宽禁带半导体材料与器件专题

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022052601

# 非极性 $a$ 面 n-AlGaN 外延层的生长与表征

房瑞庭，陈　帅，张　雄*，崔一平

（东南大学 先进光子学中心，南京 210096）

**摘　要：** 采用金属有机化学气相沉积技术，在半极性蓝宝石衬底上成功生长了具有高电子浓度和良好表面形貌的 Si 掺杂的非极性 $a$ 面 n-AlGaN 外延层。深入研究了铟(In)表面活性剂和无掺杂的 AlGaN 缓冲层对 n-AlGaN 的结构特征和电学性能的影响。表征结果表明，利用 In 表面活性剂和无掺杂的 AlGaN 缓冲层，非极性 $a$ 面 n-AlGaN 外延层的晶体质量的各向异性被有效地抑制，同时显著改善了其表面形貌和电学性能。测得非极性 $a$ 面 n-AlGaN 的电子浓度及电子迁移率分别为 $-4.8\times10^{17}$ $cm^{-3}$ 和 3.42 $cm^2/(V\cdot s)$。

**关键词：** 非极性 $a$ 面 n-AlGaN；表面活性剂；AlGaN 缓冲层；电学性能

**中图分类号：** TN312.8；TQ133.1　**文章编号：** 1001－5868(2022)03－0461－05

## Growth and Characterization of Nonpolar *a*-plane n-AlGaN Epitaxial Layer

FANG Ruiting, CHEN Shuai, ZHANG Xiong, CUI Yiping

(Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing 210096, CHN)

**Abstract:** The Si-doped nonpolar $a$-plane n-AlGaN epitaxial layer with high electron concentration and good surface morphology was successfully grown on semipolar sapphire substrate by metal organic chemical vapor deposition. The effects of indium (In) surfactant and undoped AlGaN buffer layer on the structural and electrical properties of the n-AlGaN epitaxial layer were intensively studied. The characterization results show that the anisotropy in crystalline quality of the nonpolar $a$-plane n-AlGaN epitaxial layer is effectively suppressed by using In surfactant and undoped AlGaN buffer layer, and its surface morphology and electrical properties are significantly improved. In fact, the electron concentration and electron mobility are determined to be $-4.8\times10^{17}$ $cm^{-3}$ and 3.42 $cm^2/(V\cdot s)$, respectively.

**Key words:** non-polar $a$-plane n-AlGaN; indium surfactant; AlGaN buffer layer; electrical properties

## 0　引言

AlGaN 基深紫外发光二极管(DUV-LED)具有使用寿命长、对环境友好等特点，在水净化、医疗诊断、杀菌消毒[1-3]等方面有着广泛的应用。然而，由于传统极性 $c$ 面 AlGaN 量子阱受到量子限制斯塔克效应(QCSE)的强烈影响，导致载流子的波函数在空间上分离，发光波长小于 280 nm 的传统 AlGaN 基 DUV-LED 的外量子效率通常低于 20%[4-5]。相比之下，非极性 $a$ 面($11\bar{2}0$) AlGaN 材料在生长方向上不受 QCSE 的影响，有助于载流子的辐射复合发光，从而提高光电器件的性能[6]。但在目前，非极性 $a$ 面 AlGaN 基 DUV-LED 的制备和发展仍受到限制。其中，实现非极性 $a$ 面 AlGaN 的高效掺杂是亟待解决的难题，其原因在于，随着 Al 组分的增加，AlGaN 材料中杂质原子的激活能不断增大[7]，载流子浓度的降低使得材料的电学性

**收稿日期：**2022－05－26.

**基金项目：**国家重点研发计划重点项目(2018YFE0201000)；江苏省科技计划专项资金项目(BE2021008-4)；中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2242022K30047，2242022K30048).

*通信作者：张　雄　　**E-mail：** xzhang@aliyun.com

能退化;除此之外,非极性 $a$ 面 AlGaN 中存在大量的位错和堆垛层错,面内生长速率具有各向异性,因此晶体质量和表面形貌相较于极性 AlGaN 有很大差距[8-10]。n-AlGaN 作为 DUV-LED 结构中的电子注入层,其晶体质量和电学特性决定了光电器件的量子效率与光学性能,因此对其结构和掺杂水平进行优化具有重要意义。据报道[11],在 920～950 ℃温度范围内生长的 Si 掺杂的极性 n-$Al_{0.65}Ga_{0.35}N$ 具有相对较高的电子浓度和较低的电子电阻率,表现出良好的电学特性。然而,由于非极性 AlGaN 材料外延生长的复杂性和较小的生长窗口,该温度范围对生长优越晶体质量的非极性 n-AlGaN 并不适用。AlGaN 与 InAl(Ga)N 外延层的适宜生长温度差距很大,在高于 1 000 ℃时 In 原子难以并入 AlGaN 合金,因此可以利用前驱体 TMIn 热解产生的金属 In 作为生长高晶体质量外延层的表面活性剂[12]。In 表面活性剂已被用于提高极性 AlGaN 外延层的表面形貌和晶体质量[13]。然而,利用 In 表面活性剂对生长非极性 $a$ 面 n-AlGaN 层的结构特征及电学性质的影响需要进一步研究。

本研究在 $r$ 面蓝宝石衬底上用 In 表面活性剂和额外的 AlGaN 缓冲层外延生长非极性 $a$ 面 n-AlGaN,并对其晶体质量、表面形貌及电学特性进行了表征。结果表明,通过优化外延生长条件、利用 In 表面活性剂和无掺杂的 AlGaN 缓冲层,可以使非极性 n-AlGaN 材料在电学和结构性能等方面获得显著改善。

## 1 实验

Si 掺杂的非极性 $a$ 面 n-AlGaN 样品是在 5.08 cm(2 inch)的 $r$ 面蓝宝石衬底上利用低压($5.332\,896\times10^3$ Pa)金属有机化学气相沉积(MOCVD)生长技术得到的。三甲基铝(TMAl)、三甲基镓(TMGa)和氨气($NH_3$)分别作为外延所需的 Al 源、Ga 源和 N 源;硅烷($SiH_4$)和三甲基铟(TMIn)分别作为 n 型掺杂、In 表面活性剂的前驱体。在沉积生长之前,在 1 070 ℃、氢气气氛下对半极性 $r$ 面蓝宝石衬底进行热处理,以去除表面污染;之后在氨气氛围下氮化处理 5 min,并将温度降低到 610 ℃,用连续生长的方法沉积约 25 nm 厚的低温 AlN 成核层;随后采用双路脉冲方法生长高温 AlN(HT-AlN)缓冲层;最后,生长一层 800 nm 厚的 Si 掺杂 n-AlGaN 系列样品,分别编号为 $N_{S1}$,$N_{S2}$,$N_{S3}$。其特征为:样品 $N_{S1}$ 的 n-AlGaN 生长过程中未使用 In 表面活性剂,而生长样品 $N_{S2}$ 的该层时引入 In 表面活性剂;样品 $N_{S3}$ 在使用 In 表面活性剂的基础上,在高温 AlN 缓冲层和 n-AlGaN 之间插入非掺杂的 AlGaN 缓冲层。样品 $N_{S1}$,$N_{S2}$,$N_{S3}$ 的结构示意图如图 1 所示。最后,利用高分辨 X 射线衍射仪(HD-XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、霍尔(Hall)测试仪等表征手段,研究了无掺杂的 AlGaN 插入层和 In 表面活性剂对非极性 $a$ 面 n-AlGaN 外延层样品 $N_{S1}$,$N_{S2}$,$N_{S3}$ 的结构特征和电学性能的影响。




(a) $N_{S1}$ (b) $N_{S2}$ (c) $N_{S3}$

图 1 样品 $N_{S1}$,$N_{S2}$,$N_{S3}$ 的结构示意图

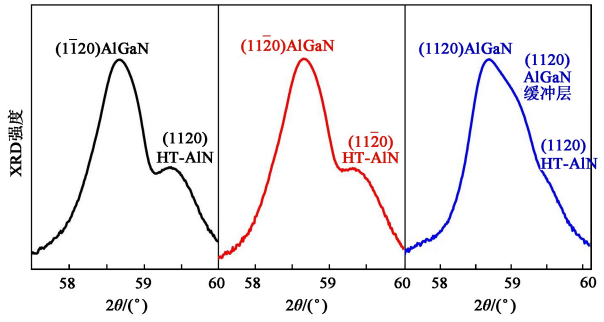
## 2 结果与讨论

样品 $N_{S1}$,$N_{S2}$,$N_{S3}$ 的精细结构 HR-XRD $\omega$-$2\theta$ 扫描曲线如图 2(a)～(c)所示。位于 58.66°附近的主峰及位于 59.35°的次级峰分别对应于非极性 $a$ 面 n-AlGaN 和 HT-AlN 缓冲层的 X 射线衍射峰。此外,在图 2(c)中,对于样品 $N_{S3}$,除了上述 X 射线衍射峰外,在主峰的右侧 59.0°处观察到了无掺杂的非极性 AlGaN 缓冲层的衍射肩峰。利用软件 PANalytical X'Pert Epitaxy 测定出样品 $N_{S1}$,$N_{S2}$ 和 $N_{S3}$ 中 n-AlGaN 的 Al 组分为 0.50,无掺杂的 AlGaN 缓冲层的 Al 组分为 0.63。图 3 示出了样品 $N_{S1}$,$N_{S2}$,$N_{S3}$ 生长面内沿 $c$ 向($\varphi=0°$)和沿 $m$ 向($\varphi=90°$)测量的 X 射线摇摆曲线图,如图 3(a)～(b)所示,样品 $N_{S1}$,$N_{S2}$,$N_{S3}$ 对应的非极性 $a$ 面 n-AlGaN 相关峰的半峰宽(FWHM)在 $\varphi=0°$时分别为 1 704,1 778 和 1 566 arcsec,而在 $\varphi=90°$时分别为 2 347,2 437 和 1 922 arcsec。样品 $N_{S2}$ 沿两个方向测量的 FWHM 值都略大于样品 $N_{S1}$,这种反常现象可以通过这样的事实来解释:虽然 In 作为表面活性剂可以改善表面形貌,但极少量的 In 原子仍然会与氨气反应,因此相较于 Al 原子及 Ga 原子,共价半径更大的 In 原子会被并入晶格中,造成晶格结构扭曲,从而降低了样品 $N_{S2}$ 的晶体质量。然而,沿 $c$

或 $m$ 方向测量的样品 $N_{S3}$ 的 FWHM 值明显小于样品 $N_{S1}$ 和 $N_{S2}$ 的相应值，这一结果表明，在非极性 $a$ 面 n-AlGaN 中增加一层无掺杂的 AlGaN 缓冲层，可以调节 HT-AlN 缓冲层与 n-AlGaN 之间的晶格失配，从而显著提高其晶体质量。另一方面，非极性 $a$ 面 n-AlGaN 的晶体质量各向异性 $Q_A$ 可以通过下式计算：

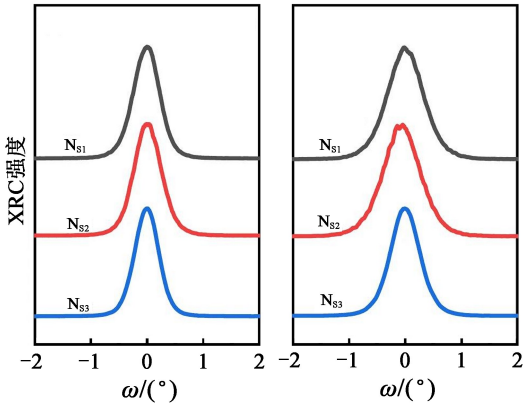
$$Q_A = \frac{F_m - F_c}{F_c} \times 100\% \tag{1}$$

式中，$F_m$ 和 $F_c$ 分别为非极性 $a$ 面 n-AlGaN 沿 $m$ 向及沿 $c$ 向的 FWHM 值。计算得出，样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 对应的 $Q_A$ 分别为 37.73%，37.06% 和 22.73%。很明显，样品 $N_{S3}$ 的 $Q_A$ 值小于另外两个样品。这一结果表明，使用 In 表面活性剂及无掺杂的 AlGaN 缓冲层均可以降低样品晶体质量的各向异性。




(a) $N_{S1}$　(b) $N_{S2}$　(c) $N_{S3}$

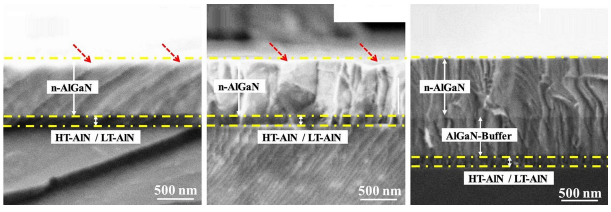
图 2　样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 精细结构 HR-XRD $\omega$-$2\theta$ 扫描曲线




(a) $\varphi=0°$　(b) $\varphi=90°$

图 3　样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 生长面内 $\varphi$ 为 0°和 90°时的 X 射线摇摆曲线图

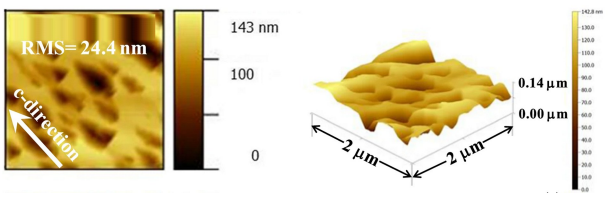
为了保证霍尔测量的精度，利用 SEM 研究了样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 的结构特征和厚度，如图 4 所示。在图 4(a)和图 4(b)中，样品 $N_{S1}$ 和 $N_{S2}$ 显示了相同的层结构，包括非极性的 HT-AlN/LT-AlN 缓冲层及非极性 $a$ 面 n-AlGaN，异质界面陡峭；此外，图中红色箭头所示样品 $N_{S1}$ 和 $N_{S2}$ 的 n-AlGaN 的表面上具有金字塔状缺陷，这是非极性材料表面形貌通常具有的特征[14]。相反，如图 4(c)所示，样品 $N_{S3}$ 的表面几乎没有该缺陷，具有更好的表面形貌。根据图 4，样品 $N_{S1}$～$N_{S3}$ 中的非极性 $a$ 面 n-AlGaN 和 HT-AlN/LT-AlN 缓冲层的厚度分别为 805 和 135 nm，样品 $N_{S3}$ 中无掺杂的 AlGaN 缓冲层的厚度为 480 nm。因此，样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 的总厚度分别为 0.94，0.94 和 1.42 μm。



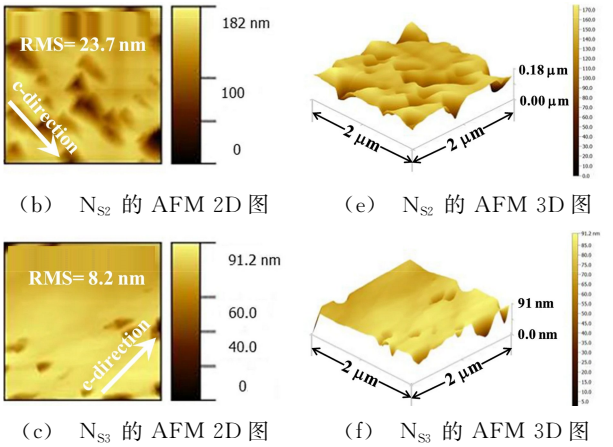

(a) $N_{S1}$　(b) $N_{S2}$　(c) $N_{S3}$

图 4　样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 的 SEM 截面结构图

由于 Si 掺杂的 n-AlGaN 的表面粗糙度是制备 AlGaN 基 DUV-LED 需要考虑的关键因素，因此利用 AFM 对样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 进行了表征，结果如图 5 所示。图 5(a)～(c)，5(d)～(f)分别为样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 在 2 μm×2 μm 范围内的 AFM 二维(2D)和三维(3D)图。从图 5(a)～(c)非极性 $a$ 平面 n-AlGaN 的 2D 图中，样品表面上沿 $c$ 方向分布的典型金字塔状缺陷是相当明显的，这些缺陷的产生是由于原子在非极性 $a$ 面 AlGaN 上各方向的扩散速率不同，导致生长速率具有很强的各向异性[8]；而样品 $N_{S3}$ 表面的缺陷密度明显降低，同时从图 5(d)～(f)的 AFM 3D 图可以看出，相较于样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，样品 $N_{S3}$ 的表面起伏程度减小。测得样品 $N_{S1}$，$N_{S2}$，$N_{S3}$ 的表面粗糙度均方根(RMS)值分别为 24.4，23.7，8.2 nm，样品 $N_{S3}$ 的 RMS 值显著降低。这一结果表明，应用 In 表面活性剂在一定程度上增大了 Ga 原子和 Al 原子的原子扩散长度，使它们能够迁移到有利的晶格位点与氮原子结合，从而改善表面形貌[15]；对于样品 $N_{S3}$，除了使用 In 表面活性




(a) $N_{S1}$ 的 AFM 2D 图　(d) $N_{S1}$ 的 AFM 3D 图




(b) $N_{S2}$ 的 AFM 2D 图　(e) $N_{S2}$ 的 AFM 3D 图

(c) $N_{S3}$ 的 AFM 2D 图　(f) $N_{S3}$ 的 AFM 3D 图

图 5　$N_{S1}$, $N_{S2}$, $N_{S3}$ 的 AFM 2D 和 3D 图

剂外，插入无掺杂 AlGaN 层调控并降低了非极性 n-AlGaN 层中的应力[16]，使源于 HT-AlN 缓冲层的穿透位错在生长过程中发生弯曲并湮灭，促进了岛的合并，使得该样品表面最光滑[17]。这一结果与上述 SEM 测试结果一致。

最后，对样品 $N_{S1}$, $N_{S2}$, $N_{S3}$ 进行了霍尔测试以表征其电子浓度($E_C$)、电阻抗($E_R$)及电子迁移率($E_M$)等参数，结果如表 1 所示。在非极性 n-AlGaN 的生长过程中，当只使用 In 表面活性剂时，$E_C$ 从样品 $N_{S1}$ 的 $-4.5\times10^{16}$ $cm^{-3}$ 显著增加到利用 In 表面活性剂生长的样品 $N_{S2}$ 的 $-1.1\times10^{17}$ $cm^{-3}$，而 $E_R$ 和 $E_M$ 分别从 45.25 Ω·cm，3.02 $cm^2/(V\cdot s)$ 降低为 8.86 Ω·cm，1.98 $cm^2/(V\cdot s)$。在高于 1 000 ℃的生长温度下，In 原子在 AlGaN 生长过程中暂时占据 Ga 或 Al 原子的晶格位点之后解吸，有利于更多的 Si 原子掺杂进入有利的晶格位置[18]，Si 原子电离后提高了 n-AlGaN 的电子浓度和电学性能。然而，晶格失配产生的刃位错易俘获电子表现为受主中心，对电子具有散射作用[19-20]，当电子浓度升高时反而使电子迁移率降低。在 In 表面活性剂和无掺杂的 AlGaN 缓冲层的共同作用下，更多的 Si 原子并入晶格，穿透刃位错密度降低，使样品 $N_{S3}$ 的 $E_C$ 和 $E_M$ 进一步增加到 $-4.8\times10^{17}$ $cm^{-3}$ 和 3.42 $cm^2/(V\cdot s)$，$E_R$ 降至 4.78 Ω·cm。相比于样品 $N_{S1}$ 和 $N_{S2}$ 的电子浓度，样品 $N_{S3}$ 的电子浓度分别提高了 9.6 倍和 3.4 倍。因此，在 MOCVD 生长过程中使用 In 作为表面活性剂、插入无掺杂的 AlGaN 缓冲层对改善非极性 *a* 面 n-AlGaN 的结构特征和电学性能是非常有效的手段。

**表 1　样品 $N_{S1}$, $N_{S2}$, $N_{S3}$ 的电子浓度($E_C$)、电阻抗($E_R$)及电子迁移率($E_M$)**

| 样品 | $E_C/cm^{-3}$ | $E_R/(\Omega\cdot cm)$ | $E_M/(cm^2/(V\cdot s))$ |
|---|---|---|---|
| $N_{S1}$ | $-4.5\times10^{16}$ | 45.25 | 3.02 |
| $N_{S2}$ | $-1.1\times10^{17}$ | 8.86 | 1.98 |
| $N_{S3}$ | $-4.8\times10^{17}$ | 4.78 | 3.42 |

## 3　结论

本研究成功生长了 Si 掺杂的非极性 *a* 面 n-AlGaN 外延层，并研究了利用 In 表面活性剂和无掺杂的 AlGaN 缓冲层对生长非极性 n-AlGaN 层的结构特征及电学性质的影响。In 表面活性剂能够降低 n-AlGaN 外延层的晶体质量的各向异性和表面粗糙度，同时有利于 Si 原子掺杂并入晶格以改善材料的电学性能；无掺杂的 AlGaN 缓冲层起到了降低晶格失配程度及穿透位错密度的作用。这一手段有效地提高了非极性 *a* 面 n-AlGaN 材料的晶体质量和电学性能，为今后制备高质量的非极性 AlGaN 基 DUV-LED 提供了有益的参考。

**参考文献：**

[1] Inoue S, Naoki T, Kinoshita T, et al. Light extraction enhancement of 265 nm deep-ultraviolet light-emitting diodes with over 90 mW output power via an AlN hybrid nanostructure[J]. Appl. Phys. Lett., 2015, 106(13): 131104.

[2] Amano H, Collazo R, De Santi C, et al. The 2020 UV emitter roadmap[J]. J. of Physics D: Appl. Phys., 2020, 53(50): 503001.

[3] Takano T, Mino T, Sakai J, et al. Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency[J]. Appl. Physics Express, 2017, 10(3): 031002.

[4] Kneissl M, Kolbe T, Chua C, et al. Advances in group Ⅲ-nitride-based deep UV light-emitting diode technology[J]. Semiconductor Science and Technology, 2010, 26(1): 014036.

[5] Dinh D V, Pampili P, Parbrook P J. Silicon doping of semipolar ($11\bar{2}2$) $Al_xGa_{1-x}N$ ($0.50\leqslant x\leqslant0.55$)[J]. J. of Crystal Growth, 2016, 451: 181-187.

[6] Wetzel C, Zhu M, Senawiratne J, et al. Light-emitting diode development on polar and non-polar GaN substrates[J]. J. of Crystal Growth, 2008, 310(17): 3987-3991.

[7] Qiu X, Chen Y, Han E, et al. High doping efficiency in p-type Al-rich AlGaN by modifying the Mg doping planes[J]. Materials Advances, 2020, 1(1): 77-85.

[8] He J, Zhang X, Zhao J, et al. Study of $NH_3$ flow duty-ratio in pulsed-flow epitaxial growth of non-polar *a*-plane

$Al_{0.34}Ga_{0.66}N$ films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 90: 219-224.

[9] Kolbe T, Knauer A, Enslin J, et al. Influence of substrate off-cut angle on the performance of 310 nm light emitting diodes[J]. J. of Crystal Growth, 2019, 526: 125241.

[10] Dinh D V, Hu N, Honda Y, et al. Pulsed-flow growth of polar, semipolar and nonpolar AlGaN[J]. J. of Materials Chemistry C, 2020, 8(25): 8668-8675.

[11] Al Tahtamouni T M, Sedhain A, Lin J Y, et al. Si-doped high Al-content AlGaN epilayers with improved quality and conductivity using indium as a surfactant[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92(9): 092105.

[12] Yuan P, Wei M, Fu Z, et al. Reactive vapor deposition and electrochemical performance of nano-structured magnesium silicide on silicon and silicon carbide substrates[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 27: 873-876.

[13] Jia H, Yang W, Zhang X, et al. Effects and mechanisms of In surfactant on high Al-content AlGaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. Opt. Express, 2022, 30(2): 1782-1792.

[14] Ni X, Fu Y, Moon Y T, et al. Optimization of $(11\bar{2}0)$ $a$-plane GaN growth by MOCVD on $(1\bar{1}02)$ $r$-plane sapphire [J]. J. of Crystal Growth, 2006, 290(1): 166-170.

[15] Liang Z, Zhang X, Dai Q, et al. Indium-surfactant-assisted epitaxial growth of semi-polar $(11\bar{2}2)$ plane $Al_{0.42}Ga_{0.58}N$ films[J]. J. of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(20): 15217-15223.

[16] Dai J N, Wu Z H, Yu C H, et al. Comparative study on MOCVD growth of $a$-plane GaN films on $r$-plane sapphire substrates using GaN, AlGaN, and AlN buffer layers[J]. J. of Electronic Materials, 2009, 38(9): 1938-1943.

[17] Zhang Y, Long H, Zhang J, et al. Fast growth of high quality AlN films on sapphire using a dislocation filtering layer for ultraviolet light-emitting diodes[J]. Cryst. Eng. Comm., 2019, 21(27): 4072-4078.

[18] Fan A, Zhang X, Wu Z, et al. Enhanced hole concentration and improved surface morphology for nonpolar $a$-plane p-type AlGaN/GaN superlattices grown with indium-surfactant[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 130: 396-400.

[19] Kim J H, Park J H, Hwang S M, et al. Effect of $r$-plane $(\bar{1}102)$ sapphire off-cut angle on the anisotropic strain in nonpolar Si-doped $a$-plane $(1\bar{1}20)$ GaN[J]. J. of the Korean Physical Society, 2012, 60(10): 1649-1655.

[20] Mohammad Alavi S, Bagani E. Electron mobility limited by scattering from threading dislocation lines within gallium nitride[J]. Inter. J. of Modern Physics B, 2016, 30(9): 1650050.

## 作者简介：

**房瑞庭**(1998－)，男，博士研究生，主要研究方向为半极性、非极性 AlGaN 基材料的生长与表征；

**陈　帅**(1989－)，女，博士，主要研究方向为半极性、非极性 AlGaN 基材料的生长与表征；

**张　雄**(1962－)，男，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为半极性、非极性氮化镓基蓝绿光与紫外发光二极管和功率电子器件的 MOCVD 外延生长与器件制备。