

MOCVD 生长的 InGaN 合金的性质*

闫 华 卢励吾 王占国

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学开放实验室, 北京 100083)

摘要: 对使用 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长的典型 InGaN 样品进行了光致发光 (PL)、霍尔 (Hall) 及扫描电镜 (SEM) 测量. 结果表明: 适当的生长温度 (750℃) 提高了样品中 In 的含量和 PL 强度. 当 V/III 族比率大约 5000 时, 750℃ 生长的样品背景载流子浓度约为 $2.21 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, In 含量约为 11.54%. 其室温 394nm 的带边峰, 半高宽约为 116meV, 束缚能约为 32.4meV, 可能与束缚激子发光相关. 该样品禁带宽度随温度变化的温度系数 α (dE/dT) 约为 $0.56 \times 10^{-3} \text{eV/K}$. 较高温度 (800℃ 和 900℃) 生长的样品 In 含量较低, PL 强度较弱, 且在样品表面析出了金属 In 滴.

关键词: MOCVD; InGaN; 光致发光 (PL); 扫描电镜 (SEM)

PACC: 6855; 7360L; 7855; 7865K

中图分类号: TN 304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0166-05

1 引言

三元化合物半导体 InGaN 在室温下具有 2.07eV 到 3.40eV 的直接带隙, 从而可将半导体发光器件的波长从红光扩展到整个可见光及近紫外光范围^[1-4]. InGaN 合金作为目前制备高效率 III 族氮化物发光器件有效的有源层材料, 其生长机理、光学和电学性质成为氮化物研究的一个重要课题, 吸引了人们的注意.

因为 In 的分解温度较低, InN 平衡压高, In 原子比 Ga 原子难于进入六方晶格^[5], 因此得到 In 含量高且高质量的 InGaN 是保证器件性能的基础, 也是 InGaN 生长过程中的难点和重点.

本文对使用 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长的三个不同 In 组分的典型 InGaN 样品进行了光致发光 (PL)、霍尔 (Hall) 及扫描电镜 (SEM) 测量, 并对结果进行了分析.

2 实验

本实验所用样品采用 MOCVD 方法生长. Ga、

In 和 N 源分别为三甲基镓 (TMGa)、三甲基铝 (TMI) 和高纯 NH_3 . 采用高纯 H_2 作为载气, (0001) Al_2O_3 作为衬底. 外延生长过程中反应室压力约为 10133Pa, V/III 族比率在 5000 左右. 样品采用两步生长法生长, 即先在 550℃ 生长 GaN 缓冲层 (约 50nm); 然后升温至 1050℃, 在氢气气氛下生长 GaN (约 1 μm); 再将温度降低, 在氮气气氛下生长 In-GaN 合金. 三个典型样品的其他生长条件相同, 不同的只是生长温度, 分别为: 750℃ (1[#] 样品, 约 0.4 μm 厚)、800℃ (2[#] 样品, 约 0.4 μm 厚) 和 900℃ (3[#] 样品, 约 0.4 μm 厚).

光致发光 (PL) 测量系统中, 激发光源由 KIM-MON 公司的 IK3351R-G He-Cd 激光器产生, 其波长为 325nm, 功率为 34mW. 探测器采用 S1 阴极光电倍增管. 利用计算机采集数据.

利用范得堡 (Van der Pauw) 法对典型的 In-GaN 样品进行霍尔测量.

在 AMRAY 1910FE 场发射扫描电镜上进行样品表面形貌分析, 其工作电压为 15kV; 利用附属的 PN-5500 X 射线能谱仪进行组分分析, 其工作电压为 15kV.

* 国家自然科学基金重点资助项目 (No. 69789601).

闫 华 女, 1973 年出生, 硕士生, 主要从事宽禁带半导体材料的光学性质研究.

2000-02-02 收到, 2000-04-13 定稿

3 结果及讨论

3.1 典型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品中 In 含量及组分均匀性比较

三个典型样品的 PL 谱如图 1 所示. 对于 1[#] 样品, 室温下可分解为 4 个峰, 分别位于 394、426、508 和 525nm, 对应半高宽为 116、359、278 和 94meV. 从低温到高温的过程中, 这 4 个峰峰位红移, 强度下降. 其中, 394nm 峰的强度降低了约 120 倍, 下降幅度远大于其余 3 个峰降低的程度, 我们认为 394nm 的峰为带边峰. 根据 Osamura^[6]等报道的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金禁带宽度对 In 组分的依赖关系:

$$E(x) = xE_{\text{InN}} + (1-x)E_{\text{GaN}} - bx(1-x) \quad (1)$$

可以计算出 In 组分 x . (1) 式中, $E(x)$ 为 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 禁带宽度; x 为 In 百分含量; E_{InN} 为 InN 禁带宽度, 等于 2.07eV; E_{GaN} 为 GaN 禁带宽度, 等于 3.4eV; b 为常数, 等于 1.0eV. 可计算获得 1[#] 样品的 x 值约为 11.54% (忽略带边峰的能量与带宽的差). 这与我们的 SEM 测量结果基本吻合.

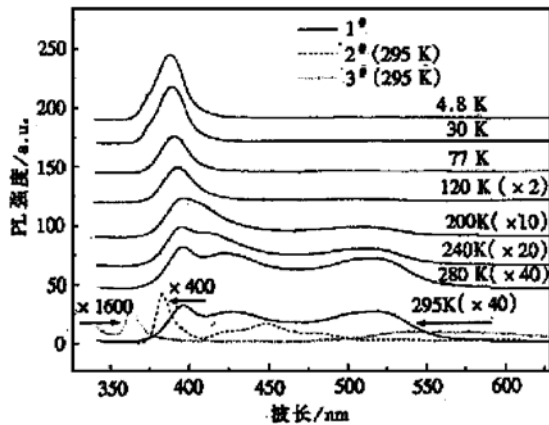


图 1 典型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品的 PL 谱 其中 1[#] 样品(750℃) 测量温度从 4.8 到 295 K; 2[#] (800℃) 和 3[#] (900℃) 样品测量温度均为 295K.

FIG. 1 PL Spectra of Typical Samples Sample 1[#]: Grown Under 750℃; Measured from 4.8K to 295K; Sample 2[#]: Grown Under 800℃; Measured at 295K; Sample 3[#]: Grown Under 900℃; Measured at 295K

2[#] 样品的室温 PL 谱可分解出 6 个峰, 分别位于 382、424、448、477、531 和 588nm; 我们认为 382nm 的峰为带边峰, 计算得到 2[#] 样品的 x 值约为 7.05%, 也与我们的 SEM 测量结果基本吻合. 3[#] 样

品的室温 PL 谱可分解出 3 个峰, 分别位于 364、476 和 567nm. 由 364nm 的带边峰计算得到 3[#] 样品的 x 值约为 0.

典型 InGa_xN 样品的 SEM 表面形貌照片见图 2 (a)、(b) 和 (c). 由图可见, 1[#] 样品表面比较粗糙, 2[#] 和 3[#] 样品的表面形貌相似, 均出现凸起的小圆微粒 (呈白亮的圆点) 和凹下的小圆坑 (呈黑色圆点).

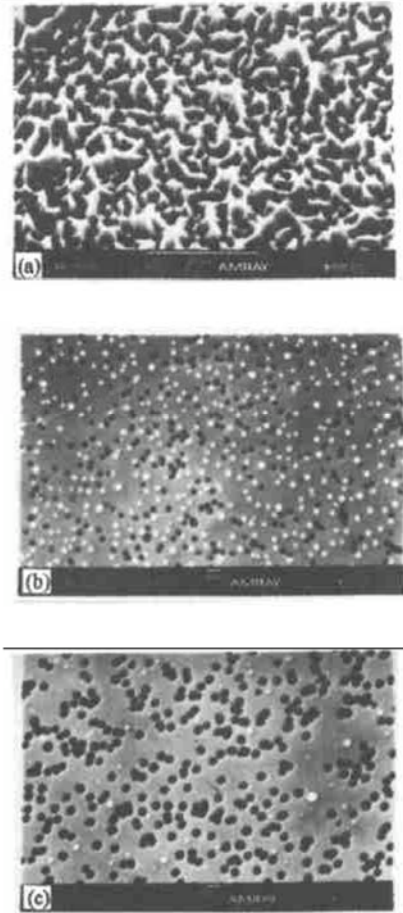


图 2 (a) 1[#] 样品(750℃); (b) 2[#] 样品(800℃) 和 (c) 3[#] 样品(900℃) 的表面形貌照片

FIG. 2 SEM Images of Sample 1[#] (a), Sample 2[#] (b) and Sample 3[#] (c)

从形貌照片上可以看出凸点的直径大致在 50nm, 而能谱分析的最小定位范围约大于此范围, 也就是说, 进行组分分析时, 测量到的亮区值是亮点和部分除亮点外区域的平均值, 能谱分析得到的只是定性的结果. SEM 能谱和 PL 谱获得的 In 组分如表 1 所示. 由图 2(a)、(b) 和 (c) 及表 1 可见:

(1) 1[#] 样品(750℃) 的均匀性在 3 个样品中最好, SEM 测量结果与 PL 测量接近.

(2) 对于 2[#] 样品(800℃), 测量到的亮区 x 值约为 21.91%, 远大于暗区值 7.96%.

表 1 SEM 能谱和 PL 谱获得的典型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品 In 组分比较

Table 1 In Contents of Typical InGa_N Samples from SEM Measurement and PL Measurement

样品号	$x/\%$	大范围	亮区	暗区	PL
1		13.17	14.04	11.83	11.54
2		9.12	21.91	7.96	7.05
3		8.96	—	—	0

注: 1[#] 样品的亮区为山脊, 暗区为除山脊外的部分;

2[#] 和 3[#] 样品的亮区为亮点, 暗区为除亮点外的区域;

通过放大束斑, 测量得到既包括亮区又包括暗区的大范围值.

刚才已解释过, 我们测量到的亮区值实际上是亮点和部分除亮点外周围区域的平均值, 而暗区的 x 值很低(7.96%), 要得到 21.91% 如此高的 x 值, 那么亮点真实的 x 值远大于 21.91%. 事实上, 要生成 In 含量如此高的 InGa_N 并得到较好的光学性质是非常困难的, 并且 PL 分析结果显示不存在这样高 In 组分的 InGa_N, 即 In 含量很高的亮点不参与发光, 因此我们认为凸起的亮点是金属 In 滴. 凹坑和凸起亮点的大小几乎相同, 我们认为凹坑是金属 In 滴脱离表面后造成的.

3[#] 样品由于自身质量较差, 测试中漂移严重, 无法定位亮区, 只能测量到既包括亮区又包括暗区的大范围值. 如果认为凸点是金属 In 滴, 就能很好地解释为什么能谱结果中 In 含量不为 0 而 PL 分析结果为 0. 实际上, 3[#] 样品大范围的 In 含量仅为 8.96%, 说明凸点以外其他区域的 In 含量非常低, 这与 PL 谱中近似 0 的 In 含量吻合.

至于因为 In 和 Ga 原子的不同引起的测量误差, 我们已经考虑进去了. 实际上, 表 1 中的结果是经过能谱仪附带的计算机对不同元素的原子序数、吸收及二次荧光等项修正后的值. 一般情况下, 这种修正后的误差在 $\pm 5\%$ 之内, 但这种误差并不影响上述结论的得出.

3.2 典型 InGa_N 样品的电学性能

由霍尔(Hall)测量获得的典型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品的电学参数见表 2.

非故意掺杂 InGa_N 合金的背景载流子(电子)浓度一般在 10^{18} — 10^{20}cm^{-3} 范围^[7], 单从此项看, 1[#] 样品($x \approx 12\%$) 质量较好, 但它的迁移率仅为 $10.9\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 这与样品中存在的某些受主能级

的补偿有关. 2[#] 样品($x \approx 7\%$) 的载流子浓度为 10^{17}cm^{-3} 数量级, 比 1[#] 样品小一个数量级. 2[#] 样品背景载流子浓度的降低并不意味着质量的提高, 可能是样品中受主能级补偿作用的加强所致. 3[#] 样品与 1[#] 和 2[#] 样品相比, 迁移率提高了一个数量级, 联系 PL 和 SEM 分析结果, 可知表面只有金属 In 滴, 基本不含 InGa_N, 测量得到的 Ga_N 电学参数与文献[8]报道: Ga_N 背景载流子(电子)浓度 10^{17} — 10^{20}cm^{-3} , 迁移率 $10^2\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的数值相符. 3[#] 样品电学测量的结果也证实了光致发光测量结果($x \approx 0$) 的可信性.

表 2 $\text{n-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品的电学参数

Table 2 Electrical Parameters of $\text{n-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Samples

样品号	电阻率 ρ $/(\Omega \cdot \text{cm})$	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}$	迁移率 μ $/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1 [#] $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$	0.26	2.21×10^{18}	10.9
2 [#] $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$	2.58	2.03×10^{17}	11.9
3 [#] Ga _N	0.06	6.14×10^{17}	178.0

综上所述, 在 V/III 族比率大约 5000 的情况下, 750℃ 生长的 InGa_N 样品的 In 组分最高(约为 12%), 高于 750℃ 生长则 In 组分降低. 这是由于 InN 化学稳定性差(In 和 N 的原子半径差别较大), In 的分解温度较低, 高温生长不利于 InGa_N 合金中 In 组分的提高. 1[#] 样品(750℃) 的 PL 强度最大, 总发光强度约为 2[#] 样品(800℃) 的 200 多倍, 带边峰强度约为 2[#] 样品(800℃) 带边峰的 60 多倍, 3[#] 样品(900℃) 发光微弱. 对于 1[#] 样品(750℃) 来说, 深能级的 PL 强度已超过了带边峰的强度(如图 1 所示), SEM 照片显示表面比较粗糙(如图 2(a) 所示), 电学测量显示迁移率较低(如表 2 所示), 这表明低温生长将导致合金中缺陷大量增加, 若进一步降低生长温度, 则晶体质量将下降. 可见, V/III 族比率大约 5000 时, 750℃ 是适宜的生长温度.

由热力学计算可知^[9], 较低的 V/III 族比率和较高的温度下, In 在合金中的蒸汽分压比金属 In 的蒸汽分压还高, 这时将在样品表面出现 In 滴. 实验结果表明, V/III 族比率大约 5000 时, 800℃ 和 900℃ 下生长的样品表面出现金属 In 滴, 这与理论计算相符合.

3.3 典型 In_{0.12}Ga_{0.88}N 样品的禁带宽度及带边峰强度与温度的关系研究

由 1[#] 样品(In_{0.12}Ga_{0.88}N) 的变温 PL 谱(如图 1 所示)可以得到其禁带宽度随温度变化的曲线(如图 3 所示,该曲线把带边峰能量近似看作禁带宽度.)和带边峰强度随温度变化的曲线(如图 4 所示).

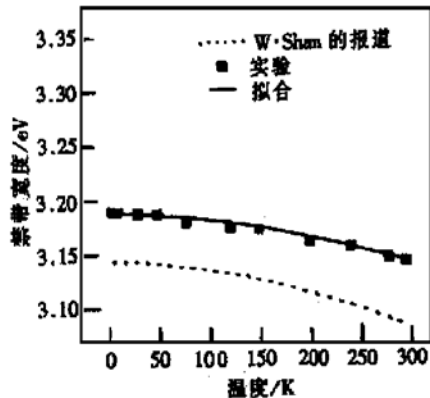


图 3 In_{0.12}Ga_{0.88}N (1[#] 样品) 禁带宽度随温度的变化 点为实验结果,实线为拟合结果,虚线为 Shan 的报道结果(In_{0.14}Ga_{0.86}N).

FIG. 3 Temperature Dependence of Bandgap The solid squares represent the experimental data. The solid curve represents the least-square fit to the experimental data using Eq. (2). The dash curve represents the result of Shan.

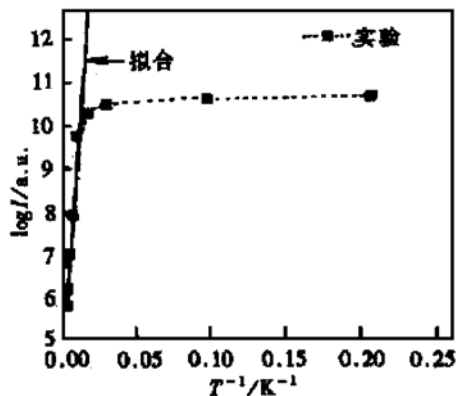


图 4 In_{0.12}Ga_{0.88}N (1[#] 样品) 带边峰的 PL 强度随温度的变化 横坐标为温度的倒数,纵坐标为 PL 强度的对数.

FIG. 4 Temperature Dependence of PL Intensity Solid Squares and Dash Curve: Experimental Data, Solid Curve: the Least-Fit to the Experimental Data Using Eq. $I = I_0 \exp(E/kT)$

Shan 等^[10]通过光致发光谱和反射谱测量,表

明 InGa_N 的禁带宽度随温度的变化满足 Varnish 经验公式:

$$E_0(T) = E_0(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad (2)$$

式中 $E_0(0)$ 为绝对零度时的禁带宽度; β 是与德拜温度相关的特征温度; α 为材料的温度系数 dE_g/dT . 对他们的 In_{0.14}Ga_{0.86}N 样品, 有: $E_0(T) = 3.1438 - 1.0 \times 10^{-3} T^2 / (1196 + T)$. 我们 1[#] 样品的实验结果经拟合后, 可得到: $E_0(0)$ 为 3.1873 eV, α 为 0.56×10^{-3} eV/K, β 为 808.76 K, 即: $E_0(T) = 3.1873 - 0.56 \times 10^{-3} T^2 / (808.76 + T)$, 如图 3 所示. 已知 InGa_N 合金的温度系数 α 与 InN 摩尔组分 x 成正比^[11,12], 由于我们样品的 x (0.12) 小于 Shan 样品的 x (0.14), 故相应 α 值 0.56×10^{-3} eV/K 小于 1.0×10^{-3} eV/K 是合理的.

1[#] 样品带边峰 PL 强度随温度变化的曲线如图 4 所示. 由图可见: 从 4.8 到 50 K, PL 强度减小得非常缓慢, 而从 77 K 到室温, PL 强度迅速减小, 按照 $I = I_0 \exp(E/kT)$ 拟合得到带边峰束缚能 E 约为 32.4 meV, 与 GaN 材料中束缚激子的束缚能 20—30 meV^[13] 接近, 此带边峰可能与束缚激子发光相关.

4 总结

应用 PL、Hall 和 SEM 技术, 对三个典型 In-GaN 样品进行了分析, 结果发现 V/III 族比率大约 5000 时, 750℃ 生长的样品背景载流子浓度约为 $2.21 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, In 含量约为 11.54%. 其室温 394 nm 的带边峰, 半高宽约为 116 meV, 束缚能约为 32.4 meV, 可能与束缚激子发光相关. 该样品禁带宽度随温度变化的温度系数 $\alpha(dE/dT)$ 为 0.56×10^{-3} eV/K. 较高温度(800℃和 900℃)生长的样品 In 含量较低, PL 强度较弱, 且在样品表面析出了金属 In 滴.

致谢 作者对中国科学院半导体研究所韩培德博士和刘祥林博士提供 InGa_N 样品, 万寿科高级工程师和樊志军工程师提供 PL 谱测量, 孙虹女士提供 Hall 测量表示感谢.

参考文献

- [1] S. Nakamura, Solid State Communications, 1997, **102**: 237.

- [2] S. Nakamura, *Diamond and Related Materials*, 1996, **5**: 496.
- [3] S. T. Kim, H. Amano and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 267.
- [4] LU Dacheng, HAN Peide, LIU Xianglin *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*. 2000, **21**: 415 (in Chinese) [陆大成, 韩培德, 刘祥林, 等, *半导体学报*, 2000, **21**: 415].
- [5] J. W. Trainer and K. Rose, *J. Electron. Mater.*, 1974, **3**: 821.
- [6] K. Osamura, K. Nakajima and Y. Murakami, *Solid State Commun.*, 1972, **11**: 617—621.
- [7] W. A. Bryden and T. J. Kistenmacher, *Electrical Transport Properties of InN, GaInN and AlInN*, in *Properties of Group III Nitrides*, J. H. Edgar, Ed. London, UK: INSPEC, IEEE, 1994, 117—121.
- [8] S. N. Mohammad, A. A. Salvador and H. Morkoc, *Proceedings of the IEEE*, 1995, **83**: 1306.
- [9] LI Fei, Thesis for M. S. Degree of Peking University, 1999, 25—26 [李非, 北京大学物理系硕士论文, 1999, 25—26].
- [10] W. Shan, B. D. Little, J. J. Song, Z. C. Feng, M. Schurman and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 3315.
- [11] Kozo Osamura, K. Nakajima and Yotaro Murakami, *Solid State Commun.*, 1975, **11**: 617—621.
- [12] Kozo Osamura, Shigehisa Naka and Yotaro Murakami, *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**: 3432.
- [13] W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, J. J. Song and B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 985.

Properties of InGaN Layers Grown on Sapphire Substrates by MOCVD^{*}

YAN Hua, LU Li-wu and WANG Zhan-guo

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

Abstract: InGaN films of various compositions grown by MOCVD using PL, Hall and SEM techniques have been analysed. When the V/III ratio is equal to 5000, the temperature of 750°C is suitable for the growth of InGaN samples. Under these specific conditions, the electron concentration is about $2.21 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and In content about 11.54%. The wavelength of the near-band-gap edge peak is 394nm at 295K and its full width of half maximum (FWHM) is about 116meV. According to the relations between the wavelength and the intensity of the near-band-gap-edge peak, at the growth temperature of 750°C, it can be obtained the temperature coefficient α (dE/dT) of the InGaN sample is $0.56 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ and the binding energy of the near-band-gap-edge peak is 32.4 meV. At higher growth temperatures (800°C and 900°C), the In content and the PL intensity of InGaN sample will decrease. And the metal particles of In can be observed on the surface of the sample.

Key words: MOCVD; InGaN; PL; SEM

PACC: 6855; 7360L; 7855; 7865K

Article ID: 0253-4177(2001)02-0166-05

^{*} Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69789601.

YAN Hua female, was born in 1973. Now she is working for MS degree and engaged in the research on optical properties of wide-gap semiconductor materials.

Received 2 February 2000, revised manuscript received 13 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics