

In_xGa_{1-x}N 合金薄膜 In 的表面分凝现象*

刘成祥 谢自力 韩平[†] 刘斌 李亮 符凯 周建军 叶建东 文博
王荣华 张禹 陈敦军 江若璿 顾书林 施毅 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: 用 MOCVD 方法在 α -Al₂O₃ (0001) 衬底上外延生长了 In_xGa_{1-x}N 合金薄膜. 测量结果显示: 所制备的 In_xGa_{1-x}N 样品中 In 的组分随外延生长温度而改变, 生长温度由 620°C 升高到 740°C, In 的组分由 0.72 降低到 0.27. 这是由于衬底温度越高, In 进入 In_xGa_{1-x}N 薄膜而成键的效率越低. 样品的 X 射线衍射谱和 X 射线光电子能谱均显示: 在生长温度为 620°C 和 690°C 时所生长的 In_xGa_{1-x}N 样品中均存在明显的 In 的表面分凝现象; 而生长温度升至 740°C 时所得到的 In_xGa_{1-x}N 样品中, In 的表面分凝现象得到了有效抑制. 保持生长温度不变而将反应气体的 V/Ⅲ比从 14000 增加到 38000, In 的表面分凝现象也明显减弱. 由此可以认为, 较高的生长温度使得 In 原子的表面迁移能力增强, In 原子从 In_xGa_{1-x}N 表面解吸附的几率增大, 而较高的 V/Ⅲ比则能增加 N 与 In 成键几率, 从而有利于抑制 In 的表面分凝.

关键词: In_xGa_{1-x}N 合金薄膜; 表面分凝; V/Ⅲ比

PACC: 6855; 6860; 8115

中图分类号: TN304.2⁺6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0097-04

1 引言

In_xGa_{1-x}N 是直接禁带合金半导体材料, 调节其中的 In 组分可以使其禁带宽度从 0.7eV 到 3.4eV 连续变化, 其对应的光谱范围覆盖了红外到紫外波段. In_xGa_{1-x}N 合金材料在发光二极管(LED)、半导体激光器(LD)、探测器以及太阳能电池等光电子器件中有着广泛的应用. 尽管利用 In-GaN/GaN 量子阱(QW)作有源层的 GaN 基蓝绿光 LED, LD 已经实现了商业化生产, 但是其发光效率仍有待于进一步提高, 这就对材料的质量提出了更高的要求.

In 原子相互之间的亲和力较强, 在 In_xGa_{1-x}N 薄膜或 InGaN/GaN 量子阱生长过程中 In 原子易在生长面聚集, 形成 In 的金属液滴, 称为 In 的表面分凝^[1~4]. In 的表面分凝将导致 In_xGa_{1-x}N 薄膜中 In 组分分布的不均匀以及降低 InGaN/GaN 异质结的界面质量, 因而影响 In_xGa_{1-x}N/GaN 多量子阱发光的单色性, 降低其发光效率^[3,6]. 改变 In_xGa_{1-x}N 薄膜的生长条件, 研究其对 In 表面分凝的影响, 可以达到控制 In 表面分凝的目的^[4,5], 从而

有效地提高 In_xGa_{1-x}N 材料的质量. 本文利用 MOCVD 方法在 α -Al₂O₃ (0001) 衬底上外延生长了不同 In 组分的 In_xGa_{1-x}N 合金薄膜. 研究了生长温度和 V/Ⅲ比对 In_xGa_{1-x}N 外延薄膜的 In 表面分凝的影响, 并对其形成机制进行了讨论.

2 实验

用 Thomas Swan MOCVD 生长系统在 α -Al₂O₃ (0001) 衬底上异质外延生长单晶取向的 In_xGa_{1-x}N 薄膜. 首先在较低温度(570°C)下生长 25nm 厚的 GaN 缓冲层, 然后将温度升高至 1050°C 生长 2.6 μ m 厚的 GaN, 再生长不同 In 组分的 In_xGa_{1-x}N 合金薄膜. 采用三甲基镓(TMGe)、三甲基铟(TMI)和氨气(NH₃)分别作为 Ga 源、In 源和 N 源, 氮气(N₂)为载气. 为了研究生长温度和 V/Ⅲ比对 In_xGa_{1-x}N 薄膜 In 的表面分凝的影响, 我们生长了两组 In_xGa_{1-x}N 样品(生长参数如表 1 所示). 其一, 固定 TMGe, TMI 和 NH₃ 的流量(即固定 V/Ⅲ比)而改变生长温度(变化范围为 620°C 到 740°C); 其二, 固定生长温度(690°C)和 TMGe 的流量而使 V/Ⅲ比在 14500 到 38700 之间变化.

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000068305), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2004AA311080), 国家自然科学基金(批准号: 60476030), 优秀创新研究群体科学基金(批准号: 60421003), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050284004)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2003203)资助项目

[†] 通信作者. Email: hanping@nju.edu.cn
2005-11-23 收到

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的生长时间均为 1h. 用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对样品的结构性质进行测量分析.

表 1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品的生长参数

Table 1 Growth parameters of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ samples

样品编号	生长温度/°C	V/Ⅲ	In 组分(x)
S1	620	14000	0.72
S2	690	14000	0.39
S3	740	14000	0.27
S4	690	25000	0.39
S5	690	38000	0.33

3 结果与讨论

生长温度和 V/Ⅲ 比是 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 生长的重要参数,对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的晶体质量和合金组分都有很大的影响. 图 1 为生长温度以及 TMI/TMG 流量比与 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 组分的关系. 如图中曲线 a 所示,在 TMI/TMG 流量比和 V/Ⅲ 比一定

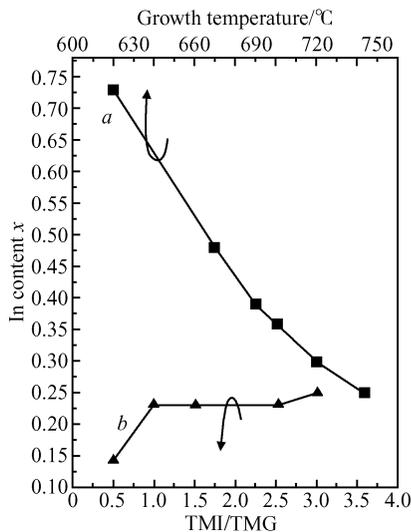


图 1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 的组分随生长温度和 TMI/TMG 流量比的变化

Fig. 1 In content (x) of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films versus growth temperature and TMI/TMG flux ratio

的情况下,随着生长温度由 620°C 升高至 740°C, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 的组分从 0.72 迅速降低到 0.27. 曲线 b 显示了生长温度为 740°C 时, TMI/TMG 流量比与 In 组分的关系,可以看出,当 TMI/TMG 流量比增加到 1 时, In 的组分不再明显变化,说明此时的反应气氛中即使有多余的 In,也很难再进入到 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中而形成 In—N 键. 图 1 中曲线 a 和 b 均显示,在高温下外延生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 时, In 进入 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中成键的效率很低,该现象的产生可以归于三个因素:(1)衬底温度较高时

更多的 In 原子从薄膜表面解吸附,重新回到生长气氛中,降低了 In—N 成键几率;(2) In—N 的热稳定性较差,在较高温度下易分解;(3)由于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 InN 相的形成或者 In 的表面分凝使得 In 掺入效率降低^[7]. 但是 XRD 分析结果表明,在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中并没有 InN 相,而且从随后的分析来看,生长温度的升高抑制了 In 的表面分凝,因此可以认为造成 In 在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中掺入效率很低的原因主要是 In 原子的表面解吸附几率增加和 In—N 键的热分解.

样品 S1, S2, S3 的生长温度分别为 620, 690 和 740°C, 而其他生长参数保持不变. 从这三个样品的 XRD 结果(如图 2 所示)可以看到,在 $2\theta = 34.6^\circ$ 处都有一个衍射峰,对应于 GaN 的(0002) 晶向. S1

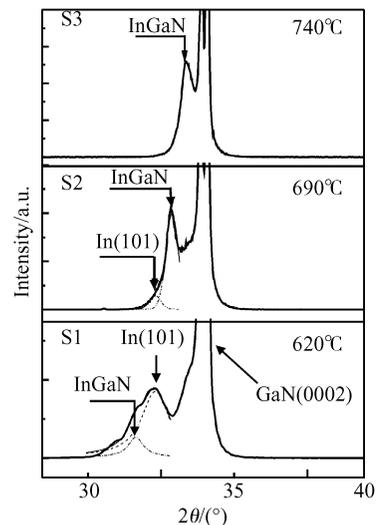


图 2 不同温度下生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films grown at different temperatures

样品的 X 射线衍射曲线中, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的峰并不对称,根据图 1 中的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 In 组分随生长条件的变化规律可知,在 $2\theta = 32.2^\circ$ 处的峰对应于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0002) 峰,而 $2\theta = 32.8^\circ$ 处的峰对应于金属 In(101) 的衍射峰. XRD 显示金属 In 的峰明显强于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的峰,说明薄膜中 In 的分凝现象十分明显. S2 样品的 X 射线衍射曲线中, $2\theta = 32.8^\circ$ 和 $2\theta = 33.4^\circ$ 处两个衍射峰分别对应于 In(101) 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0002) 晶向. 金属 In 的峰依然存在,但是峰的强度明显变弱. 而在 S3 样品的 XRD 曲线中,没有观察到 In(101) 峰,说明 In 的表面分凝已经得到了有效的抑制. 比较这三个样品的 XRD 曲线,可以认为高的生长温度有利于抑制 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 的表面分凝.

对 S1, S2, S3 三个 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜样品进行的

XPS 分析结果如图 3 所示,所测结果均采用 C1s 的 C-H 峰位(284.6eV)进行校正^[8,9]. 图中的左右两个峰分别对应 $\text{In}3d_{5/2}$ 和 $\text{In}3d_{3/2}$ 能级的电子结合能. 根据 XPS 对样品的 $\text{In}3d_{5/2}$ 电子结合能的测量结果知,生长温度为 620°C (S1), 690°C (S2) 和 740°C (S3) 时所得样品的 $\text{In}3d_{5/2}$ 电子结合能分别为 443.7eV, 443.9eV 和 444.3eV. 可见,随着生长温度的升高, $\text{In}3d_{5/2}$ 的电子结合能向高能方向移动. S1 样品的 $\text{In}3d_{5/2}$ 能级的电子结合能十分接近 In—In 键的 443.6eV, 表明较低生长温度下得到的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中存在大量的金属 In. 而生长温度升高到 740°C (S3) 时, $\text{In}3d_{5/2}$ 的电子结合能移动到 444.3eV, 接近 In—N 键的 444.4eV^[9,10], 这表明在此温度下生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 的分凝得到有效的控制. 这一结论跟 XRD 的分析结果一致. 可见, XRD 和 XPS 的分析结果均表明, 较高的生长温度抑制了 In 的表面分凝.

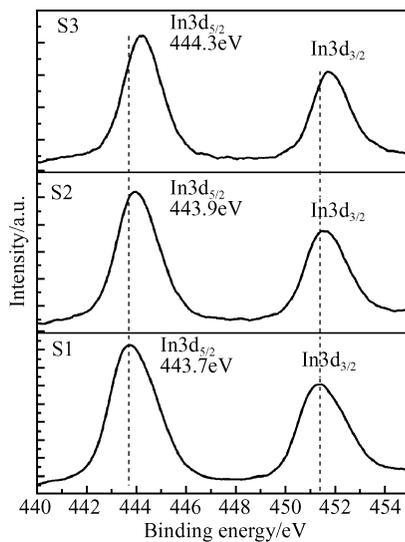


图 3 不同温度下生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 In3d 电子的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of In3d for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films grown at different temperatures

较高的衬底温度之所以对 In 的分凝有抑制作用,主要有三方面的原因:其一,在高温的情况下, In 原子在薄膜生长表面的解吸附几率增加,多余的 In 易于解吸附而返回生长气氛中,从而不会导致 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中金属 In 的聚集;其二,衬底温度的升高使 NH_3 的分解率升高,因而增加反应气氛中具有反应活性的 N 浓度,有利于 In—N 键形成而不易在 GaN 薄膜中形成 In—In 键,这显然有效抑制了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中金属 In 的聚集;其三,衬底温度越高,原子的表面扩散距离越大,这对抑制 In 的表面分凝是有利的.

实验结果还显示 V/Ⅲ 比对 In 的表面分凝也有显著的影响. S2, S4, S5 是生长温度相同(690°C)而 V/Ⅲ 比不同的(从 14000 到 38000)三个样品. S2 样品的 XRD 曲线中,有明显的金属 In(101)峰(见图 2),而在 S4, S5 两个样品的 XRD 曲线中,并没有观察到金属 In 的衍射峰. 图 4 是样品 S2, S4, S5 的 In3d 电子的 XPS 谱,可以看到 $\text{In}3d_{5/2}$ 电子结合能在 V/Ⅲ = 14000 时(样品 S2)接近 In—In 键的电子结合能(443.9eV),而当 V/Ⅲ = 25000(样品 S4)和 38000(样品 S5)时,分别增加到 444.3eV 和 444.4eV,十分接近于 In—N 键的电子结合能,这说明在高的 V/Ⅲ 比下, In 的分凝现象得到了有效的控制. 由此可以认为,增大反应气氛中 N 的浓度,能增大 In 与 N 的成键几率,并抑制 In 原子之间的相互抱团,所以在 TMI 的流量不变的条件下,增加 NH_3 流量(即增加 V/Ⅲ 比)能够有效地降低 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 的表面分凝.

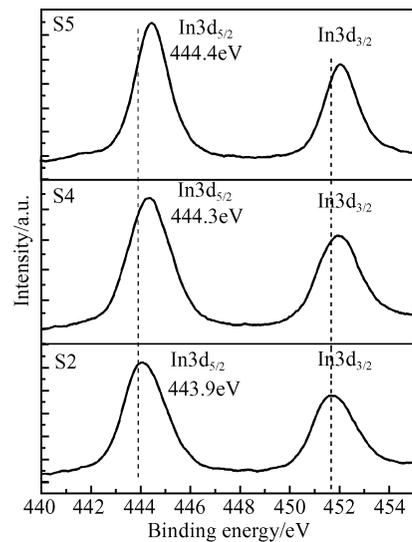


图 4 不同 V/Ⅲ 比生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 In3d 电子的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of In3d for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films grown at different V/Ⅲ flux ratios

4 结论

在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜生长过程中存在 In 的表面分凝,研究发现生长温度和 V/Ⅲ 比均对 In 的表面分凝有显著的影响. 较高的生长温度增加了 In 原子的解吸附几率,表面迁移距离提高了反应气氛中 NH_3 的分解效率,因此能够抑制 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 的表面分凝. 而在生长过程中提高 V/Ⅲ 比可以有效增加反应气氛中 N 的浓度,从而增大 In 与 N 的成键几率,也可以抑制 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 In 的分凝.

参考文献

- [1] Chaly V P, Borisov B A, Demidov D M, et al. Indium droplet formation during molecular beam epitaxy of InGaN. *J Cryst Growth*, 1999, 206: 147
- [2] Oliver R A, Kappers M J, Humphreys C J, et al. Growth modes in heteroepitaxy of InGaN on GaN. *J Appl Phys*, 2005, 97: 013707
- [3] Duxbury N, Bangert U, Dawson P, et al. Indium segregation in InGaN quantum-well structures. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 1600
- [4] Karpov I S Yu, Talalaev R A, Evstratov I Yu, et al. Indium segregation kinetics in MOVPE of InGaN-based heterostructures. *Phys Status Solidi A*, 2002, 192: 417
- [5] Yamaguchi K, Okada T, Hiwatashi F. Analysis of indium surface segregation in molecular beam epitaxy of InGaAs/GaAs quantum wells. *Appl Surf Sci*, 1997, 117/118: 700
- [6] Dussaigne A, Damilano B, Grandjean N, et al. In surface segregation in InGaN/GaN quantum wells. *J Cryst Growth*, 2003, 251: 471
- [7] O'Steen M L, Fedler F, Hauenstein R J, et al. Effect of substrate temperature and V/III flux ratio on In incorporation for InGaN/GaN heterostructures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2280
- [8] McCaffert E, Wightman J P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surf Interface Anal*, 1998, 26: 549
- [9] Lin Y J, Lee C T. Surface analysis of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated InGaN using X-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(5): 1734
- [10] Lu Y, Ma L, Lin M C, et al. Laser-assisted chemical vapor deposition of InN on Si(100). *J Vac Sci Technol A*, 1993, 11: 2931

Investigation of Indium Surface Segregation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Films*

Liu Chengxiang, Xie Zili, Han Ping[†], Liu Bin, Li Liang, Fu Kai, Zhou Jianjun, Ye Jiandong, Wen Bo, Wang Ronghua, Zhang Yu, Chen Dunjun, Jiang Ruolian, Gu Shulin, Shi Yi, Zhang Rong, and Zheng Youdou

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

Abstract: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy film has been epitaxially grown on sapphire (0001) substrate by MOCVD. The measurement results show that the indium content of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ film decreases from 0.72 to 0.27 as the substrate temperature increases from 620°C to 740°C. This indicates that an increase in the growth temperature results in a lower indium incorporation efficiency in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ film. According to the results of X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, the phenomenon of In surface segregation occurs during growing $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ film at 620°C and 690°C. This phenomenon, however, is controlled when the substrate temperature increases to be as high as 740°C. The indium aggregation in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ film can be avoided since the higher growth temperature results in the increment of the desorption rate for the excess In and the enhancement of the surface mobility for the In atom. As the V/III ratios increasing from 14000 to 38000 at the same temperature of 690°C, the phenomenon of In surface segregation is reduced due to the more activated N supplied by the higher V/III ratio which is prone to forming In-N bonds.

Key words: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films; surface segregation; V/III ratios

PACC: 6855; 6860; 8115

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0097-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000068305), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2004AA311080), the National Nature Science Foundation of China (No. 60476030), the Distinguished Young Scientist Foundation of China (No. 60421003), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher education of China (No. 20050284004), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2003203)

[†] Corresponding author. Email: hanping@netra.nju.edu.cn

Received 23 November 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics