

# InN 薄膜的氧化特性研究<sup>\*</sup>

谢自力<sup>†</sup> 张 荣 修向前 刘 斌 朱顺明 赵 红 濮 林 韩 平  
江若琏 施 毅 郑有

(南京大学物理系, 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2006 年 4 月 6 日收到, 2006 年 7 月 25 日收到修改稿)

研究了 InN 薄膜在不同氧气氛中的氧化特性. 研究表明, 在 400 °C 以下, InN 薄膜很难被氧化, 而金属 In 很容易被氧化. 因此富 In 的 InN 薄膜的氧化在 400 °C 以下主要是金属 In 的氧化, 在 400 °C 以上为金属 In 和 InN 的同时被氧化. 在 400 °C 以上的氧化过程中, InN 的表现氧化速率非常慢, 这可能与 InN 的高温分解有关. InN 的湿氧和干氧氧化结果说明湿氧氧化速率比干氧快.

关键词: InN, 氧化铟, 氧化, X 射线衍射

PACC: 6170A, 8140, 6150C, 6110M

## 1. 引 言

Ⅲ族氮化物半导体材料 GaN, AlN 和 InN 是性能优越的Ⅲ-V 族化合物半导体材料<sup>[1]</sup>. 它们将在光电子器件, 光电集成, 超高速微电子器件和超高频微波器件及电路上得到重要应用, 有着十分广阔的应用前景. 由于材料生长的困难, 直到 1995 年前后, 因 GaN 系列的高亮度发光二极管 LEDs 的发展成功, 才使沉寂多年的Ⅲ族氮化物半导体材料生长和器件应用研究又掀起了新的研究热潮<sup>[2]</sup>. 经过这么多年的研究和发 展, GaN 和 AlN 的生长技术研究, 特性研究以及器件应用研究都已取得长足的发展<sup>[3,4]</sup>. 但是因为 InN 具有低的分解温度(≥600 °C 分解)要求低温生长, 而作为氮源的 NH<sub>3</sub> 的分解温度较高, 要求 1000 °C 左右, 这是 InN 生长的一对矛盾. 其次, 对于 InN 材料生长又缺少与之匹配的衬底材料. 这就使得高质量 InN 材料生长特别困难. 因此 InN 材料的研究几乎没有取得什么进展<sup>[5]</sup>. 我们对 InN 材料的性质知之甚少<sup>[6]</sup>.

理论研究表明, InN 材料在Ⅲ族氮化物半导体材料中具有最高的饱和电子漂移速度和电子渡越速度, 以及具有最小的有效电子质量<sup>[7,8]</sup>. 同时其电子

迁移率也比较高<sup>[9]</sup>. 因此, InN 材料是理想的高速、高频晶体管材料<sup>[10]</sup>. 由于 InN 材料是直接带隙材料, 其带隙值的最新研究结果表明为 0.6—0.7 eV, 这使得 In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N 三元合金材料的能隙范围能够随合金中 In 组分  $x$  的变化从 InN 能隙的 0.7 eV 到 GaN 能隙的 3.4 eV 自由调节. 它提供了对应于太阳能光谱几乎完美的对应匹配能隙. 这为设计新型高效太阳能电池提供了极大的可能. 理论上, 基于 InN 材料的太阳能电池的光电转换效率有可能接近太阳能电池的理论极限光电转换效率的 72%<sup>[11]</sup>. 因为本征带隙的减小, 使得 InN 的发光波长达到了 1.55 μm, 这样人们就可以用Ⅲ族氮化物半导体材料通过生长组分连续调整变化覆盖从紫外光到红外光范围, 并一直延伸到长波长通讯波段, 使得光通讯器件制备可选用材料得到更大的丰富. 同时 InN 以其独特的优良特性有可能为光通讯器件的发展带来新的突破<sup>[12]</sup>.

最近几年, 由于科学技术的进步和发展, InN 材料生长技术越来越成熟. 生长的 InN 材料中杂质也越来越少. 特别是 2002 年对 InN 材料本征能隙认识的新突破, 对于纯度更纯的 InN 材料, 其能隙是 0.6—0.7 eV, 而不是人们一直认为的是 1.9 eV<sup>[11]</sup>. 这使得 InN 材料在微电子和光电子领域中的应用将

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(973)批准号: 2006CB6049, 国家自然科学基金(批准号: 60390072, 60476030, 60421003, 60676057), 教育部重大项目(批准号: 10416), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050284004)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2005210, BK2006126)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xzl@nju.edu.cn

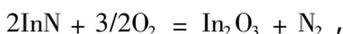
有更好前景, 同时在国际上也因此掀起了一股 InN 材料的研究热潮<sup>[8-18]</sup>. 氧化工艺是半导体技术工艺之一<sup>[19]</sup>. 到目前为止, 对 InN 的氧化研究工作比较少. 本文研究了 InN 薄膜在不同气氛中的氧化特性.

## 2. 实 验

在管式炉中对 InN 薄膜进行氧化. 氧化过程中氧气的流速为  $0.042 \text{ m}^3/\text{h}$ , 氧化温度在  $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  之间. 为了区分富 In 的 InN 薄膜中 In 和 InN 的氧化过程, 实验还进行了金属 In 膜的氧化, 氧化温度为  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 氧化时间为  $15 \text{ min}$ . 对 InN 薄膜在干氧和湿氧气氛下的氧化结果进行了比较, 氧化时间为  $4 \text{ h}$ , 氧化温度为  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . 最后利用 Panalytical X'Pert MRD 型高分辨 X 射线衍射仪 XRD 对样品进行了测量.

## 3. 实验结果和分析

图 1(a) 是没有经过氧化的 InN 薄膜的 XRD 谱. 在图中  $2\theta = 31.3^\circ$  和  $2\theta = 32.9^\circ$  处分别观察到两个 X 射线衍射峰, 分别对应于 InN(0002) 和 In(101) 晶面的衍射. 并且金属 In 的衍射峰强度高于 InN 的衍射峰强度, 说明此 InN 薄膜为富 In 的 InN 薄膜. 此样品在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $450 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度下被氧化  $20 \text{ min}$ , 氧化后样品的 XRD 谱如图 1(b) (c) (d) 和 (e) 所示. 在图 1(b) 中, 除了金属 In 和 InN 的衍射峰外, 在  $2\theta = 30.6^\circ$  出现了一个弱的衍射峰, 对应于  $\text{In}_2\text{O}_3(222)$  晶面的衍射. 说明在此氧化条件下, 样品开始被氧化. 当氧化温度升高到  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{In}_2\text{O}_3(222)$  衍射峰增强, 同时金属 In(101) 衍射强度明显降低. 当氧化温度继续升高到  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 金属 In 和 InN 的衍射峰全部消失, 只观察到  $\text{In}_2\text{O}_3(222)$  衍射峰. 这说明对于 InN 薄膜的氧化,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  的氧化温度就已经足够了. 氧化温度升高到  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品的衍射谱和  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  时的相似. 在富 In 的 InN 样品氧化过程中, 存在以下两个反应:



从上面两个反应可以看出, 金属 In 和 InN 的氧化都可以得到  $\text{In}_2\text{O}_3$ . 因此, 图 1 中  $\text{In}_2\text{O}_3$  的出现可能是金属 In 的氧化, 也可能是 InN 的氧化, 或者二者兼而有之.

为了确定图 1 中不同温度下  $\text{In}_2\text{O}_3$  的起源, 对非

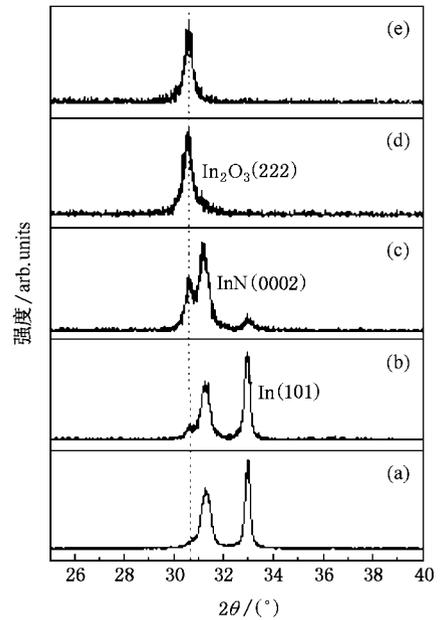


图 1 富 In 的 InN 薄膜氧化前后的 XRD 谱 (a) 未氧化 (b)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (d)  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (e)  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . 氧气流量  $0.7 \text{ L/min}$

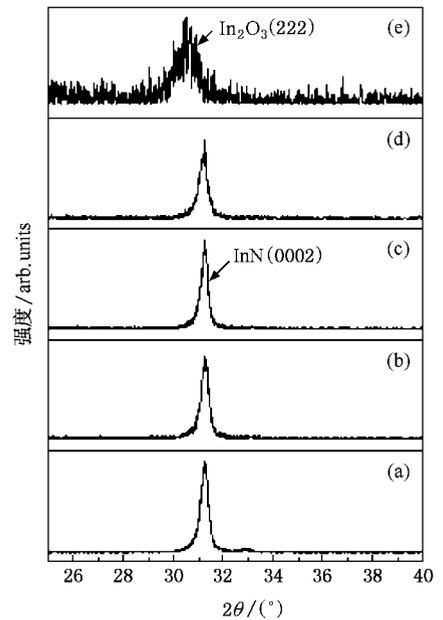


图 2 非富 In 的 InN 薄膜氧化前后的 XRD 谱 (a) 未氧化; (b)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (d)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (e)  $450 \text{ }^\circ\text{C}$

富 In 的 InN 薄膜同样作了氧化处理. 图 2(a) 是 MOCVD 制备的 InN 薄膜的 XRD 谱. 从图中可以看到金属 In(101) 的衍射峰非常弱, InN(0002) 的衍射峰比较强. 对此样品在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  几种温度下进行氧化, 其他氧化条件和图 1 中样品一样. 图 2(b) (c) (d) 和 (e) 分别给出了对应的 XRD 谱.

可以看出,氧化温度一直到 400 °C 都没有观察到明显的  $\text{In}_2\text{O}_3$ (222) 的衍射信号,而且  $\text{InN}$ (0002) 衍射峰的强度也没有明显的降低. 当氧化温度达到 450 °C 时,  $\text{InN}$ (0002) 衍射峰完全消失,并且在  $\text{In}_2\text{O}_3$ (222) 衍射峰位置出现了一个鼓包. 从图 2 的结果初步可以判定,当氧化温度低于 400 °C,  $\text{InN}$  很难被氧化,富 In 的  $\text{InN}$  中  $\text{In}_2\text{O}_3$  的出现主要是由于金属 In 的氧化,当温度高于 400 °C 时,  $\text{InN}$  开始被氧化,从而富 In 的  $\text{InN}$  薄膜氧化得到的  $\text{In}_2\text{O}_3$  起源于金属 In 和  $\text{InN}$  的氧化. 为了进一步确证此结论,对金属 In 膜也进行了氧化处理. 氧化温度为 350 °C, 氧化时间为 15 min. 图 3 (a) (b) 给出了氧化前后样品的 XRD 谱. 从图中可以看出氧化后金属 In(101) 衍射峰完全消失,  $\text{In}_2\text{O}_3$ (222) 衍射峰的强度明显增强. 这说明 350 °C 的氧化温度下,金属 In 的氧化非常容易发生. 这和上面的结论互相一致. 和图 1 和图 2 不同的是,金属 In 膜的氧化中出现了  $\text{In}_2\text{O}_3$ (400) 衍射峰,这可能和氧化前样品中就存在  $\text{In}_2\text{O}_3$ (400) 衍射峰有关. 至于氧化前 In 膜中  $\text{In}_2\text{O}_3$  的出现,可能是金属 In 的自然氧化造成的.

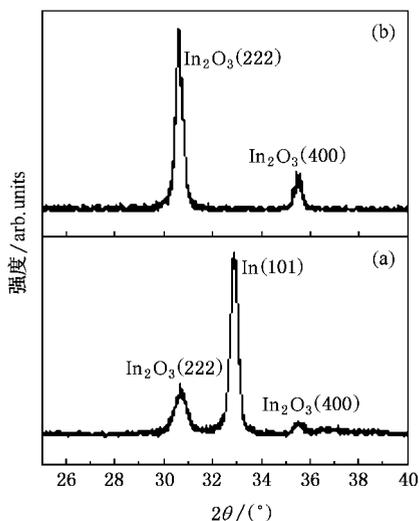


图 3 金属 In 膜氧化前后的 XRD 谱 (a) 未氧化 (b) 氧化后. 氧化温度为 350 °C. 氧化时间为 15 min.  $\text{O}_2$  流率 0.7 L/min

从图 2 可以看出  $\text{InN}$  在 400 °C 以下很难被氧化,而在 400 °C 以上得到的  $\text{In}_2\text{O}_3$  也只显示了一个很弱的(222)晶面衍射包. 这说明  $\text{InN}$  在 400 °C 以上即

使已经开始氧化,其表观氧化速率也非常慢,而此时  $\text{InN}$  的分解可能已经发生. 为了提高  $\text{InN}$  薄膜的氧化速率,我们进行了  $\text{InN}$  薄膜的干氧和湿氧氧化. 湿氧氧化就是利用从水鼓泡瓶中出来的氧气对  $\text{InN}$  进行氧化. 其 XRD 结果如图 4 (a) 和 (b) 所示. 氧化温度为 350 °C, 氧化时间为 4 h. 采用干氧时,可以看出没有  $\text{In}_2\text{O}_3$  衍射峰出现;采用湿氧时,在  $\text{In}_2\text{O}_3$ (222) 衍射峰位置处出现了一个“肩膀”,同时  $\text{InN}$ (0002) 衍射峰强度和图 4 (a) 相比有所降低,这说明  $\text{InN}$  在此温度下已经开始被氧化. 因此,  $\text{InN}$  的湿氧氧化比干氧氧化的速率快.

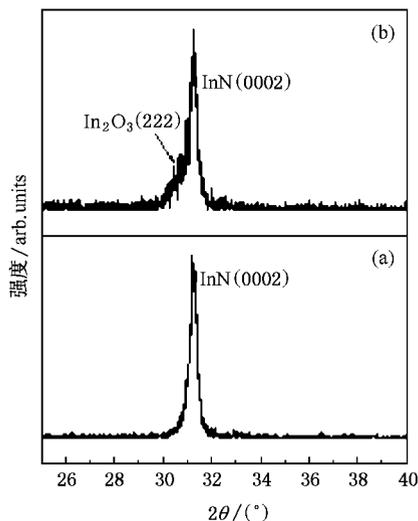


图 4  $\text{InN}$  薄膜的干氧和湿氧氧化 (a) 干氧氧化 (b) 湿氧氧化. 氧化温度为 350 °C. 氧化时间 4 h.  $\text{O}_2$  流率 0.7 L/min

## 4. 结 论

对富 In 的  $\text{InN}$  薄膜,非富 In 的  $\text{InN}$  薄膜以及金属 In 膜的湿氧和干氧氧化进行了实验研究,结果表明在 400 °C 以下,  $\text{InN}$  薄膜很难被氧化,而金属 In 很容易被氧化. 因此富 In 的  $\text{InN}$  薄膜的氧化在 400 °C 以下主要是金属 In 的氧化,在 400 °C 以上为金属 In 和  $\text{InN}$  同时被氧化. 同时,在 400 °C 以上的氧化过程中,  $\text{InN}$  的表观氧化速率非常慢,这可能和  $\text{InN}$  的高温分解有关.  $\text{InN}$  的湿氧和干氧氧化结果说明湿氧氧化速率比干氧快.

- [ 1 ] Blant A V , Cheng T S , Jeffs N J 1999 *Materials Science and Engineering B* **59** 218
- [ 2 ] Xie Z L , Zhang R , Bi Z X , Liu B , Xiu X Q *et al* 2004 *Micronanoelectronic Technology* **12** 26 ( in Chinese ) [ 谢自力、张荣、毕朝霞、刘斌、修向前等 2004 微纳电子技术 **12** 26 ]
- [ 3 ] Liang C G , Zhang J 1999 *Chinese J. Semiconductors* **20** 89 ( in Chinese ) [ 梁春广、张冀 1999 半导体学报 **20** 89 ]
- [ 4 ] Yuan M W 2001 *Semiconductor Technology* **26** 16 ( in Chinese ) [ 袁明文 2001 半导体技术 **26** 16 ]
- [ 5 ] Nanishi Y , Staito Y , Yamaguchi T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 2549
- [ 6 ] Bechstedt F , Furthmuller J 2002 *J. Crystal Growth* **246** 315
- [ 7 ] Foutz B E , O'leary S K , Shur M S 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7727
- [ 8 ] Bockowski M 1999 *Physica B* **265** 1
- [ 9 ] Igashiwaki M , Matsui T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1540
- [ 10 ] Higashiwaki M , Matsui T 2002 *J. Crystal Growth* **251** 494
- [ 11 ] Wu J , Walukie W W , Yu K M , Ager J W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3967
- [ 12 ] Wu J , Walukiewicz W , Shan W , Yu K M , Ager J W , Haller E E , Lu H , Schaff W J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 201403
- [ 13 ] Guo Q , Okada A , Kidera H , Tanaka T , Nishio M , Ogawa H 2002 *J. crystal growth* **237** - **239** 1032
- [ 14 ] Leite A H W , Alves J L A , Scolfaro L M R , Leite J R 2002 *Materials Science and Engineering B* **93** 90
- [ 15 ] Fu H Y , Jih S H , Y J Y , Kuei H C , Wang J H 2002 *J. Appl. Phys. Jpn.* **41** 11321
- [ 16 ] Higashiwaki M , Matsui T 2003 *J. Crystal Growth* **252** 128
- [ 17 ] Harish P , Devi A , Hipler F , Maile E , Birkner A , Becker H W , Fischer R A 2001 *J. Crystal Growth* **231** 68
- [ 18 ] Sunakawa H , Yamaguchi A A , Kimura A , Usui A 1996 *J. Appl. Phys.* **35** L1395
- [ 19 ] Wang T X , Wei H X , Zeng Z M , Chan W S , Zhang A G , Han X F , Li F F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 269 ( in Chinese ) [ 王天兴、魏红祥、曾中明、詹文山、张爱国、韩秀峰、李飞飞 2004 物理学报 **53** 269 ]

## The oxidation characteristics of InN films \*

Xie Zi-Li<sup>†</sup> Zhang Rong Xiu Xiang-Qian Liu Bin Zhu Shun-Ming Zhao Hong Pu Lin  
Han Ping Jiang Ruo-Lian Shi Yi Zheng You-Dou

( Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials Science and Technology and Department of Physics ,  
Nanjing University , Nanjing 210093 , China )

( Received 6 April 2006 ; revised manuscript received 25 July 2006 )

### Abstract

The characteristics of oxidation of InN film in different oxygen atmosphere have been investigated. At the temperature under 400 °C , the oxidation of InN film is difficult , but the oxidation of metal In is very easy. Thus , the oxidation of In is the main process during oxidation of the In-rich InN film under the temperature less than 400 °C . As the annealing temperature is higher than 400 °C , metal In and InN are oxidated meanwhile. Although oxidation under the temperature high than 400 °C , InN is apparently oxidated very slowly. This may be due to the decomposition of InN. The oxidation rate under the ambience of wet oxygen is larger than that under dry oxygen.

**Keywords :** InN , In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , oxidation , XRD

**PACC :** 6170A , 8140 , 6150C , 6110M

\* Project supported by Special Funds for Major State Basic Research Project ( Grant No. 2006CB6049 ) , National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60390072 , 60476030 , 60421003 , 60676057 ) , the Grant Fund of Ministry of Education of China ( Grant No. 10416 ) , the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China ( Grant No. 20050284004 ) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant Nos. BK2005210 , BK2006126 ) .

<sup>†</sup> E-mail : xzl@nju.edu.cn