

# MOCVD 制备 InN 薄膜的光学性质\*

孔洁莹<sup>1</sup> 张 荣<sup>1,†</sup> 刘 斌<sup>1</sup> 谢自力<sup>1</sup> 张 勇<sup>2</sup> 修向前<sup>1</sup> 郑有料<sup>1</sup>

(1 南京大学物理系 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2, 南京大学物理系 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 利用吸收光谱、光致发光谱、喇曼散射光谱和椭圆偏振光谱一系列光学手段,对采用金属有机物气相沉积法(MOCVD)制备的 InN 薄膜的光学性质进行了系统研究.吸收光谱和光致发光谱的结果清晰地证明了高质量 InN 薄膜的光学带隙宽度为 0.68eV,接近于现阶段主要报道值 0.7eV.喇曼散射光谱实验说明窄光学带隙主要源于较低的背景电子浓度.利用椭圆偏振光谱不仅得到了纤锌矿 InN 临界点跃迁能量的值  $E_0$ ,同时首次得到了在 0.65~4.0eV 能量范围内复折射率实部  $n$ ,虚部  $k$  的色散曲线.

**关键词:** 氮化铟; 吸收光谱; 光致发光谱; 椭圆偏振光谱

**PACC:** 7280E; 8115H

**中图分类号:** TN304.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)11-1761-04

## 1 引言

在 III 族氮化物中, InN 由于其新颖的物理性质和潜在的应用价值,近期受到了广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 与同族的 GaN, AlN 相比, InN 具有最小的有效电子质量、最高的载流子迁移率和最高饱和漂移速度,因此用于发展高速电子器件极为有利. 随着薄膜外延技术的发展,利用先进的分子束外延(MBE)技术和金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术可得到高质量 InN 薄膜材料. 经研究发现其带隙宽度为 0.7eV,而非早期广泛采用的 1.9eV<sup>[3]</sup>. 这一研究成果大大拓宽了 III 族氮化物的研究范围,使得 III 族氮化物材料的发光波长理论上可以从 AlN 的紫外区(6.2eV)延伸到 InN 的红外区(0.7eV),研究还发现 InGaN 合金材料在高转换效率太阳能电池方面极具应用潜力<sup>[4]</sup>. 此外, InN 材料作为 THz 的辐射源,在热光伏系统中作为等离子体滤波材料也有广阔的前景<sup>[5]</sup>. 但是目前对于 InN 的研究远没有其同族氮化物 GaN, AlN 深入,原因在于 InN 单晶薄膜的低分解温度和高饱和蒸汽压使得制备难度增加. 目前,通常在蓝宝石( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和硅等衬底上采用磁控溅射、MOCVD 和 MBE 等方法制备,得到较高质量的 InN 薄膜<sup>[6~8]</sup>. InN 材料的光学性质对于发展相关器件,特别是光电子器件是至关重要的. 本文将研究

MOCVD 方法制备的 InN 薄膜的光学性质,运用的研究手段主要包括吸收光谱、光致发光谱(PL)、喇曼散射光谱和椭圆偏振光谱.

## 2 实验

光学测量用的 InN 薄膜是采用具有喷淋头设计的垂直腔体式 MOCVD 在(0001)晶面取向的蓝宝石上生长的. 生长前,衬底被加热到 1150℃ 通入氨气(NH<sub>3</sub>)进行氮化,然后降低至 570℃ 生长低温 GaN 缓冲层,经过高温退火处理后,再降温至 600℃ 进行 InN 外延,采用三甲基铟(TMIn)作为 In 源, NH<sub>3</sub> 作为 N 源, N<sub>2</sub> 作为载气,生长时间 4h,厚度约 600nm. 室温下 InN 薄膜的 Hall 迁移率为 938cm<sup>2</sup>/(V·s),载流子浓度为 3.8×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>,导电类型为 n 型.

InN 薄膜在室温下进行吸收、PL、喇曼和椭圆偏振光谱的测量. 激发光源为氩离子激光器,波长为 514.5nm,光致发光被红外傅里叶系统接收,探测器为工作于液氮温度下的 InSb,其响应波段为 1~5.5mm. 吸收谱的激发光源为氙灯,探测器为 PbS. 喇曼光谱测量的激发光源为氩离子激光器,激发波长为 488nm,分辨率为 0.5cm<sup>-1</sup>,用 APEX 光谱分光计采用背散射方式检测. 椭圆偏振光谱实验采用的测量仪器是法国 Sopra 公司生产的 GES-5 型椭

\* 国家重点基础研究发展规划(2006CB6049),国家高技术研究发展计划,国家自然科学基金(批准号:6039070,60476030,60421003),教育部重大项目(批准号:10416),高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20050284004),江苏省自然科学基金(批准号: BK2005210)和江苏省高等学校、南京大学研究生科研创新基金资助项目

† 通信作者. Email: rzhang@nju.edu.cn

2007-04-22 收到,2007-05-24 定稿

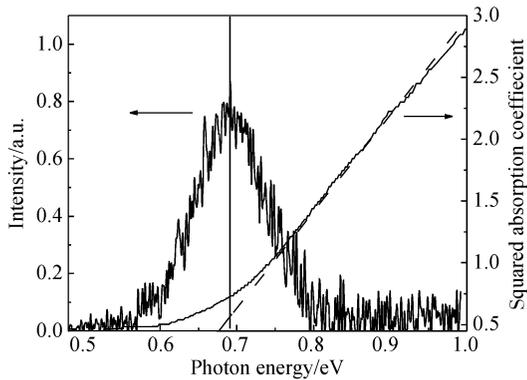


图1 室温下 InN 薄膜的 PL 谱与吸收谱 虚线所示为对带边进行拟合的结果.

Fig.1 Absorption and PL spectra of InN film measured at RT Fitting result is plotted with a dash line.

圆偏振谱仪. 入射光采用 Xe 灯激发, 入射角为  $75^\circ$ , 光谱采集范围为  $0.5 \sim 4.0$  eV, 紫外和可见光波段采用光电倍增管, 红外波段采用 InGaAsP 探测器.

### 3 结果与分析

图 1 为室温下得到的 InN 的 PL 谱和吸收谱. 由图可以观察到 PL 谱的峰位在  $0.69$  eV 附近. 采用能量和吸收系数的关系式

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

对吸收谱进行拟合, 得到吸收带边为  $0.68$  eV. 根据目前文献, 测量得到 InN 的光学禁带宽度在  $0.65 \sim 0.8$  eV 之间均有报道<sup>[8]</sup>, 本文所得结果与美国 Cornell 大学报道的结果一致<sup>[9,10]</sup>. 目前报道的大部分 InN 半导体薄膜基本为 n 型, 且通常具有较高的电子浓度 ( $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), 因此背景载流子浓度较大. 高背景载流子浓度将导致光学吸收和发光谱的蓝移, 浓度越高, 偏移越大, 此效应即为 Burstein-Moss 效应. 本文报道的 InN 薄膜在实验上得到较小的带边值源于其较低的背景载流子浓度, 这一结论得到喇曼散射光谱的证实.

图 2 是常温下 InN 薄膜的喇曼谱. 根据选择定则, 在背散射  $z(x, -)z$  配置下, 实验上可观察到的振动模式  $E_2(\text{high})$ ,  $A_1(\text{LO})$  分别位于  $490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $592 \text{ cm}^{-1}$ , 位于  $475 \text{ cm}^{-1}$  的峰可能是由于对称性破坏即选择定则发生松动而观察到的  $E_1(\text{TO})$ . 对于位于  $415 \text{ cm}^{-1}$  附近的小包络, 有文献报道为等离激元与 LO 声子耦合形成的等离激元-LO 声子耦合 (PLP) 模<sup>[11,12]</sup>. 耦合模分裂为上下两支, 即  $\text{PLP}^+$  与  $\text{PLP}^-$ , 本文中观察到的是  $\text{PLP}^-$ . 根据 Davydov 等人的实验结果, 随着载流子浓度的增加,  $\text{PLP}^-$  模随之增大, 并趋近于  $A_1(\text{TO})$  频率 ( $450 \text{ cm}^{-1}$  左右). 将图 2 中位于  $415 \text{ cm}^{-1}$  的包络与之对比可以从定性上

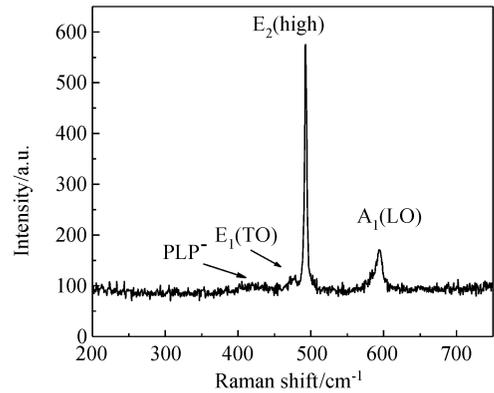


图2 室温下 InN 薄膜的喇曼散射谱

Fig.2 Raman scattering spectrum of InN film measured at RT

得到本文采用的 InN 薄膜载流子浓度较低的结论. 从定量上来分析可以利用以下关系式:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\omega_p^2 + \omega_{\text{LO}}^2) \pm \frac{1}{2}[(\omega_p^2 + \omega_{\text{LO}}^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_{\text{TO}}^2]^{1/2} \quad (2)$$

取  $\omega_+$ ,  $\omega_{\text{LO}}$ ,  $\omega_{\text{TO}}$  的值分别为  $415 \text{ cm}^{-1}$ ,  $592 \text{ cm}^{-1}$ ,  $445 \text{ cm}^{-1}$ , 得到等离激元频率  $\omega_p$  为  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . 又根据  $\omega_p$  与电子浓度  $n$  的关系式

$$\omega_p^2 = ne^2/(\epsilon_{\infty} m^*) \quad (3)$$

取  $\epsilon_{\infty}$ ,  $m^*$  分别为  $6.7$ ,  $0.05m_0$ , 得到电子浓度  $n$  为  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . 这一结果与电学测量的载流子浓度非常接近.

图 3 显示了 InN 样品进行椭圆偏振光谱测量的结果. 由于测量的波段覆盖了 InN 的带边发光区域. 因此可以通过拟合得到 InN 材料临界点的一些参数 (如  $E_0$ ). 标准椭圆参数  $\Psi$ ,  $\Delta$  与复折射率的比  $\rho$  有如下关系式:

$$\rho = r_p/r_s = \tan\Psi \exp(i\Delta) \quad (4)$$

其中  $r_p$  和  $r_s$  分别对应的是平行于入射平面 (p) 光和垂直于入射平面 (s) 光的反射系数. 拟合采用的模型为空气/InN/GaN 缓冲层/蓝宝石衬底, 采用 Adachi 模型拟合<sup>[13]</sup>. 在 III-V 族直接带隙半导体材料中, 导带底被近似认为是抛物线型, 并且考虑到高能级跃迁的可能, 在此近似下的介电函数可以表示为:

$$\epsilon(E) = \frac{A_0}{E_0^{1.5}} f(\chi_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_{0x}}{n^3} \times \frac{1}{E_0 - (G_0/n^2) - E - i\Gamma} + \frac{-B_1}{\chi_1^2} \ln(1 - \chi_1^2) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{1x}}{(2n-1)^3} \times \frac{1}{E_1 - (G_1/(2n-1)^2) - E - i\Gamma} \quad (5)$$

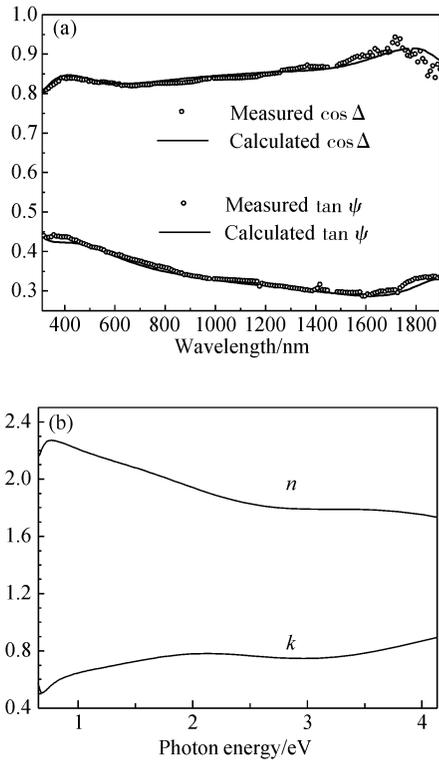


图 3 (a) 测量和拟合得到的椭圆偏振光谱; (b) 拟合得到的折射率实部和虚部的色散曲线  
Fig.3 (a) Measured and fitted ellipsometric spectra; (b) Obtained complex refractive index of InN

其中 
$$f(\chi_0) = \frac{2 - \sqrt{1 + \chi_0^2} + \sqrt{1 - \chi_0^2}}{\chi_0^2}$$

$$\chi_0 = \frac{E + i\Gamma}{E_0}, \quad \chi_1 = \frac{E + i\Gamma}{E_1}$$

蓝宝石衬底、GaN 的复介电常数引自文献[14, 15]. 图 3(a) 中实线和圆点分别表示的是  $\tan \Psi$  和  $\cos \Delta$  的测量值和拟合值. 图 3(b) 显示的是拟合得出的折射率的实部( $n$ )和虚部( $k$ ). 拟合得到的各项参数分别为  $A_0 = 2.3338, E_0 = 0.6605, A_{0x} = 0.2336, G_0 = 0.2050, \Gamma_0 = 0.0255, B_1 = 2.5441, E_1 = 3.7670, B_{1x} = 2.3851, G_1 = 1.9377, \Gamma_1 = 1.3254$ . 由此我们得到了带边跃迁能量  $E_0$  和高能级跃迁能量  $E_1$  的大小. 这与我们之前用吸收谱和 PL 谱得到的结果符合得很好. 观察图 3(b), 可以发现在带边附近,  $n$  和  $k$  都有一突变. 由于  $k$  与吸收系数  $\alpha$  的正比关系, 因此  $k$  的色散曲线与 InN 材料吸收相对应.  $0.7\text{eV}$  能量附近  $k$  的激增表明带边吸收, 而  $3.7\text{eV}$  附近  $k$  的小幅上扬可能对应布里渊区较低价带到较高导带之间的能量跃迁.

## 4 结论

本文研究了 MOCVD 法制备的纤锌矿 InN 薄膜的光学性质. 通过对吸收光谱、光致发光谱的分析得到 InN 的光学禁带宽度为  $0.68\text{eV}$ , 与文献报道一致. 喇曼光谱研究证明所制备 InN 样品的等离子激元-LO 声子耦合模较弱, 通过对比和计算得到了样品载流子浓度为  $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 与 Hall 实验测量值一致. 通过椭圆偏振光谱的测量和拟合, 得到了布里渊区临界点  $E_0$  的大小为  $0.66\text{eV}$ , 同时得到了反射率实部  $n$  与虚部  $k$  的色散曲线.

## 参考文献

- [1] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN, and InN: a review. J Vac Sci Technol B, 1992, 10(4): 1237
- [2] Jain S C, Willander M, Narayan J, et al. III-nitrides: growth, characterization, and properties. J Appl Phys, 2000, 87(3): 965
- [3] Tansley T L, Foley C P. Optical band gap of indium nitride. J Appl Phys, 1986, 59(9): 3241
- [4] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, et al. Unusual properties of the fundamental band gap of InN. Appl Phys Lett, 2002, 80(21): 3967
- [5] Qian Z G, Shen W Z, Ogawa H, et al. Infrared reflection characteristics in InN thin films grown by magnetron sputtering for the application of plasma filters. J Appl Phys, 2002, 92(7): 3683
- [6] Shinoda H, Mutsukura N. Structural and optical properties of InN films prepared by radio frequency magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2006, 503(1/2): 8
- [7] Kuball M, Pomeroy J W, Wintrebert-Fouquet M, et al. A Raman spectroscopy study of InN. J Cryst Growth, 2004, 269(1): 59
- [8] Bhuiyan A G, Hashimoto A, Yamamoto A. Indium nitride (InN): a review on growth, characterization, and properties. J Appl Phys, 2003, 94(5): 2779
- [9] Wu J, Walukiewicz W, Shan W, et al. Temperature dependence of the fundamental band gap of InN. J Appl Phys, 2003, 94(7): 4457
- [10] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, et al. Small band gap bowing in  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  alloys. Appl Phys Lett, 2002, 80(25): 4741
- [11] Matsuoka T, Okamoto H, Nakao M, et al. Optical bandgap energy of wurtzite InN. Appl Phys Lett, 2002, 81(7): 1246
- [12] Davydov V Yu, Emtsev V V, Goncharuk I N, et al. Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. Appl Phys Lett, 1999, 75(21): 3297
- [13] Adachi S. Optical properties of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloys. Phys Rev B, 1988, 38(17): 12345
- [14] Lian C X, Li X Y, Liu J. Study on refractive index of GaN by spectroscopic ellipsometry. J Infrared Millim Waves, 2004, 23(4): 262
- [15] Palik E D. Handbook of optical constants of solid II. Academic Press, 1985: 367

## Optical Properties of InN Films Grown by MOCVD\*

Kong Jieying<sup>1</sup>, Zhang Rong<sup>1,†</sup>, Liu Bin<sup>1</sup>, Xie Zili<sup>1</sup>, Zhang Yong<sup>2</sup>,  
Xiu Xiangqian<sup>1</sup>, and Zheng Youdou<sup>1</sup>

(1 *Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials,*  
*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(2 *National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

**Abstract:** By means of optical absorption, photoluminescence (PL), and ellipsometric spectra, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) grown InN films are investigated. Through absorption and PL measurements, it is proven that the band gap of the high quality InN is 0.68 eV, which agrees with the recently reported value of  $\sim 0.7$  eV. By analysis of the Raman scattering spectrum, the comparatively low background concentration of electrons results in a smaller band gap value. The transition energy  $E_0$  of wurtzite InN at critical point  $\Gamma_0$  is determined by ellipsometric spectra. In addition, the complex refractive index  $n + ik$  of InN in the energy range from 0.65 to 4.0 eV is obtained for the first time.

**Key words:** InN; optical absorption; PL; ellipsometry

**PACC:** 7280E; 8115H

**Article ID:** 0253-4177(2007)11-1761-04

---

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB6049), the National High Technology Research and Development Program of China, the National Natural Science Foundation of China (Nos. 6039070, 60476030, 60421003), the Great Fund of the Ministry of Education of China (No. 10416), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20050284004), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2005210), and the Scientific Research Foundation of Graduate School of Nanjing University and Jiangsu Province

† Corresponding author. Email: rzhang@nju.edu.cn

Received 22 April 2007, revised manuscript received 24 May 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics