



信息科学技术专著丛书

III族氮化物半导体材料及其 在光电和电子器件中的应用

胡安琪 编著

III-NITRIDE SEMICONDUCTOR MATERIALS AND THEIR
APPLICATIONS IN OPTOELECTRONIC AND ELECTRONIC DEVICES



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com



信息科学技术专著丛书

Ⅲ 族氮化物半导体材料及其在光电 和电子器件中的应用

胡安琪 编著



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

内 容 简 介

Ⅲ族氮化物材料是继第一代和第二代半导体材料后发展起来的第三代半导体的典型材料。它具有禁带宽度大且可调、击穿电压高、载流子迁移率高等优异的物理性质,使其在光电器件和电子器件领域有重要的应用,是当前国内外研究的热点材料。

本书适合微电子、光电子、半导体材料专业的学生和教师阅读,也可供非专业人士作为入门书籍浏览。

图书在版编目(CIP)数据

Ⅲ族氮化物半导体材料及其在光电和电子器件中的应用 / 胡安琪编著. -- 北京:北京邮电大学出版社, 2020.8

ISBN 978-7-5635-6135-3

I. ①族… II. ①胡… III. ①氮化物—半导体材料—研究 ②氮化物—半导体材料—应用—光电器件—研究 ③氮化物—半导体材料—应用—电子器件—研究 IV. ①TN304 ②TN15 ③TN6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2020)第 134386 号

策划编辑:马晓仟

责任编辑:满志文 穆菁菁

封面设计:七星博纳

出版发行:北京邮电大学出版社

社 址:北京市海淀区西土城路 10 号

邮政编码:100876

发 行 部:电话:010-62282185 传真:010-62283578

E-mail: publish@bupt.edu.cn

经 销:各地新华书店

印 刷:

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:9.75

字 数:251 千字

版 次:2020 年 8 月第 1 版

印 次:2020 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5635-6135-3

定 价:38.00 元

• 如有印装质量问题,请与北京邮电大学出版社发行部联系 •

前 言

宽禁带半导体是继以硅(Si)、锗(Ge)为代表的第一代半导体和以砷化镓(GaAs)、锑化铟(InSb)为代表的第二代半导体后发展起来的第三代半导体。以氮化镓(GaN)及其化合物为代表的Ⅲ族氮化物半导体材料是典型的宽禁带半导体材料。基于Ⅲ族氮化物材料大禁带宽度、高击穿电压、高载流子迁移率等优异的物理性质,其在光电器件、射频器件及电力电子器件等领域有重要的应用,是当前国内外研究的热点材料。

作者在学生阶段一直从事Ⅲ族氮化物半导体材料及电力电子器件方面的研究工作;在参加工作后的研究方向又涉及氮化物半导体光电探测器等光电器件。鉴于作者的研究背景和科研经验,对氮化物材料体系有一定程度的理解,对相关领域的研究前沿有一定的关注。作者将自己在科研过程中的一些体会和从国内外文献当中总结出的一些创新性理论、设计和方法融入本书之中,希望对读者有些许帮助。

本书共分为四个章节,第1章主要介绍Ⅲ族氮化物半导体的基本物理性质及外延生长方法;第2章介绍Ⅲ族氮化物半导体材料的表征测试方法,相关内容参考了作者学生期间所在课题组的研究工作加以阐述;第3章和第4章在前两章的基础上,介绍了Ⅲ族氮化物半导体材料在光电器件和电子器件领域的应用和发展现状,这一部分的内容结合了作者的研究工作和当前的国际发展前沿。

限于作者的水平,本书难免有一些不妥之处,希望专家和读者加以指正。最后,感谢中央高校基本科研业务经费项目(项目号:2018RC16)对本书的经费支持。

作 者

目 录

第 1 章	Ⅲ 族氮化物半导体材料的基本性质	1
1.1	Ⅲ 族氮化物半导体的晶体结构和能带	1
1.2	Ⅲ 族氮化物半导体的基本性质	3
1.3	Ⅲ 族氮化物半导体的极化特性	3
1.4	Ⅲ 族氮化物半导体异质结中的特殊效应	5
1.4.1	极化电荷诱导界面二维电子气(2DEG)	5
1.4.2	量子限制斯塔克效应	6
1.5	Ⅲ 族氮化物半导体及其异质结结构的外延生长方法	6
1.5.1	MOCVD 外延法	6
1.5.2	MBE 外延法	8
1.5.3	HVPE 外延法	9
1.6	外延衬底的选择	11
1.6.1	GaN 衬底	11
1.6.2	蓝宝石衬底	11
1.6.3	SiC 衬底	12
1.6.4	Si 衬底	12
	本章参考文献	12
第 2 章	Ⅲ 族氮化物半导体材料物理性质的表征方法	14
2.1	高分辨 X 射线衍射	14
2.1.1	X 射线衍射基本原理	14
2.1.2	高分辨 X 射线衍射技术	15
2.1.3	高分辨 X 射线衍射仪简介	16
2.2	透射电子显微镜	17
2.2.1	透射电子显微技术的基本原理	17
2.2.2	透射电子显微镜的基本构造	18
2.2.3	透射电子显微镜的工作原理	19
2.3	扫描电子显微镜	21

2.3.1	扫描电子显微镜的基本原理	22
2.3.2	扫描电子显微镜的基本构造	23
2.3.3	扫描电子显微镜的工作原理	24
2.4	原子力显微镜	25
2.4.1	原子力显微镜的基本原理	25
2.4.2	原子力显微镜的基本构造	26
2.4.3	原子力显微镜的工作原理	27
2.5	光学检测技术	28
2.5.1	光致发光谱	28
2.5.2	电致发光谱	29
2.5.3	拉曼光谱	30
2.6	基本电学表征技术	32
2.6.1	霍尔测试技术	32
2.6.2	电容-电压测试技术	37
2.7	缺陷能级表征技术	43
2.7.1	深能级瞬态谱	43
2.7.2	热激电流谱	49
2.7.3	电流瞬态谱	51
	本章参考文献	52
第3章	Ⅲ族氮化物半导体在光电器件中的应用举例	55
3.1	GaN 基发光二极管	55
3.1.1	发光二极管	55
3.1.2	GaN 基蓝光 LED	59
3.1.3	GaN 基黄、绿光 LED	67
3.1.4	GaN 基紫外和深紫外 LED	69
3.2	GaN 基激光器	74
3.2.1	半导体激光器	74
3.2.2	GaN 基边缘发射激光器(EEL)	79
3.2.3	GaN 基垂直腔面发射激光器	81
3.3	GaN 基光电探测器	83
3.3.1	半导体光电探测器	83
3.3.2	GaN 基光电探测器	85
	本章参考文献	99
第4章	Ⅲ族氮化物半导体在电子器件中的应用举例	103
4.1	GaN 基高电子迁移率晶体管及其可靠性研究	104

4.1.1	HEMT 器件的工作原理	105
4.1.2	增强型 HEMT 器件的实现方法	109
4.1.3	GaN HEMT 的应用现状	111
4.1.4	GaN 基 HEMT 的可靠性问题	112
4.2	GaN 基垂直结构器件	138
4.2.1	垂直 GaN 基功率二极管	139
4.2.2	垂直 GaN 基功率晶体管	142
	本章参考文献	144

第 1 章 III 族氮化物半导体材料的基本性质

1.1 III 族氮化物半导体的晶体结构和能带

半导体的许多电学和光学的物理性质都取决于半导体中电子的状态和能带,而半导体的晶体结构直接决定了电子的状态和能带的形状。因此,对任何一种半导体材料,要了解其物理性质,首先应该明确材料的晶体结构。

III 族氮化物半导体材料主要包括氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)、氮化铟(InN)以及它们的多元合金,如三元合金 AlGa_{1-x}N、GaIn_xN、AlIn_{1-x}N 和四元合金 AlGaInN 等。其可能的晶体结构主要包括三种类型,分别是具有六方对称性的纤锌矿(WZ)型结构、具有立方对称性的闪锌矿(ZB)型结构和氯化钠(NaCl)型结构,这三种结构所属空间群的对称性依次升高^[1-2]。一般情况下,纤锌矿型结构是 III 族氮化物半导体呈现的最稳定和最常见的晶体结构。纤锌矿型结构是由两套六角结构套构而成,其中的原子以双原子层形式在[0001]方向按照 ABAB……的顺序堆积。闪锌矿型结构的 III 族氮化物处于亚稳状态。闪锌矿型结构与金刚石型结构类似,是由两种原子各自组成的面心立方晶格沿空间对角线彼此位移对角线长度的四分之一空间套构而成的复式晶格。闪锌矿型结构的(111)面是以双原子层的形式按 ABCABC……的顺序堆积起来的。氯化钠型结构也是由两种面心立方晶格彼此沿空间对角线位移套构成的复式格子,位移量是对角线二分之一的长度。这种结构在 III 族氮化物半导体材料中较少见,只有在某些特殊情况下才存在。例如,在高压下,材料可能从纤锌矿型结构相变为氯化钠型结构^[3]。如图 1.1.1 所示为纤锌矿型结构、闪锌矿型结构和氯化钠型结构的晶格示意图。由于纤锌矿型结构是最稳定的,所示 III 族氮化物半导体材料的外延生长和器件制备主要在纤锌矿型结构中展开,但外延过程中可能出现的局部原子排列紊乱也会导致闪锌矿型结构的出现。

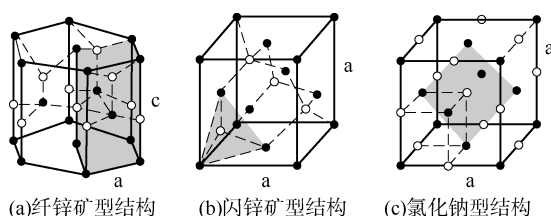


图 1.1.1 III 族氮化物半导体的晶体结构示意图

晶体的能带结构与晶体第一布里渊区的形状密切相关,如图 1.1.2 给出了在 III 族氮化物半导体中最常用的纤锌矿型结构的第一布里渊区形状。在波矢空间中,它是一个正六角柱体,图中的符号表示某些高对称点及对称轴。各点坐标如下所示:

$$\Gamma: \frac{\sqrt{2}\pi}{a}(0,0,0), \text{是布里渊区中心。}$$

$A: \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \left(0, 0, \frac{\sqrt{3}}{4}\right)$, 是 $[0001]$ 轴与第一布里渊区边界交点。

$M: \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right)$, 是 $[10\bar{1}0]$ 轴与第一布里渊区边界交点。

$K: \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \left(0, \sqrt{\frac{2}{3}}, 0\right)$, 是 $[11\bar{2}0]$ 轴与第一布里渊区边界交点。

$L: \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{\sqrt{3}}{4}\right)$, 是 $[10\bar{1}1]$ 轴与第一布里渊区边界交点。

$H: \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \left(0, \sqrt{\frac{2}{3}}, \frac{\sqrt{3}}{4}\right)$, 是 $[11\bar{2}3]$ 轴与第一布里渊区边界交点。

Δ : 表示 $[0001]$ 轴。 Σ : 表示 $[10\bar{1}0]$ 轴。 T : 表示 $[11\bar{2}0]$ 轴。

S, S', T', U, P, R 分别表示 $A-H, L-H, M-K, M-L, K-H, A-L$ 轴。

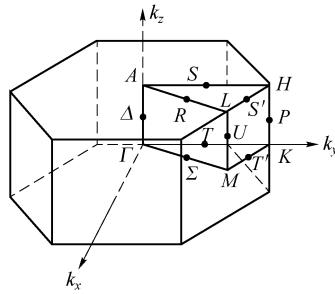


图 1.1.2 纤锌矿型结构晶体的第一布里渊区示意图^[3]

图 1.1.3 给出了由第一性原理计算出的三种典型纤锌矿结构 III 族氮化物材料 GaN、AlN 和 InN 的能带图, 图中符号与图 1.1.2 中的符号意义相同。从能带图中可见, 纤锌矿型结构的 GaN、AlN 和 InN 均为直接带隙半导体材料, 其导带能量最小值与价带能量最大值都位于布里渊区中心的 Γ 点。室温下, GaN、AlN 和 InN 的禁带宽度分别为 3.4 eV、6.2 eV 和 0.64 eV。

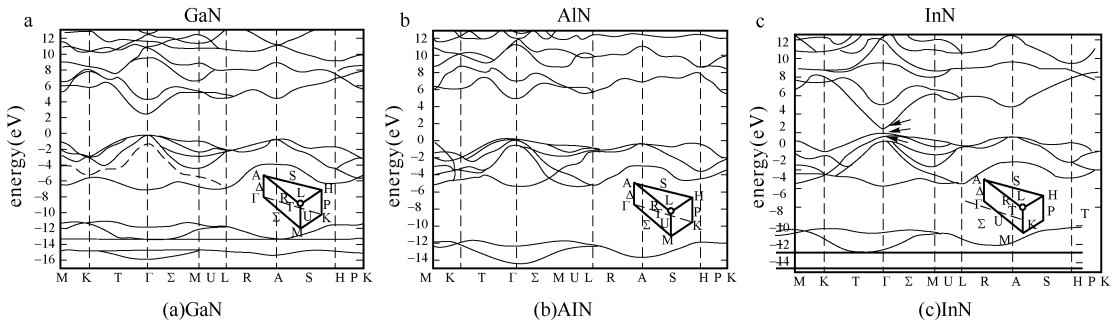


图 1.1.3 纤锌矿型 III 族氮化物的能带结构图^[4]

1.2 III族氮化物半导体的基本性质

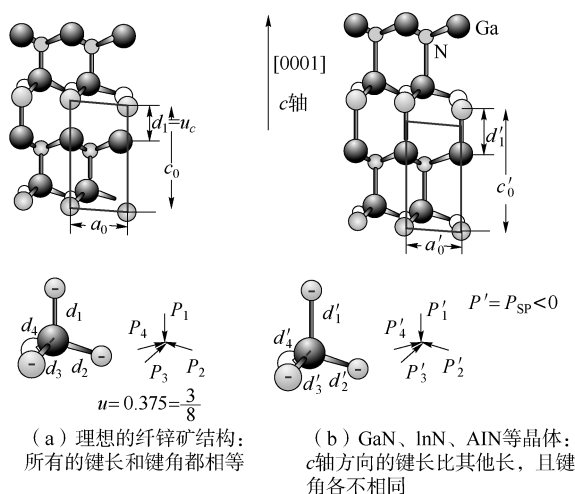
III族氮化物半导体的晶体结构和能带结构决定了其独特的物理性质,如表 1.2.1 所示为纤锌矿型 GaN、AlN 和 InN 的一些基本物理性质。

表 1.2.1 纤锌矿型 GaN、AlN 和 InN 的基本物理性质^[5-10]

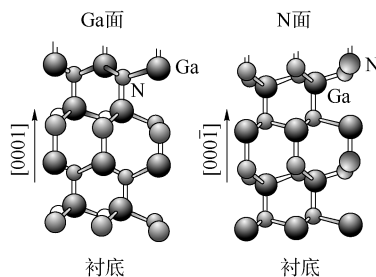
物理性质	单位	GaN	AlN	InN
晶体结构		Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
静态相对介电常数		8.9	8.5	15.3
高频相对介电常数		5.35	4.77	8.4
禁带宽度(G 能谷)	eV	3.4	6.2	0.64
电子有效质量(G 能谷)	m_e	0.20	0.48	0.12
极化光学声子能量	meV	91.2	99.2	89.0
晶格常数 a	nm	0.3189	0.311	0.354
晶格常数 c	nm	0.5185	0.498	0.570
c_0/a_0		1.627	1.601	1.612
电子迁移率	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	1007	135	3200
空穴迁移率	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	30	14	
空穴寿命	ns	约 7		
空穴扩散长度(300K)	nm	约 800		
饱和电子漂移速度	cm/s	2.5×10^7	1.4×10^7	2.5×10^7
峰值电子漂移速度	cm/s	3.1×10^7	1.7×10^7	4.3×10^7
峰值速率场	kV/cm	150	450	67
击穿场强	kV/cm	$>5 \times 10^6$		
轻空穴有效质量	m_e	0.259	0.471	
热导率	$\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$	1.5	2	
熔解温度	$^{\circ}\text{C}$	>1700	3000	1100

1.3 III族氮化物半导体的极化特性

III族氮化物半导体材料具有非常独特的特性,即非常强的极化效应,包括自发极化效应和压电极化效应。在理想的纤锌矿型结构中, c 轴方向与 a 轴方向晶格常数的比值为 $c_0/a_0 = 1.633$,此时阴阳离子构成的正四面体正负电荷中心重合,晶体不显现极性。III族氮化物半导体中金属原子和 N 原子电负性差别较大,使其晶体结构偏离了理想的纤锌矿型结构,如 GaN、AlN 和 InN 在 c 轴和 a 轴方向晶格常数之比分别为 1.627、1.601 和 1.612,均小于理想纤锌矿型结构的值。这一偏离导致正负电荷中心不重合,在原胞内出现沿 c 轴取向的偶极矩。这种由晶格对称性破缺形成的极化效应被称为自发极化(P_{sp}),如图 1.3.1 所示。自发极化方向由 Ga 面指向 N 面。


 图 1.3.1 III族氮化物材料的自发极化示意图^[11]

III族氮化物半导体根据终结原子面的不同,可以分为 Ga(Al 或 In)极性面材料和 N 极性面材料。如图 1.3.2 所示,Ga 极性面(以 GaN 为例)是指由最近邻两层 Ga、N 原子构成的双原子层中,Ga 层在原子层上方,N 层在下方,而 N 极性面的定义恰好相反。通常情况下,Ga 极性面材料的终结原子面是 Ga 面,N 极性面材料的终结原子面是 N 面。一般规定 III 族氮化物晶体中由金属原子沿 c 轴指向最近邻氮原子的矢量为 $[0001]$ 方向,反之为 $[000\bar{1}]$ 方向^[12]。结合图 1.3.2 可见,Ga 极性面晶体材料的生长反向为 $[0001]$ 方向,自发极化方向为 $[000\bar{1}]$ 。N 极性面晶体材料恰好相反,生长方向是 $[000\bar{1}]$ 方向,自发极化方向为 $[0001]$ 方向。因此,(0001)面被称为纤锌矿型 III 族氮化物半导体材料的极性面。除极性面以外,还存在半极性面[如 r 面 $(1\bar{1}02)$]和非极性面[如 m 面 $(1\bar{1}00)$, a 面 $(11\bar{2}0)$]。


 图 1.3.2 Ga 极性和 N 极性 GaN 材料的晶格结构图^[11,13,14]

除了自发极化以外,III族氮化物中还存在由晶格畸变引起的压电极化特性。III族氮化物异质外延过程中,氮化物材料与衬底之间如果存在较大的晶格失配,就会拉伸或压缩氮化物的晶格;或者由不同氮化物材料构成异质结结构时,材料之间的晶格常数差异也会导致晶格扭曲。这些晶格畸变也会引起原胞正负电荷中心的偏移,从而在自发极化基础上,增加了另外的极化场,称之为压电极化(P_{pe})。当晶格在(0001)面上被拉伸(即产生张应变)时,压电极化引起的正负中心偏移方向与自发极化相同,使总极化强度增加(为压电极化强度和自发极化强度之和);当晶格在(0001)面上被压缩(即产生压应变)时,压电极化引起的正负电荷偏移方向与

自发极化相反,总极化强度为压电极化强度和自发极化强度之差。压电极化强度由晶体的压电系数 e 和应变张量 ϵ 的乘积所决定,因此晶体沿 c 轴的压电极化强度 P_{PE} 可以表示为

$$P_{\text{PE}} = e_{33}\epsilon_z + e_{31}(\epsilon_x + \epsilon_y) \quad (1.3.1)$$

式中, e_{33} 和 e_{31} 是压电系数张量 e 的两个分量; $\epsilon_z = (c - c_0)/c_0$, 表示沿着 c 轴方向的应变大小; $\epsilon_x = \epsilon_y = (a - a_0)/a_0$, 表示平面内的双轴应变大小,其中 c, a 是应变后晶体的晶格常数, c_0, a_0 是晶体的本征晶格常数,它们之间的关系为

$$\frac{c - c_0}{c_0} = -2 \frac{c_{12}}{c_{33}} \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1.3.2)$$

式中, c_{12}, c_{33} 为弹性系数。联立上述等式可以得到沿着 c 轴方向的压电极化强度表达式为

$$P_{\text{PE}} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} \left(e_{31} - e_{33} \frac{c_{12}}{c_{33}} \right) \quad (1.3.3)$$

1.4 III族氮化物半导体异质结中的特殊效应

1.4.1 极化电荷诱导界面二维电子气(2DEG)

基于III族氮化物半导体的极化效应,当不同材料形成异质结时,会呈现某些特殊的性质。例如,Ga 极性 AlGa_N/Ga_N 异质结,如图 1.4.1 所示,由于 AlGa_N 在(0001)面内的晶格常数小于 Ga_N,当两者形成异质结时,AlGa_N 受到张应力,AlGa_N 层自发极化与压电极化方向相同,总极化强度为两者之和,由表面指向异质界面。对于较厚的 Ga_N 层,可忽略 AlGa_N 层对它的应力,只考虑自发极化。在异质结界面处,由 AlGa_N 层产生的极化正电荷大于由 Ga_N 层产生的极化负电荷,使界面处留有净的正极化电荷 $+\sigma$ 。为了实现电中性,这部分正电荷会在 Ga_N 层靠近界面处诱导出高浓度电子,这部分电子被限制在很薄的势阱中,形成二维电子气^[13,15]。这层极化诱导的 2DEG 并非来源于掺杂,即使没有进行故意掺杂,AlGa_N/Ga_N 异质结中 2DEG 面密度在室温下一般也能高达 $10^{13}/\text{cm}^2$ 。正是由于高浓度 2DEG 的获得不需要通过掺杂实现,再加上高浓度电子对电离杂质散射有一定的屏蔽作用,2DEG 几乎不受杂质散射,因此具有非常高的迁移率(室温下可达 $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。基于异质结 2DEG 特性的 AlGa_N/Ga_N 基高电子迁移率晶体管(HEMT)在高功率电子器件和微波器件中具有重要应用。在颠倒的 Ga 极性 Ga_N/AlGa_N 异质结结构中,界面处形成的是负的净极化电荷,不能形成 2DEG,但在一定条件下可能形成二维空穴气(2DHG)。N 极性异质结与 Ga 极性情况恰好相反。

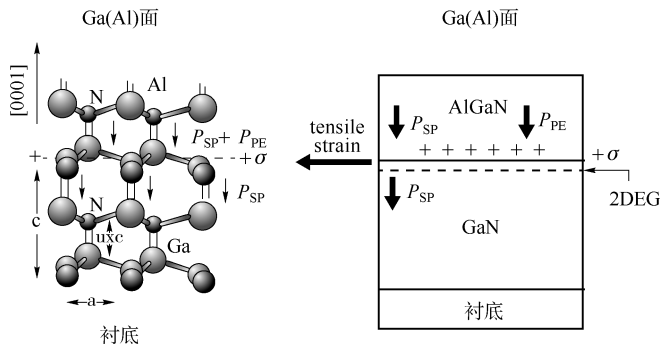
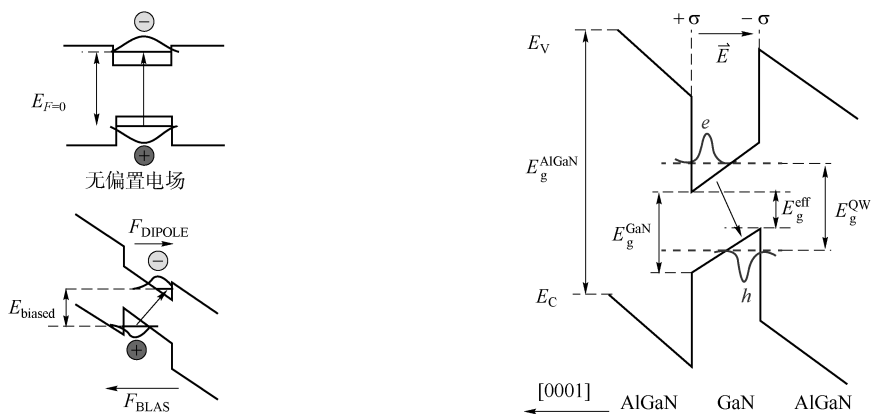


图 1.4.1 Ga(Al)极性在 AlGa_N/Ga_N 异质结中 2DEG 的形成机制

1.4.2 量子限制斯塔克效应

量子限制斯塔克效应(Quantum Confined Stark Effect, QCSE)是指半导体量子阱结构在电场作用下,能带发生倾斜,使电子—空穴对在空间上发生分离、波函数交叠量减少,从而引发发光器件的发光效率下降和吸收边向长波方向红移的现象。在III族氮化物半导体组成的发光器件中,由于极化效应的存在,即使没有外加电场,电子—空穴对在极化场的作用下也可能发生分离^[16-17]。因此,III族氮化物半导体发光器件的研究需要考虑量子限制斯塔克效应的影响。如图1.4.2所示。



(a)外电场引起量子限制斯塔克效应示意图 (b)AlGaN/GaN/AlGaN量子阱结构中由极化场引起量子限制斯塔克效应示意图

图 1.4.2 外电场和 AlGaN/GaN/AlGaN 量子阱结构中由极化场引起量子限制斯塔克效应示意图

1.5 III族氮化物半导体及其异质结结构的外延生长方法

所谓外延,就是在单晶衬底上,按照器件或电路设计所需要的厚度,沿衬底的结晶方向再生长一层新的单晶。这层单晶是外来原子严格因循衬底的原子排列方式,从衬底表面开始,一个原子层一个原子层地堆积起来的。通过适当的外延方法,可直接生长与衬底同质或不同质的、与衬底导电类型相同或不不同的半导体薄层,并且薄层的杂质浓度和厚度都易于控制。目前,III族氮化物半导体及其异质结构有三种主流的外延生长方法,即金属有机物化学气相淀积法(MOCVD)、分子束外延法(MBE)和氢化物气相外延法(HVPE)。下面对这三种方法分别加以介绍。

1.5.1 MOCVD 外延法

MOCVD是采用III族、II族元素的有机化合物和V族、VI族元素氢化物等作为晶体生长的原材料,以热分解方式在衬底上进行外延生长III~V族,II~VI族化合物以及它们的多元化合物的薄层单晶的生长方法。自20世纪60年代被首次提出以来,经过70年代至80年代的发展,90年代已经成为砷化镓、磷化铟等光电子材料外延片制备的核心生长技术,特别是制备GaN基发光二极管和激光器外延片的主流方法。MOCVD外延生长系统包括气体输运分系统、反应室分系统、尾气处理分系统、控制分系统以及原位监测分系统五个主体部分。其中,气体输运分系统是向反应室输运各种源,并且实现其精确控制计量、输入的时

间和顺序以及进入反应室的总气体流速等。它主要由载气供应子系统、金属有机物源供应子系统、氢化物供应子系统以及生长/放空多路组合阀组成。反应室分系统主要包括承载衬底的石墨基座、加热器、温度传感器、光学检测窗口以及密封设计配件。尾气处理分系统主要用来处理反应后流出的有毒颗粒和气体,一般是通过裂解或化学催化的办法来完成。生长控制分系统主要由可编程控制器和与之相连的控制计算机组成。其中,控制器负责各种信号的采集、处理和输出;计算机负责材料生长过程中的监控和记录。原位监测分系统由反射率校正红外辐射高温计、反射率监测、翘曲监测等部分组成。图 1.5.1 是一个低压 MOCVD 生长系统的示意图。

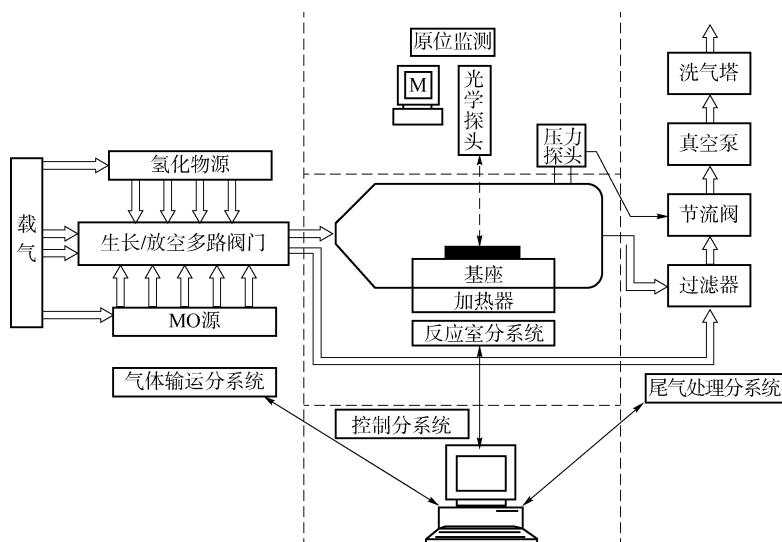


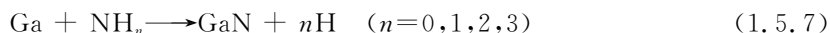
图 1.5.1 低压 MOCVD 生长系统示意图^[18]

以 GaN 为例, GaN 薄膜用 MOCVD 外延法的热力学和动力学的基本过程如图 1.5.2 所示。外延过程中发生的反应主要有:

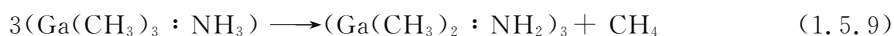
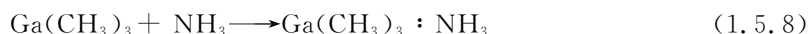
(1) TMGa(Ga 源)和 NH_3 (N 源)的裂解反应:



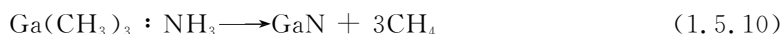
(2) GaN 的合成反应:



(3) 气相副反应:



(4) 合成物的分解反应



MOCVD 技术基于其设备相对简单、造价相对较低、生长速度适中、膜厚可精确控制等特

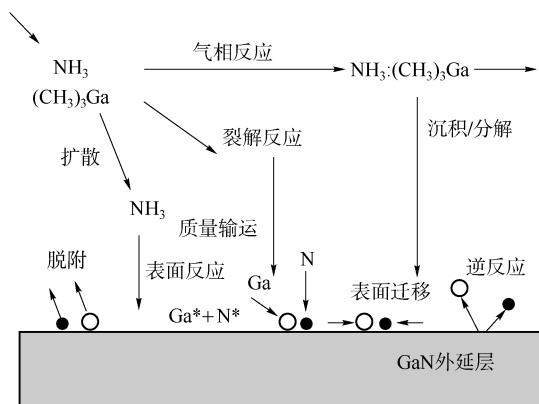


图 1.5.2 GaN 薄膜用 MOCVD 外延法的热力学和动力学的基本过程示意图^[19]

点,是适用于工业化生产的外延 III 族氮化物半导体及其导质结结构最主流的方法。为了进一步降低生长温度,提高 GaN 薄膜的质量,人们不断改进装置,在原先基础上先后发展了低压 MOCVD(LP-MOCVD)、电子回旋共振-等离子体辅助 MOCVD(ERC-PEMOCVD)、光辅助 MOCVD 等,逐步完善了 MOCVD 设备功能,使其更有利于生产高质量的 III 族氮化物外延层。

1.5.2 MBE 外延法

20 世纪 60 年代末 70 年代初由贝尔实验室发展起来的 MBE 技术,是在超高真空环境下以热蒸发的形式将构成晶体的单质元素以一定热运动速度、按一定比例沉积至衬底上实现材料外延生长的方法。MBE 生长温度低,能够有效避免界面处的原子互扩散,实现具有陡峭界面的异质结结构外延;其生长速率低,可精确控制掺杂、组分和薄膜厚度,是一种原子级生长技术,有利于生长多层异质结结构;超高真空环境有效降低了外延过程中的非故意掺杂,有利于高质量、低缺陷材料的制备。因此,MBE 在原子层、短周期超晶格、量子点、纳米线等结构的外延生长方面具有不可替代的优势。MBE 外延系统主要由真空系统、控制系统和原位监测系统部分组成。其中,真空系统主要用来维持超高真空生长环境,由真空腔室、阀门、真空泵和真空监测部件构成,传送样品的送样室、存储样品和样品预处理的准备室和样品生长室都在真空腔室中;控制系统包括各组件的电源、控制器、操作面板及相应软件等,用于控制和维持各组件的正常运转;原位监测系统包括束流监测(Beam Flux Monitor, BFM),反射式高能电子衍射仪(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED),激光反射谱,X 射线光电子谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS),椭偏仪(Spectroscopic Ellipsometry, SE),同轴碰撞离子散射谱(Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy, CAICISS)等。主要用于监测生长过程中源的束流、表面平整度、衬底温度等参数,以便精确调控外延结构的组分、厚度、周期等信息。其中 RHEED 是分子束外延系统中最常用的原位监测技术,它主要利用探测高能电子在样品表面入射后产生的布拉格衍射图案,并通过分析图案的明暗变化、形状、间距、振荡周期及演变趋势等参数,推测出外延膜的源束流比、衬底温度、晶格取向、晶格常数、组分、应力分布和生长行为等信息,从而反馈调节、优化材料的生长窗口。

MBE 的生长过程可分为以下五个阶段,如图 1.5.4 所示。

(1) 沉积(Deposition):源炉喷射的活性原子或分子以无相互间作用的形式自由沉积至衬底上,形成表面吸附原子或分子。

- (2) 迁移(Diffusion):表面吸附原子或分子在表面发生分解并迁移。
- (3) 成核(Nucleation):表面吸附原子迁移至晶格的平台(Terrace)、扭结(Kink)、台阶(Step)和空位(Vacancy)等位置进行外延生长。
- (4) 再蒸发(Desorption):未进入晶格参与外延生长的原子从衬底上解吸附并脱离外延表面。
- (5) 液滴(Droplet):不参与晶格生长且未能及时脱附的金属原子在生长表面聚集形成金属液滴。

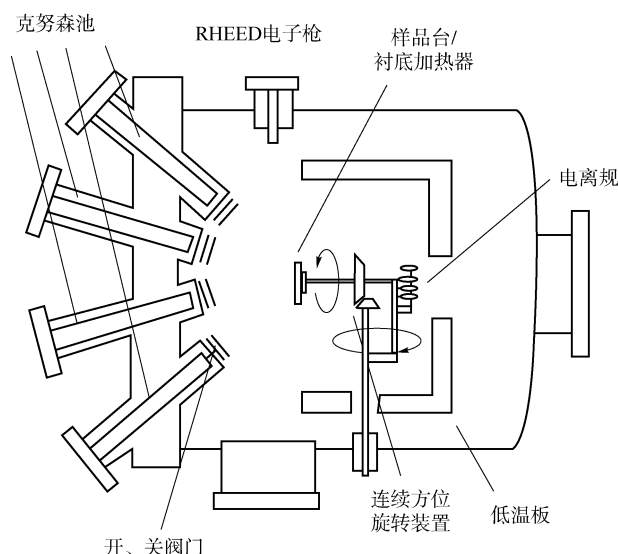


图 1.5.3 分子束外延(MBE)系统示意图^[20]

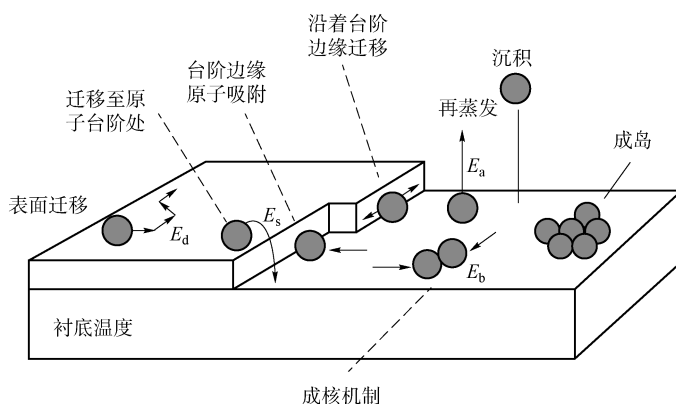


图 1.5.4 MBE 的生长过程中入射原子或分子束在衬底表面的沉积、迁移、成核、再蒸发和液滴示意图

MBE 生长方法能够对外延薄膜进行精确调控,但缺点是相比于 MOCVD 外延技术,目前设备产量偏低,适用于科学研究。

1.5.3 HVPE 外延法

HVPE 是一种经典的常压化学气相淀积技术。1969 年,Maruska 和 Tietjen 改进了以往生长砷化镓(GaAs)和磷化铟(InP)的氢化物设备,制备出世界上第一个 GaN 单晶。这种方法

生长速度快,可达每小时几十微米甚至百微米,并且其设备简单,成本低,非常适合生长厚膜 GaN 衬底。HVPE 生长系统主要可以分为气体供给和控制系统,反应室,加热源和尾气排放系统。反应室大致包括低温区和高温区两个加热温区。生长 GaN 时,高纯 HCl 气体伴随着载气进入源区的镓舟,与金属 Ga 发生化学反应形成气态 GaCl 和 H_2 ,此反应发生在低温区,温度为 850 $^{\circ}C$ 左右。GaCl 气体与 NH_3 于高温区(温度约为 1000 $^{\circ}C$)衬底附近再次发生化学反应生成 GaN。HVPE 系统的反应室结构主要分为水平式和垂直式两种,不论哪种结构,其工作原理大致相同。

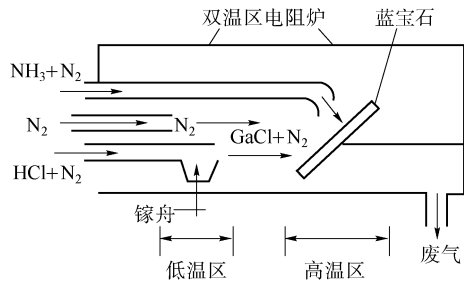


图 1.5.5 水平式 HVPE 生长 GaN 示意图^[21]

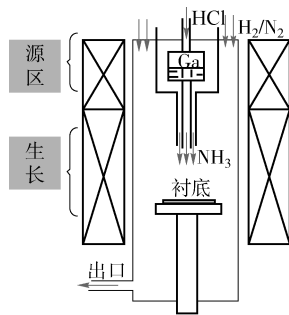


图 1.5.6 垂直式 HVPE 生长 GaN 示意图^[21]

MOCVD、MBE 和 HVPE 氮化物外延生长技术各有优缺点,表 1.5.1 所示为这三种技术各自的优势和缺点。实际的生产和科研工作要根据具体的需求选择合适的外延方法。

表 1.5.1 MOCVD、MBE 和 HVPE 外延技术的优缺点

生长技术	优点	缺点
MOCVD	原子级界面,高生长速度,超高质量薄膜,高生产量,成本适中	缺少原位表征, NH_3 消耗量大,P 型 Mg 掺杂需进行掺杂激活工艺
MBE	原子级界面,高纯度生长,无 H 环境,可用等离子体或激光进行辅助生长	需超高真空,低生长速率,低温生长,低生产量,成本昂贵
HVPE	生长技术简单,超高生长速率,较高质量薄膜	非平滑界面,氢气环境,极高温条件