

# InN 薄膜的退火特性\*

谢自力<sup>†</sup> 张 荣 修向前 毕朝霞 刘 斌 濮 林 陈敦军 韩 平 顾书林  
江若璘 朱顺明 赵 红 施 毅 郑有

(南京大学物理系 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 对 InN 薄膜在氨气氛下的高温退火行为进行了研究. 利用 XRD, SEM 和 XPS 对样品进行了分析. 结果表明, InN 薄膜的结晶质量和表面形貌并不随退火温度单调变化. 由于高温退火时 N 原子的挥发, 剩下的 In 原子在样品表面聚集形成 In 颗粒. 当退火温度高于 425 °C 时, In 原子的脱吸附作用增加, 从而导致样品表面的 In 颗粒在退火温度高于 425 °C 时逐渐减少. XRD 和 SEM 结果表明 In 颗粒密度最高的样品具有最差的结晶质量. 这种现象可能是由于 In 颗粒隔离了其下面的 InN 与退火气氛的接触, 同时, 金属 In 和 InN 结构上的差异也可能在 InN 中导致了高密度的结构缺陷, 从而降低了 InN 薄膜的结晶质量.

**关键词:** InN; 热退火; X 射线衍射; 扫描电子显微镜; X 射线光电子谱

**PACC:** 7360F; 7155; 6820

**中图分类号:** TN304. 2<sup>†</sup> 3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)02-0340-05

## 1 引言

在 族氮化物半导体中, InN 有其特殊的物理性质. 例如, InN 具有最小的电子有效质量, 它决定了 InN 具有最高的峰值和饱和电子漂移速率. 这使 InN 在高速、高频电子器件如高电子迁移率晶体管方面有着极为重要的应用价值. InN 具有最小的禁带宽度(最新报道为 0.7 eV), 其和 GaN 的合金  $In_xGa_{1-x}N$  的带隙宽度覆盖了从红外到紫外的波长范围. 因此 InGaN 合金不仅可以用来做紫外和红外光电子器件, 而且目前光纤通信中所应用的光学器件也有可能用 InGaN 合金来制备. 另外, 调节  $In_xGa_{1-x}N$  中的 In 组分可以用来制备不同禁带宽度的多结太阳能电池, 其理论效率可达到 70% 以上. 因此, InN 作为 族氮化物半导体中的一员, 有着重要的研究价值<sup>[1]</sup>. 但是直到现在, 对于 InN 材料的研究还不够充分, 一些光电子参数比如光学常数、禁带宽度、载流子的有效质量和声子波数等都有待更精确地确定, 这主要是因为高质量的 InN 薄膜很难制备<sup>[2]</sup>.

由于 InN 具有低的离解温度(600 °C 分解)要求低温生长, 而作为氮源的  $NH_3$  的分解温度较高, 在 1000 °C 左右, 这是 InN 生长的一对矛盾. 其次, 对

于 InN 材料生长缺少与之匹配的衬底材料. 这就使得高质量 InN 材料生长特别困难. 因此 InN 材料的研究几乎没有取得什么进展. 我们对 InN 材料的性质知之甚少<sup>[3,4]</sup>.

最近几年, 由于科学技术的进步和发展, InN 材料生长技术也越来越成熟. 生长的 InN 材料中杂质也越来越少. 特别是 2002 年, 对 InN 材料本征能隙认识的新突破, 对于纯度更纯的 InN 材料, 其能隙是 0.6 ~ 0.7 eV, 而不是人们一直认为的 1.9 eV. 这使得 InN 材料在微电子和光电子领域中的应用将有更好的表现. 在国际上也因此掀起了一股 InN 材料的研究热潮. 因而有必要对 InN 材料进行研究<sup>[5]</sup>.

本文对 InN 薄膜在氨气氛下的高温退火行为进行了研究. 利用 XRD, SEM 和 XPS 对样品进行了分析. 结果表明, InN 薄膜的结晶质量和表面形貌并不随退火温度单调变化. 由于高温退火时 N 原子的挥发, 剩下的 In 原子在样品表面聚集形成 In 颗粒. 当退火温度高于 425 °C 时, In 原子的脱吸附作用增加, 从而导致样品表面的 In 颗粒逐渐减少. X 射线衍射(XRD)和电子显微镜(SEM)结果表明, In 颗粒密度最高的样品具有最差的结晶质量. 这种现象可能是由于 In 颗粒隔离了其下面的 InN 与退火气氛的接触, 同时, 金属 In 和 InN 结构上的差异也

\*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:2001AA311110, 2003AA311060, 2004AA311080), 国家自然科学基金(批准号:6039072, 60476030), 国家杰出青年基金(批准号:60025411)和江苏省自然科学基金(批准号: B K2005210, B K2003203)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: xzl@nju.edu.cn  
2005-08-24 收到, 2005-10-12 定稿

可能在 InN 中导致了高密度的结构缺陷,从而降低了 InN 薄膜的结晶质量.

## 2 实验

InN 薄膜采用光加热低压金属有机物化学气相淀积(LRH-LP-MOCVD)技术制备,衬底为(0001)取向的蓝宝石.氨气和 TMIn 作为生长 InN 的 N 源和 In 源, TMIn 的温度控制在 40 ,由氢气载入生长腔.蓝宝石衬底送入生长腔前,首先采用有机溶剂对衬底进行超声清洗;然后在 170 的  $H_2SO_4$   $H_3PO_4 = 3 : 1$  溶液中腐蚀 5min;去离子水冲洗干净; $N_2$  吹干后送入生长腔. InN 生长前,蓝宝石衬底首先在 900 、氨气氛中氮化 30min,然后温度降低到 375 生长 InN. InN 生长时,氨气流率为 2.0slm, TMIn 的流率为 4.3 $\mu$ mol/min.生长腔压力为 5332.88Pa,生长时间为 90min.

对生长的同样 InN 薄膜在氨气氛下进行热退火研究,退火温度在 400 ~ 475 之间.退火的其他条件和 InN 生长时一样.退火时间为 45min.

最后,利用 XRD 技术对 InN 薄膜退火前后的样品进行结构分析. X 射线衍射采用了 D/MAX-R A 型 Cu 靶 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer), X 射线管的工作电压为 40kV,工作电流为 100mA.采用 JSM6300 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope)对样品形貌进行分析,工作电压为 15 ~ 25kV.对样品的表面组分变化由 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy)来表征,采用的设备为 PHI-550 型多功能电子能谱仪器, X 射线管采用 Al 靶,工作时电压为 10kV,电流为 30mA.

## 3 结果和讨论

图 1(a)是生长得到的 InN 薄膜的 XRD 谱,从图中只能观察到 InN(0002)的衍射峰,说明得到的 InN 和蓝宝石衬底具有同样的取向.另外, In(101)的衍射峰基本上观察不到,这说明我们生长的 InN 薄膜中金属 In 的聚集很少.样品在温度分别为 400, 425, 450 和 475 进行了退火,其 XRD 谱如图 1(b), (c), (d)和(e)所示.可以看出,退火后的 InN 薄膜只具有(0002)取向,没有金属 In(101)衍射峰出现.仔细观察这些 XRD 谱可以看出, InN(0002)衍射峰的强度在 400 退火后增强,而接下来的 425 的退火使 InN(0002)的衍射强度降低了,甚至低于未退火时样品的强度.当退火温度高于 425 时, InN(0002)衍射峰的强度又重新增加.这表明退

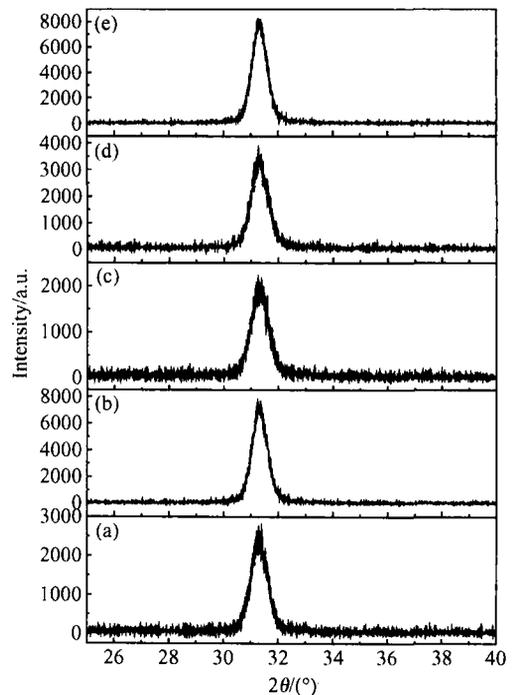


图 1 退火前后 InN 样品的 XRD 谱 (a)未退火;(b) 400 退火;(c) 425 退火;(d) 450 退火;(e) 475 退火

Fig. 1 XRD spectra of the as-grown InN film (a) and InN films annealing at 400 (b), 425 (c), 450 (d), and 475 (e)

火对 InN 薄膜质量的影响并不是单调的.为了更清楚的观察 XRD 谱随退火的变化,我们作出了退火前后 InN 薄膜的(0002)衍射峰的积分强度和半高宽(FWHM)随退火温度的变化曲线,如图 2(a)和(b)所示.除了积分强度的非单调变化外,FWHM 随退火温度增加到 425 而增至最大.当退火温度超过 425 时,FWHM 随退火温度增加而降低. FWHM 的这种变化从 InN 薄膜的结构质量上来说是一致的,即 425 退火后的 InN 样品具有最差的结晶质量,而 475 退火后的 InN 薄膜样品具有最好的结晶质量.

图 3 是退火前后 InN 薄膜的 SEM 表面形貌照片.所有的 InN 薄膜均由颗粒构成,表明了 InN 生长时为 3 维生长模式.未退火样品的 SEM 照片显示在表面上存在一些“白色”的颗粒,400 退火后这些“白色”颗粒的密度开始增加.425 退火使这些“白色”颗粒的密度达到最大.当退火温度高于 425 后,“白色”颗粒的密度又开始降低,以至于 475 退火后“白色”颗粒的密度在所有的样品中是最低的.可以看出,SEM 照片表明“白色”颗粒密度的变化和 XRD 谱中 InN(0002)衍射峰强度和 FWHM 的变化是相似的.因此,“白色”颗粒也许对 InN 薄膜的晶体质量存在重要的影响.

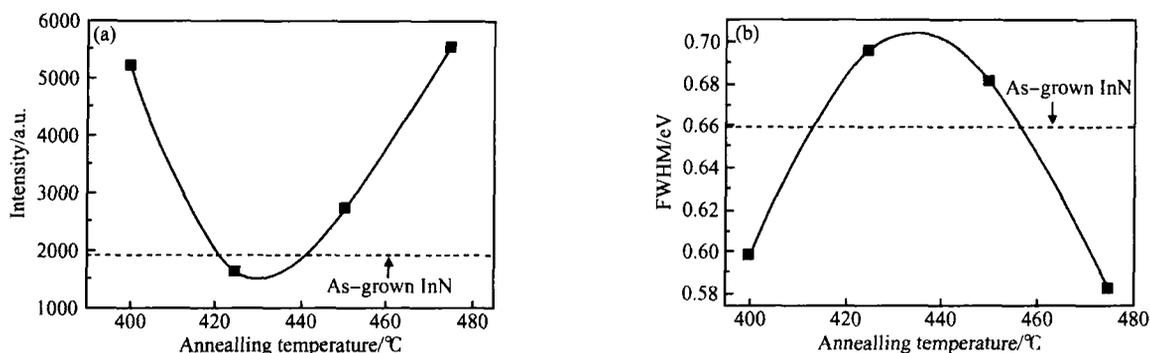


图 2 (a) 退火后 InN(0002) 衍射峰积分强度与退火温度的关系曲线; (b) 退火后 InN(0002) 衍射峰半高宽 (FWHM) 与退火温度的关系曲线

Fig. 2 Curve of the integrated intensity of InN(0002) diffraction peak versus annealing temperature (a) and curve of the FWHM of InN(0002) diffraction peak versus annealing temperature (b)

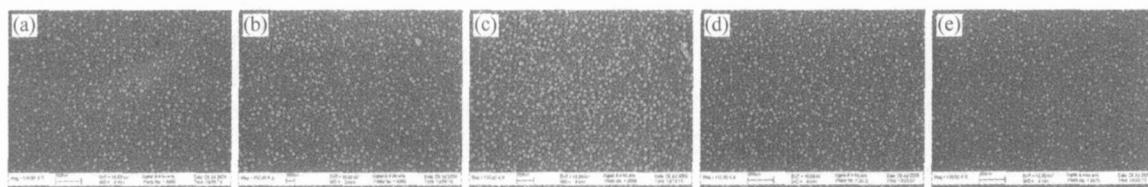


图 3 退火前后 InN 薄膜的 SEM 照片 (a) 未退火; (b) 400 退火; (c) 425 退火; (d) 450 退火; (e) 475 退火

Fig. 3 SEM images of the as-grown InN film (a) and InN films annealing at 400 (b), 425 (c), 450 (d), and 475 (e)

样品的 XPS 谱见图 4. 其中未退火 InN 和退火后 InN 中的  $\text{In}3d_{5/2}$  谱分别由 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 表示. 利用洛伦兹拟合, 每一个  $\text{In}3d_{5/2}$  谱都可以分解为两个峰的叠加, 这两个峰的位置在 443.5 和 444.5 eV (如图中的虚线所示). 其中 443.5 eV 对应于  $\text{In}-\text{In}$  键中  $\text{In}3d_{5/2}$  电子的结合能, 444.5 eV 对应于  $\text{In}-\text{N}$  键中  $\text{In}3d_{5/2}$  电子的结合能. 可以很明显的看出, 随着退火温度增加到 425 °C,  $\text{In}-\text{In}$  键对应的强度增加到最大 (和  $\text{In}-\text{N}$  键对应的强度比较). 当退火温度高于 425 °C 时,  $\text{In}-\text{In}$  键对应的强度开始逐渐降低. 结合 InN 薄膜退火前后的 SEM 照片和 XPS 结果可以知道, SEM 照片中的“白色”颗粒就是在样品表面聚集的 In 颗粒. 尽管有氨气保护, 在退火过程中仍然存在 N 原子的挥发, N 原子挥发后留下的 In 原子会在表面聚集, 从而形成金属 In 颗粒. 当退火温度高于 425 °C 时, In 原子的脱吸附作用增加, 这导致了 InN 薄膜表面 In 颗粒密度的逐渐减少.

从图 3 可以看出, 退火前后样品表面的颗粒尺寸基本没有变化, 从而可以排除 FWHM 的变化是由于颗粒尺寸变化导致的. 正如上面提出的, “白色”颗粒, 也就是金属 In 颗粒可能是 425 °C 退火后样品结晶质量变差的原因. 对于 GaN 薄膜的生长, 也观

察到了 Ga 滴在样品表面的出现, 并且 Ga 滴对样品质量的影响得到了深入的研究. Heying 等人指出 Ga 滴覆盖住的 GaN 具有差的表面形貌、光学特性和电学特性. 这主要是由于 Ga 滴的出现阻碍了 GaN 生长前沿和生长气氛的接触. Smith 等人<sup>[6]</sup> 利用扫描电容谱 (SCM) 研究了 Ga 滴覆盖住的 GaN 中的缺陷态的变化, 指出 Ga 滴下面的 GaN 中具有更高密度的缺陷态, 并且缺陷态的时间响应比较慢<sup>[7]</sup>. 总之, 金属颗粒在样品表面的存在不利于样品质量的提高. 对于我们的 InN 样品, 表面 In 颗粒的出现同样可以将 In 颗粒下面的 InN 和氨气退火气氛隔离开来, 从而不利于结晶质量的提高. 另外, 金属 In 具有四方晶体结构, 而 InN 具有六角晶体结构, 这种晶体结构上的不一致会在 InN 中导致高密度的结构缺陷, 这也可能是 425 °C 退火后 InN 薄膜具有最差结晶质量的另一个原因.

## 4 结论

本文对 InN 薄膜的氨气退火行为进行了初步研究. 利用 XRD, SEM 和 XPS 对 InN 薄膜的氨气高温退火样品进行了分析. 测量结果发现, InN 的结晶质量和表面形貌并不随退火温度的增加而单调变

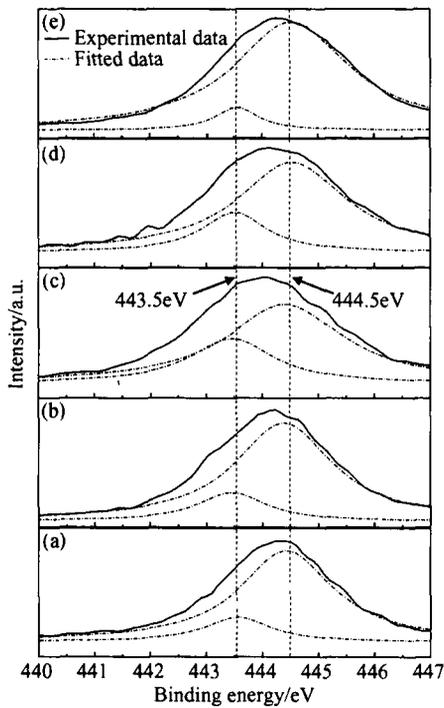


图 4 InN 薄膜退火前后 In3d<sub>5/2</sub> XPS 谱 (a) 未退火; (b) 400 退火; (c) 425 退火; (d) 450 退火; (e) 475 退火  
图中实线表示测量数据, 虚线表示拟合数据.

Fig. 4 In<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> XPS spectra of InN film before and after annealing

化. 随退火温度升高到 425 时, XRD 结果显示了最弱的积分强度和最宽的半高宽, 表明退火温度为 425 时 InN 薄膜具有最差的结晶质量. 当退火温度高于 425 时, InN 薄膜的结晶质量又开始提高. SEM 照片和 XPS 测量结果表明, 在样品表面出现

了金属 In 的聚集, 这是由于退火时 N 原子挥发和 In 原子的表面聚集形成的. In 颗粒的出现隔离了 In 颗粒下面 InN 与氮气退火气氛的接触, 从而不利于 In 颗粒下面 InN 结晶质量的提高. 另外, In 颗粒为四方晶体结构, 而 InN 为六角晶体结构, 这种结构上的差别能够导致 InN 中高密度的结构缺陷, 从而也不利于 InN 晶体质量的提高.

参考文献

- [1] Blant A B, Cheng G S, Jeffs N J. EXAFS Studies of Mg doped InN grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mater Sci Eng, 1999, B59: 218
- [2] Xie Zili, Zhang Rong, Bi Zhaoxia, et al. Fabrication and application of InN films. Micronanoelectronic Technology, 2004, 12: 26 (in Chinese) [谢自力, 张荣, 毕朝霞, 等. InN 材料及其应用. 微纳电子技术, 2004, 12: 26]
- [3] Nanishi Y, Staito Y, Yamaguchi T. RF-molecular beam epitaxy growth and properties of InN related alloys. Jpn J Appl Phys, 2003, 42: 2549
- [4] Xiao Hongling, Wang Xiaoliang, Zhang Nanhong, et al. RF-MBE growth of an InN epilayer on sapphire substrate. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26 (6): 1169 (in Chinese) [肖红领, 王晓亮, 张南红, 等. 蓝宝石衬底上单晶 InN 外延膜的 RF-MBE 生长. 半导体学报, 2005, 26 (6): 1169]
- [5] Bechstedt F, Furthmuller J. Do we know the fundamental energy gap of InN? J Cryst Growth, 2002, 246: 315
- [6] Heying B, Smorchkova I, Poblenz C, et al. Optimization of the surface morphologies and electron mobilities in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Appl Phys Lett, 2000, 77 (18): 2885
- [7] Smith K V, Yua E T, Elsass C R, et al. Localized variations in electronic structure of AlGaIn/GaN heterostructures grown by molecular-beam epitaxy. Appl Phys Lett, 2001, 79 (17): 2749

## Characteristics of Annealing of InN Films<sup>\*</sup>

Xie Zili<sup>†</sup>, Zhang Rong, Xiu Xiangqian, Bi Zhaoxia, Liu Bin, Pu Lin, Chen Dunjun, Han Ping, Gu Shulin, Jiang Ruoliang, Zhu Shunming, Zhao Hong, Shi Yi, and Zheng Youdou

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

**Abstract:** The characteristics of annealing of InN films with NH<sub>3</sub> atmosphere are investigated. The XRD, SEM, and XPS are used to analyze the samples. The experiments indicate that the crystalline quality and morphology of InN do not evolve monotonously with annealing temperatures. During the annealing, In atoms resulting from the volatilization of N atoms aggregate on the surface, and thus In grains form. When the annealing temperature is higher than 425 °C, the density of In grains decreases due to the desorption of In atoms. The results of XRD and SEM indicate that the sample with most dense In grains has a low crystalline quality. Thus, we consider that In grains prevent the improvement of InN quality by the thermal annealing maybe due to the separation of subjacent InN from the ammonia environment and the structural mismatch between In and InN grains.

**Key words:** InN; annealing; XRD; SEM; XPS

**PACC:** 7360F; 7155; 6820

**Article ID:** 0253-4177(2006)02-0340-05

---

<sup>\*</sup> 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. 2001AA311110, 2003AA311060 and 2004AA311080), the Distinguished Young Scientist Foundation of China (No. 60025411), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60476030, 6039072) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Nos. B K2005210, B K2003203)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: xzl@nju.edu.cn

Received 24 August 2005, revised manuscript received 12 October 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics