

InGaN/GaN 多量子阱的组分确定和晶格常数计算^{*}

丁志博¹⁾ 王 琦²⁾ 王 坤¹⁾ 王 欢¹⁾ 陈田祥¹⁾ 张国义²⁾ 姚淑德¹⁾†

1) 北京大学物理学院, 北京 100871)

2) 宽禁带半导体研究中心, 北京 100871)

(2006 年 8 月 30 日收到, 2006 年 11 月 7 日收到修改稿)

采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术以蓝宝石为衬底在 n 型 GaN 单晶层上生长了 InGaN/GaN 多量子阱结构外延薄膜. 利用高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)、卢瑟福背散射/沟道(RBS/channeling), 以及光致发光(PL)技术对 InGaN/GaN 多量子阱结构薄膜分别进行了平均晶格常数计算、In 原子替位率计算和 In 组分的定量分析. 研究表明: InGaN/GaN 多量子阱的水平和垂直方向平均晶格常数分别为 $a_{\text{epi}} = 0.3195 \text{ nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.5198 \text{ nm}$, In 原子的替位率为 99.3%. 利用 HR-XRD 和 RBS/channeling 两种分析技术计算 In 的组分分别是 0.023 和 0.026, 并与样品生长时设定的预期目标相符合. 验证了两种实验方法的准确性, 而用室温条件下的光致发光谱(PL)来计算 InGaN/GaN 多量子阱中 In 的组分是与 HR-XRD 和 RBS/channeling 的实验结果相差很大, 说明用 PL 测试 In 组分的方法是不适宜的.

关键词: InGaN/GaN 多量子阱, 高分辨 X 射线衍射, 卢瑟福背散射/沟道, 光致发光

PACC: 7280E, 6855, 4180G, 7855E

1. 引言

GaN 由于具有直接宽带隙、强化学键、耐高温、抗腐蚀等优良性能, 使之成为制造短波长高亮度发光器件、高温晶体管、高功率晶体管和紫外光探测器的理想材料^[1]. 近年来, 随着 InGaN/GaN 多量子阱(MQWs)结构高亮度蓝光、绿光和黄光发光二极管(LED)的制备成功^[2,3], 对三元化合物 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的研究逐步引向深入. 通过变化 In 组分, 其禁带宽度可在 1.95 eV 到 3.40 eV 范围连续调节, 适合作为 GaN 基发光二极管(LED)和激光器(LD)的有源区. 目前对 InGaN/GaN 多量子阱结构的发光机理和应用研究较深入, 但是对其组分和结构特性的研究则相对较少. 因为一些常规的测试手段在准确测定 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的厚度、组分配比、In 元素的分布等问题上都遇到了困难, 而卢瑟福背散射/沟道(RBS/channeling)技术是一种十分有效且快捷无损的研究异质外延薄膜的分析手段, 利用它可获得薄膜合金层和过渡层的组分、厚度、元素分布、结晶品质、应变及晶相相对取向等重要信息, 特别适合分析厚度为几个 nm 至 $1 \mu\text{m}$ 的薄膜样品. 同时, 高分辨率 X 射线

衍射仪(HR-XRD)可用来分析外延薄膜的结构特性, 确定其晶格常数, 并可计算得出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N/GaN}$ 多量子阱中各元素的组分含量. 本文就是利用 HR-XRD 和 RBS/channeling 两种分析技术对在 GaN 基上生长的 InGaN/GaN 多量子阱外延薄膜样品进行了晶格常数计算, 并用两种分析手段分别确定其组分, 与常温下从光致发光(PL)实验上获得的组分信息进行比较.

2. 实 验

本文所用样品是采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)方法生长的 GaN 基 InGaN/GaN 多量子阱结构外延薄膜, 其中三乙基镓(TEGa)、三甲基铟(TMIn)和蓝氨(B-NH_3)分别作为 Ga 源、In 源和 N 源, 用高纯度的氢气作为载气. 在蓝宝石(0001)衬底上先低温生长厚度约 20 nm 的 GaN 缓冲层, 然后在 1060°C 恒温下生长约 $2 \mu\text{m}$ 的 n 型 GaN 单晶层, 随后在相同条件下, 交替生长约 6 nm 厚的 InGaN 量子阱层和约 8 nm 厚的 GaN 势垒层, In 组分预计控制在 0.02—0.03 之间, 共十个周期. 最后再外延生长掺 Mg 的厚度约为 20 nm 的 p 型 GaN 层(图 1 为样品结

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30375004 和 30575007)、中国比利时科技合作项目(批准号: BIL04/05)资助的课题.

† E-mail: sdlyao@pku.edu.cn

构示意图)。

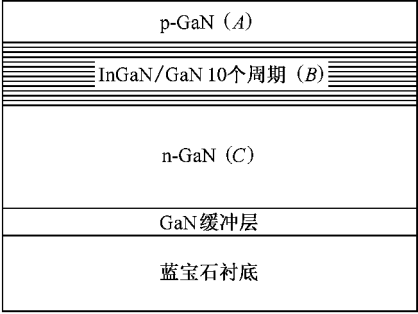


图1 金属有机化学气相沉积方法生长的 InGaN/GaN 多量子阱结构示意图

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^[4],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 (mm),X 射线波长为 CuK α ($\lambda = 0.154056$ nm).进行了两种不同的扫描测量:1)分别在 0°和 180°两个方位角,垂直表面方向对样品的(0004)衍射面进行常规的 θ — 2θ 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(10 $\bar{1}4$)衍射面进行 θ — 2θ 扫描.通过各衍射面获得的布拉格角,计算 InGaN/GaN 多量子阱水平方向(a_{epi})和垂直方向(c_{epi})的平均晶格常数,以及 In 的组分和量子阱层单周期厚度.

卢瑟福背散射/沟道(RBS/channeling)实验是在比利时鲁汶大学物理系的 2 \times 1.7 MV 的串联加速器上进行的.实验条件如下:入射 He⁺ 离子的能量为 1.57 MeV,经过准直,束流垂直于靶面入射,束斑约为 1.1 \times 1.1 mm, Au-Si 面垒探测器位于与入射离子束成 167.4°的方向上,即探测散射角为 167.4°的粒子,能量分辨率为 13 keV,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 450 nm 的 Au-Fe-SiO₂ 薄膜.实验测量了 InGaN/GaN 多量子阱 0001 轴的背散射随机谱和沟道谱,并计算了样品的结晶品质和 In 原子的替位率,同时利用 RUMP 程序^[5]模拟 0001 轴的随机谱,对 InGaN/GaN 多量子阱的 In 元素组分和外延膜厚度进行了精确定量分析.

样品的光致发光谱(PL 谱)是在室温(300 K)下测量,激发光源是 He-Cd 激光器 325 nm 线,激发功

率为 15 mW.采用 InGaAs 探测器探测,发射光经光栅单色仪分光,由光电倍增管接收后,信号经锁相放大器放大,通过计算机进行数据采集和处理.通过 InGaN/GaN 多量子阱的常温下发光峰位来计算组分.

3. 实验结果和分析

图 2 是 InGaN/GaN 多量子阱沿(0004)衍射面的高分辨 X 射线衍射对称 θ — 2θ 扫描结果.从图中可以清晰地看到 GaN(0004)面的衍射主峰和 InGaN 量子阱的各级衍射峰,从而利用高斯拟合可以确定各衍射峰的布拉格角.由公式 $L_{W+B} = \lambda / (2\Delta\theta_p \cos\theta_B)$ ^[6] 可以计算得出 InGaN/GaN 多量子阱中一个周期的厚度, L_{W+B} 是 InGaN 量子阱单层厚度与 GaN 势垒单层厚度之和, $\Delta\theta_p$ 是相邻两级 InGaN 衍射峰的角度之差,为 0.46°, θ_B 是 GaN(0004)面的衍射主峰的布拉格角度,为 36.616°, λ 是 X 射线波长,为 0.154056 nm.经计算 InGaN/GaN 多量子阱中一个周期的厚度为 13.6 nm,十周期的总厚度为 136 nm,这与在生长样品时预计的单周期厚度 14 nm,总厚度 140 nm 的结果十分接近,验证了该方法的准确性.

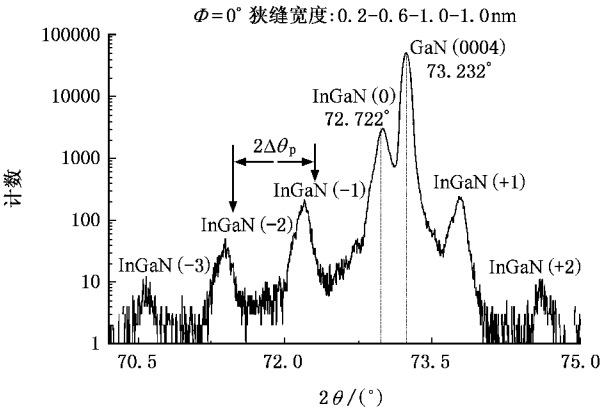


图2 InGaN/GaN 多量子阱沿(0004)衍射面的高分辨 X 射线衍射对称 θ — 2θ 扫描图

图 3 是 InGaN/GaN 多量子阱沿(10 $\bar{1}4$)衍射面的高分辨 X 射线衍射非对称 θ — 2θ 扫描结果.由于在 InGaN/GaN 多量子阱结构中,InGaN(0)级衍射峰的布拉格角度就代表了整个量子阱中的平均布拉格角度^[7],所以通过对(0004)和(10 $\bar{1}4$)衍射面的 θ — 2θ 扫描,可得出 InGaN(0)级衍射峰在对称面和非对称面的布拉格衍射角度,由布拉格公式 $2d\sin(\theta_B^{\text{MQWs}}) = \lambda$ 及六方晶体倒空间公式

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right)}} \quad [8]$$

可分别计算得出 InGaN/GaN 多量子阱水平方向的平均晶格常数 ($a_{\text{epi}} = 0.3195 \text{ nm}$) 和垂直方向的平均晶格常数 ($c_{\text{epi}} = 0.5198 \text{ nm}$)。 $\theta_{\text{B}}^{\text{MOWs}}$ 是 InGaN(0) 级衍射峰的布拉格角度, λ 是 X 射线波长。对于应变已经完全释放的外延薄膜样品, 其组分含量的确定可通过 Vegard 定律获得, 但是对于 InGaN/GaN 多量子阱结构的外延薄膜样品, 基本处于应变没有释放状态, 其 In 组分的确定可由公式

$$x = - \frac{a_{\text{epi}} c_{\text{epi}} (1 + \nu) - a_{\text{epi}} c_0^{\text{GaN}} - a_0^{\text{GaN}} c_{\text{epi}} \nu}{a_{\text{epi}} c_0^{\text{GaN}} - a_{\text{epi}} c_0^{\text{InN}} - a_0^{\text{InN}} c_{\text{epi}} \nu + a_0^{\text{GaN}} c_{\text{epi}} \nu}$$

计算得出^[9], ν 为泊松系数, 在 InGaN/GaN 多量子阱结构的六方晶体中, $\nu = 0.6^{[10]}$, a_{epi} 和 c_{epi} 分别是 InGaN/GaN 多量子阱水平方向和垂直方向的平均晶格常数, $a_0^{\text{GaN}} = 0.3189 \text{ nm}$ 和 $c_0^{\text{GaN}} = 0.5185 \text{ nm}$ 分别是 GaN 单晶水平方向和垂直方向的理论晶格常数, $a_0^{\text{InN}} = 0.3533 \text{ nm}$ 和 $c_0^{\text{InN}} = 0.5693 \text{ nm}$ 分别是 InN 单晶水平方向和垂直方向的理论晶格常数。经计算, In 的组分为 $x = 0.023$, 下面的 RBS/channeling 实验经 RUMP 程序模拟也得到了相近的结果, 验证了该方法的准确性。

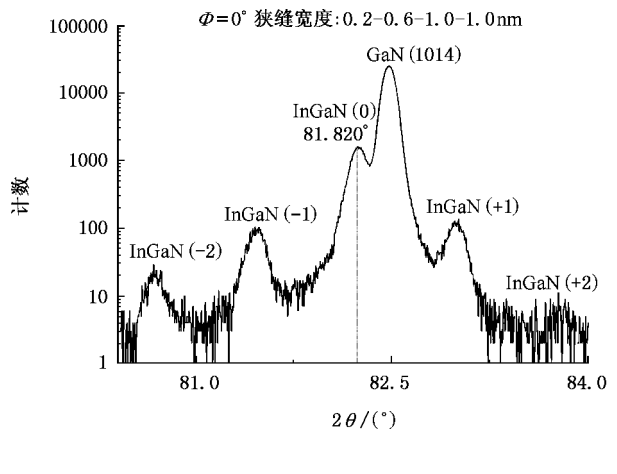


图3 InGaN/GaN 多量子阱沿(10 $\bar{1}4$)衍射面的高分辨 X 射线衍射非对称 $\theta-2\theta$ 扫描图

图4 是样品的 RBS/channeling 沿 $\bar{0}001$ 轴的随机谱、沟道谱、及随机谱的模拟谱的结果, 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, 纵坐标为背散射产额。图中标号 In 的箭头所指位置是 He^+ 与 InGaN/GaN 多量子阱结构中(图1中 B 层)In 元素发

生背散射后所对应的平均能量位置, In 原子散射谱的半高宽(FWHM)表示 InGaN 量子阱外延膜的厚度, 由于 In 原子在样品中的含量很低, 导致其背散射产额较少, 反映在图谱中, In 的背散射峰就很低。Ga 原子的背散射随机谱位于图中的 A 区域、B 区域和 C 区域, 分别是图1中 A 层、B 层和 C 层的 Ga 原子的背散射产额。借助 RUMP 程序模拟随机谱可知, In 的组分为 0.026, 10 周期的 InGaN/GaN 多量子阱总厚度为 130 nm, 单周期厚度为 13 nm, 这与 HRXRD 的实验结果基本一致。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^[11]。在近表面小内区域内, 沿 $\bar{0}001$ 轴入射的沟道散射产额与随机入射的产额之比为 χ_{min} , 通常 χ_{min} 是用百分数来表示, 用它来表征单晶的结晶品质。单晶材料的 χ_{min} 在 1%—3% 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^[12]。样品中 GaN 的结晶品质为 $\chi_{\text{min}}^{\text{Ga}} = 2.1\%$, InGaN/GaN 多量子阱的结晶品质为 $\chi_{\text{min}}^{\text{In}} = 2.8\%$, 由公式 $f = (1 - \chi_{\text{min}}^{\text{In}})(1 - \chi_{\text{min}}^{\text{Ga}})^{[13]}$ 可以反映 In 原子处于替位位置的概率, 经计算得到 In 原子的替位率为 $f = 99.3\%$, 表明 In 原子在 InGaN/GaN 多量子阱结构中几乎全部处于替位位置, InGaN 量子阱各层组分分布非常均匀, 具有很好的结晶品质和结构特性。

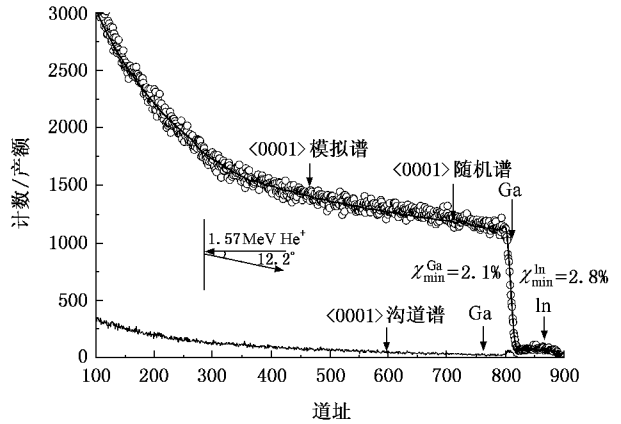


图4 样品的 RBS/channeling 实验沿 $\bar{0}001$ 轴的随机谱(○)、沟道谱(+)及随机谱的模拟谱(—)

图5 是样品在室温下(300 K)的光致发光谱。发光峰位为 $\lambda_{\text{epi}} = 406.67 \text{ nm}$ 。有文献报道 InGaN 薄膜的 In 组分 x 是由其室温下的光致发光谱波长, 根据公式 $E_{\text{g}} = 1240/\lambda_{\text{epi}}$ 和 $E_{\text{g}}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = (1 - x)E_{\text{g}}(\text{GaN}) + xE_{\text{g}}(\text{InN}) + bx(1 - x)^{[14]}$ 确定, 室温时

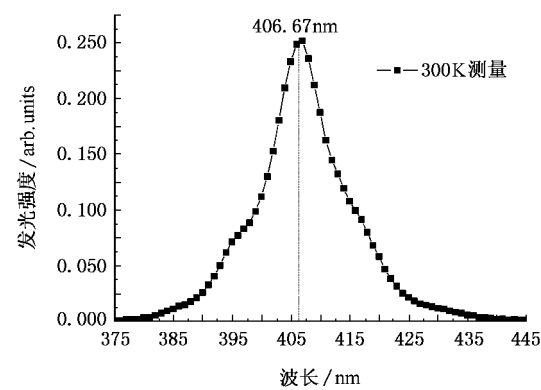


图5 样品在室温下(300 K)的光致发光谱

$E_g(\text{GaN})=3.40\text{ eV}$, $E_g(\text{InN})=1.95\text{ eV}$, b 取 1.0 eV . 计算得到 In 组分为 0.408 这与样品生长时的 In 组分的设置条件和 HRXRD ,RBS/channeling 的实验结果均有很大的出入(见表 1) .究其原因 ,由于 InGaN/GaN 多量子阱的光致发光谱会受到杂质、缺陷、束缚激子等因素的影响 ,且峰值位置与 In 组分 x 值的对应关系

表 1 InGaN/GaN 多量子阱的 HRXRD ,RBS/channeling 和 PL 实验结果分析

	In 组分	MQWs/nm	a_{epi}/nm	c_{epi}/nm	替位率/%
样品预计结果	0.02—0.03	140	0.3199	0.5200	100
HRXRD 结果	0.023	136	0.3195	0.5198	
RBS 结果	0.026	130			99.3
PL 结果	0.408				

并不明确^[15] ,因此难以准确测定 In 组分的 x 值.

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 InGaN/GaN 多量子阱结构特性 ,定量计算外延膜晶格常数和元素组分非常有效的测试方法.

2. 利用 MOCVD 技术生长的 InGaN/GaN 多量子阱的水平和垂直方向平均晶格常数分别为 $a_{\text{epi}}=0.3195\text{ nm}$, $c_{\text{epi}}=0.5198\text{ nm}$,基本达到生长时预计的理论值($a_0=0.3199\text{ nm}$, $c_0=0.5200\text{ nm}$).

3. 利用 HRXRD 和 RBS/channeling 两种分析技术计算了 In 的组分 ,分别是 0.023 和 0.026 ,结果基本一致 ,与样品生长时设定的预期目标相符合 ,验证了两种实验方法的准确性.

4. In 原子的替位率为 99.3% ,表明 In 原子在 InGaN/GaN 多量子阱结构中几乎全部处于替位位置 ,InGaN 量子阱各层组分分布非常均匀 ,具有很好的结晶品质和结构特性.

5. 借助室温条件下的光致发光谱来计算 InGaN/GaN 多量子阱中 In 组分的方法是不适宜的 ,这与 HRXRD 和 RBS/channeling 的实验结果相差很大.

[1] Nakamura S , Senoh M , Iwasa N , Nagahama S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1868

[2] Kong Y C , Zheng Y D , Chu R M , Gu S L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1756 (in Chinese) [孔月蝉、郑有 、储荣明、顾书林 2003 物理学报 **52** 1756]

[3] Ding Z B , Yao S D , Wang K , Cheng K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2977 (in Chinese) [丁志博、姚淑德、王 坤、程凯 2006 物理学报 **55** 2977]

[4] Feng Z C , Zhang X , Chua S J , Yang T R , Deng J C , Xu G 2002 *Thin Solid Films* **409** 15

[5] Doolittle L R 1985 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B9** 344

[6] Wu M F , Zhou S Q , Yao S D , Zhao Q and Vantomme A 2004 *J. Vac. Sci. Technol.* **B22** 921

[7] Kim D J , Moon Y T , Song K M , Park S J 2001 *J. Appl. Phys.* **40** 3085

[8] Chen D J , Shen B , Zhang K X , Deng Y Z , Fan J , Zhang R , Shi Y , Zheng Y D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1789 (in Chinese) [陈敦军、沈 波、张开晓、邓咏桢、范 杰、张 荣、施 毅、郑有 2003 物理学报 **52** 1789]

[9] Schuster M , Gervais P O , Jobst B , Hosler W , Averbeck R , Riecher H , Iberl A , Stommer R 1999 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32** A56

[10] Srinivasan S , Liu R , Bertram F , Ponce A , Tanaka S , Omiya H , Nakagawa Y 2001 *Phys. Stat. Sol. (b)* **228** 41

[11] Wang K , Yao S D , Hou L N , Ding Z B , Yuan H T , Du X L , Xue Q K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2892 (in Chinese) [王 坤、姚淑德、侯利娜、丁志博、袁洪涛、杜小龙、薛其坤 2006 物理学报 **55** 2892]

[12] Zhou S Q , Vantomme A , Zhang B S , Yang H , Wu M F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 081912

[13] Chu W K , Mayer J W , Niolet M A 1978 *Backscattering Spectrometry* (Academic Press)

[14] Nakamura S , Mukai T , Senoh M 1993 *J. Appl. Phys.* **32** 16

[15] Takeuchi T , Takeuchi H , Sota S , Sakai H , Amano H , Kasaki I A 1997 *J. Appl. Phys.* **36** 177

Determination of chemical composition and average crystal lattice constants of InGaN/GaN multiple quantum wells^{*}

Ding Zhi-Bo¹⁾ Wang Qi²⁾ Wang Kun¹⁾ Wang Huan¹⁾ Chen Tian-Xiang¹⁾

Zhang Guo-Yi²⁾ Yao Shu-De^{1)†}

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

²⁾ Research Center for Wide Gap Semiconductor, School of Physics Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 30 August 2006 ; revised manuscript received 7 November 2006)

Abstract

The samples of InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs) have been grown on (0001) sapphire substrate with n-GaN buffer layer by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). According to the results of Rutherford backscattering (RBS) channeling along 0001 axis , the conventional θ — 2θ scans normal to GaN (0004) and (10 $\bar{1}4$) plane at 0° and 180° azimuth angles and the photoluminescence (PL) properties at room temperature , we concluded that In atoms in the InGaN/GaN MQWs are highly substituted , with the substitution rate over 99% , and the average crystal lattice constants of InGaN/GaN MQWs were calculated accurately ($a_{\text{epi}} = 0.3195 \text{ nm}$, $c_{\text{epi}} = 0.5198 \text{ nm}$) , which are almost equal to theoretical data. Using HRXRD and RBS the atomic content of In was determined to be respectively 0.023 and 0.026 , the result was consistent with actual growth conditions of InGaN/GaN MQWs. However , there was a great difference compared with In chemical composition obtained by PL properties , which shows that PL properties are not suitable for measuring the In chemical composition in InGaN/GaN MQWs.

Keywords : InGaN/GaN multiple quantum wells , HRXRD , Rutherford backscattering/channeling , photoluminescence (PL) properties

PACC : 7280E , 6855 , 4180G , 7855E

^{*} 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 : sdyao@pku.edu.cn