

# Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 晶体薄膜中铝含量的卢瑟福背散射精确测定\*

刘运传<sup>†</sup> 周燕萍 王雪蓉 孟祥艳 段剑 郑会保

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

(2013年1月10日收到; 2013年4月16日收到修改稿)

采用金属有机化合物气相淀积法在(0001)取向的蓝宝石衬底上生长一层大约 20 nm 厚的 AlN 缓冲层, 在缓冲层上生长大约 2 μm 厚、晶体质量良好的 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 外延层, 通过深紫外光致发光法测量发光峰的能量  $E_g$  判断外延层中铝含量的均匀性, 取样品均匀性良好的氮铝镓外延片进行卢瑟福背散射 (RBS) 实验, 通过两个高能离子束实验室分别进行 RBS 随机谱分析, 每个实验室测量六个样品, 由分析软件拟合随机谱获得外延层中的  $x_{Al}$ . 并对样品的均匀性、堆积校准、计数统计、散射角、离子束能量与阻止截面等影响测量结果准确性的不确定度来源进行分析. 结果表明, 采用入射离子 <sup>4</sup>He, 能量为 2000 keV, 散射角为 165° 时, 氮铝镓外延片中铝含量 ( $x = 0.8$ ) 的测量不确定度为 2.0%, 包含扩展因子  $k = 2$ .

**关键词:** 氮铝镓, 卢瑟福背散射, 测量不确定度, 金属有机化合物气相淀积法

**PACS:** 29.20.Ba, 81.70.Jb

**DOI:** 10.7498/aps.62.162901

## 1 引言

近些年, 由于在军事紫外探测、紫外制导及紫外预警等领域的潜在应用价值, 以氮化镓为代表的第三代半导体材料变成材料研究领域的热点. 氮化镓具有禁带宽度大、导热性能好、电子漂移饱和速度高及化学稳定性高等特点, 可以通过向氮化镓材料中掺杂铝元素实现其禁带宽度在 3.4—6.2 eV 之间连续可调, 对应截止波长范围为 200—365 nm, 能在不受可见光辐射的影响下探测日盲区特性<sup>[1-3]</sup>. 目前, 国内主要研究集中在氮铝镓材料的生长技术与光电性能等方面, 这些都需要以准确测量材料的组分含量为基础, 特别是铝含量测定十分重要. 现有测量氮铝镓中铝含量的主要方法有高分辨 X 射线衍射 (high resolution X-ray diffraction, HRXRD) 法、紫外-可见光分光光度 (ultraviolet and visible spectrophotometry, UV-VIS) 法与卢瑟福背散射 (Rutherford backscattering

spectrometry, RBS) 法等. HRXRD 法直接测量得到材料的晶格参数, 根据组分与晶格参数的关系式 Vegard 定律计算得到铝含量; UV-VIS 法直接测量得到材料的禁带截止波长, 然后通过组分与禁带宽度的经验关系式计算得到铝含量. 虽然 HRXRD 法和 UV-VIS 法不能直接获得材料中铝元素的含量, 相对 RBS 法需要静电加速器而言, 设备比较普通且容易实现, 但是在薄膜成分与厚度分析手段中, RBS 技术是十分常用和有效的方法, 分析速度快, 能给出样品表面不同种类原子的深度分布, 并且能进行定量分析. 按照文献资料, RBS 技术测量薄膜组成的准确度高达 1%—5%, 国外把 RBS 技术发展成薄膜成分标准物质的定值方法<sup>[4-6]</sup>. 国内也常采用 RBS 法测量晶体薄膜材料的组成<sup>[7,8]</sup>, 却没有测量方法准确性方面的文献, 特别是对第三代半导体材料 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, 由于生长组分均匀性良好的晶体薄膜相对困难, 有关 RBS 法测量 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 晶体薄膜组分的文献甚少, 尚未见对 RBS 法测量 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 晶体薄膜组分的准确性进行过研究. 本

\* 国防基础科研计划 (批准号: J092009A001) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: liuyuncuan@sina.com

文作者出于研制氮铝镓成分标准物质的需要,制备了晶体质量良好的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  晶体薄膜,取元素分布均匀的样品做 RBS 分析,并对测量结果的准确性进行了评定.

## 2 实验

本文所用样品是采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法生长的氮铝镓外延膜,以三甲基铝、三甲基镓和氨气分别作为铝源、镓源和氮源,用高纯氢气为载气,在蓝宝石衬底上低温生长厚度大约 20 nm 的氮化铝缓冲层,然后在高温下生长厚度大约 2  $\mu\text{m}$  氮铝镓晶体薄膜,膜厚度通过紫外可见光透射光谱测定<sup>[9]</sup>. 氮铝镓外延片为  $\phi 25\text{ mm}$  的圆片,通过激光切割成 10 mm  $\times$  10 mm 的正方形样品,在外延片切割前,采用光致发光法对铝组分的横向均匀性进行了检验. 样品分割完毕后,选择六片均匀性良好的试样,先后在山东大学物理学院高能离子束实验室与北京大学物理系高能离子实验室进行了 RBS 试验. 实验条件:入射粒子为  $^4\text{He}$ , 能量分别为 2022 keV (北京大学), 2000 keV (山东大学), 入射角  $\alpha = 0^\circ$ , 出射角  $\beta = 15^\circ$ , 散射角  $\theta = 165^\circ$ , SIMNRA 软件对 RBS 随机谱数据拟合分析.

采用美国 Photon Systems 公司生产的 5.5 eV 的 Mini UV PL/Raman 光谱仪对氮铝镓外延层的均匀性进行检验. 首先采用 PL-Mapping 模式在  $\phi 25\text{ mm}$  的圆片表面选择 127 个坐标点,光谱仪测量每个坐标点的发光强度,通过比较样品各坐标点的发光强度,对样品整个表面的缺陷位置进行判断. 如图 1 所示,由于外延层为未掺杂的氮化铝材料,受到激发后产生的荧光强度不算高,但是在样品周围边缘部分因生长结构存在缺陷或组分变化的原因,荧光强度相对较强,样品 PL-Mapping 图给出了材料的组分均匀性和结构缺陷的部分信息.

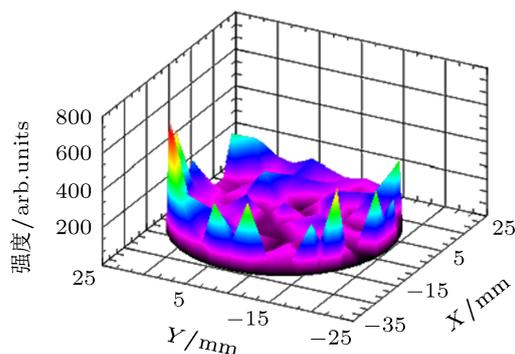


图 1 氮铝镓外延片的深紫外光致发光扫描图

掺杂铝元素可以改变材料的光学禁带宽度  $E_g$ , 材料的光学禁带宽度随着铝含量的增加而升高. 铝含量与材料的光学禁带宽度符合公式为<sup>[10]</sup>

$$E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - bx(1-x),$$

式中  $E_g(\text{AlN})$ ,  $E_g(\text{GaN})$  为二元化合物氮化铝、氮化镓的禁带宽度,非线性项系数  $b$  为弯曲因子,材料生长单位往往认为氮铝镓材料的  $b$  值等 1,通过测量材料的  $E_g$  来确定外延片中铝含量. 本文在  $\phi 25\text{ mm}$  的圆片表面选择 60 个坐标点,光致发光光谱仪测量每个坐标点的光致发光峰能量  $E_{\text{pl}}$ ,忽略斯托克斯移动造成的吸收光谱得到的禁带宽度与光致发光峰能量之差<sup>[11]</sup>.

以  $E_{\text{pl}}$  代替  $E_g$  可对样品中铝元素的分布进行准确的判断,测量结果见图 2. 在图 2 中,不同斜线的区域代表的不同的峰能量值,荧光的波长为 232.0—238.1 nm,铝含量是引起波长峰能量值差异的主要原因.

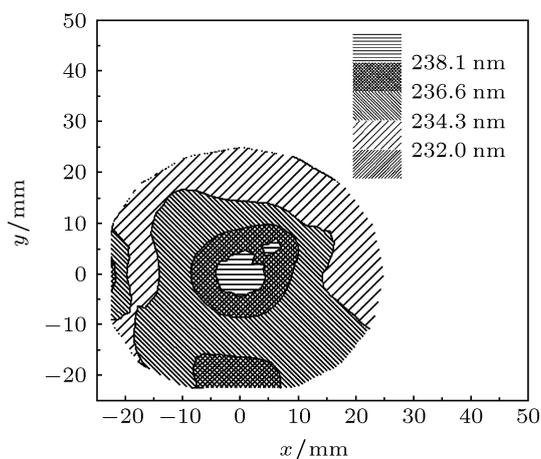


图 2 氮铝镓外延片的光致发光峰值分布图

本文用于 RBS 实验的氮铝镓样品取自  $E_{\text{pl}}$  十分接近的样品,样品尺寸大小为 10 mm  $\times$  10 mm,样品间的差异以方差分析法进行均匀性检验<sup>[12]</sup>,在检验合格的样品中,选择 12 片,做 RBS 实验分析.

## 3 实验结果与分析

把 12 片氮铝镓样品分成两组,每组 6 片,分别送到两家高能离子束实验室进行 RBS 实验. 实验结果为随机谱数据,由 SIMNRA 软件精确拟合获得外延层的  $x_{\text{Al}}$  值,表 1 与表 2 分别列出氮铝镓晶体薄膜中铝、镓、氮的粒子浓度、摩尔分数、铝元

素的百分比含量. 其中摩尔分数由粒子浓度归一化获得, 铝含量是铝元素在氮铝镓外延层中的质量百分数. 按照能量差与薄膜厚度的关系,  $\Delta E = [\epsilon]Nt$ , 式中  $\Delta E$  为离子从表面到  $\text{AlN-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  界面散射

的能量差  $\Delta E$ ,  $[\epsilon]$  是铝的阻止截面因子,  $N$  是铝的离子浓度,  $t$  是氮铝镓层的厚度. 本文没有详细列出每个样品的厚度, 计算表明氮铝镓层的厚度大约为  $2 \mu\text{m}$ , 与紫外可见光透射光谱法测量的厚度一致.

表 1  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  晶体薄膜的 RBS 实验分析结果

样品	粒子浓度/ $10^{15} \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-2}$			摩尔分数			Al 含量/%
	Al	Ga	N	$x_{\text{Al}}$	$x_{\text{Ga}}$	$x_{\text{N}}$	$m_{\text{Al}}$
5	6492.3	1491.5	8533.7	0.760	0.175	1	43.92
7	7091.8	1534.3	9238.3	0.768	0.166	1	44.75
10	6365.0	1407.6	8155.5	0.781	0.173	1	44.74
11	6612.8	1479.8	8646.9	0.764	0.171	1	44.30
20	6723.2	1576.2	8611.8	0.782	0.183	1	44.08
27	6669.5	1567.5	8257.5	0.806	0.190	1	44.42

注: 北京大学物理系高能离子实验室

表 2  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  晶体薄膜的 RBS 实验分析结果

样品	粒子浓度/ $10^{15} \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-2}$			摩尔分数			Al 含量/%
	Al	Ga	N	$x_{\text{Al}}$	$x_{\text{Ga}}$	$x_{\text{N}}$	$m_{\text{Al}}$
1	6361.6	1582.4	8039.9	0.791	0.197	1	43.51
4	6446.9	1534.2	8212.3	0.785	0.187	1	43.94
8	6430.0	1525.4	8051.7	0.799	0.197	1	44.21
17	6419.9	1600.7	8062.2	0.796	0.198	1	43.55
25	6574.1	1599.8	8033.1	0.819	0.200	1	44.16
26	6340.7	1585.3	7926.7	0.800	0.200	1	43.58

注: 山东大学物理学院高能离子束实验室

RBS 测量  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料中 Al 组分, 测量结果的主要不确定度包括样品不均匀引起的不确定度  $u_{a,1}$ , 拟合谱图与堆积校准产生的不确定度  $u_{a,2}$ , 计数统计产生的不确定度  $u_{a,3}$ , 散射角产生的不确定度  $u_{b,1}$ , 离子束能量产生的不确定度  $u_{b,2}$ , 阻止截面产生的不确定度  $u_{b,3}$  等. 下面将对以上不确定度进行分析 [13-17].

RBS 实验要求样品十分均匀, 且样品表面光滑平整, 样品均匀性产生的不确定度  $u_{a,1}$  来源于样品本身. 按照上面内容, 样品的均匀性用 UV PL 进行测量, PL 是一种高精度的测量方法, 测量精度可以与电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-OES) 相媲美. 样品均匀性实验数据统计结果采用  $F$  函数分布法, 属于 A 类不确定度评定, 结果为 0.026%.

若两个背散射离子同时到达探测器, 产生的脉冲会叠加成为一个强度信号, 影响到 RBS 测量的准确度, 粒子堆积可以通过降低入射束流、探测器

固体角与脉冲的宽度来最小化. 但是粒子堆积引起的强度测量依然是 RBS 方法的主要不确定度来源. 本文通过计算机软件拟合样品的随机谱和计算背景强度进行评估. 在拟合过程中, 软件程序会自动进行堆积校准, 见图 3. 拟合精度中包含了堆积校准不确定度, 按照计算模拟结果, Al 元素粒子浓度大约为  $6.5 \times 10^{18} \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 铝元素粒子浓度拟合偏差为  $2.78 \times 10^{16} \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 谱图拟合与堆积校准因素引入组分的测量结果的不确定度  $u_{a,2}$  大约为 0.43%.

计数统计产生的不确定度主要由 Al, Ga 元素的背散射产额计数决定, 此不确定度主要由粒子的非卢瑟福散射引起. 足够的产额计数统计误差减小到 1% 以内, 通常这一误差在 5% 左右. 按照 5% 的误差进行计算, 则由元素背散射产额计数统计引入的不确定度  $u_{a,4}$  为 0.087%.

卢瑟福散射角产生的不确定度属 B 类不确定

度评定, 记为  $u_{b,1}$ . 使用激光和高精度沟道测角计测量的散射角的精度大约为  $0.2^\circ$ , RBS 实验采用的散射角为  $165^\circ$ , 实际上为  $164.8^\circ$ . 散射角的变化产生的不确定度由散射截面  $\sigma_{Al}$ ,  $\sigma_{Ga}$  的变化引入, 若散射角改变  $0.2^\circ$ , Al, Ga 散射面积比率的变化小于  $0.04\%$ , 则散射角变化引入的测量不确定度大约为  $0.014\%$ .

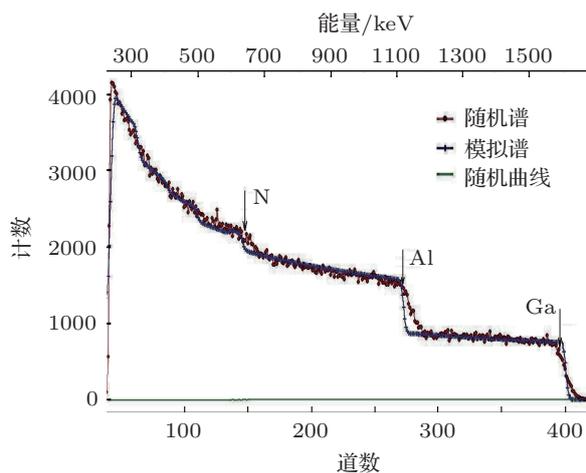


图3 氮铝镓晶体薄膜的卢瑟福背散射随机谱图

离子束能量产生的不确定度为  $u_{b,2}$ , 离子束能量与 Al, Ga 的散射截面呈函数关系, 但是散射截面与阻止截面的比例无关, 能量束变化主要影响厚度的计算, 对于组分定量的准确性影响不大, 此项不确定度可以忽略.

当高速粒子进入靶板样品时, 由于两个核的屏蔽电荷之间的静电相互作用, 入射粒子核的能量可以转移给靶原子核, 造成入射粒子能量的下降. 由于屏蔽效应存在, 不同原子对入射粒子的阻止能力不同. RBS 采用靶样品原子的阻止截面定量描述对入射粒子的阻值能力. 从理论上精确预计阻止截面的数值是困难的, 因为要考虑可能同时发生的多种

不同类型的相互作用. 一般认为元素阻止截面的测量误差很少小于  $5\%$ , 而两种元素阻止截面因子之比  $[\epsilon]_1/[\epsilon]_2$  的测量误差一般在  $1\%$ , 由阻止截面产生的不确定度  $u_{b,3}$  约为  $0.007\%$ .

由于 RBS 测量各不确定度分量线性无关, 合成标准不确定度可按照根方和计算, 合成标准不确定度  $u_c$ , 相对不确定度  $u_{r,c}$  与扩展相对不确定度  $U_r$  约为  $0.44\%$ ,  $1.0\%$  及  $2.0\%$ , 包含因子  $k = 2$ .

## 4 结论

1) 采用金属有机化合物气相淀积法在  $\phi 25 \text{ mm}$  的蓝宝石衬底上生长氮铝镓晶体薄膜, 深紫外光致发光法对晶体薄膜的质量进行检验, 用激光切割成尺寸大小为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  晶片, 选择光致发光峰能量完全一致的晶片进行 RBS 实验. 从样品的均匀性、拟合谱图与堆积校准、计数统计、卢瑟福散射角及阻止截面等因素对 RBS 法测量氮铝镓含量的主要测量不确定度来源及大小进行评定. 结果表明, 对于组分均匀、表面光滑的氮铝镓 ( $x = 0.8$ ), RBS 法测量铝含量的相对测量不确定度大约为  $2.0\%$ , 包含因子  $k = 2$ , 研究结论可对 RBS 法测量  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  晶体薄膜中铝含量的准确度评估提供有益的参考.

2) RBS 法作为一种晶体薄膜组分定量分析的重要手段, 测量组分均匀性良好的样品时, 谱图解析相对简单, 测量结果的准确性较高; 若样品组分的均匀性不理想, 虽然已有专门的解谱软件, 如 RUMP, SIMNRA 软件等, 但是谱图解析过程十分复杂, 容易出现多解现象, 这是影响 RBS 法准确定量分析的主要问题.

感谢北京大学的马宏骥老师, 山东大学的王雪林和陈明老师在研究过程中提供的帮助.

- [1] Xie Z L, Zhang R, Xiu X Q, Han P, Liu B, Chen L, Yu H Q, Jiang R L, Shi Y, Zheng Y D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6717 (in Chinese) [谢自力, 张荣, 修向前, 韩平, 刘斌, 陈琳, 俞慧强, 江若琰, 施毅, 郑有蚪 2007 物理学报 **56** 6717]
- [2] Li C D, Han H L 2009 *OME Information* **26** 24 (in Chinese) [李长栋, 韩慧玲 2009 光机电子信息 **26** 24]
- [3] Zhou Y J, Xie Z L, Zhang R, Liu B, Li Y, Zhang Z, Fu D Y, Xiu X Q, Han P, Gu S L, Zheng Y D 2009 *Micronanoelectronic Tech.* **46** 108 (in Chinese) [周元俊, 谢自力, 张荣, 刘斌, 李弋, 张曾, 傅德颐, 修向前, 韩平, 顾书林, 郑有蚪 2009 微纳电子技术 **46** 108]
- [4] Wu M F, Vantomme A, Hogg S 2001 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **174** 181
- [5] Du Y, Li P C, Zhou X W, Bai J C 2009 *Electronic Sci. Tech.* **22** 69 (in Chinese) [杜阳, 李培成, 周小伟, 白俊春 2009 电子科技 **22** 69]
- [6] Qi X Y, Li C C, Yang G L, Cai L X 2007 *J. Lanzhou Univ. Tech.* **33** 162 (in Chinese) [齐学义, 李晨晨, 杨国来, 蔡丽霞 2007 兰州理工大学学报 **33** 162]
- [7] Ding Z B, Wang Q, Wang K, Wang H, Chen T X, Zhang G Y, Yao S D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2873 (in Chinese) [丁志博, 王琦, 王坤, 王欢, 陈田祥, 张国义, 姚淑德 2007 物理学报 **56** 2873]

- [8] Wang B Z, Wang X L 2009 *J. Inorg. Mater.* **24** 559 (in Chinese) [王宝柱, 王晓亮 2009 无机材料学报 **24** 559]
- [9] Li C, Li X, Xu J T, Li X Y 2009 *Acta Photon. Sin.* **38** 2294 (in Chinese) [李超, 李雪, 许金通, 李向阳 2009 光子学报 **38** 2294]
- [10] Westmeyer A N, Mahajan S, Bajaj K K, Lin J Y, Jiang H X, Koesleske D D, Senger R T 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 013705
- [11] Martin R W, Middleton P G, Van der Stricht W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **74** 263
- [12] Quan H, Han Y Z 2003 *Reference Material and Its Application Technology* (Vol.2) (Beijing: Standard Press Beijing) p91 (in Chinese) [全浩, 韩永志 2003 标准物质及其应用技术 (第二版) (北京: 中国标准出版社) 第 91 页]
- [13] Jeynes C, Jafri Z H, Webb R P 1997 *Surf. Interface Anal.* **25** 254
- [14] Boudreault G, Jeynes C, Wendler E, Nejim A, Webb R P 2002 *Surf. Interface Anal.* **33** 478
- [15] Bianconi M, Abel F, Banks J C, Climent F A, Cohen C J, Doyle B L, Lotti R, Lulli G, Nipoti R, Vickridge L, Walsh D, Wendler E 2000 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **161** 293
- [16] Barradas N P, Jeynes C, Webb R P, Wendler E 2002 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **194** 15
- [17] Jeynes C, Barradas N P, Sziláyi E 2012 *Anal. Chem.* **84** 6061

# Accurate Rutherford backscattering spectroscopy measurement of aluminium composition in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crystal film\*

Liu Yun-Chuan   Zhou Yan-Ping   Wang Xue-Rong   Meng Xiang-Yan  
Duan Jian   Zheng Hui-Bao

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

(Received 10 January 2013; revised manuscript received 16 April 2013)

## Abstract

The  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial film is grown on (0001)-oriented sapphire with a 20 nm thick aluminium nitride buffer layer by metal organic chemical vapor deposition. The thickness of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layer with high crystal quality is about 2  $\mu\text{m}$  determined by ultraviolet visible light transmittance spectrum analysis. The homogeneity of aluminium in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial film is tested through the energy  $E_g$  at the peak intensity in the deep ultraviolet photoluminescence spectrum. The epitaxial wafer with good homogeneity is used to determine aluminium composition by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). Six samples are measured by tow ion beam analysis laboratories, and the experimental data of RBS random spectrum are simulated by the software. The source of measurement uncertainty is analyzed including the sample homogeneity, pileup correction and counting statistics and so on. The research results show that when the alpha particle is used as incident ion, with 2000 keV energy and  $165^\circ$  scattering angle, the measurement uncertainty of RBS for the determination of aluminium composition ( $x = 0.8$ ) is 2.0% and the coverage factor  $k = 2$ .

**Keywords:**  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , Rutherford backscattering spectroscopy, uncertainty, metal organic chemical vapor deposition

**PACS:** 29.20.Ba, 81.70.Jb

**DOI:** 10.7498/aps.62.162901

\* Project supported by the National Defence Science Foundation of China (Grant No. J092009A001).

† Corresponding author. E-mail: liuyuncuan@sina.com