蓝光 LED 专题·评述

全 In 组分可调 InGaN 的分子束外延生长

王新强^{①②*}, 王平^①, 刘世韬^①, 郑显通^①, 马定宇^①, 沈波^{①②}^① 北京大学人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京大学物理学院, 北京 100871;^② 量子物质科学协同创新中心, 北京 100871

*联系人, E-mail: wangshi@pku.edu.cn

收稿日期: 2015-03-26; 接受日期: 2015-04-16; 网络出版日期: 2015-04-29

国家高技术研究发展计划(编号: 2011AA050514)和国家自然科学基金(批准号: 61225019, 61376060, 61411130214)资助项目

摘要 III 族氮化物 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金为直接带隙半导体, 其禁带宽度随着 In 组分变化从 3.43 eV (GaN) 到 0.64 eV (InN) 连续可调, 波长范围覆盖了 0.3–1.9 μm , 具有电子饱和速度高和光学吸收系数大等特点, 是制备高效率全光谱太阳能电池和白光照明器件的理想材料. 由于缺少合适的衬底, InN 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜通常生长在蓝宝石或 GaN 模板上. 本论文综述了采用 MBE 方法, 在蓝宝石衬底和 GaN 模板上生长了 InN 和全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的生长行为和材料物理性质. 利用 MBE 边界温度控制法在蓝宝石衬底上生长高室温电子迁移率的 InN 薄膜, 利用温度控制外延法在 GaN/蓝宝石模板上制备了全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜.

关键词 InN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, 分子束外延**PACS:** 73.61.Jc, 71.20.Mq, 71.20.Nr, 68.55.ag, 78.66.-w, 73.50.-h, 73.61.-r**doi:** 10.1360/SSPMA2015-00114

1 引言

以 GaN 为代表的 III 族氮化物半导体以其优异的材料性质受到了研究人员和产业界的广泛关注. 以 InGaN 量子阱材料为核心的发光二极管取得了巨大的进展, 是半导体照明的基础. 2014 年, 以解决 GaN 材料的晶体质量、实现了 GaN 的 p 型掺杂从而实现高效率蓝光 LED 的三位日裔科学家赤崎勇, 天野浩和中村修二获得了诺贝尔物理学奖, 充分说明了 GaN 基 LED 对科学和人民生活贡献. 目前研究的氮化物宽禁带半导体材料, 以 InN-GaN-AlN 这三者及其合金为主, 其中 InGaN 量子阱是可见光波段发

光器件的核心, AlGaIn 量子阱是紫外发光波段的主要材料, 而 AlGaIn/GaN 异质结构则是电力电子器件和微波通讯器件的核心材料.

2002 年之前, 研究者一直认为 InN 的室温禁带宽度为 1.9 eV, 故 III 族氮化物均称为宽禁带半导体. 2002 年, 美国和俄罗斯科学家同时证实 InN 的室温禁带宽度大约为 0.7 eV^[1,2], 从而掀起了一波研究 InN 和高 In 组分 InGaIn 的热潮, 目前比较公认的 InN 室温禁带宽度在 0.64 eV 左右. InN 窄禁带的发现意味着 InGaIn 材料的禁带宽度从 0.64 eV (InN) 到 3.4 eV (GaN) 连续可调, 只要改变 InGaIn 三元合金中 In 与 Ga 的比例, 便可获得 0.63–3.4 eV 范围内各种不同

引用格式: 王新强, 王平, 刘世韬, 等. 全 In 组分可调 InGaIn 的分子束外延生长. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 067301

Wang X Q, Wang P, Liu S T, et al. MBE growth of entire-indium-composition-tunable $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2015, 45: 067301, doi: 10.1360/SSPMA2015-00114

的禁带宽度, 从而在理论上可以制作从红外到紫外波段的光电器件. In 组分可调的 InGaN 材料的吸收范围和太阳光谱几乎完美匹配, 从而可以制作高效太阳能电池, 是一种极好的单一材料体系全光谱电池材料. 此外, InGaN 是直接带隙半导体材料, 具有较高的吸收系数($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 比 GaAs 和 Si 材料分别高了 1–2 个数量级, 如此高的吸收系数使得 InGaN 吸收层可以在几百纳米范围内吸收大部分的入射光, 从而大大减少原材料, 降低成本. InGaN 材料还具有抗辐照性能良好、击穿电压高、化学性质稳定等特点, 因此非常适用于制作光电转换材料.

氮化物半导体的外延生长和通常的 III-V 半导体相比是非常困难的, 而 InGaN 作为三元合金由于 InN 和 GaN 之间键能和晶格失配都相差较大则显得更为困难. MOCVD 技术在 InGaN 及其 LEDs 的研究和产业化方面取得了巨大的成功, 但是在生长高 In 组分 InGaN 方面遇到了巨大的挑战, 这也是氮化物长波长(如红光)LED 一直未产业化的原因所在. 利用分子束外延技术, 由于氮源可由等离子体源离化氮气来实现, 提供了实现高 In 组分和全 In 组分 InGaN 外延生长的便利条件^[3]. 虽然和 MOCVD 相比, 在发光器件的性能方面还有很大的差距, 但是全 In 组分 InGaN 的外延生长对研究人员理解材料性质从而实现材料和器件的操控仍然具有重要的意义. 因此, 本文将简要概述利用分子束外延方法进行 InN 和 InGaN 薄膜的外延生长及其部分材料性质.

2 InN 的外延生长及其物理性质

在 AlN, GaN, InN 这三种氮化物半导体中, InN 的外延最为困难. 其困难之处主要体现在以下两个方面: 一方面, 外延 InN 薄膜缺少合适的衬底材料, InN 与常用衬底晶格失配很大, 如图 1 所示, InN 与最常用的 *c* 面蓝宝石衬底和 GaN 模板的晶格失配分别为 $\sim 25\%$ 和 $\sim 10\%$, 这使得 InN 外延时在界面处产生高密度缺陷, 大大降低了外延 InN 薄膜的晶体质量; 另一方面, InN 的氮气平衡压强较高, 热分解温度较低, 630°C 时即分解. 所以利用 MOCVD 生长 InN 是极为困难的, 因为在 InN 的热分解温度下, 氮气裂解的几率非常低, 生长时需要极大的 V/III 比, 这也是为什么目前利用 MBE 生长的 InN 的晶体质量和电学参数远远优于 MOCVD 生长的原因所在^[3–5].

图 1 (网络版彩图) III 族氮化物半导体和部分半导体的禁带宽度与晶格常数, 其中蓝色处为蓝宝石的有效晶格常数

Figure 1 (Color online) Dependence of the band gap energy of III-nitrides and some other semiconductors on their lattice constant. The blue dashed line indicates the effective lattice constant of sapphire.

纤锌矿结构的 III 族氮化物半导体沿 *c* 轴呈现不同的晶格极性, 如图 2 所示, 沿 $+c(\langle 0001 \rangle)$ 方向是 In(Ga, Al) 极性, $-c(\langle 000\bar{1} \rangle)$ 方向是 N 极性. 晶格极性和 III 族氮化物半导体的生长行为和光学、电学性质都有很大的影响. 通常, 金属极性的 GaN, AlN 能够以台阶流模式生长, 并能获得原子级平整的表面形貌; N 极性的 GaN, AlN 外延膜表面形貌则相对粗糙^[6,7]. 在外延形貌上, 极性对 InN 的影响和对 GaN, AlN 相似. 不同的是, 晶格极性对 InN 外延温度的影响非常显著. 实验发现, 不同极性 InN 的最高生长温度具有较大的差异, 在高真空情况下, In 极性的最高生长温度约为 500°C , 而 N 极性的最高生长温度约为 600°C , 两种晶格极性下样品的最高生长温度差距高达 100°C ^[8]. 这种温度差异可以从表面 N 原子的再蒸发角度出发来理解. 如图 3 所示, 生长前沿为 N 原子层, N 极性 InN 表面的 N 原子被下面的三个 In 原子束缚, 而 In 极性 InN 表面的 N 原子只被下面的一个 In 原子束缚, 所以 N 极性样品表面氮原子脱离需要比 In 极性相对更高的能量, 所以在一定程度上 N 极性的样品可以在更高的温度下生长.

在 InN 的外延生长中, 常用的衬底主要是蓝宝石和 Si(111), 并且通过改变生长条件可以对晶格极性实现精确调控. 一般在蓝宝石衬底上直接生长 InN, 容易出现极性混合现象. 解决该问题的有效途径是采用氮化工艺, 即在生长前对蓝宝石进行一段时间的氮化处理, 从而在其表面形成 1–3 nm 的 AlN 薄层,

图 2 (网络版彩图)纤锌矿结构 InN 不同晶格极性的示意图
Figure 2 (Color online) Schematic illustration of wurtzite InN in different polarities.

图 3 (网络版彩图)In 和 N 极性 InN 生长前沿 N 原子结构示意图
Figure 3 (Color online) Schematic of In- and N-polarity InN growth front with N atoms.

这一氮化形成的 AlN 薄层通常是 N 极性的, 根据晶体生长的延续性可以实现 N 极性 InN 薄膜的生长. 当然, 为了提高外延 InN 薄膜的晶体质量, 通常在蓝宝石上生长一层 GaN 作为缓冲层, 通过上述方法同样可以控制 GaN 缓冲层的晶格极性, 由于 InN 和 GaN 具有相同的晶体结构, 在 GaN 缓冲层上外延生长 InN 薄膜的极性也可以得到有效调控. 采用分子束外延技术, 利用蓝宝石氮化工艺和 GaN 缓冲层, 可以实现 N 极性的 GaN, 从而生长 N 极性的 InN 材料; 采用高温 AlN 作为缓冲层, 可以实现 Ga 极性的 GaN, 从而得到 In 极性的 InN 材料. 当然, 采用 MOCVD 方法生长的 GaN 外延层一般都呈现 Ga 极性, 用之作为模板同样可以得到 In 极性的 InN 材料.

生长过程中 V/III 比对 InN 的生长有着重要的影响. 对于 GaN 的分子束外延生长而言, 一般有三个生长区域, 即富 Ga 区域(Ga-rich regime)、中间区域(Intermediate regime)和富 N 区域(N-rich regime)^[9]. 中间区域通常为最佳生长窗口, 在此窗口内外延生长的 GaN 具有平整的表面而且表面没有残余的 Ga 液滴. 然而, 对于 InN 而言, 几乎不存在这种中间区域的生

长窗口, 其生长区域一般是富 In 和富 N 两个区域, 如图 4 所示^[5]. 实验结果表明, 富 N 条件下表面比较粗糙, 随着 In 束流的增加表面粗糙度逐渐下降. 这是 III 族氮化物生长过程中的一种常见现象, 因为富 N 条件抑制了金属吸附原子在表面的扩散. 同时, InN 的电学性质也有所改善. 在富 In 区域生长, 样品表面不可避免的有残留的 In 液滴. 因此, 在外延 InN 薄膜时, 一般尽量控制在稍微富 In 的区域, 这样既保证了样品表面的平整度, 又在一定程度上降低了表面 In 液滴的数量.

另一方面, 生长温度也是影响外延 InN 薄膜的重要因素. 不同生长温度下 In 极性 InN 薄膜的形貌具有很大差异^[10], 在 GaN 模板上外延生长的 In 极性 InN 薄膜的形貌随生长温度的变关系如图 5 所示. 由图可见, 在 460°C–500°C 下, 样品表面非常平整, 扫描范围为 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 的表面粗糙度(RMS)值在 1 nm 左右, 表面呈现典型的台阶流生长模式. 随着生长温度的降低, 表面粗糙度增加. 图 6 是 N 极性 InN 样品的表面形貌随温度的变化示意图. 在稍微富 N 的生长条件下, N 极性 InN 薄膜的生长温度可以高达 620°C. N 极性 InN 的生长模式随温度变化可以分为两个区域: 区域 I, 生长温度低于 540°C, 呈现枝状生长, 并且枝状尺寸随生长温度的升高而变大; 区域

图 4 (网络版彩图)原位椭圆偏仪测试的介电常数随 In 原子束流变化示意图, 由介电常数的变化可以把 InN 的生长分为两个区域, 富 In 区域和富 N 区域. 其中圆点表示的是归一的介电常数值, 方块表示的是同样厚度在位检测的介电常数值

Figure 4 (Color online) Growth region diagram illustrated by $\langle \epsilon_1 \rangle$ and $\langle \epsilon_2 \rangle$ at InN thickness of 100 nm and the convergent point. Solid and dotted lines show guidelines for values of $\langle \epsilon_1 \rangle$ and $\langle \epsilon_2 \rangle$ at InN thickness of 100 nm and at convergent point, respectively.

图 5 (网络版彩图)不同生长温度下 In 极性 InN 的表面形貌 AFM 图, 扫描范围分别为 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 和 $3\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ (插图)
Figure 5 (Color online) Surface morphologies of InN films grown at different temperatures, investigated by AFM. The scanned areas are $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ and $3\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ (shown in the inset), respectively.

图 6 (网络版彩图)不同生长温度下 N 极性 InN 外延膜的表面形貌, 扫描范围分别为 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ (插图)
Figure 6 (Color online) Surface morphologies of InN films grown at different temperatures investigated by AFM. The scanned areas are $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ and $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ (shown in the inset), respectively.

II, 生长温度大于 540°C , 呈现螺旋式生长, 表面晶粒中可观测到台阶高度为多个原子层的类台阶流生长. 较高的生长温度有利于提高表面吸附原子的扩散能力, 从而降低了螺旋位错密度, 使表面形貌得到显著改善, 晶体质量得到有效提高.

对于一定的 In, N 束流存在一个最高的生长温度, 这一临界温度称之为边界温度 (Boundary Temperature). 当生长温度超过临界温度时, InN 将无法生长. 实验发现, 生长温度越高, InN 的表面形貌越好、晶体

质量越高. 因此, 为了提高 InN 的晶体质量, 应该将生长温度尽量保持在边界温度下. 然而, 实验表明随着 InN 薄膜厚度的增加, 生长界面温度会略微升高, 如果将热电偶温度始终保持在最大生长温度下, 随着薄膜厚度增加, InN 和衬底界面实际温度超过边界温度, 从而 InN 发生分解, 并导致表面形貌急剧变差.

对此, Wang 等人^[11]提出 MBE 边界温度控制外延法 (Boundary-Temperature-Controlled Epitaxy, BTCE) 生长 InN 薄膜, 如图 7 所示, 随着生长时间的延长,

图 7 (网络版彩图)InN 生长速度随温度变化关系. 插图为边界温度控制外延法示意图, 随着生长的进行, 将热偶温度从 500°C 逐步降低到 480°C

Figure 7 (Color online) Growth rate of InN as a function of growth temperature. Schematic of boundary-temperature-controlled epitaxy is shown in the inset, where the thermocouple temperature is decreased step by step from 500°C–480°C.

将热偶温度从 500°C 缓慢降低到 480°C, 使得 InN 生长界面实际温度始终保持在生长边界温度下. MBE 边界温度外延法能有效改善 InN 外延膜的晶体质量, 并适合于生长 InN 厚膜.

图 8 所示为利用边界温度外延生长的 InN 样品的 (002)和(102)面 X 射线衍射摇摆曲线半高宽随薄膜厚度的变化曲线. 由图可见, 半高宽随薄膜厚度的增大逐渐减小, 尤其是(102)面摇摆曲线的半高宽. 由于(002)面和(102)面的半高宽在一定程度上可以反映螺型位错密度和刃型位错密度, 这表明随着 InN 薄膜厚度的增加, 螺型和刃型位错密度都有所降低. 通常外延生长的氮化物薄膜中刃型位错密度比螺型位错密度高出一个数量级, 摇摆曲线半高宽随 InN 厚度的增加而减小说明通过增加 InN 外延膜厚度可以提高晶体质量. 在稍微富 In 条件下生长的 InN 薄膜呈现出典型的层流生长(step-flow)模式, 并具有明显的原子台阶, 在 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 的扫描区域内 RMS 仅为 0.16 nm, 如图 9 所示.

室温下范德堡法霍尔效应测试得到的 InN 背景电子浓度和迁移率随厚度变化关系如图 10(a)所示. 从中可以看出厚度在 0.5 μm 以下时, InN 薄膜背景电子浓度从 10 nm 时的 $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 迅速降低, 0.5 μm 时约为 $(1-1.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; 而电子迁移率则随着厚度增大显著增大, 从 10 nm 时的 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 迅速提

图 8 (网络版彩图)InN 薄膜(002)和(102)面摇摆曲线 FWHMs 随厚度的变化关系

Figure 8 (Color online) FWHMs of ω -rocking curves of (002) symmetric and (102) asymmetric planes of InN layers.

图 9 (网络版彩图) 5 μm 厚 InN 薄膜 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM 形貌图

Figure 9 (Color online) Surface morphology of 5 μm InN film. The scanned area is 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

高到 $1400-1700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (0.5 μm 厚). 当 InN 薄膜厚度大于 0.5 μm 后, 变化趋势逐渐变缓. 特别是当厚度增大到 5 μm 时, 室温下 Hall 测试直接得到的迁移率达到 $3010 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 高于之前所有文献报道的 $2370 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [12], 该样品直接测量的背景电子浓度为 $1.77 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

如果考虑在 InN/GaN 界面和 InN 表面存在的电子积累层, InN 体内实际电子浓度比直接测量的更低, 迁移率更高 [13]. 图 10(b)为 5 μm 厚 InN 薄膜变温 Hall 测试结果, 测试温度范围为 120–500 K. 当温度降低到 120 K 时, 直接测量到的电子迁移率高达 $4370 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 从图中可以看出 InN 薄膜体内背景电子浓度低于直接测量结果, 而迁移率略高于直接测量结果. 室温下 InN 体内电子迁移率和浓度分别为

图 10 (网络版彩图)(a) 室温下 InN 薄膜背景电子浓度和迁移率随厚度的变化关系. (b) InN 薄膜背景电子浓度和迁移率随温度变化关系. 实心方块为直接测量值, 实心三角为导出的 InN 体材料的迁移率. 利用 EMC 计算出来的迁移率同温度的依赖关系如实线所示. 插图中实线为计算得到的电子浓度同温度的依赖关系

Figure 10 (a) (Color online) Directly measured Hall mobility (diamonds) and residual electron concentration (circles) of InN layers as functions of layer thickness. Lines serve as guides for the eyes. (b) Temperature-dependent mobilities and electron concentrations, where the solid squares are directly measured values and the solid triangles are extracted values for the InN bulk layer. The temperature-dependent mobility calculated by EMC is shown by the solid line. The fitting line for the temperature-dependent electron concentration in the bulk layer is shown in the inset by the solid line.

3280 cm² V⁻¹ s⁻¹ 和 1.47×10^{17} cm⁻³.

图 11 为 InN 室温 PL 光谱, 其发光峰位在 0.64–0.65 eV, 与最近报道的室温下 InN 发光峰位相符, 证明 InN 确实是一种窄禁带半导体材料. 而以前 InN 带隙被认为在 1.89 eV^[1,2], 可能是当时采用溅射法生长的 InN 薄膜具有很高的背景电子浓度导致光学吸收边蓝移. 随着 MBE 生长 InN 薄膜质量的改善, 目前已有大量实验证实了 InN 的带隙值约为 0.64

图 11 InN 薄膜室温下的 PL 谱

Figure 11 PL spectra of InN film at room temperature.

eV^[10,11].

3 全 In 组分可调 InGa_{1-x}N 的分子束外延生长及其材料性质

In_xGa_{1-x}N 合金具有优良的性质, 但目前研究比较成熟的主要是低 In 组分的 In_xGa_{1-x}N 合金, 这是因为 In 组分增大后, In_xGa_{1-x}N 材料难以生长, 特别是中间 In 组分的 In_xGa_{1-x}N 合金容易出现相分离现象^[14–16]. 这主要有两方面的原因: (1) 对 InN 而言, 氮气的平衡蒸汽压非常高, 薄膜易于分解; (2) In 与 Ga 原子半径差异较大, 导致 InN 与 GaN 晶格失配达到 10%, In_xGa_{1-x}N 容易发生相分离. 由于 In—N 键和 Ga—N 键能分别为 1.93 eV 和 2.20 eV, In—N 键相对较弱, 这就导致了在生长 In_xGa_{1-x}N 时, In 原子具有很高的脱附率, 同时 Ga 原子比较容易取代 In 原子从而形成低 In 组分的 In_xGa_{1-x}N. 采用 MBE 生长 In_xGa_{1-x}N 合金时, 在生长界面上 In 原子吸附和脱附是相互竞争的过程, 提供的 In 原子参与到三种相互竞争的物理过程中: 成键、脱吸附和形成金属液滴, 如图 12 所示. 有文献报道 In_xGa_{1-x}N 中 In 组分随着温度升高而降低, 这主要是因为高温下 In 更容易从表面脱附, 因而外延生长 In_xGa_{1-x}N 薄膜时需要保持较高的 In/Ga 流量比以保证 In 原子的有效注入^[17–19].

利用 MOCVD 生长 In_xGa_{1-x}N 合金的过程中, 由于低温下不利于 NH₃ 的热分解, 因而 MOCVD 不适合生长高 In 组分 In_xGa_{1-x}N 合金. 相比之下, 等离子体辅助 MBE 生长 In_xGa_{1-x}N 合金时直接提供 N 原子, 即使降低生长温度也不会像 MOCVD 中那样导致有

图 12 (网络版彩图) In 吸附原子在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 生长中的反应路径

Figure 12 (Color online) Schematic of In adatoms reaction pathway during the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

效氮源减少. 然而, MBE 中低温生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金也存在严重的问题: 首先, 低温下表面吸附的 In 原子形成 In 液滴后, 会大量俘获 In 原子, 成为 In 原子陷阱, 从而影响了 In 原子进入晶格的位置; 其次, 在低温下反应原子的表面迁移率降低, 容易引发 3-D 生长模式, 形成较差的表面形貌; 同时, 低温生长条件下, 材料的晶体质量也较差.

显然, 在保证 In 原子有效注入的情况下, 提高生长温度有利于改善 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的质量. MBE 外延生长 GaN 的最优生长温度一般高于 700°C , 而 In 极性 InN 的最高生长温度约为 500°C , 可以推论出对某一特定组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, 其最优生长温度应该在 GaN 和 InN 的最优生长温度之间, 并随着组分变化而不同. 据此, Liu 等人^[20]提出 MBE 温控外延生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, 其思想就是对特定 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金采用其最高的生长温度, 同时为了获得较好的表面形貌, 使 $(\text{In}+\text{Ga})/\text{N}$ 束流比大于 1, 即保证富金属生长条件.

如图 13 所示, 对某一组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金, 可以通过改变温度和 In/Ga 束流比来获得, 低 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 具有很宽的生长温度范围, 而高 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的生长窗口则很窄, 这也印证了高 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 难于生长的状况. 图中的实线为拟合曲线, 给出了 In 组分为 x 的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的最高生长温度 (T), 其方程为

$$x = 1.0 - \frac{1.0}{1 + A \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)},$$

图 13 (网络版彩图) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金中 In 组分与生长温度和 In/Ga 束流比的依赖关系, 其中实线为不同温度下可以实现的最高 In 组分的拟合曲线

Figure 13 (Color online) Dependence of the In composition of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films on the growth temperature and In/Ga flux ratio. The solid line is a fitting curve for the maximal In composition at different temperatures.

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, A 和 E_a 为拟合参数, E_a 和 $\ln(A)$ 的拟合值分别为 (2.2 ± 0.2) eV 和 $-(30.8 \pm 2.6)$. 通过改变生长温度 T , 可以生长出 $x=0-1$ 的全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, 且该温度 T 为其对应的最高生长温度. 这正是温控外延法生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的核心. 从图 14 中还可以看出, 如果保持束流不变而升高温度, 则 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的 In 组分将会降低, 这是因为温度升高后 In 的脱附率增大; 而保持生长温度不变增大 In/Ga 束流比, 可以提高 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的 In 组分, 这是因为 In 束流增大后 In 原子有效注入增加.

图 14 为利用温控外延法生长的全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜(002)和(102)面 X 射线 $2\theta-\omega$ 扫描图, 从图中可见, 随着 In 组分的增加 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜(002)和(102)面峰位从 GaN 逐渐向 InN 过渡. 对于低 In 组分和高 In 组分的样品, 其 $2\theta-\omega$ 扫描图中只有单一的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 峰; 而在中间组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中, 在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 主峰旁边还有一个强度较弱的小峰, 这说明中间组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜发生了一定程度的相分离.

不同 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜(002)和(102)面 X 射线衍射摇摆曲线半高宽如图 15 所示. 从图中可以发现, 全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜(002)面半高宽均小于 700 arcsec, 对于低 In 组分的样品, 其(002)面半高宽约为 200 arcsec, 与 MOCVD 生长的 GaN 模板相近, 这些结果优于先前文献报道的结果^[21,22]. 对于低 In 组分

图 14 (网络版彩图) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜(002)和(102)面 X 射线衍射 2θ - ω 扫描图

Figure 14 (Color online) 2θ - ω scan of (002) symmetric and (102) asymmetric planes of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers with different In composition.

的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, (102)面半高宽较小, 如 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 的(102)面半高宽约为 300 arcsec. 随着 In 组分的增大, (102)面半高宽随之增大, 在中间组分区域($x \sim 0.5$)时, (102)面半高宽达到~2000 arcsec, 然后随着 In 组分的增大而减小. 由此可见, 中间组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的晶体质量较差, 低 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜晶体质量最高. 这可能是因为中间组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜具有最大的合金无序并且易于发生相分离; 而低 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜具有更高的生长温度, 并且与 GaN 模板间晶格失配更小.

图 16 中(a)-(f)分别为 In 组分为 0.03, 0.09, 0.36, 0.46, 0.78 和 0.86 的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$

图 15 (网络版彩图) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 X 射线衍射(002)和(102)面摇摆曲线 FWHMs 随组分变化关系

Figure 15 (Color online) FWHMs of the XRD ω -rocking curves for the (002) and (102) reflections for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films.

图 16 (网络版彩图) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ AFM 表面形貌图, (a)-(f)中 In 组分分别为 0.03, 0.09, 0.36, 0.46, 0.78 和 0.86, RMS 分别为 2.08, 1.44, 5.44, 2.54, 2.61 和 4.01 nm

Figure 16 (Color online) $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ AFM images of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films with different In compositions: (a) 0.03, (b) 0.09, (c) 0.36, (d) 0.46, (e) 0.78, and (f) 0.86, and the RMSs are 2.08, 1.44, 5.44, 2.54, 2.61, and 4.01 nm, respectively. The In droplets were removed by dilute HCl solution before the AFM measurement.

AFM 表面形貌图, 对于低 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 ($x=0.03, 0.09$), 具有台阶流生长特征, 表面非常平整, 可以观测到其表面具有清晰的原子台阶, 在 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 的扫描范围内, 其 RMS 值小于 2 nm. 随着 In 组分的增加, 表面依然较平, 但 RMS 值略微增大, 呈现晶粒状表面形貌, 且中间 In 组分的 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 薄膜表面晶粒尺寸较小, 这与 XRD 结果显示中间 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜具有较差的晶体质量一致.

此外, 利用温控外延法生长的全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

薄膜室温下都具有明显的带边发光峰, 室温下的 PL 谱如图 17 所示, 其中发光峰上的振荡为 Feby-Perot 干涉条纹. 随着 In 组分的升高, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜室温下 PL 光谱的发光峰位从 3.43 eV(GaN)逐渐减少到 0.65eV (InN), 可见 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的禁带宽度覆盖了从紫外波段到近红外波段的波长范围. 从图中可以看出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 发光峰的半高宽随着 In 组分的增大而增大, 在 $x \sim 0.5$ 时达到峰值(~ 280 meV), 然后再逐渐减小, 这也印证了中间组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中合金无序较为严重.

不同 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的吸收光谱如图 18 所示. 通过求其切线与横轴的交点, 可以得到 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的光吸收边. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的禁带宽度 $E_g(x)$ 通常表示成如下形式:

$$E_g(x) = E_g^{\text{InN}} \cdot x + E_g^{\text{GaN}} \cdot (1-x) - b \cdot x \cdot (1-x),$$

其中 b 称为能带弯曲系数(Bowing Parameter), 在基于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的器件设计和模拟中具有重要的作用. 然而由于全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜难于生长, 因而以前文献中报道的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的能带弯曲系数大多是从低 In 组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品中获得, 且报道的数值非常离散(1.4–2.6 eV)^[23–26].

结合 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的室温吸收光谱和 XRD 倒空

图 17 (网络版彩图) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜室温 PL 谱

Figure 17 (Color online) The PL spectra of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films at room temperature.

图 18 (网络版彩图) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜室温下吸收系数随光子能量变化关系

Figure 18 (Color online) The room-temperature absorption coefficient of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films squared as a function of photon energy.

间 mapping 测试结果, 图 19 给出了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的带隙与 In 组分的关系. 结果表明, 考虑样品中的残余应力 and Burstein-Moss 效应后 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的带隙(红色圆点)相对忽略二者的影响后得到的带隙(黑色方块)较小. 如果不考虑应变等因素, 其弯曲参数为 (1.3 ± 0.1) eV, 这与文献报道未考虑应变得到的 $b=1.4$ eV 相吻合^[23]; 考虑应变等因素后, 拟合得到的能带弯曲系数为 $b=(1.9 \pm 0.1)$ eV, 这对 InGaN 的研究具有重要的作用.

室温下采用范德堡法霍尔测试得到的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的背景电子浓度和迁移率如图 20 所示. 其中低

图 19 (网络版彩图)根据光学吸收边确定的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金禁带宽度随组分变化的关系. 黑色方块为直接测量值, 红色圆点为扣除残余应变和背景电子浓度后得到的值

Figure 19 (Color online) Bandgap energies of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys determined from the optical absorption edge. The black square shows the as-measured data while the red circle shows the values after removing the effects of residual strain and electron concentration.

图 20 (网络版彩图)室温下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜残余电子浓度和迁移率

Figure 20 (Color online) Residual electron concentration and mobility of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films at room temperature.

In 组分和高 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜具有较低的背景电子浓度和较高的迁移率, 但中间组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜背景电子浓度较大, 比低 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜高出约一个数量级; 并且迁移率显著低于 GaN 和 InN, 在 In 组分为~0.5 时电子迁移率低于 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 导致背景电子浓度上升和迁移率下降的关键因素有两个: 第一, 中间组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜晶体质量差, 位错散射对电子迁移率限制较大; 第二, 中间组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜合金无序严重, Hsu 等人^[27]的理论计算表明 In 组分为 0.3–0.8 的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中合金散射是限制电子迁移率的最主要的散射机制. 与文献中报道的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜相比, 利用温控外延法生长的全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜具有更低的背景电子浓度和更

高的电子迁移率^[28], 这是因为该方法制备的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜具有更高的晶体质量.

4 结论

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金材料其带隙宽度从 3.43 eV(GaN) 到 0.64 eV(InN)连续可调, 并且为直接带隙半导体, 具有电子饱和迁移速度高和光学吸收系数大等特点, 是制备高效率全光谱太阳能电池和实现白光照明的理想材料. 本文着重于 InN 和全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的 MBE 生长问题, 并对其材料的物理性质进行了简要介绍.

针对 MBE 生长 InN 薄膜的实际困难, 利用边界温度控制法生长 InN 薄膜, 在生长过程中逐步降低热偶温度以保持 InN 始终在边界温度下生长, 从而得到具有良好表面形貌、优良晶体质量和低杂质浓度的 InN 外延膜. 室温下 Hall 效应直接测试的背景电子浓度低至 $1.47 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 电子迁移率高达 $3280 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 利用温度控制外延法生长全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, 根据不同 In 组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的最高生长温度制备了高质量的全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, 具有优良的晶体质量、表面形貌和光学性质, 以及较低的残余电子浓度. 在考虑残余应变和电子浓度对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜光学吸收边影响的基础上, 得到了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能带弯曲系数值为 $b=(1.9 \pm 0.1) \text{ eV}$, 此能带弯曲系数能更准确地表示高质量无应变全组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金带隙随组分变化的关系.

参考文献

- Wu J, Walukiewicz W. Band gaps of InN and group III nitride alloys. *Superlattices Microstruct*, 2003, 34: 63–75
- Davydov V Y, Klochikhin A A, Seisyan R P, et al. Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap. *Phys Stat Sol B22*, 2002, 3: R1–R3
- Mccray W P. MBE deserves a place in the history books. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 259–261
- Wang X Q, Yoshikawa A. Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2004, 48: 42–103
- Wang X Q, Yoshikawa A. Polarity-dependent epitaxy control of InN, InGaN and InAlN. In: *Indium Nitride and Related Alloys*. CRC Press, 2009: 83–137
- Huang D, Reshchikov M A, Visconti P, et al. Comparative study of Ga- and N-polar GaN films grown on sapphire substrates by molecular beam epitaxy. *J Vac Sci Technol B*, 2002, 20: 2256–2264
- Chen X W, Jia C H, Chen Y H, et al. Epitaxial growth and optical properties of Al- and N-polar AlN films by laser molecular beam epitaxy. *J Phys D-Appl Phys*, 2014, 47: 125303
- Wang X Q, Che S B, Ishitani Y, et al. Effect of epitaxial temperature on N-polar InN films grown by molecular beam epitaxy. *J Appl Phys*, 2006, 99: 073512

- 9 Calleja E, Ristić J, Fernández-Garrido S, et al. Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks. *Phys Stat Sol(b)*, 2007, 244: 2816–2837
- 10 Wang X Q, Che S B, Ishitani Y, et al. Step-flow growth of In-Polar InN by molecular beam epitaxy. *Jpn J Appl Phys Part 2 Lett*, 2006, 45: L730–L733
- 11 Wang X Q, Liu S T, Chen G, et al. High electron mobility InN layers grown by boundary-temperature-controlled epitaxy. *Appl Phys Express*, 2012, 5: 015502
- 12 Miller N, Haller E E, Koblmüller G, et al. Effect of charged dislocation scattering on electrical and electrothermal transport in n-type InN. *Phys Rev B*, 2011, 84: 075315
- 13 Yim J W L, Jones R E, Yu K M, et al. Effects of surface states on electrical characteristics of InN and InGaN. *Phys Rev B*, 2007, 76: 041303
- 14 Wu J, Walukiewicz W, Shan W, et al. Temperature dependence of the fundamental band gap of InN. *J Appl Phys*, 2003, 94: 4457–4460
- 15 Piper L F J, Veal T D, McConville C F, et al. Origin of the n-type conductivity of InN: The role of positively charged dislocations. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 252109
- 16 Wu J. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. *J Appl Phys*, 2009, 106: 011101
- 17 Bedair S M, McIntosh F G, Roberts J C, et al. Growth and characterization of In-based nitride compounds. *J Cryst Growth*, 1997, 178: 32–44
- 18 Matsuoka T, Yoshimoto N, Sakaki T, et al. Wide-gap semiconductor indium gallium nitride and indium gallium aluminum nitride grown by MOVPE. *Electron Mat*, 1992, 21: 157–163
- 19 Nakamura S. Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compound semiconductors and high-power InGaN/AlGaN double heterostructure violet-light-emitting diodes. *Microelectron J*, 1994, 25: 651–659
- 20 Liu S L, Wang X Q, Chen G, et al. Temperature-controlled epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys and their band gap bowing. *J Appl Phys*, 2011, 110: 113514
- 21 Pantha B N, Li J, Lin J Y, et al. Single phase $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.25 \leq x \leq 0.63$) alloys synthesized by metal organic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 182107
- 22 Naoi H, Kurouchi M, Muto D, et al. Growth of high-quality In-rich InGaN alloys by RF-MBE for the fabrication of InN-based quantum well structures. *J Cryst Growth*, 2006, 288: 283–288
- 23 Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, et al. Small band gap bowing in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4741
- 24 Schley P, Goldhahn R, Winzer A T, et al. Dielectric function and Van Hove singularities for In-rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: Comparison of N- and metal-face materials. *Phys Rev B*, 2007, 75: 205204
- 25 Hori M, Kano K, Yamaguchi T, et al. Optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with entire alloy composition on inn buffer layer grown by RF-MBE. *Phys Status Solidi B*, 2002, 234: 750–754
- 26 McCluskey M D, Van de Walle C G, Romano L T, et al. Effect of composition on the band gap of strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *J Appl Phys*, 2003, 93: 4340–4342
- 27 Hsu L, Jones R E, Li S X, et al. Electron mobility in InN and III-N alloys. *J Appl Phys*, 2007, 102: 073705
- 28 Pantha B N, Sedhain A, Li J, et al. Electrical and optical properties of p-type InGaN. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 261904

MBE growth of entire-indium-composition-tunable $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy

WANG XinQiang^{1,2*}, WANG Ping¹, LIU ShiTao¹, ZHENG XianTong¹,
MA DingYu¹ & SHEN Bo^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics,
Peking University, Beijing 100871, China

² Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China

As a direct band-gap semiconductor, ternary nitride alloy $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ has a tunable energy band-gap from 3.43 eV (for GaN) to 0.64 eV (for InN) with increasing In content, which covers the spectrum from 0.36 to 1.9 μm . $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy has high electron drift velocity and absorption coefficient, which shows great potential application in devices such as full spectrum solar cells and light-emitting devices. Due to lack of proper substrate, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ is usually grown on sapphire or GaN template. In this article, we review the growth and properties of InN and InGa_N with tunable In composition grown on sapphire substrate and GaN/sapphire template by MBE. A boundary-temperature-controlled method is proposed, which successfully lead to a high-electron-mobility InN layers on sapphire substrate by MBE. The temperature-controlled epitaxy method used to grow $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers with tunable In composition on GaN/sapphire template.

InN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, MBE

PACS: 73.61.Jc, 71.20.Mq, 71.20.Nr, 68.55.ag, 78.66.-w, 73.50.-h, 73.61.-r

doi: 10.1360/SSPMA2015-00114