

# LP-MOCVD 生长 InGaN 及 InGaN/GaN 量子阱的研究\*

刘宝林, 陈松岩, 吴正云, 陈朝, 陈丽蓉, 黄美纯

(厦门大学物理系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用MOCVD系统在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底上生长InGaN材料和InGaN/GaN量子阱结构材料。研究发现, InGaN材料中In组份几乎不受TMG与TM1的流量比的影响, 而只与生长温度有关, 生长温度由800降低到740, In组份的从0.22增加到0.45; 室温InGaN光致发光光谱(PL)峰全半高宽(FWHM)为15.5 nm; InGaN/GaN量子阱区InGaN的厚度2 nm, 但光荧光的强度与100 nm厚InGaN的体材料相当。

**关键词:** GaN; InGaN; MOCVD; 量子阱

**中图分类号:** TN 248.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2002)10-0997-04

## The Characterization of InGaN and InGaN/GaN Quantum Wells Grown by LP-MOCVD

LIU Bao-lin, CHEN Song-yan, WU Zheng-yun, CHEN Chao, CHEN Li-rong,  
HUANG Mei-chun

(Physics Department of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** InGaN bulk material and InGaN/GaN quantum well were grown by low pressure metal organic chemical vapor deposition (LP-MOCVD), and they were characterized by X-ray and photoluminescence (PL) maximum at room temperature. The PL full width of half of InGaN grown at 800 is 15.5 nm at room temperature and the peak wavelength is 437 nm. The In composition in InGaN did not depend on the ratio of TMG and TM1 but on the growth temperature and the In content increases from 0.22 at 800 to 0.45 at 740. The In composition and thickness of InGaN/GaN quantum well can be determined by the composition and growth rate of bulk material.

**Key words:** GaN; InGaN; Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD); Quantum well

## 1 引言

由于III-N 基化合物是直接带隙, 室温带隙可以从InN的1.89 eV一直延伸到GaN的3.44 eV和AlN的6.2 eV, 发光波长范围覆盖红、绿、蓝和紫外光波段, 是理想的光电器件材料, 最近几年来受到广泛重视并取得较大的进展。改变InGaN/GaN多量子阱区的In组份, 可以用作从绿光到紫外光发光二极管(LED)<sup>[1-4]</sup>和激光器(LD)<sup>[5]</sup>。为了实现这些器件及对器件的波长的控制, 除了实现高质量的GaN外, 高质量的InGaN材料的获得及其InN的组份的控制就成为关键。

我们在采用生长低温缓冲层前加入原子层外延(ALE)生长AN层和2个Al原子层的3步MOCVD外延生长方法<sup>[6]</sup>, 获得器件质量的GaN外延材料的基础上, 掺Si的n型GaN样品的载流子浓度达到 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 并且具有很好的光学特性。本文报道了在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底上利用MOCVD生长的InGaN特性、组份控制和InGaN/GaN量子阱特性。用PL光谱测量其光学特性, 用X光测量其结构参数。

## 2 实验

利用日本日新公司生产的水平反应室LP-

\* 收稿日期: 2002-01-01 修订日期: 2002-05-27

\* 基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E9820001); 国家教育部高等学校骨干教师资助计划项目资助

MOCVD 设备进行材料生长。利用 c 面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作衬底。分别采用 TMG, TM I 和 NH<sub>3</sub> 作 Ga, In 和 N 源, SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 作 n 型杂质源。H<sub>2</sub> 为载气, 在生长过程中总气流为 5.8 L/min。生长过程为: 首先, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底在 1100 ~ 10<sup>4</sup> Pa 压力和 H<sub>2</sub> 气氛下热处理 10 min; 接着, 在相同温度和压力下对衬底进行氮化处理和 ALE 生长 AlN; 然后, 把温度降到 550 °C, 反应室压力升到 267 × 10<sup>2</sup> Pa, 沉积 2 个原子层厚的 Al; 最后, 在相调制椭圆仪的监测下生长 20~ 25 nm 的 GaN 缓冲层。把温度升到 1080 °C 生长 2~ 3 的 GaN 外延层<sup>[7]</sup>。InGaN 和 InGaN/GaN 量子阱的生长都是在 740~ 810 °C 下进行的, 反应室压力是 267 × 10<sup>2</sup> Pa, 生长过程中没有中断。InGaN 或 InGaN/GaN 量子阱生长完成后, 生长 50~ 100 nm 的 GaN 盖层。

样品晶体结构采用 Philips X Pert MRD 的 4 晶高分辨 X 射线衍射仪(XRD)对 [00 2] 和 [10 2] 方向进行 2θ-ω 扫描测量。光荧光是在室温下进行, 采用连续的 He-Cd 激光器, 激光光束波长为 325 nm, 光密度为 ~ 1 W/cm<sup>2</sup>, 探头为水冷 GaAs 探测器, 详细的介绍可以参考文献 [8]。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 InGaN 的生长

InGaN 的生长在 GaN 的应用中起着至关重要作用, 利用它可以调整器件的发光波长, 也可以改善其光学性质。但由于 In 原子的蒸汽压太高, 在典型的

GaN 外延层生长温度下, In 不能掺入 GaN 中, 一般采用降低生长温度的方法来实现。在 700~ 850 °C 范围可以有效的实现不同组份的 InGaN 的生长。而且 InN 和 GaN 的晶格常数以及热化学常数的差别, 导致了 InGaN 固溶体存在混溶隙和气相中 Ga 优先于 In 进入固相, 这使得 x > 0.2 的高质量的 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 材料的生长较为困难。同样, 由于 In 的蒸汽压太高, 降温的过程中 InGaN 的 In 会挥发, 使 InGaN 的组份发生变化。因此, 在其上要生长薄的 GaN 盖层, 本文所有的 InGaN 样品均有 50~ 100 nm 的 GaN 的盖层作为保护层。

由于 InGaN 与 GaN 之间存在失配, 随着 InGaN 外延层厚度的增大, 直接生长在 GaN 上的 InGaN 会发生迟豫, 使样品位错密度增大, 晶体质量变坏。我们的 InGaN 样品的厚度控制在 100 nm 左右。图 1 给出了温度为 800 °C 时生长 InGaN 的 4 晶 x 射线扫描测量的 [00 2] 摇摆曲线和室温 PL 光谱。从中明显可以看到, X 射线测量在 33.7392° 处有 1 个 InGaN (00 2) 面衍射峰, 在 34.5242° 处有 1 个 GaN (0 002) 面衍射峰, 两者相距 0.7848°。在不考虑应力的情况下, 可以计算出 InGaN 中 In 的组份为 0.22。同样一个样品室温测量 PL 发光光谱, InGaN 的峰值波长为 437 nm, 它的全半高宽 (FWHM) 只有 15.5 nm, 在 364 nm 处有 1 个 GaN 发光峰, 但没有发现 GaN 中常见的黄带 (YB, yellow band) 发光, 这说明样品的晶格完整性较好。

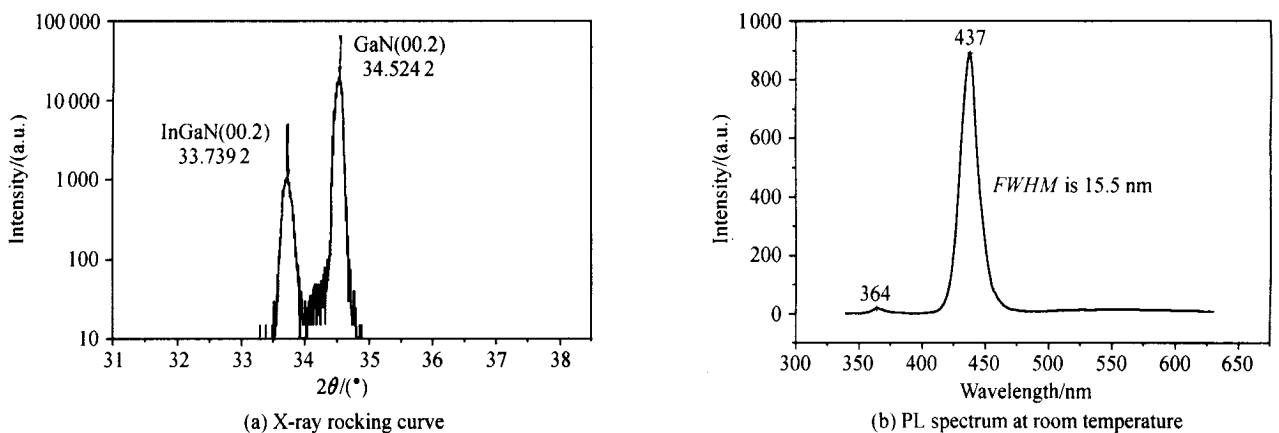


图 1 4 晶 X 射线测量 120 nm InGaN 的摇摆曲线和室温 PL 光谱

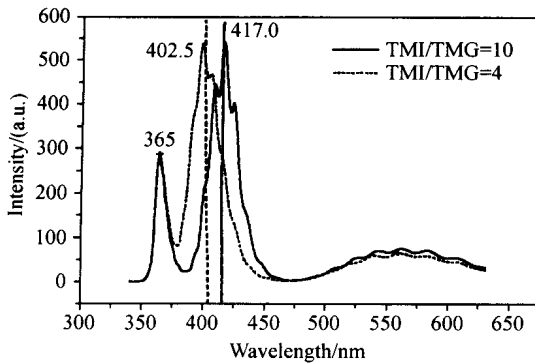
Fig 1 X-ray rocking curve and PL spectrum at room temperature of 120 nm InGaN sample

在传统的 III-V 族化合物如 GaAs 和 InP 基生长时, III 族元素的含量由 III/III 比来控制。我们在生长 InGaN 时, 也研究了 TMG 与 TM I 的流量比对 InGaN 材料中 In 组份的影响。图 2(a) 是在 820 °C 时,

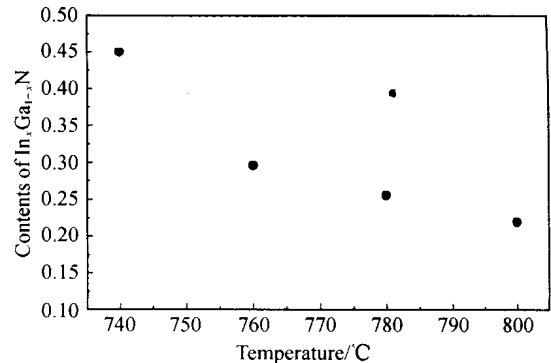
通过增加 TM I 的流量把 TM I/TMG 由 4 增加到 10 时, 在其他条件相同的情况下, 室温测量 PL 发光峰值由 402 nm 增加到 417 nm, 只增加了 15 nm。这说明 In 在 InGaN 中的含量几乎不受 III/III 比的控制,

在一定的温度下能被表面吸附的 In 原子数是饱和的。为了调整 In 在 InGaN 中的含量,我们研究了采用调整生长温度的方法。图 2(b)给出了我们改变生长温度的方法来调整这一含量的实验结果。从中可以看出, In 在 InGaN 中的含量随温度的降低而迅速增

大,温度由 800 的 0.22 增加到 740 的 0.45。但随着温度的降低, In 组份的增大,由于晶格失配度增大和晶格完整性变差的双重作用,晶体的结构和光学性质明显变差,X 射线的 InGaN 主峰 FWHM 变宽,甚至在 740 生长的 InGaN 室温测不到光荧光。



(a) PL spectrums of InGaN at TMI/TMG is 4 and 10



(b) Growth temperature vs. content of InGaN

图 2 生长参数对 InGaN 组份的影响

Fig 2 Growth parameters affect content of InGaN

### 3.2 InGaN/GaN 量子阱的生长

考虑到 InGaN 的极易蒸发特性,量子阱区的 InGaN 和垒区的 GaN 的生长是在同一条件下进行的。为了提高垒区 GaN 的质量,早期的 InGaN/GaN 研究有采用双温生长的方法,但这样量子阱的 GaN 和 InGaN 界面会受到影响<sup>[9]</sup>。

图 3 给出了 2 个阱的 InGaN/GaN 量子阱及其相同条件下生长的体材料的室温 PL 光谱。从中可以看出,虽然阱区 InGaN 的厚度只有 2 nm,但光荧光的强度与 100 nm 厚的体材料相当。这可能是:量子效应的作用; InGaN 的厚度减小, InGaN 与 GaN 之间的应力迟豫减小,晶体质量更好。从中可以看到,由于量子效应,光荧光峰值波长蓝移了 27 nm。

量子阱的厚度是由 InGaN 体材料的生长速率来确定的,我们用 SEM 测量 InGaN 约 100 nm 厚的体材料厚度,再计算其平均生长速率。由于 InGaN 与 GaN 的结构和材料性质存在一定的差异,材料的初期生长速率可能与体材料的生长速率可能存在一定差异,这一计算得到的结果就可能有一定的偏差。为了校准这一方法准确性,我们生长了 10 个量子阱的 InGaN/GaN 量子阱结构,测量其 X 射线的卫星峰。图 4 给出了 4 晶 X 射线  $2\theta-\omega$  扫描测量 10 min 的结果。由于我们采用 4 晶 X 射线来测量,X 射线强度太弱,测量时间 10 min 也太短,所以高阶峰卫星不是很明显,如果采用双晶长时间测量高阶峰将显现出来。但我们仍然可以得到量子阱的结构参数。零级峰的位置  $34.31^\circ$ ;一级峰的位置是  $33.89^\circ$ ;二级峰的位置是由零级峰和一级峰推出来的。从卫星峰来计算多量子阱的结构参数公式为

$$L = \lambda / [2\Delta\theta \cos(\theta)] \quad (1)$$

其中:L 为阱和垒的厚度之和;  $\lambda$  为 X 光波长;  $\Delta\theta$  为二级卫星峰之差;  $\theta$  为晶体 GaN 的 Bragg 衍射 ( $002$ ) 角。从中可以计算出: InGaN/GaN 量子阱区平均 In 组份为 0.021,周期厚度为 22 nm,阱区 InGaN 宽度为 2 nm 和垒区 GaN 宽度为 20 nm,所以 InGaN 的 In 组份为 0.22,与我们设计的完全相同,并且 GaN 垒区的厚度与我们由生长速率计算的结果也是相同的,说明用生长速度来确定量子阱的结构生长在 GaN 的量子阱中也是适用的。

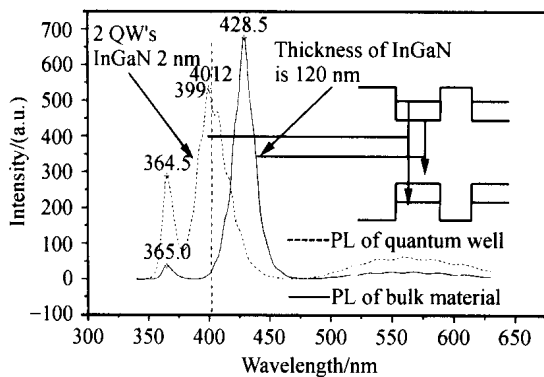


图 3 InGaN/GaN 量子阱和 InGaN 体材料室温 PL 光谱  
Fig 3 PL spectrum of InGaN/GaN quantum well and InGaN bulk material at room temperature

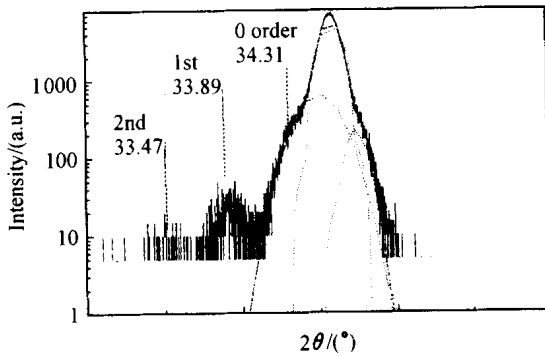


图4 X-ray 测量 10 个阱的 InGaN/GaN 量子阱结构

Fig 4 The X-ray  $2\theta$ - $\omega$  scan spectra of 10 quantum wells

## 4 结 论

我们成功地利用 3 步外延生长方法生长出高质量的 GaN 外延层和 InGaN/GaN 量子阱结构。

1) 800 °C 生长厚 100 nm 左右, InGaN 的 In 的组份为 0.22。室温 PL 光谱, InGaN 的峰值波长为 437 nm, 它的 FWHM 只有 15.5 nm, 在 364 nm 处有 1 个 GaN 发光峰, 但没有发现 GaN 中常见的 YB 发光。

2) 在一定温度下, InGaN 材料中 In 组份几乎不受 TMG 与 TMI 的流量比的影响, 只与生长温度有关。In 在 InGaN 中的含量随温度的降低而迅速增大, 温度由 800 °C 的 0.2 左右可以增加到 740 °C 的 0.45, 但随着温度的降低晶体的结构和光学性质明显变差, X 射线的 InGaN 主峰 FWHM 变宽, 甚至在 740 °C 生长的 InGaN 室温测不到光荧光。

3) InGaN/GaN 量子阱阱区 InGaN 的厚度只有 2 nm, 但光荧光的强度与 100 nm 厚的体材料相当, 量子阱组份和厚度可以用生长体材料的组份和生长速率来确定。

## 参 考 文 献:

[1] S Nakamura, G Fasol The Blue Laser Diode[M] Berlin:

Springer, 1997.

- [2] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes[J] *Appl Phys Lett*, 1994, **64** (13): 1687-1689.
- [3] ZHAO Yan-li, ZHONG Guo-zhu, FAN Xi-wu, et al. Aluminum Nitride Thin Film and Photoluminescence of Manganese-doped Aluminum Nitride Thin Film [J] *J. of Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 1999, **10** (4): 372-374 (in Chinese).
- [4] TONG Yu-zhen, LI Fei, YANG Zhi-jian, et al. Study on growth and luminescence properties of the blue LED InGaN active layer [J] *Journal of Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 2000, **11** (2): 117-119.
- [5] S Nakamura, M Senoh, et al. InGaN-based multi-quantum well-structure laser diodes. [J] *Jpn J. Appl Phys*, 1996, **35** (2): 74-76.
- [6] Liu B, Lin D H, Lachab M, et al. A new approach to grow GaN by low-pressure MOCVD using a three steps technique [A] *Proc Int Workshop on Nitride Semiconductors [C] IPA P Conf. Series 1*, 2000: 133-136.
- [7] 刘宝林. 利用三步外延方法生长器件质量的 GaN 外延层 [J] *半导体光电*, 2001, **22** (6): 93-97.
- [8] D Turnbull, A X Li, S Q Gu, et al. Luminescence studies of GaN grown on GaN and GaN/AlN buffer layers by metalorganic chemical vapor deposition [J] *J. Appl Phys*, 1996, **80** (8): 4609-4614.
- [9] T C Wen, W I Lee. Influence of barrier growth temperature on the properties of InGaN/GaN quantum well [J] *Jpn. J. Appl Phys Part 1*, 2001, **40** (9A): 5302-5303.

### 作者简介:

刘宝林 (1963-), 男, 副教授, 1984 年获中山大学物理系学士学位, 1987 年获电子部十三所硕士学位, 1993 年获吉林大学电子工程系博士学位, 1993 年到厦门大学物理系工作, 1999 年 10 月~2001 年 9 月到日本千叶大学 VBL 实验室作访问学者, 主要从事 MOCVD 光纤通信及宽禁带材料生长和光电器件的研究。