

色散对 GaN 和 ZnO 的 XRD 摇摆曲线的影响*

王 立 方文卿 蒲 勇 郑畅达 戴江南 莫春兰 江风益[†]

(南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

摘要: 在用 X 射线双晶衍射研究 GaN 和 ZnO 结晶性能的实验中, 观察到 (102) 非对称衍射摇摆曲线的半峰宽比 (002) 对称衍射更窄以及 ZnO (002) 摇摆曲线分裂的现象. 经研究证实, 这是由于 K_2 线参与衍射引起的. 通过计算 K_1 和 K_2 线在不同晶面衍射的分离角并与实验现象对比, 阐明了 GaN 样品 (102) 半峰宽比 (002) 小以及 ZnO (002) 衍射峰分裂的原因. 在此基础上, 进一步分析了在使用不同参考晶体的双晶衍射系统中, GaN 和 ZnO 的各晶面被 X 射线色散展宽的情况, 并提出, 在使用 Si, Ge 或 GaAs 的 (220) 面为参考晶面的双晶衍射仪中, GaN 和 ZnO 的 (002) 和 (102) 面摇摆曲线的半峰宽受色散效应的影响小; 而在使用 Si, Ge 或 GaAs 的 (004) 面为参考晶面的双晶衍射系统中, (002) 和 (102) 面摇摆曲线的半峰宽受色散效应影响较大, 此时 (004) 和 (103) 受色散影响小, 因此用来表征晶体质量将更可靠.

关键词: GaN; ZnO; 金属有机物化学气相沉积; X 射线双晶衍射; 色散效应

PACC: 6110F; 6855

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)05-0917-05

1 引言

GaN 和 ZnO 是当前半导体材料中的研究热点. 它们在短波长发光器件、高温大功率电子器件、紫外探测器等领域具有广泛的应用. GaN 和 ZnO 都是纤锌矿结构的材料, 二者的晶格参数非常接近. 而且这两种材料常采用相同的生长方法和相同的衬底, 如用 MOCVD 或 MBE 法在蓝宝石衬底上生长, 因此二者表现出相似的结晶特性. 经过最近十几年的研究, GaN 材料的结晶性能有了很大的提高, 目前已经实现了 GaN 基 LED 等器件的产业化^[1]. 最近几年, ZnO 的研究也取得了重大进展, 晶体质量已大大提高^[2-4].

X 射线双晶衍射是用来研究材料结构性质的重要手段^[5,6]. 长期以来, 由于制备的 GaN 和 ZnO 的晶体含有较多缺陷, 因此对衍射系统的分辨率和精度要求也不太高. 随着材料生长技术的进步, 近年来制备的 GaN 和 ZnO 材料已经具有较高的结晶完整度. 因此, 三晶衍射等高分辨 X 射线衍射技术被广

泛用来研究它们的结构性质^[7,8]. 然而, 由于条件的限制, 许多研究人员采用仍然普通的双晶衍射方法. 由于普通的双晶衍射仪本身对摇摆曲线的线宽有较大的影响, 这对高完整性晶体来说不能忽略, 因此研究衍射系统对摇摆曲线半峰宽的影响对于了解材料的真实性质就显得非常重要. 例如, 由于无法得到足够完整的 GaN 和 ZnO 单晶体, 在用双晶衍射进行测量时必须采用有色散的 (+n, -m) 配置, 常用的参考晶体有 Ge, Si, GaAs 等的 (004) 面和 (220) 面等. 由于不同的配置方式以及不同的衍射面对色散效应的敏感度差异很大, 因此必须首先明确这些差异, 在此基础上对各种衍射曲线的比较才有意义. 在 GaN 和 ZnO 的双晶衍射测量中, 我们观察到 GaN (102) 摇摆曲线半峰宽比 (002) 窄和 ZnO 摇摆曲线分裂的现象. 本文在用 K_2 线参与衍射对这些现象进行解释的基础上, 进一步讨论了使用不同参考晶面的双晶衍射系统中色散效应对样品不同衍射面的影响, 并提出在不同系统中宜采用不同晶面的摇摆曲线来表征 GaN 和 ZnO 的晶体质量.

* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2003AA302160)

[†] 通信作者, Email: jiangfy@163.com

2004-07-01 收到, 2004-09-26 定稿

2 实验

本文使用的 GaN 样品是采用 Thomas Swan 公司(英国)生产的 CSS MOCVD 7 片机生长的,生长压力为 1.33×10^4 Pa. 采用两步法生长,缓冲层厚度 25nm,薄膜总厚度约 3.0 μ m. ZnO 样品采用本研究组自制的常压 MOCVD 系统生长,同样采用两步法生长,薄膜总厚度也是 3.0 μ m.

样品的双晶衍射摇摆曲线是采用 BEDE 公司(英国)生产的 QC200 双晶衍射仪测量的. 使用 Cu 靶的 K 线为光源. 参考晶体和待测样品采用 (+n, -m) 排列. 参考晶体为 Ge(004). X 射线光源高压 40kV,工作电流为 2mA. (102)和(103)非对称衍射采用倾斜对称测量.

3 结果和讨论

图 1 是我们用 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上生长的一个典型 GaN 样品的(002)和(102)摇摆曲线. 从图中可以清楚看到(002)面摇摆曲线峰型不对称,左边有很大的拖尾,FWHM 为 398. (102)摇摆曲线比较对称,FWHM 为 336,比(002)小 62. 根据 Heying 等人^[7]的研究,GaN 的(002)摇摆曲线仅由螺位错和混合位错展宽,而(102)摇摆曲线被所有位错展宽,并且由于 GaN 外延膜中刃位错占大部分,所以 GaN(102)摇摆曲线应该具有比(002)更大的半峰宽,绝大多数文献报道的结果也确实如此^[6-8]. 因此该现象与上述理论不符.

图 2 是用 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长的一个典型 ZnO 样品的(002)和(102)摇摆曲线. 该 ZnO 样品(002)摇摆曲线具有更窄的线宽,但被明显地分裂成两个峰. 双峰的距离约为 160',分峰拟和得到半峰宽分别为 140 和 110'. (102)摇摆曲线为一个单峰,半峰宽为 266'.

根据双峰的形状,我们推测这可能是因为 K_1 和 K_2 同时参与衍射,由于色散效应导致分离引起的现象. 为了证实这一推测,我们对 K_1 和 K_2 衍射峰位进行了计算.

对 Bragg 方程进行微分,得到如下公式:

$$\Delta \theta = \frac{\lambda}{2d} \frac{1}{\sin^2 \theta} \Delta d$$

式中 θ 为样品衍射面的 Bragg 角; θ_0 为参考晶体的 Bragg 角; λ 为 X 射线波长; d 为 X 射线的波长

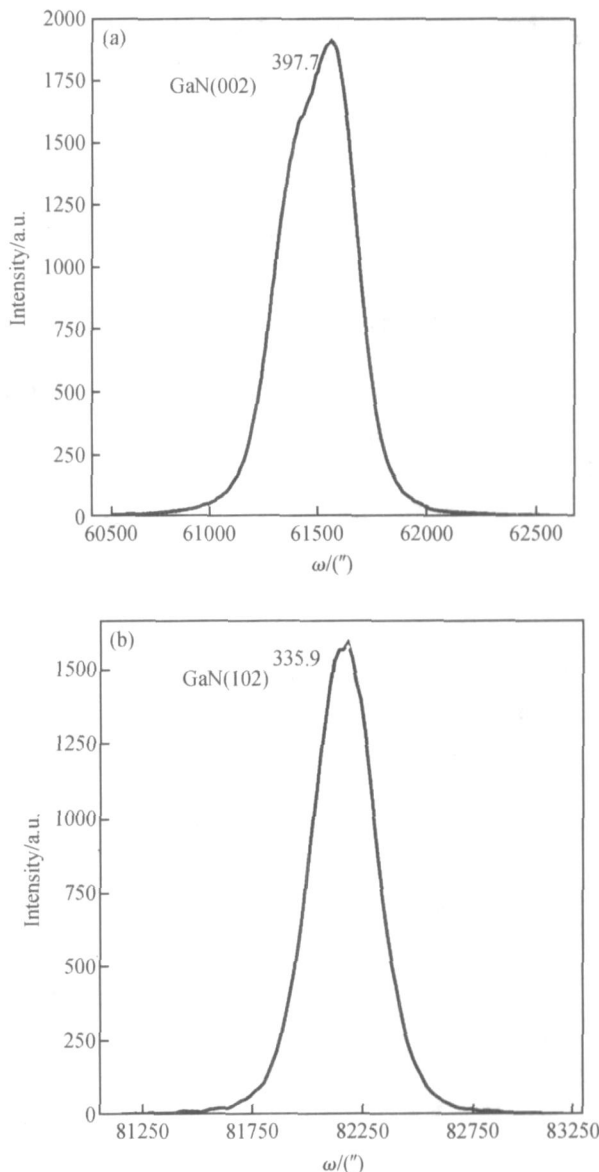


图 1 本文用 MOCVD 法制备的 GaN 薄膜的(002)和(102)衍射摇摆曲线(未加狭缝)

Fig.1 (002) and (102) rocking curves of the GaN sample (no slit was used)

分布宽度; $\Delta \theta$ 为摇摆曲线的展宽. 因此当 K_1 和 K_2 同时照射到 ZnO 样品上时,它们的(002)面衍射的角差为:

$$\begin{aligned} \Delta \theta_{002} &= \frac{\lambda}{2d} \left(\frac{1}{\sin^2 17.2846^\circ} - \frac{1}{\sin^2 32.9959^\circ} \right) \times \\ &= \frac{0.00383}{1.54056} \times 180^\circ \\ &= 0.0481^\circ = 174' \end{aligned}$$

该数值与图 2(a)中双峰分离的距离吻合得很好. 为了进一步验证,我们测量了几种高质量的单晶片:Si(004),Al₂O₃(006)和 GaAs(004)的摇摆曲线,分别得到 Si(004)和 Al₂O₃(006)摇摆曲线双峰分离

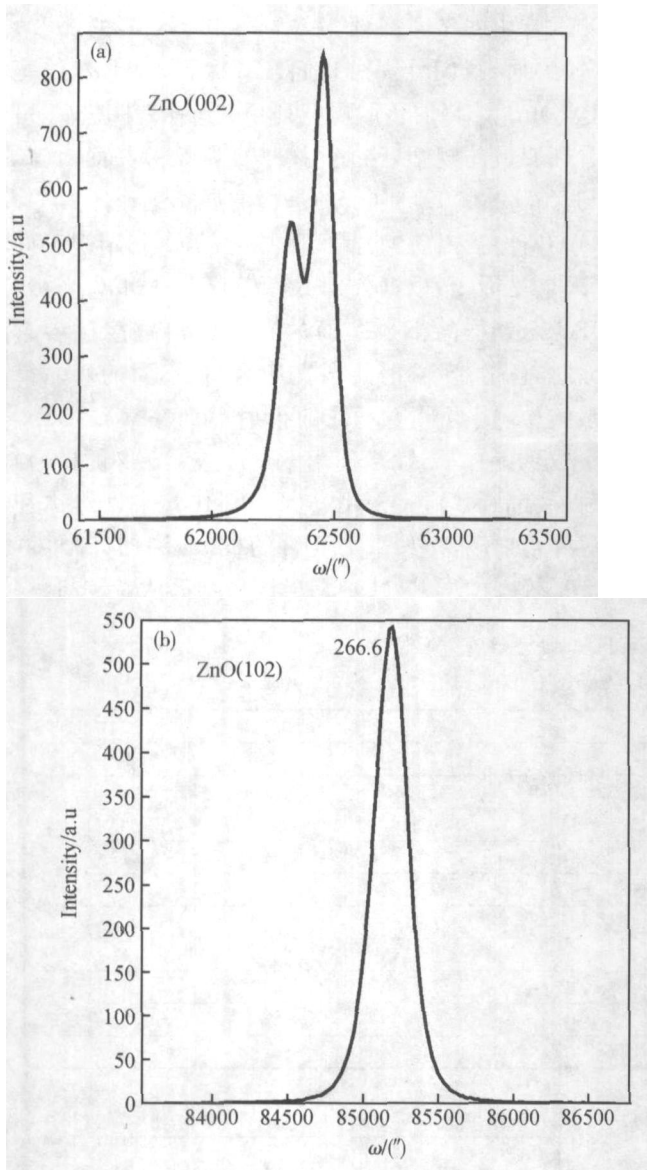


图 2 本文用 MOCVD 法制备的 ZnO 薄膜的 (002) 和 (102) 衍射摇摆曲线 (未加狭缝)

Fig.2 (002) and (102) rocking curves of the ZnO sample (no slit was used)

约为 20 和 139 ,GaAs 则不出现双峰. 这些结果都与计算值(21 ,137 ,0. 4) 完全吻合,证明我们的分析是正确的,由于篇幅原因,此三幅图谱未给出.

对于 ZnO(102) 面,有:

$$\begin{aligned}
 102 &= / \tan 36. 2829 - \tan 32. 9959 / \times \\
 &0. 00383 / 1. 54056 \times 180 / \\
 &= 0. 0298 ^\circ = 107
 \end{aligned}$$

对于 GaN ,用同样的方法算得: 002 = 173 , 102 = 104 . 据此,我们可以对上述现象作出如下解释:

由于 K₂ 的进入并发生衍射,实际上测得的 (002) 和 (102) 摇摆曲线都是由两个峰叠加而成的.

对于本文的 GaN 样品,由于刃位错密度比较小,(002) 和 (102) 摇摆曲线实际的半峰宽比较接近,而 (002) 被 K₂ 的展宽要比 (102) 大得多,因此造成 (102) 比 (002) 更窄的反常现象. 而对于本文的 ZnO 样品,(002) 摇摆曲线的半峰宽已经很小,小于 K₁ 和 K₂ 衍射峰的分离角,因此这两个峰被清楚地分开. 在 (102) 摇摆曲线中,由于分离角小而半峰宽较大,所以双峰完全融合,表现为一个较对称的单峰. 需要指出的是,在半峰宽很大的样品中,这种 (002) 半峰宽小于 (102) 的现象不会出现, K₂ 只是使衍射曲线加宽,容易被忽略.

由于 K₁ 和 K₂ 衍射线有一定的分离角,可以用一适当的狭缝加以分离. 我们在探测器前加一 0. 1mm 的窄缝对上述样品重新测量. 得到的摇摆曲线如图 3 所示. 从图中数据可以看出:加狭缝后,(002) 面的 FWHM 大大减小,ZnO 和 GaN 分别减小到了 118 和 243 ;而 (102) 面半峰宽的减小不多,ZnO 和 GaN 分别只减小到 232 和 327 . 其原因在

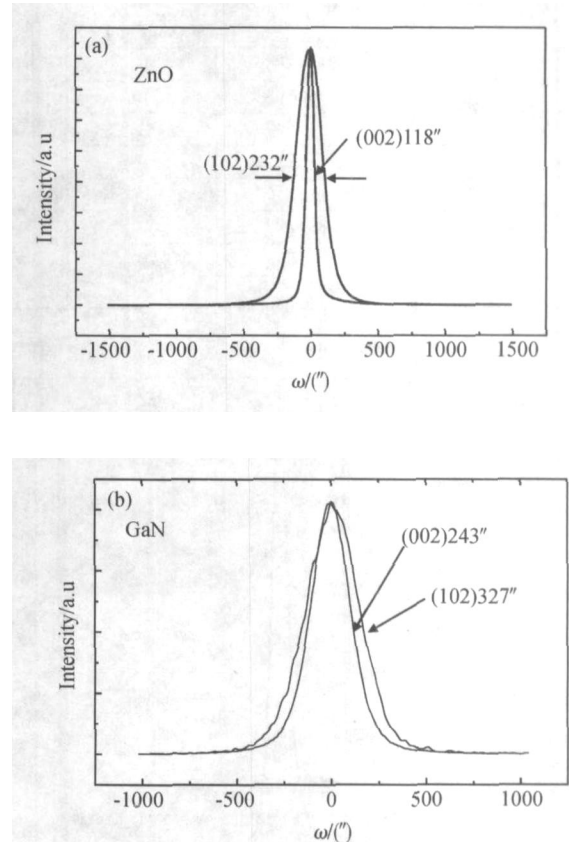


图 3 加 0. 1mm 狭缝测得的 GaN 和 ZnO 样品的 (002) 和 (102) 衍射摇摆曲线

Fig.3 (002) and (102) rocking curves measured with a 0. 1mm slit

于这两个面的双峰分离的大小不同,这进一步证实了我们的结论.值得说明的是,本文报道的 ZnO (102) 摇摆曲线半峰宽是目前文献报道的最小值,而 (002) 半峰宽则是 MOCVD 法生长的 ZnO 样品报道的最小值.

我们知道在普通的双晶系统中,实际上难以把 K_2 完全分离掉,因此 K_2 对摇摆曲线的展宽效应不容忽视;而即使 K_2 被完全分离, K_1 本身也有一定的宽度^[9].在普通双晶衍射仪中,入射样品的 K_1 线光谱宽度大于 10^{-4} nm,在 (+n, -m) 排列中,由于色散效应,各衍射面的摇摆曲线将被展宽,根据不同的参考晶面和样品晶面,展宽程度差异很大.当晶体质量较高,这些展宽效应对摇摆曲线的展宽影响很大,非常有必要明确这些差异.由于 GaN 和 ZnO

测试常用的参考晶面为 Si, Ge 和 GaAs 的 (220) 或 (004) 面,我们分别对它们作了计算,设 K_1 线宽为 10^{-4} nm,计算的色散展宽列于表 1.从表中数据可以看到明显的规律,当使用 (220) 为参考晶面时, GaN 和 ZnO 的 (002) 和 (102) 晶面的展宽远小于 (004) 和 (103);而当以 (004) 晶面为参考晶面时,情况正好相反.这是因为,根据公式 $\Delta\theta = |\tan \theta_m - \tan \theta_n| (\lambda / d) / 180^\circ$,当样品衍射晶面的布拉格角越接近参考晶面时,色散越小.因此本文认为,在不同的双晶衍射系统中,应当采用不同的衍射晶面来表征 GaN 和 ZnO 的晶体质量.当使用 Si, Ge 或 GaAs 的 (004) 面为参考晶面时,宜采用 (004) 和 (103) 来做对称和非对称衍射测量;如采用通常的 (002) 和 (102) 将可能带来较大的误差,特别是当样品结晶质量越高,这一

表 1 不同参考晶面对 GaN 和 ZnO 的不同衍射面的色散展宽(单位:°)

Table 1 Wavelength dispersion of GaN and ZnO under different diffraction configuration

被测材料	参考晶面 数据	(220)			(004)			
		Si	GaAs	Ge	Si	GaAs	Ge	
		23.6504	22.6671	22.6484	34.5635	33.0250	32.9959	
GaN	(002)	17.2846	17	14	14	51	45	45
	(004)	36.4583	40	43	43	7	12	12
	(102)	24.0489	1	4	4	32	27	27
	(103)	31.7192	24	27	27	9	4	4
ZnO	(002)	17.2107	17	14	14	51	46	45
	(004)	36.2829	40	42	42	6	11	11
	(102)	23.7695	0	3	3	33	28	28
	(103)	31.4283	23	26	26	10	5	5

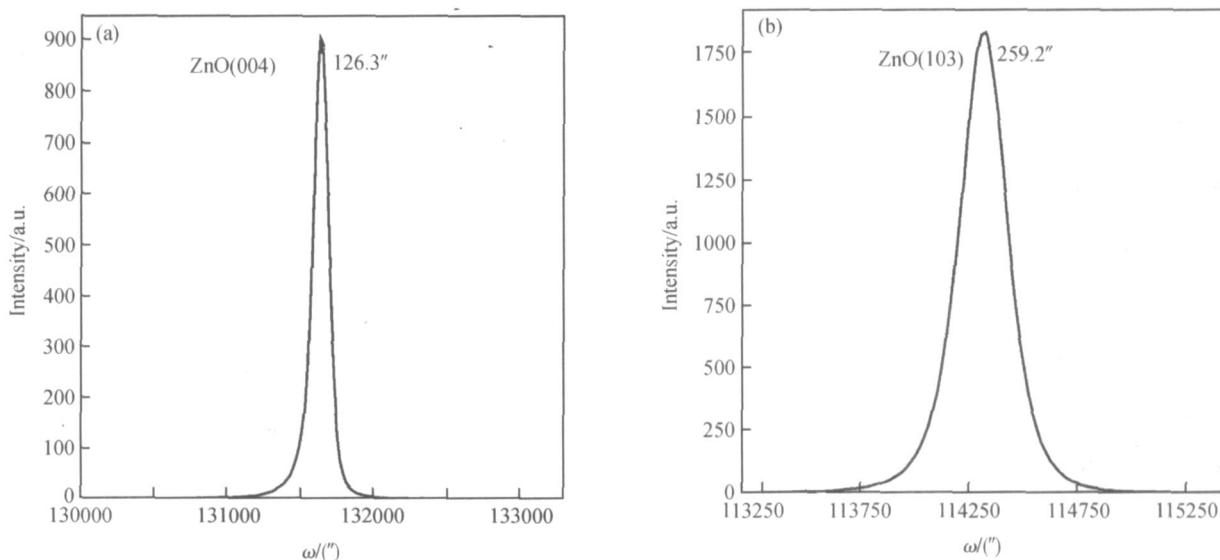


图 4 本文制备的 ZnO 薄膜的 (004) 和 (103) 衍射摇摆曲线(未加狭缝)

Fig. 4 (004) and (103) rocking curves of the ZnO sample(no slit was used)

现象越严重.

为了从实验上验证我们的结论,我们测量了 ZnO 样品的(004)和(103)摇摆曲线(未加狭缝),如图 4 所示,其半峰宽分别为 126 和 259,远小于(002)和(102)不加狭缝时得到的值,与我们的预期结果完全一致.

4 结论

用 X 射线双晶衍射仪测量了 GaN 和 ZnO 不同衍射面的摇摆曲线,分析了色散效应对(002),(102),(004)和(103)等衍射面摇摆曲线的展宽.结果表明当色散效应较大时,如果 K_2 未被分离,将会在晶体质量较高的样品中造成非对称衍射半峰宽小于对称衍射以及衍射峰分裂等现象.通过进一步分析,本文提出,在用双晶衍射对高质量的 GaN 和 ZnO 进行表征时,应根据参考晶面选择样品不同的衍射晶面进行测量,在使用 Si, Ge 或 GaAs 的(004)面为参考晶面的普通双晶系统中,(004)和(103)面比通常测量的(002)和(102)面受色散效应的影响小得多,作为晶体质量的指标将更可靠.

参考文献

[1] Nakamura S. The blue laser diode. Berlin : Springer-Verlag ,

2000

- [2] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. 23rd Int Conf on the Physics of Semiconductors, World Scientific, Singapore, 1996:1453
- [3] Chen Y, Ko H, Hong S, et al. Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃ (0001) by using a MgO buffer layer. Appl Phys Lett, 2000, 76:559
- [4] Ji Zhenguo, Song Yongliang, Yang Chengxing, et al. Characterization of ZnO thin film preparation by sol-gel spinning coating. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25 (1) :52 (in Chinese) [季振国,宋永梁,杨成兴,等.溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜及表征.半导体学报,2004,25(1):52]
- [5] Lu Min, Fang Huizhi, Li Zilan, et al. Multi-buffer layers effect on characteristic of GaN grown by MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25 (5) :526 (in Chinese) [陆敏,方慧智,黎子兰,等.多缓冲层对 MOCVD 生长的 GaN 性能的影响.半导体学报,2004,25(5):526]
- [6] Zheng X H, Wang W T, Fang Z H, et al. Method for measurement of lattice parameter of cubic GaN layers on GaAs (001). J Cryst Growth, 2003, 250:345
- [7] Heying B, We X H, Keller S, et al. Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films. Appl Phys Lett, 1996, 68(5) :643
- [8] Heike H, Kirchner V, Einfeldt S, et al. X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN. Appl Phys Lett, 2000, 77(14) :2145
- [9] Keith B D, Tanner B K. High resolution X-ray diffractometry and topography. London : Taylor & Francis, 1998

Influence of Dispersion on ZnO and GaN XRD Rocking Curves^{*}

Wang Li, Fang Wenqing, Pu Yong, Zheng Changda, Dai Jiangnan, Mo Chunlan, and Jiang Fengyi[†]

(Education ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract : Smaller FWHM of (102) rocking curve than (002) is observed in the double crystal XRD study of GaN films and peak splitting is observed in ZnO (002) rocking curves. By calculating the K_1 - K_2 separation and comparing it with the distance of the two peaks in the ZnO (002) rocking curve, it is confirmed that these abnormal phenomena are introduced by the simultaneous diffraction of K_1 and K_2 lines. This is proved by the exact coincidence of the measured and calculated separation of high quality Si, GaAs, and sapphire crystal. Further analysis reveal that in double crystal diffraction systems using Ge(004), Si(004) or GaAs(004) as the reference crystal, the rocking curves of (004) and (103) plane of GaN and ZnO will be broadened much less by the wavelength dispersion than the commonly used (002) and (102) plane. So their FWHM will be more suitable indicator for the crystal quality of GaN and ZnO when use these diffraction systems.

Key words : GaN; ZnO; MOCVD; double-crystal XRD; dispersion

PACC : 6110F; 6855

Article ID : 0253-4177(2005)05-0917-05

^{*} Project supported by National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA302160)

[†] Corresponding author, Email: jiangfy@163.com

Received 1 July 2004, revised manuscript received 26 September 2004