

文章编号: 1004 - 0609(2004) S1 - 0386 - 05

InN 和 GaN 系衬底材料的研究和发展^①

徐 军, 周圣明, 杨卫桥, 夏长泰, 彭观良, 蒋成勇, 周国清, 邓佩珍
(中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: InN 和 GaN 是宽禁带半导体中最重要的光电子材料, 但现在还存在一些技术上的困难阻碍了它们的研究进展, 其中一个重要的问题就是缺少合适的衬底材料。虽然现在对衬底材料的要求相对降低了, 但为了生长出高质量的外延薄膜, 选择合适的衬底材料还是非常必要。本文针对目前使用的 InN 外延衬底材料分别进行了讨论, 评价了它们的优缺点, 指出目前实用的 InN 衬底材料是有限的, 应用最多的还是蓝宝石衬底和 MgAl₂O₄ 晶体, 且 MgAl₂O₄ 晶体比蓝宝石晶体更有前景。

关键词: InN; GaN; 宽禁带半导体; 衬底

Research and development of InN and GaN substrates

XU Jun, ZHOU Sheng-ming, YANG Wei-qiao, XIA Chang-tai,
PENG Guang-liang, JIANG Cheng-yong, ZHOU Guo-qing, DENG Pei-zhen
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: InN and GaN are the most important optoelectronic materials of wide band gap semiconductors now. But there were still some difficulties hinder research progress, and one of which was absence of acceptable substrates to InN film. Although epitaxy technology has developed, suitable substrates materials are still important to selecting fine InN film. The research developments on InN substrates were reviewed, the advantage and shortcoming of those substrates were evaluated. It is found that sapphire and MgAl₂O₄ crystal are the usual used substrates to InN film now, and MgAl₂O₄ crystal is better to sapphire.

Key words: InN; GaN; wide band gap semiconductor; substrate

近年来, 宽带隙 III V 族化合物半导体(以 GaN 为代表)作为第三代电子材料正在兴起, 尤其是 InN 化合物以及 InN 与 GaN 或 AlN 的组合化合物半导体材料受到了越来越多的关注, 它们将在光电子器件、光电集成、超高速微电子器件和超高频微波器件及电路上得到重要应用, 有十分广阔的前景。但由于目前还存在一些技术上的困难阻碍了它们的研究进展, 其中一个重要的问题就是缺少与之晶格和热膨胀相匹配的衬底材料。虽然随着外延薄膜生长技术的不断进步, 对衬底材料的要求相对降低, 但为了生长出高质量的外延薄膜选择合适的衬底材料还是非常必要的, 因此为 InN 寻找新型的衬

底材料就成为一个亟待解决的问题。

1 衬底材料的评价因素

寻找更合适的衬底是 GaN 基技术的一个重要目标, 且对一种衬底材料的评价要综合考虑以下几个因素:

1) 衬底与外延膜的晶格匹配。衬底材料和外延膜晶格匹配至关重要。晶格匹配包含 2 个内容: 一是与外延生长面内的晶格匹配, 即在生长界面所在平面的某一方向上衬底与外延膜相匹配; 另一个是沿衬底表面法线方向上的匹配, 如果在这个方向

① 作者简介: 徐 军(1965-), 男, 研究员, 博士

通讯作者: 徐 军, 中国科学院上海光学精密机械研究所; 电话: 021-69918486; E-mail: xujun@mail.shnc.ac.cn

上失配度过大, 则衬底表面的任何不平或微小起伏都可能引入缺陷, 并延伸到外延膜中。

2) 衬底与外延膜的热膨胀系数匹配。热膨胀系数的匹配也很重要, 外延膜与衬底材料在热膨胀系数上相差过大不仅可能使外延膜在生长过程中质量下降, 还可能会在器件工作过程中, 由于发热而造成器件的损坏。

3) 衬底与外延膜的化学稳定性匹配。衬底材料需要有相当好的化学稳定性, 不能与外延膜发生化学反应, 使外延膜质量下降。

4) 衬底材料制备的难易程度及成本的高低。考虑到产业化发展的需要, 衬底材料的制备要求简单, 且成本不能太高。

目前广泛使用的 InN 外延衬底材料主要有以下几种, 分述如下:

InN, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), MgAl_2O_4 (111), LiAlO_2 和 LiGaO_2 , ZnO, Si, 6H-SiC, MgO, GaAs(111) 等。

2 III V 族化合物材料结晶形式及性能

III V 族化合物如 GaN, AlN, InN, 这些材料都有两种结晶形式, 一种是立方晶系的闪锌矿结构, 另一种是六方晶系的纤锌矿结构。以蓝光辐射为中心形成研究热点的是纤锌矿结构的氮化镓、氮化铝、氮化铟, 且主要为它们的固溶体。这些材料的禁带是直接跃迁型, 因而有很高的量子效率。用这 3 种材料按不同组份和比例生成的固溶体, 其禁带宽度可在 2.2 eV 到 6.2 eV 之间变化(见图 1)。这样, 用这些固溶体制造的发光器件就可以覆盖整个可见光区和部分紫外光区(见图 2), 是光电集成材料和器件的发展方向。表 1 列出了几种 III V 族氮化物材料的特性。

表 1 几种 III V 族氮化物材料的特性

名称	晶体结构	晶格常数/nm	禁带宽度 (300 K)/eV	熔点/°C
GaN	立方晶系	0.452	3.4	1 050
	六方晶系	$a = 0.318, c = 0.5166$	3.25	
AlN	立方晶系	0.438	6.3	2 400
	六方晶系	$a = 0.3111, c = 0.498$	6.2	
InN	立方晶系	0.498	2.0	1 200
	六方晶系	$a = 0.3533, c = 0.5692$	2.2	

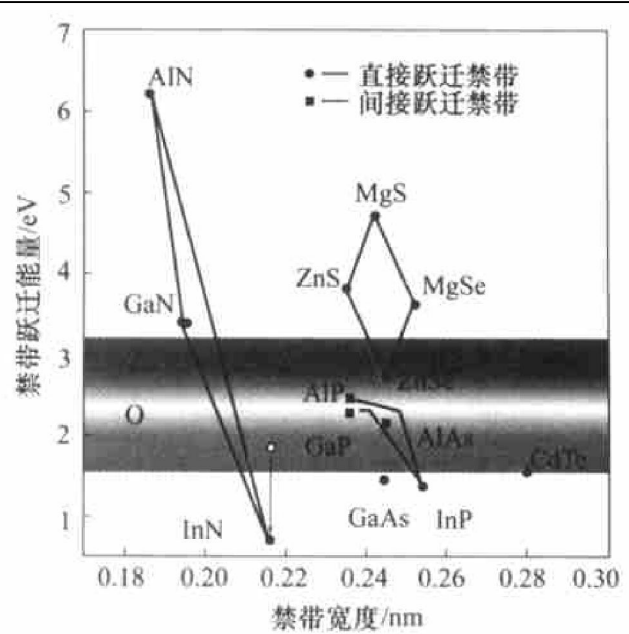


图 1 III V 族 InN-GaN 氮化物材料

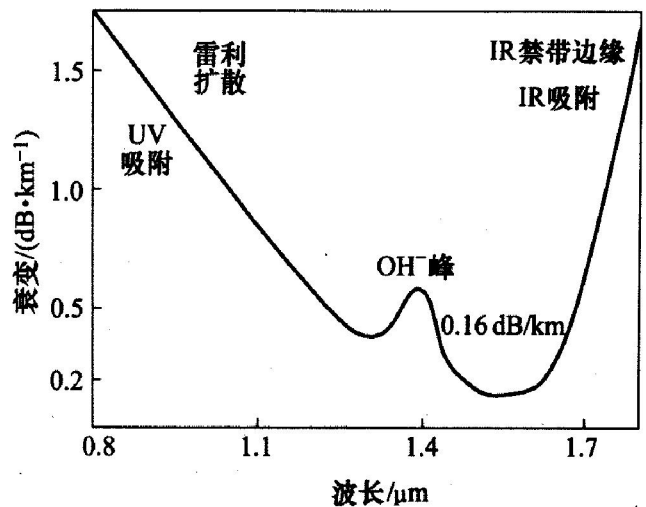


图 2 GaN、AlN、InN 固溶体器件覆盖整个可见光区和部分紫外光区

2.1 InN 和 GaN

因为异质外延氮化物薄膜通常带来大量的缺陷(如位错), 缺陷的存在导致大量的无辐射复合、散射等, 损害了器件的性能。与 GaN 一样, 如果能在 InN 上进行同质外延生长, 可大大减少缺陷, 那么器件的性能就产生一个巨大的飞跃。但由于生长大尺寸 InN 单晶的技术常不成熟, 且生长成本高, 离实际应用尚有相当长的距离。

2.2 蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶, 即蓝宝石晶体。(0001) 面蓝宝石是目前最常用的 InN 外延衬底材料。它们的匹配方向为: $\text{InN}(001) \parallel \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001), \text{InN}[110] \parallel$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [100]^[11, 12]。因为衬底表面在薄膜生长前的氮化中变为 AlN, InN 绕 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 衬底的六面形的格子结构旋转 30°, 这样它们的失配度就比原来的 29% 稍有减少。虽然(0001)面蓝宝石与 InN 晶格的失配率高达 25%, 但由于其为六方对称, 熔点为 2 050 °C, 最高工作温度可达 1 900 °C, 具有良好的高温稳定性和机械力学性能, 加之对它研究较多的生产技术较为成熟, 价格便宜, 在目前仍然是应用最为广泛的衬底材料。

2.3 镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)

MgAl_2O_4 晶体, 即铝酸镁晶体, 它是一种高熔点(2 130 °C)、高硬度(莫氏 8 级)的晶体材料, 属面心立方晶系, 空间群为 Fd3m, 晶格常数为 0.808 5 nm。该晶体是一种优良的传声介质材料, 在微波段的声衰减低, 用它制作的微波延迟线插入损耗小且其与 Si 的晶格匹配性能好, 膨胀系数也与 Si 相近, 因而外延 Si 膜的形变扭曲小, 制作的大规模超高速集成电路速度比用蓝宝石制作的速度要快。此外, 国外又用 MgAl_2O_4 晶体作超导材料, 效果很好。近年来, 国内外对 MgAl_2O_4 晶体用于 GaN 的外延衬底材料研究较多, 由于其具有良好的晶格匹配((111)面 MgAl_2O_4 晶体与 GaN 晶格的失配率为 9%)和热膨胀匹配、优良的热稳定性和化学稳定性以及良好的机械力学性能等优点, 目前 MgAl_2O_4 晶体是 GaN 较为合适的衬底材料之一, 已在 MgAl_2O_4 基片上成功地外延出高质量的 GaN 膜, 并已经研制成功蓝光 LED 和 LD。此外, MgAl_2O_4 衬底最吸引人之处在于可通过解理的方法获得激光腔面。

在前人研究的基础上, 近年来把 MgAl_2O_4 晶体用作 InN 的外延衬底材料的研究也陆续见之于文献报道。它们之间的匹配方向为: InN(001) // MgAl_2O_4 (111), InN [110] // MgAl_2O_4 [100], InN 绕 MgAl_2O_4 (111) 衬底的四方、六方形格子结构旋转 30°。研究表明, (111)面 MgAl_2O_4 晶体与 InN 晶格的失配率为 15%, 晶格匹配性能要大大优于蓝宝石((0001)面蓝宝石与 InN 晶格的失配率高达 25%)。而且, 如果位于顶层氧原子层下面的镁原子占据有效的配位晶格位置以及氧格位置, 可将晶格失配率进一步降低至 7%, 这个数字要远远低于蓝宝石的晶格失配率。所以 MgAl_2O_4 晶体是一种

很有发展潜力的 InN 外延衬底材料。

2.4 LiAlO_2 和 LiGaO_2

以前的研究是把 LiAlO_2 和 LiGaO_2 用作 GaN 外延衬底材料。它们与 GaN 外延膜的失配度相当小, 分别为 1.4% 和 0.2%, 这使得它们成为一种相当合适的 GaN 外延衬底材料。同时, LiGaO_2 作为 GaN 外延衬底材料还有独到的优点: 外延生长 GaN 后, LiGaO_2 衬底可以被腐蚀, 只剩下 GaN 外延膜, 这将极大地方便了器件的制作。但由于 LiGaO_2 晶体中的锂离子很活泼, 在普通的外延生长条件下(如 MOCVD 法的化学气氛和生长温度)不能稳定存在, 故其单晶作为 GaN 外延衬底材料还有待于进一步研究。鉴于此经验, 目前也很少把 LiAlO_2 和 LiGaO_2 用作 InN 的外延衬底材料。

2.5 ZnO

ZnO 单晶属于六方晶体, (0001)面 ZnO 与 InN 晶格的失配度较小, 但由于 ZnO 难以生长, 在薄膜的沉积温度下往往已经发生升华, 因此其应用受到了很大的限制。如能有一个比较好的工艺使 ZnO 克服升华, 则 ZnO 单晶有可能成为一种很有前途的衬底材料。

2.6 Si

单晶 Si 是产量最大、应用最广的半导体材料。以 Si 作为 InN 衬底材料是比较好的选择, 因而有可能将 InN 基器件与 Si 器件集成。此外, Si 技术在半导体工业中已相当成熟。由此可以想象, 如在 Si 衬底上能生长出器件质量的 InN 外延膜, 则将大大简化 InN 基器件的制作工艺, 减小器件的大小。

2.7 6H-SiC

6H-SiC 作为衬底材料应用的广泛程度仅次于蓝宝石。同蓝宝石相比, 6H-SiC 与 InN 外延膜的晶格匹配得到改善, 6H-SiC 本身即具有蓝色发光特性, 且为低阻材料, 可以制作电极, 这就使器件在包装前对外延膜进行完全测试成为可能, 从而增强了 6H-SiC 作为衬底材料的竞争力。又由于 6H-SiC 为层状结构易于解理, 衬底与外延膜之间可获得高质量的解理面, 这将大大简化器件的结构。但同时由于其层状结构, 在衬底表面常有台阶出现, 这些台阶给外延膜引入了大量的缺陷。

2.8 MgO

MgO 晶体属立方晶系, NaCl 型结构, 熔点为 2800 °C。因 MgO 晶体在 MOCVD 气氛中不够稳定, 因而使用较少。特别是对于熔点和生长温度更高的 InN 薄膜。

2.9 GaAs

GaAs(111) 也是目前生长 InN 薄膜的一种衬底材料。当衬底的氮化温度低于 700 °C, 生长 InN 薄膜的厚度小于 0.05 μm 时, InN 薄膜为立方结构; 当其厚度超过 0.2 μm 时, 立方结构消失, 全部转变为六方结构的 InN 薄膜。InN 薄膜在 GaAs(111) 衬底上的核化方式与, InN 薄膜在 α-Al₂O₃(001) 衬底上的行为有非常大的差别, 它们没有在白宝石衬底上生长 InN 薄膜时出现的柱状、纤维状的结构, 从而其表面表现为非常平整。

2.10 ZrB₂

ZrB₂ 是 2001 年日本科学家首次提出用于氮化物外延的新型衬底, 该衬底与氮化物晶格匹配, 且具有相匹配的热膨胀系数和具有高的电导率。主要用助熔剂法和浮区法生长, 晶体较难生长。

表 2 和表 3 分别列出了 InN 及其衬底材料的晶格参数, 以及 GaN 及其衬底材料的晶格参数。

由于目前可以应用的 InN 衬底材料非常丰富, 但全面衡量后, 实用的 InN 衬底材料还是有限, 因此获得最多应用的是蓝宝石衬底和 MgAl₂O₄ 晶体, 而 MgAl₂O₄ 晶体比蓝宝石晶体更好些。

表 2 InN 及其衬底材料的晶格参数

衬底材料	晶型	晶格参数	Δa/a	匹配方向
InN	六方	a= 0.352 3 c= 0.568 8	0%	
GaN	六方	a= 0.316 8 c= 0.517 8		[0001]
α-Al ₂ O ₃ (0001)	六方	a= 0.475 8 c= 1.299 1	25%	[0001]
6H-SiC	六方	a= 0.308 c= 1.51 2		[0001]
LiAlO ₂	四方	a= 0.517 c= 0.626		[100]
LiGaO ₂	正交	a= 0.540 2 b= 0.637 2 c= 0.5007		[001]
MgO	立方	a= 0.412 6		[100]
ZnO	六方	a= 0.325 2 c= 0.531 3		[0001]
MgAl ₂ O ₄	立方	a= 0.808 3	7% ~ 15%	[111]

表 3 GaN 常用外延衬底材料的比较

衬底材料	晶型	晶格参数	Δa/a	匹配方向
GaN	六方	a= 0.3168 c= 0.5178	0.0%	[0001]
α-Al ₂ O ₃ (0001)	六方	a= 0.475 8 c= 1.299 1	14%	[0001]
α-Al ₂ O ₃ (110)	六方	a= 0.475 8 c= 1.299 1	21%	[110]
6H-SiC	六方	a= 0.308 c= 1.512	3.5%	[0001]
LiAlO ₂	四方	a= 0.517 c= 0.626	1.4%	[100]
LiGaO ₂	正交	a= 0.540 2 b= 0.637 2 c= 0.500 7	0.2%	[001]
MgO	立方	a= 0.412 6	13.0%	[100]
ZnO	六方	a= 0.325 2 c= 0.531 3	2.2%	[0001]
MgAl ₂ O ₄	立方	a= 0.808 3	9.0%	[111]
ZrB ₂	立方	a= 0.317	< 0.1%	

参考文献

- [1] Nakamura S, Senoh M, Nagahama s, et al. In GaN/ GaN/ AlGaIn-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: 1568.
- [2] Kneissl M, Bour D P, Johnson N M, et al. Characterization of AlGaIn diode lasers with mirrors from chemically assisted ion beam etching[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 1539.
- [3] Eliseev P G, Perlin P, Lee J, et al. “Blue” temperature-induced shift and band-tail emission in InGaIn-based light sources[J]. Appl Phys Lett, 1997, 71: 569.
- [4] Perlin P, Kisielowski C, Iota V, et al. InGaIn/ GaN quantum wells studied by high pressure, variably temperature, and excitation power spectroscopy[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73: 2778.
- [5] Takeuchi T, Wetzel C, Yamaguchi S, et al. Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined stark effect[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73: 1691.
- [6] Crowell P A, Yong D K, Keller S, et al. Near-field scanning optical spectroscopy of an InGaIn quantum well [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 927.
- [7] Wang T, Nakagawa D, Lachab M, et. al. Optical investigation of InGaIn/ GaN multiple quantum wells[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74: 3128.
- [8] Wang T, Saeki H, Bai J, et al. Effect of silicon doping on the optical and transport properties of InGaIn/ GaN

- multiple quantum well structures [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76: 1737.
- [9] Doppalapudi D, Lliopoulos E, Basu S N, et al. Epitaxial growth of GaN thin films on A-plane sapphire by molecular beam epitaxy [J]. J Appl Phys, 1999, 85: 3582.
- [10] Moustaks T D, Monlar R J, Lei T, et al. Mater. Res Soc Symp Proc, 1992, 242: 427.
- [11] Moustaks T D, Lei T, Monlar R J, et al. Growth of GaN by ECR-assisted MBE [J]. Phys B, 1993, 185: 36.
- [12] Kato T, Kung P, Saxler A, et al. Morphology of twinned GaN grown on (11•0) sapphire substrates [J]. Solid State Electron, 1997, 41, 227.
- [13] Kato T, Ohsato H, Okuda T, et al. Simultaneous growth of two differently oriented GaN epilayers on sapphire (11•0) [J]. J Crystal Growth, 1997, 183: 131.
- [14] Bai J, Wang T, Sakai S, et al. Photoluminescence study on InGaN/GaN quantum well structure grown on (1120) sapphire substrate [J]. Jpn. J. Appl. Phys, 2001, 40(7).
- [15] Bai J, Wang T, Sakai S. A study on dislocations in InGaN/GaN multiple quantum well structure grown on (1120) sapphire substrate [J]. J Crystal Growth, 2001, 223: 61.
- [16] Vispute R D, Taiyansky V, Trajanovic Z. High quality crystalline ZnO buffer layer on sapphire (001) by pulse laser deposition for III V nitrides [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(20): 2735 - 2737.
- [17] XU Jun, XU Ke, DENG Peizhen, et al. Crystal growth and crystallization habit of a novel substrate material LiGaO₂ [A]. The 7th China-Japan Symposium on Science and Technology of Crystal Growth and Materials [C].
- [18] 徐科, 邓佩珍, 徐军, 等. 两种新型衬底材料 LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 晶体的腐蚀形貌和缺陷研究 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 381 - 384.
- [19] 徐科, 邓佩珍, 周永宗, 等. 新型蓝光衬底材料 LiAlO₂ 晶体的生长和缺陷分析 [J]. 光学学报, 1998, 18(3): 381 - 384.
- [20] 徐科, 徐军, 周国清, 等. GaN 外延衬底 LiGaO₂ 晶体的生长和缺陷 [J]. 光学学报, 1998, 18(4): 499 - 502.
- [21] Nishimura S, Terashima K. Growth of GaN on Si substrates using BP thin layer as a buffer [J]. Materials Science and Engineering, 2000, B75: 207 - 209.
- [22] Strittmatter A, Krost A, Turch V, et al. LP-MOCVD growth of GaN on silicon substrates comparison between AlAs and ZnO nucleation layers [J]. Materials Science and Engineering, 1999, B59: 29 - 32.
- [23] Sun C J, Wang J W, Chen Q. Deposition of high quality wurtzite GaN films over cubic (111) MgAl₂O₄ substrates using low pressure metalorganic chemical vapor deposition [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(8): 1129 - 113.
- [24] Kuznia J N, Wang J W, Chen Q. Low pressure metalorganic chemical vapor deposition of cubic GaN over (100) GaAs substrates [J]. Appl Phys Lett, 1994, 65: 2407 - 2409.
- [25] Nakamura S et al. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth [J]. Appl Phys Lett, 1991, 58: 2021 - 2023.
- [26] Tohru Tsuchiya. Epitaxial growth of InN films on MgAl₂O₄(111) substrates [J]. J Crystal Growth, 2000, 220: 185.
- [27] Kinoshita H, Otani S, Kamiyama S, et al. Zirconium diboride (0001) as an electrically conductive lattice-matched substrate for gallium nitride [J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: L1 280 - L1 282.

(编辑 李艳红)