

高分辨 X 射线衍射表征氮化镓外延层缺陷密度

崔潞心, 徐明升, 徐现刚, 胡小波

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 利用高分辨 X 射线衍射方法, 分析了在 4H-SiC(0001)面上采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)生长的 GaN 薄膜的位错。采用对称面衍射和斜对称面衍射等方法研究了晶面倾转角、面内扭转角、晶粒尺寸和晶面弯曲半径等参数, 通过排除仪器、晶粒尺寸及晶面弯曲对摇摆曲线半高宽的影响, 从而获得 GaN 薄膜的螺位错密度和刃位错密度分别为 $4.62 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 和 $5.20 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 总位错密度为 $5.25 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。

关键词: 氮化镓薄膜; 高分辨 X 射线衍射; 位错密度

中图分类号: O657 文献标识码: A

High Resolution X-ray Diffraction Analysis of Defect Density of Gallium Nitride Epitaxial Layer

CUI Ying-Xin, XU Ming-Sheng, XU Xian-Gang, HU Xiao-Bo

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The measurement of dislocation densities in heteroepitaxial semiconductor GaN film is important for the development of blue light-emitting diodes, laser diode and high temperature, high-frequency electronic devices. As there is no matching substrate material, GaN thin films prepared by epitaxial growth often contain a large number of defects, most of which are edge dislocations. High resolution X-ray diffraction method and the mosaic model were used to measure and analyze the dislocation density of GaN film fabricated by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) on a 4H-SiC substrate with an AlGaIn buffer layer. The crystal face tilting angle, in-plane twisting angle, grain size and crystal bending radius were investigated by symmetry and oblique symmetry diffraction methods. By eliminating the instrumental broadening width (mainly the incident beam divergence), grain size and wafer curvature influenced on the contribution to the full width at half maximum of rocking curves, Screw dislocation density and edge dislocation density of the GaN film were accurately determined to be $4.62 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ and $5.20 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, respectively. The total dislocation density was $5.25 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. There were less than 1% screw dislocations, and the ratio of mixed to edge dislocation failed to be determined.

Key words: GaN film; high resolution X-ray diffraction; dislocation density

由于 GaN 体单晶材料较难制备, 一般是在异质衬底(如蓝宝石、碳化硅、硅)上生长 GaN 薄膜, 即所谓异质外延生长。蓝宝石与碳化硅是 GaN 异质外延

生长最常用的衬底^[1-2], 但 GaN 与上述衬底间存在着比较大的晶格失配和热膨胀失配, 使 GaN 外延层中产生大量的位错^[3](位错密度一般在 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)以

收稿日期: 2015-02-01; 收到修改稿日期: 2015-03-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划 863 项目(2014AA032601); 国家自然科学基金(51323002, 61327808, 51321091)
National "863" High Technology Research(2014AA032601); National Natural Science Foundation of China (51323002, 61327808, 51321091)

作者简介: 崔潞心(1988-), 女, 博士研究生. E-mail: cuiguangzenannan@163.com

通讯作者: 徐现刚, 教授. E-mail: xxu@sdu.edu.cn

释放失配造成的内应力。位错主要有三种类型: 纯刃型位错、纯螺型位错和混合型位错, 这些位错会导致外延膜呈现镶嵌结构。镶嵌结构材料存在的高密度位错是非平衡载流子的非辐射复合中心^[4], 大大降低了载流子的迁移率, 对材料的光电特性具有很大影响。有文献研究表明, 位错危害 GaN 基发光器件的性能, 它大大降低了氮化镓发光二极管的发光效率, 缩短了激光器的使用寿命^[5-6], 因此测定材料的位错密度对于材料生长具有重要意义。利用透射电子显微镜(TEM)观察位错密度具有很大的局限性, 且属于破坏性测量, 制样困难, 故不适合对薄膜质量进行整体评价^[7]。GaN 薄膜中的位错密度一般都很高, 很难用传统的腐蚀坑法进行测量^[8], 且并不是所有的位错都会贯穿膜材料, 腐蚀方法只能在终止于晶体表面的位错附近形成腐蚀坑, 即腐蚀坑的数量小于薄膜中位错的实际数量^[9]。本工作尝试采用高分辨 X 射线衍射方法对 GaN 外延薄膜中的位错进行测试与表征。

1 实验方法

GaN 外延膜的镶嵌结构如图 1 所示, 其中晶粒为平行于生长方向的柱体。螺型位错造成基面(0001)的倾转(tilt), 而刃型位错造成柱面的扭转(twist)。镶嵌结构的倾转角和扭转角会造成 ω 扫描峰加宽, 故可以采用 X 射线衍射 ω 扫描半高宽 FWHM 来计算位错密度。

一个理想完整单晶体的 X 射线 Bragg 衍射峰本征半高宽为 β_0 , 但是对于一个实际晶体做 X 射线衍射分析时, 其半高宽往往比其本征宽度要大, 甚至大很多。实际测量的 β_m 可以表达为这些因素的平方和^[10]。

$$\beta_m = \sqrt{\beta_0^2 + \beta_d^2 + \beta_a^2 + \beta_l^2 + \beta_t^2}$$

其中: β_d 代表仪器加宽即入射束发散度, 它依赖于衍射仪光路中的限束装置;

β_a 代表晶体中缺陷造成的加宽;

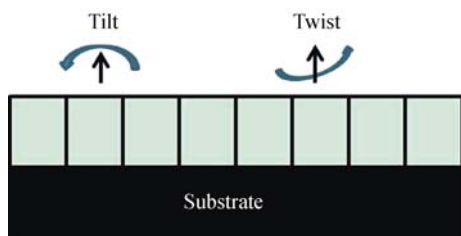


图 1 GaN 外延膜的镶嵌结构

Fig. 1 Mosaic structure of GaN epitaxial film

β_l 代表镶嵌结构中晶粒尺寸的加宽;

β_t 代表异质外延中晶片翘曲产生的加宽。

关于位错的加宽, Dunn 和 Koch 等^[11]认为对于镶嵌结构, 假定亚晶粒的晶向分布为高斯分布。位错密度 D 相对于位错加宽 β_a 有:

$$D = \frac{\beta_a^2}{2\pi b^2 \ln 2} \quad (1)$$

因此, 如果能够准确测定外延膜的半高宽, 并排除其它因素对半高宽的影响, 就可以获得晶体中的缺陷加宽 β_a , 最终获得缺陷密度。

本实验样品是在 Veeco D180 MOCVD 设备上通过金属有机物化学气相沉积(MOCVD)在 c 向 4H-SiC 衬底上生长的 GaN 薄膜, 采用原子迁移活性较高的 AlGaIn 作为成核层。

在德国布鲁克公司生产的 D8 discover 高分辨 X 射线衍射仪上进行高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)测试, X 射线采用 Cu 靶的 $K_{\alpha 1}$ 射线。该衍射仪入射光路路径的单色器由 goebel 镜、衰减器和 Ge(220)双晶构成, 而衍射光路有两条路径: 一条由一组防散射狭缝和可变狭缝组成, 另一条由一个对称的三轴 Ge(220)分析晶体组成。采用闪烁计数器来接收衍射信号。样品固定在测角仪样品台上, 该样品台可进行多维平移及旋转, 共有 6 个自由度, 分别是 x 、 y 、 z 、 ω 、 χ 、 ϕ 。其中 ω 的测试角度精度及重复性分别为 0.0001° 和小于 0.001° 。测试电压 40 kV, 电流 40 mA, 狭缝宽度 0.2 mm。

1.1 确定仪器加宽

选用高完整性的 Si 晶片作为标准样品, 在该光路条件下测试 Si(004)晶面的摇摆曲线, 该衍射峰的半高宽为 FWHM_{Si} 。理论上 Si(004)晶面的摇摆曲线半高宽只有 2.384 arcsec ^[12], 故可把 $\beta_d = \sqrt{(\text{FWHM}_{\text{Si}})^2 - 2.384^2}$ 视为仪器加宽。

1.2 测定晶粒尺寸, 估算晶粒尺寸加宽

异质外延膜的高分辨 X 射线三轴晶 $\omega/2\theta$ 衍射峰的 FWHM 主要由两部分组成, 晶粒尺寸(G)加宽和晶内缺陷产生的非均匀应变(ε_{in})加宽^[13]。对于六方 GaN 的(0001)晶面, 同时测量(0002)、(0004)晶面, 于是其衍射峰的 FWHM 可建立如下联立方程:

$$\beta_{0002} = \frac{\lambda}{2G_z \cos \theta_{0002}} + \varepsilon_{\text{in}} \tan \theta_{0002} \quad (2)$$

$$\beta_{0004} = \frac{\lambda}{2G_z \cos \theta_{0004}} + \varepsilon_{\text{in}} \tan \theta_{0004} \quad (3)$$

解此联立方程, 便获得生长方向的晶粒尺寸 G_z 和非均匀应变 ε_{in} 。

若取 $(10\bar{1}2)$ 、 $(20\bar{2}4)$ 晶面不同级数的衍射,可获得该法向方向的晶粒尺寸及非均匀应变。

1.3 测定外延片的弯曲半径,估算晶片翘曲产生的加宽

在相同光路条件下,在通过样品中心并平行于 $[10\bar{1}0]$ 方向的不同位置测定异质外延薄膜的摇摆曲线,观察摇摆曲线衍射峰位在该方向的变化趋势。图 2 是存在晶面弯曲样品的 X 射线衍射几何图。由图 2 可知,外延片的晶面弯曲导致外延片不同位置的摇摆曲线峰位的移动。若晶面为凹陷表面,则摇摆曲线衍射峰位在由左至右单调变小;若晶面为凸起表面,则摇摆曲线衍射峰位在由左至右单调变大。在外延片中心和边缘各取一点,通过下列公式计算弯曲半径:

$$R_{\text{exp}} = \frac{s}{2 \sin(\frac{\Delta\omega}{2})} \quad (4)$$

其中: s 为中心与边缘两测试点距离, $\Delta\omega$ 为两测试点双晶摇摆曲线的峰位移动大小。

1.4 计算外延膜中的位错密度

位错的存在产生了晶面倾转和扭转,对称衍射和非对称衍射 ω 扫描测量的分别是螺型位错产生的晶面倾转和晶面倾转的分量,而刃型位错产生的晶面扭转位于 (0001) 面内,对于对称衍射和非对称衍射没有贡献,只能通过 (hkl) 斜对称衍射的 ω 扫描进行测量。

首先采用对称衍射的扫描方式,测得中心位置的 (0002) 面的摇摆曲线半高宽为 FWHM_{0002} ,那么螺型位错引起的衍射峰的加宽为:

$$\beta_{\alpha}^s = \sqrt{(\text{FWHM}_{0002})^2 - \beta_0^2 - \beta_d^2 - \beta_l^2 - \beta_r^2} \quad (5)$$

然后采用斜对称衍射的扫描方式测定 $(10\bar{1}2)$ 面的摇摆曲线,固定 $\omega = 24.03^\circ$, $2\theta = 48.06^\circ$, $\chi = 42.77^\circ$,并逐一优化参数 ϕ 、 ω 、 χ 、 2θ ,最终获得 $(10\bar{1}2)$ 面的摇摆曲线半高宽为 $\text{FWHM}_{10\bar{1}2}$,那么位

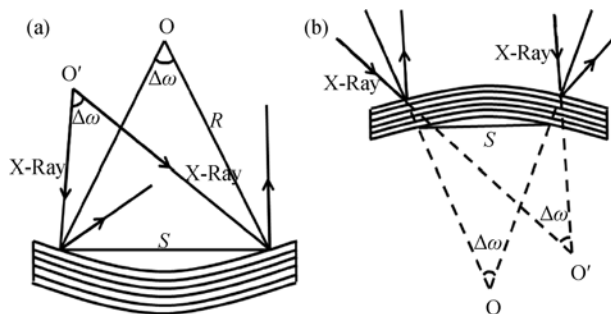


图 2 晶面弯曲样品的 X 射线衍射几何图

Fig. 2 Geometry diagram of X-ray diffraction for the crystal plane bending sample

(a) Concave surface; (b) Convex surface

错引起的 $(10\bar{1}2)$ 衍射峰的加宽为:

$$\beta_{\alpha} = \sqrt{\text{FWHM}_{10\bar{1}2}^2 - \beta_0^2 - \beta_d^2 - \beta_l^2 - \beta_r^2} \quad (6)$$

那么刃型位错引起的衍射峰的加宽为:

$$\beta_{\alpha}^e = \frac{\sqrt{\beta_{\alpha}^2 - [\beta_{\alpha}^s \cos(\chi)]^2}}{\sin(\chi)} \quad (7)$$

2 结果与讨论

2.1 仪器加宽

Si(004)晶面的摇摆曲线如图 3 所示,由图可知,衍射峰形对称且半高宽为 $15.1344''$ 。表 1 列出了 Si 和六方 GaN 单晶的理论半高宽 FWHM。故该实验光路配置下的仪器加宽 β_d 是 $14.9455''$ 。

2.2 晶粒尺寸加宽

分别采用对称和斜对称衍射的扫描方式,并依次优化 ϕ 、 ω 、 2θ 、 χ 等测试参数,最终选择三轴晶光路进行 $\omega/2\theta$ 扫描,进而获得 SiC 衬底上生长的 GaN 外延层的中心位置的衍射峰,如图 4 所示。由图 4 可知, GaN 外延层的中心位置的 (0002) 、 (0004) 、 $(10\bar{1}2)$ 、 $(20\bar{2}4)$ 晶面 $\omega/2\theta$ 衍射峰位分别在 17.4014° 、 36.5811° 、 24.0557° 、 54.5931° 。2 级衍射峰的半高宽大于相应晶面的 1 级衍射峰,由衍射动力学理论可知,参与衍射的晶面越多,衍射峰的宽度会越来越窄。

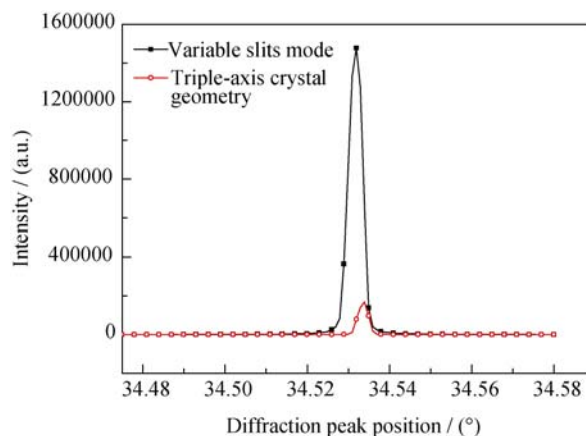
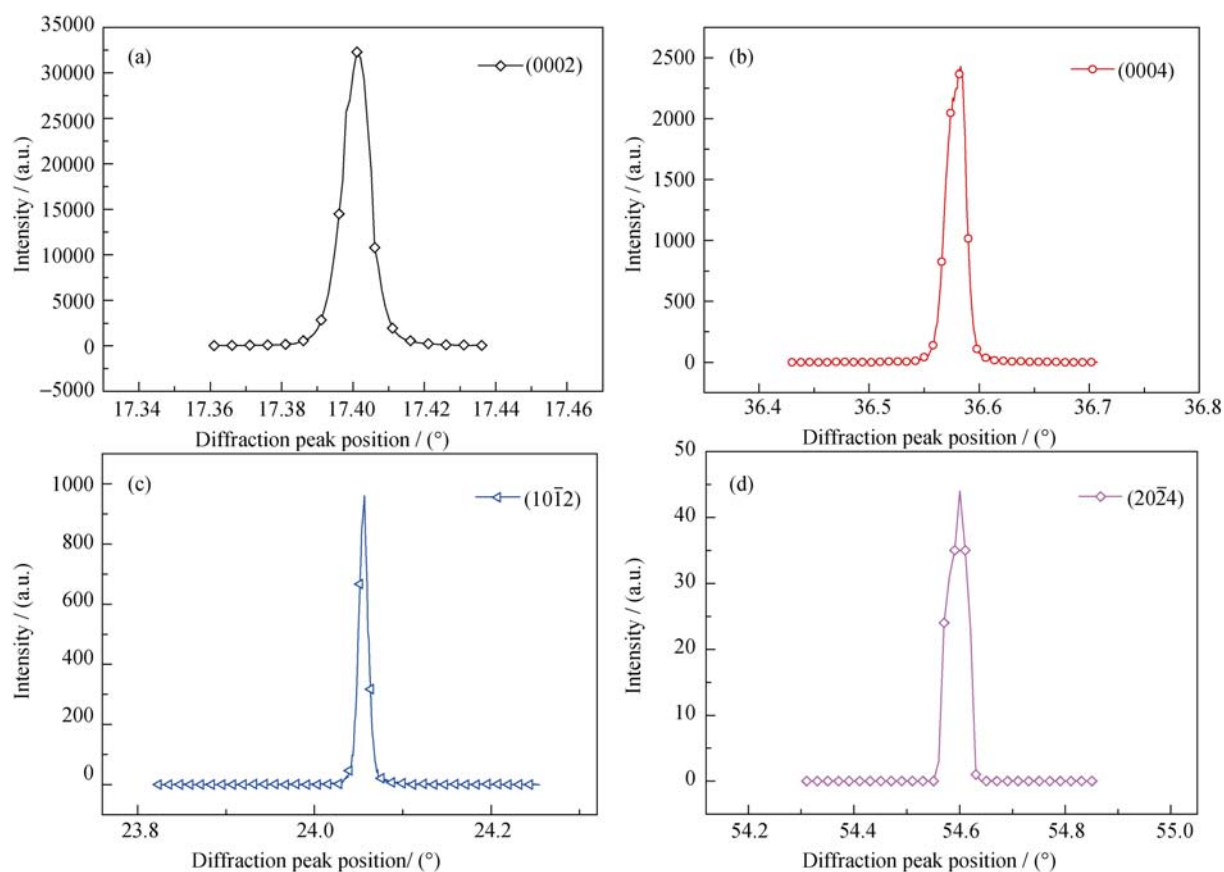


图 3 可变狭缝光路以及三轴晶光路下的 Si(004)的摇摆曲线
Fig. 3 Rocking curves of Si (004) under the condition of variable slit light path and triple-axis crystal geometry path

表 1 常用半导体单晶的理论半高宽 FWHM(单位: arcsec)
Table 1 Theory FWHM of commonly used semiconductor single crystal (unit: arcsec)

(hkl)	Si	(hkl)	H-GaN
(002)	0	(0002)	14.838
(004)	2.384	(0004)	3.8029
(224)	1.502	$(10\bar{1}2)$	4.5143

图 4 GaN 外延层的中心位置的 $\omega/2\theta$ 衍射峰Fig. 4 $\omega/2\theta$ diffraction peaks of the center of the GaN epitaxial layer

将 $\omega/2\theta$ 衍射峰位及相应的半高宽代入方程(2)和(3), 可以计算在生长方向的晶粒尺寸 G_z 及生长方向的非均匀应变 ε_{in} 分别是 $6.4 \mu\text{m}$ 和 4.8×10^{-4} 。

当晶粒尺寸大于 $1 \mu\text{m}$ 时, 镶嵌结构中的晶粒尺寸加宽可以忽略, 故该外延膜的 β_i 为零。

2.3 晶面翘曲加宽

GaN 外延层(0002)对称衍射、(10 $\bar{1}2$)斜对称衍射的摇摆曲线衍射峰位在由左至右方向的变化如图 5 所示。总体来看, 随着衍射位置由左至右方向移动, 衍射峰位呈现单调增大的趋势, 表明外延 GaN 晶面为凸向表面。这一结果与理论分析一致。因为 GaN 的晶胞参数 $a=0.3189 \text{ nm}$, 而 4H-SiC 的晶胞参数 $a=0.3081 \text{ nm}$, 故外延膜给衬底一个张应力, 而衬底反作用于外延膜一个压应力, 同时样品产生凸向翘曲。故由公式(4)计算可知, 该外延层 GaN 晶面的弯曲半径为 220.37 m 。

研究表明, 晶面弯曲对 FWHM 加宽的影响是非常复杂, 可以通过减小入射束尺寸来降低甚至排除晶面弯曲对 FWHM 的影响^[14], 也可将样品加工成较小尺寸来进行测量, 进而排除晶面弯曲对 FWHM 的影响。本研究采用了第一种方法。

2.4 缺陷密度

在采用小光斑入射条件下, 即光路配置在单色器 Ge(220)双晶后端加入直径为 0.3 mm 的圆孔狭缝以及索拉狭缝, 在三轴晶几何下有效地将光斑尺寸降为 $0.58 \text{ mm} \times 5.23 \text{ mm}$ 。测得 GaN 外延膜的 FWHM_{0002} 、 $\text{FWHM}_{10\bar{1}2}$ 分别为 $153.0072''$ 和 $250.7132''$, 此光路配置下 Si(004)晶面的摇摆曲线半高宽只有 $12.2628''$, 故螺型位错引起的缺陷加宽为 $\beta_{\alpha}^s=151.8102''$; 刃型位错引起的缺陷加宽为 $\beta_{\alpha}^e=330.1872''$ 。通过公式(5)~(7)获得螺型位错密度为 $4.62 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$; 刃型位错密度为 $5.20 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 那么总位错密度为 $5.25 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。其中 99% 为刃型位错缺陷。

在该光路配置下, 采用高分辨 X 射线衍射进行完整单晶 Si(001)004 晶面的摇摆曲线重复测量, 测试 50 次摇摆曲线的半峰宽重复性是 $0.64''$, 小于 $1''$ 。故采用该方法表征螺位错的误差为 $\pm 820 \text{ cm}^{-2}$, 对位错总量影响很小。

3 结论

高分辨 X 射线衍射方法可以有效地表征 GaN 外

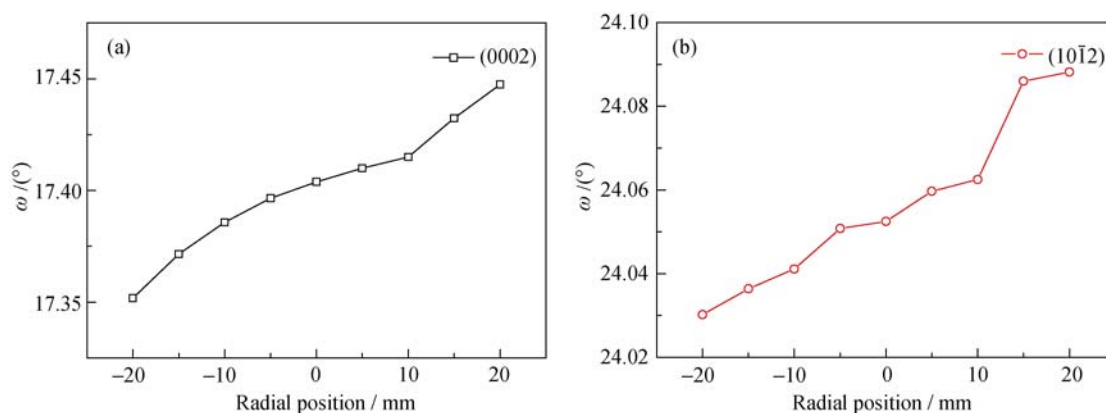


图 5 GaN 外延层不同位置的 0002 对称衍射和 $10\bar{1}2$ 斜对称衍射的衍射峰位变化

Fig. 5 (0002) and $(10\bar{1}2)$ peak positions as a function of the beam position across the diameter for a 2 inch GaN epitaxial layer

延层缺陷密度。在可变狭缝模式下, 采用对称面衍射和斜对称面衍射等方法测得了晶面倾转角为 $151.9653''$ 、面内扭转角为 $330.6456''$ 、晶粒尺寸是 $6.4 \mu\text{m}$ 、晶面弯曲半径是 220.37 m 。在采用小光斑入射条件下, 分别排除仪器设备加宽、晶粒尺寸加宽等参数影响, 最终获得在 4H-SiC(0001)面上采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)生长的 GaN 薄膜的缺陷密度为 $5.27 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 其中 99%为刃型位错缺陷。

参考文献:

- [1] JIN S H, ALEXANDER V K, SUN S L, *et al.* Heteroepitaxy of gallium nitride on (0001), $(10\bar{1}2)$ and $(10\bar{1}0)$ sapphire surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 1994, **142**: 5–14.
- [2] MORAN B, WU F, ROMANOV A E, *et al.* Structural and morphological evolution of GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition on SiC substrates using an AlN initial layer. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **273**(1/2): 38–47.
- [3] NI ZHI-FENG, YE ZHI-ZHEN. Influence of threading dislocations on physical properties of GaN epilayers. *Material Review*, 2003, **17**(11): 9–12.
- [4] CHERNS D, HENLEY S J, PONCE F A. Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(18): 2961–2963.
- [5] PARISH G, KELLER S, KOZODOY P, *et al.* High-performance (Al,Ga)N-based solar-blind ultraviolet p-i-n detectors on laterally epitaxially overgrown GaN. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(2): 247–249.
- [6] NAKAMURA S. InGaN-based Laser Diodes with an Estimated Lifetime of Longer Than 10,000 Hours. Part of the SPIE Conference on Physics and Simulation of Qotoelectronic Devices VI, California, 1998: 2–13.
- [7] DMITRI N Z, ZUZANNA L W. Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on $(11\bar{2}0)$ 4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy. *Physical Review B*, 2005, **71**(235334): 1–9.
- [8] LU MIN, CHANG XIN, FANG HUI-ZHI. Etch-pits of GaN films with different etching methods. *Journal of Semiconductors*, 2004, **25**(11): 1376–1380.
- [9] LIU ZHAN-HUI, XIU XIANG-QIAN, ZHANG RONG, *et al.* Determination of Dislocation Density in HVPE-GaN Layer by Two Different Methods. The 15th National Academic Conference on Compound Semiconductor, Microwave Device and Photoelectric Device. Guangzhou, 2008: 649–652.
- [10] AYERS J E. The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth*, 1994, **135**: 71–77.
- [11] GAY P, HIRSCH P B, KELLY A. The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data. *Acta Metallurgica*, 1953, **1**: 315–319.
- [12] XU ZHEN-JIA. Semiconductor Analysis and Detection, The second edition. Beijing: Science Press, 2012: 88–89.
- [13] METZGER T, HOPLERE R, BORN E, *et al.* Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry. *Philosophical Magazine A*, 1998, **77**(4): 1013–1025.
- [14] MORAM M A, VICKERS M E. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics*, 2009, **72**(036502): 1–40.