

Si(111)衬底上生长有多缓冲层的六方 GaN 晶格常数计算和应变分析*

丁志博¹⁾ 姚淑德^{1)†} 王 坤¹⁾ 程 凯²⁾

1) 北京大学物理学院, 北京 100871)

2) MCP/ART, IMEC, Kapeldreef 75, B-3001 Leuven, Belgium)

(2005 年 12 月 6 日收到, 2005 年 12 月 27 日收到修改稿)

利用卢瑟福背散射/沟道技术和高分辨率 X 射线衍射技术对在 Si(111)衬底上利用金属有机化合物气相外延技术(MOVPE)生长有多缓冲层的六方 GaN 外延膜进行结晶品质计算、晶格常数计算和应变分析. 实验结果表明: GaN 外延膜的结晶品质为 $\chi_{\min} = 1.54\%$, 已达到完美晶体的结晶品质($\chi_{\min} = 1\% - 2\%$); GaN 外延膜的水平方向和垂直方向晶格常数分别为: $a_{\text{epi}} = 0.31903\text{nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.51837\text{nm}$, 基本达到 GaN 单晶的理论晶格常数($a_0 = 0.3189\text{nm}$, $c_0 = 0.5186\text{nm}$). 通过计算 GaN 外延膜及各缓冲层的水平应变、垂直应变和四方畸变沿深度的变化, 可得出弹性应变由衬底及各缓冲层向表面逐渐释放, 并由拉应变转为压应变, 最后在 GaN 外延层应变基本达到完全释放($\epsilon_r = 0$).

关键词: GaN, 高分辨 X 射线衍射, 卢瑟福背散射/沟道, 弹性应变

PACC: 7280E, 6855, 4180G, 0630M

1. 引 言

GaN 和其他的 III 族氮化物半导体材料(如 AlN, InN 等)都是直接跃迁型的宽带隙材料, 发光效率高. 禁带宽度可在 0.7—6.2eV 之间连续调节, 能量范围覆盖了从可见光到紫外波段. 其在发光二极管(LED)和激光二极管(LD)等发光器件中有广泛应用^[1-3], 还可用于制作紫外探测器、高温大功率电子器件及高频器件^[4].

目前, 生长品质较好的 GaN 外延层多采用分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)等异质外延技术. 所用衬底主要是 Al_2O_3 或 GaAs^[5], 目前实验上获得的最好结果和已投产的 LD, LED 等产品也基本使用的是这两种衬底. 但从晶格匹配和电导、热导特性上看, Al_2O_3 和 GaAs 作为异质外延理想的衬底还有一些缺陷, 比如加工困难、价格昂贵、缺乏大尺寸单晶片目前常用的仅限于 2 或 3 英寸大小. 这些限制了该衬底的实际应用开发, 并且衬底质量还有待于进一步提高. 用硅作为衬底材料易加工

和集成, 最大尺寸单晶片可达 30.48cm, 更为重要的一点是, 在硅衬底上生长的 GaN 外延层成功实现了光电集成, 但是 GaN 和 Si 晶格常数差别很大($a_{\text{GaN}} = 0.3189\text{nm}$, $a_{\text{Si}(111)} = 0.38403\text{nm}$), 晶格失配较高($f = -16.9\%$); 并且, GaN 和 Si 的热膨胀系数分别为 $5.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $3.77 \times 10^{-6}/\text{K}$, 当从很高的生长温度降低到室温过程中, 在 GaN 外延层中会产生很大的张应力从而在表面易产生裂纹. 为克服这一难题, 目前较普遍的方法是利用低温 AlN 插入层或先生长 AlN, AlGaIn 等缓冲层来降低晶格失配, 提高结晶品质, 这两种方法都有很好的实验结果^[6-8]. 本文所用的样品是采用多缓冲层技术, 利用金属有机化合物气相外延技术(MOVPE)在 Si(111)衬底上生长的 GaN 六方晶体, 结合 HRXRD 和 RBS/Channeling 两种分析技术, 对样品结构和弹性应变进行了详细分析研究.

2. 实 验

本文所用样品采用金属有机化合物气相外延

* 国家自然科学基金(批准号: 10375004 和 10575007), 中国比利时科技合作项目(批准号: BIL04/05)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: sdyao@pku.edu.cn

备(MOVPE)在 Si(111)衬底上进行外延生长,其中 Ga、Al 和 N 源分别为三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)和氨气(NH_3)。在外延生长前,首先对 Si 晶片进行表面清洁处理。在外延生长过程中,先在硅衬底上生长 200nm 的 AlN 缓冲层,在相同的生长条件下,在其上再逐步生长四层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 缓冲层,每层厚度均为 200nm,铝的含量逐渐减少,分别为 0.8, 0.6, 0.4, 0.2。然后再生长 1000nm 的 GaN 外延层(图 1 为样品结构示意图)。

GaN 外延层 1000 nm (F)
$\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 缓冲层 200 nm (E)
$\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 缓冲层 200 nm (D)
$\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 缓冲层 200 nm (C)
$\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 缓冲层 200 nm (B)
AlN 缓冲层 200 nm (A)
Si(111) 衬底

图 1 利用多缓冲层技术生长的 GaN 外延膜结构示意图

样品的 RBS/channeling 实验是在比利时鲁汶大学物理系的 $2 \times 1.7\text{MV}$ 的串列加速器上进行。实验条件如下:入射 He^+ 离子的能量为 1.57MeV ,经过准直,束流垂直于靶面入射,束斑约为 $1.1 \times 1.1\text{mm}^2$,Au-Si 面垒探测器位于与入射离子束成 167.8° 的方向上,即探测散射角为 167.8° 的粒子,能量分辨率为 15keV ,样品固定在可以三维转动的靶架上,转动精度为 0.01° ,用作能量刻度的标准样品为在硅衬底上生长厚度约为 450nm 的 Au-Fe-SiO₂ 薄膜。卢瑟福背散射/沟道(RBS/C)分析技术是直接研究薄膜的组成、厚度和晶体品质的有效工具,并且对样品是无损的。当离子束沿结晶品质很好的样品晶轴方向入射时,称作沟道入射,沟道散射产额会远远低于随机(非沟道)散射的产额^[9]。在近表面小区域内,沿 0001 轴入射的沟道散射产额与随机入射的产额之比为 χ_{\min} ,用它来表征单晶的结晶品质。通常 χ_{\min} 是用百分数来表示,单晶材料的 χ_{\min} 在 $1\%—2\%$ 范围内就表示具有完美的结晶品质, χ_{\min} 越大说明结晶品质越差^[10]。实验测量了 GaN 外延膜 0001 轴的背散射随机谱和沟道谱,并计算了样品的结晶品质。

高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)技术是一种无损的研究材料结构的方法^[11],非常适合研究单晶或外

延膜等晶体取向很好的材料。样品的 X 射线衍射实验采用的是具有 Ge(220)单色器的 Bruker D8-discover 系统,在单色器和探测器前使用的四个狭缝宽度分别是 $1.0—1.0—0.6—0.2(\text{mm})$,X 射线波长为 $^{\circ}\text{CuK}\alpha(\lambda = 0.154056\text{nm})$ 。进行了三种不同的扫描测量:1)分别在 0° 和 180° 两个方位角上垂直表面方向对样品的(0002)衍射面进行常规的 $\theta—2\theta$ 扫描;2)非对称模式下分别在两个不同方位角处对 GaN 外延膜的(1122)衍射面进行 $\theta—2\theta$ 扫描;3)对 GaN 外延膜的(1015)衍射面进行倒空间衍射扫描(RSM),水平坐标(Q_x)和垂直坐标(Q_z)范围分别是: $Q_x = 22.4\text{nm}^{-1}—24.5\text{nm}^{-1}$, $Q_z = 60.2\text{nm}^{-1}—63.5\text{nm}^{-1}$ 测量步长是 $0.01^\circ/0.5s$ 。

3. 实验结果和分析

图 2 是样品的 RBS/Channel 沿 0001 轴的随机谱和沟道谱的测量结果,背散射测量时探测束几何关系示意图也插入其中。横坐标为道址,也对应从样品散射回的 He^+ 能量,纵坐标为散射产额。标 Ga 的箭头所指位置是 He^+ 与 GaN 表层(图 1 中 F 层外表面)Ga 元素发生背散射后所对应的能量位置,Ga 原子散射谱的半高宽(FWHM)表示 GaN 外延膜的厚度,Ga 原子散射随机谱的后端(道数较低位置)出现的台阶分别表示四层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 Ga 元素发生背散射后所对应的能量位置。由于每层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中的 Ga 元素所处的深度位置及含量组分与 GaN 层中的 Ga 元素都不同,因此造成被散射回的 He^+ 能量和产额也有所不同,所以在 Ga 原子散射随机谱的后端会出现产额不同的台阶。通过计算 GaN 外延膜 0001 轴的背散射随机谱和沟道谱在近表面小区域内的产额之比,得到 GaN 外延膜的 $\chi_{\min} = 1.54\%$,表明这块样品利用多缓冲层技术生长的 GaN 外延膜已具有非常好的结晶品质,已达到完美晶体的标准,下面的高分辨 X 射线衍射实验也验证了这一实验结果。

图 3 是样品沿 GaN(0002)衍射面和 Si(111)衍射面的高分辨 X 射线衍射对称 $\theta—2\theta$ 扫描结果。从图上可以清晰地看到 Si(111)衬底峰,GaN(0002)衍射主峰和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,AlN 各缓冲层的衍射峰,从而可以确定各衍射峰的布拉格角。高分辨 XRD 衍射仪是测量薄膜晶格常数(a 和 c)的有效方法,通过对 GaN(0002)和 GaN(1122)衍射面的 $\theta—2\theta$ 扫描,可得

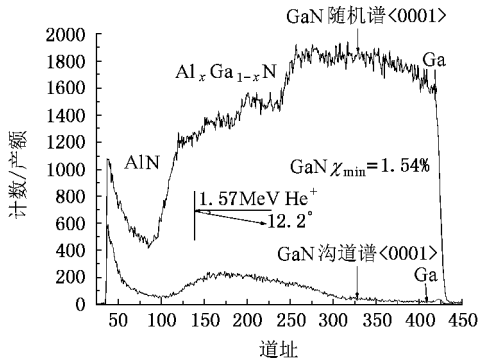


图2 样品沿 0001 轴的随机谱(GaN Random)和沟道谱(GaN Channel)

出 GaN 和各缓冲层的布拉格衍射角,由布拉格公式 $2d\sin(\theta) = \lambda$ 及六方晶体倒空间公式 $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \left(\frac{l^2}{c^2}\right)}}$ [12],可计算出 GaN 外延层和各缓冲层相应的晶格常数 a_{epi} 和 c_{epi} (见表 1). 外延膜及各缓冲层的水平应变 e^{\parallel} 、垂直应变 e^{\perp} 和四方畸变 e_T 可由公式 [13], $e^{\parallel} = \frac{a_{\text{epi}} - a_0}{a_0}$, $e^{\perp} = \frac{c_{\text{epi}} - c_0}{c_0}$ 和 $e_T = e^{\parallel} - e^{\perp}$, 计算得出(见表 1) 其中 a_0 和 c_0 是无应变的大块 GaN 材料的晶格常数. 计算结果显示 GaN 外延膜的水平和垂直方向晶格常数分别为: $a_{\text{epi}} = 0.31903\text{nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.51837\text{nm}$ 基本达到 GaN 单晶的理论晶格常数($a_0 = 0.3189\text{nm}$, $c_0 = 0.5186\text{nm}$),这也表明生长的 GaN 外延膜具有非常好的结晶品质.

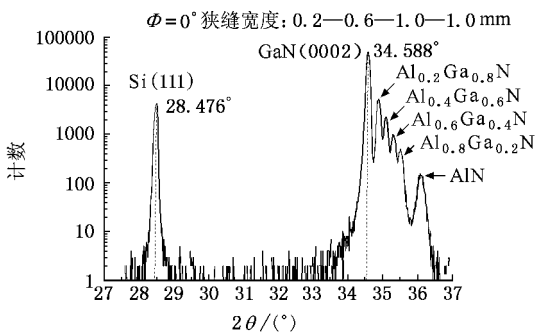


图3 样品沿 GaN(0002)衍射面和 Si(111)衍射面的高分辨 X 射线衍射对称 $\theta-2\theta$ 扫描图

图 4 是样品(10 $\bar{1}5$)面的倒空间 XRD 衍射图,在图左下端的主峰 F 是 GaN 外延层,逐渐往上的 4 个

表 1 Si(111)衬底上各缓冲层及 GaN 外延层的水平应变,垂直应变,四方畸变和晶格常数

外延层及 各缓冲层	晶格常数/nm		水平应变	垂直应变	四方畸变
	a_{epi} (水平)	c_{epi} (垂直)			
GaN	0.31903	0.51837	0.000395	-0.00044	0.000833
Al _{0.2} Ga _{0.8} N	0.31678	0.51465	-0.00181	0.00026	-0.00207
Al _{0.4} Ga _{0.6} N	0.31519	0.51093	-0.00201	0.000958	-0.00297
Al _{0.6} Ga _{0.4} N	0.31387	0.50797	-0.0013	0.00317	-0.00447
Al _{0.8} Ga _{0.2} N	0.31266	0.50525	-0.00027	0.005975	-0.00624
AlN	0.31198	0.49737	0.002519	-0.00166	0.004178

卫星峰 B、C、D 和 E 是 4 层 Al_xGa_{1-x}N 缓冲层,再往上比较模糊的卫星峰 A 是 AlN 缓冲层. 利用倒空间衍射技术也可精确测量薄膜晶格常数 [14],选择 (10 $\bar{1}5$)衍射面进行测量有助于分开 GaN 外延层主峰及各缓冲层的卫星峰,以便清晰确定 GaN 峰位所对应的纵横坐标,通过相应的计算公式 $Q_z = \frac{2\pi l}{c}$ 和 $Q_x = 2\pi\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2)}$ [15],可计算出 GaN 外延膜的晶格常数分别是: $a_{\text{epi}} = 0.3187\text{nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.5186\text{nm}$. 相对于传统的 $\theta-2\theta$ 扫描方法得到的结果($a_{\text{epi}} = 0.31903\text{nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.51837\text{nm}$),水平方向和垂直方向的晶格常数相对误差仅为:0.094% 和 0.039% 这说明通过两种不同的测量方法得到的晶格常数结果是相吻合的,也再次验证了 GaN 外延膜具有非常好的结晶品质.

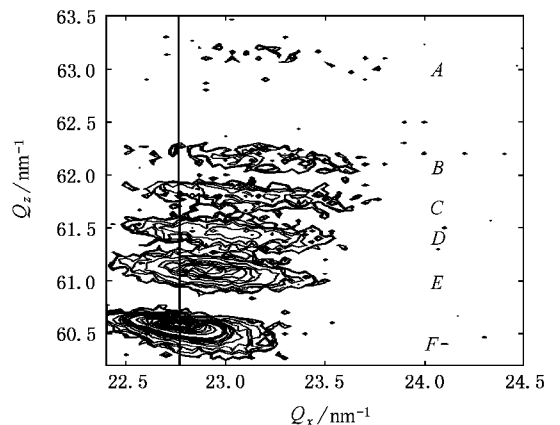


图4 样品(10 $\bar{1}5$)面的倒空间 XRD 衍射图(RSM)

图 5 是样品 GaN 外延层及各缓冲层的四方畸变沿深度变化曲线. 由于在外延生长过程中,衬底、各缓冲层及 GaN 外延层之间存在着晶格失配和热

失配现象,这种失配现象势必导致弹性应变的产生,四方畸变就是由弹性应变引起的,为水平应变与垂直应变之差^[16]. 通过各缓冲层及 GaN 外延层的水平和垂直方向晶格常数,可得出各缓冲层及 GaN 外延层的水平应变(e_{\parallel}),垂直应变(e_{\perp}),四方畸变(e_T) (见表 1). 由于各缓冲层及 GaN 外延层的厚度和位置是固定的,因此知道了各层的四方畸变值,就可以了解 GaN 外延层及各缓冲层的四方畸变沿深度变化情况和应变释放趋势. 从图中可看到 AlN 缓冲层的四方畸变值大于零($e_T > 0$),说明 AlN 缓冲层在水平方向上处于拉应变状态,这是因为 AlN 的晶格常数远小于 Si 的晶格常数,所以在水平方向上势必导致拉应变产生^[17]. 其余 4 层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 缓冲层的四方畸变值均小于零($e_T < 0$),并且应变逐渐释放,说明各 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 缓冲层在水平方向上均处于压应变状态,并且压应变影响逐渐减弱,这是因为 AlN 缓冲层的晶格常数小于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 缓冲层的,并且随着各 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 缓冲层中 Al 的含量逐渐减少,其晶格常数将逐渐增大,因此这四层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

缓冲层在水平方向上均处于压应变状态,同时在外延生长过程中随着应变的缓慢释放,缓冲层受到压应变的影响也会逐渐减弱. 在 GaN 外延层的生长过程中,同样因为 GaN 的晶格常数大于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 缓冲层的,在生长最初阶段也会受到压应变影响,随着外延厚度的增加,GaN 外延膜基本处于应变完全释放状态($e_T = 0$). 实验结果与理论解释完全吻合. 另一方面,在 GaN 外延生长过程中,如果受到水平方向上拉应变的影响,造成外延膜表面微裂的几率将会大大增加^[18]. 本文所用样品的 GaN 外延层是受到水平方向上压应变的影响生长的,因此外延膜表面平整光滑,没有微裂痕迹.

4. 结 论

1) 卢瑟福背散射/沟道(RBS/Channeling)和高分辨 XRD 衍射技术是分析外延层结构和应变,定量计算外延膜晶格常数和结晶品质非常有效的测试方法.

2) GaN 外延层的结晶品质为: $\chi_{\min} = 1.54\%$,达到完美晶体标准. 说明利用多缓冲层技术生长 GaN 外延层可有效降低晶格失配,提高结晶品质.

3) 利用多缓冲层技术生长 GaN 外延层的水平和垂直方向晶格常数分别为: $a_{\text{epi}} = 0.31903\text{nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.51837\text{nm}$,基本达到 GaN 单晶的理论晶格常数($a_0 = 0.3189\text{nm}$, $c_0 = 0.5186\text{nm}$).

4) Si(111)衬底上生长有 AlN 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 多缓冲层的 GaN,由于受压应变作用,大大降低了表面微裂的几率,同时提高了结晶品质,使四方畸变基本处于完全释放状态($e_T = 0$).

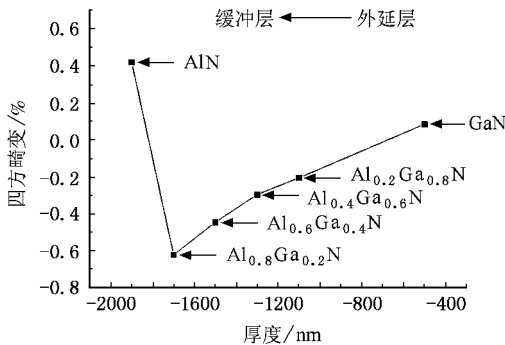


图 5 样品 GaN 外延层及各缓冲层的四方畸变沿深度变化曲线

[1] Ponce F A, Bour D P 1997 *Nature* **386** 351
 [2] Luo Y, Guo W P, Shao J P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2720 (in Chinese) [罗毅、郭文平、邵嘉平等 2004 物理学报 **53** 2720]
 [3] Kong Y C, Zheng Y D, Chu R M *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1756 (in Chinese) [孔月蝉、郑有、储荣明等 2003 物理学报 **52** 1756]
 [4] Xu G Z, Liang H, Bai Y Q *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5344 (in Chinese) [徐耿钊、梁琥、白永强等 2005 物理学报 **54** 5344]
 [5] Liu H F, Chen H, Li Z Q *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **49** 1132 (in Chinese) [刘洪飞、陈弘、李志强等 1999 物理学报 **49** 1132]

[6] Nikishin S A, Faleev N N, Antipov V G *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2073
 [7] Blasing J, Reiher A, Dadgar A *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2722
 [8] Waldrip K E, Han J, Figiel J J *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3205
 [9] Song S F, Zhou S Q, Chen W D *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2559 (in Chinese) [宋淑芳、周生强、陈维德等 2003 物理学报 **52** 2559]
 [10] Zhou S Q, Vantomme A, Zhang B S *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 081912
 [11] Feng Z C, Zhang X, Chua S J *et al* 2002 *Thin Solid Films.* **409** 15

- [12] Chen D J , Shen B , Zhang K X *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1789
(in Chinese) [陈敦军、沈 波、张开晓等 2003 物理学报 **52** 1789]
- [13] Wu M F , Vantomme A , Hogg S M *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **74** 365
- [14] Fewster P F 1997 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **22** 69
- [15] Pereira S , Correia M R , Pereira E *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1432
- [16] Lu Y , Cong G W , Liu X L , Lu D C *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5562
- [17] Wu M F , Chen C C , Zhu D Z *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4130
- [18] Kim M H , Do Y G , Kang H C *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2713

Characterization of crystal lattice constant and strain of GaN epilayers with different $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and AlN buffer layers grown on S(111)*

Ding Zhi-Bo¹⁾ Yao Shu-De^{1)†} Wang Kun¹⁾ Cheng Kai²⁾

¹⁾ Department of Technical Physics , School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

²⁾ MCP/ART , IMEC , Kapeldreef 75 , B-3001 Leuven , Belgium)

(Received 6 December 2005 ; revised manuscript received 27 December 2005)

Abstract

Hexagonal GaN epilayers with different $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and AlN buffer layers were grown on S(111) by metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE). Under the same growth conditions, the sample with four $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ buffer layers and one AlN buffer layer were grown on S(111). According to the results of Rutherford backscattering (RBS) channeling along 0001 axis, the conventional $\theta-2\theta$ scans normal to GaN(0002) and (11 $\bar{2}$ 2) plane at 0° and 180° azimuthal angles, and the reciprocal-space X-ray mapping (RSM) on GaN(10 $\bar{1}$ 5) plane, we obtained that the crystal quality of the GaN epilayer is perfect with $\chi_{\min} = 1.54\%$. The crystal lattice constant of AlN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and GaN epilayer has been calculated accurately, the lattice constant of GaN epilayer is almost equal to the theoretic data ($a_{\text{epi}} = 0.31903\text{nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.51837\text{nm}$). The tetragonal distortion along the depth can get clearly from elastic strains of each layer in the normal and parallel directions, and the tetragonal distortion of GaN epilayer is nearly fully relaxed ($\epsilon_T = 0$).

Keywords : GaN , HRXRD , Rutherford backscattering/channeling , elastic strain

PACC : 7280E , 6855 , 4180G , 0630M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10375004 , 10575007) , and the Bilateral Cooperation between China and Flanders (Grant No. BIL04/05) .

† Corresponding author. E-mail : sdiao@pku.edu.cn