

MOCVD生长的 InN薄膜中 In分凝现象

徐 峰, 陈敦军*, 张 荣, 谢自力, 刘 斌, 刘启佳, 江若涟, 郑有垌

(南京大学物理系 江苏省光电功能材料重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 利用金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 方法不同生长条件下在 *c* 面蓝宝石衬底上制备了 InN 薄膜, 通过不同的物理表征手段研究了 InN 薄膜的物理性质, 结果表明: 合适的生长温度可以抑制 InN 薄膜表面分凝现象。研究认为较低的生长温度使作为 N 源的 NH_3 分解率较低, In-N 的成键可能性小, 导致 In 在表面聚集出现分凝; 而较高生长温度时, InN 薄膜中 In-N 键能较小, 易发生断裂, 反应活性较强的 N 和 H 原子逃离薄膜表面, In 滞留在薄膜表面也导致 In 分凝现象的出现。相对于表面分凝的样品, 未出现表面分凝的样品的薄膜晶体质量和表面形貌也得到了提高。同时, 通过 Raman 散射谱研究了晶格振动 E_2 声子模的应力效应。

关键词: In 分凝; X 射线衍射; 原子力显微镜; X 射线光电子谱; Raman 散射

中图分类号: O472.1 PACC: 7280E; 6475 文献标识码: A

1 引 言

随着人们对 III 族氮化物半导体材料 (如 GaN, InN 和 AlN 以及它们的合金) 的结构和性质的不断研究和了解, 发现它们在光电子和微电子器件方面具有广阔的应用前景, 由此激发了人们对 III 族氮化物半导体材料更多的期待^[1, 2]。其中, 氮化铟 (InN) 材料具有非常小的电子有效质量, 很高的电子迁移率, 最高的峰值和饱和电子漂移速度以及最小的禁带宽度^[3-5]。这些优异的特性使得 InN 材料在高速及高频晶体管方面也有巨大的应用潜力^[3, 6, 7], 同时, InN 材料也被认为是低损耗高效电池、光学掩膜及多种传感器的优选材料。

InN 薄膜和纳米材料具有巨大的应用潜力, 伴随着本身特性的揭密, 已成为近两年来最热门的研究材料之一。随着生长方法的改进, InN 薄膜材料生长面临的缺乏晶格常数和热膨胀系数都匹配的衬底材料, 以及 InN 的分解温度较低等问题已经得到很好的解决。现在已经可以用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 等方法成功制备 InN 薄膜材料。但在 MOCVD 方法生长 InN 薄膜的过程中, 由于 In 原子相互之间的亲和力较强, In 原子可能会

在生长面聚集, 形成 In 的金属液滴, 称为 In 的表面分凝现象^[8-11], 这对薄膜材料的质量和表面形貌以及光电学性质都产生很大的影响。

本文利用 MOCVD 方法, 采用不同的条件在蓝宝石 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 面衬底上外延生长了 InN 薄膜, 着重研究了不同生长参数对 InN 薄膜表面出现 In 分凝现象的影响, 并对其作用机制进行了充分的讨论。另外, 我们也通过 Raman 谱研究了 InN 晶格振动声子模的应力效应。

2 实 验

我们采用 Thomas Swan MOCVD 生长系统在蓝宝石 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 面衬底上异质外延生长单晶取向的 InN 薄膜。InN 和 Al_2O_3 的晶格失配高达 25%, 因此生长 InN 薄膜时, 我们采用了含缓冲层的两步生长法: 首先在较低温度下 (570 °C) 生长 25 nm 的 GaN 缓冲层, 然后在不同温度条件下生长 InN 薄膜, 生长时间均为 2 h。生长过程中分别采用三甲基镓 (TMG)、三甲基铟 (TM I) 和氨气 (NH_3) 作为 Ga In N 源, 载气为氮气 (N_2)。为了研究生长温度对 InN 薄膜表面 In 分凝的影响, 我们生长了一组 InN 样品, 生长参数如表 1 所示。分别采用了原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射

收稿日期: 2007-12-25 修订日期: 2008-01-25

基金项目: 国家自然科学基金 (6047603Q 60421003 60676057); “973”专项基金 (2006CB604905 2006CB604907); 新世纪优秀人才计划 (NCET-05-0445); 江苏省自然科学基金 (BK 2006126) 资助项目

作者简介: 徐峰 (1981-), 男, 安徽滁州人, 主要从事氮化物半导体材料生长和器件的研究。

* : 通讯联系人; E-mail: djchen@nju.edu.cn

(XRD)、X射线电子能谱(XPS)和 Raman 散射等方法分析了该系列样品的结构性质。

表 1 样品 1~4 的生长参数

Table 1 The growth parameters of InN thin film samples

样品编号	生长温度 (°C)	V/III比
a	580	80 000
b	600	80 000
c	620	80 000
d	650	80 000

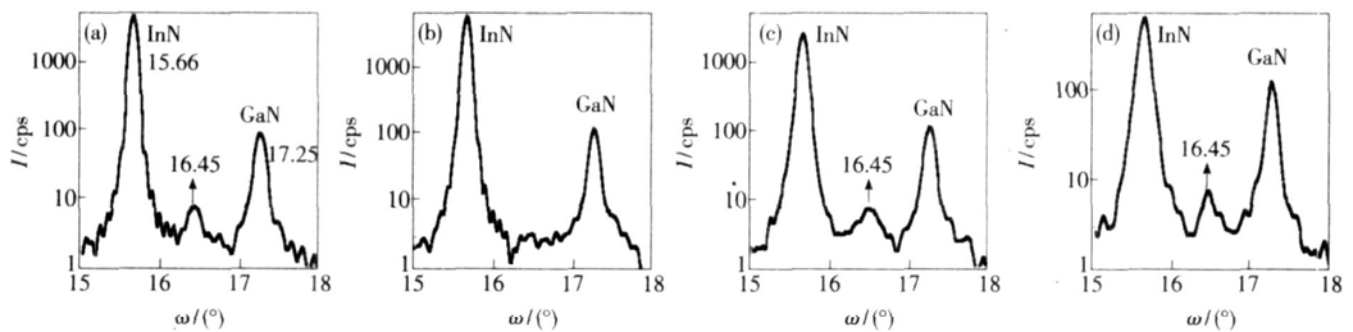


图 1 不同温度生长的 InN 薄膜样品的 XRD

Fig 1 X-ray diffraction spectra of InN film samples grown at different temperature

现 In 的分凝现象,并且可以观察到样品 b 中 InN 衍射峰的强度比其他 3 个样品都要强, XRD 测试结果说明了合适的生长温度 (600 °C) 可以抑制 InN 生长过程中金属 In 在薄膜表面的分凝,并且提高 InN 薄膜的质量。

我们进一步对 4 个样品的表面形貌进行了原子力显微镜 (AFM) 测量,图 2 给出了 4 个样品的 AFM 结果。可以看到各 InN 薄膜样品都是以准二维模式生长,表面由于氢气的热腐蚀而生成很多腐蚀坑,比较 4 个样品的 AFM 图像能很清晰地观察到,未出现 In 分凝的样品 b 的薄膜表面生长得比较致密均匀;而其他 3 个出现 In 分凝的样品表面形貌起伏都很大。各样品表面的均方根粗糙度 (RMS) 如图 3 所示。从 RMS 的测量结果也

3 结果与讨论

图 1 显示了 4 个样品的 X 射线衍射结果,从图中可以观察到在 17.25° 的位置处所有样品中均出现了强度相同的缓冲层 GaN 的 (0002) 面的衍射峰,15.66° 位置处出现的是各样品的 InN (0002) 的衍射峰。在 a, c, d 三个样品里,在 16.45° 位置处可以观察到对应于金属 In (101) 晶面的衍射峰,其强度各不相同。我们认为这是由于样品中 In 不同程度的分凝造成的。在样品 b 中没有出

可以看出,未出现 In 分凝现象的样品 b 的表面 RMS 粗糙度最小,样品表面最为平整,其余 3 个样品的 RMS 都较大。这说明了 In 的分凝现象极大地影响了 InN 样品的表面形貌,因此合适的生长温度可以改善 InN 薄膜的表面形貌,提高 InN 薄膜的结晶质量。

为了进一步证实 XRD 结果,我们对 InN 薄膜样品进行了 XPS 分析,结果如图 4 所示。XPS 测量前,首先用高能 Ar 粒子束对样品表面进行轰击,以去除表面的自然氧化层和其他污染物。测量得到的峰位用 C1s 峰位 (284.6 eV) 进行校正^[12-13]。样品 a, c, d 的 In3d_{5/2} 的电子键合能分别如图 4 所示,非常接近于金属 In 的 3d_{5/2} 能级的电子键合能 443.6 eV,说明这 3 个样品中出现了

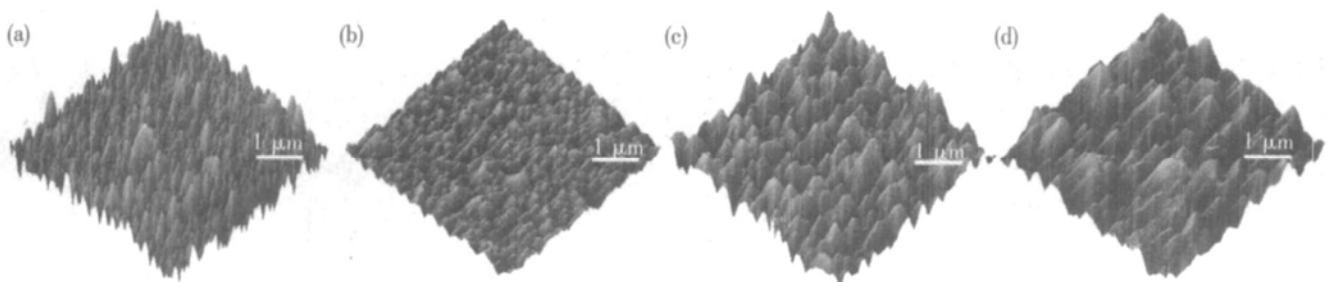


图 2 不同温度生长的 InN 薄膜样品表面形貌的 AFM 图像

Fig 2 AFM surface morphology images of InN film samples grown at different temperature

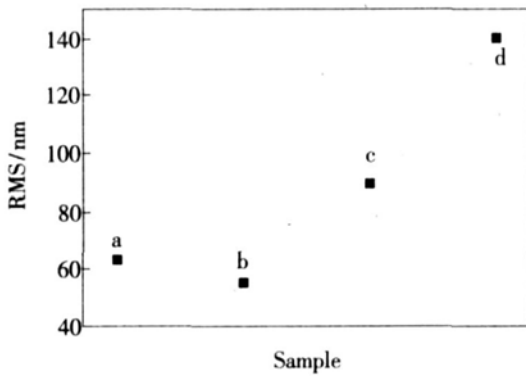


图 3 不同温度生长的 InN 薄膜的表面均方根粗糙度 (RMS)

Fig 3 The surface RMS roughness of InN films grown at different temperature

明显的 In 分凝现象。样品 b 的 In3d_{5/2} 的电子键合能移动到 444.3 eV, 说明样品 b 中的 In 以某种化合物的形式存在, 而不再是单质 In。这一结果与 Parala 等报道的 InN 样品中 In3d_{5/2} 能级的电子键合能为 444.3 eV^[14] 以及 Bu 等报道的 444.4 eV^[15] 相吻合, 这说明样品 b 的表面分凝得到了有效的抑制。XPS 的结果也与 XRD 结果相一致。这表明了合适的生长温度 (600 °C) 能有效抑制 InN 薄膜表面 In 的表面分凝。

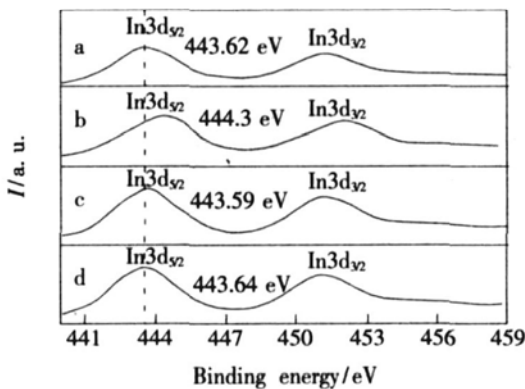


图 4 不同生长温度下生长的 InN 薄膜的 XPS 谱

Fig 4 XPS spectra of InN films grown at different temperature

结合上面的实验结果可以发现: 合适的生长温度可以有效地抑制 InN 薄膜中 In 的分凝。我们认为出现 In 分凝的主要原因是: (1) 较低的生长温度下, 作为 N 源的 NH₃ 分解率较低, 这使得 In-N 的成键可能性较小, 导致 In 在表面聚集进而出现 In 分凝; (2) InN 薄膜中 In-N 键能较小, 较高温度下 In-N 键发生断裂, 反应活性较强的 N 和 H 原子逸出生长环境, 从而 In 滞留在薄膜表面, 最终导致 In 分凝现象的出现。

另外, 我们用 Raman 散射方法对各 InN 薄膜样品进行了测试, 在 z(x, -x)z 背散射配置下得到了图 5 所示的 InN 薄膜的 Raman 散射谱。E₂ 声子模对应于 c 面的原子振动, 六方结构中 c 面晶格应变对晶格振动 E₂ 声子模的影响很大, 存在声子模的应力效应。在 Raman 谱中可以观察到 InN 薄膜样品的 E₂(high) 声子模随着生长温度的升高向高频方向移动, 我们认为这是因为 InN 薄膜中存在残余热应变所导致的, 残余热应变是由于 InN 薄膜材料和衬底材料之间的热膨胀系数不同, 薄膜先在较高的温度下生长, 随后冷却到室温时产生的。这时的应变即垂直于 c 轴的双轴应变, 可以由下式估算:

$$\epsilon_{xx} = (T_g - T_r)(\alpha_{sub} - \alpha_{film}) \quad (1)$$

其中 T_g 和 T_r 分别是生长温度和室温, α_{sub}, α_{film} 分别为衬底和薄膜材料的膨胀系数 (沿六方纤锌矿 a 方向)。生长在蓝宝石 (0001) 衬底的 InN 薄膜, α_{sub}, α_{film} 分别为 7.5 × 10⁻⁶, 4.0 × 10⁻⁶ K⁻¹ (沿 a 轴方向), 在较高的温度下生长后冷却到室温的过程中, 由于衬底有较大的膨胀系数, 因此薄膜中会存在残余压缩应力。在双轴应变下, 应力张量元和应变张量元之间的关系为 σ_{zz} = 0 且在弹性形变情况下有:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = G_{ab} \epsilon_{xx} \quad (2)$$

其中 G_{ab} 为双轴弹性张量, 可通过弹性系数计算:

$$G_{ab} = C_{11} + C_{12} - 2C_{13}^2 / C_{33} \quad (3)$$

C_{ij} 是弹性常数。我们计算的结果和 Qian 等^[16] 报道的 239 GPa 结果是一致的。

残余热应变的影响在 InN 薄膜 Raman 散射研究中已经被注意到了, Mendez 等^[17] 报道了 MBE 法在不同温度 (450 ~ 500 °C) 下沉积于 Si(111) 衬底的 InN 薄膜, 其 Raman 峰位产生了

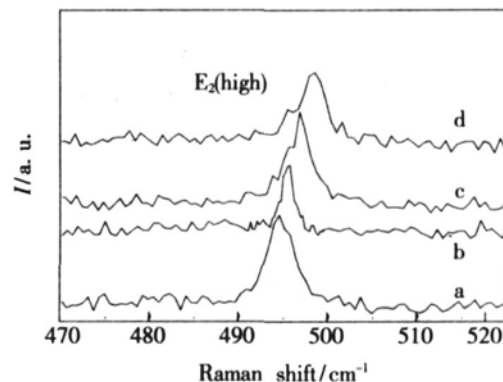


图 5 z(x, -x)z 背散射配置下 InN 薄膜的 Raman 谱
Fig 5 Raman spectra of InN films in geometry z(x, -x)z

3~4 cm^{-1} 频移。对不同温度条件下生长的 InN 薄膜进行分析, 经过拟合得到 $E_2(\text{high})$ 模频率与残余热应变 (%) 的关系为: $\omega = 20\varepsilon_x + 479$ (cm^{-1}), $E_2(\text{high})$ 模频率随着生长温度的升高向高频方向移动。

同时从 Raman 散射谱上 $E_2(\text{high})$ 声子模谱峰的半峰全宽来判断 InN 薄膜的质量, 可以明显的比较得到样品 b 的 E_2 的半峰全宽比其他 3 个样品都小, 这也直接表明样品 b 的晶体质量比其余 3 个样品的质量要好, 从而进一步证实了合适的生长温度有利于抑制 InN 薄膜生长中的 In 的

分凝, 提高薄膜样品的质量。

4 结 论

通过对不同生长温度条件下得到的 InN 薄膜进行不同方法的结构表征, 发现合适的生长温度可以抑制 InN 薄膜表面分凝现象, 而在较低或较高温度都会导致 InN 薄膜表面的分凝现象。同时, 相对于表面分凝的样品, 未出现表面分凝的样品的薄膜晶体质量和表面形貌也得到了提高。另外, 通过 Raman 测试 $E_2(\text{high})$ 模频率发现 InN 薄膜内残余热应变随生长温度升高而增加。

参 考 文 献:

- [1] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN, and InN: A review [J]. *J. Vac Sci Technol B*, 1992, **10**(4): 1237-1266
- [2] Jain S C, Willander M, Narayan J *et al* III-nitrides Growth, characterization, and properties [J]. *J. Appl Phys*, 2000, **87**(3): 965-1006
- [3] Foutz B E, O'Leary S K, Shur M S *et al* Transient electron transport in wurtzite GaN, InN, and AlN [J]. *J. Appl Phys*, 1999, **85**(11): 7727-7734
- [4] Bockowski M. High pressure direct synthesis of III-V nitrides [J]. *Phys B*, 1999, **265**(1-4): 1-5
- [5] Higashiwaki M, Matsui T. High quality InN film growth on a low temperature grown GaN intermediate layer by plasma assisted molecular beam epitaxy [J]. *Jpn. J. Appl Phys*, Part 2, 2002, **41**(5B): L540-L542
- [6] Higashiwaki M, Matsui T. Plasma-assisted MBE growth of InN films and InAlN/InN heterostructures [J]. *J. Cryst Growth*, 2003, **251**(1-4): 494-498
- [7] O'Leary S K, Foutz B E, Shur M S *et al* Electron transport in wurtzite indium nitride [J]. *J. Appl Phys*, 1998, **83**(2): 826-829
- [8] Chaly V P, Borisov B A, Demidov D M, *et al* Indium droplet formation during molecular beam epitaxy of InGaIn [J]. *J. Cryst Growth*, 1999, **206**(1-2): 147-149
- [9] Oliver Rachel A, Kappers Menno J, Humphreys Colin J *et al* Growth modes in heteroepitaxy of InGaIn on GaN [J]. *J. Appl Phys*, 2005, **97**(1): 013707-1-8
- [10] Duxbury N, Bangert U, Dawson P, *et al* Indium segregation in InGaIn quantum well structures [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(12): 1600-1602
- [11] Karkov S Yu, Talalaev R A, Evstratov I Yu *et al* Indium segregation kinetics in MOVPE of InGaIn based heterostructures [J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2002, **192**(2): 417-423
- [12] McCafferty E, Wightman J P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxides films by a quantitative XPS method [J]. *Surf. Interface Anal*, 1998, **26**(11): 549-564
- [13] Lin Yow-Jon, Lee Ching-Ting. Surface analysis of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated InGaIn using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *J. Vac Sci Technol B*, 2001, **19**(5): 1734-1738
- [14] Parala H, Devi A, Hippler F, *et al* Investigations on InN whiskers grown by chemical vapor deposition [J]. *J. Cryst Growth*, 2001, **231**(1): 68-74
- [15] Bu Y, Ma L, Lin M C. Laser-assisted chemical vapor deposition of InN on Si(100) [J]. *J. Vac Sci Technol A*, 1993, **11**(6): 2931-2937
- [16] Qian Z G, Yu G, Shen W Z, *et al* Growth-dependent phonon characteristics in InN thin films [J]. *Phys B*, 2002, **318**(2): 180-187
- [17] Agullo-Rueda F, Mendez E E, Bojarczuk B. Raman spectroscopy of wurtzite InN films grown on Si [J]. *Solid State Commun*, 2000, **115**(1): 19-21

Study on In Segregation in InN Films Grown by Metal-organic Chemical Vapor Deposition

XU Feng, CHEN Dun-jun, ZHANG Rong, XIE Zi-li,

LIU Bin, LIU Qijia, JIANG Ruo-lian, ZHEN You-liao

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract InN materials have been attracting a lot of attention for its prominent application in electronic and optical devices. Compared with GaN and AlN, InN has smaller effective mass and higher electron drift velocity. However, the growth difficulties due to low growth temperature and lack of lattice-matched substrate restricted the evolution of InN-based devices, more and more efforts are made in efficiently deposit InN films with better quality. InN films were synthesized on the (0001) sapphire substrates at different growth temperatures by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), the growth source materials are trimethylindium (TM I), trimethylgallium (TM G) and ammonia (NH_3). The physical properties of the films were characterized by a series of measurements. We fully studied the characteristic of InN films by various methods, such as X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman measurements. It's well known that the growth temperature is one of the most important parameters in growth of InN films, so in our study, we focus our attention mainly on the effect of growth temperature. It was found that 600 °C is a suitable growth temperature for InN films, the suitable temperature can inhibit the surface segregation phenomenon of In on the surface of InN films. But at a lower or higher temperature it will lead to a surface segregation of In on the InN films. The crystalline quality and morphology of the surface for the sample without surface segregation have been improved compared with the samples with surface segregation. In addition, it was also found that the residual strain in InN films increased with increasing growth temperature by Raman analysis, the E_2 (high) model frequency shift toward high frequency with increasing growth temperature, and this shift is due to the presence of residual thermal strain in the InN film. When the growth temperature is lower, the residual thermal strain came into being due to the different thermal expand coefficient between the epitaxial-film and the sapphire substrate. The residual thermal strain is biaxial strain, which can be expressed as $\epsilon_{xx} = (T_g - T_r)(\alpha_{\text{sub}} - \alpha_{\text{film}})$, T_g , T_r are the growth and room temperature, α_{sub} , α_{film} are the thermal expand coefficient of sapphire substrate and InN film, respectively. The relation between E_2 (high) model frequency and residual thermal strain can be expressed as $\omega = 20\epsilon_{xx} + 479$ (cm^{-1}), which fit from the result of