

# 热退火对 InGaN 薄膜性质的影响\*

文 博<sup>†</sup> 江若琏 刘成祥 谢自力 周建军 韩 平 张 荣 郑有焯

(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)

**摘要:** 对采用金属有机化学气相沉积方法生长的 In 组分为 0.14 的 InGaN 薄膜在不同温度下进行了热退火处理. 通过 X 射线衍射、原子力显微镜、光致发光谱和变温霍尔等测试方法研究了  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜的晶格质量、表面形貌以及光学特性和电学特性随着退火温度的变化情况. 结果表明, 有利于提高  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜质量的最佳退火温度为 500°C. 通过对变温霍尔实验数据的拟合, 初步分析了退火前后 InGaN 样品中的多种散射机制以及它们的变化情况.

**关键词:** InGaN; 热退火; 散射机制

**PACC:** 8140; 7360L; 7865K

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)S0-0092-05

## 1 引言

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  合金是一种重要的 III-V 族直接带隙半导体材料. 由于其连续可调的禁带宽度 (从 GaN 的 3.4eV 到 InN 的 0.7eV), 宽广的光谱覆盖范围 (从 GaN 的紫外到 InN 的近红外),  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  合金近年来一直是宽带隙半导体材料研究的一个热点. 基于这种材料的许多发光器件已经研制成功, 如蓝绿光的发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 等<sup>[1,2]</sup>. 同时, 由于它的能带调节范围几乎完美地覆盖了整个太阳光谱, 且具有相对于 GaAs 系列材料更强的抗辐射能力, 目前它作为一种有潜力制造出高转换效率串联太阳能电池的理想材料而倍受关注<sup>[3,4]</sup>. 但是, 由于 InN 和 GaN 之间大的晶格失配 (约 11%) 和饱和蒸气压的明显差距, 使得两者之间混溶性不好, 生长高质量的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料比较困难. 材料中经常出现相分离、In 组分起伏大、点缺陷多及背景载流子浓度高等现象.

热退火处理是提高材料质量的一个常用方法, 在许多的半导体材料制备过程中都有应用<sup>[5,6]</sup>, 但是对于  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜退火的研究, 相关报道还不多<sup>[7~9]</sup>. 此外, 材料的热稳定性对材料和器件的性质影响很大, 而  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜这方面的报道也很少. 因此本文对 InGaN 薄膜在不同温度下退火后的性质进行了研究. 我们对采用金属有机化学气相沉

积 (MOCVD) 方法生长的 In 组分为 0.14 的 InGaN 薄膜从 400 到 550°C 进行热退火. 通过 X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、光致发光 (PL) 谱和变温霍尔等测试方法对  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜晶格质量、表面形貌、光学性质以及电学输运性质随着退火温度的变化情况进行了分析, 并得到了有利于提高晶体质量的最佳退火温度.

## 2 实验

本实验的样品是采用 MOCVD 方法生长的. 以 (0001) 晶向的蓝宝石为衬底, 在衬底上依次生长了 30nm 厚的低温 GaN 和 2 $\mu\text{m}$  厚的高温 GaN 作为缓冲层. 在缓冲层上, 以三甲基镓 (TMG)、三甲基铟 (TMI) 和氨气 ( $\text{NH}_3$ ) 分别作为镓源、铟源和氮源, 在 730°C 生长了 200nm 厚的 InGaN 薄膜. 根据 XRD 的测量结果, 采用 Vegard 定律, 得到 InGaN 薄膜中的 In 组分为 0.14. 将生长好的样品置于封闭退火炉中的氮气 ( $\text{N}_2$ ) 气氛里, 在 400 到 550°C 之间, 每隔 50°C 退火 15min, 并对各个温度下退火的样品进行了表征. 用 XRD 分析了退火后样品晶格质量的变化, 用 AFM 观察了它表面形貌的演变, 用 PL 谱分析了样品的光学特性. 样品的载流子浓度和霍尔迁移率是用范德堡法测量的. 还对 500°C 下退火前后的样品进行了变温霍尔测量, 温度从 77 到 300K.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60476030), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2003AA311060) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2003203) 资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: wenbo@nju.org.cn  
2005-11-23 收到

### 3 结果与讨论

样品在不同温度退火后的 X 射线双晶衍射  $\theta-2\theta$  扫描曲线如图 1 所示. 图中所有样品都有三个明显的衍射峰, 分别对应于  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  (0002)、GaN (0002) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0002) 的衍射峰, 没有观察到相分离现象. 根据 Vegard 定律确定样品 In 组分为 0.14. 为了对不同温度退火后样品的衍射峰强度进

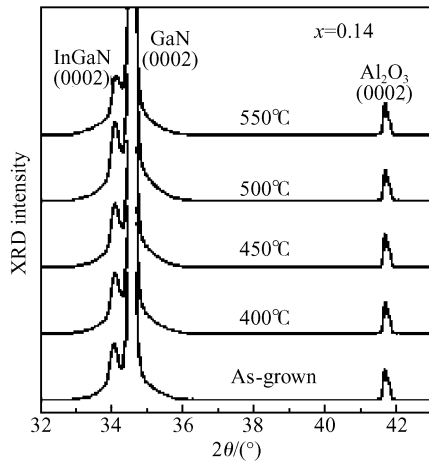


图 1 不同温度下退火后  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜的 X 射线衍射图  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  films annealed at different temperatures

行比较, 用蓝宝石 (0002) 衍射峰作为基准进行了归一化. 从比较结果可以看到, 样品衍射峰强度在 400 和 450°C 下退火并没有明显变化, 而在 500°C 下退火后,  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  的衍射峰有所增强, 这意味着晶格质量有所提高. 550°C 退火后,  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  的衍射峰显著下降, 意味着在此温度下退火晶格质量显著退化.

图 2 所示的  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  的 AFM 图像为典型的  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜的表面形貌, (a)、(b)、(c) 分别对应于未退火的样品, 500°C 退火后的样品和 550°C 退火后的样品. 图像中台阶纹清晰可见, 说明  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜处于二维生长模式. 样品的均方根粗糙度 (RMS) 分别为 0.736, 0.586 和 1.223nm. 另外, 图中还清楚地观察到了 V 型缺陷, 它们是由薄膜中的线位错和应力释放过程中产生的层错诱发形成的<sup>[10~12]</sup>. 在 (a)、(b)、(c) 三个样品中的 V 型缺陷密度分别为  $1.3\times 10^9$ ,  $0.8\times 10^9$  和  $2.5\times 10^9\text{cm}^{-2}$ . RMS 和 V 型缺陷密度随退火温度的变化关系以及 XRD 的测量结果都证明了 500°C 是退火的一个最佳温度. 这是因为在 500°C 下退火时, 热能为原子的重新排列提供了足够的驱动力, 使其晶格排列得更加整齐, 从而减少了晶体中的缺陷、位错、层错, 提高了晶体的质量. 但是在更高的温度下退火时, 由于 InGaN 中的 In—N 键的键能很低, 在 550°C 时已经开始断裂, 导致薄膜中的 InGaN 开始分解, 晶体质量显著恶化.

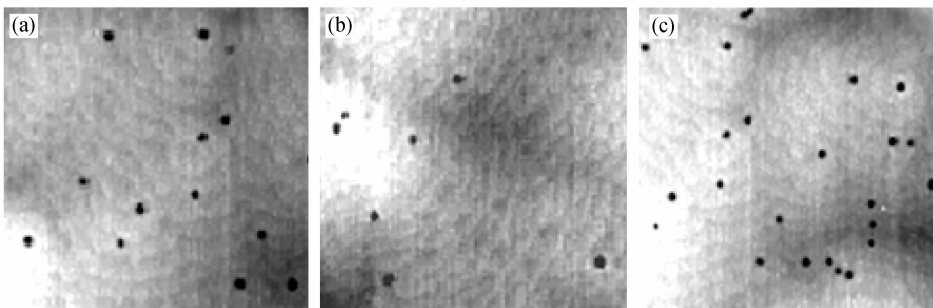


图 2 不同温度退火后  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  的 AFM 图像  
Fig. 2  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  AFM images of  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  films annealed at different temperatures

样品在不同温度下退火后的 PL 谱如图 3 所示. PL 的强度在 400 和 450°C 退火后没有明显的变化, 但在 500°C 退火后, 样品的发光强度显著地增强了. 而在 550°C 退火后, 其发光强度又大幅回落. 它们表现出来的光学性质上的变化和晶体质量随温度的变化趋势是一致的. 同时, 图中显示所有退火后样品的 PL 峰位都从退火前的 3.04eV 移动到了 3.09eV, 这种蓝移的现象与 Feng 等人<sup>[8,9]</sup> 观察的结果一致. 出现此蓝移现象是因为在 InGaN 薄膜中,

由于 InN 和 GaN 之间的混溶性较差, 因此生长时很难做到让薄膜中的 In 组分完全均匀, 会在薄膜中形成一些富 In 的团簇, 从而产生量子限制效应, 使得薄膜的发光峰位发生红移, 即量子限制 Stark 效应<sup>[8,9]</sup>. 而在退火之后, 薄膜中的 In 组分变得更均匀, 量子限制 Stark 效应相应地减弱, 从而使退火后的样品其 PL 峰位较退火前发生蓝移.

图 4 是样品在不同温度下退火后, 室温下测量的载流子浓度和霍尔迁移率的变化规律. 由图可见,

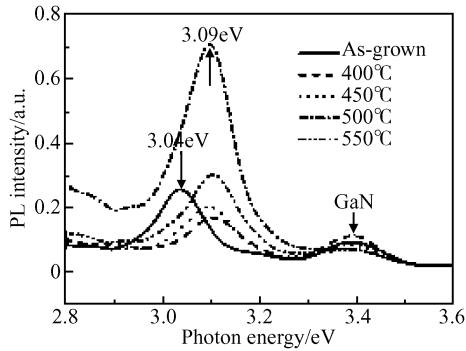


图 3 不同温度下退火后  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜的 PL 谱  
Fig.3 Photoluminescence of  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  films annealed at different temperatures

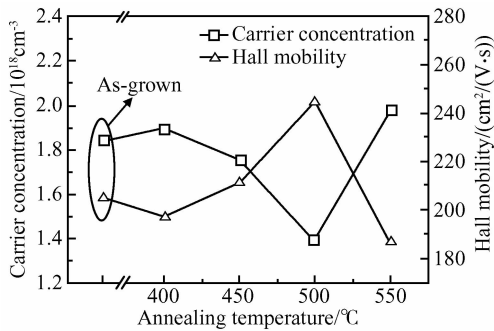


图 4 不同温度下退火后  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜的载流子浓度和霍尔迁移率  
Fig. 4 Carrier concentration and Hall mobility of  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  films annealed at different temperatures

样品在 400 和 450°C 退火后,其载流子浓度和霍尔迁移率都没有显著的变化,这说明在此温度下退火对样品的影响并不大.但是当样品在 500°C 退火后,载流子浓度明显降低了,从未退火的  $1.83 \times 10^{18}$  降到  $1.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ;相应的霍尔迁移率也随之提高了,从未退火的 204 到  $244 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ .这是因为在  $\text{InGaN}$  薄膜中,由于  $\text{InN}$  和  $\text{GaN}$  之间的晶格失配以及不同的饱和蒸气压,使得  $\text{InGaN}$  薄膜中存在大量的点缺陷,如  $\text{N}$  空位,反位缺陷等,这些都造成了非故意掺杂的  $\text{InGaN}$  薄膜中天生的 n 型导电类型和高电子浓度.而在生长中难以避免引入的一些杂质原子,如  $\text{H}$  和  $\text{O}$  等,也是可能的施主原子<sup>[13~16]</sup>.但是在 500°C 退火时,外界给薄膜中的原子提供了足够的能量使得原子重新排列,减少了薄膜中的缺陷.同时,薄膜表面附近的  $\text{H}$  原子和  $\text{O}$  原子也有足够的能量能够逃逸到晶体以外被  $\text{N}_2$  带走.正是这些原因使得样品在 500°C 退火后载流子浓度降低,进而使得霍尔迁移率提高.而图中还可看出,在 550°C 退火后,样品的载流子浓度和迁移率又大幅反弹.这同样是因为  $\text{In-N}$  键非常不稳定,在这个温度下已经开始大量分解,从而使得晶体的质量明显

地恶化.

为了进一步研究样品在 500°C 退火后的变化,我们对样品从 77 到 300K 做了变温霍尔的测量.图 5 所示的是样品在 500°C 退火前后,其迁移率倒数同温度之间的关系.由图可见,在整个温度范围内,退火后样品的迁移率都有所提升,尤其在较高的温度范围.这是因为在较低温度下,对迁移率产生主要影响的只有电离杂质散射的变化,因此差别还不是太大.

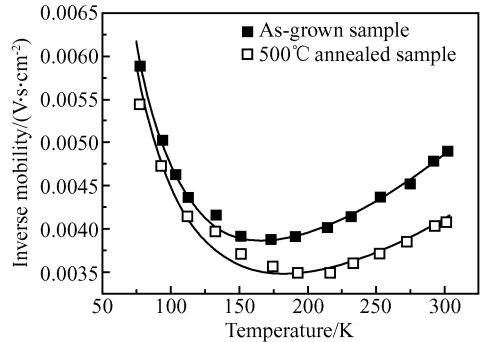


图 5 500°C 退火前后  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  薄膜的迁移率倒数随温度的变化关系 其中实线为用公式(1)拟合的曲线.

Fig.5 Temperature dependence of inverse mobility for  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  films before and after annealed at 500°C The data are fitted (shown as solid lines) using Eq. (1).

然而在较高温度下,不仅电离杂质散射的变化对迁移率有影响,与晶格有关的多种散射的变化对迁移率的影响更大,因此差别较为明显.我们对迁移率倒数随温度变化的实验数据进行了拟合来研究其中的散射机制.由 Matthiessen 规则可知,样品总的迁移率  $\mu_{\text{tot}}$  可由样品中不同散射机制所对应的迁移率导出,其关系式为  $\mu_{\text{tot}}^{-1} = \mu_1^{-1} + \mu_2^{-1} + \dots$ .在半导体中最常见的散射是电离杂质散射和声学波散射,它们对应的迁移率  $\mu_{\text{ion}}, \mu_{\text{ac}}$  与温度的关系<sup>[17]</sup> 分别是  $\mu_{\text{ion}} \propto T^{3/2}$  和  $\mu_{\text{ac}} \propto T^{-3/2}$ ,但仅仅用这两项并不能得到良好的拟合结果.这是因为在  $\text{InGaN}$  这种强极性化合物半导体中,压电散射和极化光学波散射是非常重要的,不能忽略.他们对应的迁移率  $\mu_{\text{pz}}, \mu_{\text{opt}}$  与温度的关系<sup>[17]</sup> 分别是  $\mu_{\text{pz}} \propto T^{-1/2}$  和  $\mu_{\text{opt}} \propto \exp(\Theta/T)$ ,其中  $\Theta$  是  $\text{InGaN}$  的德拜温度,根据文献<sup>[18]</sup>和<sup>[19]</sup>中  $\text{GaN}$  和  $\text{InN}$  的数据,可线性内推取其为 850K.因此,总的迁移率的倒数与温度有以下关系:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{tot}}^{-1} &= \mu_{\text{ion}}^{-1} + \mu_{\text{ac}}^{-1} + \mu_{\text{pz}}^{-1} + \mu_{\text{opt}}^{-1} \\ &= AT^{-3/2} + BT^{3/2} + CT^{1/2} + D/\exp(850/T) \end{aligned} \quad (1)$$

其中  $A, B, C, D$  为常数.我们用此公式对退火前后的曲线进行拟合,并得到了良好的拟合结果,如图 5 中的实线所示.退火后系数  $A, B$  均有所减小(分别从  $3.2 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{3/2}$  和  $4.4 \times 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$

· K<sup>-3/2</sup>减小到 3.0 V · s · cm<sup>-2</sup> · K<sup>3/2</sup> 和 1.8 × 10<sup>-7</sup> V · s · cm<sup>-2</sup> · K<sup>-3/2</sup>), 这与在 GaAs 样品中观察到的现象一致<sup>[20]</sup>. 由于散射几率同  $\mu^{-1}$  成正比, 因此可以看出退火后, 离化杂质和声学波造成的散射减弱了. 而系数  $C$  和  $D$  在退火后增大了(分别从 1.1 × 10<sup>-4</sup> V · s · cm<sup>-2</sup> · K<sup>-1/2</sup> 和 1.0 × 10<sup>-3</sup> V · s · cm<sup>-2</sup> 增加到 1.3 × 10<sup>-4</sup> V · s · cm<sup>-2</sup> · K<sup>-1/2</sup> 和 6.0 × 10<sup>-3</sup> V · s · cm<sup>-2</sup>), 说明压电散射和极化光学波造成的散射增强了. 这是因为离化的杂质对 InGaN 薄膜中的极化电场有屏蔽作用, 而退火后样品中的离化杂质减少了, 因此它们的屏蔽作用也相应减弱了, 于是压电散射和极化光学波散射的作用就增强了. 此外, 退火后更加整齐的晶体结构使得光学波的振动更加剧烈, 这也进一步增强了极化光学波的散射作用. 我们还利用文献[17]中的计算方法, 对  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  四个参数进行了理论计算, 得到的结果与拟合结果在数量级上是一致的. 当然, InGaN 薄膜中的散射机制是非常复杂的, 要详细了解它的本质, 还需要更加深入的研究.

## 4 结论

本文研究了不同温度下退火对 MOCVD 方法生长的 In<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N 薄膜性质的影响. 通过比较发现, 500°C 是一个最佳的退火温度. 在这个温度下退火后, In<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N 薄膜的表面形貌、光学特性以及电学特性都有明显的提高. 而在 550°C, In—N 键断裂, In<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N 分解, 晶体质量显著恶化. 此外, 通过对变温霍尔实验数据的拟合, 我们对 500°C 退火前后样品中的多种散射机制进行了初步的分析.

## 参考文献

- [1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, et al. Superbright green InGaN single-quantum-well-structure light-emitting diodes. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 1995, 34: L1332
- [2] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Characteristics of InGaN laser diodes in the pure blue region. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 1948
- [3] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, et al. Superior radiation resistance of In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N alloys: full-solar-spectrum photovoltaic material system. *J Appl Phys*, 2003, 94: 6477
- [4] Li S X, Yu K M, Wu J, et al. Fermi-level stabilization energy in group III nitrides. *Phys Rev B*, 2005, 71: R161201
- [5] Uno K, Yamada M, Tanaka I, et al. Thermal annealing effects and local atomic configurations in GaInNAs thin films. *J Cryst Growth*, 2005, 278: 214
- [6] Han W G, Kang S G, Kim T W, et al. Effect of thermal annealing on the optical and electronic properties of ZnO thin films grown on p-Si substrates. *Appl Surf Sci*, 2005, 245: 384
- [7] Guo Q, Kato O, Yoshida A. Thermal stability of indium nitride single crystal films. *J Appl Phys*, 1993, 73: 7969
- [8] Feng S W, Lin E C, Tang T Y, et al. Thermal annealing effects on an InGaN film with an average indium mole fraction of 0.31. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 3906
- [9] Feng S W, Lin E C, Tang T Y, et al. Cluster size and composition variations in yellow and red light-emitting InGaN thin films upon thermal annealing. *J Appl Phys*, 2003, 95: 5388
- [10] Northrup J E, Romano L T, Neugebauer J. Surface energetics, pit formation, and chemical ordering in InGaN alloys. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2319
- [11] Cho H K, Lee J Y, Yang G M, et al. Formation mechanism of V defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells grown on GaN layers with low threading dislocation density. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 215
- [12] Florescu D I, Ting S M, Ramer J C, et al. Investigation of V-Defects and embedded inclusions in InGaN/GaN multiple quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition on (0001) sapphire. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 33
- [13] Tansley T L, Egan R G. Point-defect energies in the nitrides of aluminum, gallium, and indium. *Phys Rev B*, 1992, 45: R10942
- [14] Stampfl C, Van de Walle C G, Vogel D, et al. Native defects and impurities in InN: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials. *Phys Rev B*, 2000, 61: R7846
- [15] Jenkins D W, Dow J D. Electronic structures and doping of InN, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, and In<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. *Phys Rev B*, 1989, 39: R3317
- [16] Look D C, Lu H, Schaff W J, et al. Donor and acceptor concentrations in degenerate InN. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 258
- [17] Seeger K. *Semiconductor physics: an introduction*. Berlin: Springer, 2002; Chapter 6
- [18] Roder C, Einfeldt S, Figge S, et al. Temperature dependence of the thermal expansion of GaN. *Phys Rev B*, 2005, 72: 085218
- [19] Davydov V Y, Emtsev V V, Goncharuk I N, et al. Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 3297
- [20] Patel J U, Williams J G, Stillman G E. Degradation of mobility in neutron irradiated GaAs by the increased scattering from multiply charged ionized defects. *J Appl Phys*, 1993, 73: 3734

## Influence of Thermal Annealing on Properties of InGaN Films\*

Wen Bo<sup>†</sup>, Jiang Ruolian, Liu Chengxiang, Xie Zili, Zhou Jianjun, Han Ping,  
Zhang Rong, and Zheng Youdou

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

**Abstract:** InGaN films with an indium composition of 0.14 grown by metal organic chemical vapor deposition were thermally annealed at different temperature. The evolutions of crystalline property, surface morphology, optical characteristic and electric characteristic of  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  films with the annealing temperature were studied by X-ray diffraction, atomic force microscope, photoluminescence, and variable temperature Hall measurements. By comparison, an optimum annealing temperature of 500°C for improving the properties of  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  film was obtained. The multiple scattering mechanisms in the film and their variations after thermal annealing were also analyzed by fitting the experimental data of variable temperature Hall measurements.

**Key words:** InGaN; thermal annealing; scattering mechanism

**PACC:** 8140; 7360L; 7865K

**Article ID:** 0253-4177(2006)S0-0092-05

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 60476030), National High Technology Research and Development Program of China(No. 2003AA311060), and Natural Science Foundation of Jiangsu Province(No. BK2003203)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: wenbo@nju.org.cn

Received 23 November 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics