

高质量立方相 InGaN 的生长

李顺峰 杨 辉 徐大鹏 赵德刚 孙小玲 王玉田 张书明

(中国科学院半导体研究所 国家光电子工艺中心, 北京 100083)

摘要: 利用 LP-MOCVD 技术在 GaAs(001) 衬底上生长了高质量的立方相 InGaN 外延层。研究了生长速率对 InGaN 质量的影响, 提出一个简单模型解释了在改变 TEGa 流量条件下出现的 In 组分的变化规律, 实验结果与模型的一次项拟合结果较为吻合, 由此推断, 在现在的生长条件下, 表面单个 Ga 原子作为临界晶核吸附 Ga 或 In 原子实现生长的模型与实际情况较为接近。对于晶体质量的变化也给予了说明。得到的高质量立方相 InGaN 室温下有很强的发光峰, 光致发光峰半高宽为 128meV 左右。

关键词: InGaN; MOCVD 生长; 光致发光

PACC: 8115; 7855 **EEACC:** 0520F; 2520

中图分类号: TN304.2' 6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)06-0548-06

Growth of High Quality Cubic-Phase InGaN

LI Shun-feng, YANG Hui, XU Da-peng, ZHAO De-gang, SUN Xiao-ling,
WANG Yu-tian and ZHANG Shu-ming

(National Center of Optoelectronics Technology, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

Received 9 June 1999, revised manuscript received 21 September 1999

Abstract: High quality cubic-phase InGaN has been grown on GaAs(001) substrate by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). The influence of growth rate on the quality of the InGaN epilayer is investigated and a simple model to explain the variations in In components at different TEGa flow rates is proposed. The experimental result is agreement with the first-order item of the model. A single Ga atom on the surface can act as a critical core to capture the Ga or In atom, and realize the growth. Variations in the InGaN crystal quality which are caused by the change of the TEGa flow rate, are pointed out and simply

LI Shun-feng (李顺峰), male, born in 1974. He is a postgraduate for Master of Science in working at the growth and measurements of GaN semiconductor materials and devices.

YANG Hui(杨辉), male, born in 1961. He is a professor, working at the research on GaN semiconductor materials and devices.

XU Da-peng(徐大鹏), male, born in 1973. He is postgraduate for Doctor, working at GaN semiconductor materials and devices.

1999-06-09 收到, 1999-09-21 定稿

explained. At room temperature, strong emission dominates the high quality cubic phase InGaN PL spectrum, whose full width of half maximum (FWHM) is 128meV.

Key words: InGaN; MOCVD growth; photoluminescence

PACC: 8115; 7855 **EEACC:** 0520F; 2520

Article ID: 0253-4177(2000)06-0548-06

1 引言

GaN 及其III族氮化物合金是宽带隙半导体中非常有前景的材料。它在光电子领域及电学器件方面的应用前景,吸引了众多科研工作者的注意^[1-3]。随衬底和生长温度的不同,生长的 GaN 有六方和立方两种晶相。目前,以蓝宝石为衬底生长的六方相 GaN 研究取得了很大的进展^[4,5],因而,六方相 GaN 的研究备受重视。而立方相 GaN 的研究开展得较少。原因是立方相是亚稳相^[6],难于获得高质量的立方相 GaN,而且容易形成与六方相的混合相^[7]。

但与六方相相比,立方相有很多优点^[8,9]。首先,立方相 GaN 可以解决六方相难以克服的解理问题,后步工艺可以完全与成熟的 GaAs 工艺兼容;其次,立方相 GaN 的禁带宽度(3.2eV)比六方相(3.4eV)低,生长温度也低,有利于蓝光和绿光区 InGaN 合金的生长。另外,立方相 GaN 可望有较高的迁移率,更容易实现 P 型掺杂。目前,立方相 GaN 的生长和器件研究也取得了重大突破^[10,11]。晶体质量有了很大提高,本底载流子浓度已降到 10^{16}cm^{-3} 以下,光致发光半高宽为 50meV^[12]。在此基础上,我们实现了 P-N 结发光^[13]。

InGaN 是直接带隙材料,带宽从 3.2eV 到 1.92eV。作为 LED 结构的有源区,可以适用于从紫外到橙光很宽的波段范围。但 InGaN 的生长存在着许多难以解决的问题^[14-16],如相分离、组分不均匀、表面 In 的凝聚。研究人员已经进行了许多有关的生长和性质研究,获得了很大突破^[17]。我们进行了 InGaN 生长的研究,获得了 In 组分为 17%、光致发光半高宽为 216meV 的较高质量的高组分立方相 InGaN^[18]。并利用 XRD 研究了 InGaN 的应变^[19]。

立方相 InGaN 对于实现蓝绿光发射更加容易。简单计算表明^[5,18],只需大约 10% 左右的 In 组分,通过 Zn 掺杂作为复合中心^[5]即可实现绿光发射。因此,高质量、低 In 组分 InGaN 是必不可少的。

本文报道了用 LP-MOCVD 方法生长的 InGaN 光致发光结果,得到了光致发光半高宽为 128meV 左右的低 In 组分 InGaN。研究了 TEGa 流量与生长的 InGaN 样品的组分及光致发光半高宽的关系,并根据生长动力学提出了一个模型对实验结果进行了解释。

2 实验

我们采用低压(10^4Pa)MOCVD 方法在 GaAs 衬底上生长 GaN,在其上生长 InGaN,使用三乙基镓(TEGa)为镓源,三甲基铟(TMIn)为铟源,高纯 NH₃ 为氮源,氢气为载气。首先,生长 10min GaAs,然后在 550°C 条件下生长一个低温缓冲层(Buffer),接着在 850°C 条件下生长 0.8μm 立方相 GaN 外延膜,最后在 730°C 条件下生长 0.3μm 的 InGaN,生长 InGaN 的源流量为: NH₃ 流量为 180mmol/min, TMIn 流量为 4.4μmol/min, TEGa 流量分别为 4.4μmol/min、7.0μmol/min、8.8μmol/min、11μmol/min、13μmol/min, 生长时间分别为 60min、38min、30min、25min、20min, 以获得近似相同的 InGaN 厚度。我们用 PL 谱研究样品的光学性质,激发光源为 25mW 的 He-Cd 激光,中心波长为 325nm。用光学显微镜观察样品表面。

3 实验结果与讨论

生长的样品表面光亮如镜,在光学显微镜下观察没有发现 In 滴。

图 1 为典型的 GaN、InGaN 的光致发光谱。图 1(a) 中 GaN 的光致发光谱在 386nm 处有较强的近带边峰，在 435nm 处有一个峰，我们怀疑与缺陷有关，有待于进一步证实。在 555nm 处存在黄光峰。图 1(b) 中位于 403nm 处的峰为 InGaN 的近带边发射峰，可以看到，InGaN 发光峰的强度更强(比 GaN 强约一个数量级)，半高宽更宽，带边与黄光峰相对强度约为 110，远大于 GaN 的带边与黄光峰相对强度比。近带边发光峰随组分不同而移动，这与六方相 GaN、InGaN 的光致发光有同样特点^[17]。

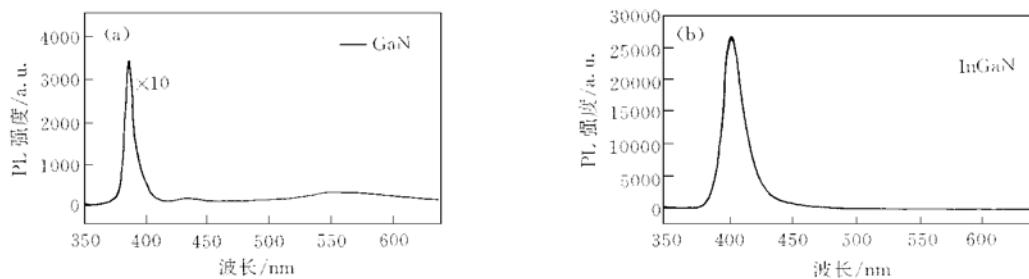


图 1 典型的 GaN 和 InGaN 的室温光致发光谱

FIG. 1 PL Spectra at Room Temperature of Typical GaN and InGaN

图 2 为不同 TEGa 流量生长的 InGaN 的室温光致发光谱。图中显示出很强的 InGaN 带边发光峰，波长从 398nm 到 406nm。由图中可以看出，样品中黄光峰强度相对带边很小。峰位随 TEGa 流量的增加而向长波方向移动。

图 3 为这五个改变 TEGa 流量的样品的峰位、半高宽与 TEGa 流量的关系。具体数值见表 1。从图中发现，光致发光峰位有随 TEGa 流量增加而红移的趋势。说明此时 In 组分随 TEGa 流量增加而增加。光致发光半高宽在 TEGa 流量从 4.4μmol/min 到 11μmol/min 之间明显随 TEGa 流量增加而增加，而在 11μmol/min 到 13μmol/min 出现半高宽降低。

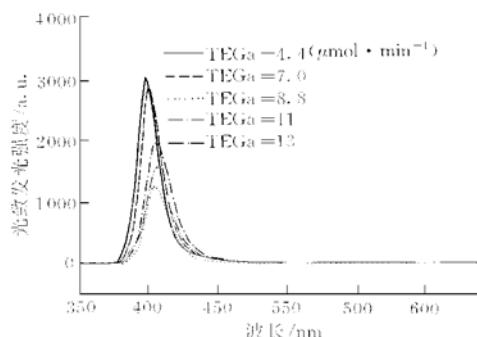


图 2 不同 TEGa 流量生长样品的室温光致发光谱

FIG. 2 PL Spectra at Room Temperature for Samples Grown Under Different TEGa Flow Rates

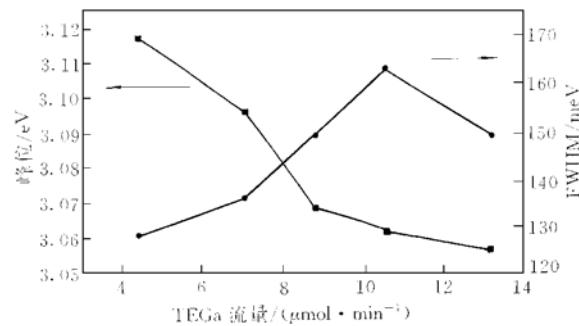


图 3 不同 TEGa 流量样品的峰位、半高宽与 TEGa 流量的关系

FIG. 3 Relationship Between Peak Position and FWHM of Different Samples and TEGa Flow Rate

我们利用 Bedair^[20]等人的模型，

$$F_{in} = F_g + F_d + F_m \quad (1)$$

其中 F_{in} 为到达表面的 In 流量； F_g 为 InGaN 中的 In 掺入量； F_d 为逸出 InGaN 表面的 In 原子速率，包括

解吸附和由于 In—N 键断裂后逸出的 In 原子, F_d 主要是生长温度、样品表面反应的函数, 也受 In 的掺入量的微弱影响; F_m 为形成 In 滴的 In 原子消耗速率, 单位均为 atoms/(cm² • s)。在我们的生长过程中, 由于 In 流量较小, V/III 比比较大, 生长温度较高, 观察不到 In 滴的出现。因此, 可以忽略这一项。一方面, 在 TEGa 流量增大时, 生长速度加快, 样品表面吸附的原子或原子团密度增加, 成键位置增加, 导致 In 原子结合的机会增加^[20]; 另一方面, 较快的生长速度使更多的 In 原子未来得及从表面解吸附, 就被生长的 GaN 结合、覆盖。两方面的作用使 F_d 减小、 F_m 增大, 最终掺入的 In 组分明显增加。图 4 中当 TEGa 流量再增加时, Ga 原子数量较多, In/Ga 比变小, In/Ga 比的影响已超过了上述生长速度对 In 掺入量的影响, In/Ga 比成了决定组分的主要因素。结果造成在此 TEGa 流量范围内 In 的组分增加的趋势减缓。最终, TEGa 流量再增加, In/Ga 比将决定样品中的 In 组分。

这个结果, 与相图不一致。但 MOCVD 生长是一个非平衡的生长过程, 相图是平衡条件下得出的, 因此会有偏离相图的现象。对上面的实验结果, 我们给出了一个模型予以解释。

由外延生长的格罗夫(Grove)模型可得^[21]:

$$J = h_g(C_g - C_s) \quad (2)$$

其中 J 为主气流流向衬底表面的粒子流密度(atoms/(cm² • s)); C_g 为主气流中的反应剂浓度(atoms/cm³); C_s 为样品表面的反应剂浓度(atoms/cm³)。在现在的生长条件下, Ga 原子生长处于质量输运控制的过程。In 原子在样品表面的寿命短, In—N 键强度低, 大量的 In 从表面挥发, In 原子结合在表面的反应速率相对很低, In 原子的生长处于表面反应控制的过程。由于我们的样品 In 组分较低, 因此忽略 In 原子对生长速度的影响, 认为整个生长由质量输运控制。此时, 表面浓度 $C_s \rightarrow 0$, 有

$$J = h_g C_g \quad (3)$$

原子统计理论认为^[21], 如果在单位衬底表面上有 N_0 个吸附原子的位置。若这些吸附位置只吸附一个原子有 N_1 个; 吸附两个原子组成原子对有 N_2 个; 吸附三个原子形成的原子团有 N_3 个; 吸附 n 个原子形成的原子团有 N_n 个。统计计算得到他们在衬底表面的分布为:

$$\frac{N_n}{N_0} = \left[\frac{N_1}{N_0} \right]^n \exp(E_n/kT) \quad (4)$$

式中 E_n 是由 n 个原子形成原子团时的结合能。

设 δ_n 为吸附在表面的单个由 n 个原子组成的原子或原子团周围的吸附位置数, 则包含不同数目原子的原子或原子团给出的吸附位置总数分别为:

$$S_n = \delta_n N_0 \left[\frac{N_1}{N_0} \right]^n \exp(E_n/kT) \quad (5)$$

在衬底表面上吸附的单一原子的数目为: $N_1 = J\tau$, 式中 τ 为吸附原子在衬底表面的寿命(停留时间)。

在一定条件下, 如果包含 n 个原子的原子团可以成为临界晶核俘获吸附原子实现稳定化, 那么小于 n 个原子组成的原子团不能成为临界晶核, 因而不能稳定在表面; 大于 n 个原子组成的原子团同样可以结合吸附原子, 实现生长。一定条件下, 总能够吸附表面原子实现稳定化的吸附位置数为:

$$S = \sum_n S_n \quad (n \geq \text{临界晶核包含的原子数}) \quad (6)$$

在现在较低的生长温度下, 我们假设吸附在表面的单个 Ga 原子可以结合 In 原子或 Ga 原子, 稳定在表面, 实现生长。由简单数量级估计, 可以只取一次项。

$$S = S_1 = \delta_1 N_1 \exp(E_1/kT) \quad (7)$$

另外, 对于一个成键位置, In 原子和 Ga 原子的最终结合几率是不同的。设 Ga 原子的相对结合几率为

表 1 改变 TEGa 流量时, InGaN 样品的光致发光峰位、半高宽对于峰位随 TEGa 流量的变化

Table 1 Peak Position, FWHM of Various InGaN Samples Corresponding to Different TEGa Flow Rates

TEGa 流量/(μmol • min ⁻¹)	峰位/nm	半高宽/meV
4.4	398	128
7.0	400	137
8.8	404	146
11	405	160
13	406	149

P_{InGa} 设为 1, 分解几率为 P_{DIn} , 设为 0; In 原子的相对结合几率 P_{DIn} 大致为 In 原子、Ga 原子在样品表面的寿命比. 我们这里假设 Ga 原子和 In 原子的寿命均不随流量改变, 由文献[19]报道, In 原子的相对结合几率可取为 0.1. In 原子的分解几率 P_{DIn} 与 In—N 键的强度成反比, 估算为 0.5. 得到单个 In 原子与单个 Ga 原子最终掺入几率比为:

$$q = \frac{P_{\text{DIn}} - P_{\text{DIn}}P_{\text{In}}}{P_{\text{InGa}} - P_{\text{DIn}}} \quad (8)$$

In 在样品中的百分含量 I 与上面提到的 S 、 q 成正比, 还与反应物中的 In 的百分含量 p 成正比

$$p = F_{\text{In}} / (F_{\text{In}} + F_{\text{Ga}}) \quad (9)$$

F_{In} 、 F_{Ga} 分别为反应物中的 In、Ga 流量, 由此得到

$$I \propto S_1 p q \quad (10)$$

式(5)中 δ_1 和 E_1 为常数, 可得:

$$I = A N_1 q p \quad (11)$$

A 为拟合参数.

图 4 为 In 组分随 TEGa 流量改变的理论分析结果与实验结果的比较. 图中一次项拟合曲线的变化趋

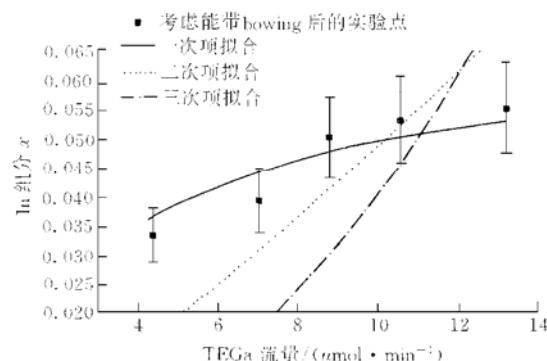


图 4 In 组分随 TEGa 流量变化关系理论分析结果与实验点的比较

FIG. 4 Theoretical Results and Experiment Points for Variation of In Components With Different TEGa Flow Rates

势与实验点变化趋势相象. 同时给出了二次项与三次项拟合的结果, 即两个或三个原子组成的原子团作为临界晶核, 吸附 Ga 原子或 In 原子实现生长, 这两条曲线与实验点差异很大. 由图中的结果可以看出单个表面吸附原子吸附 Ga 或 In 原子的模型拟合结果与实验结果吻合得比较好, 证明我们前面的假设基本是正确的.

由于随着 TEGa 流量的增加, 生长速度加快, In 原子的掺入速率 F_g 增加, In 原子在样品中的状态有所改变, 生长结果倾向于 In 组分分布不均匀, 导致半高宽增加. 但是, 在我们的实验中, 半高宽与 In 组分的数值对应关系与具体的生长条件有密切关系, 并非 In 组分高的样品一定比组分低的样品光致发光质量差. 表 1 中在 TEGa 流量达到 $11 \mu\text{mol}/\text{min}$ 以上时, 半高宽反而稍有减小, 原因有待进一步澄清.

在上述条件下, 我们获得了峰位在 398nm , 光致发光半高宽在 128meV 的 InGaN. 光致发光测量中, In-GaN 的近带边峰比 GaN 材料大一个数量级. 在同步辐射 X 射线衍射中^[18], 我们的样品在(002)和(004)方向能清楚地分辨出 GaN 和 InGaN 的衍射峰, 而且没有发现六方相的 GaN 和 InGaN 的衍射峰, 表明我们获得了较纯的立方相 InGaN.

4 结论

我们用 LP-MOCVD 方法在 GaAs(001) 衬底上制备了高质量的立方相 InGaN 薄膜。给出了典型的 GaN 和 InGaN 的 PL 谱，分析了其特征，并利用 PL 测量确定其带边峰位在 398nm 到 406nm，半高宽在 128meV 到 160meV 之间。研究了 InGaN 光致发光随 TEGa 流量变化的趋势。发现保持其它条件不变，增加 TEGa 的流量时，光致发光峰位出现红移，即 In 组分增加；随着 TEGa 流量的增加，组分增加的趋势趋于缓和。光致发光半高宽先增加后减小。对此，我们用一个生长模型给予了解释，根据模型分析推断，样品的生长很可能是由单个表面吸附原子结合其它吸附原子实现成核为主的生长过程。

参 考 文 献

- [1] S. Nakamura and Gerhard Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, 1997.
- [2] H. Okumura, K. Ohta, G. feuillet *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1997, **178**: 113—133.
- [3] H. Yang, O. Brandt and K. Ploog, *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1996, **194**: 109.
- [4] S. Nakamura, M. Seonh and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 2390.
- [5] S. Nakamura, M. Seonh and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 932.
- [6] X. L. Sun, Hui Yang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2827.
- [7] De-sheng Jiang, M. Ramsteiner and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **96**(12): 943.
- [8] O. Brandt, Hui Yang, H. Kostial *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2707.
- [9] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 932.
- [10] 孙小玲, 杨辉, 等, 半导体学报, 1999, **20**(3): 225[SUN Xiao-ling, YANG Hui *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, **20**(3): 225].
- [11] 赵德刚, 杨辉, 等, 半导体学报, 1999, **20**(8): 723[ZHAO De-gang, YANG Hui *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, **20**(8): 723].
- [12] D. P. Xu, Hui Yang *et al.*, to be submitted.
- [13] Hui Yang and L. X. Zheng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2598—2600.
- [14] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, L. T. Romano, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 1089.
- [15] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 981.
- [16] B. Yang, O. Brandt, B. Jenichen, J. Mulhauser, K. L. Ploog, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 1918.
- [17] S. Nakamura, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: L1457—L1459.
- [18] J. B. Li, Hui Yang, L. X. Xu, D. P. Xu, Y. T. Wang, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G3. 25(1999).
- [19] X. L. Sun *et al.*, *J. Crystal Growth*, to be published.
- [20] S. M. Bedair, F. G. McIntosh *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1997, **178**: 32—44.
- [21] 杨树人, 丁墨元编著, 外延生长技术, 北京: 国防工业出版社, 1992[YANG Shuren, DING Moyuan, *Technology for Epitaxy Growth*, National Defence Industry Press, Beijing 1992].