

文章编号 : 0253-2239(2001)12-1463-04

金属有机化学汽相沉积生长 InGaN 薄膜的研究*

江风益 李述体 王立 彭学新 熊传兵

(南昌大学材料科学研究所,南昌 330047)

摘要: 以 Al_2O_3 为衬底,采用金属有机汽相沉积(MOCVD)技术在 GaN 膜上生长了 $In_xGa_{1-x}N$ 薄膜。以卢瑟福背散射/沟道技术和光致发光技术对 $In_xGa_{1-x}N/GaN/Al_2O_3$ 样品进行了分析。研究表明,金属有机汽相沉积生长高 In 组分 $In_xGa_{1-x}N$ 薄膜有一最佳 TMIn/TEGa 摩尔流量比。在一定范围内,降低其摩尔流量比,合金的生长速率增高,In 组分提高,进一步降低 TMIn/TEGa 摩尔流量比,导致 In 组分下降。研究还表明, $InGaN$ 薄膜的结晶品质随 In 组分的增大而下降, $InGaN$ 薄膜的 In 组分由 0.04 增大到 0.10,其最低沟道产额比由 4.1% 增至 11.0%。

关键词: 金属有机汽相沉积; $InGaN$; 卢瑟福背散射/沟道技术; 光致发光

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

1 引 言

三元化合物 $In_xGa_{1-x}N$ 随 In 摩尔组分的变化,其禁带宽度可在 1.95 eV 至 3.40 eV 范围调节,适合作为 GaN 基发光二极管(LD)和激光器(LD)的有源区。随着 $In_xGa_{1-x}N$ 量子阱结构高亮度蓝光、绿光和黄光发光二极管及蓝光激光器的研制成功^[1,2], $In_xGa_{1-x}N$ 材料更引起了众多研究者的关注。要得到蓝光、绿光发射, $In_xGa_{1-x}N$ 材料应有较高的 In 组分。考虑到金属有机汽相沉积生长 $In_xGa_{1-x}N$ 过程中 In 的平衡蒸气压极高,为了加强 In 的注入并阻止 $In_xGa_{1-x}N$ 分解,最初通常采用低温生长(500 °C)^[3]。但是,低温生长的 $In_xGa_{1-x}N$ 材料质量很差。1992 年,Nakamura 等人^[4]采用较高的生长温度(约 780 °C)和高的 In 源流量,在 GaN 膜上获得了高质量的 $In_xGa_{1-x}N$ 薄膜。尽管近年来对金属有机汽相沉积生长 $In_xGa_{1-x}N$ 材料的研究较多,但对影响材料生长的因素还不十分清楚。采用金属有机汽相沉积技术仍难以生长较高 In 组分且各种性能较好的 $InGaN$ 薄膜。

$In_xGa_{1-x}N$ 薄膜一般在 GaN 膜上生长,其组分和厚度确定较为困难。从原理上来说,其 x 值可用 X 射线双晶衍射技术得到,但由于 GaN 与 InN 之间的晶格失配高达 11%,在 $In_xGa_{1-x}N$ 层中会有较大

的应力。若考虑到应力作用,用 X 射线双晶衍射技术则难以准确测定 x 值。 $In_xGa_{1-x}N$ 的 In 组分还可用光致发光(PL 谱)技术得到,但光致发光谱有时受到杂质、缺陷等因素的影响,难以准确判定带边发射峰;文献中报道的光学弯曲系数 b 也有多个不同的值^[5],因而由光致发光谱得到的 In 组分也值得怀疑。由于 $In_xGa_{1-x}N$ 和 GaN 层间没有明显界限,用扫描电子显微镜等方法也只能观察其形貌,难以精确测定各层厚度。而卢瑟福背散射/沟道技术是一种十分有效且快捷无损地研究异质外延薄膜的手段。利用它可获得薄膜的组分、厚度、元素分布、结晶品质、应变等重要信息,特别适合分析厚度为几个纳米至 1 微米的样品。迄今为止,有关 $InGaN$ 的研究文章中很少应用这一实验手段。我们以 Al_2O_3 为衬底用金属有机汽相沉积技术在 GaN 薄膜上生长了 $In_xGa_{1-x}N$ 薄膜。采用卢瑟福背散射/沟道技术和光致发光技术对 $In_xGa_{1-x}N/GaN/Al_2O_3$ 样品进行了分析,研究了 TMIn/TEGa 摩尔流量比(N_{TMIn}/N_{TEGa})对 $InGaN$ 薄膜的生长及其特性的影响。

2 实验条件

采用本单位研制的立式金属有机汽相沉积系统在 GaN 单晶膜上生长了 $InGaN$ 薄膜。衬底是蓝宝石(0001 面),以纯度达 6N 的三甲基镓(TEGa)三甲基铟(TMIn)和蓝氨($B-NH_3$)分别为 Ga 源、In 源和 N 源。生长前生在 1100 °C 高温环境中处理衬底

* 国家科委 863 新材料领域(715-001-0012)国家自然科学基金(69676019)和江西省跨世纪人才项目资助课题。

收稿日期:2000-07-21;收到修改稿日期:2000-11-20

10 min,再降至 520 °C 生长厚度约为 15 nm 的 GaN 缓冲层,随后升温到 1060 °C 恒温 6 min,使缓冲层重新结晶,最后在 1060 °C 生长厚度为 1 μm ~ 2 μm 的 GaN 单晶膜。GaN 生长过程所用的 TMGa 流量为 40 $\mu\text{mol}/\text{min}$, NH_3 流量为 1 L/min。待 GaN 单晶膜生长完毕后,再降至所需温度生长 InGaN 薄膜,降温时间约为 6 min。生长过程以 N_2 为载气,所用的 TMIIn 流量为 2.8 $\mu\text{mol}/\text{min}$,TEGa 流量在 0.22 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ~ 3.4 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 范围内调节, NH_3 流量为 1 L/min。样品在同一反应管内生长,实验结果可以重复,具有可比性。InGaN/GaN/ Al_2O_3 样品的光致发光谱的激发光源是 He-Cd 激光器 325 nm 线,功率为 15 mW。样品的卢瑟福背散射/沟道图谱是在中国科学院上海冶金研究所离子束技术开放实验室测试的。入射 He 离子束的能量为 2.0 MeV,束流垂直于靶面入射,束斑约为 1.0 mm \times 1.0 mm,探测背散射角为 165°,道宽为 3.756 keV。

3 实验结果与讨论

以金属有机汽相沉积技术生长高质量 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜要在较高的温度下才能获得。而在高的生长温度时,很难生长出较高 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜。在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜生长中,我们观察到在其他条件相同的情况下, $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 比对生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜影响很大。图 1 是生长温度为 760 °C,以 N_2 作载气,以不同 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 比生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品在室温时的光致发光光谱。样品 A 和 B 无色透明,C 和 D 透明但微黄。从图 1 可看出,样品 A、B、C 的室温发光波长分别为 388 nm、401 nm、460 nm。样品 D 在波长为 427 nm 处有一主峰,并在 440 nm 处有一肩峰。四个样品的发光强度比未掺杂 GaN 带边峰高两个数量级。

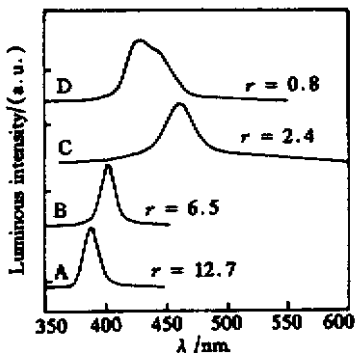


Fig.1 Room temperature photoluminescence spectra of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples ($r : N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$)

图 2 为上述四个 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品在温度为 77 K 时的光致发光光谱。与室温时发光光谱相比较,上述发光峰波长向短波方向移动了约 3 nm,但样品 B 和 D 在波长约 387 nm 和 397 nm 处出现了一强度较低的发光峰。我们生长的 GaN 的 77 K 发光峰峰位在 360 nm 左右,因此,低温时样品 B 和 D 出现的这两个发光峰不是 GaN 的发光峰,而是 InGaN 层发光。样品 B 在室温时的发光峰强度大,且半高宽较窄(105 meV),很容易被认为是带边发光。但在样品 B 的低温光致发光光谱中,该峰的高能侧出现了发光峰,表明室温时样品 B 的发光峰并不是带边发光,而应与杂质或缺陷有关。样品 D 在 77 K 时的光致发光光谱表明该峰也不是带边发光。许多文献报道的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 In 组分由其室温光致发光光谱的发光峰波长计算。而我们的实验结果表明,在室温时 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜可能不出现带边发光峰,而出现强烈的与杂质或缺陷有关的发光峰,如样品 B 和 D。即使低温光致发光光谱能准确指认带边发射,但由于光学弯曲系数还未有公认的数值,用光致发光方法测定 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 In 组分还是比较困难。

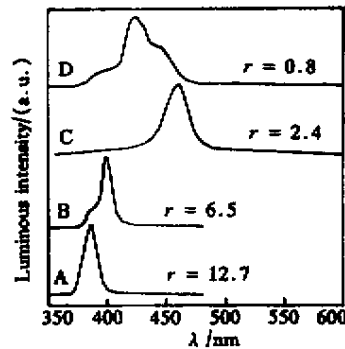


Fig.2 77 K temperature photoluminescence spectra of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples ($r : N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$)

由于 In 的原子序数远高于 Ga 的原子序数,因而使用卢瑟福背散射技术可方便准确地测量出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的组分和厚度。图 3 是样品 D 的卢瑟福背散射/沟道实验谱和模拟谱。当合金层不很厚时,随机谱中 In 谱与 Ga 谱分立, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的厚度和 In 组分可由随机谱 In 谱的宽度及 In 谱与 Ga 谱在表面处的背散射产额比,根据相关公式算出。当合金较厚时,随机谱 In 谱与 Ga 谱重叠,如图 3 所示。但在非重叠部分的起始处,随机谱产额有一较明显的下降,由此可得到 In 谱的宽度,计算出 InGaN 膜厚。同时,还可用 RUMP 程序更准确地模拟出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的组分及厚度等信息。模拟

得到的样品 D 的 In 组分为 0.06, 厚度为 305 nm。背散射随机谱还可反映出 In 原子浓度随深度的分布。图 3 随机谱 In 谱的背散射产额随 He⁺ 离子的入射深度增加并没有显著变化, 表明 In_xGa_{1-x}N 薄膜的 In 原子在 InGaN 膜中分布比较均匀, 随深度变化不大。文献 [6] 对 InGaN 薄膜的卢瑟福背散射/沟道分析表明 In 原子浓度在合金层内呈高斯分布, 这与我们的结果不同。将沟道谱与随机谱在近表面区域的高度比 H_A/H 定义为最低产额 χ_{\min} , 它反映了晶体的结晶品质。如 χ_{\min} 值小于 3%, 可认为晶体为完美单晶。表 1 列出了上述四个样品的生长参数及卢瑟福背散射/沟道分析结果。其中样品 A 没有测量其沟道谱。四个样品 A、B、C 和 D 的 In 组分分别为 0.03、0.04、0.10 和 0.06。In_xGa_{1-x}N 薄膜的 In 组分由 0.04(样品 B)增大到 0.10(样品 C), 其最低沟道产额比由 4.1% 增至 11.0%, 表明随 In 组分的增大, In_xGa_{1-x}N 薄膜的结晶品质下降。文献 [6] 报道的 165 nm In_{0.03}Ga_{0.97}N/275 nm GaN/Al₂O₃ 的卢瑟福背散射/沟道谱的 In 谱 χ_{\min} 为 13.7%。我们得到的 In_{0.04}Ga_{0.96}N 薄膜的 In 谱 χ_{\min} 仅为 4.1%, 接近完美单晶。

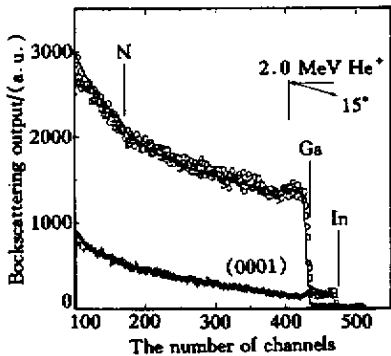


Fig. 3 Random (°), aligned (+), and simulated (solid line) RBS spectra of an In_{0.06}Ga_{0.94}N/GaN/Al₂O₃ sample prepared by MOCVD

Table 1. The growth parameters of In_xGa_{1-x}N films and the analysis results by RBS/channeling measurement

sample	A	B	C	D
growth temperature/°C	760	760	760	760
$N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$	12.7	6.5	2.4	0.8
in mole fraction (RBS results)	0.03	0.04	0.10	0.06
thickness/nm	121	287	180	305
growth time/min	60	60	30	30
growth rate/(nm/min)	2.0	4.8	6.0	10.2
χ_{\min}	—	4.1%	11.0%	9.4%

金属有机汽相沉积生长 In_xGa_{1-x}N 材料受 In/Ga 摩尔流量比的影响很大^[7-10]。由于 InN 的平衡蒸气压极高, 为了加强 In 的注入和阻止合金的分解, 生长过程一般要用大的 In/Ga 摩尔流量比。Koukitsu 等人^[10]采用热力学方法分析了 In/Ga 摩尔流量比对金属有机汽相沉积生长 In_xGa_{1-x}N 的影响。在 500 °C ~ 790 °C 范围, In_xGa_{1-x}N 的 In 组分随 In/Ga 摩尔流量比的增大而增大。温度为 500 °C 左右, In 组分与 In/Ga 比基本呈线性关系。随着温度升高, 线性关系逐渐偏离。童玉珍等人^[7]报道了 $N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$ 比增大能提高 In_xGa_{1-x}N 材料的 In 组分。在生长温度为 800 °C, In/Ga 摩尔流量比从 4 增大到 20, In_xGa_{1-x}N 薄膜的 In 组分可从 0.02 上升到 0.09。Matsuoka 等人^[8]的研究结果与其一致。Keller 等人^[9]报道了生长温度为 800 °C 时, In_xGa_{1-x}N 薄膜的生长速率从 1.2 nm/min 增至 24 cm/min, 合 In 组分可从 0.03 增至 0.2 左右。图 4 是我们根据卢瑟福背散射测量的实验结果。随 $N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$ 比的变化, 生长速率单调变化, 但 In_xGa_{1-x}N 薄膜 In 组分变化没有单调关系。这与上述文献报道的情况不同。在生长温度为 760 °C 时, $N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$ 从 12.7 减至 2.4, In_xGa_{1-x}N 薄膜的生长速率由 2.0 nm/min 增至 6.0 nm/min, In 组分由 0.03 增至 0.10, 进一步减小 $N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$ 至 0.8, In_xGa_{1-x}N 薄膜的生长速率增至 10.2 nm/min, 但 In_xGa_{1-x}N 薄膜的 In 组分减至 0.06。这表明, 要获得高 In 组分的 In_xGa_{1-x}N, In/Ga 比有一最佳值。在一定范围内, 减小 $N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$ 比可增大 In_xGa_{1-x}N 薄膜的生长速率, 可使 In_xGa_{1-x}N 材料 In 组分提高。其可能的原因是由于较高的生长速率使表面的 In 原子很快被上层原子覆盖, 抑制了 In 的分解。但 $N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$ 比太小, 由于 In 沉积过少, 也将导致

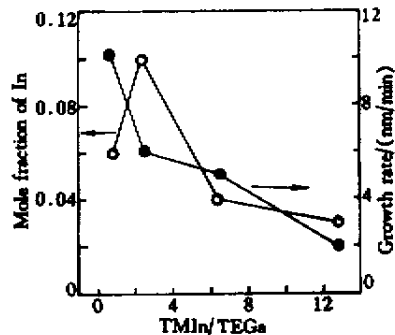


Fig. 4 The influence of $N_{\text{TMin}}/N_{\text{TEGa}}$ to the In mole fraction and growth rate of In_xGa_{1-x}N films

合金的 In 组分下降。因此,通过调节 In/Ga 比,调整生长速率,能有效地提高 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 In 组分。Nakamura 等人^[4]报道生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 为 12。董玉珍等人^[7]报道的生长较高 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 要大于 15。Lin 等人^[11]生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜所采用的 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 为 3.0。本文的研究结果得到的最佳 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 为 2.4 左右。这一数值比他们得到的 In/Ga 比都要小。这种差异可能与反应管的形状差异等因素有关。

结论 采用金属有机汽相沉积技术以 Al_2O_3 为衬底在 GaN 膜上生长了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜。以卢瑟福背散射/沟道技术和光致发光技术对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品进行了分析。研究表明,金属有机汽相沉积生长高 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜有一最佳 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 比。在一定范围内,降低 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 比,合金的生长速率增大,能使合金的 In 组分提高;进一步降低 $N_{\text{TMIIn}}/N_{\text{TEGa}}$ 比,导致 In 组分下降。研究还表明 InGaN 薄膜的结晶品质随 In 组分的增大而下降, InGaN 薄膜的 In 组分由 0.04 增大到 0.10,其最低沟道产额比由 4.1% 增至 11.0%。

感谢中国科学院上海冶金所王惠良和陈莉芝女士在离子束背散射沟道实验上的支持。

参 考 文 献

[1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N *et al.*. High-brightness

InGaN blue, green, and yellow light-emitting diodes with quantum well structures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**(2):797~799

[2] Nakamura S. Nichia announces laser commercialization. *Internet MRS J. Nitride Semicond. Nitride News*, <http://nsr.mij.mrs.org>, 1999

[3] Osamura K. Preparation and optical properties of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(8):3432~3437

[4] Nakamura S, Mukai T. High-quality InGaN films grown on GaN films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(2):1457~1459

[5] Mcciuskey M D, van de Walle C G, Master C P *et al.*. Large band gap bowing of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(21):2725~2726

[6] 姚淑德, 吴名枋, 陈守元等. 异质外延 GaN 及其三元合金薄膜的 RBS/channeling 研究. *半导体学报*, 1999, **20**(1):25~29

[7] 董玉珍, 张国义, 徐自亮等. I 的 MOCVD 生长及其 Zn 掺杂特性. *光子光报*, 1995, **24**(23):35~39

[8] Yoshimoto N, Matsuoka T, Sasaki T *et al.*. Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(18):2251~2253

[9] Keller S, Keller B P, Kapolnek D *et al.*. Growth and characterization of bulk InGaN films and quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(22):3147~3149

[10] Koukitsu A, Takahashi N, Taki T *et al.*. Thermodynamic analysis of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy composition grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**(2):673~676

[11] Lin H C, Shu C K, Ou J *et al.*. Growth temperature effects on $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films studied by X-ray and photoluminescence. *J. Crystal. Growth.*, 1998, **189/190**:57~60

InGaN Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Jiang Fengyi Li Shuti Wang Li Peng Xuexin Xiong Chuanbing

(*Institute of Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330047*)

(Received 21 July 2000; revised 20 November 2000)

Abstract: The InGaN/GaN films were grown on (0001) sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) at atmospheric pressure. Properties of these films were investigated by Rutherford backscattering/channeling measurements and photoluminescence technique. The study indicated that there was an optimum TMIIn/TEGa ratio to obtain high In mole fraction $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films. The In mole fraction in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films will increase by decreasing the TMIIn/TEGa ratio in some range. Surface minimum yields χ_{min} of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films changed from 4.1% to 11.0% when the x value of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ varied from 0.04 to 0.10.

Key words: metalorganic chemical vapor deposition; InGaN ; rutherford backscattering and ion channeling measurements; photoluminescence