]$ ,  $E_1$  模的偏振方向为  $(0001)$  平面内的  $[11\bar{2}0]$  或  $[1\bar{1}00]$ ,  $E_2$  模没有偏振方向.

根据拉曼散射理论, 拉曼散射截面为

$$ds = |e_s \cdot R \cdot e_L|, \quad (2)$$

其中  $e_s$  和  $e_L$  分别是散射光和入射光的偏振方向,  $R$  是二阶拉曼张量. 那么, 根据这个公式可以计算出在不同的散射配置下, GaN 薄膜所允许的拉曼模, 这就是常说的选择定则. 在  $[0001]$  背散射的配置下的选择定则如表 1 所示. 其中  $x/[11\bar{2}0]$ ,  $y/[1\bar{1}00]$  和  $z/[0001]$ .

表 1 GaN 在  $[0001]$  背散射的配置下的拉曼选择定则

散射方位	允许模式
$\hat{x} \parallel \hat{x}, \hat{z} \parallel \hat{z}$	$E_2, A_1(\text{OL})$
$\hat{x} \parallel \hat{y}, \hat{z} \parallel \hat{z}$	$E_2$
$\hat{x} \parallel \hat{y}, \hat{z} \parallel \hat{x}$	$E_2, A_1(\text{LO})$

我们测量了 B-1, B-2, B-3 三块样品的拉曼光谱. 它们在  $[0001]$  背散射的  $\hat{x} \parallel \hat{x}, \hat{z} \parallel \hat{z}$  和  $\hat{x} \parallel \hat{y}, \hat{z} \parallel \hat{z}$  配置下的拉曼散射谱如图 2 所示. 在图 2 中, 分别出现了  $559.5\text{ cm}^{-1}$  的  $E_1(\text{TO})$  声子,  $569.5\text{ cm}^{-1}$  附近的  $E_2$  高频模(三块样品各不相同),  $735.1\text{ cm}^{-1}$  的  $A_1(\text{LO})$  声子,  $742.5\text{ cm}^{-1}$  的  $E_1(\text{LO})$  声子,  $418.35\text{ cm}^{-1}$  处则是衬底蓝宝石的拉曼峰. 其中  $E_2$  高频模和  $A_1(\text{LO})$  声子与表 1 的选择定则是一致的.

$E_1(\text{TO})$  和  $E_1(\text{LO})$  模较弱, 这两个模式都是禁戒的. 我们认为  $E_1(\text{TO})$  峰出现的原因可能是在  $\text{SiN}_x$  纳米掩模上侧向外延 GaN 后, 因为窗口区和侧向外延区的应力不同, 在小尺寸下, 不同应力区域更加容易通过相互作用达到平衡, 同时使晶格产生畸变, 从

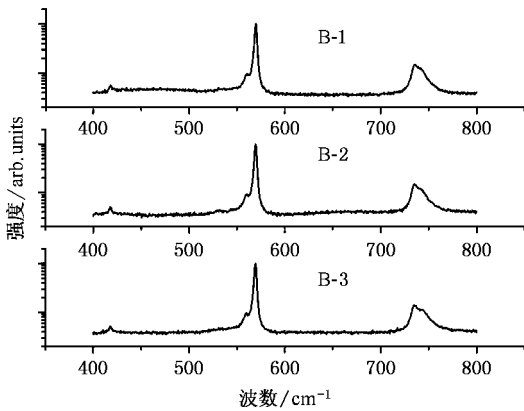
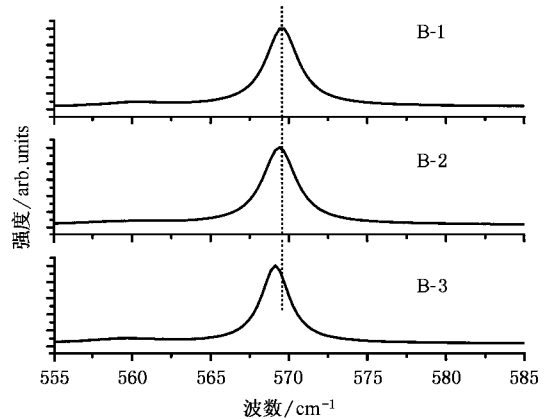


图2 三块样品的 Raman 散射谱

图3 三块样品中  $E_2$  高频模的移动

而导致漏模的出现<sup>[11, 20]</sup>. 关于  $E_1$  (LO) 峰, Pophristic 等人在侧向外延的研究中也报道相同的情况<sup>[20]</sup>, 但具体机理还有待进一步研究.

$E_2$  高频模被证明对 GaN 外延膜中的双轴应力非常敏感<sup>[16]</sup>, 因此我们研究了  $E_2$  高频模的峰位来研究  $\text{SiN}_x$  原位淀积掩模对生长在其上的 GaN 中的应力的影响. 三块样品的  $E_2$  高频模的半峰宽仅为  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  左右, 表明晶体中应变不均匀效应不明显. 我们在同一块样品上多点测量, 并没有观测到拉曼峰的明显位移. 而对于普通的侧向外延, 外延膜中的侧向外延区和模板区的应力存在着较大的差别<sup>[21]</sup>, 侧向外延区和窗口区的 Raman 峰移达到  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ . 而在  $\text{SiN}_x$  纳米掩模上生长的 GaN 外延膜则显示了较好的应力均一性. 同时, 在线性近似下, 拉曼声子模  $\lambda$ , 在对称应力作用下, 其频率相对于标准频率的移动与应力的关系可以用下面的公式表示<sup>[22, 23]</sup>:

$$\Delta\omega_\lambda = K_\lambda \sigma_{xx}, \quad (3)$$

其中  $\Delta\omega_\lambda$  是  $\lambda$  声子模的频率,  $K_\lambda$  是线性压力系数,  $\sigma_{xx}$  是 GaN 中的双轴应力. 在这里, 我们采用 Wagner 和 Bechstedt<sup>[16]</sup> 理论计算的线性压力系数  $2.56 \text{ cm}^{-1} / \text{GPa}$ .

如图 3, 我们将图 2 中的  $E_2$  高频模部分放大. 可以看到三块样品的  $E_2$  高频模对应着体材料 GaN 的标准频率  $568 \text{ cm}^{-1}$  都表现出蓝移, 因此应力为压应力. 同时随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加,  $E_2$  高频模频率一致减小, 说明随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加, 生长在纳米掩模上的 GaN 外延膜中的残余应力减小.

为了确认应力的释放, 我们同时对低温光荧光进行了分析. 根据 Zhao 等的经验公式

$$E_g = 3.4285 + 0.0211\sigma_{xx} \text{ (eV)}, \quad (4)$$

光荧光的峰位和残余应力成线性关系, 线性系数为  $21.1 \pm 3.2 \text{ meV/GPa}$ <sup>[24]</sup>.

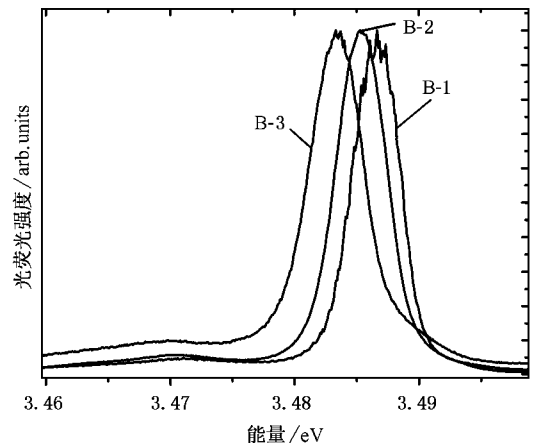


图4 三块样品的低温 PL 谱

图 4 是在 15K 温度下测量的三块样品的光荧光. 强度最大的发光峰是施主束缚激子发光峰, 可以用来标记能量随应力变化的趋势. 从图上看, 随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加, 峰位出现明显的红移, 说明 GaN 外延膜中的压应力得到释放.

Raman 和低温光荧光的数据列于表 2 中.

表2 B 系列三块样品 Raman 和光荧光峰位

样品	B-1	B-2	B-3
Raman 峰位/ $\text{cm}^{-1}$	569.57	569.40	569.14
PL 峰位/eV	3.4867	3.4854	3.4834

为了确定数据的可靠性, 将 Raman 和光荧光的数据进行比对, 同时为了消除两个不同系统可能存

在的误差,我们只分别用 Raman 或 PL 数据计算不同样品之间的应力差,结果列于表 3 中.我们可以清楚地看到,由 Raman 和 PL 数据计算出的应力差符合得相当好,更加证明了随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加,GaN 外延膜中的残余应力得到了释放.

表 3 根据 Raman 和 PL 数据分别计算的应力差

	$\sigma_{B-1} - \sigma_{B-2}$	$\sigma_{B-2} - \sigma_{B-3}$
Raman 应力 $\sigma/\text{GPa}$	0.0667	0.1021
PL 应力 $\sigma/\text{GPa}$	0.0607	0.0938

### 3. 实验结果分析

随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加,生长在其上的 GaN 外延膜中的残余应力减小,这和  $\text{SiN}_x$  纳米掩模的覆盖度的增加有着直接的关系.  $\text{SiN}_x$  原位淀积后,在 GaN 表面形成微小尺寸的颗粒,并随机分布,在其上继续生长 GaN,外延只能在那些没有被  $\text{SiN}_x$  颗粒覆盖的窗口区进行,生长由二维向三维转变<sup>[11]</sup>,这是一种选区生长.同时由于  $\text{SiN}_x$  颗粒尺寸很小,GaN 很快生长到  $\text{SiN}_x$  的上边缘,侧向外延随之发生,直至岛状生长完全合并,继续进行二维生长.这种生长模式的转变在原位监测的反射谱中得到了再现.图 5 是 B-3 样品的原位监测反射谱,从图上看在  $\text{SiN}_x$  原位淀积后,表面上形成的纳米  $\text{SiN}_x$  掩模使反射率大大降低,随后 GaN 侧向和纵向的外延同时进行,反射率逐渐得到回升,直至表面完全平整为止.从  $\text{SiN}_x$  原位淀积到完全愈合整个过程持续大约 15min.

在传统的侧向外延中,侧向外延区和窗口区的应力有较大的差别<sup>[21]</sup>.窗口区的晶格常数接近于下面 GaN 模版,因此也存在较大的压应力;而侧向外延区在平面内没有这种压应力的作用,更接近于体材料.而在  $\text{SiN}_x$  原位淀积状态下,窗口区和侧向外延区都属于纳米尺寸,在小尺寸下,不同应力区域更加容易通过相互作用达到相似的应力状态,因此比

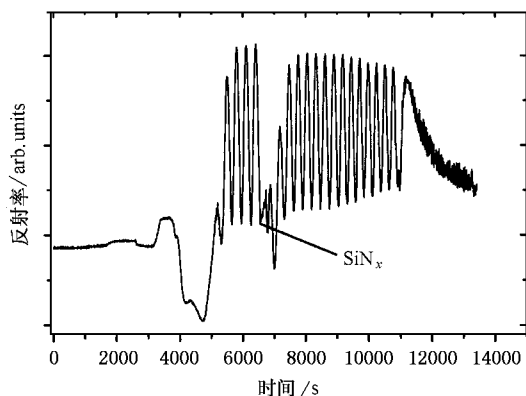


图 5 B-3 样品生长的原位反射谱

起传统的 ex-situ processing 的侧向外延,  $\text{SiN}_x$  原位淀积后生长的 GaN 外延膜的应力分布更为均匀,这点可以从 Raman 分析中看出. Raman 测量的入射光斑直径约  $1\mu\text{m}$ ,其无法分辨出窗口区和侧向外延区,同时,如前文所说,  $E_2$  高频模的半峰宽只有  $2.4\text{ cm}^{-1}$  左右,表明晶体中应变不均匀效应不明显,得到了应力均匀的外延膜.

随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加,纳米掩模的覆盖度逐渐变大,意味着将有更大的侧向外延区和更小的窗口区,在达到平衡后,残余应力也将更小.这和实验数据是符合的.

### 4. 结 论

在 MOCVD 生长 GaN 的过程中,采用  $\text{SiN}_x$  原位淀积的方法,在 GaN 模版上形成纳米掩模,并在其上高温侧向外延 GaN 薄膜.用拉曼光谱和低温光荧光等手段分析了外延材料的性能.用  $\text{SiN}_x$  原位淀积出纳米掩模后,生长将由二维向三维转变,直到侧向外延完全合并为止.  $\text{SiN}_x$  原位淀积后生长在纳米掩模上的 GaN 外延膜应力分布较均匀,而且随着  $\text{SiN}_x$  原位淀积时间的增加,生长在纳米掩模上的外延膜中残余应力减小.这是因为随着淀积时间的增加,  $\text{SiN}_x$  掩模的覆盖度也增大.因此侧向外延区的比例增大,残余应力随之减小.

[1] Nakamura S, Mukai T and Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687

[2] Qiu C H, Hoggat C, Melton W, Leksono M W and Pankove J I 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2712



- [ 3 ] Wasilewski Z R , Siekacz M , Feduniewicz A , Perlin P , Wisniewski P , Borysiuk J , Grzegory I , Leszczynski M , Suski T and Porowski S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 011114
- [ 4 ] Monroy E , Palacios T , Hainaut O , Omnès F , Calle F and Hochedez J F 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3198
- [ 5 ] Nakamura S and Fasol G 1997 *The Blue Laser Diode* ( Springer , Berlin )
- [ 6 ] Li Z H *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1845
- [ 7 ] Nakamura S , Senoh M , Nagahama S , Iwasa N , Yamada T , Matsushita T , Kiyoku H , Sugimoto Y , Kozaki T , Umemoto H , Sano M and Chocho K 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 211
- [ 8 ] Nam O H , Bremser M D , Zheleva T and Davis R F 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2638
- [ 9 ] Lee Y B , Wang T , Liu Y H , Ao J P , Izumi Y , Laeroix Y , Li H D , Bai J , Naoi Y and Sakai S 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 4450
- [ 10 ] Frayssinet E , Beaumont B , Faurie J P , Gibart P , Makkai Zs , Pécz B , Lefebvre P and Valvin P 2003 *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **7** 8
- [ 11 ] Tu R C , Chuo C C , Pan S M , Fan Y M , Tsai C E , Wang T C , Tun C J , Chi G C , Lee B C and Lee C P 2003 *Appl. Phys. Lett.* , **83** 3608
- [ 12 ] Kozawa T , Kachi T , Kano H , Nagase H , Koide N and Manabe K 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4389
- [ 13 ] Kirillov D , Lee H and Harris J S Jr 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4058
- [ 14 ] Kisielowski C , Krüger J , Ruvimov S , Suski T , Ager J M III , Jones E , Liliental-Weber Z , Weber E R , Bremser M D and Davis R F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17745
- [ 15 ] Rieger W , Metzger T , Angerer H , Dimitrov R , Ambacher O and Stutzmann M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 970
- [ 16 ] Demangeot F , Frandon J , Renucci M A , Briot O , Gil B and Aulombard R L 1996 *Solid State Commun.* **100** 207
- [ 17 ] Tripathy S , Soni R K , Asahi H , Iwata K , Kuroiwa R , Asami K and Gonda S 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 8386
- [ 18 ] Zhao D G , Xu S J , Xie M H , Tong S Y and Yang H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 677
- [ 19 ] Feng Q , Hao Y , Zhang X J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 626 ( in Chinese ) 冯 倩、郝 跃、张晓菊等 2004 物理学报 **53** 626 ]
- [ 20 ] Pophristic M , Long F H , Schurman M , Ramer J and Ferguson I T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3519
- [ 21 ] Kuball M , Benyoucef M , Beaumont B and Gibart P 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3656
- [ 22 ] Wagner J M and Bechstedt F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 346
- [ 23 ] Gleize J , Renucci M A , Frandon J , Bellet-Amalric E and Baudin B 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2065
- [ 24 ] Zhao D G , Xu S J , Xie M H , Tong S Y and Yang H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 677

## Residual stress in the GaN epitaxial film prepared by in situ SiN<sub>x</sub> deposition

Qin Qi<sup>†</sup> Yu Nai-Sen Guo Li-Wei Wang Yang Zhu Xue-Liang Chen Hong Zhou Jun-Ming

( State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 5 May 2005 ; revised manuscript received 8 May 2005 )

### Abstract

GaN epitaxial films were grown on *c*-face sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) with an in situ SiN<sub>x</sub> deposition inserted into the normal growth process. The in situ SiN<sub>x</sub> deposition makes a nanomask on GaN, followed by the epitaxial lateral overgrowth on it. Raman spectra and photoluminescence are used to study the stress state of the resulting GaN film. The formation of SiN<sub>x</sub> nanomask leads to a 2D-3D growth mode transition, which ends in the total coalesce of the GaN film. The distribution of stress state in this kind of GaN film is more uniform than that of films grown by the conventional epitaxial lateral overgrowth. The data about the relaxation of the stress deduced by the Raman spectra match well with those obtained by photoluminescence. These data also show that the more residual stress in the GaN film grown on the SiN<sub>x</sub> nanomask is relaxed when the time of in situ SiN<sub>x</sub> deposition is increased. This is because with the increasing time of in situ SiN<sub>x</sub> deposition, the wing area of epitaxial lateral overgrowth becomes larger, which will reduce the stress in the GaN thin film grown on it.

**Keywords :** GaN , in situ SiN<sub>x</sub> deposition , Raman , photoluminescence , residual stress

**PACC :** 7850G , 8110 , 7855E , 7830

<sup>†</sup>E-mail: qinqi@mails.gscas.ac.cn