# 版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人,未经本论文作者同意,不得 将本论文转借他人,亦不得随意复制、抄录、拍照或以任何方式传播。否则,引 起有碍作者著作权之问题,将可能承担法律责任。

# 摘要

本文采用在蓝宝石衬底上分子束外延 AIN 薄膜的方法,系统研究了氮化温度、缓冲层、AI/N 束流比、生长温度等生长条件对 AIN 的晶体质量和表面形貌的影响。通过 RHEED、XRD、AFM 和 Raman 等实验手段分析了不同的生长条件对于 AIN 薄膜的晶体质量和表面形貌影响,结合 AIN 的生长模式理论,从生长动力学的角度较为系统地分析了各生长条件在 AIN 薄膜生长中的作用机制。通过改变氮化温度发现低温氮化有利于提高晶体质量;通过改变 AI/N 束流比,发现富氮情况下表面粗糙,富铝情况下表面平整;通过改变生长温度,AIN 晶体质量有明显提高,并在高温生长条件下获得了表面平整、无 droplet 的 AIN 薄膜。

由于分子束外延中 AIN 薄膜的生长区间对 AIN 表面的形貌和晶体质量有重要的影响,本文还研究了在不同 AI/N 束流比、不同温度条件下 AIN 的生长区间的变化,通过拟合发现随着温度的上升,Al-rich intermediate 区间窗口明显增大,并且 Al-rich intermediate 区间与 Al-rich droplet 区间的界限符合 Arrhenius 公式。高温条件下 AIN 的生长区间图对于有效控制样品所处的生长区间和提高结果的可重复性提供了理论依据和实验依据,也为继续优化 AIN 薄膜做出了方向上的指导。

本文还通过 XRD 和 Raman spectroscopy 探测了不同生长条件下 AlN 晶体薄膜内部的残余应力的变化关系。利用 XRD 的  $\omega$ - 20 扫描探测了(002)面的布拉格衍射角随着生长条件的偏移;利用拉曼散射谱探测了 AlN 所对应的  $E_2$  (high)模的偏移。通过对不同条件下的应力分析,文章从另一个视角进一步研究了 AlN 内部残余应力与晶体质量、表面形貌以及生长模式之间的关系,分析的结果印证了高温下生长条件有利于提高 AlN 薄膜的晶体质量。

关键词: AIN、蓝宝石、位错、应力、生长模式

# High Temperature AlN Growth on Sapphire Substrate by Molecular

### **Beam Epitaxy**

Jianhai Pan (Materials of Semiconductor)
Directed by Bo Shen and Xinqiang Wang

Abstract

AlN epilayer grown on sapphire by MBE was studied in this thesis. The effect of nitridation, growth temperature, buffer layer and Al/N ratio on the quality of AlN epilayer and surface morphology are systematically investigated. All samples classified with different growth condition are analysed by RHEED, XRD, AFM and Raman spectroscopy. Combining with the theory of AlN growth kinetics, Insight is given in the mechanism that how the influence factor acting on the crystal quality and surface morphology by analyzing the results from RHEED, XRD, AFM and Raman spectroscopy. It is found that nitridation in low temperature is propitious to acquire good crystal quality of AlN thin film. It is also found that the ratio of Al/N is critic to the morphology of AlN. Furthermore, High growth temperature is found to be an effective way to acquire good quality, flat and droplet-free surface at the same time.

With the Al/N ratio and growth temperature condition are very critic on AlN quality and surface morphology, AlN growth diagram separated by Al-rich droplet, Al-rich intermediate, N-rich regimes are studied by changing the Al/N ratio and growth temperature. We found that the Al-rich intermediate regime becomes wider with increasing temperature, which is important for controlling AlN growth. It is clearly shown that a high temperature is effective condition for acquireing high quality AlN.

The residual stress in AlN is probed by  $\omega$ - 20 scan of XRD and Raman spectroscopy, separately. The residual stress of AlN under different growth condition is studied in the thesis. We investigated the relationship of the stress with crystal quality, surface morphology and growth mode.

Keywords: AlN, sapphire, dislocation, stress, growth mode.

# 目 录

第一章 绪论	1
1.1 AIN 的基本性质及其应用	1
1.1.1 AIN 的基本物理性质	1
1.1.2 AIN 外延薄膜的应用	2
1.2 AIN 薄膜的外延生长方法	4
1.2.1 分子束外延 (MBE)	4
1.2.2 金属有机化学气相沉积 (MOCVD)	
1.3 AIN 薄膜外延生长的研究动态及面临的问题	5
1.4 本论文的研究工作	
第二章 AIN 薄膜的分子束外延生长及其表征方法	
2.1 AIN 薄膜的分子束外延生长技术	
2.1.1 分子束外延设备	
2.1.2 AIN 衬底选择	
2.2 AIN 外延薄膜的表征方法	
2.2.1 反射高能电子衍射	
2.2.2 X 射线衍射	
2.2.3 原子力显微测量	
2.2.4 拉曼散射光谱	
第三章 AIN 外延薄膜 MBE 高温生长及晶体质量的优化	
3.1 AIN 外延薄膜的生长模式	
3.2 蓝宝石氨化对 AIN 晶体质量的影响	
3.3 Al/N 束流比对 AlN 表面形貌的影响	
3.4 AIN 缓冲层对 AIN 晶体质量的影响	
3.5 生长温度对 AIN 晶体质量的影响	
3.6 AIN 外延薄膜的生长区间图	
第四章 AIN 外延薄膜的应力分析	
4.1 无应变 AIN 薄膜的 E <sub>2</sub> (High) 模	
4.2 AIN 薄膜应力随 AI/N 束流比变化的关系	
4.3 AIN 薄膜应力随缓冲层变化的关系	
4.4 AIN 薄膜应力随温度变化的关系	
4.5 AIN 薄膜应力随厚度变化的关系	
第五章 结论	
参考文献	
研究生期间发表论文	
北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明	
弥 谢	60

# 第一章 绪论

# 1.1 AIN 的基本性质及其应用

#### 1.1.1 AIN 的基本物理性质

近年来,III 族氮化物半导体材料因其优异的物理、化学性能成为了最具有发展潜力的材料体系之一。III 族氮化物半导体材料属于直接带隙材料,包括氮化镓(GaN)、氮化铝(AIN)和氮化铟(InN)等二元系材料以及它们的三元、多元合金。AIN 是其中禁带最宽的直接带隙半导体,室温下禁带宽度为 6.2eV。AIN 的宽带隙使其在高功率发光器件、高功率微波器件和紫外光电子器件等方面的潜在应用而引起了人们的广泛关注<sup>[1,2,3]</sup>。

AIN有三种晶体结构,分别是纤锌矿、闪锌矿和岩盐矿结构。AIN一般以纤锌矿结构存在,纤锌矿结构属六角晶系,所属点群为P63mc(186),由两套六方密堆积结构延C轴方向平移5C/8嵌套而成。GaN和InN也一般以纤锌矿结构存在,它们的结构如图1.1图所示。

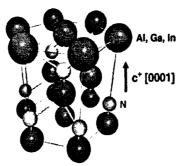


图 1.1 纤锌矿结构的 AIN、GaN 和 InN

本文所研究的 AIN 薄膜的晶体结构为纤锌矿结构。AIN 也有闪锌矿结构,闪锌矿结构属立方晶系,所属点群为 F-43m (216)。闪锌矿 AIN 通过 AI、N 原子立方密排堆积套构而成。其结构如图 1.2 所示。岩盐矿结构 AIN 所见很少。

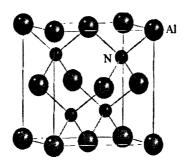


图 1.2 闪锌矿结构的 AIN

表 1.1 列出了纤锌矿结构 AIN、GaN 和 InN 的基本参数。AIN、GaN、InN 的禁带宽度分别为 6.2eV、3.4eV 和 0.7eV,它们的合金材料禁带宽度可以从 0.7eV 到 6.2eV,实现从红外到紫外的的大范围内变化。它们的饱和电子漂移速度大、击穿场强高适合于制作高频、高功率器件。另外,AIN 的热导率非常高,是一种极佳的散热材料。

材料	结构	晶格常数 (A*)		禁带	热传导 率 (W/cm K)	热膨胀系数 (×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ,300K)		饱和电子漂 移速度 (10 <sup>7</sup> cm/s)	击穿场强 (10 <sup>6</sup> V/cm )
		a	С		(300 K)	//a-轴	//c-轴		
AlN	纤锌矿	3.1106 <sup>[4]</sup>	4.9795 <sup>[4]</sup>	6.2 <sup>[5]</sup>	2.85	4.35 <sup>[6]</sup>	3.48 <sup>[6]</sup>	1.4	14
GaN	纤锌矿	3.1885 <sup>[7]</sup>	5.185 <sup>[7]</sup>	3.4[8]	2.0-2.1	3.95 <sup>[9]</sup>	3.53 <sup>[9]</sup>	2.5	3
InN	纤锌矿	3.5365	5.7039	0.7 <sup>[10]</sup>	0.45	3.62[11]	2.63 <sup>[11]</sup>	2.5	_

表 1.1 III-V 族氮化物典型半导体材料的基本参数

#### 1.1.2 AIN 外延薄膜的应用

AIN 薄膜材料具有禁带宽度大、电子漂移饱和速度高、击穿场强高、介电常数小、导热性能好、化学和热稳定性好等优异的物理性能,广泛应用于高温、高频及大功率光电子器件领域。

(1) 用于子带间跃迁光学器件。AIN与GaN组成的AIN/GaN多量子阱结构可用于近红外子带间跃迁(ISBT)光学器件和量子级联激光器件。AIN与GaN的

导带存在约1.75eV的跃变,通过改变AIN/GaN量子阱的全宽、阱深和掺杂等条件可以实现近红外的子带间跃迁。另外,AIN/GaN多量子阱的子带间红外吸收恢复时间(absorption recovery time)非常短,可以低至140-400fs,响应速度非常快,大大优于GaAs基多量子阱结构<sup>[12,13,14]</sup>。所以AIN是子带间跃迁光学器件的重要材料。M. Tchernycheva等人利用AIN/GaN实现了1.33-1.91μm红外波段子带间吸收<sup>[15]</sup>。通过调节AIN/GaN的掺杂等参数还可以实现光纤通信对应的波段,有非常广阔的前途。AIN/GaN超晶格结构还被用于量子级联的激光器器件。电子在级联跃迁中释放多光子,从而这种激光结构的效率很高。另一方面,因为通过调节超晶格的结构可以改变出射激光的波长,所以激光波长范围可以在一个很宽的范围内调节。Inoue等人即利用AIN/GaN多量子阱实现了中红外波段的量子级联激光器结构<sup>[16]</sup>。

- (2) 用于紫外LED器件。AIN是重要的紫外发光材料,能够应用于紫外LED器件。通过对AIN掺杂,可以在AIN能带结构中实现深能级施主和受主能级,从而获得n型AIN材料和p型AIN材料。但是AIN的深能级杂质会影响p型和n型AIN的获得。Taniyasu等人在nature上报道了他们用p—i—n型AIN的同质结结构实现了波长为210 nm UV LED<sup>[17]</sup>。AIN薄膜在UVLED领域有很好的发展前景。
- (3) 声表面材料。AIN具有优良的压电特性和声表面波特性,其沿C轴的声表面波传播速度高达6.0km/s~6.2km/s,几乎是声表面波器件压电材料中最高的,是常用压电材料LiNbO3和LiTaO3的2倍。而且因为AIN的热膨胀系数小,当器件承受大功率温度升高时,中心频率随温度升高的漂移很小,这非常适合于制造高频声表面波滤波器。另一方面,A1N的机电耦合系数大、介电损耗小,因而AIN薄膜成为制作GHz声表面波器件的理想材料。是制备GHz级声表面波器件的理想压电材料。

AIN 薄膜的原料为 AI 和 N, AI 占地壳总质量的 7.51%, 氮气是空气中含量最多的气体, 占总体积的 78%, 来源广泛。AIN 无毒、对环境无污染, 是一种环保型材料。以上优点表明, AIN 具有十分广阔的应用前景, 因此成为半导体领域的研究热点, 备受瞩目。由此可见, 对 AIN 薄膜的制备和性能研究具有十分重要的意义。

## 1.2 AIN 薄膜的外延生长方法

AIN 薄膜制备方法多样,能够使用分子束外延(Molecular Beam Epitaxy)、 金属有机化学气相沉积(Metal-organic Chemical Vapor Deposition)、脉冲激光 沉积(Pulsed Laser Deposition)等方法进行外延生长。目前制备高质量的单晶 AIN 薄膜一般采用分子束外延和金属有机化学气相沉积两种方式,脉冲激光沉 积一般用来制备多晶的 AIN 薄膜。

#### 1.2.1 分子束外延 (MBE)

分子束外延(Molecular Beam Epitaxy,简称 MBE)是一种超高真空环境下的 沉积单晶薄膜的物理生长方法,源材料通过高温蒸发、辉光放电离子化、气体裂解,电子束加热蒸发等方法产生分子束流,入射分子束与衬底交换能量后,经表面吸附、再蒸发、迁移、成核、生长成膜。图 1.3 是入射分子束外延生长薄膜的示意图

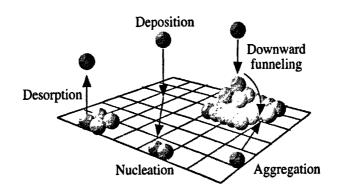


图 1.3 入射分子束表面吸附、再蒸发、迁移、成核、生长示意图

MBE 生长系统一般配有高能电子衍射仪(RHEED),可对表面的生长状况进行实时检测。由于 MBE 生长速率相对较低,所以可以精确地控制薄膜的膜厚、组分和掺杂。目前,主要有两种 MBE 系统用于 AIN 薄膜的制备,即等离子体辅助 MBE(P-MBE)和激光辅助 MBE(L-MBE),这两种方法的主要区别是 L-MBE 用激光靶代替了 P-MBE 的束源炉。根据等离子体源的产生方式,P-MBE 又可以分为射频等离子体辅助分子束外延(RF-MBE)和微波电子回旋共振等离子体辅助分子束外延(ECR-MBE)。

在本研究中我们采用了 SVT 的 RF-MBE 系统。采用 99.9999%纯度以上的 AI 金属作为 AIN 薄膜材料的 AI 源,采用 SVT 射频辅助裂解纯氮作为 AIN 薄膜材料的 N源。整个系统在高真空下运行,AI 金属装在源炉中,通过控制 AI 的束流,可以精确控制生长过程之中的 AI/N 比。本文利用 PA-MBE 在蓝宝石上生长 AIN 薄膜,先对蓝宝石表面进行氮化,然后在设定的生长温度下,实时调节各束流的强度和阀门(shutter)的开关来控制 AIN 的生长进程。在生长过程中,RHEED可以实时反映样品表面的平整度、富金属或富氮的程度,为 AIN 薄膜生长模式的研究和晶体质量的优化提供了重要的依据。

#### 1.2.2 金属有机化学气相沉积 (MOCVD)

金属有机物化学气相沉积(Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) MOCVD 是在气相外延生长(VPE)的基础上发展起来的一种新型气相外延生长技术。MOCVD 成长过程中,载流气体(Carrier Gas)通过有机金属反应源的容器时,将反应源的饱和蒸汽带至反应腔中与其它反应气体混合,然后在被加热的基片上面发生化学反应实现薄膜的成长。一般而言,载流气体通常为氢气,但是也有些情况下采用氦气。MOCVD 因能够实现大面积、均匀、多片一次生长,符合最终产业化的发展要求而得到广泛重视。

MOCVD 设备按反应时的压强状态分可分为低压式(LP-MOCVD)和常压 MOCVD。根据反应室的进气模式分可分为立式和卧式。而根据反应室外壁的冷热情况分可以分为冷壁式和热壁式。

MOCVD 也是制备单晶 AIN 薄膜的一种有效方法。它以 AI 的有机化合物 和氨气等作为晶体生长源材料,以热分解反应方式在衬底上进行气相外延生长 AIN 材料。

# 1.3 AIN 薄膜外延生长的研究动态及面临的问题

AIN有着优异的光学、电学特性,但是由于蓝宝石与AIN之间的晶格失配和 热膨胀系数失配导致在AIN内部产生了大量的位错和很高的应力场,进而影响了 AIN在高频、高功率器件以及UVLED应用中的性能,所以提高AIN晶体质量和表 面形貌还仍然是AIN薄膜研究和应用中的一个难题。而AIN的晶体质量和表面形 貌实际上与AIN薄膜内部的位错、残余应力紧密相关。随着生长条件的变化,AIN的生长模式改变。所以,改善AIN薄膜的晶体质量和表面形貌一直是AIN薄膜外延生长中的一个重要课题;另一方面,更深层次地理解其内部的生长机理也十分必要。

就单晶 AIN 薄膜的 MOCVD 的生长而言,AIN 的晶体质量可以和 GaN 相媲美,AIN(002)面的 XRD 摇摆曲线半高宽可以很小,只有几十弧秒。由于AI 在衬底表面的附着力很强、横向迁移能力低,之前在蓝宝石上低温生长的 AIN 外延层往往表面形貌不好。但是近几年来,MOCVD 的 AIN 的生长技术有了很大的进步。Uehara 等人[18]在没有缓冲层的情况下,通过调整反应室气体压力和流量控制气体流速,在较大的气体流速下生长出了表面原子级光滑的 AIN 外延层。Ohba等人[19]采用 1200℃下的低 V / Ⅲ比缓冲层和 1250℃的高温层的两步法,生长出了原子级光滑 AIN 外延层。Yah 等人[20]采用在生长初始阶段间歇供氨气的方式(initially alter-nating supply of ammonia),用 MOCVD 生长出了原子级光滑表面的 AIN 外延层。闰建昌等人通过结合缓冲层技术以及高温生长温度下,获得了高质量的 AIN 外延层,表面非常平整,粗糙度仅 0.11nm,HRXRD(002)和(102)摇摆曲线半高宽分别为 53.7s 和 625s,结晶质量非常高[21]。

但是到目前为止,分子束外延法生长单晶AIN薄膜还存在诸多的难题。AI原子在表面的横向迁移率低,AI-N键非常强,另一方面,AIN与蓝宝石之间存在晶格失配和热失配,在MBE生长中很难消除其内部的残余应力。通过改进AIN生长的方法,AIN的晶体质量和表面形貌在不断提高。1999年,N. Newman等人曾在高温下外延AIN薄膜, XRD半高宽(002)达到360arcsec, (102)半高宽为1.6° <sup>[22]</sup>。2003年,X. Q. Shen等人在低温氮化后实现了AIN 的二维生长,其AIN的(002)半高宽最小达到80arscsec<sup>[23]</sup>。2007年,V. G. Mansurov等人研究证实在蓝宝石氮化结束之后先在表面铺上一个两个原子层的AI原子有利于提高AIN晶体质量 <sup>[24]</sup>。 在我们的研究中也发现,在生长前先铺上数个原子层有一定的好处,其作用与富铝条件下的生长有一定类似性。2008年,Liu. B等人通过在AIN外延层之前插入低温的插入层,(102)面半高宽变窄。刃型位错密度下降,晶体质量有一定的提高,但是(002)面半高宽不理想,晶体呈三维生长模式<sup>[25]</sup>。但是,以上的几种方法难以同时降低(002)面和(102)面的摇摆曲线半高宽,提高AIN薄

膜晶体质量与获得良好的表面形貌是一个耦合的取舍关系。另外,AIN内部的残余应力很难消除,其内在机制目前也尚未研究透彻,这些问题还有待进一步的研究。

## 1.4 本论文的研究工作

在AIN分子束外延薄膜的研究中,AIN薄膜的表面平整度、晶体质量很残存应力对于其应用于光电子器件影响很大。AIN晶体质量的提高一直都是一个难题,但是AIN薄膜生长条件、晶体质量和表面形貌、AIN内部残余应力之间的相互关系目前尚无系统而完善的研究。

本文研究了 AIN 薄膜外延的生长动力学及生长条件对于晶体质量、表面平整度的影响,并且分析了各生长条件对 AIN 生长模式的影响机制。在高温条件下,获得了晶体质量优良、表面形貌平坦、无 AI 金属残留的 AIN 单晶薄膜。在不同的温度下,通过变化 AI/N 束流比得到了 AIN 的生长区间图,并发现随着温度的上升,AIN 的 intermediate 生长区间也不断增大,AI-rich droplet 区间与intermediate 区间的边界可以用自然底数指数函数拟合。

本文详细研究了AIN内部残余应力与AIN的生长条件以及生长模式之间的关系。通过XRD和拉曼散射谱测量了AIN薄膜中的残余应力。通过拟合得到了无应力状态下AIN的E<sub>2</sub>(high)的拉曼位移,并分析了残留应力的形成机制以及它与位错、生长模式之间的关系,进一步深化了对分子束外延AIN薄膜生长模式的理解。

# 第二章 AIN 薄膜的分子束外延生长及其表征方法

# 2.1 AIN 薄膜的分子束外延生长技术

#### 2.1.1 分子束外延设备

分子束外延设备包括真空系统、实时监控设备、控制系统与其他配套设施,真空系统包括机械泵、分子泵以及各种阀门,根据系统的不同,有的还配有离子泵、冷凝泵等。机械泵是指应用机械的方法周期性地改变泵内吸气空腔的容积,使被抽容器中气体不断膨胀从而被抽走的泵,一般工作在大气压强至 10°2torr 的真空压强。分子泵是利用高速旋转的叶片把动量传输给气体分子,使之获得定向速度,从而被压缩、被驱向排气口后为前级泵抽走的一种真空泵。分子泵依不同的种类一般在 10°1torr 到 10°9torr 及以上真空度的范围工作。离子泵采用场发射电子与气体分子碰撞产生正离子与二次电子,在电磁场的作用下发生雪崩效应,正离子打入阴极内部或从阴极得到电子后反射回阳极被掩埋,一般工作在 10°6torr以上。冷凝泵是指通过压缩机循环压缩氦气使得内壁达到极低温度,内壁通过冷凝气体分子以提高系统的真空度。由于冷凝泵具有抽速大、无油、极清洁、抽气无选择性和极限真空度高等优点,若使用冷泵辅助抽吸真空,能够更加有效地保持和提高材料生长的真空环境。图 2.1 是我们实验室的 MBE 系统,其真空系统包括机械泵、涡轮分子泵、离子泵和冷泵。

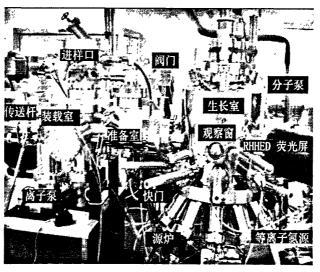


图 2.1 分子束外延设备 (MBE) 示意图

MBE 实时监测设备,是指在 MBE 外延生长过程中实时反映样品生长情况的检测设备。包括高能电子衍射仪、IS4K、同轴碰撞电子散射仪等。高能电子衍射仪(RHEED)是指采用高能电子掠入射外延薄膜,掠入射的电子与样品表面数层原子相互作用,最后电子经接收成像于荧光屏的一种装置。IS4K 是利用一定波长的激光垂直入射样品的表面,经材料的上表面与下表面干涉,测量干涉强度的变化从而探测样品的生长速度的装置。同轴电子衍射仪(Coaxial Impact-collision Ion Scattering Spectroscopy)也是一种表面分析仪器,是一种将能量固定的一束离子投射于样品表面,测量散射角为 180°的散射离子的能量和强度的装置,能够进行表面成分和结构分析。我们的装置主要是采用 RHEED 作为实时监控设备。在 AIN 薄膜的外延生长中,通过观察 RHEED 图案随生长进程的变化可以实时观测到 AIN 薄膜表面的平整情况以及 AIN 比的富氮富铝情况。

依据具体情况的不同,生长主腔的配套设施不尽相同。主腔是分子束外延系统的核心区域,材料的生长制备在主腔之中进行。在我们的 MBE 配套设施中,包括装载装置(Load Lock)、源炉、热偶、等离子辅助 N 源(Plasma-assisted N source)、离子规束流探测器、液氮系统、水冷系统和风冷系统等。装载装置是样品传入系统和传出系统的通道,它与主腔之间通过阀门隔开,以确保在样品传送过程中主腔与外界有效隔离。热偶是提供红外辐射加热丝温度的反馈装置,能够辅助实时控制温度的升降。离子束流探测器(beam flux monitor)是利用等效压强的方法测量源束流大小的装置,它能够对不同温度下的源束流大小进行探测,为材料生长提供具体数据,也为不同时期材料源温度的校正提供依据。源炉是一种载源装置,它呈开口的倒圆锥形状,通过热电偶控制源炉的温度,出射的束流大小随温度呈指数关系变化。液氮系统能够及时带走衬底处和源炉的热量;冷却水系统和风冷系统能够有效地辅助液氮系统的功能,保证系统正常运行。

图 2.2 为分子束外延生长示意图。在III族氮化物生长过程中,N 源通过等离子辅助激发与其它源的原子在衬底处发生反应,形成目的产物。RHEED 实时监测样品表面生长状况。

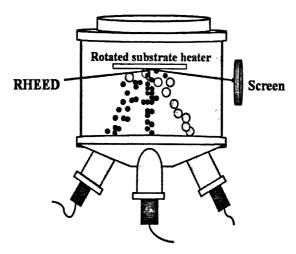


图 2.2 分子束外延生长示意图

MBE 系统是一个复杂而精密的系统,调节不同的参数可以改变外延薄膜的生长条件,实时监测设备可以反馈薄膜材料的表面特性。在 AIN 的分子束外延过程中,通过精确控制 AIN 的生长温度、AI 源和 N 源的束流等生长条件,同时通过 RHEED 可以实时监测 AIN 表面的平整度和生长时的富铝富氮情况。基于以上原因,MBE 系统能有效控制 AIN 薄膜的生长进程,由于各源束流可以控制得很小,有利于实现 AIN 单层原子精度的表面起伏。另一方面,精密的条件控制也为 AIN 的生长模式、生长相图、以及分析各种参数对于 AIN 晶体质量等各个方面的影响奠定了基础。

#### 2.1.2 AIN 衬底选择

半导体外延一般分为同质外延和异质外延两大类。其中同质外延是指在同一种材料外延,而异质外延是指在与目的材料相异的衬底上外延。同质外延是制备高质量材料薄膜的最好方法,但是对于 AIN 来说,因为还没有商用的 AIN 衬底出售。GaN 的自支撑衬底虽然已经商品化,但价格极其昂贵。因此,氮化物的外延生长一般为异质外延,常用衬底包括包括 Si、SiC、sapphire、ZnO 等<sup>[26]</sup>。表 2.1 粗略列出了衬底的性质对外延生长的影响<sup>[27]</sup>。

表 2.1 衬底对外延薄膜的影响因素

村底的影响因素	影响
	高失配位错(主要是刃型位错):器件漏电流上升;少数载流子寿命减
a-轴方向晶格失配	少; 热传导率减小;杂质扩散通道增多
c-轴方向晶格失配	形成反相区间, 磁畴界壁
表面台阶	堆垛失配位错
热膨胀系数失配	导致衬底和薄膜之间的张应力或压应力
低热传导率	热耗散过慢
与外延薄膜的化学	可能给薄膜带来杂质污染;悬挂键导致电子界面态;薄膜与衬底的浸润
组分差异	性不良
非极性表面	薄膜混合极性; 磁畴界壁

选择 AIN 衬底应该综合考虑以上的各个因素,表 2.2 罗列了 Si、SiC、sapphire 和 ZnO 衬底材料的热膨胀系数、晶格常数等相关参数。

表 2.2 AIN 与异质衬底的物理性质比较

材料	结构	晶格常数 (A*)		与纤锌矿 AIN晶格适	熔点(K)	热传导率 (W/cm K)		
		a	c	配大小		(300 K)	//a-轴	//c-轴
AlN	纤锌矿	3.1106 <sup>[28]</sup>	4.9795 <sup>[28]</sup>	0.00%	3273	2.85	4.35 <sup>[6]</sup>	3.48 <sup>[6]</sup>
A12O3	斜方六面体	4.758 <sup>[28]</sup>	12.982 <sup>[28]</sup>	13.07%	2303	0.23	5.74 <sup>[29]</sup>	5.1 <sup>[29]</sup>
SiC (6H)	纤锌矿	3.0806	15.1173	0.24%	3103±40	4.9	4.3	4.7
Si	金刚石结构	5.431	•	13.58%	1687	1.56	-	2.616
GaAs	闪锌矿	5.6536		14.51%	1513	0.45	-	6.03
ZnO	纤锌矿	3.2495	5.2069	1.09%	2248	0.6	6.5	3.0

选择衬底上,通常要考虑以下因素:

- 1. 衬底与外延膜的结构匹配: 外延材料与衬底材料的晶体结构相同或相近、晶格常数失配小、结晶性能好、缺陷密度低;
- 2. 衬底与外延膜的热膨胀系数匹配: 热膨胀系数的匹配非常重要,外延膜与衬底材料在热膨胀系数上相差过大不仅可能使外延膜质量下降,还会在器件工作过程中,由于发热而造成器件的损坏;
- 3. 衬底与外延膜的化学稳定性匹配: 衬底材料要有好的化学稳定性, 在外延生长的温度和气氛中不易分解和腐蚀,与外延膜发生化学反应会使外 延膜质量下降:
  - 4. 衬底的生产技术成熟; 机械强度高, 易于进行清洗等处理工作。
  - 5. 在保证外延材料质量的前提下,成本要相对低廉。

综合考虑上述因素, 蓝宝石是最佳选择之一, 这也是目前氮化物材料外延大部分使用蓝宝石衬底的原因。

### 2.2 AIN 外延薄膜的表征方法

#### 2.2.1 反射高能电子衍射

反射高能电子衍射 (Reflection high-energy electron diffraction, 简称 RHEED) 是高能电子衍射的一种工作模式,它将能量为 10~50keV 的单能电子掠射 (1°~3°)到晶体表面,在向前散射方向收集电子束,用 CCD 成像或将衍射束显示于荧光屏,用于探测晶体材料的表面特征。RHEED 的基本工作结构如图 2.3 所示

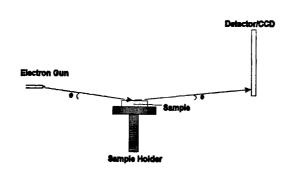


图 2.3 RHEED 结构示意图

由电子枪发射出来的高能电子以小角掠入射到样品的表面,经样品衍射之后,荧光屏接收散射的电子束并形成荧光图像。由于电子只与样品表面的数层原子相互作用,所以材料可以等效为二维平面材料,其对应的倒格矢空间为一系列垂直于材料表面的有限长度的倒易杆,如下图所示。入射电子在材料表面发生弹性散射,波矢方向由  $K_0$  变为 K, K 矢量空间形成一个 Ewald 衍射球面。 Ewald 衍射球与倒易杆相切的波矢将出现衍射增强。由于电子与数个原子层发生相互作用,所以实际运用中 Ewald 球面是一个薄的壳层,所以,平整的材料表面会在屏幕上表现为条纹状的衍射图像。图 2.4 为 RHEED 的工作原理图。

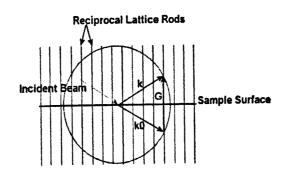


图 2.4 RHEED 工作原理图

随着材料表面的变化,RHEED 图像也相应地变化。在研究 AIN 薄膜的生长过程中,通过 RHEED 在位监测可以看到衍射图像随生长进程的变化,可以实时判断出材料表面的平整度、材料的富铝或者富氮等情况。本文通过 RHEED 实时观测对 AIN 在蓝宝石上外延的生长过程进行了研究,也通过探测 RHEED 的强度变化,间接测量了 AI 在材料表面的再蒸发率。

## 2.2.2 X 射线衍射

X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简称 XRD) 是一种无损的实验技术分析手段, 它能帮助分析晶格结构、化学组成、材料性质。X 射线衍射的基本原理是借助于 X 射线与物质原子的相互作用, 其出射射线的散射角度、偏振方向、波长能够把物质内部的结构特征、物理性质反应出来。

X 射线衍射用途广泛,根据分析的对象和分析的手段的不同分类, X 射线衍射主要可以用于物相分析、晶体结构分析、晶粒度测量以及宏观应力分析等领域,如图 2.5 所示。

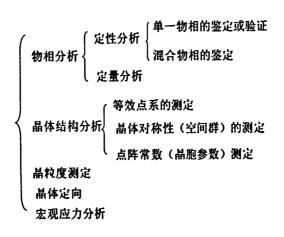


图 2.5 XRD 的应用领域

对于晶体结构的 X-射线衍射而言, X-射线衍射的方向和强度,即衍射花样决定于晶体的内部结构及其周期性。描述衍射方向可用 Laue 和 Bragg 方程,图 2.6 是 X 射线衍射的基本原理图:

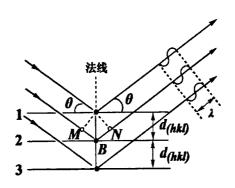


图 2.6 XRD 衍射原理图

射到两个相邻平面(hkl)的 X 射线的光程差为  $\Delta=MB+NB=2d_{hkl}sin\theta$  ,当 光程差为波长的整数倍时,衍射增强,根据衍射条件得 Bragg 方程:

#### $2d_{hkl}sin\theta = \lambda$

X射线与原子相互作用发生弹性散射的部分可以同于探测晶体的结构、薄膜

的厚度。在晶体薄膜研究中,通过材料的摇摆曲线可以得到所探测面的面间距,摇摆曲线是将探测器固定在被测晶面衍射角处,转动样品改变入射角,使之在半衍射角附近摆动,获取衍射峰。通过材料的摇摆曲线也可以估算晶粒的尺度和马赛克扩散。本文即通过20扫描和摇摆曲线测量方法来探测AIN的(002)面和(102)面的晶体质量。

XRD 也广泛应用于测量晶体材料的应力和应变,晶体内某一方向的应变可表示为  $\varepsilon_a$ =(a-a<sub>0</sub>)/a<sub>0</sub>, 其中 a 为该方向的晶格参数, a<sub>0</sub> 为无应变时的晶格参数。应力与应变可以通过切变模量、弹性系数、弹性模量和泊松比联系起来,测量材料的晶格常数,可以得到晶体内部应力。 测量晶格参数通常分为相对测量和绝对测量两种方式。所谓相对测量是以衬底为标准,认为衬底不发生形变,然后进行20- $\omega$  测量并以已知数据库中衬底的衍射峰位置进行定标,从而得到外延膜的 20值,这样,由布拉格公式可得到相应晶面间的距离。绝对测量晶格参数时,要以晶体自身来定标。传统的方法主要有两种:同一晶面的不同级数方法和 Bond 方法。本文采用 20- $\omega$  扫描的方法探测了 AlN 材料的内部应变。

#### 2.2.3 原子力显微测量

原子力显微镜(Atomic Force Microscope, 简称 AFM)是一种具有纳米级高分辨仪器,广泛应用于半导体、纳米功能材料、生物等各个研究领域中。AFM 系统由探针、悬臂、激光、反馈系统和压电陶瓷(PZT)等部分构成。图 2.7 为 AFM 系统的结构示意图。

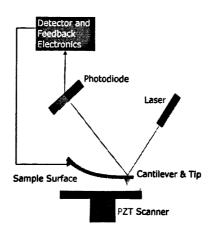


图 2.7 AFM 系统的结构示意图

AFM 探针有一个非常尖细的针头,其针尖头的大小大约在几个纳米的数量级。针尖的材料一般采用硅或者氮化硅材料。当针尖与样品表面非常接近时,两者之间产生范德瓦尔斯力,范德瓦尔斯力在接触区和非接触区分别表现为微弱的排斥力和吸引力,探针壁因此受力弯曲。根据针尖与样品之间的作用力的形式分类,AFM 探测样品表面有三种模式:接触模式、非接触模式和敲击模式。在工作过程中,激光检测器检测针尖的位置,并通过反馈系统控制压电陶瓷在(x,y,z)方向的伸缩。在等高模式中,随着样品的(x,y)值的变化,针尖随表面的起伏而上下起伏,从而获得样品的表面信息。图 2.8 为 AFM 的扫描探针。

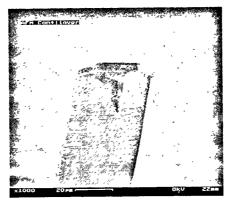


图 2.8 AFM 的扫描探针

本文利用原子力显微镜探测 AIN 样品的表面形貌,获得了纳米尺度范围的 AIN 表面形貌图,分析了分子束外延 AIN 材料的生长条件对于表面形貌的影响。

#### 2.2.4 拉曼散射光谱

拉曼散射光谱(Raman scattering spectroscopy),是一种非弹性散射光谱,入射光与分子的电子云和分子键作用,光子激发分子的电子从基态的能级跃迁到一个虚能级,电子从虚能级释放出一个光子降到另一个振动或转动能级。光子经散射后波长发生变化的现象即为拉曼散射。波长变大的散射为斯托克斯-拉曼散射;波长变短的散射为反斯托克斯-拉曼散射。图 2.9 为拉曼散射的原理图。

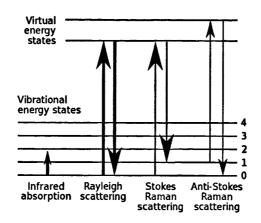


图 2.9 拉曼散射原理图

由于处于基态的粒子数要大于处于激发态的粒子数,斯托克斯线比反斯托克斯线要强,拉曼测量中一般测量斯托克斯-拉曼散射的拉曼位移。通过测量拉曼谱,可以根据拉曼位移的位置探测材料的化学成分,根据拉曼峰位的变化可以探测应力的变化,根据拉曼偏振可以探测晶体的对称性和去向,根据拉曼峰宽可以探测晶体质量,根据拉曼的强度可以探测物质的相对含量。

本文利用 514nm 的激光光源作为拉曼光源,测量拉曼散射谱中 AlN 的  $E_2$  (high) 模式所对应的峰的偏移,从而达到探测 AlN 内部残留应力的目的。

# 第三章 AIN 外延薄膜 MBE 高温生长及晶体质量的优化

## 3.1 AIN 外延薄膜的生长模式

在异质外延结构中,由于外延层和衬底的晶格参数和热膨胀系数不同,在外延层中必然会受到晶格失配和热失配的作用而发生晶格应变——弹性应变和塑性应变,这些应变正是半导体薄膜中位错产生的根源,对于材料的晶体质量有重要影响<sup>[30,31]</sup>。

在生长动力学中,根据弹性形变与塑性形变的应力释放情况的不同,一般把材料的生长分为三种生长模式<sup>[32,33]</sup>: 弗朗克-范德梅韦(F-vdM)模式,伏尔默-韦伯(V-W)模式和斯特兰斯基-克拉斯特洛夫(S-K)模式。 F-vdM 生长模式即二维层状生长模式,是指在薄膜的外延生长过程之中,弹性势能随着膜的增厚而增大,并通过失配位错得到释放,材料始终以二维堆积的形式外延,外延层表面平坦。V-W 模式是指三维生长模式,是指薄膜外延过程之中,材料通过塑性形变改变其晶格结构以释放材料与衬底之间的应力,材料以三维堆积的形式生长,其表面形貌的起伏较二维生长的起伏要大。S-K 模式是指外延薄膜在生长过程中先进行二维生长,二维生长到达一定的厚度后,材料与生长表面的弹性形变即弹性应变到达临界值,然后进入三维生长模式,材料转而通过三维生长方式释放应力。图 3.1 分别是 V-W、S-K 和 F-vdM 三种生长模式的示意图

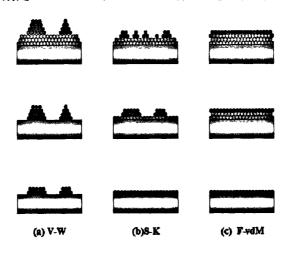


图 3.1 外延薄膜 V-W、S-K 和 F-vdM 生长模式示意图

由于 AIN 同质衬底尚未商用并且价格昂贵,AIN 薄膜材料的外延生长一般 采用蓝宝石和碳化硅作为异质衬底,本文即采用蓝宝石作为 AIN 薄膜的衬底材料。AIN 薄膜材料与蓝宝石衬底之间存在约 13%的晶格失配,蓝宝石和 AIN 材料还存在热膨胀系数失配的问题,所以 AIN 外延过程中衬底与薄膜材料之间存在应力,这种应力会伴随 AIN 的生长过程通过位错释放或者使晶格产生畸变。不同的生长模式将直接影响晶体质量和导致材料表面形貌的不同。

在AIN薄膜材料的初始生长过程之中,晶格失配导致取向不一的三维(3D)AIN雏晶的形成<sup>[34,35]</sup>,这些雏晶与蓝宝石的[0001]方向存在一定的倾斜和扭曲,大量的位错从蓝宝石与AIN的交界处延伸到AIN材料的内部。在生长的过程之中,雏晶逐渐变成小岛,岛状生长使得岛与岛相互接近,最后发生聚合,聚合将使得一部分的位错盘旋交错最后湮灭,另一部分位错和新产生的位错继续向上延伸。一般来说,贯穿位错能够释放衬底与材料之间因晶格失配所引起的部分应力,另外因衬底与AIN材料之间的热膨胀系数的差异,升降温的过程之中也将产生贯穿位错<sup>[36,37]</sup>。AIN外延薄膜因生长条件的差异会表现出不同的生长模式、晶体质量和表面形貌也会存在差异,主要的影响因素有氮化条件、铝氮束流比、缓冲层条件和外延生长温度等。通过研究各种不同条件下的AIN外延薄膜的生长模式,可以更加深入地了解AIN的生长模式以及提高AIN薄膜材料下的晶体质量和表面平整度。

# 3.2 蓝宝石氮化对 AIN 晶体质量的影响

AIN 外延薄膜与蓝宝石衬底之间有约 13%的晶格失配,在蓝宝石上分子束外延 AIN 薄膜之前,必须进行除气和氮化。除气可以去除蓝宝石表面的水分以及溶解于水中或者吸附于蓝宝石表面的气体分子,使得蓝宝石表面更加清洁。氮化过程即用氮原子照射蓝宝石表面,蓝宝石表面的氧原子逐渐被氮原子所替代,进而生成一个薄层的 AIN<sup>[38,39]</sup>。研究证明,蓝宝石的氮化有利于生长过程中 GaN、AIN 等外延材料的 C 轴垂直于蓝宝石表面,在没有氮化的蓝宝石上外延 GaN 薄膜时,发现 GaN 的 C 轴与蓝宝石表面的垂直方向存在一定的偏角,而且晶体质量较差<sup>[40]</sup>。所以,蓝宝石氮化对于提高晶体质量是不可或缺的生长过程,而选择适当的氮化条件则有利于进一步优化 AIN 外延薄膜的晶体质量。

通过高能电衍射谱(RHEED)实时在位监测,可以实时地观测到蓝宝石在 氮化过程中的变化。图 3.2 是蓝宝石氮化之前的 RHEED 图案。



图 3.2 蓝宝石氮化之前的 RHEED 图案

当N的束流开始照射蓝宝石时,RHEED图形逐渐发生变化,呈现出了AIN的图3.3是N束流照射蓝宝石照射20分钟后的RHEED图案。



图 3.3 蓝宝石氮化 20 分钟后的 RHEED 图案

可以看出,蓝宝石表面发生了明显变化。一般认为,氮原子照射蓝宝石表面后,蓝宝石中的氧原子被氮原子所替代,开始形成Al-N键;随着氮化时间的延长,蓝宝石表面氮化效果会变得更加充分<sup>[39]</sup>。Al-N的形成导致蓝宝石表面形成了一层极薄的AlN层,它的厚度大约只有几个nm。图3.4是氮化进行60分钟后的蓝宝石衬底的RHEED图案。此时,蓝宝石的RHEED图案相对氮化20分钟时的RHEED图案变得更好,表面达到了充分的氦化

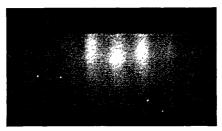


图3.4蓝宝石氮化完毕后的RHEED图案

为了对比高温与低温下的氮化对于AIN分子束外延的影响,采用了在不同温度氮化下的蓝宝石衬底,然后在同一条件下外延AIN薄膜。样品分别标记为A、

#### B, 具体条件如下表:

70 0 111					
样品	氮化温度	外延温度			
A	200℃	950℃			

800°C

В

950℃

表 3-1 A、B样品的生长条件

两者均在900℃除气30分钟,然后在200℃和800℃各自氮化一个小时,图3.5 是它们氮化一个小时后的RHEED图案:

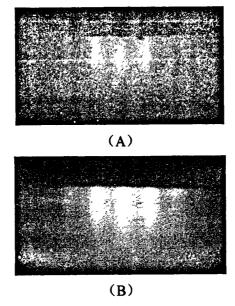


图3.5 A、B样品氮化一个小时后的RHEED图案

A、B样品经氮化之后,RHEED图案均显示出较为细锐的条纹。A样品比B样品的条纹显得更暗一些,但是B样品RHEED中间条纹的圆斑也更明显。这表明低温氮化下,表面形成的AIN较薄,但是更为充分。对A、B样品进行XRD分析,发现在低温下氮化比在高温下氮化的效果更好。表3.2是A、B样品进行XRD摇摆曲线的结果。A样品的(002)面的半高宽为91",而B样品的(002)面对应的半高宽为163",表明A样品AIN薄膜的C面上的螺位错密度相对于B样品C面的螺位错密度要低; A样品的非对称(102)面的半高宽为1957",B样品的(102)面的(102)半高宽为3162",也可以说明在A样品的刃型位错密度比B样品中的刃型位错密度要小。

174 17	XRD 半高宽/(arcsec)				
样品 —	(002) 面	(102) 面			
A	91	1957 ·			
В	163	3162			

表 3-2 A、B样品 (002) 和 (102) 面的XRD结果

AIN外延薄膜的位错起源于AIN与蓝宝石的界面交界处,从以上的数据可以推断出,在AIN薄膜的生长过程中,位错的形成受到了氮化的影响。在氮化的过程中,蓝宝石表面在N原子的照射下形成了几个纳米厚度的AIN薄层。但是在不同的温度下氮化,蓝宝石表面的效果有所不同。Jong-Sik Paek等人曾经原子力显微镜研究过氮化对于蓝宝石表面形貌的影响<sup>[20]</sup>,发现在低温氮化后蓝宝石表面的凸状物比在高温氮化后蓝宝石表面的凸状物要少,并且在低温氮化后外延的材料质量高于在高温氮化后以同样条件外延的材料的质量。

Maria Losurdo等人也对蓝宝石经氮化后的表面化学成分进行过分析<sup>[41]</sup>,他们利用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy)和椭偏仪(Spectroscopic ellipsometry)进行分析发现氮原子可以在蓝宝石(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的Al位和N位发生作用。氮原子在Al位和N位发生作用后分别形成AlN键与氮氧化合物。特别是,在200℃低温氮化下,氮氧化合物从蓝宝石表面解吸附,在蓝宝石表面形成一层约6Å的AlN薄膜,但是在高温氮化下,蓝宝石表面将形成AlN与氮氧化合物的混合表面结构。图3.6 蓝宝石氮化的表面变化示意图。

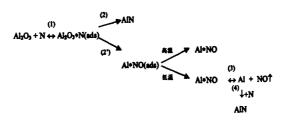


图3.6 蓝宝石氮化的表面变化示意图

过程(1)表示N原子吸附均衡以及N原子在蓝宝石表面的迁移,过程(2)表示N与蓝宝石的AI原子作用直接生长AIN, (2′)过程表示N离子与蓝宝石的O原子作用生成Al-N-O结构, (3)、(4)过程表示低温下氮氧化合物的解吸附以及AIN的形成过程。

通过以上分析,进一步证实了RHEED的图形变化与蓝宝石表面的氮化效果直接相关,氮化后蓝宝石表面形成的极薄的AIN层对于AIN分子束外延有非常重要的作用。由于AIN薄膜中的位错起源于蓝宝石与AIN的界面,平整的蓝宝石表面能够有效降低AIN外延薄膜中的螺位错和刃型位错。实际上,蓝宝石氮化时其表面相当于形成了一个AIN的缓冲层。在不同的氮化条件下,AIN的缓冲层不一样,它们对于外延层晶体质量有不同的影响,从我们的结论中可以看出低温下氮化的缓冲层比高温下氮化的缓冲层更加平整。

# 3.3 AI/N 束流比对 AIN 表面形貌的影响

在 GaN 的分子束外延生长中,Ga/N 束流比对 GaN 的晶体质量和表面形貌有重要影响,在不同的 Ga/N 束流比下,表面平整度有明显的差异,另外在 Ga 过量的情况下,表面可能存在 Ga 金属的残留,圆形的 Ga 液滴(Ga-droplet)离散地分布于材料的表面<sup>[42,43]</sup>。同理,在 AlN 的分子束外延生长中,Al/N 束流比也对 AlN 的晶体质量和表面形貌产生影响。根据表面形貌的区别,一般把 AlN 的生长区间划分为富氮 AlN 生长区间(N-rich),富铝有金属残留的 AlN 生长区间(Al-rich)以及富铝无金属残留的中间区域(intermediate)生长区间。

为了进一步理解 Al/N 束流比对表面形貌的具体影响和 Al/N 束流比的影响机理,在同一温度下外延了不同 Al/N 比的 AlN 薄膜。样品分别标记为  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 。它们均在 780 个的温度下外延生长,通过改变 Al 源的温度以改变 Al 的束流大小并最终变化铝氮束流比, $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  的样品厚度约为 600nm。通过 N 束流或 Al 束流定标的方法可计算各样品生长时的铝氮比 (Al/N ratio),算得  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  样品的铝氮比分别为 0.92、1.03、1.18。

通过 RHEED 观察蓝宝石衬底的衍射图案,经过同一条件的氮化之后,蓝宝石表面呈现出 AIN 的衍射条纹。接着在 780℃的温度下外延 AIN,在 AIN 薄膜

生长过程之中,A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 样品分别表现出了不同的 RHEED 图形变化, A<sub>1</sub> 样品逐渐呈现出斑点状的 RHEED 图形,表明样品表面变得越来越不平,进入了三维生长模式; A<sub>2</sub> 样品的 RHHED 图案一直保持为条纹状,表明 AlN 表面形貌相对平整; A<sub>3</sub> 样品的条纹比较锐利,但是随着时间的推移表面可能富集了金属,富集的金属对 RHEED 条纹产生了遮蔽效应,RHEED 图案对比度下降,整个观察窗口变得越来越暗。生长结束后 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 样品沿[11-20]方向的 RHEED 图案分别如图 3.7 所示。初步判断 A<sub>1</sub> 为处于富氮生长区域,A<sub>2</sub> 处于富铝中间生长区域(intermediate)或者富铝有液滴(Al-rich droplet)的生长区域,A<sub>3</sub> 处于富铝有液滴的生长区域。

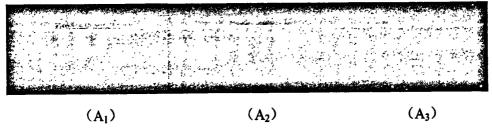


图 3.7 样品 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 生长结束后的 RHEED 图案

通过光学显微镜观察样品表面,发现 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>样品的表面与 A<sub>3</sub>样品的表面存在很大的差别。图 3.8 是它们在光学显微镜下放大了 200 倍的表面形貌图。A<sub>3</sub>样品的表面布满了几微米至几十微米尺度的呈圆形的 Al 金属液滴残留(Al-rich droplet),处于 Al-droplet 生长区间。这是因为在过度富铝的 Al/N 比生长条件下,Al 在表面形成富余的 Al 金属层。在生长结束降温的过程之中,部分 Al 金属来不及再蒸发,凝聚形成了圆斑状的 Al 金属区域。

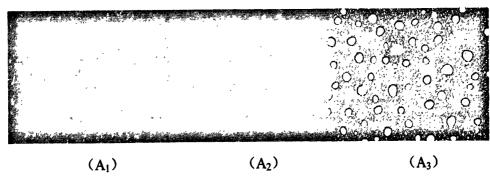


图 3.8 样品 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>表面的光学显微图

用 AFM 观察样品  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  原子尺度的表面形貌。图 3.9 是样品在  $3\times3~\mu\text{m}^2$  的扫描范围内的 AFM 表面形貌图:

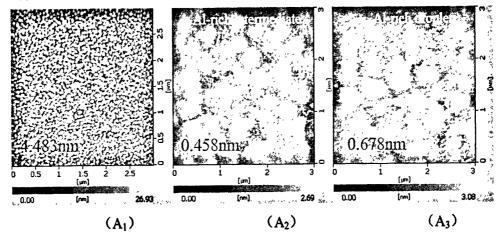


图 3.9 样品 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>在 3×3 µm<sup>2</sup> 的扫描范围内的 AFM 表面形貌图

A<sub>1</sub> 样品的表面有许多高度密集的呈丘壑状的岛状结构,它的表面起伏均方根(root mean square, 简称 rms)大小为 4.483nm; 从 A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 样品的 AFM 图像可以看出,它们的表面形貌主要被晶粒结构所占据,每个晶粒结构上呈台阶状的表面形貌,表面很平整,rms 分别为 0.458nm 和 0.678nm,比 A<sub>1</sub> 样品的 rms 要低一个量级。这说明了在富铝的生长条件下样品的表面形貌要明显好于在富氮的生长条件下(Al/N ratio=0.92) 样品的表面形貌。A<sub>1</sub> 样品在富氮的生长条件下呈现出密集的岛状结构,其 RHEED 图案一直延续到生长结束,这两方面表明 AlN 薄膜在富氮的生长条件下其生长模式为三维生长模式。A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 样品的表面非常平整,表面分布有相对 A<sub>1</sub> 不同的较大岛状结构,岛状结构上分布众多的梯田状的层状结构。表明它们的生长模式不是一种纯粹的二维生长,而是一种三维加二维的准二维生长模式。

AIN 薄膜分子束外延在富氮条件下的表面形貌类似于分子束外延 GaN 薄膜在富氮条件下的表面形貌。富氮的 GaN 表面表现出密集的丘壑状柱状结构,而富镓的 GaN 薄膜表面呈整体的台阶状形貌 [44]。一般认为富余的金属能在样品表面形成几个原子层厚的浸润层,金属浸润层作为一种活化剂有利于材料外延 [45,46,47,48]。由于相似的原因,富余的 AI 金属在 AIN 表面形成非常薄的浸润层,N原子在表面的迁移更加容易,分布得更加均一,有利于提高 AIN 薄膜材料的表面平整度。相反地,在富氮情况的生长下,AI 原子和 N 原子在材料表面的迁移

能力比较低,更易于形成三维的岛状结构。

综上所述,AI/N 束流比对于 AIN 薄膜的表面形貌影响很大。在富氮情况的生长下表面很不平整,在富铝的情况下,富余的 AI 金属层能够有效提高 AIN 的表面平整度,但是过多的 AI 金属会导致表面 AI 金属的残留,也就是一般所说的 AI-droplet。AI-droplet 尺度范围在几微米至几十微米大小,呈圆斑状分布在样品表面。根据表面形貌的差别可以把 AIN 的生长区间划分为富铝、富氮和中间生长区间,它们与 AI/N 束流存在互为对应的关系。相反地,通过观察 RHEED 图案的变化,用光学显微镜观察样品表面是否有 droplet 的存在,再结合原子力显微镜对样品表面进行微观形貌的扫描,能够明确地确定 AIN 外延薄膜的生长区间。

### 3.4 AIN 缓冲层对 AIN 晶体质量的影响

在GaN的生长研究中,一般引入缓冲层或者成核层,然后在缓冲层上进行富Ga条件的GaN薄膜生长,使得GaN的晶体质量得到很大的提升,原因是缓冲层形成岛屿状晶粒,岛屿状晶粒在相互靠近结合的过程中,部分位错能够通过相互作用而湮灭或者改变方向后再湮灭。相似地,在富铝AIN外延层之前插入缓冲层可能能够降低位错密度,特别是刃型位错的位错密度。为了研究缓冲层对AIN外延薄膜晶体质量的影响,本节通过对比改变缓冲层的AI/N比和缓冲层的厚度,并固定相同的外延层生长条件,研究缓冲层对分子束外延AIN薄膜的影响机制。通过引入缓冲层,试图通过缓冲层岛状晶粒的结合使位错尽可能地改向或湮灭,降低位错的密度。

两个样品严格地在同一条件下除气和氮化后,先在蓝宝石上生长一个AIN缓冲层,一个为富铝生长条件下的平整的缓冲层,一个为富氮条件下的粗糙的缓冲层。缓冲层的厚度在50nm左右,改变缓冲层AI/N比以实现粗糙或平整的缓冲层表面。 $B_1$ 、 $B_2$ 样品生长了约50nm厚的缓冲层后,沿AIN[11-20]方向的RHEED图案如图3.10。



图3.10 样品B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>缓冲层的RHEED图案

 $B_1$ 样品的缓冲层在富铝的情况下生长,它的RHEED条纹细锐、对比度高,条纹的中间略微有有圆斑状的图案,整体而言,缓冲层表面很平整。 $B_2$ 样品的缓冲层在富氮条件下生长,样品的每条RHEED条纹上均有三个白色的菱形或圆形状亮斑,说明样品的表面非常粗糙,其生长模式为三维生长模式。根据之前对Al/N束流比影响AlN薄膜表面形貌的结论:在蓝宝石上直接外延AlN薄膜,富氮的外延条件会导致三维生长,所以其表面会导致非常不平的表面,而富铝的外延条件下薄膜的表面形貌会越来越平。此处 $B_1$ 的RHEED图案可以解释为富铝条件下在蓝宝石上直接外延AlN的中间状态; $B_2$ 的RHEED图案可以解释为富氦条件下

然后把衬底的温度降至780℃进行AIN薄膜外延生长,AIN外延层固定为同一个富铝的生长条件,  $B_1$ 、 $B_2$ 样品生长结束后,它们沿AIN[11-20]晶向的RHEED 图案如图3.11所示。

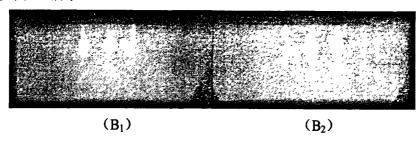


图3.11 样品B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>外延层生长结束后的RHEED图案

B<sub>1</sub>样品的RHEED条纹清晰、细锐,表明B<sub>1</sub> 样品的表面非常平整,但是整体上比缓冲层的图案变得更暗了,其表面可能有Al-droplet存在;B<sub>2</sub>样品缓冲层的RHEED图案由带有圆斑状条纹转变成了清晰、细锐的条纹图案,说明B<sub>2</sub>样品的缓冲层由三维生长模式转变为了二维生长模式,其表面很平整。同样,由于RHEED图案整体上变得更暗了,样品表面可能有Al-droplet存在。在光学显微镜

下观察,它们的表面都确实存在大量的Al-droplet。图3.12是 $B_1$ 、 $B_2$ 样品在 $3\times 3$  $\mu$ m<sup>2</sup> 的扫描范围内的的AFM表面形貌图:

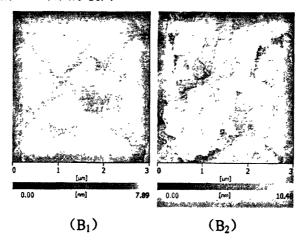


图3.12 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>样品在3×3µm<sup>2</sup>扫描范围内的AFM表面形貌图

 $B_1$ 样品和 $B_2$ 样品的表面形貌相似,晶粒状结构占据了主要地位,在每个晶粒状结构上分布有梯田状的台阶,表明AIN薄膜的生长模式是一种三维加二维的生长模式。 $B_1$ 样品表面的rms为1.28nm, $B_2$ 样品表面的rms为1.67nm,表面均很平坦,由于 $B_1$ 样品在平整的缓冲层上生长而 $B_2$ 样品在粗糙的缓冲层上生长,所以 $A_2$ 样品表面的rms比 $B_1$ 样品表面的rms大。用XRD进行样品的20扫描,对比 $B_1$ 样品和 $B_2$ 样品的晶体质量。样品的XRD数据及表面特征如下表所示。

样品	缓冲层	XRD 半高	表面	
1十月日		(002) 面	(102) 面	
B <sub>I</sub>	平整	283	2838	Al-droplet
$B_2$	粗糙	315	2090	Al-droplet

表 3-3 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>样品的XRD数据和表面形貌

可以看出, $B_2$ 样品的(002)半高宽值要大于  $B_1$ 的(002)半高宽值,而其(102)半高宽值则要小于  $B_1$ 的(102)半高宽值。这说明粗糙的缓冲层相比平整的缓冲层确实能够有降低刃型位错密度的作用,同时使得螺位错密度上升。但是, $B_1$ 、 $B_2$ 样品的 XRD 半高宽值相差很小,说明富氮的 AIN 缓冲层并不像 GaN 缓冲层一样有效。

在 GaN 中富氮条件下的缓冲层呈三维岛状晶粒生长,当在富铝条件外延生长时,其岛状晶粒相互靠近并结合,源于蓝宝石与 AIN 的界面交界处的位错在晶粒结合的过程中相互作用,部分刃型位错湮灭、转向,同时新产生的螺位错继续向上延伸。但是由于 AIN 的 AI-N 键很强,在岛状晶粒相互靠近时 AI-N 键难以解离再重构,位错密度很难以通过岛屿之间的融合而减小,AIN 缓冲层起的作用非常小。也就是说,很难通过缓冲层来同时减少刃型位错和螺位错的位错密度,它们之间存在着耦合关系。通过引入粗糙的缓冲层,的确是降低了刃型位错密度,但是同时也增加了螺型位错的密度。

### 3.5 生长温度对 AIN 晶体质量的影响

本节研究生长温度对于AIN晶体质量及表面形貌的影响,并在高温生长条件下获得了晶体质量优良的AIN分子束外延薄膜,也获得了非常平整的表面。在前人的研究工作中,分子束外延AIN薄膜的生长温度一般在750℃到850℃之间<sup>[49,50]</sup>,外延薄膜在这个区间内容易获得有台阶的表面形貌,但是高温下温度对于分子束外延AIN薄膜的晶体质量的影响以及对于其表面的形貌影响还很少有人研究。由于温度可以影响AI原子和氮原子在表面的迁移能力以及使得衬底与材料之间的热膨胀失配发生变化,所以研究高温条件下AIN薄膜的生长有利于更深地理解AIN薄膜的生长模式,对于提高AIN的晶体质量和表面形貌有积极的作用。

三个样品分别在 780°C、850°C、950°C 外延氮化铝薄膜,分别标记为  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ ,它们的生长进程如图 3.13 所示。为了具有可比性,三片样品除了生长温度以外,其他的条件相同,薄膜厚度约 400nm。

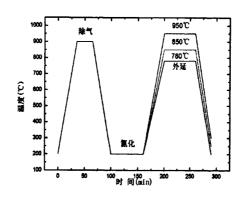


图 3.13 样品 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>的生长进程图

经过一个小时的低温氮化后,蓝宝石表面形成了极薄的 AIN 薄膜,有利于外延生长。由于蓝宝石衬底都是在同一条件下进行氮化的, $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  样品氮化后的 RHEED 图案也表现出高度一致性,图 3.14 是蓝宝石氮化处理后的典型 RHEED 图形。



图 3.14 样品氮化之后的 RHEED 图案

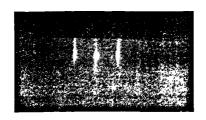
从整体上说,四片样品的氮化效果均不错。氮化形成了几个纳米厚度的 AIN。接着分别在上述的温度下外延 AIN 薄膜,通过 RHEED 实时观察,如图 3.15 所示。 $C_1$ 样品在生长过程中,AIN (11-20) 面的 RHEED 图案越来越暗,对比度越来越低; $C_2$ 样品 (11-20) 面的 RHEED 图案相对明亮,图中出现了菊池线,并一直保持到生长结束; $C_3$ 样品 (11-20) 面的 RHEED 图案条纹清晰明锐,条纹逐渐变长,表明样品的生长模式为二维生长模式



 $(C_1)$ 



 $(C_2)$ 



 $(C_3)$ 

图 3.15 样品 C<sub>1</sub> 、C<sub>2</sub>、 C<sub>3</sub> 生长结束后的 RHEED 图案

根据热力学规律,A1 的再蒸发率随温度的增大而增大,在生长过程中,C1样品表面 Al 的再蒸发速率最弱,C3样品表面 Al 的再蒸发速率最强,从而使 C1、C2、 C3样品表面的铺的 Al 原子层厚度依次增加,附着在样品表面的 Al 原子层会对电子衍射产生遮蔽效应。故 C1 样品(11-20)面的 RHEED 图案暗淡,衍射条纹与背景的对比度很低,而 C2、 C3样品表面 Al 的遮蔽逐渐减低,RHEED 图案对比度也相应提高。另一方面,Al 在 AlN 表面的富集同样会影响到 AlN 的生长模式并进影响衍射条纹的粗细、长度、均一性。过多的 Al 原子富集可能会导致 Al-droplet 的出现,而 Al/N 比如果过小,则可能进入富氮的区间,使得表面进入三维生长模式。为了更清楚地了解温度对于晶体质量和表面形貌的影响,C1、 C2、 C3样品利用 AFM 和 XRD 进行进一步的分析。

在  $3\times3\mu m^2$  的 AFM 扫描范围内观察  $C_1$  、 $C_2$ 、  $C_3$  样品的表面形貌, $C_1$  样品 生长温度为  $780^{\circ}$ C,其表面形貌图如图 3.16 所示。

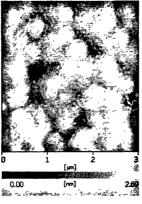


图 3.16 样品  $C_1$  在  $3\times3$   $\mu m^2$  的 AFM 扫描的表面形貌

 $C_1$  样品的 rms(Root mean square)大小为 1.4nm,样品表面主要由晶粒状结构所占据,在每个晶粒状结构上分布有梯田状的层状结构,说明  $C_1$  样品的生

长模式为三维加二维的准二维生长模式。 $C_2$ 样品生长温度为  $850^{\circ}$ C,其  $3\times3\mu m^2$ 的 AFM 图像如 3.17 所示。

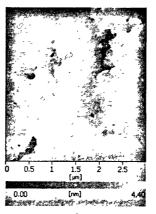


图 3.17 样品  $C_2$ 在  $3\times3\mu m^2$  范围的 AFM 扫描的表面形貌

 $C_2$  样品的 rms 大小为 0.74nm, 样品表面没有明显的晶粒状结构, 这表明  $C_2$  样品的生长模式完全是一种二维生长模式, 说明随着温度的升高, 表面形貌 得到了改善。 $C_3$  样品生长温度为 950 $^{\circ}$ , 其  $3\times3\mu m^2$ 的 AFM 图像如图 3.18 所示。

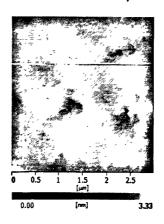


图 3.18 样品 C<sub>3</sub>在 3×3µm<sup>2</sup> 范围的 AFM 扫描的表面形貌

 $C_3$ 样品的 rms 大小为 0.53nm,比  $C_1$  、 $C_2$ 样品的 rms 都要小,而且表面看不到任何晶粒状的结构,表明  $C_3$ 样品的生长模式完全是二维生长模式。结合之前讨论的在 780℃和 850℃温度下生长的样品的 rms,可以发现随着温度的增长,AIN 的表面形貌变得越来越平坦,台阶越来越明显。也就是说,在高温生长条件下,AIN 的生长模式更加倾向于二维生长模式。

一方面,在高温生长下,AI原子表面迁移能力提高。样品表面AI-N键的形

成更加均一,表面更加平整,生长模式更加倾向于完全的二维生长模式,相比而言,低温生长条下氦原子与 Al 原子的迁移能力低,晶体质量比高温下的晶体质量要差。另一方面,由于随着温度的增加,Al 原子在表面的再蒸发率提高,生长时能够容纳更多富余的 Al 原子,但不会形成 droplet。Intermediate 生长区间区间的窗口比低温下 intermediate 区间的窗口更大,也就是说高温下更容易避免 AlN处于 Al-rich droplet 的生长区间。第三个方面,由于高温下类似于在 GaN 的分子束外延生长中,富余的 Ga 原子会在形成几个原子层厚的吸附层 [51] 这些富余的 Al 原子在表面形成几个原子层厚的"活化剂",它们平铺在样品表面,当氦原子照射到样品表面时,N 原子更容易在样品表面迁移过程中与 Al 原子结合。总而言之,在 AlN 分子束外延薄膜的生长过程中,高温条件有利于获得更平整的表面形貌,也更易于控制生长所处的区间。

为了分析 AIN 薄膜的晶体质量随温度的变化,测量了  $C_1$  、 $C_2$  、  $C_3$  样品的 (002) 和 (102) 面的 XRD 摇摆曲线,结果如下表所示。

採口	XRD 半高宽/(arcsec)		表面	
样品	(002) 面	(102) 面	<b>农</b> 国	
C <sub>1</sub>	110	2912	Al-droplet	
C <sub>2</sub>	115	2599	Al-droplet	
C <sub>3</sub>	90	1957	No-droplet	

表 3-4 C1、C2、 C3样品的 XRD 和表面形貌

 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 样品的(002)面的 XRD 半高宽从 110″降到 90″,有微弱的降低趋势,这是因为(002)对应的螺位错密度基数小,很难通过提高温度来继续降低螺位错的密度,所以 XRD 的(002)半高宽下降幅度有限; $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 样品的(102)面的 XRD 半高宽则随着温度的上升有明显的下降趋势。说明随着温度的上升,说明沿 C 轴方向的螺位错密度和刃型位错密度均随着温度的上升有下降的趋势。

随着温度的上升,c-型螺位错的位错密度略有降低,下降的幅度很小,表明 AIN外延薄膜随着温度的提高表面形貌更加平坦,更加接近于完全的二维生长。 这与从RHEED、AFM得到的结论是完全一致的;另一方面,(102)面半高宽随

着温度上升而明显减小,说明刃型位错密度则随着温度的上升而明显地降低。这个现象可以用以下的理论来解释为:由于AIN薄膜中的位错起源于蓝宝石与AIN的界面交界处,随着AIN薄膜的外延生长,位错或被阻断,或贯穿至材料表面,或者位错与位错相交并湮灭。由于AIN薄膜样品是在蓝宝石上直接外延的,其样品的生长模式为二维生长,而在二维生长模式下螺位错密度相对较低,很难在原有基础上降低其位错密度:在未引入缓冲层的情况下,刃型位错很难拐弯和湮灭。但是随着温度的升高,AI-N键的解离能力增强,岛与岛的靠近使得解离后的悬挂键之间重新建构,岛的结合有利于降低位错密度,特别是刃型位错的位错密度,所以刃型位错的位错密度随着温度的上升而明显降低,螺位错密度也呈现出降低的趋势。基于以上几个原因,分子束外延AIN外延薄膜在高温生长条件下有利于提高AIN薄膜的晶体质量,能够获得更加平整的表面。

同时,注意到在同一Al/N束流比下, $C_1$ 、 $C_2$ 样品表面存在Al-droplet,说明它们处在Al-rich droplet生长区间;C样品表面不存在Al-drpolet,说明 $C_3$ 样品处于intermediate区间。这给我们一个启示:随着衬底温度的上升,Al的再蒸发率提高,在生长过程中衬底表面能够容纳更多富余的Al。这就意味着,随着温度的提升,intermediate区间所对应的Al/N束流比窗口更大。

## 3.6 AIN 外延薄膜的生长区间图

根据之前的讨论,在一定的温度下,不同的Al/N束流比生长条件对应不同的生长模式和表面形貌。依据不同的Al/N束流比与表面形貌的关系,AlN外延薄膜的生长区间公认可以划分为三个区间。分别为富铝有金属残留(Al-rich)、富氮以及中间区域(intermediate)三个生长区间。

富氮的AIN薄膜表面不平整,起伏很大;富铝无金属液滴的AIN薄膜表面相对平坦,也不会影响AIN上的其他材料结构的再生长;而富铝有金属的生长区间因AI液滴的存在一般是生长所避开的区间。由于随着生长温度的变化,AI在材料表面的再蒸发速率也会发生变化,无金属液滴生长区间(intermediate)所对应的表观铝氮比的窗口也随之变化,所以确定AIN生长区间随温度的变化,对于生长制备高质量AIN薄膜有重要的指导作用。

随着衬底温度的变化,Al在衬底表面的吸附和解吸附能力也会发生变化,从

而进一步影响到薄膜生长过程中的Al-N键的形成。比如在富铝条件下外延AlN薄膜的过程之中,若Al的解吸附能够使得富余未成键的Al原子从全部表面脱离,那么表面将不会有Al金属液滴的残留。故Al原子在衬底表面的再蒸发速率随衬底温度的变化关系与AlN的生长区间密切相关。故本文先通过RHEED辅助研究了Al的再蒸发速率随衬底温度的变化关系。

在蓝宝石氮化后,把衬底温度设定到实验的温度,选定一个明亮的条纹区域作为强度基准并记录RHEED强度的初始值,然后Al在此选定的温度下以一定的束流大小在蓝宝石表面进行沉积并开始计时,记Al的沉积速度为J<sub>1</sub>。RHEED的强度因表面Al原子堆积厚度的增大而逐渐降低,沉积一段时间后,Al阀门关闭,记开始沉积到此时的时间为T<sub>1</sub>,此即Al在蓝宝石表面总共沉积的时间。接下来,继续观察RHEED强度曲线的变化,随着Al在蓝宝石表面的再蒸发,RHEED强度逐渐回升,并最终恢复到Al开始沉积之前的强度,记记开始沉积到此时的时间为T<sub>2</sub>,此时Al在蓝宝石表面已经全部蒸发。假设Al在蓝宝石表面的再蒸发速率在同一衬底温度下保持恒定,记为J<sub>2</sub>。则有以下关系:

$$J_2\,\square\,\frac{J_1\,\square\,T_1}{T_2}$$

通过真空离子规测量Al在衬底附近的束流等效压强(Beam Equivalent Pressure),根据束流等效压强与沉积速率之间的关系:

$$J(cm^{\circ 2} \square s^{\circ 1}) \square 3.52 \square 10^{22} \square \frac{p}{\sqrt[3]{MT}}$$

$$\mathcal{J} \square 0.6 \square \frac{Z}{14} \square 0.4$$

其中,Z是原子序数,M分子量,P是压强,T是温度。

通过实验测得的AI的束流大小、再蒸发时间,并利用等效束流与沉积速率的 关系,计算AI在不同温度下的再蒸发速率,得到了再蒸发速率速率随温度变化关 系,如图3.19 所示。

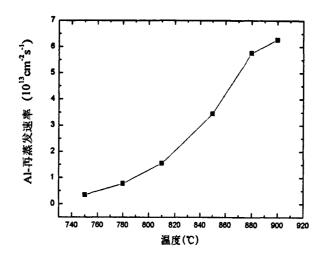


图 3.19 Al-再蒸发速率随温度关系变化

从图中可以看出,随着温度的上升,Al的再蒸发速率急剧上升。在相对较低的衬底温度下绝大部分的Al原子因热运动动能小,Al原子受表面吸附的作用难以从表面脱离,从而再蒸发速率相对较弱,随着衬底温度的上升,Al在生长材料表面的热运动能力增强,一部分Al原子获得超过激活能的能量,这部分原子将会从材料表面解吸附,从而再蒸发速率也随之提高。

通过再蒸发速率与沉积速率进行对比,可以直观地看到不同温度下有效沉积的AI原子的再蒸发比率,即

$$k \square \frac{T_1}{T_2}$$

由于Al源温度均设定在同一温度,Al的束流J<sub>1</sub>是恒定不变的,所以,Al再蒸发比率与Al再蒸发速率是成正比的,具体数据如下表所示:

温度(℃)	750	780	810	850	880	900
再蒸发比率	4%	9%	18%	40%	67%	73%

表 3-6 不同温度下的再蒸发比率测量

从表中可以看出,当衬底温度在800℃以下时,A1原子的再蒸发比率非常小并且绝对值变化也很小,均在10%以下;而当衬底温度在900℃时,A1原子的再蒸发比率高达73%。这从另一个侧面描述了A1在不同的衬底温度下的解吸附能力

的强弱。通过以上的分析表明,衬底在750℃以上时,AI的再蒸发速率变化显著。因为AIN薄膜的生长区间与AI的再蒸发速率密切相关,所以需要选择合适的温度来研究其生长区间。对应于AI的再蒸发率从低到高的温度区间,本文分别在780℃、850℃、900℃、950℃下进行AIN的外延生长,并通过调节铝氮比得到了相应温度下的生长区间。

与一般的 AIN 薄膜生长过程相似,AIN 在两英寸的蓝宝石衬底上沉积之前,在 900℃除气 30 分钟,然后降温在 800℃氮化一个小时,接着直接在蓝宝石上外延 AIN 薄膜。样品分成四组,分别在 780℃、850℃、900℃、950℃下进行生长,如图 3.20 所示。

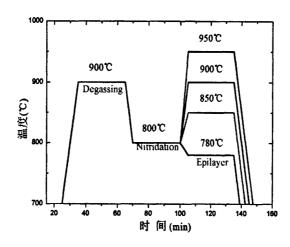


图 3.20 不同温度下样品的生长进程图

注意到在 780℃的衬底温度下,AI 再蒸发比率只有 9%左右,在此温度下固定 N 的束流,通过测量富氮情况下的 AIN 薄膜样品厚度可以测定 AI 的等效束流生长速率,然后通过在富铝的情况下测定 AIN 薄膜样品厚度,并认为在富 AI 的情况下,N 是全部耗尽的,那么可以测得此束流下的等效生长速率。通过对比可以得知 AI/N 比为 1 的 AI 的束流大小,通过调节 AI 源的温度调节每一组样品的 AI/N 比。结合 RHEED、光学显微镜、AFM 等观察手段,可以判断出 AIN 外延薄膜样品所处的生长区间。

类似于在 780℃的实验方法,我们得到了 850℃、900℃、950℃三个温度下的各个样品的生长区间以及它们的 Al/N 比。表 3-7 分别是 780℃、850℃、900℃、950℃四个组别下的样品的 Al/N 束流比与其所处的生长区间。

表 3-7 A、B、C、D 四组样品各样品的 Al/N 束流比与其相应的生长区间。

组别		Al/N 束流比					
	0.92	1.03	1.18	••		••	
A	N-rich	intermediate	droplet	•••			
В	0.73	1.29	1.61	2.17			
В	N-rich	intermediate	droplet	droplet			
С	0.84	1.30	1.58	1.84	2.16	2.31	
	N-rich	intermediate	intermediate	intermediate	droplet	droplet	
D	0.76	2.06	2.93	4.10	4.50	5.00	6.12
	N-rich	intermediate	intermediate	intermediate	intermediate	intermediate	droplet

用三角形进行标记处于 Al-rich droplet 区间的样品,用实心圆点来标记处于 intermediate 区间的样品,用正方形标记处于 N-rich 生长区间的样品。在不同温 度不同铝氮比下把所有样品用上述三种标志标记出来,可以得到 AIN 外延薄膜 的生长区间图。图 3.21 显示了 780℃到 950℃的 AIN 外延薄膜的 MBE 生长区间 图。在 780℃时,处于 Al-rich droplet 区间的样品与处于 N-rich 区间的样品标记 很接近,上边两区间分界线的 AI/N 比在 1.03 至 1.18 之间,下边两区间分界线的 Al/N 比在 1.0 至 1.03 之间;在 850℃时,两片样品处于 Al-droplet 区间,一片样 品处于 intermediate 区间,另一片处于 N-rich 区间,可以看出上边两区间分界线 的 Al/N 比在 1.29 至 1.61 之间, 下边两区间分界线的 Al/N 比在 1.0 至 1.28 之间: 当衬底温度升至 900℃时,这一组样品中,有两片样品处于 Al-droplet 区间,三 片样品处于 intermediate 区间,另一片处于 N-rich 区间,根据上述的表格数据以 及生长区间图可以看出上边两区间分界线的 AI/N 比在 1.84 至 2.16 之间, 下边两 区间分界线的 AI/N 比在 1.0 至 1.3 之间; 当衬底温度继续上升, 升至 950℃时, 有五片样品处于 intermediate 区间,一片处于 Al-droplet 区间,另一片处于 N-rich 区间,根据上述的表格数据以及生长区间图可以看出 intermediate 区间与 Al-droplet 区间分界线的对应的 Al/N 比范围在 5.0 至 6.12 之间, 下边两区间分界 线的 AI/N 比对应的范围在 1.0 至 2.06 之间。

通过自然指数函数拟合 Al-rich droplet 区间与 intermediate 区间的边界,得到了 intermediate 区间窗口的上界。由于在实际生长中 Al 的再蒸发会导致一部分 Al 从表面脱离出去, intermediate 与 N-rich 区间的边界并不是严格在 Al/N ratio=1 处,而会向上偏移,图中拟合了 intermediate 与 N-rich 的可能边界的上限。于是我们清楚地看到 intermediate 区间窗口随温度的变化关系。

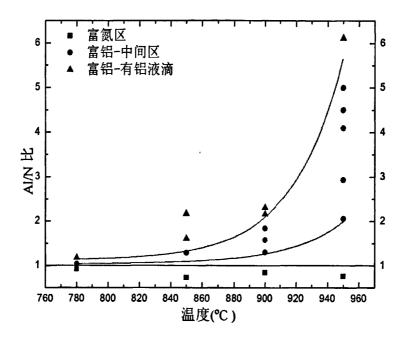


图 3.21 AIN 外延薄膜的 MBE 生长区间图

从分子束外延的AIN薄膜的生长区间图可以看到,intermediate区间的窗口随温度的上升而变宽。在780℃的外延生长温度下,intermediate区间的窗口很窄,在生长的过程中很难控制生长的条件恰好落于区间范围以内。随着温度的上升,intermediate区间对应可调的AI/N比范围增大,这对于控制样品所处的生长区间和提高结果的可重复性有非常重要的作用,也为进一步提高AIN薄膜晶体质量作出了指导。

## 第四章 AIN 外延薄膜的应力分析

在蓝宝石 C 面上外延 AIN 薄膜时,AI-N 化学键与最近邻的表面 AI-O 键有 30°的偏转角度,此时 AIN 的 a 轴的晶格常数与蓝宝石 a 轴的晶格常数相差大约 13%,故蓝宝石与 AIN 之间存在晶格失配,AIN 薄膜受到来自蓝宝石的压应力;它们随温度变化的热膨胀系数不同,蓝宝石的热膨胀系数大于 AIN 的热膨胀系数,所以它们之间还存在热膨胀失配,AIN 受到来自蓝宝石的张应力。在 AIN 外延薄膜生长过程中,晶格失配与热失配来的应变相互补偿,生长结束后的残余应力取决于哪个因素占据主导因素。

在实际的生长过程中,AIN 薄膜中的部分应力将通过位错来释放,晶格失配是 AIN 薄膜中贯穿位错形成的主要原因。不同的生长条件能导致不同的 AIN 薄膜生长模式,而在不同的生长模式下,螺位错与刃型位错存在规律性的变化,晶体质量和表面形貌也存在很大的差异。未通过位错释放的残留应力是通过晶格常数的畸变残留在 AIN 薄膜中。从这两个方面来看,均说明了材料的应力释放情况(或者说应力的残留)与材料的晶体质量、表面形貌有很大的关系,研究在不同条件下 AIN 外延薄膜的残留应力有助于更深入地理解 AIN 外延薄膜的生长模式以及进一步提高 AIN 的晶体质量。

本章通过拉曼散射谱和XRD研究了AlN薄膜内 $E_2$ (High)模与平面内双轴应力( $\varepsilon_a$ )的关系,拟合得到了无应变状态下AlN中 $E_2$ (High)模的拉曼位移,并分析了双轴应变系数(Raman biaxial stress coefficient)等;随后研究了应力随Al/N束流比变化的关系、AlN薄膜应力随缓冲层变化的关系以及AlN薄膜应力随衬底温度变化的关系,为进一步理解分子束外延AlN薄膜的生长机理提供了另外一个视角。

# 4.1 无应变 AIN 薄膜的 E<sub>2</sub> (High) 模

纤锌矿AIN所属点群为P63mc,对应其空间群,纤锌矿AIN有八个声学振动模式,分别为: 2E2,2A1,2E1 和2B1。其中,2个E2模式,一个A1模式和一个E1 模式容易被拉曼散射激发,B1模式不能在拉曼散射下激发<sup>[52]</sup>。随AIN晶体内部的应

力以及掺杂等因素,它们的拉曼峰会相应发生移动。本文即着重分析了AIN样品的E<sub>2</sub>(High)模所对应的拉曼位移峰随应力变化的关系。

不同条件下生长的AIN样品,通过XRD测试,根据布拉格公式可以算得晶格常数c的大小。

$$2d_{hkl}\sin(\Box)$$
  $\Box$   $\ell_0$ 

我们采用 $a_0$ =3.1106 Å, $c_0$ =4.982 Å分别作为无应变状态下的晶格常数a值和c值。在测得应变状态下的晶格常数c后,根据下式计算出AIN晶格常数C轴方向的的应变大小, $C_0$ 为无应变状态下的晶格常数。

$$\Box_c \Box (c \Box c_0)/c_0$$

因体积应变(hydrostatic strain)对整体应力贡献很小,认为AIN中的所有应变均为双轴应变。晶格常数c变化的同时,晶格常数a也同时变化,通过关系式

$$D_c/D_a \square \square 2D/(1 \square D)$$

算得晶格常数a的变化。 $\Box$  为AIN的泊松系数,根据以往的研究[53,54,55],取 $\Box$  为0.19。 进一步把AIN 的 $E_2$  (High) 拉曼位移与 $\Box_a$  对比,可得 $E_2$  (High) 的拉曼位移随  $\Box_a$  变化的关系,如图 4.1所示。

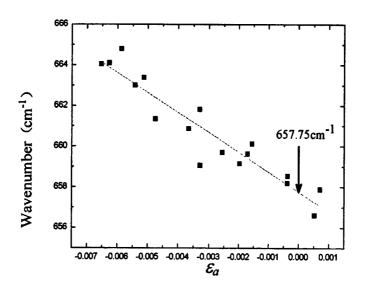


图 4.1 E2 (High) 拉曼位移随 [2] 变化的关系

通过对所有的样品数据线性拟合,得到了应变为零时候AlN的 $E_2$ (High)模为657.75 $\pm$ 0.33cm<sup>-1</sup>,此处误差项来源于线性拟合的误差棒。这个结果与

Prokofyeva T等人报道的结果非常接近<sup>[56]</sup>。同时,c面内双轴应力<sub>-。</sub>  $\square \square E \square_c / 2 \square$ ,E为杨氏模量,采用R.J. Bruls等人估计的AlN杨氏模量 [57,58],E取为312Gpa。根据线性关系可以估算得到AlN拉曼双轴应力系数  $\lambda_- / \lambda_-$ 。为-3.19±0.28 cm<sup>-1</sup>/GPa。.

#### 4.2 AIN 薄膜应力随 AI/N 束流比变化的关系

通过改变 AI/N 的束流比,能够改变 AIN 薄膜的表面形貌,在富铝条件下 AIN 的表面形貌比富氮条件下 AIN 的表面形貌更加平整。这被归因于富余的 AI 原子在 AIN 表面形成几个原子层的"活化剂",它能够有效提高氮原子在表面的迁移能力并最终影响到 AIN 的晶体质量;相反,在富氮生长条件下,AIN 的表面形貌非常粗糙。因 AIN 的晶体质量与 AIN 内部的应力释放相关,从而 AI/N 束流比与 AIN 薄膜应力也存在着关联。

样品  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  分别在不同的 Al/N 比下生长,生长温度均为 850 $^{\circ}$ 。表 4-1 是样品的 Al/N 比、XRD 以及双轴应力的数据。

样品	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
AI/N 比	0.733	1.61	2.17
(0002) 峰位 (°)	35.9993	36.0356	36.0518
- a ( GPa)	-0.9823	-0.1817	0.1751

表 4-1 E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>样品的应力与(002)面的 XRD 结果

可以看出随着 AL/N 比的上升,(0002) 面的衍射峰所对应的 20 增加,根据 d=c/2;

#### $2d\sin\theta = \lambda$

AIN 晶格常数 c 为 0.49795nm,采用入射波长为 1.54056Å 的铜靶 X 射线,则 AIN (002) 面对应的布拉格衍射角为 36.044°。根据实验结果,样品  $E_1$ 、 $E_2$  的晶格常数 c 小于无应变时的晶格常数 c,样品  $E_3$  的晶格常数 c 小于无应变的晶格常数 c。这说明随着 Al/N 的上升,AIN 内部的应力由压应力转变为了张应力。

在AIN薄膜的外延生长中,AIN薄膜的应力来源有两个,一个是生长过程中

的本征应力,另一个是生长结束之后的热失配<sup>[59]</sup>。AIN在蓝宝石c面沿c轴生长时,AIN化学键与最近邻的表面AI-O键有30°的偏转角度,它们的晶格失配为13.07%。在AIN薄膜刚开始生长时,AIN在蓝宝石形成雏晶,雏晶经过增大之后慢慢演化成岛屿状形貌,当岛屿状生长继续发展时,岛屿与岛屿之间的距离不断靠近。当岛屿之间达到很小的距离入,它们会相互吸引"突然"结合成为一个整体(grain coalescence),聚合之和的整体的自由能低于它们各自独立时的自由能之和。Hoffman根据岛屿聚合的自由能变化估计了其应力大小为:

$$= \frac{E}{10/7} \frac{\lambda}{L}$$

九为岛屿聚合前的距离,L为岛屿的尺度大小,E为杨氏模量(Young modulus),□为泊松系数。也就是说,两个岛屿聚合产生了张应力<sup>[60,61]</sup>,在AIN 中其应力大小可以达到GPa的量级、与热失配产生的压应力为同一量级。

E<sub>1</sub> 样品在富氮条件下生长,表面缺乏铝原子的浸润层,表面形貌很粗糙,其生长模式为三维生长模式。但是,Al-N 键非常强,很难解离和重新构键,当 AIN 岛屿相互聚合后,它们内部形成张应力,但是随着聚合之后 AIN 外延层以三维模式生长,其内部的张应力在生长的过程之中渐渐被非弹性形变所释放掉了。而与之对应,E<sub>2</sub> 样品在富铝的情况下生长,表面有铝原子的浸润层,浸润层能够提高氮原子和 Al 原子本身在表面的迁移的能力,在成核阶段,是一种三维加二维的生长模式或者纯二维生长模式,AIN 外延层在此过程中释放掉了部分的压应力,但是其张应力比在富氮情况下释放得要少。随着 AI/N 束流比的进一步提高,E<sub>3</sub> 样品表面的浸润能力更好,Al、N 原子表面迁移能力进一步提高,其生长模式是一种准二维生长模式。所以,E<sub>3</sub> 样品在生长过程中张应力释放更少,处于一种弹性形变之中。

另一方面,在生长结束之后,由于样品与蓝宝石衬底之间存在着热失配,蓝宝石的热膨胀系数比 AIN 热膨胀系数要大,热失配在降温过程之中 AIN 受到来自蓝宝石的压应力。由于样品均是在同样的温度下生长的,所以蓝宝石对 AIN 的压应力对于  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 样品的补偿应该是一样的。

残余应力是成岛过程中产生的张应力与生长结束后热失配所造成的压应力相互补偿的结果。在这一组样品里,随着 Al/N 比的提高,样品的张应力释放得越少,降温之后, $E_1$ 、 $E_2$  样品的张应力被扭转为压应力, $E_3$  样品还残留有张应

力。

## 4.3 AIN 薄膜应力随缓冲层变化的关系

随着缓冲层的改变,AIN 晶体内部的螺位错和刃位错或被阻挡或被转向,或者通过位错的相互作用而湮灭。位错的湮灭和产生与 AIN 晶体内部的应力释放情况密切相关,研究 AIN 薄膜的残余应力与缓冲层的关系有利于把应力释放的机制与位错结合起来。

 $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  三个样品在同样的条件下生长,生长温度均为 850°C,改变它们的缓冲层的 Al/N 束流比,缓冲层大约 50nm,然后在同样的富铝条件下进行外延层的生长。

由于 AIN 与蓝宝石衬底的热膨胀系数存在差异,相应地,AIN 与蓝宝石之间的应力也会发生变化,如果认为蓝宝石的晶格结构保持不变,那么通过 XRD 的 2θ-ω 扫描,对比蓝宝石与 AIN 的峰位偏移,并以蓝宝石的 (0006) 面的衍射峰 41.71°校正 AIN 的 (0002) 面的峰位。表 4-2 为 XRD 的 2θ-ω 扫描和残余应力计算结果。

样品	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
缓冲层 Al/N	0.94	1.10	1.29
(002) 峰位 (°)	35.9771	36.0143	36.0176
(002) 半高宽( " )	218	188	151
(102) 半高宽( ")	2894	2137	1998
- a ( GPa)	-1.4723	-0.6504	-0.5776

表 4-2 F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>、F<sub>3</sub>样品的 XRD 数据及残余双轴应力

对比  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  样品的(0002)峰位, $F_1$  样品的晶格常数 c 最大, $F_3$  样品的晶格常数 c 最小,最接近于无应力状态的 AIN 晶格常数,通过计算双轴应力-a, $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  样品的残余应力分别为-1.4723 GPa、-0.6504 GPa 和-0.5776GPa。残余应力均处于压应力状态,-a 呈现出上升趋势。

从缓冲层 AI/N 束流比的条件看, 随着 AI/N 比的增大, 缓冲层由三维生长模

式向二维生长模式转变。 $F_1$  的缓冲层在富氮条件下生长,其生长模式为三维生长模式,成核层的张应力通过位错释放得比较充分; $F_2$ 、 $F_3$  样品的缓冲层为富铝条件生长,生长模式为准二维生长模式,成核层的张应力释放得相对较小。所以随着缓冲层 AI/N 的上升,生长过程中的张应力实际上是增大的,并趋近于无张应力释放的情形生长结束后的降温过程之中,样品受到来自蓝宝石的压应力,压应力补偿样品内部的残张应力。由于它们是在同一温度下外延,所以它们的压应力补偿是相同的。 $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  样品中的张应力全部被压应力所补偿。所以, $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  样品中的残余应力均处于压应力状态, $F_3$  是现出上升趋势。

表 4-2 列出了  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$ 样品的(002)面和(102)面的 XRD 摇摆曲线半高宽。样品的(002)面的半高宽均很小,(102)面的半高宽比(002)面的半高宽要高一个量级。随着 Al/N 的升高,AlN(002)和(102)面的半高宽均呈下降趋势。(002)面和(102)面地半高宽变化趋势大致显示了样品内部的螺位错和刃型位错的位错密度的变化趋势这说明随 Al/N 的升高螺位错和刃型位错位错密度均呈下降趋势。 $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$ 样品的晶体质量随着 Al/N 的增大而上升。这一点跟样品内部的位错的形成机制有密切关系。在生长过程之中,样品内部的位错也随着生长模式的不同而表现出差异。因为  $F_1$ 样品的缓冲层的生长模式为三维生长模式,它的内部产生了螺位错和大量的刃型位错,这些位错在一定程度上释放了样品中的张应力。而  $F_2$ 、 $F_3$ 样品的缓冲层在富铝条件下生长,张应力继续以弹性形变存在于样品内部,所以螺位错和刃型位错位错密度相对  $F_1$ 的螺位错和刃型位错位错密度较低。

以上结论与变化外延薄膜中的 AI/N 束流比条件的情况一致。可以把缓冲层看做是很薄的外延层,它们所体现出来的规律是一致的。另一方面,AIN 的螺位错和刃型位错密度的减小说明了随着 AI/N 束流比的增大晶体质量变得更好。

## 4.4 AIN 薄膜应力随温度变化的关系

随着外延薄膜的温度变化,AIN 薄膜的生长模式会从三维加二维的生长模式逐渐转变为纯二维的生长模式,生长模式的转变与内部应力的释放情况有关,本节通过低温样品和高温样品进行对比研究。 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  三个样品分别在 850  $\mathbb{C}$  、900  $\mathbb{C}$  、950  $\mathbb{C}$  生长,通过拉曼谱测量  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  样品,图 4.1 是  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 

样品通过蓝宝石的 417.10cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰校正之后的拉曼位移图。三个峰均在在 660cm<sup>-1</sup> 附近,660 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰对应 AlN 的  $E_2(high)$ 模式。根据 Prokofyeva 等人报道的结果,无应力的 AlN 的  $E_2(high)$ 模式在为 657.4 cm<sup>-1</sup> 处  $\Phi^{[62]}$ ,我们得出 的无应力的 AlN 的  $\Phi^{[62]}$ ,我们得出 第五次的 AlN 的  $\Phi^{[62]}$ ,我们得出 采用我们得到的数据。

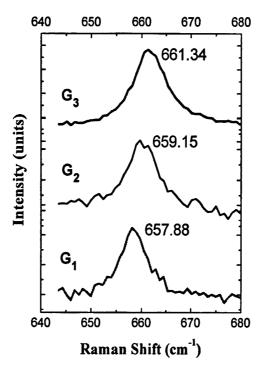


图 4.2 低温和高温下 AIN 样品的拉曼位移图

通过高斯拟合, $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  的 E2(high)模式所在峰位分别为 657.88 cm<sup>-1</sup>, 659.15cm<sup>-1</sup> 、661.34 cm<sup>-1</sup> 处。依据之前得到的双轴应力可以通过以下两个关系式 求解<sup>[63]</sup>:

$$\lambda_{-E_{2}(high)} \square K_{-x};$$

$$K \square [2-1] (2C_{13}/C_{33}) \mathcal{I}]/[C_{11} \square C_{12} \square (2C_{13}^{2}/C_{33})]$$

 -0.44±0.04 和 -1.13±0.09GPa。AIN 生长过程成核过程中将产生张应力;生长结束后,因蓝宝石的热膨胀系数比 AIN 的热膨胀系数大,AIN 薄膜受到来自蓝宝石的压应力,两者共同作用决定了 AIN 最终的残余应力。

从结果中可以看出  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 样品的残留应变为压应变,但是高温下的压应力明显要大于低温下的压应力。当生长完毕后样品温度下降时,蓝宝石与 AIN 的热失配压应力补偿样品中的张应力。随着温度的升高,补偿的压应力变得越来越大,压应变补偿完全超过了样品在聚合阶段的张应变,所以残余应力表现为压应力。它们的晶体质量也随着应变和内部的位错释放情况的变化而变化,表 4-3 是样品  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  的 (002) 面和 (102) 面经 XRD 摇摆曲线测量的结果。

样品	XRD 半高宽/(arcsec)		
7十四	(002) 面	(102) 面	
G <sub>1</sub>	709.63	1579.32	
G <sub>2</sub>	124.78	1442.02	
G <sub>3</sub>	94.86	1621.08	

表 4-3 G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>样品的应力及 XRD 数据

随着生长温度的上升,(002)面的晶体质量有明显上升,(102)面的晶体质量并无明显改善。这是因为随着温度的升高,Al 原子与 N 原子在表面的迁移能力提高,生长模式更加趋近于二维生长模式。之前在分析温度对于表面形貌的研究中,高温条件下样品的 rms 相对低温下的 rms 更小,表面台阶随着温度的上升而变得更加平坦。与此处结论一致。总体而言,样品  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 的晶体质量确实随着生长温度的升高而提高。

## 4.5 AIN 薄膜应力随厚度变化的关系

随着材料厚度的增加, AIN 材料的应力释放程度不同。 $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$ 样品均在 950℃生长,但是都长的非常薄,范围在 200nm-400nm 左右, $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$ 样品 AIN 薄膜厚度依次增加。

经拉曼测量  $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$ 样品的  $E_2$ (high)峰,并用蓝宝石的 417.10°峰位校正之后,图 4.3 AlN 薄膜样品  $E_2$ (high)模的拉曼位移:

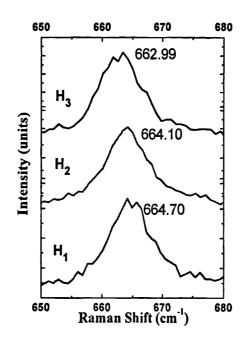


图 4.3 不同厚度 AIN 薄膜样品 E2(high)模的拉曼位移图

其中  $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$  样品的拉曼峰均经过 417.10°的蓝宝石拉曼峰校正, 运用与前面相同的方法 估算  $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$  样品的双轴应力, 其大小分别为-2.18±0.21 GPa, -1.99±0.19 GPa 和 -1.64±0.16GPa 。双轴应力系数为负数,代表样品内部的应力为压应力。可以看出,随着样品厚度的增加,AIN 样品内部的压应力逐渐上升。

H<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>样品均在富铝条件下生长,当样品岛屿聚合之后,AIN 薄膜内部产生了张应变,而 AIN 的生长模式均为是二维生长模式,故外延层的 AIN 的晶格受到弹性的张应变。在某一生长温度下,随着 AIN 薄膜厚度的增加,AIN 的晶格常数逐渐变小,张应力通过 AIN 晶格的伸张而得到部分的释放。同时必须注意,在此过程之中 AIN 的材料随着厚度的增加,张应力也有少部分通过内部的位错释放,样品结构中没有阻挡层、缓冲层结构,由于样品为二维生长,螺位错和刃型位错的产生和湮灭不明显。张应力主要还是主要通过晶格伸张的途径来实现。张应力随着厚度的增加而减小

另一方面,AIN 样品在生长结束降温过程之中,AIN 薄膜与蓝宝石的界面处存在着反向的晶格失配。Meng 等人研究发现,在降温过程之中的晶格失配并不会通过位错等缺陷来释放,而是通过弹性形变等形式来实现<sup>[64]</sup>。所以,降温的

过程之中,AIN 薄膜在与蓝宝石的交界处受到来自蓝宝石的压应力。压应力沿 C 方向向上传递,AIN 晶格发生压应变,随着样品厚度的增加从底向上的压应力的传递将变得越来越弱,AIN 的畸变将越来越小。 $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$  样品均在同一温度下生长,蓝宝石与 AIN 薄膜的界面处所受的压应力同样大小, $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$  样品厚度依次增加,压应力向上传递越来越弱,AIN 薄膜的平均畸变越来越小。所以,随着厚度的增加而使得平均的压应力补偿减弱。

残余应力取决于压应力的补偿与生长中张应力的大小。依据之前所得到的实验结果,在一般所生长的样品厚度内,压应力的补偿一般均超过了张应力的大小,从而使得样品内的残余应力为压应力。按前述的推测,在 H<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>样品中,压应力的补偿依次降低,从而表现为图 4.3 中 H<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>残余压应力的依次降低。可以合理地推测,随着样品厚度的进一步增加,张应力和压应力沿生长方向的传递渐次降低,晶格的应力均会得到更充分的释放,使得样品的残余应力更小。

## 第五章 结论

本论文的目的是通过AIN薄膜的分子束外延生长,提高AIN薄膜的晶体质量和表面形貌平整度。本文分别研究了蓝宝石氮化、AI/N束流比、AIN缓冲层、生长温度等多个因素对AIN薄膜的晶体质量和表面形貌的影响,并在高温分子束外延生长条件下获得了晶体质量优良、表面平整而又没有AI-droplet的AIN薄膜。本文还研究了AI/N所对应的三个生长区间随温度的变化关系,阐明了intermediate区间随着温度的升高而增大的结论,为有效控制样品所处的生长区间和提高结果的可重复性提供了依据和指导。最后,分析了AIN薄膜的应力随生长条件的改变,与之前的结论相互应证。论文得到的主要结果总结如下:

- 1) 蓝宝石低温氮化的效果比在高温下氮化的效果更好。在低温氮化下,表面的氮氧化物在氮化过程中解吸附,蓝宝石表面形成一层极薄的AIN,有利于AIN薄膜的外延。
- 2) AlN缓冲层不能明显地降低贯穿位错密度, Al-N键很难离解、重构, 在 降低刃型位错密度的同时会提高螺位错密度, 两者构成耦合关系。
- 3) 随着温度的上升,AI的迁移能力提高;AI-N键离解、重构能力增强。在高温下,AIN薄膜的晶体质量得到了明显的提高、表面形貌非常平整。
- 4) 得到了Al/N比所对应的生长区间随温度的变化关系,随着温度的提高, intermediate区间越来越宽,从而在高温下更易于得到表面无droplet的AlN 薄膜。
- 5) 得到了无应力下AIN的E<sub>2</sub> (high) 模的拉曼峰位。在AIN生长成核过程中 形成的张应力与生长结束后蓝宝石对AIN的压应力相互补偿。随着束流 比的上升,AIN残余应力可能从压应力扭转为张应力; 随着温度的上升, AIN薄膜残余应力向压应力方向增大; 随着厚度增加,AIN薄膜残余应力 向无应力方向靠近。

## 参考文献

- [1] Hirayama H, Yatabe T, Ohashi T and Kamata N "Remarkable enhancement of 254-280 nm deep ultraviolet emission from AlGaN quantum wellsby using high-quality AlN buffer on sapphire" (2008) Phys. Status Solidi C 5:2283
- [2] Dahal R Al, Tahtamouni T M, Lin J Y and Jiang H X "AlN avalanche photodetectors" (2007) Appl. Phys. Lett. 91:243503
- [3] Dabiran A M, Wowchak A M, Osinsky A, Xie J, Hertog B, Cui B, Look D C and Chow P P "Very high channel conductivity in low-defect AlN/GaN high electron mobility transistor structures" (2008) Appl. Phys. Lett. 93: 082111
- [4] M. Tanaka, S. Nakahata, G. Sogaba, H. Nakata, M. Tabioka, "Morphology and X-Ray Diffraction Peak Widths of Aluminum Nitride Single Crystals Prepared by the Sublimation Method" Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L1062
- [5] Levinshtein M E, Rumyantsev S L and Shur M s "Properties of Advanced Semiconducting Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe" (New York: John Wiley & Sons) (2001): pp31-47
- [6] H. IWANAGA, A. KUNISHIGE,S. TAKEUCHI "Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type cryst" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE (2000) 35: 2451 - 2454
- [7] Robert R. Reeber and Kai Wang "Lattice Parameters and Thermal Expansion of Important Semiconductors and Their Substrates" Materials Research Society (2000) Vol. 622: T6.35.1-T6.35.6
- [8] Maruska, H. P, Tietjen, J. J "THE PREPARATION AND PROPERTIES OF VAPOR - DEPOSITED SINGLE - CRYSTAL - LINE GaN" (1969) Volume: 15 Issue:10:327-329
- [9] Robert R. Reeber and Kai Wang "Lattice parameters and thermal expansion of GaN" Journal of Materials Research (2000) 15: 40-44
- [10] K. Xu and A. Yoshikawa "Effects of film polarities on InN growth by molecular-beam epitaxy" APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 83, NUMBER 2: 251-253

- [11] W.PASZKOWICZ "Lattice parameters, density and thermal expansion of InN microcrystals grown by the reaction of nitrogen plasma with liquid indium", PHLLOSOPHIMCAALG AZINAE (1999) VOL. 79, No. 5:1145-1 154
- [12] Norio Iizuka,a) Kei Kaneko, and Nobuo Suzuki "Near-infrared intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells grown by molecular beam epitaxy" APPLIED PHYSICS LETTERS (2002) VOLUME 81, NUMBER 10 2 SEPTEMBER:1803
- [13] J. D. Heber, C. Gmachl, H. M. Ng, and A. Y. Cho "Comparative study of ultrafast intersubband electron scattering times at ~1.55μm wavelength in GaN/AlGaN heterostructures" Appl. Phys. Lett. (2002) 81, 1237
- [14] J. Hamazaki, S. Matsui, H. Kunugita, and K. Ema, H. Kanazawa, T. Tachibana, A. Kikuchi, and K. Kishino "Ultrafast intersubband relaxation and nonlinear susceptibility at 1.55 μm in GaN/AlN multiple-quantum wells" APPLIED PHYSICS LETTERS (2004) VOLUME 84, NUMBER 7 16 FEBRUARY
- [15] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, and E. Warde "Systematic experimental and theoretical investigation of intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells" Systematic experimental and theoretical investigation of intersubband absorptionin GaN/AlN quantum wells" PHYSICAL REVIEW B (2006) 73, 125347
- [16] Y. Inouea, H. Nagasawaa, N. Sonea, K. Ishinoa, A. Ishida, H. Fujiyasu, J.J. Kim, H. Makino, T. Yao, S. Sakakibara, M. Kuwabara "Fabrication and characterization of short period AlN/GaN quantum cascade laser structures" Journal of Crystal Growth (2004) 265: 65-70
- [17] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres" Nature 441 (2006):325
- [18] Yu H B, Strupinski W, Butun S "Mg-doped AlGaN grown on an AlN-sapphire template by metal organicchemical vapour deposition" phys. stat. sol. (a) (2006) 203, No. 5,: 868-873
- [19] Soukhoveev V, Kovalenkov O, Ivantsov V "Recent results on AlN growth by HVPE and fabrication of free standing AlN wafers" phys. stat. sol. (c) (2006) 3,

- No. 6: 1653-1657
- [20]Kensei Uehara, Yuji Aota, Suguru Kameda, Hiroyuki Nakase, Yoji Isota and Kazuo Tsubouchi "Growth of atomically flat-surface aluminum nitride epitaxial film by metal organic chemical vapor deposition" Jpn. J. Appl. Phys. (2005) 44:2987-2992
- [21]Growth and Fabrication of III-V Compound Semiconductors the 11th National MOCVD Conference of China
- [22] Z.Y. Fan, G. Rong, J. Browning, N. Newman "High temperature growth of AlN by plasma-enhanced molecular beam epitaxy" Materials Science and Engineering B67 (1999) 80–87
- [23] X. Q. Shen, Y. Tanizu, T. Ide, and H. Okumura "Ultra-flat and high-quality AlN thin films on sapphire (0001) substrates grown by rf-MBE" phys. stat. sol. (c) (2003) 0, No. 7: 2511–2514
- [24] V.G. Mansurov, A.Yu. Nikitin, Yu.G. Galitsyn, S.N. Svitasheva, K.S. Zhuravlev, Z. Osvath, L. Dobos, Z.E. Horvath, B. Pecz "AlN growth on sapphire substrate by ammonia MBE" Journal of Crystal Growth 300 (2007): 145–150
- [25] Liu B, Fu QM, Wu KM, Liu C "Studies of the growth method and properties of AIN grown by RF-MBE" JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY (2008) 52: S17-S19
- [26]Hadis Morkoc "III-Nitride semiconductors growth by MBE: Recent issues"

  Journal of materials science: materials in electronics (2001) 12: 677-695
- [27] L. Liu, J.H. Edgar "Substrates for gallium nitride epitaxy" Materials Science and Engineering R (2002) Volume 37, Issue 3: 61-127
- [28] Claudio R. Miskys, Michael K. Kelly, Oliver Ambacher and Martin Stutzmann "Freestanding GaN-substrates and devices" phys. stat. sol. (c) (2003) 0, No. 6, 1627–1650
- [29] B YATES, R F COOPER and A F POJUR "Aluminium oxide: experimental data between 100 and 800 K and their analysis" J. Phys. C: Solid State Phys. (1972) Vol. 5: Printed in Great Britain
- [30] PARK H S. "Surface stress effects on t he resonant properties of silicon

- nanowires" Journal of Applied Physics (2008) vol 103 issue 12:123504
- [31] Paul F. Fewster "Advances in the structural characterisation of semiconductor crystals by X-ray scattering methods" Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials (2004) 48/49: 245 273.
- [32] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouvie're "Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN" Phys. Rev. B (1997) 56: R7069–R7072
- [33] Venables J A "Introduction to Surface and Thin Film Process (Cambridge: Cambridge University)" (2000)
- [34] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer" Appl. Phys. Lett. (1986) 48, issue 5: 353
- [35] Shuji. Nakamura "GaN Growth Using GaN Buffer Layer" Jpn. J. Appl. Phys. (1991) 30: L1705-L1707
- [36] H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "H Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "Heteroepitaxial Growth and the Effect of Strain on the Luminescent Properties of GaN Films on (11-20) and (0001) Sapphire Substrates" Jpn. J. Appl. Phys. (1988) 27: L1384
- [37] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, and I. Akasaki: "Relaxation process of the thermal strain in the GaN/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure and determination of the intrinsic lattice constant of GaN free from the strain" Jpn. J. Appl. Phys. (1992) 31: L1454
- [38] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka, S. Minagawa, S "Nitridation process of sapphirre substrate surface and its effect on the growth of GaN" J. Appl. Phys. (1996) 79:3487.
- [39] Jong-Sik Paek, Kyoung-Kook Kim, Ji-Myon Lee, Dong-Joon Kim, Min-Su Yi,Do Young Noh, Hyo-Gun Kim, Seong-Ju Park "Nitridation of sapphire substrate and its effect on the growth of GaN layer at low temperature" Journal of Crystal Growth (1999) 200:3487
- [40] N. Grandjean, J. Massies, Y. Martinez, P. Venn6gu6s, M. Leroux, M. Laügt

- "GaN epitaxial growth on sapphire (0001): the role of the substrate nitridation"

  Journal of Crystal Growth (1997) 178:220-228
- [41] Maria Losurdo, Pio Capezzuto, and Giovanni Bruno, Gon Namkoong, W. Alan Doolittle, and April S. Brown "Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma assisted molecular beam epitaxy: Part II. Interplay between chemistry and structure of layers" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME (2002) 91, NUMBER 4:2508-2518
- [42] B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen and E. Haus, H. Riechert, J. S. Speck "Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2000) VOLUME 88, NUMBER 4:1855-1860
- [43] B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblenz, C. Elsass, P. Fini, and S. Den Baars, U. Mishra, J. S. Speck "Optimization of the surface morphologies and electron mobilities in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy" APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME (2000) 77, NUMBER 18: 2885-2887
- [44] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz, R. Beresford The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN-and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si (1 1 1)" Journal of Crystal Growth (1998) 183:23-30
- [45] Adelmann C, arigiannidou E, labert D, Daudin B, Fanget, S. Bru-Chevallier,
   C. Shibata, T. Tanaka, M. "Growth and optical properties of GaN/AlN quantum wells" APPLIED PHYSICS LETTERS (2003) VOLUME 82,
   NUMBER 23:4154-4156
- [46] G. Koblmüller, J. Brown R. Averbeck and H. Riechert P. Pongratz and J. S. Speck "Continuous evolution of Ga adlayer coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN" APPLIED PHYSICS LETTERS (2005) 86, 041908
- [47] G. Mula, C. Adelmann, S. Moehl, J. Oullier, and B. Daudin, "Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001)" Phys. Rev. B (2001) 64, 195406

- [48] C. Adelmann, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, G. Mula, and B. Daudin, "Dynamically stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN" J. Appl. Phys. (2002) 91, 9638
- [49] Koblmueller G, Averbeck R, Geelhaar L, Riechert H, Hösler W and Pongratz P "Growth diagram and morphologies of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy" J. Appl. Phys. (2003) 93:9591
- [50] Ren F, Hao Z B, Hu J N, Zhang C and Luo Y "Effects of AlN nucleation layer thickness on crystal quality of AlN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy" Chin. Phys. B (2010) 19:116801
- [51] Guido Mula, C. Adelmann, S. Moehl, J. Oullier and B. Daudin "Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001)" PHYSICAL REVIEW B (2001) VOLUME 64: 195406
- [52]L. Liu, B. Liu, and J. H. Edgar,S. Rajasingam and M. Kuball "Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME (2002) 92, NUMBER 9:5183-5188
- [53] WILLIAM G. PERRY, T. ZHELEVA, M.D. BREMSER, and R.F. DAVI, W. SHAN and J.J. SONG "Correlation of Biaxial Strains, Bound Exciton Energies, and Defect Microstructures in GaN Films Grownon AIN/6H-SiC(0001) Substrates", Journal of electronic Materials (1997) Vol. 26, No. 3:224-231
- [54] Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu, Toshiki Makimoto. "Threading dislocations in heteroepitaxial AlN layer grown by MOVPE on SiC (0 0 0 1) substrate" Journal of Crystal Growth (2007) 298:310-315
- [55] R. Langer, A. Barski, A. Barbier, G. Renaud, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski "Strain relaxation in AlN epitaxial layers grown on GaN single crystals" Journal of Crystal Growth (1999) 205:31-35
- [56] Prokofyeva T, Seon A, Vanbuskirk J, Holtz M, Nikishin S A, Faleev N N, Temkin H and Zollner S "Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon" Phys. Rev. B. (2001) 63 125313
- [57] R.J. Bruls 1, H.T. Hintzen, G. de With, R. Metselaar "The temperature

- dependence of the Young's modulus of MgSiN2, AlN and Si3N4" Journal of the European Ceramic Society (2001) 21:263-268
- [58] A. N. Cleland, M. Pophristic and I. Ferguson "Single-crystal aluminum nitride nanomechanical resonators" APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME (2001) 79, NUMBER 13:2070
- [59] J. Keckes, S. Six, W. Tesch, R. Resel, B. Rauschenbach "Evaluation of thermal and growth stresses in heteroepitaxialAlN thin films formed on (0 0 0 1) sapphire by pulsed laser ablation" Journal of Crystal Growth (2002) 240:80–86
- [60] W.D. Nix and B.M. Clemens "Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films" Journal of materials research (1999) Vol. 14,No.8:3467-3473
- [61] Srinivasan Raghavan and Joan M. Redwing "Intrinsic stresses in AlN layers grown by metal organic chemical vapor deposition on (0001) sapphire and (111) Si substrates" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2004) VOLUME 96, NUMBER 5: 2995-3003
- [62] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Faleev, and H. Temkin "Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon" Phys. Rev. B (2001) 63 125313
- [63] Yang S, Miyagawa R, Miyake H, Hiramatsu K and Harima H "Raman Scattering Spectroscopy of Residual Stresses in Epitaxial AlN Films" Appl. Phys. Express. (2011) 4: 031001
- [64] W J Meng, J A Sell, G L Eesley and T A Perry "Measurement of intrinsic stresses during growth of aluminum nitride thinfilms by reactive sputter deposition" J. Appl. Phys. (1993) 74, 15: 2411-2414

## 研究生期间发表论文

 Epitaxy of Al-Droplet-Free AlN Layer with Step-Flow Feature by Molecular Beam Epitaxy

PAN Jian-Hai(潘建海), WANG Xin-Qiang(王新强), CHEN Guang(陈广), LIU Shi-Tao(刘世韬), FENG Li(冯丽), XU Fujun(许福军), TANG Ning(唐宁), SHEN Bo(沈波)

CHIN. PHYS. LETT. Vol. 28, No. 6 (2011) 068102

2. Hole mobility in wurtzite InN

N. Ma, X. Q. Wang, S.T. Liu, G. Chen, J.H. Pan, L. Feng, F.J. Xu, N. Tang, and B. Shen

APPLIED PHYSICS LETTERS (publishing online soon)

 Intersubband transitions at atmospheric window in AlxGa1-xN/GaN multiple quantum wells grown on GaN/sapphire templates adopting AlN/GaN superlattices interlayer

C. C. Huang, F. J. Xu, X. D. Yan, J. Song, Z. Y. Xu, L. B. Cen, Y. Wang, J. H. Pan, X. Q. Wang, Z. J. Yang, B. Shen, B. S. Zhang, X. S. Chen, and W. Lu APPLIED PHYSICS LETTERS 98, 132105 (2011)

# 北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

## 原创性声明

本人郑重声明: 所呈交的学位论文,是本人在导师的指导下,独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外,本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体,均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名: 潘龙舟 日期: 乙川 年 6月14日

## 学位论文使用授权说明

(必须装订在提交学校图书馆的印刷本)

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定,即:

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本;
- 学校有权保存学位论文的印刷本和电子版,并提供目录检索与阅览服务,在校园网上提供服务;
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文;
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版,授权学校□一年/□两年/□三年以后,在校园网上全文发布。

(保密论文在解密后遵守此规定)

论文作者签名: 潘建海 导师签名: 人と ノ

日期: 2011年6月14日

#### 致谢

光阴荏苒,三年的研究生生涯,觉似昨天一般。在研究生阶段的学习、研究和生活之中,我学到了一些知识,也吸取了一些教训、获得了一些感悟。我要感谢所有在这三年的科研经历之中给予我帮助的人,是他们给予了我精神和物质的支持,也感谢所有给予我感悟的人,是他们让我真正地获得进步。

首先感谢沈波老师的耐心指导和教诲,沈老师有着严肃认真的学术态度、深刻的学术思想和灵活处理问题的方式,他能够一针见血地指出问题的要害并针对问题的要害做出逻辑严明的分析。对于难以解决的问题,总是能够条分缕析问题背后的内在逻辑,通过抓住主要矛盾和次要矛盾提出可行性的解决方案。他让我在科研上和工作中学到了许多宝贵和深刻的东西,是我的一笔终身财富!

然后,感谢对我指点颇多的王新强老师,王老师有着严谨而活跃的学术思维, 对学术问题高度敏锐。当我在研究中碰到的许多问题无法解决时,每次与王老师 讨论他都能不厌其烦、认真细心地为我指出问题的症结所在,让我在科研中能够 不断取得进步。王老师对学生要求很高,他希望我们能够尽自己最大的努力做好 科研工作,夯实我们的基础。同时,他对自己要求也非常高,他能亲历亲为地做 好每一件事,这一点让我深为佩服,是我学习的榜样。另一方面,王老师在生活 上也给予过我很多的帮助,他充分地理解和帮助我解决所遇到的困难。非常感谢 他对我一直以来的支持和帮助,他是我的引路人,也是我以后工作的精神标尺!

感谢秦志新老师、许福军老师和唐宁老师,他们经常指导我的科研工作,给予了我很大帮助,使得我的科研工作进展更加顺利。感谢 MBE 实验室的师弟师妹—陈广、刘世韬、冯丽、马定宇、郑显通、李瑶、方仙法,与他们一起学习和研究是一段开心的、受益颇多的和记忆深刻的经历,他们也给了我许多的实验上的帮助,在此表示感谢。最后感谢桑丽雯、岑龙斌、苗振林、宋杰、林芳、马楠等师兄师姐的无私帮助,感谢何鑫、黄呈橙、李广如、杜彦浩、李磊、颜建、张帅等同学,他们也给予了我很多的帮助,在此一并致意。

研究生生涯的结束是一个新的开始。不论怎样,过去并不意味着将来,将来 也不决定于现在。但是,留在脑海中的感悟和记忆将日久弥深不可替代,它们将 指引着我前进的方向和步伐。