

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

氮化銦鎵和氮砷化鎵三元化合物薄膜製備及光電 物理特性研究

計畫類別：~ 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC - 89-2112-M-009-012

執行期間：88 年 8 月 1 日至 89 年 10 月 31 日

計畫主持人：陳衛國

共同主持人：李明知

陳文雄

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立交通大學電子物理系

中 華 民 國 90 年 1 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

氮化銦鎵和氮砷化鎵三元化合物薄膜製備及光電物理特性研究

Epitaxy and Characterization of InGaN and GaAsN alloys

計畫編號：NSC-89-2112-M-009-012

執行期限：88年8月1日至89年10月31日

主持人：陳衛國 執行機構及單位名稱：國立交通大學電子物理系

一、中文摘要

我們利用有機金屬化學氣相磊晶法進行砷的同價位元素摻雜於氮化鎵及氮化銦鎵薄膜的磊晶成長研究。在此研究中發現，當同價位元素砷摻入氮化鎵薄膜的成長過程中，會使得氮化鎵薄膜的最佳磊晶溫度範圍從 1050 下降至 950，其中 950 所成長的氮化鎵薄膜之電子濃度約為 $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，而載子遷移率仍然與高溫所成長的氮化鎵薄膜相當。在氮化銦鎵磊晶的研究方面，當磊晶溫度從 850 下降至 800 時，氮化銦鎵薄膜表面的突起島狀結構的平均尺寸從 84nm 增加到 146nm，銦的組成也從 7.8% 增加至 12%，最佳的氮化銦鎵磊晶溫度出現在 820，其冷激光的近能隙發光之半高寬約為 27meV。

關鍵詞：氮化鎵、氮化銦鎵、有機金屬汽相磊晶、同價位元素摻雜

Abstract

We have conducted a series of experiments on GaN and InGaN materials grown by MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy) method. Our results indicate that as the iso-electronic arsenic atoms are introduced

into the GaN epitaxial growth process, the growth window can be extended from 1050°C to 950°C, and fairly good electron mobility can still be obtained, suggesting the iso-doped technique can be advantage to III-N film deposition. As regard to InGaN study, we have found the In composition is increased from 7.8% to 12% and the average size of surface island is increased from 84 to 146 nm, as the growth temperature is decreased from 840 to 800 °C. The best growth temperature for InGaN is 820 °C, and the FWHM of its near band-edge emission PL spectrum is as narrow as 27 meV.

Keywords: GaN, InGaN, MOCVD, iso-electronic doping

二、計畫緣由與目的

近年來氮化物寬能隙半導體在藍綠光發光元件的應用上非常的熱門，其中以氮化銦鎵材當作發光主動層，但是在銦的組成逐漸提高時，薄膜中會出現如 V 型缺陷 (V-defect)、不均勻的銦組成分佈 (In composition fluctuation) 以及相分離 (phase separation) 的現象。V 型缺陷常在薄膜中形成非發光性的復合中心，降低元件的發光效率；另外一方面，不均勻的銦組成分佈會在薄膜中形成侷域的能階 (localized state)，當這些侷域的能階數量增加時，將有助於電子電洞對的捕捉，進而提升發光效率。本計畫分別對於氮化銦鎵以及氮砷化鎵系列的薄膜材料的磊晶以及特性分

析，在磊晶的初步，我們選擇以磊晶溫度作為主軸，去探討磊晶溫度對於薄膜內銻或砷溶入氮化鎵薄膜之光學或電學性質進行探討。

在氮化銻鎵的樣品製備方面，我們所採用的磊晶方法為有機金屬化學氣相磊晶法(metalorganic vapor phase epitaxy)所採用的反應分子源為 TMGa、TMIn、NH₃，先在 sapphire 基板上面以 1075 °C 成長一層約 1 μm 的砷摻雜 n-型氮化鎵薄膜，然後分別以 800 °C、820 °C 以及 850 °C 成長約 100 nm 的砷摻雜氮化銻鎵薄膜。另外，在砷的同價位元素摻雜氮化鎵薄膜的樣品製備方面，其製備方法與前述略同，所選用的砷摻雜源為 TBAs，分別在 800 °C、1000 °C 的磊晶溫度成長氮化鎵薄膜。

三、結果與討論

對於砷的同價位元素摻雜於氮化鎵的研究方面，我們對於不同磊晶溫度以霍爾電性量測(Hall measurement)、冷激光(Photoluminescence)以及拉曼散射(Raman scattering)來探討砷摻雜於氮化鎵薄膜對於薄膜電性及光性的影響。對於一般的 MOCVD 成長氮化鎵薄膜，要達到 10^{17} cm^{-3} 左右的電子濃度，其磊晶溫度都要在 1100 °C

左右，然而，當我們在氮化鎵薄膜的磊晶過程中摻雜砷原子後，如圖一所示，只要在 900 °C、950 °C 的磊晶溫度下，氮化鎵薄膜的電子濃度就可以達到 $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，而且在 950 °C 的磊晶溫度下，其電子遷移率仍有 $125 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。反觀未摻雜砷原子的氮化鎵薄膜，其電子濃度高達 $\sim 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，而且電子遷移率隨著磊晶溫度下降而急遽下降，這是因為在較低的磊晶溫度下，在磊晶界面參與薄膜成長的原子移動率較低，在這些原子尚未移動到較適合成長的位置時，就與薄膜鍵結成長，形成許多的錯位結構缺陷，使得薄膜品質下降。由我們的實驗結果，我們認為同價位砷原子的摻雜，有助於我們在較低的溫度成長氮化鎵薄膜，這有可能是因為砷原子在磊晶界面具有增加參與磊晶的原子在表面移動率的效果，使得薄膜中的錯位缺陷

減少。當磊晶溫度低於 900 °C 以下時，由於磊晶溫度過低，即使是砷原子摻雜於氮化鎵薄膜中，也不足以彌補因為磊晶溫度降低所造成的薄膜品質下降，所以這時候薄膜的電子濃度急遽上升至 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，而電子遷移率也滑落至 $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 左右。

圖二是我們用拉曼散射對於不同磊晶溫度下所成長的砷摻雜氮化鎵薄膜的量測結果，如圖所示，E₂ 的特徵頻譜峰值位置(peak position)以及半高寬(FWHM)並沒有太大的變動，但是在此圖右上角的插圖內，我們可以清楚的看到 A₁(LO)的頻譜峰值有明顯的從 740 cm^{-1} 紅位移(red-shift)至 730 cm^{-1} ，這種現象在以往低於 650 °C 成長的未摻雜之氮化鎵薄膜中也曾出現過，主要是由於薄膜在低溫成長時，產生品質較差的立方結構摻雜相之氮化鎵。然而當薄膜中有砷原子取代氮原子時，所造成舒張性應力(tensile-strain)或是原子質量變大時(砷原子的質量較大於氮原子)，也同樣有紅位移的現象。倘若是由於砷原子的摻雜而造成立方結構相的出現，則 E₂ 的位置將會有明顯的紅位移，且立方結構的 TO mode 應該會出現。但是在我們的量測結果中，並未發現這些現象，所以我們推論 A₁(LO)的紅位移應該是由於砷原子摻入取代氮原子所造成的舒張性應力所致。對於 E₂ 的位置，我們跟未摻雜的氮化鎵薄膜的 E₂ 位置相比較，結果發現砷摻雜的氮化鎵薄膜的 E₂ 位置約為 568 cm^{-1} ，而未摻雜的氮化鎵薄膜的 E₂ 位置在 566.5 cm^{-1} ，由於理論計算的未受應力(unstrained)的氮化鎵薄膜的 E₂ 位置為 568 cm^{-1} ，所以我們認為砷原子摻入氮化鎵薄膜後，有助於舒緩氮化鎵薄膜成長於三氧化二鋁基板所造成的應力。

圖三是砷摻雜氮化鎵薄膜的 18K-PL 發光頻譜，主要靠近氮化鎵能隙位置的發光峰值共有三個，分別是 I₂、I₁ 及 I₃，其中 I₂ 所代表的是被束縛在施子的激子(donor-bound exciton)的發光，而 I₁ 所代表的是束縛在受子的激子(acceptor-bound-exciton)的發光，I₃ 在所代表的是薄膜中與氧污染有關[1][2][3]或是

與束縛在螺旋錯位缺陷的激子(exciton bound to screw dislocation)有關的發光[4]。在我們的實驗結果中，我們發現若未摻雜砷原子於氮化鎵薄膜中，則 I_2 的發光峰之半高寬會隨著磊晶溫度下降而從 20meV 變寬至 65meV，然而當有砷原子摻雜於氮化鎵薄膜中時，在 850 到 1050 的磊晶溫度範圍內，其半高寬可以一直維持在 30~40 meV 左右，這也和我們之前霍爾量測的結果相吻合，表示砷原子的摻雜可以讓氮化鎵薄膜的磊晶溫度降低至 900~950，而仍然有良好的發光特性。

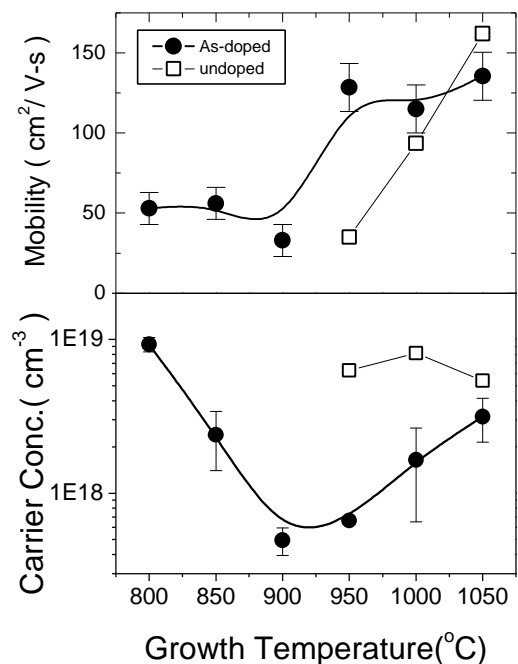
本計畫的另一項主題是氮化鎵薄膜的磊晶與特性分析，圖四是分別為 850、820 以及 800 所成長之氮化鎵薄膜的原子力顯微鏡(AFM, atomic force microscopy)的結果。很明顯地，當磊晶溫度從 850 下降至 800 時，氮化鎵薄膜表面的突起島狀結構的平均尺寸從 84nm 增加到 146nm。從表面看來，隨著磊晶溫度下降，表面的白點數量也變多，依據其他文獻報告，這些白點應該和鎵原子的空間濃度分佈不均勻有關[5]。另外一方面，當磊晶溫度下降，有助於鎵原子溶入於薄膜中，使得薄膜中鎵的組成提高，這也會造成薄膜中的應力(strain)變大，隨著彈性應力的舒緩，薄膜的表面也就變得更不平整。在這三個樣品當中，都可以清楚的看到薄膜表面有許多的黑點，這些黑點就是所謂的 V-defect，這些 V 型缺陷形成的原因，主要是從底下那層氮化鎵薄膜中的 threading dislocation 延伸至薄膜表面所造成的，這些在薄膜表面所形成的倒金字塔型的缺陷會在薄膜中形成非發光性的復合中心。

圖五所表示的是這三個不同磊晶溫度所成長的氮化鎵薄膜的冷激光發光光譜圖，從主要發光峰值位置看來，當磊晶溫度從 850 下降至 800 時，發光譜線位置從 3.3eV 下降至 3.19eV，從可以推論[6]薄膜中鎵的組成從 7.8% 增加至 12%。從近能隙發光光譜的半高寬看來，在我們的實驗條件下，在 820 的磊晶溫度下，半高寬下降至約 27meV，但是當磊晶溫度繼續下降至 800 時，薄膜因為較多的鎵溶入，使得

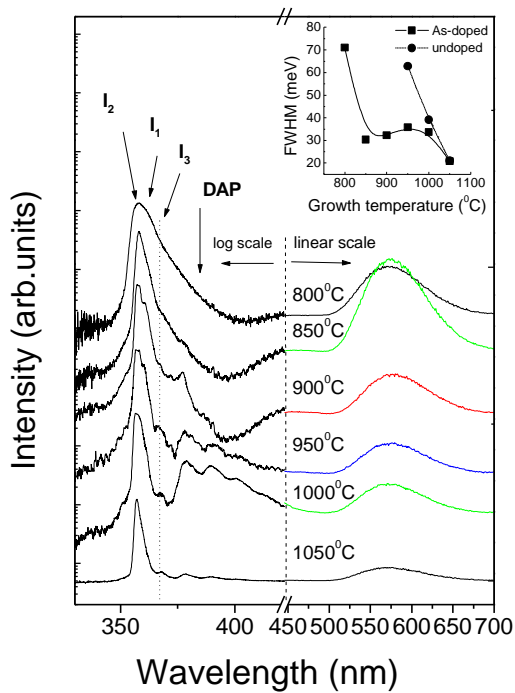
薄膜品質開始變差，其半高寬也增加至 35meV。

四、計畫成果自評

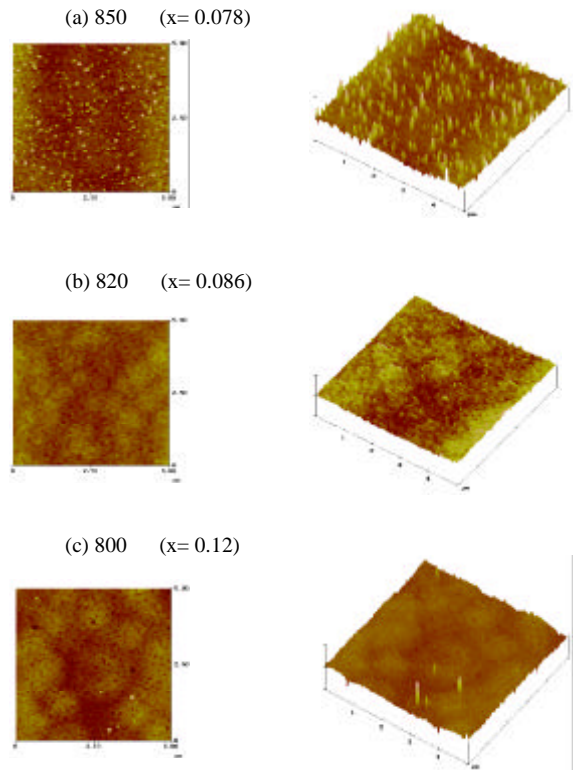
在這個計畫中，我們對於砷摻雜於氮化鎵薄膜的磊晶特性有初步的了解，我們發現當砷摻入於氮化鎵薄膜中，能夠使得磊晶溫度能夠降低，以減少高溫磊晶過程中各個反應源之間的副反應發生。對於氮化鎵的薄膜磊晶方面，當磊晶溫度降低時，的確有助於鎵原子融入於薄膜之中，提高鎵的組成，但是也會有鎵組成分佈不均勻的現象發生，而產生薄膜品質下降，所以在氮化鎵的磊晶品質方面，磊晶溫度的選擇是一項重要的因素。



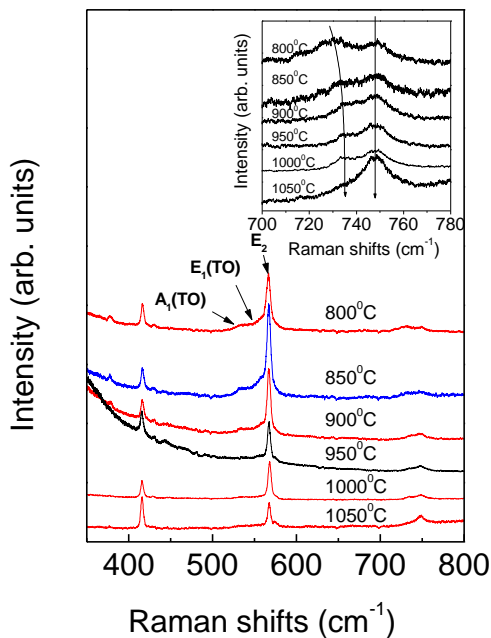
圖一、霍爾電性量測與磊晶溫度的關係圖



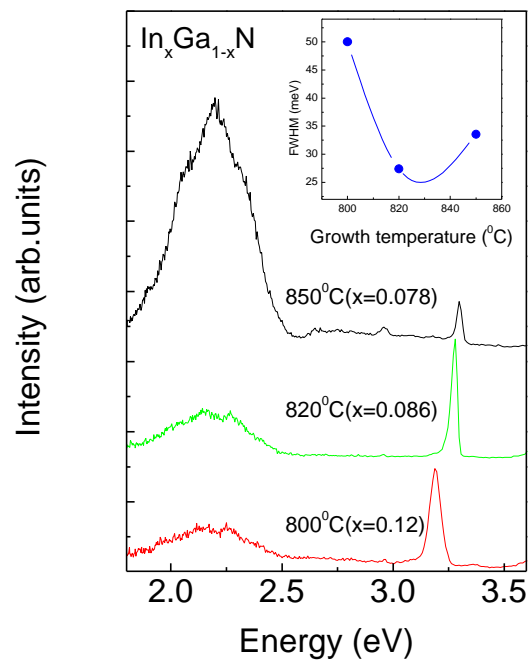
圖二、不同磊晶溫度成長的氮化鎵薄膜之冷激光發光光譜圖



圖四、在不同溫度所成長 InGaN 薄膜表面 2D 與 3D 的 AFM 影像圖



圖三、不同磊晶溫度成長氮化鎵薄膜的拉曼散色光譜圖



圖五、InGaN 薄膜之 18K PL 光譜，右上角插圖為 near-band-edge emission 的半高寬

五、參考文獻

[1] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2071.

[2] S. Fischer, C. Wetzel, W. Walukiewicz, E. E. Haller, in: R. D. Dupuis, S. Nakamura, F. A. Ponce, J. A. Edmond (Eds.), *Gallium Nitride and Related Materials. First International Symposium, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol.395, 1996, p.571, and references therein.

[3] S. Fischer, C. Wetzel, W. L. Hansen, E. D. bourret-Courchesne, B. K. Meyer, E. E. Haller, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2716.

[4] Y.G. Shreter, Y.T. Rebane, *Proc. Int. Conf. "Extended Defects in Semiconductors-96"*, Giens, France, 7-12 September, 1996.

[5] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, P. G. Middleton, S. C. Bayliss, I. Fletcher, W. Van der Stricht, P. De-meester, I. Moerman, *Mat. Sci. Eng. B* **59**, 288 (1999).

[6] W. Shan, B. D. Little, J. J. Song, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3315 (1996).