

# 利用 X 射线衍射研究 Mg 掺杂的 InN 的快速退火特性

王 健 谢自力 张 韵 滕 龙 李烨操 曹先雷 丁 煜 刘 斌  
修向前 陈 鹏 韩 平 施 毅 张 荣 郑有料

(南京大学电子科学与工程学院江苏省光电信息功能材料重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要** 研究了不同的快速退火(RTA)温度对 Mg 掺杂的 InN 材料的影响。根据马赛克微晶模型,利用 X 射线衍射(XRD)技术,对样品的对称面和非对称面做  $\omega$  扫描,并且通过倒异空间图(RSM)扫描,拟合得到了刃位错与螺位错密度,并且根据在不同快速退火温度条件下位错密度的比较,同时结合迁移率的测量结果,发现快速退火温度采用 400 °C 能有效地提高晶体的质量。原因在于快速退火能有效地激活 Mg 原子活性,降低材料中的载流子浓度,同时快速退火采用的氮气气氛能补偿部分起施主作用的氮空位,降低材料中载流子浓度的同时也降低了缺陷。同时,(002)面的摇摆曲线半峰全宽(FWHM)也很好验证了所得结果。

**关键词** 薄膜;快速退火;X 射线衍射;氮化镓;掺杂;位错

中图分类号 O474;TN304.2 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201340.0106003

## Rapid Thermal Annealing Characteristics of Mg-Doped InN by X-Ray Diffraction

Wang Jian Xie Zili Zhang Yun Teng Long Li Yecao Cao Xianlei Ding Yu Liu Bin  
Xiu Xiangqian Chen Peng Han Ping Shi Yi Zhang Rong Zheng Youliao

(*Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials Science and Technology, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China*)

**Abstract** Dependence of Mg doped InN characteristics on the rapid thermal annealing (RTA) temperature is investigated. The mosaic tilt, twist and correlation lengths of InN film are determined by using X-ray diffraction (XRD) symmetrical and asymmetrical reflections as well as reciprocal spacing mapping (RSM), which will then lead to the screw and edge dislocations. Comparing with the dislocations and mobility in different RTA temperatures, the crystal qualities are greatly improved at 400 °C. We suggest that Mg atoms are activated by the RTA treatment, along with the reduction of carrier concentration. At the same time, N vacancies, which act as donors, are partly compensated when annealing in N<sub>2</sub> atmosphere, leading to the reduction of defects and dislocations as well as carrier concentration. Such results also corroborate with the full width of half maximum (FWHM) of  $\omega$  scans of InN (002) plane.

**Key words** thin films; rapid annealing; X-ray diffraction; InN; doping; dislocations

**OCIS codes** 310.3840; 310.6870; 160.2220; 160.6000

收稿日期: 2012-07-01; 收到修改稿日期: 2012-08-01

基金项目: 国家 973 计划(2011CB301900, 2012CB619304)、国家 863 计划(2011AA03A103)、国家自然科学基金(60990311, 60820106003, 60906025, 60936004, 61176063)和江苏省自然科学基金(BK2008019, BK2011010, BK2010385, BK2009255, BK2010178)资助课题。

作者简介: 王 健(1989—),男,硕士研究生,主要从事 InN 材料生长及表征方面的研究。E-mail: wjwd007@126.com

导师简介: 谢自力(1964—),男,博士,教授,主要从事 III 族氮化物半导体材料和器件等方面的研究。

E-mail: xzl@nju.edu.cn(通信联系人)

# 1 引 言

近年来,随着 InN 的带隙逐渐被证实为 0.7 eV<sup>[1,2]</sup>,InN 以其本身具有的特殊的物理性质和潜在的应用价值,正在逐渐受到人们的关注。与其他的 III 族氮化物相比,InN 具有最小的电子有效质量、最高的电子迁移率以及最高的饱和电子漂移速度<sup>[3~5]</sup>。随着 In 组分的改变,InGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 的光谱可以覆盖到整个可见光甚至红外区域,在光电子器件方面有着重要的应用。但是目前 InN 的生长缺乏晶格常数以及热膨胀系数都匹配的衬底材料,并且 InN 自身较低的分解温度以及生长过程中需要较高的氮平衡蒸气压,这使得 InN 的生长变得非常困难。随着技术以及生长方法的改进,目前已经可以得到较高质量的 InN,但是由于目前生长的未掺杂的 InN 薄膜都呈 n 型,具有较高的背景电子浓度,同时存在表面电荷积累效应<sup>[6]</sup>,使获得 p 型 InN 非常困难,这直接阻碍了 InN 在光电子器件方面的应用。p 型 InN 目前通常是通过掺杂 Mg 来实现。快速退火 (RTA) 工艺能够破坏生长过程中形成的 Mg-H 络合物,激发 Mg 原子的活性,起到受主作用<sup>[7]</sup>。

本文利用金属有机化合物化学气相沉淀 (MOCVD) 生长的 Mg 掺杂的 InN 薄膜,基于马赛克微晶模型,并且采用高分辨 X 射线衍射 (XRD) 技术研究了 InN 材料中的位错密度,研究了不同的 RTA 温度对材料的位错的影响,寻找到了比较适合的 RTA 温度。

# 2 实 验

实验采用了 Thomas Swan MOCVD 生长系统,在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蓝宝石 (0001) 的衬底上进行异质外延 InN 薄膜材料。生长前通入氨气 (NH<sub>3</sub>),在 1150 °C 的条件下对衬底进行氮化 (NH<sub>3</sub>),生长过程采用了两步法:先在 570 °C 的条件下生长 GaN 缓冲层,厚度大约为 25 nm,然后在 605 °C 的条件下生长 Mg 掺杂的 InN 外延层,生长时间为 2 h,压强为 39.9967 kPa,生长厚度约为 300 nm。生长过程中分别采用三甲基 Ga (TMGa)、三甲基 In (TMIn)、二茂镁 (Cp<sub>2</sub>Mg) 和 NH<sub>3</sub> 作为 Ga、In、Mg 以及 N 源,载气采用氮气 (N<sub>2</sub>)。

XRD 实验采用了飞利浦公司 X'pert XRD, X 射线发射波长为 1.5406 nm,发射电压和电流分别为 45 kV 和 40 mA,进行了对称面与非对称面摇摆曲线以及倒异空间 (RSM) 扫描。通过 RTA 对样品进行处理,考虑到 InN 在高于 450 °C 的条件下可能

会分解,选择了 300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C 4 个不同的 RTA 温度,升温及降温时间均为 25 s,对应的升降温速率分别为 12 °C/s、14 °C/s、16 °C/s 和 18 °C/s。样品在 N<sub>2</sub> 气氛下 RTA 处理 30 s。

# 3 实验结果与讨论

假设外延层是由一些微晶组成的,可以用图 1 所示的马赛克微晶模型来描述外延材料<sup>[8,9]</sup>。图中显示了模型中包含横向关联长度、纵向关联长度、倾斜和扭转等物理量。对于纤锌矿结构的 InN 来讲,造成晶面倾斜的螺位错的伯格斯矢量只能是  $\mathbf{b} = [0001]$ ,它反映在对称面摇摆曲线的半峰全宽 (FWHM) 上面,通过描绘它的 Williamson-Hall (W-H) 图可以求得材料的横线关联长度以及倾斜角,而造成晶面扭转的刃位错的伯格斯矢量只能是  $\mathbf{b} = \frac{1}{3} [11\bar{2}0]$ ,测量刃位错的办法通常是通过测量一系列具有不同晶面夹角的非对称面的 FWHM,通过公式外推拟合得到扭转角<sup>[10,11]</sup>。

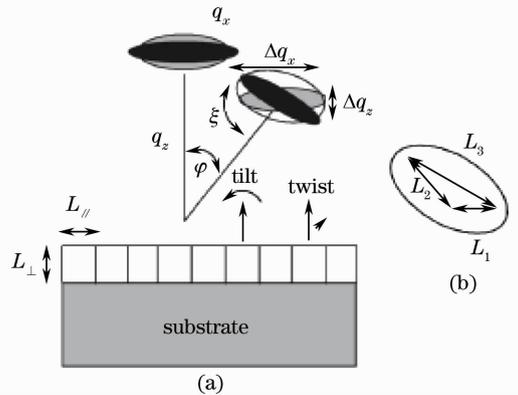


图 1 马赛克微晶模型示意图

Fig. 1 Illustration of mosaic structure layer

由谢乐公式外推可以得到

$$\beta \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2L_{||}} + \alpha_{\Omega} \frac{\sin \theta}{\lambda}, \quad (1)$$

式中  $\beta$  为对称面衍射 FWHM,  $L_{||}$  为横向关联长度,  $\alpha_{\Omega}$  为倾斜角,  $\lambda$  为入射光波长,  $\theta$  为衍射角。根据不同对称面的  $\omega$  摇摆曲线扫描,可以得到图 2 所示的 W-H 图,直线拟合后可以得到其倾斜角  $\alpha_{\Omega} = 1.516^{\circ}$ ,  $L_{||} = 1368 \text{ nm}$ , 根据螺位错密度的表达式

$$N_{\text{screw}} = \frac{\alpha_{\Omega}^2}{4.35 \times b_c^2}, \quad (2)$$

可以得到螺位错  $N_{\text{screw}} = 4.84 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 其中  $b_c$  为 InN 螺位错的伯格斯矢量。

在上述方法中由  $y$  轴截距得到的横向关联长

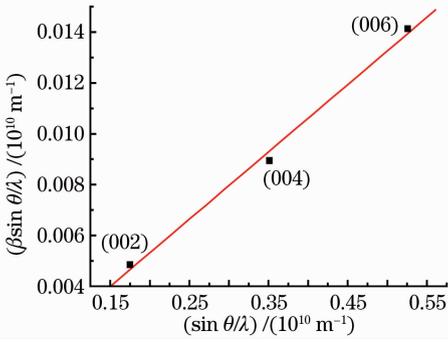


图 2 对称面  $\omega$  摇摆曲线的直线拟合  
Fig.2 Linear fitting for the  $\omega$  scans of symmetrical planes

度  $L_{//}$ , 可能会存在某种误差<sup>[9]</sup>, 因此采用对称面  $\omega$  扫描所得摇摆曲线进行拟合的办法可以得到更精确的横向关联长度。摇摆曲线的加宽由横向关联长度和晶面倾转造成<sup>[12]</sup>。如果假定横向关联长度可以用一个洛仑兹函数描述, 而晶面倾转由高斯函数描述, 那么摇摆曲线可以用 Pseudo-Voigt (PV) 函数拟合:

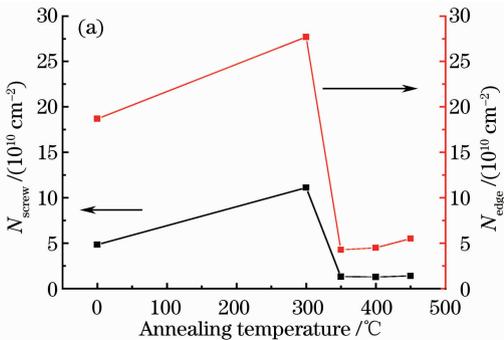
$$P(x) = I_0 [\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)], \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3)$$

通过 PV 函数拟合对称面摇摆曲线可以得到参数  $\eta$ , 再由摇摆曲线的 FWHM 就可以计算得到横向关联长度。根据 Th. de Keijser 等<sup>[13]</sup> 给出的表达式可以得到:  $L_{//} = 24.219 \text{ nm}$ 。为了验证这一结果, 扫描了 RSM, 并根据相关表达式<sup>[8]</sup> 计算了横向关联长度, 两者的结果非常接近, 这也验证了数据的有效性。

为了得到 InN 材料的扭转角, 测量不同非对称面的摇摆曲线, 观察它们的 FWHM 随晶面夹角的变化。实验数据用刚体旋转理论进行拟合:

$$\alpha^{\text{tilt}}(\varphi) = \arccos(\cos^2 \varphi \cos \alpha_n + \sin^2 \varphi), \quad (4)$$

$$\alpha^{\text{twist}}(\varphi) = \arccos(\sin^2 \varphi \cos \alpha_\varphi + \cos^2 \varphi), \quad (5)$$



式中  $\alpha_\varphi$  为扭转角。假设微晶的倾斜和扭转不会相互作用, 是相互独立的, 那么从概率论出发, 合成的分布可以简单地将两个独立量进行卷积:

$$\alpha = [(\alpha^{\text{tilt}})^n + (\alpha^{\text{twist}})^n]^{1/n}, \quad (6)$$

式中  $n$  为一个介于 1 和 2 之间的常数, 它与  $\eta$  满足关系:  $n = 1 + (1 - \eta)^2$ 。

由(4)~(6)式, 以  $\alpha_\varphi$  为参数拟合若干非对称面的 FWHM, 得到如图 3 所示的拟合图形, 将晶面夹角外推到  $90^\circ$  可以得到扭转角为  $1.93^\circ$ 。这样可以得到刃位错密度表达式:

$$N_{\text{edge}} = \frac{\alpha_\varphi}{2.1 \times b_e \times L_{//}}, \quad (7)$$

求得刃位错密度  $N_{\text{edge}} = 1.87 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , 其中  $b_e$  为 InN 刃位错的伯格矢量。同时也可以看出在 InN 材料中刃位错密度是大于螺位错密度的, 这也与文献<sup>[14]</sup>中的结论相互印证。

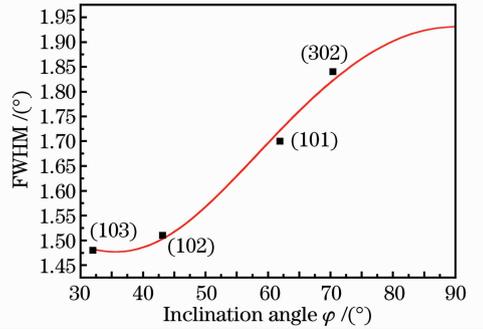


图 3 非对称面半峰全宽作为晶面夹角函数的拟合  
Fig.3 Fitting for the FWHM of asymmetric planes as a function of inclination angle

同样根据上述方法求出样品在不同 RTA 温度后的位错密度, 结果如图 4(a) 所示。从图中可以发现, 不管是刃位错密度还是螺位错密度, 都在  $300^\circ\text{C}$  RTA 后达到最大值, 并且随着 RTA 温度的升高迅速下降, 在  $350^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$  出现了最低值。这是因

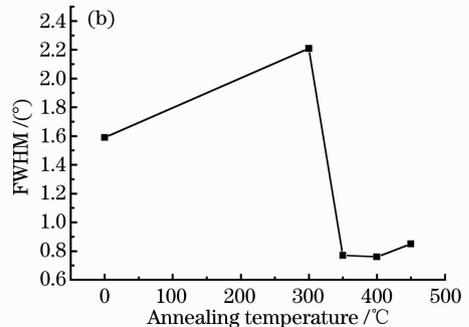


图 4 XRD 结果。(a) Mg 掺杂的 InN 中位错密度随 RTA 温度的变化; (b) (002) 面 FWHM 随 RTA 温度的变化  
Fig.4 XRD results. (a) Dependence of dislocation density of Mg-doped InN on the RTA temperature; (b) FWHM of (002) plane as a function of the RTA temperature

为在 350 °C 和 400 °C RTA 条件下, Mg-H 键断裂, Mg 原子被最大程度地激活, 起受主作用, 能补偿材料中的高浓度电子<sup>[7]</sup>, 同时在 N<sub>2</sub> 气氛中 RTA 可以补偿材料在生长过程中形成的起施主作用的氮空位, 降低电子浓度的同时使材料中的位错、缺陷也降低, 提高了晶体质量<sup>[15]</sup>。

同时给出了(002)面摇摆曲线 FWHM 随 RTA 温度的变化, 如图 4(b)所示。可以看出变化趋势与位错密度的变化趋势相同, 同样在 350 °C 和 400 °C 时出现最小值, 更好地说明了在此退火温度下能提高晶体的质量。

为了选择一个更为合适的 RTA 温度, 比较不同 RTA 温度下迁移率的变化, 测试结果如图 5 所示。可以明显地看到在 400 °C RTA 温度下迁移率最大。综合以上各方面的比较, 采用 400 °C 的 RTA 温度更有利于提高晶体的质量。

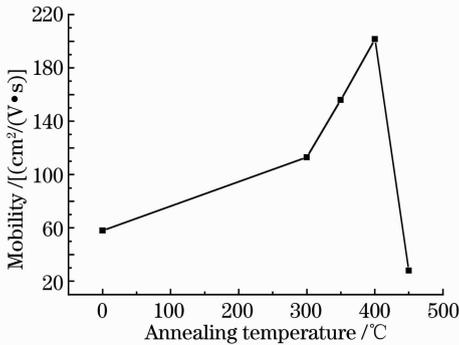


图 5 迁移率随快速退火温度的变化

Fig. 5 Mobility of InN film versus RTA temperature

## 4 结 论

基于 XRD 研究了 Mg 掺杂的 InN 的 RTA 特性。利用晶体的马赛克微晶模型, 测量了材料的若干对称面与非对称面的 FWHM, 并且通过相关理论拟合出了相应的位错密度。通过不同的 RTA 温度处理, 根据不同类型位错密度以及对称面摇摆曲线 FWHM 随 RTA 温度的变化, 结合迁移率的测量结果, 发现在 N<sub>2</sub> 气氛下采用 400 °C 的 RTA 温度处理 30 s 能有效地提高晶体的质量。原因在于 RTA 能激发 Mg 原子的活性, 降低材料中的电子浓度, 同时在 N<sub>2</sub> 气氛下 RTA 能补偿部分起施主作用的氮空位, 减少散射中心提高迁移率的同时也降低了缺陷与位错, 提高了晶体质量。

研究了 RTA 对掺 Mg 的 InN 中的位错的影响, 鉴于 p 型的 InN 需要通过退火来实现, 提出了一个合适的 RTA 温度, 对以后 p 型 InN 的实现提供了很好的基础, 为 InN 基光电器件的实现带来了便利。

## 参 考 文 献

- 1 V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan *et al.*. Absorption and emission of hexagonal InN. evidence of narrow fundamental band gap [J]. *Phys. Status Solidi (b)*, 2002, **229**(3): R1~R3
- 2 J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu *et al.*. Unusual properties of the fundamental band gap of InN[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(21): 3967~3969
- 3 B. E. Foutz, S. K. OpLeary, M. S. Shur *et al.*. Transient electron transport in wurtzite GaN, InN, and AlN[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(11): 7727~7734
- 4 M. Bockowski. High pressure direct synthesis of III-V nitrides [J]. *Phys. B*, 1999, **265**(1-4): 1~5
- 5 M. Higashiwaki, T. Matsui. High quality InN film growth on a low temperature grown GaN intermediate layer by plasma assisted molecular beam epitaxy[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(5B): L540~L542
- 6 I. Mahboob, T. D. Veal, C. F. McConville *et al.*. Intrinsic electron accumulation at clean InN surfaces [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(3): 036804
- 7 K. Sugita, K. Sasamoto, A. Hashimoto *et al.*. Effects of Cp2Mg supply on MOVPE growth behavior of InN[J]. *Phys. Status Solidi*, 2011, **C8**(7-8): 2506~2508
- 8 P. Fewster. X-Ray Scattering from Semiconductors [M]. London: Imperial College Press, 2000
- 9 R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke *et al.*. Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by X-ray diffraction[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(11): 8918~8925
- 10 V. Srikant, J. S. Speck, D. R. Clarke. Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(9): 4286~4296
- 11 Y. J. Sun, O. Brandt, T. Y. Liu *et al.*. Determination of the azimuthal orientational spread of GaN films by X-ray diffraction [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(26): 4928~4930
- 12 T. Metzger, R. Hopler, E. Born *et al.*. Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry[J]. *Philosophical Magazine A*, 1998, **77**(4): 1013~1025
- 13 Th. de Keijser, E. J. Mittemeijer, H. C. F. Rozendaal. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures[J]. *J. Appl. Cryst.*, 1983, **16**(3): 309~316
- 14 B. Liu, R. Zhang, Z. L. Xie *et al.*. Microstructure and dislocation of epitaxial InN films revealed by high resolution X-ray diffraction[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(2): 023504
- 15 J. Gao, B. Liu, Y. Pan *et al.*. Effect of rapid thermal annealing on the properties of InN epilayers[J]. *J. Kor. Phys. Soc.*, 2008, **52**(11): S128~S131