

异质外延 Si/GaN 应力状态的拉曼光谱测试分析

唐建军¹ 梁庭¹ 熊继军¹ 王勇² 薛晨阳¹ 张文栋¹

(¹ 中北大学电子测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051; ² 中国电子科技集团公司第十三所, 河北 石家庄 050051)

摘要 采用有机金属化学气相沉积方法在单晶硅(111)衬底上生长 GaN 薄膜, 并利用 X 射线衍射分析确定了 GaN 主要为以<0001>方向取向生长的纤锌矿结构。对样品进行自由和压力荷载状态下的拉曼光谱测试, 结果表明, 自由状态下, GaN 处于张应力状态, 最大应力为 342.272 MPa, 同时 Si 衬底为压应力, 但由于缓冲层的存在及影响, GaN 中的张应力和 Si 中的压应力数值不完全相同。在对样品施加平行于(0002)面的外加压力后, 随着加压的增大, GaN 和 Si 的拉曼峰都发生蓝移, 说明外加压力在材料内部造成了压应力。

关键词 光谱学; 拉曼光谱; 应力测试; 异质外延; GaN

中图分类号 TB305.8

OCIS 300.0300 310.0310

文献标识码 A

Analysis of Stress-Testing Using Raman Spectra on Heteroepitaxy Si/GaN

Tang Jianjun¹ Liang Ting¹ Xiong Jijun¹ Wang Yong² Xue Chenyang¹
Zhang Wendong¹

¹ National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, Noth University of China,
Taiyuan, Shanxi 030051, China
² Chinese Electronic Technology Group Corporation No.13 Research Institute,
Shijiazhuang, Hebei 050051, China

Abstract GaN thin films have been grown on Si(111) substrates by metal-organic chemical-vapour deposition. The analyses of X-ray diffraction indicate that GaN is of wurtzite structure with the <0001> crystal orientation. Raman spectroscopy is used to study the sample under different pressures. The results of Raman spectroscopy, show that when the sample is under relaxation, GaN films are in tensile stress the maximum of which is 342.272 MPa and Si substrates are in compressive stress. But due to the existence of a buffer layer between GaN films and Si substrates, the values of tensile and compressive stress are not identical. After applying different pressures parallel to the (0002) plane of GaN, the peaks of GaN and Si are both blue shift as the pressures increasing, which supports that applied pressures lead to compressive stress in the interior of the sample.

Key words spectroscopy; Raman spectrum; stress-testing; heteroepitaxy; GaN

1 引言

宽禁带半导体材料 GaN 具有高击穿电压、低本征载流子浓度、高热导率、高饱和漂移速度和抗辐射等特性, 因而是制备高温、大功率、高频电子器件的理想材料, 并适于在恶劣环境下使用^[1,2]。由于自发和压电极化诱导产生的 GaN/AlGa_n 界面二维电子气对界面应力状态极其敏感, 利用这种效应可以制备出在高温下应用的高灵敏压力传感器, 可望在核反应堆、钻井钻头、涡轮机引擎、星际探测等恶劣环境下应用^[3]。基于 SiC 和蓝宝石衬底的异质外延技术是制备 GaN 外延材料的主流技术, 并在微电子和光电子器件领域进行了大量基础和应用研究^[4,5], 此外还有基于 γ -LiAlO₂ 衬底等技术在研究之中^[6]。但针对于 GaN 基机电系统 (MEMS) 器件, 这些衬底都有明显的缺点: SiC 衬底过于昂贵, 而蓝宝石衬底过于稳定而难以进行 MEMS 结

收稿日期: 2010-03-02; 收到修改稿日期: 2010-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(60806022)资助课题。

作者简介: 唐建军(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事 Si 基 GaN 器件方面的研究。E-mail: jianjuntang-nuc@hotmail.com

导师简介: 梁庭(1979—), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事 III-V 半导体器件方面的研究。E-mail: liangting@nuc.edu.cn

构加工。近年来基于 Si 衬底的 GaN 异质外延技术进展很快,在发光器件和微波器件领域已有大量研究成果。GaN/AlGaIn 薄膜功能结构具有良好的力敏特性和优异的温度特性,而 Si 基底具有优异的 MEMS 结构可加工性,因而将 Si 基 GaN 材料应用于 MEMS 器件的制作有很好的应用前景。但由于大失配异质外延会在 GaN 外延层和 Si 基底中引入应力,对 GaN 功能薄膜的敏感特性和 Si 基底的加工特性都产生一定的影响,因而对其应力状态进行测试分析和表征,对 Si 基 GaN MEMS 器件的结构和工艺设计都有着重要的指导意义。本文针对中国电子科技集团公司第 13 研究所制备的 Si/GaN 材料的应力状态进行了拉曼光谱表征和应力大小计算,并在外加压力状态下用拉曼光谱监测材料内应力水平的变化,反映出了 Si/GaN 材料具有优良的结构敏感性能。

2 理论基础

应力通常可分为两种:1)由于平行于样品生长方向晶格畸变引起的剪应力;2)由垂直于样品生长面晶格畸变引起的流体静压力。这两种力虽然同时产生,但它们对材料能带产生的作用却不相同:剪应力使原来简并的能级发生分裂,表现在拉曼光谱中出现原峰的分裂;流体静压力使材料导带底相对于带顶底位置移动,表现在拉曼光谱中主峰位移或展宽。通过拉曼谱中峰位的变化可以判断材料结构中产生的应力:若峰位向较高波数移动(蓝移),则结构中出现的是压缩应力;反之若峰位向较低波数移动(红移),则结构中出现的是张应力。在同一材料中,不同的振动模式相应的状态下有的是张应力,有的是压应力,即在多元相结构的材料中,可以有几种模式频率对某一参量发生响应,而且展现出不同种类的应变,是压、张应力的平衡体。

如图 1 所示,晶体内原子之间的化学键等效于弹簧,未有应力的情况下,原子之间的振动处于平衡状态,本征频率为 ν , M_1, M_2 为相邻两原子的质量, $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, k 为弹性系数, M 为原子质量, a 为晶格常数。当光(设频率为 ν_1)作用于晶体时,光子的能量使分子产生振动,根据动量和能量守恒可得: $k_2 = k_1 \pm q$, $\nu_2 = \nu_1 \pm \nu$, 其中 ν_2 为散射光频率, k_2 为散射光波矢, k_1 为入射光波矢, q 为晶格振动光学模波矢。当一个压力作用在材料表面的时候,它的晶格就会发生形变,从而固有频率就会改变,进而导致了拉曼频移的变化,根据拉曼频移的变化可以标定出应力的大小。

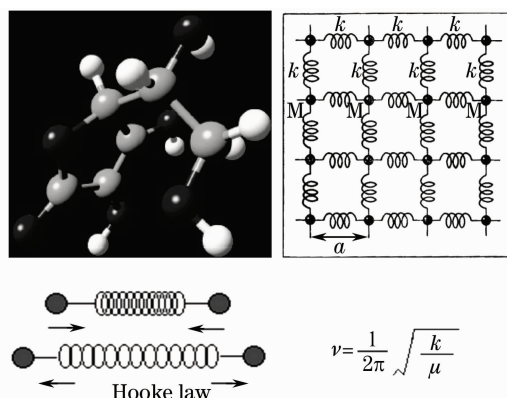


图 1 晶体原子之间化学键等效图

Fig. 1 Equivalent graph of chemical bond among the atoms in crystal

3 实验

所用样品为采用有机金属化学气相沉积方法(MOCVD)和缓冲层技术在硅(111)衬底上生长的 GaN 外延片。MOCVD 设备为 Aixtron 公司的 ALX200, Ga, Al 和 N 源分别为三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)和氨气(NH₃)。生长温度控制在 1100 °C, 外延结构如图 2 所示。

文献[7]已经利用 X 射线衍射(XRD)仪测试了本实验所用的样品中 Si 和 GaN 的晶向等问题,并做了详细的研究,测试结果显示外延结构中的 GaN 层是在 Si(111)晶面上以<0001>方向取向生长的六方纤锌矿结构,并且以(0002)为主要晶面。

采用 RENISHAW InVia 激光拉曼光谱仪对外延片进行测试,激发 Ar⁺ 产生波长为 514 nm 的绿光,光谱系统分辨率为 0.02 cm⁻¹。通过拉曼光谱结果和标准样的对比可计算外延层和衬底中的应力大小。此外,通过一个自制的加压夹具对 GaN 外延片施加压力,利用拉曼光谱进行监测,可得出在不同荷载状态下的

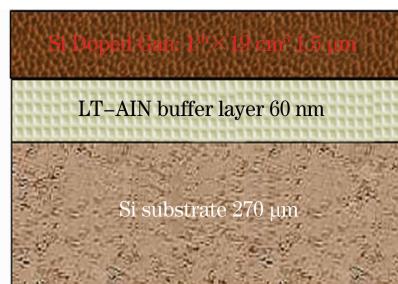


图 2 Si 衬底上异质外延 GaN 结构示意图

Fig. 2 Schematic structure of GaN film on Si substrate

拉曼峰频移以及材料内的应力变化。加压-拉曼光谱监测实验夹具如图 3 所示。

4 实验结果及分析

拉曼光谱测试采用 514 nm 的激发光,该波长的光在 GaN 层内不引起本征吸收,一大部分光可以穿过外延层入射到 Si 基底中,并造成 Si 的拉曼散射,因而测到的拉曼散射光谱中同时包含了 GaN 和 Si 的特征峰,结果如图 4 所示。可见 3 个比较明显的峰位分别在 520.86, 566.35, 736.33 cm^{-1} 处。其中,左边第一个最强的峰对应的是立方相 Si 的 TO 光学声子拉曼峰,标准位置应当为 520 cm^{-1} ;第二个峰为六方 GaN 的 E_2 (high) 支声子模的拉曼峰,该峰为六方 GaN 特有而立方相没有的,标准位置应当为 568 cm^{-1} [8,9];第三个峰为六方 GaN 的 A_1 (LO) 光学声子模拉曼散射峰,标准峰位在 738 cm^{-1} 处[10]。类似拉曼光谱的分析同样出现在文献[11]中。

通过对比可以看出,在 Si 基 GaN 的拉曼散射光谱中, Si 的 TO 峰与标准峰相比发生蓝移,这表明在 Si 基底中存在着一定的压应力[12,13]。相应的, GaN 的 E_2 (high) 声子模和 A_1 (LO) 光学声子模都发生红移[14,15], 这表明 GaN 外延层中存在着张应力与衬底中的压应力相平衡。文献[16]指出,当 GaN 薄膜掺杂粒子数浓度超过 $2.74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, GaN 薄膜呈现出张应力状态,这与本文中材料的掺杂结果相对应。

利用拉曼频移可以精确测量材料所受的应力大小。当材料受到压力时,其晶格结构就会产生变化,晶格振动能量大小也将发生变化,其拉曼频移随之而变(变化量为 $\Delta\omega$ 即相对拉曼频移)。根据应力 σ 与相对拉曼频移 $\Delta\omega$ 之间的关系就可以精确计算出晶体内部所受的应力[17]。

硅晶体本征频率 $\omega_0 = 520 \text{ cm}^{-1}$ 时, (111) 晶面上内应力和相对拉曼频移之间有 $\sigma_{xx} = -434\Delta\omega$ 的关系方程;在 GaN 的声子拉曼峰中, E_2 (high) 支声子模的拉曼散射在 (0002) 面的背散射模式下允许,且半峰全宽较窄、强度较大。可利用 E_2 (high) 支声子模的拉曼峰频率位置来测量外延层中的应力状态。六方 GaN 的 E_2 (high) 支声子模的拉曼峰频率在 568 cm^{-1} 处, (0002) 晶面上双轴应力引起 E_2 (high) 支声子模拉曼峰移动的定标因子已测定为 $(4.2 \pm 0.3) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [18,19], 等效为: $\sigma_{xx} = -256\Delta\omega$ 。其中“+”表示应力为张应力,“-”表示应力为压应力。

利用图 3 所示的夹具对 1 cm×1 cm 的外延样品进行加压-拉曼光谱测试。首先在外加压力为零的情况下测量 GaN 外延片的残余应力;然后通过旋转螺旋施加压力,同时测量外延片在每次加压状态下的拉曼光谱,查找相应峰位并计算出表面应力。每一次的拉曼光谱测试,分别对应不同的旋转螺旋进总格数,反映出了外加压力的大小。将测试结果序号记为:a, b, c, d, 对应的 GaN 和 Si 的拉曼光谱如图 5 所示。螺旋进的总格数与外延片相应拉曼峰位及计算出的应力值的对应关系如表 1 所示。由图 5 和表 1 可知,随着加压螺

表 1 不同压力下拉曼峰测试数据表

Table 1 Test data of Raman spectra under different applied-pressures

	Spin counts	GaN / cm^{-1}	Stress in GaN / MPa	Raman shift Si / cm^{-1}	Stress in Si / MPa
a	0	566.663	342.272	520.692	-272.898
b	6	567.310	176.640	521.116	-484.344
c	10	567.868	33.792	521.921	-833.714
d	14	568.653	-167.168	523.071	-1332.840

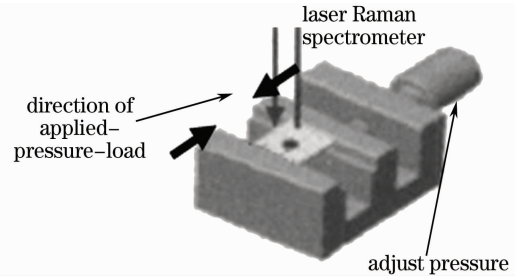


图 3 拉曼应力测试装置(夹具)示意图

Fig. 3 Fixture schematic diagram of testing applied-pressure by Raman spectra

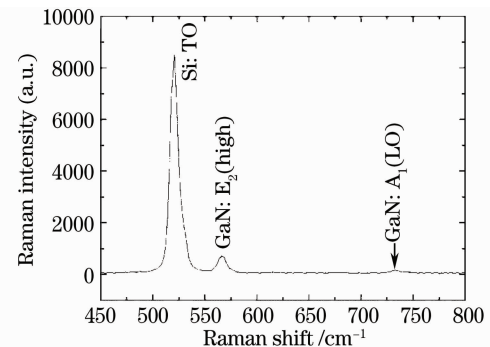


图 4 样品的拉曼散射光谱

Fig. 4 Raman spectra of the sample

螺旋进格数的增加(压力增大),GaN 外延层和 Si 基底拉曼光谱的特征峰位都发生蓝移,这表明外加压力在外延结构中引入了压应力。且施加的最大压力可以完全补偿生长过程中的残余应力,使得 GaN 从张应力状态变为压应力状态。而 Si 基底受到的压应力则在残余压应力的基础上进一步加大,超过了 1 GPa,非常接近于其断裂极限。

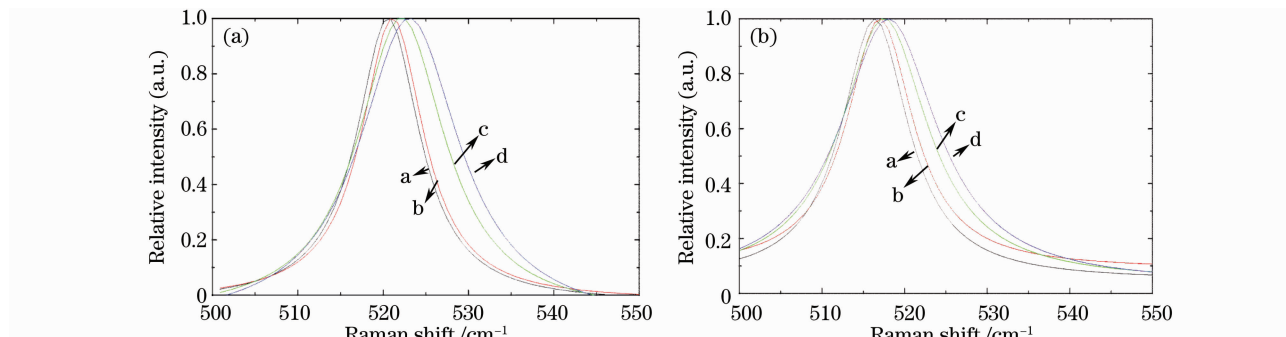


图 5 施加不同压力下 Si(a)和 GaN(b)拉曼峰归一化后的频移图

Fig. 5 Normalized Raman peak shifts of Si (a) and GaN (b) under different applied-pressures

本样品在进一步施加微小压力后发生碎裂,这表明通过拉曼光谱计算出的应力大小与实际情况基本符合。加压螺旋的螺旋进格数与拉曼峰位以及计算出的应力大小之间的变化关系如图 6,7 所示。结果表明,随着外加压力的变化,材料内部应力变化是以一个近似线性的关系进行变化,这说明 Si/GaN 外延结构对外加压力具有较好的结构敏感特性。

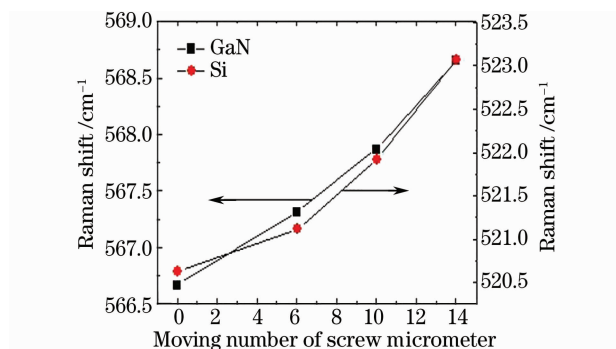


图 6 施加不同压力下 Si 和 GaN 拉曼峰的变化图

Fig. 6 Changes of Raman scattering peaks in Si and GaN caused by different applied-pressures

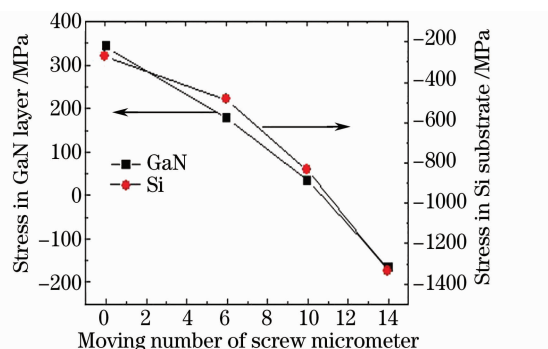


图 7 施加不同压力下引起的 Si 和 GaN 应力变化图

Fig. 7 Changes of stress in Si and GaN caused by different applied-pressures

从表 1 和图 7 的数据可以看出,在自由状态下,GaN 内的张应力大小与 Si 基底内压应力的绝对值并不完全相等。另一方面,随着外加压力的增加,GaN 层中的应力状态从张应力变为压应力,而 Si 衬底中的压应力则进一步增加,两者变化的趋势基本相同,但应力增加的幅度也不完全一样。这两个现象的出现可能和两个因素有关。一是 GaN 层下的缓冲层内积累了另一部分应力,并与 GaN 外延层一起与衬底应力相平衡。但由于缓冲层较薄,且晶格质量差,因而在拉曼光谱中未有明显的特征峰出现。另一方面,施加如图 5 所示的压力后,由于表面应力的存在,样品会产生一定量的弯曲,从表面向内部存在着应力梯度,从而导致不同深度处的应力变化快慢不同。

可以看出,由于异质外延生长过程中的晶格和热不匹配,使得 Si 基 GaN 外延片中存在着较大的应力。在外加压力作用下,两层材料内的应力状态都会发生变化,且趋势大致相同。但在不同的加压条件下,应力变化的幅度和缓冲层质量、外延层厚度等因素会有一定关系,这对基于 Si-GaN 的 MEMS 器件设计和制造会产生重要影响。对于 Si/GaN 材料表面区域附近的应力场分布,以及其特性对力敏 MEMS 结构的设计和加工所产生的影响将做进一步的理论和实验分析。

5 结 论

对中国电子科技集团公司第 13 研究所制备的 Si 基 GaN 材料的应力状态进行了拉曼光谱测试表征,并对 Si 基 GaN 材料的应力大小进行了计算。在外加压力状态下用拉曼光谱监测材料内应力水平的变化,反映出了 Si 基 GaN 材料具有优良的结构敏感性能,这些对于制备 GaN 基 MEMS 器件应用于力学测试提供了一个参考,同时由于 GaN 材料本身的特性,为进一步研究高温压力传感器具有借鉴意义。

参 考 文 献

- 1 K. J. Lee, E. H. Shin, K. Y. Lim. Reduction of dislocation in GaN epilayers grown on Si(111) substrate using Si_xN_y inserting layer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1502~1504
- 2 S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*. Continuous-wave operation of InGaN/GaN/AlGaN -based laser diodes grown on GaN substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(16): 2014~2016
- 3 V. Tilak, B. Green, V. Kaper *et al.*. Influence of barrier thickness on the high-power performance of AlGaIn/GaN HEMTs[J]. *IEEE. Elec. Dev. Lett.*, 2001, **22**(11): 504~506
- 4 Su Jia, Zhang Yinchao, Zhao Yuefeng *et al.*. Optical design of double grating monochromator of a pure rotational Raman-lidar[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(1): 94~98
苏 嘉, 张寅超, 赵曰峰 等. 双光栅纯转动拉曼测温激光雷达单色仪的光学设计[J]. *中国激光*, 2007, **34**(1): 94~98
- 5 N. Marquestaut, D. Talaga, L. Servant *et al.*. Imaging of Single GaN nanowires by tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *J. Raman Spec.*, 2009, **40**(10): 1441~1445
- 6 Huang Taohua, Zou Jun, Zhou Jianhua *et al.*. Developments of GaN grown on $\gamma\text{-LiAlO}_2$ substrate [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(12): 36~41
黄涛华, 邹 军, 周健华 等. $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底上生长 GaN 的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(12): 36~41
- 7 T. Liang, J. Tang, J. Xiong *et al.*. Synthesis and characterization of heteroepitaxy GaN films on Si(111)[J]. *Vacuum*, 2010, **84**(9): 1154~1158
- 8 S. Nakamura, Y. Harada, M. Seno. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(18): 2021~2023
- 9 K. Mutamba, A. Sigurdardóttir, A. Vogt *et al.*. A comparative study of uniaxial pressure effects in intraband AlGaAs/GaAs and interband InAs/AlSb/GaSb resonant tunneling diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(13): 1629~1631
- 10 J. Chen, I. D. Wolf. Study of damage and stress induced by backgrinding in Si wafers[J]. *Semi. Scie. & Tech.*, 2003, **18**(4): 261~268
- 11 Zhang Guanjie, Chen Yonghai, Yao Jianghong *et al.*. AFM and Raman scattering study of InAlAs quantum dots[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(4): 68~72
张冠杰, 陈涌海, 姚江宏 等. InAlAs 量子点材料的 AFM 和拉曼散射研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(4): 68~72
- 12 W. E. Fenwick, N. Li, T. Xu *et al.*. MOCVD growth of GaN on Si(111) substrates using an ALD-grown Al_2O_3 interlayer[J]. *J. Crystal Growth*, 2009, **311**(18): 4306~4310
- 13 E. Arslan, M. K. Ozturk, A. Teke *et al.*. Buffer optimization for crack-free GaN epitaxial layers grown on Si(111) substrate by MOCVD[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**: 155317
- 14 J. B. Jeon, B. C. Lee, Y. M. Sirenko *et al.*. Strain effects on optical gain in wurtzite GaN[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(1): 386~390
- 15 T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano *et al.*. Thermal stress in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrates[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(9): 4389~4392
- 16 Fen Qian, Hao Yue, Wang Fengxiang. Study on structure and strain property of GaN:Si films[J]. *Res. & Pro. Sse.*, 2005, **25**(4): 485~488
冯 倩, 郝 跃, 王峰祥. GaN:Si 薄膜的结构和应力特性研究[J]. *固体电子学研究与进展*, 2005, **25**(4): 485~488
- 17 Xie Bin, Xue Chenyang, Zhang Wendong *et al.*. Mechanical-electrical coupling of double-barrier quantum well membran[J]. *Chin. J. Semi.*, 2007, **28**(8): 1211~1215
谢 斌, 薛晨阳, 张文栋 等. 双势垒量子阱薄膜力电耦合特性实验[J]. *半导体学报*, 2007, **28**(8): 1211~1215
- 18 C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov *et al.*. Strain-related phenomena in GaN thin films[J]. *Phys. Rev. B.*, 1996, **54**(24): 17745~17753
- 19 B. Jusserand, J. Sapriel. Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ epitaxial layers [J]. *Phys. Rev. B.*, 1981, **24**(12): 7194~7205