

AlGa_N/AlN 超晶格的高分辨 X 射线衍射分析

孙洁^{1,2}, 陈荔¹, 卢焕明^{1,2,*}

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2. 宁波新材料测试评价中心有限公司, 浙江 宁波 315201)

摘要: 本工作应用高分辨 X 射线衍射仪 (HRXRD) 对金属有机物气相外延生长 (MOVPE) 的 AlGa_N/AlN 超晶格 (SLs) 进行精细结构表征。首先, 通过摇摆曲线上衍射峰的强度、位置以及卫星峰位置等信息, 计算得到了 AlGa_N/AlN 超晶格的平均组分、晶格常数、晶格应变和失配以及周期厚度等参量。随后, 系统介绍了倒易空间平面图 (RSM) 的绘制方法, 并据此获得了外延膜的应力弛豫状态。

关键词 AlGa_N; 高分辨 X 射线衍射; 超晶格; 倒易空间作图

High resolution X-ray diffraction analysis of AlGa_N/AlN superlattice

Sun Jie^{1,2}, Chen Li^{1,3}, Lu Huanming^{1,2}

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, 315201, China ;2. Ningbo New Material Testing and Evaluation Center, Ningbo, 315201, China)

Abstract: High resolution X-ray diffraction (HRXRD) was used to characterize the fine structure of AlGa_N/AlN superlattices (SLs) grown by metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE). Firstly, the $2\theta/\omega$ scanning of AlGa_N/AlN SLs were obtained. The intensity, position, and the position of satellite peaks of the $2\theta/\omega$ diffraction peaks are used to calculate the average Al concentration, lattice constants, strain, lattice mismatch and periodic thickness of AlGa_N/AlN SLs. Then the reciprocal space mapping (RSM) is systematically introduced, and the stress and relaxation state of the epitaxial film are obtained accordingly.

Keywords: AlGa_N; high-resolution x-ray diffraction; superlattice; reciprocal space mapping

1 引言

III 族氮化物具有连续可调的直接带隙、极高的击穿电场和电子饱和速率、优异的热导率，并且能够经受严苛的使用环境，可用于制作固态照明器件、光电探测器、功率器件、射频器件，近年来获得了广泛的关注^[1-5]。相较于其他半导体材料而言，III 族氮化物非常显著且极其重要的特征在于其具有强烈的自发极化和压电极化效应，所产生的极化场引起载流子重新分布，对器件的光学性质和电学性质有着不容忽视的影响^[6-9]。III 族氮化物强烈的极化场使得载流子在沿 c 轴方向的界面上发生重新分布，能带发生弯曲，因此不同异质结、超晶格、量子阱结构中对极化场的精确调控规律的研究显得极为关键。

目前国内外许多小组利用透射电子显微镜和高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)法表征外延薄膜的结构。但是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，制样成本高，故不适合对薄膜质量进行整体评价^[10-11]。高分辨 X 射线衍射技术以半导体单晶材料和各种低维半导体异质结构为主要研究对象，是半导体材料结构分析的第一测试手段。通过高分辨 X 射线衍射技术能够实现材料晶格参数、组分、应力、位错密度以及超晶格材料的界面应力、失配和周期等参量的准确测量^[12]。

2 实验部分

2.1 仪器测试

实验是在德国 Bruker 公司生产的 D8 Discover 型高分辨 X 射线衍射仪上完成。采用 Cu 靶的 $K_{\alpha 1}$ 辐射(波长为 0.15406 nm)，电压电流为 40 kV/40 mA，单色器为四次反射 Ge(022) 分析晶体，Lynx XE-T 半导体阵列探测器。实验进行两种不同的扫描：在(002)面进行摇摆曲线扫描，在特定方位角下对样品(105)面进行倒易空间作图。

2.2 样品制备

本文所用的 AlGa_{0.5}N/AIN 超晶格外延薄膜是用金属有机物气相外延生长(MOVPE)方法制备的，以三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)和氨气(NH₃)分别作为 Ga 源、Al 源和 N 源，用高纯氢气作为载气。首先，在 2 英寸 c 面蓝宝石衬底上生长一层 AIN 缓冲层，再升高温度至 1300°C，生长高质量 AIN 层，最后在其上外延 AlGa_{0.5}N/AIN 超晶格。本实验所用的样品 1 和样品 2 分别采用不同 AIN 厚度来构建 AlGa_{0.5}N/AIN 超晶格结构，其中 AlGa_{0.5}N 层 Al 组分约 50%。

3 结果与讨论

3.1 摇摆曲线测试结果

AlGaIn/AlN 超晶格外延材料的结构如图 1 所示。首先在 2 英寸蓝宝石衬底上进行 AlN 的异质外延生长，以 AlN 外延层作为 AlGaIn 生长的模板层依次生长超晶格结构。两个外延超晶格样品的摇摆曲线谱图如图 2 所示，扫描范围和扫描步长分别为 20° - 50° 和 0.01° 。一个完整的理想应变超晶格，一般来说包含下列参数：周期厚度、组分、应变和周期数，它们共同决定了超晶格卫星峰的位置、强度和宽度。在图 2 中，摇摆曲线强度最高的衍射峰为底层 AlN 的衍射峰，在其左侧可观测到 AlGaIn/AlN 超晶格的零级衍射峰，并且样品 1 和样品 2 分别可明显的观察到高达-3 和-6 级卫星峰的存在，这说明该样品 AlGaIn/AlN 超晶格量子阱周期性良好、界面清晰。根据 Vegard 定理，由 2θ - ω 的 0 级衍射峰与次级峰之间的位置关系可以计算得到超晶格周期厚度 P ^[13]和平均组分^[14]。计算公式为分别为：

$$P = \frac{n\lambda}{2(\sin\theta_n - \sin\theta_{0th})} \quad (1)$$

$$\bar{x} = \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta_M} \quad (2)$$

其中， P 为 MQW 周期厚度、 λ 是 X 射线波长、 n 是卫星峰衍射级数、 θ_{0th} 和 θ_n 分别是 0 级和 n 级衍射角；经计算，可得到了两组超晶格样品超晶格的周期厚度(P)。 $\Delta\theta$ 为“0”级峰位和 AlN 峰位的差角， $\Delta\theta_M$ 是 AlN 和 GaIn 峰位的差角。由此可得，样品 1 的周期厚度、平均 Al 组分分别为 2.238 nm、69.9%，样品 2 的周期厚度、平均 Al 组分分别为 4.073nm、88.6%。

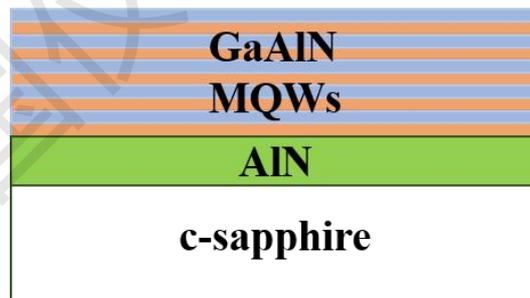


图 1 AlGaIn 多层量子阱薄膜结构示意图

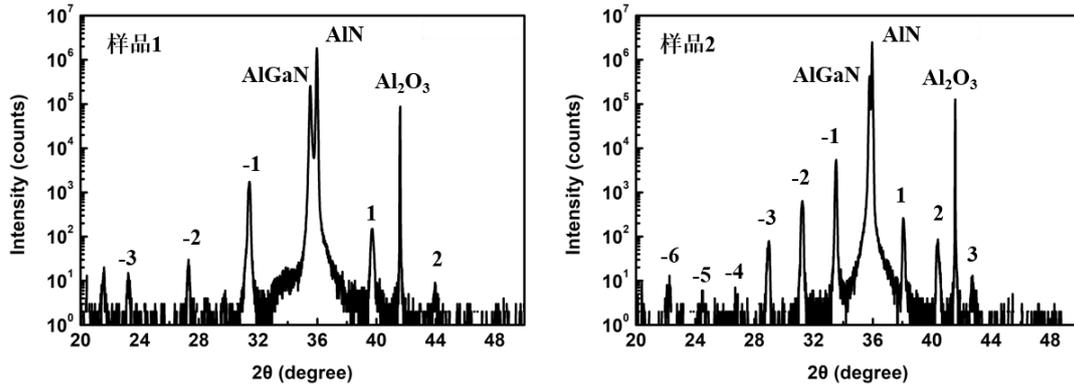


图 2 不同周期厚度的多层量子阱摇摆曲线

3.2 倒易空间成像(RSM)

为了解多层薄膜外延中的应变和弛豫状态,就需要通过各层薄膜倒易空间格点及其附近 X 射线散射强度的分布情况进行评定。倒易空间成像技术在确定 Ψ 、 Φ 、 ω 和 2θ 后,选取一系列 ω 和 2θ 的扫描范围,在每个 ω 角处分别做扫描,得到实空间衍射信息,根据倒格子和正格子关系,得到倒易空间强度面分布图。图 3 为样品 1 和样品 2 的(105)非对称面 RSM 图。样品 1 的 RSM 图可观察到 3 个倒易格点,分别对应 AlN、AlGaIn/AlN 超晶格和 AlGaIn/AlN 超晶格的-1 级卫星峰,样品 2 的 RSM 图可见 6 个倒易格点,分别对应 AlGaIn/AlN+1 级卫星峰、AlN、AlGaIn/AlN 超晶格及其-1、-2 和-3 级卫星峰。各倒易格点的最高散射强度均沿 Q_z 轴(即外延生长方向)分布,且散射强度关于 Q_z 轴对称,这表明在 MOCVD 生长过程中,后续外延层与 AlN 模板层之间未发生晶面倾斜,AlN 和 AlGaIn/AlN 超晶格倒易格点沿垂直的虚线分布,即 AlGaIn 和 AlN 有相同的 Q_x 值,表明 AlGaIn/AlN 超晶格在 AlN 上完全共格生长,没有发生弛豫,属于完全应变超晶格。对于完全弛豫下 $(\text{AlN})_x$ 和 $(\text{GaIn})_{1-x}$ 的三元混晶,晶格常数间有如下关系^[15]:

$$c_0^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xc_0^{\text{AlN}} + (1-x)c_0^{\text{GaIn}} \quad (3)$$

$$a_0^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xa_0^{\text{AlN}} + (1-x)a_0^{\text{GaIn}} \quad (4)$$

在双轴应变的情况下:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} - c_0^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}}{c_0^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} - a_0^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}}{a_0^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}} \quad (6)$$

其中， c_0^{sample} 表示样品完全弛豫时垂直向上的晶格常数， a_0^{sample} 是完全弛豫时水平向上的晶格常数， $c^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}$ 和 $a^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}$ 是测量值，依据 RSM 结果可计算出的晶胞参数、水平应变和垂直应变，计算结果如表 1 所示。

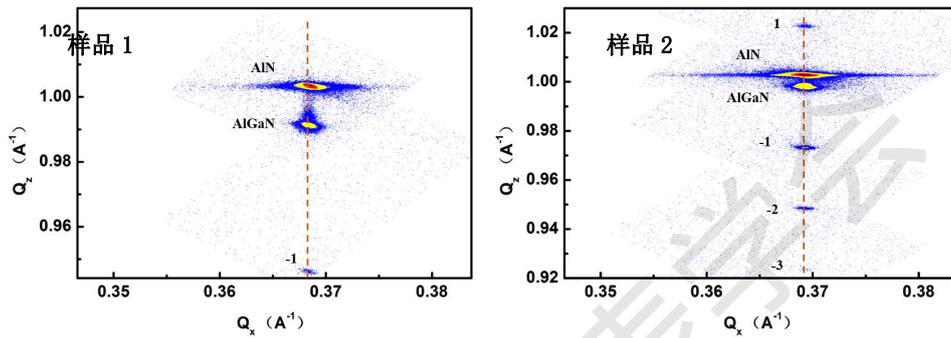


图 3 (105)非对称面 RSM 图

表 1 HRXRD 计算结果

编号	$c/\text{Å}$	$a/\text{Å}$	垂直应变 ε_{zz}	水平应变 ε_{xx}
样品 1	5.041	3.135	-0.009	-0.005
样品 2	5.003	3.120	-0.027	-0.015

4 结论

本文研究了金属有机物气相外延技术生长的不同周期厚度的 AlGaN/AlN 超晶格结构的高分辨 X 射线衍射分析技术。通过摇摆曲线和 RSM 谱图，实现了对高质量 AlGaN/AlN 超晶格结构参数的精确表征。由此得出，高分辨 X 射线衍射分析技术是表征超晶格、量子阱等薄层周期结构的最佳手段，通过分析衍射峰位置和强度，可有效获得外延材料中的超晶格的周期厚度、晶格应变与缺陷存在的具体状态，从而了解其结构外延质量。这对 AlGaN/AlN 超晶格的外延生长具有重要的指导意义，同时为下一步制备多周期结构器件打下坚实的基础。

参考文献:

- [1] M. Kneissl, T. Seong, J. Han, et al. The Emergence and Prospects of Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diode Technologies. [J] *Nature Photonics*, 2019, 13(4): 233-244.
- [2] Y. Nagasawa, A. Hirano. A Review of AlGa_N-Based Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes on Sapphire. [J] *Applied Sciences*, 2018, 8(8): 1264.
- [3] K. Chen, O. Haeberien, A. Lidow, et al. GaN-on-Si Power Technology: Devices and Applications. [J] *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, 64(3): 779-795.
- [4] R. Ferreira, E. Xie, J. McKendry, et al. High Bandwidth GaN-Based Micro-LEDs for Multi-Gb/s Visible Light Communications. [J] *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(19): 2023-2026.
- [5] E. Jones, F. Wang, D. Costinett, et al. Review of Commercial GaN Power Devices and GaN-Based Converter Design Challenges. [J] *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, 2016, 4(3): 707-719.
- [6] N. Susilo, M. Schilling, M. Narodovitch, et al. Precise Determination of Polarization Fields in c-Plane GaN/Al_xGa_{1-x}N/GaN Heterostructures with Capacitance-Voltage-Measurements. [J] *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, 58(SC): SCCB08.
- [7] G. Hao, N. Tamari, T. Obata, et al. Electrical Determination of Current Injection and Internal Quantum Efficiencies in AlGa_N-Based Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes. [J] *Optics Express*, 2017, 25(16): A639.
- [8] E. Yu, X. Dang, P. Asbeck, et al. Spontaneous and Piezoelectric Polarization Effects in III-V Nitride Heterostructures. [J] *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1999, 17(4): 1742.
- [9] D. Williams, A. Andreev, E. O'Reilly, and D. Faux. Derivation of Built-in Polarization Potentials in Nitride-Based Semiconductor Quantum Dots. [J] *Physical Review B*, 2005, 72(23): 235318.
- [10] Moram M A, Vickers M E. X-ray diffraction of III-nitrides. [J] *Rep. Prog. Phys.*, 2009, 72: 036502.
- [11] DMITRI N Z, ZUZANNA L W. Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (1120) 4H-SiC by organic metallic vapor phase epitaxy. [J] *Physical Review B*, 2005, 71(235334): 1-9.

- [12] Pan H Y. Study on semiconductor by X-ray double crystal diffraction [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2006.
- [13] Song H, Kim J S, Kim E K. et al. Xero-internal fields in nonpolar InGaN/GaN multi-quantum wells grown by the multi-buffer layer technique. [J] Nanotechnology, 2010, 21(13): 134026.
- [14] M. Ferhat, J. Furthmfiller, F. Bechstedt, Gap bowing and Stokes shift in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: First-principles studies[J]. Appl. Phys. Lett. 2002, 80: 1394-1396.
- [15] K Tu, J Maye, L Feldman. Electronic Thin Film Science. London: Macnillan College Publishing Company Inc, 1992. 225-230.

中国仪器仪表学会