

非极性 GaN 用 r 面蓝宝石衬底

杨新波^{1,3}, 徐军¹, 李红军¹, 毕群玉^{2,3}, 程艳^{2,3}, 苏良碧¹, 周国清²

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201800; 2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用温梯法生长了非极性 GaN 外延衬底 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石, 使用化学机械抛光加工衬底表面, 对衬底的结晶质量、光学性能和加工质量进行了研究. 结果显示 r 面蓝宝石衬底基本性能参数如下: 平均半峰宽值为 19.4arcsec ; 位错密度为 $5.6 \times 10^3\text{cm}^{-2}$, 波长大于 300nm 时的平均透过率大于 80% ; 光学均匀性 $\Delta n = 6.6 \times 10^{-5}$; 平均表面粗糙度为 0.49nm . 结果表明, 温梯法生长的 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石衬底结晶质量好、位错密度低、光学性能优良、加工的表面质量高, 达到了 GaN 外延衬底的标准.

关键词: r 面蓝宝石; 非极性 GaN; 衬底

中图分类号: O484

文献标识码: A

R-plane Sapphire Substrate for Non-polar GaN Film

YANG Xin-Bo^{1,3}, XU Jun¹, LI Hong-Jun¹, BI Qun-Yu^{2,3}, CHENG Yan^{2,3}, SU Liang-Bi¹, ZHOU Guo-Qing²

(1. Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Advanced Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: *R*-plane sapphire used for epitaxial growth of non-polar GaN film was grown by the temperature gradient technique (TGT) method and chemical mechanical method was used to polish the *r*-plane sapphire substrate. The crystallization quality, optical property and surface roughness of as-obtained *r*-plane sapphire substrate were investigated. The average full width at half maximum (FWHM) of the substrate is 19.4arcsec and the dislocation density is $5.6 \times 10^3\text{cm}^{-2}$. The transmission of the substrate is higher than 80% when the wavelength is longer than 300nm and the optical homogeneity is 6.6×10^{-5} . The average surface roughness of the *r*-plane sapphire substrate is 0.49nm . The results indicate that as-obtained *r*-plane sapphire substrate meets the basic standard of GaN substrate.

Key words: *r*-plane sapphire; non-polar GaN; substrate

目前, 商业上 GaN 薄膜外延生长的主流衬底是 c 面蓝宝石晶体. 通常, c 面蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜是沿着其极性轴即 c 轴方向生长的, 薄膜具有自发极化和压电极化效应, 导致薄膜内部产生强大的内建电场, 大大地降低了 GaN 薄膜的发光效率^[1]. 近年来, 科研人员考虑生长方向垂直于 c 轴即所谓的非极性 GaN 薄膜来提高薄膜的量子效率^[2,4]. 外延生长非极性 GaN 薄膜的衬底主要是 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石和 $\gamma\text{-LiAlO}_2$. 虽然 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 的 (100) 面与 GaN (1100) 面晶格匹配好 (平均晶格失配度为 1.4%), 但是

$\gamma\text{-LiAlO}_2$ 晶体生长时存在严重的组分挥发, 难以获得大尺寸的晶体, 且晶体易水解, 热稳定性不好, 这些缺点极大地限制了 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底的发展^[5-6]. 蓝宝石晶体具有物化性能优良, 热稳定性好, 容易获得大尺寸和价格便宜等优点. 虽然蓝宝石与 GaN 晶格失配和热失配比较大, 但是随着蓝宝石衬底加工技术和 GaN 外延生长工艺的不断改进和提高, 在蓝宝石衬底上外延 GaN 薄膜的工艺日臻成熟, 目前已经成功商业化. Craven 等^[1]首次报道了在 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石上生长非极性 GaN 薄膜, 由于晶格失配较大, 生长

收稿日期: 2008-12-05, 收到修改稿日期: 2009-02-09

基金项目: 国家 863 项目(2006AA03A104); 国家自然科学基金(60607015, 60878041); 中国科学院上海硅酸盐研究所创新项目

作者简介: 杨新波(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: yangxinbo2000@163.com

通讯联系人: 徐军, 研究员. E-mail: xujun@mail.shenc.ac.cn

的薄膜质量较差,缺陷较多(主要是位错和层错).随着薄膜外延工艺的改进,目前 r 面蓝宝石作衬底生长得到的非极性 GaN 薄膜的 X 射线扫描半峰宽为 0.29° ,位错密度为 $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$,层错密度为 $3.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,平均粗糙度为 0.46 nm ,GaN 薄膜的发光效率明显提高^[7],但是与 c 面蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜的质量相比还存在一定的差距.

对于外延生长 GaN 薄膜来讲,衬底的质量非常关键,高质量的衬底是生长高质量薄膜的必要条件.衬底的质量包括两个方面,一是晶体的结晶质量,二是晶体的加工质量.目前, r 面蓝宝石晶体的生长方法主要有泡生法(Kyropoulos)、热交换法(HEM)、导模法(EFG)和温梯法(TGT),各种方法生长的蓝宝石晶体质量参差不齐,主要取决于生长工艺的优劣.蓝宝石晶体的加工主要是切割和抛光,切割方法有内、外圆切割和线切割,抛光方法有机械抛光、化学抛光和化学机械抛光,目前主流的加工方法是线切割和化学机械抛光.非极性 GaN 薄膜的发展使得作为主要衬底的 r 面蓝宝石得到重视和发展,但 r 面蓝宝石的生长和加工技术还有待提高.本工作采用温梯法生长 r 面蓝宝石晶体,使用化学机械抛光加工衬底表面,对晶体生长和加工工艺进行了系统的研究,为质量合格的 r 面蓝宝石衬底的国产化积累技术.

1 实验方法

采用上海光机所自行研制的温梯炉生长 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石晶体^[8].将 $r(01\bar{1}2)$ 方向优质籽晶置于钼坩埚底部籽晶槽内,高纯 Al_2O_3 (99.999%)压块烧结粉料装入坩埚内,调整坩埚、发热体和保温筒三者之间的距离,保证坩埚、发热体和保温筒的中心重合.在保温筒上加盖钼片,封闭炉体,将炉内真空抽至 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上.待炉内气压平衡后,持续升温到 2080°C ,将原料全部熔化,恒温 $1 \sim 2 \text{ h}$ 后,开始按设定的程序降温,即进行晶体生长,固液界面从籽晶部位从下向上缓慢推进,直至全部熔体结晶结束.

r 面蓝宝石衬底的简要加工程序如图1所示. $\phi 55 \text{ mm}$ 晶体毛坯1准确定向后,通过外圆切割和滚圆,得到 $\phi 50 \text{ mm}$ 衬底毛坯2,然后通过线切割、倒角、粗磨和化学机械抛光得到 $\phi 50 \text{ mm}$ 衬底成品3.线切割在日本不二越机械工业株式会社 FSW-150 型线切割机上,切割浆料由钻石微粉、碳化硼和橄榄油按一定比例混合配制.化学机械抛光在碱性抛光液中进行,使用二氧化硅水溶胶为磨料. r 面蓝宝石衬底的双晶摇摆曲线在德国 BRUKER 公司生产的 D8 DISCOVER X 射线衍射仪上进行,在日本 JASCO 公司 V-57750 型 UV/VIS/NIR 光谱仪上测试晶体的透

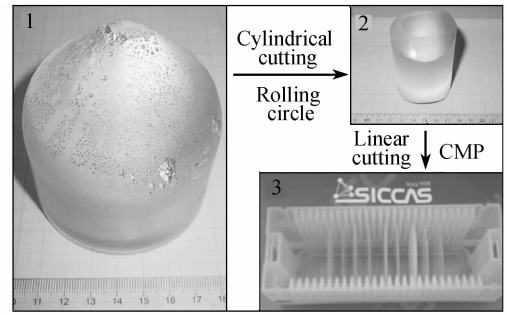


图1 r 面蓝宝石衬底的加工程序图, CMP 即化学机械抛光
Fig. 1 The making procedure of r -plane sapphire substrates, CMP, chemical mechanical polishing

过率,并使用 ZYGO 干涉仪测试晶体的光学均匀性.化学机械抛光后衬底的表面粗糙度在美国 VEECO 公司的 Wyko NT9100 光学轮廓仪上测量.将抛光后的蓝宝石衬底置于 830°C $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (摩尔比为 1:1) 玻璃液中,腐蚀 15 min ,然后用 JEOL-JXA-840A 型扫描电子显微镜观察腐蚀坑形貌并粗略计算晶体缺陷密度.

2 结果分析与讨论

2.1 r 面蓝宝石衬底的结晶质量

高分辨 X 射线双晶衍射的半峰宽值(FWHM)和晶体的完整性直接相关,数值越小,晶体的晶格完整性越高.图2是随机挑选的一片 r 面蓝宝石衬底上三个不同位置(如右下角插图所示)的双晶摇摆曲线,右上角插图是蓝宝石毛坯1顶部、中部和下部的双晶摇摆曲线.从图2中可以看出,晶体的实际衍射角和理论衍射角(12.80°)的位置有微小偏差,主要是由于晶体内的结构缺陷引起的.当晶体中有结构缺陷或者残余应力存在时,在缺陷附近的微观区域或应变区内,原子的规则排列受到破坏,晶面产生歪曲与倾斜,晶面间距发生变化,因此引起布拉格角的偏移.衬底样品上三点的双晶摇摆曲线和晶体毛坯的摇摆曲线均呈现很好的对称性,没有明显的劈裂,表明晶体的成分和结构比较均匀,而且无亚晶界和孪晶.晶体双晶摇摆曲线的半高全宽由下式所决定^[9]:

$$W_m^2 = W_i^2 + W_a^2 + W_d^2 + W_o^2 \quad (1)$$

式中 W_m 为测试获得的衍射峰的半高全宽值, W_i 为样品衍射的本征半高全宽, W_a 为设备函数, W_d 表示由位错密度引起的峰型展宽. W_d 与位错密度 ρ 的关系为^[9]:

$$\rho = (W_d^2/4.35)/\bar{b}^2 \quad (2)$$

式中 \bar{b}^2 是位错的泊氏矢量.当位错密度在 $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 范围内时,对应于 $W_d = 10'' \sim 35''$. W_o 表示由其它因素(包括弯曲、残余应力或与衍射面的

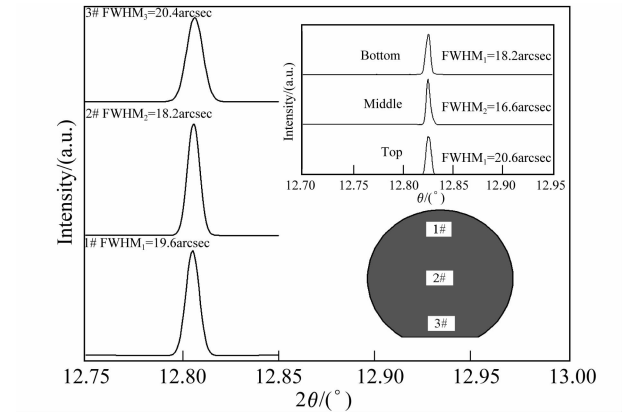


图2 *r* 面蓝宝石衬底不同位置的双晶摇摆曲线

Fig.2 X-ray rocking curves of the different positions on the *r*-plane sapphire

The insert is the X-ray rocking curves of the top, middle and bottom of the sapphire

小角度偏离等)引起的峰形展宽. 由此可见,半高全宽越小,晶体内的位错密度越低,残余应力越小. 图2显示衬底上三点的半峰宽值大小差别不大,平均半峰宽值仅为19.4arcsec,说明该衬底的位错密度小,晶体内的残余应力小,晶体质量好.

图3是扫描电镜下观察到的*r*面蓝宝石衬底的腐蚀形貌. 从图3中可以看出,*r*面蓝宝石的位错腐蚀坑呈等腰三角形,经计算其位错密度仅为 $5.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$. 晶体的蚀坑从中心到外围是一组不同大小和深度的等腰三角形,这些三角形从中心到外围逐渐地展开,形成了侵蚀台阶,蚀坑的中心点是位错露头的中心区域,即应变能最大的地方,然后应力逐步向周围扩散,最终消失. 由于应变能从坑的中心到外围逐渐减小,并且应变能大的地方被腐蚀的速度也相应较快,所以形成了台阶状的结构. 温梯法生长的*r*面蓝宝石衬底的位错蚀坑无明显台阶,说明晶体内存在的应力较小. 温梯法生长晶体过程中,钼坩埚中高温熔体的温度梯度与重力场方向相反,有效地避免了因重力场而产生的自然对流,而且在整个结晶过程中,钼坩埚、石墨发热体和高温熔体均处于静止状态,避免了晶体生长过程中的强迫对流,因而得到的晶体位错密度低,应力较小.

2.2 *r* 面蓝宝石衬底的光学性能

图4是*r*面蓝宝石衬底的透过率曲线,同样取图2中的三点位置. 从图4中可以看出,在大于300nm波段,该衬底的平均透过率大于80%,光学性能优异. 在低于300nm波段,*r*面蓝宝石晶体在205和256nm处存在两个微弱的吸收峰,它们分别与晶体中存在的F和F⁺色心有关^[10-11]. 温梯法生长晶体的特点之一就是晶体生长处于弱还原气氛中,主要是由于使用石墨发热体的原因. 所以*r*面蓝宝石高温生

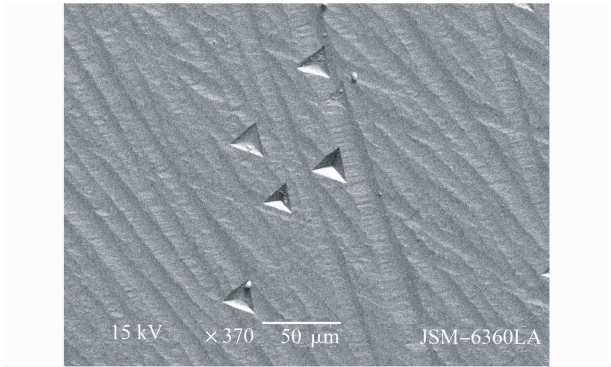


图3 *r* 面蓝宝石衬底的腐蚀坑形貌

Fig.3 SEM image of etch pits of the *r*-plane sapphire

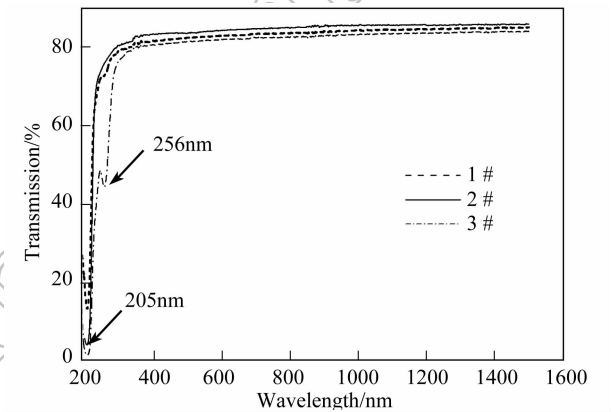


图4 *r* 面蓝宝石衬底不同位置的透过率曲线

Fig.4 Transmission curves of the different positions on *r*-plane sapphire

长过程中因缺氧而在晶体中产生大量的氧空位,氧空位俘获一个或两个电子则形成F⁺和F色心. 将晶体在空气中高温退火,促使氧空位与自由氧复合,可以有效去除晶体中的F⁺和F色心. ZYGO干涉仪测量得到衬底的光学均匀性 $\Delta n = 6.6 \times 10^{-5}$,结果较好.

2.3 *r* 面蓝宝石衬底的加工质量

化学机械抛光是机械削磨和化学腐蚀的组合技术,它借助超微粒子的研磨作用以及浆料的化学腐蚀作用在被研磨的介质表面上形成光洁平坦平面,其最大优点是能使蓝宝石衬底实现全局平面化. 实验采用二氧化硅水溶胶为磨料,使用碱性抛光液,通过控制二氧化硅水溶胶的浓度、抛光液的pH值、抛光时的压力和温度以及选择合适的抛光垫,达到最佳的抛光效果. 在碱性条件下,*r*面蓝宝石衬底表面发生的化学反应如下^[12]:



蓝宝石衬底表面在碱性条件下与水 and 碱反应生成水铝石,水铝石的硬度在6.5左右,比二氧化硅的硬度7稍低,因此可以利用二氧化硅水溶胶来做磨

料. 与酸性介质相比, 碱性介质条件下抛光的速率较低, 但是对设备无腐蚀, 对衬底表面的腐蚀也相对均匀. 图 5 是最佳抛光工艺下得到的 r 面蓝宝石衬底的表面形貌图, 衬底表面三点的平均粗糙度为 0.49nm , 基本没有划痕和麻点, 达到了国家规定的蓝宝石衬底的表面粗糙度标准 ($<0.5\text{nm}$). 实验采用的是表面轮廓仪来测量衬底的表面粗糙度, 其检测面积 ($595\mu\text{m} \times 453\mu\text{m}$) 远远大于原子力显微镜的检测面积 ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$), 所以结果更能反映出衬底整体的平整度.

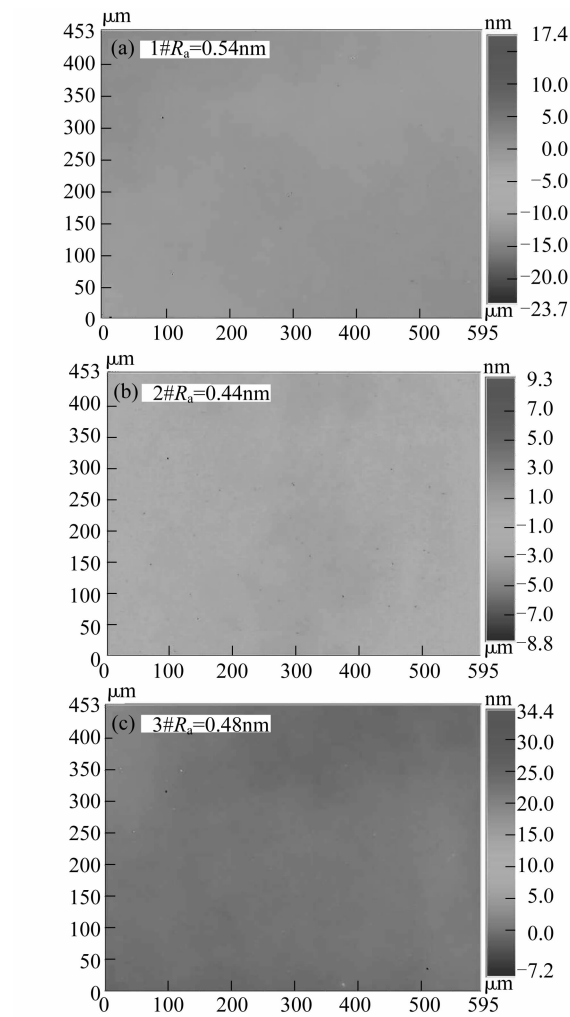


图 5 r 面蓝宝石衬底不同位置的表面粗糙度, R_a 表示表面粗糙度

Fig. 5 The surface roughness of the different positions on r -plane sapphire, R_a means the surface roughness

3 结论

采用温梯法生长了 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石晶体, 并探讨了 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石衬底的加工工艺. 生长加工得到的 $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石衬底具有位错密度低 ($5.6 \times 10^3\text{cm}^{-2}$)、残余应力小、结晶质量好、透过率高、光学均匀性好和表面粗糙度小等优点, 性能参数达到了非极性 GaN 外延衬底的要求. 与 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底相比, $r(01\bar{1}2)$ 面蓝宝石衬底具有物理化学性能优异、生长加工工艺成熟、成本较低等优点, 有望成为主要的非极性 GaN 薄膜外延衬底, 在大功率 GaN LED 和 LD 器件上得到应用.

参考文献:

[1] Craven M D, Lim S H, Wu F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (3): 469-471.

[2] Kuokstis E, Chen C Q, Gaevski M E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (22): 4130-4133.

[3] Chitnis A, Chen C Q, Adivarahan V, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (18): 3663-3665.

[4] Paskov P P, Schifano R, Paskova T, et al. *Phys. B*, 2006, **376** (6): 473-476.

[5] Walterell P, Brandt O, Trampert A, et al. *Nature*, 2000, **406** (12): 865-869.

[6] 周建华, 周圣明, 邹军, 等. 人工晶体学报, 2006, **36** (4): 765-771.

[7] Chen C Q, Yang J W, Wang H M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42** (12): 640-648.

[8] 徐建卫, 周永宗, 周国清. 人工晶体学报, 1998, **27** (3): 242-245.

[9] Azoulay M, Rotter S, Gafni G, et al. *J. Crystal Growth*, 1992, **117** (1-4): 276-280.

[10] Levy P W. *Phys. Rev. B*, 1961, **123** (4): 1226-1231.

[11] Evans B D, Stapelbroek M. *Phys. Rev. B*, 1978, **18** (12): 7089-7094.

[12] 王银珍, 周圣明, 徐军. 人工晶体学报, 2004, **33** (3): 441-447.