

# Si(111)异质外延表面光滑 H-GaN 的制备和表征\*

王帅<sup>1</sup>, 刘文怡<sup>1</sup>, 梁庭<sup>1</sup>, 王勇<sup>2</sup>, 刘俊<sup>1</sup>, 熊继军<sup>1</sup>

(1. 中北大学 电子测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051;

2. 中国电子科技集团公司 第十三研究所, 河北 石家庄 050051)

**摘要:** 使用 MOCVD 工艺在单晶硅衬底(111)面上异质外延六方 GaN。利用光学显微镜、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)及 Raman 光谱仪等多种分析方法对薄膜样品的结构、形貌和光学性能进行表征和分析。测试结果表明:得到的晶体为六方纤锌矿结构,主要晶面为(0002),且异质外延的 GaN 晶体质量良好,定向性好,表面光滑无裂缝。外延膜 GaN 中 E<sub>2</sub>(高支)声子模和 A<sub>1</sub>(LO)声子模的拉曼峰相对于弛豫状态时发生了红移,说明 GaN 受到了张应力;而 Si 的 AO 声子模的拉曼峰相对于本征频率发生了蓝移,说明 Si 受到了压应力。

**关键词:** 异质外延; 六方 GaN; 应力测试; 光学测试

中图分类号: O 782 文献标识码: A 文章编号: 1000-9787(2011)07-0048-03

## Synthesis and characterization of heteroepitaxy H-GaN on Si(111)\*

WANG Shuai<sup>1</sup>, LIU Wen-yi<sup>1</sup>, LIANG Ting<sup>1</sup>, WANG Yong<sup>2</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>, XIONG Ji-jun<sup>1</sup>

(1. National Key Laboratory For Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. The 13th Research Institute, CETC, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** Hexagonal-GaN heteroepitaxy layers have been grown on Si(111) substrate by MOCVD. The structure, morphology and optical properties of GaN epilayer is analyzed and characterized by various analysis method such as optical microscope, AFM, SEM, X-ray diffraction(XRD), and Raman spectra, etc. Test results show that the crystal reveals the wurtzite structure with the(0002) crystal orientation and the heteroepitaxial growth of GaN has good single crystal quality, good directing property, smooth surface without crack. The Raman peaks of E<sub>2</sub>(high) and A<sub>1</sub>(LO) phonon mode have red shift according to relaxed GaN, which might be related to the tensile stress in GaN layer. But the AO phonon mode of Si have blue shift as its eigen frequency which shows the Si substrate suffered compressive stress.

**Key words:** heteroepitaxy; hexagonal-GaN(H-GaN); stress test; optical test

### 0 引言

第三代半导体 GaN 具有宽的直接带隙(3.4eV)、强的原子键、高的热导率等性质和强的抗辐射、抗腐蚀能力,使其广泛应用于光电子、微电子器件,如蓝光 LED、UV 光电探测器等;同时也使 GaN 成为制备恶劣环境下使用的特种器件的优选材料,如高温器件、抗辐照器件等<sup>[1]</sup>。由于自发和压电化诱导产生的 GaN/AlGaIn HEMT 界面二维电子气对界面应力状态极其敏感,利用这种效应可以制备出在高温下应用的高灵敏压力传感器,可望在核反应堆、钻井钻头、涡轮机引擎、星际探测等恶劣环境下应用<sup>[2]</sup>。

GaN 材料的衬底,在发光器件和微波器件领域已有大量研究成果<sup>[3]</sup>。Si 基底不仅价格低廉,易于解理,可制成

低阻材料用作电极等,而且具有优异的微机电结构可加工性,适合于制作 MEMS 器件。本文介绍了 GaN 外延膜的工艺过程,并利用原子力显微镜、X 射线衍射仪和激光拉曼光谱仪对外延膜进行了测试和表征,对于推广 Si 衬底上异质外延 GaN 的应用前景和 GaN 基 MEMS 器件制作有很重要的指导意义。

### 1 实验

实验所用的 GaN 外延膜样品是利用金属有机化合物气相外延(MOVPE)工艺制备的,其设备为 Aixtron 公司的 ALX200。在异质外延 GaN 薄膜之前,对 Si 衬底进行清洗,首先在丙酮溶液中进行超声波清洗,并用去离子水进行冲洗 5~10 min(去除表面的有机物),而后,将 Si 衬底放入

90 °C 的  $H_2SO_4:HNO_3$  混和溶液中( 去除表面的重金属); 其次, 再将 Si 浸入  $HCl:H_2O_2:H_2O(5:3:3)$  70 °C 的溶液中氧化 5 min; 最后放入 1:10 的  $HF:H_2O$  溶液中浸泡 2 min( 去除表面的氧化物) 并用去离子水冲洗 5~10 min。在制备过程中以三甲基镓( TMGa)、三甲基铝( TMAI) 和氨气(  $NH_3$ ) 分别作为 Ga、Al 和 N 源, 反应室压强为  $2 \times 10^4$  Pa,  $H_2$  和  $N_2$  的混和气体作为载气。GaN 外延膜的生长采用两步生长法进行: 首先, 在 950 °C 生长约 60 nm 的 AlN 缓冲层, 然后, 升温到 1100 °C 外生长 GaN 薄膜, 生长完成后在 650 °C 的  $N_2$  环境中高温退火 20 min, 样品厚度约为 1.5  $\mu m$ 。

## 2 实验结果

### 2.1 光学显微镜观测结果分析

使用光学显微镜 50 倍条件下对 Si/GaN 样品的表面进行观测, 如图 1。样品 GaN 面的边缘处表面是光滑的, 没有裂缝和明显的缺陷, 在样品 GaN 中间的显微镜图片, 同样说明 GaN 外延的一致性、致密性比较高。如果工艺和生长条件不同, GaN 外延层由于残余应力的影响会造成表面产生很多裂缝, 但在本文中制备出的 GaN 外延层通过改进工艺, 增加 AlN 缓冲层, 很好地减小了 GaN 外延过程中受到的由于和硅的晶格失配( 约 17%) 与热失配( 约 53%) 而造成的残余应力的影响, 制备出表面无裂缝且光滑的 GaN 外延层。

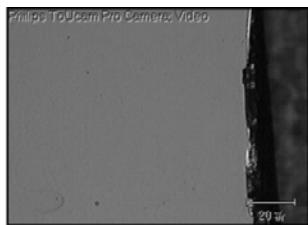


图 1 样品 GaN 薄膜表面的显微镜图片

Fig 1 Microscope image of GaN thin films surface

### 2.2 AFM 测试结果分析

利用原子力显微镜( AFM) 对生长好的 GaN 外延膜的表面粗糙度和三维形貌特征进行检测和分析。

图 2(a) 为该外延片  $2 \mu m \times 2 \mu m$  的面积上使用 AFM 的探针扫描得到的二维表面形貌图, 图 2(b) 该扫描区域的三维形貌特征图, 从图 2 可以外观察到外延层有很多岛状结构, 说明 GaN 是由最初的岛状结构然后形成外延层。通过 CSPM Imager 4.0 软件 对扫描结果进行分析, 可以得到在  $2 \mu m \times 2 \mu m$  的范围内, 粗糙度小于 0.72 nm, 说明样品表面非常光滑, 没有裂缝和缺陷; 同时均方根值为 1.02 nm, 峰峰值为 14 nm, 说明样品表面很平整, 台阶不清晰, 外延生长得到的 GaN 层质量非常高。

### 2.3 XRD 物相测试分析

图 3 为衍射曲线合成图, 可以看出: 在整个  $\varphi$  扫描角度范围内,  $28.6^\circ$ 、 $34.8^\circ$ 、 $73.14^\circ$  都出现了衍射峰。将衍射图谱与 JCPDS 卡片中 Si 和 GaN 的衍射峰对比可以确定, 在图 3 中  $34.8^\circ$ 、 $73.14^\circ$  衍射峰分别对应的是六方 GaN(0002) 面和

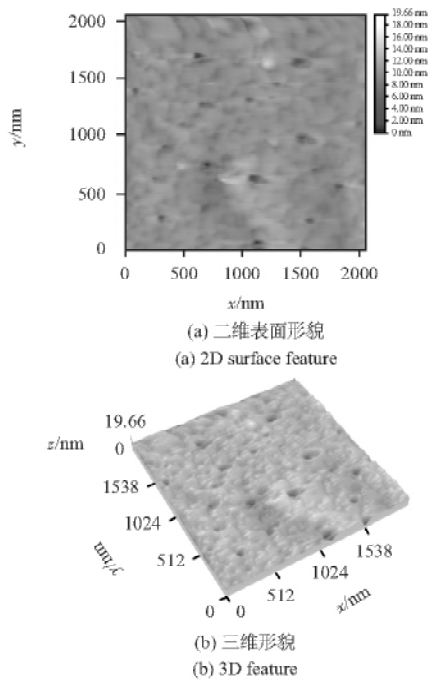


图 2 GaN 外延片的二维和三维形貌特征图

Fig 2 Images of 2D and 3D feature GaN thin films (0004) 面<sup>[4,5]</sup>。

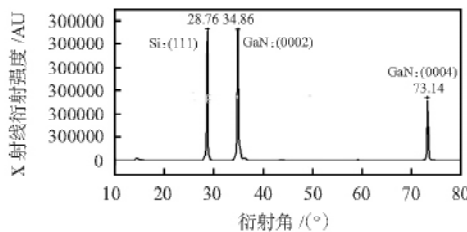


图 3 外延 GaN 薄膜 XRD 衍射图谱

Fig 3 XRD patterns of GaN thin films

### 2.4 Raman 光谱测试分析

对同一工艺条件下制备的 3 块样品进行拉曼光谱检测。3 块样品的拉曼光谱如图 4 所示, 可以观察到在  $521.22 \text{ cm}^{-1}$  是 Si 的 AO 和 TO 声子模拉曼峰, 相比于本征频率  $520 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>, Si 的拉曼峰发生了蓝移, 即材料受到了压应力, Si 材料(111) 面的拉曼应力公式计算出压应力为 0.53 GPa; 而在  $566.94 \text{ cm}^{-1}$  处有次强拉曼峰, GaN 在这个位置上出现拉曼峰, 只能是纤锌矿六方相 E2(高支) 声子模引起的, 而六方 GaN 中不存在这个模, 同时, 在  $733.29 \text{ cm}^{-1}$  处

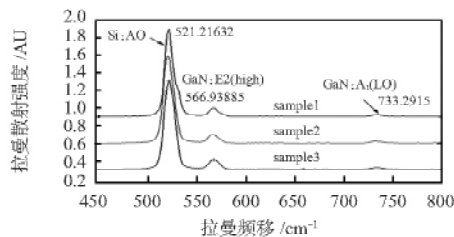


图 4 归一化样品拉曼散射光谱图

Fig 4 Normalized Raman spectra of the sample

的拉曼峰则是六方 GaN 的 A1(LO) 光学声子模,但是,GaN 的这 2 个峰和弛豫状态的比较都发生了不同程度的红移,说明材料受到了张应力,根据 Kisielowski<sup>[7]</sup>的经验公式计算出张应力为 0.25 GPa。通过比较 Si 衬底和 GaN 层受到的残余应力,可以发现这个结果与扫描电子显微镜所观测到情况很相似,这也说明了 AlN 缓冲层对于释放 GaN 外延膜的残余应力起到了很好的效果。

### 3 结论

通过原子力显微镜测试外延膜表面的形貌和粗糙度的结果分析,发现 MOCVD 工艺外延生长出的 GaN 薄膜晶体质量较好,表面光滑平整,粗糙度低。同时对样品进行 XRD 衍射和拉曼散射的测试,可以确定该样品外延膜衬底是以单晶硅(111)晶面外延生长的 GaN 为六方纤锌矿结构,以(0002)面为主要晶面。利用 MOCVD 外延技术生长的六方 GaN 纯度较高,晶向较好,表面光滑;并且,AlN 缓冲层有效释放了 GaN 外延膜中的残余应力,这对于避免 GaN 基 MEMS 器件因残余应力失效和进行 MEMS 加工都有很重要的意义。

### 参考文献:

[1] Xie Y, Qian Y T, Wang W Z, et al. A Benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN [J]. Science, 1996, 272: 1926 -

1929.

- [2] Han W, Fan S, Li Q, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction [J]. Science, 1997, 277: 1287 - 1289.
- [3] Oliver R A, Kappers M J. SiH<sub>4</sub> exposure of GaN surfaces: A useful tool for highlighting dislocations [J]. Apply Physics Letters, 2006, 89(1): 1914 - 1918.
- [4] Hong S K, Yao T, Kim B J, et al. Origin of hexagonal-shaped etch pits formed in (0001) GaN film [J]. Apply Physics Letter, 2000, 77(82): 82 - 84.
- [5] Arguello C A, Rousseau D L, Porto S P. First-order Raman effect in Wurtzite-type crystals [J]. Physics Review, 1968, 181(3): 1351 - 1363.
- [6] Douglas R K, Joseph W K. Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 222(3): 431 - 434.
- [7] Kucheyev S O, Bradby J E, Williams J S, et al. Nanoindentation of epitaxial GaN film [J]. Apply Physics Letters, 2000, 77: 3373 - 3376.

### 作者简介:

王 帅(1985 -),男,山西太谷人,硕士研究生,主要研究方向为动态存储器的设计和实现。

(上接第 47 页)

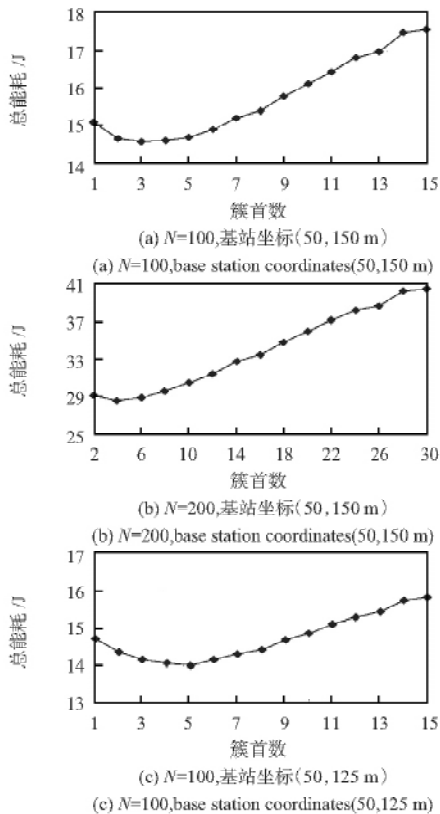


图 3 总能耗与簇首数

Fig 3 Total energy consumption and the number of cluster head

- [5] Sinha A, Chandrakasan A. Dynamic power management in wireless sensor networks [J]. IEEE Design & Test of Computers, 2001, 18(2): 62 - 74.
- [6] Tsai Yuh Ren. Coverage-preserving routing protocols for randomly distributed wireless sensor networks [J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2007, 6(4): 1240 - 1245.
- [7] Ye F, Luo H, Cheng J, et al. A two-tier data dissemination model for large-scale wireless sensor networks [C]// Proceedings of the 8th Annual International Conference on Mobile Computing and Networking, Atlanta: ACM Press, 2002: 148 - 159.
- [8] Heinzelman W, Chandrakasan A P, Balakrishnan H. An application-specific protocol architecture for wireless microsensor networks [J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2002, 1(4): 660 - 670.
- [9] Manjeshwar A, Agarwal D P. TEEN: A routing protocol for enhanced efficiency in wireless sensor networks [C]// Proceedings of IPDPS 2001, San Francisco: IEEE Computer Society Press, 2001: 2009 - 2015.
- [10] Lindsey S, Raghavendra C. PEGASIS: Power-efficient gathering in sensor information systems [C]// Proceedings of IEEE Aerospace Conference, Montana: IEEE Press, 2002: 1125 - 1130.

### 作者简介:

王金伟(1980 -),男,天津人,博士研究生,讲师,研究方向为无线传感器网络。