

金属有机化学气相沉积法生长条件对 AlN 薄膜面内晶粒尺寸的影响*

吴亮亮 赵德刚[†] 李亮 乐伶俐 陈平 刘宗顺 江德生

(中国科学院半导体研究所, 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

(2012年11月16日收到; 2012年12月19日收到修改稿)

研究了金属有机化学气相沉积设备生长条件对 AlN 薄膜质量的影响. 应用 Williamson-Hall 方法测试并分析了不同氮化时间、AlN 缓冲层生长时间、载气流量生长参数对 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸的影响. 实验结果表明, 随着氮化时间减小, 缓冲层生长时间增加, 载气流量减少, AlN 薄膜的侧向生长和岛的合并能力增强, 面内晶粒尺寸增大, 从而晶体质量也变好.

关键词: AlN, Williamson-Hall, 面内晶粒尺寸

PACS: 61.72.uj, 61.05.cp

DOI: 10.7498/aps.62.086102

1 引言

GaN 基紫外探测器被广泛应用于紫外预警与制导、火焰探测、引擎监测、天文研究以及污染监测^[1-7]. 由于紫外光在空气中的吸收系数很大, 紫外光信号在空气中通常很微弱, 所以具有信号放大功能的氮化镓基雪崩光电二极管 (APD) 的研究成为氮化镓基紫外探测器研究的热点之一. 特别是背入射式氮化镓基雪崩光电二极管, 它具有更大的倍增因子、更容易做成阵列. 高质量、表面平整的 AlN 的实现在背入射式氮化镓基雪崩光电二极管的研制和发展过程中起着非常关键的作用. 由于 AlN 与蓝宝石衬底的晶格失配高达 13%, 而且 Al 原子的迁移能力比较低, 所以很难在蓝宝石衬底上生长出高质量的 AlN 薄膜. 对 AlN 薄膜生长机制的理解对高质量 AlN 薄膜的制备具有非常重要的指导意义. 材料的面内晶粒尺寸及倾转角是表征材料质量的重要物理参数, 面内晶粒尺寸可以认为是面内两个位错间的平均距离. 也就是说如果薄膜的面内晶粒尺寸越大, 表明二个位错间的平均距离越

大, 也即是薄膜的平均位错密度越小. 通过对不同生长条件下 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸及倾转角的研究, 可以更加深入地理解 AlN 薄膜的生长机制以及位错形成机制以及优化生长条件, 从而降低 AlN 薄膜的位错密度, 提升 AlN 薄膜的晶体质量.

本文利用 Williamson-Hall 方法^[8-10] 测量 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试不同氮化时间、缓冲层生长时间、载气流量生长条件下 AlN 薄膜 (0002), (0004), (0006) 的 ω 扫描的半高宽, 并分析这些生长条件对 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸的影响.

2 测试所用材料的结构及 Williamson-Hall 方法

图 1 是测试所用的材料结构示意图. 如图 1 所示, 我们测试所用的 AlN 薄膜是在 C 面蓝宝石衬底上利用金属有机化学气相沉积设备 (MOCVD) 生长的, Al 源和 N 源分别由三甲基铝 (TMA) 和 NH₃ 提供, 载气为 H₂, 反应室保持压强为 4000 Pa. 先只通入 NH₃ 进行氮化, NH₃ 的流量为 0.5 L/min, 氮化

* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 60925017)、国家自然科学基金 (批准号: 10990100, 60836003, 60976045, 61176126) 和清华信息科学与技术国家实验室 (筹) 学科交叉基金资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dgzhao@red.semi.ac.cn

温度为 1080 °C; 再生长一层 AlN 缓冲层, NH₃ 的流量为 0.5 L/min, TMA 的流量为 120 mL/min; 之后再生长一层厚度约为 0.7 μm 的 AlN 外延层, NH₃ 的流量为 5 L/min, TMA 的流量为 30 mL/min, 生长温度为 1080 °C.



图 1 测试所用的材料结构示意图

Williamson-Hall 方法测量面内晶粒尺寸的基本原理^[11]是: 对于三轴衍射 (000L) 的 ω 扫描, 衍射峰的半高宽 β 是由位错产生的倾转角 β_t 与面内共格长度 L_{//} 产生的加宽 β_{L//} 的和. β, β_t 和 β_{L//} 在倒易空间的 q_y 轴上可分别表示为 2β sin θ/λ, 2β_t sin θ/λ 和 1/L_{//}, 其中 θ 为 (000L) 面的布拉格角, λ 为所用 X 光的波长, 其值为 1.5448 Å, 面内共格长度 L_{//} 为两个面内位错间的距离, 即认为面内晶粒尺寸是面内位错的间距, 所以面内共格长度也被称为面内晶粒尺寸, 公式为

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

对于所有的 AlN 薄膜我们利用 XRD 三轴衍射测试其 (0002), (0004) 和 (0006) 的 ω 扫描, 代入公式的 β 是用弧度表示的角度, λ 为 0.15448 nm. 由于 β sin θ/λ 与 sin θ/λ 为线性关系, 所以以 sin θ/λ 作为自变量, β sin θ/λ 为应变量, 将 (000L) 的三个数值点代入坐标系中, 可以得到一条直线, 设直线的截距为 y₀, 斜率为 K, 则可得如下结果:

$$L_{//} = 1/(2y_0), \quad (2)$$

$$\beta_t = K. \quad (3)$$

面内共格长度也即是面内晶粒尺寸, 是在假设薄膜由许多小的近柱体的小晶粒组成的条件下引入的. 由 (1) 式可知, (000L) 面 ω 扫描的半高宽有如下结果:

$$\beta = C/L_{//} + \beta_t, \quad (4)$$

其中 C 为 λ/(2 sin θ). 由此可知, 面内晶粒尺寸越小时, 衍射峰半高宽 (FWHM) 越大, 位错密度越大, 晶体质量越差.

3 测试结果与讨论

首先测试不同氮化时间条件下 AlN 薄膜的 (000L) 面 ω 扫描, 材料的其他生长条件相同. 图 2 为不同氮化时间的 Williamson-Hall 方法做图. 图 2 中的直线为同一个样品的三个数据点的拟合直线, 每条拟合直线上的三个数据点分别代表 (0002), (0004), (0006) 面 ω 扫描的数据 (包含 FWHM 和 Bragg 衍射角 θ). 其中 AlN 薄膜的 (0002), (0004), (0006) 的 Bragg 衍射角 θ 分别取 18.01°, 38.19°, 67.96°^[11]. 将图 2 中拟合所得直线的斜率和截距代入 (2) 式, 可以得出面内晶粒尺寸随氮化时间变化的关系, 如图 3 所示.

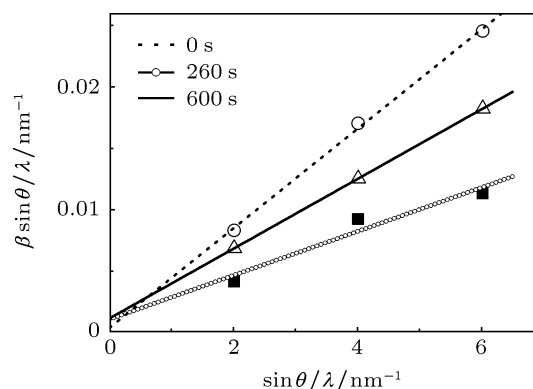


图 2 不同氮化时间的 Williamson-Hall 方法做图

图 3 为面内晶粒尺寸随氮化时间变化的关系, 由图 3 可知, 随着氮化时间增加, 面内晶粒尺寸减小, 氮化时间从 0 增加到 260 s 时, 面内晶粒尺寸减小的幅度很大, 即面内晶粒尺寸从 948 nm 减少到 464 nm. 当氮化时间从 260 s 增加到 600 s 时, 面内晶粒尺寸减小的幅度较小, 即面内晶粒尺寸从 464 nm 减少到 394 nm. 表明氮化过程使得面内晶粒尺寸减小, 其原因可以解释为氮化过程使得在蓝宝石衬底表面形成很多的成核区, 接下来生长的 AlN 缓冲层和 AlN 薄膜层就是在这些成核小岛处不断朝横向和纵向生长, 最后合并成平面. 此时随着氮化时间的增加, 成核小岛的密度也增加, 而成核小岛密度增加使得最终形成的晶粒密度增加, 从而每个晶粒的大小变小, 也即面内晶粒尺寸变小^[12]. 所以随着氮化时间的增加, 成核小岛密度增加, 面内晶粒尺寸减小.

其次测试不同缓冲层生长时间条件下 AlN 薄膜的 (000L) 面 ω 扫描, 所有样品的氮化时间都为 260 s, 材料的其他生长条件相同. 将 (0002),

(0004), (0006) 面 ω 扫描的数据代入 Williamson-Hall 做图法中, 可得出图 4 为不同缓冲层生长时间的 Williamson-Hall 方法做图. 将图 4 中拟合所得直线的斜率和截距代入 (2) 式, 可以得出面内晶粒尺寸随氮化时间变化的关系, 如图 5 所示.

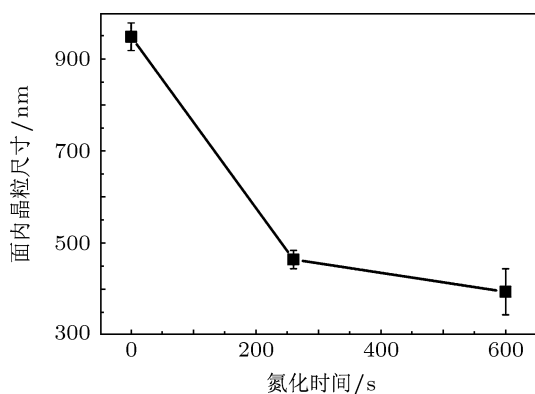


图 3 面内晶粒尺寸随氮化时间变化的关系

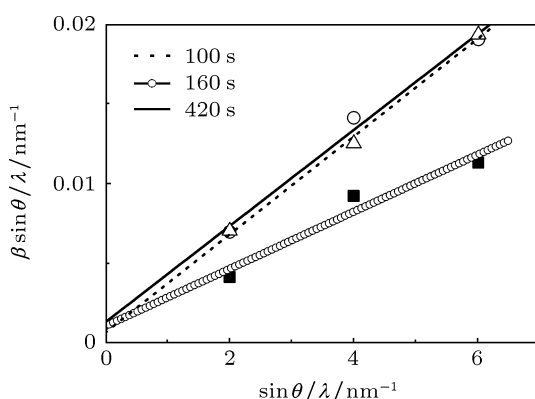


图 4 不同缓冲层生长时间的 Williamson-Hall 方法做图

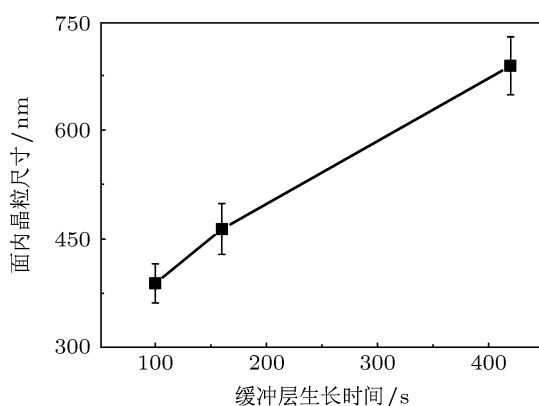


图 5 面内晶粒尺寸随缓冲层生长时间变化的关系

图 5 为面内晶粒尺寸随缓冲层生长时间变化的关系, 由图 5 可知, 随着缓冲层生长时间的增加,

面内晶粒尺寸基本成线性增加, 缓冲层生长时间为 100, 160 和 420 s 时, 面内晶粒尺寸分别为 389, 464 和 689 nm. 表明增加缓冲层生长时间可以增大面内晶粒尺寸, 其原因可以解释为, AlN 缓冲层的晶粒是在氮化形成的成核小岛上生长而成的, 随着 AlN 缓冲层生长时间的增加, 成核岛不断长大与合并, 最终从三维岛状生长过渡为二维平面生长, 增加 AlN 缓冲层生长时间使得岛的合并增加, 最终形成的 AlN 薄膜晶粒尺寸变大, 密度降低. 所以随着 AlN 缓冲层生长时间的增加, AlN 薄膜晶粒尺寸变大, 密度降低, 最终 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸变大.

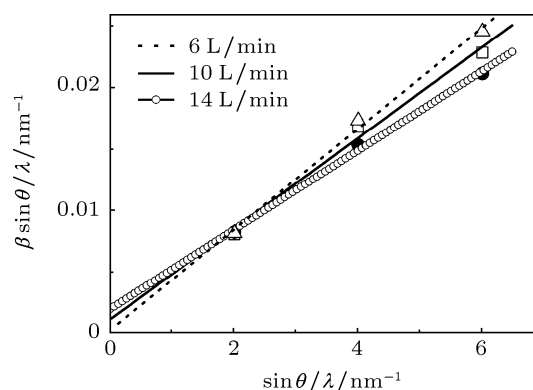


图 6 不同载气流量的 Williamson-Hall 方法做图

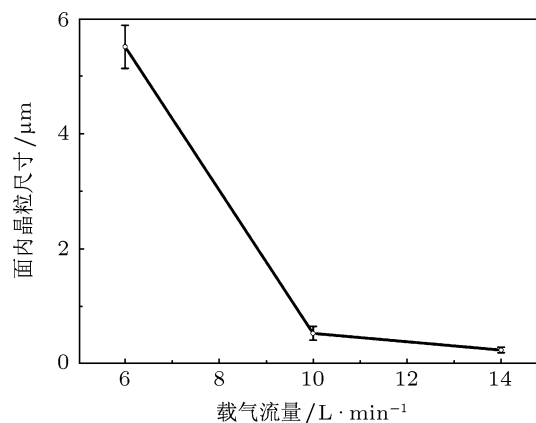


图 7 面内晶粒尺寸随载气流量变化的关系

最后测试不同载气流量条件下 AlN 薄膜的 (000L) 面 ω 扫描, 所用载气为氢气 (H_2), 改变的只是 AlN 薄膜层生长时的载气流量, 氮化层和 AlN 缓冲层所用载气都为 10 L/min, 此三个样品都没有 AlN 缓冲层, 氮化时间为 300 s, 生长材料的其他生长条件相同. 将 (0002), (0004), (0006) 面 ω 扫描的数据代入 Williamson-Hall 做图法中, 可得出图 6 为不同载气流量的 Williamson-Hall 方法做图.

将图 6 中拟合所得直线的斜率和截距代入 (2) 式, 可以得出面内晶粒尺寸随载气流量变化的关系, 如图 7 所示.

图 7 为面内晶粒尺寸随载气流量变化的关系, 由图 7 可知, 随着载气流量的增加, 面内晶粒尺寸大幅减小, AlN 薄膜层载气流量为 6, 10 和 14 L/min 时, 面内晶粒尺寸分别为 5505, 535 和 245 nm, 表明减小载气流量可以增大面内晶粒尺寸. 可能的解释是载气流量越大, 越利于晶粒的纵向生长, 从而不利于成核岛的合并, AlN 薄膜晶粒尺寸变小, 密度变大, 使得最终 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸减小.

4 结论

本文应用 Williamson-Hall 方法测试并分析了

不同氮化时间、AlN 缓冲层生长时间、载气流量生长条件下 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸的变化. 实验结果表明随着氮化时间的增加, 成核小岛密度增加, 使得面内晶粒尺寸减小; 随着 AlN 缓冲层生长时间的增加, AlN 薄膜晶粒尺寸变大, 密度降低, 最终 AlN 薄膜的面内晶粒尺寸变大; 随着载气流量的增加, 越有利于晶粒的纵向生长, 使得面内晶粒尺寸减小. 要想获得晶体质量较好的 AlN 薄膜, 可以在选择较小的载气流量和较小氮化时间前提下, 优化 AlN 缓冲层生长条件, 即增加缓冲层生长时间, 甚至可以考虑两步缓冲层生长, 以增加 AlN 成核岛的合并, 增加 AlN 薄膜面内晶粒尺寸.

感谢北京同步辐射装置 (BSRF) 衍射站对 AlN 薄膜材料 X 射线衍射表征的支持和帮助.

-
- [1] Kung P, McClintock R, Vizcaino J L P, Minder K, Bayram C, Razeghi M 2007 *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices III* **6479** J4791
- [2] McClintock R, Pau J L, Minder K, Bayram C, Kung P, Razeghi M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 141112
- [3] Pau J L, McClintock R, Minder K, Bayram C, Kung P, Razeghi M, Munoz E, Silversmith D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 041104
- [4] McClintock R, Pau J L, Bayram C, Fain B, Giedraitis P, Razeghi M 2009 *Proc. SPIE* **7222** 72220U
- [5] Razeghi M, Bayram C 2009 *Proc. SPIE* **7366** 73661F
- [6] Carrano J C, Lambert D J H, Eiting C J, Collins C J, Li T, Wang S, Yang B, Beck A L, Dupuis R D, Campbell J C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 924
- [7] Zhang S, Zhao D G, Liu Z S, Zhu J J, Zhang S M, Wang Y T, Duan L H, Liu W B, Jiang D S, Yang H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7952 (in Chinese) [张爽, 赵德刚, 刘宗顺, 朱建军, 张书明, 王玉田, 段俐宏, 刘文宝, 江德生, 杨辉 2009 物理学报 **58** 7952]
- [8] Williamson G K, Hall W H 1953 *Acta Metall.* **1** 22
- [9] Chierchia R, Bottcher T, Heinke H, Einfeldt S, Figge S, Hommel D 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8918
- [10] Zhang J C, Zhao D G, Wang J F, Wang Y T, Chen J, Liu J P, Yang H 2004 *J. Cryst. Growth* **268** 24
- [11] Xu Z J 2007 *Measurement and Analysis of Semiconductor* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p164 (in Chinese) [许振嘉 2007 半导体的检测与分析 (第二版) (北京: 科学出版社) 第 164 页]
- [12] Paduano Q S, Weyburne D W, Jasinski J, Liliental-Weber Z 2004 *J. Cryst. Growth* **261** 259

Influence of growth conditions on the lateral grain size of AlN film grown by metal-organic chemical vapor deposition*

Wu Liang-Liang Zhao De-Gang[†] Li Liang Le Ling-Cong Chen Ping
Liu Zong-Shun Jiang De-Sheng

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 16 November 2012; revised manuscript received 19 December 2012)

Abstract

In this paper, we investigate the effect of growth conditions on the quality of AlN film grown by metal-organic chemical vapor deposition. We test and analyze the influence of different growth conditions, such as nitridation time, growth time of AlN buffer layer and the flow rate of carrier gas, on the lateral grain size of AlN film. It is found that the reduction of nitridation time, the increase of growth time of AlN buffer layer, and the reduction of the flow rate of carrier gas can enhance the lateral growth of AlN film and coalescence of islands and increase the lateral grain size of AlN film. So the quality of AlN film is improved.

Keywords: AlN, Williamson-Hall, lateral grain size

PACS: 61.72.uj, 61.05.cp

DOI: 10.7498/aps.62.086102

* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars, China (Grant No. 60925017), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10990100, 60836003, 60976045, 61176126), and the Cross-discipline Foundation of Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, China.

[†] Corresponding author. E-mail: dgzhao@red.semi.ac.cn