

综述

原位 X 射线表征下金属有机化学气相沉积氮化物外延生长动力学研究进展*

鞠光旭^{1)†} 林祺辉¹⁾ 徐尔骐¹⁾ 王新强¹⁾ 葛惟昆¹⁾
董宇辉²⁾ 徐科³⁾ 沈波¹⁾

1) (北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

2) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

3) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

(2025 年 9 月 2 日收到; 2025 年 11 月 21 日收到修改稿)

III-V 族氮化物半导体通常采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 外延方法进行生长, 但其复杂的生长动力学及缺陷控制问题仍是制备高质量材料所面临的核心挑战. 尤其对于 GaN 基材料, 系统揭示其晶体结构演化规律及外延生长机制, 对提升材料质量和器件性能具有重要的科学意义和应用价值. 近年来, 原位 X 射线表征技术的快速发展, 使研究人员能够实现对外延生长过程的实时监测, 深入解析氮化物材料表界面结构的演化过程, 从而为材料结构与性能的精准调控提供了可能. 借助具有高时空分辨率的同步辐射光源, 原位 X 射线技术已成为研究氮化物生长动力学的重要手段. 本文系统回顾了近年来国际上在氮化物半导体原位 X 射线研究方面的最新进展, 重点介绍了原位 MOCVD 生长系统的构建、原位 X 射线表征方法的发展与应用, 以及外延过程中表界面结构演化的实时观测与动力学分析. 最后, 结合当前研究热点与挑战, 对该领域未来的发展方向进行了展望.

关键词: 金属有机化学气相沉积外延生长, III 族氮化物半导体, 宽禁带半导体, 原位 X 射线表征, 表界面生长动力学, 同步辐射 X 射线

DOI: 10.7498/aps.75.20251197

CSTR: 32037.14.aps.75.20251197

1 引言

III 族氮化物 (又称 GaN 基) 宽禁带半导体由 InN, GaN, AlN 及其三元、四元合金组成, 在短波长光电子器件和高频、大功率电子器件等领域有重大应用, 是当前半导体科学技术主要的研究领域之一. 而 GaN 基薄膜和量子结构的外延生长是器件研制和模块应用的基础和核心. 由于 GaN 同质衬底的稀缺, 迄今 GaN 基材料和器件的制备主要是在蓝宝石、SiC 和 Si 等衬底上的异质外延. 然而,

由于外延层与衬底之间存在巨大的晶格失配和热膨胀系数失配 (热失配), 外延层中存在大量位错和其他缺陷, 成为 GaN 基宽禁带半导体发展的核心难题. 因此, 揭示 III 族氮化物外延生长过程中的生长动力学规律, 特别是缺陷的产生和演变规律, 对提升 GaN 基材料质量和器件性能至关重要. 然而, 当前主要的制备方法金属有机化学气相沉积 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD), 也称之为有机金属气相外延 (organo-metallic vapor phase epitaxy, OMVPE 或 metal-organic vapor phase epitaxy, MOVPE), 缺乏一

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFE0124600) 和国家自然科学基金 (批准号: 62574008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gxju@pku.edu.cn

种高分辨原位表征手段, 无法在外延生长过程中(高温、低压、非平衡态气相沉积)实时原位监测氮化物晶体结构的演变. 因此, 迫切需要开发一种强大的原位表征手段来深入探索 MOCVD 氮化物外延生长中的科学问题.

高能电子衍射 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 在高真空分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 薄膜制备上是一种常用的原位表征手段, 但不适用于 MOCVD, 因为 MOCVD 生长过程中有大量的高温气体, 不具备高真空条件. 同样, 高分辨的原位透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 也无法与 MOCVD 反应腔集在一起实现观察半导体外延生长过程. 近年来的研究表明, X 射线在低压环境下仍保持良好的穿透能力, 并且对材料生长的热力学与动力学过程几乎不造成影响, 这在 MOCVD 生长过程中实施原位表征提供了新的可能性. 与此同时, X 射线表征测试技术也得到极大的发展, 从基本的衍射技术演化出了多样的先进表征方法和理论^[1-5]. 特别是, X 射线晶体截断杆表面 (crystal truncation rod, CTR) 散射技术已成为探索外延薄膜应力变化、表面生长动力学和界面结构的强大工具, 其三维空间分辨率甚至可达到原子级别^[6-8]. 目前, X 射线原位表征技术已经成功应用于生命科学、材料、化学等多个领域^[9-11], 并在 MOCVD 原位生长研究中取得了重要进展. 随着第四代同步辐射相干光技术的不断发展, 研究人员能对样品在原子层面的动态过程进行深入研究. 在此背景下, X 射线原位监测技术将成为深入理解 MOCVD 生长过程动态变化与缺陷机理的关键工具, 有望推动外延生长过程的精确调控与器件性能的优化.

迄今为止, 原位 X 射线表征已被证明是一种有效的半导体生长动力学实时监测手段, 并被广泛应用于多种材料生长手段中, 包括 MOCVD^[12-14]、MBE^[15-17] 和反应溅射生长 (reactive sputtering)^[18] 等常用的 III 族氮化物半导体生长方法. 由于 X 射线对原子尺度的晶体结构的高敏感性和高穿透性, 其可被用作一种理想的高精度“探针”, 以探究半导体在生长过程中的表面形貌演化、应变发展和缺陷形成等物理过程, 这对理解生长条件对薄膜和界面结构的影响、了解半导体异质结的光/电子结构与性质有着重要意义. 实验室 X 射线光源常用于反射率和衍射测量, 生长腔室和衍射仪的设计主要面

向 X 射线的对称式衍射, 可用于监测薄膜厚度、物相成分、异质外延结构的表面或界面粗糙度以及超晶格均匀性的演化过程等^[19-21]. 此外, 结构组分和薄膜弛豫可由布拉格峰位的变化和展宽得到. 同步辐射技术的迅速发展为开发实时和高效的生长技术带来了新的可能. 使用同步辐射光源进行的原位生长研究可以通过高亮度的 X 射线, 对原子尺度的表面结构进行探测^[22]. 近年来, 同步辐射相干 X 射线束的快速发展推动了原位 X 射线表征技术的突破. 相干散射所产生的“散斑 (speckle)”图样是由样品表面众多散射中心 (如原子岛、台阶、缺陷等) 发出的相干子波相互干涉形成的, 其强度分布与表面微观结构及其演化密切相关. 借助 speckle 随时间的变化, 研究人员不仅能够测量原子岛的平均尺寸与间距, 还可以解析单个原子岛在表面上的空间分布及其动态重排过程, 从而以更高时间和空间分辨率揭示外延薄膜生长与器件结构演变的动力学规律^[1,23].

目前国际上成功使用原位 X 射线技术研究 III 族氮化物 MOCVD 外延生长过程的研究小组有 Ju 等^[24]、Iida 等^[13] 和美国阿贡国家实验室^[25]. Ju 等^[24]、Iida 等^[13] 利用实验室小型 X 射线衍射仪实现了原位 X 射线 CTR 表面散射测试技术和反射率实时监测技术. 然而, 由于 X 射线强度有限, CTR 的测试时间较长, 无法满足原子级生长动力学所需的时间分辨率. 因此, Amano^[26] 和 Iida 等^[13] 一致认为, 同步辐射 X 射线凭借其超高的时间和空间分辨率将是研究 MOCVD 生长过程中缺陷形成机理和外延生长动力学的最佳手段. 目前, 只有美国阿贡国家实验室将 MOCVD 生长装置和同步辐射 X 射线联合起来, 首次在国际上证明相干 X 射线时间关联光子光谱学技术 (X-ray photon correlation spectroscopy, XPCS) 可用于研究 GaN 表面生长动力学, 成功观测到 GaN 表面二维原子岛形核生长的动力学过程^[1]. 该设备使用第三代同步辐射先进光源 (advanced photon source, APS), 虽然其通过去掉单色仪 (monochromator) 在一定程度上提高了相干 X 射线的强度, 但低的相干性和亮度限制了其超高时间和空间分辨表征技术的进一步发展. 此外, 相干 X 射线的信号在面内高指数晶面区域迅速衰减, 限制了倒易空间的探测范围. 第四代同步辐射光源的优越性有望解决这些问题. 这种多学科交叉的创新模式, 使得在氮化物半

导体材料的外延生长过程中能够实现对关键生长参数的实时表征与精准调控,从而有效优化制造工艺、提升器件性能,在新能源汽车、5G通信、国防军工、人工智能和电力电子等关键领域展现出广阔的应用前景。

本文系统回顾了国际上在该领域具有代表性的前沿研究工作,重点阐述了原位X射线技术在解析半导体外延生长模式、动力学机制以及表/界面结构演化等关键科学问题中所发挥的核心作用。通过对MOCVD外延生长过程中已取得的重要进展进行总结,本文旨在明确当前原位表征技术所解决的关键挑战,并在此基础上展望其在未来推动宽禁带半导体材料精确调控与高性能器件发展的潜力与方向。

2 X射线原位表征III族氮化物MOCVD生长装置

随着宽禁带半导体研究的不断深入,越来越多关键的材料物理与器件物理问题亟待解决。传统的非原位表征手段已难以满足对外延生长过程进行实时、精确观测的需求,这使得将MOCVD外延生长系统与X射线光源集成更加必要,推动了集成二者的发展趋势。本节将以两类典型原位系统为例,介绍X射线表征与MOCVD设备的集成方式:一类是以日本名古屋大学为代表的实验室小型X射线源集成方案,另一类是以美国阿贡国家实验室的APS为代表的同步辐射平台集成方案。通过对比这两种系统的设计实现,展示实验室级与大科学装置级别下的原位生长系统构建思路与技术演进。通常,8 keV同步辐射X射线的强度通常比

实验室衍射仪高出约 10^6 — 10^9 倍,具体倍数取决于所使用的同步辐射源类型及束线光学系统的配置。

2.1 基于实验室X射线源的原位MOCVD生长与表征系统

图1展示了由日本名古屋大学研发的集成实验室X射线源的原位MOCVD外延生长与表征系统。如图1(a)所示,自主设计的MOCVD反应腔被安装于X射线衍射仪系统(Rigaku RINT-TTRIII,能量为8.0478 keV,对应波长为1.5405 Å)中,所占空间的宽度和高度分别不超过160 mm和540 mm。系统核心为位于中心的MOCVD反应腔,集成了观察窗口、样品加载腔及供气管路等组件。所有装置均封闭于X射线防护壳中,并包覆在充满氮气的塑料袋内,以防载气或前驱体泄漏及铍(Be)窗破损可能引发的安全问题。在反应腔运行过程中,通过实时监测塑料袋内的氧浓度,确保氧气被充分置换;而在需要打开塑料袋操作反应腔时,则同样确认氧气浓度是否安全,以保障实验人员操作的安全性。

该MOCVD反应腔专为实现X射线原位测量下的外延生长研究而设计。反应腔两侧分别设置了厚度为0.3 mm的高纯度Be窗口(图1(b))^[14,27,28],用于X射线的入射与出射。为确保其在氨气(NH₃)、氢气(H₂)等高温气氛中的安全稳定运行,设计团队对Be窗的热稳定性进行了充分验证。该Be窗纯度约为99.98%,对Cu-K α_1 射线的透过率约为85%,并可承受最高1 N/cm²的压差。受窗口结构与尺寸的限制,X射线的入射角 θ_S 与出射角 θ_R 的可用范围为 -2° — 43° 。

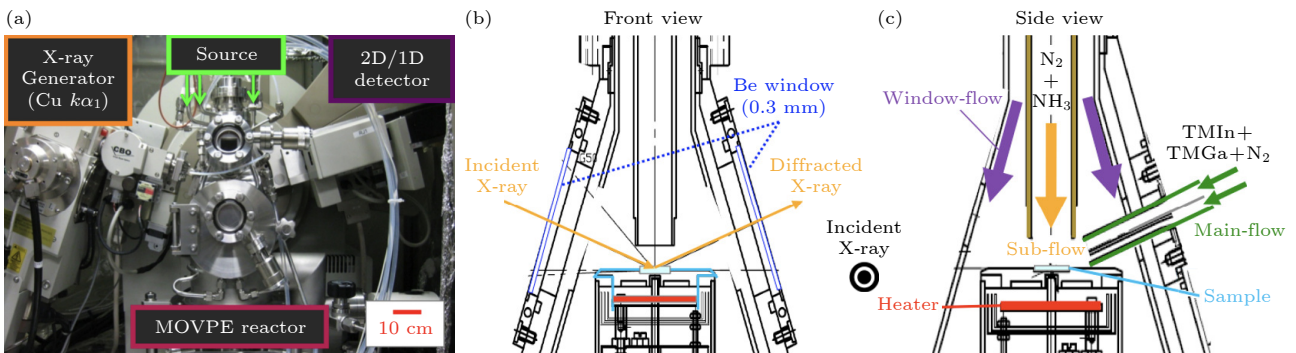


图1 (a) 日本名古屋大学设计搭建的原位X射线MOCVD生长系统^[14]; (b), (c) 分别为反应腔的前视示意图和侧视示意图^[27,28]

Fig. 1. (a) *In situ* X-ray MOCVD growth system constructed at Nagoya University^[14]; (b) front view and (c) side view of schematic diagram of the cross section around the susceptor in the reactor^[27,28].

为确保 X 射线测量过程中样品位置与生长过程中保持一致, 系统配备了高精度 z -轴调节平台. 该平台集成 SiC 加热器, 由名古屋大学设计并委托日本 TOMASON 公司制造, 采用电子控制操作, 调节精度达 0.020 mm. 通过调节 z -轴高度, 可精确定位至 X 射线强度减半的位置, 从而获得最佳测量条件. 为进一步校准样品表面与水平 X 射线束之间的夹角, 系统还配备了 $\Delta\omega$ -轴倾角调节装置, 可实现以样品表面为中心的 $\pm 1.5^\circ$ 微调. 此外, 样品托还配备了由日本 SIGMA KOKI 公司设计的 x - y - $\Delta\omega$ 三维调节平台, 用于样品在平面内的位置微调, 调节方式为手动控制.

该原位系统采用自研的三流区立式 MOCVD 反应腔 (图 1(c)), 腔体由主流区、副流区和窗流区构成, 各区域功能分工明确: 主流区负责引入主要前驱体 (三甲基镓 (TMGa)、三甲基铟 (TMIn) 及载气 N_2); 副流区通入 NH_3 和 N_2 , 用以抑制热对流效应, 从而提升前驱体在衬底表面的输运效率; 窗流区则通过通入 N_2 保持腔壁温度低于加热区, 以减少腔壁高温造成的反应物损耗, 同时有效保护 Be 窗, 使其免受高温损伤. 该反应腔结构优化了气流分布与热场控制, 为高质量氮化物外延生长及原位 X 射线实时观测提供了重要保障.

2.2 基于同步辐射 X 射线的原位 MOCVD 生长与表征系统

图 2(a) 展示了由美国阿贡国家实验室研发的原位 MOCVD 外延生长系统, 该系统集成了同步辐射 X 射线表征平台. 该装置利用高相干性的 X 射线束^[25], 通过样品的衍射信号研究晶体薄膜中的缺陷、畸变及其表面原子结构. 相较于传统衍射技术, 该方法对纳米结构的空问排列高度敏感, 不仅提供空问平均信息, 还能解析微观局域结构变化. 其中, XPCS 技术通过分析“散斑”图案中强度的时间变化, 能够揭示晶体表面原子尺度的动态行为. 已有研究表明, XPCS 可有效观测外延生长过程中表面台阶的移动及原子岛的演化过程, 从而为深入理解外延生长机制提供了全新的视角. 为了实现对 III 族氮化物 MOCVD 外延生长过程的同步辐射 X 射线原位观测, 反应腔的设计必须同时满足外延生长环境与 X 射线测量几何的双重需求. 这包括对 MOCVD 工艺所要求的高温、高压、富氮氛围的兼容性, 同时还需保证 X 射线入射与散射路径的光学通道、系统整体的热稳定性以及样品定

位精度. 为此, 美国阿贡国家实验室在反应腔设计中重点考虑了以下几个方面.

1) 具备高分辨率的角度定位功能, 支持样品绕法向 180° 旋转, 适应不同衍射测量模式.

2) 反应腔壁采用石英材料制成, 具有良好的 X 射线透射性能, 可确保入射与散射 X 射线在较宽角度范围内顺利通过 (图 2(b)).

3) 腔体结构紧凑, 适合 X 射线六元衍射仪等平台, 优化气体利用, 降低前驱体和载气消耗.

4) 腔体材料需耐 1250°C , 并在富氮环境中稳定; 使用热解氮化硼加热器 (pyrolytic boron nitride heater), 生长温度可达 1150°C .

5) 具备优秀的热漂移控制能力, 温度平衡后可将样品的位置漂移与角度偏差控制在微米/微弧度量级, 以满足相干 X 射线实验对稳定性的严格要求.

6) III 族与 V 族前驱体通过独立的气路分别引入, 并设有可调节的混合距离, 以避免气相中发生副反应; 同时配备清扫气通道, 有效防止反应物沉积于 X 射线窗口和加热元件表面.

7) 腔体设计注重操作便捷性, 支持样品的快速更换与反应腔的快速装卸, 提升实验效率.

8) 系统预留原位光学接口, 支持激光、荧光探头等多种光学原位检测手段的接入, 实现多模态协同表征.

9) 反应腔体结构与 X 射线窗口的机械强度经过严格设计与验证, 确保系统在高温、通气条件下的安全性与可靠性.

此外, 如图 2(a) 所示, MOCVD 反应腔安装在具备平移与旋转自由度的六角台上, 并固定于 X 射线衍射仪平台. 该设计使反应腔在生长过程中能够实现同步的平移与旋转操作, 以满足多角度的 X 射线原位测量需求. 衍射仪配备 4 个样品旋转圆和 2 个探测器旋转圆, 支持多维度的衍射测量模式. 为了实现样品台在垂直方向 (z -轴) 的独立旋转, 系统引入了 ϕ 角电动旋转机构. 该电机安装于六角台下方, 并通过真空密封结构与腔体内部的样品托相连接, 实现反应腔与样品台的旋转解耦, 从而保证角度调节的高精度与系统运行的稳定性. 样品平台通过三维空问坐标的精确位移, 不仅可控制入射 X 射线与样品之间的夹角, 还可调节 X 射线在样品表面的照射位置. 此外, 为降低外部振动对高分辨率测量的影响, 整个衍射仪安装在大型花岗岩平台上以提升机械稳定性.

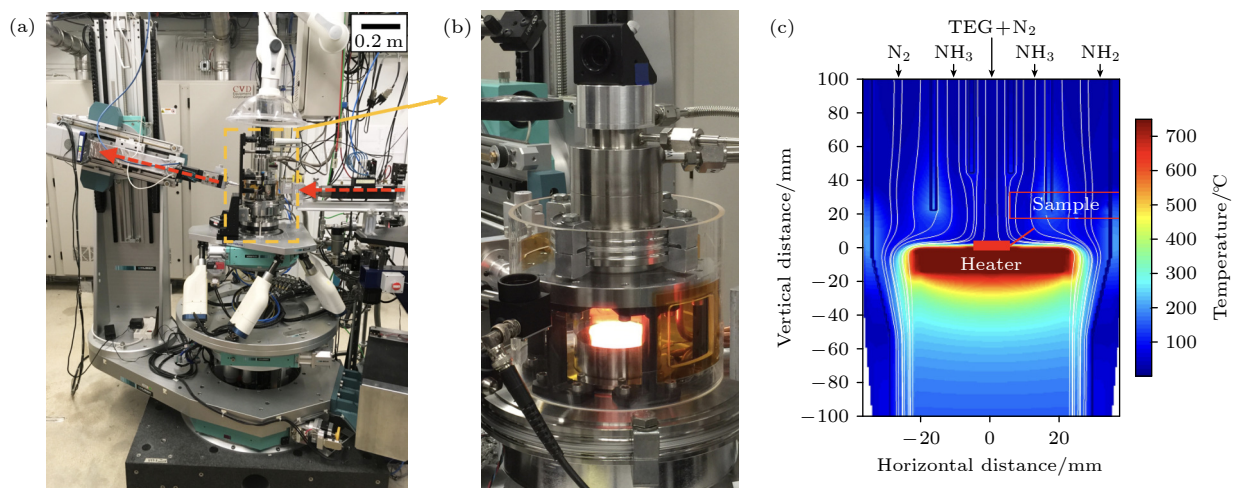


图2 (a) 美国阿贡国家实验室构建的X射线原位MOCVD生长和表征系统, 图中红色虚线箭头表示X射线的传输路径, 即X射线首先经过入射光学系统引导, 穿透MOCVD反应腔壁并照射样品, 在样品处发生散射后, 由另一侧的二维面探测器(2D-detector)接收信号。(b) 采用由石英玻璃制成、具备X射线透过能力的MOCVD反应腔壁结构, 可在高温条件下实现对样品的直接观察。(c) 在标准生长条件下(温度为1027 °C, 载气为50% H₂), 通过CFD模拟得到的MOCVD反应腔内温度和流场分布^[25]

Fig. 2. (a) *In situ* X-ray MOCVD growth and characterization system developed at Argonne National Laboratory, USA, the red dashed arrow indicates the X-ray path: the beam is guided through the incident optics, passes through the MOCVD chamber wall, illuminates the sample, and the scattered signal is collected by a 2D area detector on the opposite side. (b) MOCVD chamber wall structure made of X-ray-transparent quartz glass, allowing direct observation of the sample under high-temperature conditions. (c) Simulated temperature and flow field distribution inside the MOCVD chamber under standard growth conditions (temperature: 1027 °C, carrier gas: 50% H₂), obtained via CFD analysis^[25].

在外延生长过程中, III族和V族前驱体分别从反应腔顶部引入, 并在衬底表面发生化学反应, 形成氮化物半导体薄膜. 研究人员通过计算流体力学(computational fluid dynamics, CFD)模拟分析反应腔内部的温度与流场分布, 验证了反应区具有良好的温度均匀性(图2(c)). 该系统最多可同时支持六路III族前驱体通道, 包括三乙基镓(TEGa)、TMGa、TMIn、三甲基铝(TMAI)以及掺杂剂如二环戊二烯镁(Cp₂Mg)和硅烷(SiH₄). 通过调节气体稀释比例, 可控制前驱体流速, 实现生长速率调节及未反应前驱体的有效排放. 为了获得界面清晰的异质结构, 系统在反应腔上方设有快速响应气体阀门, 缩短气流切换时间, 并通过压力平衡设计提高气氛切换效率, 降低生长速率和成分响应的滞后. V族气体(NH₃, H₂, N₂)在进入反应腔前需经净化处理, V族与III族气体通路均配备压力平衡系统, 以维持反应腔内部的稳定工作压力. 腔体侧壁设有自动压力调节器, 用于精确控制反应气体流量.

为了进一步提高MOCVD系统的自动化水平和运行安全性, 该系统在软件和硬件层面采取了多项集成控制措施. 所有关键器件(如阀门、质量流量

计和压力控制器)均通过计算机系统进行统一管理, 实现对气体流量与系统稳定性的实时监测与调节. 控制系统基于可编程逻辑控制器(programmable logic controller, PLC), 并集成多种传感器以检测有害气体浓度. 一旦检测到泄漏或危险气体, 系统将自动切断所有气源, 确保人员和设备安全. 此外, 系统引入EPICS(experimental physics and industrial control system)控制框架, 实现对PLC控制模块与X射线衍射仪运动平台的协同控制. 该集成平台显著提升了系统的操作灵活性与安全性, 使研究人员能够在MOCVD生长过程中高效、精准地调节各项参数, 为高质量原位观测实验提供了有力保障.

3 X射线表征技术及其在原位表征中的应用

3.1 X射线表面散射-晶体截断杆(CTR)

X射线表面散射是理解原子尺度表面结构的关键技术, 其作为一种弹性散射技术, 能够有效提供表面和界面结构的信息. CTR是由布拉格峰强度分布沿表面法线方向延伸所产生的散射条纹. 其

物理本质在于, 晶体表面的几何截断破坏了原有的三维周期性结构, 使得沿法线方向 (垂直于样品表面) 的周期性不再延续. 根据傅里叶变换原理, X 射线散射信号因此在倒易空间中不再局限于理想布拉格点, 而是沿垂直表面方向延伸, 形成所谓的晶体截断杆. 当晶体表面存在原子台阶时, 样品表面实际取向相对于理想晶面存在一个微小的夹角, 通常称为偏切角 (英文中常称为 off-cut angle, off angle, miscut angle, or orientation angle). 由于 CTR 始终垂直于实际表面方向, 而布拉格点连线则垂直于晶面方向, 两者之间的角度差异导致从每个布拉格点延伸出单独的“子截断杆”, 见图 3^[29]. 沿 CTR 的衍射强度分布能够以原子尺度精度揭示晶体表面结构信息. 该方法不仅可用于分析表面终止面的位置与类型^[30], 以及表面原子层的重构行为^[7,31], 还可进一步扩展用于表征表面台阶的几何结构, 包括偏切方向与角度^[32].

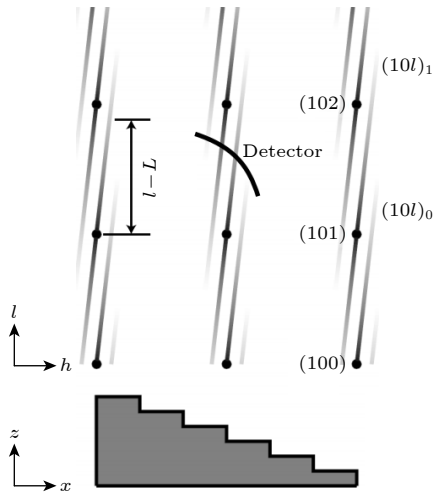


图 3 CTR 与样品表面的示意图. 存在表面台阶的情况下, CTR 会发生分裂, 即从每个布拉格峰沿垂直于表面的方向延伸出单独的“子截断杆”, L 为布拉格峰的面外米勒指数的整数值, 每个“子截断杆”用下标标记, 以指示其来源的布拉格峰, 对于特定的截断杆, 二维面探测器可以同时获取来自多个子截断杆的强度信号, 出自文献^[29], 已获得授权

Fig. 3. Schematic representation of CTRs and the sample surface. In the presence of surface steps, the CTRs split, with individual sub-CTR rods extending in the direction perpendicular to the surface from each Bragg peak, the integer values of L represent the out-of-plane Miller indices of the Bragg peaks, each sub-CTR is labeled with a subscript to indicate the Bragg peak from which it originates, for a specific CTR, an area detector can simultaneously capture intensity signals from multiple sub-CTR rods, reproduced with permission from Ref.^[29].

相较于电子衍射和激光干涉等传统监测技术, CTR 技术展现出独特优势. 电子衍射由于最初发现层状生长模式中的类似振荡现象, 被广泛应用于真空沉积环境的研究^[33,34], 但其受限于真空环境的要求. 激光干涉法依赖光学平滑的表面, 仅适用于高温台阶流生长模式中的生长速率测量. 而 X 射线 CTR 表面散射技术允许在非真空环境中进行, 是一种适用于 MOCVD 环境下晶体生长模式监测的有效工具. 通过原位 CTR 测试可以揭示晶体生长的分子/原子动力学行为, 如经典的一维阶梯流外延生长机制、二维原子岛的成核与聚合, 以及较粗糙的三维生长. 近年来, 研究人员利用美国 APS 的高分辨同步辐射光源进行了 X 射线 CTR 实验, 利用 CTR 强度的时序演化实时监测 III-V 族半导体的生长模式. 研究发现, 针对不同的生长模式, CTR 强度随着时间的推移呈现出不同的分布形式, 如图 4 所示. 在台阶流 (step-flow) 模式下, CTR 强度在生长开始后迅速达到一个稳定值; 在逐层生长 (layer-by-layer) 模式下, 强度随单分子层 (one monolayer, 1 ML) 的覆盖呈现周期性振荡; 而在三维岛状生长 (3D) 模式下, 强度则迅速下降并维持在较低水平. 其中, 值得强调的是逐层外延生长模式. 在这种模式下, 生长以逐层方式进行, 每一层通常经历二维原子岛的成核与聚合过程, 待整层

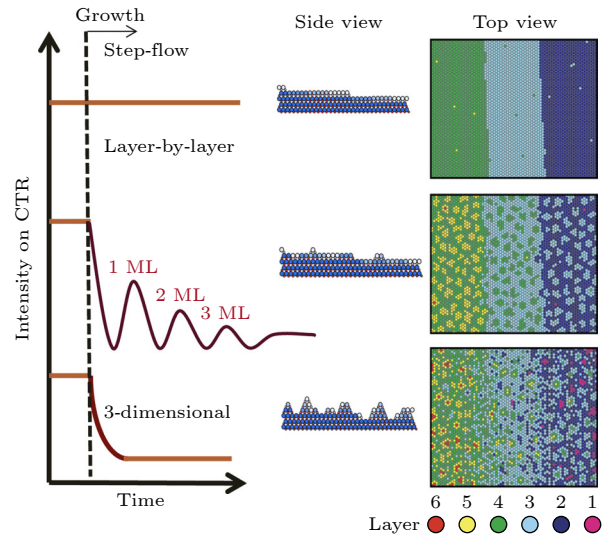


图 4 在台阶流 (step-flow)、逐层生长 (layer-by-layer) 和三维岛状生长 (3D) 模式下, 原子尺度表面形貌的示意图, 以及对应的 CTR 强度在生长初始阶段的变化行为

Fig. 4. Schematic of atomic-scale surface morphologies during step-flow, layer-by-layer, and three-dimensional growth modes, along with the corresponding behavior of crystal truncation rod intensities upon the onset of growth.

覆盖完成后,才会开始下一层的生长,其 CTR 振荡周期为 1 ML. 若使用二维探测器,则会得到图 5 所示的图案. 当半整数倍的分子层覆盖时,CTR 强度达到最小,同时可以在周围观察到原子岛的散射强度最大. 通过分析散射峰的位置,可以计算出原子岛成核的平均间距 [35].

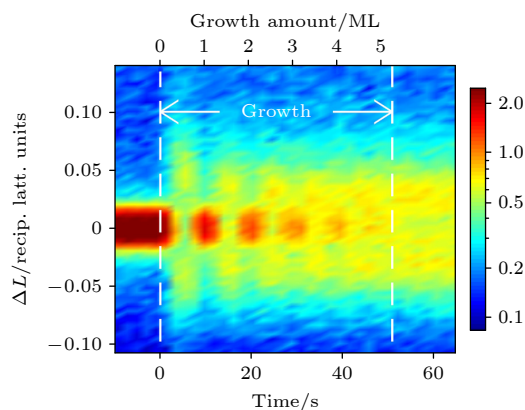


图 5 在 MOCVD 的逐层生长模式下,分别展示了生长前、生长过程中以及生长后的 X 射线强度分布,当半整数倍的分子层覆盖时,CTR 强度达到最小,同时可以在周围观察到原子岛的散射强度最大,通过分析散射峰的位置,可以计算出原子岛成核的平均间距,出自文献 [35],已获得授权

Fig. 5. In the layer-by-layer growth mode of MOCVD, the X-ray intensity distribution is shown before, during, and after growth, when half-integer monolayers are covered, the CTR intensity reaches its minimum, while the maximum scattering intensity from atomic islands can be observed around it, by analyzing the position of the scattering peaks, the average nucleation spacing of the atomic islands can be calculated, reproduced with permission from Ref. [35].

在半导体薄膜生产实践中,表面形貌的优化主要通过调控生长参数来实现. 随着技术的进步,原位 X 射线技术的 CTR 技术为半导体薄膜生长过程的原位监测提供了更高分辨率的实验手段. 通过实时分析晶体截断杆散射强度的时间演化,CTR 技术能够直接探测表面原子台阶密度及台阶结构的变化 [7]、二维岛状结构的形成等微观特征 [1],并精确识别生长模式 (如台阶流、层状生长或三维生长) 的动态转变过程,这使其成为解析复杂外延动力学的重要工具. 随着第四代同步辐射光源的发展, X 射线光源的亮度得到了显著提升,这将极大地提高 CTR 测量的精度和数据分析的准确性.

3.2 X 射线光子关联光谱学 (XPCS)

XPCS 技术是近年来在第三代和第四代同步

辐射源上迅速发展的相干 X 射线表征技术. 其基本原理是利用具有高空间与时间相干性的 X 射线照射样品,记录样品表面或内部结构 (如缺陷、岛状结构或原子台阶) 所产生的散斑 (speckle) 图案,并分析散斑图案随时间的强度波动,以提取纳米甚至原子尺度下的动力学信息.

所谓“散斑”是相干光在无序系统中散射后产生的细微干涉图样,早期在激光光学中已被广泛研究,近年来借助高亮度相干 X 射线源,也可在 X 射线散射中清晰观察到. 与常规的散射技术主要关注平均结构信息不同, XPCS 并不直接成像系统的空间结构,而是通过分析倒易空间中散射强度随时间的波动,提取系统的微观动态行为;当系统内部结构随时间演化时,散斑图案亦随之变化,通过分析其强度的时间相关性,便可提取系统在不同波矢下的特征波动时间 (见图 6).

XPCS 对即使处于宏观平衡或稳态系统也极为敏感,能够捕捉那些不引起平均结构变化的微观动力学过程,如原子扩散、台阶迁移,以及应力场中的局域松弛过程等缓慢动态行为. 在这些过程中,微观结构虽处于稳态,但仍存在难以通过平均散射强度揭示的精细动态信息,这是传统非相干 X 射线散射技术所无法获取的.

受限于相干 X 射线源强度, XPCS 技术过去主要用于研究较大尺度 (>10 nm) 系统,如胶体、聚合物或液体界面的小角散射过程,以及晶体近 Bragg 区的表面波动,其在原子尺度上的应用直到近年来才逐步实现. 例如, Stephenson 等 [36] 首次在 Cu-Au 合金中利用 XPCS 观测到原子扩散过程中的平衡波动,这标志着 XPCS 在原子级动态研究方面迈出了关键一步.

在外延生长研究中引入 XPCS 技术尤其意义. 一方面, XPCS 具有亚秒级时间分辨能力,能够实时追踪原子台阶运动、表面岛状结构演变等过程,为深入理解早期生长动力学提供了近乎“动态录像”式的数据支持 [1]. 另一方面, XPCS 对表面弛豫和应力演化等非平衡过程的高灵敏度,有助于揭示异质外延中应力积累与释放的时间序列特征,解析表面重构与缺陷注入之间的关联机制 [23]. 此外, XPCS 也弥补了传统光学光子关联光谱在空间分辨率和穿透深度方面的不足. 借助现代高通量同步辐射平台所提供的强相干 X 射线束, XPCS 已在软物质、聚合物、液体和界面等体系中被成功应用,

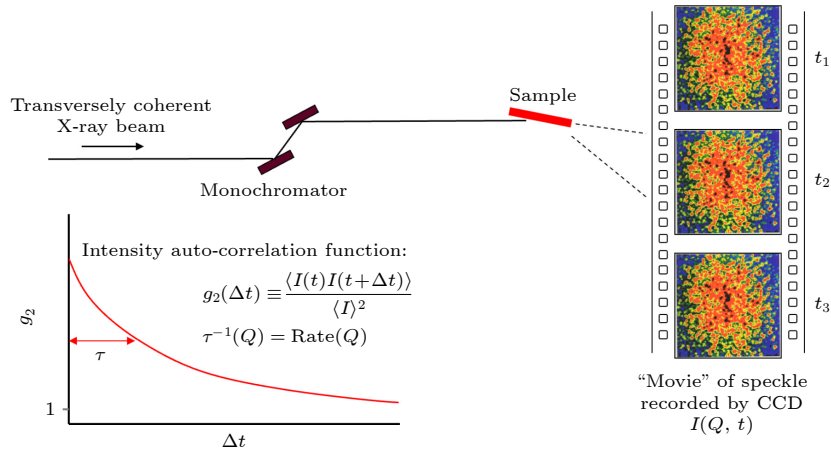


图 6 X 射线光子关联光谱学 (XPCS) 技术原位观测材料生长动态过程中的示意图. 利用高亮度同步辐射源发出的相干 X 射线照射样品表面, 通过二维面探测器记录散斑图样随时间的波动, 进而获取表面原子尺度的动力学信息, 如原子岛迁移及台阶运动等演化过程

Fig. 6. Schematic of *in situ* coherent X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS) for probing dynamic surface processes during material growth. Coherent X-rays from a high-brightness synchrotron source illuminate the sample surface, generating a speckle pattern captured by a detector, temporal fluctuations in the speckle intensity reveal atomic-scale surface dynamics such as island diffusion and step motion.

并正逐步拓展至金属合金、半导体薄膜等硬凝聚体系的结构相变与非平衡演化的研究中.

值得强调的是, XPCS 在原位生长过程中的应用, 对实验设备的稳定性、衍射几何的设计、相干光源强度等均提出了高要求. 目前, 诸如美国阿贡国家实验室 APS、法国 ESRF、日本 Spring-8 等大型光源已建成了专用于 XPCS 研究的高通量同步辐射平台, 为该技术在外延生长过程中的深入应用提供了坚实支撑.

随着第四代同步辐射光源和自由电子激光技术的发展, XPCS 的空间与时间分辨率将进一步提高. 未来, XPCS 有望与 X 射线反射率、CTR 散射、X 射线成像等技术协同, 全面解析 InGaN, AlGaN 等高压应变体系中异质界面的结构演化与应力调控机制, 为高质量长波长氮化物器件的设计与实现提供理论支持与实验依据.

3.3 X 射线反射率 (XRR)

X 射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR) 是一种非破坏性的结构表征技术, 广泛应用于薄膜材料的厚度、界面粗糙度及密度分布的精准测量. 在 III 族氮化物异质外延体系, 特别是 GaN/InGaN/GaN 量子阱结构中, XRR 被视为分析界面演化和生长速率的重要工具. 其基本原理如图 7(a) 所示: 当 X 射线以小角度入射至薄膜表面时, 在各层界面发生反射与干涉, 干涉图样中包含了关于材料

结构的重要信息 [37].

传统 XRR 通常采用角度扫描模式, 如图 7(b) 蓝色曲线所示, 通过调节 X 射线的入射角和反射角, 在外延层厚度保持不变的条件下, 测量反射率 (反射强度与入射强度之比) 随入射角变化的关系. 入射角小于临界角时, X 射线在样品表面发生全反射; 超过临界角后, X 射线开始穿透样品, 并在不同界面间产生干涉反射. 多层膜结构中电子密度的变化导致反射强度呈现规律性振荡, 振荡周期反映膜层厚度, 振幅则受到界面粗糙度的影响. 通过对 XRR 曲线的精确拟合, 可定量获得薄膜的厚度、表面粗糙度以及电子密度分布等关键信息.

近年来, XRR 技术进一步发展为原位表征手段, 特别适用于 MOCVD 在高温、低压及特定气氛环境下的动态生长过程监测 [20,21,38]. 如图 8 所示, Ju 等 [20] 展示了在不同温度下对 GaN 模板进行原位退火过程中获取的 XRR 谱图. 实验在纯 N_2 气氛和 150 Torr 压力下进行, 分别在 850 °C, 900 °C 和 950 °C 退火 1 h, 并在室温下进行初始与冷却后的测量. 从反射率曲线可以看出, GaN 表面在 850 °C 和 900 °C 保持较高的反射率且无明显振幅衰减, 说明在该温度范围内 GaN 结构和表面形貌仍然保持稳定; 而在 950 °C 时, 反射率强度显著下降, 并伴有曲线形貌的钝化, 表明晶体发生了明显的热分解, 表面粗糙度增大. 这一趋势也得到了 AFM 数据的佐证, 其 RMS 粗糙度从室温下的约 0.3 nm

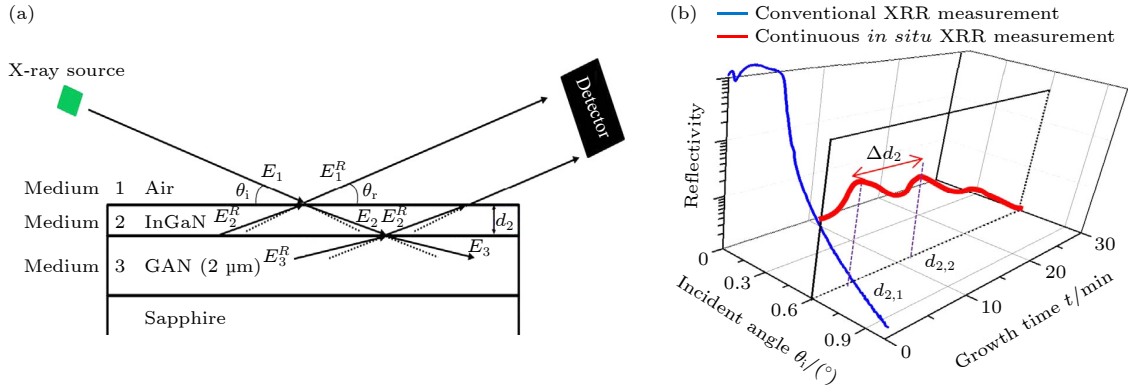


图 7 常规 XRR 和连续原位 XRR 的比较 (a) XRR 测量原理示意图; (b) 常规 XRR 和连续原位 XRR 测量示意图, 出自文献 [37], 已获得授权

Fig. 7. Comparison of conventional XRR and continuous *in situ* XRR: (a) Schematic diagram of XRR measurement principles; (b) schematic diagram of conventional XRR and continuous *in situ* XRR measurement, reproduced with permission from Ref. [37].

增至 1.68 nm. 此外, 通过对 XRR 数据的拟合分析, 可以提取出样品不同温度处理下的密度、厚度和表面粗糙度等参数. 实验结果表明, 在该系统中, GaN 在纯氮气氛中最高可耐受温度约为 900 °C, 而 950 °C 会导致明显的晶体分解和表面退化. 因此, 原位 XRR 不仅可灵敏检测生长前后的界面结构变化, 还可作为评估 GaN 热稳定性与热分解门限的有效手段, 为 MOCVD 工艺窗口的精确定义提供了实验依据.

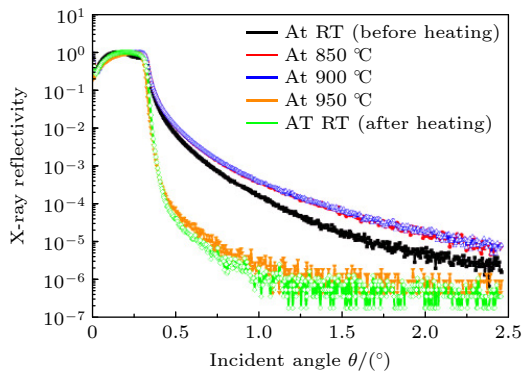


图 8 XRR 原位表征了 GaN 模板在不同温度下的表面状况, 包括升温前、退火过程中 (850 °C, 900 °C, 950 °C) 以及降温后的变化, 出自文献 [20], 已获得授权

Fig. 8. *In situ* XRR characterization revealed the surface conditions of the GaN template at different temperatures, including before heating, during annealing (at 850 °C, 900 °C, and 950 °C), and after cooling, reproduced with permission from Ref. [20].

在传统 XRR 表征方法的基础上, 2014 年, Ju 等 [37] 创新性地开发了连续原位 XRR (continuous *in situ* XRR) 技术. 该方法在固定入射角和出射角

的条件下, 连续采集外延生长过程中反射强度随时间的变化, 如图 7(b) 红色曲线所示. 随着外延层厚度的增大, 反射强度呈现周期性振荡, 其振荡周期与薄膜生长速率直接相关; 而表面粗糙度的增大则导致振荡振幅逐渐衰减. 通过结合 X 射线反射率理论对实时数据进行拟合分析, 不仅能够准确提取生长速率, 还能揭示表面粗糙度随生长时间的演变过程.

综上所述, 原位 XRR 技术, 特别是连续原位 XRR, 为氮化物异质外延体系的生长行为研究提供了强有力的在线原位实时监测手段, 能够同步追踪生长速率、表面粗糙度演变及应变释放过程. 随着高通量 X 射线源及同步辐射设施的发展, XRR 将在高 In 组分 InGaN 以及高应变异质结构的精准生长控制中发挥愈发重要的作用.

4 原位 X 射线表征 GaN 同质外延生长动力学

4.1 GaN 外延生长模式及其微观机理

为深入理解 GaN 在不同晶向上的外延生长行为, Perret 等 [39] 先后开展了两项具有代表性的研究工作, 系统揭示了 *c* 面与 *m* 面 GaN 单晶在 MOCVD 条件下的外延生长模式及其微观动力学特征.

该研究团队首先利用位于 APS 的 12 ID-D 同步辐射光束线, 利用掠入射 X 射线表面散射技术, 在倒易空间中选取晶体截断杆 (CTR) 上的特定衍射位置 (*hkl*) (对应一个倒易空间矢量 *Q*), 分别对 GaN 在 *c* 面和 *m* 面单晶衬底上的同质外延过程进

行实时监测. 其中, c 面外延过程中监测的是 $(11\bar{2}L)$ CTR 在 $L = 1$ 位置的强度变化, m 面外延则监测 $(H0\bar{H}4)$ CTR 在 $H = 0.5$ 位置的强度变化. 该实验成功监测了外延生长过程中原子岛的成核、聚合以及生长模式转变等关键动力学过程^[39]. 研究发现: 对于极性 c 面 (0001), 随着温度降低, 晶体生长模式从高温下的台阶流 (step-flow) 直接转变为低温下的三维生长 (3D), 中间并无明显的逐层生长 (layer-by-layer) 阶段, 表明该晶面存在较高的岛边扩散势垒 (Ehrlich-Schwoebel barrier), 抑制了岛的合并, 进而诱发表面粗化 (图 9(a)). 相比之下, 非极性的 m 面 ($10\bar{1}0$) 显示出更加丰富的生长模式序列: 从高温的台阶流, 到中间温度下的逐层生长, 最终在低温进入 3D 生长模式 (图 9(b)). 研究还测定了逐层生长向台阶流生长过渡的激活能为 2.8 eV, 暗示形成稳定岛核的临界尺寸较大, 反映出其表面扩散和结合动力学之间的竞争关系.

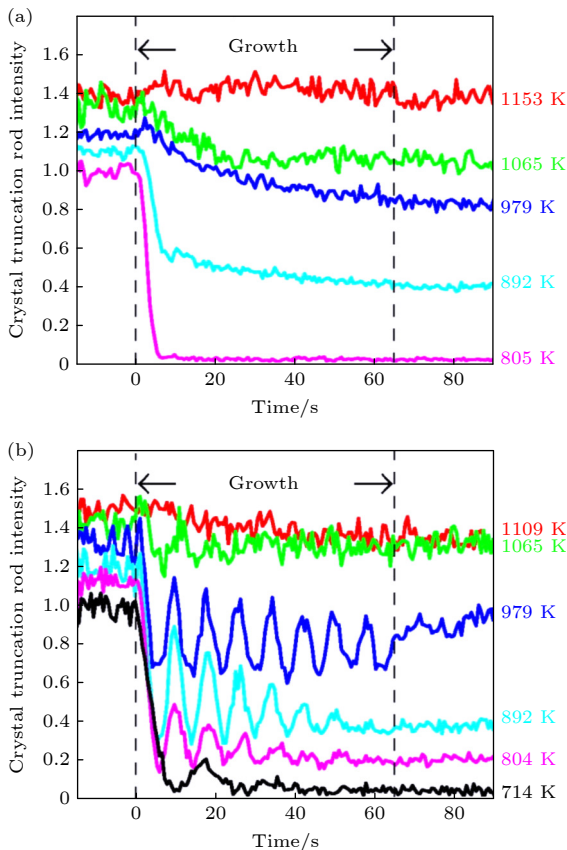


图 9 不同温度下, c 面 (a) 和 m 面 (b) GaN 衬底上同质外延 GaN 的 CTR 强度随生长时间的演化, 出自文献^[39], 已获得授权

Fig. 9. The CTR strength of homoepitaxial GaN on (a) c - and (b) m -plane GaN at different temperatures varying with growth time, reproduced with permission from Ref. ^[39].

在此工作基础上, Perret 等^[35]进一步聚焦于 m 面 GaN 薄膜在逐层生长过程中的二维岛状结构演化动力学问题. 通过原位掠入射小角 X 射线散射 (grazing-incidence X-ray scattering) 结合原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 表征, 研究发现: 在生长初期, 表面形成的二维原子岛沿 $[12\bar{1}0]$ 晶向显著拉伸, 并沿 $[0001]$ 方向密集排列, 表现出明显的各向异性. 进一步分析表明, 原子岛的平均间距 S_z 在 $[0001]$ 方向上随生长速率 F 呈现幂律关系 ($S_z \propto F^{-0.25}$), 该指数与动力学蒙特卡罗 (kinetic Monte Carlo, KMC) 模拟结果一致. 如图 10 所示, 在不同温度条件下获得的实验数据均符合幂律关系: 随着生长速率的增大, 原子岛间距显著减小. 这表明更高的沉积速率抑制了原子在表面的扩散和岛的扩展, 从而导致更多、尺寸更小且更密集的原子岛形成. 此外, 研究发现原子岛间距对生长速率的依赖性较弱, 相比之下, 对温度的依赖更为敏感. 因此, 调控原子岛间距的最有效方式是改变生长温度而非仅依赖于调节生长速率. 该结果进一步验证了稳态模型和动力学模拟的预测, 说明原子岛的拉伸形貌主要源于台阶边缘能的各向异性, 而非表面扩散的各向异性.

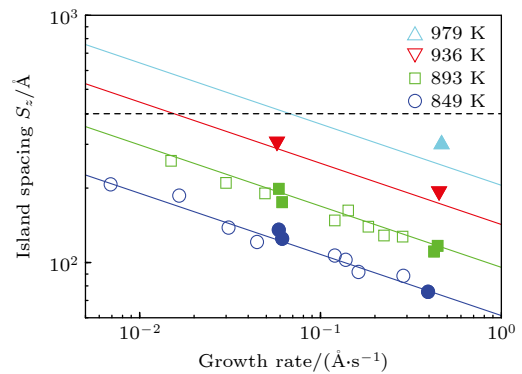


图 10 不同温度下, 二维原子岛间距随生长速率均遵循幂律规律, 出自文献^[35], 已获得授权

Fig. 10. Island spacing vs. growth rate at fixed temperature, showing the power law dependence, reproduced with permission from Ref. ^[35].

综上所述, Perret 等^[35,39]的系列研究不仅绘制了 GaN 在不同晶向下的温度-生长模式相图, 明确了 3 种生长模式的转变条件; 还深入揭示了二维岛生长过程中的动力学尺度规律, 为理解 GaN 同质外延的微观机制及其表面形貌调控提供了实验依据与理论支持.

4.2 GaN 逐层生长动力学机理

在宽禁带半导体材料的外延生长过程中,理解原子层级的表面形貌演化机制是实现高质量外延结构的基础. 非极性面 (m 面) GaN 因不受极化效应影响, 能够显著降低由极化效应导致的 GaN 基光电子器件量子效率下降这一难题, 为制备高效率的长波长 GaN 基绿光及黄光器件提供了新的可能. 研究表明, m 面 GaN 表面存在逐层外延生长模式, 其二维原子岛在表面的形核呈各向异性, 且原子岛的间距和大小受生长条件直接影响. 原位表征方法的不足使深入理解二维原子岛形核聚合的物理机制及其调控原理成为空前的一个挑战.

传统的原位表征技术 (如 RHEED 或常规 X 射线衍射) 多集中于生长速率、衍射强度等平均性质的分析, 难以获取原子尺度下动态形貌演化的信息. 近年来, 相干 XPCS 技术的发展, 为解析表面亚纳米尺度结构的时间演化提供了新方法. 此技术不仅能测量二维原子岛表面的平均尺寸和间隔, 还能捕捉每个原子岛的动态过程. 利用该技术, 美国阿贡国家实验室的研究人员 Ju 等^[1] 首次实现了在实际生长环境中对 GaN 外延生长过程中表面二维原子岛结构动力学的原位测量. 通过对“散斑”图样的分析, 研究人员观察到在 GaN ($10\bar{1}0$) m 面逐层生长过程中, 不同原子层之间的岛结构展现出明显的空间排列相关性, 即“记忆效应”. 这一发现为理解 GaN 等氮化物材料在亚单层尺度上的生长机

制提供了重要线索.

研究人员利用面探测器记录 GaN m 面在不同生长阶段的“散斑”图样. 通过提取“散斑”之间的时间相关函数, 量化岛结构随单层生长的演化规律. 实验在控制温度和前驱体流量的条件下, 实现了 GaN ($10\bar{1}0$) m 面的稳定逐层生长, 且具备单层分辨率. 通过双时间相关函数 (two-time correlation function) 进行数据处理后, 清晰地观察到在多个单原子层生长周期内, 表面岛结构在空间上的分布呈现周期性的相关性图案, 类似于二维“棋盘格”状的相关条纹, 如图 11 所示.

这项研究发现了一种全新的生长动力学现象, 连续晶层上形成的原子岛排布呈现记忆效应. 所谓“记忆效应”是指: 在当前单层成核过程中, 岛的空间分布明显受到前一层岛分布的影响. 尽管每一层的岛结构成核具有统计性质, 仍存在强烈的层间关联性. 这意味着在某些外延条件下, 表面形貌的演化并非完全随机, 而是受到前一层原子分布的“模板引导”. 该现象对氮化物材料的异质结构界面调控、掺杂均匀性控制、缺陷管理等具有重要意义. 其表明调控初始层表面结构或生长条件, 有可能延续性地影响后续层的生长质量, 是实现界面工程与纳米结构有序排列的关键路径.

为了解上述记忆效应的微观机制, 研究人员构建了基于 KMC 方法的外延模拟框架. 通过对比不同扩散模型, 发现只有在考虑次近邻 (next-nearest

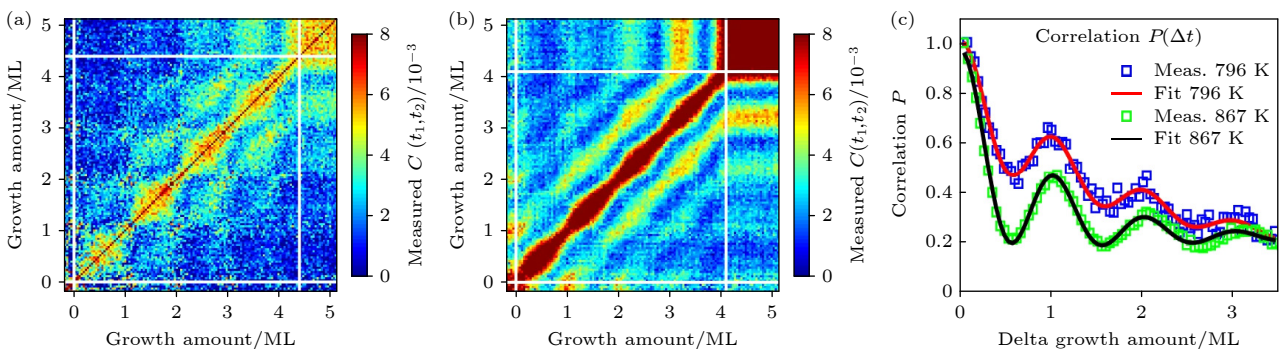


图 11 在生长温度为 (a) 796 K 和 (b) 867 K 下, 测量了 m 面 GaN 表面二维岛在生长前、过程中不同阶段以及生长后所获得的 X 射线散斑的时空关联性 $C(t_1, t_2)$, 其中时间轴经过生长速率转换后表示为生长厚度 (即时间与生长速率的乘积); (c) 测得的平均相关性随 GaN 晶体生长层数的变化呈现振荡曲线, 表现出周期为 1 ML 的振荡特性, 出自文献 [1], 已获得授权

Fig. 11. At growth temperatures of (a) 796 K and (b) 867 K, the spatiotemporal correlation $C(t_1, t_2)$ of X-ray scattering patterns was measured for the m -plane GaN surface at various stages, before growth, during growth, and after growth, the time axis was converted to growth thickness (i.e., the product of time and growth rate); (c) the average correlation measured exhibits an oscillatory curve with a period of 1 ML, which reflects the evolution of the GaN crystal growth layers, reproduced with permission from Ref. [1].

neighbor, NNN) 扩散路径的情形下, 模拟才能复现实验中观察到的记忆行为. 模拟结果揭示, 岛间排列的继承性主要来源于: 前一层台阶附近的吸附原子浓度分布在下一层仍起主导作用, 即新晶层原子岛的形核位置倾向于发生在前一层同一位置附近, 随后的原子则被吸附沉积在其边缘. 这一过程并非依赖于固定缺陷或形核中心的作用, 而是一种由扩散场和台阶边界共同决定的动力学过程.

该研究不仅为理解 GaN 不同晶面上的生长模式以及表面原子的非平衡态沉积提供了新视角, 而且开创了利用相干 X 射线原位监测技术研究薄膜生长中表面原子动态沉积过程的新研究领域. 随着新一代相干 X 射线光源在全球范围的建立和应用, 该研究所首创的 XPCS 实验和分析方法将广泛应用于表面原子尺度的物理过程研究工作中. 此外, 研究者还可以通过衍射强度分布和相位信息重构晶体结构, 这一方法被称为相干衍射成像 (coherent diffraction imaging, CDI). 由于其能够直观地揭示原子尺度上的表面动态过程, 因而在研究生长过程中台阶运动、岛的成核与生长, 以及位错和晶界等缺陷的应变松弛行为具有重要意义.

4.3 GaN 台阶流生长动力学机制

InGaN 量子阱中的 In 组分不均匀性问题导致了量子阱的光谱展宽和波长分布不均等一系列挑战. Załuska-Kotur 等 [40,41] 以及 Akiyama 等 [42,43] 通过理论预测指出, GaN(0001) 表面的交替排列的 A 和 B 两种原子台阶 (见图 12) [44,45] 对 In, Ga 或 N 原子的吸附能力存在差异, 这一差异极可能是 InGaN 外延层中 In 组分不均匀的核心原因. 然而, 这一理论假设尚缺乏实验上的直接证据支持. 当前实验技术的局限性不仅影响了对 A 和 B 台阶结构的准确识别, 也制约了对不同台阶结构原子吸附能力的定性评估, 以及对两种台阶生长动力学参数差异的定量分析.

美国阿贡国家实验室的研究人员发现, 对具有不同 α 台阶宽度覆盖率 f_α 的 GaN 表面, 相邻布拉格峰之间的 X 射线散射强度表现出显著差异. 这现象已通过 CTR 理论模型得到验证. 例如, 在 $[01\bar{1}L]$ 或 $[10\bar{1}L]$ 方向的 CTR 上, 当 $L = 1.6$ 时的散射强度几乎随 f_α 的变化呈单调趋势, 如图 13(b) 所示. 这种行为不仅在不同的 GaN(0001) 表面重

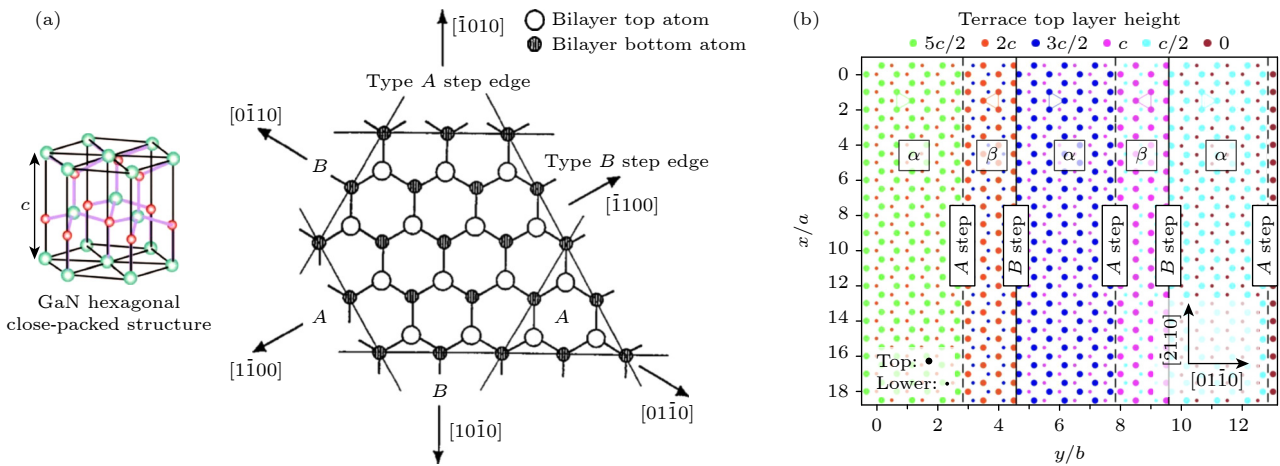


图 12 (a) 纤锌矿结构 GaN 的晶体构型及其 (0001) 晶面上两类原子台阶的示意图, A 型台阶具有两个悬挂键, 而 B 型台阶具有一个悬挂键, 出自文献 [44], 已获得授权; (b) GaN (0001) 表面上原子台阶与台面结构的二维俯视图, 出自文献 [45], 已获得授权, 大圆与小圆分别表示顶层与次层 Ga 原子的面内位置, 颜色表示原子高度, 详见图例, 该图展示了一个 α 台面占比 $f_\alpha > 1/2$ 的典型表面结构, 其中 α 与 β 台面通过顶层原子构成三角形的朝向加以区分, 图中所示仅包含处于体相位置的 Ga 原子, 未显示 N 原子以及表面重构或钝化过程中的其他物质

Fig. 12. (a) Crystal structure of wurtzite GaN and schematic illustration of two types of atomic steps on the (0001) surface, Type-A steps exhibit two dangling bonds, whereas Type-B steps have one dangling bond, reproduced with permission from Ref.[44]; (b) top-down schematic of atomic steps and terrace structure on the GaN (0001) surface, reproduced with permission from Ref.[45]; large and small circles represent the in-plane positions of Ga atoms in the top and sub-top bilayers, respectively, with color indicating atomic height (see legend), the figure shows a representative surface configuration with an α terrace fraction $f_\alpha > 1/2$, the α and β terraces are distinguished by the orientation of triangles formed by the top-layer atoms, only Ga atoms at bulk-like (unrelaxed) positions are shown; N atoms and surface-passivating species involved in reconstruction are omitted, the lattice coordinates are defined using the hexagonal lattice constants a , b , and c , with crystallographic directions indicated.

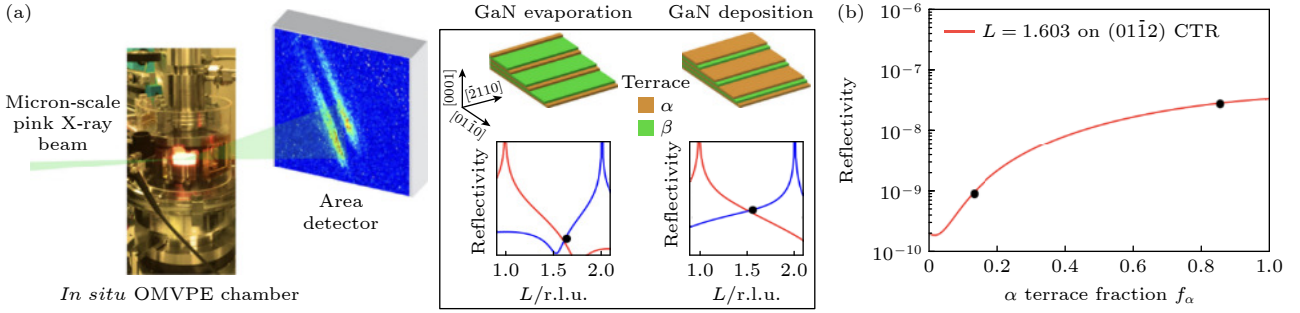


图 13 (a) MOCVD 生长过程中的微束表面 X 射线散射示意图. CTR 对沉积或蒸发过程中 HCP 型晶体 (0001) 表面 α 或 β 台阶面占比的变化非常敏感, 图中展示了 α 台面占比 $f_\alpha = 0.1$ 和 0.9 时, $(01\bar{1}1)$ 与 $(01\bar{1}2)$ 两个布拉格峰 (分别对应红色与蓝色曲线) 的 CTR 反射率理论计算结果, 两种台阶面占比代表了 GaN 在 MOCVD 蒸发和沉积过程中的两种典型的表面台阶结构演化特征. (b) 选定布拉格峰 $L = 1.603$ 处, X 射线反射率随 GaN 表面 α 台阶面占比变化的理论计算结果, 进一步说明了 CTR 对表面台阶结构敏感性强, 可作为表面原子尺度构型的有效探针, 出自文献 [7], 已获得授权

Fig. 13. (a) Schematic illustration of microbeam surface X-ray scattering during the MOCVD growth process. The CTR is highly sensitive to variations in the surface fraction of α and β step-terraces on the (0001) surface of an HCP crystal during either deposition or evaporation, the figure shows theoretical CTR reflectivity calculations for the $(01\bar{1}1)$ and $(01\bar{1}2)$ Bragg peaks (represented by the red and blue curves, respectively), corresponding to α terrace fractions of $f_\alpha = 0.1$ and 0.9 , which are characteristic of GaN surface evolution during MOCVD evaporation and deposition, respectively. (b) The calculated X-ray reflectivity at a fixed Bragg peak position ($L = 1.603$) as a function of the α terrace fraction on the GaN surface, the result further highlights the high sensitivity of CTR to surface step configurations, demonstrating its effectiveness as a probe of atomic-scale surface structure, reproduced with permission from Ref. [7].

构结构中得到体现, 在某些其他六方密堆 (hexagonal close-packed, HCP) 结构体系中也呈现出类似的定性趋势. 基于这一规律, 研究人员利用微束 X 射线晶体截断杆表面散射技术 (micro-beam X-ray CTR scattering)^[7], 成功识别出 GaN (0001) 表面交替排列的 A 型与 B 型原子台阶结构, 并能够定量分析得到各自的平均宽度及相对覆盖比例, 如图 13 所示.

为了进一步定性和定量分析这两类台阶的生长动力学特性, 研究团队在 GaN(0001) 衬底上采用 step-flow 模式进行 GaN 的同质外延生长. 实验结果表明, 随着 Ga 原子沉积速率的增大, A 型台阶的覆盖比例显著上升 (图 14), 表明 A 台阶对 Ga 原子的吸附速率常数明显高于 B 台阶. 这一发现颠覆了此前理论普遍认为 B 台阶生长速率更快的传统观点^[40-43,46-49]. 在此基础上, 研究人员对经典的 BCF (Burton-Cabrera-Frank) 生长模型进行了拓展, 引入了双台阶类型并考虑了原子跨台阶迁移与台阶间排斥效应^[45,50]. 基于该扩展模型, 对实验中不同沉积速率条件下达到平衡态时 A, B 台阶的相对比例变化曲线进行了拟合, 从而定量提取出两类台阶的动力学参数, 进一步确认了 A 台阶具有更高的吸附速率常数^[7].

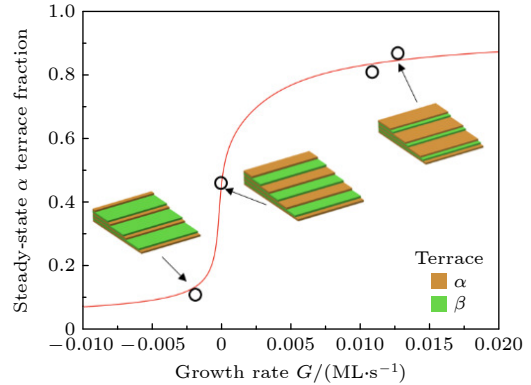


图 14 平衡态下, α 台阶占比随生长速率 (G) 变化的函数关系曲线显示: 随着生长速率的提高, α 台阶占比呈单调递增趋势, 红色曲线表示基于 BCF 模型对实验数据所进行的拟合结果, 出自文献 [7], 已获得授权

Fig. 14. Steady state α terrace fraction as a function of growth rate (G), showing its monotonic increase with the increasing G , the red curve denotes the fitting of experimental data using the BCF model, reproduced with permission from Ref. [7].

本研究成果对理解 GaN 原子尺度生长机制具有重要意义, 同时为其他 HCP 晶体结构中表面台阶结构的表征提供了参考方法. 通过系统揭示 GaN 表面原子台阶结构的演化规律与生长动力学, 该研究不仅为 GaN 衬底表面台阶结构的精细调控奠定了理论基础, 也为 InGaN 和 AlGaIn 等三元合金材

料在组分均匀性控制与掺杂优化方面提供了关键技术指导. 该成果对于提升 GaN 基深紫外、绿色及红色发光二极管 (light emitting diode, LED) 的发光效率, 具有深远的科学意义与实际应用价值.

5 原位 X 射线表征 InGaN 异质外延生长机理

InGaN 因其可调的宽带隙优势, 在 GaN 基光电子器件中得到了广泛应用. 然而, 目前 GaN 基红光 LED 的功率转换效率仍不足 2.5%, 其主要原因在于随着 In 组分的增加, InGaN 与 GaN 之间的晶格失配加剧, 导致发生应变松弛的临界厚度变薄, 从而在外延层中产生高密度的位错, 显著降低了器件的发光效率. 关于高 In 组分 InGaN 的临界厚度是否能够满足 GaN 基红光 LED 器件的需求, 一直是理论和实验研究的争论焦点. 本节综述了原位表征技术在 InGaN 外延生长中的重要发现.

5.1 应变松弛机理

GaN 作为 III 族氮化物半导体, 其高质量、高均匀性的外延生长是未来显示技术中关键的材料技术难题. 虽然块体 GaN 单晶可以用于同质外延, 但由于其较高的制备成本, 难以成为产业化的主流衬底材料. 另一方面, III-V 族半导体的外延通常在大晶格失配的异质衬底上进行, 这导致外延薄膜中常出现显著的应变松弛, 甚至可能包含大量的位错结构. 此外, 薄膜中的应变分布也是一个重要问题, 成为 MOCVD 生长工艺中的关键研究对象. 因此, 深入理解异质外延过程中应变弛豫的分布与演化, 对于优化外延生长过程、提高薄膜质量具有重要

意义.

倒易空间图 (reciprocal space map, RSM) 通过对连续的 ω 值进行系列 ω - 2θ 扫描, 并以图像形式呈现 [51], 其强度分布图可用于观察晶体质量的演化以及生长过程中的晶格应变弛豫等现象. 由于不同生长阶段的半导体薄膜通常具有不同的应变程度, 原位 X 射线倒易空间图在研究外延生长过程中应变演化和薄膜质量优化方面具有重要意义. 通过在不同生长阶段进行原位 RSM 测量, 可以有效揭示外延生长过程中的应变分布和生长机制.

Richard 等 [22] 通过原位 X 射线倒易空间测绘技术研究了 InGaN/GaN 薄膜的应变弛豫及其与 In 组分之间的关系. 该研究利用位于 APS 的 12 ID-D 光束线, 监测了 MOCVD 生长过程中 InGaN 薄膜的应变与组分演变, 旨在揭示其组分和应变不均匀性形成的机理. 研究中观察到了 InGaN 相干层和 InGaN 弛豫层的形成, 并通过对 X 射线衍射强度的三维高斯函数拟合, 确定了应变松弛的 InGaN 层及界面处 InGaN 相干层的 In 组分和弛豫程度随生长层厚度 (即时间) 的演化过程.

图 15 展示了在 InGaN 薄膜生长过程中, 实时监测其 X 射线衍射强度和倒易空间分布随时间的演化情况. 在初始阶段 (图 15(a)), 可以观察到布拉格峰沿 Q_z 方向延伸的 CTR. 进入沉积初期 (图 15(b)), CTR 上出现新的衍射峰, 表明 InGaN 相干层的形成. 随着相干层的增厚 (图 15(c)), 衍射峰的 Q_z 宽度减小, 同时在 CTR 外侧出现厚度干涉条纹, 表明初期相干层平坦且厚度均匀. 同时, 在较低的 Q_r 处出现第 2 个衍射峰, 表明正在形成完全弛豫的高 In 组分区域. 随着弛豫层的增厚 (图 15(d)), 相干峰开始沿 Q_r 方向展宽并逐渐偏

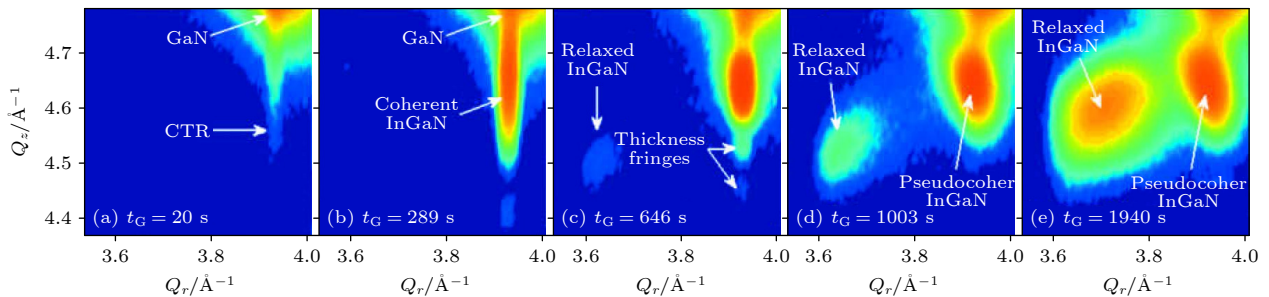


图 15 InGaN 在不同生长阶段的 RSM 测试图, 红色区域的 X 射线衍射强度更高 (a)–(e) 时间参数 t_G 分别对应平均厚度 0.3, 4.0, 9.0, 14.0 及 27.2 nm, 出自文献 [22], 已获得授权

Fig. 15. RSM test of InGaN at different growth stages, red indicates a higher X-ray diffraction intensity: (a)–(e) Correspond to average thicknesses of 0.3, 4.0, 9.0, 14.0 and 27.2 nm, reproduced with permission from Ref.[22].

离 CTR, 厚度干涉条纹消失, 演化为伪相干峰, 这与初始层表面粗糙化及晶格畸变相符. 最终, 弛豫峰的位置向 GaN 峰移动 (图 15(e)), 表明弛豫岛的 In 组分降低. 此时, 伪相干峰停止演化, 只剩下弛豫峰继续生长.

研究发现, In 原子更倾向于掺入 GaN 晶格常数相对较大或局部应变较松弛的区域. 在应变弛豫的初期阶段, 相干层仍覆盖着绝大部分表面, 而弛豫区域仅出现在极小的范围内. 此时, 相干层表面无法容纳全部沉积的 In 原子, 部分 In 原子被排斥并优先进入这些弛豫区域, 从而产生显著的成分不均匀性, 其中弛豫区域的 In 含量最高可达相干区域的约 3 倍. 随着生长的进行, 这些成分不均匀区域最终被埋藏在相干层与弛豫层的界面处. 此外, 研究发现, 下层生长产生的表面粗糙度是影响后续层成分不均匀性的关键因素. 这些结果表明, InGa_xN 成分不均匀性的形成主要由生长动力学过程主导, 而非平衡态相分离所致. 基于这一认识, 研究提出了若干控制 InGa_xN 成分不均匀性的策略. 例如, 对较厚且已弛豫的 InGa_xN 薄膜进行退火处理可降低其成分不均匀性; 相反, 在应变弛豫进行到中途时停止生长会使不均匀性达到最大, 因此应当避免.

原位 X 射线衍射技术在本研究中发挥了关键作用, 为弛豫和应变的定量描述提供了理论依据和实验基础. 对于异质结构外延生长的研究人员而言, 原位 X 射线技术能够直接揭示晶体在整个外延过程中应变弛豫的出现与发展. 特别是在 InGa_xN, AlGa_xN 等多元合金固溶体的生长问题上, 原位 X 射线表征提供了一个有效的定量描述合金组分的方法. 这不仅有助于深入理解外延生长的物理机制, 也对晶体内部弛豫过程的发展提供了重要线索. 通过这一技术, 研究人员能够开发出具有均匀应变和组分分布的高质量外延晶体, 为新型半导体材料的应用提供了可靠支持.

5.2 临界层厚度规律

III 族氮化物中 InGa_xN 作为高效光电器件材料, 已广泛应用于蓝光与绿光 LED. 然而, 随着器件向更长波长 (高 In 组分) 方向发展, 外延层结构缺陷与表面粗糙度问题显著加剧, 严重制约了器件性能的提升. 这一现象与异质外延中晶格失配应变累积密切相关, 因此, 深入理解应变弛豫机制及其

与结构缺陷的关系, 对于优化外延质量与提升器件效率具有重要意义.

2017 年, Ju 等^[24] 聚焦于 In 原子含量为 9% 与 14% 的 In_xGa_{1-x}N 单层外延膜在不同位错密度 GaN 衬底上的生长行为, 通过连续实时原位 XRR 技术监测其生长过程中厚度与粗糙度演变, 揭示了临界层厚度及其应变松弛特性. 这项工作采用实验室 X 射线衍射仪对 MOCVD 生长过程中的 In_xGa_{1-x}N 外延膜进行实时原位 XRR 监测, 在固定入射角条件下观察反射率振荡^[37], 从中提取膜厚、粗糙度及其随时间演变关系. 此外, 通过外延后测量 RSM 和室温光致发光 (photoluminescence, PL) 表征, 进一步确认应变松弛状态与光学性能的演化规律. 采用的 GaN 衬底分别为高位错密度的 GaN/sapphire 模板与低位错密度的 GaN 自支撑单晶衬底, 确保对比研究中唯一变量为线性位错密度.

通过连续实时原位 XRR 监测, 该研究首次区分了两个临界厚度: 表面粗化开始时的临界厚度 h_c^1 (对应于 t_1) 与应变松弛开始的临界厚度 h_c^2 (对应于 t_2), 并提出粗化早于应变松弛发生的实验事实, 如图 16 所示. 实验结果表明: 在相同 In 组分条件下, 生长在高位错密度 GaN/sapphire 模板上的 InGa_xN 薄膜具有更小的应变松弛临界厚度, 且表面粗化速率显著增大, 说明线性位错在应变释放过程中起到了“先导”作用. RSM 测试进一步揭示, 在高位错密度衬底上生长的 InGa_xN 薄膜表现出明显的应变分级特征: 靠近 GaN 衬底区域的面内晶格常数仍与衬底保持匹配, 而靠近薄膜表面的区域则趋于完全松弛. 相比之下, 生长在低位错密度 GaN 单晶衬底上的 InGa_xN 薄膜具有更大的应变松弛临界厚度, 且表面通常处于部分松弛状态 (partially relaxed), 保留一定的残余应力. 此外, 随着 In 组分的增加, 晶格失配程度和内应变强度显著增强, 从而进一步加剧了薄膜表面的粗化过程. 需要特别指出的是, 无论衬底的位错密度高低, 高 In 组分的 InGa_xN 薄膜其应变松弛的临界厚度始终低于低 In 组分的情况. PL 测量结果进一步验证了位错密度对 InGa_xN 光学性能的显著影响: 在低位错密度样品 (GaN 自支撑单晶衬底) 中, 应变层的发光强度约为高位错密度样品 (GaN/sapphire 模板) 的 10 倍, 表明降低位错密度能够显著提升 InGa_xN 材料的辐射复合效率. Ju 等^[24] 将实验获得的应变临界厚度与 Matthews-Blakeslee (MB) 模型、Fischer

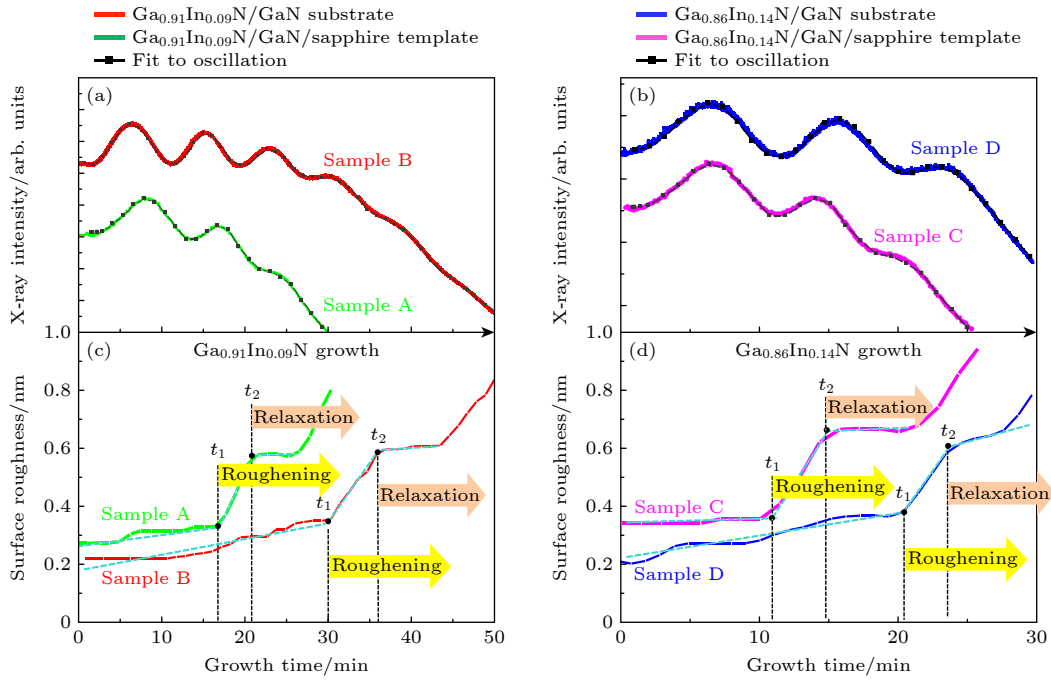


图 16 对沉积在 GaN/Sapphire 模板和 GaN 单晶衬底上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜进行连续实时的 XRR 监测 (a) $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$; (b) $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$; (c), (d) 分别展示了 $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ 和 $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 在不同衬底上表面粗糙度随生长时间的演化情况, 出自文献 [24], 已获得授权

Fig. 16. Real-time XRR monitoring of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films grown on GaN/Sapphire templates and GaN single-crystal substrates: (a) $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$; (b) $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$; (c), (d) corresponding surface roughness evolution during growth is shown in for $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ and for $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$, reproduced with permission from Ref. [24].

模型和 People-Bean 模型这三种经典模型进行了对比 (图 17), 结果表明 MB 模型与实验结果最为接近, 进一步验证了该模型在考虑位错存在条件下对临界厚度预测的适用性与有效性。

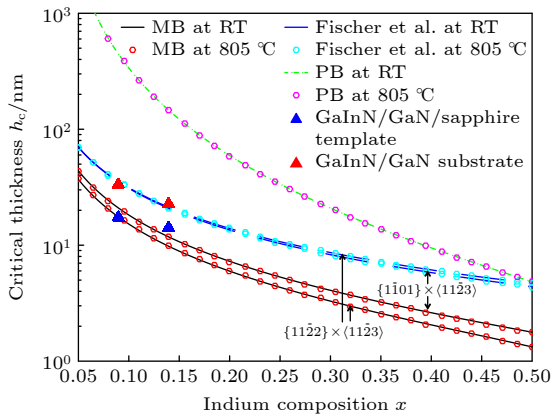


图 17 在室温下和 805 °C 下, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x = 0.09$ 和 0.14) 的单层异质结构, 实验临界厚度和不同模型的预测临界厚度的对比, 出自文献 [24], 已获得授权

Fig. 17. Comparison of the experimental critical thickness of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ($x = 0.09$ and 0.14) single-layer heterostructure structures with the predicted critical thickness from different models at RT and 805 °C, reproduced with permission from Ref. [24].

该研究通过原位 XRR 技术结合外延后的多种非原位表征手段, 系统揭示了 InGaN/GaN 异质结构中衬底 GaN 位错密度对外延层 InGaN 应变松弛机制与临界厚度的影响. 研究明确指出, 应变松弛滞后于表面粗化的发生, 二者之间存在明确的时间序关系, 并进一步建立了临界层厚度与位错密度之间的定量关联. 线性位错在 InGaN 晶格应变弛豫过程中发挥着关键作用, 为深入理解 InGaN 异质外延中的应变调控机制提供了新的研究视角. 特别地, 原位 X 射线技术为捕捉外延生长早期的表面演化过程提供了高效且灵敏的实验手段, 为 InGaN 材料结构设计与生长参数优化提供了重要依据. 该研究不仅深化了对 InGaN 晶格应变松弛机制的理解, 也为实现高 In 组分 InGaN 材料的高质量外延生长与长波长高性能光电器件的开发, 提供了理论支撑与结构控制策略。

5.3 界面形成机理

MOCVD 传统生长工艺下得到的异质界面并不完美尖锐突变, 这对器件的光学和电学性能产生了不利影响. Ju 等 [19] 通过原位 X 射线表征技术,

研究了 InGaN 单量子阱的生长制备过程. 通过 XRR 数据的精确拟合, 获得了 GaN 势垒层和 InGaN 势阱层的表面粗糙度、厚度及密度等参数, 并根据多元合金晶格常数的应变模型建立了 InGaN 层中 In 组分与层密度之间的对应关系. 此外, 原位 CTR 测试提供了高精度的 In 组分测量, 展现了量子阱界面处的原子尺度表征能力, 如图 18 所示, 拟合结果成功揭示了 In 原子在界面处存在扩散及 In 组分沿样品法线深度方向的分布情况. 这些成果有力证明了原位 X 射线 CTR 技术在器件制备中的强大表征能力及重要应用潜力, 未来有望成为高 In 组分 InGaN 材料和长波长 LED 器件 (如红光二极管) 的重要表征手段.

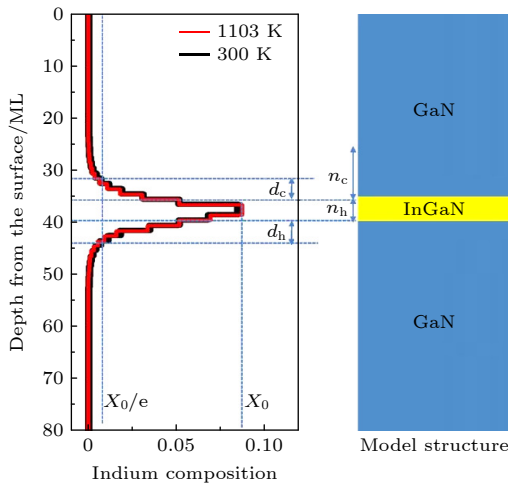


图 18 左侧为 InGaN 单量子阱, 通过拟合得到分别在 1103 K 和 300 K 温度下测得的 CTR 曲线所得到的 In 组分分布情况, 纵坐标表示垂直于生长方向. 右侧为拟合中使用的 GaN/InGaN/GaN SQW 模型结构示意图, 出自文献 [19], 已获得授权

Fig. 18. On the left is the InGaN single quantum well (SQW), with the In composition distribution obtained by fitting the CTR curves measured at 1103 K and 300 K, where the vertical axis represents the direction perpendicular to the growth direction. On the right is the schematic of the GaN/InGaN/GaN SQW model structure used in the fitting, reproduced with permission from Ref. [19].

为了实现具有尖锐突变 GaN/InGaN 界面的量子阱结构, Ju 等 [38] 通过优化器件结构并引入阱保护层等措施, 有效解决了界面质量不佳的问题. 结合原位 CTR 和 XRR 技术, 该研究小组系统研究了 GaN/InGaN/GaN 单量子阱结构的界面演化过程及其对器件光学性能的影响. 如图 19 所示, 实验结果表明, 传统外延工艺中 GaN/InGaN 界面普遍存在模糊现象, 主要来源于以下两种情况: 一

是在 GaN 势垒层与 InGaN 势阱层采用相同生长温度时, GaN 开始生长阶段 In 元素发生解吸, 易于向上扩散进入势垒层, 造成 In 组分在界面处的弥散分布, 界面不再尖锐; 二是在 InGaN 势阱层生长结束后, 升高温度以继续生长 GaN 势垒层, 由于升温过程中 In 元素快速挥发, 破坏了 InGaN 表面完整性, 使得 GaN 生长起始面已出现显著粗糙, 最终形成界面模糊的量子阱结构. 针对上述问题, Ju 等 [38] 提出了一种有效的工艺优化策略: 在 InGaN 势阱层生长完成后, 先在低温下连续外延约 1 nm 厚的 GaN 保护层, 再升温生长 GaN 势垒层. 该保护层一方面抑制了 In 元素在界面处的向上扩散, 另一方面在升温过程中有效保护了 InGaN 层表面不被破坏, 从而显著减小 In 损失, 并成功获得了具有尖锐突变界面的高质量量子阱结构.

6 展望

尽管近年来基于原位 X 射线表征的研究在揭示氮化物 MOCVD 外延生长机制方面取得了重要进展, 但在实现复杂异质结构的精准调控、构建多维结构-性能关联模型以及推动表征手段与工艺一体化发展方面, 仍面临诸多挑战. 未来的研究工作可从以下几个方向进一步拓展.

1) 提升原位表征技术的时空分辨率与灵敏度

现有原位 X 射线测试多集中于稳态结构的演化追踪, 受限于探测器动态范围与光源亮度, 快速生长过程中的瞬态行为仍难以实时捕捉. 借助第四代同步辐射光源与高帧率探测器的发展, 有望将时间分辨率推进至毫秒甚至微秒量级, 同时实现亚纳米级的空间分辨. 进一步结合高通量微束或纳米束成像手段, 将有助于实现对结构不均匀性与缺陷分布的局域表征, 揭示表/界面形成及缺陷演化等非平衡过程的微观机制.

2) 从稳态结构向非平衡生长动力学的实时解析

当前大多数研究聚焦于稳态结构与组成的拟合与反演, 未来应更多关注外延早期的成核、应变释放、In 或 Al 的表面偏析等非稳态现象的实时演化过程. 例如, 在高 In 组分 InGaN 或高 Al 组分 AlGaIn 生长中, 界面重构与表面粗化常在秒级时间内完成, 需发展更快速的扫描策略与同步数据处理方法. 通过捕捉这一过程, 可进一步完善非平衡生长模型, 指导工艺窗口的优化.

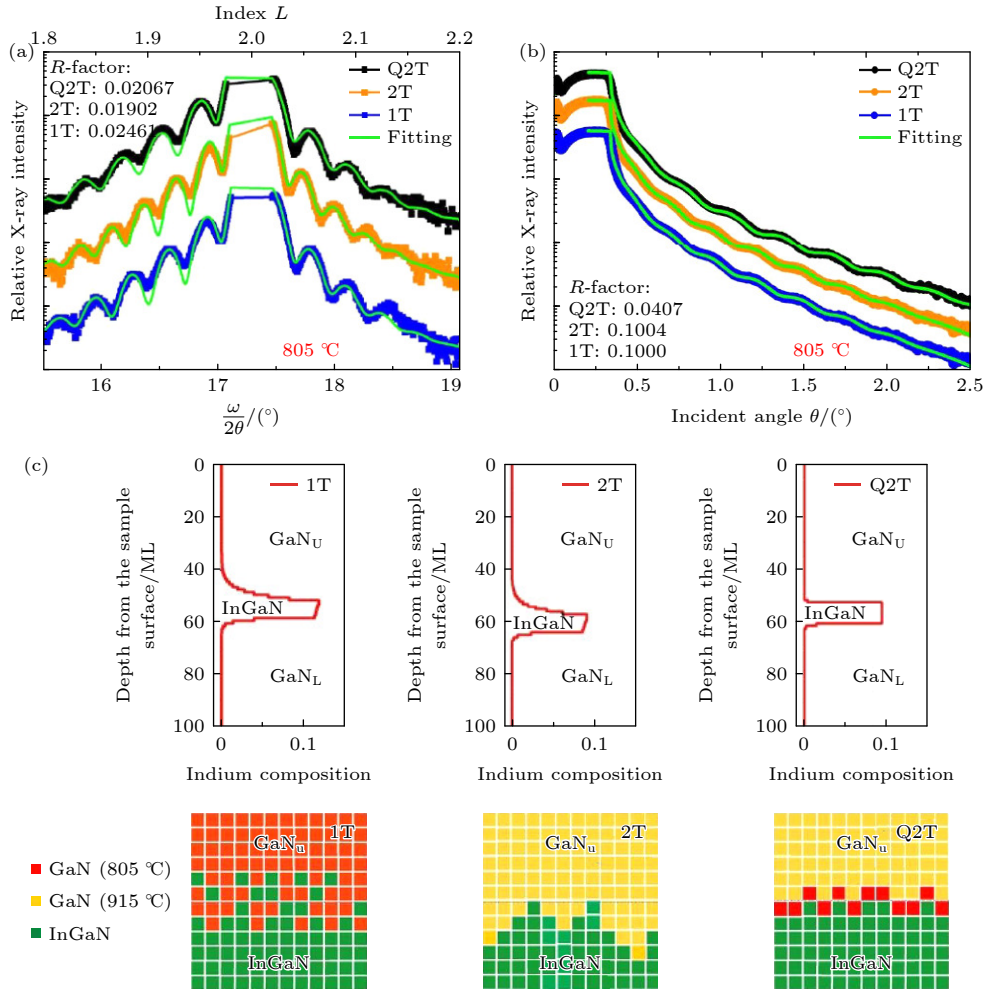


图 19 GaN/InGaN 单量子阱在 805 °C 下不同工艺生长过程中得到的 (a) X 射线 CTR 曲线; (b) XRR 曲线; (c) 通过拟合 X 射线 CTR 散射谱分析得到的组分分布 (上图) 及其相应的界面形成原理图 (下图), 出自文献 [38], 已获得授权

Fig. 19. The GaN/InGaN single quantum well grown at 805 °C under different process conditions: (a) X-ray CTR curves; (b) XRR curves; (c) In composition distribution analyzed by fitting the X-ray CTR scattering spectra (upper figure) and the corresponding interface formation schematic (lower figure), reproduced with permission from Ref. [38].

3) 解析复杂异质结构与器件级界面的形成机制

随着 III-族氮化物异质结构向多量子阱、高 Al/In 含量超晶格、隧穿注入层等方向发展, 界面质量和应力耦合对器件性能的影响日益显著. 未来应聚焦于界面粗糙度、组分突变、原子扩散等对发光效率、载流子注入与复合行为的影响机制. 原位 CTR 与 XRR 联合使用, 可在纳米尺度上定量分析多层结构间应变协同关系, 并与 PL 或电性能测试结果相互印证, 为器件性能调控提供基础数据支撑.

4) 引入数据驱动的结构反演与多尺度建模耦合

原位 X 射线测试通常伴随大量高维数据获取, 传统拟合方式耗时且易陷入局部最优. 引入基于机

器学习的自动拟合算法, 可实现快速结构参数反演, 并通过数据驱动模型识别结构演化规律. 此外, 将 CTR/XRR 实验数据与生长动力学模型 (如 BCF 模型、KMC 模拟) 进行耦合, 将有助于实现从观测-反演-预测的闭环, 提升外延行为的可控性和可预测性.

5) 推进相干 X 射线技术的原位应用

第四代同步辐射光源的建设为实现原位相干 X 射线表征提供了重要机遇. 相比传统非相干 X 射线, 具有高亮度和高相干性的光源可用于开展相干 X 射线衍射成像 (coherent X-ray diffraction imaging, CXDI)、X 射线光子关联光谱学 (XPCS) 等原子/纳米尺度的动态结构研究. 相干 X 射线可通过散斑图像揭示原子岛的空间分布及其演化行为, 从而突破传统非相干 X 射线技术仅能获得统

计平均信息的限制.

原位相干 X 射线技术的引入, 有望在外延生长动力学研究中实现原子/纳米尺度的实时结构解析, 深入揭示缺陷生成、应变松弛、晶格失配、组分波动及表/界面演化等关键过程的微观机制. 这对理解宽禁带半导体材料的异质外延、生长窗口与结构控制至关重要. 例如, 在大失配异质结构中, 高密度位错与应力的积累与释放过程; 以及在高 In 或高 Al 含量的 GaN 基三元合金中, 由组分不均引发的量子阱光谱展宽与发光波长不均匀问题, 均可借助相干 X 射线实现结构与性能的关联性理解.

目前, 国际上相干 X 射线原位应用已逐渐步入正轨, 美国 APS 正加大原位研究平台的投入, 第四代加速器升级计划将于 2025 年完成, 届时将上线专用于原位相干散射研究的 28ID 线站, 支持包括 MOCVD 在内的多种材料制备系统. 这将极大拓展外延生长过程的实时观测能力, 助力揭示原子岛成核、台阶运动等微观动力学过程.

对于中国, 半导体 MOCVD 外延过程中的原位 X 射线研究尚处于起步阶段. 虽然上海光源的 BL02U 光束线已具备表界面应力和晶格畸变的表征能力, 但尚不具备原位样品生长环境. 随着高能同步辐射光源的建成, 并于 2025 年 10 月 29 日顺利通过工艺验收, 未来有望建设具备 MOCVD 生长条件的原位相干 X 射线实验平台, 用于实时揭示外延生长过程中的结构演化与动力学机理. 依

托同步辐射光源, 发展“生长-测量-反馈”一体化的原位研究体系, 将为氮化物外延动力学研究和高性能光电器件的结构调控提供新支撑, 推动宽禁带半导体研究迈向精准生长和调控的新阶段.

7 结 论

原位表征技术的发展正在深刻改变 III-族氮化物半导体材料的研究范式. 随着新一代光电子器件对异质结构界面质量与应力调控的要求不断提高, 传统非原位 (*ex situ*) 表征方法已难以满足对生长过程中原子级别演化行为的探测需求. 原位 X 射线技术凭借其实时性、非破坏性与高空间分辨能力, 为氮化物 MOCVD 外延生长机制和动力学过程的深入理解提供了前所未有的窗口, 在推动宽禁带半导体材料精准调控与可控合成方面发挥了不可替代的重要作用.

目前, 实验室级 X 射线源已初步具备原位表征能力, CTR 与 XRR 等技术已被成功应用于揭示氮化物材料外延过程中的一系列关键问题. 例如, 研究者们利用原位 X 射线手段实现了对 GaN, InGaN 等薄膜生长过程中的表面粗糙度演化、应变松弛行为、临界厚度变化以及 In 组分在异质结构界面处扩散等微观机制的原位表征. 这些成果不仅深化了对外延动力学过程的理解, 也为优化 LED 器件的结构设计与性能提升提供了理论基础.

相比之下, 基于同步辐射光源的原位 X 射线技术凭借其更高的亮度与相干性, 已实现对更加精

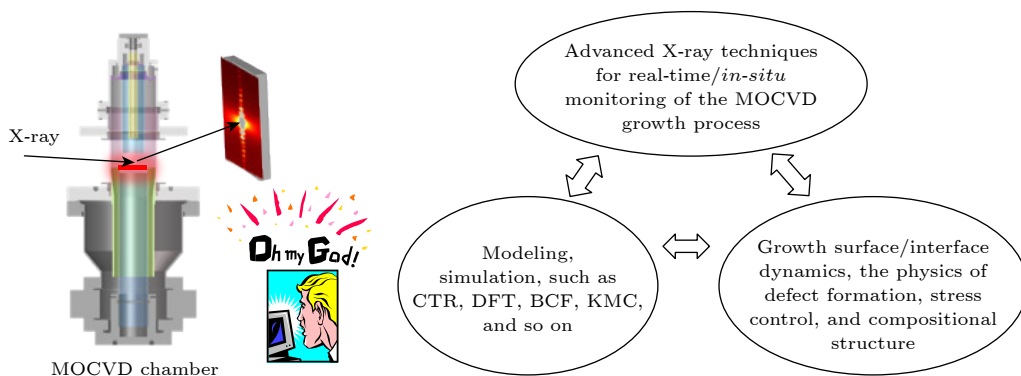


图 20 利用原位 X 射线技术构建 MOCVD 生长理解与调控的研究路线图. 先进的 X 射线探测手段能够在 MOCVD 生长过程中实时捕捉表面与界面的动态演化, 揭示缺陷生成、应力调控以及成分有序化等关键物理机制. 结合多尺度理论建模与数值模拟, 这些技术共同构成了一个具有预测能力的研究平台, 使相关研究从传统的被动观测迈向对外延生长过程的主动理解与精确调控

Fig. 20. *In situ* X-ray-enabled roadmap for understanding and controlling MOCVD growth. Advanced X-ray probes capture surface and interface dynamics during MOCVD in real time, uncovering mechanisms of defect formation, stress modulation, and compositional ordering. Coupled with multiscale modeling and simulation, these tools form a predictive platform that moves beyond observation toward active, precision control of epitaxial growth.

细和瞬态过程的捕捉,特别是在二维原子岛成核、台阶生长机制、界面组成波动与应力演化等方面取得了突破性进展. 未来,依托第四代同步辐射平台的发展,相干 X 射线 CXDI、XPCS 等前沿技术将进一步推动对外延过程中原子尺度非平衡行为的实时解析,揭示结构-应力-性能之间的深层联系.

总的来看,原位 X 射线表征技术已成为连接材料微观结构与宏观性能的重要桥梁. 随着表征平台的持续优化、时空分辨率的不断提高以及数据处理技术的日益成熟,该技术有望实现从机制揭示到工艺反馈的闭环支撑,推动宽禁带半导体材料与器件迈向高质量、精准化外延生长的新阶段 (图 20).

参考文献

- [1] Ju G, Xu D, Highland M J, Thompson C, Zhou H, Eastman J A, Fuoss P H, Zapol P, Kim H, Stephenson G B 2019 *Nat. Phys.* **15** 589
- [2] Pierce M, Chang K, Hennessy D, Komanicky V, Sprung M, Sandy A, You H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 165501
- [3] Hruszkewycz S, Holt M, Murray C E, Bruley J, Holt J, Tripathi A, Shpyrko O, McNulty I, Highland M, Fuoss P 2012 *Nano Lett.* **12** 5148
- [4] Fenter P, Park C, Zhang Z, Wang S 2006 *Nat. Phys.* **2** 700
- [5] Liu Y, Chen Z, Hu S, Peng H, Cheng Q, Raghothamachar B, Dudley M 2022 *J. Cryst. Growth* **583** 126559
- [6] Fuoss P, Brennan S 1990 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **20** 365
- [7] Ju G, Xu D, Thompson C, Highland M J, Eastman J A, Walkosz W, Zapol P, Stephenson G B 2021 *Nat. Commun.* **12** 1721
- [8] Stephenson G B, Eastman J A, Auciello O, Munkholm A, Thompson C, Fuoss P H, Fini P, DenBaars S P, Speck J S 1999 *MRS Bull.* **24** 21
- [9] Liu R, Ulbrandt J G, Hsing H C, Gura A, Bein B, Sun A, Pan C, Bertino G, Lai A, Cheng K, et al 2020 *Nat. Commun.* **11** 2630
- [10] Cao C, Shyam B, Wang J, Toney M F, Steinruck H G 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 2673
- [11] Jain R, Teichert S 2016 *Protein Pept. Lett.* **23** 242
- [12] Jiang F, Wang R V, Munkholm A, Streiffer S, Stephenson G, Fuoss P, Latifi K, Thompson C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 161915
- [13] Iida D, Kondo Y, Sowa M, Sugiyama T, Iwaya M, Takeuchi T, Kamiyama S, Akasaki I 2013 *Phys. Status Solidi (RRL)* **7** 211
- [14] Takeda Y, Ninoi K, Ju G, Kamiya H, Mizuno T, Fuchi S, Tabuchi M 2011 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **24** 012002
- [15] Headrick R, Kycia S, Woll A, Brock J, Murty M R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4818
- [16] Woll A, Headrick R, Kycia S, Brock J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4349
- [17] Sasaki T, Ishikawa F, Yamaguchi T, Takahashi M 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 05FB05
- [18] Kang H, Seo S, Noh D 2001 *J. Mater. Res.* **16** 1814
- [19] Ju G, Fuchi S, Tabuchi M, Takeda Y 2013 *J. Cryst. Growth* **370** 36
- [20] Ju G X, Fuchi S, Tabuchi M, Takeda Y 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 08J
- [21] Ju G X, Fuchi S, Tabuchi M, Takeda Y 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 124906
- [22] Richard M I, Highland M, Fister T, Munkholm A, Mei J, Streiffer S, Thompson C, Fuoss P, Stephenson G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 051911
- [23] Ulbrandt J G, Rainville M G, Wagenbach C, Narayanan S, Sandy A R, Zhou H, Ludwig Jr K F, Headrick R L 2016 *Nat. Phys.* **12** 794
- [24] Ju G X, Tabuchi M, Takeda Y, Amano H 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 262105
- [25] Ju G X, Highland M J, Yanguas-Gil A, Thompson C, Eastman J A, Zhou H, Brennan S M, Stephenson G B, Fuoss P H 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 035113
- [26] Amano H 2016 *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **62** 126
- [27] Ju G X, Ninoi K, Kamiya H, Fuchi S, Tabuchi M, Takeda Y 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 1143
- [28] Ninoi K, Ju G X, Kamiya H, Fuchi S, Tabuchi M, Takeda Y 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 1139
- [29] Petach T A, Mehta A, Toney M F, Goldhaber-Gordon D 2017 *Phys. Rev. B* **95** 184104
- [30] Eng P J, Trainor T P, Brown Jr G E, Waychunas G A, Newville M, Sutton S R, Rivers M L 2000 *Science* **288** 1029
- [31] Ju G X, Xu D, Thompson C, Highland M J, Eastman J A, Walkosz W, Zapol P, Stephenson G B 2021 *Phys. Rev. B* **103** 125402
- [32] Wang J L, Lin Q H, Xu E Q, Shen B, Ju G X 2025 *Phys. Status Solidi B* **262** 2500177
- [33] Neave J, Joyce B, Dobson P, Norton N 1983 *Appl. Phys. A* **31** 1
- [34] Lewis B, Lee T, Grunthaler F, Madhukar A, Fernandez R, Maserjian J 1984 *J. Vac. Sci. Technol. B* **2** 419
- [35] Perret E, Xu D, Highland M, Stephenson G, Zapol P, Fuoss P, Munkholm A, Thompson C 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 232102
- [36] Stephenson G B, Robert A, Grübel G 2009 *Nat. Mater.* **8** 702
- [37] Ju G, Fuchi S, Tabuchi M, Amano H, Takeda Y 2014 *J. Cryst. Growth* **407** 68
- [38] Ju G, Honda Y, Tabuchi M, Takeda Y, Amano H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 094906
- [39] Perret E, Highland M, Stephenson G, Streiffer S, Zapol P, Fuoss P, Munkholm A, Thompson C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 051602
- [40] Załuska-Kotur M A, Krzyżewski F, Krukowski S 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1935
- [41] Załuska-Kotur M A, Krzyżewski F, Krukowski S 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023515
- [42] Akiyama T, Ohka T, Nakamura K, Ito T 2020 *J. Cryst. Growth* **532** 125410
- [43] Ohka T, Akiyama T, Pradipto A M, Nakamura K, Ito T 2020 *Cryst. Growth Des.* **20** 4358
- [44] Xie M, Seutter S, Zhu W, Zheng L, Wu H, Tong S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2749
- [45] Ju G, Xu D W, Thompson C, Highland M J, Eastman J A, Walkosz W, Zapol P, Stephenson G B 2022 *Phys. Rev. B* **105** 054312
- [46] Turski H, Siekacz M, Wasilewski Z, Sawicka M, Porowski S, Skierbiszewski C 2013 *J. Cryst. Growth* **367** 115
- [47] Chugh M, Ranganathan M 2017 *Appl. Surf. Sci.* **422** 1120
- [48] Xu D, Zapol P, Stephenson G B, Thompson C 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 144702
- [49] Akiyama T, Ohka T, Nakamura K, Ito T 2020 *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** SGGK03
- [50] Ju G, Xu D, Thompson C, et al. 2024 *Phys. Rev. B* **110** 195303
- [51] Pereira S, Correia M, Pereira E, et al. 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3913

REVIEW

Research progress of growth kinetics of nitride metal-organic chemical vapor deposition epitaxy under *in situ* X-ray characterization*

JU Guangxu^{1)†} LIN Qihui¹⁾ XU Erqi¹⁾ WANG Xinqiang¹⁾ GE Weikun¹⁾
DONG Yuhui²⁾ XU Ke³⁾ SHEN Bo¹⁾

1) (*State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China*)

3) (*Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China*)

(Received 2 September 2025; revised manuscript received 21 November 2025)

Abstract

Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) is still a dominant technique for growing III-nitride semiconductors; however, the complex growth kinetics and defect formation mechanisms continue to limit the required material quality and device performance. In recent years, the rapid advancement of *in situ* X-ray characterization techniques—especially those enabled by high-brightness synchrotron radiation—has provided unprecedented opportunities for probing real-time structural evolution during nitride epitaxy. This review summarizes the latest research progress of *in situ* X-ray studies of III-nitride MOCVD growth, with emphasis on the development of *in situ* MOCVD growth platforms, emerging X-ray methodologies, and their applications in monitoring surface and interfacial dynamics. In this review paper, we present the principles and implementation of *in situ* X-ray reflectivity, crystal truncation rods, grazing-incidence diffraction, and microbeam/coherent scattering techniques in nitride epitaxy. Through the case studies of GaN and InGaN, we identify key dynamical processes—including early-stage nucleation, strain relaxation, step-flow behavior, alloy segregation, and interface roughening—under realistic growth conditions. Special attention is paid to transient non-equilibrium phenomena such as compositional fluctuations and interface reconstruction in high-In content alloys, which remain inaccessible to conventional *in situ* probes. Furthermore, we highlight emerging trends brought by next-generation synchrotron sources, including millisecond- to microsecond-resolved measurements, nanoscale spatial mapping, and *in situ* coherent X-ray diffraction imaging. These capabilities are expected to provide direct atomic-to-mesoscale insights into island nucleation, step dynamics, defect evolution, and strain-composition coupling in complex heterostructures. Finally, we outline future research directions, such as integrating data-driven structure inversion, multi-scale modeling, and closed-loop “growth-measurement-feedback” control to accelerate the understanding and optimization of nitride epitaxy. This review shows that *in situ* X-ray technique has become a powerful and indispensable bridge between microscopic structural evolution and macroscopic device performance, and will play a key role in achieving precise, controllable epitaxy of next-generation wide-bandgap semiconductor materials.

Keywords: epitaxial growth by metal-organic chemical vapor deposition, nitride semiconductor of Group III, wide bandgap semiconductor, *in situ* X-ray characterization, growth kinetics of surface and interface, synchrotron radiation X-rays

DOI: [10.7498/aps.75.20251197](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251197)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251197](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251197)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFE0124600) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62574008).

† Corresponding author. E-mail: gxju@pku.edu.cn

原位X射线表征下金属有机化学气相沉积氮化物外延生长动力学研究进展

鞠光旭 林祺辉 徐尔骐 王新强 葛惟昆 董宇辉 徐科 沈波

Research progress of growth kinetics of nitride metal–organic chemical vapor deposition epitaxy under *in situ* X–ray characterization

JU Guangxu LIN Qihui XU Erqi WANG Xinqiang GE Weikun DONG Yuhui XU Ke SHEN Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 040701 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251197

CSTR: 32037.14.aps.75.20251197

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251197>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

III族氮化物半导体及其合金的原子层沉积和应用

Atomic layer deposition and application of group III nitrides semiconductor and their alloys

物理学报. 2024, 73(3): 038102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230832>

混合沉积有机分子区域选择性生长的动力学蒙特卡罗模拟研究

Kinetic Monte Carlo simulation of selective area growth of mix deposited organic molecules

物理学报. 2024, 73(12): 126801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231779>

X射线光电电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用

Application of X–ray photoelectron spectroscopy to study interfaces for solid–state lithium ion battery

物理学报. 2021, 70(17): 178801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210180>

钒的冲击熔化原位X射线衍射测量研究

In situ X–ray diffraction measurement of shock melting in vanadium

物理学报. 2022, 71(7): 076201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212065>

原位表征技术在全固态锂电池中的应用

Application of *in-situ* characterization techniques in all–solid–state lithium batteries

物理学报. 2021, 70(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210531>

离子注入诱导成核外延高质量AlN

Ion implantation induced nucleation and epitaxial growth of high–quality AlN

物理学报. 2024, 73(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240674>