

HVPE 生长 GaN 的 X 射线衍射研究及 GaN 纳米结构的湿法制备
X-ray diffraction studies of HVPE-grown GaN layers and the fabrication of
GaN nanostructures by wet etching

研究生姓名： 刘建奇

指导教师姓名： 杨 辉 研究员

徐 科 研究员

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

中国科学院研究生院

苏州 215123, 中国

Doctor Degree Candidate: Jianqi Liu

Supervisor: Prof. Hui Yang

Prof. Ke Xu

Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences

Graduate School of the Chinese Academy of Sciences

Suzhou 215123, P.R.CHINA

关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权益之问题，将可能承担法律责任。

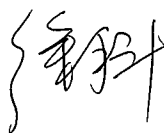
关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

(涉密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签 名: 刘建奇

导师签名:



日 期: 2011. 5. 28

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名: 刘建奇

导师签名:



日 期: 2011. 5. 28

摘 要

HVPE 方法生长 GaN 在降低 GaN 位错密度及其同质衬底的制备和产业化方面存在重要的应用。但是 HVPE 生长的 GaN 厚膜通常存在翘曲,这将对高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)的线形产生影响,从而影响了 HR-XRD 表征 GaN 厚膜位错密度和晶体质量的准确性。同时,由于 GaN 膜中存在高的位错密度,如何去除 GaN 膜中的存在位错部分以及对膜中的位错进行湿法腐蚀也是现阶段研究的热点。本文,我们首先研究了如何采用高分辨 X 射线衍射准确表征 HVPE 生长 GaN 晶体质量的问题,然后我们采用湿法腐蚀的手段,对 GaN 膜中的位错进行选择性的腐蚀研究,得到了两种 GaN 纳米结构,取得的成果如下:

1. 修正了近期发展的 X 射线摇摆曲线线形分析模型—Kaganer 模型,并用之于估算 HVPE 生长的 GaN 厚膜的位错密度。与修正前相比,此法大大降低了计算量,提高了 Kaganer 模型在实际应用中的可操作性。通过与其它位错表征手段对比我们发现修正后的 Kaganer 模型能够和其它手段得到的位错密度吻合得比较好。
2. 研究了 GaN 晶面翘曲对双轴晶和三轴晶模式下 X 射线摇摆曲线的影响。在两种模式下,我们就如何减小或者消除翘曲对摇摆曲线的加宽进行了探讨,并分别提出了切实可行的方法用于准确测量位错所引起的 tilt 角和 twist 角,我们将这一方法实际运用于 HVPE 生长 GaN 厚膜,能够很好地起到指导生长的作用。
3. 基于 GaN 的 X 射线摇摆曲线存在翘曲和水平共格尺寸两种加宽以及线形并非完全为洛仑兹或者高斯分布的现实,我们通过 Pseudo-Voigt (P-V) 函数对测量的摇摆曲线进行拟合得到其实际分布,然后对 Williamson-Hall 绘图法进行了修正。在使用修正后的 Williamson-Hall 绘图法用于分析 GaN 膜时,我们无须考虑实验采用的狭缝条件,而能同时去除翘曲和水平共格尺寸对摇摆曲线的加宽,得到净的螺位错引起的 tilt 角。
4. 采用无电极光电化学腐蚀的方法,对 MOCVD 生长的 GaN 薄膜进行湿法腐蚀,成功制备了 GaN 纳米锥阵列。通过 TEM 研究发现此纳米锥阵列为包裹了位错的晶态 GaN。根据纳米锥阵列的实际结构,我们提出了此条件下腐蚀的机理,直接解决了现有的关于此法制备的 GaN 纳米锥在结构和形成机制方面存在的争议。同时我们发现与未腐蚀的 GaN 薄膜以及纳米锥下面所残留的 GaN 薄膜相比,所制备的 GaN 纳米锥阵列处于近无应力状态;从实验和理论证明了 GaN 纳米锥阵列光吸收性能优于 GaN 纳米线阵列以及 GaN 薄膜;研究发现此纳米锥阵列具有像 ZnO、GaN 和 InN 纳米线一样的压电效

应，在低成本纳米发电机方面存在潜在应用。

5. 采用无电极光电化学腐蚀的方法，对 HVPE 生长的 GaN 厚膜进行湿法腐蚀，成功制备了 GaN 纳米线阵列。我们通过腐蚀过程中形貌的演化和 TEM 研究证实了此纳米线为高质量的无位错纳米线。通过 HRXRD 和拉曼光谱研究证实与下面处于压应力的残余膜相比，此纳米线阵列处于无应力状态。通过接触模式下的导电 AFM 证实此纳米线具有良好的纳米压电效应，可以用于纳米发电机。实验表明此纳米线的光学性能较腐蚀前 GaN 膜的光学性能有显著的提高，为后续高质量 GaN 基纳米光电子器件奠定了基础。

关键词：Kaganer 模型、晶面翘曲、tilt 角和 twist 角、Williamson-Hall Plots、无电极光电化学腐蚀、GaN 纳米线和纳米锥阵列

Abstract

The growth of GaN by HVPE method is very important on the reduction of the dislocation density as well as the fabrication and commercialization of GaN free standing substrates. However, thick GaN layers grown on hetero-substrates by HVPE are always highly curved, which can broaden the width of the X-ray rocking curve. So it is difficult to characterize the crystal quality of HVPE-grown thick GaN layers fast and reliable in term of full width at half maximum (FWHM) by the use of high resolution X-ray diffraction (HRXRD). Owing to the high dislocation density of GaN layers, how to get rid of the dislocation parts as well as wet to etch the dislocation area are hot topics of GaN material research at present. In this dissertation, we aim at the study of the effects of curvature on X-ray rocking curve and the methods to decrease or eliminate the curvature effects. In the other hand, we wet etch GaN layers to form nanostructures by electrodeless photoelectrochemical (PEC) etching method. The main research results are as follows:

1. We modified a recently proposed X-ray rocking curve line profile analytic mode — Kaganer mode. We used it to estimate the dislocation density of HVPE-grwon thick GaN layers. Compared with Kaganer mode, the modified Kaganar mode can decrease calculated time dramatically and be easily used in our work. In addition, the dislocation density obtained from the modified Kaganer mode is well consistent with that obtained from other methods.
2. The effects of wafer curvature on the X-ray rocking curves under double-axis and triple-axis modes were studied. We studied how to decrease or eliminate the broadening by the curvature in the two modes. We proposed some operable methods to obtain reliable tilt and twist angles of the HVPE-grown GaN thick layers. The results showed that our methods can decrease or eliminate the broadening by the curvature effectively and can be used to provide useful feedback to our GaN growth.
3. Williamson-Hall (W-H) analysis is often used to separate the lateral coherence length (LCL) broadening and dislocation broadening on the ω -scan with a

Lorentzian distribution under triple-axis mode. However, besides the LCL broadening and dislocation broadening, curvature also can broaden the ω -scan peak. Usually, the ω -scan can be more precisely described by a Pseudo-Voigt (P-V) function than a Lorentzian function. Based on the P-V fit peak profile, we modified the W-H plots. Both LCL broadening and curvature broadening can be eliminated from (00 l) ω -scans plots simultaneously, and a reliable tilt can be obtained. This method is a good complementary for the existing method, but is more convenient.

4. GaN nanopyramid (NP) arrays have been fabricated by a convenient electrodeless PEC etching method. Transmission electron microscopy (TEM) measurement indicates that these NPs are composed of crystalline GaN surrounding a dislocation. HRXRD and the micro-Raman spectrum reveal a highly compressive stress relaxation in the NPs compared with compressed GaN subfilm. These GaN NPs display greatly enhanced absorption over a large range of wavelengths, due to suppressed reflection. Additionally, negative piezoelectric current pluses are generated from the GaN NPs when the conductive atomic force microscope scans cross the arrays in the contact mode.
5. Dislocation-free GaN nanowire (NW) arrays with well-ordered c -orientation have been fabricated by the electrodeless PEC etching method for the first time. Under appropriate conditions, the etching process is just a dislocation-hunted process, in which the etching solution “digs down” along the threading dislocations, resulting in the formation of GaN NWs by preferentially etching away the defective parts of GaN with dislocations and retaining the flawless parts. TEM, HRXRD and micro-Raman measurements show that these GaN NWs are dislocation- and stress-free. Room temperature cathodoluminescence (CL) measurements show a high optical quality. Additionally, negative piezoelectric current pluses are generated from the GaN NWs when the conductive atomic force microscope scans cross the arrays in contact mode.

KEY WORDS : Kaganer mode, Wafer curvature, Tilt and twist angles, Williamson-Hall Plots, Electrodeless photoelectrochemical (PEC) etching, GaN nanowire and nanopyramid array

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 III 族氮化物半导体材料及器件研究意义	1
1.2 GaN 材料的结构	1
1.3 GaN 中的位错	2
1.4 X 射线衍射技术在 GaN 膜上的应用及存在的问题	4
1.5 GaN 纳米结构的制备	5
1.6 光电化学腐蚀在 GaN 纳米结构制备中的研究现状	6
1.7 材料测试分析工具简介	7
1.7.1 高分辨 X 射线衍射	7
1.7.2 原子力显微镜	8
1.7.3 扫描电子显微镜	8
1.7.4 阴极荧光	8
1.7.5 透射电子显微镜	8
1.7.6 显微共焦拉曼光谱仪	8
1.8 本论文的工作和安排	9
参考文献	11
第二章 Kaganer 模型研究 HVPE 生长的 GaN.....	17
2.1 Kaganer 模型	17
2.2 实验	18
2.3 实验结果及讨论	20
2.3.1 HVPE 生长 GaN 膜的表面	20
2.3.2 Mosaic 模型确定的位错密度	20
2.3.3 Kaganer 模型及其修正	22
2.3.4 化学湿法腐蚀以及阴极荧光确定的位错密度	24
2.3.5 讨论	24
2.4 本章总结	25
参考文献	27
第三章 存在翘曲 GaN 膜的高分辨 X 射线准确表征	29
3.1 镶嵌结构 (Mosaic Structure) 模型	29
3.2 X 射线摇摆曲线的构成	30
3.3 X 射线衍射的双晶配置和三晶配置	31
3.4 双晶配置下存在翘曲的 GaN 膜的 tilt 角和 twist 角的准确测量	33
3.4.1 实验	33
3.4.2 实验结果与讨论	34
3.4.3 本节结论	38
3.5 三晶配置下存在翘曲的 GaN 膜的 tilt 角和 twist 角的准确测量	38
3.5.1 实验	38
3.5.2 实验结果与讨论	39
3.5.3 本节结论	46
3.6 Williamson-Hall 绘图法的修正及在 GaN 膜分析中的应用	46
3.6.1 实验	46

3.6.2 实验结果与讨论	47
3.6.3 本节结论	49
3.7 本章总结	50
参考文献	51
第四章 无电极光电化学腐蚀制备 GaN 纳米锥阵列及其物性研究.....	55
4.1 引言	55
4.2 实验	56
4.3 实验结果与讨论	56
4.3.1 GaN 纳米锥的结构以及形成机制	56
4.3.2 GaN 纳米锥阵列的应力状态	59
4.3.3 GaN 纳米锥阵列的压电性能	60
4.3.4 GaN 纳米锥的光吸收	63
4.3.5 GaN 纳米锥形貌随时间的演化	65
4.3.6 KOH 浓度对 GaN 腐蚀形貌的影响	66
4.4 本章总结	67
参考文献	68
第五章 无电极光电化学腐蚀制备 GaN 纳米线阵列及其物性研究.....	71
5.1 引言	71
5.2 实验	72
5.3 实验结果与讨论	73
5.3.1 GaN 纳米线阵列的制备	73
5.3.2 同位腐蚀过程实现	75
5.3.3 腐蚀过程为位错选择性腐蚀的证明	76
5.3.4 TEM 验证 GaN 纳米线无位错	77
5.3.5 腐蚀特点和机理解释	78
5.3.6 光照倾斜对 GaN 纳米线形貌的影响	80
5.3.7 GaN 纳米线阵列的应力状态	81
5.3.8 GaN 纳米线的光学性能	82
5.3.9 GaN 纳米线阵列的压电性能	83
5.4 本章总结	84
参考文献	86
第六章 全文总结.....	89
博士期间发表文章及专利.....	91
致谢.....	93

第一章 绪论

1.1 III 族氮化物半导体材料及器件研究意义

半导体材料是现代电子工业的基础，是大部分电子产品的核心部件。回顾电子技术的发展历程，随着不同时期新的半导体材料的出现，电子工业先后出现了几次飞跃。首先，第一代元素半导体材料硅在微电子领域的突破性进展，使得家电和计算机得到广泛应用。随后，以砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)、磷化镓(GaP)及其合金为代表的第二代化合物半导体材料的出现极大地促进了光电子领域发展。利用第二代化合物半导体材料制备出的发光二极管和半导体激光器在光通信和光信息处理等领域起到重要的作用，由此也带来了多媒体技术的飞速发展。近来，人们又开始研发第三代半导体材料——宽禁带半导体材料。以III族氮化物(InN、GaN、AlN 及其合金)^[1-4]和SiC^[5-7]为代表的第三代半导体材料在光电子和微电子领域拥有重大的应用前景，与之相关的材料生长和器件研制近年来受到了学术界和产业界的广泛关注，并取得了长足的发展。III族氮化物都是直接带隙半导体，它们的带隙宽度从0.7~3.4 eV连续可调，光谱覆盖了从红外到紫外波段。可用于制作发光二极管、激光器、探测器和太阳能电池等，在全色显示、白光照明、高密度存储、紫外探测等方面有广泛的应用。例如，InGaN 基蓝、绿光LED 具有亮度高、能耗低、寿命长、响应快、无辐射等优点，目前已被广泛地应用于大屏幕平板显示和交通信号灯以及显示指示灯；InGaN 基蓝光激光器已被用于高密度存储。另一方面，由于GaN 基材料有禁带宽度大、击穿电压高、电子饱和速率高、热稳定性好、抗腐蚀性强等优点，被广泛用于制作高电子迁移率晶体管、双极晶体管、场效应晶体管等微电子器件，适合在高温、大功率及恶劣环境下工作^[8-13]。

1.2 GaN 材料的结构^[14]

GaN 基材料有三种晶体结构：纤锌矿结构（六方相）、闪锌矿（立方相）和岩盐结构（NaCl结构）^[15]。一般来说，在自然界中只能观察到前两种结构，盐矿结构比较少见，在高压（50Gpa）下GaN 可以从纤锌矿转变成岩盐矿结构。六方相结构是热力学稳态结构，由两套密排六方点阵沿 c 轴方向平移 $5c/8$ 套构而成，沿 c 轴 $\langle 0001 \rangle$ 方向原子的堆积次序呈 $ABABABAB\dots$ 顺序；而立方相只是压稳态结构，由两套面心立方点阵沿对角线方向平移 $1/4$ 对角线长度套构而成，沿 c 轴 $\langle 111 \rangle$ 方向呈 $ABCABCABC\dots$ 顺序堆垛。两种晶格的最近邻原子相同，只是次近邻原子不同，如图1.1所示。目前主要的GaN 基器件都是以六方结构为基础，所以本论文主要研究六方GaN 系材料。

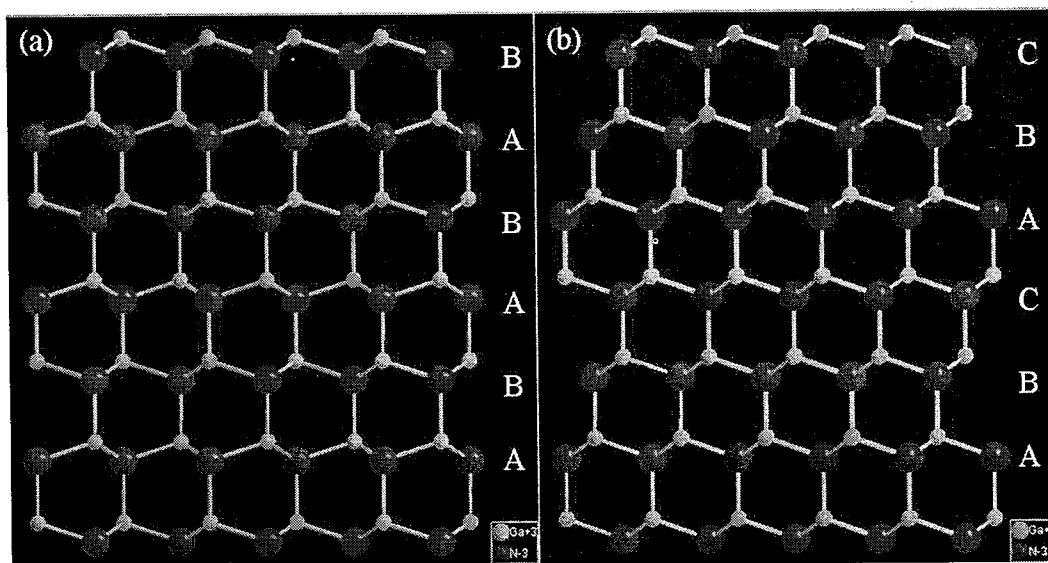


图1.1 纤锌矿型和闪锌矿型结构GaN晶体堆垛方式。(a) 六方相纤锌矿的(11-20)面沿 $[0001]$ 方向的堆垛，(b) 立方相的(110)面沿 $[111]$ 方向的堆垛。

1.3 GaN 中的位错^[14]

半导体晶体是目前最好的、近完整的晶体之一，但是仍然存在多种缺陷，如点缺陷（空位、替位原子、间隙原子）、沉淀物（异相颗粒、组分或杂质不均匀等）、位错、层错和孪晶等^[14]。它们不仅破坏了晶体的结晶完整性，还影响半导体的多种光电性能。本文中所研究内容均与 GaN 的位错有密切关系，因此本节主要介绍 GaN 的位错结构。

若把原子视为刚性球体，并把这种刚性球体按 $\dots ABABAB\dots$ 密堆积排列，就

会构成一个简单密排六方结构，其轴比 $c/a = 1.633$ 。但实际晶体中，轴比很少有 $c/a = 1.633$ 。六方 GaN 的轴比 $c/a = 1.626$ ，略小于标准值。它所具有的典型简单位错按其 Burgers 矢量可分为三种类型， a 型、 c 型和 $a+c$ 型^[16-18]。其 Burgers 矢量 b 分别为 $1/3\langle 11 - 20 \rangle$ 、 $\langle 0001 \rangle$ 和 $1/3\langle 11 - 23 \rangle$ 。这三种位错的基本形态如图 1.2 所示。位错线的方向可能有一部分在基面 (0001) 内，有一部分在柱面内。而在柱面内的部分又可能存在两种方式，一种为平行于 c 轴 (垂直于基面)，而另一种偏离 c 轴。对于 a 型位错，基面内的部分，若 $l \parallel b$ ，是个螺位错，而柱面内部分 $l \perp b$ ，是个刃位错。对于 c 型位错，基面内部分为刃位错，而柱面内部分为螺位错。对于 $a+c$ 型位错多半为混合位错。

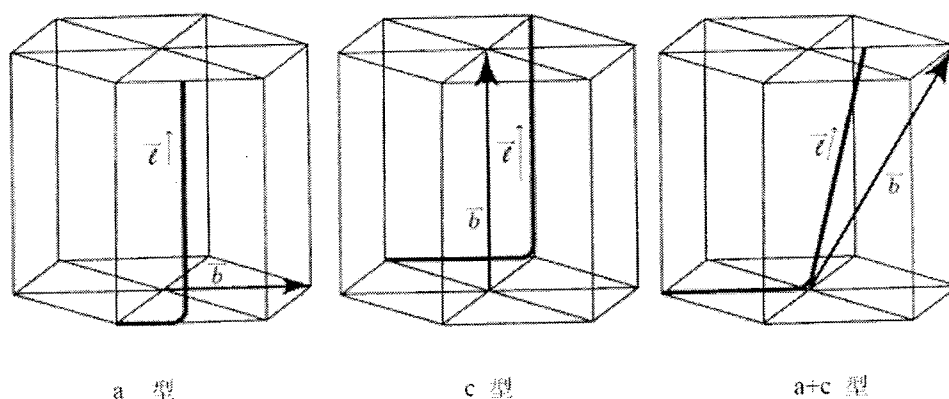


图 1.2 六方 GaN 中的简单位错

对于 a 型刃位错，位错线矢量方向为 $\langle 0001 \rangle$ ，Burgers 矢量 $b_e = 1/3\langle 11 - 20 \rangle$ 。图 1.3 (a) 为一个实芯位错，图 1.3 (b) 为一个空芯位错，差别在于在位错中心有无一排附加的原子列。实芯结构中键的数目是空芯结构的一半，这意味着空芯结构的吸杂作用要大于实芯结构。另外要注意，无论是实芯还是空芯，Ga 和 N 的断键数目相同，而且相互间隔。在富 N 条件下生长的 n 型材料中，实芯结构最为稳定，而 p 型材料空芯最稳定^[18-20]。

对于 c 型螺位错，位错线矢量方向为 $\langle 0001 \rangle$ ，Burgers 矢量 $b_s = \langle 0001 \rangle$ 。由于 Burgers 矢量较大，实芯结构中的中心处键长变化达到 0.4 \AA ，这就引入了较大的应变场，而在位错中心形成的一个纳米管道就会降低应变，因此空芯结构更稳定。图 1.4 为一个空芯位错结构示意图^[21]，纳米管道的直径有 $5 \sim 23 \text{ nm}$ 。本文，

我们主要所关注的是位于柱面内的、在晶体表面露头位错。

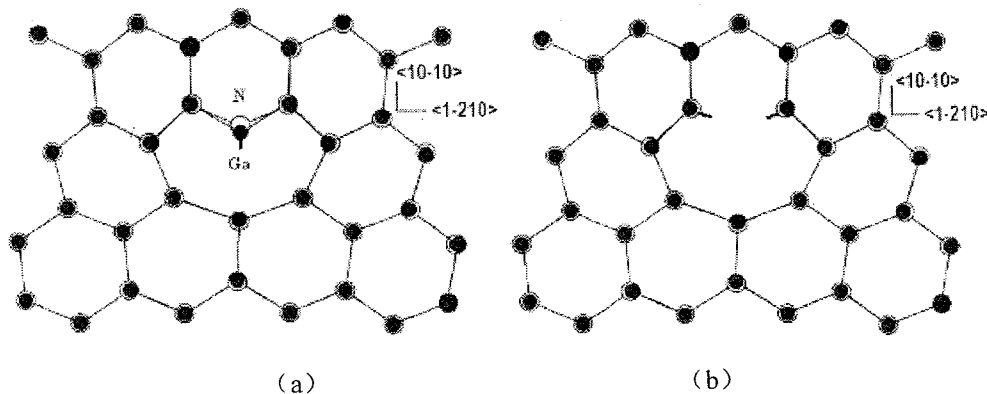


图 1.3 α 型刃位错结构：(a) 实芯结构；(b) 空芯结构

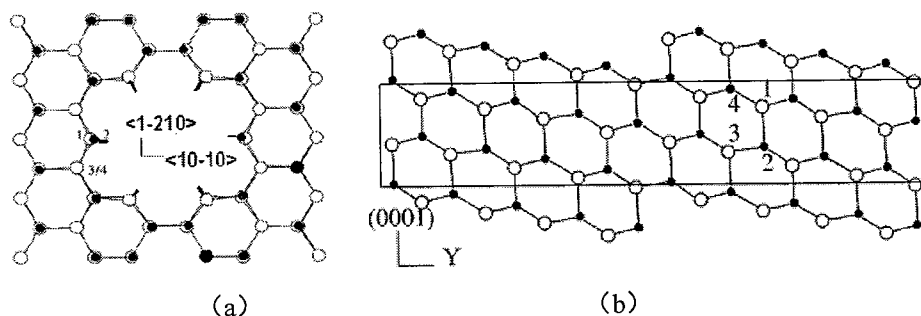


图 1.4 空芯螺位错结构：(a) (0001) 面上投影；(b) 纳米管道柱面展开图

1.4 X 射线衍射技术在 GaN 膜上的应用及存在的问题^[14-22]

X 射线衍射^[23]是分析样品晶格完整性的一项较成熟的无损检测技术。X 射线衍射图的峰值位置反映了晶格常数的大小，半高宽及衍射峰的形状则与晶体中的位错密度、相干长度、应力应变等有关，通过对衍射峰的拟合、分析和计算，可以表征和确定样品的各项参数，因而 X 射线衍射也是目前最常用的分析晶体结构的技术。

对于 (0001) 取向的 GaN 薄膜，位错以刃位错（对应 Burgers 矢量为 $b_e = 1/3 \langle 11 - 20 \rangle$ ）为主，典型的位错密度为 $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ，而螺位错（对应 Burgers 矢量为 $b_s = \langle 0001 \rangle$ ）密度一般比刃位错低一到两个数量级。由于刃位错仅仅在平行于样品的晶面内发生扭曲和变形，但不改变该族晶面沿样品表面法向的位置，所以平行于样品表面的晶面的对称 Bragg 衍射不受刃位错的影响。因此通过对称衍

射的衍射图谱分析可以估算螺位错的密度。相应的，垂直于样品表面的晶面族的 Bragg 衍射对刃位错密度的大小非常敏感，但实现该族晶面的衍射需要建立在入射 X 射线为掠入射的基础上，对光源的单色性要求极高，通常需要在比较先进的 XRD 或者同步辐射上才能实现。同时这种配置也相当复杂，而且实验费用较高。在现实分析中，作为一个替代的方法，斜对称可以部分反映刃位错密度的大小，随着晶面倾斜角的增大，测量出对应晶面的衍射曲线，进而外推出垂直于样品表面的晶面族的衍射信息。这种斜对称几何的测量在通常的高分辨 X 射线衍射仪上便能实现。

迄今为止，已有一系列基于对称和斜对称 X 射线衍射的理论建立起来，通过分析晶体不同晶面的摇摆曲线和联动扫描曲线的展宽（一般用半高宽 FWHM 来表征），从中分离出晶粒大小以及晶粒中非均匀应变对展宽的贡献，从而进一步确定位错密度及相干长度。这些理论包括 Williamson-Hall 作图法^[24-26]、Hordon-Averbach 的模型^[27]、Srikant 的 Mosaic 模型^[28, 29]、Yue Jun Sun 的模型^[30]等等^[31-34]。此外，还有一些理论^[35, 36]试图从量子力学和固体理论最基本的原理出发，通过建立适当的模型推导出 X 射线衍射线形曲线的表达式，进而确定位错密度及相干长度，物理意义非常清晰，其中很有代表的一个理论是 Kaganer 模型^[36]。但是从数值计算角度考虑，采用 Kaganer 模型对摇摆曲线进行拟合计算量很大，拟合过程比较复杂，难以在短时间内得出结果，并且对 HVPE 生长的 GaN 膜的适用性尚需要检验。

虽然 Kaganer 模型拥有众多的优点，但是由于 Mosaic 模型简单和易于操作，现阶段无论在科研界还是在产业界仍非常广泛的采用 Mosaic 模型表征 GaN 的晶体质量。对于 HVPE 生长的厚膜 GaN 通常存在翘曲，这将对 GaN 摇摆曲线造成加宽^[37, 38]，严重影响了测试的准确性，会对测试结果和生长工艺的调整造成误导。基于 Mosaic 模型，如何准确表征存在翘曲的 GaN 的晶体质量现在并没有现成的方法。

1.5 GaN 纳米结构的制备

纳米结构一般可以通过两种途径得到，一种是经过薄膜材料刻蚀或者腐蚀得到纳米结构的 Top-down^[39-49]过程，一种是直接生长纳米结构的 Bottom-up^[50-61]

过程,这两种方式在 GaN 纳米结构制备中均有应用。下面就这两种方法在做一简单介绍。

Top-down 方法根据刻蚀方式可以分为两种,一种是物理刻蚀,一种是化学腐蚀。物理刻蚀通常需要在 GaN 表面制作一层掩模版,然后通过感应耦合等离子刻蚀(ICP)、反应离子刻蚀(RIE)、离子束刻蚀(IBE)或者光刻,根据掩模版的形状调控纳米结构的形状进而得到所需要的纳米结构。通常,对于制备规则的 GaN 纳米线或纳米多孔 GaN 阵列的来说,可以通过昂贵的光刻工艺得到。而对于规则性要求不是很高的纳米线阵列可以通过自组装形成的图形纳米颗粒作为刻蚀掩模,然后经过 ICP、RIE 或者 IBE 得到。对于规则性要求不高的纳米多孔 GaN 可以通过多孔氧化铝模板经过物理刻蚀得到^[62]。化学刻蚀通常不需要掩模版和昂贵的刻蚀工艺,因而价格低廉。化学刻蚀主要根据 GaN 晶体的性质进行选择腐蚀。通过化学腐蚀可以得到纳米多孔 GaN、GaN 晶须和 GaN 纳米锥阵列。但是现在还没有通过化学腐蚀的方法制备 GaN 纳米线阵列的报道。

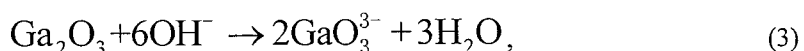
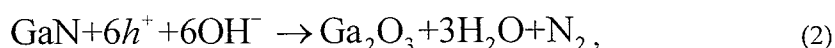
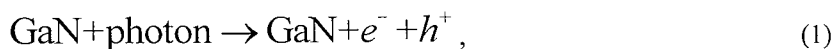
Bottom-up 方法主要包括激光辅助 CVD、化学 CVD、MOCVD、MBE 和 HVPE 等方法^[50-61],主要用于生长 GaN 纳米线,纳米带、纳米锥和纳米管等结构。但是这些方法在纳米结构的取向、尺寸、组分纯度和晶体质量方面难以很好的控制。另外,这些方法往往需要一个催化剂沉积或者生长模板制备的过程,从而增加了制备成本并且延长了纳米线的制备周期。对于生长所制备的 GaN 纳米线通常位错很少,但是经常会出现层错、孪晶或者表面非晶态等各种问题,使得生长所得的 GaN 纳米线的晶体质量不高。

1.6 光电化学腐蚀在 GaN 纳米结构制备中的研究现状

光电化学腐蚀技术是将腐蚀剂放在光源的照明区内,然后在腐蚀剂中进行电化学腐蚀。光源发射出的大于 GaN 带隙的光子在 n-GaN 中产生电子—空穴对,产生流向表面的空穴流,空穴在表面处将有利于化学反应进行。1996 年 Minsky 和他的同事首次将简单有效的光电化学腐蚀方法引入刻蚀 n 型 GaN^[63]。之后几年越来越多关于光电化学腐蚀 GaN 的工作出现^[64-68]。Youtsey 等通过光电化学腐蚀 GaN 可以得到表面非常光滑的刻蚀表面^[69];后来他们又发现与了位错相关的纳米晶须,使光电化学腐蚀技术成为一种表征 GaN 位错密度的方法^[70-73]。Chua 课题组通

过光电化学腐蚀方法得到了纳米多孔GaN，并使用此多孔GaN做模板侧向外延生长得到了高质量的GaN薄膜以及器件结构^[74-76]。Trichas^[77]和Park^[78]等人将光电化学腐蚀技术用于GaN的剥离工艺。此外各种各样的GaN基微结构例如微机电系统、微米盘激光器、DBR结构、HBT结构、粗化LED表面等可以通过这一简单的光电化学腐蚀的方法制备得到^[79-83]。

1999年Bardwell^[84]等将K₂S₂O₈引入化学溶液而取代原来的电极和导线，使光电化学腐蚀技术在GaN材料体系中的应用更加方便。其主要反应过程如下：



通过此方法Kamler^[85]得到了高达2 μm/min的刻蚀速率。纳米多孔GaN和GaN纳米晶须也均能通过此方法实现^[86, 87]。Hwang等采用此无电极光电化学腐蚀方法腐蚀GaN表面的到了GaN纳米锥阵列^[88]，并且他们实现了p-GaN的腐蚀^[89]。

基于光电化学腐蚀的GaN纳米结构制备研究比较多，但是所制备的纳米结构的性能研究却相对滞后。现阶段无电极光电化学腐蚀GaN纳米锥的结构和腐蚀机理存在争议^[86, 90, 91]，其它性质也没有报道。迄今为止，也没有关于光电化学腐蚀GaN纳米线阵列的报道。

1.7 材料测试分析工具简介

1.7.1 高分辨X射线衍射 (High Resolution X-ray Diffraction, HRXRD)

实验时采用德国 Bruker D8 Discover 高分辨 X 射线衍射仪，四晶单色器为 Ge (220)，光源为 Cu K_{α1}，辐射波长 1.54056 Å，四晶单色器中间可以放置狭缝调节 X 射线束宽和束高。探测有两种模式，双晶模式下探测器前面有可变大小的防散狭缝，三晶模式下探测器前面加上一个分析晶体。设备可以实现面内掠入射几何衍射模式，并具有高温部件可实现变温测量。本文主要采用的扫描为双晶和三晶模式下的摇摆曲线 ω 扫描，2θ/ω 连动扫描，面内掠入射摇摆曲线的 ω 扫

描, ω 扫描和 $2\theta/\omega$ 扫描的最小步长为 0.0001 度。

1.7.2 原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM)

实验时采用美国 Veeco Dimension3100 原子力显微镜, 样品尺寸可达到 8 英寸晶圆, 测量区域可达到 6 英寸范围。具备接触、轻敲等多种模式成形貌像, XY 分辨率 0.25nm, Z 噪声 < 0.05nm。本 AFM 具有全面的表面局域电学测量模块, 可以进行接触模式下的压电性质研究。

1.7.3 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

实验时采用美国 FEI 公司 Quanta 400 FEG 场发射环境扫描电子显微镜, 加速电压: 200V-30 kV, 放大倍数: 12-2000000, 可以对样品的表面, 斜表面和截面的微观形貌、成分进行分析观察研究。

1.7.4 阴极荧光 (Cathodoluminescence, CL)

实验时采用美国 Gatan MonoCL3+ 阴极荧光光谱仪, 装备在 FEI 公司 Quanta 400 FEG SEM 上, 不仅可以测量材料微区在电子束激发下的发光光谱, 而且可以进行光谱成像显示, 从而可以对样品的发光性能、杂质缺陷等进行表征, 获取更为丰富的信息。SEM 上装备有液氮和液氦冷台, 可以对样品的微区发光进行低温研究。

1.7.5 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

实验时采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-Twin 场发射透射电子显微镜, 配有 Gatan 894 CCD, 加速电压: 20-200 kV 连续调节, 放大倍数: 25-1000000, 其最高点对点分辨率可达 0.24nm, 以此分析样品界面附近的原子结构, 及在双束近似条件下 (透射电子束和衍射电子束) 的电子衍衬像。TEM 样品制备采用常规的机械研磨加离子减薄方法制备。

1.7.6 显微共焦拉曼光谱仪

实验时采用日本 Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 型显微共焦拉曼光谱仪, 配备 2 台激光器 (325 nm, 785 nm), 具体参数为: 焦长 800 mm, 分辨率可见波段 0.65 cm^{-1} , 紫外波段 1.6 cm^{-1} , 拉曼位移范围: $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 针孔共焦技术显微尺寸范围: $\leq 1 \mu\text{m}$, 孔径连续可调。

1.8 本论文的工作和安排

GaN 材料通常生长在异质衬底上, 由于 GaN 与衬底在晶格参数和热膨胀系数上面的差异, GaN 膜总是存在非常高的位错密度和由于大应力引起的翘曲。HRXRD 是一种快速无损方便的表征晶体质量的方法, 如何使用 HRXRD 准确的表征 GaN 的晶体质量在 GaN 材料生长中均有重要意义。另外, GaN 纳米结构无论在 GaN 基纳米光电子器件, 还是在 GaN 侧向外延模板方面都有极其重要的作用。如何寻找一种简单便利的方法可以大规模制备 GaN 纳米结构不但对 GaN 基纳米光电子器件, 而且对高质量 GaN 的生长都具有重要意义。本文的工作主要分两个部分, 第一部分主要就 X 射线衍射的线形分析技术和镶嵌结构模型对 GaN 材料晶体质量准确表征进行了研究, 第二部分我们采用了十分简单、成本很低的无电极光电化学湿法腐蚀技术制备大面积的 GaN 纳米锥和纳米线阵列, 对它们的结构、制备机理以及各种物理性能进行了研究。

本论文的结构安排如下:

第一章是绪论, 主要从总体上概括介绍 GaN 半导体材料重要性、晶体结构、位错、纳米结构的制备方法、光电化学腐蚀 GaN 技术、X 射线衍射技术以及研究时实验所使用设备、测试分析手段。

第二章就 X 射线摇摆曲线的线形分析方法也即 Kaganer 模型展开, 我们对 Kaganer 模型进行了合理修正, 使其能方便的估算 HVPE 生长 GaN 的位错密度; 我们并与其它方法做了比较, 证实我们修正的 Kaganer 模型能比较准确的估算 HVPE 生长 GaN 的位错密度, 物理意义清晰。

第三章我们分别在双晶和三晶模式下, 研究了晶面翘曲对 X 射线摇摆曲线的影响。在双晶模式下, 讨论了四晶中间狭缝大小和探测器前面防散狭缝大小对对称衍射和斜对称衍射摇摆曲线半高宽的影响, 寻找准确测量 GaN tilt 角和 twist 角的方法。在三晶模式下, 讨论了狭缝大小对对称衍射和斜对称衍射的影响, 研究了如何减小或者消除翘曲对摇摆曲线加宽的影响从而准确测量 GaN tilt 角和 twist 角。同时, 基于摇摆曲线的实际峰形, 我们对 Williamson-Hall 绘图法进行了修正, 使其可以同时去除翘曲和水平共格尺寸对摇摆曲线的加宽, 得到净的螺位错所造成的晶面 tilt 角。

第四章我们采用无电极光电化学腐蚀方法对 MOCVD 生长的 GaN 薄膜进行

腐蚀得到 GaN 纳米锥阵列。我们对纳米锥的结构和形成机理进行了研究和分析，用 HRXRD 和拉曼光谱对其应力状态进行了研究，对其光吸收性能与 GaN 纳米柱结构和薄膜进行了对比研究，对其纳米压电性能进行了分析，并且研究了腐蚀条件对 GaN 纳米锥阵列形貌的影响。

第五章我们采用无电极光电化学腐蚀方法对 HVPE 生长的 GaN 厚膜进行腐蚀得到 GaN 纳米线阵列。我们对纳米线的结构和形成机理进行了研究和分析，用 HRXRD 和拉曼光谱对其应力状态进行了研究，用 CL 方法对其发光性能与腐蚀前 GaN 厚膜进行了对比研究，对其纳米压电性能进行了分析。

最后一章是对本论文的一个全文总结。

参考文献

- [1] R. F. Davis, G. Kelner, M. Shur, J. W. Palmour, and J. A. Edmond, Proc. IEEE 79 (1991) 677.
- [2] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B10 (1992) 1237
- [3] S. Nakamura and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1457
- [4] S. Nakamura, Science 281(1998) 956
- [5] G. R. Fishler and P. Barnes, Phil. Mag. B 61(1990) 217
- [6] R. J. Trew, J. B. Yan, and P. M. Mock, Proc. IEEE 79(1991) 598
- [7] J. W. Palmour and C. H. Carter, Proc. International Semiconductor Device Research Symposium, 695(1993)
- [8] I. Akasaki and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5393.
- [9] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. 31(1998) 2653.
- [10] S. Nakamura, Semicond. Sci. Technol. 14 (1999) R27.
- [11] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul and F. Ren, J. Appl. Phys. 86(1999) 1.
- [12] B. Monemar and G. Pozina, Prog. Quantum Electron. 24 (2000) 239.
- [13] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. V. Overstraeten, J. Appl. Phys. 87(2000) 965.
- [14] 许振嘉、王玉田、江德生、陈维德、薛增泉、钱家骏、卢励吾和李成基. (2007). 半导体的检测与分析 (第二版).
- [15] J. I. Pankove, T. D. Moustakas, "Gallium Nitride (GaN) I", Academic Press, 1998.
- [16] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, J. Appl. Phys. 80(1996) 3228
- [17] N. Grandjean, J. Massies, P. Venegues, M. Leroux, F. Demangeot, M. Renucci, J. Frandon, J. Appl. Phys. 83(1998) 1379
- [18] Y. Xin, S. J. Pennycook, N. D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivananthan, F. Omnes, B. Beaumont, J. P. Faurie, P. Gibart, Appl. Phys. Lett. 72(1998) 2680
- [19] D. Cherns, W. T. Young, J. W. Steeds, F. A. Ponce, S. Nakamura, J. Cryst.

- Growth. 178 (1997)201
- [20] A. F. Wright and Ulrike Grossner, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2751
- [21] J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, T. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Öberg, P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3672
- [22] M. A. Moram, M. E. Vickers: *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 036502.
- [23] G. Hohler and Karlsruhe. "High-Resolution X-Ray Scattering: from Thin Films and Multilayers", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999.
- [24] T. Metzger, R. Holer, E. Rorn, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, *Philos. Mag. A* 77 (1998)1013
- [25] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta. Meter.* 1(1953) 22
- [26] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *J. Appl. Phys.* 93(2003) 8918
- [27] F. Huet, M. A. di Forte-Poisson, A. Romann, M. Tordjman, J. di Persio, B Pecz, *Mater. Sci. Eng. B.* 59(1999)198
- [28] V. Srikant, J. S. Speck, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 82(1997) 4286
- [29] L. P. Yu, J. Y. Shi, Y. Z. Wang, H. Zhang, *J. Cryst. Growth.* 268(2004)484
- [30] Y. J. Sun and O. Brandt, *Appl. Phys. Lett.* 81(2002) 4928
- [31] J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, T. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Oberg, P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* 79(1997) 3672
- [32] X. H. Zheng, H. Chen, Z. B. Yan, Y. J. Han, H. B. Yu, D. S. Li, Q. Huang, J. M. Zhou, *J. Cryst. Growth.* 1-2(2003)63
- [33] Z. Z. Chen, Z. X. Qin, Y. Z. Tong, X. M. Ding, X. D. Hu, T. J. Yu, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, *Physica B.* 334(2003)188
- [34] D. C. Look and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* 82(1999) 1237
- [35] J. C. Zhang, D. G. Zhao, J. F. Wang, J. Chen, J. P. liu, H. Yang, *J. Crystal Growth* 268 (2004) 24.
- [36] V.M. Kaganer, O. Brandt, A. Trampert, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 045423.
- [37] M. A. Moram, M. E. Vickers, M. J. Kappers and C. J. Humphreys, *J. Appl. Phys.*

103 (2008) 093528

- [38] M. E. Vickers, M. J. Kappers, R. Datta, C. McAleese, T. M. Smeeton, F. D. G. Rayment, and C. J. Humphreys *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) A99
- [39] C. H. Chiu, T. C. Lu, H. W. Huang, C. F. Lai, C. C. Kao, J. T. Chu, C. C. Yu, H. C. Kuo, S. C. Wang, C. F. Lin, T. H. Hsueh, *Nanotechnology* 18 (2007) 445201
- [40] Y. D. Wang, S. J. Chua, S. Tripathy, M. S. Sander, P. Chen, C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 071917.
- [41] B. J. Kim, H. Jung, H. Y. Kim, J. Bang, J. Kim, *Thin Solid Films* 517(2009) 3859.
- [42] Z. H. Hwang, J. M. Hwang, H. L. Hwang, W. H. Hung, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3759.
- [43] H. Hartono, C. B. Soh, S. Y. Chow, S. J. Chua, E. A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007)171917
- [44] H. W. Huang, C. H. Lin, C. C. Yu, K. Y. Lee, B. D. Lee, H. C. Kuo, S. Y. Kuo, K. M. Leung, S. C. Wang, *Mater. Sci. Eng. B.* 151(2008)205
- [45] F. Demangeot, J. Gleize, J. Frandon, M. A. Renucci, M. Kuball, D. Peyrade, L. Manin-Ferlazzo, Y. Chen, N. Grandjean, *J. Appl. Phys.* 91(2002) 6520
- [46] K.J. Byeon, S. Y. Hwang, H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 091106
- [47] H. M. Ng, N. G. Weimann, A. Chowdhury, *J. Appl. Phys.* 94(2003) 650
- [48] N. Thillosen, K. Sebald, H. Hardtdegen, R. Meijers, R. Calarco, S. Montanari, N. Kaluza, J. Gutowski, H. Luth, *Nano Lett.* 6(2006)704
- [49] K. J. Byeon, E. J. Hong, H. Park, J. Y. Cho, S. H. Lee, J. Jhin, J. H., Baek, H. Lee, *Thin Solid Films* 519 (2011)2241
- [50] X. Duan, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 188.
- [51] J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, P. D. Schaller, P. D. Yang, R. J. Saykally, *Nature Mater.* 1 (2002) 106
- [52] B. Wang, J. H. Song, F. Zhang, C. Y. He, H. Zheng, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2155.
- [53] S. D. Hersee, X. Y. Sun, X. Wang, *Nano Lett.* 6 (2006) 1808.
- [54] H. M. Kim, D. S. Kim, Y. S. Park, D. Y. Kim, T. W. Chuang, *Adv. Mater.* 14

- (2002) 991.
- [55] H. M. Kim, T. W. Kang, K. S. Chung, *Adv. Mater.* 15 (2003) 567.
- [56] C. Cheze, L. Geelhaar, O. Brandt et al., *Nano Res.* 3 (2010) 528
- [57] T. Wang, F. Ranalli, P. J. Parbrook, R. Airey, J. Bai, R. Rattlidge, and G. Hill, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 103103
- [58] I. H. Wildeson, D. A. Ewoldt, R. Colby, E. A. Stach, T. D. Sands, D. Timothy, *Nano Lett.* 11(2011)535
- [59] C. W. Liu, A. Satka, L. K. Jagadamma, P. R. Edwards, D. Allsopp, R. W. Martin, P. Shields, J. Kovac, F. Uherek, W. Wang, *Appl. Phys. Express.* 2 (2009) 121002
- [60] S. Yamazaki, T. Yatsui, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. Express.* 2 (2009) 031004
- [61] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, *Appl. Phys. Express.* 1 (2008) 124002
- [62] Y. D. Wang, S. J. Chua, M. S. Sander, P. Chen, S. Tripathy, C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 816
- [63] M. S. Minsky, M. White, E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1531
- [64] C. Youtsey, I. Adesida, G. Bulman, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997)2151
- [65] A. R. Stonas, P. Kozodoy, H. Marchand, P. Fini, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2610
- [66] B. Yang and P. Fay, *J. Vac. Sci. Technol. B* 24 (2006) 1337
- [67] K. Kitamura, T. Yatsui, M. Ohtsu, *Optical Rev.* 13 (2006)222
- [68] A. C. Tamboli, A. Hirai, S. Nakamura, S. P. DenBaars, E. L. Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 151113
- [69] C. Youtsey, I. Adesida, G. Bulman, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 560
- [70] C. Youtsey, L. T. Romano, I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998)798
- [71] P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoc, R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3532
- [72] P. Visconti, M. A. Reshchikov, K. M. Jones, D. F. Wang, R. Cingolani, H. Morkoc, R. J. Molnar, D. J. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (2001) 1328
- [73] C. Youtsey, L. T. Romano, R. J. Molnar, I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999)3537
- [74] H. Hartono, C. B. Soh, S. Y. Chow, S. J. Chua, E. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.*

- 90 (2007) 171917.
- [75] C. B. Soh, S. Y. Chow, L. Y. Tan, H. Hartono, W. Liu, S. J. Chua, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 173107
- [76] C. B. Soh, H. Hartono, S. Y. Chow, S. J. Chua, E. A. Fitzgerald, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 053112
- [77] E. Trichas, C. Xenogianni, M. Kayambaki, P. Tsotsis, E. Iliopoulos, N. T. Pelekanos, and P. G. Savvidis, Phys. Stat. Sol. (a), 205 (2008)2509
- [78] J. Park, K. M. Song, S. R. Jeon, J. H. Baek, and S.W. Ryu, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 221907
- [79] A. R. Stonas, N. C. MacDonald, K. L. Turner, S. P. DenBaars and E. L. Hu, J. Vac. Sci. Technol. B 19(2001) 2838
- [80] E. D. Haberer, R. Sharma, C. Meier, A. R. Stonas, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and E. L. Hu, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5179
- [81] R. Sharma, E. D. Haberer, C. Meier, E. L. Hu, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 051107
- [82] J.W. Graff, E.F. Schubert and A. Osinsky, Electron. Lett. 37 (2001)249
- [83] S. C Hsu, C. Y Lee, J. M. Hwang, J. Y. Su, D. S. Wu, and R.H. Horng, Photon. Technol. Lett. 18 (2006) 2472
- [84] J. A. Bardwell, I. G. Foulds, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, S. Moisa, S. J. Rolfe, J. Electron. Mater. 28 (1999) L24
- [85] G. Kamler, B. Łuczniak, B. Pastuszka, I. Grzegory, S. Porowski, J. Cryst. Growth. 310 (2008)3478
- [86] D. H. van Dorp, J. L. Weyher, M. R. Kooijman, and J. J. Kelly, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) D371
- [87] J. A. Bardwell, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, and S. Moisa, J. Appl. Phys. 89(2001) 4142
- [88] Z. H. Hwang, J. M. Hwang, H. L. Hwang, W. H. Hung, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3759.
- [89] J.M. Hwanga, K.Y. Ho, Z.H. Hwang, W.H. Hung, Kei May Lau, H.-L. Hwang, Superlattices and Microstructures 35 (2004) 45

- [90] D. J. Fu, Y. S. Park, G. N. Panin, and T. W. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L342.
- [91] H. J. Wang, C. W. Zou, C. X. Tian, L. Zhou, M. Li, D. J. Fu, and T. W. Kang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 238

第二章 Kaganer 模型研究 HVPE 生长的 GaN

2.1 Kaganer 模型^[1]

2004 年, V. M. Kaganer 等人提出了一套全新的理论解释 X 射线衍射摇摆曲线展宽的原因。与其它理论不同, 他们分析的基础不在于 X 射线衍射曲线的半高宽, 而是整个衍射曲线的线形。相应的, 对于 GaN 薄膜微观结构的描述, 他们没有采用目前流行的 Mosaic 模型^[2-4] (主要特点是认为位错沿网格分布), 而是认为位错是随机分布的。实际上, GaN 薄膜中的位错线正是随机分布的^[5]。作为模型的简化, 他们假设位错线满足 Gauss 分布, 且相互平行于样品<0001>方向。通过一系列可行的物理假设和近似, 他们得出了 X 射线摇摆曲线衍射强度分布的表达式:

$$I(\omega) = \frac{I_i}{\pi} \int_0^{+\infty} \exp(-Ax^2 \ln \frac{B+x}{x}) \cos(\omega x) dx + I_{backgr} \quad (1)$$

其中, 参数 A (包含了位错密度的信息) 和参数 B (包含了相干长度的信息) 分别表示为:

$$A = f\rho b^2, B = gL/b \quad (2)$$

这里 f 和 g 是两个无量纲量, 由衍射几何 (如图 2.1) 给出:

$$f = \frac{\gamma \cos^2 \phi}{4\pi \cos^2 \theta_B}, \quad g = \frac{2\pi \cos \theta_B}{\cos \phi \cos \Psi}, \quad (3)$$

注意上式中 g 的表达式用于刃位错, 对于螺位错, 只需将 $\cos \Psi$ 替换为 $\sin \Psi$ 。在考虑 γ , 经过计算:

$$\gamma_e = \frac{9 - 8\nu^2 - 2(3 - 4\nu) \cos^2 \alpha}{16(1 - \nu)^2} \cos^2 \psi, \quad \gamma = \frac{1}{2} \sin^2 \psi \quad (4)$$

其中 ν 是泊松比, 对六方 GaN 取为 0.2, 对所有可能的角度 α , $\gamma_e = 0.7 \cos^2 \psi$,

可见, γ 的方向依赖性很弱。

由此, 通过运用公式 (1) 拟合测量得到的摇摆曲线, 可以确定 A , B , I_i , I_{backgr} 这四个参数, 进而根据公式 (2) 得到位错密度以及相干长度等信息。

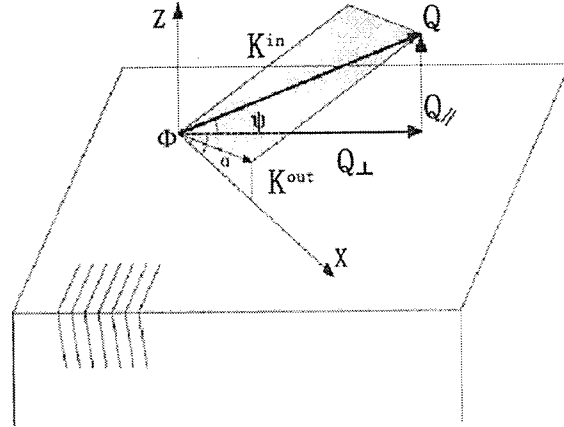


图 2.1 斜对称衍射几何。其中, 衍射晶面族标在图的左下角: 入射波矢 K^{in} 和衍射波矢 K^{out} 与样品表面成相同的角度 ϕ ; 散射矢量 Q 与表面成 ψ ($\chi = 90^\circ - \psi$) 角。

2.2 实验

本实验采用的 GaN 厚膜以 $2 \mu\text{m}$ MOCVD GaN/蓝宝石为模板, 采用水平式 HVPE 方法再生长无裂纹的两英寸晶片^[6], 厚度分别为 $20 \mu\text{m}$ 和 $50 \mu\text{m}$, 编号为 A 和 B。Ga 源为 HCl/金属 Ga, N 源为 NH_3 , 载气为 N_2/H_2 的混合气。

高分辨 X 射线衍射仪为 Bruker D8 discover 四晶衍射仪, 这台衍射仪可以实现面内掠入射衍射 (IP-GID)。X 射线源为 $\text{CuK}\alpha_1$, 单色器为 Ge (220)。通过分析 X 射线摇摆曲线的整个线形, Kaganer 模型能分开沿 $2\theta_B$ 方向的加宽和位错引起的峰形的展宽。并且由于我们的样品是高质量的 HVPE GaN 厚膜, 对 Mosaic 模型来说由晶粒尺寸和非均匀应变引起的展宽可以忽略^[7]。在实验中, 我们对 X 射线进行了严格的限束, 并且使用真空吸盘将样品尽量吸平以消除晶面翘曲的展宽^[7]。X 射线摇摆曲线采用双晶模式, 探测器前防散狭缝开为 3° 。测量了 (0002), (10 - 15), (10 - 14), (10 - 13), (10 - 12), (10 - 11) 晶面的摇摆曲线用于定量分析。(10 - 10) 晶面的摇摆曲线通过 IP-GID 的模式进行了测量^[9-11], 衍射几何示意图和实验实际配置示意图如图 2.2 所示。测量配置实用双 soller 狭缝 (Gabel 镜后面为 1.4 mm 线宽的 soller, 探测器前面用 0.7 mm 线宽的 soller) 以提高摇摆

曲线的衍射强度。IP-GID 模式下，GaAs (400) 面的摇摆曲线半宽可以认为是 X 射线束的发散展宽。实验中无论何种配置模式，所有摇摆曲线均采用对称或斜对称几何（图 2.1）。

Veeco Dimension 3100 AFM 用于表征生长表面和在 180°C H_3PO_4 腐蚀 5 分钟后的表面位错情况。采用 H_3PO_4 在 180°C 湿法腐蚀时，我们将 GaN 片子放入腐蚀液中，腐蚀过程中不搅拌，腐蚀温度通过水银温度计校准，更加详细的腐蚀过程可以参考文献^[12-14]。同时也采用了阴极荧光的方法对两个片子的位错密度进行了表征。

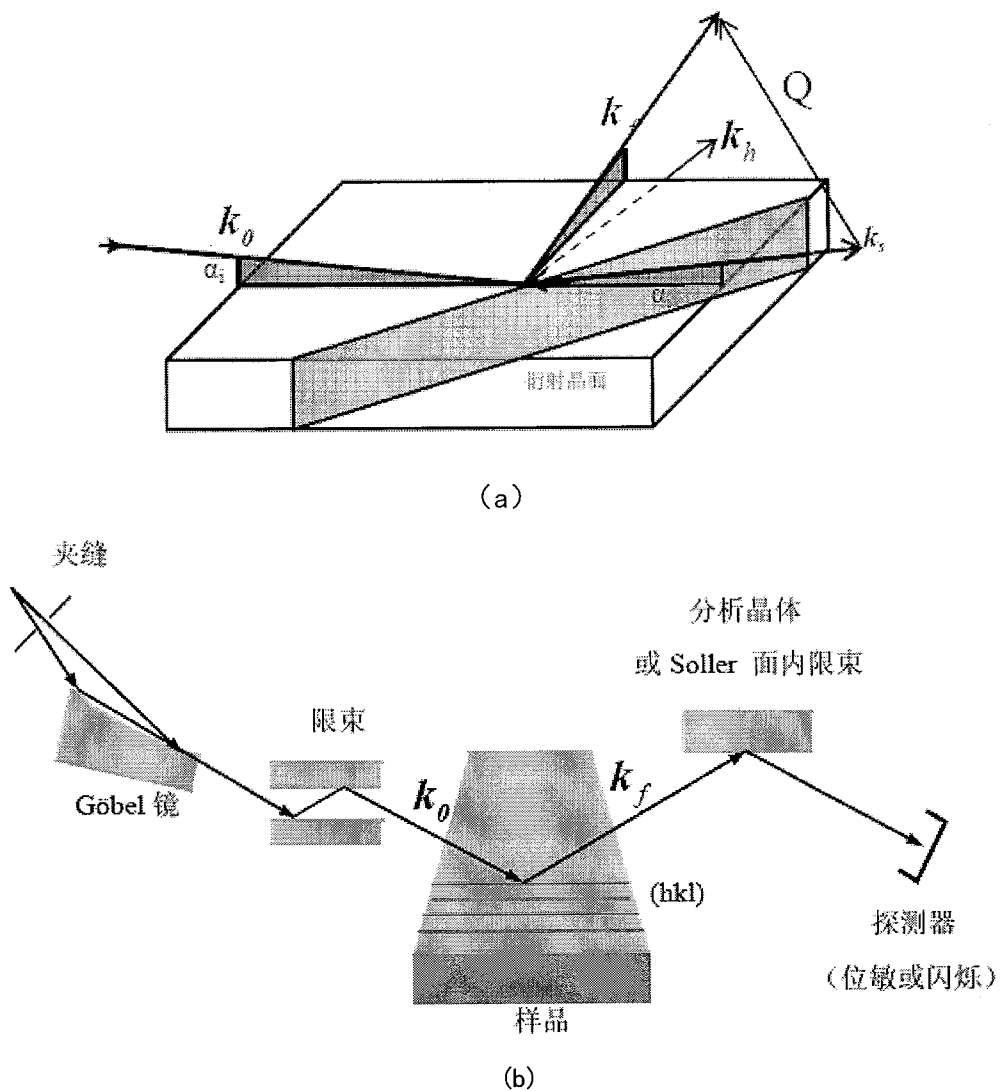


图 2.2 (a) IP-GID 衍射几何示意图, (b) 实验布置示意图

2.3 实验结果及讨论

2.3.1 HVPE 生长 GaN 膜的表面

图 2.3 (a) 为 HVPE 生长的 GaN 表面的光学形貌图, 可以看出 GaN 的表面很平并且很光滑。图 2.3 (b) 为样品 B 生长表面的 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM 图, 从中我们可以看出大约存在 $1.0 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ 的台阶终止。我们知道纯的刃位错在 c 方向上没有分量, 所以不会在生长表面造成台阶的终止; 然而, 螺位错或混合位错由于在 c 方向上存在分量, 因此会造成生长表面的台阶终止。所以, 图 2.3 (b) 中表面终端所对应的是纯螺位错或混合位错^[12, 15, 16]。因此, 我们认为由 AFM 确定的螺位错 (纯螺位错或混合位错) 密度在 $1.0 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ 的量级。

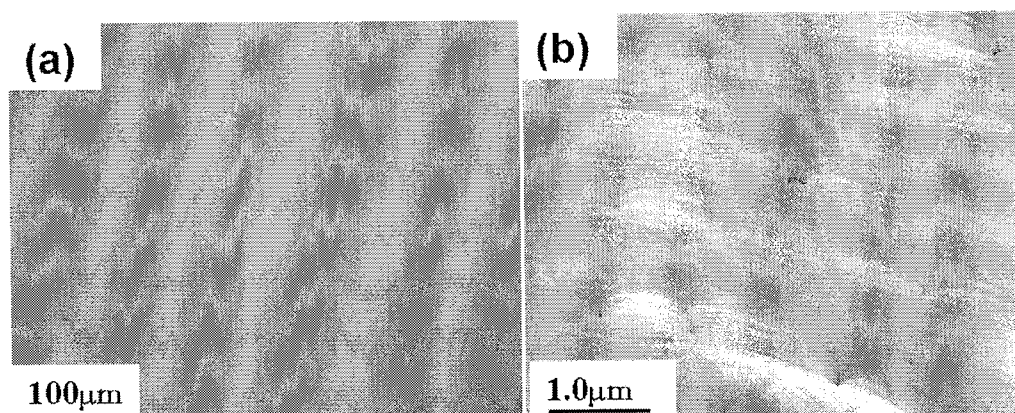


图2.3 (a) 典型的HVPE生长GaN的光学显微镜表面形貌图, (b) HVPE生长的GaN样品B的生长表面的AFM形貌图。

2.3.2 Mosaic 模型确定的位错密度

由Mosaic模型, 位错密度 ρ 可以通过下式计算^[2,17]:

$$\rho_e = \frac{\Delta\omega_e^2}{4.35b_e^2}, \quad \rho_s = \frac{\Delta\omega_s^2}{4.35b_s^2} \quad (5)$$

其中, $\Delta\omega_s$ 和 $\Delta\omega_e$ 是tilt角和twist角。Tilt角可以通过 (0002) 摇摆曲线的半高宽代替, twist角可以通过IP-GID测得的 (10 - 10) 面的摇摆曲线的半高宽表示或者一系列斜对衬衍射摇摆曲线半高宽外推得到, b_s 和 b_e 为螺位错和刃位错的Burgers

矢量。

由于IP-GID测试比较复杂，twist角也可以通过测量出与表面成不同倾斜角对应晶面的斜对称衍射的摇摆曲线，进而外推出垂直于样品表面的晶面的信息，如下式所述^[18, 19]：

$$\beta_{\omega}^2 = (\beta_{\text{tilt}} \cos \chi)^2 + (\beta_{\text{twist}} \sin \chi)^2 \quad (6)$$

其中 β_{ω} 为倾斜面摇摆曲线的半高宽， χ 为所测晶面与样品表面的夹角。在IP-GID几何中，为了增加衍射的强度，通常采用双soller而不使用四晶单色器和分析晶体。但是未经过四晶单色器的X射线本身的发散度较大，能对摇摆曲线的测量结果造成加宽，所以我们用GaAs (400) 在此配置下的摇摆曲线半高宽作为X射线发散度的加宽 β_d 。因此，(10 - 10) 面摇摆曲线的半高宽可以表达为^[9]：

$$\beta_m^2 = \Delta\omega_e^2 + \beta_d \quad (7)$$

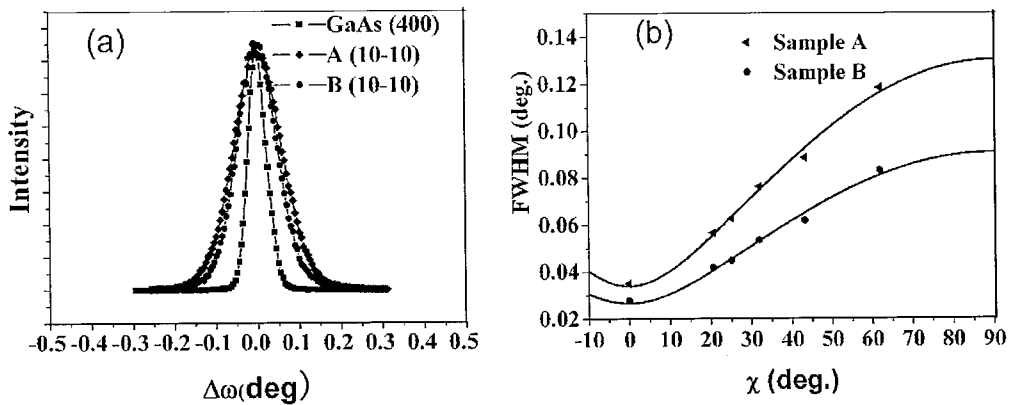


图2.4 (a) IP-GID几何配置下测量的样品A和B的(10 - 10)以及GaAs (400)晶面的摇摆曲线；(b) 公式(6)描述的样品A和B与表面不同倾斜度的晶面摇摆曲线的半高宽与倾斜角 χ 的关系图。其中，实心符号为实验测量数据，黑线为通过公式(6)拟合的结果。

图2.4 (a)为IP-GID几何配置下测量的样品A和B的(10 - 10)以及GaAs (400)晶面的摇摆曲线。由GaAs (400)晶面的摇摆曲线半高宽确定的X射线发散度的加宽 β_d 为 0.051° 。因此，由IP-GID得到的样品A和B的twist角 $\Delta\omega_e$ 分别为 0.13° 和 0.10° 。通过公式(6)对不同倾斜角度晶面的斜对称衍射半高宽拟合，如图2.4 (b)所示。由此拟合得到的样品A和B的twist角 $\Delta\omega_e$ 为 0.13° 和 0.09° 。两种方法

得到的数值基本相等。Tile角 $\Delta\omega_x$ 由 (0002) 摇摆曲线半高宽得出, 进而我们由公式 (5) 可以计算出两个样品的位错密度, 我们将结果总结于表1。

2.3.3 Kaganer 模型及其修正

在拟合样品的X射线摇摆曲线之前, 我们先对公式 (1)

$$I(\omega) = \frac{I_i}{\pi} \int_0^{+\infty} \exp(-Ax^2 \ln \frac{B+x}{x}) \cos(\omega x) dx + I_{backgr}$$

进行必要的分析、修正和整理。

首先, 由于衍射强度值变化范围很大 (有3~4个数量级), 背景光强 I_{backgr} 很小, 对拟合结果的影响可以忽略不计。其次, 公式 (1) 本身是一个非解析函数, 拟合时只能采用非线性最小二乘原理, 从文献^[1]以及我们自己的拟合结果看出参数 A 的量级在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$, 因此被积分函数 $\exp(-Ax^2 \ln \frac{B+x}{x}) \cos(\omega x)$ 衰减得非常慢, 从数值计算的角度考虑, 仅仅求对它的积分就已经是个很大的计算量, 更不必说在此基础上的非线性最小二乘优化了, 这样的计算量必须在服务器上运行才能在短时间内得出结果。因此, 我们首先对公式 (1) 做如下变形:

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{I_i}{\pi} \int_0^{+\infty} \exp(-Ax^2 \ln \frac{B+x}{x}) \cos(\omega x) dx \\ &= \frac{I_i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-A|x|^2 \ln \frac{B+|x|}{|x|}) \cos(\omega|x|) dx \end{aligned} \quad (8)$$

若我们定义一个函数 $G(x) = I_i \exp(-A|x|^2 \ln \frac{B+|x|}{|x|})$ (事实上 $G(x)$ 可以看作是相关函数的一个变形), 由傅立叶逆变换我们可以得到:

$$G(x) = I_i \exp(-A|x|^2 \ln \frac{B+|x|}{|x|}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) \cos(\omega|x|) d\omega \quad (9)$$

上式第二个等式的意义即对测量得到的衍射强度作傅立叶分析, 与对函数 $G(x)$ 作傅立叶分析不同, 测量得到的衍射强度不仅是离散的, 而且衰减非常迅速, 因此大大减少了计算量, 缩短了计算时间。特别地, 当 $x=0$ 时,

$$G(0) = I_i = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega, \quad (10)$$

这说明 I_i 代表了衍射的积分强度。因此，采用下面的方法拟合计算位错密度会更加简单方便：

- (1) 对每一个衍射图，计算衍射积分强度，得到相应的参数 I_i 。
- (2) 对衍射强度做傅立叶分析，得到相关函数 $G(x)$ 的测量值（这里为间接测量），然后用 $I_i \exp(-A|x|^2 \ln \frac{B+|x|}{|x|})$ 去拟合得到参数 A 和 B 。
- (3) 由公式 (2)， A 与 f ， B 与 g 分别成正比，根据不同晶面衍射拟合出的 A 和 B ，以及理论计算出的 f 和 g 值，作出 $A \sim f$ 和 $B \sim g$ 图，并线性拟合而得到位错密度和相干长度。

图 2.5 (a) 和 (b) 中灰色曲线为测量摇摆曲线（黑色）经过公式 (9) 拟合得到曲线。我们可以看出，公式 (9) 的拟合很好。螺位错可以通过拟合 (0002) 摇摆曲线得出的参数 A 估算得出。对于样品 A 和 B， $\rho_s b_s^2 = A/f = 6.0 \times 10^{-7}$ 和 3.6×10^{-7} 。其中，螺位错的 Burgers 矢量为 0.52 nm，由此我们可以得出样品 A 和 B 的位错密度分别为 $2.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

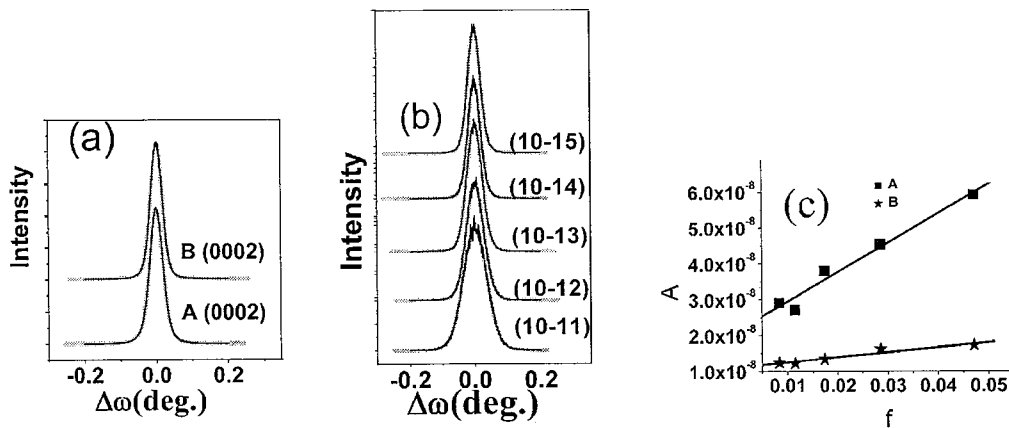


图 2.5. (a) 样品 A 和 B (0002) 面的摇摆曲线；(b) 样品 B 的一系列倾斜面斜对称衍射的摇摆曲线。图 (a) 和 (b) 中，黑线为实验测量的摇摆曲线，灰色的为通过公式 (9) 拟合的曲线。(c) 样品 A 和 B 在不同 f 下经过公式 (9) 拟合的参数 A 。

样品 B 不同倾斜角斜对称衍射图的测量和拟合曲线如图 2.5 (b) 所示。2.5 (c) 中我们将拟合得到的参数 A 与参数 f 根据 $A = fpb^2$ 线性拟合作图。从 2.5 (c)

的拟合斜率我们可以得到样品 A 和样品 B 的 $\rho_e b_e^2 = A/f = 8.2 \times 10^{-7}$ 和 1.4×10^{-7} 。刃位错 Burgers 矢量 0.32 nm，由此我们可以得出样品 A 和 B 的刃位错密度分别为 $7.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。我们将由此方法得到的螺位错和刃位错密度归纳于表 1。

2.3.4 化学湿法腐蚀以及阴极荧光确定的位错密度

图2.6为样品A (a) 和B (b) 在180°C温度下由H₃PO₄ 腐蚀5 min后的AFM图。其中，这个腐蚀条件对于我们的HVPE样品确定位错密度比较好。我们可以看到一些大小和深度比较均匀的六角形坑。这些坑的直径和深度分别在150~200 nm 和15~20 nm。样品A和B的腐蚀坑密度分别为 $4.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。根据用H₃PO₄腐蚀GaN的文献^[12, 20-25]我们可以知道，在此腐蚀条件下这种尺寸的六角形坑通常为螺位错（纯螺位错和混合位错），用H₃PO₄腐蚀GaN比较难腐蚀出刃位错。同时，我们可以看出，这个位错密度更接近于用修正的Kaganer模型得到的螺位错密度。

图2.6 (c) 为样品A室温下的单光（带边发射363nm）CL图。我们从图中可以看到很多黑点，这些黑点通常对应于非辐射复合中心^[23-25]。这些黑点的密度为 $3.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，此值应该为该样品位错密度的最低限值。此数值也更接近于由修正的Kaganer模型所确定的位错密度值。

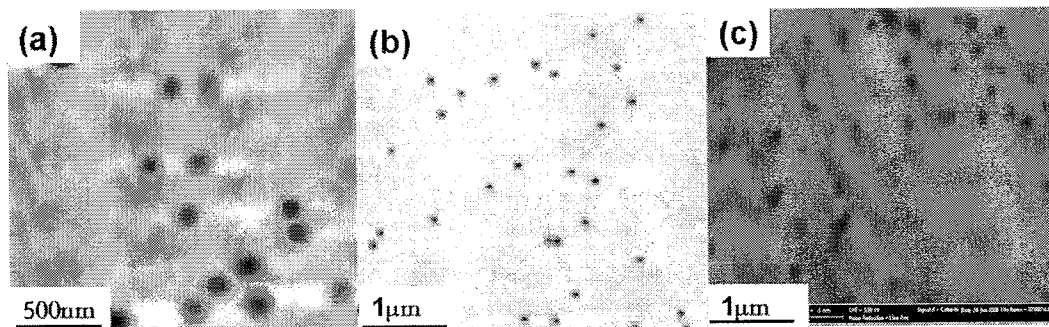


图2.6. 样品A (a) 和B (b) 在180°C温度下由H₃PO₄ 腐蚀5 min后的AFM图，腐蚀坑的密度分别为 4.0×10^8 和 $1.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。(c) 样品A未经腐蚀的CL单光影像图。黑点密度为 $3.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

2.3.5 讨论

我们修正了Kaganer模型，并且能很好地用于拟合X射线摇摆曲线。螺位错和

刃位错密度可以通过拟合得到的参数 A 计算出来。从表1我们详细的列出了样品A和B由Mosaic模型、修正的Kaganer模型、AFM、湿法腐蚀和CL确定的位错密度。我们可以看出，对样品A和B，由修正的Kaganer模型计算得到的螺位错密度均是Mosaic模型计算得到的5.5倍，但是刃位错密度却比Mosaic小。由AFM、湿法腐蚀、CL图中的各种结构所对应的位错密度也更加接近于修正的Kaganer模型所得的位错密度。因此，我们认为X射线衍射的线形分析方法（Kaganer模型）在估算我们HVPE生长的GaN厚膜位错密度方面可以应用，得到的结果较我们常用的Mosaic模型更接近于其它手段，物理意义也比较清楚。基于这种线形分析模型，我们研究了HVPE生长的膜厚从20 μm 到700 μm 的 GaN厚膜。结果表明，随着样品厚度的增加，螺位错减少的速度较刃位错快。

表1. 样品A和B由Mosaic模型、修正的Kaganer模型、AFM、湿法腐蚀以及CL确定的螺位错及刃位错密度

Thickness (μm)	$\rho_s(\text{cm}^{-2})$		$\rho_e(\text{cm}^{-2})$			Corresponding to $\rho_s(\text{cm}^{-2})$		
	Mosaic	Modified	Mosaic	Mosaic	Modified	AFM	Wet	CL
	($\times 10^7$)	Kaganer ($\times 10^8$)	IP-GID ($\times 10^8$)	Extrapolation ($\times 10^8$)	Kaganer ($\times 10^8$)	($\times 10^8$)	etching ($\times 10^8$)	($\times 10^8$)
Sample A 20	4.0	2.2	11	12	7.9	/	4.0	3.3
Sample B 50	2.4	1.3	6.5	5.6	1.4	1.0	1.9	/

2.4 本章总结

本章，我们对 HVPE 生长 GaN 膜的位错密度通过 HRXRD 进行了测量。我们修正了近期发展的一个线形分析模型（Kaganer 模型），通过这个模型 X 射线摇摆曲线能够很好的得到拟合。从参数 A 我们可以得到螺位错和刃位错的密度。（0002）、（10 - 15）、（10 - 14）、（10 - 13）、（10 - 12）、（10 - 11）和（10 - 10）面对称衍射和斜对称衍射的摇摆曲线被测量并且用作定量分析。螺位错和刃位错的密度通过以上各个面的摇摆曲线由 Kaganer 模型和 Mosaic 模型分别确定。同时，我们也是用 AFM、湿法腐蚀和 CL 对 GaN 的位错密度进行估计。结果表明，对于我们的高质量 GaN 厚膜，修整的 Kaganer 模型与其它手段测得的位错密

度吻合得更好。而且，这种模型物理意义也比 Mosaic 模型清晰更能准确解释 X 射线摇摆曲线展宽。基于这种线形分析模型，我们研究了 HVPE 生长的膜厚从 20 μm 到 700 μm 的 GaN 厚膜。结果表明，随着样品厚度的增加，螺位错减少的速度较刃位错快。

参考文献

- [1] V.M. Kaganer, O. Brandt, A. Trampert, K.H. Ploog, Phys. Rev. B 72 (2005) 045423.
- [2] T. Metzger, R. Holer, E. Rorn, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H.Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P, Strunk, Philos. Mag. A 77 (1998)1013
- [3] G. K. Williamson and W. H. Hall, Acta. Meter. 1(1953) 22
- [4] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, J. Appl. Phys. 93(2003) 8918
- [5] M. A. Moram, R. A. Oliver, M. Kappers, C. J. Humphreys, Adv. Mater. 21(2009)3941
- [6] J. F. Wang, X. J. Hu, Y. M. Zhang, Y. Xu, H. B. Wang, B. S. Zhang, K. Xu, H. Yang, J. Cryst. Growth, 311(2009) 3033.
- [7] J.E. Ayers, J. Crystal Growth 135 (1994) 71.
- [8] J. Q. Liu, J. F. Wang, Y. X. Qiu, X. Guo, K. Huang, Y. M. Zhang, X. J. Hu, Y. Xu, K. Xu, X. H. Huang and H. Yang Semicond. Sci. Technol. 24 (2009) 125007
- [9] 许振嘉、王玉田、江德生、陈维德、薛增泉、钱家骏、卢励吾和李成基. (2007). 半导体的检测与分析 (第二版).
- [10] M. S. Goorsky, B. K. Tanner, Cryst. Res. Technol. 37(2002)643
- [11] Stepanov S. Grazing-incidence X-Ray Diffraction, October. 1997, 10
- [12] J. Chen, J.F. Wang, H. Wang, J.J. Zhu, S.M. Zhang, D.G. Zhao, D.S. Jiang, H. Yang, U. Jahn, K.H. Ploog, Semicond. Sci. Technol. 21 (2006) 1229.
- [13] P. Visconti, K.M. Jones, M.A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. 22 (2000) 27.
- [14] P. Visconti, K.M. Jones, M.A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoc, Mater. Sci. Eng. B 93 (2002) 229.
- [15] D. Kapolnek, X.H. Wu, B. Heying, S. Keller, B.P. Keller, UK Mishra, S.P. Den Baars, J.S. Speck, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1541.

- [16] E.J. Tarsa, B. Heying, X.H. Wu, P. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5472.
- [17] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *J. Appl. Phys.* 93(2003)8918.
- [18] J.C. Zhang, D.G. Zhao, J.F. Wang, J. Chen, J.P. Liu, H. Yang, *J. Crystal Growth* 268 (2004) 24.
- [19] Y.J. Sun, O. Brandt, T.Y. Liu, A. Trampert, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4928.
- [20] S.K. Hong, T. Yao, B.J. Kim, S.Y. Yoon, T.I. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 82.
- [21] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, M. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3421.
- [22] K. Shiojima, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 37.
- [23] T. Sugahara, H. Sato, M. S. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L398.
- [24] M. Albrecht, J. L. Weyher, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 231909.

第三章 存在翘曲 GaN 膜的高分辨 X 射线准确表征

由于缺少本征的 GaN 体材料，GaN 膜通常生长在异质衬底（蓝宝石，硅，碳化硅等）上^[1-8]。但是 GaN 和上述衬底材料之间在晶格参数和热膨胀系数上存在大的失配，导致 GaN 膜存在大量的穿透位错和应力导致的宏观晶面翘曲^[9-10]。虽然上一章我们讨论了 X 射线摇摆曲线的线形分析方法，但是此方法在科研和工业界得利用并不是很广泛。虽然 Mosaic 模型存在一定的局限性，但是这个模型由于简单高效而仍然被科研和工业界广泛接受。在 Mosaic 模型近似下，通常采用 X 射线摇摆曲线的半高宽表征 GaN 的位错密度。但是对于异质外延生长的 GaN 厚膜一般存在严重的弯曲^[9-15]，除了位错导致的 X 射线摇摆曲线的加宽，晶面翘曲也能对 X 射线摇摆曲线产生加宽，严重影响了对 Mosaic 模型对 GaN 晶体质量的表征。

3.1 镶嵌结构 (Mosaic Structure) 模型^[16-22]

在 GaN 基材料的外延生长中，晶格失配和热失配会导致高密度位错的产生，位错的堆积会产生亚晶界，形成镶嵌结构，又叫 Mosaic 结构（如图 3.1）。Mosaic 结构中的晶粒具有一定的水平（平行于生长平面 $L_{//}$ ）和竖直（垂直于生长平面 L_{\perp} ）尺寸（又叫共格长度），不同的晶粒之间具有一定的晶向差。如果这个晶向差沿着表面法线方向，称为 Mosaic 倾斜 (tilt)；如果晶向差垂直于表面法线方向，则叫 Mosaic 扭转 (twist)，这两种结构缺陷直接与晶向分布的半高宽有关。

在倒空间，Mosaic 结构会导致倒易格点沿不同方向的加宽^[18, 23]。例如有限的水平晶粒尺寸会导致倒易格点沿 (q_x, q_y) 平面加宽；而有限的竖直晶粒尺寸会导致倒易格点沿 q_z 方向加宽，这两种加宽都不会随着衍射级数的变化而变化，如图 3.2 (a) 所示， α 为加宽方向与 (q_x, q_y) 平面的夹角。相反，晶向差引起的倒易格点的加宽会沿着垂直于倒格矢的方向，并且随倒格矢长度的增加而增加。图 3.2 (b) 示出了晶粒倾斜导致倒易格点加宽的示意图。晶面倾斜会使倒易格点沿着含 q_z 轴的平面内加宽，而晶粒扭转会导致倒易格点沿着倒空间中 (q_x, q_y) 平

面内加宽。从图3.2 (a) 和 (b) 可以看出, 对于对称衍射而言, 水平晶粒尺寸和晶面倾斜都会导致倒易格点沿着垂直于 q_z 轴的方向加宽, 这两种效应的叠加会使倒易格点随衍射级数的增加而线性加宽, 由此原理可以利用Williasom—Hall^[16, 17]方法将它们分开。

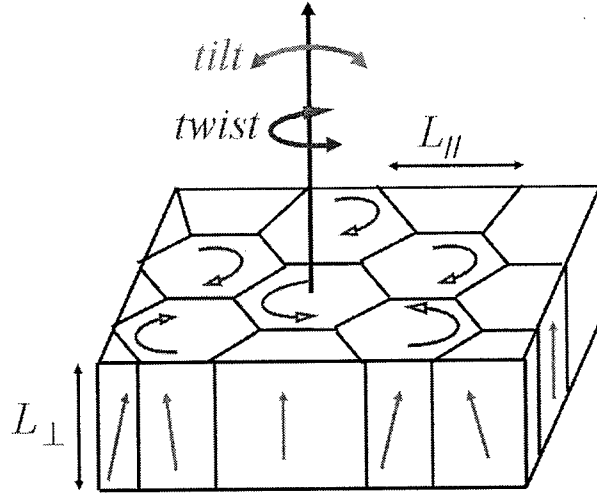


图3.1 Mosaic结构示意图

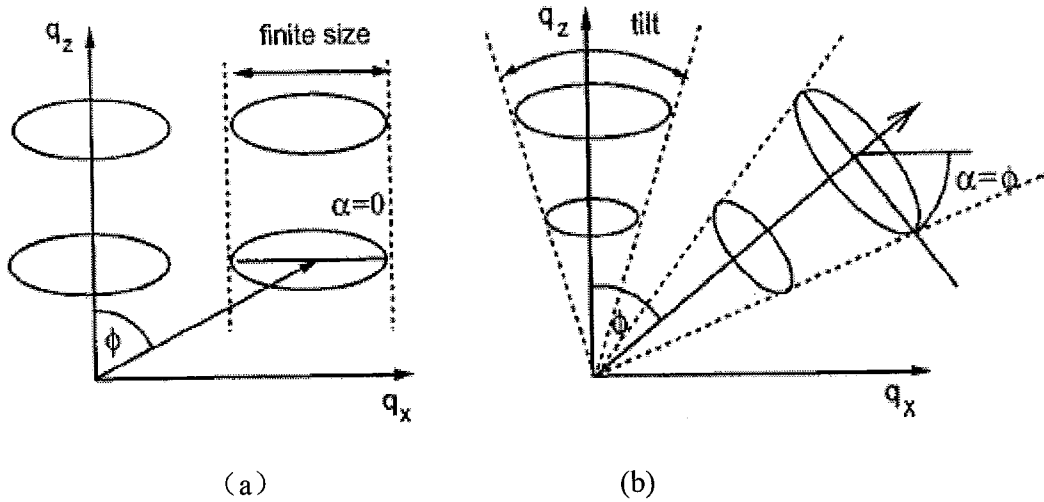


图3.2 (a)有限的晶粒尺寸对倒易格点加宽示意图; (b) Mosaic倾斜对倒易格点加宽示意图。

3.2 X 射线摇摆曲线的构成

在 X 射线衍射中, 如果用 β_m 代表测量的摇摆曲线的半高宽, 则^[24-25]

$$\beta_m^n = \beta_0^n + \beta_d^n + \beta_\alpha^n + \beta_\Sigma^n + \beta_l^n + \beta_r^n \quad (1)$$

公式中独立系数 n 主要取决于摇摆曲线的峰形分布^[20], 可以通过高斯 ($n=2$), Pseudo-Voigt (P-V) ($1 < n < 2$), 或者 Lorentzian ($n=1$) 拟合得到。其中 β_0 为待测材料的本征半高宽, β_d 为 X 射线的光束发散度加宽, β_a 为位错造成的加宽, β_Σ 为位错周围的非均匀应变造成的加宽, β_l 为晶粒尺寸造成的加宽, β_r 为晶面翘曲导致的加宽。对于 GaN 膜来说, (0002) 的本征宽度约为 10 arcsec; 仪器光源发散度一般小于 12 arcsec; 理论计算表明, 位错周围的应变场对测量半高宽加宽很小, 在实验中可以忽略。因此, 对于 GaN 来说, 测量的半高宽主要由位错加宽, 晶粒尺寸加宽和翘曲加宽组成。公式 (1) 可以简写为

$$\beta_m^n \approx \beta_a^n + \beta_l^n + \beta_r^n \quad (2)$$

3.3 X 射线衍射的双晶配置和三晶配置^[19, 23]

三晶配置和双晶配置的不同在于探测器前面使用分析晶体还是狭缝, 衍射示意图如图 3.3 和图 3.4 所示。晶体中的缺陷对衍射峰的影响作用可以归纳为两种: 一种是晶面没有倾斜, 但存在面间距的变化; 另一种是面间距无变化, 但晶面出现倾斜。图 3.5 是这两种结构缺陷在实空间以及在倒空间中导致倒易格点的分离和加宽示意图 (在实空间中晶面的倾斜往往是连续的, 会引起衍射峰加宽而非分离), 同时示出了双晶探测孔径在倒空间中的示意图。

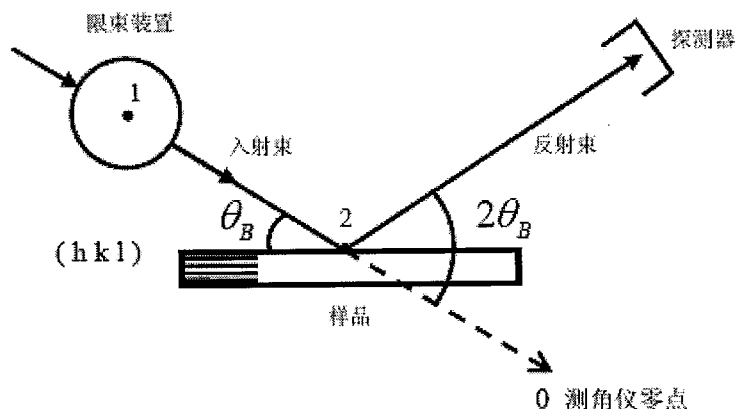


图 3.3 双晶衍射示意图

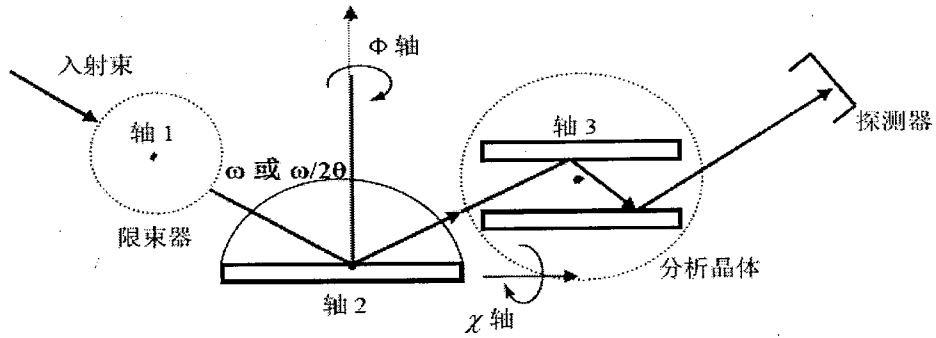


图 3.4 三晶衍射示意图

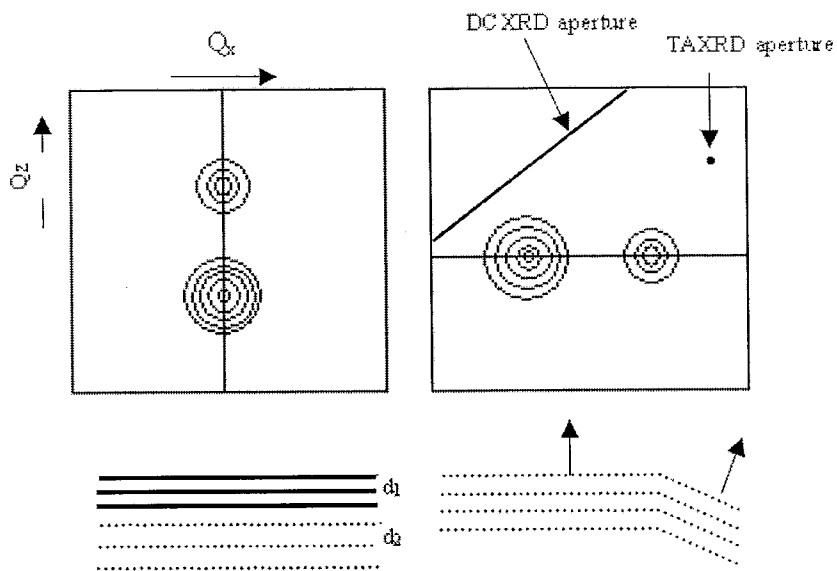


图3.5 上图是倒空间中面间距变化和晶面倾斜导致的倒易格点分离和加宽,同时示出双晶和三晶探测器孔径在倒空间的示意图;下图是两种缺陷在实空间的示意图

双晶衍射摇摆曲线是图3.5中整个四边形内部的所有衍射全部投影到轴上的结果。假设晶体的面间距改变对峰的加宽为 $\Delta\theta_1$ ，而晶面的倾斜的加宽为 $\Delta\theta_2$ ，假设为Lorentzian 峰形，于是双晶衍射峰的宽度 $\Delta\theta$ 就是：

$$\Delta\theta = \Delta\theta_1 + \Delta\theta_2 \quad (3)$$

如果在衍射束接收光路中增加一个足够小的狭缝，只允许很窄的一束衍射线通过。固定探测器位置到 $2\theta_B$ ，并进行 ω 扫描，其峰宽即为 $\Delta\theta_2$ ；若固定探测器到 $2\theta_B$ ，并进行 $\omega/2\theta$ 连动扫描，其峰宽即为 $\Delta\theta_1$ 。这样就可以将面间距和倾斜的影响分开了。但是，所加狭缝不可能太小，否则将严重影响光强。而且只要狭缝有宽度，

就不可避免的有部分衍射相混，即：

$$\Delta\theta < \theta_1 + \Delta\theta_2 \quad (4)$$

因此，双晶衍射中由于探测器的接收角比较宽，这两种缺陷对衍射峰加宽都有贡献，但却无法分开。若在探测器前面加一个分析晶体代替狭缝，其效果将极大地改观。因为高完整性晶体的本征半宽度只有几秒，可以完全将两个影响分开。图 3.5 中示出了三轴晶探测孔径在倒空间中的大小，其扫描过程是点探测。

3.4 双晶配置下存在翘曲的 GaN 膜的 tilt 角和 twist 角的准确测量

3.4.1 实验

本实验采用的 GaN 厚膜以 2 μm MOCVD GaN/蓝宝石为模板，采用水平式 HVPE 方法再生长无裂纹的两英寸晶片，厚度分别为 12 μm ，20 μm ，38 μm 和 300 μm ，编号为 A、B、C 和 D。Ga 源为 HCl/金属 Ga，N 源为 NH_3 ，载气为 N_2/H_2 的混合气。生长速率实验中为 70 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^[26]。另外，两片 200 nm 和 600 nm MOCVD 生长的 GaN 用于对比研究。

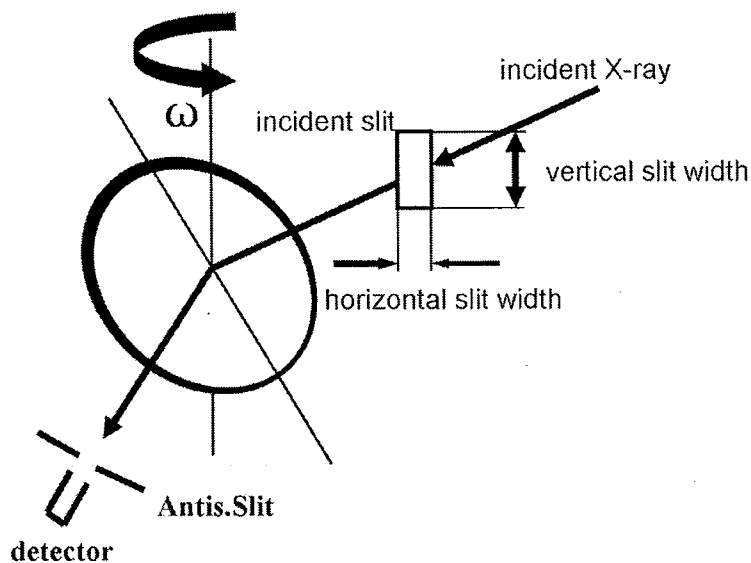


图 3.6 实验双晶 X 射线衍射配置图

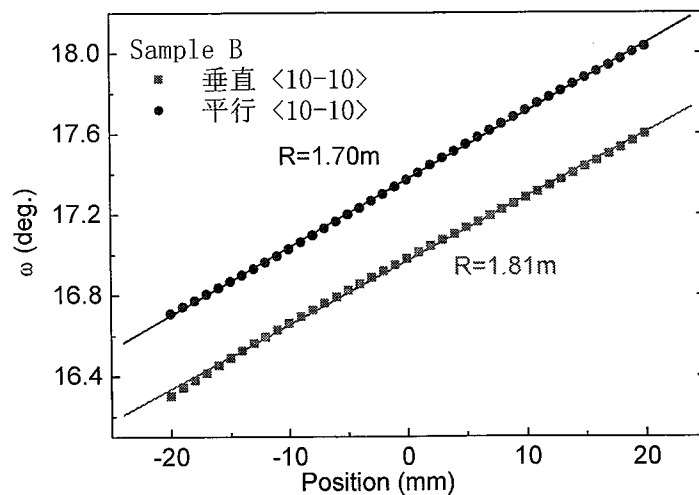
高分辨 X 射线衍射采用 Bruker D8 discover 系统，可以进行面内掠入射 (IP-GID) 的测量。双晶衍射配置如图 3.6 所示。实验中分别测试了 GaN (0002)、

(0004)、(0006) 对称衍射, 以及 (10 - 12) 斜对称衍射的摇摆曲线。我们通过改变入射束经过的四晶中间狭缝的水平宽度和竖直宽度, 以及探测器前面的防散射狭缝的大小来研究晶面翘曲对测量的影响。(10 - 10) 面对称衍射的摇摆曲线通过 IP-GID^[19, 27, 28] 测量得到。晶片的曲率半径同样通过 HRXRD 测得, 方法如下: 在入射束方向, 测量已知的相距为 x 两点的摇摆曲线而可以得到这两点摇摆曲线峰值的角度差 $\delta\omega$, 曲率半径可以由 $\delta\omega = x/R$ 给出^[25, 29]。但是, 上述方法是在晶面弯曲为球面弯曲的前提下得到的, 因此我们通过测量两个相互垂直方向不同点的 (0002) 摇摆曲线峰值的分布来估计晶片的弯曲情况。

3.4.2 实验结果与讨论

图 3.7 为样品 B 和 D 沿 $\langle 10 - 10 \rangle$ 和垂直 $\langle 10 - 10 \rangle$ 方向各点的 (0002) 衍射的峰值分布。由前述的曲率半径的测试原理, 通过对图中各点线性拟合可以得出样品的曲率半径大小。我们可以看出沿 $\langle 10 - 10 \rangle$ 和垂直 $\langle 10 - 10 \rangle$ 两个方向的曲率半径几乎相等, 也就是说我们样品可以近似为球形弯曲。我们定义晶片曲率半径的大小为两个方向的平均, 并将四个样品的曲率半径大小列于表 1。从表 1 我们可以看出 HVPE 生长的样品厚度达到 10 多微米已经严重弯曲, 曲率半径小于 2.5 m。

由公式 (2) 可知, GaN 摇摆曲线的半高宽主要依赖于位错引起的 tilt 和 twist 加宽、晶粒尺寸加宽和翘曲加宽。衍射原理和实验结果表明只有狭缝的水平宽度对 (000 l) 摇摆曲线的 FWHM 有影响, 如图 3.8 所示。我们可以看出 (0002)、



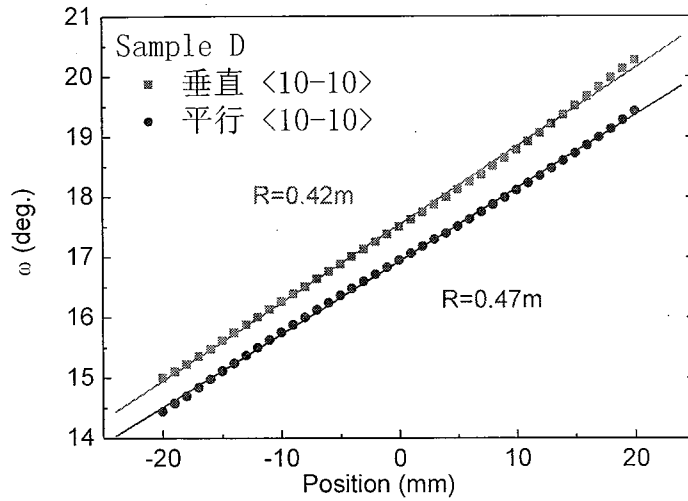


图 3.7 样品 B 和 D 晶片上沿<10 - 10>和垂直<10 - 10>方向各点的 (0002) 衍射的峰值分布。

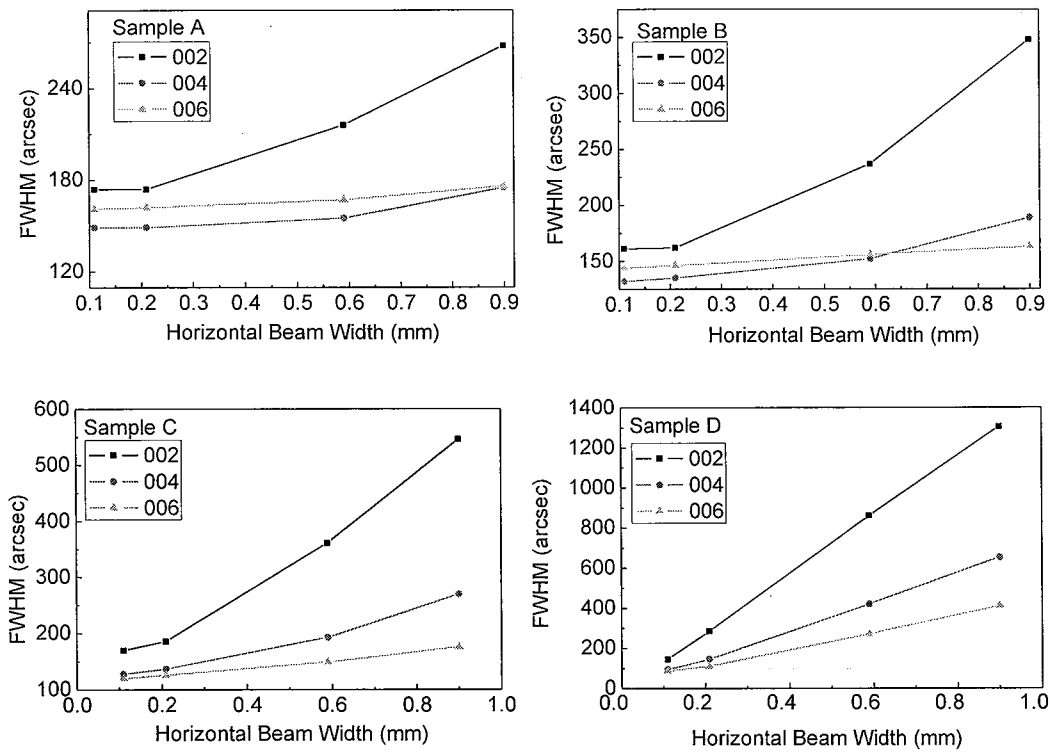


图 3.8 狭缝的水平宽度对 (00 l) 对称衍射 FWHM 的影响

(0004)、(0006)的半高宽随着狭缝水平宽度的减小而变小。我们也注意到(0002)半高宽总是最大。但是对于(a)样品，其(0006) FWHM 一直大于(0004)面，随着样品厚度的增加和弯曲程度的加大，(0004)面的 FWHM 变得大于(0006)

面，如样品 C 和 D。在双晶配置情况下，晶粒尺寸对 FWHM 的加宽会随着倒空间格点与原点的距离增加而减小^[24]。因此在翘曲加宽可以忽略的情况下，(0006) 面的 FWHM 应该大于 (0004) 面，(0004) 面应该大于 (0002) 面。我们用于对比试验的两个 MOCVD 样品曲率半径很大，可以忽略翘曲加宽，因此实验结果的趋势与理论情况完全一致。但是，对于存在严重翘曲的 GaN 膜，翘曲加宽随着倒空间格点与原点的距离增加而增加^[9]（低 Bragg 角对应大的照射面积），这一趋势与晶粒尺寸加宽趋势相反。同时，晶粒尺寸随着样品厚度增加而变小，这导致对 FWHM 的影响变小，但是翘曲程度却随样品厚度增加而更严重，导致对 FWHM 的影响变大。这两种相反效果的叠加致样品 A 的 FWHM (0002) 大于 (0006)，(0006) 大于 (0004) 面。而对于弯曲更严重的样品 C 却是 (0002) FWHM 大于 (0004) FWHM，(0004) FWHM 大于 (0006) FWHM。这说明，随着样品厚度的增加，翘曲加宽的影响比晶粒尺寸加宽的影响更加严重。

我们同时也研究了探测器前面防散射狭缝对 (000 l) FWHM 的影响。实验结果表明，防散射狭缝和狭缝水平大小对 FWHM 的影响相同。由于我们设备本身最小的防散射狭缝 (0.1°) 对减小翘曲对半高宽影响的效果弱于我们拥有的最小的 0.1 mm 水平狭缝的效果，因此对于 HVPE 样品在双晶配置和我们的实验条件下，采用最小的 0.1 mm 水平狭缝测量高角 (0004) 或者 (0006) 晶面的摇摆曲线半高宽能更准确的得到位错导致的 tilt 加宽。

通常情况下，双晶 (10 - 12) 面斜对称衍射的摇摆曲线半高宽可以快速简单的表征刃位错引起的 twist 角，通过下式计算得到^[30,31]：

$$\beta_{\omega}^2 = (\beta_t \cos \chi)^2 + (\alpha \sin \chi)^2, \quad (5)$$

其中， β_{ω} 为测得的 (10 - 12) 面的摇摆曲线 FWHM， β_t 为 tilt 角， α 为 twist 角， χ 为 (10 - 12) 面和晶体表面的夹角。Moram^[9] 和我们的实验结果研究表明，垂直狭缝的宽度对限制斜对称衍射翘曲的加宽起着重要的作用，我们的实验结果将在下一节 (3.5 节) 讨论，这里不再重复。但是，在双晶条件下，防散狭缝的大小将严重影响 (10 - 12) 面摇摆曲线的半高宽。图 3.9 为防散狭缝的大小对样品 C 斜对称 (10 - 12) 面摇摆曲线 FWHM 的影响。可以看出，随着防散狭缝的减小，测得的 (10 - 12) 面的 FWHM 也减小。使用仪器最小的防散狭缝 (0.1°) 可以得到最小的 FWHM。

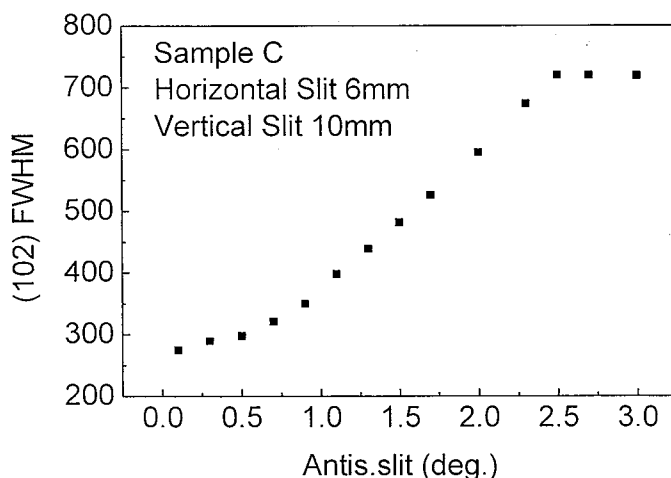


图 3.9 防散狭缝的大小对样品 C 斜对称 (10 - 12) 面摇摆曲线 FWHM 的影响

由于翘曲对垂直于表面的晶面的衍射没有影响，twist 角的大小可以直接通过使用 IP-GID 的方式直接测得 (10 - 10) 面的摇摆曲线 FWHM 表示^[19, 32]。同时，由公式 (5) 我们通过 (10 - 12) 面的 FWHM (测试条件：垂直狭缝 1 mm，防散狭缝 0.1°) 也可以推出 twist 角的大小。两种方法得到的 twist 角的大小列于表 1 中。从表 1 我们可以看出，当使用最小的防散狭缝 0.1° 时，两种方法得到的 twist 角相吻合的很好，这说明斜对称衍射下使用小的防散狭缝可以减小翘曲对测量的摇摆曲线的加宽。位错密度可以通过 HRXRD，AFM 和 CL^[33, 34] 测得，通过上述三种方法测得的位错密度也列于表 1。上述三种方法得到的位错密度在一个数量级，表明我们减小翘曲加宽的方法是非常有效，得到的结果也能比较准确的反映晶体的质量。

以上结果表明，在我们的仪器设备的双晶测试条件下，对于存在翘曲的 HVPE 厚膜，能真实反映晶体质量的 (10 - 12) 面摇摆曲线需要通过限制防散射狭缝和垂直狭缝得到。同时在实际实验中我们注意到，当 GaN 的曲率半径大于 1 m 时，使用的 1 mm 水平狭缝能和上述的垂直狭缝 1 mm，防散狭缝 0.1° 可以较好地兼顾衍射强度和精度。但是当 GaN 晶片的曲率半径小于 1 m 时，上述 1 mm 的水平狭缝就需要用更小的 (0.2 mm)，但是此时衍射强度比较低，需要加长扫描的积分时间以得到更好的图线。

表 1. 样品 A、B、C、D 的详细信息

Samples	A	B	C	D
Thickness (μm)	12	20	38	300
R (m)	2.46	1.75	1.10	0.45
Twist from this work (arcsec)	385	264	327	170
Twist from IP-GID (arcsec)	397	256	315	152
TTD density from XRD results ($/\text{cm}^2$)	7.9×10^8	3.7×10^8	5.7×10^8	1.3×10^8
TTD density from AFM ($/\text{cm}^2$)	2.6×10^8	—	2.0×10^8	—
TTD density from CL ($/\text{cm}^2$)	2.9×10^8	2.5×10^8	—	0.9×10^8

3.4.3 本节结论

本节研究了在双晶配置的情况下晶面翘曲对 (000 l) 对称衍射和 (10 - 12) 面斜对称衍射 X 射线摇摆曲线的影响。实验结果表明, 对于存在严重翘曲的 GaN 晶片, 要想准确地测得螺位错导致的 tilt 角, 我们需要使用小的水平狭缝和高 Bragg 角的晶面如 (0004) 和 (0006) 面。而准确的 twist 角可以通过在小的垂直狭缝和防散狭缝的条件下测量 (10 - 12) 面斜对称摇摆曲线 FWHM 外推或者直接采用面内掠入射测量 (10 - 10) 面摇摆曲线得到。

3.5 三晶配置下存在翘曲的 GaN 膜的 tilt 角和 twist 角的准确测量

3.5.1 实验

本实验分别对四个样品编号为 A、B、C 和 D, 厚度分别为 1 μm , 2.3 μm , 4.8 μm 和 6.6 μm MOCVD 生长的 GaN 膜和五个样品编号为 E、F、G、H 和 I, 厚度分别为 12 μm , 23 μm , 35 μm , 42 μm 和 100 μm 的在 2 μm MOCVD-GaN/蓝宝石模板上生长的 HVPE GaN 膜进行研究^[26], 实验中所有晶片均为表面形貌很好的 2 英寸的无裂纹晶片。

高分辨 X 射线衍射采用 Bruker D8 discover 系统, 可以进行面内 IP-GID^[19, 27, 28, 32]的测量。实验配置为三晶衍射, 即在探测器前面使用分析晶体, 本节讨论都是在三晶模式下, 后面不再作说明。实验中通过改变四晶单色器中间狭缝来研究翘曲对摇摆曲线半高宽的影响, 四晶单色器中间的狭缝宽度可根据需要变化, 垂

直方向从 0.3 mm 到 5.0 mm，水平方向从 0.1 mm 到 0.6 mm 变化。水平方向的 X 射线宽度通过改变水平狭缝调节。需要指出的是，水平狭缝的宽度并不是 X 射线的宽度，这和仪器本身的光路状态有关，比如我们 0.1 mm 狭缝的出来的 X 射线宽度为 0.13 mm，而 0.6 mm 的狭缝出来的 X 射线宽度为 0.59 mm，原因也将下面阐述。不同狭缝下 X 射线的水平宽度通过 Z 扫描进行测量。曲率半径的测试方法如前一节所述。通过改换不同狭缝，对九个样品的 (0002)、(0004)、(0006)、(10-12) 及 (20-24) 面的摇摆曲线进行测量。采用面内掠入射 (IP-GID) 对样品的 (10-10)、(20-20)、(30-30) 摇摆曲线进行测量，用 GaAs (400) 的摇摆曲线 FWHM 作为 IP-GID 模式下仪器加宽^[32]。

3.5.2 实验结果与讨论

3.5.2.1 GaN (0001) 面摇摆曲线 FWHM 的来源

为了研究翘曲对 (000 l) 摇摆曲线 FWHM 的影响，我们测量了不同水平 X 射线束宽下的 (000 l) 摇摆曲线以及九个晶片的曲率半径 r 。九个晶片测量所得的曲率半径数值列于表 2 中。从表中我们可以发现，随着膜厚的增加，GaN 晶片弯曲越厉害。当 GaN 膜的厚度大于 20 μm 时，样品已经严重弯曲。图 3.10 为不同弯曲程度下的样品的 (0002)、(0004)、(0006) 的摇摆曲线 FWHM 和水平 X 射线宽度的关系。我们选择的最小水平狭缝为 0.1 mm，但由于针孔和边缘效应的影响而使 X 射线实际宽度为 0.13 mm^[9]。对于样品 A ($r = 16.4 \text{ m}$) 来说，不同 X 射线水平宽度下的 (0002)、(0004)、(0006) 的摇摆曲线 FWHM 基本相同。但是对于弯曲更厉害 r 更小的样品，(0002)、(0004)、(0006) 面的摇摆曲线 FWHM 随着 X 射线水平宽度的减小而减小。我们同时发现，对于一个弯曲的 GaN 样品，(0002)、(0004)、(0006) 面的摇摆曲线 FWHM 之间的差值随着 X 射线水平宽度增大而变大。很明显，对于存在严重翘曲的晶片，小的 X 射线水平宽度能有效地减小 tilt 角的测量误差。同样，在同一 X 射线水平宽度下，(0002)、(0004)、(0006) 面的摇摆曲线 FWHM 之间的差别随着 r 的减小而增大。以最弯的样品 I 在最小束宽 0.13 mm 下为例，其 (0006) 面的摇摆曲线 FWHM 仅为 (0002) 面的 58% (详见表 2)。

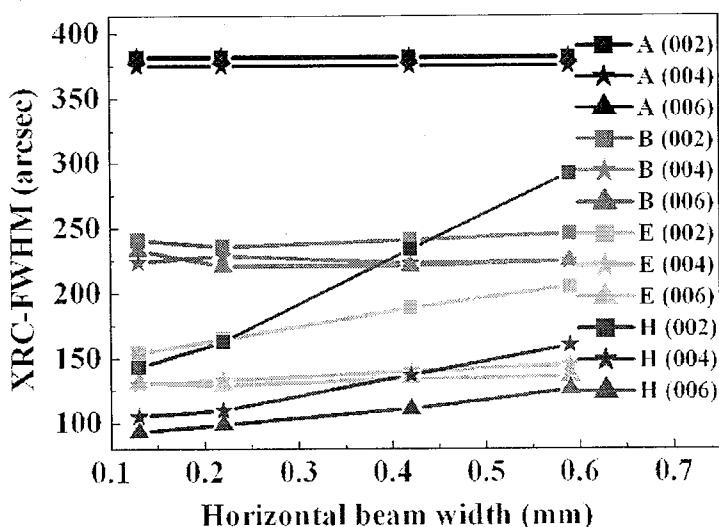


图 3.10 样品在不同 X 射线水平宽度下 GaN (0002)、(0004) 和 (0006) 的称衍射的摇摆曲线。

表 2. 外推方法和实验方法所得的 tilt 角以及样品的详细信息

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Thickness (μm)	1.0	2.3	4.8	6.6	12	23	35	42	100	
r (m)	16.4	7.2	5.0	3.5	3.3	1.7	1.4	1.1	0.7	
(002) FWHM (arcsec)	w=0.13 mm	382	230	185	170	154	148	154	143	125
(006) FWHM (arcsec)	w=0.13 mm	381	221	174	154	129	105	101	93	73
Tilt extrapolated by equal (4) (arcsec)	w=0.59 mm	381	219	172	149	122	98	96	88	—
	w=0.13 mm	381	219	170	151	121	95	93	86	66

HVPE 样品摇摆曲线通过拟合基本为高斯分布，则公式 (2) 可以改写为：

$$\beta_m^2 \approx \beta_\alpha^2 + \beta_l^2 + \beta_r^2 \quad (6)$$

在三晶条件下， β_l 为侧向共格长度的加宽。我们知道，GaN 的位错密度随着膜厚的增加而减小，而随着位错密度的减小侧向共格长度增大，从而导致侧向共格长度对摇摆曲线的加宽随厚度的增加而减小。当 GaN 膜厚达到几微米时，侧向共格长度也达到微米量级，此时 β_l 就可以忽略不计。我们的 HVPE 样品通常数十微米，并且位错密度在 $\sim 10^8/\text{cm}^2$ 量级，此时 β_l 远比 β_α 小。在样品很平 β_r 可以忽略的情况下，根据 Williamson-Hall 法，(0002) 的 FWHM 应该大于 (0004) 的，而 (0004) 的应该大于 (0006) 的。从样品 A 我们可以看出侧向共格长度

对 (0002)、(0004)、(0006) 的摇摆曲线 FWHM 加宽可以忽略, 否则由 Williamson-Hall 法所决定的三个晶面 FWHM 大小次序, 它们三个的 FWHM 不可能基本相等。因此从理论和实验来说, 对于我们其它厚度更大、翘曲严重、位错密度更小的样品, 忽略 β_l 是合理的。因此公式 (6) 可以进一步简化为

$$\beta_m^2 \approx \beta_a^2 + \beta_r^2 \quad (7)$$

在球形弯曲近似的条件下, 翘曲加宽的几何结构示意图如图 3.11 所示。 $\delta\theta$ 等于翘曲对摇摆曲线的加宽 β_r 。由几何示意图可知, 曲率半径 r 和 $\delta\theta$ 的关系可以表示为:

$$r = \Delta S / \delta\theta = (1/\delta\theta) \cdot (w/\sin\theta_B) = w/(\beta_r \sin\theta_B) \quad (8)$$

其中, w 为衍射平面内 X 射线的水平宽度。 θ_B 为 Bragg 角。

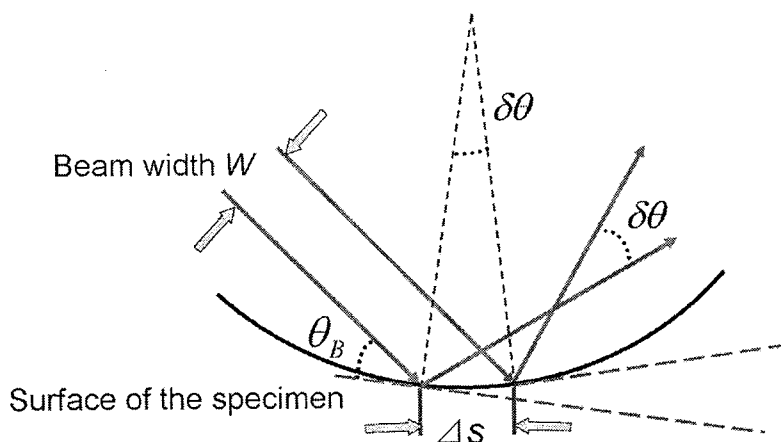


图 3.11 X 射线摇摆曲线测量弯曲样品几何结构示意图

对于 GaN 膜, 从公式 (2) 可知, X 射线摇摆曲线的 FWHM 主要由 β_a 、 β_l 和 β_r 决定。当膜很薄时, β_r 可以忽略, 但是 β_l 比较重要, tilt 角可以由 Williamson-Hall 外推去除 β_l 的影响而得到精确的 tilt 角。当样品达到微米 (样品 A), 并且 r 很大时, 上述 β_l 和 β_r 都可以忽略, 此时 X 射线摇摆曲线的 FWHM 可以看成仅仅由位错造成的加宽。此时, (0002)、(0004)、(0006) 面的摇摆曲线 FWHM 应该基本相等。但是, 由于 (0002) 的衍射强度比另外两个晶面大, 从测量角度说, (0002) 面的 FWHM 通常作为 GaN 的 tilt 角。但当 GaN 膜 (样品 B 到 I) 达到一定厚度

并且应力导致的弯曲严重时，测量的摇摆曲线半高宽可以由公式（7）表述。这意味着，对于厚膜 GaN，除了位错导致的加宽，翘曲加宽也影响测量的宽度。通常采用的（0002）摇摆曲线半高宽可能会比真实的 tilt 角大很多。根据公式（8）可知，翘曲导致的加宽随 Bragg 角的增大而增大。这导致（0002）摇摆曲线的 FWHM 大于（0004）的，而（0004）的大于（0006）的。这一趋势和 Williamson-Hall 外推法是一致的，但是此时并不适用。为了减小翘曲导致的加宽，下面给出两种方法。

3.5.2.2 存在翘曲 GaN tilt 角确定

1. 从（0006）摇摆曲线 FWHM 确定存在翘曲 GaN 膜的 tilt 角

由公式（8）可知，限制 X 射线的水平宽度可以减小翘曲导致的误差，这也是文献中常用的方法。然而，即使使用我们实验条件允许的最小束宽，使用低指数的衍射面（如（0002）面）的摇摆曲线 FWHM 作为 tilt 角仍包含相当大一部分翘曲加宽，如图 3.12 所示。我们假设 tilt 角为 100 arcsec， r 为 0.5m 时，即使选择最小的束宽，用（0002）面摇摆曲线 FWHM 作为 tilt 角将带来 105% 的误差。但是，当我们选择（0006）时，误差就降为 16%。在 0.13 mm 束宽下我们将（0002）和（0006）摇摆曲线 FWHM 作为 tilt 角并列于表 2。我们可以看出，对高质量的 GaN 膜，当曲率半径小于 3.5 m 时，使用（0006）FWHM 作为 tilt 角的准确度得到了很大的提高。但是，我们需要对 X 射线水平宽度限制，这将会增加测试时间并且降低测试曲线的分辨率，而翘曲加宽也不能完全去除。为了完全去除翘曲加宽，下面我们介绍一个新的外推方法。

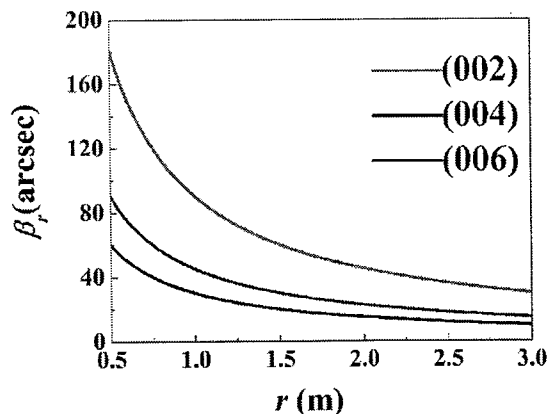


图 3.12 在现有实验最小 X 射线水平束宽条件下(0.13 mm)，由公式(8)计算的翘曲对(0002)、(0004) 和 (0006) 面摇摆曲线的加宽。

2. 从 (0001) 摇摆曲线 FWHM 外推确定存在翘曲 GaN 的 tilt 角

对于我们翘曲严重的 GaN 厚膜, (0001) 摇摆曲线的 FWHM 只受 tilt 角和曲率的影响。从公式 (7) 和 (8) 我们可以得到:

$$\beta_m^2 = \beta_\alpha^2 + (w/r)^2 (1/\sin\theta_B)^2 \quad (9)$$

我们可以看出, β_m^2 和 $(1/\sin\theta_B)^2$ 为线性关系。很显然, 我们可以使用截距 y_0 推出 tilt 角。用这种方法, (0002)、(0004) 和 (0006) 的 β_m^2 和 $(1/\sin\theta_B)^2$ 的线性关系图如图 3.13 所示, 此图我们用的是较大的水平束宽 0.59 mm。用此法得到相应的 tilt 角列于表 2。同样, 在水平束宽 0.13 mm 时得到的 tilt 角也列于表 2。我们发现, 在两个束宽下得到的 tilt 角几乎相等, tilt 角的精确度较上述方法也得以提高。对于曲率半径小于 2 m 的样品 F、G 和 I 来说, 此方法得到的 tilt 角的准确度较使用 (0006) 摇摆曲线半高宽提高了 10%。上述实验说明此外推方法可以得到更可信的 tilt 角。同时, 使用此方法时, 在不损失分辨率的情况下, 我们可以使用大的水平束宽来节约测试时间。

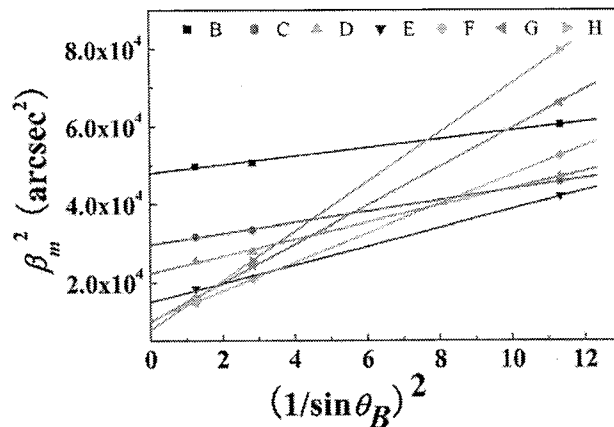


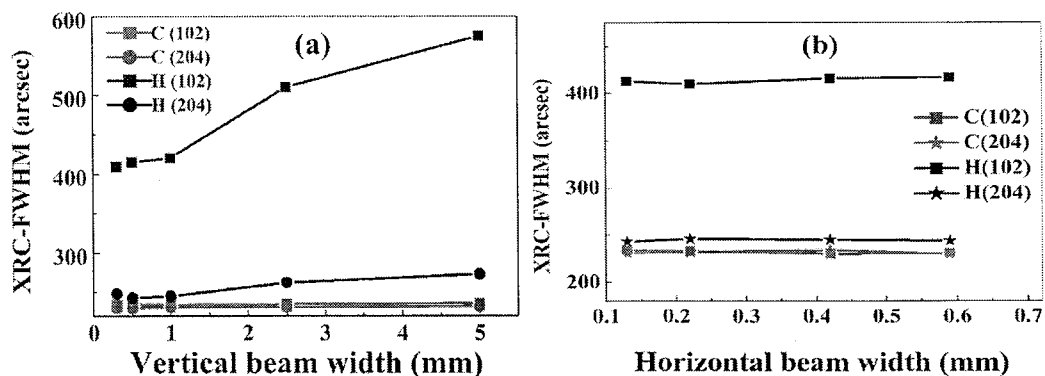
图 3.13 w 为 0.59 mm, 公式 (9) 表述的 (0001) 摇摆曲线半宽的外推关系图。图中彩色直线为线性拟合得到。描述的 B、C、D、E、F、G 和 H 的详细信息列于表 2。

3.5.2.3 存在翘曲 GaN twist 角确定

GaN 的刃位错密度通常可以通过 twist 角估算。通常情况下, (10 - 10) 面或者 (11 - 20) 面的摇摆曲线半宽用来表示 twist 角。但是由于这两个晶面垂直于 (0001) 生长的 GaN 的表面, 实验中需要使用 IP-GID 配置。但此种配置不常用,

操作比较复杂, 现实使用的较少。本工作中我们使用文献中经常使用的 ($h_0 - h_l$) 斜对称衍射, 这里我们主要选择 (10 - 12) 和 (20 - 24) 面摇摆曲线 FWHM 来得到 twist 角, 并和 IP-GID 所得到的 twist 角比较。通过 (10 - 12) 或者 (20 - 24) 面外推 twist 角可以用公式 (5) 得到。

不同条件下, 实验得到的 (10 - 12) 和 (20 - 24) 面摇摆曲线 FWHM 如图 3.14 所示。从图 (a) 和 (b) 我们很容易看出竖直狭缝和水平 X 射线宽度对测量的翘曲晶片的 (10 - 12) 和 (20 - 24) 面摇摆曲线 FWHM 的影响, 也即垂直狭缝的影响很大, 水平狭缝此时影响不大。因此, 当 GaN 晶片存在翘曲, 在实际测量中应该分别采用一个相对小的竖直狭缝 (1 mm) 和相对大的水平光束来减小翘曲的影响和增加衍射强度。同样现象在 Moram 对 GaN (30 - 32) 晶面的研究中也曾经提到^[9]。从图 3.14 (a)、(b) 和表 3 我们可以看出, 对于较平的样品, (10 - 12) 和 (20 - 24) 面的摇摆曲线 FWHM 几乎相等。但是由于 (10 - 12) 面的衍射强度远大于 (20 - 24) 面的强度, 因此 β_w 通常在公式 (5) 中用 (10 - 12) 面的 FWHM。但是, 当样品严重弯曲时, 二者的大小不再相同。Moram 在 (10 - 11) 和 (20 - 22) 晶面中得到了相似的现象^[9]。这一现象与这两个晶面的 Bragg 角有关。同样的束宽情况下, 大 Bragg 角下的照射面积较小, 从而导致小的翘曲加宽。不同翘曲情况下 (10 - 12) 和 (20 - 24) 面摇摆曲线的 FWHM 差别如图 3.14 (c) 所示。从图中我们可以明显的看出, 随着曲率半径的减小, (20 - 24) 和 (10 - 12) 摇摆曲线的 FWHM 差别变大。我们以最弯的样品 H 为例, 其 (10 - 12) FWHM 比 (20 - 24) FWHM 大 70%左右。



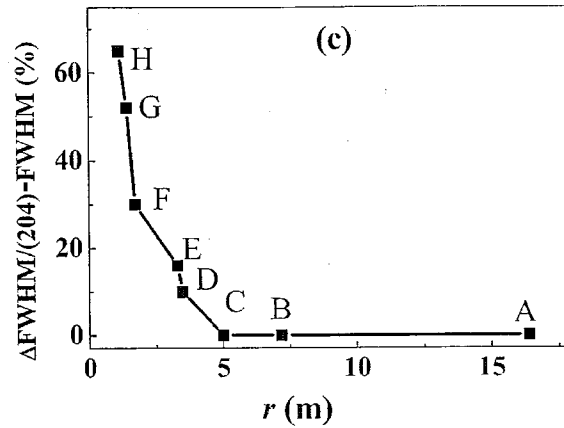


图 3.14 (a) 水平狭缝 1 mm 情况下，竖直狭缝宽度对不同翘曲情况下的样品 C ($r=5$ m) 和 H ($r=1.1$ m) 斜对称 (102) 面和 (204) 面摇摆曲线 FWHM 的影响；(b) 垂直狭缝为 1mm 情况下，样品 C 和 H 不同水平束宽下的 (102) 面和 (204) 面摇摆曲线 FWHM；(c) 垂直狭缝为 1mm 情况下，不同曲率半径情况下 (102) 面和 (204) 面的 FWHM 相对差。此时 $\Delta\text{FWHM} = (\text{XRC-FWHM})_{(102)} - (\text{XRC-FWHM})_{(204)}$ ，并且曲率从 A 到 B, C, D, E, F, G 和 H (详见表 3) 依次增加。

表 3. 由斜对称 (102) 和 (204) 外推得到的 twist 角和 IP-GID 直接测得的 twist 角

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H
Thickness (μm)	1.0	2.3	4.8	6.6	12	23	35	42
r (m)	16.4	7.2	5.0	3.5	3.3	1.7	1.4	1.1
Measured (102) XRC-FWHM (arcsec)	385	260	233	220	290	432	352	420
Measured (204) XRC-FWHM (arcsec)	385	258	231	200	250	338	230	245
Twist derived from (102) (arcsec)	562	379	340	321	423	631	514	613
Twist derived from (204) (arcsec)	562	376	337	291	364	493	330	347
Twist from IP-GID (arcsec)	511	383	330	306	386	485	314	325

由于翘曲对垂直于表面的晶面的衍射没有影响，twist 角的大小可以通过使用 IP-GID 的方式直接测得 (10 - 10) 面的 FWHM 表示。由 IP-GIP 方式得到的 twist 角和由 (10 - 12) 和 (20 - 24) 面摇摆曲线 FWHM 外推出的 twist 角列于表 3。从表 3 可以看出，对于比较平的 MOCVD 样品，两种方法得到的 twist 角基本相等。但是对于弯曲严重的 HVPE 样品，由 (10 - 12) 外推得到的 twist 角

已经严重不准确。对于最弯的样品 H 误差已经高达 90%。但是即使对严重弯曲的样品，由 (20 - 24) 外推得到的 twist 角和 IP-GID 方法得到的 twist 角相符的很好。

3.5.3 本节结论

本节我们研究了晶片翘曲对三轴配置下 X 射线摇摆曲线的影响，并提出了一些减小翘曲对测量结果影响的方法。实验结果表明，除了考虑水平和垂直 X 射线的线宽，我们还需要考虑 Bragg 角对减小翘曲影响的效果。对于存在严重弯曲的 GaN 样品，在实验最小狭缝的条件下，由 (0006) 摇摆曲线 FWHM 得出的 tilt 角比由 (0002) 摇摆曲线半 FWHM 得出的 tilt 角误差更小，而由 (20 - 24) 摇摆曲线 FWHM 外推得到的 twist 角比由 (10 - 12) 摇摆曲线半 FWHM 得到的 twist 角更加可靠。同时，我们提出了一个可以完全消除翘曲对 tilt 角加宽而得到可信的 tilt 角的外推方法。

3.6 Williamson-Hall 绘图法的修正及在 GaN 膜分析中的应用

上节我们讨论了在三晶情况下，对于存在翘曲的我们生长的高质量 GaN twist 角和 tilt 角的测试分析方法。我们知道对于 β_r 可以忽略的薄的很平的 GaN 膜，tilt 角通常可以通过 Williamson-Hall 绘图法得到；对于 β_l 可以忽略厚的存在翘曲的高质量 GaN 膜，tilt 角通常可以通过我们上述提出的外推法得到。更一般的情况是我们无法快速知道 β_r 和 β_l 什么时候可以忽略，需要怎样的近似处理，是否可以用一个统一的方法将上述两种方法统一？本节，我们提出一个更普遍的方法不用具体考虑 β_r 和 β_l 近似处理情况而得到 tilt 角。由于最后表达式的形式和 Williamson-Hall 绘图法非常相似，并且它的一种特殊形式就是 Williamson-Hall 绘图法，因此我们称它为修正 Williamson-Hall 绘图法。

3.6.1 实验

实验中我们使用了四个样品。样品 A 和 B 为 MOCVD 生长的 0.6 μm 和 3 μm 的 GaN 膜，与上节讨论的 MOCVD 样品相比，这两个样品的晶体质量要差一些。样品 C 和 D 为采用 HVPE 方法在 2 μm MOCVD GaN/蓝宝石模板上生长的 20 μm

和 38 μm 的 GaN 厚膜。所有晶片均为 2 英寸的无裂纹晶片。实验采用三晶配置，四晶单色器中用的是 1 mm 的垂直狭缝和 0.1 mm 或者 0.8 mm 的水平狭缝，测量了 (0002)、(0004)、(0006) 对称衍射的摇摆曲线和 $2\theta/\omega$ 扫描曲线。曲率半径通过 HRXRD 得到，通过测量两个垂直方向不同点的 (0002) 摇摆曲线峰值的分布来估计晶片的弯曲情况。

3.6.2 实验结果与讨论

图 3.15 为典型的样品 C 沿 $\langle 10-10 \rangle$ 和垂直 $\langle 10-10 \rangle$ 方向各点的 (0002) 衍射的峰值分布。由前述的曲率半径的测试原理，通过对图中各点线性拟合可以得出样品的曲率半径大小。我们可以看出沿 $\langle 10-10 \rangle$ 和垂直 $\langle 10-10 \rangle$ 两个方向的曲率半径几乎相等，也就是说我们样品的弯曲可以近似为球形弯曲。我们定义晶片曲率半径的大小为两个方向的平均，并将四个样品的曲率半径大小列于表 4。可以看出对于 MOCVD 的薄样品，弯曲度较小，对于 HVPE 厚膜已经弯曲得很厉害。

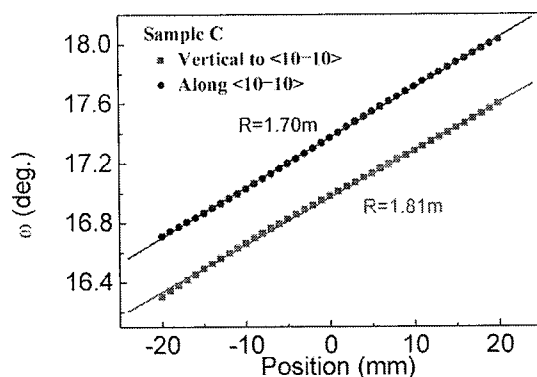


图 3.15 样品 C 晶片上沿 $\langle 10-10 \rangle$ 和垂直 $\langle 10-10 \rangle$ 方向各点的 (0002) 面衍射的峰值分布

我们知道，Williamson-Hall 绘图法基于摇摆曲线的线形为洛仑兹分布，而我们前一节提到的外推法假设摇摆曲线的线形为高斯分布。但是，这种假设比较粗略，要想精确确定摇摆曲线的线形分布需要对测量的摇摆曲线进行 P-V 函数拟合。对 GaN 来说，摇摆曲线的 FWHM 可以用公式 (2) 表示。其中， β_r 由公式 (8) 给出， β_l 则可以用下式表示^[19,35]：

$$\beta_l = \lambda / (2L_{\parallel} \sin \theta_B), \quad (10)$$

由公式 (2)、(8) 和 (10) 我们可以得到:

$$(\beta_m)^n (\sin \theta_B / \lambda)^n = [(1/2L_{//})^n + (W/R\lambda)^n] + (\beta_\alpha)^n (\sin \theta_B / \lambda)^n \quad (11)$$

当曲率半径很大并且 $n = 1$ 时, 上式可以简化为经典的 Williamson-Hall 表达式; 当 $n = 2$ 并且 β_i 可以忽略时, 上式可以简化为我们上一节得出的外推法。从公式 (11) 我们发现, 对 (000 l) 每个衍射面当 $(\beta_m)^n (\sin \theta_B / \lambda)^n$ 与 $(\sin \theta_B / \lambda)^n$ 作图并线性拟合时, 线性拟合的斜率可以直接给出 tilt 角 β_α , 截距 y_0 反映的是侧向共格长度 (LCL, r 较大并且使用小的水平狭缝时) 或曲率半径 r (样品翘曲严重并且晶体质量好) 的信息。我们将公式 (11) 称作修正的 Williamson-Hall 法。我们四个样品 (000 l) 的摇摆曲线通过 P-V 函数拟合。图 3.16 为一个典型的 (0006) 面的摇摆曲线经过 P-V 拟合后的图谱。公式 (11) 中的参数 n 由 P-V 函数拟合后经过处理得到, 并列于表 4 中。下面我们用理论公式 (11) 对测得的摇摆曲线进行分析。

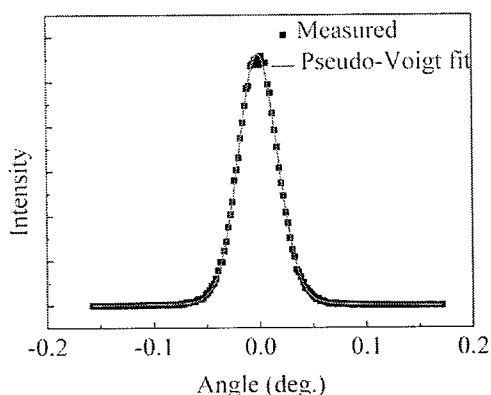


图 3.16 (0006) 面测量的摇摆曲线和 P-V 拟合后的图谱

表 4. 本节所用样品详细的结构信息

	Thickness (μm)	R (m)	n	β_α (arcsec)	$L_{//}$ (nm)	R' (m)
Sample A	0.6	29.3	1.4	570	615	/
Sample B	3.0	5.8	1.4	205	1385	/
Sample C	20	1.8	2.0	118	/	1.9
Sample D	38	1.1	2.0	106	/	1.1

对于样品 A 和 B, 由公式 (8) 估算可知小的水平狭缝可以消除由翘曲的加宽。将样品 A 和 B 的 $(\beta_m)^n (\sin \theta_B / \lambda)^n$ 与 $(\sin \theta_B / \lambda)^n$ 作图并拟合, 如图 3.17 (a)

所示。得到的 LCL 和 tilt 角列于表 4 中。我们可以看出，当 GaN 厚度达到微米量级时，LCL 也达到了微米，这将导致 LCL 加宽影响变小。对于低位错密度 ($\sim 10^8/\text{cm}^2$) 的厚膜样品 C 和 D，它们严重翘曲。它们的 LCL 比样品 B 大，从我们的研究和文献来看 LCL 效应可以忽略。但是如上节所述，即使用小的水平狭缝，翘曲效应依然很大。但是这些加宽效应可以通过公式 (11) 消除。我们选择大的水平狭缝可以节约测试时间提高分辨率而不影响最终的结果。图 3.17 (b) 为样品 C 和 D 采用修正的 Williamson-Hall 法作图，可以得到纯的位错加宽 tilt 角和由截距给出的曲率半径 r' (忽略 LCL 效应) 并列于表 4。从表 4 我们可以看出，由此修正的 Williamson-Hall 法得到的曲率半径 r' 和先前测得的吻合很好，这暗示我们修正的 Williamson-Hall 法以及忽略 LCL 效应对我们的样品是合理的。

由于 $2\theta/\omega$ 扫描的线宽不受翘曲影响，我们采用通常的 Williamson-Hall 法来估算我们样品的垂直共格长度。由于估算的加宽效应太小，接近于测试的精度而未能得出可信的结果。

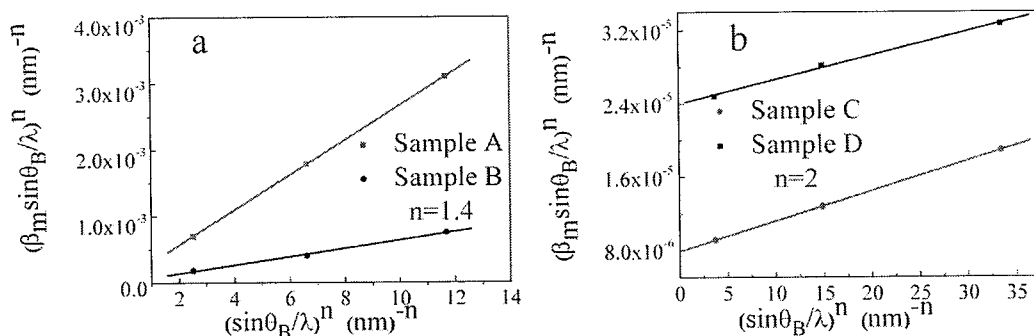


图 3.17 对不同厚度和位错密度的 GaN 膜的 (000/) 摇摆曲线 FWHM 用修正的 Williamson-Hall 作图，其中摇摆线形由 P-V 函数描述。(a) 样品 A 和 B，(b) 样品 C 和 D (样品详情见表 4)。

3.6.3 本节结论

我们论述了一种能准确快速测量 Mosaic 结构参数的修正的 Williamson-Hall 法。为了使用 HRXRD 准确的测量 GaN 膜的 tilt 角，消除 LCL 和翘曲加宽影响是很必要的。修正的 Williamson-Hall 法能用来同时去除 LCL 和翘曲两种加宽。通过更进一步的实验配置处理，我们可以得到样品的 LCL 或者曲率半径。这一方法是对现有方法的补充，但是更加简单方便。虽然本节这种方法聚焦于 GaN，

但是它也通用于其它存在 Mosaic 结构的材料，例如 III 族氮化物，ZnO 和 ZnSe 等。

3.7 本章总结

本章我们研究了在双晶和三晶配置的情况下晶面翘曲对 (000 l) 对称衍射和 ($h0-hl$) 斜对称衍射 X 射线摇摆曲线的影响。无论双晶还是三晶条件下，对于存在严重翘曲的 GaN 晶片，要想准确的测量螺位错导致的 tilt 角，我们需要使用小的水平狭缝和高衍射角的晶面如 (0004) 和 (0006) 面的摇摆曲线半高宽。同时，我们在三晶条件下提出了一个可以完全消除翘曲对 tilt 角加宽而得到可信的 tilt 角的外推方法。而准确的 twist 角在双晶条件下可以通过在小的垂直狭缝和防散狭缝的条件下测量 (10 - 12) 斜对称摇摆曲线 FWHM 外推得到，在三晶条件下则由 (20 - 24) 摇摆曲线 FWHM 外推得到的 twist 角比由 (10 - 12) 摇摆曲线 FWHM 得出的更加可靠。我们根据摇摆曲线的实际峰形修正了 Williamson-Hall 法，使其能用来同时去除 LCL 和翘曲两种加宽。通过更进一步的实验配置处理，我们可以得到样品的 LCL 或者曲率半径。

参考文献

- [1] R. F. Davis, G. Kelner, M. Shur, J. W. Palmour, and J. A. Edmond, Proc. IEEE 79 (1991) 677.
- [2] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1705
- [3] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1237
- [4] S. Nakamura and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1457
- [5] S. Nakamura, Science 281(1998) 956
- [6] S. A. Nikishin, N. N. Faleev, V. G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G. A. Seryogin, H. Temkin, T. I. Prokofyeva, M. Holtz, S. N. G. Chu, Appl. Phys. Lett. 75(1998) 2073
- [7] A. Dadgar, J. Blasing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, A. Krost, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L1183
- [8] V. Y. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobsen, O. K. Semchinova, J. Appl. Phys. 82 (1997) 5097
- [9] M. A. Moram, M. E. Vickers, M. J. Kappers and C. J. Humphreys, J. Appl. Phys. 103 (2008) 093528
- [10] M. E. Vickers, M. J. Kappers, R. Datta, C. McAleese, T. M. Smeeton, F. D. G. Rayment, and C. J. Humphreys J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) A99
- [11] K. Kobayashi, A. A. Yamaguchi, S. Kimura, H. Sunakawa, A. Kimura, A. Usui, J. Appl. Phys. 38 (1999) L611
- [12] L. J. Wang, S. M. Zhang, Y. T. Wang, D. S. Jiang, J. J. Zhu, D. G. Zhao, Z. S. Liu, H. Wang, Y. S. Shi, H. Wang, S. Y. Liu, H. Yang, Chin. Phys. Lett. 26 (2009) 076104
- [13] P. F. Fewster 2000, *X-ray Scattering from Semiconductors*, (London: Imperial College Press) chap4 p197
- [14] S. S. Park, I. W. Park, S. H. Choh, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L1141
- [15] G. P. Nair, K. S. Chandrasekaran, A. M. Narsale, B. M. Arora, and D. Kanjilal, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 404

- [16] T. Metzger, R. Holer, E. Rorn, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, *Philos. Mag. A* 77 (1998)1013
- [17] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta. Meter.* 1(1953) 22
- [18] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *J. Appl. Phys.* 93(2003) 8918
- [19] 许振嘉、王玉田、江德生、陈维德、薛增泉、钱家骏、卢励吾和李成基. (2007). 半导体的检测与分析 (第二版).
- [20] V. Srikant, J. S. Speck, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 82(1997) 4286
- [21] L. P. Yu, J. Y. Shi, Y. Z. Wang, H. Zhang, *J. Cryst. Growth.* 268(2004)484
- [22] H. T. Li, Y. Luo, L. Wang, G. Y. Xi, Y. Jiang, W. Zhao, and Y. J. Han, *Appl. Phys. Express.* 1(2008)045004
- [23] 张继才, “III 族氮化物结构与光学性质的研究”, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2005
- [24] J. E. Ayers, *J. Crystal Growth* 135 (1994) 71.
- [25] M. A. Moram and M. E. Vickers, *Rep. Prog. Phys.* 72(2009)036502
- [26] J. F. Wang, X. J. Hu, Y. M. Zhang, Y. Xu, H. B. Wang, B. S. Zhang, K. Xu, H. Yang, *J. Cryst. Growth*, 311(2009) 3033.
- [27] M. S. Goorsky, B. K. Tanner, *Cryst. Res. Technol.* 37(2002)643
- [28] Stepanov S. *Grazing-incidence X-Ray Diffraction*, October. 1997, 10
- [29] D. K. Bowen and B. K. Tanner, 1998 *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography* (London: Taylor and Francis)
- [30] J. C. Zhang, D.G. Zhao, J.F. Wang, J. Chen, J.P. liu, H. Yang, *J. Crystal Growth* 268 (2004) 24.
- [31] Y. J. Sun, O. Brandt, T. Y. Liu, A. Trampert, K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4928.
- [32] J. Q. Liu, J. F. Wang, Y. F. Liu, K. Huang, X. J. Hu, Y. M. Zhang, Y. Xu, K. Xu, H. Yang, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3080.
- [33] T. Sugahara, H. Sato, M. S. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L398.

[34] M. Albrecht, J. L. Weyher, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 231909.

[35] V. S. Harutyunyan, E. Zielinska-Rohozinska, M. Regulska, J. Alloy. Compd. 362 (2006) 287

第四章 无电极光电化学腐蚀制备 GaN 纳米锥阵列及其物性研究

4.1 引言

由于单晶一维纳米结构所具有的形貌、尺寸和光电子性质适用于纳尺度器件和集成，它们被认为是很具吸引力的纳米光电子材料^[1]。GaN 材料具有 3.4 eV、高电子迁移率和优越的热稳定性^[2]，GaN 纳米结构被认为是未来构建具有卓越性质器件如激光^[3-5]、LED^[6-8]、太阳能电池^[9-11]、传感器^[12]和纳米发动机^[13-15]等的最好的载体材料之一。已报道的 GaN 一维纳米结构包括纳米线、纳米柱、纳米锥、纳米管、纳米带等^[16-19]。由于 GaN 和 InN 所具有的独特半导体和压电性能，近年来已有报道展示了 GaN 和 InN 纳米线在高输出、高稳定性纳米压电发电机上的应用前景^[13, 20]。同时 GaN 基太阳能电池发展迅速，想要实现电池高的光电转化效率，提高电池在带隙以上光子能量的吸收非常重要的。电池表面制作纳米结构是一种行之有效的方法^[10]。然而，GaN 纳米结构的制备似乎只能通过气相外延生长或者掩模版光刻过程^[14, 20-23]。这些方法通常需要一个金属催化剂沉积、生长图形模板制备或者刻蚀掩模版制备的过程，因而使得这些方法不仅工艺复杂，而且成本很高。为了更好的实现 GaN 纳米结构在太阳能电池和纳米压电发电机方面的广泛应用，一种简单经济的制备 GaN 纳米结构的方法非常重要。

迄今为止，Hwang^[24]、Fu^[25]和 Wang^[26]分别报道了通过无电极光电化学腐蚀方法制备 GaN 纳米锥阵列。有趣的是，他们在结构和腐蚀机制方面给出了相反的、矛盾的观点。Hwang 等认为 GaN 纳米锥是由 GaN 外延膜中没有缺陷的部分被选择性的腐蚀，GaN 纳米锥是包裹了位错的晶态 GaN。而 Fu 等认为 GaN 的缺陷区域优先选择腐蚀，这一结论刚好与 Hwang 等人的观点相反。Wang 等认为优先腐蚀的是表面 N 极性的区域。通过 TEM 直接观察无电极光电化学腐蚀制备 GaN 纳米锥的真实结构以及其它性能的相关报道也很少。

本章，我们通过简单的无电极光电化学腐蚀方法制备表面 *c* 取向 GaN 纳米锥阵列。我们通过结合 CL 和 TEM 证明此纳米锥为包裹了位错的晶态 GaN。同时使用 HRXRD 和拉曼光谱研究了此纳米锥阵列和下面薄膜的应力状态。我们对

纳米锥的形成机理及特点给出了合理的解释。最后我们也研究了 GaN 纳米锥的光吸收性能以及压电性能，研究了腐蚀条件对其形貌的影响。

4.2 实验

本实验我们所用的 GaN 样品为 MOCVD 生长的厚度为 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 的 GaN 薄膜，背景电子浓度为 $\sim 3\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 。首先，我们对 GaN 晶片进行标准清洗，然后放入盛有 0.5M KOH 和 $0.1\text{M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的朔料培养皿中并用 500W 的氙灯辐照。实验中，样品距光源约 $8\ \text{mm}$ ，整个过程没有超声和搅拌。实验示意图如图 4.1 所示。所制备 GaN 纳米锥阵列的结构、应力状态、腐蚀条件影响、光吸收性能和压电性能通过 SEM、TEM、HRXRD、显微共焦拉曼光谱仪、CL 谱、紫外-可见-近红外分光光度计 (PerkinElmer Lambda-900) 和导电 AFM 等手段进行了研究。

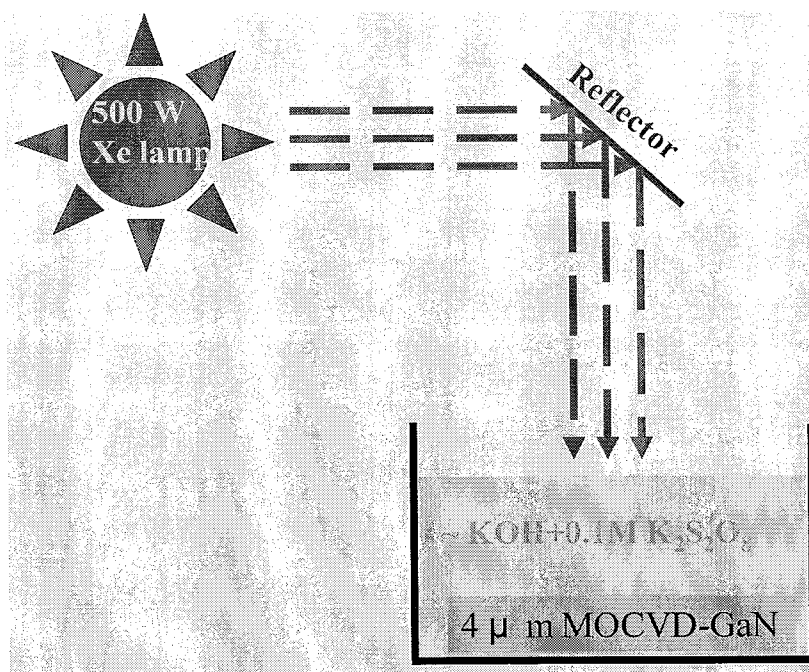


图 4.1 无电极光电化学腐蚀 GaN 纳米锥阵列实验示意图

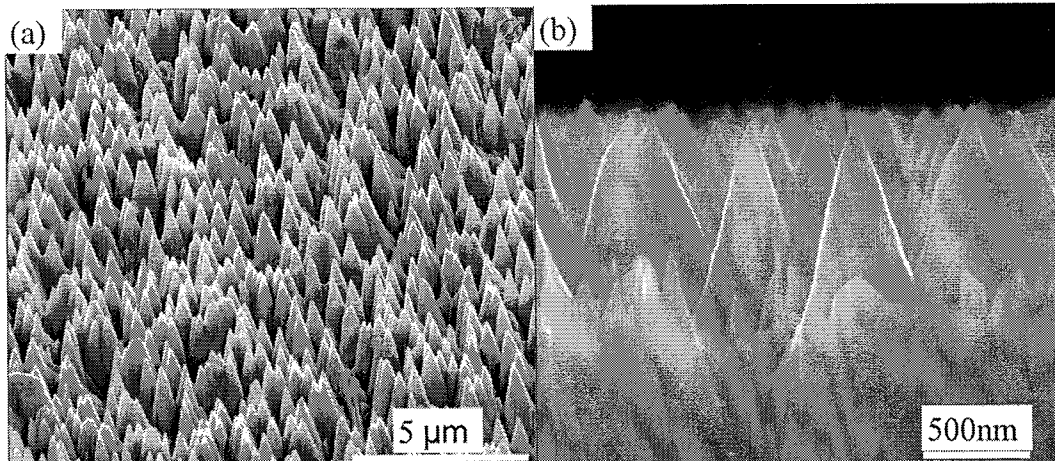
4.3 实验结果与讨论

4.3.1 GaN 纳米锥的结构以及形成机制

图 4.2 (a)、(b) 和 (c) 分别为在室温下经过腐蚀 30 分钟后的 GaN 纳米锥

阵列的 45° 倾斜、截面以及表面的 SEM 图。从 SEM 图中我们可以看出经过光电化学腐蚀之后的 GaN 表面被独立的或者相连的六角纳米锥所覆盖，纳米锥的底部大约 $400\sim 600\text{ nm}$ 。通过调节腐蚀时间，可以调节纳米锥高度在 $0.5\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 变化。图 4.2 (d) 为图 (c) 区域在单光 365 nm (GaN 的带边发射) 的 CL 图 (实验加速电压电流分别为 5 keV , $330\text{ }\mu\text{A}$)。从图中我们可以看出，金字塔的每一个顶部均对应一个黑点。我们知道，位错通常是非辐射复合中心，在 GaN 的 CL 图中这些黑点通常对应位错^[27-28]。同时，根据 SEM 图我们估算出 GaN 纳米锥的密度为 $2\sim 4\times 10^8\text{ cm}^{-2}$ ，此数值与 CL 方法所确定的腐蚀前 GaN 薄膜的位错密度相一致。由以上现象，我们推断在本章的腐蚀条件下腐蚀的这些 GaN 纳米锥为中间包裹了位错的 GaN 单晶。

为了清晰的建立上述 GaN 纳米锥和 GaN 中位错的关系，我们对腐蚀的 GaN 锥进行了 TEM 表征，所用的样品上面纳米锥的高度小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。用于 TEM 制样的样品通过环氧树脂对粘、机械减薄抛光、离子减薄和等离子清洗。在 200 kV 下拍摄了不同衍射矢量下的 TEM 图来证明薄膜和纳米锥中的位错关系，如图 4.2 (e) 和 (f) 所示。从 TEM 图中我们可以看出，腐蚀剩下的 GaN 纳米锥中间包裹了位错。在两种衍射矢量下均存在位错，说明 GaN 纳米锥中各种位错都有可能存在，也就是说腐蚀过程对位错类型没有选择性。上述的结果不但与我们前面猜测相吻合，同时解决了光电化学腐蚀 GaN 纳米锥结构的争议，直接证明了 Hwang 的观点的正确性。



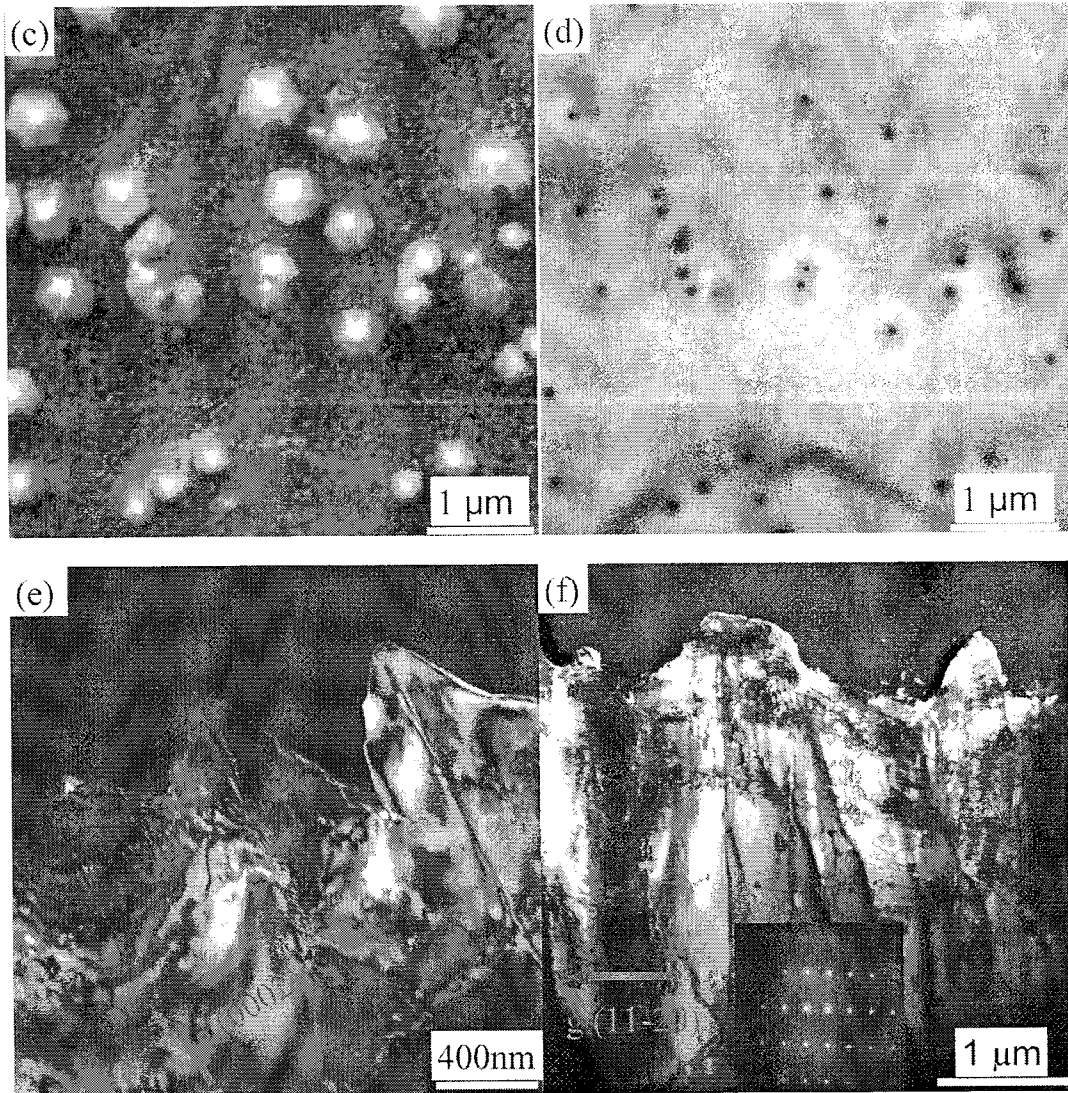


图 4.2 (a) GaN 纳米锥阵列倾斜 45° 时的 SEM 图；(b) GaN 纳米锥阵列截面形貌 SEM 图；(c) GaN 纳米锥阵列表形貌 SEM 图；(d) 图 (c) 所对应的单光 CL 图；(e) 和 (f) 分别为纳米锥的弱束暗场 $g = 0002$ (显示螺位错和混合位错) 和 $g = 11-20$ (显示刃位错和混合位错) TEM 图。

基于 GaN 纳米锥的微观结构，下面我们讨论在上述腐蚀条件下 GaN 纳米锥阵列形成的机理。在此无电极光电化学腐蚀过程中，氙灯光照产生电子空穴对，光生空穴可以辅助 GaN 氧化并溶解于溶液中^[29, 30]。因此，腐蚀的速率主要由样品表面处的空穴浓度决定。在 n-GaN 中，少数载流子为空穴，少数载流子浓度依赖于位错在晶态 GaN 表面的分布。由于少数载流子很容易被位错捕获，n-GaN 中晶态附近的空穴浓度比位错附近多，所以在没有位错区域的 GaN 优先被 KOH

腐蚀并且腐蚀速率更快。这一竞争过程最终导致了晶态 GaN 包裹了位错的纳米锥的形成。

4.3.2 GaN 纳米锥阵列的应力状态

在 GaN 材料中, 应力状态是一个重要的性能。应力所导致的压电极化效应能够影响 GaN 光电子器件的性能。为了研究所制备的纳米锥阵列和下面连接薄膜的应力状态, 我们通过 HRXRD^[31]对 GaN (0002) 和 (0004) 面的 Bragg 角附近进行 $2\theta/\omega$ 扫描, 并且测量了 (0002) 面倒空间图, 如图 4.3 所示。从图 4.3 (a) 可以看到在 GaN(0002)和(0004)面的 Bragg 角附近出现了两个峰, 同时在(0002)面倒空间图中我们也可以看到两个不同的强度分布区域(图 4.3 (b))。(0002)和(0004)面 Bragg 角附近两个峰以及(0002)面倒空间图中两个不同的强度分布区域可能代表样品的两个不同应力部分。同时我们也测量了样品的(10 - 12)和(20 - 24)面的 $2\theta/\omega$ 曲线。根据(0002)、(0004)、(10 - 12)和(20 - 24)面的 $2\theta/\omega$ 峰值, 我们计算出了两套晶格参数^[31], 分别为 $c_1 = 5.1890 \text{ \AA}$, $a_1 = 3.1877 \text{ \AA}$, 和 $c_2 = 5.1852 \text{ \AA}$, $a_2 = 3.1889 \text{ \AA}$ 。与无应力状态体 GaN 的晶格参数 ($c_0 = 5.1850 \text{ \AA}$, $a_0 = 3.1890 \text{ \AA}$ ^[31])相比, 我们可以看出, 所制备的 GaN 结构部分区域为近无应力状态, 而另一部分区域却处于压应力状态。我们推测, 来自于纳米锥阵列所对应的晶格为近无应力的而纳米锥阵列下面的膜为压应力状态。

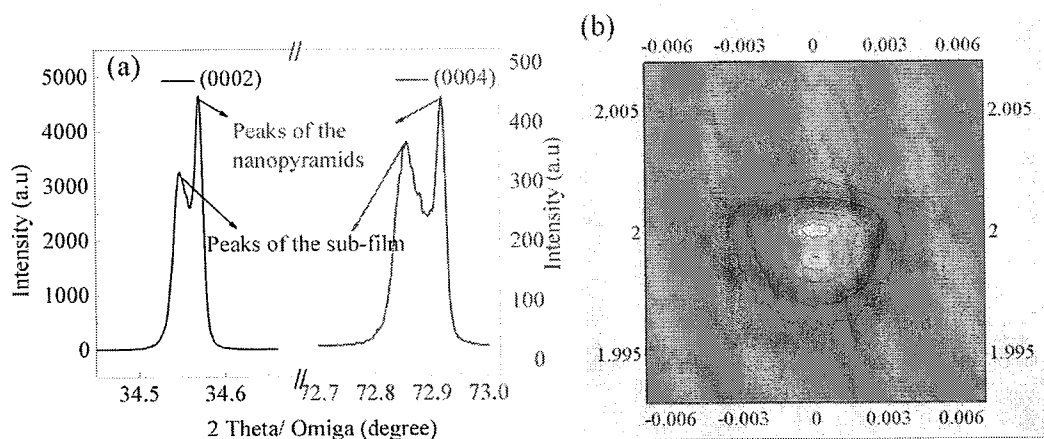


图 4.3 GaN 纳米锥阵列的 HRXRD 结果: (a) (0002) 和 (0004) 晶面的 $2\theta/\omega$ 图谱; (b) (0002) 倒空间图谱

为了证实前面的推测，我们测量了腐蚀前后 GaN 表面和截面的拉曼光谱，如图 4.4 所示。通常情况下，GaN 材料的双轴应力与拉曼光谱的 E_2 (high) 模有关，而 GaN 体材料处于无应力状态下测量的 E_2 (high) 模为 567.5 cm^{-1} [32]。与无应力状态下的 E_2 (high) 模相比，从图 4.4 (a) 我们可以看出，光电化学腐蚀后形成的 GaN 纳米锥阵列表面基本处于无应力状态，而未经腐蚀的 GaN 表面处于压应力状态。图 4.4 (b) 为腐蚀前后截面 E_2 (high) 峰位沿生长方向的分布，我们同样可以看出未经腐蚀的 GaN 膜处于压应力状态，并且沿生长方向应力变化很小。然而，腐蚀后的纳米锥结构从 GaN 和蓝宝石界面到 $Z=2 \mu\text{m}$ 处却存在一个很大的应力梯度。在这一厚度内压应力减小的很快。然后当 $Z > 2 \mu\text{m}$ 时应力减小到几乎为零。这说明上面 $2 \mu\text{m}$ 的 GaN 纳米锥确实处于近无应力状态，而下面留下的膜上处于压应力状态，这与前面的 HRXRD 结果一致。上述结果很好的证实了我们的推测，也即我们的 GaN 纳米锥阵列处于无应力状态。

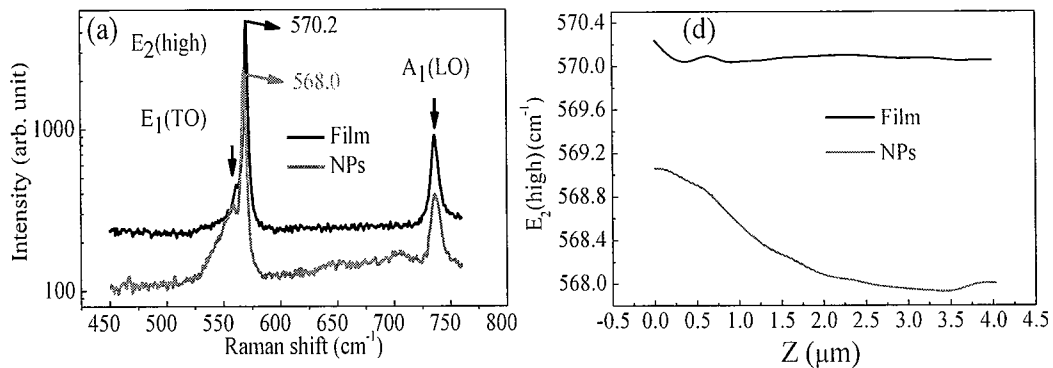


图 4.4 微区拉曼光谱研究未腐蚀 GaN 和 GaN 纳米锥阵列结构的应力状态：(a) 二者的表面拉曼光谱，(b) E_2 (high) 峰位沿着晶体生长方向的分布。我们定义 GaN 和蓝宝石的界面为 0 点，Z 轴沿膜生长方向。

4.3.3 GaN 纳米锥阵列的压电性能^[13-15, 20]

由于 GaN 材料具有独特的压电和半导体性质，已有报道 GaN 纳米线阵列应用在能从环境中转化为电能的压电纳米发电机。Huang 等报道了 GaN 具有比 ZnO 好的压电性能，并且他们研究发现 GaN 基纳米发电机即使在潮湿的大气中仍然具有很好的稳定性，说明它们具有很好的环境稳定性。我们制备的 GaN 纳米锥

的纳米压电性质通过接触模式下导电 AFM 验证。所用的针尖为镀 50 nm Pt 的 70° Si 针尖，力常数大约为 3 N/m，针尖在 150 nN 恒力下以 20 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的速度扫过纳米锥阵列。针尖的高度根据样品的形貌和局域接触力调节。实验在室温下进行，纳米锥的热振动忽略不计。GaN 的欧姆接触通过在 GaN 表面沉积 In 滴制备。在实验的所有阶段均没有外加电压。

导电原子力显微镜针尖扫过并且压弯纳米锥时在压应力一侧产生电流的 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 三维形貌如图 4.5 (a) 所示。我们可以看到许多负的电流脉冲，电流脉冲的平均值大约为 -7 nA。图 4.5 (b) 为一根纳米锥被针尖扫过压弯时的形貌高度线（黑色）和相应的电流输出（蓝线）图。从图中我们可以看出，当针尖扫过纳米锥压应力一边时，电流脉冲才产生。这意味着当针尖扫至 GaN 纳米锥的压应力一侧时电荷放电发生。这一现象与以前报道的 GaN 和 ZnO 纳米线压电效应相一致。因此，我们用光电化学腐蚀制备的低成本、大面积的 GaN 纳米锥阵列使 GaN 基纳米发电机的前景更加广阔。

与 ZnO 基纳米发电机机制类似，GaN 的半导体和压电性能综合而产生电流输出，如图 4.6 所示。由于我们在下一章也将论述 GaN 纳米线的压电性能，所以示意图中纳米柱代表纳米结构（本章的纳米锥和下一章的纳米线）。当纳米结构被侧向力弯曲时，纳米结构左边由于被拉伸而产生张应变，右边产生压应变，如图 4.6 (a) 所示。此时，由于离子的极性而在纳米结构中产生压电电势。GaN 材料生长通常沿正 c 轴方向，表层前端原子为 Ga 原子。因此，电势沿着 GaN 纳米结构拉伸一侧从零到正分布，而在压缩一侧从零到负分布。另外，与 Pt 功函数相比由于 n-GaN 的电子亲和势小 (4.1 eV)，Pt 针尖和 GaN 纳米结构之间存在一肖特基势垒，如图 4.6(b)所描述的 Pt-GaN 结的反向整流特性。因此，当针尖和接触并且压弯纳米结构时，肖特基势垒为反向偏压，没有电流流过界面，如图 4.6 (c) 和 (e) 所示。相反，当针尖扫过并且接触压应力一边时，如图 4.6 (d) 和 (f) 所示，此时产生的负电势使肖特基结处于正向偏压导致纳米结构外的自由电子流入纳米结构并且和极化电荷中和。所以，我们可以看到整个测试系统在未加电压时能产生一个电流脉冲，这就是能量产生的过程。总之，压电效应在 GaN 纳米结构中产生正的和负的电势区，肖特基势垒作为纳米发电机收集和释放电荷的开关。

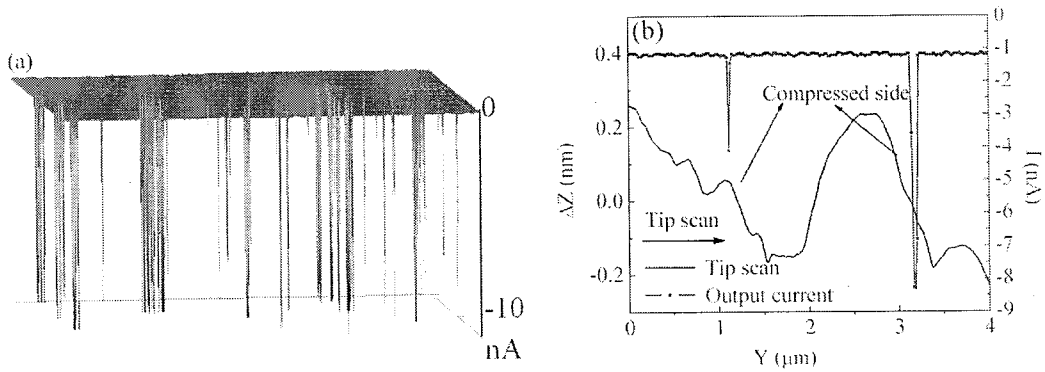


图4.5 GaN纳米锥阵列的压电效应：(a) 接触模式下导电AFM针尖扫过并且压弯纳米锥时产生的电流的三维形貌图，扫描面积为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ；(b) 压电效应产生时典型的形貌高度线（黑色）和相应的电流输出（蓝线）图。

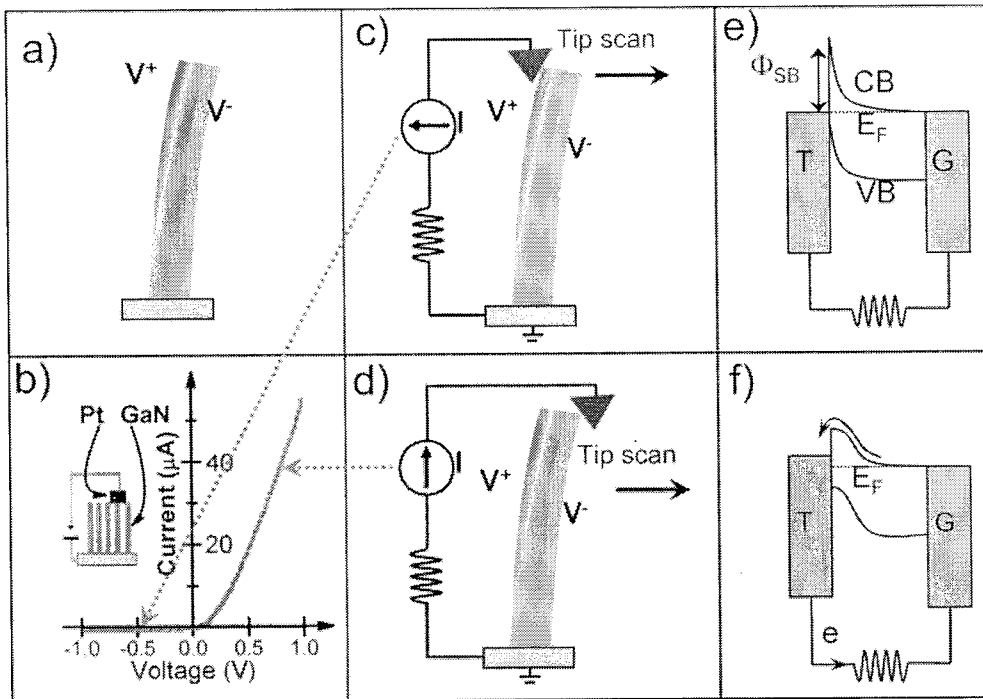


图 4.6 GaN 纳米结构电产生示意图：(a) 纳米结构被压弯后的电势分布；(b) Pt-GaN 肖特基结的整流特性，其中插图为相应的测量示意图；(c) 纳米结构和 AFM 针尖接触模式，相当于反向肖特基结，在这一过程中电荷分离、维持并且电势产生；(d) 纳米结构和 AFM 针尖相当于正向肖特基结接触模式，在这一过程中通过放电产生电流脉冲；(e) 和 (f) 纳米结构一端接地 G 一端被 AFM 针尖 T 扫描时的对应于图 (c) 和 (d) 所述情形时的能带图， ϕ_{SB} 表示肖特基势垒高度。

4.3.4 GaN 纳米锥的光吸收

GaN 是很具前景的高效太阳能电池材料。为了实现电池的高效，高于带隙能量的光子吸收是必不可少的。由于 GaN 具有高的折射率，一部分入射光子必然从表面反射出来，导致在太阳能电池器件中不能用于产生光电流。在其它材料体系的电池中，很多技术（例如使用减反膜和纳米结构）已经用于抑制反射^[33-36]。但是，这些技术由于仅限于某些材料或者特定波长并且由于制备工艺复杂而基本无法用于 GaN 薄膜太阳能电池。同时，GaN 材料基电池研究尚不是很多，相应的 GaN 基太阳能电池减反射的报道也不是很多。基于纳米锥或者纳米线结构提高 GaN 光吸收也很少有报道。

图 4.7 (a) ~ (c) 分别为 2 μm GaN 膜，位于 1 μm 膜上的直径 500 nm、高 1 μm 、周期 600 nm 的纳米线和纳米锥阵列示意图。图 4.7 (d) ~ (f) 分别为空气 ($n = 1$) 和 GaN ($n = 2.4$) 膜、GaN 纳米线阵列、GaN 纳米锥阵列界面的有效折射率沿 GaN 生长方向的分布。其中，空气和 GaN 界面处有效折射率通过按体积加权平均 GaN 和空气的折射率近似得到。从图 4.7 (d) 我们可以看到，从 GaN 薄膜到空气有效折射率从 2.4 直接变到 1，这一突变导致光很容易被反射。对于 GaN 纳米线阵列，有效折射率和纳米线阵列的密度有关，但是它们总能在 GaN 和空气折射率之间提供了一个有效折射率中间台阶，导致在很大波长范围内反射降低。对于 GaN 纳米锥，锥的直径从底部到顶部是渐变的，因而有效折射率也是渐变的。因此，我们预期 GaN 纳米锥阵列将会展现最好的减反性能和最好的光吸收吸能。

我们通过时域有限差分方法模拟计算了 GaN 薄膜，纳米线阵列和纳米锥阵列的光学吸收。模拟计算所用的简化结构模型如图 4.7 (a) ~ (c) 所示。GaN 材料的色散关系通过椭偏仪测量得到，并用于数值模拟。在模拟计算中，采用一束平面波垂直入射到 GaN 膜和周期性的 GaN 纳米线和纳米锥结构上。通过计算波在薄膜和纳米结构上的反射和透射而最后得出这些结构的光学吸收。为了定量表征这些样品的光吸收性质，我们使用了配置积分球的紫外-可见-近红外分光光度计对样品的光吸收进行了绝对半球测量。样品固定在球的中心，经过样品的反射和透射光被积分球均匀散射并被光探测器收集。在测试中，我们计算所有被样品反射和投射的光，因此我们认为这一测试为绝对吸收率的测试。

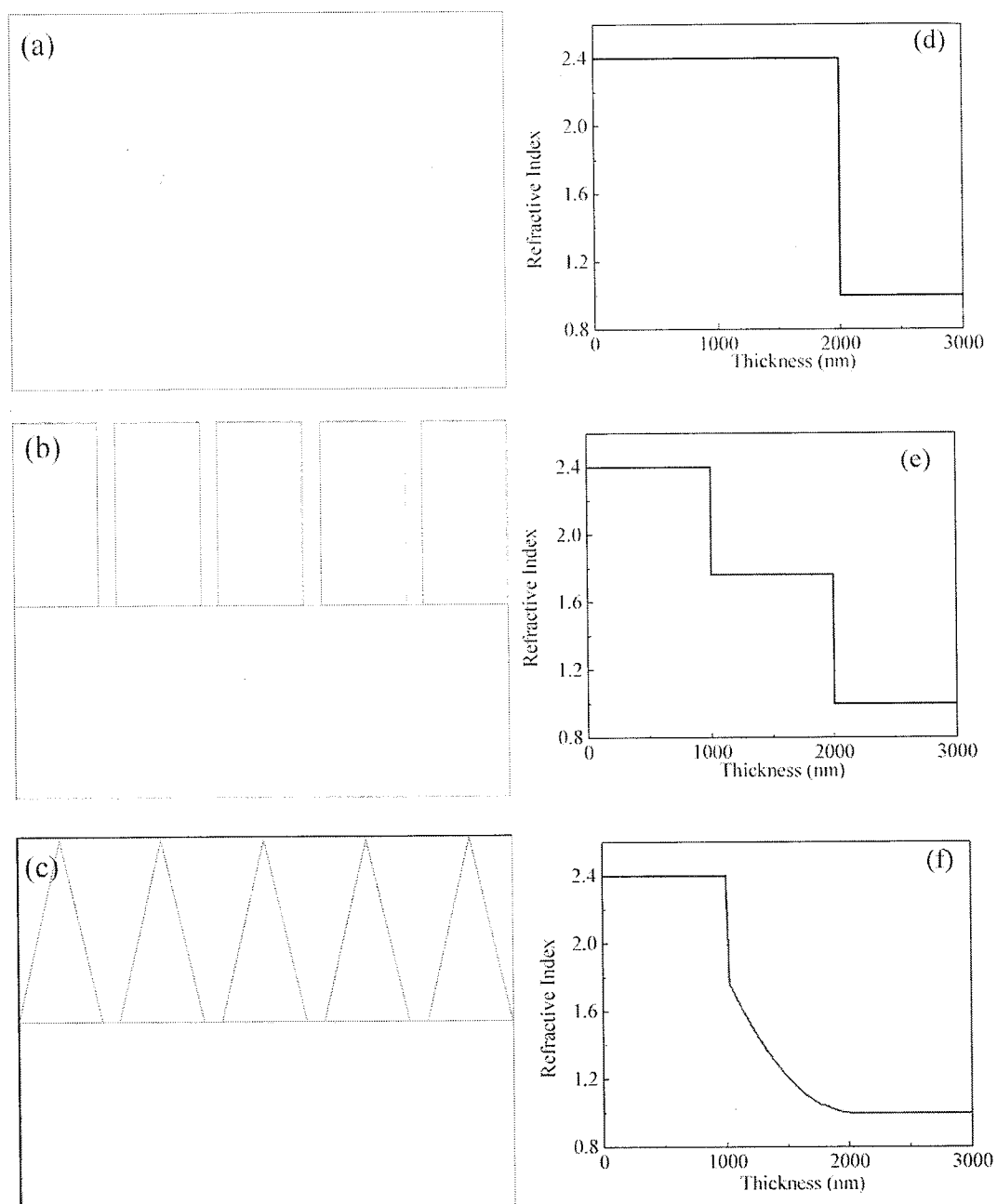


图 4.7 (a) - (c) 分别为 $1\ \mu\text{m}$ GaN 膜, 位于 $1\ \mu\text{m}$ 膜上的直径 $500\ \text{nm}$ 、高 $1\ \mu\text{m}$ 、周期 $600\ \text{nm}$ 的纳米线和纳米锥阵列示意图; 图 (d) - (f) 分别为空气和 GaN 膜、GaN 纳米线阵列、GaN 纳米锥阵列界面的有效折射率沿 GaN 生长方向的分布。

用于测试光吸收的 GaN 纳米线阵列由掩模光刻方法得到, 如图 4.8 (a) 插图所示。详细的制备过程如文献^[37]所示。所用的 GaN 的纳米锥阵列由光电化学

腐蚀得到。实验中我们主要测试了 210~400nm 波长范围内的光吸收, 这一波长基本覆盖了 GaN 太阳能电池所有可用的波长。测量和模拟计算的 GaN 薄膜、纳米线阵列和纳米锥阵列的光吸收如图 4.8 所示。从图中我们可以看出, 在 210~350nm 范围内 GaN 纳米锥阵列能吸收 90% 以上的光, 这一数值较纳米线阵列 (85%) 和薄膜 (75%) 高。纳米锥的光吸收在 365nm (GaN 的带边吸收波长) 降至 85%, 仍然比 GaN 纳米线阵列 (78%) 和薄膜 (72%) 的要好。我们模拟计算的结果和实验测量的结果吻合较好。模拟计算和实验间的差异主要来源于模型和我们 GaN 纳米线和纳米锥实际结构的差异。

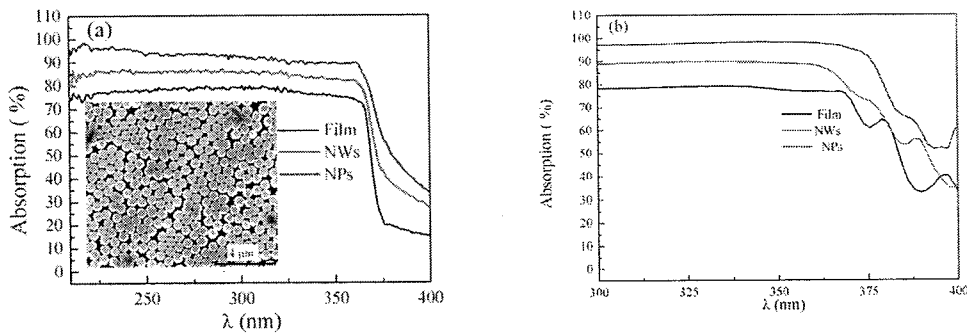


图 4.8 (a) 实验测量的 GaN 薄膜、纳米线阵列、纳米锥阵列光垂直入射时在大于带隙波段的光吸收, 插图为刻蚀的纳米线的表面形貌, (b) 模拟计算的 GaN 薄膜、纳米线阵列、纳米锥阵列在垂直入射时在大于带隙波段的光吸收。

4.3.5 GaN 纳米锥形貌随时间的演化

我们在氙灯为 500 W, $K_2S_2O_8$ 为 0.1M, KOH 为 0.5 M 的腐蚀条件下研究了腐蚀形貌随时间的演化, 如图 4.9 所示。当腐蚀 15 min 时, 我们可以看到 GaN 纳米锥已经成型, 此时六个斜面倾斜度较小, 单个纳米锥的底部大约 400nm, 高度 200 nm。随着时间的增加, 当腐蚀 30 min 时, 我们可以看到单个纳米锥的底部仍大约 500 nm, 但是高度增大到接近 1 μm, 此时六个斜面的倾斜度变大, 纳米锥变尖。当腐蚀时间加大到 45 min 时, 我们发现 GaN 纳米锥变的更尖, 六个斜面倾斜度更大, 此时单个纳米锥底部约 300 nm, 高度超过 1.2 μm。我们结合 XRD 和 SEM 确定六个斜面为 $\{h0-h\}$ 晶面。由此可以看出, 随着腐蚀时间的增长, GaN 纳米锥的六个斜面从高指数晶面到低指数晶面演化。随着腐蚀的继续, 当腐蚀时间为 1 个小时, 我们看到 GaN 纳米锥消失, 表面上留下的是直径 50~80

nm, 高度 200~400 nm 的晶须。如上 GaN 纳米锥形成机理所述, 在 n-GaN 中, 由于位错能有效地捕获光生空穴, 导致了位错处不易腐蚀, 所以此晶须中间存在位错。因此, 在不过腐蚀而形成 GaN 晶须的腐蚀时间内, 我们可以根据需要, 通过控制腐蚀时间得到不同高度的 GaN 纳米锥阵列。

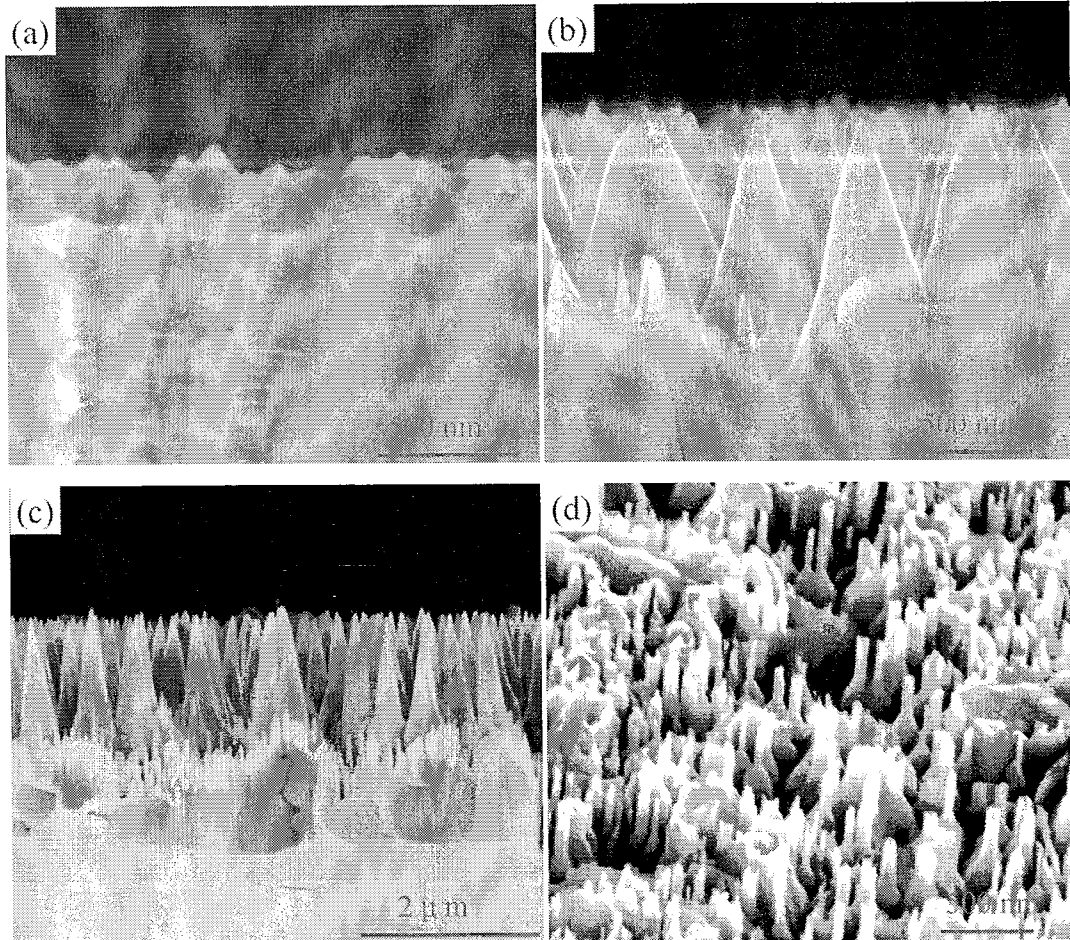


图 4.9 在氙灯为 500 W, $K_2S_2O_8$ 为 0.1M, KOH 为 0.5 M 的腐蚀条件, 无电极光电化学腐蚀 GaN 薄膜表面形貌随时间的演化的 SEM 图: (a) 腐蚀 15 min, (b) 腐蚀 30 min, (c) 腐蚀 45 min, (d) 腐蚀 60 min。其中图 (a)、(b) 和 (c) 为截面图, 图 (d) 为斜 45 度 SEM 图。

4.3.6 KOH 浓度对 GaN 腐蚀形貌的影响

在 500 W 氙灯照射, $K_2S_2O_8$ 为 0.1M, 腐蚀时间为 30 分钟的条件, 我们研究了 KOH 浓度对 GaN 表面形貌的影响, 如图 4.10 所示。当 KOH 为 0.1 M 时, 只存在一部分 GaN 纳米锥, 有些没有尖端, 尚未完全形成, 如图 4.10 (a)。当 KOH 为 0.5M 时, 我们得到非常漂亮的 GaN 纳米锥阵列, 纳米锥尖端很尖, 如

图 4.9 (b)。当 KOH 为 1M 时, 只剩下一些凸凹不平, GaN 纳米锥已经被完全腐蚀掉, 如图 4.10 (b)。我们通过大量优化实验, 最后发现在 KOH 浓度为 0.5M 时制备 GaN 纳米锥阵列容易控制形貌, 更易于得到我们所需要的形貌。

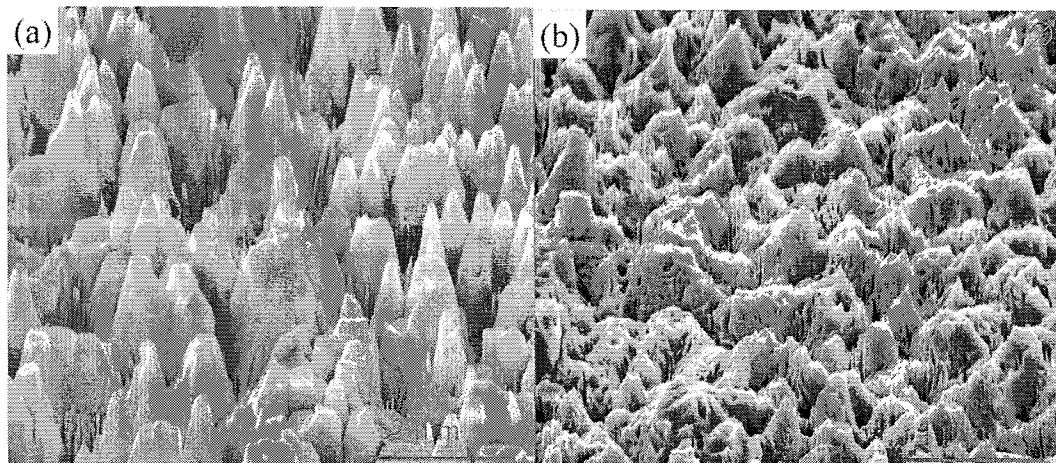


图 4.10 在 500 W 氙灯照射, $K_2S_2O_8$ 为 0.1 M 条件下腐蚀 30 分钟形貌图: (a) KOH 0.1 M, (b) KOH 1 M。

4.4 本章总结

本章我们通过光电化学方法从 MOCVD GaN 薄膜腐蚀制备了 GaN 纳米锥阵列。我们对 GaN 纳米锥的结构进行了研究, 证明此纳米锥为包裹了位错的晶态 GaN, 从而解决了光电化学腐蚀制备 GaN 纳米锥结构上面的争议。我们研究了此纳米锥的应力状态, 与纳米锥下面薄膜处于压应力状态相比, 此纳米锥经历了很大的应力弛豫, 基本处于无应力状态。我们通过接触模式下的导电 AFM 对 GaN 纳米锥的压电性能进行了研究, 证实此 GaN 纳米线阵列在纳米发电机方面具有重大的应用前景。我们通过数值模拟和实际测量, 揭示了此纳米锥阵列的光吸收性能较 GaN 纳米柱和薄膜有一定的提高。同时我们研究了光电化学腐蚀的 GaN 表面形貌随时间和 KOH 浓度的演化, 为制备所需形貌的 GaN 纳米锥奠定了基础。与其它方法相比, 本方法简单方便, 省时省钱, 此方法所制备的 GaN 纳米锥阵列在纳米光电子领域存在广阔的应用前景。

参考文献

- [1] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature*. 404 (2000) 59.
- [2] T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. K. Lee, Y. F. Zhang, J. Goldberger, P. D. Yang, *Nano Lett.* 3(2003) 1063.
- [3] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, H. G. Park, Y. J. Dong, Y. Ding, Z. L. Wang, C. M. Lieber, *Nat. Mater.* 7 (2008)701.
- [4] J. Heo, W. Guo, P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* 98(2011) 021110
- [5] M. Sakai, Y. Inose, K. Ema, T. Ohtsuki, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, K. Kishino, *Appl. Phys. Lett.* 97(2010) 151109
- [6] Z. H. Zhong, F. Qian, D. L. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* 3 (2003)343.
- [7] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Nature*. 441 (2006) 325.
- [8] J. H. Zhu, L. J. Wang, S. M. Zhang, H. Wang, D. G. Zhao, J. J. Zhu, Z. S. Liu, D. S. Jiang, H. Yang, *J. Appl. Phys.* 108 (2010)074302
- [9] Y. B. Tang, Z. H. Chen, H. S. Song, C. S. Lee, H. T. Cong, H. M. Cheng, W. J. Zhang, I. Bello, S. T. Lee *Nano Lett.* 8 (2008) 4191.
- [10] D. Y. Zhang, X. H. Zheng, L. J. Tang, J. R. Dong, H. Wang, H. Yang, *IEEE Electron. Dev. Lett.* 31 (2010)1422
- [11] F. Li, S. H. Lee, J. H. You, T. W. Kim, K. H. Lee, J. Y. Lee, Y. H. Kwon, T. W. Kang, *J. Cryst. Growth* 312(2010)2320
- [12] V. Dobrokhotov, D. N. McIlroy, M.G. Norton, A. Abuzir, W. J. Yeh, I. Stevenson, R. Pouy, J. Bochenek, M. Cartwright, L. Wang, J. Dawson, M. Beaux, C. Berven, *J. Appl. Phys.* 99 (2006)104302
- [13] X. B. Wang, J. H. Song, F. Zhang, C.Y. He, Z. Hu, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 22 (2010)2155.
- [14] C. T. Huang, J. H. Song, W. F. Lee, Y. Ding, Z. Y. Gao, Y. Hao, L. J. Chen, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010)4766.
- [15] J. H. Song, H. Z. Xie, W. Z. Wu, V. Roshan Joseph C. F. J. Wu, Z. L. Wang,

- Nano Res. 3 (2010) 2010613.
- [16] C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, and Y. F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001)2791
- [17] C. W. Liu, A. Satka, L. K. Jagadamma, P. R. Edwards, D. Allsopp, R. W. Martin, P. Shields, J. Kovac, F. Uherek, W. Wang, *Appl. Phys. Express.* 2 (2009) 121002
- [18] J. C. Johnson, H.J. Choi, K. P. Knutsen, P. D. Schaller, P. D. Yang, R. J. Saykally, *Nature Mater.* 1 (2002) 106
- [19] S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, J. C. Park, S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 81(2002)126
- [20] C. T. Huang, J. H. Song, C. M. Tsai, W. F. Lee, D. H. Lien, Z. Y. Gao, Y. Hao, Y. Hao, L. J. Chen, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4008.
- [21]S. D. Hersee, X. Y. Sun, and X.Wang, *Nano Lett.* 6 (2006) 1808.
- [22] C. H. Chiu, T. C. Lu, H. W. Huang, C. F. Lai, C. C. Kao, J. T. Chu, C. C. Yu, H. C. Kuo, S. C.Wang, C. F. Lin, and T. H. Hsueh, *Nanotechnology* 18 (2007) 445201.
- [23] S. Tanaka, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, M. Hibino, and K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2701.
- [24]Z. H. Hwang, J. M. Hwang, H. L. Hwang, and W. H. Hung: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3759.
- [25] D. J. Fu, Y. S. Park, G. N. Panin, and T. W. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L342.
- [26] H. J. Wang, C. W. Zou, C. X. Tian, L. Zhou, M. Li, D. J. Fu, and T. W. Kang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2380.
- [27]T. Sugahara, H. Sato, M. S. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L398.
- [28] M. Albrecht, J. L. Weyher, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 231909.
- [29] J. A. Bardwell, I. G. Foulds, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, S. Moisa, S. J. Rolfe, *J. Electron. Mater.* 28 (1999) L24
- [30] D. H. van Dorp, J. L. Weyher, M. R. Kooijman, and J. J. Kelly, *J. Electrochem.*

- Soc. 156 (2009) D371
- [31] M. A. Moram and M. E. Vickers, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 036502.
- [32] H. Hartono, C. B. Soh, S. Y. Chow, S. J. Chua, and E. A. Fitzgerald, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 171917.
- [33] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, J. Bailat, Prog. PhotoVoltaics. 12 (2004) 113.
- [34] Y. F. Huang, S. Chattopadhyay, Y. J. Jen, C. Y. Peng, T. A. Liu, Y. K. Hsu, C. L. Pan, H. C. Lo, C. H. Hsu, Y. H. Chang, C. S. Lee, K. H. Chen, L. C. Chen, Nat. Nanotechnol. 2 (2007) 770.
- [35] W. L. Min, B. Jiang, P. Jiang, Adv. Mater. 20 (2008) 3914.
- [36] L. Hu, G. Chen, Nano Lett. 7 (2007) 3249.
- [37] B. J. Kim, H. Jung, H. Y. Kim, J. Bang, J. Kim, Thin Solid Films 517(2009) 3859.

第五章 无电极光电化学腐蚀制备 GaN 纳米线阵列及其物性研究

5.1 引言

由于单晶一维纳米结构例如纳米线、纳米管等所具有的形貌、尺寸和光电子性质适用于纳尺度器件和集成，它们被认为是很具吸引力的纳米光电子材料^[1]。GaN 材料具有 3.4 eV、高电子迁移率和优越的热稳定性^[2]，GaN 纳米结构被认为是未来构建具有卓越性质器件如激光、LED、太阳能电池、传感器和纳米发动机等的最好的载体材料和最有前景的纳米光电子材料之一^[3-15]。

无位错 GaN 纳米线在高亮高效 LED^[16,17]、侧向外延生长低位错自支撑厚膜 GaN 方面表现卓越^[18]。同时，它们在其它纳米器件特别是低阈值长寿命激光器等具有非常大的潜力^[19]。为了实现 GaN 纳米线结构在光电子方面的应用潜能，我们迫切需要一种简单方便的制备 GaN 纳米线阵列的方法。许多方法例如激光烧蚀^[20]、化学气相沉积^[21-23]、卤化物气相外延 (HVPE)^[24]和分子束外延^[25,26]技术已经报道用于制备 GaN 纳米线阵列。然而，这些方法在纳米线取向、尺寸、纯度和晶体质量方面存在不可避免的困难。为了制备高质量的尺寸和晶态可控的 GaN 纳米线阵列，发展从高质量 GaN 晶片制备 GaN 纳米线的自上而下的方法不仅是现代工业的需求也是基础科学研究的需求^[27]。近年来，掩模光刻技术已经用于从 GaN 膜制备可控的 GaN 纳米线阵列^[28-30]，但是在位错控制方面并没有得到显著的进展。由于 GaN 膜内在的高位错密度 ($10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)，这种刻蚀制备出的纳米线不可避免也存在位错。这些位错通常是将能量转化为热而不是发光辐射的非辐射复合中心^[19,31]，因而对 GaN 器件的寿命和效率存在严重的影响。另外，刻蚀也能导致表面损伤，这将进一步恶化 GaN 纳米线的性能。同时，现有的刻蚀工艺不但复杂而且昂贵，限制了 GaN 纳米器件的发展。

我们知道，Si 纳米线阵列可以通过一种简便的金属辅助化学腐蚀方法制备^[32]。以 GaN 纳米晶须、纳米金字塔、微机电系统和纳米多孔模板为代表的 GaN 基微纳米结构可以通过光电化学腐蚀或者无电极光电化学腐蚀的方法制备^[33-36]。然而迄今为止，通过一种简单的化学腐蚀方法制备 GaN 纳米线阵列尚未报道。

受上述金属辅助化学腐蚀 Si 纳米线和光电化学腐蚀 GaN 基微纳米结构的启发，我们推测一些化学腐蚀制备 GaN 纳米线的重要机制尚未完全揭示，经验的实验方法和实验条件需要革新。

本章，我们通过简单的无电极光电化学腐蚀方法制备表面非常光滑的取向单一的 c 取向 GaN 纳米线阵列。我们第一次使用无电极光电化学腐蚀的方法制备 GaN 纳米线，此方法用于制备 GaN 纳米线尚没有报道。我们通过结合不同腐蚀阶段的 SEM 形貌图、TEM、HRXRD 和微区拉曼光谱证明了此纳米线为无位错 GaN 纳米线，并且此纳米线阵列处于无应力状态。我们对无位错纳米线的形成机理及特点给出了合理的解释。我们通过 CL 研究了这种纳米线的光学性能。通过导电 AFM 研究了这种纳米线阵列的压电性能。

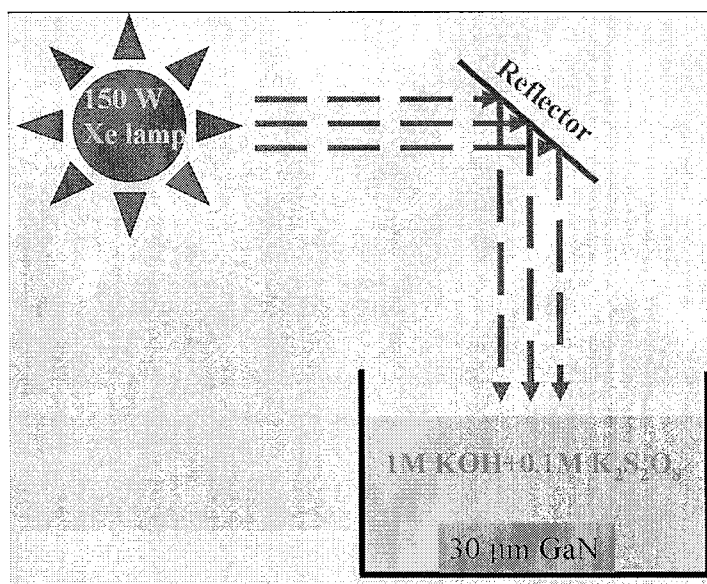


图 5.1 无电极光电化学腐蚀 GaN 纳米线阵列实验示意图

5.2 实验

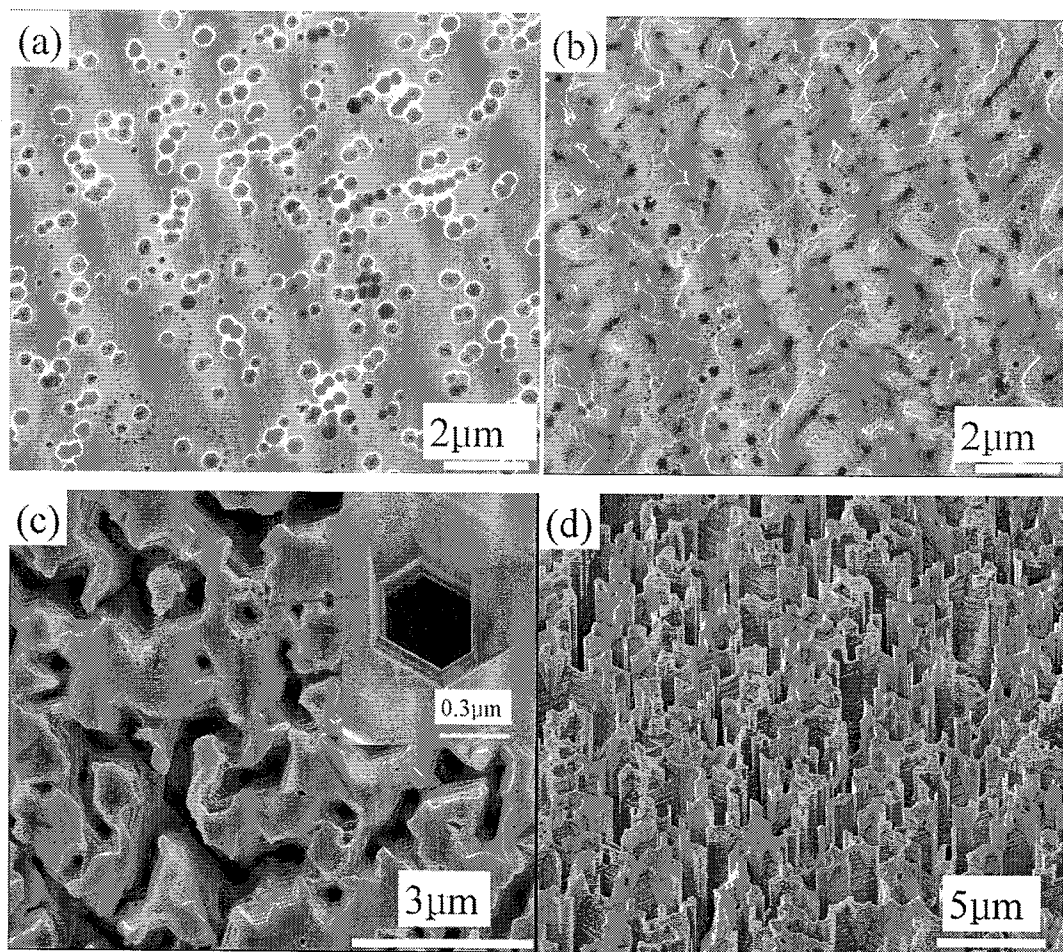
本实验我们所用的 GaN 样品为厚度 30 μm 在 2 μm MOCVD GaN/蓝宝石模板上生长的 HVPE GaN 厚膜。详细的生长过程参见文献^[37]。首先，我们对 GaN 晶片进行标准清洗，然后放入盛有 1M KOH 和 0.1M K₂S₂O₈ 的朔料培养皿中并用 150W 的氙灯辐照。实验中，样品距光源约 8 mm，整个过程没有超声和搅拌。实验示意图如图 5.1 所示。所制备 GaN 纳米线阵列的结构、应力状态、光照影

响、光学性能和压电性能通过 SEM、TEM、HRXRD、微区拉曼光谱、CL 谱和导电 AFM 研究。同时我们也研究了光照倾斜对 GaN 纳米线阵列形貌的影响。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 GaN 纳米线阵列的制备

GaN 膜在不同腐蚀阶段的 SEM 形貌如图 5.2 所示。从图 5.2 (a) 我们可以看出, GaN 膜经过两分钟腐蚀后, 在表面出现 V 型坑。图 5.2 (b) 为经过 10 分钟腐蚀后图 5.2 (a) 相同位置的腐蚀形貌。我们可以看出, 随着腐蚀时间的增加, V 型坑变大变深。当腐蚀时间加大到 30 分钟后, 较深的 V 型坑开始相互贯穿, 形成了沟壑状结构。图 5.2 (c) 插图为一个典型凹坑形貌图。随着腐蚀时间的增



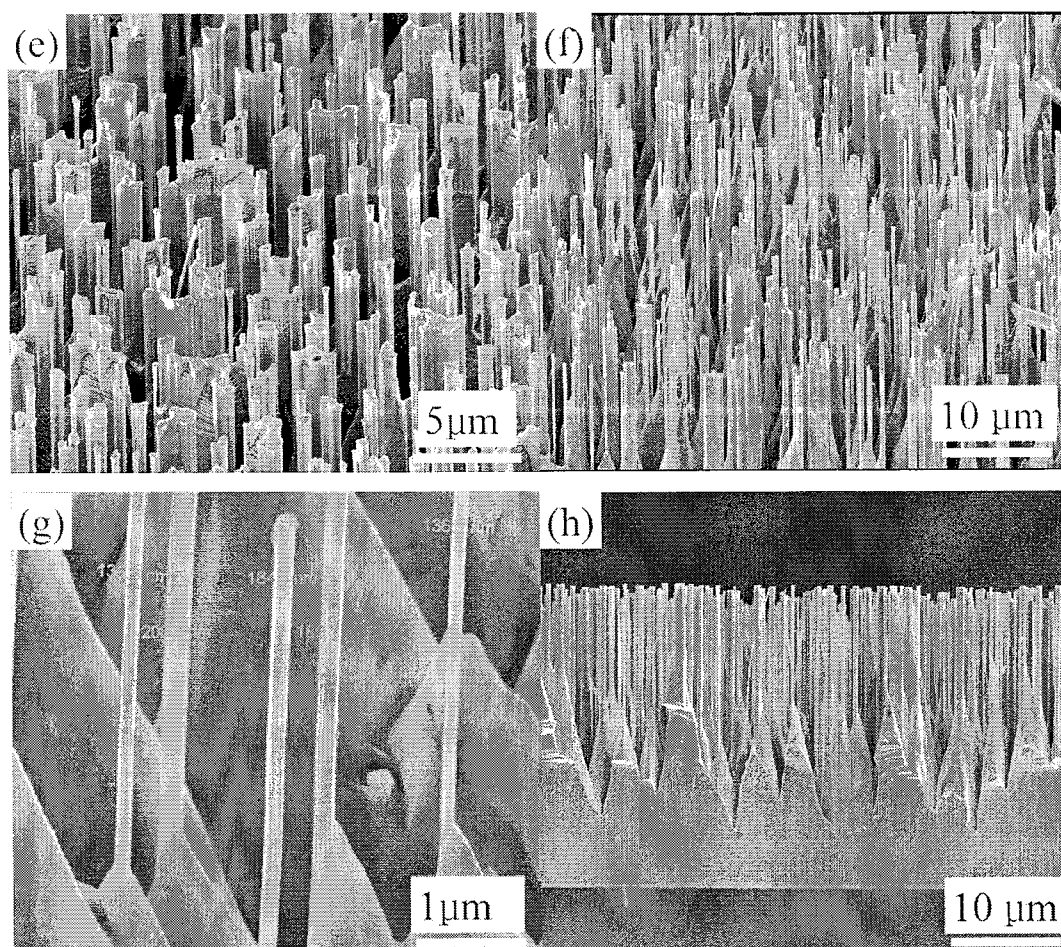


图 2 GaN 膜在不同腐蚀阶段揭示纳米线阵列形成的 SEM 图：(a)，(b)，和 (c) 分别为经过腐蚀 2、10 和 30 分钟后的表面 SEM 形貌图。图 (a) 和 (b) 中红色点圆为相同区域。从图 (a) 中我们可以明显地看到 V 型坑，图 (b) 中 V 型坑扩大并且较深的 V 型坑开始合并，图 (c) 中我们可以看到合并导致的沟壑状结构，图 (c) 的插图为一个扩大后的凹坑。图 (d)、(e) 和 (f) 为腐蚀 1、2 和 3 个小时后的 45° 斜面 SEM 图。随着腐蚀时间的增加，图 (d) 中的沟壑状结构逐渐演化为图 (f) 中的纳米线阵列。图 (g) 为图 (f) 的放大图。图 (h) 为 GaN 纳米线阵列的截面 SEM 图。

加，凹陷沟壑以不同的腐蚀速率向下和向侧面腐蚀，从而导致微米墙或柱的形成，如图 5.2 (d) 和 5.2 (e) 所示。经过三个小时腐蚀，GaN 纳米线最终形成，如图 5.2 (f) ~5.2 (h) 所示。我们可以看出，纳米线为随机分布的，并且纳米线的侧边非常光滑。纳米线位于金字塔状 GaN 的顶端，直径 150~500 nm，长度 10~20 μm ，密度 $1\sim 2\times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，并且纳米线阵列可以达到 $10\times 10\text{mm}^2$ 。

5.3.2 同位腐蚀过程实现

在图 5.2 (a) 和 5.2 (b) 中我们提到了它们是同一位置不同腐蚀时间的 SEM 图。在研究腐蚀过程时, 利用同位腐蚀方法可以很明确的看出不同时刻下同一位置的腐蚀形貌演化。下面我们介绍一下在本工作中我们所采用的同位腐蚀技术。

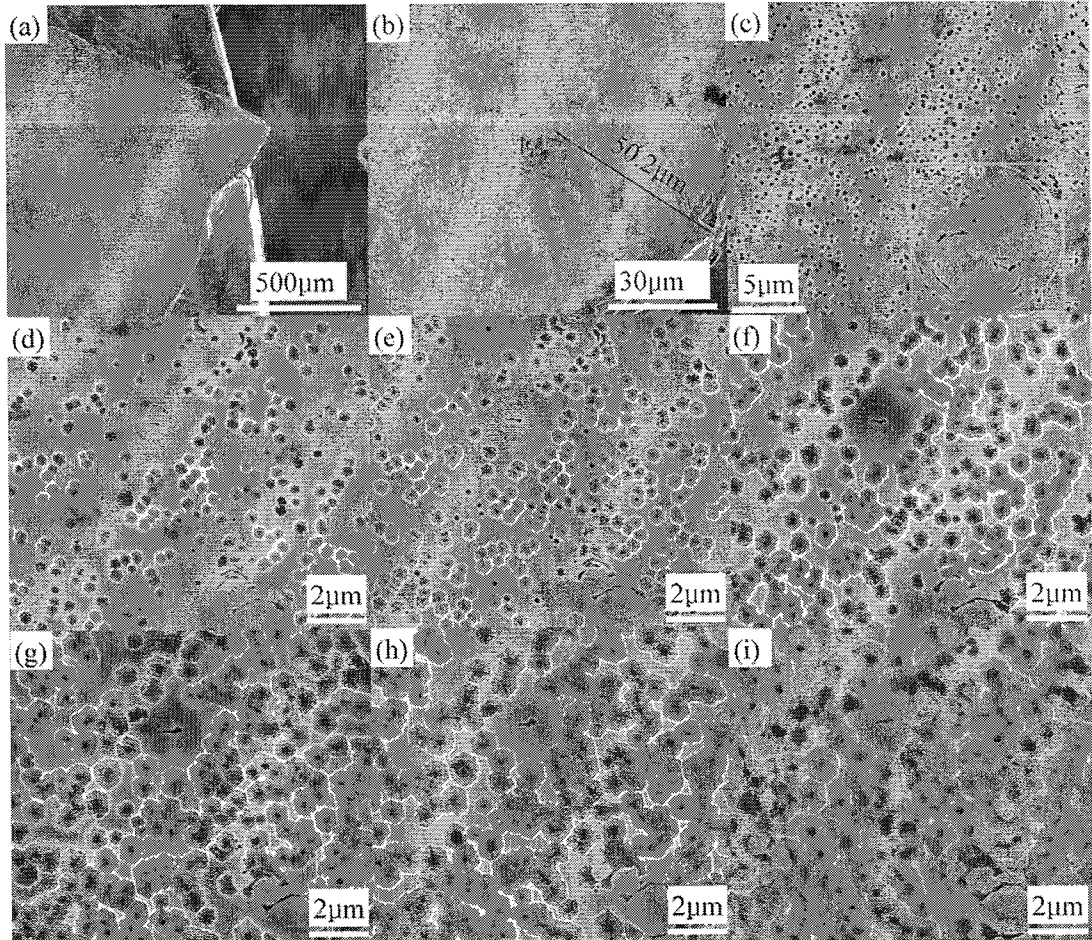


图 5.3 GaN 膜在不同腐蚀时刻下, 同一位置的腐蚀形貌图。(a) 为在小的放大倍数下边缘标记形状, (b) 中红的点框为一个很容易分辨的垂直状标记, 易于我们在不同腐蚀时间腐蚀后实现同位 SEM 观测, 绿框为我们选择的目标观察区域, 目标区域距离标志物大约 $50 \mu\text{m}$, (c) 为图 (b) 绿框区域放大后的图, 红色点圆和椭圆为下面各图中的同一标记位置, 图中绿框为以后每次腐蚀之后寻找相同位置的标记, 图 (d) ~ (i) 为腐蚀 2、2.5、3、4、4.5 和 5 分钟后同一区域的 SEM 图, 其中红色点圆和椭圆为很明显的同一位置标记。

图 5.3 为实现同位腐蚀的方法、标记以及在不同腐蚀时间下同一位置的 SEM 形貌图。为了较容易的实现同位观测, 我们选择晶片边缘的天然形状作为标记物,

如图 5.3 (a) 所示。我们在片子边缘找到了一个独特的破损区域，在低倍数 SEM 下非常容易寻找。将图 5.3 (a) 区域放大后，我们看到在这一区域的顶端有一个独特的垂直状的标记，如图 5.3 (b) 红色点框所示。我们以这一垂直标记为起点，沿一条边的起点选定距离此点 50 μm 附近的区域作为同位腐蚀观测区域。图 5.3 (c) 为图 5.3 (b) 绿框区域放大后的图，红色点圆和椭圆为下面各图中的同一标记位置，图中绿框为以后每次腐蚀之后寻找相同位置的所用标记。我们按照这一简单方法的思路，分别研究了在我们的腐蚀条件下，HVPE 厚膜经过初步腐蚀 2、2.5、3、4、4.5 和 5 分钟后同一区域的形貌演化。

图 5.3 (d) ~ (i) 为腐蚀 2、2.5、3、4、4.5 和 5 分钟后同一区域的 SEM 图，其中红色点圆和椭圆为很明显的同一位置标记。从中我们可以看出，我们的这一方法基本能够实现同位腐蚀形貌演化观察的需要。从图 5.3 (d) 到图 5.3 (i) 我们可以看出，随着腐蚀时间增加，V 型坑变大变深，并且开始合并。到了 5 分钟时，合并情况已经比较严重。但是，与以前的用酸或熔融 NaOH 或 KOH 腐蚀 GaN 表面 V 型坑合并不同的是，我们这种方法即使表面合并，我们从坑的底部仍能分辨出不同位错产生的 V 型坑。这说明，如果用此方法表征位错，腐蚀时间控制上不必十分严格，对于用 V 型坑统计确定位错密度来说，这一方法即使在过腐蚀时也能比较准确地表征位错密度。

5.3.3 腐蚀过程为位错选择性腐蚀的证明

在光电化学初始腐蚀阶段形成的 V 型坑与穿透位错有关^[38, 39]，在实验中我们也通过 CL 方法来证明。图 5.4 为 30 μm GaN 膜经过光电化学腐蚀 30 秒后的 SEM 形貌、单光 CL 以及两者叠加的效果图。为了揭示 V 型坑与穿透位错有关，我们在 5 kV 加速电压下用 365nm (GaN 的带边发光峰) 光对 5.4 (a) 图区域采集阴极荧光图。图 5.4 (c) 为 (a) 和 (b) 两幅图的叠加。从这些图中，我们可以看到，CL 图中的黑点区域刚好对应 SEM 图中的 V 型坑。我们知道，位错通常是非辐射复合中心，在 CL 图中这些黑点通常对应位错^[40, 41]。这一结果暗示我们，在我们的实验条件下，光电化学腐蚀首先开始于位错处。因此，这一光电学腐蚀过程是一个位错捕获过程。上述结果说明在特定条件下，腐蚀具有高度选择性，腐蚀溶液更易于腐蚀位错区域。作为对照，我们在只有 KOH 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 不

加氙灯光照以及只有 KOH 和氙灯光照两种情况下对同一块 GaN 样品腐蚀了三个小时。结果表明,在这两种腐蚀条件下, GaN 表面均没有明显的腐蚀现象,这说明氙灯照射以及 $K_2S_2O_8$ 在光电化学腐蚀制备 GaN 纳米线阵列过程中非常重要。

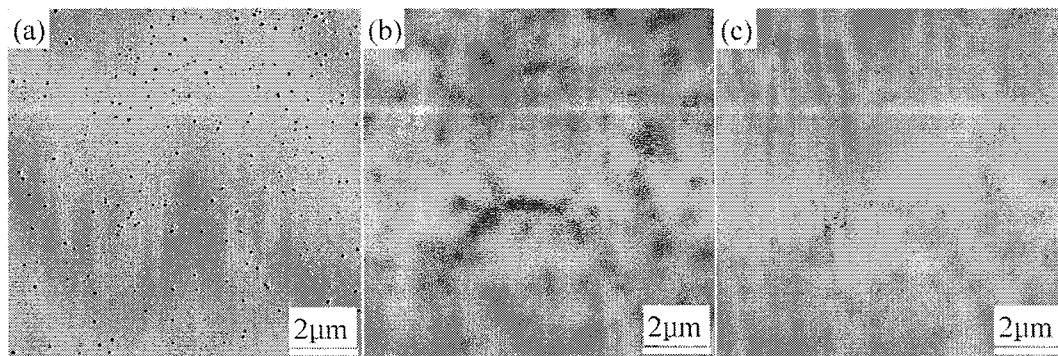


图 5.4 (a) $30\ \mu\text{m}$ GaN 膜经过光电化学腐蚀 30 秒后的 SEM 图,从图中我们可以看到许多 V 型坑位于表面, (b) 为 (a) 图相对应的单光 365nm CL 图, (c) 为 (a) 和图 (b) 的叠加效果图。

5.3.4 TEM 验证 GaN 纳米线无位错

我们对制备的 GaN 纳米线用 TEM 进行表征。图 5.5 (a) 左为单根 GaN 纳米线的低放大倍数 TEM 图。从图中我们可以看出,这根纳米线很长,上下粗细比较均匀,直径 250 nm 左右。相应的选区电子衍射图 (SAED) 和高原子分辨 TEM (HRTEM) 图如图 5.5 (a) 右上和右下两幅图。由 SAED 和 HRTEM 的晶格条纹可以明确得知,腐蚀的 GaN 纳米线为高质量的单晶结构,没有观察到生长的纳米线所普遍存在的层错。图 5.5 (b) 为衍射矢量为 $g=11-22$ (此衍射矢量下可以观察到所有位错) 时的弱束暗场 TEM 图,从图中的图像的衬度对比也没有观察到出现位错相关的影像,并且该纳米线表面非常干净,没有任何吸附的颗粒存在。为了验证我们所制备的纳米线确实没有位错,我们至少做了 50 根纳米线的 TEM 分析,所有的结果均和上述纳米线一样,没有位错存在。这一实验结果与位错选择腐蚀的 SEM 形貌演化结果是相一致的,二者结合证明制备的纳米线为无位错的纳米线。

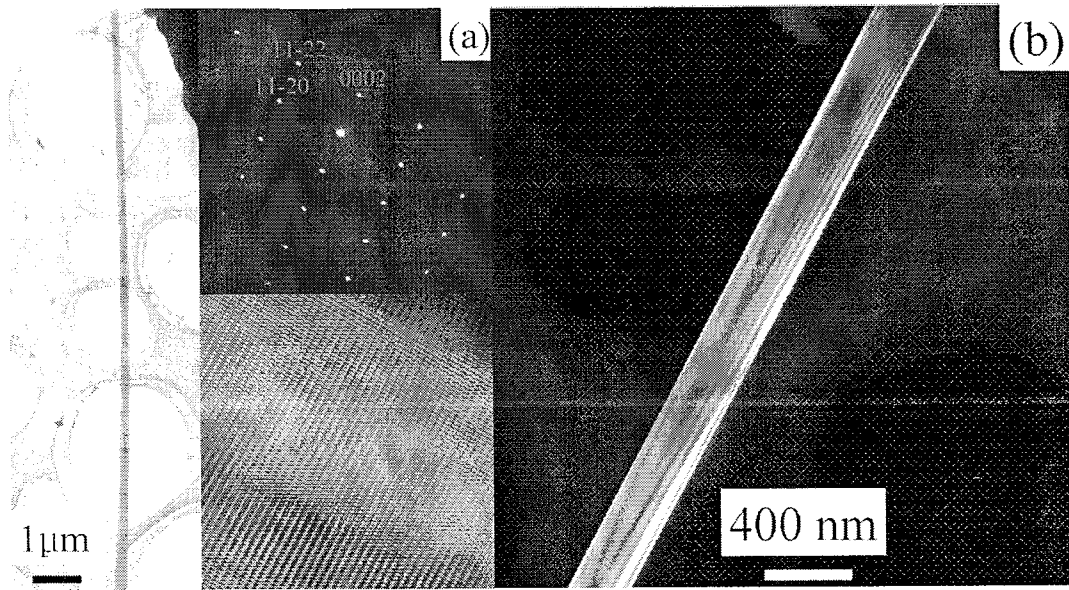


图 5.5 单根纳米线的 TEM 图。(a) 左边为低放大倍数下的 TEM 图, 右上图为对应的选区电子衍射 (SEAD) 图, 右下图为高原子分辨 TEM 图。(b) 衍射矢量为 $g = 11 - 22$ 时的弱束暗场 TEM 图, 从图中我们没有观察到位错。

5.3.5 腐蚀特点和机理解释

据现有文献报道, 以 KOH 为腐蚀液光电化学腐蚀 GaN 膜通常形成纳米晶须。在光电化学腐蚀中, 位错通常是高效的电子—空穴对复合中心, 使得位错处光生空穴很容易被复合, 导致腐蚀速率在此处较低, 因此这些晶须通常位于 GaN 中的穿透位错处。但是, 光电化学腐蚀成纳米晶须的腐蚀条件窗口很小——KOH 浓度大约在 0.02M [33]。在本工作中, 为了进一步揭示纳米线与之不同的腐蚀机理, 我们选择的腐蚀条件远远偏离报道的产生纳米晶须的条件。同时, 我们腐蚀的纳米线的直径和长度也远大于报道的纳米晶须, 纳米线的密度也比初始薄膜的位错密度低一个数量级。更令人惊讶的是, 与通常报道的与初始薄膜位错相关的纳米晶须相比, TEM 和不同腐蚀阶段的 SEM 结果均证实了我们无电极光电化学腐蚀的 GaN 纳米线是无位错的——与纳米晶须显著不同。

从腐蚀过程我们看出, 腐蚀前后膜和纳米线的总的厚度没有改变, 从腐蚀形貌演化也发现 GaN 的 (0001) 面没有启动腐蚀。本章腐蚀所用的氙灯功率小, 在此腐蚀条件下 (0001) 表面由于低的表面能 (表 1) 而未能启动腐蚀。腐蚀主要沿着高表面能晶面, 这与上一章纳米锥腐蚀显著不同。基于上面各种手段的表

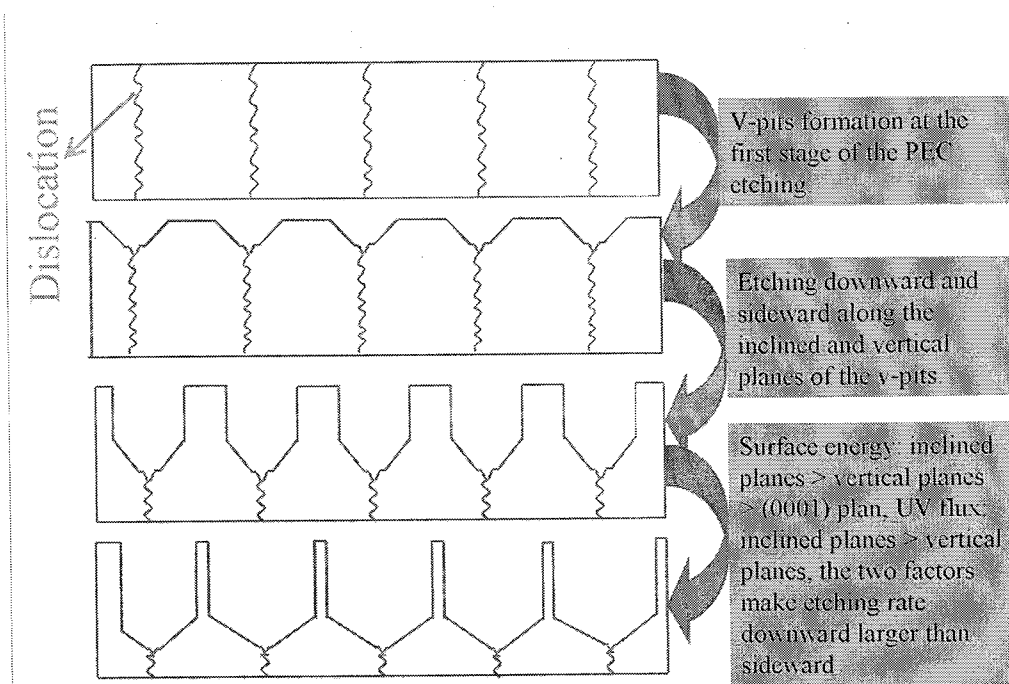


图 5.6 光电化学腐蚀制备 GaN 纳米线阵列机理示意图

表 1 GaN 常见表面的表面能^[42], 用悬键密度表示。悬键密度定义为每平方纳米的悬键个数。

Crystal plans	(0001)	(10-11)	(10-12)	(10-13)	(10-14)	(11-22)	(2-201)	(10-10)	(11-20)
DB nm ⁻²	11.4	16.0	14.5	14.4	14.1	17.8	14.6	12.1	14.0

征和分析, 光电化学腐蚀制备 GaN 纳米线阵列的机理如图 5.6 所示。腐蚀过程中主要包括以下三步。首先, V 型坑在光电化学腐蚀的初期产生于薄膜表面穿透位错处。众所周知, 异质衬底生长的 GaN 膜通常有很高的位错密度。与晶态 GaN 不通, 位错处于非稳定的化学结构, 因而在光电化学腐蚀的初期阶段很容易与 KOH 反应。因此, 表面出现的 V 型坑恰好揭示了位错在晶体表面的位置。V 型坑的斜面通常为 {10 - 11}, {10 - 12}, {10 - 13} 等面^[38], 这些晶面与位错类型相关。其次, 随着腐蚀时间的增加, V 型坑扩大变深并且开始相互合并, 垂直于表面的 {10 - 10} 晶面开始出现, 这导致了腐蚀过程不仅沿着倾斜晶面向下, 而且沿着垂直晶面向侧边扩展。最后也是最重要的一步, 考虑倾斜晶面和垂直晶面在光电化学腐蚀过程中不同的腐蚀速率, 不同晶面间相互竞争的腐蚀速率导致了 GaN 纳米线阵列的最终形成。在这一步中, 不仅倾斜晶面的表面能 (通常用悬键密度

表示, 表 1), 而且氙灯光照的光通量均大于垂直晶面, 这导致沿倾斜晶面向下的腐蚀速率大于沿垂直晶面侧向腐蚀的速率。由于晶体形貌最终取决于腐蚀慢的晶面, 不同晶面间腐蚀速率的差异对 GaN 纳米线的形成非常重要。经过无电极光电化学各向异性和选择性的腐蚀, 最后留下的 GaN 部分形成了纳米线。在腐蚀过程中, GaN 中有位错的区域被优先的腐蚀而完美的地方被保留, 因此最终形成的纳米线是无位错的。

5.3.6 光照倾斜对 GaN 纳米线形貌的影响

如前所述, 形成的凹陷坑的倾斜晶面和垂直晶面所得到的相对光通量大小对 GaN 纳米线阵列的形貌有重要的影响。图 5.7 为氙灯光照与 GaN 表面成 90° 和 75° 时腐蚀 3 小时后的纳米线阵列的 SEM 截面图。与光照垂直于表面相比, 当光照不垂直表面时, 凹陷坑的垂直晶面能得到更多的光通量, 而倾斜晶面得到的较少。当光照倾斜照射样品表面时, 其侧向腐蚀速率比垂直照射时快, 而沿倾斜晶面向下腐蚀速率较垂直照射时慢。因此, 当光照倾斜照射样品表面时, 所得到的纳米线阵列的长度和直径比光垂直照射时小。同时, 当光照倾斜照射样品表面腐蚀时, 纳米线下面的金字塔不再对称, 并且沿着光照方向倾斜。上述现象说明我们可以通过调控光照与样品表面的夹角来调控 GaN 纳米线的长度和直径。

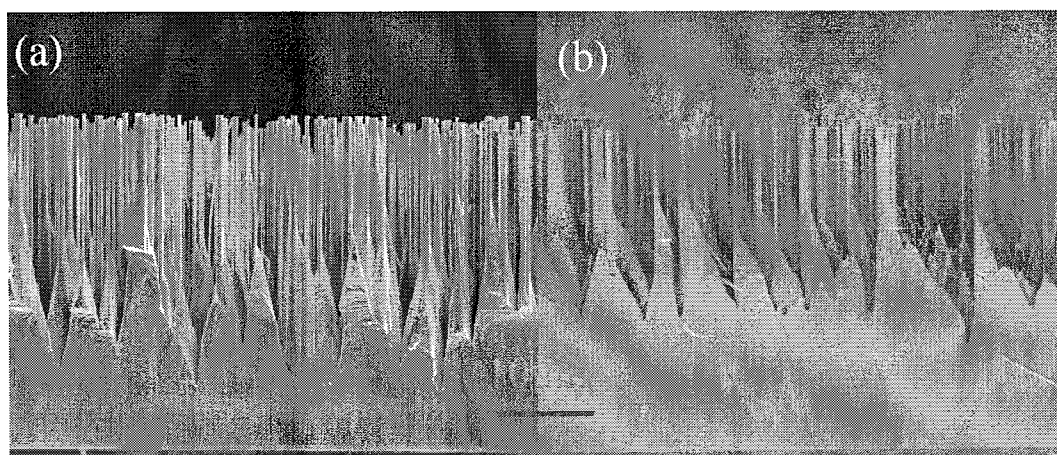


图 5.7 腐蚀的纳米线阵列时氙灯光照与 GaN 表面成 (a) 90° , (b) 75° 时腐蚀的纳米线阵列的 SEM 截面图。

5.3.7 GaN 纳米线阵列的应力状态

在 GaN 材料中, 应力状态是一个重要的性能。应力导致的压电极化效应能够影响 GaN 光电子器件的性能。为了研究所制备的纳米线阵列和下面连接薄膜的应力状态; 我们通过 HRXRD^[43]对 GaN (0004) 和 (0006) 面的 Bragg 角附近进行 $2\theta/\omega$ 扫描, 并且测量了 (0004) 面倒空间图, 如图 5.8 所示。从图 5.8 (a) 可以看到在 GaN(0004)和(0006)面的 Bragg 角附近出现了两个峰, 同时在(0004)面倒空间图中我们也可以看到两个不同的强度分布区域(图 5.8 (b))。(0004)和 (0006)面 Bragg 角附近两个峰以及 (0004)面倒空间图中两个不同的强度分布区域可能代表样品的两个不同应力部分。同时我们也测量了样品的 (10 - 12) 和 (20 - 24) 面的 $2\theta/\omega$ 曲线。根据 (0004)、(0006)、(10 - 12) 和 (20 - 24) 面的 $2\theta/\omega$ 峰值, 我们计算出了两套晶格参数^[43], 分别为 $c_1 = 5.1885 \text{ \AA}$, $a_1 = 3.1879 \text{ \AA}$, 和 $c_2 = 5.1853 \text{ \AA}$, $a_2 = 3.1889 \text{ \AA}$ 。与无应力状态体 GaN 的晶格参数相比 ($c_0 = 5.1850 \text{ \AA}$, $a_0 = 3.1890 \text{ \AA}$ ^[43]), 我们可以看出, 所制备的 GaN 纳米线阵列结构部分为近无应力状态, 而另一部分却处于压应力状态。我们推测, 来自于 GaN 纳米线阵列所对应的晶格为近无应力状态的, 而纳米线阵列下面的残余膜为压应力状态。

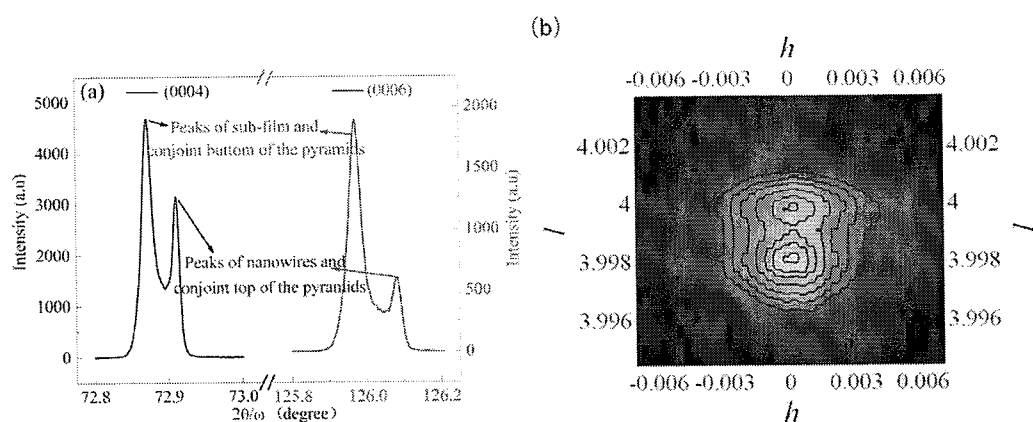


图 5.8 GaN 纳米线阵列的 HRXRD 结果: (a) (0004) 和 (0006) 晶面的 $2\theta/\omega$ 图谱; (b) (0004) 面倒空间图谱。

为了证实我们的推测, 我们测量了无电极光电化学腐蚀前后 GaN 表面和截

面的微区拉曼光谱, 如图 5.9 所示。通常情况下, GaN 材料的双轴应力与拉曼光谱的 E_2 (high) 模有关, 而 GaN 体材料处于无应力状态下测量的 E_2 (high) 模为 567.5 cm^{-1} [36]。与无应力状态下的 E_2 (high) 模相比, 从图 5.9 (a) 我们可以看出, 光电化学腐蚀后形成的 GaN 纳米线阵列表面基本处于无应力状态, 而未经腐蚀的 GaN 表面处于压应力状态。图 5.9 (b) 为腐蚀前后截面 E_2 (high) 峰位沿生长方向的分布, 我们同样可以看出未经腐蚀的 GaN 膜处于压应力状态, 并且沿生长方向存在较小的应力梯度变化。然而, 腐蚀后的纳米线结构从 GaN 和蓝宝石界面到 $Z = 15 \mu\text{m}$ 处却存在一个很大的应力梯度。在这一厚度内压应力减小得很快。然后当 $Z > 15 \mu\text{m}$ 时应力减小到几乎为零。这说明上面 $15 \mu\text{m}$ 的 GaN 纳米线确实处于近无应力状态, 而下面留下的膜上处于压应力状态, 这与前面的 HRXRD 结果一致。实际上, 在未经腐蚀之前, GaN 厚膜弯曲的很厉害, 曲率半径小于 1.5 m [44, 45]。但是当形成纳米线阵列之后, 晶片却相当平, 曲率半径大于 5 m 。后者这个曲率已经能够满足以后微纳加工所需要的条件。上述结果很好的证实了我们的推测, 也即我们的 GaN 纳米线阵列处于无应力状态。这种无位错、无应力纳米线可以用作再生长极低位错密度、小应力和自分离 GaN 膜。

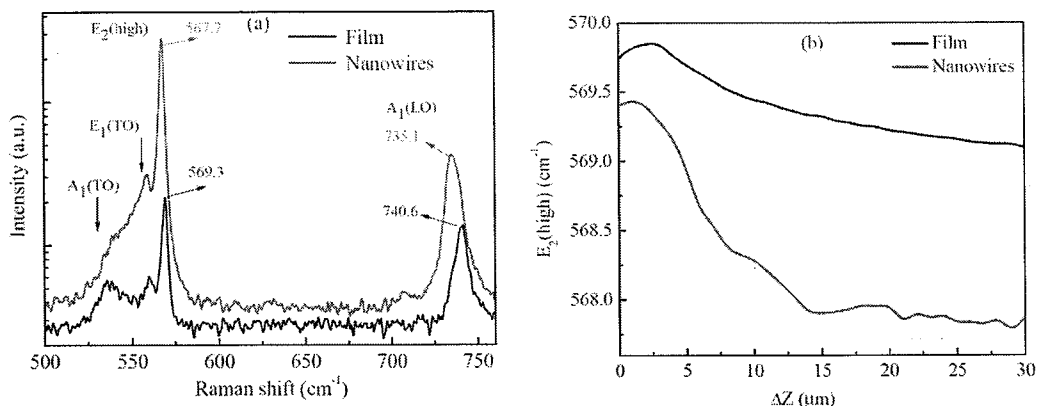


图 5.9 微区拉曼光谱研究未腐蚀 GaN 膜和腐蚀后的 GaN 纳米线阵列结构的应力状态: (a) 二者的表面拉曼光谱, (b) E_2 (high) 峰位沿着晶体生长方向的分布。我们定义 GaN 和蓝宝石的界面为 0 点, Z 轴沿膜生长方向。

5.3.8 GaN 纳米线的光学性能

无电极光电化学腐蚀制备的无位错纳米线和腐蚀前 GaN 膜的光学性能通过室温 CL 测试表征。测试中样品在电流 $300\ \mu\text{A}$ 时被 $2\sim 10\ \text{keV}$ 的电子束激发。二者的 CL 光谱如图 5.10 所示。从光谱图中我们明显看到了纳米线和膜相对应的带边发射分别位于 $367\ \text{nm}$ 和 $365\ \text{nm}$ 处。然而，在 GaN 膜中通常略有显现的黄光和蓝光峰在纳米线的 CL 谱中并没有明显的观察到。同时我们看到 GaN 纳米线的峰强大于腐蚀前膜的峰强。从带边峰的放大图中，我们可以看出纳米线的峰的半高宽只有 $8\ \text{nm}$ ，而未经腐蚀的薄膜在相同条件下测的 CL 峰半高宽却为 $12\ \text{nm}$ 。我们认为导致此 GaN 纳米线发光峰半高宽比薄膜小的主要原因就是 GaN 纳米线晶体质量很好，并且没有位错。CL 谱数据表明我们无电极光电化学腐蚀的无位错纳米线阵列具有非常好的光学质量，这种纳米线阵列在高性能纳米线光电子器件方面有着重大的潜在应用价值。这一结果也从另一方面验证了我们制备的 GaN 纳米线具有很好的晶体质量。

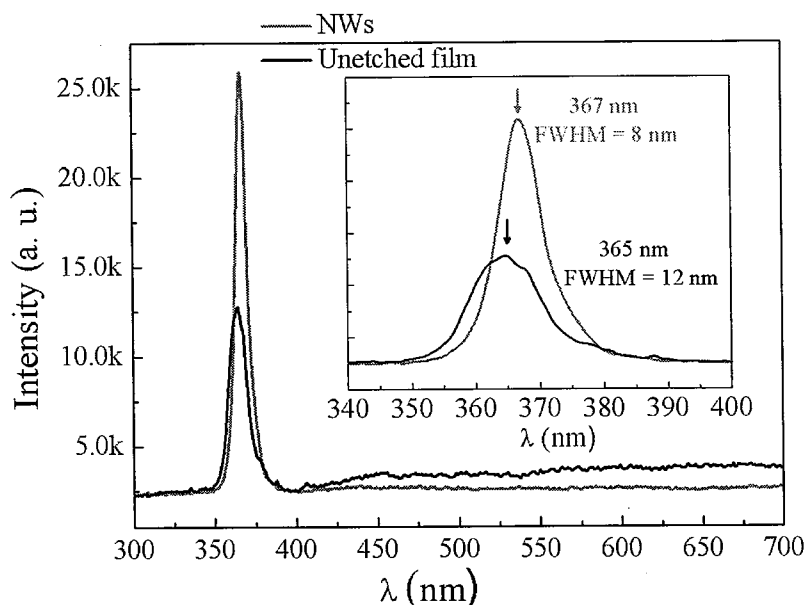


图 5.10 无电极光电化学腐蚀 GaN 纳米线和腐蚀前膜的室温 CL 谱。插图为纳米线带边峰的放大图。

5.3.9 GaN 纳米线阵列的压电性能^[13-15]

由于 GaN 材料具有独特的压电和半导体性质，已有报道 GaN 纳米线阵列应用在能从环境中将机械能转化为电能的压电纳米发电机。Huang 等报道了 GaN

具有比 ZnO 好的压电性能，并且他们研究发现 GaN 基纳米发电机在潮湿的大气中仍然具有很好的稳定性，说明它们具有很好的环境稳定性。我们制备的 GaN 纳米线的压电性质通过接触模式下导电 AFM 验证。所用的针尖为镀 50 nm Pt 的 70° Si 针尖，力常数大约为 3 N/m，针尖在 150 nN 恒力下以 20 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的速度扫过纳米线阵列。针尖的高度根据样品的形貌和局域接触力调节。实验在室温下进行，纳米线的热振动忽略不计。GaN 的欧姆接触通过在 GaN 表面沉积 In 滴制备。在实验的所有阶段均没有外加电压。

导电 AFM 针尖扫过并且压弯纳米线时产生电流的 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 三维形貌如图 5.11 (a) 所示。我们可以看到许多负的电脉冲，电流脉冲的平均值大约为 -6 nA。图 5.11 (b) 为一根纳米线被扫过时的形貌高度线（黑色）和相应的电流输出（蓝线）图。从图中我们可以看出，当针尖扫过纳米线时，电流脉冲才产生。这意味着当针尖扫至 GaN 纳米线的压应力一侧时电荷输运发生。这一现象与以前报道的 GaN 和 ZnO 纳米线压电效应相一致，同时也和我们上一章描述的 GaN 纳米锥压电现象和原理相一致。因此，我们用光电化学腐蚀制备的低成本、大面积的 GaN 纳米线阵列使 GaN 纳米发电机的前景更加广阔。

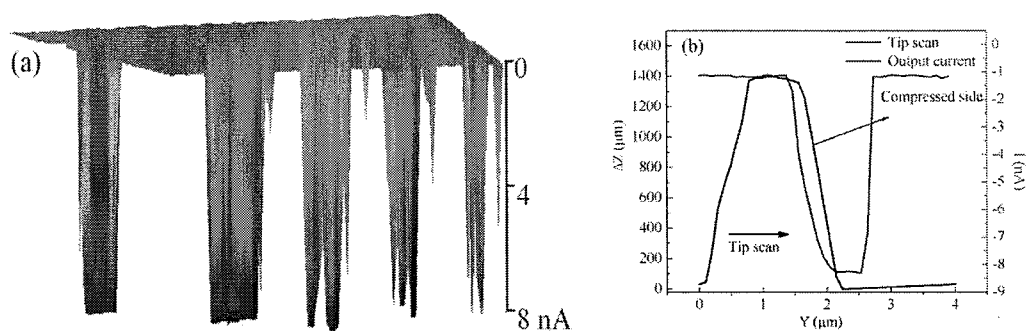


图5.11 GaN纳米线阵列的压电效应。(a) 导电AFM针尖扫过并且压弯纳米线时产生的电流的三维形貌图，扫面面积为20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ；(b) 压电效应产生时典型的形貌高度线（黑色）和相应的电流输出（蓝线）图。

5.4 本章总结

本章我们首次采用简单的无电极光电化学腐蚀方法从 HVPE 膜中腐蚀制备 GaN 纳米线。异质生长的 GaN 膜通常具有很高的位错和应力，这为研究 GaN 材

料本征的物理性能带来困难，并且能够严重的影响光电子器件的性能。然而，我们腐蚀出的 GaN 纳米线阵列是无层错、无位错，并且处于近无应力状态。因此，这使得此纳米线成为研究 GaN 本征物理性能的有效载体，在制作高性能 GaN 基纳米光电子器件方面存在广泛的应用潜力。与已有制备 GaN 纳米线阵列的方法相比，我们所采用的光电化学腐蚀方法非常简单而且成本低，得到的纳米线很直并且侧边非常光滑。纳米线的密度可以达到 $1 \sim 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，直径 $150 \sim 500 \text{ nm}$ ，长度达到 $10 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 。我们对腐蚀过程不同阶段表面形貌演化进行了研究，同时结合 TEM 证明了我们所制备的 GaN 纳米线为无位错的。通过 HRXRD 和微区拉曼光谱结合证实 GaN 纳米线阵列处于近无应力状态，而下面所连接的膜仍处于压应力状态。我们用 CL 方法研究了纳米线的光学性能，证实了此 GaN 纳米线具有很好的光学性能。同时，用接触模式下的导电 AFM 研究了压电性能，证实此 GaN 纳米线阵列在纳米发电机方面具有重大的应用前景。虽然我们研究的 GaN 是在蓝宝石上面生长的，生长在其他衬底的 GaN 膜，如 Si 衬底，能进一步用于纳米光电子集成。这种纳米线阵列是未来高性能纳米器件和再生长低位错密度 GaN 膜的重要组成部分。这一无电极光电化学腐蚀制备 GaN 纳米线方法不仅在 GaN 纳米线制备中是一种新的方法，而且是 GaN 纳米线制备工艺和科学中的一大进步。

参考文献

- [1] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature*. 404 (2000) 59
- [2] T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. K. Lee, Y. F. Zhang, J. Goldberger, P. D. Yang, *Nano Lett.* 3(2003) 1063
- [3] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, H. G. Park, Y. J. Dong, Y. Ding, Z. L. Wang, C. M. Lieber, *Nat. Mater.* 7 (2008)701
- [4] J. Heo, W. Guo, P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* 98(2011) 021110
- [5] M. Sakai, Y. Inose, K. Ema, T. Ohtsuki, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, K. Kishino, *Appl. Phys. Lett.* 97(2010) 151109
- [6] Z. H. Zhong, F. Qian, D. L. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* 3 (2003)343
- [7] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Nature*. 441 (2006) 325
- [8] J. H. Zhu, L. J. Wang, S. M. Zhang, H. Wang, D. G. Zhao, J. J. Zhu, Z. S. Liu, D. S. Jiang, H. Yang, *J. Appl. Phys.* 108 (2010)074302
- [9] Y. B. Tang, Z. H. Chen, H. S. Song, C. S. Lee, H. T. Cong, H. M. Cheng, W. J. Zhang, I. Bello, S. T. Lee *Nano Lett.* 8 (2008) 4191.
- [10] D. Y. Zhang, X. H. Zheng, L. J. Tang, J. R. Dong, H. Wang, H. Yang, *IEEE Electron. Dev. Lett.* 31 (2010)1422
- [11] F. Li, S. H. Lee, J. H. You, T. W. Kim, K. H. Lee, J. Y. Lee, Y. H. Kwon, T. W. Kang, *J. Cryst. Growth* 312(2010)2320
- [12] V. Dobrokhotov, D. N. McIlroy, M.G. Norton, A. Abuzir, W. J. Yeh, I. Stevenson, R. Pouy, J. Bochenek, M. Cartwright, L. Wang, J. Dawson, M. Beaux, C. Berven, *J. Appl. Phys.* 99 (2006)104302
- [13] X. B. Wang, J. H. Song, F. Zhang, C.Y. He, Z. Hu, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 22 (2010)2155.
- [14] C. T. Huang, J. H. Song, W. F. Lee, Y. Ding, Z. Y. Gao, Y. Hao, L. J. Chen, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010)4766
- [15] J. H. Song, H. Z. Xie, W. Z. Wu, V. Roshan Joseph C. F. J. Wu, Z. L. Wang,

- Nano Res. 3 (2010) 2010613
- [16] H. M. Kim, Y. H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang, K. S. Chung, Nano Lett. 4 (2004) 1059.
- [17] Y. P. Sun, Y. H. Cho, H. M. Kim, T. W. Kang, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 093115.
- [18] Z. Bougrioua, P. Gibarta, E. Calleja, U. Jahn, A. Trampert, J. Ristic, M. Utrera, G. Nataf, J. Cryst. Growth 309 (2007) 113.
- [19] S. Nakamura, Science 281 (1998) 956
- [20] X. F. Duan, C. M. Lieber, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 188.
- [21] J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. D. Yang, R. J. Saykally, Nature Mater. 1 (2002) 106.
- [22] C. T. Huang, J. H. Song, W. F. Lee, Y. Ding, Z. Y. Gao, Y. Hao, L. J. Chen, Z. L. Wang, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 4766.
- [23] S. D. Hersee, X. Y. Sun, X. Wang, Nano Lett. 6 (2006) 1808.
- [24] H. M. Kim, D. S. Kim, Y. S. Park, D. Y. Kim, T. W. Chuang, Adv. Mater. 14 (2002) 991.
- [25] H. M. Kim, T. W. Kang, K. S. Chung, Adv. Mater. 15 (2003) 567.
- [26] C. Cheze, L. Geelhaar, O. Brandt, W. M. Weber, et al. Nano Res. 3 (2010) 528.
- [27] Y. G. Sun, D. Y. Khang, F. Hua, K. Hurley, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 30.
- [28] C. H. Chiu, T. C. Lu, H. W. Huang, C. F. Lai, et al. Nanotechnology, 18 (2007) 445201
- [29] Y. D. Wang, S. J. Chua, S. Tripathy, M. S. Sander, P. Chen, C. G. Fonstad, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 071917.
- [30] B. J. Kim, H. Jung, H. Y. Kim, J. Bang, J. Kim, Thin Solid Films 517 (2009) 3859.
- [31] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, H. I. Erikson, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 420.
- [32] Z. P. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. D. Boor, U. Gosele, Adv. Mater. 23 (2011) 285.

- [33] C. Youtsey, L. T. Romano, I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998)797.
- [34] Z. H. Hwang, J. M. Hwang, H. L. Hwang, W. H. Hung, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3759.
- [35] A. R. Stonas, N. C. MacDonald, K. L. Turner, S. P. DenBaars, E. L. Hu, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2001) 2838.
- [36] H. Hartono, C. B. Soh, S. Y. Chow, S. J. Chua, E. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 171917.
- [37] J. F. Wang, X. J. Hu, Y. M. Zhang, Y. Xu, H. B. Wang, B. S. Zhang, K. Xu, H. Yang, *J. Cryst. Growth*, 311(2009) 3033.
- [38] D. Zhuang, J. H. Edgar, *Sci. Eng. Res.: Rep.* 48 (2005) 1.
- [39] J. Q. Liu, J. F. Wang, Y. F. Liu, K. Huang, X. J. Hu, Y. M. Zhang, Y. Xu, K. Xu, H. Yang, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3080.
- [40] T. Sugahara, H. Sato, M. S. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L398.
- [41] M. Albrecht, J. L. Weyher, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 231909.
- [42] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda, *Phys. Stat. Sol. (a)* 173 (1999) 535.
- [43] M. A. Moram and M. E. Vickers, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 036502.
- [44] J. Q. Liu, J. F. Wang, Y. X. Qiu, X. Guo, K. Huang, Y. M. Zhang, X. J. Hu, Y. Xu, K. Xu, X. H. Huang, H. Yang, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 125007.
- [45] J. Q. Liu, Y. X. Qiu, J. F. Wang, K. Xu, H. Yang, *Chin. Phys. Lett.* 28 (2011) 016101

第六章 全文总结

本论文我们的研究主要分两个部分。第一部分我们主要研究了如何采用高分辨 X 射线衍射技术准确的表征 HVPE 生长的 GaN 厚膜的晶体质量。第二部分我们采用无电极光电化学湿法腐蚀对 MOCVD 生长的 GaN 薄膜腐蚀，制备了 GaN 纳米锥阵列；对 HVPE 生长的 GaN 厚膜腐蚀得到了无位错纳米线阵列，我们采用了各种分析手段对它们的结构、形成机理和性能进行了研究。实现的主要成果如下：

1. 我们采用近期发展的 X 射线线形分析技术——Kaganer 模型首次对 HVPE 生长的 GaN 膜进行了研究表征。出于数值计算中尽量避免出现积分的考虑，我们提出了一种巧妙的替代手段，即将拟和衍射强度转化为拟合相关函数，这大大降低了计算量，提高了 Kaganer 模型在实际应用中的可操作性。结果表明，对于我们的高质量 GaN 厚膜，Kaganer 模型与其它手段测得的位错密度吻合的更好。而且，这种模型物理意义也比 Mosaic 模型清晰更能解释 X 射线摇摆曲线的展宽。
2. 由于 HVPE 生长的 GaN 厚膜存在严重的翘曲，我们分别在双晶和三晶模式下，研究了晶面翘曲对 X 射线摇摆曲线的影响。提出在双晶模式下对 tilt 角测量时，四晶中间采用尽可能小的狭缝；对 twist 角测量时，四晶中间采用小的垂直狭缝和探测器前面采用小的防散射狭缝，测量 (10 - 12) 面半高宽外推得出。在三晶模式下，提出 tilt 角可采用尽可能小的狭缝下的 (0006) 面摇摆曲线半高宽代替；twist 角采用小的垂直狭缝下 (20 - 24) 面的摇摆曲线外推更加准确。在三晶模式下，我们提出了通过 (0002)、(0004) 和 (0006) 面的摇摆曲线半宽外推得到 tilt 角，而完全消除翘曲加宽的方法。
3. 基于 GaN 的 X 射线摇摆曲线存在翘曲和水平共格尺寸两种加宽以及线形并非完全洛仑兹分布或者高斯分布的现实，我们通过 P - V 函数对测量的摇摆曲线进行拟合得到其实际分布，对 Williamson - Hall 绘图法进行了修正。在使用修正后的 Williamson - Hall 绘图法用于分析 GaN 膜时，我们免于考虑实验采用的狭缝条件，而可以同时去除翘曲和水平共格尺寸对摇摆曲线的加宽，

得到净的 tilt 角。

4. 我们采用无电极光电化学腐蚀方法对 MOCVD 生长的 GaN 薄膜进行腐蚀得到了 GaN 纳米锥阵列。通过 CL 和 TEM 研究解决了这种纳米锥结构和形成机理方面的争议。通过 HRXRD 和拉曼光谱证实，与下面处于压应力的残余薄膜相比，此纳米锥阵列经历了很大的压应力弛豫，处于近无应力状态。通过接触模式下的导电 AFM 证实此纳米锥存在纳米压电效应，可以用于纳米发电机。理论和实验证实此 GaN 纳米锥具有较 GaN 纳米线和薄膜更好的光吸收性能。同时我们研究了腐蚀条件对 GaN 纳米锥形貌的影响。
5. 我们采用无电极光电化学腐蚀方法对 HVPE 生长的 GaN 厚膜进行腐蚀得到了 GaN 纳米线阵列。通过腐蚀过程中形貌的演化和 TEM 研究证实了此纳米线为高质量的无位错纳米线。通过 HRXRD 和拉曼光谱证实，与下面处于压应力的残余薄膜相比，此纳米线阵列处于近无应力状态。通过接触模式下的导电 AFM 证实此纳米线存在纳米压电效应，可以用于纳米发电机。实验表明此纳米线具有很好的光学性能，为以后高质量 GaN 基纳米光电子器件奠定了基础。