

用于紫外探测器 DBR 结构的高质量 AlGa_xN 材料 MOCVD 生长及其特性研究^{*}

谢自力[†] 张 荣 修向前 韩 平 刘 斌 陈 琳 俞慧强 江若琏 施 毅 郑 有

(江苏省光电功能材料重点实验室, 南京大学物理系, 南京 210093)

(2006 年 7 月 10 日收到, 2007 年 3 月 24 日收到修改稿)

利用 MOCVD 方法在(0001)取向的蓝宝石衬底上实现了不同工艺条件下的高质量 AlGa_xN 材料的制备, 得到了无裂纹的全组分 Al_xGa_{1-x}N (0 < x < 1) 薄膜. 通过 XRD, SEM, AFM 等测量分析方法系统研究了生长工艺参数对材料的结构质量、组分、厚度和表面形貌的影响. 分析了不同生长工艺对 AlGa_xN 材料特性的影响. 研制的高质量 AlGa_xN 材料在紫外探测器的 DBR 结构应用中得到比较好的特性.

关键词: AlGa_xN, DBR, 紫外探测器, MOCVD

PACC: 8120, 7830, 6855

1. 引 言

紫外探测技术是继红外和激光探测技术之后发展起来的又一军民两用光电探测技术. 紫外对抗和反对抗技术也越来越受到军方的重视. 紫外探测器可用于导弹早期预警. 紫外探测器和红外探测器还可以组成双色探测系统. 目前有研究表明由战斗机抛出的红外干扰弹具有一定波段的紫外辐射. 双色探测器能较好地识别目标和干扰弹. 20 世纪 80 年代后期国外已开始紫外技术的军用研究, 并已取得一定的进展^[1]. 同时紫外探测器在民用方面已被用于气体探测与分析, 火焰传感, 污染监测, 水银消毒, 发动机及锅炉控制. 紫外探测技术在医学、生物学方面也有着广泛的应用, 特别是近几年在皮肤病诊断方面有着独特的应用效果. 利用紫外探测技术在检测诊断皮肤病时可直接看到病变细节. 也可用它来检测癌细胞、微生物、血色素、红血球、白血球、细胞核等, 这种检测不但迅速、准确, 而且直观、清楚. 迄今为止, 半导体紫外探测器已经在众多领域得到应用^[2].

Ⅲ族氮化物半导体材料, 特别是纤锌矿结构(六方相)的 AlN, GaN 和 InN 及其合金 AlGa_xN, GaInN 和 AlGaInN, 由于它们都是直接带隙结构, 禁带宽度从 0.7 eV 至 6.2 eV 连续可调, 并且具有化学性质稳定, 禁带宽度宽, 电子饱和速度高, 介电常数小, 抗辐射等优点, 特别适合制作探测紫外光的紫外探测器. 这种新型的半导体紫外探测器能在低电压电源下工作, 体积小, 探测波长范围完全在紫外光谱区, 并且具有较高的量子效率及短的响应时间. Al_xGa_{1-x}N 材料的大禁带宽度和高热导率的性质决定了它是工作在高温、大功率电子器件以及紫外光探测器上的优良材料. Al_xGa_{1-x}N 材料通过调整材料中 Al 组分 x 可以调整材料的禁带宽度, 从而调节探测器的波长范围. 如果把 Al_xGa_{1-x}N 材料中 Al 组分 x 调整到 $x > 0.4$, 就可以使相应的 Al_xGa_{1-x}N 紫外探测器的截止波长低于 280 nm, 但是也增加了材料的晶格失配. 由于实际应用的需要(主要是空间探测的需要)用来探测太阳盲区(250—280 nm)的紫外探测器越来越受到人们的重视. 所以 Al_xGa_{1-x}N 材料紫外探测器以及 Al_xGa_{1-x}N 材料成为了最近的研究热点^[3-8].

^{*} 国家重点基础研究发展规划(973)批准号: 2006CB6049, 国家自然科学基金(批准号: 60390072, 60476030, 60421003, 60676057), 教育部重大项目(批准号: 10416), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050284004)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2005210, BK2006126)资助的课题

[†] E-mail: xzl@nju.edu.cn

本文利用金属有机化学汽相外延(MOCVD)方法在(0001)取向的蓝宝石衬底上实现了不同工艺条件下的高质量 AlGa_{1-x}N 材料的制备.得到了无裂纹的全组分 Al_xGa_{1-x}N(0 < x < 1)薄膜.通过 X 射线衍射谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)等测量分析方法系统研究了生长工艺参数对材料的结构质量、组分、厚度和表面形貌的影响.分析了不同生长工艺对 AlGa_{1-x}N 材料特性的影响.通过选取合适的生长工艺参数,得到了无裂纹的全组分 Al_xGa_{1-x}N(0 < x < 1)薄膜,Al 组分最高达 0.71,厚度为 0.5 μm,基本上抑制了三甲基铝(TMAI)在气相中的寄生反应.通过调节三甲基镓(TMGa)的流量,可以有效地控制 Al_xGa_{1-x}N 的组分和生长速率.研制的高质量 AlGa_{1-x}N 材料在紫外探测器的分布布拉格反射镜(DBR)结构应用中得到比较好的特性.

2. 实 验

本研究采用商用低压 MOCVD 设备生长氮化物材料.三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)和高纯氨气(NH₃)分别作 Ga、Al 和 N 源.高纯氢气(H₂)作载气.蓝宝石衬底进炉后,先后经 1050 °C H₂ 气氛下烘烤、H₂/NH₃ 气氛下氮化、550 °C 下生长 20 nm 的低温缓冲层以及高温退火等工艺,然后生长 500 nm 的 AlGa_{1-x}N.通过不同生长工艺条件生长了 Al 组分分别为 0.18、0.26、0.31、0.51 和 0.70 的样品.最后,生长了一个用于 AlGa_{1-x}N 紫外探测器的 DBR 多层结构.

用激光干涉分析和 SEM 方法测量样品厚度.由 X 射线衍射测量通过 Vegard 定律计算得到 Al_xGa_{1-x}N 中 Al 的组分 x 值. AFM 分析表面型貌特征等.同时对生长的 DBR 多层结构进行了结构和光学性质研究.

3. 结果和讨论

图 1 是生长温度为 1000 °C 的不同 Al 组分 Al_xGa_{1-x}N 薄膜的 $\theta/2\theta$ XRD 谱,从中可以估算出 Al_xGa_{1-x}N 薄膜中 Al 的组分. Al 组分的变化由改变 TMGa 的流量来调节.在 Al 组分小于 0.5 时, XRD 衍射峰只有单一的 Al_xGa_{1-x}N 峰.随着 Al 组分的增加, Al_xGa_{1-x}N 的峰从 34.6° 的 GaN 峰朝着 36° 的 AlN 偏移.当 Al 组分大于 0.5 时,在 XRD 谱中发现了 (10 $\bar{1}$ 1) 面的衍射峰,说明此时 Al_xGa_{1-x}N 薄膜晶体

质量下降,薄膜取向度降低,出现另一晶面衍射.

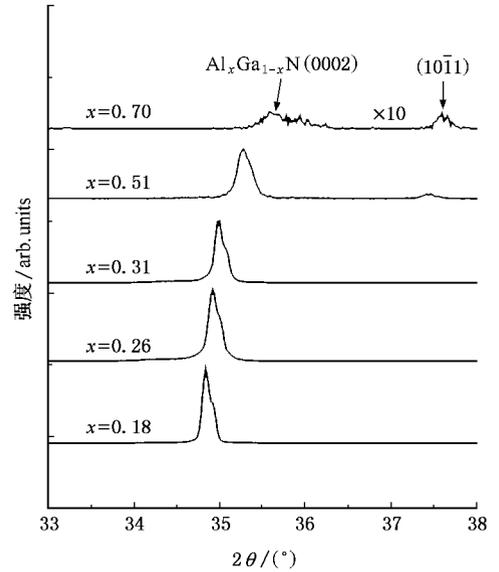


图 1 不同组分 Al_xGa_{1-x}N 薄膜的 $\theta/2\theta$ XRD 谱

图 2 是不同组分 Al_xGa_{1-x}N 薄膜的 X 射线摇摆曲线(XRC)半峰宽关系图. XRC 半峰宽窄表明该材料质量较好.从图 2 可以看出,低 Al 组分的 Al_xGa_{1-x}N 薄膜的 XRC 半峰宽比较窄,基本上小于 1000 rads.随着 Al 组分的升高,(0002)面 XRC 的半峰宽显著增大,说明 Al 组分的升高,由于第二相的出现使得晶体的结构质量明显下降,不均匀性和位错密度上升.

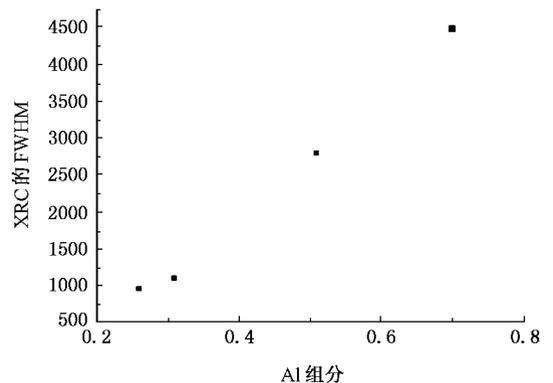


图 2 不同组分 Al_xGa_{1-x}N 薄膜的 XRC 半峰宽

图 3 和图 4 分别是生长的不同 Al 组分的 Al_xGa_{1-x}N 薄膜的表面 SEM 和 AFM 照片.从图中可以看出,我们得到了无裂纹的全组分 Al_xGa_{1-x}N(0 < x < 1)薄膜.在低 Al 组分时, AlGa_{1-x}N 薄膜表面较为平整,当 Al 组分升高时表面出现了针状结构,这个趋

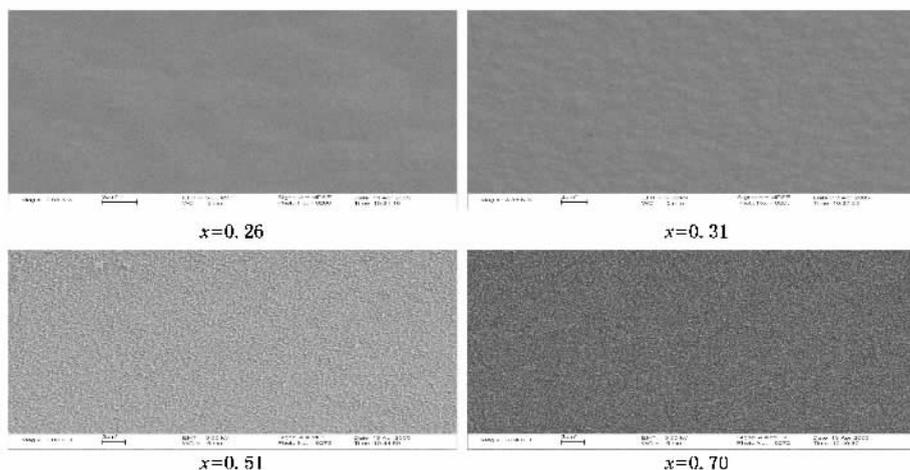


图3 生长的不同 Al 组分 x 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的表面 SEM 照片

势在 AFM 图片中表现的更为明显. 从图 4 可以看出, 在 Al 组分最低为 0.18 时, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜表面十分平整, $\text{RMS} < 1 \text{ nm}$, 可以看见明显的台阶流. 当 Al 组分逐渐升高至 0.31 时, 生长模式转变为三维岛状生长. 岛的体积随 Al 组分升高而减小, 表面粗糙度上升. 当 Al 组分高于 0.5 时, 表面出现明显的针状结构. 随着 Al 组分的进一步升高, 针状结构变短和更加密集. 这些针状物就是 $(10\bar{1}1)$ 面晶粒, 它们高于 (0001) 面晶粒, 沿着 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向排列, 这在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 XRD 的 $\theta/2\theta$ 扫描谱中得到印证. 由于 Al—N 键能强于 Ga—N 键能, 因而在 1000°C 时, Ga 原子的表面迁移率要远高于 Al 原子, 因此通

过调节 TMGa 流量可以控制 AlGaIn 薄膜中 Al 组分和生长速率. 在生长低 Al 组分的 AlGaIn 薄膜时, 高迁移率的 Ga 原子的表面扩散起主导作用, 从而得到了较好的表面形貌和晶体结构质量, 生长速率也较高. 随着 TMGa 流量的减少, Al 原子的低迁移率导致了 AlGaIn 在 (0001) 和 $[10\bar{1}1]$ 方向上都有成核, 生长速率下降, 造成了表面的针状结构和第二相的产生. 通过生长工艺参数的控制可以控制 AlGaIn 薄膜的生长模式和使反应腔气相中的 TMAI 充分参与沉积反应, 抑制寄生反应的发生. 因此, 提高生长温度以及其它生长参数, 增加 Al 原子的表面迁移率是提高 AlGaIn 薄膜结构质量的有效方法.

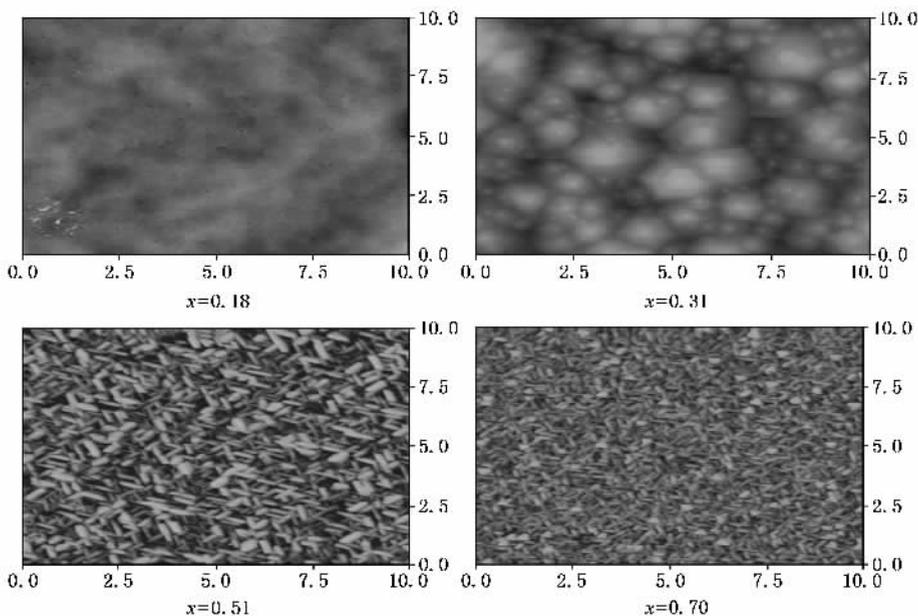


图4 生长的不同 Al 组分 x 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的表面 AFM 照片

图 5 是紫外探测 DBR 结构. 该结构在蓝宝石衬底上先生长一层 GaN 缓冲层, 然后再生长 6 个周期的 GaN(3 nm)/AlGaN(0.7 nm) 构成的短周期超晶格而形成半导体/超晶格分布布拉格反射镜. 它的透

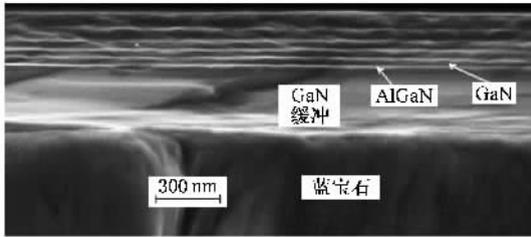
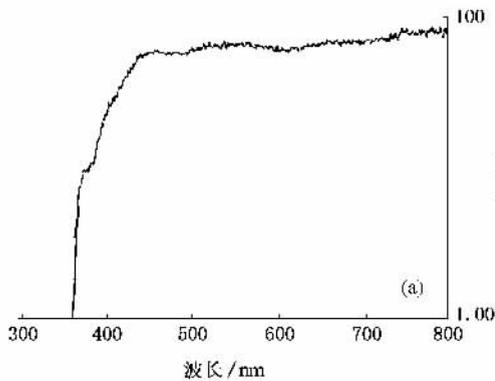


图 5 研制的紫外探测器 DBR 结构 SEM 照片



射谱和反射谱如图 6 所示, 其反射谱中心波长为 370 nm, 透射截止波长在 376 nm, 波长大于 376 nm 的光大部分都透过. 生长前对材料的生长速率及杂质的浓度进行了严格的标定. 生长开始时, 先高温和高温氮化对蓝宝石衬底表面进行处理, 并用红外激光仪对衬底表面进行在位观测, 测定衬底表面变化. 而且, 在生长过程中, 始终在位监测生长的外延层晶体的表面形貌结构, 避免有多晶体产生. 同时, 为了外延片生长的均匀性, 在生长过程中衬底不停地旋转. 生长后的外延片在扫描电镜 (SEM) 下观察, 生长的结构与设计的完全一致. 由图 5 所示的外延片断面扫描电镜的显微照片可见, 各界面平直, 结构完好.

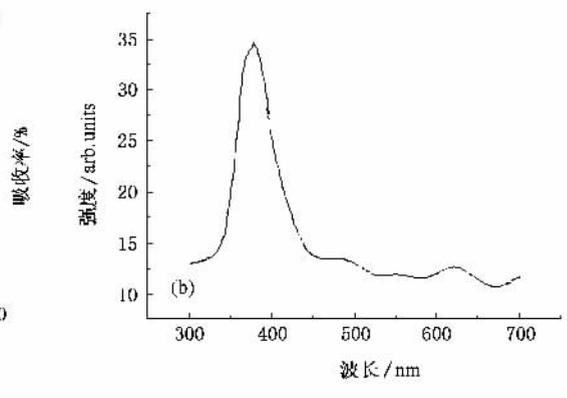


图 6 紫外探测 DBR 结构的透射谱和反射谱

4. 结 论

本文利用 MOCVD 方法在 (0001) 取向的蓝宝石衬底上实现了不同工艺条件下的高质量 AlGaIn 材料的制备. 得到了无裂纹的全组分 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) 薄膜. 通过 XRD, SEM, AFM 等测量分析方法系统研究了生长工艺参数对材料的结构质量、组分、厚度

和表面形貌的影响. 分析了不同生长工艺对 AlGaIn 材料特性的影响. 通过选取合适的生长工艺参数, 得到了无裂纹的全组分 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) 薄膜, Al 组分最高达 0.71, 厚度为 0.5 μm , 基本上抑制了 TMAI 在气相中的寄生反应. 通过调节 TMGa 的流量, 可以有效地控制 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的组分和生长速率. 研制的高质量 AlGaIn 材料在紫外探测器的 DBR 结构应用中得到反射谱为 370 nm 的比较好的特性.

- [1] Hao R T, Liu H L 2004 *The Optoelectronic Technology* **24** 129 (in Chinese) [郝瑞亭、刘焕林 2004 光电技术 **24** 129]
- [2] Bai X H, Yang D J 2003 *Laser and Infrared* **33** 83 (in Chinese) [白谢辉、杨定江 2003 激光与红外 **33** 83]
- [3] Kipshidze G, Kuryatkov V, Choi K, Gherasoiu L, Borisov B, Nikishin S, Holtz M, Tsvetkov D, Dmitriev V, Temkin H 2001 *Phys. Stat. Sol.* **188** 881
- [4] Natali F, Byrne D, Dussaigne A, Grandjean N, Massies J, Damilano B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 499

- [5] Ristic J, Calleja E, Fernandez-Garrido S, Trampert A, Jahn U, Ploog K H, Povoloskiy M, Di C A 2005 *Physica Status Solidi A - Applied Research* **202** 367
- [6] Zhao H D, Shong D Y, Sun J, Sun M, Wen X Y, Wu Y, Zhang Z F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 118 (in Chinese) [赵红东、宋殿友、孙静、孙梅、温幸饶、武一、张智峰 2004 物理学报 **53** 118]
- [7] Feng Q, Wang F X, Hao Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 62 (in Chinese) [冯倩、王峰祥、郝跃 2004 物理学报 **53** 62]
- [8] Zheng Z W, Shen B, Gui Y S, Chou Z J, Tang N, Jiang C P,

Zhang R , Shi Y , Zheng Y D , Guo S L , Chu J H 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 272 (in Chinese) [郑泽伟、沈波、桂永胜、仇志军、唐

宁、蒋春萍、张荣、施毅、郑有、郭少令、褚君浩 2004 物理学报 **53** 272]

MOCVD growth and characteristics of high quality AlGaIn used in the DBR structure of ultraviolet detector^{*}

Xie Zi-Li[†] Zhang Rong Xiu Xiang-Qian Han Ping Liu Bin Chen Lin

Yu Hui-Qiang Jiang Ruo-Lian Shi Yi Zheng You-Dou

(*Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials , Nanjing University , Nanjing 210093 , China*)

(Received 10 July 2006 ; revised manuscript received 24 March 2007)

Abstract

High quality AlGaIn materials used in the DBR structure of ultraviolet detector are grown under different growth conditions. The structure , composition and photographic characteristics are determined by XRD , SEM and AFM. The influence of the growth conditions on the characteristics of the AlGaIn materials are discussed. The good performance of the DBR structure of ultraviolet detector is obtained.

Keywords : AlGaIn , DBR , ultraviolet detector , MOCVD

PACC : 8120 , 7830 , 6855

^{*} Project supported by Special Fund for Major State Basic Research Project (Grant No. 2006CB6049) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60390072 , 60476030 , 60421003 , 60676057) , the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20050284004) , Great fund of Ministry of Education of China (Grant No. 10416) and Natural Science Foundation of Jiangsu province (Grant Nos. BK2005210 , BK2006126) .

[†] E-mail : xzl@nju.edu.cn