

铟镓氮薄膜的光电特性*

韩培德 刘祥林 王晓晖 袁海荣 陈 振 李昱峰 陆 沈 汪 度 陆大成 王占国

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室, 北京 100083)

摘要: 用金属有机物气相外延设备, 在氮化镓/蓝宝石复合衬底上快速外延生长铟镓氮薄膜, 并对其进行了 X 射线三晶衍射、光致发光、反射光谱及霍尔测量等实验测试。确定该薄膜为单晶, 其中 In 组分可以从 0 增加到 0.26; 在光致激发下发光光谱为单峰, 且峰值波长在 360~555nm 范围内可调; 其发光机理被证实为膜内载流子经带隙跃迁而直接复合; 并具有很高的电子浓度。但 InGaN 薄膜的结晶质量却随着 In 含量的增加而变差。

关键词: InGaN; MOVPE; PL

PACC: 6855; 8115; 7865

中图分类号: TN 304.2⁺ 6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)02-0143-06

1 引言

氮化镓(GaN)以其直接宽带隙、耐高温、耐腐蚀的优良特性, 成为近年来迅速发展的光电子材料^[1]。由于 GaN 的禁带宽度为 3.4eV, 其复合发光位于紫外, 因此在用氮化镓基制备的可见光光电子器件中, 必须用铟镓氮(InGaN)作为有源层^[2], 而 InGaN 薄膜质量的优劣, 直接关系到 GaN 基发光二极管和激光二极管等器件的性能。由于铟(In)的饱和蒸气分压较高, 这使得外延生长 InGaN 很困难, 成为研发 GaN 基光电子器件的难点之一。Nakamura 首先突破了这一难题, 并于 1994 年研制出 GaN 基发光二极管^[2]。Keller 等人注意到: 增加三甲基镓(TMGa)流量可以适当提高 In 组分的并入量^[3]; McCluskey 等人运用透射光学吸收谱测出 InGaN 薄膜具有很大的弯曲因子(bowing factor)^[4]; Parker 等人发现处于压应变和弛豫状态下的 InGaN 薄膜具有不同的弯曲因子^[5]。另一方面, Ho 等人对 InGaN 的固相非互溶性进行了讨论^[6]; Romano 等人对多量子阱材料进行退火, 发现有相分离现象^[7]; Narukawa 等

人通过电镜在 InGaN 量子阱中观察到有量子点的存在^[8]。可见, InGaN 化合物薄膜具有其它化合物所不具备的许多特点。本文所涉及到的 InGaN 薄膜是在自己组装的金属有机物气相外延(MOVPE)设备上快速生长的, 它具有良好的光学特性和高载流子浓度的电学特性。

2 实验

运用 MOVPE 设备, 在(0001)GaN/Al₂O₃ 复合衬底上生长 InGaN 薄膜。首先, 用有机溶液和 H₂SO₄+HNO₃(1:1)混合液对 Al₂O₃ 衬底去污; 其次在 H₂SO₄+H₃PO₄(3:1)混合液中对其表面进行腐蚀; 然后用去离子水冲洗干净, 并在红外灯下烘干。将该衬底装入自制的卧式 MOVPE 设备中, 在氢气(H₂)气氛中加热至 1050℃, 连续烘烤 20min 以除去表面有机物和其它金属; 然后降温至 550℃以生长 GaN 缓冲层, 紧接着以 50℃/min 速率升温至 1030℃, 生长 GaN 薄膜; 最后, 降低温度至 700~900℃之间, 以 H₂ 气为载气, 以氮气(N₂)为环境气氛, 通过快速生长将 In 组分埋于 GaN 中, 以形成

* 国家自然科学基金(No. 60086001)以及国家重点基础研究专项经费(No. G20000683)资助项目

韩培德 副研究员, 目前从事 GaN 基化合物的 MOVPE 生长及其发光二极管的制备。

刘祥林 副研究员, 目前从事 GaN 基化合物的 MOVPE 生长及其发光二极管的制备。

陆大成 研究员, 目前从事半导体材料和器件的工作。

InGaN 薄膜. 其中三族有机源来自国产三甲基镓(TMGa)和国产乙基二甲基铟(EDMIn), 氮源来自进口高纯氨(NH₃), 通过它们的反应生成 GaN 和 InGaN 薄膜, 生长时压强为 10⁴Pa. 本文涉及 4 个样品, 其主要参数列于表 1 中.

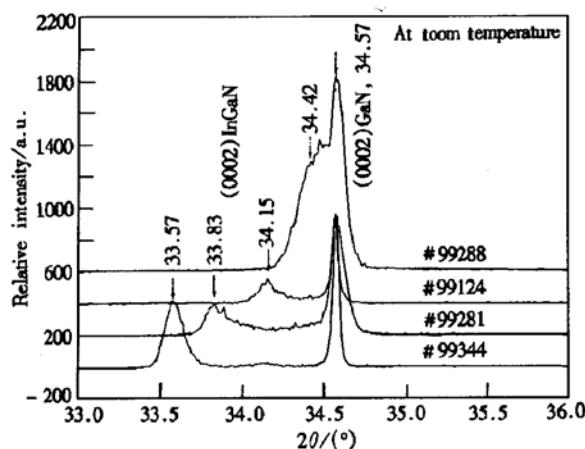
表 1 样品的主要参数

Table 1 Main parameters of samples

Samples	Thickness of GaN	Thickness of InGaN	InGaN growth temperature	InGaN growth speed
99288	1.2 μm	0.4 μm	850°C	0.8 μm/h
99124	0.8 μm	0.4 μm	800°C	0.4 μm/h
99281	1.2 μm	0.4 μm	750°C	0.8 μm/h
99344	1.2 μm	0.8 μm	800°C	1.6 μm/h

3 结果和讨论

所有样品表面光亮, 显金黄色, 其颜色深度随 In 组分的提高而加重, 这是因为 InGaN 的带隙越来越窄, 从而吸收了日光中的短波部分, 反射长波部分的缘故. 为了检测 In 组分, 我们选用了 X 射线衍射, 以避免光致发光(PL) 中非线性所造成的误差. 图 1 为 4 个样品的 X 射线三晶($\theta/2\theta$) 衍射谱, 其中右侧高峰为 GaN(0002), 左侧低峰为 InGaN(0002), 其

图 1 不同 InGaN/GaN 薄膜(样品)的 X 射线 $\theta/2\theta$ 三晶衍射谱Fig. 1 X-ray $\theta/2\theta$ triangle crystal diffraction spectra of different InGaN/GaN layers

相对衍射强度与膜厚有关. 根据 X 射线衍射公式 $2csin\theta = \lambda$, 及 Vegard 定律 $c_{InGaN} = (1 - x)c_{GaN} + xc_{InN}$, 计算出 InGaN(0001) 晶面间距, 和 In 组分占该化合物的百分比, 其结果分别列于表 2 中. 除 # 99288 样品的 InGaN(0002) 峰与 GaN(0002) 峰有

部分重叠外, 其它样品都有独立的 InGaN(0002) 峰. 尽管这些半峰宽较宽, 大约在 6~8' 范围内, 比 GaN(0002) 半峰宽(3')大出一倍多, 但足以说明 In 原子并入了 GaN 中, 且在其中处于晶格位置. 实验又证明 InGaN(0002) 半峰宽不会随着该薄膜的增厚而明显变窄, 因此我们认为 InGaN(0002) 峰较 GaN(0002) 峰的增宽部分主要是由 InGaN 薄膜的结晶质量变差引起的, 而 InGaN/GaN 界面晶格大失配所产生的影响则较小. 对比上述样品可见, 随着 In 组分的增加, InGaN 薄膜的结晶质量将会越来越差.

表 2 InGaN 薄膜的主要测量值

Table 2 Main measured values of InGaN layers

Samples	$2\theta/(^\circ)$	FWHM	c_{InGaN}/nm	In percent /%	E_{InGaN}/eV	b/eV
99288	34.42	-	0.52025	4.57	2.9342	8.88
99124	34.15	6.5'	0.52460	10.7	2.6962	5.59
99281	33.83	?	0.52965	19.4	2.4390	4.85
99344	33.57	7.8'	0.53348	26.1	2.2322	3.97

图 2 下方黑色方块为 PL 谱测得的不同 InGaN 的能隙. 这些能隙偏离了 InGaN 组分的线性关系(由 GaN 和 InN 构成的直线), 并用曲线将它们、

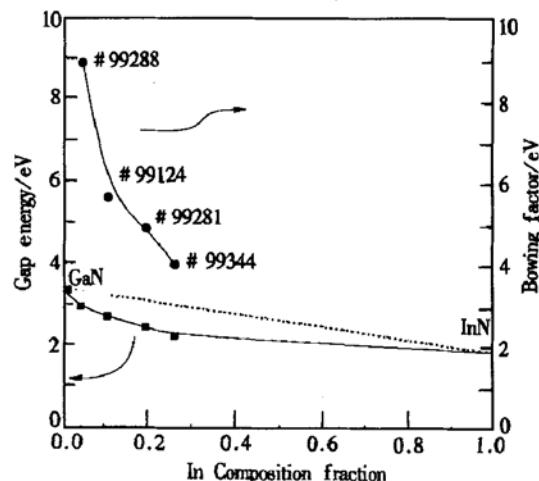


图 2 InGaN 薄膜的能隙以及相对应的弯曲因子与 In 组分的关系

Fig. 2 Energy-gap change of InGaN layers and related bowing factor versus In composition

GaN 和 InN 连接起来, 以显示不同 In 组分的偏离量. 为了描述 PL 测得的峰值能量和 X 射线衍射测出的 In 含量之间的非线性关系, 引入了弯曲因子(bowing factor) $b^{[4]}$, 即: $E_{g, InGaN} = (1 - x)E_{g, GaN} + xE_{g, InN} - bx(1 - x)$. 尽管这样, b 值还是随 x 而改

变, 即 b 是 x 的函数, 这是与以往报道内容的最大区别。不同 In 组分的 b 值被计算出, 以圆点显示在图 2 上部, 并用曲线连接。从图中可见, 在 In 少的一段, b 值较大, 随后逐渐减小。其中 10%~20% In 组分的 b 值(5.6~4.8eV)与 McCluskey 的结果^[4]接近。而在其右侧, b 值将进一步减小; 在其左侧, b 值可达到 10~20eV。因此, 由 b 所构成的非线性项还有待于进一步完善。

图 3 为样品# 99124 在不同温度下的光致发光谱。该谱为单峰, 半峰宽为 50nm(约 250meV)。光致发光峰峰值强度随着温度的降低而增强, 这是因为在降温过程中载流子的复合越来越多地集中到带边跃迁, 而其它形式的复合则相应地减少(如声子参与的非辐射复合)。该发光单峰随着温度的降低而略有蓝移, 这是由于晶格随温度略有变化, 点缺陷也随温

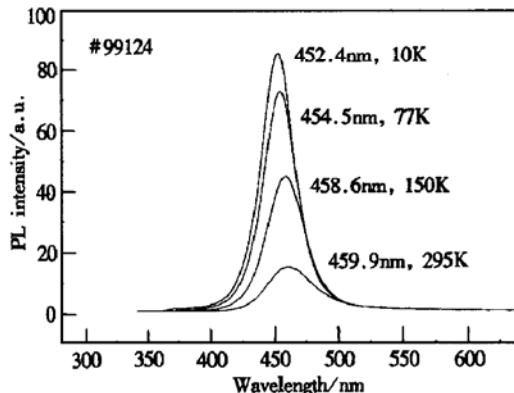


图 3 样品# 99124 中 InGaN 薄膜在不同低温下的光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra of InGaN layer in # 99124 sample at different low temperature

度的降低而冻结, 从而引起禁带宽度的微小改变, 这一改变被描述在图 4 中(实心方块)。除此之外, 图中还显示了另外三个样品的低温光致发光谱峰值波长的变化, 它们都有相同的现象。这一现象可以用 Varnish 经验公式 $E = E_0 - \alpha x^2 / (\beta + x)$ 对其进行拟合, 并以实线的形式显示在图 4 中, 其拟合参数列于表 3 中。从中可见, α 因子是 4×10^{-4} eV/K 值, 与文献[9]接近, 而 β 因子是 300K 值, 比文献[9]中所报道的结果减少了一半。虽然, 该文献中的样品也是由本组提供, 但那时样品的质量不好、有多峰出现。另外, 上述 4 个样品的变激发密度峰值谱被显示在图 5 中, 其相对激发强度随激发功率的增大而增加, 并未出现饱和现象, 因此可以说这些样品的光致发光

与杂质能级无关。这一现象与前面的变温光致发光实验共同说明了 InGaN 薄膜的发光峰为带边峰, 即载流子是经带隙直接跃迁复合发射光子, 而非通过杂质能级间接跃迁。

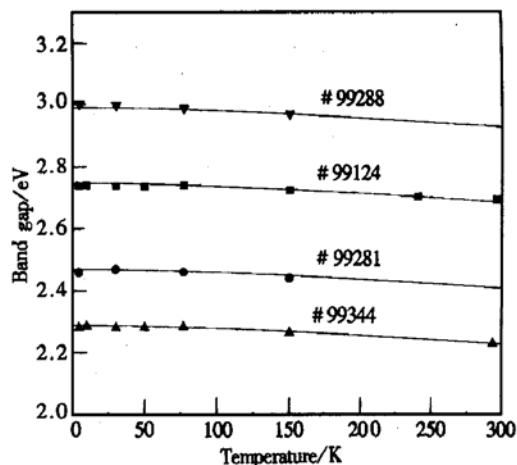


图 4 不同 In 组分 InGaN 薄膜的能隙随温度的变化关系

Fig. 4 Band gap change of photoluminescence peak of InGaN layers at different temperature

表 3 图 4 中不同 InGaN 样品测量值的 Varnish 经验公式的模拟参数

Table 3 Simulation parameters of Varnish experience formula on different InGaN samples in Fig. 4

Samples	Parameters for curve simulation		
	E_0/eV	$\alpha/(\text{eV} \cdot \text{K}^{-1})$	β/K
99288	2.99		
99124	2.75	4×10^{-4}	300
99281	2.47		
99344	2.29		

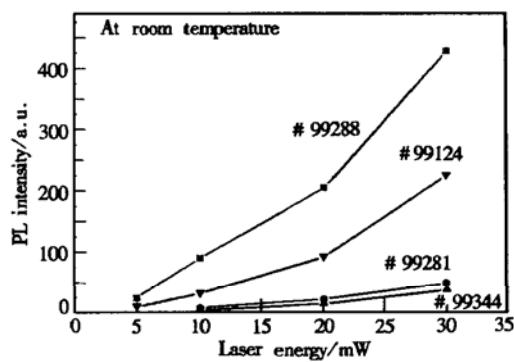


图 5 不同 In 组分 InGaN 薄膜的光致发光强度在室温下随激发功率的变化

Fig. 5 Photoluminescence intensity change of InGaN layers on different exciting power at room temperature

图 6 为样品的光学反射谱。它是由三部分组成的：长波长区($> 700\text{nm}$)，台阶区($400\sim 700\text{nm}$)和短波长区($< 400\text{nm}$)。在长波长区(也称为低能区)，这些低能光子很难被样品吸收，但随着入射波能量的增加，逐渐可以激发样品内的杂质和激子，因此样品的反射比逐渐下降。当杂质和激子的吸收趋于饱和时，则出现平台(即台阶的上部)。当入射波的能量增加到与带隙相等时，则出现吸收边，反射比急剧下降。在短波长(即高能)区，入射波大部分被吸收，光的反射比接近零。禁带宽度的估算与透射谱相似，即吸收边的切线与台阶上沿线的交点，也可以通过进一步计算获得(这里省略)。由反射谱测得的带隙非常接近由光致发光所测得的带隙，其微小差别可以认为是由样品的非均匀性，或系统的测量误差所造成的。

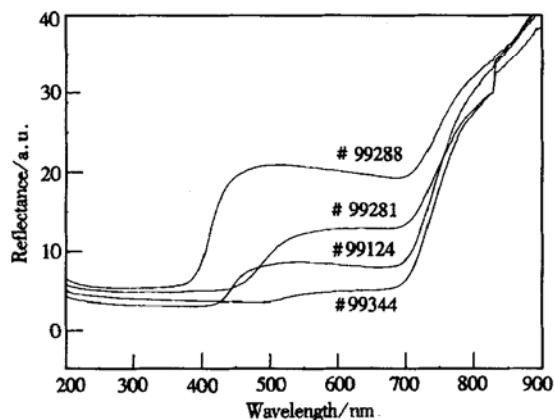


图 6 不同样品的 InGaN 薄膜的光学反射谱

Fig. 6 Optical reflection spectra of different InGaN layers at room temperature

图 7(a) 为样品在室温下的光致发光相对强度谱，以显示其发光强度随峰值波长的变化。所有的样品都是在相同的 40mW 激发功率下测试的，但所用的光电倍增管锁相放大器的测量档不同。样品# 99124 和# 99288 的光致发光谱是在 25mV 档测量，样品# 99281 是在 2.5mV 档测量，而样品# 99344 则是在 0.25mV 档测量。为此，我们将后两个样品的发光光谱分别减小 10 和 100 倍，并入图 7(a) 中，故其噪声也分别减少了 10 和 100 倍。从中可见，In 并入 GaN 中越多，该 InGaN 发射的波长越长，其发光峰峰值也就越弱。样品# 99124 的峰值强度是样品# 99288 的 $1/5$ ，样品# 99281 的峰值强度又是样品# 99124 的 $1/4.5$ ，而样品# 99344 的峰值

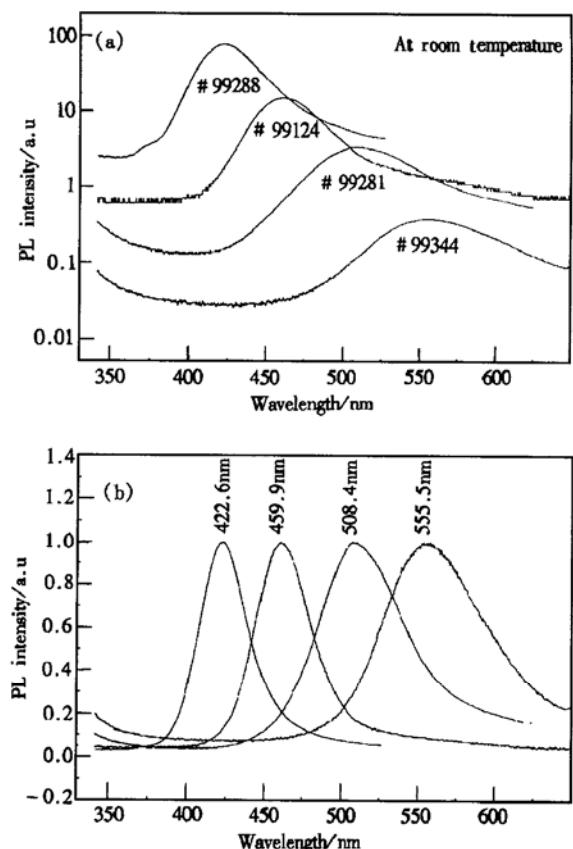


图 7 室温下不同 In 组分 InGaN 薄膜的光致发光光谱 (a) 用对数坐标表示；(b) 对图(a) 归一化后，用线性坐标表示

Fig. 7 Photoluminescence spectra of InGaN layers with different In composition at room temperature
(a) shown in logarithmic coordinate; (b) shown in linear coordinate

强度又是样品# 99281 的 $1/8.3$ 。由于各样品的峰值强度相差巨大，故采用对数坐标表示。尽管 InGaN 薄膜的发光强度随波长的增加而减少，但它们仍然高于或等于 GaN 发光强度，因此，在 $360\sim 420\text{nm}$ 之间必存在一个极值，即生长质量和发光强度的综合最佳值，这对研制紫外光电子器件是十分有利的。对图 7(a) 中的三条曲线进行归一化后，得到图 7(b)，可见 InGaN 薄膜的发光峰半峰宽随波长的增加而变宽。对比样品# 99344 和# 99124，前者与 GaN 的晶格失配比后者与 GaN 的晶格失配增加了 1 倍多(从 1.2% 到 2.9%)，X 射线衍射峰的半峰宽也增大了一些(从 6.5 到 $7.8'$)，光致发光的半峰宽增加了一倍左右(从 38.5 到 82nm)，但前者的发光强度只有后者的 $1/37$ 。因此，该结晶质量变差可能是晶格的扭曲，也可能是 In 的组分调制。虽然，许多文献报道在 InGaN 量子阱中发现了量子点，但在

InGaN 体薄膜中是否存在量子点,还没有确凿的证据。

我们对上述 4 个 InGaN 样品进行了霍尔测量,其结果列于表 4 之中,这些样品的电阻率较低,载流子浓度高达 $10^{19}/\text{cm}^3$ 数量级。由于未有意掺杂 GaN 的电子浓度仅有 $10^{16}/\text{cm}^3$ 数量级,故下层 GaN 对其上 InGaN 的电学参数影响较小。所以,这些电学特性很可能与 InGaN 中的缺陷有关,其机理有待进一步的研究。

表 4 上述 InGaN 样品的霍尔测量结果

Table 4 Hall measurements on InGaN samples mentioned above

Samples	Resistivity /($\Omega \cdot \text{cm}$)	<i>f</i> -factor	Electron density/ cm^{-3}	Mobility /($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
99124	4.913×10^{-3}	0.9921	-2.096×10^{19}	60.7
99281	5.409×10^{-3}	0.9260	-4.8828×10^{19}	23.4
99288	3.899×10^{-3}	0.9629	-2.5512×10^{19}	62.8
99344	1.071×10^{-3}	0.8191	-8.8761×10^{19}	65.9

4 结论

运用金属有机物化学气相外延(MOVPE)设备,在 GaN/Al₂O₃ 复合衬底上外延生长 InGaN 薄膜。经 X 射线的三晶衍射证实,这些薄膜为单晶,且其 In 组分可以控制在 0~0.26 范围内。经 PL 谱测试,这些薄膜没有出现多峰现象,而是单峰,且峰值波长具有很宽的调节范围(360~555nm),在该范围内,随着 In 含量的增大,X 射线衍射峰的半峰宽和 PL 谱的半峰宽都增加,PL 谱的峰值强度也减弱,故可以说 InGaN 的结晶质量是在递减。另外,在降温的过程中(从室温到 5K),PL 谱的峰值强度是在不断增强;在变功率 PL 谱中,PL 谱的峰值强度也是

线性增加,故可以确认该薄膜的发光是载流子经带隙直接跃迁复合所为,而非经杂质能级的间接跃迁。经光学反射谱证实了这些薄膜的禁带宽度,并与光致发光谱测试的结果相符。

致谢 本文作者在实验过程中得到了中国科学院半导体研究所王玉田研究员、王万年研究员、万寿科高级实验师、樊志军工程师、孙学浩高级实验师、北方交通大学侯延波教授的大力帮助和支持,特在此一并表示诚挚的感谢。

参考文献

- [1] Liang Chunguang, Zhang Yi. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(2): 89[梁春广, 张翼. 半导体学报, 1999, 20(2): 89]
- [2] Nakamura Shuji, Mukai Takashi, Senoh Masayuki. Appl Phys Lett, 1994, 64: 1687
- [3] Keller S, Keller B P, Kapolnek D, et al. Appl Phys Lett, 1996, 68: 3147
- [4] McCluskey M D, Van de Walle C G, et al. Appl Phys Lett, 1998, 72: 2725
- [5] Parker C A, Roberts J C, Bedair S M, et al. Appl Phys Lett, 1999, 75: 2566
- [6] Ho I-hsiu, Stringfellow G B. Appl Phys Lett, 1996, 69(18): 2701
- [7] Romano L T, McCluskey M D, Van de Walle C G, et al. Appl Phys Lett, 1999, 75(25): 3950
- [8] Narukawa Yukio, Kawakami Yoichi, Funato Mitsuru. Appl Phys Lett, 1997, 70: 981
- [9] Yan Hua, Lu Liwu, Wang Zhanguo. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(2): 166[阎华, 卢厉吾, 王占国. 半导体学报, 2001, 22(2): 166]

Optical and Electronic Properties of InGaN Thin Film Layers^{*}

Han Peide, Liu Xianglin, Wang Xiaohui, Yuan Hairong, Chen Zhen, Li Yufeng,
Lu Yuan, Wang Du, Lu Dacheng and Wang Zhanguo

(*Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: InGaN layers grown on GaN/Al₂O₃ complex substrates by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) are studied by X-ray diffraction, photoluminescence (PL), optical reflectance and Hall measurements. It is found that: (1) these InGaN layers are the single crystals, and their In composition could be increased from 0 to 0.26; (2) single peak, no multi-peaks, in the photoluminescence spectra can be controlled between 360 and 555nm; (3) these photoluminescence are from direct carrier-combination over energy gap, instead of indirect combination through impurity levels; (4) there is high electron density in the layers; (5) the crystalline quality of InGaN layers decreases with the increasing of In composition.

Key words: InGaN; MOVPE; PL

PACC: 6855; 8115; 7865

Article ID: 0253-4177(2002)02-0143-06

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60086001) and Special Funds of National Key Basic Research Plan of China (No. G20000683)

Han Peide associated professor. He is engaged in MOVPE growth of GaN semiconductor compounds semiconductor materials and fabricating GaN light emitting diode.

Liu Xianglin associated professor. He is engaged in MOVPE growth of GaN semiconductor compounds semiconductor materials and fabricating GaN light emitting diode.

Lu Dacheng professor. He is engaged in semiconductor materials and devices.

Received 26 April 2001, revised manuscript received 28 August 2001

©2002 The Chinese Institute of Electronics