

综述

## III 族氮化物半导体及其合金的原子层沉积和应用\*

仇鹏 刘恒 朱晓丽 田丰 杜梦超 邱洪宇 陈冠良  
胡玉玉 孔德林 杨晋 卫会云 彭铭曾 郑新和†

(北京科技大学数理学院, 磁光电复合材料与界面科学北京市重点实验室, 北京 100083)

(2023 年 5 月 23 日收到; 2023 年 12 月 27 日收到修改稿)

III 族氮化物半导体由于包含了宽的直接禁带宽度、高击穿场强、高电子饱和速度、高电子迁移率等优异的性质, 自从发展以来便成为半导体领域中的一个热点. 并且由于其禁带宽度可以从近紫外涵盖到红外区域, 因此在传统半导体所难以实现的短波长光电子器件领域, 也具有广阔的应用前景. 原子层沉积由于其特殊的沉积机制可以在较低的温度下实现 III 族氮化物半导体的高质量制备, 通过调整原子层沉积的循环比也可以方便地调整合金材料中的成分. 发展至今, 原子层沉积已经成为制备 III 族氮化物及其合金材料的一种重要方式. 因此, 本文着重介绍了近期使用原子层沉积进行 III 族氮化物半导体及其合金的沉积及应用, 包括使用不同前驱体、不同方式、不同类型原子层沉积, 在不同温度、不同衬底上进行氮化物半导体及其合金的沉积. 随后讨论了原子层沉积制备的 III 族氮化物材料在不同器件中的应用. 最后总结了原子层沉积在制备 III 族氮化物半导体中的前景和挑战.

**关键词:** 原子层沉积, 氮化物半导体, 薄膜生长**PACS:** 81.15.Gh, 81.05.Ea, 81.15.-z**DOI:** 10.7498/aps.73.20230832

## 1 引言

传统半导体 (Si, Ge) 受限于较低的禁带宽度, 存在不能承受高温高压环境等缺点, 在许多领域尤其是光电子领域和高频高功率器件方面的应用受到诸多限制. 为了解决这一问题所开发的第 2 代半导体材料 (GaAs, InP 等) 除了具有更大的禁带宽度, 其电子迁移率和电子饱和速度也有了很大的提升. 但是由于热导率和击穿场强不高, 在功率特性方面也受到了一定限制. 为了满足无线通信、雷达等应用对高频率、高效率、宽禁带、大功率器件的需要, 化合物半导体的研究重心开始向宽禁带半导体发展, 其中最具代表的为氮化镓 (GaN) 和碳化硅 (SiC). 凭借着大的禁带宽度、高击穿场强、高电

子饱和速度等优势, 十分适合在大功率器件中发挥作用<sup>[1-4]</sup>. III 族氮化物半导体 (包括氮化铟 (InN)、氮化铝 (AlN)、GaN) 中除了 InN 的禁带宽度较窄, GaN 和 AlN 均属于宽禁带半导体. 且 III 族氮化物半导体自发展以来一直备受关注, 尤其是 GaN. 由于其材料特性尤其优秀, 使得其成为最具代表性的第 3 代半导体材料, 成为高温、高频、大功率微波器件的首选材料之一. 与半导体硅相比, GaN 的禁带宽度、电子漂移速率、电子迁移率和击穿场强的数值分别为硅的 3—4 倍、2—4 倍、1.5 倍和 11 倍. 目前 GaN 的应用主要集中在军用方面, 但随着技术的发展, 民用领域也逐步布局 GaN 的应用. 尤其在未来 5G 技术方面、超高压、新能源汽车等方面的迅速发展, GaN 可以应用的领域会愈来愈广<sup>[5-7]</sup>. 相较于 GaN, AlN 拥有着更大的禁带宽

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0703700)、国家自然科学基金 (批准号: 52002021) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-IDRY-GD22-001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xinhezhen@ustb.edu.cn

度 (约 6.2 eV), 并且还有着高热导率、高击穿场强、高热稳定性和良好的紫外透过率等优势, 使其在高功率、高温/高压/高频电子器件、紫外/深紫外发光二极管 (light-emitting diode, LED) 光电器件中有非常广阔的应用前景 [8-13]. 而在所有的氮化物半导体中, InN 具有良好的稳态和瞬态电学传输特性, 它有最大的电子迁移率、最大的峰值速率、最大的饱和电子漂移速率和最小的禁带宽度等优异性质, 这使得 InN 相对于 GaN 和 AlN 来说更适合制备高频率、高速率器, 有望应用于新型高频太赫兹通信和全光谱太阳能电池领域 [14-17]. 伴随着 III 族氮化物半导体的大规模应用, 高质量半导体材料的制备技术也随之发展, 而且这是非常重要的环节.

进行可靠利用的前提是制备出高质量的薄膜材料, 常用的 III 族半导体制备方法主要包括金属有机物化学气相沉积 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) [18,19]、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) [20]、氢化物气相外延 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE) [21,22] 等, 但这些方法无一例外的都用到了高温. 以氮化镓为例: MOCVD 制备 GaN 的温度通常在 1000—1100 °C; HVPE 沉积 GaN 的温度在 1000—1050 °C; MBE 沉积 GaN 的温度在 650—750 °C 之间. 除了反应温度过高、源材料成本高、设备复杂等问题, 部分方法还需要用到超高真空条件, 其中 MBE 沉积 GaN 所需的真空要达到  $10^{-8}$  Pa 量级, 因此这种方法沉积 GaN 的成本变得非常高昂. 高昂的成本和极高的温度使得这些方法沉积的 GaN 很难大批量沉积以及应用到对温度敏感或者不耐高温的材料上, 且高温沉积也会因为薄膜和衬底之间热膨胀系数不同导致较大的双轴应力 [23,24]. 以光伏器件中常用的导电衬底掺氟氧化锡 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 和氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 为例, FTO 在温度超过约 550 °C、ITO 在温度超过 300 °C 后会出现明显软化, 导电性能大幅下降. 在这些相关器件中, 低温氮化物的沉积便成为一个急需解决的问题. 因此寻求一种稳定、高效、可控并且沉积温度不高的制备方法便变的尤为重要.

原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 作为一种日趋成熟的技术, 在 III 族氮化物沉积的领域逐步大放异彩. 由于其独特的自限制反应特性, 使得其沉积 III 族氮化物的温度可以达到较低

的水平 [25,26]. 同 MOCVD 等技术相比, ALD 可以实现高共形性和高均匀性的薄膜沉积, 非常适合在复杂的三维结构表面进行薄膜的沉积, 甚至于具有高深宽比的结构表面也能进行均匀厚度的沉积 [27-29]. 此外, ALD 还具有厚度精确可控、成分易调、源材料利用率高等优点, 使得 ALD 可以进行精确、简单、可控的薄膜沉积. ALD 作为一种特殊的化学气相沉积方法, 是通过将一个反应拆分成两个“半反应”, 在每个“半反应”之间用惰性气体进行吹扫. 在“半反应”脉冲期间, 前驱体充分的吸附在衬底的活性位点上达到饱和或者与已饱和吸附前驱体进行饱和反应, 在达到饱和和吸附或者反应之后不会进一步吸附或者反应, 这被称为“自限制反应”. ALD 的这种特殊的反应机制, 使得可以通过调控反应周期的次数控制沉积薄膜的厚度. 而又因为每一反应周期只沉积一个原子层厚度的薄膜, 所以 ALD 可以精确将所沉积出薄膜的厚度控制在原子级别. 借助于 ALD 这种特殊的反应机制, ALD 可以在较低的温度下进行 III 族氮化物的精确沉积, 而这种温度足够满足在一些不耐高温的衬底或者对温度比较敏感的器件上进行高质量氮化物薄膜的沉积.

## 2 二元氮化物薄膜的原子层沉积生长及应用

### 2.1 ALD 生长 GaN 的机制及应用

GaN 的 ALD 沉积发展较早, 其沉积方式主要有热原子层沉积 (thermal atomic layer deposition, T-ALD) 和等离子体增强原子层沉积 (plasma enhanced atomic layer deposition, PE-ALD) 两种, 通常使用镓的金属有机物和  $\text{NH}_3$  作为前驱体进行沉积. 1992 年, Khan 等 [30] 利用原子层外延技术成功制备出 GaN 薄膜, 所使用的前驱体为三乙基镓 (triethylgallium, TEG) 和  $\text{NH}_3$ . 沉积温度在 450—900 °C, 打破了 GaN 单晶外延的最低温度记录. 所沉积 GaN 薄膜的结晶性和光学质量与传统低压 MOCVD 方法获得的 GaN 薄膜相当, 并显示出非常好的带边发光性能. 而 Karam 等 [31] 在 1995 年利用 T-ALD 通过三甲基镓 (trimethylgallium, TMG) 和  $\text{NH}_3$  作为前驱体在 550 °C 下成功沉积出 GaN 薄膜, 并展现出与 1000 °C 下 MOCVD 沉积 GaN 相同的光致发光性质, 背景载流子浓度也小于  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 证实了原子层外延是低温生长氮化物薄膜的有力

工具. 自此, 利用 ALD 进行氮化物半导体沉积的工作便逐步增多, 在随后的工作中, 针对不同的需求从不同的角度对 GaN 的 ALD 沉积进行详细的优化. 虽然目前经过多年的研究且已经取得了显著进展, 仍有一些关键问题需要解决. 比如, ALD 方法可以精确地控制沉积, 但晶体质量问题仍然是一个挑战, 引入的晶格缺陷和界面缺陷可能导致半导体薄膜性能降低. 其次, 生长速率过低也限制了 ALD 技术的应用范围, 尤其在一些大面积涂层制备中, 需要在不牺牲质量的前提下提高 ALD 的生长速率. 此外, 衬底的选择对于薄膜生长也至关重要. 虽然 GaN 衬底被认为是 GaN 外延的最佳选择, 但高昂的成本限制了其难以大量应用. 因此, 其他衬底材料, 如 Si、蓝宝石等便成为了常用的衬底材料. 然而, 不同衬底的晶格匹配和热膨胀系数差异可能导致晶体缺陷和应力问题, 影响材料性能. 而目前利用原子层沉积生长 GaN 最常用的技术为 PE-ALD, PE-ALD 采用等离子体作为反应前驱体, 所使用的前驱体活性高, 可以使沉积薄膜的温度进一步降低. 图 1 是一个利用等离子体增强原子层沉积进行沉积 GaN 的示意图.

### 2.1.1 ALD 生长 GaN 的质量优化以及机制探究

GaN 由于具有自发极化效应可以在异质结界

面处形成高电子迁移率的二维电子气, 二维电子气的存在是制造高电子迁移率晶体管的关键. 但通常会对 GaN 的晶体质量要求很严格, 所以需要 GaN 的外延生长进行细致及全面的优化. 通常 GaN 的沉积采用异质外延, 然而这会导致 GaN 薄膜中存在高密度的缺陷, 会对高敏感度的表面和界面产生不利的影响, 严重影响内部载流子的传输. 此外, 薄膜沉积中会不可避免的出现 O, C, H 等杂质, 杂质的存在会导致背景载流子浓度升高. 因此提高 GaN 结晶性、降低缺陷密度和杂质含量是研究工作中重要的内容之一. Liu 等<sup>[32]</sup> 早期的工作便试图解决这一问题, 他们利用 PEALD 在 Si(100) 衬底表面沉积出具有光滑表面的多晶 GaN 薄膜. 但发现界面处存在约 2 nm 的无定形界面层, 分析该界面层后确定是  $Ga_xO_y$  和 GaN 的混合物, 这是薄膜内 O 杂质含量过高导致的. 为了消除该界面层, 他们在 GaN 生长之前引入 AlN 缓冲层和等离子体预处理进行改善. AlN 缓冲层的引入使薄膜初始沉积阶段表现出更好的结晶性和更低的 O 杂质含量, 而等离子体对 Si 衬底进行原位预处理可以有效减小界面层和非晶过渡层厚度, 并使沉积的 GaN 薄膜拥有更高的每循环生长速率 (growth rate per cycle, GPC)、更好的结晶度、更高的薄膜密度以及更低的杂质含量<sup>[33]</sup>. 该工作通过引入缓冲层进行缓解 GaN 和衬底的晶格失配和热失配,

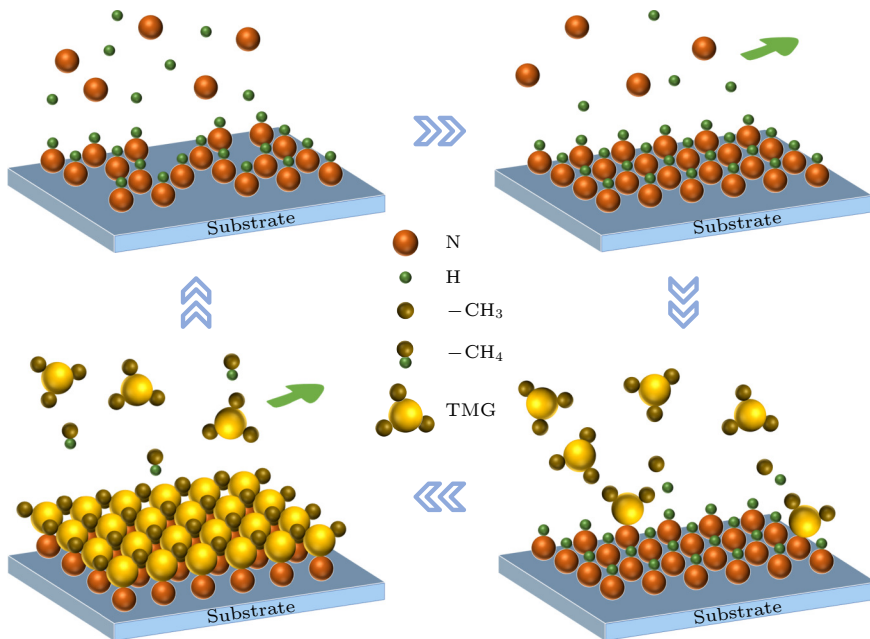


图 1 等离子体增强原子层沉积沉积 GaN 的示意图

Fig. 1. Schematic diagram of GaN deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition.

使结晶提前. 最终降低了杂质含量和提升了晶体质量证明这是一个较好的方法, 但该方法仍旧只得到了多晶 GaN, 不足以实际应用. 为了将 GaN 质量继续提升, Liu 等<sup>[34]</sup> 通过进一步进行原位高温烘烤和等离子体处理, 成功使 GaN 从初始沉积便遵循着层层沉积模式, 在蓝宝石衬底表面沉积出单晶品质的外延 GaN 薄膜 (图 2). 高分辨率透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) 结果显示 GaN 具有非常高的结晶品质以及清晰的蓝宝石/GaN 界面, 并获得了 GaN 和衬底之间的外延关系. 掠入射 X 射线衍射 (grazing-

incident X-ray diffraction, GIXRD) 显示薄膜为 (002) 方向的六方单晶结构, 且 (002) 摇摆曲线的半峰宽 (full width at half-maximum, FWHM) 仅为 666" (0.185°). 该方法通过高温烘烤和等离子体预处理在沉积前的阶段使 N 取代了衬底的 O 位点, 从而抑制了薄膜中 O 杂质含量, 在 350 °C 下获得了高品质单晶薄膜. 然而, 尽管采取此方法获得了高品质 GaN 薄膜, 却依旧含有 9%—12% 的 O 杂质含量. 究其根本, O 杂质来源主要有两种途径, 一是反应腔室中未排除干净的氧气或者水蒸气; 二是一些 PEALD 设备所使用的石英管制 ICP 源也

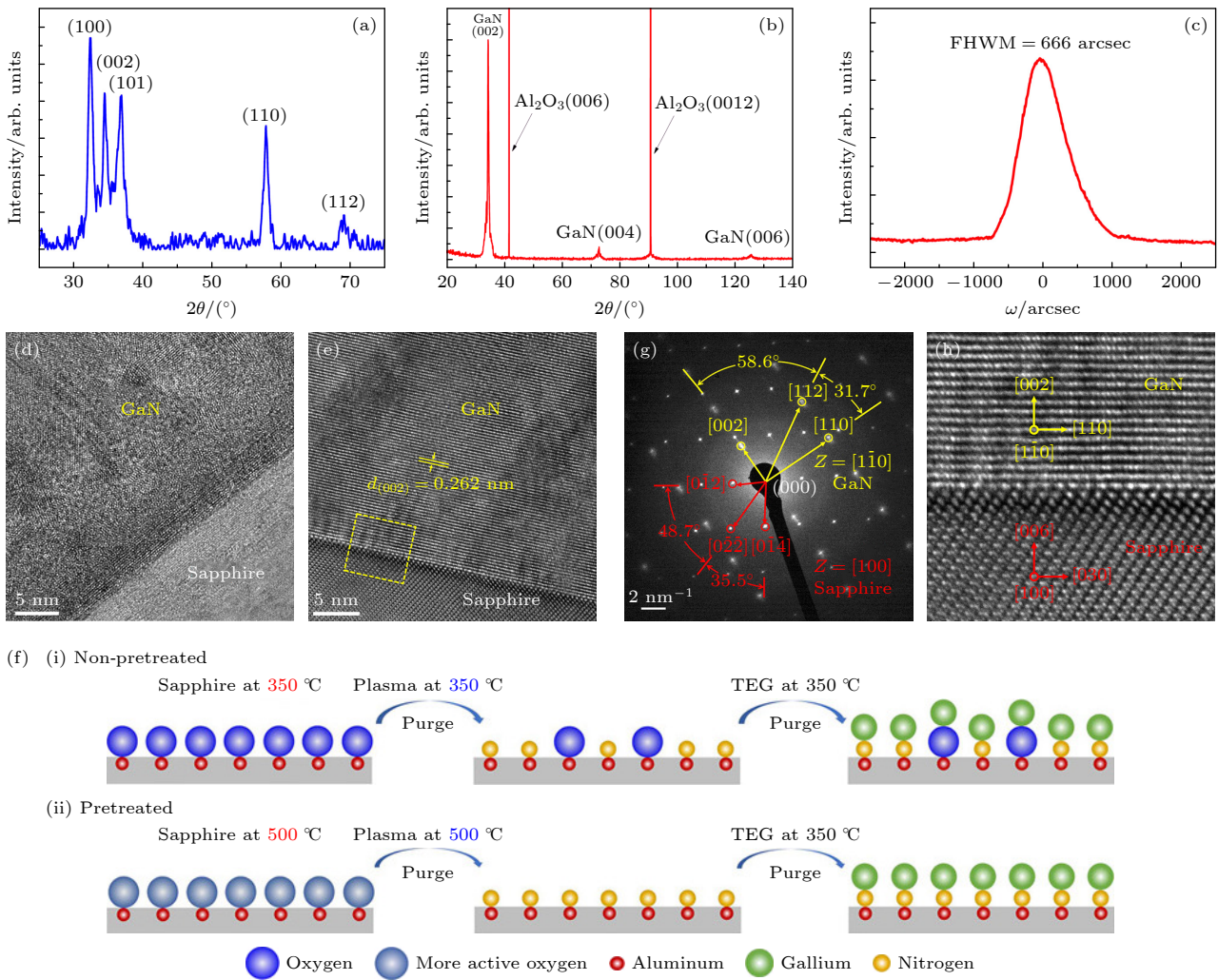


图 2 (a) 未经预处理的氮化镓薄膜的 GIXRD 曲线; (b) 预处理样品的 XRD 曲线; (c) (002) GaN 峰的 XRD  $\omega$  扫描摇摆曲线; (d), (e) 未经预处理和预处理的 GaN/蓝宝石界面的 HRTEM 图像; (f) 预处理和未预处理的氮化镓的初始生长示意图; (g) 预处理的 GaN 薄膜的选区电子衍射图. 氮化镓是外延的, 存在  $[1\bar{1}0]_{\text{GaN}}//[100]_{\text{蓝宝石}}$  平面排列; (h) 图 (b) 中黄色矩形所包围的 GaN/蓝宝石界面区域的放大图<sup>[34]</sup>

Fig. 2. (a) GIXRD patterns of the non-pretreated GaN thin film; (b) XRD patterns and (c) XRD  $\omega$ -scan rocking curve of the (002) GaN peak of the pretreated sample; (d), (e) HRTEM images of the non-pretreated and pretreated GaN/sapphire interfaces, respectively; (f) the schematic diagram of the initial growth of pretreated and non-pretreated GaN; (g) selected area electron diffraction of the pretreated GaN thin film, GaN is epitaxial, with a  $[1\bar{1}0]_{\text{GaN}}//[100]_{\text{sapphire}}$  plane alignment; (h) magnification of the GaN/sapphire interface region enclosed by the yellow rectangle in panel (b)<sup>[34]</sup>.

会引入一些 O 杂质<sup>[35]</sup>. 而为了排除等离子体发生器所带来的 O 杂质的影响, Gungor 和 Alevli<sup>[36]</sup> 将等离子体发生器改装成不锈钢材质, 称之为空心阴极等离子体辅助原子层沉积 (hollow-cathode plasma-assisted atomic layer deposition, HCPA-ALD), 以此为基础研究了 Si(100) 衬底上生长的不同厚度 (5.37—81.40 nm) GaN 的特性. 结果表明, 生长 5.37 nm GaN 薄膜中 O 杂质含量为 7.81%, 而随着厚度增加至 81.40 nm 后, O 杂质仅为 3.59%. 相对于普通 PEALD 生长的高达 10% 以上的 O 杂质含量, 足以说明利用不锈钢材质等离子体发生器可以显著降低 GaN 薄膜中引入的 O 杂质. 这一方法也促使了人们思考 ALD 生长 GaN 的影响因素太繁杂, 需要从生长的不同方面来考虑提升 GaN 的质量. 除此之外, 他们还研究了 GaN 随厚度的生长行为, 发现在 200 °C 的窗口内, GaN 薄膜呈现多晶状态. 随着薄膜厚度从 5.37 nm 增长到 48.65 nm, 晶粒尺寸变大、O 杂质含量降低、光学薄膜密度和局部结晶度均得到改善. 但随着膜厚的继续增大, 相应的这些结果并没有得到进一步

改善. 即厚度超过 48.65 nm 的 GaN 薄膜具有不同的沉积行为. 该方法显著降低了 GaN 薄膜内的杂质含量, 尤其是 O 含量. 虽然 HCPA-ALD 这种方法可以生长出 O 杂质含量比较低的 GaN 薄膜, 但这种方法需要重新改装设备, 复杂且难以推广. 因此除了从此类方法上寻找途径外, 更需要从底层的物理角度去理解 ALD 生长 GaN 各种机制, 并以此为基础设计更好的实验和方法, 得到更理想的薄膜.

为了解 ALD 沉积 GaN 的机制, Shukla 等<sup>[37]</sup> 使用空心阴极等离子体原子层沉积在 Si(100) 衬底上沉积 GaN 并通过原位椭圆偏监测不同沉积条件下的单个化学吸附和等离子体诱导的配体去除/交换过程 (图 3). 分析发现, 当衬底温度高于 200 °C 时, GaN 表现为 (002) 择优取向的六方单相多晶薄膜, 且拥有低于检测极限的 C 杂质含量和轻微富镓化学计量. 此外, 提升等离子体功率也有助于配体的去除, 进而增强化学吸附以实现理想的薄膜沉积. 结果表明, 衬底温度和等离子体功率是薄膜性能关键影响因素, 200 °C 和 150 W 是 GaN 薄膜结晶的阈值. 在该研究中, Shukla 等详细剖析了单个

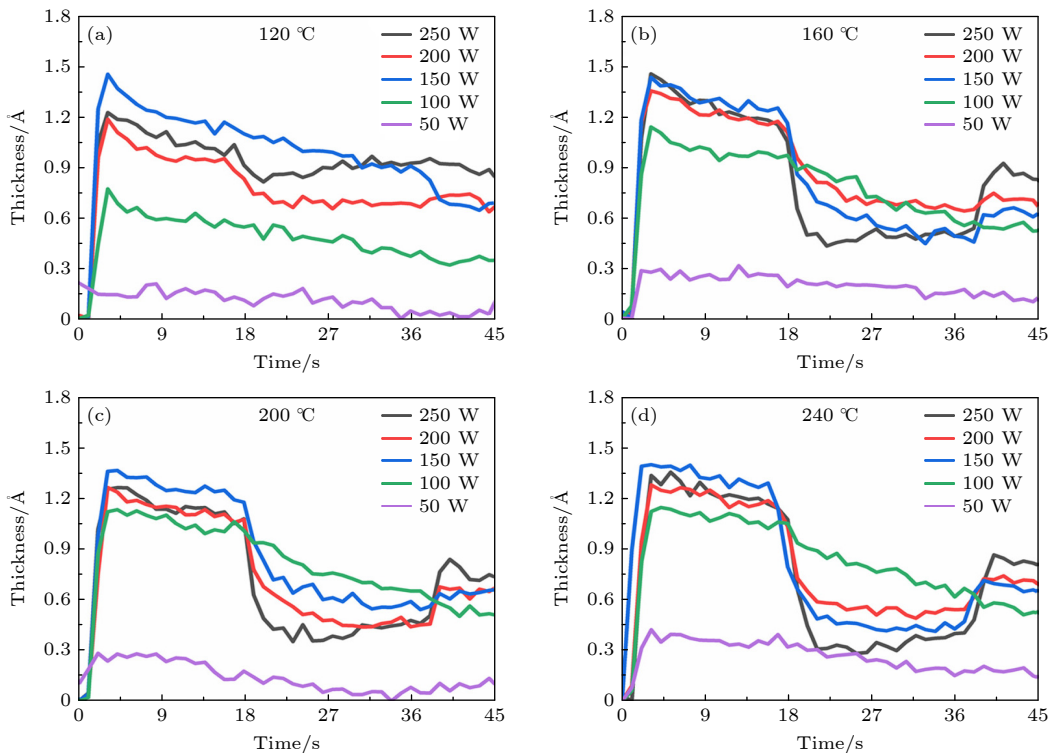


图 3 实时测量的和平均原位椭圆光度法薄膜厚度数据显示, 即在衬底温度为 (a) 120, (b) 160, (c) 200 和 (d) 240 °C 时, TMG 化学吸附和 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 等离子体辅助配体去除反应的等离子体射频功率相关性<sup>[37]</sup>

Fig. 3. Real-time measured and averaged *in situ* ellipsometric film thickness data showing the plasma rf-power dependence of TMG chemisorption and N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar plasma-assisted ligand removal reactions at substrate temperatures of (a) 120, (b) 160, (c) 200 and (d) 240 °C<sup>[37]</sup>.

ALD 周期内每个脉冲的反应情况,从底层向展示了 ALD 沉积 GaN 的过程和机制,为优化 GaN 沉积提供了宝贵的经验. 2019 年, Gungor 和 Alevli<sup>[38]</sup> 利用 HCPA-ALD 沉积了不同厚度 (6.57—84.35 nm) 的 GaN 薄膜,研究了其折射率和光学声子模式,并进一步分析了 GaN 薄膜结晶性和电子浓度的变化. 在 300—1000 nm 的波长范围内, GaN 的折射率随着厚度的增大而增大,并在 52.01 nm 左右稳定下来;但在红外区域的折射率并没有随着厚度的增大而发生明显改变. 通过拉曼测试分析发现,  $E_2^{\text{High}}$  峰的 FWHM 与薄膜结晶无序性有关,而声子频率偏移与电子浓度直接相关. 具体表现为薄膜厚度越小,结晶度越好;薄膜厚度越大,结晶无序性越大. 而同样是以 52.01 nm 为节点,低于 52.01 nm 时, GaN 的禁带宽度随着薄膜厚度的增大而增大,其原因是薄膜结构无序性的增加;而在大于 52.01 nm 时, GaN 的禁带宽度减小,但仍然高于块体 GaN (3.39 eV),这种现象是因为薄膜中压应力的存在. 声子频率蓝移则意味着电子浓度的升高. 与 Shukla 等<sup>[37]</sup> 工作不同的是,这一工作从多种角度对 ALD 沉积 GaN 薄膜的多种性质做了细致的研究,揭示了 GaN 与厚度相关的结构、结晶、光学性质和电学性质的变化. 虽然得到了较好的结果,但沉积的 GaN 薄膜的质量仍不完美,呈现多晶状态. 为了提升 GaN 的质量,研究人员从反应能量的角度出发进行优化沉积过程. Deminskyi 等<sup>[39]</sup> 通过分析 ALD 周期内化学反应的过程和增加前驱体反应的有效性,设计了在两个前驱体脉冲中间额外增加一个 B-脉冲. 通过此 B-脉冲可以向表面同时提供高能物质和反应物质,可以从前驱体表面有效的去除乙基配体,形成氢位点表面. 从而在后面的脉冲中可以有效的被氮化,大大提升了沉积 GaN 的质量. Lee 等<sup>[40]</sup> 则基于对能量的考虑,在每个 ALD 沉积周期中引入原位低功率 He/Ar 等离子体处理,促成有效的退火效应. 由于潘宁效应, GaN 的晶体质量得到了显著改善. 结果显示 GaN 薄膜具有高质量的 (0002) 六方结构的纳米级单晶品质和非常光滑的表面. 其 X 射线的摇摆曲线的 FWHM 仅有  $168''$ . 这两种方式另辟新径,从反应的过程出发对 ALD 沉积方式进行了优化,使沉积的 GaN 薄膜质量得到了大幅提升,为 ALD 沉积 GaN 探索了新的方法. 此种方法属于提供额外的能量促进反应,由于附加的能量较小,因此不会对衬底或者薄膜造

成损伤,且可以有效地改进 ALD 反应的过程,生长出质量较好的薄膜.

ALD 与其他薄膜生长方式不一样的原因是引起独特的反应过程,其中相当重要的部分是设计的前驱体不同. 与化学气相沉积前驱体相比,ALD 前驱体需要有更高的反应活性和更高的热稳定性,以确保表面交换和化学吸附反应顺利进行,防止热分解反应出现. 因此,只有合适的前驱体才可以使 ALD 的沉积达到理想的效果. 2020 年, Rouf 等<sup>[41]</sup> 开发了一种全新的前驱体来促进 GaN 薄膜的生长,并取得了振奋人心的研究成果. 他们合成了一种高挥发性的三(二甲胺基)镓(III)(tris(dimethylamido)gallium(III)) 作为 Ga 前驱体,并结合  $\text{NH}_3$  等离子体使用 ALD 进行 GaN 的沉积. 在 130—250 °C 的温度下 GaN 可进行自限制生长, GPC 为 1.4 Å/周期. 在 Si 衬底上生长的 GaN 显示出较低的 C 和 O 杂质含量,并且具有接近随机的化学计量比;而在没有 AlN 缓冲层的 4H-SiC 衬底上首次成功生长出高质量的 GaN,其禁带宽度为 3.42 eV. 2021 年,他们继续使用这种新型前驱体用来生长 GaN 薄膜并研究了 GaN 的特性<sup>[42]</sup>. 结果发现存在着 3 个温度窗口. 在 350 °C 的沉积温度下,不需要 AlN 缓冲层即可得到外延薄膜,表现出接近理想的化学计量比,且没有检测到 C 杂质. 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 结果显示衬底和薄膜之间存在一个尖锐的界面. 薄膜的禁带宽度为 3.41 eV,费米能级为 1.90 eV,为无意的 n 型掺杂. X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 对应于 (0002) 和 (0004) 的衍射峰证实了 *c* 轴生长. 结果表明,这种新型前驱体对于生长高质量 GaN 是一种极为有效的方法,沉积的 GaN 薄膜在各方面都表现出极高的质量. 但缺点是这种前驱体合成的方法较为复杂,且过程中有爆炸的风险,增加了大范围推广的难度以及操作风险. 上述研究工作使用了不同的方法得到了质量较高的 GaN 薄膜,但需要改造设备或者进行自行设计前驱体,不具备通用性,所以限制了技术的传播与应用. 为了更为简捷地提高 GaN 的质量,需要研究人员在更能广泛传播的基础上进行相应技术的优化.

GaN 的质量与众多因素有关,除了沉积方式和参数带来的影响之外,衬底的影响也格外重要. GaN 与衬底之间存在着晶格失配和热失配,导致在生长过程中无法按照理想的晶格进行排列,可能

会出现非晶过渡层或者因应力出现高密度的缺陷. 因此需要采取一些措施提高异质外延 GaN 的质量. 此外, 由于可以通过与衬底形成功能性结构, 例如异质结等, 多种衬底也被用来研究 GaN 的生长行为和性质. 近年来除了在常规衬底——蓝宝石、硅之外, 多种其他衬底, 尤其是柔性衬底被选择用来沉积 GaN. 其中, He 等<sup>[43]</sup>通过 PE-ALD 成功在多层石墨烯衬底上沉积出多晶 GaN 薄膜, 并证实了平滑的 GaN/石墨烯界面. 令人感兴趣的是通过有缺陷的石墨烯衬底可以沉积出更高结晶质量的 GaN 薄膜, 通过分析发现是因为石墨烯表面的缺陷可以提供成核位点, 使 GaN 可以更早开始结晶. 在此基础上进一步探究了 PE-ALD 在多层石墨烯衬底表面沉积 GaN 的机制, 包括界面特性和成核行为. 虽然取得了较好的初步成果, 但 GaN 的质量仍不理想, 距离最终的应用还需继续提升 GaN 的质量. 因此, 在 2022 年进一步研究了 GaN 在石墨烯/蓝宝石衬底上的原子层沉积<sup>[44]</sup>, 并成功沉积出纳米级的近单晶 GaN. 研究表明使用高质量的单晶石墨烯可以沉积出更高结晶质量的 GaN. GaN 在石墨烯表面首先形成成核岛, 该成核岛整体上相当于一个缓冲层, 为后续的 GaN 沉积提供了有利条件, 证实了在较低沉积温度下 GaN 在石墨烯衬底上独特的沉积行为. 该工作为低温下沉积高质量 GaN 薄膜奠定了基础, 也为改善 GaN/石墨烯异质结的电子和光学器件性能提供了可能. 这些工作通过优化生长条件得到了相对较好的 GaN 薄膜, 但缺乏对 GaN 其他性质, 如光学性质和电学性质的详细探究, 也缺乏与其他衬底生长的 GaN 的横向对比以及对器件的进一步探索和验证. 在未来的研究中, 关于此方面的探索仍需加强.

He 等<sup>[45]</sup>使用 PE-ALD 在低温 (290 °C) 下在有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层的不锈钢衬底上成功沉积了 GaN 薄膜. 分析表明, GaN 呈现 (002) 择优取向多晶结构, 并对 GaN 的形貌、结构和光学特性进行了初步的研究, 证实了不锈钢衬底上高质量 GaN 的生长. 2021 年, He 等<sup>[46]</sup>详细研究了 PE-ALD 在 Kapton 衬底表面的 GaN 沉积. 研究发现, 随着沉积温度的升高, GaN 的 O 杂质含量和表面粗糙度增加. 当温度继续升高至 250 °C 时, GaN 会在 Kapton 衬底中发生扩散行为. 通过引入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或者 AlN 缓冲层则可以完全抑制 GaN 的扩散, 并且还可以有效减小 GaN 薄膜中 O 杂质的含量以及改善 GaN

的表面形貌. 这为 GaN 在柔性电子器件中的应用提供了一种可行的方法. 考虑到 MoS<sub>2</sub> 与 GaN 之间近乎完美的面内晶格匹配度和较小的热膨胀系数, Song 等<sup>[47]</sup>首次利用 PE-ALD 在单层 MoS<sub>2</sub> 上直接沉积出 GaN 薄膜. 发现 GaN 薄膜在初始沉积阶段可以很好的结晶, 但随着沉积的继续, 出现了随机分布的晶粒. 由此详细研究并总结了 GaN 在 MoS<sub>2</sub> 表面的沉积过程, 即遵循二维生长 (逐层生长) 到三维生长 (岛状生长) 的过程. 并根据 GPC 和表态形态随 ALD 周期的变化, 提出了 GaN 生长的 4 个阶段, 对理解 GaN 的生长起到了一定帮助. 为了一步得到高质量的 GaN 薄膜, Song 等<sup>[48]</sup>进一步使用两步沉积法进行改善. 即首先在 260 °C 下进行沉积, 然后升温至 320 °C 继续沉积. 通过较低的起始沉积温度有利于维持单层 MoS<sub>2</sub> 以支持随后的 GaN 沉积, 成功实现了理想的逐层沉积方式. 沉积的 GaN 薄膜具有高的结晶度、择优取向、极其光滑的表面、低的 O 杂质含量以及接近平衡的 Ga/N 比例. 相对于直接高温沉积会对衬底造成破坏以至于打破了最初均匀薄膜沉积, 两步沉积法明显提升了所沉积 GaN 的质量, 为 GaN/MoS<sub>2</sub> 异质结或宽光带探测等奠定了基础. Qiu 等<sup>[49]</sup>首次将 GaN 通过 PE-ALD 技术沉积在 FTO 表面, 详细研究并优化了其沉积条件. 所有厚度 FTO/GaN 薄膜均保持与裸 FTO 一致的透过率, 但禁带宽度大于 3.4 eV. 值得注意的是, 结果显示随着 GaN 沉积厚度的增大, 费米能级明显向上移动, 同时导带最小值和价带最大值也随之变化, 共同导致 GaN 禁带宽度逐渐变小. 虽然所生长的 GaN 薄膜仍处于非晶状态, 但是得到了 GaN 能带结构随厚度变化的规律. 又因之衬底选用了光伏领域中常用的 FTO 衬底, 因此可以通过调整 GaN 的厚度进将 GaN 的能带结构调节到合适的位置以将其作为电子传输层应用在太阳能电池中.

### 2.1.2 ALD 生长 GaN 的应用探索

以上这些工作对不同衬底上利用 ALD 生长 GaN 的生长现象和机制进行了系统研究, 但是距离未来可预见的应用还存在着非常大的差距. 需要进行更加详细、更加完备的、涉及器件的研究, 才会发挥出其最终的利用价值. 截至目前, 利用 ALD 沉积 GaN 并进行应用的工作非常少, 这主要是因为 GaN 的质量仍达不到要求. 已有的相关应用工

作中, Wei 等<sup>[50]</sup>首次将 PE-ALD 制备的 GaN 作为电子传输层引入到钙钛矿太阳能电池中. 发现即使在 GaN/钙钛矿界面处存在 0.59 eV 的能带失配, 仍然将太阳能电池的效率从 10.38% 大幅提升至 15.18%, 初步的研究发现其原因是 GaN 可以促进电子提取, 并减少 FTO/钙钛矿界面处的载流子重组. Qiu 等<sup>[51]</sup>通过 PE-ALD 量子点敏化太阳能电池的 TiO<sub>2</sub> 光阳极和量子点表面沉积了一层超薄 GaN 层, 该 GaN 层与量子点之间形成了 Type-II 能带结构的核壳结构. 拓宽了光响应范围以及提高了外量子效率, 使太阳能电池的短路电流密度得到了较大的提升. 这些工作为 ALD-GaN 的应用开辟了一个较新的方向, 是对 GaN 的低温沉积和应用的探索和验证, 使 GaN 的应用不只是局限于高温方法或常规领域, 在器件中进行应用也有着相当有效的价值. 因此, 在未来的研究中, 纯粹的 GaN 生长工作可能不是唯一的研究方向, 利用 ALD 的生长优势将 GaN 作为一些功能材料或者结构进行应用也不失为一种有效的方法, 且可以在未来展现出极大的应用潜力. 但需要首先解决的是保证沉积 GaN 的质量, 否则可能无法完全发挥出 GaN 的优势以实现更加理想的效果.

## 2.2 ALD 生长 AlN 的机制与应用

### 2.2.1 ALD 生长 AlN 的质量优化以及机制探究

AlN 是一种极具发展前景的宽禁带宽度 (6.2 eV) 半导体, 其优异的热导率、高电阻率、化学稳定性和高介电常数使其成为高电子迁移率晶体管 (high electron mobility transistor, HEMT)、LED 等器件中潜力巨大的材料. AlN 也常用做生长 GaN 薄膜的缓冲层以减小 GaN 和衬底之间因晶格失配和热失配而产生的应力, 其次用 AlN 缓冲层可以提高 GaN 薄膜的电子迁移率和电子浓度. 因此, 提升 AlN 的生长质量也有非常大的意义. 与 GaN 类似, 常规生长 AlN 的方法均为高温方法, 超高的温度限制了 AlN 的直接应用. 而氮化物沉积工艺需要与传统金属氧化物半导体制造中的后端线工艺相兼容, 所以需要低的温度和高的保形性. 因此, 低温沉积 AlN 的工作便开始有所研究. 实际上, 利用 ALD 沉积 AlN 的研究早在 2004 年便已开始, Lee 和 Kang<sup>[52]</sup>利用 AlCl<sub>3</sub> 和 NH<sub>3</sub>/Ar/H<sub>2</sub>

分别作为 Al 和 N 的前驱体进行了 AlN 原子层沉积. GPC 为 0.042 nm/周期, Cl 和 H 杂质浓度分别控制在 0.23% 和 2.01%, AlN 薄膜在经过 650 °C 退火之后显示出良好的抗氧化性能. 而随着技术的不断进步和研究的不断深入, 不同衬底上 AlN 的 ALD 生长以及 AlN 的 ALD 生长机制也逐步出现. Liu 等<sup>[53]</sup>研究了使用 PE-ALD 在 Si(100) 衬底上使用三甲基铝 (trimethylaluminum, TMA) 和 Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:3:6) 混合等离子体作为前驱体进行 AlN 薄膜的沉积, 详细优化了其沉积参数并初步分析了其生长行为. 在饱和沉积条件下, AlN 薄膜呈现出均匀的纤锌矿结构, 并与 Si 衬底之间有着完美的界面, 随着厚度的增大有形成 (002) 优先取向的趋势. 随后, Liu 等<sup>[54]</sup>利用 PE-ALD 在 250 °C 的温度下在 Si (100), Si (111) 和蓝宝石衬底上生长了多晶 AlN 薄膜. 目的是比较不同衬底对 AlN 生长的影响. 研究结果表明, 所有 AlN 薄膜都沿着 *c* 轴呈现优先取向, 形成六方纤锌矿结构. X 射线反射率数据显示, AlN 薄膜和衬底之间的边界非常清晰. 值得注意的是, 生长在蓝宝石表面的 AlN 薄膜显示出最大的晶粒尺寸和粗糙度, 而 AlN/Si (100) 薄膜在 532 nm 波长处显示出最高的折射率. 相比之下, AlN/蓝宝石薄膜的折射率较低. AlN/Si 和 AlN/蓝宝石薄膜在可见光范围内的消光系数 *k* 值均为零, 这表明它们具有光学透明度. Zhang 等<sup>[55]</sup>系统研究了不同沉积温度下 AlN 薄膜的特性, 不仅对 AlN 结晶行为作出了研究, 还揭示了 AlN 薄膜中复杂的杂质成分. 其实验结果显示, AlN 薄膜在 250 °C 时开始结晶并呈现出六方纤锌矿结构. 随着温度的升高, 结晶质量伴随着沉积速度和折射率也随之改善. 而 X-射线光电子谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 显示除了主要的 Al-N 成分外, 还含有 Al-O, Al-Al, Al-O-N 复合物成分. Schilirò 等<sup>[56]</sup>研究了 PE-ALD 在 GaN/sapphire 衬底上不同厚度 AlN 的特性. 在衬底上所有的 AlN 薄膜均呈现出 *c* 轴方向, 平面内的结晶排列与 GaN 衬底的六边形结构完全匹配, 且无论薄膜厚度如何均表现为致密无针孔. TEM 结果显示, 第 1 层的 AlN 便表现出很好的排列, 但在薄膜上部观察到了堆垛层错以及 AlN 平面的微小偏移. 这些成果对提升 ALD 生长 AlN 的质量进行了充分的研究, 可以发现, 通过优化沉积条件后, 可以在多种衬底表面低温生长出较高质量的 AlN 薄膜. 但

为了进一步将其应用, 还仍需进一步减小薄膜中的杂质含量. O 作为 AlN 薄膜中经常检测到的一种杂质, 对薄膜有着很大的影响. O 的活泼性较高, 其存在可以与 Al 结合形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 非常影响 AlN 的性质. Gungor 和 Alevli [57] 通过改变  $\text{H}_2$  等离子体的功率和时间详细研究了 O 在 ALD 沉积 AlN 薄膜中的掺入情况. 分析发现, 随着  $\text{H}_2$  等离子体流量的增大, 薄膜中的 O 杂质浓度会下降并有一个极值, 即超过极值后进一步增大  $\text{H}_2$  等离子体流量并没有进一步减小 O 的含量. 可能原因之一是 AlN 薄膜中过量的 Al(即富铝) 造成的, 用  $\text{N}_2/\text{H}_2$  沉积的 AlN 薄膜固定了更多的铝, 也因此引入了更多的 O, 使得 O 扩散到了 AlN 的晶粒中, 以 N—Al—O 键形式形成 AlON. 该方法分析了引入 O 杂质的原因, 通过此分析可以知道在 AlN 薄膜中降低 O 的含量是一个比较困难的挑战. 为了得到更低 O 杂质的薄膜, Strnad 等 [58] 通过  $\text{N}_2$  等离子体增强工艺对 AlN 沉积的杂质进行调控. 通过在等离子体气体中加入  $\text{H}_2$  或者  $\text{NH}_3$ , 在不需等离子体剂量饱和的情况下有效地消除了氧气的污染, 最终将 AlN 薄膜中的 O 杂质含量控制在 0.3%, 是一个振奋人心的结果.

而研究人员仍希望可以获得更高结晶质量的 AlN, 因此促使人们从其他角度进行思考. 基于对 ALD 具体的反应进行考虑, 从能量的角度上对 AlN 沉积作出了改进, 相应的方法包括以下一些报道. Tian 等 [59] 利用 ALD 系统研究了在两个前驱体脉冲之间额外添加  $\text{N}_2$  等离子体作为激活方法来提高 TMA 和  $\text{NH}_3$  之间的反应活性. 研究发现,  $\text{H}_2$  等离子体确实可帮助打破 TMA 中的 Al— $\text{CH}_3$  键或增加  $\text{NH}_3$  的反应性, 使沉积的 AlN 薄膜获得更高的质量. 进一步的研究表明增大  $\text{H}_2$  的流速可提升 AlN 的结晶质量, 当流速为 100 mL/min 时, 获得最好的 (002) 的择优取向. Kao 等 [60] 则通过在每个 ALD 循环中使用 He/Ar 等离子体进行逐层原位原子层退火处理引入额外的能量, 在 300 °C 下获得高度结晶的 AlN 外延层. XRD 显示 AlN(0002) 的 FWHM 仅有 176.4", 而原子力显微镜和 HRTEM 均显示 AlN 薄膜具有非常光滑的表面. Seppänen 等 [61] 也通过在每个 ALD 周期后引入 Ar 等离子体进行原位退火以沉积 AlN, 并成功提升了 AlN 薄膜的结晶度. 除此之外还发现 Si(111) 衬底上沉积的 AlN 在期望的 (002) 方向的结晶是有利

的, 更适合作为 AlN 沉积的衬底. Kot 等 [62] 比较了直接电感耦合等离子体和间接电容耦合等离子体沉积 AlN. 结果显示, 在均使用 200 W 的等离子体功率基础上, 直接电感耦合等离子体源沉积的 AlN 薄膜在 GPC、均匀性、折射率、固定和移动电荷以及残余 O 含量方便表现出更好的特性. 而将功率提升至 600 W 后, 可以进一步降低残余 O 含量并增强击穿场强. Dallaev 等 [63] 研究了使用相对容易获得且方便处理的  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  和  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  分别作为 N 和 Al 的前驱体进行 AlN 的沉积, 并研究退火对 AlN 薄膜的影响. 分析结果发现, AlN 薄膜在沉积后处于非晶和多晶的中间状态, 在经过退火后促进了层聚结成簇的趋势, 导致晶粒尺寸明显变大, 最终晶粒尺寸约为 20 nm×20 nm. 而且发现即使使用含氯的前驱体, 但由于没有达到 HCl 分子反应的所需温度, 因此并没有在 AlN 中发现任何 Cl 杂质. 而 Legallais 等 [64] 则在衬底支架底部连接额外的电源, 研究衬底偏压对 Si(100) 上沉积 AlN 的影响. 发现通过衬底偏压调整离子能量, 可以大大促进氮化程度, 使所沉积的 AlN 薄膜质量得到明显改善. 根据 XPS 的数据分析, 相对于没有偏压的 AlN 薄膜, 在低衬底偏压 (5 W) 下, 形成了一个高质量的界面层, 使 AlN 的 N—Al 键数量提升了 14%. Mohammad 等 [65] 使用多波长原位椭圆偏振仪实时监测 AlN 的 ALD 沉积. 发现薄膜沉积 GPC 和 TMA 吸附量与等离子体功率相关, 也与衬底温度有关. GPC 在 100—200 °C 内显示出轻微的增长, 在 250 °C 时出现了激烈的增长, 表明在此温度时开始出现热分解; 当衬底温度超过 200 °C 时, 结晶度有了明显改善, 且所有样品均呈现出单相纤锌矿多晶状态, 并表现出高度随机的元素组成. Iihom 等 [66] 使用原位椭圆偏振仪实时监测了射频等离子功率和等离子体曝光时间对 ALD 沉积 AlN 薄膜的影响. 发现随着射频功率的增大, AlN 薄膜的 GPC、晶粒尺寸、折射率和应力都有所增大, 且伴随着表面粗糙度的降低; 而与之相对应的是随着等离子体曝光时间的增加, AlN 的 GPC、晶粒尺寸和折射率会有所降低, 且表面粗糙度增大. 推测原因是空心阴极放电产生的等离子体中的多种活性物质 ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^*$ ,  $\text{H}^*$ ,  $\text{NH}^*$ ,  $\text{NH}_2^*$ ,  $\text{NH}_3^*$ ) 会通过不同方式影响 TMA 分解和 AlN 成核与沉积过程. 射频功率越高, HCD 等离子体中活性物质密度越高, 促进了 TMA 的分解和 AlN 成核与沉积过程, 进而提高

了 AlN 的薄膜质量; 等离子体曝光时间越长, HCD 等离子体中活性物质密度越低, 从而抑制了 TMA 的分解和 AlN 的成核和沉积过程, 降低了 AlN 薄膜的质量. 以上总结的报道通过引入等离子体、原位退火、施加偏压、增大等离子体功率或曝光时间等方法来额外增大反应能量, 有效地提升了 AlN 结晶质量. 这些方法可以在较低的温度下增大反应能量, 为 AlN 的 ALD 生长提供了新的思路. AlN 结晶质量的提高可以大幅降低薄膜内部的缺陷密度和杂质浓度, 从而可以减小器件中的漏电流以及增大阈值电压. 因此可以利用此类技术实现将高质量的 AlN 作为钝化层沉积在对温度敏感的器件中, 避免高温对器件或结构造成损伤. 然而缺点是牺牲了反应时间、增加了生长成本或改造成本, 使整个生长过程所持续的时间大幅延长或者生长成本大幅增加. 不过对于器件体积越来越小以及结构层厚度越来越薄的情况, 上述缺点所带来的问题在一定条件下也是可以接受的.

ALD 的优势在于可以依靠自限制反应实现逐层生长以实现高质量薄膜的沉积, 但实际中的 ALD 沉积具有非理想性, 阻碍了逐层生长, 出现成核延迟与岛状生长并导致表面粗糙度变大. 相对于 TALD, PEALD 可以更大程度上抑制这一现象, 因为可以形成更多的晶核. 因此为了控制成核阶段的不均匀性, Yun 等<sup>[67]</sup> 在 295—342 °C 下使用 T-ALD, 以 TMA 和 NH<sub>3</sub> 为前驱体研究了 Si 和 TiN 衬底上不同的 AlN 成核和沉积行为. 对于两种衬底均出现随着沉积温度的升高, AlN 沉积速度也随之增大. 但不同的是观察到了 TiN 衬底上的易成核和线性沉积, Si 衬底上的抑制成核现象. 这种现象是因为水的预处理的 Si 衬底对 AlN 的成核没有促进作用, 而 NH<sub>3</sub> 处理的 TiN 衬底增加了

衬底上的活性位点数量, 形成了 (NH<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 或者 (NH)<sup>2-</sup>, 进而促进了成核的发生 (图 4). 证实了 NH<sub>3</sub> 在衬底上的解离对于随后 AlN 沉积所需的制造均匀的核是至关重要的. TALD 也具有有一些优势, 即不会对敏感衬底造成等离子体损伤, 且在三维纳米结构中 TALD 沉积的薄膜保形性更好. 但考虑到 NH<sub>3</sub> 在较低温度下反应不完全, 从而导致杂质含量升高或者需要大幅升高温度进行加剧反应, 因此需要采用反应性更强的氮源进行替代. 基于此方面的考虑, Jung 等<sup>[68]</sup> 则对使用胍 (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 替代 NH<sub>3</sub> 作为 N 前驱体进行生长 AlN 薄膜的可行性进行了研究. 与常规使用的“NH<sub>3</sub>”作为前驱体来说, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 具有更高的反应活性, 故沉积 AlN 的 GPC 更高, 且表现出更低的杂质浓度. 在 225 °C 的温度下沉积的 AlN 薄膜 Al/N 比例为 1:1.1, 证明了 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在 TALD 中低温沉积 AlN 的可行性及优势. Parkhomenko 等<sup>[69]</sup> 也使用 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 作为前驱体在 375—475 °C 的温度范围内对 T-ALD 沉积 AlN 的行为进行了研究. 研究发现所沉积的 AlN 薄膜为非晶, 经过 1000 °C 退火后可转变为多晶. Al/N 接近化学比例, 并伴随有一定的 C 和 O 杂质, O 杂质含量最低至 4%. 所沉积的 AlN 质量与其他技术得到的 AlN 质量相当. 但是由于 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在气相中的转化, 沉积温度不允许进一步降低. 为了通过 TALD 得到结晶质量更高的 AlN 薄膜, Tiwari 和 Dixit<sup>[70]</sup> 则使用三(二甲氨基)铝 (tri(dimethylamido) aluminum, TDMAA) 作为 Al 的前驱体, 并在 300 °C 沉积出了高质量的 AlN 薄膜. 薄膜具有光滑的表面、适度的电阻、低的漏电流和大的禁带宽度. 较好的电学性质说明利用这种前驱体沉积出的 AlN 质量极佳. 而且由于不存在直接的金属-碳键, AlN 中 C 杂质含量较少.

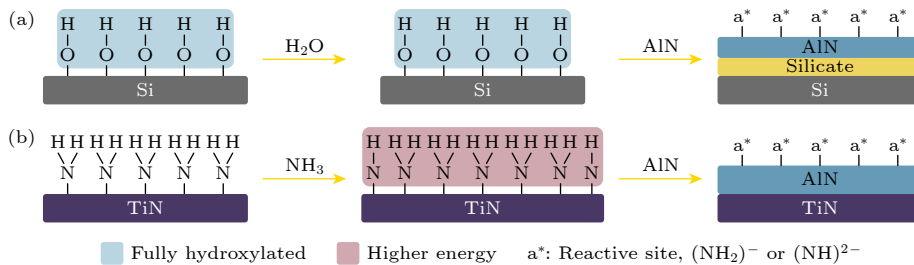


图 4 (a) H<sub>2</sub>O 和 (b) NH<sub>3</sub> 预处理后的成核示意图. 蓝色区域、红色区域和 a\* 分别代表完全羟基化状态、较高能量状态和反应性部位, 如离解的 NH<sub>3</sub><sup>[67]</sup>

Fig. 4. Schematics of nucleation after (a) H<sub>2</sub>O and (b) NH<sub>3</sub> pretreatment. The blue region, the red region and a\* represent the fully hydroxylated state, a higher energy state, and a reactive site such as dissociated NH<sub>3</sub>, respectively<sup>[67]</sup>.

## 2.2.2 ALD 生长 AlN 的应用探索

AlGaIn/GaN HEMT 由于非常优异的电学性质, 非常适合射频和功率领域. 然而由于栅极金属和 AlGaIn 之间肖特基势垒较低, 使传统 AlGaIn/GaN HEMT 的导通电压较低. 另一方面, 由于电流崩塌效应, AlGaIn/GaN HEMT 在高速和大功率应用方便受到很大的限制. 这种现象是由于 AlGaIn 表面的电荷俘获效应导致的, 会使 HEMT 产生动态性能退化、栅极滞后、漏极滞后等问题. 通常为了解决这两个问题, 会引入 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO<sub>2</sub> 等氧化物作为栅极电解质或接入区的钝化层. 但氧化物存在会形成 Ga—O 键的问题, 且有证据表明这是导致电流崩塌的界面源之一. 因此, 氮化物介电材料更受研究人员青睐, 尤其是禁带宽度大且晶格失配小的 AlN. Liu 等<sup>[71]</sup> 通过 T-ALD 在 400 °C 下制备 AlN 作为栅极电介质, 同时也作为钝化层引入到金属-绝缘体-半导体高电子迁移率晶体管 (metal-insulator-semiconductor high-electron-mobility transistors, MIS-HEMT) 中. 具有 AlN 薄膜的 MISHEMT 表现出增强的开关比率, 并减小了沟道片状电阻. 在 4 V 的偏压下, 栅极漏电流减小了 3 个数量级, 阈值电压滞后减小了 60 mV, 并且抑制了电流崩塌退化. Zhang 和 Wang<sup>[72]</sup> 利用 T-ALD 沉积 10 nm 的 AlN 作为 MIS-HEMT 的栅极电介质和钝化层. 得到了更高的  $I_{on}/I_{off}$  比率, 在 5 V 的偏压下栅极漏电流减小了 5 个数量级, 并抑制了电流崩塌退化. Tzou 等<sup>[73]</sup> 利用 PE-ALD 进行 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 等离子体预处理以及随后的 AlN 薄膜沉积, 有效地去除了表面的氧化镓层, 并有效钝化了表面的缺陷. 在 40 V 的静态漏极偏压 ( $V_{DSQ}$ ) 下, 电流塌陷率为 22.1%, 150 °C 下电流崩塌率为 40.2%, 且阈值电压无偏移. HEMT 在高温下的击穿电压为 687 V, 并在高功率操作下依然具有良好的可靠性. Zhao 等<sup>[74]</sup> 采用 T-ALD 沉积 30 nm 的非晶 AlN 钝化层应用在 HEMT 上, 具有很好的界面状态和薄膜质量, 成功钝化了表面缺陷并抑制了失态漏电. 并发现非晶 AlN 作为 HEMT 的栅极电介质漏电率更低, 比结晶态 AlN 更有前途. 这些工作显著说明了 AlN 在 HEMT 器件中卓越的改进效果, 也证明了 AlN 作为钝化层的潜力.

在一些其他器件中, 也逐步出现应用 AlN 的工作. Kim 等<sup>[75]</sup> 通过 PE-ALD 在 p-GaN 顶部沉

积多功能 AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 改善了蓝光发光二极管的能量效率. AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层钝化了 GaN 的表面防止其氧化并减少了 GaN 的表面缺陷态, 通过增大 GaN 的表面电势提高了进入多量子阱的空穴注入效率, 减小了漏电电流. 总体上改善了 InGaIn/GaN LED 的辐射重组率, 提高了光发射效率. 将 LED 的电光转换效率、外量子效率以及 LED 的峰值效率分别提高了 29%, 29% 和 30%. Chen 等<sup>[76]</sup> 则使用 ALD 在多鳍结构的 GaN 表面沉积 AlN 薄膜作为隧道势垒层, 不仅钝化了 GaN 的表面, 而且降低了导通电压, 改善了击穿电压, 从而提升了器件的可靠性. Kim 等<sup>[77]</sup> 通过 ALD 在金属/GaN 结上沉积 AlN 用于钝化表面. 与无 AlN 的样品相比, 具有 AlN 的样品表现出更高的势垒高度和更低的理想系数. XPS 分析表明在无 AlN 薄膜样品的高理想系数与 GaN 表面存有原生 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有关. Schilirò 等<sup>[78]</sup> 用 PE-ALD 在 GaN 上沉积超薄 AlN 薄膜. 分析发现在第 1 个 AlN 原子层便具有尖锐的外延界面, 并在界面处形成了二维电子气体 (2DEG), 其片状电荷密度  $n_s \approx 1.45 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . 而导电原子力显微镜和  $I-V$  测量均显示通过 AlN 势垒的电流传输高度均匀. 通过 AlN 薄膜的电子传输遵循 Fowler-Nordheim(FN) 隧穿机制, 平均势垒高度  $\langle\Phi_B\rangle = 2.08 \text{ eV}$ , 与预测结果一致. Kim 等<sup>[79]</sup> 通过 T-ALD 制备了 AlN/GaN 和 AlGaIn, 对比发现 AlN/GaN 没有边界陷阱, 并显示出较低的界面缺陷密度和较低的反向泄漏电流. XPS 数据显示, 在最初的 ALD 沉积过程中, 大部分 Al 原子和 N 原子更倾向于与氧原子结合, 导致 AlGaIn 层的形成推迟, 产生了有缺陷的界面层. 这些工作利用 ALD 技术将 AlN 薄膜引入到器件中, 可以钝化表面缺陷、降低漏电流、提升器件性能. 利用 ALD 优化 AlN 薄膜的质量以及将其沉积在器件中以改善器件性能已经取得了相当大的进步, 充分表明了利用 ALD 沉积 AlN 的实用性和有效性, 为使用 ALD 沉积 AlN 在更多领域内的应用坚定了信心. 在未来的研究中, 重点可能会放在超薄单晶 AlN 薄膜的可控沉积、进一步降低沉积温度以及发挥 AlN 在 HEMT 和 LED 器件中的最大应用价值.

## 2.3 ALD 生长高品质 InN 的探索

InN 具有高的电子迁移率 (20000 cm<sup>2</sup>/(V·s)) 和最低的有效质量 (0.023 $m_0$ ), 这使得 InN 具

有优异的电子输运性能和高速开关特性,是高频率、高速率晶体管以及相关光电器件结构的理想材料.利用 InN 与 GaN 或 AlN 形成合金材料,可以获得禁带宽度从近红外到深紫外可调的光源、探测器或者光电转换器.但是,InN 的分解温度低且氮平衡蒸气压高,因此传统的 CVD 方法生长 InN 存在很大的挑战.相比于传统的 CVD 方法,ALD 可以克服热力学的限制,解决 N 平衡蒸气压高的问题,实现低温和厚度可控的 InN 薄膜生长.考虑到利用 ALD 技术已经成功沉积出高质量的 GaN 和 AlN 薄膜,因此 ALD 沉积 InN 薄膜也是一种非常有前景的技术. Boris 等<sup>[80]</sup>利用 ALD 沉积 InN 并研究了 N<sub>2</sub> 浓度对 InN 薄膜的影响.研究发现,在不同的 N<sub>2</sub> 浓度下,薄膜特性有明显差异,更低的 N<sub>2</sub> 浓度可以得到表面更平滑的 InN 薄膜.进一步分析发现,等离子体源中 N<sub>2</sub> 的相对浓度在 10% 时, N 原子密度达到最大值,然而随着 N<sub>2</sub> 相对浓度的进一步增加会导致 N 原子产生量的大幅减少.在 Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合等离子体源中随着 N<sub>2</sub> 相对浓度的降低,可以增强 N 原子和 NH<sub>x</sub> 物种的产生.因此低 N<sub>2</sub> 浓度可以产生高 N 原子浓度,使得 InN 薄膜显示出较大的岛屿尺寸和更低的 C 杂质含量. Alevli 和 Gungor<sup>[81]</sup>对 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 流速对 HCPA-ALD 沉积 InN 薄膜特性的影响进行了详细的研究.研究发现, H<sub>2</sub> 的等离子体流量的变化与 InN 薄膜的特性之间有着明显的关系,并确定了最佳的 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的流量值.而等离子体中 H<sub>2</sub> 的加入可以完全或者部分缓解薄膜的应变,而且随着 H<sub>2</sub> 浓度的增大, InN 厚度逐渐减小并且粗糙度极值变大.推测所沉积 InN 薄膜表面粗糙的原因是沉积 InN 薄膜中占据主要作用的 N<sub>2</sub> 等离子体数量的减少,并由于 H<sub>2</sub> 在反应部位的吸附,导致 InN 薄膜表面形成了孔隙结构. Deminskyi 等<sup>[82]</sup>采用 NH<sub>3</sub> 作为 ALD 沉积 InN 的 N 源,发现 NH<sub>3</sub> 等离子体的流量同样是沉积高结晶和低杂质 InN 薄膜的一个重要参数.他们发现在 240—260 °C 之间存在一个窄的沉积窗口,且 InN 的结晶质量也随着沉积温度的升高而明显改善.最终沉积的 InN 薄膜为多晶结构,禁带宽度为 1.9 eV,内部 C 杂质和 O 杂质含量(原子百分比)分别低于 1% 和 5%, In/N 比例为 1.1. Ilhom 等<sup>[83]</sup>则研究了不同的 N<sub>2</sub> 等离子体成分在低温 PE-ALD 沉积 InN 薄膜中的作用,并采用原位椭圆偏振仪实时观测单个配体交换和去除过程.实验

分析结果显示薄膜沉积出现两种模式,包括早期较快速增长的 GPC 以及 50 cycles 之后稳定增长的 GPC,并且获得了 GPC 线性增长时 ALD 自限制反应的化学吸附和配体去除过程.在无氢的含氮等离子体(N<sub>2</sub> 或者 Ar/N<sub>2</sub>)、100 W RF 等离子体功率以及衬底温度高于 200 °C 的条件下产生了随机单相的结晶六方 InN 薄膜,且化学计量比接近 1:1.而通过添加 H<sub>2</sub> 改变等离子体成分则导致了相当剧烈的微观结构变化,形成了高度立方相氧化物(*c*-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)薄膜.这种变化产生在等离子体的脉冲过程中,氢自由基促进了预吸附前驱体三甲基铟(trimethylindium, TMI)表面基团的羟基(—OH)形成.温度或者等离子体功率的过低会导致产生非晶态 InN 薄膜,主要是由于结晶所需的表面能量不足;但较高的等离子体功率也会导致晶体损伤,导致产生弱晶态的 InN 薄膜. Woodward 等<sup>[84]</sup>利用掠入射小角 X 射线散射对 3 种不同等离子体下的外延 InN 的初期 PE-ALD 的动力学进行了原位探究.研究发现,沉积模式与等离子体中 N 物种的产生有关,高浓度的 N 物种促进 Volmer-Weber 沉积(岛状沉积),低浓度促进 Stranski-Krastanov 沉积(层状沉积).岛形成的临界厚度、岛与岛中心的距离以及岛的半径随着离子通量增大而增大.此外,岛与岛中心的距离和面密度仅在等离子体脉冲期间发生变化,甚至在已吸附的 TMI 被等离子体完全反应之后,仍然随着脉冲继续变化. Rouf 等<sup>[85]</sup>研究了 3 种不同的 In 前驱体对沉积 InN 薄膜的影响.所使用 3 种前驱体的内环位置上的基团分别为 —NMe<sub>2</sub>, —Me 和 —H, 如图 5 所示.随着基团尺寸的减小,前驱体的热稳定性和挥发性也随之增大,所沉积的 InN 薄膜具有更好的结晶质量、更好的光学性质、更低的粗糙度以及更接近理想的 In/N 比例.而根据量子化学模拟表明较小的基团会减少沉积薄膜表面上的空间位阻,使配体和 In 中心之间的键变弱.所以,在使用 PEALD 沉积 InN 的过沉中,可以通过控制通入特定的等离子体物种来控制 InN 的生长动力学,生长出符合预期的 InN 薄膜. O'brien 等<sup>[86]</sup>使用一种新的高挥发性的 In 前驱体,并成功利用 ALD 沉积出了高质量的六方 InN 薄膜.在沉积 InN 时,观察到了两个温度窗口.在高温区间,前驱体在腔室中经历了气相热分解,并产生了活性更强的 In(III) 化合物,同时保留了自限制性沉积行为.密度泛函理论计算显示该前驱

体通过释放 3 个丙烯分子和  $N_2$  分解成一个较小的三配位 In(III) 化合物, 并导致了在较高温区间 GPC 的增长. 这一工作展示了一种全新的前驱体并研究了其沉积 InN 时的反应过程, 为配体和前驱体的设计提供了重要的参考. 通过了解以上工作, 可以说明 ALD 技术是沉积 InN 薄膜的一个非常有效的方法, 而且不同种类 N 等离子体前驱体、In 前驱体、气体流速、气体含量都会对最终生长 InN 薄膜的质量产生很大的影响. 通过优化沉积条件、改变前驱体物种、设计新型前驱体材料可以得到高质量的 InN 薄膜, 为 InN 的实质应用推进了一大步.

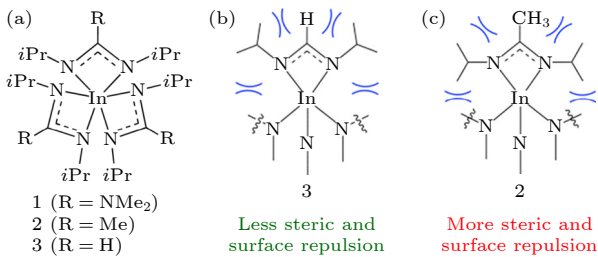


图 5 (a) 用于 InN 的 ALD 研究的三种六价 In(III) 前体 1—3; (b) 前体 3 的改进的表面化学示意图, 显示与 (c) 前体 2 相比, 其 *iPr* 基团的立体和表面排斥力下降<sup>[85]</sup>

Fig. 5. (a) Hexacoordinated In(III) precursors 1-3 used for the ALD study of InN; schematics of the suggested improved surface chemistry for (b) precursor 3, showing the decrease in steric and surface repulsion of its *iPr* groups in comparison to (c) precursor 2<sup>[85]</sup>.

为了获得不同用途的 InN 薄膜, 科研人员也研究了各种衬底表面的 InN 生长, 并对 InN 生长的行为和机制进行了分析. Feng 等<sup>[87]</sup> 利用 PE-ALD 系统地研究了 InN 的沉积参数, 并确定了最佳的工艺窗口. 在最优条件下, 比较了 InN 与不同衬底的晶格失配情况. 分析表明, 在 ZnO(0001) 衬底上获得了晶格失配最小的外延 InN 薄膜, 并通过高分辨率 X 射线衍射和 HRTEM 测试分析, 发现薄膜是完全松弛的, 在界面中没有发现空隙和界面层, 为提升 ALD 生长 InN 薄膜的质量奠定了基础. Peng 等<sup>[88]</sup> 通过 PE-ALD 发展了在非晶衬底 (玻璃和聚酰亚胺) 上低温沉积多晶 InN 的方法. 发现在最初的沉积阶段, InN 薄膜为非晶状态. 随着沉积周期的增加出现岛屿并开始选择晶体取向. 在经过 800—1200 周期后, 薄膜转变为多晶并具有光滑的表面. 其原因是起始随机分布的岛屿随着生长周期的增加, 会因为表面自由能的差异争夺空间以

选择生长晶体取向. 表面自由能最低的晶粒生长速度很慢导致被相邻的晶粒掩盖, 最终使晶向正确的方向得以继续生长, 表现为非晶到多晶的转变. Woodward 等<sup>[89]</sup> 研究了利用 PE-ALD 在 GaN (0001) 衬底上沉积 InN 薄膜, 并利用原位掠入射小角 X 射线散射研究了不同沉积温度下 InN 的表面拓扑演变. 结果显示在沉积温度窗口下, ALD 沉积 InN 薄膜是以 Stranski-Krastanov (层状沉积) 模式进行的. 其中 2D-3D 的转变分别发生在 180 °C 的 2.3 个单层、250 °C 的 1 个单层和 320 °C 的 1.5 个单层之后, 相应的初始岛与岛中心的距离为 7.4 nm, 11.6 nm 和 11.7 nm. 180 °C 时的 2D-3D 转变的延迟可能是 InN 结晶度降低、团簇形成的激活障碍或原子扩散不足导致的. 此外, 岛的粗糙度也随着沉积温度的升高而增大, 这是因为在 320 °C 时岛的形状随着沉积周期的增加逐渐向圆柱形转变. Hsu 等<sup>[90]</sup> 在通过 ALD 在 4H-SiC 衬底上沉积高结构质量的纳米级 InN 薄膜. 结果显示 InN 薄膜在第 1 层通过 4H-SiC 的位错形成松弛, 然后便展现出近乎同轴的外延沉积, 并显示出非常光滑的形态. XRD 和 TEM 分析发现尖锐且光滑的 InN/4H-SiC 界面, 即使 InN 薄膜只沉积 2.3 nm, 也表现出很高的结构质量. 通过拉曼光谱确认了导致薄膜出现松弛的原因可能是晶界点缺陷引起的不均匀的应力. InN 生长面临另一个严重的问题是 In 的金属团聚现象, 这通常是 InN 低的分解温度, In 原子高的表面扩散性和高自黏性引起的. In 团聚会严重影响 InN 的发光性能、局部禁带宽度以及不良界面等问题. 基于此, An 等<sup>[91]</sup> 通过在 Si(100) 衬底摸索生长 InN 薄膜的条件, 优化了 InN 的薄膜的性质, 解决了 In 团聚的问题, 获得了具有良好结晶性的 InN 薄膜. 他们通过调整沉积温度、In 前驱体脉冲时间、In 前驱体的反应时间和  $N_2$  时间不仅解决了金属 In 的团聚问题, 还提出了 InN 的沉积模型. 最终沉积出无 In 团聚的多晶 InN 薄膜, 表现为 (002) 择优取向的六方结构, 晶粒平均尺寸为 120 nm. 虽然使用 ALD 沉积 InN 的工作已经取得了一定的进展, 但相较于 GaN 和 AlN 相对成熟的技术, 仍然还存在许多的问题有待解决. 比如, 获得单晶品质的 InN 薄膜、减少 In 团聚或 InN 薄膜内部杂质和缺陷密度、不同衬底表面高质量 InN 的外延等. 但由于目前对 InN 材料本身的了解还不够完全彻底, 再加之使用 ALD 生长 InN 薄膜

的工作不够完善,因此还需要在此基础上进行更加详细、更加深入和更长时间的研究。

综上所述,利用 ALD 进行氮化物半导体生长的工作发展较早,而随着研究的推进,数量也逐渐增多。为了全面总结和比较近年来 ALD 生长二元氮化物半导体的工作,我们将相关的信息整理到表格中以供查阅,相关信息主要包括前驱体材料、沉积温度和所使用的衬底等。详细信息见表 1。

### 3 ALD 生长三元合金氮化物研究进展及应用探究

#### 3.1 ALD 生长三元合金氮化物的研究进展

III 族氮化物半导体 (InN, GaN 和 AlN) 由于可以形成合金相并且可以通过调整合金成分将禁带宽度从深紫外到红外进行连续调控,在光电子领域已经成为极具竞争力的材料。常用生长合金的技术主要有脉冲激光沉积、MOCVD、MBE、HVPE 等。其中 MOCVD 和 MBE 是其中最主要的沉积技术,可以生长出杂质含量极低的高质量单晶薄膜。但此类技术普遍沉积温度太高,会对富 In 薄膜的生长造成严重限制。因为  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在  $0.05 < x < 0.95$  时具有析出性,会导致相分离成二元材料<sup>[92]</sup>。而且 InN 在 500 °C 左右会分解成 In 技术和  $\text{N}_2$ ,这种低的热稳定性也阻碍了此类技术的应用。虽然目前已有报道利用 CVD 技术生长出了  $x = 0.8$  的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜<sup>[93,94]</sup>,但因为需要高于 500 °C 的高温才可以使  $\text{NH}_3$  分解,会使生长的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜出现 In 含量低、In 团聚和相分离的现象。此外,高温沉积技术还会对玻璃、柔性聚合物等温度敏感的衬底不兼容。因此,综合考虑需要寻求低温沉积技术进行合金薄膜的生长,尤其是对于  $x$  接近 0.5 的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜。在低温沉积技术中,ALD 凭借着独特的自限制反应是一个极佳的选择。使用 ALD 进行沉积氮化物合金薄膜的工作开展较晚,目前相关报道较少,关于 ALD 沉积三元合金的相关工作总结见表 2。使用 ALD 技术生长合金薄膜的方法不同于二元薄膜,合金材料通常是将所需前驱体在一个脉冲中同时通入到反应腔室中进行反应或者采用超循环进行沉积。超循环即一个包括数个二元材料的子循环的大循环,这种方法也称为“数字合金化”<sup>[79]</sup>,如图 6 所示。Haider 等<sup>[95]</sup>在 2015 年首次报道了利用 HCPA-ALD 在 200 °C 下

生长不同 In 含量的三元  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜,并对薄膜的结构、化学、形貌和光学性质进行了详细的研究。GIXRD 和 HRTEM 数据显示,所有  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜均为多晶体,具有六角纤锌矿结构。通过能量色散 X 射线光谱、XPS 等数据确定了  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜的不同 In 含量,并使用 X 射线能谱仪进一步证实了 In 和 Ga 在薄膜中的均匀分布。在波长为 650 nm 时,In 含量的增大使  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  合金薄膜的折射率从 2.28 增大到 2.42,并使  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜的带边发生红移。光致发光光谱也显示了宽光谱特征,发光峰位置也随着 In 含量的变化而产生移动。该成果证明了 ALD 生长氮化物三元合金薄膜的可行性,这些结果均不仅表明了利用 ALD 低温生长三元合金的可行性,还证明利用数字合金化方法可以方便调控  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜光学和结构特性。且相对于其他方法,ALD 是生长  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜的一种有效方法。而 Rouf 等<sup>[96]</sup>则通过另一种方法——基于金属前驱体共升华方法,即通过将这些前驱体在一个脉冲中共同升华到腔室中进行反应,从而在 4H-SiC 衬底上沉积出亚稳态的 InGaN 薄膜。结果发现,通过调整升华和沉积温度以及两种前驱体的比例可以调控 InGaN 的成分。生长的 InGaN 薄膜没有发生相分离或分解,并证实了 In/Ga ~ 1:1 的金属比例。此外还发现在衬底/薄膜界面处 Ga 的含量更高,在薄膜表面 In 的含量更高。其原因可能会使由于应力最小化,富 Ga 的 InGaN 薄膜与富 In 的 InGaN 薄膜相比,有着更小的晶格失配。该方法证实了共升华方法也是生长三元合金薄膜的一种可实用方法,拓宽了 ALD 生长三元合金薄膜的技术范围,而且具有生长掺杂薄膜的潜力。

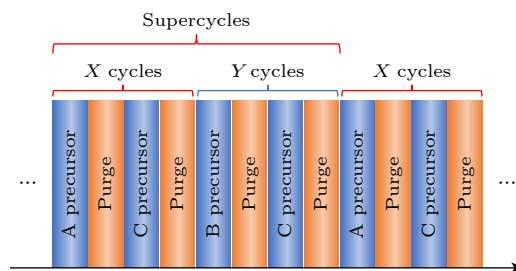


图 6 数字合金化的示意图

Fig. 6. Schematic diagram of digital alloying.

Ozgit-Akgun 等<sup>[97]</sup>利用 HCPA-ALD 以数字合金化方法生长了  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜。为了调整合金成分,使用了包含由不同 AlN 和 GaN 子循环 (AlN/GaN = 1:3, 1:1, 3:1) 的超循环进行沉积。

表 1 使用 ALD 沉积 III 族二元氮化物薄膜的生长条件概述, 包括薄膜生长和器件应用  
 Table 1. Overview of growth conditions for the deposition of group III binary nitride films using ALD, including film growth and device applications.

材料	金属前驱体	氮前驱体	沉积温度/ °C	沉积衬底	应用	ALD类型	等离子体功率/W	参考文献
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	350	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	60	[32]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	350	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	60	[33]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	350	c-sapphire	薄膜生长	PE-ALD	60	[34]
GaN	TEG	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	200	Si (100)	薄膜生长	HCPA-ALD	300	[36]
GaN	TMG	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	120—240	Si (100)	薄膜生长	HCP-ALD	50—250	[37]
GaN	TEG	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	200	sapphire	薄膜生长	HCPA-ALD	300	[38]
GaN	TEG	NH <sub>3</sub> /Ar	160—350	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	2000	[39]
GaN	TEG	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	300	sapphire (0001)	薄膜生长	PE-ALD	50和 300	[40]
GaN	Ga(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> /Ar	130—250	Si (100) 4H-SiC (0002)	薄膜生长	PE-ALD	2800	[41]
GaN	Ga(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> /Ar	130—250	Si (100), 4H-SiC (0002)	薄膜生长	PE-ALD	2800	[42]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	350	multilayer graphene	薄膜生长	PE-ALD	60	[43]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	300	graphene	薄膜生长	PE-ALD	60	[44]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	≤ 290	stainless steel	薄膜生长	PE-ALD	60	[45]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	200—300	Kapton	薄膜生长	PE-ALD	60	[46]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	260	MoS <sub>2</sub>	薄膜生长	PE-ALD	60	[47]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	260, 320	MoS <sub>2</sub>	薄膜生长	PE-ALD	60	[48]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	280	FTO	薄膜生长	PE-ALD	60	[49]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	280	FTO	薄膜生长	PE-ALD	60	[50]
GaN	TEG	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	200—280	—	钙钛矿太阳能电池 量子点太阳能电池	PE-ALD	60	[51]
AlN	AlCl <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> /Ar/H <sub>2</sub>	350	p-Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	150	[52]
AlN	TMA	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	350—300	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	60	[53]
AlN	TMA	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	250	Si (100), Si (111) sapphire	薄膜生长	PE-ALD	60	[54]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	200—300	Si, sapphire	薄膜生长	PE-ALD	2500	[55]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	300	GaN	薄膜生长	PE-ALD	200	[56]
AlN	TMA	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	200	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	300	[57]
AlN	TMA	Ar/N <sub>2</sub>	300	(Homemade substrates)	MEMS	PE-ALD	975	[58]
AlN	TMA	H <sub>2</sub> plasma, NH <sub>3</sub>	325—350	SiC	薄膜生长	PE-ALD	1800	[59]

表 1 (续) 使用 ALD 沉积 III 族二元氮化物薄膜的生长条件概述, 包括薄膜生长和器件应用  
 Table 1 (continued). Overview of growth conditions for the deposition of group III binary nitride films using ALD, including film growth and device applications.

材料	金属前驱体	氮前驱体	沉积温度/ °C	沉积衬底	应用	ALD 类型	等离子体功率/W	参考文献
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	325—400	SiC	薄膜生长	T-ALD	—	[60]
AlN	TMA	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	300	4H-SiC	薄膜生长	PE-ALD	50—300	[61]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub> (Ar)	300	Si (100), Si (111)	薄膜生长	PE-ALD	100, 200	[62]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	350	Si	薄膜生长	PE-ALD(ICP)	200	[63]
AlN	Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	200—350	—	薄膜生长	T-ALD	—	[64]
AlN	TMA	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	300	Si (100)	薄膜生长, 电容器	PE-ALD	300	[65]
AlN	TMA	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	100—250	Si (100)	薄膜生长	HCPA-ALD	25—200	[66]
AlN	TMA	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	100—250	Si (100)	薄膜生长	HCPA-ALD	25—200	[67]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	295—342	Si, TiN	薄膜生长	T-ALD	—	[68]
AlN	TMA	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	175—350	p-Si	薄膜生长	T-ALD	—	[69]
AlN	TMA	Monomethylhydrazine(MMH)	375—475	Si (100)	薄膜生长	T-ALD	—	[70]
AlN	三(二甲氨基)铝	NH <sub>3</sub>	300	p-Si	薄膜生长	T-ALD	—	[71]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	400	GaN/AlGaN	MIS-HEMT	T-ALD	—	[72]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	360	GaN	MIS-HEMT	T-ALD	—	[73]
AlN	TMA	N <sub>2</sub> & NH <sub>3</sub>	300, 350	AlGaN	HEMT	PE-ALD	2800	[74]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	400	AlGaN	HEMT	T-ALD	—	[75]
AlN	TMA	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	300	p-GaN	LED	PE-ALD	—	[76]
AlN	TMA	N <sub>2</sub>	350	AlGaN	Schottky diodes	PE-ALD	2800	[77]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	340	GaN	异质结	T-ALD	—	[78]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	300	GaN	薄膜生长, 异质结	PE-ALD	200	[79]
AlN	TMA	NH <sub>3</sub>	335	c-sapphire	异质结	T-ALD	—	[80]
InN	TMI	Ar/N <sub>2</sub>	250 ± 20	sapphire	薄膜生长	PE-ALD	300	[81]
InN	TMI	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	200	sapphire	薄膜生长	HCPA-ALD	300	[82]
InN	TMI	NH <sub>3</sub>	240—320	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	2400—2800	[83]
InN	TMI	N <sub>2</sub> , Ar/N <sub>2</sub> , Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	120—240	Si (100)	薄膜生长	HCP-ALD	50—200	[84]
InN	TMI	N <sub>2</sub> /Ar	250	GaN (0001)	薄膜生长	PE-ALD	300	[85]

表 1 (续) 使用 ALD 沉积 III 族二元氮化物薄膜的生长条件概述, 包括薄膜生长和器件应用  
 Table 1 (continued). Overview of growth conditions for the deposition of group III binary nitride films using ALD, including film growth and device applications.

材料	金属前驱体	氮前驱体	沉积温度/ °C	沉积衬底	应用	ALD 类型	等离子体功率/W	参考文献
InN	Tris (N, N-dimethyl-N', N'-diisopropylguanidinato) indium (III), Tris (N, N'-diisopropylamidinato) indium (III), Tris (N, N'-diisopropylformamidinato) indium (III)	Ar/NH <sub>3</sub>	200—280	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	2800	[85]
InN	Tris (1,3-disopropyltriazenide) indium (III)	NH <sub>3</sub> (Ar/NH <sub>3</sub> )	200—400	Si, 4H-SiC	薄膜生长	PE-ALD	2800	[86]
InN	TMI	N <sub>2</sub>	190—310	Si (100), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001), ZnO (0001)	薄膜生长	PE-ALD	100—200	[87]
InN	TMI	N <sub>2</sub> (Ar)	150—300	glass, polyimide	薄膜生长	PE-ALD	200	[88]
InN	TMI	N <sub>2</sub>	180—320	GaN (0001)	薄膜生长	PE-ALD	300	[89]
InN	TMI	NH <sub>3</sub> /Ar	320	4H-SiC	薄膜生长	PE-ALD	2800	[90]
InN	TMI	Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (1:3:6)	200—300	Si (100)	薄膜生长	PE-ALD	60	[91]

表 2 使用 ALD 沉积 III 族氮化物合金薄膜的生长条件概述, 包括薄膜生长和器件应用。  
 Table 2. Overview of growth conditions for the deposition of group III nitride alloy films using ALD, including film growth and device applications.

材料	金属前驱体	氮前驱体	沉积温度/ °C	沉积衬底	应用	ALD 类型	等离子体功率/W	参考文献
InGaN	TMI, TEG	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	200	Si, quartz	薄膜生长	HCPA-ALD	300	[95]
InGaN	Ga(III) and In(III) triazenides	NH <sub>3</sub> /Ar	350	Si (100) 4H-SiC (0001)	薄膜生长	PE-ALD	2800	[96]
AlGaIn	TMA, TMG	NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	200	Si (100), Si (111), c-sapphire	薄膜生长	HCPA-ALD	300	[97]
AlGaIn			350—450					
InAlN	TMA, TMI, TMG	N <sub>2</sub> /Ar	340—300	Si (100), α-sapphire, GaN/a-sapphire	薄膜生长	PE-ALD	300	[98]
InGaIn								
AlGaInGaIn	TMG, TMA, TMI	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	220—300	Si	薄膜生长	PE-ALD	280	[99]
AlGaIn	TMA&TEG	NH <sub>3</sub> & N <sub>2</sub>	342	p-Si (100), TiN/SiO <sub>2</sub> /Si	薄膜生长	T-ALD	—	[100]
AlGaIn	TMA, TEG	NH <sub>3</sub>	335	c-GaN	异质结	ALD	—	[101]
AlGaIn	TMA, TEG	NH <sub>3</sub>	335	c-GaN	异质结	T-ALD	—	[102]
AlGaIn	TEG	NH <sub>3</sub>	335 °C	GaN	异质结	T-ALD	—	[103]

根据 GIXRD 数据显示, 随着 AlN 子循环比例的增大, 峰值会逐渐向更高的  $2\theta$  值转移, 这是由于原子半径更小的 Al 并入了纤锌矿晶格中. 利用 Vegard 定律可以进一步确定  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中  $x$  的数值. 通过计算发现最后得出的晶格常数  $c$  与无应变的薄膜有所差异, 这可能是 AlN 在 GaN 上的沉积速率 (GaN 在 AlN 上的沉积速率) 与 AlN 在 AlN 上的沉积速率 (GaN 在 GaN 上的沉积速率) 会有所不同. 另一个原因则可能是 AlN 的 ALD 沉积表现出轻微的成核延迟, 导致初始 GPC 较低, 而 GaN 的 GPC 在初始阶段会比较高. 进一步的研究发现随着  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中的 Al 含量从 0.68 增至 0.96, 薄膜的折射率从 2.03 降至 1.96, 与 AlN 的折射率 ( $n = 1.94$ ) 相当. 而透射光谱中 AlGa<sub>N</sub> 的吸收边也随着 Al 含量的增大发生蓝移, 表明  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的禁带宽度也随之增大. Nepal 等<sup>[98]</sup> 则通过 PE-ALD 进一步研究了包括了  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在内的 III-族氮化物合金薄膜. 通过调整 InN, AlN 和 GaN 子循环比例, 在 Si(111)、蓝宝石和 GaN(0001) 衬底上沉积出了具有广泛化学计量范围的合金薄膜. 分析发现在 GaN 衬底上沉积的所有合金薄膜均是光滑和均匀的, 并具有和衬底相当的粗糙度. 而 InAlN 的表面粗糙度偏大表明 InAlN 是所有合金薄膜中最难沉积的材料, 原因是因为 InN 和 AlN 的最佳沉积温度相差最大. GaN 上沉积的所有薄膜均为 (0001) 取向的, 表明薄膜是外延薄膜. 高分辨率 X 射线衍射所测得的 InAlN 和 InGa<sub>N</sub> 中 In 的含量与 XPS 测得的 In 含量也保持一致. 并通过 MadMax 仿真可以得出 GaN 衬底上的含 In 合金薄膜均为松弛状态. AlGa<sub>N</sub>/Si(111) 薄膜随着 Al 含量从 42% 增大到 59%, 吸收边也从 4.30 eV 增至 4.77 eV, 与带边相关的光谱位置和 XPS 测量得到的化学计量一致. 基于此可以判定, ALD 可以解决传统方法生长合金薄膜中难以调控化学计量的问题. Portillo 等<sup>[99]</sup> 通过相同的方法在保持等离子体脉冲时间不变的情况下, 在 300 °C 成功沉积了  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜. 通过调整 AlN 或 InN 与 GaN 的子循环次数调整合金成分变化, 可以将禁带宽度有选择性地从深紫外调整到红外区, 通过飞行时间二次离子质谱仪也证实了薄膜成分的分布. 没有观察到 InGa<sub>N</sub> 的 XRD 衍射峰, 但观察到了 AlGa<sub>N</sub> 的衍射峰且表现为六方晶向. X 射线反射曲线显示 AlGa<sub>N</sub> 和

InGa<sub>N</sub> 的周期性中断和短周期 Kiesser 边缘. 而通过分析发现合适的 TMI 前驱体蒸气压、等离子体脉冲时间和循环次数是使薄膜结晶的一个重要参数. Choi 等<sup>[100]</sup> 则利用 T-ALD 在低温 (342 °C) 下以 TMA, TEG 和  $\text{NH}_3$  为前驱体, 成功沉积出高铝含量 (Al/Ga  $\sim$  5.5) 的 AlGa<sub>N</sub> 薄膜. DTF 计算证实 Ga 物种的表面反应活性较小, 导致加入 GaN 子循环后反应性降低. TEM 图片表明形成了光滑的 AlGa<sub>N</sub> 薄膜, 并在非晶基质中发现有小块晶粒. 进一步分析发现 GPC 对 AlN 和 GaN 子循环脉冲比存在依赖性, 可以得出 GaN 融入到了 AlN 薄膜中, 而化学成分与脉冲比无关. 即使 AlGa<sub>N</sub> 薄膜的化学组成与 AlN 和 GaN 循环比的关系很小, 但是依旧可以调整薄膜的电学性能. 通过引入足够数量的 AlN 子循环, 可以实现接近理论介电常数的逐层沉积. 以上这些工作从不同类型的 ALD、不同的沉积方法、不同的衬底方面系统地探究了 ALD 沉积多种三元合金薄膜的性质, 通过改变子循环比例得到了禁带宽度、电学性能等性质可调的薄膜. 虽然从某种意义上说还不甚完美, 但仍取得了非常积极的进步, 并以较好的实验结果证实了利用 ALD 调整三元合金薄膜性质的优越性, 为其在更多领域中得到应用打下了基础.

### 3.2 ALD 生长三元合金氮化物的应用探索

借助于 ALD 可调节合金薄膜禁带宽度的特点, 对基于相关薄膜器件的设计非常有利. Kim 等<sup>[101-103]</sup> 在 2020 年发表了多篇文章报道了 ALD 沉积 AlGa<sub>N</sub>/GaN 肖特基二极管的电流传输机制. 他们首先在 GaN 衬底上用 ALD 沉积了不同厚度的 AlGa<sub>N</sub> 形成肖特基二极管, 并对其电子传输机制进行了详细的研究<sup>[101]</sup>. 结果显示, 在 348 K 以上, 含 5 nm 和 10 nm 厚薄膜的正向电流传输可以用不均匀肖特基势垒的热电离发射模型进行解释. 但由于更薄的 (5 nm) 的 AlGa<sub>N</sub> 薄膜拥有更高的表面/界面状态密度, 导致更薄的隧穿屏障, 更易发生直接隧穿; 而 10 nm 厚度的 AlGa<sub>N</sub> 薄膜中与线位错相关的缺陷增强隧穿 (trap-assisted tunneling) 占据主导地位. 进一步使用 ALD 以不同 AlN/GaN 脉冲比 (2:1, 1:1, 1:2) 进行沉积 AlGa<sub>N</sub>, 制备 AlGa<sub>N</sub>/GaN 肖特基二极管<sup>[102]</sup>. 发现在低偏压区, 脉冲为 2:1 样品的电流传输机制可以由蒲尔-弗朗克效应 (Poole-Frenkel effect) 发射解释, 而脉冲

为 2:1 样品的负温度依赖性与 AlGaIn 薄膜中的受体水平有关. 此外, 发现 1:1 和 1:2 脉冲比的样品有着 0.24—0.29 eV 的快速界面陷阱且有着较高的缺陷密度. 而在 2:1 脉冲比的样品观察到了 0.34 eV 的体缺陷. 通过  $I$ - $V$  测试发现随着沉积温度的升高, AlGaIn/GaN 肖特基二极管的势垒高度下降, 理想系数增大. 在高反向偏压下, 电流流动的主要贡献来自于缺陷增强隧穿. 由于 AlGaIn/GaN 界面附近氧化层中的电荷缺陷, 导致平带电压漂移和缺陷电荷密度都有所增大<sup>[103]</sup>. 尽管利用 ALD 生长合金材料制备的器件特性还不够好, 但对于了解 ALD 生长合金材料的性质以及在器件和材料方面的影响机制仍具有一定意义. 在未来的工作中需要进一步提升合金薄膜的质量, 借助 ALD 在低温下如果能获得与 MOCVD 相似的薄膜质量, 那对于 AlGaIn/GaN 异质结等其他结构的制备将具有非常巨大的提升.

#### 4 结论与展望

本文综述了 ALD 沉积氮化物半导体及其合金的研究进展, 全面介绍了不同的沉积方法、沉积衬底、材料特性和多样化的应用领域. 通过 ALD 技术, 可以精确控制氮化物半导体中的缺陷密度、界面质量和电学性能等关键参数, 可以用于制备高性能的电子器件、光电器件和传感器等. 此外, ALD 还为氮化物半导体材料的纳米尺度加工以及集成电路的制备提供了可能.

尽管 ALD 沉积氮化物半导体已经取得了显著的成果, 但仍然存在一系列关键挑战和问题, 需要进一步深入研究和探索. 这些问题包括但不限于如何提高 ALD 沉积氮化物半导体的沉积速率和质量, 如何精确优化 ALD 反应条件和前驱体选择以实现更精确的控制, 以及如何有效实现对氮化物半导体的掺杂和表面修饰. 此外, 还需要致力于设计和制备新型的氮化物半导体结构和器件, 以满足不断增长的应用需求. 理论模拟和表征技术的进一步发展将有助于深入了解 ALD 沉积氮化物半导体的沉积机制和物理性质, 从而为材料设计和应用开发提供有力指导.

综上所述, ALD 沉积氮化物半导体代表着材料科学和半导体技术领域的重要进展, 具有广阔前景. 尽管已经取得了显著成就, 但在面临的挑战面

前, 我们仍需不断努力. 这些问题的解决将为氮化物半导体材料的进一步开发和应用提供坚实的基础. 期待 ALD 技术在氮化物半导体领域继续推动更多的创新和突破, 为我们解决重大科学和技术难题提供新的途径.

#### 参考文献

- [1] Lakshmi E 1981 *Thin Solid Films* **83** L137
- [2] Porowski S 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **44** 407
- [3] Pearton S J, Ren F, Zhang A P, Lee K P 2000 *Mat. Sci. Eng. R* **30** 55
- [4] Glavin N R, Chabak K D, Heller E R, Moore E A, Prusnick T A, Maruyama B, Walker Jr D E, Dorsey D L, Paduano Q, Snure M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701838
- [5] Mizutani H, Ishikawa R, Honjo K 2017 *IEEE Compound Semiconductor Integrated Circuit Symposium (CSICS)* Miami, FL, USA, October 22–25, 2017 pp1–4
- [6] Bentini A, Palombini D, Rampazzo D 2017 *12th European Microwave Integrated Circuits Conference (EuMIC)* Nuremberg, Germany, October 8–10, 2017 pp125–128
- [7] Margomenos A, Kurdoghlian A, Micovic M, Shinohara K, Moyer H, Regan D C, Grabar R M, McGuire C, Wetzel M D, Chow D H 2014 *IEEE Compound Semiconductor Integrated Circuit Symposium (CSICS)* La Jolla, CA, USA, October 19–22, 2014 pp1–4
- [8] Bui H V, Wiggers F B, Gupta A, Nguyen M D, Aarnink A A I, Jong M P D, Kovalgin A Y 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** 01A111
- [9] Shur M 2019 *Solid-State Electron.* **155** 65
- [10] Chabak K D, Walker D E, Johnson M R, Crespo A, Dabiran A M, Smith D J, Wowchak A M, Tetlak S K, Kossler M, Gillespie J K, Fitch R C, Trejo M 2011 *IEEE Electr. Device Lett.* **32** 1677
- [11] Abd Rahman M N, Shuhaimi A, Abdul Khudus M I M, Anuar A, Zainorin M Z, Talik N A, Chanlek N, Abd Majid W H 2021 *J. Electron. Mater.* **50** 2313
- [12] Slack G A, Tanzilli R A, Pohl R O, Vandersande J W 1987 *J. Phys. Chem. Solids* **48** 641
- [13] Zhang Z P, Gao B, Fang Z, Wang X P, Tang Y Z, Sohn J, Wong H S P, Wong S S, Lo G Q 2015 *IEEE Electr. Device Lett.* **36** 29
- [14] Eisele H, Schuppang J, Schmedler M, Duchamp M, Nenstiel C, Portz V, Kure T, Bügler M, Lenz A, Dähne M, Hoffmann A, Gwo S, Choi S, Speck J S, Dunin-Borkowski R E, Ebert P 2016 *Phys. Rev. B* **94** 245201
- [15] Bhatta R P, Thoms B D, Alevli M, Dietz N 2007 *Surf. Sci.* **601** L120
- [16] Wang S L, Liu H X, Chen Q, Zhang H L 2016 *J. Mater. Sci. Mater. El.* **27** 11353
- [17] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, III J W A, Haller E E, Lu H, Schaff W J, Saito Y, Nanishi Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3967
- [18] Ciorga M, Bryja L, Misiewicz J, Paszkiewicz R, Korbutowicz R, Panek M, Paszkiewicz B, Tlaczala M 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **59** 16
- [19] Kalaitzakis F G, Konstantinidis G, Sygellou L, Kennou S, Ladas S, Pelekanos N T 2012 *Microelectron. Eng.* **90** 115
- [20] Nakada Y, Aksenov I, Okumura H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 827

- [21] Hemmingsson C, Paskov P P, Pozina G, Heuken M, Schineller B, Monemar B 2007 *J. Cryst. Growth* **300** 32
- [22] Zhang J X, Qu Y, Chen Y Z, Uddin A, Yuan S 2005 *J. Cryst. Growth* **282** 137
- [23] Eitzkorn E V, Clarke D R 2004 *Int. J. High Speed Electron. Syst.* **14** 63
- [24] Ozturk M K, Arslan E, Kars I, Ozcelik S, Ozbay E 2013 *Mat. Sci. Semicond. Process.* **16** 83
- [25] Kizir S, Haider A, Biyikli N 2016 *J. Vac. Sci. Technol. A* **34** 041511
- [26] Ozgit C, Donmez I, Alevli M, Biyikli N 2012 *J. Vac. Sci. Technol. A* **30** 01A124
- [27] Maeng W J, Choi D W, Park J, Park J S 2015 *J. Alloys Compd.* **649** 216
- [28] Shih H Y, Lin M C, Chen L Y, Chen M J 2014 *Nanotechnology* **26** 014002
- [29] Lee S H, Kwon J D, Ahn J H, Park J S 2017 *Ceram. Int.* **43** 6580
- [30] Asif Khan M, Skogman R A, Van Hove J M, Olson D T, Kuznia J N 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 1366
- [31] Karam N H, Parodos T, Colter P, McNulty D, Rowland W, Schetzina J, El-Masry N, Bedair S M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 94
- [32] Liu S J, He Y F, Wei H Y, Qiu P, Song Y M, An Y L, Rehman A, Peng M Z, Zheng X H 2019 *Chin. Phys. B* **28** 026801
- [33] Liu S J, Zhao G, He Y F, Wei H Y, Li Y F, Qu P, Song Y M, An Y L, Wang X Y, Wang X X, Cheng J D, Peng M Z, Zheng X H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35382
- [34] Liu S J, Zhao G, He Y F, Li Y F, Wei H Y, Qiu P, Wang X Y, Wang X X, Cheng J D, Peng M Z, Zaera F, Zheng X H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 211601
- [35] Ozgit-Akgun C, Donmez I, Biyikli N 2013 *ECS Trans.* **58** 289
- [36] Gungor N, Alevli M 2018 *J. Vac. Sci. Technol. A* **36** 021514
- [37] Shukla D, Mohammad A, Ilhom S, Willis B G, Okay A K, Biyikli N 2021 *J. Vac. Sci. Technol. A* **39** 022406
- [38] Gungor N, Alevli M 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 050901
- [39] Deminsky P, Hsu C W, Bakhit B, Rouf P, Pedersen H 2021 *J. Vac. Sci. Technol. A* **39** 012411
- [40] Lee W H, Yin Y T, Cheng P H, Shyue J J, Shiojiri M, Lin H C, Chen M J 2018 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** 487
- [41] Rouf P, O'Brien N J, Buttera S C, Martinovic I, Bakhit B, Martinsson E, Palisaitis J, Hsu C W, Pedersen H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 8457
- [42] Rouf P, Samii R, Rönby K, Bakhit B, Buttera S C, Martinovic I, Ojamäe L, Hsu C W, Palisaitis J, Kessler V, Pedersen H, O'Brien N J 2021 *Chem. Mater.* **33** 3266
- [43] He Y F, Li M L, Liu S J, Wei H Y, Ye H Y, Song Y M, Qiu P, An Y L, Peng M Z, Zheng X H 2019 *Acta Metall Sin-Engl* **32** 1530
- [44] He Y F, Song Y M, Wei H, Qiu P, Liu H, Zhu X, Tian F, Peng M Z, Zheng X H 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 041602
- [45] He Y F, Si Z, Shi Y A, Wei H, Peng M Z, Zheng X H 2023 *Mater. Lett.* **350** 134801
- [46] He Y F, Li M, Wei H, Song Y M, Qiu P, Peng M Z, Zheng X H 2021 *Appl. Surf. Sci.* **566** 150684
- [47] Song Y M, He Y F, Li Y F, Wei H Y, Qiu P, Huang Q M, He Z Q, Die J H, Peng M Z, Zheng X H 2021 *Cryst. Growth Des.* **21** 1778
- [48] Song Y M, Li Y F, He Y F, Wei H Y, Qiu P, Hu X T, Su Z L, Jiang Y, Peng M Z, Zheng X H 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 16866
- [49] Qiu P, Wei H Y, An Y L, Wu Q, Du W, Jiang Z, Zhou L, Gao C, Liu S J, He Y F, Song Y M, Peng M Z, Zheng X H 2020 *Ceram. Int.* **46** 5765
- [50] Wei H Y, Wu J, Qiu P, Liu S J, He Y F, Peng M Z, Li D, Meng Q, Zaera F, Zheng X H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25347
- [51] Qiu P, Wei H Y, Huang Q, Yu M, Hu Y, Zhu X, Liu H, Zheng X H 2023 *Ceram. Int.* **49** 22030
- [52] Lee Y J, Kang S W 2004 *Thin Solid Films* **446** 227
- [53] Liu S J, Peng M Z, Hou C, He Y F, Li M, Zheng X H 2017 *Nanoscale Res. Lett.* **12** 279
- [54] Liu S J, Li Y F, Tao J, Tang R, Zheng X H 2023 *Crystals* **13** 910
- [55] Zhang X Y, Peng D C, Han J, Ren F B, Jiang S C, Tseng M C, Ruan Y J, Zuo J, Wu W Y, Wu D S, Huang C J, Lien S Y, Zhu W Z 2023 *Surf. Interface* **36** 102589
- [56] Schilirò E, Giannazzo F, Bongiorno C, Di Franco S, Greco G, Roccaforte F, Prystawko P, Kruszewski P, Leszczyński M, Krysko M, Michon A, Cordier Y, Cora I, Pecce B, Gargouri H, Nigro R L 2019 *Mat. Sci. Semicond. Process.* **97** 35
- [57] Gungor N, Alevli M 2022 *J. Vac. Sci. Technol. A* **40** 022404
- [58] Strnad N A, Sarney W L, Rayner G B, Benoit R R, Fox G R, Rudy R Q, Larrabee T J, Shallenberger J, Pulskamp J S 2022 *J. Vac. Sci. Technol. A* **40** 042403
- [59] Tian L, Ponton S, Benz M, Crisci A, Reboud R, Giusti G, Volpi F, Rapenne L, Vallée C, Pons M, Mantoux A, Jiménez C, Blanquet E 2018 *Surf. Coat. Technol.* **347** 181
- [60] Kao W C, Lee W H, Yi S H, Shen T H, Lin H C, Chen M J 2019 *RSC Adv.* **9** 12226
- [61] Seppanen H, Kim I, Etula J, Ubyivovk E, Bouravlev A, Lipsanen H 2019 *Materials* **12** 610
- [62] Kot M, Henkel K, Naumann F, Gargouri H, Lupina L, Wilker V, Kus P, Poz'arowska E, Garain S, Rotuissi Z, Schmeißer D 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 020913
- [63] Dallaev R, Sobola D, Tofel P, Škvarenina L, Sedlák P 2020 *Coatings* **10** 954
- [64] Legallais M, Mehdi H, David S, Bassani F, Labau S, Pellissier B, Baron T, Martinez E, Ghibaudo G, Salem B 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 39870
- [65] Mohammad A, Shukla D, Ilhom S, Willis B, Johs B, Okay A K, Biyikli N 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 020927
- [66] Ilhom S, Shukla D, Mohammad A, Grasso J, Willis B, Biyikli N 2020 *J. Vac. Sci. Technol. A* **38** 022405
- [67] Yun H J, Kim H, Choi B J 2020 *Ceram. Int.* **46** 13372
- [68] Jung Y C, Hwang S M, Le D N, Kondusamy A L N, Mohan J, Kim S W, Kim J H, Lucero A T, Ravichandran A, Kim H S, Kim S J, Choi R, Ahn J, Alvarez D, Spiegelman J, Kim J 2020 *Materials* **13** 3387
- [69] Parkhomenko R G, De Luca O, Kolodziejczyk L, Modin E, Rudolf P, Martinez Martinez D, Cunha L, Knez M 2021 *Dalton Trans.* **50** 15062
- [70] Tiwari C, Dixit A 2021 *Appl. Phys. A* **127** 862
- [71] Liu X Y, Zhao S X, Zhang L Q, Huang H F, Shi J S, Zhang C M, Lu H L, Wang P F, Zhang D W 2015 *Nanoscale Res. Lett.* **10** 109
- [72] Zhang L Q, Wang P F 2018 *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 096502
- [73] Tzou A J, Chu K H, Lin I F, Ostreng E, Fang Y S, Wu X P, Wu B W, Shen C H, Shieh J M, Yeh W K, Chang C Y, Kuo H C 2017 *Nanoscale Res. Lett.* **12** 315
- [74] Zhao S X, Liu X Y, Zhang L Q, Huang H F, Shi J S, Wang P F 2016 *Nanoscale Res. Lett.* **11** 137
- [75] Kim K, Hua M, Liu D, Kim J, Chen K J, Ma Z 2018 *Nano*

- Energy* **43** 259
- [76] Chen S W H, Yang D R, You N J, Ho W C, Tzou J, Kuo H C, Shieh J M 2021 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **20** 489
- [77] Kim H, Kwon Y, Choi B J 2019 *Thin Solid Films* **670** 41
- [78] Schiliro E, Giannazzo F, Di Franco S, Greco G, Fiorenza P, Roccaforte F, Prystawko P, Kruszewski P, Leszczynski M, Cora I, Pecz B, Fogarassy Z, Lo Nigro R 2021 *Nanomaterials* **11** 3316
- [79] Kim H, Yun H J, Choi S, Choi B J 2020 *Appl. Phys. A* **126** 449
- [80] Boris D R, Anderson V R, Nepal N, Johnson S D, Robinson Z R, Kozen A C, Eddy Jr. C R, Walton S G 2018 *J. Vac. Sci. Technol. A* **36** 051503
- [81] Alevli M, Gungor N 2020 *J. Vac. Sci. Technol. A* **38** 062407
- [82] Deminskyi P, Rouf P, Ivanov I G, Pedersen H 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 020926
- [83] Ilhom S, Mohammad A, Shukla D, Grasso J, Willis B G, Okyay A K, Biyikli N 2020 *RSC Adv.* **10** 27357
- [84] Woodward J M, Rosenberg S G, Boris D R, Johnson M J, Walton S G, Johnson S D, Robinson Z R, Nepal N, Ludwig K F, Hite J K, Eddy C R 2022 *J. Vac. Sci. Technol. A* **40** 062405
- [85] Rouf P, O'Brien N J, Rönby K, Samii R, Ivanov I G, Ojamäe L, Pedersen H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 25691
- [86] O'Brien N J, Rouf P, Samii R, Rönby K, Buttera S C, Hsu C-W, Ivanov I G, Kessler V, Ojamäe L, Pedersen H 2020 *Chem. Mater.* **32** 4481
- [87] Feng X C, Peng H, Gong J H, Wang W, Liu H, Quan Z J, Pan S, Wang L 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 243104
- [88] Peng H, Feng X C, Gong J H, Wang W, Liu H, Quan Z J, Pan S, Wang L 2018 *Appl. Surf. Sci.* **459** 830
- [89] Woodward J M, Rosenberg S G, Kozen A C, Nepal N, Johnson S D, Wagenbach C, Rowley A H, Robinson Z R, Jores H, Ludwig K F, Eddy C R 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 030901
- [90] Hsu C W, Deminskyi P, Martinovic I, Ivanov I G, Palisaitis J, Pedersen H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 093101
- [91] An Y L, He Y F, Wei H Y, Liu S J, Li M, Song Y M, Qiu P, Rehman A, Zheng X H, Peng M Z 2019 *Results Phys.* **12** 804
- [92] Ho I H, Stringfellow G B 1996 *MRS Online Proc. Libr.* **449** 871
- [93] Surender S, Prabakaran K, Loganathan R, Pradeep S, Singh S, Baskar K 2017 *J. Cryst. Growth* **468** 249
- [94] Huang Y 2012 *J. Photon. Energy* **2** 028501
- [95] Haider A, Kizir S, Ozgit-Akgun C, Goldenberg E, Leghari S A, Okyay A K, Biyikli N 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 9620
- [96] Rouf P, Palisaitis J, Bakhit B, O'Brien N J, Pedersen H 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 13077
- [97] Ozgit-Akgun C, Goldenberg E, Okyay A K, Biyikli N 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 2123
- [98] Nepal N, Anderson V R, Hite J K, Eddy C R 2015 *Thin Solid Films* **589** 47
- [99] Portillo M C, Gallardo Hernández S, Panecatí Bernal Y, Martínez Velis I, Villanueva Cab J, Alcántara S, Alvarado J 2020 *Opt. Mater.* **108** 110206
- [100] Choi S, Ansari A S, Yun H J, Kim H, Shong B, Choi B J 2021 *J. Alloy. Compd.* **854** 157186
- [101] Kim H, Choi S, Choi B J 2020 *Coatings* **10** 194
- [102] Kim H, Choi S, Choi B J 2020 *Coatings* **10** 489
- [103] Kim H, Yun H J, Choi S, Choi B J 2020 *Mater. Trans.* **61** 88

## REVIEW

# Atomic layer deposition and application of group III nitrides semiconductor and their alloys\*

Qiu Peng   Liu Heng   Zhu Xiao-Li   Tian Feng   Du Meng-Chao  
Qiu Hong-Yu   Chen Guan-Liang   Hu Yu-Yu   Kong De-Lin  
Yang Jin   Wei Hui-Yun   Peng Ming-Zeng   Zheng Xin-He<sup>†</sup>

(*School of Mathematics and Physics, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

( Received 23 May 2023; revised manuscript received 27 December 2023 )

## Abstract

Group III nitride semiconductors, such as GaN, AlN, and InN, are an important class of compound semiconductor material, and have attracted much attention, because of their unique physicochemical properties. These semiconductors possess excellent characteristics, such as wide direct bandgap, high breakdown field strength, high electron mobility, and good stability, and thus are called third-generation semiconductors. Their alloy materials can adjust their bandgaps by changing the type or proportion of group III elements, covering a wide wavelength range from near-ultraviolet to infrared, thereby achieving wavelength selectivity in optoelectronic devices. Atomic layer deposition (ALD) is a unique technique that produces high-quality group III nitride films at low temperatures. The ALD has become an important method of preparing group III nitrides and their alloys. The alloy composition can be easily controlled by adjusting the ALD cycle ratio. This review highlights recent work on the growth and application of group III nitride semiconductors and their alloys by using ALD. The work is summarized according to similarities so as to make it easier to understand the progress and focus of related research. Firstly, this review summarizes binary nitrides with a focus on their mechanism and application. In the section on mechanism investigation, the review categorizes and summarizes the effects of ALD precursor material, substrate, temperature, ALD type, and other conditions on film quality. This demonstrates the effects of different conditions on film growth behavior and quality. The section on application exploration primarily introduces the use of group III nitride films in various devices through ALD, analyzes the enhancing effects of group III nitrides on these devices, and explores the underlying mechanisms. Additionally, this section discusses the growth of group III nitride alloys through ALD, summarizing different deposition methods and conditions. Regarding the ALD growth of group III nitride semiconductors, there is more research on the ALD growth of AlN and GaN, and less research on InN and its alloys. Additionally, there is less research on the ALD growth of GaN for applications, as it is still in the exploratory stage, while there is more research on the ALD growth of AlN for applications. Finally, this review points out the prospects and challenges of ALD in preparation of group III nitride semiconductors and their alloys.

**Keywords:** atomic layer deposition, nitride semiconductor, thin films growth

**PACS:** 81.15.Gh, 81.05.Ea, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.73.20230832

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFA0703700), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52002021), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. FRF-IDRY-GD22-001).

† Corresponding author. E-mail: [xinhezhen@ustb.edu.cn](mailto:xinhezhen@ustb.edu.cn)



## III族氮化物半导体及其合金的原子层沉积和应用

仇鹏 刘恒 朱晓丽 田丰 杜梦超 邱洪宇 陈冠良 胡玉玉 孔德林 杨晋 卫会云 彭铭曾 郑新和

### Atomic layer deposition and application of group III nitrides semiconductor and their alloys

Qiu Peng Liu Heng Zhu Xiao-Li Tian Feng Du Meng-Chao Qiu Hong-Yu Chen Guan-Liang Hu Yu-Yu Kong De-Lin Yang Jin Wei Hui-Yun Peng Ming-Zeng Zheng Xin-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 038102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20230832

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230832>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

原子层沉积的超薄InN强化量子点太阳能电池的界面输运

Enhancement of interface transportation for quantum dot solar cells using ultrathin InN by atomic layer deposition

物理学报. 2021, 70(18): 187702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210554>

气相沉积技术在原子制造领域的发展与应用

Development and application of vapor deposition technology in atomic manufacturing

物理学报. 2021, 70(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201436>

原子级控制的约瑟夫森结中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>势垒层制备工艺

Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunnel barrier layer in atome-level controlled Josephson junction

物理学报. 2022, 71(21): 218102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220820>

Al纳米颗粒表面等离子激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

氮化物子带跃迁探测器材料结构对器件效率的影响

Effects of material structure on device efficiency of III-nitride intersubband photodetectors

物理学报. 2019, 68(22): 228501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190722>

III-V族硼基化合物半导体反常热导率机理

Origin of abnormal thermal conductivity in group III-V boron compound semiconductors

物理学报. 2021, 70(14): 147302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210797>