

# 厚度对 MOCVD 生长 InN 薄膜位错特性与 光电性质的影响\*

张 曾<sup>1)</sup> 张 荣<sup>1)†</sup> 谢自力<sup>1)</sup> 刘 斌<sup>1)</sup> 修向前<sup>1)</sup> 李 弋<sup>1)</sup> 傅德颐<sup>1)</sup>  
陆 海<sup>1)</sup> 陈 鹏<sup>1)</sup> 韩 平<sup>1)</sup> 郑有 1) 汤晨光<sup>2)</sup> 陈涌海<sup>2)</sup> 王占国<sup>2)</sup>

1) 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京大学物理系, 南京 210093)

2) 半导体材料科学重点实验室, 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2008 年 11 月 3 日收到, 2008 年 11 月 24 日收到修改稿)

研究了金属有机物化学气相沉积法制备的不同厚度 InN 薄膜的位错特性与光电性质. 基于马赛克微晶模型, 通过 X 射线衍射非对称面摇摆曲线测量, 拟合出样品刃型位错密度分别为  $4.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  和  $6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 并发现样品的微晶扭转角与位错密度随薄膜厚度增加而减小. 通过室温霍尔效应测量得到样品载流子浓度分别为  $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  和  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 采用氮空位作为背景载流子起源的模型解释了随厚度增加载流子浓度的减小与迁移率的增大. 光致发光峰随温度的 S 形非单调变化表明材料中的局域态参与了光学跃迁过程. 结合局域态发光和能带收缩效应计算得到样品的局域化能量分别为 5.05 meV 和 5.58 meV, 指出较厚样品中缺陷态的减少是载流子局域化效应削弱的原因.

关键词: 氮化铟, 位错, 载流子起源, 局域态

PACC: 7280E, 7360L, 7865K, 8170J

## 1. 引 言

由于 InN 新颖的物理特性和潜在的应用价值, 近年来备受研究者关注. 最新的光学研究结果发现高质量 InN 材料的带隙宽度为 0.7 eV, 意味着 III 族氮化物合金材料的发光波长理论上可以从 6.2 eV 延伸到 0.7 eV, 覆盖了紫外到红外范围. 这一发现极大地拓宽了该材料体系的应用前景<sup>[1,2]</sup>, 使得 InN 及其合金材料(InGaN, InAlN)在红外激光器, 全光谱显示及高转换效率太阳能电池等方面极具潜力<sup>[3]</sup>. 对 InN 电学性质的研究同样具有重要价值, 在 III 族氮化物中, 它具有最小的有效电子质量、最高的载流子迁移率和最高饱和渡越速度, 有利于发展高速电子器件<sup>[4,5]</sup>. 长期以来由于其较低分解温度和高饱和蒸气压, 高质量 InN 单晶薄膜的制备非常困难, 近年来随着薄膜外延技术的发展, 利用分子束外延技术

(MBE)和金属有机化学气相沉积(MOCVD)已经可以制备得到高质量的 InN 薄膜, 为优化其材料性质与器件性能提供了基础.

InN 薄膜中背景载流子的起源的研究正成为目前的热点问题. 与 GaN 类似, 本征 InN 薄膜导电类型也为 n 型, 但其载流子浓度高达  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Lebedev 等人采用透射电镜(TEM)的研究结果表明这可能与薄膜中的高位错密度相关<sup>[6-9]</sup>. 同时, 极高的背景载流子浓度也可能对材料光学跃迁机理产生影响, 对于发展相关光电子器件有重要意义. 但由于材料质量的限制, 对 MOCVD 制备的 InN 薄膜的相关性质研究还缺乏. 本文用 MOCVD 制备得到的较高质量 InN 薄膜, 利用高分辨 X 射线衍射技术得到了不同厚度样品中的位错信息, 分析其与背景载流子浓度的关系, 并研究缺陷态对变温光致发光中载流子局域化的影响.

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2006CB6049), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA03A103, 2006AA03A118), 国家自然科学基金(批准号: 60721063, 60731160628), 南京大学扬州光电研究院研发基金(批准号: 2008003, 2008007, 2008008)资助的课题.

† E-mail: rzhang@nju.edu.cn

## 2. 实 验

InN 单晶是在具有喷淋头设计的垂直腔体式 MOCVD 系统中生长. 薄膜外延采用(0001)晶面取向的蓝宝石作为衬底. 生长前衬底被加热到 1150 °C, 通入氮气进行氮化, 生长时先降温至 570 °C 生长低温 GaN 缓冲层, 对缓冲层进行 1150 °C 的高温退火处理后, 再降温至 600 °C 进行 InN 外延<sup>[10]</sup>. 采用三甲基铟(TMIn)作为 In 源, NH<sub>3</sub> 作为 N 源, 氮气作为载气. 样品 A 生长时间为 8 h, 所得薄膜厚度约为 1200 nm, 样品 B 生长时间为 4 h, 所得薄膜厚度约为 600 nm.

InN 薄膜位错研究采用飞利浦公司 X'pert HRXRD, X 射线发射波长为 1.5406 Å, 发射电压 40 kV, 发射电流 20 mA, 进行了对称面与非对称面摇摆曲线扫描, 扫描步长 0.001°. 常温霍尔效应测量用金属 In 作为电极, 采用 2000 G(1 Gs = 10<sup>-4</sup> T) 的磁场, 通过样品的电流为 5 mA, 并用 Van de Paul 四点法测量电导率. 光致荧光的激发光源为半导体抽运固体激光器, 激发中心波长 532 nm, 光致发光被傅里叶红外光谱仪接收分析, 探测器为工作于液氮温度下的 InSb, 其响应的波段从 1 μm 至 5.5 μm. 样品处于恒温系统中, 采用液氮降温, 温度变化范围为 11 K 至室温.

## 3. 结果与讨论

以往对于材料位错特性的研究主要是采用 TEM, 但这种方法制备样品困难, 对样品造成破坏, 且缺乏统计意义. 最近基于马赛克微晶模型的 XRD 分析为研究 InN 薄膜中的位错密度提供了可靠的新方法<sup>[11]</sup>. 如图 1, 在马赛克模型中, 外延层由微晶组成, 生长面内的尺寸由横向关联长度描述, 位错影响下微晶呈现出扭转和倾斜<sup>[12]</sup>. 对纤锌矿结构的三族氮化物, 具有伯格矢量  $b = [0001]$  的螺位错会引起微晶倾斜, 而具有伯格矢量  $b = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$  的刃位错则导致微晶扭转. 采用 Psuedo-Voigt(PV) 函数来拟合衍射峰, 通过测量一系列随晶面夹角增大的非对称面的摇摆曲线半峰宽, 用刚体旋转理论的公式外推得到倾斜角和扭转角

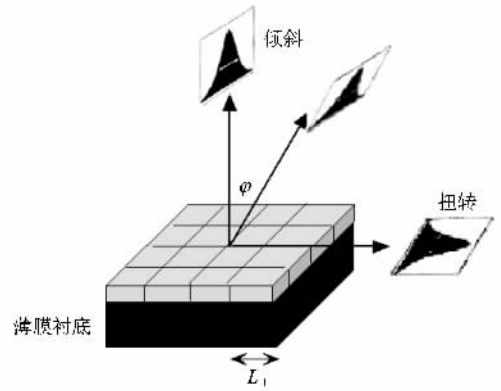


图 1 马赛克微晶模型(包含倾斜、扭转的衍射矢量和横向关联长度)

$$\begin{aligned}\alpha^{\text{tilt}}[\varphi] &= \cos^{-1}[\cos^2(\varphi)\cos(\alpha_{\Omega}) + \sin^2(\varphi)], \\ \alpha^{\text{twist}}[\varphi] &= \cos^{-1}[\sin^2(\varphi)\cos(\alpha_{\varphi}) + \cos^2(\varphi)],\end{aligned}\quad (1)$$

其中  $\alpha_{\Omega}$  和  $\alpha_{\varphi}$  分别是倾斜角和扭转角. 假设微晶倾斜和扭转之间无相互作用, 其合成分布可以用两个独立量进行卷积:

$$\alpha = \{[\alpha^{\text{tilt}}]^n + [\alpha^{\text{twist}}]^n\}^{1/n}, \quad (2)$$

其中  $n = 1 + (1 - \eta)^2$ , 而  $\eta$  即为 PV 函数中的参数. 由倾斜角和扭转角, 结合横向关联长度, 分别计算螺位错与刃位错的位错密度.

图 2 是两个样品对称面与非对称面摇摆曲线半峰宽的拟合外推结果. 横坐标为晶面倾角, 由图 1 的马赛克模型示意图, 晶面夹角  $\varphi$  为 0° 时摇摆曲线半峰宽与微晶倾斜角相关, 90° 时摇摆曲线半峰宽与微晶扭转角相关. 较厚的样品 A 的扭转角为 0.75°, 较薄的样品 B 的扭转角为 0.85°, 由对称面半峰宽外推得到的横向关联长度分别为 125 nm 和 95 nm, 假设这些位错都是在小角晶界处堆积, 则样品 A 和 B 的刃位错密度分别为  $4.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  和  $6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . 由于刃位错主要形成于生长初期, 故随着样品厚度增加, 位错密度明显减小, 与文献报道的趋势一致<sup>[6]</sup>. 而 MOCVD 生长 InN 的位错密度与 MBE 生长 InN 样品的 TEM 测量结果相比略大, 可以由生长条件的不同解释, 也可能是 XRD 测量与 TEM 测量统计意义上存在差异的反映.

样品 A 的倾斜角达到 1.6°, 但我们认为在此样品中的倾斜角主要是由样品表面结构造成的, 而非螺位错引起的. 事实上, 表面形貌分析发现生长过程

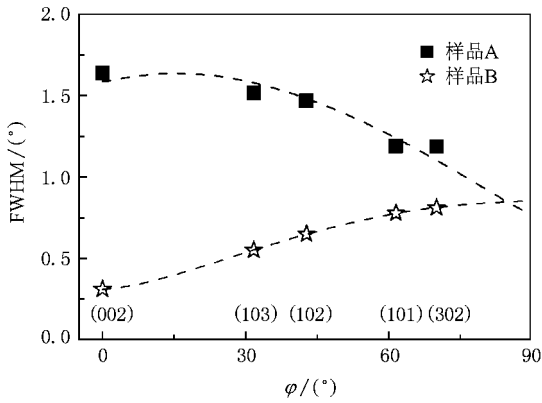


图2 InN 非对称面摇摆曲线半峰宽与晶面夹角的关系(曲线为拟和结果)

中的热腐蚀使得较厚样品表面出现大量腐蚀坑,从而导致摇摆曲线半峰宽增加,而且,研究表明 InN 材料中的螺位错密度远小于刃位错密度,在计算总位错密度时可以忽略<sup>[7]</sup>.需要指出的是,本文采用的是假设倾斜角和扭转角相互独立的拟合外推方法,倾斜角的测量误差不会影响基于此模型的扭转角和刃位错密度的测量计算结果.

室温下对样品进行霍尔效应测量.样品 A 的载流子浓度为  $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,霍尔迁移率为  $450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,样品 B 的载流子浓度为  $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,霍尔迁移率为  $427 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .背景载流子浓度随薄膜厚度增加而降低,结合位错密度的降低,我们认为 MOCVD 生长的 InN 材料中的 n 型载流子起源与位错相关.对空位形成能与能级的理论计算表明,InN 中更容易形成氮空位  $V_N$ ,并且这些沿位错线分布的空位呈现施主特性,从而导致薄膜中出现大量 n 型载流子<sup>[8]</sup>.同时,较薄样品中位错密度较大,对载流子的散射作用也较强,可以很好的解释样品 B 中霍尔迁移率的稍许下降,这一结果与 MBE 生长薄膜的报道符合,是 InN 背景载流子浓度起源的重要依据<sup>[6]</sup>.

图 3 为样品 A 的变温光致发光谱.随着温度升高,带边发光峰的强度不断减弱,但其发光峰位并不是单调变化.图 4 为两个样品光致发光峰位置随温度的变化曲线,可以明显观察到光致发光峰的能量随温度呈 S 形变化:在 50 K 以下区域随温度升高光致发光峰红移,50 K 附近突然发生峰位蓝移,100 K 以后峰位重新红移.这种光致发光峰的非单调变化在许多半导体材料中都已观察到,如 InGaN, AlGaIn, 通常认为这种 S 形变化是由材料中的局域态参与光

学过程所导致<sup>[13,14]</sup>.研究表明,InN 中的载流子局域态主要来源于随机分布的杂质和缺陷态,尤其是以受主形式大量分布在价带的带尾中的缺陷态.温度较低时,热化能量小于局域能量,载流子都被冻结在局域态的低能量位置,并且由于局域态的限制作用,导带和价带带尾的局域态之间的跃迁在光致发光中占主导地位.温度升高以后,热化能量将大于局域能量,原来被限制的载流子能够越过局域态势垒成为自由载流子,光致发光转为主要在导带和价带顶之间进行<sup>[15]</sup>.同时随温度升高的能带收缩效应也对 PL 峰位产生影响,故最终表现为 S 形变化.

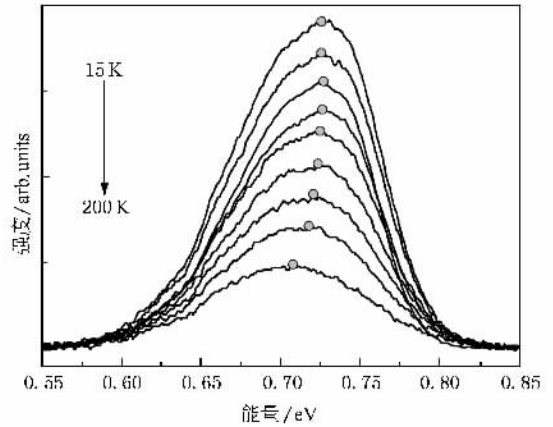


图3 InN 样品 A 的变温光致发光谱

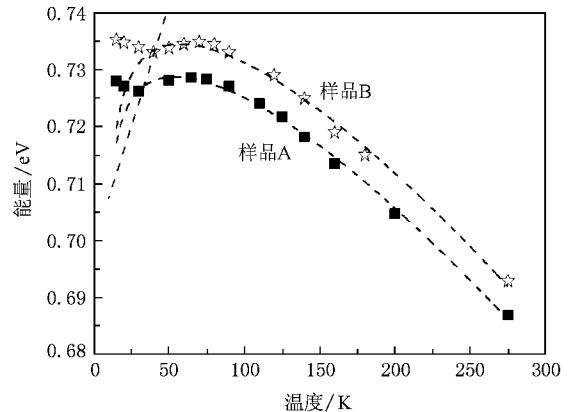


图4 InN 薄膜光致发光峰位与吸收带边随温度的变化(曲线为拟和结果)

根据研究发现,考虑局域态作用的 PL 发光峰位随温度的变化可用以下式描述:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma T^2}{T + \beta} - \frac{\sigma_E^2}{k_B T}, \quad (3)$$

其中,  $E_g(0)$  为 0 K 下光致发光峰位,第二项是表现

带隙随温度升高而收缩的  $V_{\text{ashni}}$  项,第三项代表局域化作用, $\sigma_E$ 即为载流子的局域化能量,用以描述局域化程度<sup>[16]</sup>.用(3)式对两个样品的变温光致发光峰位进行拟和:样品 A 的  $E_0 = 0.738$  eV,样品 B 的  $E_0 = 0.750$  eV,随载流子浓度增加,发光峰位蓝移,是能带填充效应与能带重整化效应共同作用的结果.描述晶体德拜温度的  $\gamma$  和电子声子相互作用对能带影响的  $\beta$  在不同样品中无明显变化,分别为  $\gamma = 0.42$  meV/K 和  $\beta = 350$  K,与已有文献的报道接近<sup>[17]</sup>.而样品 A 的  $\sigma_E = 5.05$  meV,样品 B 的  $\sigma_E = 5.58$  meV,表现出随样品厚度增加,局域化程度降低的趋势,可以由较厚的样品中位错密度较低,缺陷态较少很好的解释.

## 4. 结 论

本文研究了金属有机物化学气相沉积法制备的不同厚度 InN 薄膜的位错特性与光电性质.通过 XRD 摇摆曲线测量,发现样品的微晶扭转角与刃型位错密度随薄膜厚度增加而减小.采用氮空位作为背景载流子起源的模型分析了材料电学性质与薄膜厚度及位错密度的关系.光致发光峰随温度的非单调变化表明材料中的局域态参与了光学跃迁过程,用局域态发光和能带收缩效应的共同作用解释了光致发光谱的 S 形变化,计算表明较厚样品中缺陷态的减少削弱了载流子局域化效应.

- [ 1 ] Davydov V Yu, Klochikhin A A, Seisyan R P *et al* 2002 *Phys. Stat. Sol. ( b )* **229** R1
- [ 2 ] Wu J, Walukiewicz W, Lu H *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4741
- [ 3 ] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3967
- [ 4 ] Strite S, Morkoc H 1992 *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** 1237
- [ 5 ] Bhuiyan A G, Hashimoto A, Yamamoto A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2779
- [ 6 ] Lebedev V, Cimalla V, Baumann T *et al* 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 094903
- [ 7 ] Cimalla V, Lebedev V, Morales F M *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 172109
- [ 8 ] Piper L F, Veal T D, McConville C F *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252109
- [ 9 ] Pan W, Shen W Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1501 ( in Chinese )  
[ 潘 葳、沈文忠 2004 物理学报 **53** 1501 ]
- [ 10 ] Xie Z L, Zhang R, Liu B *et al* 2007 *J. Crystal Growth.* **298** 409
- [ 11 ] Liu B, Zhang R, Xie Z L *et al* 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 023505
- [ 12 ] Srikant V, Speck J S, Clarke D R *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 4286
- [ 13 ] Yu H B, Chen H, Li D S, Zhou J M 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1323
- [ 14 ] Bell A, Srinivasan S, Plumlee C *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4670
- [ 15 ] Li Q, Xu S J, Xie M H *et al* 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** 4853
- [ 16 ] Wang T, Saeki H, Bai J *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1737.
- [ 17 ] Wu J, Walukiewicz W, Shan W *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4457

# Thickness dependent dislocation , electrical and optical properties in InN films grown by MOCVD \*

Zhang Zeng<sup>1)</sup> Zhang Rong<sup>1)†</sup> Xie Zi-Li<sup>1)</sup> Liu Bin<sup>1)</sup> Xiu Xiang-Qian<sup>1)</sup> Li Yi<sup>1)</sup> Fu De-Yi<sup>1)</sup> Lu Hai<sup>1)</sup>  
Chen Peng<sup>1)</sup> Han Ping<sup>1)</sup> Zheng You-Dou<sup>1)</sup> Tang Chen-Guang<sup>2)</sup> Chen Yong-Hai<sup>2)</sup> Wang Zhan-Guo<sup>2)</sup>

1) *Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials and Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China )*

2) *Laboratory of Semiconductor Materials Science , Institute of Semiconductor , CAS , Beijing 100083 ,China )*

( Received 3 November 2008 ; revised manuscript received 24 November 2008 )

## Abstract

InN thin films with different thicknesses are grown by metal organic chemical vapor deposition , and the dislocations , electrical and optical properties are investigated. Based on the model of mosaic crystal , by means of X-ray diffraction skew geometry scan , the edge dislocation densities of  $4.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  and  $6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  are fitted , and the decrease of twist angle and dislocation density in thicker films are observed. The carrier concentrations of  $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  are obtained by room temperature Hall effect measurement.  $V_N$  is shown to be the origin of background carriers , and the dependence of concentration and mobility on film thickness is explained. By the analysis of S-shape temperature dependence of photoluminescence peak , the defects induced carrier localization is suggested be involved in the photoluminescence. Taking both the localization and energy band shrinkage effect into account , the localization energies of 5.05 meV and 5.58 meV for samples of different thicknesses are calculated , and the decrease of the carrier localization effect in the thicker sample can be attributed to the reduction of defects.

**Keywords :** InN , dislocation , carrier origination , localization

**PACC :** 7280E , 7360L , 7865K , 8170J

\* Project supported by the National Basic Research Program of China ( Grant No. 2006CB6049 ) , National High Technaology Research and Development Program of China ( Grant Nos. 2006AA03A103 , 2006AA03A118 ) , the National Nature Science Foundation of China ( Grant Nos. 60721063 , 60731160628 ) , the Research Funds from NJU-Yangzhou Institute of Opto-electronics ( Grant Nos. 2008003 , 2008007 , 2008008 ) .

† E-mail : rzhang@nju.edu.cn