

用氢化物气相外延 (HVPE) 法生长的氮化铟薄膜的性质研究^①

俞慧强^{②*} 修向前^{③**} 张 荣^{**} 华雪梅^{**} 谢自力^{**} 刘 斌^{**}
陈 鹏^{**} 韩 平^{**} 施 毅^{**} 郑有焘^{**}

(* 南京大学现代分析中心 南京 210093)

(** 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京大学电子科学与工程学院 南京 210093)

摘 要 在自制设备上用氢化物气相外延 (HVPE) 方法在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{GaN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上生长了 InN 薄膜, 并对其性质进行了研究。重点研究了生长温度的变化对所获得的 InN 薄膜的影响, 并利用 X 射线衍射研究了 InN 薄膜的结构, 用扫描电子显微镜研究了其表面性质, 用霍尔测量研究了其电学性质。X 射线衍射的结果表明, 直接在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上生长得到的是 InN 多晶薄膜; 而在 $\text{GaN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上得到的 InN 薄膜都只有 (0002) 取向, 并且没有金属 In 或是 In 相关的团簇存在。综合分析可以发现, 在 650°C 时无法得到 InN 薄膜, 而在温度 550°C 时生长的 InN 薄膜具有光滑的表面和最好的晶体质量。

关键词 氮化铟 (InN), 薄膜, 氢化物气相外延 (HVPE)

0 引 言

氮化铟 (InN) 材料在近年来引起了广泛的关注, 这种材料在制造高频电子器件、红外光发射器以及各种传感器上有突出的优点。由于 InN 分解温度较低, 生长时需要很高的氮分压, 因而获得 InN 体材料很困难。因此, 没有 InN 体材料作衬底, 只能通过异质外延方法生长 InN 薄膜, 目前多数是在氮化镓 (GaN) 衬底上生长。各研究小组尝试了多种获得 InN 薄膜的方法, 包括分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)^[1,2]、金属有机物化学气相沉积 (metal-organic chemical vapour deposition, MOCVD)^[3-5] 及氢化物气相外延 (hydride vapour phase epitaxy, HVPE)^[6-9] 等。利用 HVPE 方法生长速率很高^[10], 可以获得高晶体质量的宽带隙氮化物厚膜材料 (GaN 和 AlN)。因此, 本研究使用 HVPE 方法来生长 III 族氮化物中的 InN。HVPE 方法无碳污染, 由于采用 HCl 作为源气体, 生长过程具有自清洁作用, 不会产生金属 In 沉积。由于 HVPE 方法采用金属源和常压生长, 成本低, 生长速率高, 很有希望成

为一种获得 InN 衬底的低成本方法。不过, 到目前为止, 使用 HVPE 方法获得 InN 薄膜的研究很少。因为氨气在低温下的分解率很低, 而 InN 在较高的温度下容易分解, 所以生长温度是决定薄膜质量的一个关键参数^[5]。本研究采用自制 HVPE 设备生长了具有较高质量的 InN 薄膜, 并分析了其结构、电学和表面特性, 重点关注了生长温度对薄膜性质的影响。

1 实 验

本研究采用自制的水平式氢化物气相外延 (HVPE) 设备来生长 InN 薄膜。金属 In 和氨气分别用作 In 源和 N 源, 氮气用作载气。HCl 气体和金属 In 反应把 In 原子输运到生长区域。衬底分别选用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 方法生长在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 GaN 薄膜。生长温度范围为 $500 \sim 650^\circ\text{C}$; 生长时间保持一致, 都是 30min。HCl 气体和氨气的流量分别为 2 l/m 和 40 ml/m , 并在整个生长过程中保持不变。生长结束后得到的薄膜样品表面很光滑且没有裂纹。除了在

① 973 计划 (2011CB301900, 2012CB619304, 2010CB327504), 863 计划 (2014AA032605), 国家自然科学基金 (60990311, 61274003, 60936004, 61176063) 和江苏省自然科学基金 (BK2011010) 资助项目。

② 男, 1973 年生, 博士, 工程师; 研究方向: 材料生长, 材料形态和结构微区分析; E-mail: yuhuiqiang@nju.edu.cn

③ 通讯作者, E-mail: xqxu@nju.edu.cn

(收稿日期: 2014-04-09)

650℃生长的样品外,其他所有样品都呈现黑色。使用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜来研究样品的结构特性和表面形貌。X 射线衍射中的 ω -2 θ 扫描和 ω 扫描分别使用的是 Rigaku D/MAX-RA 衍射仪和 PANalytical X'Pert Pro MRD 衍射仪。使用 Hitachi S-3400N II 扫描电子显微镜对 InN 薄膜的表面以及剖面进行了观察。用霍尔方法测量了样品的载流子浓度和迁移率。

2 实验结果和讨论

图 1 给出了样品的 X 射线衍射的 ω -2 θ 扫描结果。图中样品的衬底都是 GaN/ α -Al₂O₃。从图中可以看到,只有 InN (0002)取向的衍射峰,这表明生长的薄膜中没有金属 In 或者与 In 相关的多晶团簇。从图中可以看出,随着生长温度从 500℃升高到 625℃,InN (0002)衍射峰的强度也随着增强,而在 650℃生长的样品则没有出现 InN 相关的衍射峰。通常,在氮气或氮气+氨气的气氛下,InN 薄膜超过 600℃就开始分解^[11]。除此之外,在用 HVPE 方法生长的过程中,HCl 气体对 InN 薄膜的腐蚀也对生长有重要影响。因此,在本研究中,InN 薄膜无法在 650℃以上淀积。Parker 等人^[12]研究了在 HVPE 中 InN 和 HCl 进行的生长-腐蚀反应的化学平衡分析,他们认为腐蚀开始占主导的温度是 623℃。这一结论以及其他研究小组的实验结果^[6,9]都和我们的实验结果相符合。

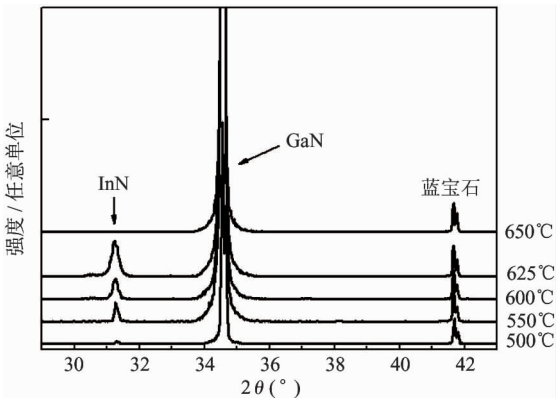


图 1 用 HVPE 方法在不同温度下生长的 InN 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱图

对不同温度生长的 InN 薄膜进行 ω 扫描的结果显示在图 2 中。生长温度为 550℃时,InN (0002)衍射峰的摇摆曲线的半高峰宽最小,为

0.3°。在 α -Al₂O₃ 衬底上直接生长的 InN 薄膜的 X 射线衍射的 ω -2 θ 扫描结果显示(衍射图没有在这里展示),这些 InN 薄膜是多晶体。因此,我们认为 α -Al₂O₃ 不适合直接作为生长 InN 的衬底,原因是 InN 和 α -Al₂O₃ 之间的晶格失配很大,而它们之间的相互作用却很弱^[3]。

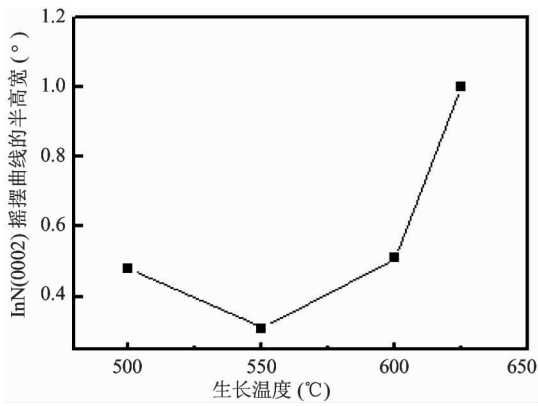


图 2 用 HVPE 方法在不同温度下生长的 InN 薄膜的摇摆曲线的半高宽

图 3 给出了在不同温度下用 HVPE 方法生长的 InN 薄膜的表面扫描电子显微镜 (SEM) 图像。图中 (a)到(d)分别是 500℃到 625℃下生长的 InN 薄膜表面形貌的 SEM 图像。从图 3 (d)可以看到,在 625℃生长的 InN 薄膜表面有较多而且较大的孔洞,这可能是由于 InN 分解和 HCl 对其的腐蚀造成的。观察 InN 薄膜的剖面来确定 InN 薄膜的厚度并进而得到生长速率,生长速率约为 0.8 ~ 1.3 $\mu\text{m}/\text{h}$,结果如图 4 所示。据我们所知,采用 MOCVD 或其他方法生长 InN 的速率都不超过 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^[3,5,8]。相比之下,我们的方法的生长速率是较快的。由图可见,尽管存在分解和腐蚀效应,InN 的厚度仍然随着生长温度的升高而增加。其原因是随着温度升高,从氨气中分解出的参加反应的 N 也更多。厚度变化的趋势和 X 射线衍射结果中的 InN (0002)衍射峰的强度变化趋势是一致的。

光致发光 (photoluminescence, PL) 谱显示 InN 薄膜的带边发射在 0.83eV 附近(图谱没有在这里展示)。本研究采用范德堡霍尔效应方法测量了样品的迁移率和载流子浓度,测量结果显示,所有的 InN 薄膜都是 n 型,背景载流子浓度都在 $10^{21}/\text{cm}^3$ 数量级。其他研究小组无论用 MOCVD 或是 HVPE 方法得到的 InN 薄膜也都是 n 型的^[3,5,6,8],这表明还需要更深入的研究才能发现其原因。生长温度从

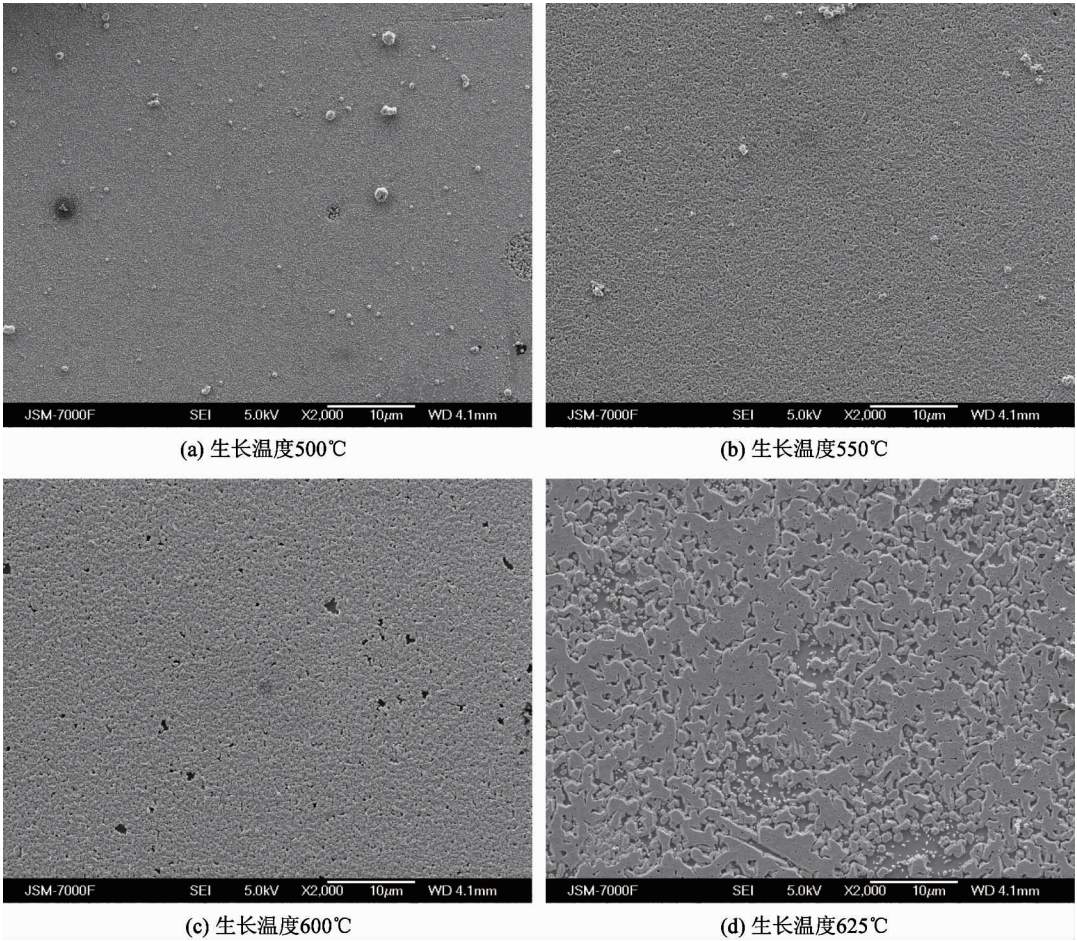


图 3 用 HVPE 方法在不同温度下生长的 InN 薄膜的表面 SEM 图像

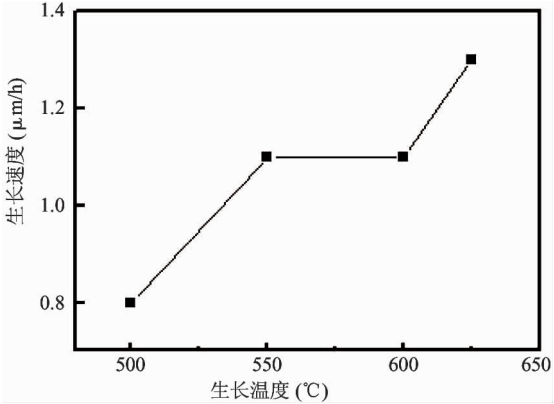


图 4 用 HVPE 方法在不同温度下生长的 InN 薄膜的生长速率

最高。不过,其他方面的原因也会影响到迁移率的大小,例如,在 600℃ 以上获得的薄膜中有孔洞存在,这表明还需要进一步的实验来验证其他方面的影响。

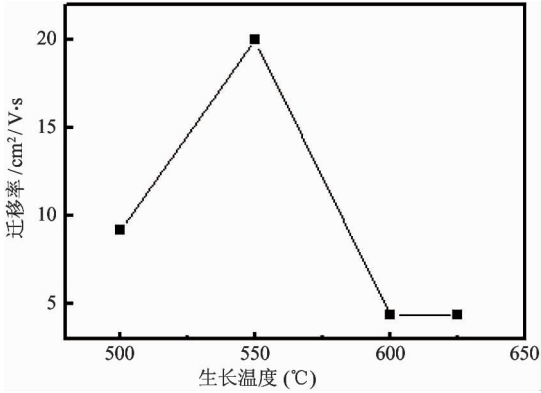


图 5 用 HVPE 方法在不同温度下生长的 InN 薄膜的迁移率

3 结 论

本研究采用氢化物气相外延(HVPE)方法在

500℃到625℃的样品的迁移率如图5所示。可以看出,生长温度为550℃的样品,其迁移率最高。众所周知,薄膜的晶体质量和电学性质是相关的:晶体衍射的半高峰宽越小,迁移率越高,而载流子浓度越低。如前所述,在550℃生长的样品,其InN(0002)衍射峰的摇摆曲线的半高峰宽最小,因此其迁移率

GaN/ α -Al₂O₃ 的衬底上生长出了较厚的 InN 薄膜。X 射线衍射的结果表明,获得的 InN 薄膜只有 InN (0002) 的取向,而且薄膜中没有金属 In 或者多晶团簇。生长速率在 0.8 ~ 1.3 $\mu\text{m/h}$ 之间。所有的 InN 薄膜都是 n 型的,载流子浓度都在 $10^{21}/\text{cm}^3$ 数量级,迁移率则在 4 ~ 20 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 范围内。在温度 550 $^{\circ}\text{C}$ 时生长的 InN 薄膜具有光滑的表面和最好的晶体质量。

参考文献

[1] Schley P, Räthel J, Sakalauskas E, et al. Optical anisotropy of A- and M-plane InN grown on free-standing GaN substrates. *Phys Status Solidi (A)*, 2010, 207 (5): 1062-1065

[2] Chang Y L, Li F, Mi Z. Optimization of the structural and optical quality of InN nanowires on Si111 by molecular beam epitaxy. *J Vac Sci Technol (B)*, 2010, 28(3): C3B7-C3B11

[3] Xie Z L, Zhang R, Xiu X Q, et al. Growth and Characterization of InN Thin Films on Sapphire by MOCVD. *Chin Phys Lett*, 2007, 24(4): 1004-1006

[4] Nie C, Zhang R, Xie Z L, et al. Synthesis of [100] Wurtzite InN Nanowires and [011] Zinc-Blende InN Nanorods. *Chin Phys Lett*, 2008, 25(5): 1780-1783

[5] Laskar M R, Kadir A, Rahman A A, et al. Optimization-

of a-plane (11-20) InN grown via MOVPE on a-plane GaN buffer layers on r-plane (1-102) sapphire. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312: 2033-2037

[6] Syrkin A, Usikov A, Soukhoveev V, et al. InN-based layers grown by modified HVPE. *Phys Stat Sol (c)*, 2006, 3(6): 1444-1447

[7] Kikuchi J, Nishizawa Y, Murakami H, et al. A new system for growing thick InN layers by hydride vapor phase epitaxy. *Phys Stat Sol (c)*, 2007, 4(7): 2419-2422

[8] Syrkin A L, Ivantsov V, Usikov A, et al. InN layers grown by the HVPE. *Phys Stat Sol (c)*, 2008, 5(6): 1792-1794

[9] Togashi R, Murakami H, Kumagai Y, et al. Influence of substrate polarity of (0001) and (000-1) GaN surfaces on hydride vapor-phase epitaxy of InN. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312: 651-655

[10] Liu L, Edgar J H. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering R*, 2002, 37: 61-127

[11] Togashi R, Kamoshita T, Nishizawa Y, et al. Experimental and ab-initio studies of temperature dependent InN decomposition in various ambient. *Phys Stat Sol (c)*, 2008, 5(6): 1518-1521

[12] Park H J, Kang S W, Kryliouk O, et al. Morphological study of InN films and nanorods grown by H-MOVPE. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2006, 892: 0892-FF11-09

Study the properties of the InN films grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE)

Yu Huiqiang^{*}, Xiu Xiangqian^{**}, Zhang Rong^{**}, Hua Xuemei^{**}, Xie Zili^{**},
Liu Bin^{**}, Chen Peng^{**}, Han Ping^{**}, Shi Yi^{**}, Zheng Youdou^{**}

(^{*} Centre of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^{**} Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract

Some InN films were grown on both α -Al₂O₃ templates and GaN/ α -Al₂O₃ templates by using the method of hydride vapor phase epitaxy (HVPE) in the temperature range from 500 to 650 $^{\circ}\text{C}$. The techniques of χ -ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Hall measurements were performed to investigate the structural, electrical and surface properties of InN films. The XRD results revealed that the films grown directly on α -Al₂O₃ were polycrystalline and the grown films on GaN/ α -Al₂O₃ templates were only InN (0002) oriented and had no metallic In or polycrystalline inclusions. InN growth is not observed at growth temperatures of 650 $^{\circ}\text{C}$, and InN films with smooth surfaces and good crystal quality could be obtained at the growth temperature of 550 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: InN, films, hydride vapor phase epitaxy (HVPE)