

等离子增强原子层沉积低温生长 GaN 薄膜

汤文辉 刘邦武 张柏诚 李敏 夏洋

Low temperature depositions of GaN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition

Tang Wen-Hui Liu Bang-Wu Zhang Bo-Cheng Li Min Xia Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 098101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.098101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.098101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

具有纵向辅助耗尽衬底层的新颖横向双扩散金属氧化物半导体场效应晶体管

Novel lateral double-diffused MOSFET with vertical assisted deplete-substrate layer

物理学报.2017, 66(7): 077302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.077302>

1 k Ω 量子霍尔阵列电阻标准器件研制

A 1 k Ω standard resistor device based on quantum Hall array

物理学报.2016, 65(22): 227301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.227301>

CO₂ 激光烧结合成负热膨胀材料 Sc₂(MO₄)₃ (M=W, Mo) 及其拉曼光谱

Syntheses of negative thermal expansion materials Sc₂(MO₄)₃ (M=W, Mo) with a CO₂ laser and their Raman spectra

物理学报.2014, 63(24): 248106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248106>

静电纺丝法制备 Bi₂Fe₄O₉ 及其磁学性能的研究

Magnetic properties of Bi₂Fe₄O₉ synthesized by electrospinning

物理学报.2012, 61(23): 238102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.238102>

丝电爆过程的电流导入机理

Mechanism of current injection in the process of wire electrical explosion

物理学报.2012, 61(7): 078105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.078105>

等离子增强原子层沉积低温生长GaN薄膜*

汤文辉¹⁾²⁾³⁾ 刘邦武²⁾ 张柏诚³⁾ 李敏^{1)†} 夏洋^{2)3)‡}

1)(山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266000)

2)(中国科学院微电子研究所, 微电子设备技术研究室, 北京 100029)

3)(中国科学院嘉兴微电子仪器与设备工程中心, 嘉兴 314006)

(2016年12月29日收到; 2017年2月6日收到修改稿)

采用等离子增强原子层沉积技术在低温下于单晶硅衬底上成功生长了GaN多晶薄膜, 利用椭圆偏振仪、低角度掠入射X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪对薄膜样品的生长速率、晶体结构及薄膜成分进行了表征和分析. 结果表明, 等离子增强原子层沉积技术生长GaN的温度窗口为210—270 °C, 薄膜在较高生长温度下呈多晶态, 在较低温度下呈非晶态; 薄膜中N元素与大部分Ga元素结合成N—Ga键生成GaN, 有少量的Ga元素以Ga—O键存在, 多晶GaN薄膜含有少量非晶态Ga₂O₃.

关键词: 等离子增强原子层沉积, 氮化镓, 低温沉积

PACS: 81.15.Kk, 81.20.-n, 73.40.Kp, 77.84.Bw

DOI: 10.7498/aps.66.098101

1 引言

20世纪80年代以来, III族氮化物半导体体系材料(InN, AlN, GaN)及其合金InAlGaN在高饱和迁移率晶体管、发光二极管(LED)、紫外探测器等光电设备领域有着广泛的应用. 该体系所构成的组分可调的InAlGaN材料是目前惟一能覆盖紫外至红外波段的半导体材料^[1].

由于GaN有着较宽的直接带隙(3.4 eV), 在LED、异质结场效应晶体管、蓝紫光激光器和紫外探测器等光电领域有着重要的应用^[2], 尤其是它较强的蓝光发射波段以及低能耗等特性, 使实现白光LED成为可能, 从而在提高发光功效的同时降低了能源消耗. 另外, GaN凭借其突出的热稳定和抗辐射等优良特性, 在高频高功率光电器件方面有着重要应用, 与金刚石、ZnO、SiC等材料同被誉为第三代半导体材料^[3].

在实际生产中, GaN薄膜目前的沉积技术主要

有金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^[4,5]、分子束外延^[6]和氢化物气相外延^[7]. 其中MOCVD是最为常用的GaN薄膜生长技术, 其生长温度通常在1000 °C以上, 过高的温度不仅与现有的互补金属氧化物半导体技术不兼容, 也与目前广泛使用的温度敏感膜器件相冲突^[8]. MOCVD法为裂解氮源(NH₃)需要很高的温度, 但同时会导致GaN薄膜中N的平衡蒸汽压升高, 这样便增加了薄膜中的氮空位浓度, 高的氮空位浓度是导致薄膜较高的背景载流子浓度(10¹⁷ cm⁻³)的原因. 因此, 降低GaN的生长温度有助于降低其背景载流子浓度. 然而, 如果单纯地降低MOCVD法生长GaN的温度会面临一些困难: 一是低温下生长表面的反应物活性较低, 不利于反应活性基团迁移扩散, 二是低温会降低NH₃的裂解程度, 二者综合起来会降低薄膜的质量. 因此, 寻求有效的低温生长薄膜技术非常关键.

等离子增强原子层沉积(plasma-enhanced atomic layer deposition, PE-ALD)法是一个非常具有潜力替代MOCVD实现低温生长GaN薄膜的技

* 浙江省科研院所扶持专项(批准号: 2016F50009)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kd_limmin@126.com

‡ 通信作者. E-mail: xiayang@ime.ac.cn

术. PE-ALD 技术通过其独有的自限制反应机制实现了对薄膜高均匀性、高保形性以及原子尺度厚度等方面控制^[9,10]. 相比于等离子体增强化学气相沉积, PE-ALD 的独特性在于反应物是分别单独地通入腔室, 反应物吸附于表面并发生反应, 薄膜厚度可控制在埃米级. 20 世纪 90 年代, 人们开始以 ALD 法生长 GaN, Kim 等^[11] 利用 GaCl₃ 和 NH₃ 分别作为 Ga 源和 N 源以热型 ALD 技术生长 GaN, 将生长温度降低至 500 °C. Sumakeris 等^[12] 采用加热钨丝辅助氮源 (NH₃) 分解, 在 350 °C 下实现了 GaN 薄膜的生长. 近些年来, Ozgit 研究小组^[13–16] 在以 PE-ALD 法制备 GaN 薄膜方面进行了大量的研究, 以中空阴极等离子体活化氮源, 在 200 °C 的低温下生长出了低杂质浓度、高质量的 GaN 薄膜. 本文利用 PE-ALD 技术生长 GaN 薄膜, 并利用射频等离子体发生器大幅增强 N 源活性, 采用 N₂/H₂ 混合气为氮源, 从而进一步降低了 GaN 薄膜的生长温度 (150–300 °C), 分析了 GaN 薄膜的组织结构以及成分, 并探讨了薄膜的生长机理.

2 实验

2.1 GaN 薄膜的生长

采用 PE-ALD 设备 (PEALD-200A, 嘉兴科民电子设备技术有限公司, 中国) 进行 GaN 薄膜的生长. 沉积之前, 将衬底 Si(100) 依次通过异丙醇、丙酮、乙醇以及去离子水进行超声清洗. 为了去除 Si 衬底表面的氧化物, Si 衬底需经约 2 min 的稀释氢氟酸溶液 (HF, 2 vol%) 浸泡, 浸泡后用去离子水冲洗并用 N₂ 吹干干燥. 清洗后的 Si 衬底立即放入腔

室加热盘上, 先在 120 °C 下预热 30 min 以上, 随后分段加热至生长所需温度, 待衬底达到生长温度后保持 30 min 以上使其室内的温度分布稳定后进行沉积. 采用三甲基镓 (trimethylgallium, TMG) 作为镓源, 由于 TMG 在常温下具有较高的蒸汽压, 室温下为 227 Torr^[12] (1 Torr = 1.33 × 10² Pa), 故采用自制的冷却装置将镓源温度维持在 -1 °C. 以 N₂/H₂ 混合等离子体作为氮源, N₂, H₂ 流量分别为 20 sccm (1 sccm = 1 mL/min). 采用 50 sccm 的载流气 Ar 将 TMG 和 N₂/H₂ 混合气代入反应腔室, 反应腔室压力为 0.15 Torr, 射频等离子体发生器功率为 250 W. 采用的生长配方如下: 0.01 s-TMG 脉冲/3 s-reaction/50 s-吹扫/30 s-N₂/H₂ 混合等离子体/50 s-吹扫, 其中 3 s-reaction 是为了增加镓源在腔室的滞留时间使其充分反应吸附于衬底表面.

采用 PE-ALD 法生长 GaN 薄膜基本原理如图 1 所示, 以脉冲模式交替地向腔室内通入 TMG 与 N₂/H₂ 混合等离子体, 在脉冲间隙利用载流气 Ar 将多余的前驱体源与产物吹扫出腔室. 在一个 ALD 过程中, TMG 首先与衬底表面活性位点反应并吸附于生长表面, 表面达到饱和后反应自动停止, 留下产物以及新的表面活性位点 GaCH₃^{*}. 也就是说, 前驱体 TMG 完全占据生长表面所有活性位点后, 即使增加它的脉冲输出时间, 多余的 TMG 也不再与表面反应, 之后反应产物和多余的 TMG 一同被吹扫出反应腔室. 同理, N₂/H₂ 混合等离子体脉冲后, 生长表面又会形成新的活性位点. 以这样的周期性生长方式, 使薄膜一层一层地逐层增厚.

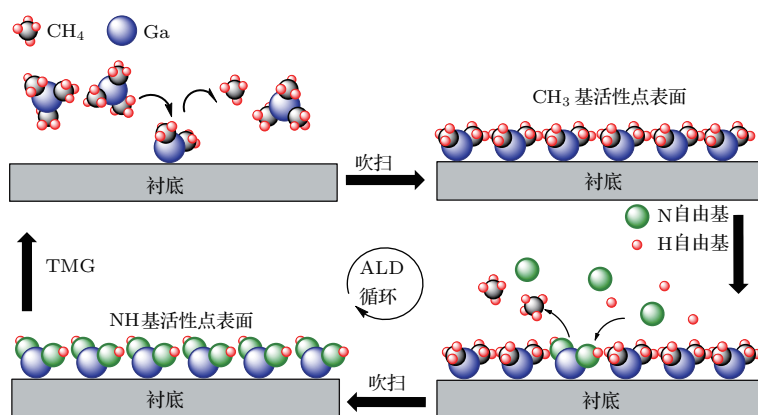


图 1 (网刊彩色) PE-ALD GaN 原理图

Fig. 1. (color online) The schematic diagram of the PE-ALD GaN.

2.2 样品测试

采用型号为 Woollam-RC2 的椭圆偏振仪在 200—1000 nm 波长范围对薄膜样品进行测试, 通过对数据模拟计算得出薄膜样品的光学常数以及厚度. 采用 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对薄膜样品进行元素成分以及相应的价态表征, 激发源为单色化 Al K α X 射线, 通透能为 30 eV. 由于 GaN 经 Ar⁺ 刻蚀溅射时会被还原, 造成 Ga 元素价态发生改变, 因此本文中所有样品的 XPS 测试数据都来源于未被刻蚀的薄膜表面. 所有 XPS 数据根据结合能位于 284.8 eV 的烷基碳或污染碳的 C 1s 进行校正, 采用软件 XPSpeak4.1 对 HR-XPS 数据进行处理, 处理过程中并未对结合能和半高宽进行约束. 采用日本 Rigaku 公司 Smartlab 薄膜版 X 射线衍射仪以低角度略入射方式 (GIXRD) 表征了薄膜的晶体结构, 2θ 角在 20°—80°, 步进为 0.02°.

3 结果与分析

为了确保本实验中 GaN 是以 ALD 模式 (自限制反应) 进行生长, 本实验在不同温度 (150—300 °C) 下进行了一系列 GaN 薄膜的生长实验, 以确定 GaN 的生长温度窗口, 生长周期均为 300 cycle, 其他条件如前所述保持不变. 图 2 所示为 GaN 薄膜平均生长速率 (growth rate per cycle, GPC) 随生长温度变化情况, 其中 GPC ($\text{\AA}/\text{cycle}$) 为薄膜厚度与生长周期数的比值. 可以看到 GaN 薄膜的生长速率在温区 II (210—270 °C) 范围内为 0.70 $\text{\AA}/\text{cycle}$ 且保持平稳, 表明在此温度区间内 GaN 的生长是自限制的. 在温区 I 中, 薄膜生长速率随温度的上升有着明显的增加, 150 °C 时 GPC 为 0.53 $\text{\AA}/\text{cycle}$, 当温度上升至 210 °C 时为 0.70 $\text{\AA}/\text{cycle}$. 由于前驱体 TMG 吸附于表面活性位点以及 N, H 自由基与表面活性基团的反应是热激活过程^[17], 因此温度显然是影响薄膜生长的重要因素. 在温区 I 温度较低 (150 °C) 时, 加热盘提供的热能不足, 无法促进前驱体 TMG 或 N, H 自由基完全吸附在反应表面上, 导致低温下 GaN 薄膜生长速率较低. 随着温度升高, 加热盘可提供更多的能量, 前驱体 TMG 和 N, H 自由基在生长表面的

吸附效率升高, 薄膜生长速率升高. 当温度上升至温区 II 开始点 210 °C, 此时加热盘提供薄膜生长的能量恰好使前驱体 TMG 和 N, H 自由基在生长表面达到饱和吸附, 薄膜生长速率不再增加, 即使温度上升至 270 °C, 温区 II 内的生长速率仍基本保持不变. 生长速率保持平稳体现出了 PE-ALD 独有的自限制反应本质. 随着进一步升高温度, 薄膜生长速率迅速升高, 300 °C 时高达 0.91 $\text{\AA}/\text{cycle}$, 这是由于在较高温 (> 270 °C) 时, TMG 开始受热分解, 生长表面结构开始不稳定, 薄膜的生长方式由 ALD 逐层生长模式转变为 CVD 岛状沉积模式, 导致 GPC 迅速升高^[18]. 因此, 以 PE-ALD 技术生长 GaN 薄膜的温度窗口为 210—270 °C.

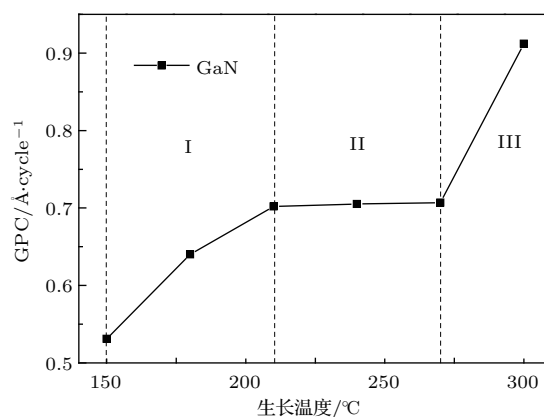


图 2 生长温度对 GaN 薄膜生长速率 (GPC) 的影响
Fig. 2. Dependence of PE-ALD GaN growth rate (GPC) on temperature.

采用 GIXRD 对 GaN 薄膜进行结构表征, 图 3 (a) 和图 3 (b) 分别为 150 °C 和 250 °C 下生长的 GaN 薄膜衍射谱图. 可看出 150 °C 下生长的 GaN 薄膜无明显衍射峰, 表明其为非晶薄膜, 而 250 °C 下生长的薄膜有明显的衍射峰, 峰位在 $2\theta = 32.4^\circ, 34.6^\circ, 36.9^\circ$, 分别对应着 GaN(100), (002) 和 (101) 面, 表明 250 °C 下 GaN 薄膜呈多晶态, 并以 (002) 取向为主. 可看出, 在低温 150 °C 情况下活性基团热运动时能量较低, 加上生长表面吸附率低, 阻碍了 Ga, N 原子迁移到能量最低的晶面进行有序排列生成 GaN 晶体; 当温度升高到 250 °C 时, Ga, N 原子热运动能量升高, 能在短时间内迁移至能量最低点进行有序排列, 从而构成 GaN 多晶薄膜.

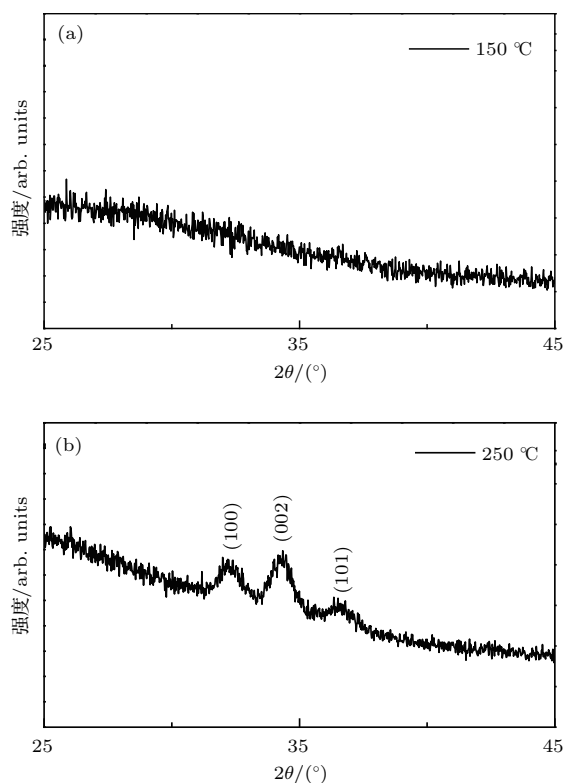


图3 GaN 薄膜的 GIXRD 图谱 (a) 150 °C GaN; (b) 250 °C GaN
Fig. 3. The GIXRD patterns of the GaN thin film: (a) 150 °C GaN; (b) 250 °C GaN.

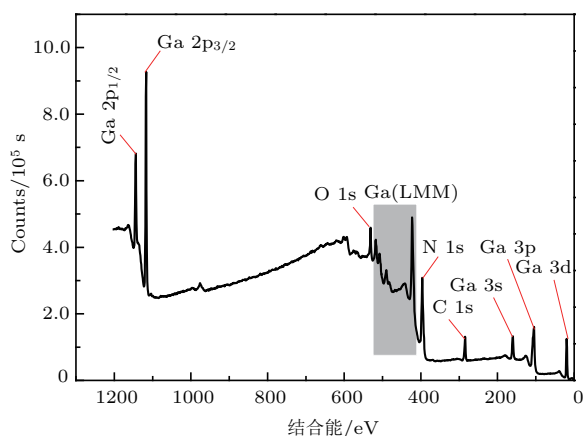


图4 250 °C 下 GaN 薄膜的 XPS 宽扫图谱
Fig. 4. The XPS survey pattern of the GaN thin film grown at 250 °C.

图4所示为250 °C下 GaN 薄膜的 XPS 宽扫图谱, 可以看出, PE-ALD 生长 GaN 薄膜的主要组成元素为 Ga, N, C, O. 其中结合能为 18.8, 284.8, 398.4, 531.8 eV 处的峰分别对应 Ga 3d, C 1s, N 1s 和 O 1s 的特征峰; 而结合能为 103, 158.9, 1116.6, 1143.4 eV 处的峰分别对应 Ga 3p, Ga 3s, Ga 2p_{3/2} 和 Ga 2p_{1/2} 特征峰.

表1 所列 150 °C 和 250 °C 下 GaN 薄膜中各组成元素情况, 可以看到两个薄膜均为富 Ga 薄膜. 究其原因, 生长过程中表面前驱体的甲基团断裂不完全, 导致 N 自由基不完全地吸附于生长表面, 形成富 Ga 少 N 薄膜; 杂质 C 来源于甲基残留中的碳和环境污染, 当温度从 150 °C 上升至 250 °C 时, 有更多的能量促进甲基断裂和 N 自由基的吸附, 造成杂质 C 含量降低和 N 含量升高; 温度变化并未明显改变薄膜中的 O 含量, O 元素与哪种元素键合需进一步分析.

表1 150 °C 和 250 °C 下 GaN 薄膜组成元素对比
Table 1. The comparison of the component between the GaN thin films grown at 150 °C and 250 °C.

| | Ga/N 原子比 | C 含量/% | O 含量/% |
|--------|----------|--------|--------|
| 150 °C | 1.27 | 11.21 | 12.98 |
| 250 °C | 1.11 | 9.41 | 13.32 |

另外值得注意的是, N 1s 特征峰可能会受到 Ga 元素的俄歇峰 Ga (LMM) 的影响, 如图4中灰色区域所示, 因此需对 N 1s 和 Ga 3d 特征峰进行分峰拟合处理. 图5所示为250 °C下 GaN 薄膜的 Ga 3d 和 N 1s 的分峰拟合结果. 图5(a)中, 亚峰 A 的结合能为 20.75 eV, 对应为 Ga—O 键, O 杂质的存在一方面来源于薄膜被空气氧化所致, 另一方面来源于交感耦合等离子石英管本身^[19]. 在等离子体功率不变的情况下, 薄膜吸收杂质 O 含量也基本不变, 因此生长温度的升高并未显著影响杂质 O 含量; 另前述中说明温度的升高利于甲基的断裂, 反而促进了 O 元素与 Ga 的结合, O 含量微微上升. 结合能位于 20.17 eV 的亚峰 B 对应为 Ga—N 键^[20,21], 薄膜中 Ga—N 键衍射峰强度远高于 Ga—O 键衍射峰, 说明大部分的 Ga 元素与 N 形成了 GaN, 只有少量的 Ga 元素与 O 生成了 Ga₂O₃. 位于 17.00 eV 的亚峰 C 来源于 N 2s 的内层电子^[22,23]. 图5(b)中, 结合能位于 397.68 eV 的亚峰 a 对应为 N—Ga 键^[24], 结合能为 395.92 和 392.96 eV 的亚峰 b 和 c 都来自于 Ga 的俄歇峰 Ga(LMM)^[25], 图谱中不存在 N—O 键衍射峰. 综上所述, 薄膜中所有的 N 元素与大部分 Ga 元素形成 N—Ga 键生成了 GaN. 结合 GIXRD 图谱可知薄膜中不含 Ga₂O₃ 相, 由此可判断少量的 Ga₂O₃ 以非晶态形式存在于 GaN 多晶薄膜中.

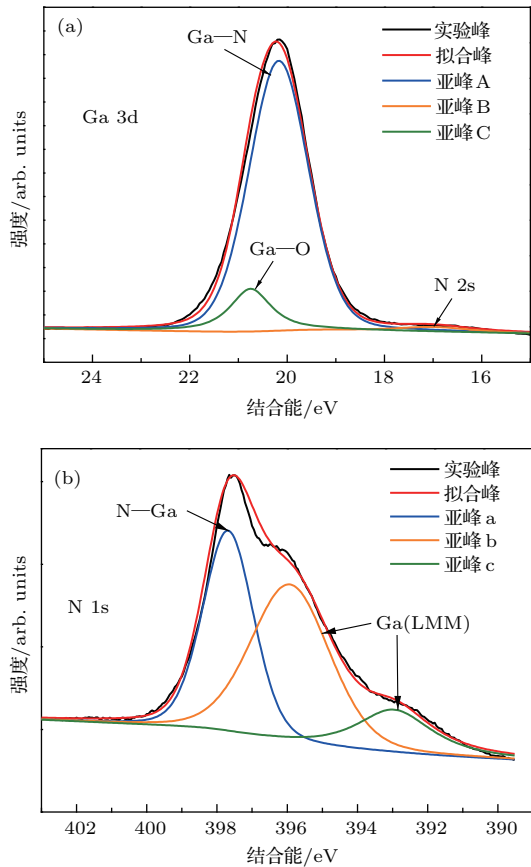


图5 (网刊彩色) 250 °C 下 GaN 薄膜中 (a) Ga 3d 和 (b) N 1s 的 HR-XPS 谱图
 Fig. 5. (color online) HR-XPS patterns of the (a) Ga 3d and (b) N 1s of the GaN thin film grown at 250 °C.

4 结 论

采用 PE-ALD 技术在低温下于单晶硅衬底上成功生长了 GaN 多晶薄膜, 对薄膜的生长速率、晶体结构及薄膜成分进行了表征和分析. 结果表明: 采用 PE-ALD 技术生长 GaN 的温度窗口为 210—270 °C, 此窗口内 GPC 保持在 0.70 Å/cycle 不变; 生长温度较低时薄膜呈非晶态, 250 °C 时, GaN 薄膜呈多晶态, 以 (002) 取向为主; 薄膜中 N 元素全都以 N—Ga 键存在, 大部分的 Ga 元素与 N 结合形成 Ga—N 键生成 GaN, 有少量的 Ga 元素与 O 杂质元素结合成 Ga—O 键生成 Ga₂O₃, 多晶 GaN 薄膜含有少量非晶态 Ga₂O₃; 薄膜中 C 杂质主要来源于甲基残留和环境污染, O 杂质来源于空气氧化和等离子石英管. PE-ALD 生长过程中, 薄膜的生长取决于 N₂/H₂ 混合等离子体的活化程度以及薄膜表面上活性位点与前驱体的化学反应. 本实验射频等离子体发生器的功率为定值 250 W, N₂/H₂ 混合等离子体的活化程度不变, 因此后期工作可以通过增加表面反应的时间, 即增加配方中

reaction 步骤和 N₂/H₂ 混合等离子体脉冲的时间使薄膜 C 杂质含量降低. 同时, 要降低薄膜 O 杂质浓度, 后期将采用中空阴极等离子体来活化 N₂/H₂ 混合气, 改进所得氮源的纯度, 以期得到低 O 浓度的薄膜.

感谢中国科学院微电子工程中心贾毅博士后和万军博士后的帮助.

参考文献

- [1] Vurgaftman, Meyer J R, Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815
- [2] Strite S, Morkoç H 1992 *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** 1237
- [3] Pearton S J, Zolper J C, Shul R J, Ren F 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1
- [4] Nakamura S 1991 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **30** 1705
- [5] Nakamura S, Senoh M, Mukai T 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2390
- [6] Calarco R, Marso M, Richter T, Aykanat A I, Meijers R, Hart A, Stoica T, Lüth H 2005 *Nano Lett.* **5** 981
- [7] Kim H M, Cho Y H, Lee H, Kim S II, Ryu S R, Kim D Y, Kang T W, Chung K S 2004 *Nano Lett.* **4** 1059
- [8] Hirvikorpia T, Nissia M V, Nikkolab J, Harlina A, Karpinen M 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** 5088
- [9] George S M 2010 *Chem. Rev.* **110** 111
- [10] Puurunen R L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 121301
- [11] Kim O, Kim D, Anderson T 2009 *J. Vac. Sci. Technol. A* **27** 923
- [12] Sumakeris J, Sitar Z, Ailey K S, More K L, Davis R F 1993 *Thin Solid Films* **225** 244
- [13] Ozgit A C, Goldenberg E, Okyay A K, Biyikli N 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 2123
- [14] Bolat S, Ozgit A C, Tekcan B, Biyikli N, Okyay A K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 243505
- [15] Ozgit A C, Donmez I, Biyikli N 2013 *ECS Trans.* **58** 289
- [16] Goldenberg E, Ozgit A C, Biyikli N, Okyay A K 2014 *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** 031508
- [17] Motamedi P, Cadien K 2015 *RSC Adv.* **5** 57865
- [18] Feng J H, Tang L D, Liu B W, Xia Y, Wang B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117302 (in Chinese) [冯嘉恒, 唐利丹, 刘邦武, 夏洋, 王冰 2013 物理学报 **62** 117302]
- [19] Butcher K S A, Afifuddin, Chen P P T, Tansley T L 2001 *Phys. Status Solidi C* **0** 156
- [20] Wolter S D, Luther B P, Waltemyer D L, Onneby C, Mohny S E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2156
- [21] Kumar P, Kumar M, Govind, Mehta B R, Shivaprasad S M 2009 *Appl. Surf. Sci.* **256** 517
- [22] Matolín V, Fabík S, Glosík J, Bideux L, Ould M Y, Gruzza B 2004 *Vacuum* **76** 471
- [23] Lambrecht W R L, Segall B, Strite S, Martin G, Agarwal A, Morkoç H, Rockett A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14155
- [24] Majlinger Z, Bozanic A, Petravic M, Kim K J, Kim B, Yang Y W 2009 *Vacuum* **84** 41
- [25] Moldovan G, Harrison I, Roe M, Brown P D 2004 *Inst. Phys. Conf. Ser.* **179** 115

Low temperature depositions of GaN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition*

Tang Wen-Hui¹⁾²⁾³⁾ Liu Bang-Wu²⁾ Zhang Bo-Cheng³⁾ Li Min^{1)†} Xia Yang^{2)3)‡}

1) (School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266000, China)

2) (Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

3) (Jiaxing Microelectronic Equipment Research Center, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing 314006, China)

(Received 29 December 2016; revised manuscript received 6 February 2017)

Abstract

Metalorganic chemical vapour deposition and molecular beam epitaxy have already been demonstrated to be successful techniques for obtaining high-quality epitaxial GaN layers with low impurity concentrations and pretty good electrical properties. However, high growth temperature employed in both of these methods give rise to some intrinsic defects of the thin films, such as high background-carrier concentrations. As a low-temperature thin film deposition method, plasma-enhanced atomic layer deposition (PE-ALD) has more unique advantages compared to both methods for epitaxial growth of GaN. In this paper, the polycrystalline GaN thin films were fabricated on Si (100) substrates at 150–300 °C by PE-ALD. Trimethylgallium and N₂/H₂ plasma gas mixture were used as the Ga and N precursors. The growth rate of the thin films was demonstrated by the spectroscopic ellipsometer. The crystal structure and composition of the GaN thin films were characterized by X-ray diffractometer and X-ray photoelectron spectrometer (XPS). It is showed that the growth window for PE-ALD grown GaN thin films is 210–270 °C, where the growth rate remains constant at 0.70 Å/cycle. And it is known that it is the self-limiting nature of PE-ALD that is ascribed to the plateau of the growth rate. Films grown at relatively higher temperature are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure, while films grown under relatively lower temperature are amorphous. The grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) patterns of the polycrystalline thin films reveal three main peaks located at $2\theta = 32.4^\circ$, 34.6° and 36.9° , which are corresponding to the (100), (002) and (101) reflections. It is showed that the Ga, N atoms would get higher energy for more effective migration to positions with lowest energy to form ordered crystalline arrange at higher growth temperature. The XPS results show that all the N elements of the as-grown thin films are in the form of N—Ga bond, indicating that all the N elements are formed into GaN thin films; and there is a little amount of the Ga elements that exist in Ga—O bond. The fact that there is no Ga₂O₃-related peaks in the GIXRD pattern suggests that there is small amount of amorphous Ga₂O₃ dispersed in the polycrystalline GaN thin films. In the future work, reducing the concentration of the C and O impurities may be achieved by increasing the time of the reaction and plasma pulses in the process formula and replacing the inductively coupled plasma with the hollow cathode plasma, respectively.

Keywords: plasma-enhanced atomic layer deposition, GaN, low-temperature deposition

PACS: 81.15.Kk, 81.20.-n, 73.40.Kp, 77.84.Bw

DOI: 10.7498/aps.66.098101

* Project supported by the Support Special Project Foundation for Scientific Research Institutes of Zhejiang Province, China (Grant No. 2016F50009).

† Corresponding author. E-mail: kd_limin@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: xiayang@ime.ac.cn