

基于 X 射线衍射的 GaN 薄膜厚度的精确测量^{*}

李洪涛 罗毅[†] 席光义 汪 莱 江 洋 赵 维 韩彦军 郝智彪 孙长征

(清华信息科学与技术国家实验室(筹)集成光电子学国家重点实验室,清华大学电子工程系,北京 100084)

(2008 年 1 月 20 日收到,2008 年 5 月 27 日收到修改稿)

结合 Williamson-Hall plot 方法和线型分析方法的优点,提出了一种有效分离有限晶粒尺寸和非均匀应力等 X 射线衍射展宽效应的方法,可以用于 GaN 外延层厚度等参数的快速精确测量.用该方法对一系列在蓝宝石衬底上生长的厚度在 0.7—4.2 μm 的 GaN 外延膜进行了测量,并与椭圆偏振光谱法测量结果进行了比较,结果表明其差别 < 4%,反应了这种方法的准确性.

关键词:GaN 薄膜,厚度测量,X 射线衍射

PACC:6855,7870C,7820G

1. 引 言

GaN 基材料作为宽禁带半导体材料的典型代表,被公认为是最有前途的第三代半导体材料之一.近年来,在 GaN 基光电子器件和微电子器件的制作方面取得了巨大的进展^[1].然而由于缺少晶格匹配的同质衬底,GaN 基材料通常是在蓝宝石、碳化硅和硅等大失配衬底上进行异质外延.以最常用的蓝宝石衬底为例,其与 GaN 的晶格常数失配高达 14%,热膨胀系数失配高达 34%.因此,在蓝宝石衬底上生长的 GaN 基材料通常表现出镶嵌结构(mosaic structure),位错密度高达 10^8 — 10^{10} cm^{-2} .这给 GaN 基材料的质量评测带来了很大困难.

在 GaN 基材料外延和器件制作中,对外延膜厚度的准确测量和控制是一个基本内容.GaN 外延层的厚度,可以通过扫描电镜或透射电镜等直接观察.这是一种破坏性的方法,加之由于蓝宝石的导电性差,且难于解理,样品制备困难.同时,由于这种方法只能测量“微观”面积的样品,具有受限的统计性质.张进城等^[2]提出了一种基于透射谱的 GaN 薄膜厚度测量方法,但这种方法要求衬底是透明的,并且需要事先知道 GaN 折射率随波长变化的准确信息.另

一方面,X 射线衍射是一种评价外延膜晶体质量的基本手段,具有无损测试和适用于大面积样品等优点,因此发展基于 X 射线衍射的厚度测量方法具有重要意义.通常,外延层的厚度可以通过 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线的 pendellosung 干涉条纹来测量,但由于 GaN 外延膜的结晶质量不完美,在 GaN 外延膜的 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线中通常观察不到 pendellosung 条纹.冯淦等^[3]发展了一种采用 GaN 积分强度和衬底积分强度的比值与样品厚度的关系来测量 GaN 薄膜厚度的方法.该方法对厚度小于 2 μm 的样品给出了较好的测量结果.但因其需要测量衬底的积分强度作为参考,对于较厚的样品由于吸收效应加强而精度下降.

本文提出一种利用高分辨率 X 射线衍射 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线半高全宽来测量 GaN 外延膜厚度的新方法.该方法简单准确,且可测量范围广,对于厚度在 0.7—4.2 μm 内的样品均具有很高的精度.

2. 实 验

本实验所用 GaN 样品是利用 Aixtron 2000HT MOVPE(金属有机物气相外延)系统在蓝宝石衬底上生长的.镓源和氮源分别采用三甲基镓(TMGa)和

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60536020,60723002),国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号:2006CB302801,2006CB302804,2006CB302806,2006CB921106),国家高技术研究发展计划(863)(批准号:2006AA03A105),北京市科委重大计划(批准号:0404003040321)资助的课题.

[†] E-mail: luoy@tsinghua.edu.cn

氨气 (NH₃), 载气采用氢气 (H₂). 样品采用传统的两步法生长, 先在低温下 (约 500°C) 沉积 ~25 nm GaN 缓冲层, 然后在高温下 (约 1050°C) 生长非故意掺杂 GaN 外延薄膜. 共生长了 5 个 GaN 样品, 按生长时间由短到长分别标记为 A—E.

GaN(00l) ($l = 2, 4, 6$) 衍射的 $\omega/2\theta$ 扫描曲线利用 Philips X'pert MRD 高分辨率 X 射线衍射仪测量. 衍射仪配备 Ge(220) 四晶准直单色器, 并在探测器前加 Ge(220) 分析晶体. 为了比较起见, 用椭圆偏振光谱法测量了 GaN 样品的厚度, 其入射光束直径为 1 mm, 入射角固定为 75°, 入射光波长范围 400—700 nm (用于生长时间短的样品 A) 或 400—500 nm (用于其他样品).

3. 测试原理

高分辨率 X 射线衍射通常有两种扫描方式: ω 扫描和 $\omega/2\theta$ 联动扫描. $\omega/2\theta$ 联动扫描沿衍射矢量的径向进行, 其半高全宽反应了倒易格点沿径向的展宽, 如图 1(a) 所示.

由 Bragg 衍射公式

$$q = \frac{2\sin\theta}{\lambda}, \quad (1)$$

可得倒易格点的径向展宽

$$\delta q = \frac{2\cos\theta_B}{\lambda} \cdot \delta\theta, \quad (2)$$

其中, q 是衍射矢量, θ 是衍射角度, λ 是 X 射线的波长, δq 是倒易格点的径向展宽, θ_B 是布拉格角, $\delta\theta$ 是衍射角展宽.

有多种因素可以导致倒易格点的展宽, 如样品的本征宽度、仪器展宽以及由晶向分布、非均匀应力、有限晶粒尺寸和晶面弯曲导致的展宽等^[4,5]. 其中, 对 GaN(00l) 对称衍射的径向展宽有贡献的是样品的本征宽度、仪器展宽以及由垂直于表面的非均匀应力和有限晶粒尺寸导致的展宽等. 在本节先只考虑后面两项的贡献, 而忽略前面两项, 由此带来的误差将在第 5 节进行讨论.

由垂直于表面的非均匀应力所导致的径向展宽 ($\Delta q_{ST,\perp}$) 可以表示为^[6]

$$\Delta q_{ST,\perp} = \epsilon_{\perp} \cdot \frac{q}{2} = \epsilon_{\perp}^* \cdot q, \quad (3)$$

其中, ϵ_{\perp} 表示垂直于表面的非均匀分布的平均应力, 而

$$\epsilon_{\perp}^* = \frac{\epsilon_{\perp}}{2}. \quad (3a)$$

由垂直于表面的有限晶粒尺寸所导致的展宽 ($\Delta q_{FCS,\perp}$) 可以表示为^[6]

$$\Delta q_{FCS,\perp} = \frac{1}{L}, \quad (4)$$

其中, L 表示垂直于表面方向的平均晶粒尺寸.

实验证明, 垂直方向的平均晶粒尺寸 L 和 GaN 外延膜的厚度一致^[7].

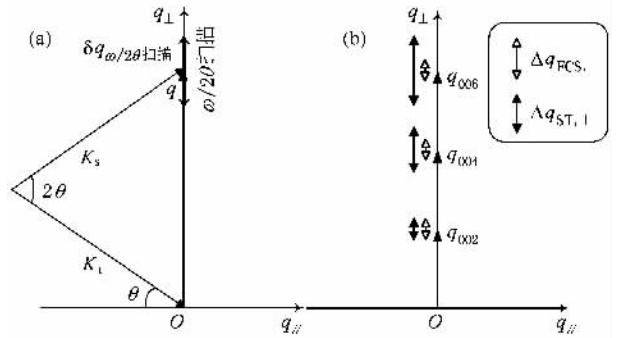


图 1 (a) $\omega/2\theta$ 联动扫描示意图 (b) 垂直于表面的非均匀应力和有限晶粒尺寸对倒易格点径向展宽的贡献 (2θ 为衍射角; K_i 为入射波矢; K_s 为出射波矢; q 为衍射矢量, 其终点表示倒易格点; $\Delta q_{ST,\perp}$: 由垂直于表面的非均匀应力所导致的径向展宽; $\Delta q_{FCS,\perp}$: 由垂直于表面的有限晶粒尺寸所导致的展宽)

从 (3) (4) 式可以看出, $\Delta q_{ST,\perp} \propto q$, 而 $\Delta q_{FCS,\perp}$ 与 q 无关, 如图 1(b) 所示. 因而可以利用两者对 q 的不同依赖关系将其分离. 事实上, 垂直于表面的非均匀应力和有限晶粒尺寸导致的展宽均具有一定的分布, 而 $\Delta q_{ST,\perp}$ 和 $\Delta q_{FCS,\perp}$ 代表这两种展宽分布的半高全宽. 倒易格点沿径向的展宽取决于这两种分布的卷积. 如果假设这两种因素的展宽均服从柯西或者高斯线型, 则倒易格点的展宽也是柯西或者高斯线型, 且三者的半高全宽满足^[8]

$$\begin{aligned} \delta q &= \Delta q_{ST,\perp} + \Delta q_{FCS,\perp} \\ &= \epsilon_{\perp}^* \cdot q + \frac{1}{L}, \end{aligned} \quad (5a)$$

或者

$$\begin{aligned} (\delta q)^2 &= (\Delta q_{ST,\perp})^2 + (\Delta q_{FCS,\perp})^2 \\ &= (\epsilon_{\perp}^*)^2 \cdot q^2 + \left(\frac{1}{L}\right)^2. \end{aligned} \quad (5b)$$

从上述公式可以看出, 如果作 δq - q 曲线或者 $(\delta q)^2$ - q^2 曲线, 则从其与纵轴的截距就可以求出 L 即外延膜厚度, 这就是传统的 Williamson-Hall plot 方法. 但实验证明这样得到的数据通常与透射电镜

(TEM)等给出的结果不一致^[7],且严重依赖于对衍射线型的假设^[8].而且实验发现,柯西线型或者高斯线型都不能很好的描述 GaN 材料的衍射峰,如图 2

所示.另一方面,Voigt 函数或者其近似 Psuedo-Voigt 函数(PV 函数)能准确地描述外延层的 X 射线衍射峰型^[7,9],如图 2 所示.

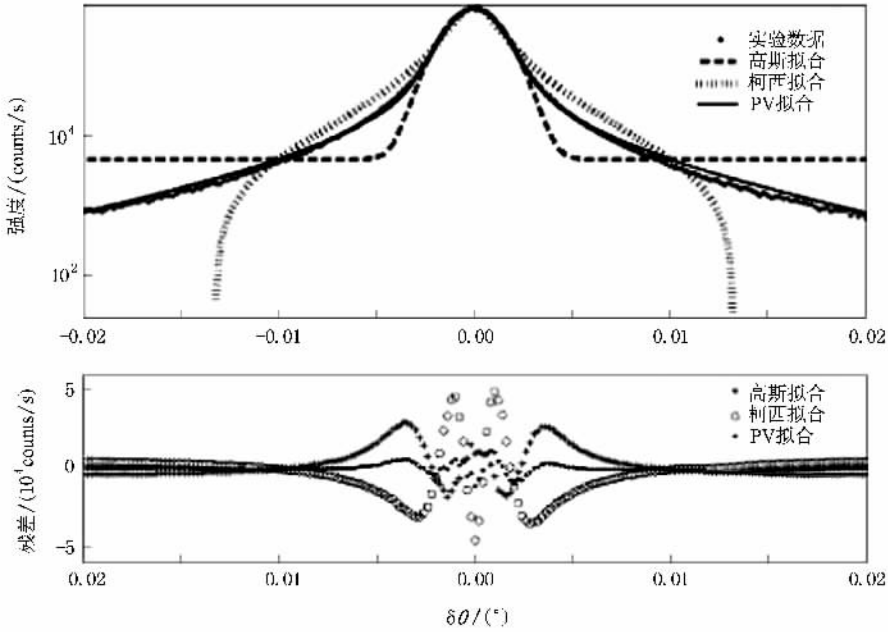


图 2 不同线型函数对衍射峰型的拟合效果. 实验数据是样品 D 的 GaN(002)衍射的 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线

表 1 不同线型函数的拟合优度

线型函数	拟合优度	
	RMSE	R-square
高斯线型	9559	0.99596
柯西线型	14448	0.99077
PV 函数	2488	0.99973

表 1 中列出了不同线型函数的拟合优度分析,包括 RMSE(根均方误差)和 R-square(复相关系数平方).从图 2 和表 1 中可以看出,高斯和柯西线型拟合都具有较大的误差,而在整个区间内 PV 函数拟合均具有最小的残差,且其比高斯或者柯西线型的拟合结果具有更小的 RMSE 和更接近 1 的 R-square,从而说明其能更好地对实验数据进行拟合.

因此,我们提出可以假设垂直于表面的非均匀应力和有限晶粒尺寸导致的展宽均满足 PV 函数线型,则最终导致的倒易格点的展宽也满足 PV 函数线型,且三者的半高全宽满足^[9]

$$\begin{aligned}
 (\delta q)^n &= (\Delta q_{ST,\perp})^n + (\Delta q_{FCS,\perp})^n \\
 &= (\epsilon_{\perp}^*)^n \cdot q^n + \left(\frac{1}{L}\right)^n, \quad (5c)
 \end{aligned}$$

其中,指数因子 n 描述衍射峰线型的变化,由 PV 函数中柯西分量的比例因子 f 决定^[9],即

$$n = 1 + (1 - f)^2. \quad (6)$$

根据(5c)式,如果作 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线,则从其与纵轴的截距可以求出 L .

从(5c)式可以看出,当 $f=1$ 即 $n=1$ 时(5c)式变为(5a)式,描述柯西线型情况;当 $f=0$ 即 $n=2$ 时(5c)式变为(5b)式,描述高斯线型情况,因此(5a)和(5b)式是(5c)式的两种特殊情况.从而(5c)式即 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线是一种更广泛的形式.

$(\delta q)^n - q^n$ 曲线方法具有以下优点.首先 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线采用 PV 函数准确描述 X 射线衍射峰型,且引入指数因子 n 反应实际的衍射线型的变化,因此 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线的线性得以改善,具有更高的精度.其次,该方法对衬底没有任何要求,也不需要知道 GaN 的折射率等信息;同时该方法不需要利用任何外在参考,因此也适用于生长在碳化硅、硅等其他衬底材料上的 GaN 外延薄膜厚度的测量.

$(\delta q)^n - q^n$ 曲线也可以用于 ω 扫描模式,从而精确测量 GaN 薄膜中的晶向分布大小等参数.这部分工作已超出本文的讨论范围,将在近期报道.

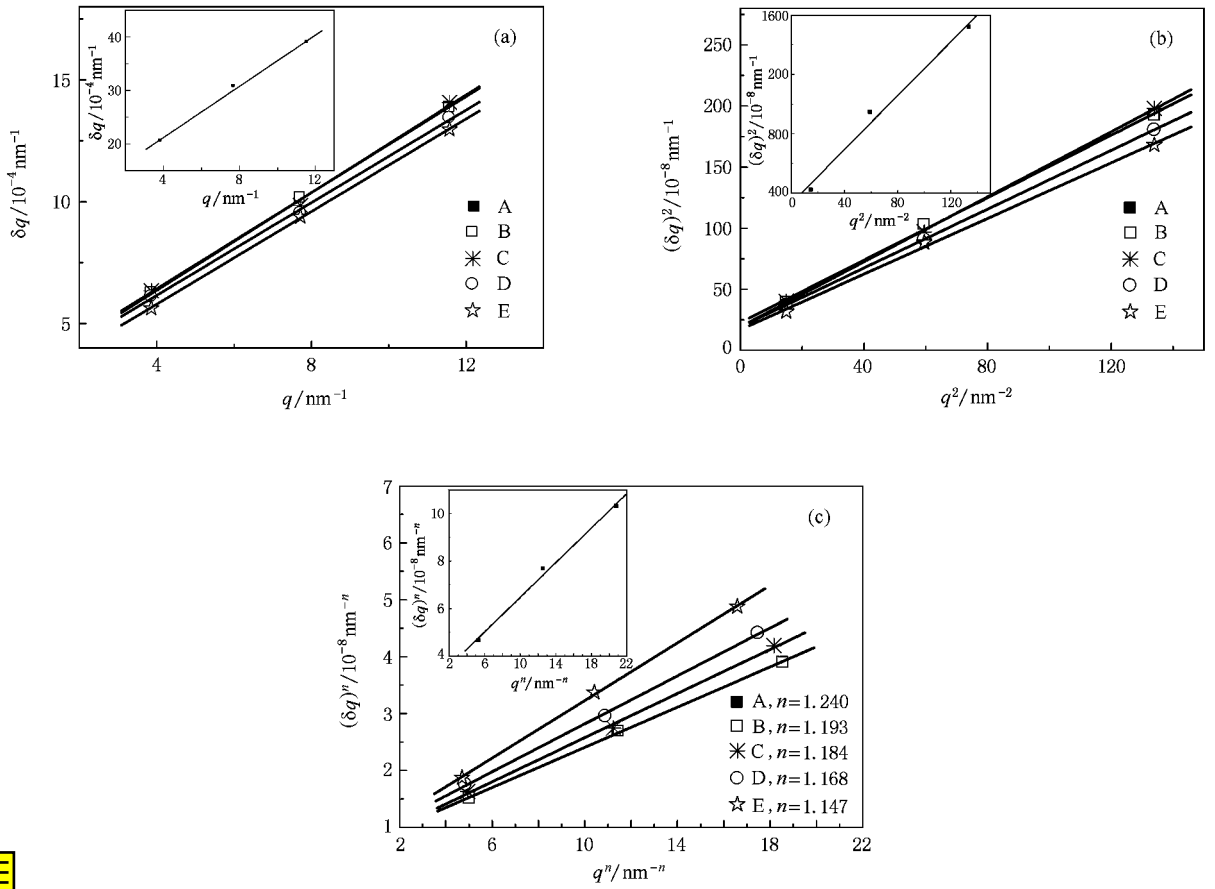


图3 根据(5a)–(5c)式所作的 δq - q 曲线、 $(\delta q)^2$ - q^2 曲线和 $(\delta q)^n$ - q^n 曲线(为了清晰 样品 A 的相关曲线示于插图中) (a) δq - q 曲线 (b) $(\delta q)^2$ - q^2 曲线 (c) $(\delta q)^n$ - q^n 曲线

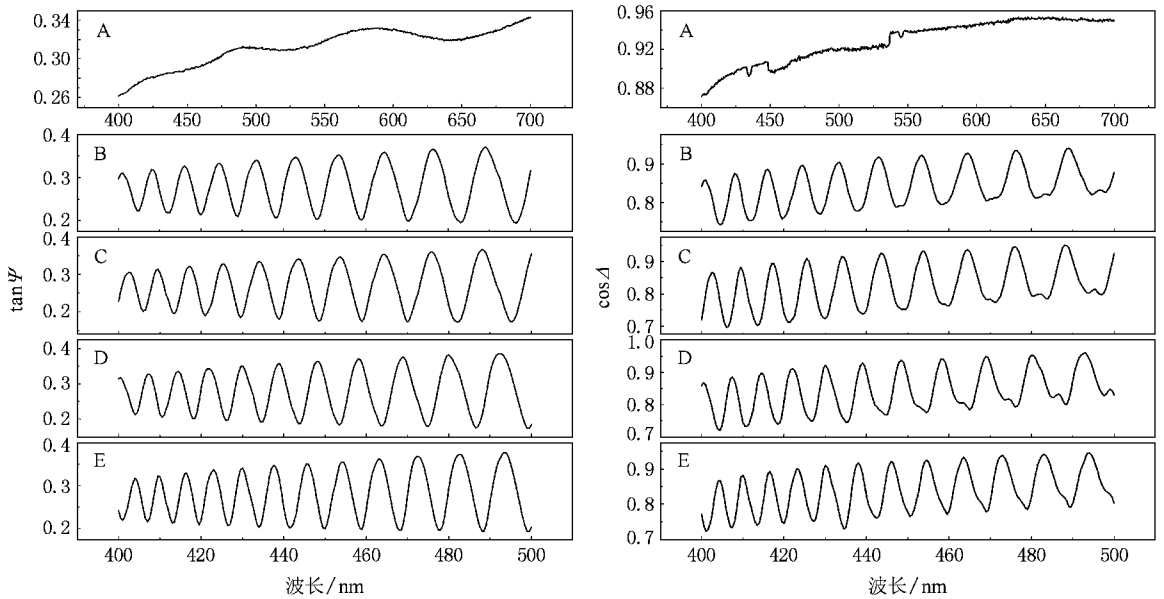


图4 样品 A–E 的椭圆偏振光谱(SE 谱)

4. 实验结果

用 PV 函数对 5 个样品 GaN-(001) ($l=2, 4, 6$) 衍射的 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线进行拟合,得到了各自的半高全宽(即衍射角度展宽) $\delta\theta$ 以及 f 参数,然后根据平均的 f 参数值和(6)式确定指数因子 n ,最后根据(5c)式作各个样品的 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线,由其纵轴截距来求出厚度 L ,如图 3(c)所示.根据(5a)和(5b)式所作的 $\delta q - q$ 曲线和 $(\delta q)^2 - q^2$ 曲线也分别示于图 3(a)和(b)中.相比之下 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线具有更好的线性.测量结果示于图 5 之中.

为了比较,测量了 5 个样品的椭圆偏振光谱(SE),如图 4 所示.根据 5 个样品的椭圆偏振光谱拟合得到的厚度示于图 5 中.

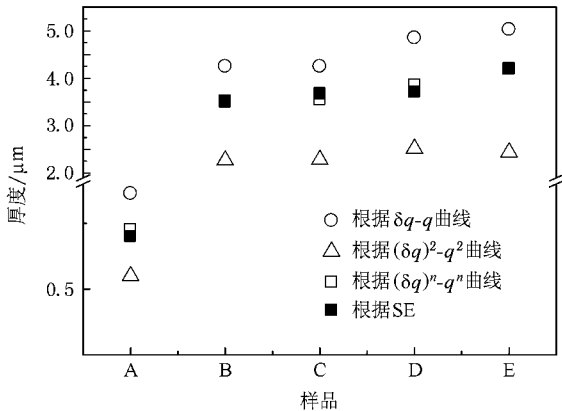


图 5 根据 $\delta q - q$ 曲线、 $(\delta q)^2 - q^2$ 曲线、 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线和 SE 得到的厚度值比较

在图 5 中,比较了根据 $\delta q - q$ 曲线、 $(\delta q)^2 - q^2$ 曲线、 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线和 SE 得到的厚度值.不同方法得

表 2 根据 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线求得的厚度值及其与 SE 结果的差别

样品	$(\delta q) \sim q$		$(\delta q)^2 \sim q^2$		$(\delta q)^n \sim q^n$		SE 厚度/ μm
	厚度/ μm	差别/%	厚度/ μm	差别/%	厚度/ μm	差别/%	
A	0.864	23.43	0.55	-21.43	0.727	3.86	0.7
B	4.25	20.74	2.27	-35.51	3.5	-0.57	3.52
C	4.25	15.80	2.28	-37.87	3.55	-3.27	3.67
D	4.85	30.73	2.52	-32.08	3.86	4.04	3.71
E	5.03	19.76	2.44	-41.90	4.19	-0.24	4.2

最后分析一下该方法可测量的厚度范围.原则上只要外延膜的厚度能够获得外延膜两阶次以上对称衍射的 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线即可(从而可以得到 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线).实际工作中,该方法可测量的厚度

到的厚度值及其与 SE 结果的差别分别列于表 2 中.从图 5 和表 2 中可以看出,在 0.7—4.2 μm 范围内,与 SE 得到的厚度值相比,根据 $\delta q - q$ 曲线所得结果偏大,根据 $(\delta q)^2 - q^2$ 曲线所得结果偏小,而根据 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线所得结果差别小于 4%.样品 A 的差别最大,这可能是由于其厚度比较小(约 0.7 μm),SE 的周期不是很明显,拟合误差较大.上述结果表明,根据 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线能够快速准确地测量 GaN 外延膜的厚度.

5. 误差分析及测量范围

$(\delta q)^n - q^n$ 曲线方法的主要实验误差来源于忽略了样品的本征宽度和仪器展宽对 X 射线衍射峰展宽的贡献.我们测量了 Si 标样(111)对称衍射的 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线,其半高全宽 $\sim 0.002^\circ$;如果忽略 GaN 本征展宽和 Si 标样本征展宽的差别,则可以认为本试验中样品的本征宽度和仪器展宽的值为 $\sim 0.002^\circ$.而本实验中 GaN 样品的(002)对称衍射的 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线的半高全宽最小值 $\sim 0.003^\circ$.这意味着样品的本征宽度和仪器展宽占有重要比重.因此,采用分析单个衍射曲线线型的方法^[7]来获得厚度时会存在较大的误差,特别是对于低阶衍射.然而 $(\delta q)^n - q^n$ 曲线这种外推过程利用了三条曲线的数据,且考虑了不同阶次衍射的平均衍射峰型,因而对此误差来源不敏感,具有很高的精度.如图 5 和表 2 所示,用该方法对一系列在蓝宝石衬底上生长的厚度在 0.7—4.2 μm 的 GaN 外延膜进行了测量,并与椭圆偏振光谱法(SE)测量结果进行了比较,结果表明其差别 $< 4\%$.

范围取决于 X 射线衍射仪的性能.随外延膜厚度变薄,衍射强度变小.该方法可测量的最小厚度 L_{\min} 必须保证两阶次以上对称衍射的 $\omega/2\theta$ 联动扫描曲线具有足够的强度.而衍射峰的强度除与样品本身

的晶体质量有关外,还取决于 X 射线源的强度及所用的衍射配置等.对于本实验所采用的衍射仪配置,上述实验数据表明 $L_{\min} < 0.7 \mu\text{m}$.随着外延膜厚度变厚,由有限晶粒尺寸导致的展宽 $\Delta q_{\text{FCS}\perp}$ 减小,其对整体展宽的贡献也相应减小.该方法可测量的最大厚度 L_{\max} 必须保证 $\Delta q_{\text{FCS}\perp}$ 能够被精确测量,而这除与外延膜中 $\Delta q_{\text{FCS}\perp}$ 和 $\Delta q_{\text{ST}\perp}$ 的比值有关外,还取决于 X 射线衍射仪的角度分辨率.而 X 射线衍射仪的角度分辨率取决于所使用的 X 射线源、准直系统、单色器、测角仪、分析晶体及探测器的性能.对于本实验所采用的衍射仪和衍射配置,上述实验数据表明 $L_{\max} > 4.2 \mu\text{m}$.目前大多数 GaN 薄膜的厚度在上述适用范围之内.

6. 结 论

本文通过在传统的倒易格点展宽-衍射矢量曲线(即 Δq - q 曲线或 $(\delta q)^2$ - q^2 曲线)中引入一个反应实际衍射峰线型的指数因子 n ,得到了 $(\delta q)^n$ - q^n 曲线,具有良好的线性.对在蓝宝石衬底上外延生长的厚度在 0.7 — $4.2 \mu\text{m}$ 范围的 GaN 薄膜的测量结果表明,该方法能简单准确地测量 GaN 外延膜的厚度.该方法不仅适用于在蓝宝石、碳化硅和硅等衬底材料上生长的 GaN 外延膜,而且也适用于其他非氮化物的外延薄膜,特别大失配体系下的异质外延薄膜的厚度测量.

- [1] Henini M, Razeghi M 2005 *Optoelectronic Devices: III Nitrides* (New York: Elsevier)
- [2] Zhang J C, Hao Y, Li P X, Fan L, Feng Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1243 (in Chinese) [张进城、郝跃、李培咸、范隆、冯倩 2004 物理学报 **53** 1243]
- [3] Feng G, Zhu J J, Shen X M, Zhang B S, Zhao D G, Wang Y T, Yang H, Liang J W 2003 *Science in China (Series G)* **33** 122 (in Chinese) [冯淦、朱建军、沈晓明、张宝顺、赵德刚、王玉田、杨辉、梁骏吾 2003 中国科学 G **33** 122]
- [4] Hordon M J, Averbach B L 1961 *Acta Metall.* **9** 237
- [5] Ayers J E 1994 *J. Cryst. Growth* **135** 71
- [6] Herres N, Fuchs F, Schmitz J, Pavlov K M, Wagner J, Ralston J D, Koidl P, Gadaleta C, Scamarcio G 1996 *Phys. Rev. B* **53** 15688
- [7] Metzger T 1998 *Philos. Mag. A* **77** 1013
- [8] Vickers M E, Kappers M J, Datta R, McAleese C, Smeeton T M, Rayment F D G, Humphreys C J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** A99
- [9] Srikant V, Speck J S, Clarke D R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 4286

Thickness measurement of GaN films by X-ray diffraction *

Li Hong-Tao Luo Yi[†] Xi Guang-Yi Wang Lai Jiang Yang Zhao Wei Han Yan-Jun Hao Zhi-Biao Sun Chang-Zheng

(*Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology/ State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics* ,

Department of Electronic Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 20 January 2008 ; revised manuscript received 27 May 2008)

Abstract

Precise measurement and control of GaN-film thickness is very important for GaN-based material epitaxy and device fabrication. However , GaN-films heteroepitaxially grown on large-mismatch substrates , such as sapphire , SiC and Si , etc. , usually show a mosaic structure , which causes great difficulty to the GaN-film thickness measurement. Combining the advantages of Williamson-Hall plot method and diffraction profile shape analysis method , a new strategy was presented to effectively distinguish the X-ray diffraction broadening factors of finite crystallite size and inhomogeneous strain , which can be used to precisely and reliably determine the thickness of epitaxial films. The thickness of a series of GaN films grown on sapphire substrates in the range of 0.7—4.2 μm were measured by this method. Comparing with the thickness obtained from spectroscopic ellipsometry measurements , the difference was found to be within 4% , which shows the excellent performance of this method.

Keywords : GaN films , thickness measurement , X-ray diffraction

PACC : 6855 , 7870C , 7820G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60536020 and 60723002) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB302801 , 2006CB302804 , 2006CB302806 , and 2006CB921106) , the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03A105) , and Major Project of Beijing Municipal Science and Technology Commission (Grant No. D0404003040321).

[†] E-mail : luoy@tsinghua.edu.cn