

MOCVD 制备 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs 的温度依赖性

李培成 郝 跃

(西安电子科技大学微电子研究所, 西安 710071)

摘 要 利用方势阱模型对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs 结构的光特性进行了量子力学定性理论分析. 并在 MO 源流量恒定条件下, 在 $570^\circ\text{C}\sim 640^\circ\text{C}$ 范围内进行了不同生长温度的多量子阱制备实验, 对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 制备过程中的 In 组份掺入效率的温度依赖关系进行研究. 通过对制备样品的 PL 谱测量分析, 得到了 $587^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 的 In 组份最佳掺入温度区间.

关键词 MOCVD; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; GaN; MQWs; 生长温度

中图分类号 TN304.2+3; TN304.054 **文献标识码** A **文章编号** 1004-4213(2007)01-0034-5

0 引言

近年来, 以 GaN 相关材料为代表的宽禁带半导体材料和器件在国内外受到广泛关注, 并在材料生长^[1]、理论分析^[2-4]和器件研究^[5-7]方面都取得了一定的突破, 尤其是在光电领域已有市场化应用. 由于其低电压、高可靠、长寿命和节能的特点, 具有广泛的应用空间和巨大的市场前景. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱(MQWs)作为光电应用的基本结构, 国内外从结构、光特性和器件应用^[8-10]等方面对其进行了深入的研究. 但在研究结果转化为产业化技术的过程中, 结构和电特性的一致性和均匀性由于和最终的产品成品率密切相关, 成为一个突出问题. 因此, 对 MQWs 制备技术在产业化应用中的工艺稳定性和参量一致性的研究具有重要意义.

已有研究表明^[11-12], 在确定 In/Ga 比例的 InGaN 材料生长实验中, 当生长温度为 625°C 以上时, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料中的 In 组份随着生长温度的降低而升高, 同时材料质量逐渐降低, 表明 In 掺入效率和 InGaN 的材料质量均有很高的温度敏感性. 但是, 由于材料质量的原因, 上述文献未对更低的温度区间内的生长规律进行实验验证. 考虑到金属有机化学气相淀积(MOCVD)法制备 III-V 族化合物半导体材料的实验具有很高的设备依赖性, 不同设备由于反应室设计、配气系统设计的区别, 在同种材料的制备过程中会出现不完全相同的结论. 为此, 本文以 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱结构为研究对象, 在自行设计的 MOCVD 系统上进行了两组恒定金属有机物(MO)源流量、不同生长温度的多量子阱生长实验, 所采用的生长温度包括了已有文献中未涉及的 600°C 以下区间. 并以光荧光(PL)谱特性为基本参量指标, 着重讨论了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱结构 PL 谱特性的温度依赖关系. 实验结果表

明, 在生长温度高于 600°C 时, In 组份随温度的降低而升高. 该结论同文献[11]与[12]的报道一致, 但在 $587^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度区间, In 组份变化呈现温度不敏感的特点.

1 理论分析

为分析恒定 MO 流量下由于温度引起的 In 组份和势阱宽度变化对 PL 测试结果的影响, 本文首先对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 量子阱光发射特性与 In 组份和势阱宽度的依赖关系进行了理论分析, 并以定性分析得到的趋势对实验进行定性解释.

对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 量子阱利用方阱进行单电子近似, 从多量子阱中提取具有如图 1 的单阱能带形态. 其中区域 I 和 III 为 GaN 材料, 区域 II 为 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料.

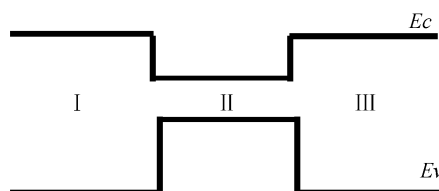


图 1 InGaN/GaN 量子阱的能带结构
Fig. 1 Band structure of InGaN/GaN

在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱的单元结构中, 导带和价带分别具有一个电子阱和空穴阱, 对于两个问题可以提取相同类型的哈密顿量势函数. 计算使用的势函数如图 2.

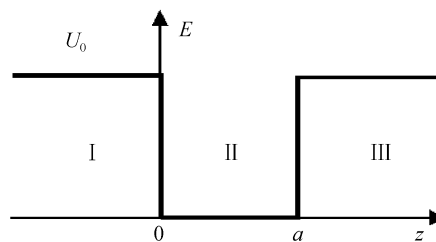


图 2 量子阱势函数
Fig. 2 Potential energy of quantum well

该量子体系的本征能量满足式(1)的超越方程

$$\frac{\sqrt{2\mu_1^* E_n}}{\hbar} a = n\pi - 2\arctan \left[\sqrt{\frac{\mu_0^* E_n}{\mu_1^* (U_0 - E_n)}} \right] \quad (1)$$

式中为 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中载流子有效质量, μ_1^* 为 GaN 中载流子有效质量. U_0 为多量子阱结构中势阱区和势垒区的 ΔE_c 或 ΔE_v .

对于 LED 应用的多量子阱系统, 主要关心由基态电子和空穴产生的发光复合. 本文针对不同 In 组分 x 和量子阱宽度 a 求解方程(1), 计算了电子和空穴量子阱的基态能级, 结果如图 3. 基态载流子复合产生的光子能量曲线如图 4.

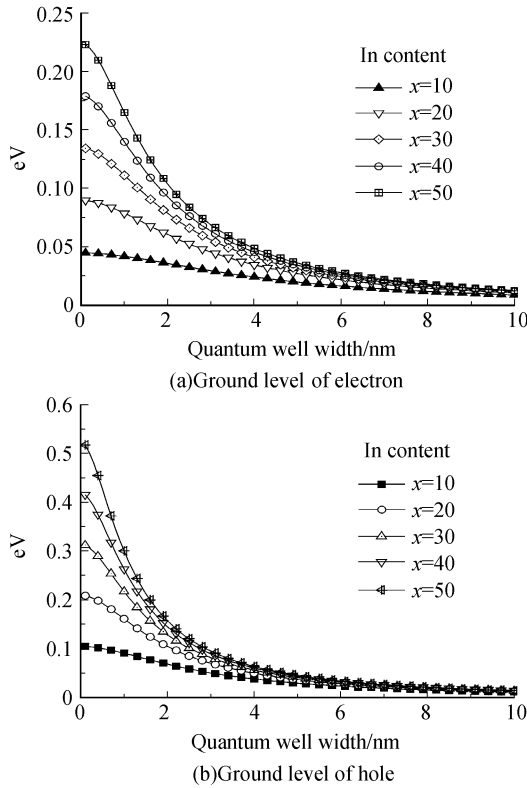


图 3 基态能级随 In 组份、势阱宽度的变化图
Fig. 3 Diagram of ground level vs. in content and well width

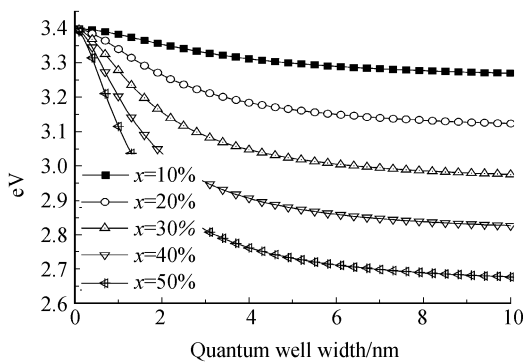


图 4 量子发射峰能量随 In 组份、势阱宽度的变化图
Fig. 4 Quantum eradiation energy vs. in content and well width

从计算结果可以看出, 随 In 组份的增加或势阱宽度的增加, 量子主发射峰将发生红移. 定性分析

得到的上述结论可作为后续实验分析和工艺区间寻找的基本理论依据.

2 实验及讨论

基于上述理论分析, 若以恒定的 Ga 源和 In 源流量, 调整不同的生长温度制备 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱结构, 则当生长温度引起 In 组份掺入效率变化时, 将直接导致 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层 In 组份的变化, 并由于 In 掺入量的变化, 间接导致 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势阱宽度的变化. 表现在 PL 测试结果上, 当 In 掺入效率提高时, 将直接增加势阱深度, 并增加势阱宽度, 导致量子能级的降低, 应当产生量子发光中心峰值红移现象. 本文进行了恒定 MO 载气流量不同生长温度的多次实验, 对该问题进行了分析研究.

实验在西安电子科技大学自行研制的 MOCVD 设备上进行. 该设备采用立式反应室, 其基本结构如图 5. 采用三乙基镓 (TEG)、三甲基铟 (TMIn) 和氨气 (NH_3) 作为反应物, 以氢气和氮气作为载气. 携带反应物的载气通过反应室气体输入管路经多孔气流分散器进入反应室石英腔体. 反应室内的基片加热载体为石墨基座, 基座由射频加热器加热. 反应物在基片表面参与淀积反应, 生成物和残余物由载气携带经腔体底部进入尾气系统, 由真空泵抽出. 该系统采用热电偶作为温度探测装置, 放置于石墨基座中心位置.

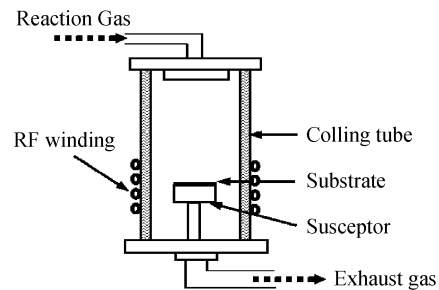


图 5 MOCVD 反应室简图
Fig. 5 Structure of the reactor

实验制备的材料结构如图 6. 在兰宝石衬底上, 首先在 440°C 低温生长 30 nm 的成核层, 之后在 930°C 高温生长 $1\ \mu\text{m}$ 的 I-GaN, 最上层为 5 量子阱的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 结构. 温度调整在量子阱生长阶段进行, 量子阱生长的基本参量如表 1. 采用两组

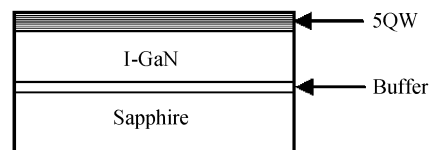


图 6 多量子阱结构
Fig. 6 Structure of MQWs

表 1 $In_xGa_{1-x}N/GaN$ MQWs 生长基本参量表(MQWs 生长压力:200Torr)

组编号	Ga 源流量	In 源流量	势垒生长时间	势阱生长时间
1	20sccm	50sccm	120S	70S
2	20sccm	80sccm	120S	70S

基本的 In/Ga 比例进行了不同温度条件的生长实验. 并且,为改善由于 In 组份团聚造成的多量子阱质材料质量的下降,在每个量子阱层生长结束后,对该层进行 30 s 的退火处理.

对实验制备的两组样品进行了 PL 谱测量. 典型的 PL 测量结果如图 7,图 7(a)中 356 nm 附近的发射峰为带边发射峰,425 nm 的主峰为 MQWs 结构的量子发射峰,550 nm 附近的缓变峰为黄带发射峰(YL). 测试结果表明,596 °C 所制备的样品较 640 °C 样品产生明显的峰值红移现象. 较 640 °C 样品黄带峰有所增高,但 MQWs 发射峰半峰宽并未显著增加,显示 596 °C 样品较 640 °C 样品晶体质量稍有降低,增加的缺陷引起黄带发射的增加,但仍具有较高的晶体质量和良好的光学特性.

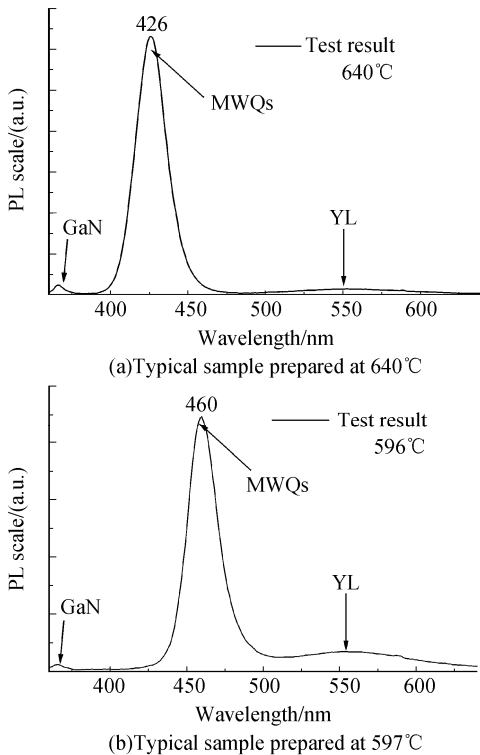


图 7 样品组 2 典型 PL 测量结果
Fig. 7 Typical PL result of sample group 2

对两组样品测量得到的 PL 峰值波长与生长温度依赖关系曲线如图 8. 结果表明,对于不同 In/Ga 比例的多量子阱样品,在相同生长温度下 PL 峰值波长差异不大,表明温度是影响 In 组份掺入效率的主要因素,这与现有文献的结论一致. 但测量结果同时表明,PL 峰值波长在 590 °C ~ 600 °C 之间存在峰值. 在生长温度由低温升高至 596 °C 或由高温降

低至 596 °C 的过程中,两组样品的 MQWs 峰值中心波长均存在较明显的红移.

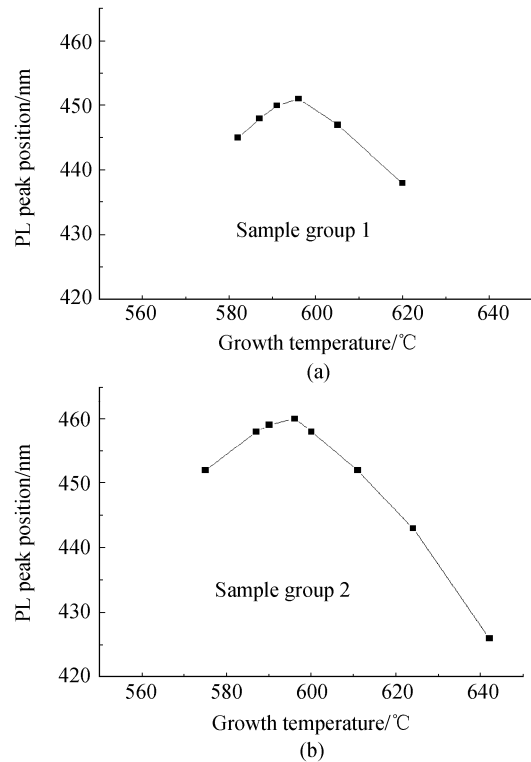


图 8 PL 峰值与温度依赖关系曲线
Fig. 8 Peak position of PL vs. growth temperature

由于 Ga 源的反应效率在 500 °C 以上与生长温度无显著依赖关系,生长温度在 550 °C ~ 650 °C 区间内,GaN 的生长速率始终保持在 0.125 ~ 0.128 nm/sccm * min 之间(指对于通入 1 标准立方厘米 Ga 源载气携带 TEG 参与反应,每分钟可生长 0.125 ~ 0.128 nm 的 GaN),波动率仅 2.4%. 因此 MQWs 峰值中心波长的显著红移并非由于生长温度改变引起的 GaN 生长速率改变造成的多量子阱结构变化而产生,而是 In 掺入效率随生长温度的改变所引起.

在温度由高温降低至 596 °C 的过程中,In 的掺入效率提高,使 $In_xGa_{1-x}N$ 量子阱的 In 组份增加,将引起基态量子发射峰产生红移,PL 谱中心峰值向长波方向移动. 并且,在 Ga 反应效率不变的情况下,In 组份的增加引起 $In_xGa_{1-x}N$ 量子阱势阱宽度的增加,进一步使 PL 峰值位置红移. 在温度由 596 °C 降低至较低温度的过程中,In 的掺入效率降低,使 $In_xGa_{1-x}N$ 量子阱的 In 组份降低,并减小了势阱的宽度,PL 峰值位置蓝移. 该结果表明,在 587 °C ~ 600 °C 的温度区间内,具有最佳的 In 掺入效率,并且存在生长温度工艺条件的钝化现象,该区域内的温度波动对 In 掺入效率和 PL 峰值位置的影响很小,而较低的温度敏感性是提高材料光电特性一致性和光电器件成品率的重要因素.

为分析在较低温度区域多量子阱 PL 峰值位置产生一定程度红移的原因,对采用量子阱退火方法制备的材料和未采用量子阱退火方法制备的材料 PL 谱特性进行了比较. 图 9 为无量子阱退火工艺条件下制备的典型样品的 PL 谱测量结果比较,制备采用的基本工艺参量与图 7 中对应样品相同.

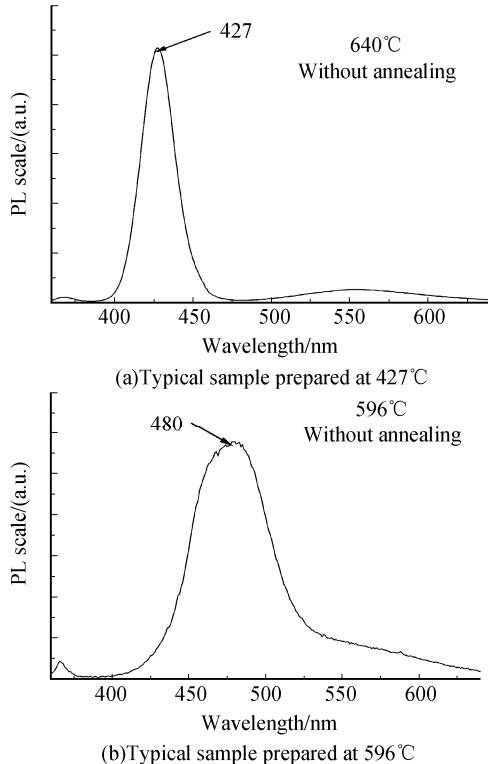


图 9 未退火样品的 PL 测量结果

Fig. 9 PL result of sample without quantum well anneal

图 9(a) 的 PL 谱结果表明,在高生长温度下由于 In 组份掺入效率较低,而且高温生长过程中 In 元素的迁移性较强,In 元素均匀有效地掺入 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子阱层中,因此采用量子阱退火工艺并未引起 In 组份的显著析出. 同图 7(a) 的结果比较,多量子阱结构 PL 谱峰值的移动仅 1 nm,但退火对黄带发光具有抑制作用,显示晶体质量有所提高.

图 9(b) 的 PL 谱结果表明,在低生长温度下,In 原子具备的能量降低,较难进入适当的晶格位置形成有效掺杂. 并且,低温使 In 元素的迁移性降低,从而产生 In 元素团聚现象,团聚作用使团聚区域附近的 InGaN 材料反而具有更低的 In 组份,因此图 9 (b) 中 PL 谱峰值半峰宽明显加宽,表明存在不同 In 组份形成的多量子阱对 PL 谱特性产生了贡献. 同时,多量子阱结构的黄带发光明显增强,显示材料质量显著降低. 对比采用退火工艺的图 7(b) 的结果,退火工艺使量子阱层内团聚的 In 大量析出,从而引起多量子阱 PL 谱峰值的明显蓝移.

对比实验的结果表明,低生长温度引起的 In 元

素活性降低、团聚的 In 元素在量子阱退火过程中引起的 In 元素大量析出,是本文采用的具有量子阱退火工艺的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱结构制备过程中出现 PL 谱特性温度工艺条件钝化特点的一个原因.

3 结论

本文以 PL 谱为基本测量手段,以量子理论定性分析为基础,对恒定 MO 源流量,不同生长温度下制备的两组 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs 结构的光特性进行了分析,得到了 In 组份掺入的最佳温度区间和 In 组份温度条件钝化区间. 实验及测试结果表明,对于 MOCVD 制备 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs 的工艺,在生长温度为 596°C 附近时具有最佳 In 掺入效率. 并且,在生长温度在 587°C 至 600°C 变化时,In 掺入效率对温度的敏感性降低.

参考文献

- [1] TAVERNIER P R, ETZKORN E V, WANG Y, *et al.* Two-step growth of high-quality GaN by hydride vapor - phase epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, **77** (12): 1804-1806.
- [2] GAO Ying, MIAO Guo-qing, LU Shao-zhe, *et al.* Photoluminescence study of gan epilayers grown on Al_2O_3 substrate by MOCVD [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1997, **26**(11):982-986.
高瑛, 缪国庆, 吕少哲, 等. 用 MOCVD 技术在 Al_2O_3 衬底上外延 GaN 的光致发光研究[J]. *光子学报*, 1997, **26**(11):982-986.
- [3] FAN Long, HAO Yue, FEN Qian, *et al.* The relation of yellow band luminescence of undoped gan epitaxial grown on AlN/6H-SiC(0001) substrate with thin film defects[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(8):977-980.
范隆, 郝跃, 冯倩, 等. SiC/AlN 上外延 GaN 薄膜的黄带发光与晶体缺陷的关系[J]. *光子学报*, 2003, **32**(8):977-980.
- [4] CHO Y H, LEE S K, KWACK H S, *et al.* Carrier loss and luminescence degradation in green-light-emitting InGaN quantum wells with micron-scale indium clusters[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **83**(13):2578-2580.
- [5] EASTMAN L F, TILAK V, SMART J, *et al.* Undoped AlGaIn/GaN HEMTs for microwave power amplification[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2001, **48** (3): 479-484.
- [6] MISHRA U K, PARIKH P, WU Y. AlGaIn/GaN HEMTs-an overview of device operation and applications[C]. *Proc of the IEEE*, 2002, **90**(6):1022-1031.
- [7] LI B Q. A new type high power lighting emitting diodes based on mcpcb and its opto-electrical characteristics. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3):372-374.
李炳乾. 基于金属线路板的新型大功率 LED 及其光电特性研究[J]. *光子学报*, 2005, **34**(3):372-374.
- [8] SU Y K, CHANG S J, KO C H, *et al.* InGaIn/GaN light emitting diodes with a p-down structure [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2002, **49**(8):1361-1366.
- [9] SHIGEFUSA F C, SHIKANAI A, DEGUCHI T, *et al.*

- Comparison of optical properties of gan/algan and ingan/gan single quantum wells [J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, 2000, **39**(5):2417-2424.
- [10] KIM H, JU S P, HWANG H. Effects of current spreading on the performance of gan-based light-emitting diodes[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2001, **48**(6):1065-1069.
- [11] TANOUE F, SAKAKIVARA S, OHORA M, *et al.* Growth of InGaN prepared by a hot wall beam epitaxy system with NH_3 [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **189**(2):47-51.
- [12] JIANG Feng-yi, LI Shu-ti, WANG Li, *et al.* InGaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(12):1463-1466.
- 江风益, 李述体, 王立, 等. 金属有机物化学气相淀积生长 InGaN 薄膜的研究 [J]. *光学学报*, 2001, **21**(12):1463-1466.

Temperature Dependence in Preparation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs by MOCVD

LI Pei-xian, HAO Yue

(*Microelectronic Institute, Xidian University, Xi'an 710071*)

Received date: 2005-10-20

Abstract A qualitative quantum-mechanical theoretic analysis of optical characteristic of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs based on square-well model was given. Under steady MO flow-rate, a set of experiment at different growth temperature, between 570°C to 640°C , was carried through to analysis the relationship of In reaction efficiency at different growth temperature. By the PL analyses of prepared samples, the best temperature region, $587^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$, of in doping was obtained.

Key words MOCVD; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; GaN; MQWs; Growth temperature



Li Pei-xian was born in Shaanxi, China, in 1972. Now, he is an associate professor of Xidian University. His current interests include the preparation and analysis of III-V compound semiconductor material and device.