

# 高质量 InGaN 的等离子体辅助分子束外延生长和 In 的反常并入行为

吴渊渊<sup>1)2)</sup> 郑新和<sup>1)†</sup> 王海啸<sup>1)2)</sup> 甘兴源<sup>1)2)</sup> 文瑜<sup>1)</sup>  
王乃明<sup>1)</sup> 王建峰<sup>1)</sup> 杨辉<sup>1)</sup>

1) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 纳米器件与应用重点实验室, 苏州 215123)

2) (中国科学院大学, 北京 100080)

(2012年12月3日收到; 2012年12月25日收到修改稿)

采用射频等离子体辅助分子束外延技术生长得到了 In 组分精确可控且高质量的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \leq 0.2$ ) 外延薄膜. 生长温度为  $580^\circ\text{C}$  的  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$  薄膜 (10.2) 面非对称衍射峰的半高宽只有 587 弧秒, 背景电子浓度为  $3.96 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ . 在富金属生长区域, Ga 束流超过 N 的等效束流时, In 组分不为零, 即 Ga 并没有全部并入外延层; 另外, 稍微增加 In 束流会降低 InGaN 的晶体质量.

**关键词:** InGaN 外延薄膜, 射频等离子体辅助分子束外延, In 并入, 晶体质量

**PACS:** 61.50.Ah, 78.55.Cr

**DOI:** 10.7498/aps.62.086101

## 1 引言

三元化合物  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的禁带宽度随 In 组分的变化在 0.7—3.4 eV 范围内连续可调<sup>[1]</sup>, 这种特点使其在光电器件研究方面得到了极大的关注. InGaN 材料已经成功应用在蓝光、绿光发光二极管以及蓝光激光器等器件中<sup>[2,3]</sup>. 由于其具有直接带隙、吸收系数高、抗辐射性能好等特点, 在全光谱太阳能电池方面也有广阔的应用前景. 尤其是对带隙能量为 2.66 eV 的 InGaN 子电池 (In 的组分约在 20%), 当其作为顶电池与其他成熟的 III-V 族、Si 电池组合成多结电池时可大大提升整个电池的转换效率<sup>[4,5]</sup>. 然而, 由于缺乏晶格匹配的衬底材料以及化合物 GaN 和 InN 最佳生长条件差异巨大<sup>[6]</sup>, 使得 InGaN 在生长过程中不易控制材料中的 In 组分并会引入较多的缺陷, 从而影响电池的性能. 尤其是当需要生长更厚的 InGaN 材料以便充分吸收太阳光时, 上述问题变得更为严重, 会急剧降低器件的量子效率.

为分析 In 组分的并入和提高晶体质量, 国内外研究人员在 InGaN 外延薄膜的生长上做了诸多研究. 除了金属有机化学气相沉积技术, 由于分子束外延 (MBE) 具有低的生长温度以及更精确的外延控制方式, 所以在 InGaN 材料的生长中备受青睐. 最近, Kraus 等<sup>[7]</sup> 在使用 MBE 生长 InGaN 薄膜时报道了 In 组分与 In 束流之间的线性关系, 发现在富金属区 (In 束流强度较大) 生长的  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  出现了高 In 组分的相分离现象; Moseley 等<sup>[8]</sup> 报道了造成 InGaN 相分离的主要原因是吸附在生长前端的多余金属, 并在富金属区获得了 In 组分为 22%, (00.2) 面 X 射线衍射 (XRD) 摇摆曲线半高宽为 362 弧秒的 InGaN 外延材料; Zhang 等<sup>[9]</sup> 通过研究生长温度对 InGaN 材料晶体质量的影响, 在  $580^\circ\text{C}$  的较高温度获得了高质量的晶体, 其 In 组分为 20% 左右的 InGaN 材料 XRD 测得的 (10.2) 面摇摆曲线的半高宽达到了 612 弧秒, 虽然材料质量有了很大提高, 但仍存在大的非对称扫描半高宽. 本文通过精确控制外延生长的温度和 In/Ga 束流的配

† 通讯作者. E-mail: xzheng2009@sinano.ac.cn

比, 获得了 (10.2) 非对称衍射半高宽达 587 弧秒、组分相似的 InGaN 高质量薄膜.

在国内外的报道中, 研究 In 束流和 In 组分以及材料相分离现象之间关系的很多, 但是研究 Ga 束流对材料组分的影响以及富金属生长过程中 In 束流影响材料晶体质量的报道却很少. 本文详细研究了 Ga 束流变化对 In 组分的影响, 发现了 In 的并入反常行为, 并尝试性地分析了这种生长行为的可能物理机制. 同时, 通过精确调控生长温度和 In/Ga 束流的关系, 获得了高质量的 InGaN 薄膜材料, 并研究了稍微增加的 In 束流对 InGaN 生长质量的影响.

## 2 实验

实验样品在 Veeco 公司生产的 Gen 20A PA-MBE 系统上制备, In 源和 Ga 源为固态源, 依靠源炉加热蒸发至衬底上, N 源为气体单质源, 由射频发生器引入生长室. InGaN 薄膜的外延在由化学气相沉积 (MOCVD) 系统生长的 GaN/蓝宝石模板上进行. 生长前, GaN 衬底先进样室除气 30 min (200 °C), 随后送入生长室热清洗 0.5 h (650 °C), 并在 650 °C 生长 30 nm 的 GaN 缓冲层以获得平整表面, 最后生长约 50 nm 的 InGaN 外延层. InGaN 的生长温度固定在 580 °C, 生长时衬底保持 30 r/min 的转速, 等离子体氮源流量为 1.0 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 激发功率保持在 400 W, 生长室压力为  $8.6 \times 10^{-6}$  Torr (1 Torr = 133.322 Pa), 生长速率约 50 nm/h. 整个生长过程采用高能反射电子衍射仪 (RHEED) 实时监控, 生长温度由可见光 BandiT 测试系统通过测量样品光学带边来控制.

为研究 In 组分随 Ga 束流强度的变化关系以及 In 束流对材料质量的影响, 共设计了两组实验: 分别改变 In 和 Ga 束流强度, 其他生长条件不变, 研究 InGaN 材料的组分和质量变化. 具体生长参数如表 1. (a) 组样品在固定 In 束流条件下生长, (b) 组样品在固定 Ga 束流条件下生长.

表 1(a) Ga 束流变化, 其他生长条件不变

样品	Ga 束流强度/ $10^{-9}$ Torr	In 束流强度/ $10^{-7}$ Torr	In 组分/%
a	6.21	1.04	19.33
b	10.3	1.06	18.95
c	17.0	1.05	17.42
d	18.6	1.06	15.76
e	21.2	1.05	14.77

表 1(b) In 束流变化, 其他生长条件不变

样品	In 束流强度/ $10^{-8}$ Torr	XRD 半高宽/弧秒		载流子浓度/ $10^{18} \text{ cm}^{-3}$	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		(00.2)	(10.2)		
f	6.33	440	587	3.960	38.1
g	10.60	464	851	3.54	28.0

## 3 结果与讨论

表 1 中样品的 In 组分通过 InGaN 的 XRD 峰相对于 GaN 峰的移动计算得来. 实验中 N 源的等效束流强度约为  $1.6 \times 10^{-8}$  Torr, 此强度的意义为: GaN 在富氮条件下生长时, 由于螺位错的大量产生使得外延表面有较多凹坑<sup>[10]</sup>, 表面形貌差, RHEED 衍射图样会呈现为不连续的点状; 增加 Ga 金属源会减小坑密度, 衍射图样向连续的线状转变. 在两种图样的临界点生长时可以认为 Ga 原子与 N 原子完全并入外延层, 用 Ga 的束流强度来表示 N 的束流, 即是 N 的等效束流强度.

### 3.1 Ga 束流对 InGaN 外延薄膜生长的影响以及 In 的反常并入行为

(a) 组实验中外延薄膜生长时 In 束流强度保持在  $1.05 \times 10^{-7}$  Torr 左右, 生长温度及 N 源等效束流强度保持一致, Ga 束流强度从  $6.21 \times 10^{-9}$  Torr 增大到  $2.12 \times 10^{-8}$  Torr, 所有样品表面均有金属滴形成. 由 XRD 得出的 In 组分由 19.3% 下降到 14.8%, 如图 1 所示.

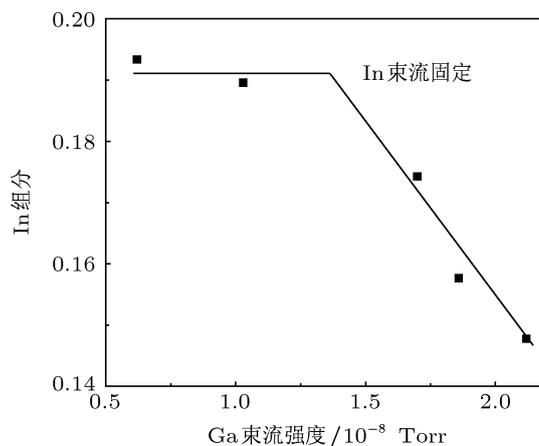


图 1 In 束流固定时, InGaN 外延层中 In 组分随 Ga 束流的变化关系

图 1 中组分最大的两个外延样品 (a 和 b), 虽然生长时 Ga 束流强度变化较大,  $Ga_{flux}/N_{flux}$  分别为 0.39 和 0.64 ( $Ga_{flux}$  为 Ga 源束流强度,  $N_{flux}$  为 N 源

等效束流强度), 但是 In 组分却相差不大, 这是由于 In—N 键能较弱, 容易发生化学键的断裂, 从而使 In 原子从成键位置解吸附<sup>[11]</sup>. 在固定温度下, InGaN 外延层的 In 组分有饱和值<sup>[12]</sup>, 两样品正是达到了 In 饱和值, 此时影响 In 组分的主要决定因素是生长温度而不是源束流强度.

根据文献 [13—15] 的报道, 当 Ga 束流强度远小于 N 的等效束流强度时, Ga 原子可视为完全并入外延层, a, b 两号外延材料正符合这种条件, 而前者 Ga 束流强度比较小, 为保持相同的 In 组分, 并入 a 的 In 原子也要较少, 因此两外延薄膜的生长速率会有所差异<sup>[15]</sup>. 我们的样品也证实了这种观点: b 的生长速率约为 50 nm/h (与实验设计相仿), 而 a 只有 30 nm/h, 在这种生长条件下, Ga 束流强度是影响生长速率的主要因素.

图 1 中随 Ga 束流强度上升而 In 组分线性下降的三个样品 (c, d 和 e), 生长时 Ga 源的束流强度已超过 N 的等效束流强度, Storm<sup>[14]</sup> 的理论不能简单地代入这种情况使用. 这时仍然有 In 原子并入外延层, 说明 Ga 的并入率并不为 1.

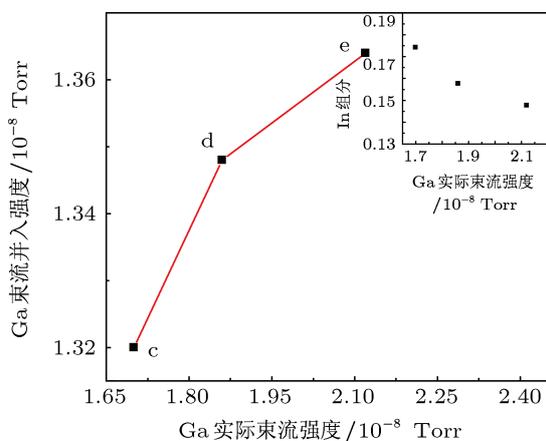


图 2 Ga 束流强度与实际并入外延层强度的关系, 插图为 In 组分与 Ga 束流强度的关系

图 2 所示是并入外延薄膜的 Ga 束流强度和到达生长前端 Ga 源总束流强度的关系曲线. 分析这三个外延材料可以看出: 当 Ga 束流强度大于 N 源等效束流强度时, Ga 束流越大, 实际并入外延层中 Ga 的比率就越小 (d 到 e 斜率较小). 插图是三种材料 In 组分随 Ga 束流强度的变化关系, 也可得到相同的趋势: Ga 束流越大, 对组分的影响越小, 也说明 Ga 并入率在下降, 这是 In 组分不为零的主要原因. 另外, 由原子统计理论, 假设生长前端有  $N$  个可吸附表面原子实现稳定化的成键位

置数, 认为每个吸附位置吸附一个原子就可实现稳定化. 对于一个成键位置, 与 Ga 原子和 In 原子的结合概率会不同, 根据文献 [16] 的报道, In 的结合概率与 Ga 的结合概率比在固定温度下为一常数  $p$  (与 In 原子在生长前端的解吸附时间及 In—N 键能有关). InGaN 外延薄膜中 In 组分与成键位置数  $N$  和结合概率比  $p$  成正比, 也与金属源中 In 的含量  $q$  成正比, 其中  $q = \text{In}_{\text{flux}} / (\text{In}_{\text{flux}} + \text{Ga}_{\text{flux}})$ . 由此得到 In 在外延薄膜中的组分  $X_{\text{In}} \propto N \cdot p \cdot q$ . 因为在固定温度下  $p$  和  $N$  均为常数, 进一步可得到  $X_{\text{In}} \propto A \cdot \text{In}_{\text{flux}} / (\text{In}_{\text{flux}} + \text{Ga}_{\text{flux}})$ , 式中的  $A$  为常量, 实验中  $\text{In}_{\text{flux}}$  不变, 也是一常量. 用此公式得出的 In 组分变化趋势与实验得到的很相似, 文献 [16] 也有类似的结果.

也可以用一个简单的模型 (图 3) 来说明当 Ga 束流强度大于  $N$  等效束流强度时, In 原子仍可并入外延层: 因为 In 原子到达生长前端与一个成键位结合到解吸附完成的时间不可忽略 (这个时间称之为 In 的表面寿命<sup>[17]</sup>, 如上图所示, 1, 2 号 In 原子解吸附所需的时间), 而此时薄膜生长速率并不为零, 因此, 在表面寿命时间内没有解吸附的 In 原子会与到达生长前端的 N 原子形成稳定化学键, 如下图中 3, 4 号原子. 此时, In 原子即并入外延层, 因为 In 的表面寿命受温度影响, 所以生长温度会显著影响外延薄膜中的组分<sup>[17]</sup>.

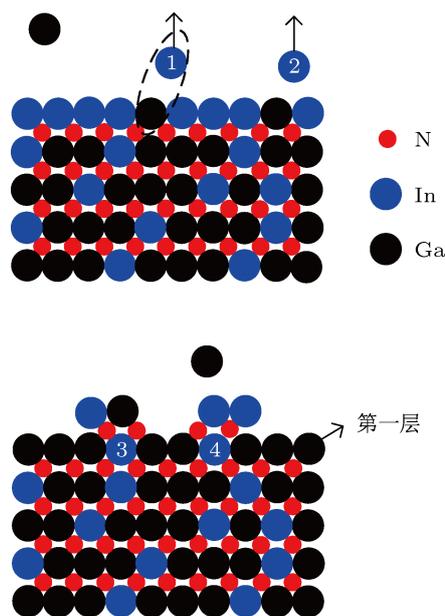


图 3 Ga 束流大于  $N$  等效束流时, In 的并入示意图

### 3.2 稍多 In 束流对 InGaN 结晶质量的影响

表 1 中 (b) 组实验保持 Ga 束流强度在  $1.04 \times 10^{-8}$  Torr 左右, 两样品生长时 In 束流强度不同. 在此生长条件下外延表面有金属滴出现, 说明生长在富金属区. 对制备的 InGaN 材料做了 XRD 和光致发光 (PL) 测试. 结果表明两外延材料的 In 组分相似, 在 19% 左右. 图 4 为材料不同两点 (点 1 位于样品中心, 点 2 位于样品边缘) 的 X 射线联动扫描图, 扫描图有较好的干涉峰, 说明材料与衬底的界面较好. 图 4 中样品 g (In 束流强度较大) 的 InGaN 衍射峰值两点差异较小, 显示其 In 组分均匀性要优于样品 f (In 束流强度较小). 造成这种结果的原因可能是 In 束流强度的增加使得生长前端充分浸润在 In 束流环境中, 减弱了 In 的不均匀分布所造成的组分不均匀的影响 [18].

图 5 是外延薄膜 (10.2) 面的摇摆曲线及室温下的光致发光谱图, 样品 f 非对称摇摆曲线的半高宽为 587 弧秒, 对称摇摆曲线为 440 弧秒 (未标出), 都要小于 g. 而摇摆曲线的半高宽与外延层中的刃位错、螺位错和混合位错密度相关 [19], 可以说明 In

束流强度的增大会使外延薄膜中位错密度增加. 在光致发光图谱中, 样品 g 出现了较为明显的黄光发光 (YL), 虽然 YL 机理比较复杂, 目前尚无明确定论, 但是一般认为与深能级的缺陷态有关, 还有报道认为和氧等的杂质态有关 [20]. 由于 MBE 技术基本不涉及氧等杂质成分, 所以可以保守推测黄光峰和 Ga 空位这种典型的深能级缺陷关联最大 [21].

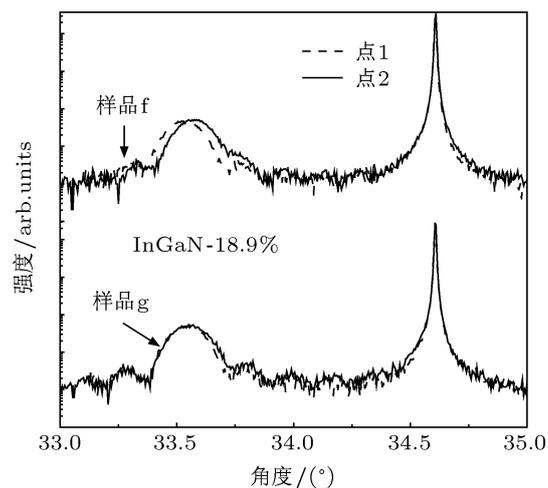


图 4 f, g 样品的 HR-XRD (00.2) 面  $2\theta/\omega$  联动扫描图

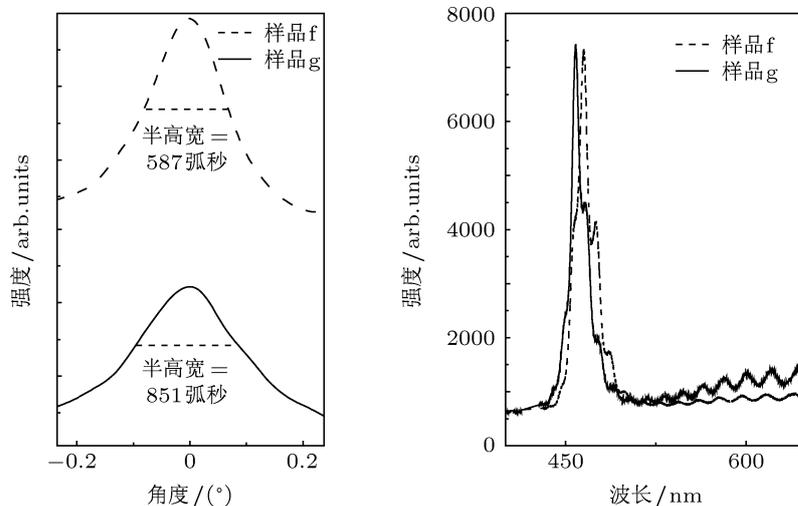


图 5 f, g 样品 (10.2) 面的摇摆曲线及 PL 图谱

为进一步研究 In 束流强度对材料结晶质量的影响, 对两外延薄膜做了室温 Hall 测试, 测试结果呈现出样品的 n 型背景导电特性, 这主要和 GaN 基材料本身的生长和材料特性有关 [22]. 更多的 Hall 测试数据显示, 外延薄膜 f 的载流子浓度约为  $3.96 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ , 要大于薄膜 g 的  $3.54 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ . 如前推断, In 束流强度的增加使晶体 g 中 Ga 空位

浓度提高, 而 Ga 空位一般在材料中呈受主特性 [21], 载流子的补偿效应可以比较好地解释电子浓度随 In 束流增加而下降的原因; 同时 g 的电子迁移率较小, 说明 In 束流强度较大会使晶体电子迁移率下降, 这很可能是样品 g 较高的位错缺陷和空位缺陷形成的散射中心所致. 因为空位的增加会降低晶格的完整性而引入位错 [23], 所以对于 In 束流的增加

可导致 Ga 空位的产生从而降低晶体质量这一推断是比较可信的. 本实验中 In 束流强度稍大造成 In 原子层覆盖在生长前端, 会对 Ga 原子并入外延层起到阻挡作用, 这可能是产生 Ga 空位的机理.

## 4 结论

采用分子束外延生长得到 (10.2) 面摇摆曲线

的半高宽为 587 弧秒的高质量 InGaN 外延薄膜 (In 组分约为 19%). 发现在固定生长温度下材料 In 组分有一饱和值. 在富金属生长区域, 即使在 Ga 束流大于 N 的等效束流时, 仍有 In 并入外延层; 还发现 In 束流稍大时有利于 In 组分的均匀性, 但会在一定程度上降低外延材料的晶体质量.

- [1] Osamura K, Ohtsuki A, Shingu P H, Murakami Y, Nakajima K 1972 *Solid State Commun.* **11** 617
- [2] Mukai T, Yamadam M, Nakamuras S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 3976
- [3] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S I, Iwasa N, Matsushita T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 22
- [4] Jano O, Honsberg C, Asghar A, Nicol D, Ferguson L, Doolittle A, Kurtz S 2005 *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Orlando, United States of America, Jan. 3–7, 2005 p37
- [5] Zhang D Y, Zheng X H, Li X F, Wu Y Y, Wang H, Wang J F, Yang H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 087802
- [6] Bhuiyan A G, Hashimoto A, Yamamoto A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2779
- [7] Kraus A, Hammadi S, Hisek J, Buss R, Jonen H, Bremers H, Rossow U, Sakalauskas E, Goldhahn R, Hangleiter A 2011 *J. Cryst. Growth.* **323** 72
- [8] Moseley M, Lowder J, Billing D, Doolittle W A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 191902
- [9] Zhang D Y, Zheng X H, Li X F, Wu Y Y, Wang J F, Yang H 2012 *J. Semicond.* **33** 103001
- [10] Heying B, Smorchkova L, Poblen C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2886
- [11] Huang J S, Dong X, Liu X L, Xu Z Y, Ge W K 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2632 (in Chinese) [黄劲松, 董逊, 刘祥林, 徐仲英, 葛维琨 2003 物理学报 **52** 2632]
- [12] Li S F, Schörmann J, Pawlis A, As D J, Lischaka K 2005 *Microelec-tron. J.* **36** 963
- [13] Adelmann C, Langer R, Feuillet G, Daudin B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3518
- [14] Storm D F 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2452
- [15] Böttcher T, Einfeldt S, Kichner V, Figge S, Heinke H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3232
- [16] Li S F, Yang H, Xu D P, Zhao D G, Sun X L, Wang Y T, Zhang S M 2000 *Chin. J. Semicond.* **21** 549 (in Chinese) [李顺峰, 杨辉, 徐大鹏, 赵德刚, 孙小玲, 王玉田, 张书明 2000 半导体学报 **21** 549]
- [17] Bedair S M, Mcintosh F G, Roberts J C, Piner E L, Boutros K S, El-Masry N A 1997 *J. Cryst. Growth* **178** 32
- [18] Zhang D Y 2012 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [张东炎 2012 博士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [19] Zheng X H, Chen H, Yan Z B, Han Y J, Yu H B, Li D S, Huang Q, Zhou J M 2003 *J. Cryst. Growth* **255** 63
- [20] Soh C B, Chua S J, Lim H F, Chi A Z, Tripathy S, Liu W 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1341
- [21] Neugebauer J, Van de Walle C G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 503
- [22] Nakamura S, Lwasa N 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1258
- [23] Li Y Z, Xing Y H, Han J, Chen X, Deng X G, Xu C 2012 *Chin. J. Luminescence* **33** 1085 (in Chinese) [李影智, 邢艳辉, 韩军, 陈翔, 邓旭光, 徐晨 2012 发光学报 **33** 1085]

# High-quality InGaN epilayers grown by PA-MBE and abnormal incorporation behavior of Indium into InGaN

Wu Yuan-Yuan<sup>1)2)</sup> Zheng Xin-He<sup>1)†</sup> Wang Hai-Xiao<sup>1)2)</sup> Gan Xing-Yuan<sup>1)2)</sup>  
Wen Yu<sup>1)</sup> Wang Nai-Ming<sup>1)</sup> Wang Jian-Feng<sup>1)</sup> Yang Hui<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 3 December 2012; revised manuscript received 25 December 2012)

## Abstract

Growth behaviors of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \leq 0.2$ ) materials by plasma-assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE) are investigated in detail. A precise control of the incorporation of indium into  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  at a growth temperature of  $580^\circ\text{C}$  is realized. The  $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$  shows a very narrow width of 587 arcsec for the (10.2) asymmetrical reflection from high-resolution X-ray diffraction and the background electronic concentration is  $3.96 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . In the region of metal-rich growth, no negligible indium incorporation is observed even if the Ga beam flux is much larger than the equivalent N flux. This growth behavior might be ascribed to an incomplete Ga incorporation during InGaN growth. In addition, a slight increase of In flux results in crystalline quality degradation of InGaN epilayers.

**Keywords:** InGaN epilayer, plasma-assisted molecular beam epitaxy, indium incorporation, crystalline quality

**PACS:** 61.50.Ah, 78.55.Cr

**DOI:** 10.7498/aps.62.086101

† Corresponding author. E-mail: xzheng2009@sinano.ac.cn