

沉积温度对高 Al 含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的影响

季振国^{1,2}, 娄 珪¹, 毛启楠²

(1. 杭州电子科技大学 电子信息学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 沉积参数对 MOCVD 法生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜性能有很大的影响. 利用高分辨 XRD, 紫外-可见透射光谱, 原子力显微镜, 扫描电子显微镜和荧光光谱研究了沉积温度对低压 MOCVD 沉积的高 Al 含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜缺陷密度以及发光性能的影响. 结果发现, 随着沉积温度的升高, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的螺型位错密度减少, 但是刃型位错密度增加, 因此简单地改变沉积温度并不能降低总的位错密度以及提高薄膜的发光性能. 进一步地分析测试结果表明, 随着沉积温度的升高, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜内的 Al 含量增加, 导致禁带宽度增大和发光波长的蓝移, 因此适当提高沉积温度 (1000 ~ 1050℃) 是获得高 Al 含量 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的一种有效手段, 但是过高的沉积温度 (> 1100℃) 不利于提高薄膜的发光强度.

关键词: AlGa_N; 高铝含量; MOCVD; 外延; 沉积温度

中图分类号: O47; O484; O474

文献标识码: A

Effects of Growth Temperature on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Thin Films on Sapphire with High Al Contents

Ji Zhen-Guo^{1,2}, Lou Yao¹, Mao Qi-Nan²

(1. Institute of Electronic Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. State Key Laboratory for Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Deposition parameters are important to the characteristics of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films. Effects of the deposition temperature on the defects densities and the photoluminescence of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films with high Al content were investigated, which is deposited by low pressure MOCVD on sapphire. High resolution XRD, UV-Visible transmittance, AFM, SEM, and photoluminescence spectroscopy were used to characterize the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films with high Al content. It is found that as the growth temperature increases, the screw dislocation density in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films increases, while the edge dislocation density decreases. So simply increasing deposition temperature is not a good way to reduce the total defects density or enhance the photoluminescence of the high Al content $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films. Further analysis shows that higher deposition temperature is beneficial to achieve high Al content $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films. It's found that as the deposition temperature increases, Al content in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films also increases, which results in the increase of the bandgap of the films. Therefore, moderately increasing the deposition temperature (1000 – 1050℃) is an effective way to increase Al content in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films. Nevertheless, too higher deposition temperature (> 1100℃) is detrimental for the photoluminescence of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films.

Key words: AlGa_N; high Al content; MOCVD; epitaxy; deposition temperature

短波长半导体紫外光源 (SUVOS) 是一种由宽禁带半导体材料制作的半导体发光紫外发射二极管或紫外发射激光二极管. 与真空紫外发射器件相比, SUVOS 器件具有工作电压低、工作电流小、调制频率高等优点. 利用空气对短波长紫外光的强烈散射作

用, SUVOS 器件可以用于保密性极强的非视线紫外通讯; 利用其较高的光子能量, SUVOS 器件可以作为生物、化学物品荧光探测的激发光源, 通过荧光探测出 NADH、色氨酸、炭疽菌及其它生化、化学物质; 还可以利用 SUVOS 净化水体, 实现水体的消毒

收稿日期: 2009-06-25, 收到修改稿日期: 2009-11-02

基金项目: 浙江省科技计划 (2008F70015, 2009C31007)

作者简介: 季振国 (1961 -), 男, 研究员. E-mail: jizg2@zju.edu.cn, jizg@hdu.edu.cn

等^[1-5]. 鉴于上述用途, 国内外均有不少研究机构以及国防单位开展了SUVOS方面的研究.

通过调节 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的Al含量 x , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的发射波长可以在200~365nm内可调, 所以 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 是一种理想的紫外发射材料^[6]. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料作为紫外发射与探测材料引起了人们的高度关注, 虽然GaN材料的外延生长技术已较为成熟, 基于GaN材料的蓝光二级管也已商用化, 但是可用于更短波长紫外发光与紫外探测的高Al含量(如 $x \geq 0.5$)的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜材料却是紫外发射材料制备上的难点之一.

由于Al原子和Ga原子在物理和化学特性上存在着较大的差异, 常规的GaN或低Al含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的外延生长工艺并不能很好适用高Al含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的外延生长上, 因此需要对高Al含量 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的生长工艺以及参数进行进一步的探索. 在金属有机源气相沉积(MOCVD)技术中, 沉积温度会对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的晶体质量、表面形貌、Al含量以及其它相关特性有重要的影响^[7-10], 本工作就沉积温度对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的生长、薄膜的晶体质量、Al含量以及禁带宽度和发光特性等的影响进行了研究.

1 实验部分

采用低压MOCVD方法, 以(0001)晶向的 c 面蓝宝石为衬底, 以低温AlN作为缓冲层, 外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜. 在实验过程中, 三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)、氨气(NH_3)和氢气(H_2)分别作为镓源、铝源、氮源和载气, 反应室压强为6650Pa. 外延生长前, 蓝宝石衬底在1010℃下处理10min. 接着, 将衬底温度降至600℃, 在衬底上生长厚度为30nm的低温AlN缓冲层. 然后, 在高温下生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层, 五个样品中 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的沉积温度分别为900、950、1000、1050和1100℃. 实验中各个样品的其它条件相同, 其中TMGa的流量为8 $\mu\text{mol}/\text{min}$, TMAI的流量为27 $\mu\text{mol}/\text{min}$, 氨气的流量为2500sccm, 沉积时间为60min. 采用高分辨X射线衍射(HRXRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见透射光谱以及荧光光谱对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层进行了表征和分析.

2 结果与讨论

2.1 外延层中螺位错和刃位错密度

螺型位错和混合型位错会造成 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜(002)面摇摆曲线宽化, 而刃型位错、螺型位错和混

合型位错都会造成 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜(102)面摇摆曲线宽化. 因此, 通过观测(002)面和(102)面衍射的半高宽即可了解外延膜晶体质量以及位错密度的相对变化^[11]. 950℃下沉积的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的(002)面和(102)面的高分辨摇摆曲线如图1所示. 各个样品的(002)峰和(102)峰的摇摆曲线的半高宽随沉积温度的变化如图2所示.

可见, (002)面摇摆曲线的半高宽随着沉积温度的升高而减小, 但当衬底温度超过1000℃以后, 峰宽基本不变. 而(102)面衍射半高宽的变化趋势则与此相反, 即衬底温度的升高反而引起(102)面摇摆曲线的宽化. 这说明沉积温度的升高对减少螺型位错和混合型位错密度较为有效, 但反而会导致刃型位错密度的提高, 这是由 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 与衬底之间大的适配引起的. 因此, 简单地改变衬底温度并不能减小位错密度, 进一步提高Al含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶体质量

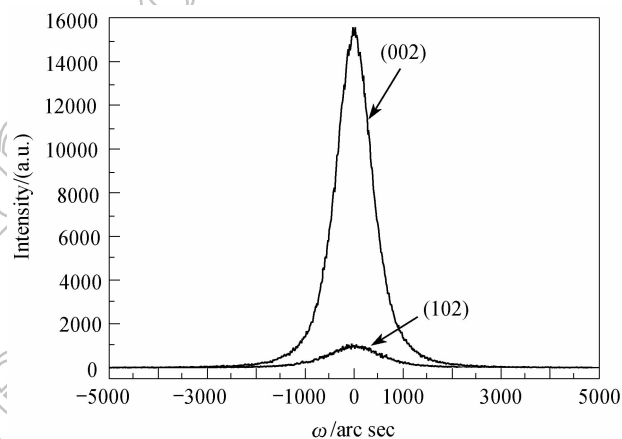


图1 950℃下沉积的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的(002)和(102)晶面的摇摆曲线

Fig. 1 Rocking curves of the (002) and (102) diffraction peaks from $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin film deposited at 950℃

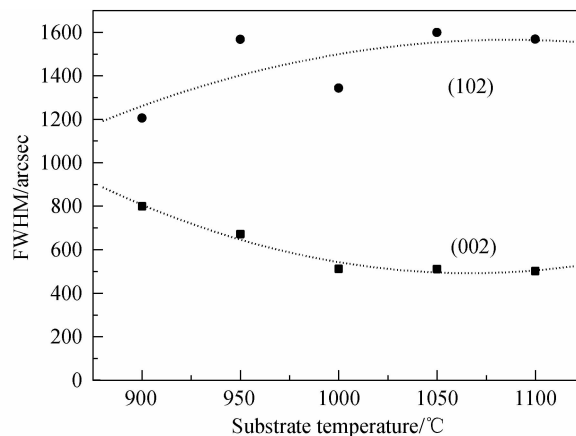


图2 (002)和(102)面摇摆曲线峰宽随沉积温度的变化

Fig. 2 Temperature dependences of the FWHM of the (002) and (102) diffraction peaks

还应该从其它方面着手, 比如可以通过 AlN 单晶衬底进行外延, 或者引入缓冲层改善晶体的质量等.

2.2 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的 Al 含量

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中的 Al 含量 x 采用高分辨 XRD 以及 Zone Technique^[12] 法测得. Zone Technique 可以有效地消除普通 XRD 测量过程中由于系统造成的峰位误差, 从而精确地测量出 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层的晶格常数. 由于应力对衍射峰的位置有影响, 因此在利用衍射峰角度测量 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常数计算时, 已经考虑了应力的影响.

从图 3 可以看出, 沉积温度对外延膜中的 Al 含量有明显的影 响. 随着沉积温度的升高, 外延膜中的 Al 含量有所增加, 但是沉积速率却随着沉积温度的升高而降低. 因此, 较高的衬底温度对提高 Al 含量, 即制作高 Al 含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 是有利的.

图 4 为不同温度下沉积所得的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的 AFM 扫描图像, 图中还给出了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的粗糙度 RSM 值. 从图中可以明显地看到, 相比其它样品, 900℃ 下沉积所得的薄膜表面起伏很大, 表面粗糙度高达 8.8nm, 图中在某些区域隐约可见六方结构的图形. 但当沉积温度升高到 950℃ 时, 表面粗糙度迅速降低为 0.33nm. 随着沉积温度的进一步升高, 薄膜的粗糙度不再有明显的变化.

为了进一步弄清薄膜表面六方形图形的来源, 用扫描电镜对样品进行了观察. 图 5(a) 和图 5(b) 分别

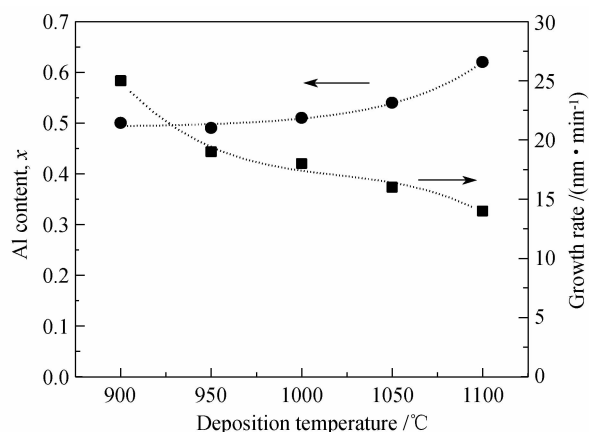


图 3 Al 含量和生长速率随沉积温度的变化

Fig. 3 Temperature dependences of the Al content and growth rate

为 900 和 1050℃ 下生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的 SEM 照片. 从图 5(a) 可以清楚地观测到表面存在的六方结构的缺陷, 相反沉积温度在 950℃ 以上的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜都表现出如同图 5(b) 所示的形貌, 表面光滑平整. 这是因为沉积温度较低时, 表面原子没有足够的动能能在衬底表面快速移动引起的, 与 Liu 和 Billingsley 等的结果相似^[13-15]. 而在较高的温度下, 表面原子具有足够的动能移动扩散, 易于获得较平滑的单晶薄膜. 所以, 足够的沉积温度在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延生长中是必须的.

2.4 透射光谱与光学禁带宽度

图 6 为不同温度下沉积的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的紫

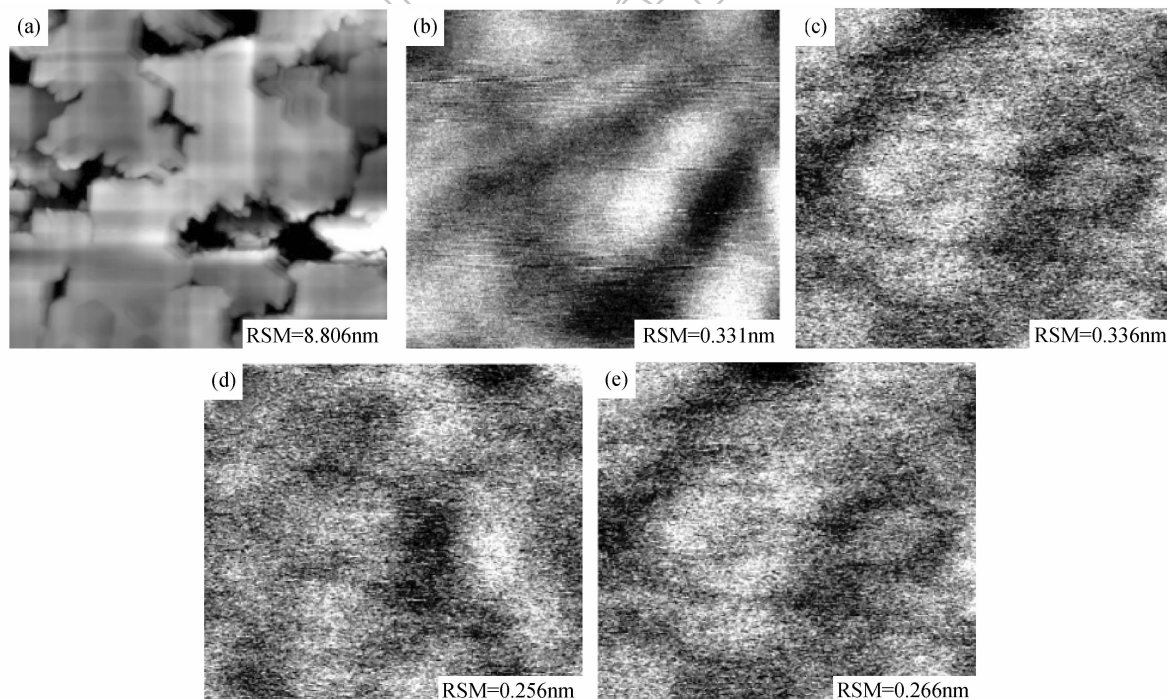


图 4 不同温度下 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的 AFM 扫描图像

Fig. 4 AFM images of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ deposited at different temperatures (scanning area: $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$)

(a) 900℃; (b) 950℃; (c) 1000℃; (d) 1050℃; (e) 1100℃

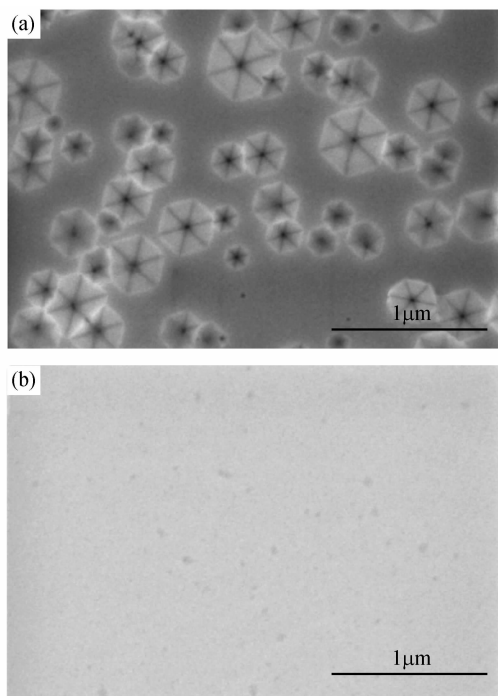
图5 沉积 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin films deposited at (a) 900°C; (b) 1050°C

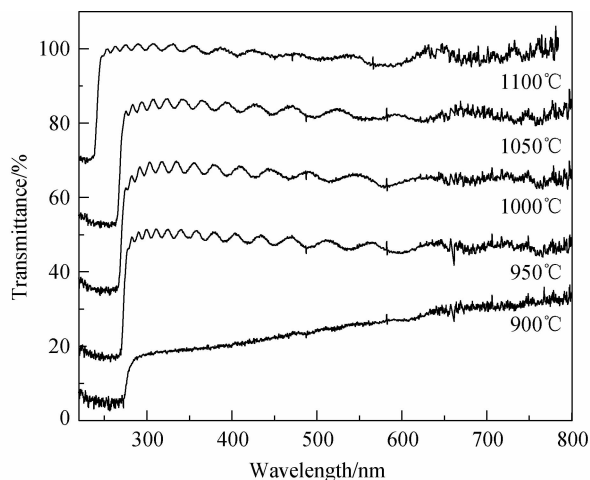
图6 不同温度下生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的紫外-可见透射光谱图

Fig. 6 UV-Vis transmittance spectra of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ deposited at different temperatures

外-可见透射光谱图. 对于 950°C 以上生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, 其透射率曲线呈现出明显的振荡, 并具有陡峭的吸收边, 说明这些样品的表面平滑; 而在 900°C 下生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 透射率曲线中没有振荡, 其透过率随波长的减小而逐步减小, 说明薄膜的表面相对粗糙. 利用 Tauc 方程^[16], 实验获得了不同温度下的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的禁带宽度, 如图 7 所示.

可以看出, 随着沉积温度的升高, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的禁带宽度增大, 这从另一方面证实随沉积温

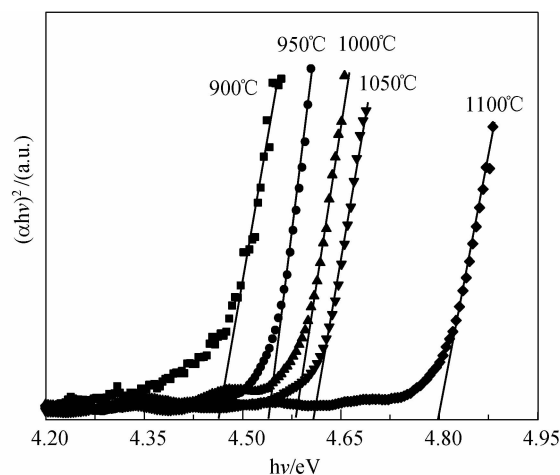
图7 不同温度下的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的光学禁带宽度

Fig. 7 Optical band gaps of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ deposited at different temperatures

度升高薄膜中 Al 含量有所增加, 与前面 XRD 的分析结果是相符的, Li 等也发现随着沉积温度的升高, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的 Al 含量增加^[17]. 另外, 实验观测到 900°C 下生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜在吸收边附近有较明显的拖尾现象, 表明 900°C 下沉积的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜内缺陷较多, 禁带内可能存在带尾吸收^[18].

2.5 荧光光谱

为了了解沉积温度对发光特性的影响, 对上述样品进行了荧光光谱分析 (激发波长 225 nm), 结果如图 8 所示.

从图 8 可以看出, 薄膜的发光波长范围很宽, 一直向长波长方向延伸, 带边辐射与缺陷相关的辐射连成一片, 说明薄膜中的缺陷密度仍然较高. 但是总体上看, 随着沉积温度的升高, 薄膜的带边辐射对应的波长向短波长方向移动. 这与前面 XRD 和透射光谱测量得到的结果一致, 即沉积温度越高, 薄膜中的 Al 含量也越高. 另外, 沉积温度较低 (900、950°C) 或

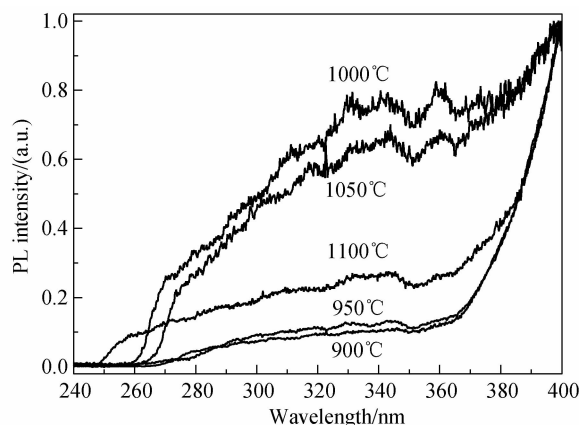
图8 不同温度下的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的荧光光谱

Fig. 8 Photoluminescence spectra of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ deposited at different temperatures

者温度较高时(1100℃),薄膜的发光强度较小,而处于中间温度的两个样品的荧光强度较高(1000、1050℃)。这从图2所示的两种位错的密度变化不难理解。沉积温度较低时,薄膜中的螺型位错和混合型位错密度较高,而当沉积温度较高时,刃型位错的密度较高。因此,沉积温度过高或过低都不利于薄膜的发光性能的提高。

3 结论

实验研究了沉积温度对低压 MOCVD 沉积的高 Al 含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜的影响。结果发现,随着沉积温度的升高, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的螺型位错密度降低,但是刃型位错密度增加,因此为了获得较低的缺陷密度,沉积温度不宜过低,但也不宜过高。较高的沉积温度有利于薄膜内 Al 含量的增加,由此导致禁带宽度的增加以及发光波长向短波长方向移动。因此,为了制备高 Al 含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜,必须适当提高沉积温度。但是沉积温度不易过高,过高的沉积温度将引起带边辐射强度的下降,影响薄膜的发光效率。

致谢 感谢张剑平博士为实验样品制备提供了帮助。

参考文献:

- [1] Tut T, Yelboga T, Ulker E, *et al.* Solar-blind AlGaIn-based p-i-n photo-detectors with high breakdown voltage and detectivity. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(10): 103502-1-3.
- [2] Zhang J P, Wang H M, Wang W H, *et al.* High-quality AlGaIn layers over pulsed atomic-layer epitaxially grown AlN templates for deep ultraviolet light emitting diodes. *Journal of Electronic Materials*, 2003, **32**(5): 364-370.
- [3] Wang Q, Savage S, Persson S, *et al.* Multiple functional UV devices based on III-Nitride quantum wells for biological warfare agent detection. *Proc. SPIE*, 2009, **7216**: 721627.
- [4] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminum nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers. *Nature*, 2006, **441**(7091): 325-328.
- [5] Hirayama H, Yatabe T, Noguchi N, *et al.* 226-273nm AlGaIn deep-ultraviolet light emitting diodes fabricated on multilayer AlN buffers on sapphire. *Physica Status Solidi C*, 2008, **5**(9): 2969-2971.
- [6] Muth J F, Brown J D, Johnson M A L, *et al.* Absorption coefficient and refractive index of GaN, AlN AND AlGaIn alloys. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1999, **451**, (G5.2): 1-6.
- [7] Imuraa M, Nakano K, Narita G, *et al.* Epitaxial lateral overgrowth of AlN on trench-patterned AlN layers. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **298**(Sp SI): 257-260.
- [8] Wang T, Shirahama T, Sun H B, *et al.* Influence of buffer layer and growth temperature on the properties of an undoped GaN layer grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 2000, **76**(16): 2220-2222.
- [9] Matsuoka T, Yoshimoto N, Sasaki T, *et al.* Wide-gap semiconductor InGaIn and InGaAlN Grown by MOVPE. *Journal of Electronic Materials*, 1992, **21**(2): 157-163.
- [10] Huang G S, Yao H H, Kuo H C, *et al.* Effect of growth conditions on the Al composition and quality of AlGaIn film. *Materials Science & Engineering B*, 2007, **136**(1): 29-32.
- [11] Heying B, Wu X, Keller H S, *et al.* Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films. *Applied Physics Letters*, 1996, **68**(5): 643-645.
- [12] Fatemi M. Absolute measurement of lattice parameter in single crystals and epitaxial layers on a double-crystal X-ray diffractometer. *Acta Crystallographica Section A*, 2005, **A61**(3): 301-313.
- [13] Zhao D G, Jiang D S, Zhu J J, *et al.* Al composition variations in AlGaIn films grown on low-temperature GaN buffer layer by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(24): 5266-5269.
- [14] Liu B, Zhang R, Xie Z L, *et al.* Al incorporation, structural and optical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.13 < x < 0.8$) alloys grown by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(21): 4499-4502.
- [15] Billingsley D, Henderson W, Pritchett D, *et al.* Growth and characterization of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ via NH_3 -based metal-organic molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(5): 1328-1332.
- [16] Wang X, Wang X, Hu G, *et al.* Characteristics of high Al content $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Microelectronics Journal*, 2007, **38**(8/9): 838-841.
- [17] Li D B, Aoki M, Katsuno T, *et al.* Influence of growth conditions on Al incorporation to $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.4$) grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **298**: 372-374.
- [18] Angerer H, Brunner D, Freudenberg F, *et al.* Determination of the Al mole fraction and the band gap bowing of epitaxial $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**(11): 1504-1506.