

AlGa_N 插入层对 6H-SiC 上金属有机物气相外延生长的 GaN 薄膜残余应力及表面形貌的影响*

江 洋 罗 毅[†] 席光义 汪 莱 李洪涛 赵 维 韩彦军

(清华大学电子工程系, 清华信息科学与技术国家实验室(筹), 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

(2008 年 12 月 25 日收到, 2009 年 1 月 13 日收到修改稿)

研究了具有不同台阶数目的 AlGa_N 插入层对在 6H-SiC 衬底上利用金属有机物气相外延(MOVPE)生长的 GaN 体材料残余应力和表面形貌的影响. 高分辨率 X 射线衍射测试表明样品的 *c* 轴晶格常数随台阶数目的增多而增大; 低温光荧光谱中 GaN 发光峰也随着台阶数目增多而发生蓝移, 这些变化都反映出 GaN 中残余张应力的减小. 此外, 原子力显微镜测试表明样品表面起伏和粗糙度也都随着插入层的引入和台阶数目的增多得到了明显的改善.

关键词: 残余应力, 表面形貌, SiC 衬底, AlGa_N 插入层

PACC: 8110B, 7280E, 7865K

1. 引 言

Ⅲ族氮化物材料, 因其具有宽广能带带隙、高电子饱和漂移速度、耐高温、大功率容量等优良特性^[1], 被用来制作成各种各样的光电器件^[2]和高功率电子器件^[3], 在微电子和光电子领域扮演着及其重要的角色. 特别是对于 GaN 基材料的研究和开发是目前以至今后相当长时间内半导体领域的热点和重点. SiC 和蓝宝石(Sapphire)是目前外延 GaN 材料所使用最多的两种衬底. 除了价格因素, SiC 因其具有更小的晶格失配, 更高的热导率, 利于解理及能制作导电衬底等优良特性^[4], 因此更适合做衬底.

在这两种衬底上金属有机物气相外延(MOVPE)法所生长的 GaN 通常具有不同的残余应力. 蓝宝石上生长 GaN 所受的是压应力, 而 SiC 上生长 GaN 往往受到张应力, 这种残余张应力被认为是 SiC 具有比 GaN 小的热膨胀系数造成的. 外延完成后从 1000 °C 的高温降低至室温的过程中, SiC 衬底材料和 GaN 外延材料之间热胀冷缩程度上的差异在 GaN 材料中引入了张应力, 在累积到一定程度时, GaN 晶体很容易产生裂纹以释放这种张应力^[5].

进一步的研究表明^[6], GaN 材料残余应力与 GaN 厚度有关, 其应力随着外延层厚度的增加从压应力向张应力方向变化. 因此, 残余张应力的存在限制了 SiC 上生长 GaN 材料的厚度, 生长过厚将会导致 GaN 晶体产生裂纹. 本文在 AlN 缓冲层及 GaN 体材料之间加入了变化 Al 组分的 AlGa_N 插入层, 研究了其对 GaN 材料残余应力以及表面形貌的作用, 同时还比较了在保持插入层总厚度不变情况下不同台阶数目的影响.

2. 实 验

本文实验中采用的衬底是无偏角 2 英寸(1 英寸 = 25.4 mm) 6H-SiC 衬底, 表面未经化学机械抛光(CMP), 粗糙度小于 0.5 nm, 微管密度约为 100 cm⁻². 外延生长在 Aixtron 2000-HT MOVPE 系统中进行, 所使用的 Ga 源、Al 源和 N 源分别是三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)和氨气(NH₃), 所使用载气为高纯氢气(H₂). SiC 衬底在经过有机清洗和表面处理后放入反应室中, 并在 H₂ 氛围中高温处理 10 min 以去除表面吸附杂质和缺陷, 接着生长一层 100 nm AlN 缓冲层, 然后生长 200 nm AlGa_N 变 Al 组

* 国家自然科学基金(批准号: 60536020, 60723002), 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB302801, 2006CB302804, 2006CB302806, 2006CB921106), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA03A105)和北京市科委重大计划(批准号: D0404003040321)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: luoy@tsinghua.edu.cn

分插入层,最后生长 2 μm GaN 体材料。

为了对比加入插入层的效果以及插入层台阶数目的影响,一共生长了 4 个样品,如图 1 所示。样品 A 是没有插入层的样品,GaN 体材料直接生长在 AlN 缓冲层上;样品 B 在 AlN 和 GaN 之间增加了一层 200 nm Al_{0.5}Ga_{0.5}N 插入层;样品 C 的插入层由 100 nm Al_{0.67}Ga_{0.33}N 和 100 nm Al_{0.33}Ga_{0.67}N 层组成;样品 D 的插入层厚度仍为 200 nm,但 Al 组分从 100% 线

性变化到 0。在生长多层插入层的过程当中,TMAI 和 TMGa 的最大流量分别是 34.9 μmol/min 和 26.5 μmol/min,在这两个流量下分别生长 AlN 和 GaN 具有相同的生长速率,都是 0.2 μm/h。因此在生长台阶层和渐变层过程中,只要在调整 TMAI 流量和 TMGa 流量的比例时保持同步,以相同的比例提高 TMGa 流量和降低 TMAI 流量,就可以在改变 Al 组分的同时保持生长速率恒定,从而使得各组分厚度均匀。

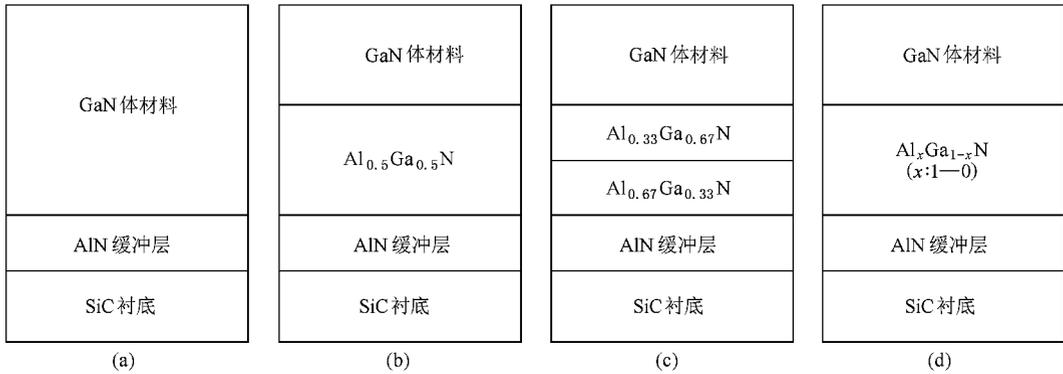


图 1 样品结构示意图 (a)样品 A,(b)样品 B,(c)样品 C,(d)样品 D

生长完后的样品使用 Philips X'Pert MRD (Materials Research Diffractometer) 系统在高分辨模式下进行了 GaN(002)面的 ω - 2θ 联动扫描,由此可得到样品中 GaN 体材料 c 轴晶格常数。所使用的 AFM 设备是 PSIA XE-100 型原子力显微镜,对样品进行了 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 范围内的扫描。此外还在低温下测量了样品光致荧光谱(LTPL),激发光源采用 325 nm 的 He-Cd 紫外激光器,温度由氦制冷冷头控制在 10 K。

3. 结果及讨论

为了方便讨论,先将 GaN,AlN,SiC,蓝宝石的晶格常数和热膨胀系数等参数列于表 1^[7]中。

XRD 扫描测得 GaN(002) ω - 2θ 衍射曲线如图 2 所示。对于每个样品 X 射线衍射曲线,在所扫描的范围内按衍射角从小到大的顺序都可以依次观察到 GaN(002),SiC(006),和 AlN(002)衍射峰。此外,样品 B,C,D 的衍射曲线中都可以在 GaN 峰和 AlN 峰之间找到插入层的信息:样品 B 的衍射曲线中可以在 AlN 和 GaN 峰中间的位置看到一个清晰的峰,这个峰是 200 nm 的 Al_{0.5}Ga_{0.5}N 插入层的(002)衍射峰;样品 C 的衍射曲线中 GaN 和 AlN 之间 1/3 和 2/3

位置处各有一个峰,分别代表厚度 100 nm 的 Al_{0.67}Ga_{0.33}N 和 Al_{0.33}Ga_{0.67}N 层,其中 Al_{0.67}Ga_{0.33}N(002)衍射峰位置与 SiC(006)衍射峰位置比较接近,所以使得 SiC(006)衍射峰低衍射强度部分有所展宽;样品 D 的插入层是一层 200 nm 的 Al 组分线性变化 AlGa_xN 层,在 XRD 衍射曲线中表现为 GaN 峰和 AlN 峰之间衍射强度的整体提高。插入层在 X 衍射曲线中表现出来的信息说明最终样品结构与之前的设计保持一致。

表 1 III 族氮化物及其衬底的部分参数

材料	晶格常数 /nm	热膨胀系数 / $10^{-6}\ \text{K}^{-1}$	热导率 / $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
GaN	$a = 0.3189$	5.59	1.3
	$c = 0.5185$	7.75	
AlN	$a = 0.3112$	4.15	2.5
	$c = 0.4982$	5.27	
6H-SiC	$a = 0.3080$	4.20	4.9
	$c = 1.5120$	4.68	
蓝宝石	$a = 0.4758$	7.50	0.5
	$c = 1.2997$	8.50	

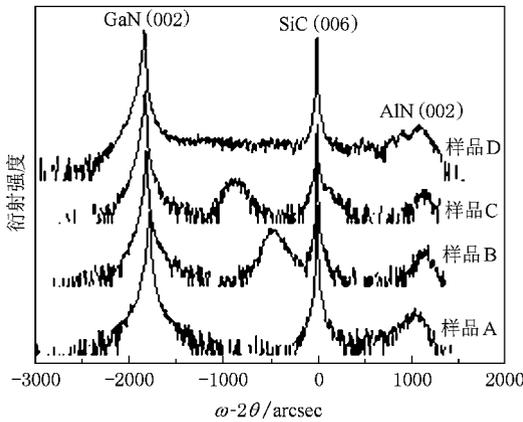


图2 (002)高分辨 ω - 2θ 对称扫描 X 射线衍射曲线

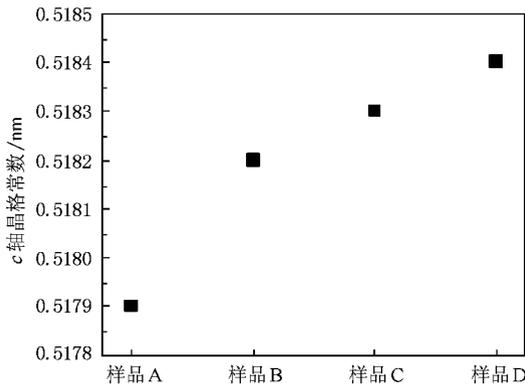


图3 各样品中 GaN 层 c 轴晶格常数

图2中的横坐标为相对角度坐标,将四个样品衍射曲线中 SiC 衬底峰的位置都设为零点,比较 GaN (002) 峰的位置可以发现, A, B, C, D 四个样品其 GaN (002) 衍射峰中心角度依次减小,说明 A, B, C, D 四个样品 GaN 层的 c 轴晶格常数依次增大.从衍射峰位置得出的 GaN 的 c 轴晶格常数具体数值如图3所示.对于自由状态下 GaN 来说,其 c 轴晶格常数为 0.5185 nm.四个样品的 c 轴晶格常数均小于这个值,这是因为样品中 GaN 层中的晶格在 c 平面内受到张应力,则面内晶格常数 a 变大,同时使得 c 方向上晶格常数 c 减小. c 轴晶格常数越小,意味着 GaN 内部存在的残余张应力越大.可以看出,没有插入层的样品 A 的 c 轴晶格常数最小,张应力最大;在加入了插入层之后 c 轴晶格常数增大,且 c 轴晶格常数随着插入层的台阶数目增多而进一步变大.这说明通过加入插入层,降低了材料内部的张应力,

并且这种效果受到插入层中台阶数目的影响.

这种内部张应力的减小应当归功于插入层缓解了 GaN 层中压应力的释放.研究表明,生长在 SiC 上的 GaN 材料其残余应力受两方面的影响:首先是高温下生长过程中 SiC 的面内晶格常数 a 小于 GaN 的数值,这种晶格常数失配将给材料体系引入压应力;另一方面是由于热膨胀系数失配在冷却降温过程中引入的张应力.最终材料中的残余应力应当是这两种应力相互补偿后的结果.

根据面内应变量和生长方向上应变量的泊松关系^[8],

$$\epsilon_{xx}^0 = \epsilon_{yy}^0 = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{zz}^0 &= \frac{c - c_0}{c_0} \\ &= -\frac{C_{13}}{C_{33}}(\epsilon_{xx}^0 + \epsilon_{yy}^0), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 ϵ_{xx}^0 , ϵ_{yy}^0 , ϵ_{zz}^0 分别是材料沿 x, y, z 方向的应变分量, a, a₀, c, c₀ 分别是 GaN 材料应变和自由状态下的 a 轴和 c 轴的晶格常数, C₁₃ 和 C₃₃ 为 GaN 材料的弹性常数.可以推出

$$a = a_0 \left(1 - \frac{C_{33}}{2C_{13}} \cdot \frac{c - c_0}{c_0} \right). \quad (3)$$

假设在降温过程中 GaN 材料不再发生弛豫,其面内晶格应当与衬底晶格一同收缩,其面内晶格常数变化量应当等于衬底材料面内晶格常数变化量,则可以得出生长结束后降温之前 GaN 材料的 a 轴晶格常数

$$\Delta a = \Delta a_{\text{substrate}} = \alpha_{\text{substrate}} \cdot \Delta T \cdot a_{\text{substrate}}, \quad (4)$$

其中 Δa 和 $\Delta a_{\text{substrate}}$ 分别是 GaN 和 SiC 面内晶格常数变化量, $\alpha_{\text{substrate}}$ 是 SiC 衬底热膨胀系数, ΔT 是温度变化量, $a_{\text{substrate}}$ 是 SiC 衬底的 a 轴晶格常数.由以上两式可以得到生长温度下 GaN 材料中的 a 轴晶格常数为

$$\begin{aligned} a' &= a_0 \left(1 - \frac{C_{33}}{2C_{13}} \cdot \frac{c - c_0}{c_0} \right) \\ &\quad + \alpha_{\text{substrate}} \cdot \Delta T \cdot a_{\text{substrate}}. \end{aligned} \quad (5)$$

根据样品 A 测得的晶格常数 c = 0.5179 nm, 将各数值代入(5)式,其中 C₁₃ = 12, C₃₃ = 39.5^[8], ΔT 为生长温度到室温的变化量,取值为 1000 K, 计算得出 a' = 0.3208 nm.而自由状态下 GaN 材料在生长

温度下的晶格常数 a'_0 可由表 1 中数据推出, $a'_0 = 0.3207 \text{ nm}$, 与样品 A 的数值十分接近. 由表 1 可知 AlN 缓冲层的面内晶格常数比较接近 SiC 衬底, 但是和 GaN 之间还有 2.5% 的失配. 研究表明^[9], GaN 直接生长在 AlN 缓冲层上将经历一个岛状生长、岛状连接、二维生长的过程, 这种生长机制将会引入位错缺陷, 从而释放晶格常数失配造成的压应力, 使得补偿效应减弱. 对于样品 B, C, D, 由于引入了插入层, 使得缓冲层和材料界面之间晶格失配减小, 抑制岛状生长的过程, 并且台阶数目越多, 即材料间组分越接近, 界面上晶格失配越小, 就越有利于抑制岛状生长带来的压应力释放, 从而最大限度地补偿最终材料体系中的残余张应力.

此外从图 2 中可以观察到 AlN(002) 衍射峰相比 GaN(002) 和 SiC(006) 其衍射强度较弱且展宽较大, 这主要是因为 AlN 层比较薄, 其衍射峰受纵向晶粒有限尺度展宽影响, 同时 AlN 作为缓冲层直接生长在 SiC 衬底上, 衬底表面的缺陷杂质也会对 AlN 层晶体质量产生影响. AlN 峰位置对应的 AlN c 轴晶格常数大约为 0.496 nm , 相比表 1 中自由状态下的 AlN 的 c 轴晶格常数 0.4982 nm 来看, 样品中 AlN 晶格常数偏小很多, 说明 AlN 缓冲层中存在较大张应变. 对比四个样品的 AlN 峰位置可以发现, 样品 A 中 AlN 峰衍射角度相比其他三个样品稍小一些, 即 B, C, D 样品中张应力大于 A 样品. 由于 AlN 缓冲层位于 GaN 层和 SiC 衬底之间, SiC 衬底将对其产生压应力, 而 GaN 材料则对其产生张应力, 所以 AlN 层晶格常数是上下两层材料共同作用的结果. AlN 层中存在的张应力证明 GaN 对 AlN 层作用强于 SiC 衬底的作用, 这可能是由于衬底表面的起伏和缺陷使得 AlN/SiC 界面键能弱于 GaN/AlN 界面; 而 B, C, D 样品比 A 样品具有更大的张应力, 反映出随着插入层的引入, AlN 和 GaN 界面的结合力增大了, 这也与之前插入层抑制岛状生长的结论相一致.

四个样品在低温下的光致荧光谱也表现出相同的特性, 如图 4 所示. 在 10 K 的低温下可以在 3.47 eV 附近观察到 A, B, C, D 四个样品的 GaN 发光峰. 对这几个样品的荧光谱进行比较发现, 引入 AlGaIn 插入层后其 GaN 发光峰峰值能量增大, 荧光谱曲线发生蓝移, 且随着插入层台阶数目的增多, 峰值能量进一步增加. 文献[10]中报道分别在 SiC 和

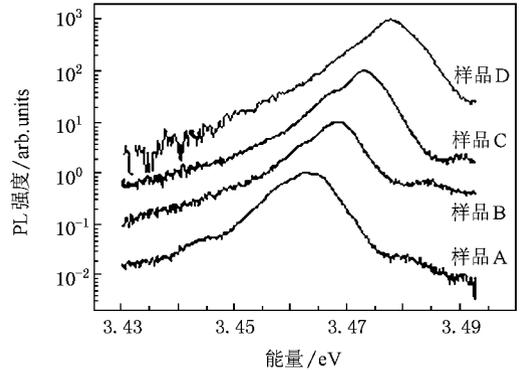


图 4 低温 10 K 下光致荧光谱

蓝宝石上生长的 $3 \mu\text{m}$ GaN, 其光致荧光谱发光峰值相对于同质外延 GaN 材料分别红移和蓝移了 12.5 meV . 本论文中 A 样品和 D 样品其峰值能量相差约 15 meV , 与文献中数据较接近. 这也同样是材料内部的残余张应力由于引入插入层而降低, 从而改变了其发光特性.

未经 CMP 处理的 SiC 衬底表面粗糙度比较大, 甚至还有微管和表面划痕等不良因素, 这些因素都会对 GaN 表面形貌造成较大的影响. 在 GaN 材料厚度受到限制的情况下显得更为突出. 为了评价样品的表面形貌及平整度, 对其进行了 AFM 扫描测量, 在 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 范围内扫描得到的 AFM 图片如图 5 所示. 所有图片中样品的原子台阶都清晰可见, 但也可以看到原子台阶并不平滑, 材料表面呈现高低起伏并不完全平整, 存在一些“凹陷”, 而在 CMP-SiC 上同样条件外延的 GaN 表面较少出现这种形貌. 根据 SiC 衬底性质推测, 这些凹陷有可能来自于最初衬底表面的不平整, 由于未经 CMP 抛光的 SiC 衬底表面平整度较差, 存在着划痕和缺陷, 而缺陷在高温下分解后容易在表面留下凹陷. 对比四个样品可以看到, 样品 A 表面的“凹陷”比较密集, 且起伏较大, 同时能在表面看到一些穿透位错露头形成的黑点; 而随着插入层引入以及台阶数目的增多, 样品 B, C, D 表面“凹陷”的密度和起伏程度都在减少, 也未观察到穿透位错露头. A, B, C, D 四个样品的均方根粗糙度依次是 $0.728, 0.697, 0.631, 0.504 \text{ nm}$, 可以看出, 引入插入层可以改善表面形貌, 同时增加插入层台阶数目能进一步降低表面粗糙度.

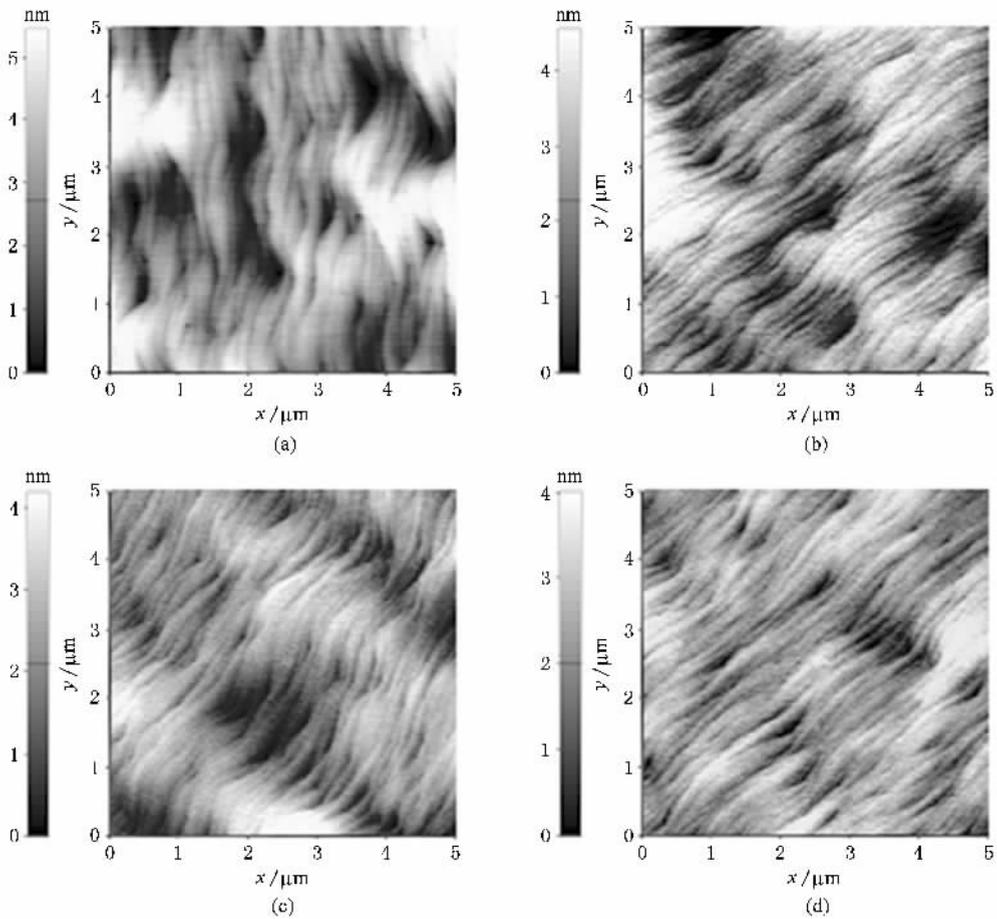


图5 各样品 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 原子力显微镜照片 (a)样品 A (b)样品 B (c)样品 C (d)样品 D

4. 结 论

本论文研究了在 AlN 缓冲层和 GaN 外延层之间插入的 AlGaIn 插入层对 6H-SiC 衬底上外延 GaN 层的残余应力和表面形貌的影响,并进一步对插入层台阶数目的影响进行了分析.结果表明,AlGaIn 插入

层的引入缓解了各组分层之间的晶格常数差异所造成的影响,能抑制 GaN 在 AlN 缓冲层上生长初期的岛状生长过程,从而最大限度地保留晶格失配所引入的压应力来补偿材料的残余张应力.此外,此插入层的引入也改善了 GaN 层表面形貌,减小了表面“凹陷”区域的密度和程度,降低了 GaN 表面粗糙度.

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
 [2] Liu N X, Wang H B, Liu J P, Niu N H, Han J, Shen G D 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 1424 (in Chinese)[刘乃鑫、王怀兵、刘建平、牛南辉、韩军、沈光地 2006 物理学报 **55** 1424]
 [3] Trew R J, Shin M W, Gatto V 1997 *Solid-State Electronics* **41** 1561
 [4] Liu L, Edgar J H 2002 *Materials Science and Engineering R* **37** 61
 [5] Nikitina I P, Sheglov M P, Melnik Y V, Irvine K G, Dmitriev V A 1997 *Diamond and Related Materials* **6** 1524
 [6] Edwards N V, Bremser M D, Davis R F 1998 *J. Appl. Phys.* **73** 2808

- [7] Weeks Jr T W, Bremser M D, Ailey K S, Carlson E, Perry W G, Davis R F 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 401
 [8] Morkoc H 1999 *Nitride Semiconductors and Devices* (Berlin: Springer) p72
 [9] Einfeldt S, Reitmeier Z J, Davis R F 2003 *J. Cryst. Growth* **253** 129
 [10] Flynn J S, Dion J A, Keogh D M, Vaudo R P, Xu X, Testa J S, Brandes G R 2001 *ICNS-4 Fourth International Conference on Nitride Semiconductors* Denver, Colorado, USA

Effect of AlGa_N intermediate layer on residual stress control and surface morphology of GaN grown on 6H-SiC substrate by metal organic vapour phase epitaxy^{*}

Jiang Yang Luo Yi[†] Xi Guang-Yi Wang Lai Li Hong-Tao Zhao Wei Han Yan-Jun

(*Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 25 December 2008; revised manuscript received 13 January 2009)

Abstract

GaN layers with AlGa_N intermediate layers of different Al mole fraction steps were grown on 6H-SiC by metal organic vapour phase epitaxy system. The residual stress and surface morphology of these samples were compared with GaN/AlN/SiC structure in detail. High resolution X-ray diffraction indicates that the *c*-axis constant increases with the increasing number of AlGa_N steps, while low-temperature photoluminescence measurement shows a blue-shift of the GaN peak. These results should be attributed to the decreased residual stress in GaN. Furthermore, surface morphology of samples with AlGa_N intermediate layers is improved according to the results of atomic force microscope.

Keywords : residual stress, surface morphology, SiC substrate, AlGa_N intermediate layer

PACC : 8110B, 7280E, 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60536020, 60723002), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB302801, 2006CB302804, 2006CB302806, 2006CB921106), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03A105), and the Major Program of Beijing Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. D0404003040321).

[†] Corresponding author. E-mail: luoyi@tsinghua.edu.cn