

GaN 缓冲层对生长 InN 薄膜的影响*

刘 斌 张 荣[†] 谢自力 修向前 李 亮 刘成祥 韩 平 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: 采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法生长六方相 InN 薄膜, 利用氮化镓(GaN)缓冲层技术制备了高质量薄膜, 得到了其能带带隙 0.7eV 附近对应的光致发光光谱(PL). 通过比较未采用缓冲层, 同时采用低温和高温 GaN 缓冲层, 以及低温 GaN 缓冲层结合高温退火三种生长过程, 发现低温 GaN 缓冲层结合高温退火过程能够得到更优表面形貌和晶体质量的 InN 薄膜, 同时表征了材料的电学性质和光学性质. 通过对 InN 薄膜生长模式的讨论, 解释了薄膜表面形貌和晶体结构的差异.

关键词: 六方相 InN; MOCVD; GaN 缓冲层

PACC: 7280E; 8155H

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0101-04

1 引言

近年来, 氮化铟(InN)材料得到了研究者相当的重视. InN 与常见的蓝宝石衬底在 *c* 面上晶格失配达到 25%, 因此生长高质量 InN 薄膜有相当的难度. InN 材料在 III 族氮化物半导体材料中有着最小的电子有效质量、最高的电子迁移率及最高的饱和电子漂移速度, 具有良好的电学性能^[1,2]. 早期研究结果带隙宽度为 1.89eV^[3], 利用分子束外延(MBE)技术和金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术得到高质量的 InN 材料的带隙宽度为 0.7eV, 对应光谱波长位于红外区, 这就使 III 族氮化物(InN, GaN, AlN)及其合金的带隙宽度对应的光谱覆盖了从红外到紫外范围^[4,5]. 因此, InN 及其含 In 组分的合金(InGaN, InAlN)材料可以应用于高迁移率电子器件、红外激光器、全光谱显示、高效率太阳能电池等. 同时, InN 材料将在光纤通信系统使用的激光器和发光二极管上具有潜在的应用价值^[6].

采用 MOCVD 技术, 在 III 族氮化物生长中 InN 的生长是最为困难的. 首先, InN 生长要求相当高的氮平衡蒸汽压, 比生长 GaN 和 AlN 高两个数量级^[7]; 其次, InN 的分解温度较低, 要求在较低的温度下生长, 带来氨气(NH₃)分解率很低, 衬底表面沉积的原子迁移能力低, 难于形成二维生长模式等缺

点. 另一方面, InN 的晶格常数大, 与常见的蓝宝石衬底在 *c* 面上的晶格失配达到 25%, 这导致了 InN 薄膜中高密度的缺陷^[8]. 缓冲层是 III 族氮化物生长中的关键技术, 为了缓和 InN 和衬底的晶格失配, InN 薄膜的制备也广泛采用低温缓冲层技术. Higashiwaki 等人^[9]采用 MBE 方法, 研究了低温 InN(LT-InN)和低温 GaN(LT-GaN)缓冲层对 InN 薄膜生长的影响. Yamamoto 等人^[10]采用 MOCVD 方法, 研究了 InN 薄膜质量随 GaN 缓冲层退火温度的变化^[10].

为了研究 GaN 缓冲层及其退火条件对生长 InN 薄膜的影响, 我们设计了三种缓冲层生长条件, 即未采用缓冲层(条件一); 采用低温 GaN 结合高温 GaN 双缓冲层(条件二); 以及低温 GaN 缓冲层结合高温退火(条件三). 对在上述缓冲层上生长的 InN 薄膜的结构、表面和电光学性质进行了分析, 发现低温 GaN 缓冲层结合高温退火过程能够得到更优表面形貌和晶体质量的 InN 薄膜. 同时, 我们认为表面形貌的差异出自于生长初期成核过程的差异. 最后通过光致发光谱(PL)手段, 证明 InN 薄膜的光学带隙在 0.7eV 附近.

2 实验

InN 薄膜外延是在 MOCVD 设备上生长的, In 源为三甲基铟(TMIn), N 源为氨气(NH₃), TMIn

* 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规划(批准号: 2004AA311080, 2003AA311060, 2001AA311110), 国家自然科学基金(批准号: 60476030, 60390070, 60136020), 优秀创新研究群体科学基金(批准号: 60421003)和江苏省自然科学基金重点(批准号: BK2003203)资助项目

[†] 通信作者. Email: rzhang@nju.edu.cn

2005-11-23 收到

由氮气载入反应室. 首先, 将反应室温度升至 1150°C, 在高温下通入 NH_3 , 对蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 进行氮化. 对于生长条件一, 直接降温至 InN 外延生长的温度 600°C; 对于条件二, 温度将降低至 570°C, 低温下生长 GaN 缓冲层, 厚度约 50nm. 接着将温度升高至 1100°C, 进行高温 GaN 缓冲层生长, 厚度约 100nm, 再降温至 600°C; 对于条件三, 温度将降低至 570°C, 低温下生长 GaN 缓冲层, 厚度约 50nm. 接着将温度升高至 1100°C, 使 GaN 缓冲层再结晶, 随后降温至 600°C. 在这一系列升温降温过程中, 始终保持通入 NH_3 , 以保证衬底表面较高的氮平衡蒸汽压环境. 当衬底温度稳定在 600°C、反应源 V/III 比保持在 25000 后, 通入 TMIIn , 开始生长 InN, 时间为 2h. 生长过程中, 利用激光干涉仪对薄膜生长进行原位监控, 典型的 InN 生长速率约为 150nm/h.

利用 X 射线衍射 (XRD) 对 InN 薄膜的结构进行表征, 用原子力显微镜 (AFM) 观察 InN 表面形貌, 利用 Hall 仪测量薄膜的电学性质, 电极采用 Van de Pauw 四点法, 蒸发金属 Al 作为欧姆接触. InN 的光学带隙由 PL 谱确定.

3 结果与讨论

图 1 为 InN 薄膜的 XRD 谱, 测量设备为日本理学 Rigaku 公司 D/Max-RA 型 X 射线衍射仪, 测量条件为电压 20kV, 电流 10mA, 2θ 扫描范围从 25° 至 45°. 图 1(a), (b), (c) 分别为直接生长的 InN 薄膜, 采用低温和高温 GaN 缓冲层生长的 InN 薄膜, 以及采用了低温 GaN 缓冲层结合高温退火生长的 InN 薄膜的 XRD 谱. InN(0002) 和 GaN(0002) 对应的衍射峰分别位于 $2\theta = 31.36^\circ, 34.56^\circ$, 蓝宝石衬底的衍射峰在 $2\theta = 41.8^\circ$. 我们发现在 GaN 缓冲层上生长的 InN 薄膜衍射峰狭窄而强烈, 证明薄膜具有良好的单晶性和结晶质量, GaN(0002) 衍射峰的强弱说明了 GaN 的厚度和结晶质量不同 ((b), (c)). 图 1(a) 中直接生长 InN 的薄膜, InN(0002)

的对应衍射峰很弱, 除此之外观察到 2θ 位置在 32.2° 附近有很宽的肩峰, 这可能是由于聚集的金属 In 杂相衍射引起的.

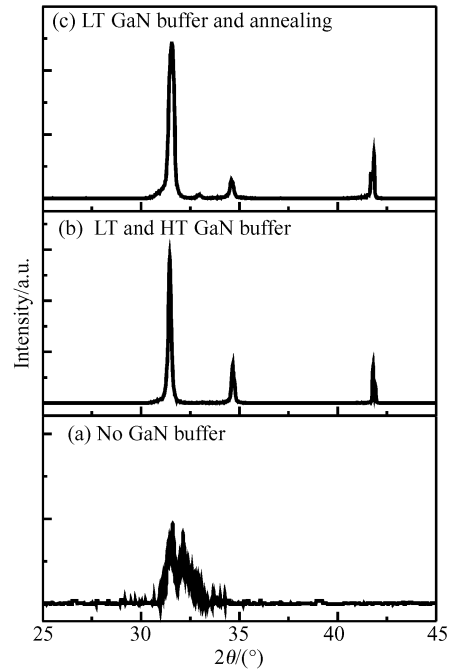


图 1 三种缓冲层条件下生长的 InN 薄膜 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD spectra of InN films with different GaN buffer layers

图 2(a), (b), (c) 分别为三种缓冲层条件下生长的 InN 薄膜表面形貌, 测量设备为 Digital Instruments 公司 NanoScope(R) III a AFM, 扫描范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. 图 2(a) 是直接在蓝宝石衬底上生长 InN 得到的形貌, 表面分布滴状和条状颗粒, 我们认为对应着聚集的金属 In 杂相, 在颗粒下层可见一些近六角形的 InN 岛状结构. 图 2(b) 为生长条件二, 用低温和高温 GaN 作缓冲层外延的 InN 薄膜表面形貌. 我们观察到较大的六角状结构, 尺寸分布在几百 nm, 这些结构是具有良好晶体质量的 InN, 同时表面还是存在一些突出区域, 将其归于残余 In

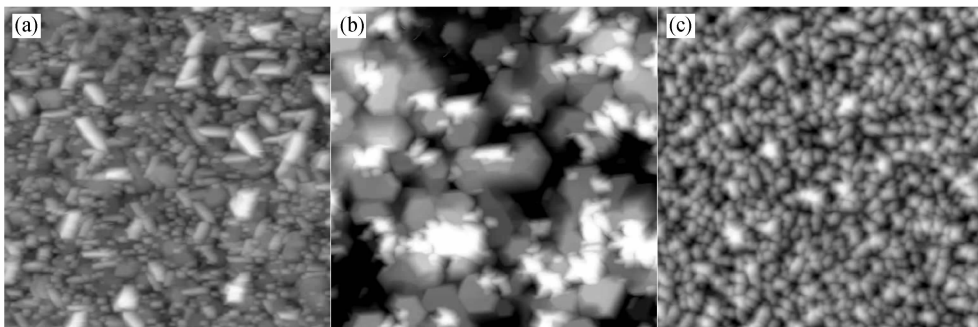


图 2 三种缓冲层条件下生长的 InN 薄膜的 AFM 形貌
Fig.2 AFM images of InN films with different GaN buffer layers

相的聚集,即使 XRD 没有探测到 In 相的存在(图 1 (b)).图 2(c)为生长条件三下得到的 InN 表面形貌,表面覆盖均匀的 InN 晶体颗粒,粗糙度较小.

表 1 总结了三种缓冲层生长条件下得到的 InN 薄膜的摇摆曲线半峰宽(XRC FWHM), $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 区域样品表面粗糙度(RMS),室温下 Hall 迁移率.比较摇摆曲线说明,生长条件三下得到的 InN 晶体质量最好;条件一生长的 InN 薄膜基本没有生长到蓝宝石上,因此摇摆曲线没有得到峰;条件二下得到的 InN(0002)摇摆曲线半峰宽为 1980° ,晶体的马赛克效应对展宽衍射峰有较大的贡献;生长条件三得到了更窄的半峰宽,较平的样品表面减少了 X 射线对各个角度的衍射. AFM 得到 InN 薄膜样品表面粗糙度的信息表明,条件三下生长的薄膜比条件二更优.通过室温下的 Hall 测量,得到条件三生长的 InN 薄膜迁移率达到 $567\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,优于条件二下生长的 $257\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,因为条件二下得到 InN 薄膜晶粒很大,表面粗糙,晶界对载流子的散射降低其迁移率.

表 1 三个缓冲层生长条件下得到的 InN 薄膜的摇摆曲线半峰宽, $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 区域样品表面粗糙度,室温下 Hall 迁移率和载流子浓度的比较

Table 1 Summary of InN parameters with different GaN buffer layers; the FWHM of XRC, the RMS of AFM($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$), the Hall mobility and carrier concentration

Buffer condition	XRC FWHM /($^\circ$)	AFM RMS/nm	Mobility /($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)	Concentration /(10^{19}cm^{-3})
No GaN buffer	N/A	37.661	N/A	N/A
LT and HT GaN buffer	1980	88.663	257	3
LT GaN buffer and annealing	1260	45.233	567	1.1

图 3 为 15K 温度下测量得到的 InN 薄膜的 PL 谱.激发光源为氩离子激光器,波长为 514.5nm ,探测器为工作于液氮环境下的 InSb,探测的波段可从可见光谱区延伸到近红外光谱区.在室温下,波长 $1600\sim 1700\text{nm}$ 的 PL 的微弱信号,对应的能量在 0.7eV 附近.随即将测量温度降低至 15K,得到了很强的发光峰,峰值位于 1710nm ,对应的能量为 0.725eV ,从而证实了 InN 的光学带隙为 0.7eV .由于非故意掺杂的 InN 薄膜背景载流子浓度较高(10^{19}cm^{-3}),产生了伯斯坦-莫斯效应,使 PL 峰位蓝移^[11].

从生长模型出发,我们对三种缓冲层条件下的 InN 生长过程进行了讨论.对于条件一直接在宝石衬底上生长 InN 薄膜,由于 InN 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格失配很大,InN 成核困难,N 容易解吸附,因此在表面留下聚集的 In 滴;条件二由于生长了较厚的 GaN 缓冲层,其六角岛结构已经形成,随后 InN 在

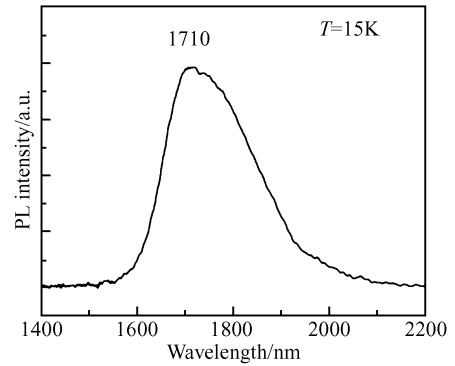


图 3 15K 温度下 InN 薄膜的 PL 谱
Fig. 3 PL spectrum of InN film at 15K

GaN 的六角结构上继续生长,以 Volmer-Weber 模式生长形成尺寸较大的六角晶柱,同时氮气分解不足,造成 In 相聚集在表面和晶界;条件三是生长完 GaN 低温缓冲层后升温进行退火,GaN 经历了再结晶的过程,表面变得很粗糙,淀积的 InN 容易在表面能低的地方成核,随后以 Stranski-Krastanov 模式生长.

4 结论

采用 MOCVD 技术在蓝宝石衬底(0001)成功外延了 InN 高质量单晶薄膜,得到了其能带带隙 0.7eV 附近对应的光致发光光谱,室温下 InN 载流子表现 n 型特性,其 Hall 迁移率达到 $567\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.通过比较三种缓冲层生长条件,即未采用缓冲层(条件一);同时采用低温 GaN 结合高温 GaN 双缓冲层(条件二);以及低温 GaN 缓冲层结合高温退火(条件三),利用 XRD 和 AFM 分析手段,发现低温 GaN 缓冲层结合高温退火过程能够得到更优表面形貌和晶体质量的 InN 薄膜.通过对 InN 薄膜生长模式的讨论,解释了薄膜表面形貌和晶体结构的差异.

参考文献

- [1] Yang F H, Hwang J S, Yang Y J, et al. Growth of high-quality epitaxy InN film with high-speed reactant gas by organometallic vapor-phase epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: L1321
- [2] Nanishi Y, Saito Y, Yamaguchi T. RF-molecular beam epitaxy growth and properties of InN and related alloys. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 2549
- [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] Matsuoka T, Okamoto H, Nakao M, et al. Optical bandgap energy of wurtzite InN. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(7):1246
- [6] Bhuiyan A G, Hashimoto A, Yamamoto A. Indium nitride (InN): a review on growth, characterization, and properties. *J Appl Phys*, 2003, 94:2779
- [7] Bernard G. Group III nitride semiconductor compounds. Oxford: Clarendon Press, 1998
- [8] Saito Y, Yamaguchi T, Kanazawa H, et al. Growth of high-quality InN using low-temperature intermediate layers by RF-MBE. *J Cryst Growth*, 2002, 237~239:1017
- [9] Higashiwaki M, Matsui T. Epitaxial growth of high-quality InN films on sapphire substrates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2003, 252:128
- [10] Yamamoto A, Imai N, Sugita K, et al. Employment of a GaN buffer in the OMVPE growth of InN on sapphire substrates. *J Cryst Growth*, 2004, 261:271
- [11] Davydo V Yu, Klochikhin A A, Emtsev V V, et al. Band gap of InN and In-rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys ($0.36 < x < 1$). *Phys Status Solidi B*, 2002, 230:R4

Influence of GaN Buffer Layer for InN Growth*

Liu Bin, Zhang Rong[†], Xie Zili, Xiu Xiangqian, Li Liang, Liu Chengxiang,
Han Ping, and Zheng Youdou

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

Abstract: The growth of hexagonal InN film on sapphire (0001) by metal organic chemical vapor deposition was investigated. The high quality InN film was obtained by using LT GaN buffer layer. The photoluminescence (PL) from InN film demonstrated that the optical band gap of InN is 0.7 eV. By comparatively studying the influence of different GaN buffer layer: no GaN buffer layer (directly grown), low-temperature (LT) and high-temperature (HT) GaN buffer layers, LT GaN and annealing at high temperatures, the better crystalline quality and the smoother surface of InN film grown by using LT GaN buffer layer were found, which could be explained by the different growth mode of InN. The electrical properties of InN film also characterized by Hall effect measurements. The highest mobility of $567\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ was obtained.

Key words: hexagonal InN; MOCVD; GaN buffer layer

PACC: 7280E; 8155H

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0101-04

* 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 (Nos. 2004AA311080, 2003AA311060, 2001AA311110), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60476030, 60390070, 60136020, 60421003), and the Natural Science Foundation of Jiangsu (No. BK2003203)

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

Received 23 November 2005