



КОНФОКАЛЬНАЯ РАМАНОВСКАЯ 3D-ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НИТРИДОВ III ГРУППЫ

Д-р. Т. Дайенз / thomas.dieing@witec.de

Структурированные подложки широко используются в исследованиях полупроводников. Требования к качеству и надежности создаваемых приборов высоки, потому важно получение детальных сведений о свойствах кристаллических структур изготавливаемых конструкций. Обычно для определения толщины пленок, параметров кристаллической решетки и испытаний деформированных состояний слоистых структур применяется рентгеновская дифракция, а для исследования поверхностей и дефектов конструкции, позволяющих установить хронологию роста кристаллов, – растровая электронная микроскопия (РЭМ). В настоящей статье представлены результаты исследований методом конфокальной рамановской 3D-визуализации, который позволяет выявлять деформацию и изменения в структуре кристаллической решетки.

В качестве образца использовался слой нитрида галлия толщиной 20 мкм, выращенный металлорганической газофазной эпитаксией (МОГФЭ), с последующим созданием хлорид-гидридной газофазной эпитаксией (ХГФЭ) нароста на кристаллической плоскости структурированной сапфировой подложки (ССП).

HIGH-RESOLUTION 3D CONFOCAL RAMAN IMAGING FOR GROUP III NITRIDES

Dr. Th. Dieing / thomas.dieing@witec.de

Structured substrates are widely employed in semiconductor research and especially in current semiconductor development. The high demands on device quality and reliability make it increasingly important to have a detailed knowledge of the inherent strain and crystalline properties of device structures. X-ray diffraction is commonly used in order to probe film thicknesses, lattice constants and strain states of layer structures and scanning electron microscopy (SEM) is used to inspect surfaces and defects in the structure to understand the growth history. In this application note results are presented of 3D confocal Raman imaging measurements that reveal changes in the signal which can be attributed to strain as well as to changes in the lattice structure.

The sample used was an unintentionally doped GaN layer of 20 μm thickness grown by metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) and subsequent overgrowth by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) on a c-plane patterned sapphire substrate (PSS). Fabrication of the pattern and growth was performed at the Ferdinand-Braun Institute in Berlin. The sapphire

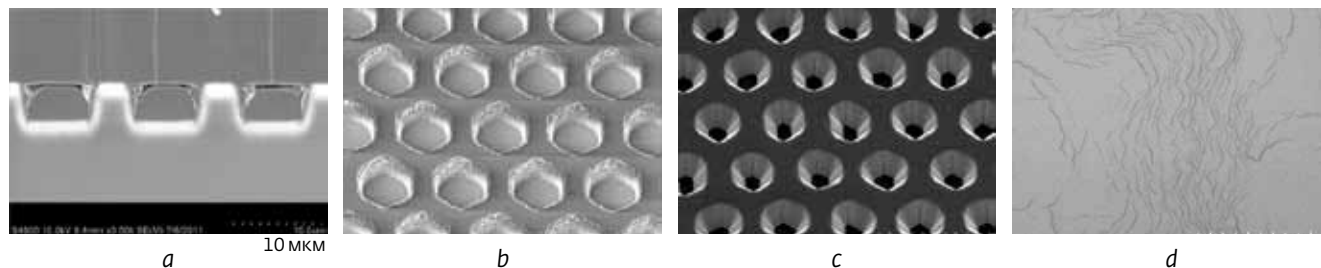


Рис.1. РЭМ-изображения образца: а) вертикальные линии – структурный дефект в областях прямого контакта нитрида галлия и сапфира; б) структура после ИСП; в) структура после МОГФЭ-создания первых 3 мкм пленки нитрида галлия на сапфировой подложке; д) структура после ХГФЭ-формирования слоя нитрида галлия толщиной 17 мкм
Fig.1. SEM Images of the structures: a) vertical lines are steps due to cleavage with a higher line density in regions of direct contact between GaN and sapphire; b) after the etching process; c) after the growth of the first 3 μm GaN film; d) after the growth of the additional 17 μm thick GaN layer



Образцы выращены в берлинском Институте им. Ф.Брауна (Германия). Подложка структурирована ионно-лучевой литографией с последовательным шаговым экспонированием с помощью чувствительного к i-линиям негативного фоторезиста KMPR 1000 и ионным травлением индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Глубина ячеистой структуры составляет 4,5 мкм, ширина выступов – 3,5 мкм, а питч (ширина ячейки) – 12 мкм. Данная конструкция характерна для светодиодов; она позволяет повысить квантовую эффективность или работать как встроенные отражатели для улучшения излучения света [1].

Нитрид галлия выращен в углублениях и на гранях выступов в нижней части образца структурированного сапфира. Слой нитрида галлия проявляется в слабом контрасте изображения. Плотность ступенек расщепления (структурных дефектов) больше в нитриде галлия, выращенном непосредственно на поверхности сапфира в углублениях или в верхней части выступов. На рис.1 показаны РЭМ-изображения полученных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Образцы анализировались с использованием конфокального рамановского микроскопа alpha 300R+ и Nd:YAG-лазера с удвоенной частотой (длина волны 532 нм). Свет направлялся через одномодовый волоконный световод и выводился на образец через дихроичное зеркало, а также объектив с числовой апертурой 0,9 и увеличением 100×. Для собирания луча после рэлеевского рассеяния применялся щелевой фильтр, а в качестве конфокального отверстия использовалось оптоволокно с диаметром сердцевины 50 мкм. Это обеспечило хорошее разрешение по глубине. Затем свет направлялся в спектрометр UHTS300 с дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм (BLZ 500 нм) и EM-CCD-камерой. Двухкоординатное позиционирование при сканировании выполнялось пьезоэлектрическим устройством, а для управления фокусировкой использовался шаговый двигатель с шагом 10 нм.

Рамановские спектры были записаны глубинным сканированием вдоль оси образца (240×80 точек на области размером 60×20 мкм) (рис.2). Трехмерные изображения дополнительно анализировались (180×45×20 точек при "объеме" сканирования 60×15×20 мкм), на каждом пикселе записывался спектр, время интеграции составляло 20 мс/спектр. С помощью ПО WITec Project

substrate was patterned with I-line beam stepper lithography using a KMPR 1000 negative photoresist and ion coupled plasma (ICP) etching. The investigated honeycomb-like structure has a trench depth of 4.5 μm with a ridge width of 3.5 μm and a pitch of 12 μm .

This and similar patterns are relevant for light emitting devices (LED) as they allow for epitaxial lateral overgrowth (ELO) to reduce the threading dislocation density and improve the internal quantum efficiency or serve for embedded periodic deflectors to enhance light extraction [1].

It consists of the patterned sapphire with trenches and ridges at the bottom followed by GaN grown in the trenches and in part of the ridge edges. Finally a coalesced GaN layer covers the pattern with slight contrast above the trench and ridge regions. Vertical lines are cleaving steps which are more dense in the GaN directly grown on the sapphire surface in the trenches or on top of the ridges. Figure 1 contain SEM images of the pattern after the ICP process (a), after the growth of the first 3 μm thick GaN film on the PSS substrate by MOVPE (b), and after the growth of another 17 μm thick GaN layer by HVPE (c).

EXPERIMENTAL SECTION

The samples were examined using an alpha300R+ confocal Raman microscope with a frequency-double Nd:YAG laser for excitation ($\lambda=532$ nm). The light was coupled into the microscope using a single-mode fiber and brought onto the sample using a dichroic mirror and a 100× NA 0.9 air objective. In the detection beam

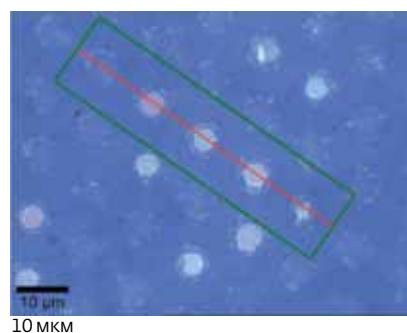
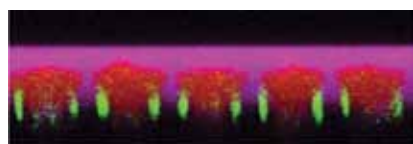
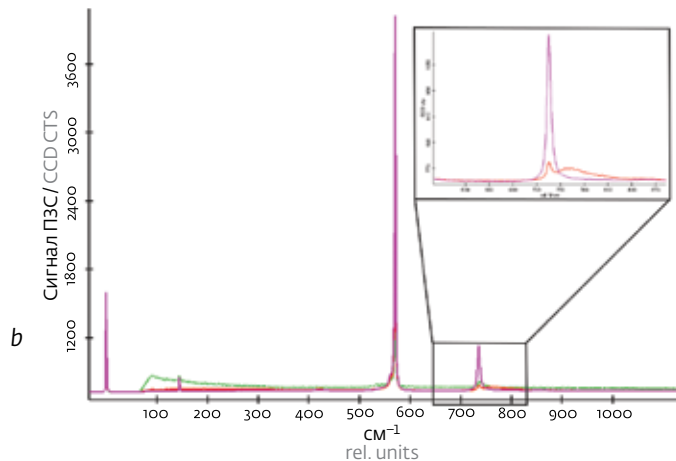


Рис.2. Спектральный снимок участка образца. Область двухкоординатного сканирования отмечена зеленым прямоугольником, красная линия указывает плоскость глубинного сканирования

Fig.2. Video image of the area of interest. The area of the stack scans is shown in green and the red line shows the position of the single depth-scan



a



b

Рис.3. Результаты глубинного сканирования вдоль красной линии (см. рис.2): а) рамановское изображение, на котором углубления в структуре расположены под участками красного цвета. Высота структуры уменьшилась из-за разницы в коэффициенте преломления между воздухом (~1) и нитридом галлия (2,45); б) рамановские спектры (цветовые коды соответствуют рис.а

Fig.3. Images of the depth scan performed along the red line shown in fig.2: a) The holes in the structure were located exactly underneath the red areas. The height of the structure appears to be reduced due to the difference in the refractive index between air (~1) and GaN (2.45); b) Color-coded Raman spectra corresponding to the Raman image shown in fig.a. In the zoomed view the green spectrum is omitted for clarity

Plus спектральная информация выводилась в виде рамановских изображений с цветовым кодом. В результате были получены рамановские 3D-изображения по всему объему образца.

Для получения спектральной диаграммы высокого разрешения съемка выполнялась с увеличением 100×. Разные цвета углублений в структуре объясняются различиями в интерференции белого света, зависящей от расстояния между передней поверхностью выращенного в углублениях нитрида галлия и нижней поверхностью его сросшегося слоя.

АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦА

Глубинным сканированием выявлены три участка образца. На рис.3а представлено рамановское изображение, полученное при спектральной съемке, а спектры соответствующих цветов показаны на рис.3б.

Спектры в областях пурпурного цвета типичны для нитрида галлия [2]. На участках зеленого цвета, соответствующих граням выступов, можно увидеть повышенную флуоресценцию (в основном в диапазоне низких волновых чисел) (рис.3б). На спектральной характеристике расположенных над углублениями областей красного цвета

path, the Rayleigh-scattered light was filtered out using an edge filter and a 50 μm core-diameter fiber was used as a confocal pinhole, providing good depth resolution while maintaining excellent collection efficiency. The light was then directed to a UHTS300 spectrometer equipped with a 1800 g/mm grating (BLZ 500 nm) and an EMCCD camera. The XY positioning of the sample was achieved using a piezoelectric scanning stage and a stepper motor was used for the focus control with 10 nm single step.

The Raman spectra were recorded as a depth scan along an interesting axis of the sample (240×80 points on a scan area of 60×20 μm) as shown in fig.2. 3D stack scans were additionally performed and analyzed (180×45×20 points with a scan volume of 60×15×20 μm). For each of the scans a spectrum was recorded at every pixel with an integration time of 20 ms/spectrum. Using the WITec Project Plus data analysis software, the information relevant to the spectra was extracted and displayed as color-coded Raman images. The results enabled the generation of a 3D image of the Raman features throughout the investigated sample volume.

RESULTS

For high spectral resolution diagram of the area from which the single high resolution white light image

10 мкм / μm

Рис.4. Рамановское изображение, полученное на пьезоэлектрическом сканере. Ячеистые ямки в структуре расположены под участками красного цвета

Fig.4. Color coded Raman image of a single plane extracted from the stack scan. The honeycomb-like holes in the structure were located precisely beneath the red areas

заметно снижение пика до 735 см^{-1} , при этом наблюдается размытый максимум. Сдвиг и размытость пиков могут свидетельствовать о низком качестве кристаллической структуры. В данной ситуации добавление примесей при выращивании структуры на плоской дифракционной решетке может способствовать появлению парных пространственных оптических фононов $A_1(\text{LO})+$ или $A_1(\text{L})+$.

На рис.4 показано полученное на пьезоэлектрическом сканере изображение, на котором с использованием того же цветового кода отображена спектральная информация. Здесь флуоресценция (области зеленого цвета) соответствует стенкам выступов, а участки более низкой интенсивности (красный цвет) – внутренней части углублений.

Снимки слоев скомпонованы с использованием ПО ImageJ в 3D-изображение (рис.5).

АНАЛИЗ СДВИГОВ ПИКОВ

Для анализа сдвигов пиков спектров использовалась лоренцевская функция. На каждом изображении рассматривался пик около 570 см^{-1} . Метод способствует точному определению положения рамановских пиков с погрешностью $0,02\text{ см}^{-1}$. Ряд исследователей [3–5] продемонстрировали, что сдвиг рамановских пиков может быть связан с деформацией в кристаллических структурах – при деформации пик рамановского спектра сдвигается в сторону.

На рис.6 изображено положение пика при глубинном сканировании. Заметны участки, на которых рамановская линия сдвигается в сторону более низких волновых чисел (зеленый цвет), и области, в которых она сдвигается к более

using the 100x objective was taken (fig.2). In this image the holes in the structure appear in different colors due to differences in the white light interference, which depends on the distance between the upper surface of the GaN grown in the holes and the lower GaN surface of the coalesced layer. The green area in fig.2 shows the area at which the XY and the stack scan was performed and the red line indicates the plane in which the single depth-scan was performed.

ANALYSIS OF VARIOUS SPECTRAL FEATURES IN THE SAMPLE

Using a depth-scan, three areas could be detected in the sample. Figure 3a shows the false-color Raman image with the spectra in corresponding colors shown in fig.3b.

In the magenta areas, the spectrum shows the typical features of GaN spectra [2]. In the green areas,

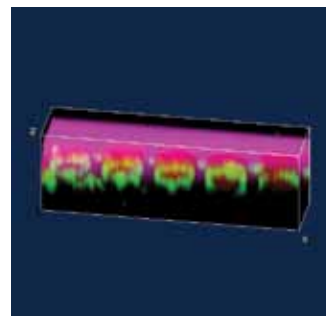
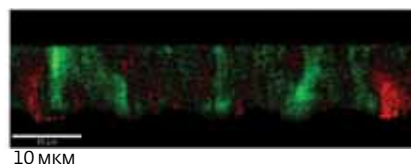
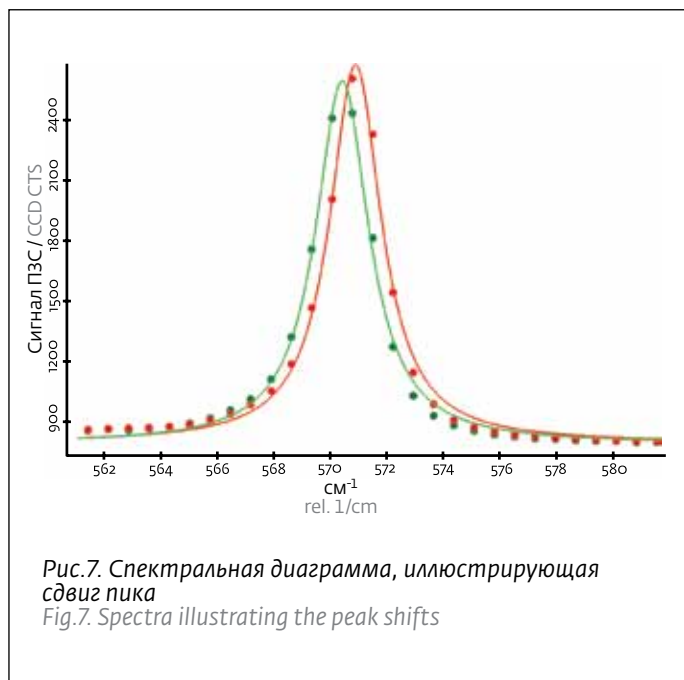


Рис.5. Рамановское 3D-изображение структуры
Fig.5. Color-coded 3D Raman Image of the structure



10 мкм

Рис.6. Сдвиг основного пика на изображении, полученном при глубинном сканировании
Fig.6. Color-coded Peak-Shift Image of the structure as measured using a depth scan



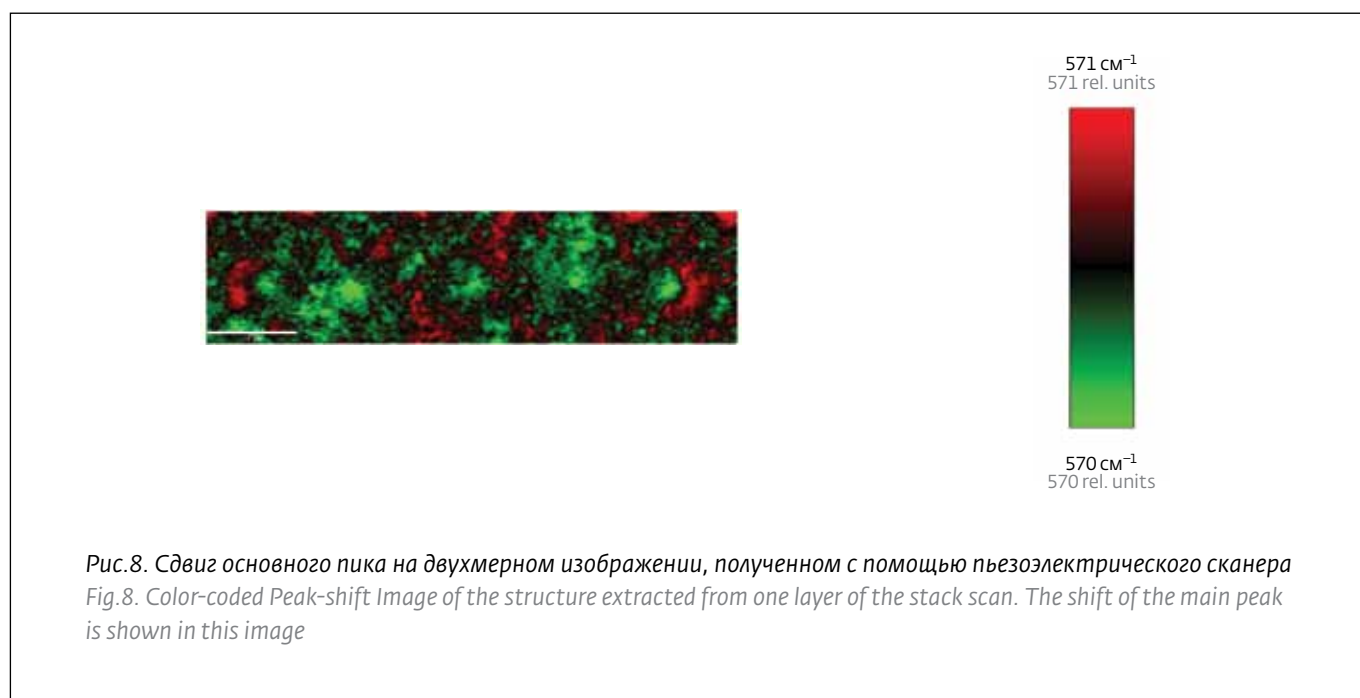
высоким волновым числам (красный цвет). На рис.7 показана диаграмма, иллюстрирующая эти сдвиги, на которой представлены результаты измерений и лоренцева сглаживающая кривая.

На рис.8 демонстрируется распределение на одном из изображений, полученных с помощью пьезоэлектрического сканера. Очевидно, что по снимкам в отдельных плоскостях сложно получить ясную картину сдвига

which coincide with the edges of the ridges, an enhanced fluorescence can be seen. This fluorescence is located primarily in the low-wavenumber range of the spectrum (see green spectrum in fig.3b). The red areas are located directly above the holes and can be spectrally characterized by a strong reduction of the intensity of the peak near 735 rel. units. But a broad peak on the higher wavenumber side of this peak. This is shown in the zoomed view of the relevant spectral detail. This peak shift and broadening may hint toward a material of lower crystalline quality. The inclusion of contaminations in non c-planar growth at these positions could give rise to the coupled non-planar optical phonons $A_1(LO)+$ or $A_1(L)+$.

Fig.4 shows one layer extracted from the stack scan in which the typical spectral features discussed in the last paragraph are again displayed using the same color code. It can be clearly seen, that the fluorescence (green areas) is located at the walls of the ridges and that the areas of lower intensity of the 735 rel. units peak (shown in red) are located on the inside of the holes.

The layers recorded in the image stack were evaluated in a manner similar to the layer shown in fig.4 and combined into a 3D reconstruction using the ImageJ software. Fig. 5 shows a 3D view of the reconstructed 3D structure. The location of the fluorescence and the regions of a weaker 735 rel. units peak can be clearly identified at the positions of the holes.





пиков и распределения деформации в образце. Использование всего комплекса информации, полученной при сканировании, и 3D-моделирование позволяют повысить эффективность анализа.

На рис.9 показано 3D-распределение с отмеченными зеленым цветом сдвигами в направлении более низких волновых чисел, а также выделенными красными сдвигами в сторону более высоких волновых чисел. В нижней части изображения представлена плоскость с интенсивностью пика около 735 см^{-1} , что позволяет выявить пространственную связь полей напряжения с расположением углублений. Очевидно, что поля напряжения распространяются из внутренней поверхности на внешнюю в виде трубкообразных структур (на 2D-изображениях исследуемого образца этого не видно).

Анимированное изображение [<http://www.witec.de/en/download/Raman/GroupIIINitridesAnimation2.gif>] позволяет получить более ясное представление о пространственном распределении таких образований. Различия в положении пика достаточно малы ($<1\text{ см}^{-1}$), и общие различия в деформации нитрида галлия также незначительны. Однако рамановский стресс-фактор для фоновой моды достаточно высок и составляет $-3,4 \pm 0,3\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ [6]. Этот показатель позволяет определить средствами высокочувствительной рамановской спектроскопии сдвиг пика и делает возможным измерение малейших изменений параметров кристаллической решетки [7].

Удивительно, но деформация сжатия в исследуемом образце нитрида галлия очень однородна вне зависимости от характера участка (углублений или выступов) за исключением краев выступов, где она меньше и наблюдалось некоторое нарушение наращивания нитрида галлия.

СИНЕРГИЯ МЕТОДОВ

Исследование продемонстрировало исключительную чувствительность рамановской микроскопии, а также ее полезность для оптимизации выращивания полупроводников на структурированных сапфировых подложках. Доказано, что вдоль периметра вытравленных структур обнаруживается усиленная флуоресценция. Кроме того, рассмотрен преобразованный рамановский спектр нитрида галлия с деформацией растяжения.

Анализ напряжений с учетом точного положения пиков фоновой моды позволил выявить существование трубкообразных структур

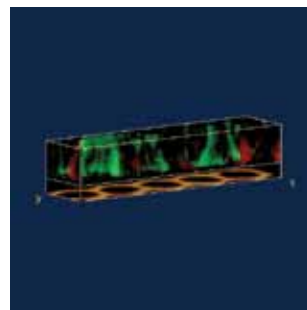


Рис.9. 3D-изображение полей напряжения. Изображение в нижней плоскости показывает расположение углублений в структуре при интенсивности пика около 735 см^{-1}

Fig.9. 3D View of the stress fields. The image in the bottom plane shows the intensity of the peak near 735 rel. units in an orientation showing where the holes in the structure are located

PEAK-SHIFT ANALYSIS

Using the measurements presented above, a peak-shift analysis of the spectra was performed. For this purpose the peak near 570 rel. units of each spectrum in each of the scans was fitted using a Lorentzian curve. This results in a very accurate determination of the position of the Raman peaks with a typical uncertainty of 0.02 rel. units . It has been shown by various authors [3-5] that strain in crystalline samples can be correlated with Raman peak shift.

Fig. 6 shows the position of this peak for the depth-scan. There are various areas of which the Raman line is shifted to lower wavenumbers (green) as well as various areas where it is shifted to higher wavenumbers (red). Two representative spectra illustrating these peak shifts are shown in fig.7. Here experimental data recorded by the CCD camera as well as the Lorentzian fitting curve are shown.

Fig. 8 shows the distribution within the sample in one of the planes extracted from the stack scan. Again various domains can be seen. However, these discrete images in single planes make it quite difficult to draw a clear picture of the peak shift and the resulting strain distribution in the sample.

Using the complete information collected by the stack scan and performing a 3D reconstruction permits a much clearer analysis. Fig. 9 shows this 3D distribution with shifts to lower wavenumbers again marked in green and shifts to higher wavenumbers shown in red. The image underneath is the intensity of the peak near 735 rel. units of a plane just above the holes and allows for the spatial association of the stress fields with the position of the holes.



на тех участках, где рамановские пики сдвинуты в сторону низших волновых чисел (менее сжаты). Такие образования распространяются из внутренней поверхности кристаллической структуры нитрида галлия вверх до его поверхности. Эти структуры связаны с частично деформированным наростом на гранях стенок выступов, заметных на РЭМ-изображении. Если РЭМ позволяет проводить исследование физических поверхностей, то преимущества рамановской спектроскопии – ее безвредность для анализируемого материала и обеспечение детального исследования различных типов деформации структур нитридов III группы, выращенных на структурированных сапфировых подложках. Таким образом, два этих метода идеально дополняют друг друга.

Автор выражает благодарность доктору Э.Рихтеру (факультет материаловедения берлинского Института им. Ф.Брауна) за предоставленный образец и научную дискуссию, результатом которой стал представленный материал.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cooke M.** Semiconductor Today, Compounds & Advanced Silicon "Technology focus: Nitride substrates", 2011, Vol.6 (7), Sept./Oct., p.120.
2. **Kuball M.** Raman spectroscopy of GaN, AlGaIn, and AlN for process and growth monitoring/control, Surface and interface analysis. – Surf. Interface Anal., 2001, 31, p.987–999.
3. **Gundel P., Schubert M.C. and Warta W.** Simultaneous stress and defect luminescence study on silicon. – Phys. Status Solidi A, 2010, 207, p.436–441.
4. **Gigler A.M., Huber A.J., Bauer M., Ziegler A., Hillenbrand R. and Stark R.W.** Nanoscale residual stress-field mapping around nanoindentations in SiC by IR s-SNOM and confocal Raman microscopy. – Optics Express, 2009, 17, p.22351–22357.
5. **Wermelinger T., Borgia C., Solenthalerand C., Spolenak R.** 3-D Raman spectroscopy measurements of the symmetry of residual stress fields in plastically deformed sapphire crystals. – Acta Materialia, 2007, 55, p.4657–4665.
6. **Ahmad I., Holtz M., Faleev N.N., Temkin H.** Dependence of the stress–temperature coefficient on dislocation density in epitaxial GaN grown on a-Al₂O₃ and 6H-SiC substrates. – J. Appl. Phys., 2004, 95, p.1692–1697.
7. **Gorczyca I., Christensen N.E., Peltzer y Biancá E.L., Rodriguez C.O.** Optical phonon modes in GaN and AlN. – Phys. Rev. B 51, 1995, p.11936–11939.

It is readily apparent that the stress fields propagate from the interface to the surface mainly in tube-like structures, which was not obvious in the 2D views of the sample. The animated view [<http://www.witec.de/en/download/Raman/GroupIIINitridesAnimation2.gif>] allows for an even clearer representation of the spatial distribution of the tubes. The overall differences in the position of the peak are quite small (<1 rel. units) and thus the overall differences in the strain of the GaN are also small. The Raman stress factor for the E₂high phonon mode, however, is quite high with $-3.4 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [6]. Minute changes in the lattice constant can be measured due to the high Raman stress factor making the peak shift visible in highly sensitive Raman spectroscopy [7]. Surprisingly, the compressive strain in this GaN sample is very homogeneous independent of the mask region (hole or ridge) with the exception of a small less compressively strained border at the ridge edges where some disturbed GaN growth at the edge walls was observed. Therefore, Raman microscopy has been shown to be an extremely sensitive and useful tool for growth optimization on patterned sapphire substrates.

CONCLUSION

3D confocal Raman imaging was used to probe the properties of GaN layers grown on patterned sapphire substrates. It was shown that an enhanced fluorescence signal can be detected along the perimeter of the etched structures and that the material above this region shows a clearly modified Raman spectrum compared to bulk GaN with an additional tensile strain component.

A stress analysis using the exact position of the Raman E₂₂ phonon mode peaks showed tube-like structures where the Raman peaks were down-shifted (less compressive), which propagate from the GaN-sapphire interface up to the surface of the GaN layer. This structure is in good agreement with partially distorted and unintended growth at the edge walls of the ridges observed in the SEM image. While SEM allows for the examination of physical surfaces, Raman has the advantage of being non-destructive and providing very detailed insight into the variations of the strain in group III-nitride structures grown on patterned sapphire substrates. The two techniques thus ideally complement each other.

Acknowledgement

Autors would like to thank Dr. Eberhard Richter from the Materials Technology Department of the Ferdinand Braun Institute, Berlin, Germany (www.fbh-berlin.de) for providing the sample along with the invaluable scientific discussion leading to this application note.