宽禁带半导体材料与器件专题

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022052703

通过双中温AlN插入层提高半极性(11$\bar{2}$2)面AlN薄膜的表面形貌和晶体质量

崔　佳，罗旭光，张　雄*，崔一平

（东南大学 先进光子学中心，南京 210096）

摘　要： 利用金属有机化学气相沉积方法在蓝宝石衬底上生长了一系列具有双中温AlN插入层(MTG-AlN)的半极性AlN薄膜样品。中温生长的AlN插入层具有较大的表面粗糙度，形成了类似纳米级图形化衬底结构，能够有效阻断高温生长的半极性AlN样品中堆垛层错的传播，从而提高半极性AlN样品的表面形貌和晶体质量。通过原子力显微镜和X射线衍射仪的表征，研究了MTG-AlN插入层厚度在20～100 nm之间的变化对半极性AlN样品的表面形貌和晶体质量的影响。结果表明，所有半极性AlN样品都具有[11$\bar{2}$2]取向。当插入的MTG-AlN中间层厚度约为80 nm时，半极性AlN样品表面粗糙度显著降低，晶体质量明显改善。

关键词： 双中温AlN插入层；半极性AlN；表面形貌；晶体质量

中图分类号： TQ133.1；TN312.8　**文章编号：** 1001－5868(2022)03－0505－05

Effects of Thickness of Dual Moderate-Temperature-Grown AlN Interlayers on Surface Morphology and Crystalline Quality of Semi-Polar (11$\bar{2}$2) AlN Epilayer

CUI Jia, LUO Xuguang, ZHANG Xiong, CUI Yiping

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

Abstract: A series of semi-polar (11$\bar{2}$2) AlN epilayers have been grown on (10$\bar{1}$0) *m*-plane sapphire substrates with the help of dual moderate-temperature-grown (MTG) AlN interlayers by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). Significant improvements in both surface morphology and crystalline quality of the semi-polar (11$\bar{2}$2) AlN epilayers have been achieved with the insertion of the MTG-AlN interlayers due to the formation of nano-scale patterned substrate-like structure and the reduction in the basal-plane stacking faults and their associated partial dislocations. The effect of the variation in the thickness of the MTG-AlN interlayer ranged from 20 to 100 nm was investigated in detail based on the characterization results of atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction. It was revealed that all the semi-polar AlN epilayer samples were uniquely [11$\bar{2}$2]-oriented regardless of the variation in the thickness of the MTG AlN interlayer. It was found that the most remarkable reduction in surface roughness and the most notable improvement in crystalline quality could be obtained when the thickness for the inserted dual MTG-AlN interlayers was approximately 80 nm.

Key words: dual moderate-temperature-grown AlN interlayer; semi-polar AlN epilayer; surface morphology; crystalline quality

收稿日期：2022－05－27.

基金项目：江苏省科技部重点研发项目(2021008-4)；国家重点研发计划项目(2018YFE0201000)；中央高校基础研究基金项目(2242022K30047，2242022K30048).

*通信作者：张　雄　**E-mail：**xzhang62@aliyun.com

0 引言

AlGaN基紫外发光二极管(UV-LED)经过十几年的发展,材料的晶体质量和器件的发光性能得到了一定提高,但器件的工作效率仍然处于较低水平,使AlGaN基UV光电器件应用受限[1-4]。目前,大多数AlGaN基UV-LED生长于c面(0001)取向的蓝宝石衬底上,其内部存在自发极化电场以及晶格不匹配引发的压电极化电场[5-7]。这导致有源区的能带发生强烈弯曲,电子和空穴的波函数在空间上发生分离,从而使得电子和空穴的复合效率或者内量子效率严重下降,此即所谓的量子限制斯塔克效应(Quantum Confined Stark Effect,QCSE)。三族氮化物沿半极性方向生长能够有效抑制QCSE,提高电子-空穴波函数的重叠以及辐射复合效率,进一步提升器件的内量子效率[5,8]。

生长在m面$(10\bar{1}0)$取向的蓝宝石衬底上的半极性AlN是制备高质量半极性薄膜的基础,也是制造半极性AlGaN基UV-LED的关键。在过去的二十年里,人们尝试通过金属有机化学气相沉积法(MOCVD)[3,9]或分子束外延[10]在$(10\bar{1}0)$取向的蓝宝石衬底上生长半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN。然而,与在c面(0001)取向蓝宝石衬底上生长的极性AlN薄膜相比,在m面$(10\bar{1}0)$取向蓝宝石衬底上生长的半极性AlN薄膜的晶体质量仍然很差。目前,半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN薄膜仍存在表面粗糙度大、缺陷密度高、晶体质量差等一系列问题。据报道,通过插入中温AlN(MTG-AlN)层,可以显著降低极性GaN和AlGaN薄膜的缺陷密度,提高晶体质量[11-12]。然而,除了Jo等[13]报告的通过高温退火工艺改善半极性薄膜晶体质量外,关于通过原位生长来抑制半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN中的位错密度的研究仍未见报道。此外,据报道,双层中温插入层比单层或三层对极性GaN晶体质量的改善效果更显著[14]。但是MTG-AlN插入层对半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN薄膜的表面形貌和晶体质量的影响未见报道。

本文利用MOCVD方法在m面$(10\bar{1}0)$蓝宝石衬底上生长了一系列具有MTG-AlN插入层的半极性AlN薄膜样品。重点研究MTG-AlN插入层厚度变化对半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN薄膜样品的表面形貌和晶体质量的影响。

1 实验

所有半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN样品均通过NH_3脉冲方法生长在5.08 cm(2 inch)的m面$(10\bar{1}0)$取向的蓝宝石衬底上,生长压力是$5.332\,896\times10^3$ Pa[15-16]。三甲基铝(TMA)和氨(NH_3)分别作为Al和N的前驱体。在NH_3脉冲生长法中,NH_3流量的开启和关闭时间分别设定为12和7 s,TMA流量连续供给。在外延生长过程之前,m面$(10\bar{1}0)$取向的蓝宝石衬底在1 170 ℃的高温环境下热清洗10 min,以去除衬底表面的污染物,然后在NH_3和H_2气体混合环境中氮化5 min。蓝宝石衬底的氮化过程对于获得半极性$[11\bar{2}2]$ AlN单晶是至关重要的[9]。随后,在m面$(10\bar{1}0)$取向的蓝宝石衬底上分别以1 200和950 ℃的温度交替沉积两组HTG-AlN缓冲层和MTG-AlN插入层。在最后一个MTG-AlN插入层上以1 200 ℃的温度生长970 nm厚的半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN薄膜。图1显示了半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN样品结构示意图。生长双HTG-AlN缓冲层和半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN薄膜时,TMA流速为34.8 μmol/min,NH_3流速为66.9 mmol/min。生长双MTG-AlN插入层时,TMA流速为11.6 μmol/min,NH_3流速为116.0 mmol/min。双HTG-AlN缓冲层的厚度固定为100 nm。样品A~F的双MTG-AlN插入层的厚度分别为0,20,40,60,80和100 nm。其中,样品A是不含双MTG-AlN插入层的参照样品。

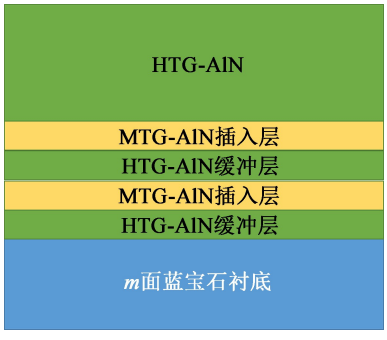
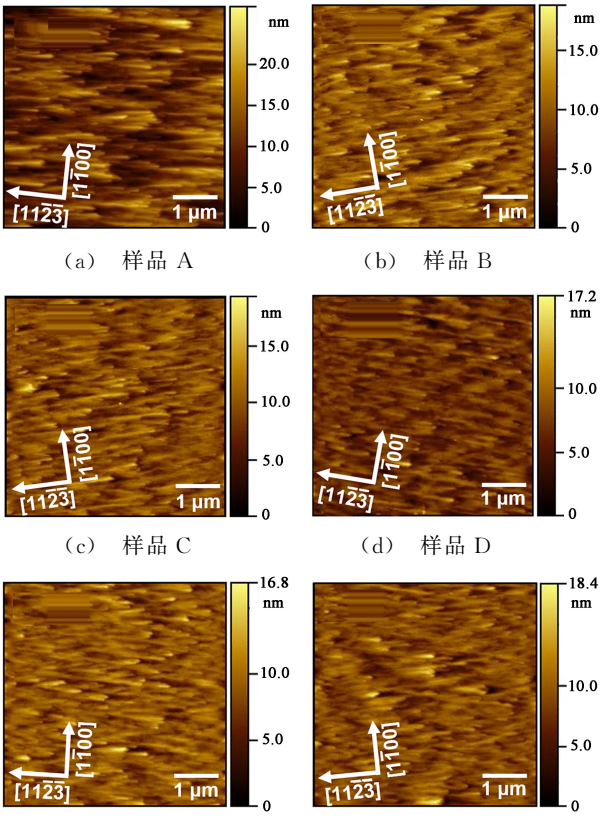


图1 具有双MTG-AlN插入层的样品结构示意图

通过原子力显微镜(AFM)对所有半极性$[11\bar{2}2]$方向AlN样品的表面形貌进行表征,扫描范围为5 μm×5 μm。并采用X射线衍射仪(XRD)检测所有样品的晶体取向和晶体质量。

2　结果与讨论

图 2 所示为半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品 A～F 表面在 5 μm×5 μm 测试区域的二维(2D)AFM 图像。无双 MTG-AlN 插入层的半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品 A 的表面粗糙度的均方根(RMS)为 3.5 nm。有双 MTG-AlN 插入层的半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品 B～F 的 RMS 值为 1.4～1.9 nm，见图 3。当双 MTG-AlN 层插入时，半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品的表面形貌得到了显著改善，且与插入



(a)　样品 A　　(b)　样品 B

(c)　样品 C　　(d)　样品 D

(e)　样品 E　　(f)　样品 F

图 2　半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品 A～F 表面在 5 μm×5 μm 扫描区域的二维(2D)AFM 图像

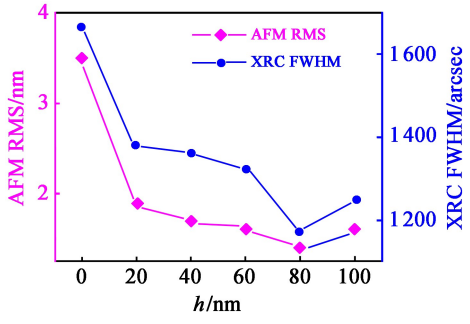
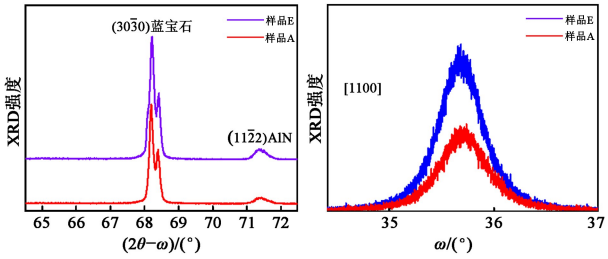


图 3　半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品 A～F 的 AFM RMS(粉色)和 XRC FWHM(蓝色)值与 MTG-AlN 插入层厚度的关系

层厚度关系明显。随着双 MTG-AlN 插入层的厚度 h 从 20 nm 增加到 100 nm，样品 B～F 的 RMS 值先从 1.9 nm 下降到 1.4 nm，再增加到 1.6 nm。样品 E 的 RMS 值为 1.4 nm，是 6 个样品中的最小值，所以样品 E 的表面形貌最好[9,17-18]。

图 4(a)显示了半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品 A 和 E 在 m 面(10$\bar{1}$0)取向蓝宝石衬底上沿着[1$\bar{1}$00]方向的 XRD 2θ-ω 扫描曲线。其他样品的 XRD 2θ-ω 扫描曲线与样品 E 相似。位于 71.4°附近的峰是半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 的 X 射线衍射峰。图中没有检测到文献报道的在 m 面(10$\bar{1}$0)取向蓝宝石衬底上普遍观察到位于 66°与(10$\bar{1}$3) AlN 相关的衍生峰[3,18-20]。这一事实表明，本研究中 6 个半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品都是单晶。

通过 XRD 沿[1$\bar{1}$00]方向进行 X 射线摇摆曲线(XRC)表征半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品的晶体质量。所有半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品沿[1$\bar{1}$00]方向的 XRC 半高宽度(FWHM)值都绘制在图 3 中。样品 A 和样品 E 沿[1$\bar{1}$00]方向的 XRC 扫描曲线如图 4(b)所示。有双 MTG-AlN 插入层的半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品 B～F 的 XRC FWHM 值都小于没有双 MTG-AlN 插入层的对照样品 A 的 XRC FWHM 值，这表明双 MTG-AlN 插入层可以显著提高半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品的晶体质量。当双 MTG-AlN 插入层厚度从样品 B 的 20 nm 增加到样品 E 的 80 nm 时，沿[1$\bar{1}$00]方向测量的 XRC FWHM 值从 1 382 arcsec 逐渐减小到 1 174 arcsec。然而，当样品 F 的双 MTG-AlN 插入层厚度进一步增加到 100 nm 时，XRC FWHM 值增加到 1 249 arcsec。本研究的 6 个样品中，双 MTG-AlN 插入层厚度为 80 nm 的样品 E 晶体质量改善最为显著。这些结论与 AFM 形貌表征结果相一致。



(a)　XRD 2θ-ω　　(b)　XRC ω 扫描曲线

图 4　半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 样品 A 和 E 在 m 面(10$\bar{1}$0)取向蓝宝石衬底上的沿着[1$\bar{1}$00]方向的两种扫描曲线

为了进一步分析双 MTG-AlN 插入层在改善半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品的表面形貌和晶体质量方面所起的作用,特别分析了生长模式的变化。样品 A 的表面形貌比较平整,这表明在 1 200 ℃的高温下半极性[11$\bar{2}$2]方向,AlN 薄膜样品是准二维(2D)生长模式。当生长温度降低到 950 ℃左右时,MTG-AlN 插入层的生长模式转变为表面相对粗糙的准三维(3D)生长模式。由于沿[11$\bar{2}$2]方向的生长速度增加,准 3D 生长模式下的岛状或簇状 AlN 导致了 MTG-AlN 插入层表面变粗糙。对于具有双 MTG-AlN 插入层的样品 B~F,其生长模式发生了两次由准 2D 到准 3D 的转变。在外延生长过程中,表面产生了两次纳米级岛状 AlN,这种类图形化衬底结构有利于降低表面粗糙度。随后 1 200 ℃的生长温度有效促进了半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜的横向生长,使生长模式由之前的准 3D 转变为准 2D 模式。在这种情况下,大多数位错在 MTG-AlN 插入层和 HTG-AlN 缓冲层之间的界面处弯曲,并在之后的横向生长模式下相互合并,因此降低了半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品的位错密度并提高了晶体质量。此外,在样品 E 中,厚度优化后的双 MTG-AlN 插入层可以有效地阻断位错向随后沉积的半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜中传播。由于中温生长时的 Al 原子迁移率较低,过厚的 MTG-AlN 层会产生过多的缺陷。样品 F 的 100 nm 双 MTG-AlN 插入层中积累了过多的缺陷,导致了半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜表面形貌和晶体质量降低。

3 结论

本文利用 MOCVD 方法在 *m* 面(10$\bar{1}$0)蓝宝石衬底上生长了一系列具有双 MTG-AlN 插入层的半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品。利用 AFM 和 XRD 研究了 MTG-AlN 插入层厚度的变化对半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品表面形貌和晶体质量的影响。结果表明,插入的双 MTG-AlN 层具有纳米级类图形化衬底结构,能有效地阻断位错的传播,改善半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜样品的表面形貌和晶体质量。此外,通过优化双 MTG-AlN 插入层的厚度,具有 80 nm 厚的双 MTG-AlN 插入层样品 E 的 RMS 值仅为 1.4 nm,沿[1$\bar{1}$00]方向的 XRC FWHM 值减小到 1 174 arcsec。本文提供了制备高质量半极性[11$\bar{2}$2]方向 AlN 薄膜的新思路,有益于制造半极性 AlGaN 基光电子器件。

参考文献:

[1] Tang B, Hu H, Wan H, et al. Growth of high-quality AlN films on sapphire substrate by introducing voids through growth-mode modification[J]. Appl. Surface Science, 2020, 518: 146218.

[2] Murotani H, Tanabe R, Hisanaga K, et al. High internal quantum efficiency and optically pumped stimulated emission in AlGaN-based UV-C multiple quantum wells[J]. Appl. Phys. Lett., 2020, 117(16): 162106.

[3] Li X, Zhao J, Liu T, et al. Growth of semi-polar (10$\bar{1}$3) AlN film on M-plane sapphire with high-temperature nitridation by HVPE[J]. Materials, 2021, 14(7): 1722.

[4] Zhao J, Zhang X, Fan A, et al. Effects of an in-situ SiN_x interlayer on structural and optical properties for nonpolar *a*-plane GaN epilayers[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2020, 59(1): 010909.

[5] Foronda H M, Hunter D A, Pietsch M, et al. Electrical properties of (11$\bar{2}$2) Si : AlGaN layers at high Al contents grown by metal-organic vapor phase epitaxy[J]. Appl. Phys. Lett., 2020, 117(22): 221101.

[6] Spasevski L, Kusch G, Pampili P, et al. A systematic comparison of polar and semipolar Si-doped AlGaN alloys with high AlN content[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2021, 54: 035302.

[7] Yang G, Zhang X, Wu Z, et al. Crucial influential factor on background electron concentration in semi-polar (11$\bar{2}$2) plane AlGaN epi-layers[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 125: 338-342.

[8] Chen S, Zhang X, Fan A, et al. Characterization of optical properties and thermo-optic effect for non-polar AlGaN thin films using spectroscopic ellipsometry[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, 53(20): 205104.

[9] Jo M, Itokazu Y, Kuwaba S, et al. Controlled crystal orientations of semipolar AlN grown on an *m*-plane sapphire by MOCVD[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2019, 58: SC1031.

[10] Lahourcade L, Bellet-Amalric E, Monroy E, et al. Molecular beam epitaxy of semipolar AlN (11$\bar{2}$2) and GaN (11$\bar{2}$2) on *m*-sapphire[J]. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2008, 19: 805-809.

[11] Jo M, Morishita N, Okada N, et al. Impact of thermal treatment on the growth of semipolar AlN on *m*-plane sapphire[J]. AIP Advances, 2018, 8: 105312.

[12] Chen S, Li Y, Ding Y, et al. Defect reduction in AlN epilayers grown by MOCVD via intermediate-temperature interlayers[J]. J. of Elec. Materi., 2015, 44(1): 217-221.

[13] Bourret-Courchesne E D, Kellermann S, Yu K M, et al. Reduction of threading dislocation density in GaN using an intermediate temperature interlayer[J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 77(22): 3562-3564.

[14] 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. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2017, 28(20): 15217-15223.

[15] Dai Q, Zhang X, Zhao J, et al. Effects of Si-doping on characteristics of semi-polar ($11\bar{2}2$) plane $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$ epi-layers[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 58: 30-33.

[16] Chen L, Lin W, Chen H Y, et al. Annihilation and regeneration of defects in ($11\bar{2}2$) semipolar AlN via high-temperature annealing and MOVPE regrowth[J]. Crystal Growth & Design, 2021, 21(5): 2911-2919.

[17] Zhao G, Wang L, Yang S, et al. Anisotropic structural and optical properties of semi-polar ($11\bar{2}2$) GaN grown on *m*-plane sapphire using double AlN buffer layers[J]. Sci. Rep., 2016, 6(1): 20787.

[18] Dinh D V, Conroy M, Zubialevich V Z, et al. Single phase ($11\bar{2}2$) AlN grown on ($10\bar{1}0$) sapphire by metalorganic vapour phase epitaxy[J]. J. of Crystal Growth, 2015, 414: 94-99.

[19] Jeong J, Jang J, Hwang J, et al. Improved performance of semi-polar () GaN-based light-emitting diodes grown on SiN_x interlayer[J]. J. of Crystal Growth, 2013, 370: 114-119.

[20] Woo S, Kim M, So B, et al. Defect reduction of SiN_x embedded *m*-plane GaN grown by hydride vapor phase epitaxy[J]. J. of Crystal Growth, 2014, 407: 6-10.

作者简介：

崔　佳(1999－)，女，硕士研究生，主要研究方向为半极性、非极性 AlGaN 基材料的生长与表征；

罗旭光(1990－)，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；

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。