

GaN 薄膜中的马赛克结构随厚度发生的变化*

张韵 谢自力[†] 王健 陶涛 张荣 刘斌
陈鹏 韩平 施毅 郑有焘

(南京大学电子科学与工程学院江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2012年9月10日收到; 2012年10月7日收到修改稿)

利用高分辨率 X 射线衍射 (HRXRD) 对 MOCVD 系统中生长在 c 面 Al_2O_3 上的不同厚度的 GaN 薄膜内马赛克结构进行了研究. 在对称面的三轴 X 射线衍射曲线中, 用两种方法计算得到晶粒的垂直关联长度和水平关联长度, 两者均随着薄膜厚度的增加而增加, 并且垂直关联长度近似膜厚从倒易空间图中得出的横向关联长度也有相同的趋势, 结合非对称面的衍射曲线用 Williamson-Hall 方法和外推法分别拟合出晶粒的面外倾斜角和面内扭转角, 他们随着薄膜厚度的增加显著减少, 这一切都表明厚度的增加, 晶粒的单向有序排列越来越整齐, 外延片的质量越来越高.

关键词: GaN 薄膜马赛克结构, 厚度, HRXRD

PACS: 61.05.cp, 61.72.-y, 68.55.-a, 78.55.Cr

DOI: 10.7498/aps.62.056101

1 引言

以 GaN 为代表的第三代半导体材料以其优异的性能成为近年来人们研究的热点之一, 被广泛的应用于抗辐射、高频、大功率和高密度集成的电子器件和各种发光、光探测器件^[1]. 但是由于没有合适的同质外延衬底材料 (GaN 与蓝宝石之间有 14% 的晶格失配), 高质量的 GaN 体单晶制备相当困难, 在大失配 ($f > 10^{-2}$) 异质外延中, 由于外延膜与衬底间存在晶格失配和热失配, 有可能存在高密度的失配位错和穿透位错 (10^8 — 10^{10} cm^{-2}), 导致外延膜呈现镶嵌结构, 也就是我们常说的马赛克结构^[2]. 细致的研究这些马赛克结构, 对于我们提高 GaN 材料的生长质量具有指导意义. 本文以高分辨 X 射线衍射 (HRXRD) 为主要研究手段, 对蓝宝石衬底上外延的不同厚度的未掺杂的 GaN 薄膜进行研究分析, 给出了 GaN 晶体的马赛克结构随薄膜厚度的改变而发生的变化.

2 实验与原理

由于大的晶格失配和热失配, 在蓝宝石衬底上外延生长的六方结构的 GaN 具有马赛克结构, 由平行于生长方向的柱状晶粒组成. 描述这种马赛克结构一般有四个量: 垂直相干长度 L_{\perp} , 横向相干长度 $L_{//}$, 面内扭转角 α_{Ω} , 面外倾斜角 β_t (如图 1)^[3,4].

从 X 射线衍射的摇摆曲线的半峰宽 (Full Width Half Maximum, FWHM) 中我们可以看出晶体的晶体的生长质量, 峰值往往又对应着晶体的 Bragg 角, 相比于其他的一些表征手段, XRD 具有对样品无损伤, 测量简单快速的优点. 实验所用的 GaN 样品是在蓝宝石的 (0001) 晶面上, 采用两步法在 Thomas Swan 公司的 MOCVD 系统中生长的^[5], N 源为氨气 (NH_3), Ga 源为三甲基镓 (TMGa), 氮气 (N_2) 作为载气, 先在 550°C 的低温下生长了 30 nm 左右的 GaN 缓冲层, 然后温度升至 1120°C , 三个样品的高温生长时间分别为 2 h, 3 h 和 4 h, 在 SEM 剖面图的观测下厚度分别为 $3.43 \mu\text{m}$, $5.05 \mu\text{m}$ 和 $7.58 \mu\text{m}$.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB301900, 2012CB619304)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA03A103)、国家自然科学基金 (批准号: 60990311, 60820106003, 60906025, 60936004, 61176063) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2008019, BK2011010, BK2010385, BK2009255, BK2010178).

[†] 通讯作者. E-mail: xzl@nju.edu.cn

μm . 为表述方便, 样品分别命名为 GaN-2h, GaN-3h 和 GaN-4h. XRD 的测试则是常温下, 在 PANalytical 公司的 X'Pert Pro MRD 衍射仪上, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 40 kV, 20 mA) 测试, 衍射仪的角度分辨率低于 $12''$.

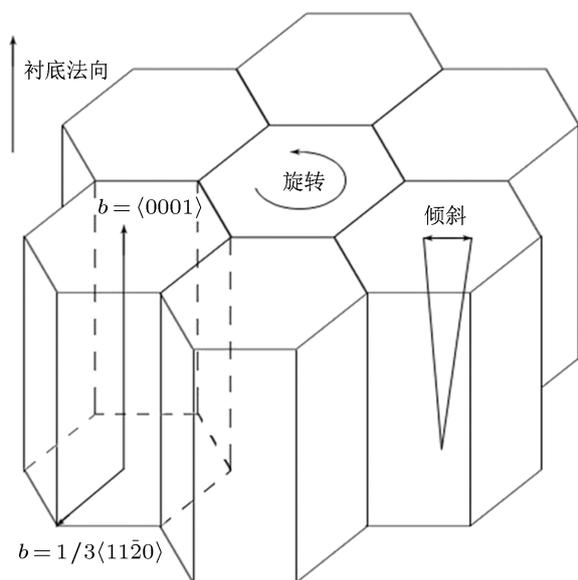


图1 六方结构 GaN 外延膜中的马赛克结构

3 结果与讨论

对于衍射得出的摇摆曲线我们首先用 Pseudo-

$$L_{\perp} = \frac{0.9\lambda}{\beta(0.017475 + 1.500484f - 0.534156f^2) \cos \theta}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{\text{in}}^{\perp} = \frac{\beta[0.184446 + 0.812692(1 - 0.998497f)^{1/2} - 0.659603f + 0.445542f^2]}{4 \tan \theta}, \quad (3)$$

$\varepsilon_{\text{in}}^{\perp}$ 为晶粒垂直生长方向上的非均匀应变, L_{\perp} 为晶粒的垂直相干长度, β 为对应晶面的 ω - 2θ 扫描曲线的半高峰宽, θ 为 (0002) 面的 Bragg 角, λ 为 HRXRD 测量所用光波长.

拟合计算结果得到马赛克结构的垂直相干长度分别为 $2.36 \mu\text{m}$, $5.10 \mu\text{m}$ 和 $7.31 \mu\text{m}$, 与 SEM 下观测到薄膜厚度相接近^[10]. 发现厚度增加时, 沿垂直方向的应变在逐渐的减小, 分别为 2.917×10^{-5} , 2.436×10^{-5} 和 2.098×10^{-5} , 这表明面内的应力得到了释放, 晶体的结构也越来越标准. 根据 Bragg 衍射定理 $2d \sin \theta = n\lambda$ 可以得出三个样品的 c 轴晶

Voigt 函数拟合^[6,7],

$$PV(x) = (1 - f)G(x) + fL(x), \quad (1)$$

其中 f 为 Lorentzian 常数, 是一个与峰形相关的值, 即 P-V 函数拟合峰形得到的 Gauss 和 Lorentzian 分量的权重. 图 2 能看出 P-V 函数能够很好的拟合所测量的数据, 其中 f 为 43.57%

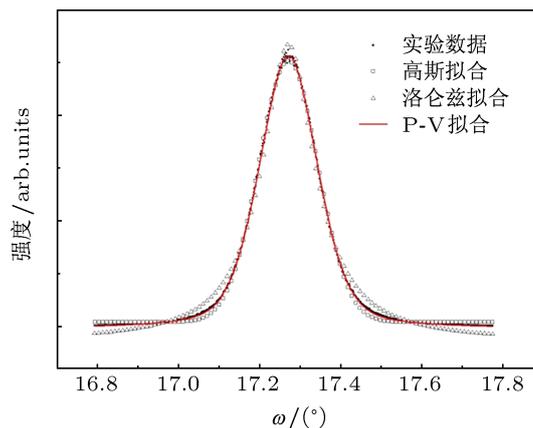


图2 GaN-2 h (00.2) 面扫描数据用三种函数拟合的比较

对于从三个样品 (0002) 面的 ω - 2θ 扫描衍射曲线拟合出来的权重因子, Bragg 角和半高峰宽, 我们采用 De Keijsers 提出来的公式可以计算得到薄膜中的垂直垂直方向的应变和相干长度^[8,9].

格常数分别为 0.5188 nm , 0.5188 nm 和 0.5187 nm , 均稍大于标准值 0.5185 nm , 降温退火时由于衬底的热膨胀系数 ($7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 略大于 GaN 晶体的 ($5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[11], 使得薄膜内存在压应变, 越来越接近标准值得趋势同样说明晶体的结构越来越标准.

对于 (0002) 面的扫描曲线的拟合结果, 我们也有同样的处理,

$$L_{//} = \frac{0.9\lambda}{\beta(0.017475 + 1.500484f - 0.534156f^2) \cos \theta}, \quad (4)$$

$$\beta_t = \beta [0.184446 + 0.812692(1 - 0.998497f)^{1/2} - 0.659603f + 0.445542f^2], \quad (5)$$

β_t 即为晶粒的面外倾斜角, $L_{//}$ 则为晶粒的横向相干长度, 计算得到薄膜中马赛克结构的横向关联长度分别为 300 nm, 577 nm 和 582 nm, 同样随着薄厚度的增加在增加, 但 GaN-3 h 和 GaN-4 h 之间的差别很小. 对于面外倾斜角, 也有同样的发现, 0.1564° , 0.0979° 和 0.0964° . 面外的倾斜角的逐渐降低表明晶粒排布的方向性越来越统一.

为了防止 (0002) 一个面测量所带来的误差 [12], 我们还采用 Williamson-Hall 方法 [13], 即将谢乐公式改写得到

$$\beta \cos \theta / \lambda = \frac{1}{2L_{\perp}} + \frac{\epsilon_{in}^{\perp} \sin \theta}{\lambda}, \quad (6)$$

$$\beta \sin \theta / \lambda = \frac{1}{2L_{//}} + \frac{\beta_t \sin \theta}{\lambda}, \quad (7)$$

将三个样品的 (00.2), (00.4), (00.6) 面的 ω - 2θ 和扫描数据进行拟合, 这样可以有效的消除一个面所带来的误差 [7]. (拟合结果见图 3 图 4). 由公式知道拟合曲线的斜率为垂直方向上的应变 ϵ_{in}^{\perp} 和晶粒的横向相干长度 $L_{//}$, 拟合直线中 y 轴截距的倒数的一半则为亚晶粒的垂直相干长度 L_{\perp} 和即为亚晶粒的面外倾斜角 β_t .

拟合结果得到随着厚度的增加, 膜中的垂直方向应变和面外倾斜角逐渐减小这一趋势都没有改变, 而根据 y 轴截距计算出来的垂直相干长度 L_{\perp} 则稍大于 SEM 观测到结果, 横向相干长度 $L_{//}$ 也大于前面的结果. 可见由 y 轴截计算获得的数据存在着一定的误差 [3].

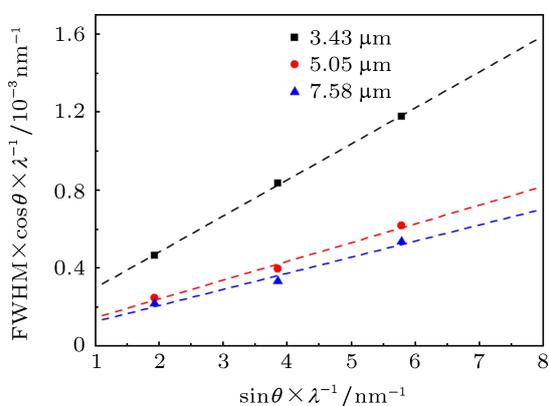


图 3 对称面 ω - 2θ 扫描结果的 Williamson-Hall 方法拟合

对于横向关联长度, 还可以从样品的倒易空间图中获得 [4,14], 对三个样品分别进行了 (105) 面的

倒易空间扫描 (图 5), 得到的三个样品的横向关联长度分别为 129 nm, 144 nm 和 146 nm, 与前面的计算结果相比较只有三分之一. 同样随厚度的增加依然增加, GaN-3 h 和 GaN-4 h 之间的差别很小.

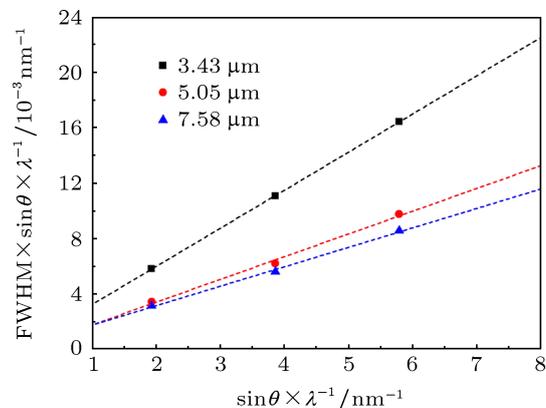


图 4 对称面 ω 扫描结果的 Williamson-Hall 方法拟合

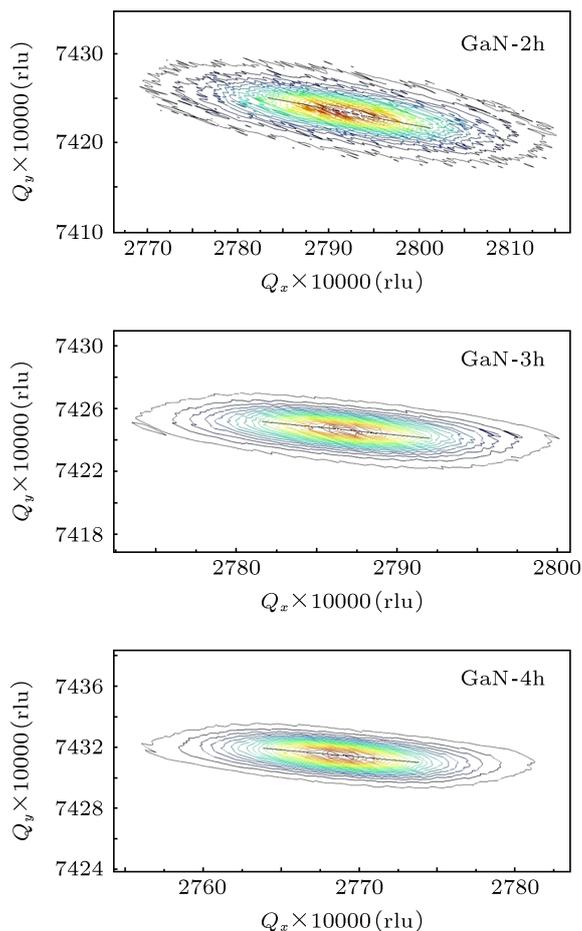


图 5 三个薄膜的 (105) 面的 RSM

面内扭转角的测量我们采用了 Srikant 提出的方法 [6], 即在三轴晶模式下, 从对称入射面和斜对

称入射面的 ω 扫描摇摆曲线的半高宽推断出倾斜角为 90° 的非对称入射面对应的摇摆曲线的半高宽. 由刚体旋转理论得.

$$\alpha_{\text{eff}}^{\text{tilt}}[\theta] = \alpha^{\text{tilt}}[\theta] \exp\left(-m \frac{\alpha^{\text{twist}}[\theta]}{\alpha^{\text{twist}}[90]}\right), \quad (8)$$

$$\alpha_{\text{eff}}^{\text{twist}}[\theta] = \alpha^{\text{twist}}[\theta] \exp\left(-m \frac{\alpha^{\text{tilt}}[\theta]}{\alpha^{\text{tilt}}[0]}\right), \quad (9)$$

$$\alpha[\theta] = \sqrt[n]{\alpha_{\text{eff}}^{\text{tilt}}[\theta]^n + \alpha_{\text{eff}}^{\text{twist}}[\theta]^n}, \quad (10)$$

其中 θ 为任一斜对称入射的 Burgers 矢量与衬底法向的夹角, n 是一个在 1 到 2 之间变化的取决于 Lorentzian 常数 f 的参数 [6],

$$n = 1 + (1 - f)^2. \quad (11)$$

结合方程 8—11 并以 m 和 α_Ω 为参数拟合 (其中各个样品的 f 取平均值) 得到三个样品的面内旋转角和参数 m 的大小及误差 (表 2、图 6,7).

表 1 三个样品各个晶面的 FWHM 的测量结果

衍射晶面	(002)	(103)	(102)	(101)	(201)	
倾斜角/ $^\circ$	0	32.039	43.189	61.958	75.087	
FWHM/ $^\circ$	GaN-2 h	0.1689	0.2613	0.3021	0.3593	0.3793
	GaN-3 h	0.1030	0.1916	0.2277	0.2858	0.2973
	GaN-4 h	0.0984	0.1875	0.2240	0.2777	0.2896

表 2 外推法拟合结果

	α_Ω		m	
	拟合结果	误差	拟合结果	误差
GaN-2 h	0.3965	0.00423	0.2530	0.02805
GaN-3 h	0.3135	0.00767	0.1016	0.04896
GaN-4 h	0.3027	0.00609	0.0647	0.03882

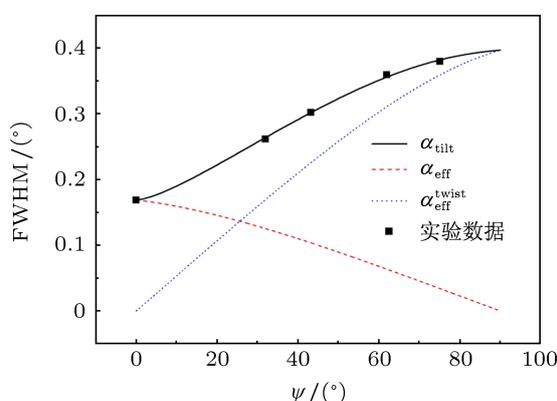


图 6 外推法对 GaN-2 h 的拟合曲线

上表中 m 值随厚度的增加逐渐变小, 表明两种马赛克结构之间的相互联系越来越弱, 可以推断 m 是一个与混合位错有关的量, 面内旋转角的逐渐降低也表明晶体的结构越来越好. GaN-3 h 和 GaN-4 h 之间的微小差异则说明, 在起初的二维生长受到混合过渡层中存在极大的位错密度的影响, 随着生长时间的增加, 薄膜厚度的增加, 薄膜逐渐近似自生长, 外延速度越来越快, 其中的马赛克结构随厚

度带来的改变越来越不明显.

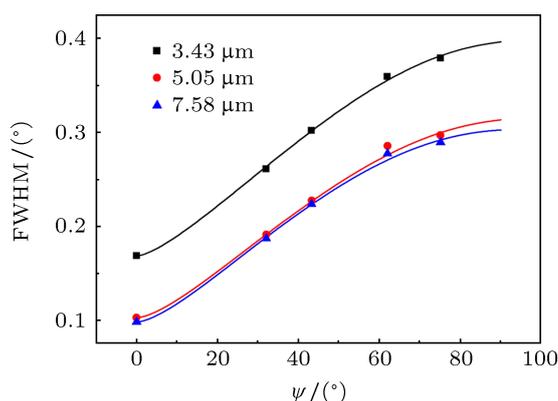


图 7 外推法对三个样品的拟合曲线

4 结论

利用 HRXRD 对不同厚度的 GaN 薄膜进行了测试, 结合多种分析方法对薄膜内的马赛克结构随厚度的变化进行了细致的研究. 发现随着厚度的增加, 马赛克结构的一致规则性越来越好, 具体表现在面外倾斜角越来越小, 面内旋转角越来越小, 横向关联长度逐渐变大. 同时还注意到这几个方面的变化速度是逐渐降低的, 这说明到达一定厚度后, 薄膜近似同质外延, 厚度的增加, 对膜内马赛克结构的影响越来越弱, 单方面地增加厚度, 以提高外延片的晶体质量, 变的越来越低效.

- [1] Nakamura S, Senoh M 1997 *The blue laser diode* (Berlin: Springer-Verlag)
- [2] Xu Z J 2007 *Detection and Analysis of Semiconductor* (Beijing: Science press) p 153 (in Chinese) [许振嘉 2007 半导体的检测与分析 (北京: 科学出版社) 第 153 页]
- [3] Chierchia R, Bottcher T, Heinke H, Einfeldt S, Figge S, Hommel D 2003 *J. Appl. Phys.* **96** 8918
- [4] Liu B, Zhang R, Xie Z L, Lu H, Liu Q J, Zhang Z, Li Y, Xiu X Q, Chen P, Han P, Gu S L, Shi Y, Zheng Y D, Schaff W J 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 02504
- [5] Xie Z L, Zhang R, Fu D Y, Liu B, Xiu X Q, Hua X M, Zhao H, Chen P, Han P, Shi Y, Zheng Y D 2011 *Chin Phys. B* **20** 116801
- [6] Srikant V, Speck J S, Clarke D R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 4286
- [7] Liu J Q, Qiu Y X, Wang J F, Xu K, Yang H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 016101
- [8] Keijser D, Mittemeijer T H, Rozendaal H C F 1983 *J. Appl. Crystallogr* **16** 309
- [9] Metzger T, Hopler R, Born E, Ambacher O, Stutzmann M, Stommer R, Schuster M, Gobel H, Christiansen S, Albrecht M, Strunk H P 1998 *Philos. Mag. A* **77** 1013
- [10] Li H T, Luo Y, Xi G Y, Wang L, Jiang Y, Zhao W, Han Y J, Hao Z B, Sun C Z 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 7119 (in Chinese) [李洪涛, 罗毅, 席光义, 汪莱, 江洋, 赵维, 韩彦军, 郝智彪, 孙长征 2008 物理学报 **57** 7119]
- [11] Williams A D, Moustakas T D 2007 *J. Crystal Growth* **300** 37
- [12] Wang L J, Zhang S M, Wang Y T, Jiang D S, Zhu J J, Zhao D G, Liu Z S, Wang H, Shi Y S, Wang H, Liu S Y, Yang H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 076104
- [13] Williamson G K, Hall W H 1953 *Acta. Metall.* **1** 22
- [14] Fewster P 2000 *X-Ray Scattering from Semiconductors* (London: Imperial College Press)

Mosaic structure in epitaxial GaN film varying with thickness*

Zhang Yun¹⁾ Xie Zi-Li^{1)†} Wang-Jian¹⁾ Tao Tao¹⁾ Zhang Rong¹⁾ Liu Bin¹⁾
Chen Peng¹⁾ Han Ping¹⁾ Shi Yi¹⁾ Zheng You-Dou¹⁾

(School of Electronics and Engineering, Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, Nanjing University,
Nanjing 210093, China)

(Received 10 September 2012; revised manuscript received 7 October 2012)

Abstract

In this article. We report on the study of mosaic structures of different thick GaN films grown on sapphire (0001) by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), using high resolution x-ray diffraction. The result from the symmetrical reflections show that the mosaic vertical and lateral correlation lengths that are calculated by two methods increase with film thickness increasing, and the vertical correlation lengths are close to the film thickness, and the same trend in the lateral correlation lengths derived from the reciprocal space maps. By the help of asymmetrical reflections and Williamson-Hall extrapolation method, the tilt and twist mosaic drop with thickness increasing at different rates. All this shows that the increase in thickness lads to the more uniform and neat grain arrangement and the higher-quality epitaxial wafers.

Keywords: GaN thin film, mosaic structure, thickness, HRXRD

PACS: 61.05.cp, 61.72.-y, 68.55.-a, 78.55.Cr

DOI: 10.7498/aps.62.056101

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB301900, 2012CB619304), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A103), the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 60990311, 60820106003, 60906025, 60936004, 61176063), the Nature Science Foundation of Jiangsu Province (Grant Nos. BK2008019, BK2011010, BK2010385, BK2009255, BK2010178).

† Corresponding author. E-mail: xzl@nju.edu.cn