

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

氮化物材料及元件結構之光電特性與布里淵散射研究

Studies on the Electrical and Optical Properties And Brillouin Scattering of GaN-Related Materials and Structures

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-056

執行期限：89年8月1日至90年10月31日

主持人：李明知 交通大學電子物理系

共同主持人：陳文雄、陳衛國 交通大學電子物理系

一、中文摘要

在本計畫中，我們利用冷激光光譜 (Photoluminescence, PL)、拉曼散射 (Raman) 等方法，研究鎂、銦共同摻雜之氮化鎵薄膜的光學特性。並針對其亞穩態 (metastable) 的行為作分析，監測冷激光光強度在低溫時隨時間的變化情形。不同波長的強度皆隨著時間慢慢衰減，藉由衰減時間常數的不同加以研究，顯示出共同摻雜 In、Mg 之 GaN 的鎂相關淺層受子能階 (Mg^0) 上的態密度多於只摻雜 Mg 之 GaN。此外，從 400nm 在不同溫度冷激光光強度隨時間的變化及阿瑞尼士圖推算出介於鎂相關的淺層受子能階 (Mg^0) 與深層受子能階 (dMg) 間的活化能約為 103meV，此值大於未摻雜 In 樣品的 69meV，這表示摻入 In 後增加了一些位能障。

關鍵詞：冷激光光譜，亞穩態，阿瑞尼士圖，活化能。

Abstract

Optical properties of In-doped GaN:Mg grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition have been investigated by photoluminescence (PL)

measurements. Metastable behavior of rather slow emission had been observed. It can take several hours for free holes to relax to equilibrium, pointing out that In-impurities hinder the transition rate. Temperature dependence of PL has shown that the potential barrier for the free hole was raised to ~103 meV as compared to 69 meV without In incorporation.

Keywords: photoluminescence, metastable, Arrhenius plot, activation energy.

二、緣由與目的

氮化鎵和其它三族氮化物半導體仍是目前最受矚目的光電半導體材料，其能隙為直接能隙，頻譜可由 6.2eV 調變至 1.9eV，幾乎涵蓋了紫外光以及整個可見光的波長範圍，且具有相當良好的發光效率，因此極適合應用在藍、綠光二極體，紫光雷射元件等^{1,2}。

儘管已經完成了許多的發展，但 p 型氮化鎵材料的導電性，仍有許多待克服的

問題。目前為止，Mg 是最常被使用的 p 型摻雜雜質，然而其電洞載子活化率卻始終難以有效的提升。影響 p 型 GaN 電洞活化的因素一般歸納為：(1) 因 GaN 材料本質傾向於 n 型所以必須摻入 p 型受體 (acceptor)，以形成 p 型半導體，但大部份 p 型摻雜物受體能階較深，難以活化且易被氫原子所侷限。(2) GaN 自身的 N 空缺陷，O 雜質及其他自身缺陷 (native defect) 都因藉由磊晶成長過程的調變來控制^{3,4}。因此 p 型 GaN 的薄膜一直是發展氮化物發光元件的瓶頸之一。

根據本實驗室以前所作的同電子性 In 摻雜於 GaN 薄膜的研究顯示，在長晶的過程中加入適當的 In 原子，證實有減少缺陷 (e.g. : dislocation、 V_N 、 V_{Ga})^{5,6}，改善薄膜品質及表面平整度；對於光性而言，PL 的 I_2 及拉曼光譜的 E_2 模之半高寬皆有變窄的趨勢；對於電性而言，也有提高載子遷移率及降低背景載子濃度。基於以上研究結果，於是我們選擇同電子性的 In 原子做為共同摻雜的元素。

本計畫主要是利用拉曼散射，冷激光光譜等量測方法來研究鎂、銦共同摻雜之氮化鎵薄膜的光學性質，並更進一步地對其亞穩態的行為進行研究，以了解 In 摻入 GaN:Mg 薄膜後其內部物理現象的改變。

三、結果與討論

Fig.1 顯示出變化不同 TMIn 流量，分別為 0, 100, 250, 400 sccm 摻雜 GaN:Mg (250 sccm) 樣品未經熱處理過的低溫 (21K) PL 光譜圖。在相同的激發光功率密度下 (500 Wcm^{-1})，390 nm ($\sim 3.2\text{eV}$) 的發光能帶明顯地因為 In 摻雜而增強。根據 Kaufmann *et al.*⁷ 的研究指出，濃度大於 $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的 GaN:Mg 在高激發光功率

密度下 (500 Wcm^{-2}) 僅會出現位於 430nm ($\sim 2.88\text{eV}$) 的發光能帶，但在本實驗中除了 430 nm 之外還有 390 nm 的 Mg 相關躍

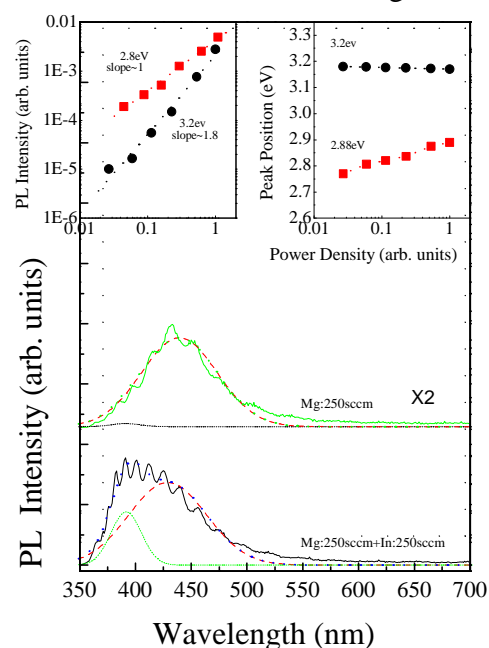


Fig.1 摻雜 In 與未摻雜 In 之 GaN:Mg 室溫 PL 光譜。虛線部分為以高斯函數模擬之譜線 可清楚看出有 390 nm 及 430 nm 兩個發光能帶 右上插圖為其發光強度及位置與激發光功率密度的關係。

遷，我們相信這與同電子性的 In 摻雜有關，因此同時也研究了發光強度及位置與激發光功率密度的關係，如 Fig.1 右上方插圖所示，發光強度相對於激發光強的對數關係斜率為 1.8，而位置則與激發光強無關，這是典型的 p-GaN 躍遷行為⁷，表示 390 nm 發光能帶與 In 的摻雜沒有直接關係。一如所預期地，In 並非直接取代 Mg 的相關能帶，而僅是些微地改變躍遷峰的位置。

根據之前的研究顯示，同電子性摻雜可以減少缺陷及空位^{5,8}，而一般來說，390 nm 的發光能帶可歸因於自由電子到淺層隔離 (isolated) Mg 受子 (Mg^0X) 的激子躍遷，430 nm 的發光能帶則與深層施子 ($\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{N}}$) 一受子 (Mg_{Ga}) 對有關⁷。有鑑於此，可知同電子性摻雜會減低 V_N 及 V_{Ga} 的

密度，以致最終改變了 430 nm 發光能帶的態密度，正如同顯示在 PL 強度變化上。此外，我們從二次離子質譜儀(SIMS)的量測結果中也發現 H 雜質有減少的現象，由於

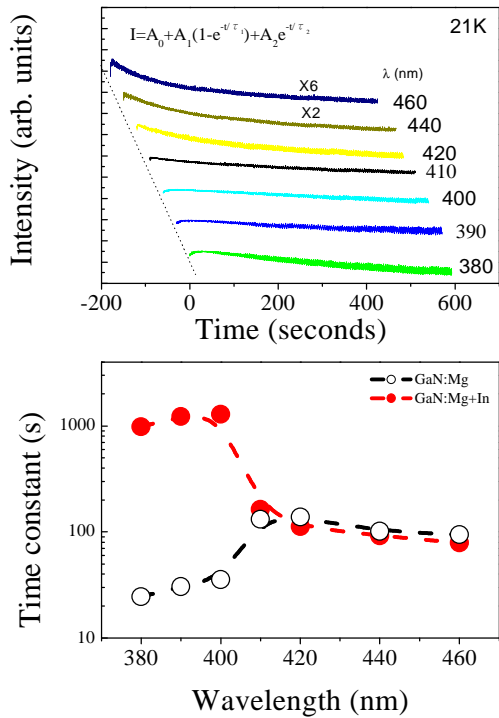


Fig.2 (a) 21K 低溫量測不同波長之 PL 強度對時間的關係 (b) In 摻雜與無 In 摻雜之 GaN:Mg 樣品的時間常數與波長的關係

430 nm 發光能帶的成因可能也與 $(V_N-H)^{+2}$ 複合施子到淺層受子的躍遷有關⁹，這表示 In 的摻雜不僅是減低了 H 雜質的密度，同時也增加了 390 nm 的強度，這與我們的 PL 量測結果一致。

為了深入瞭解 In 摻雜的效應對 PL 的躍遷機制有何影響，我們在相同的激發光強度下針對不同的波長，從 380 nm 至 460 nm，每隔 10 nm，以連續雷射激發量測 PL 強度與時間的關係，結果發現所有的 PL 強度皆隨著時間以蠻長的時間常數呈現震盪衰減。如 Fig.2(a) 所示，PL 強度震盪增減的原因是：當額外的光激電子先掉到淺層電子能階與淺層 Mg 受子及深層 Mg 複合受子結合時，PL 強度上升；而當電子被深

層中心(deep center)捕捉(trap)減緩掉下與電洞結合的速度，或是被重新激發至導電帶使得深層捕捉中心的未被佔據空態濃度改變，這個高位能障將使電子的再激發變得困難，並增加了在連續激發時，淺層 Mg 能階的復合時間(recombination time)。由於 PL 的強度衰減並非是純粹的指數關係，所以我們定義衰減常數 τ 是其最大值的 30%，從 Fig.2(b) 中可看出，在波長小於 400 nm 的情形中，In 的摻雜使得亞穩態的行為變得更明顯，時間常數也同時變大。顯而易見地， τ 可歸類為兩個部分：一為 $\tau < 400 \sim 1000$ s (380 ~ 400 nm)，另一為 $\tau > 400 \sim 100$ s (410 ~ 460 nm)，其中與 $\tau > 400$ 值與未摻雜 In 之 $\tau > 400$ 值相近，而 $\tau < 400$ 卻比未摻雜 In 之 $\tau > 400$ 值大了約一個數量級；這顯示紫光放射譜線與藍光放射譜線的機制有所不同。

從我們的實驗結果顯示，In 會影響 PL 的動態響應，特別是對於 390 nm 的躍遷，會增加位能障妨礙被 Mg 相關雜質束縛住的激子之復合，因此我們根據這些觀察提出下列看法：(a)在其它的穩定態之中，有一些是提供了位能障的 Mg 相關亞穩態^{5,10}。(b)In 摻雜 GaN:Mg 增加了 Mg 相關能

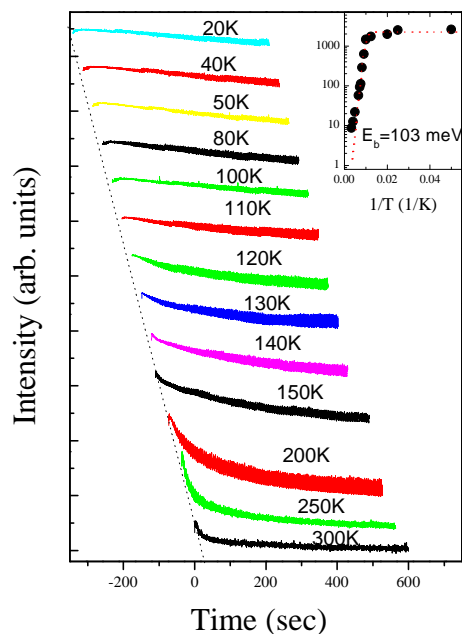


Fig.3 390 nm 譜線 PL 強度演變與溫度的關係。插圖內為 Arrhenius 圖 並由此圖推算出位能障能量為 103 meV

帶的位能障。由先前的討論得知，一旦 In 進入 GaN:Mg 後，深層 $Mg_{Ga}V_{NG}$ 施子會轉變為隔離 Mg 受子，隨後，In 雜質不規律地分佈在隔離 Mg 受子的周圍形成較深的位能井，使 390 nm 的 PL 強度衰減需要較的時間。

由於衰減時間相當地長，可見電子與電洞很有可能被這個位能障給捕捉住，而產生亞穩態的行為，所以我們進一步地量測了 390 nm 發光能帶與溫度的關係，以釐清此位能障究竟對 PL 強度的演變有何影響。結果如 Fig.3 所示，以電腦程式模擬完此動態光譜後，可以由 Arrhenius 圖(Fig.3 插圖)中溫度的倒數及時間衰減常數的關係^{5,10,11}，如下式：

$$\tau = \tau_0 \exp(E_b / kT) \quad (1)$$

其中 E_b 指的是亞穩態與淺層態之間的位能障。我們經由計算得到摻雜 In 的 GaN:Mg 位能障能量為 103 meV，大於未摻雜 In 的 GaN:Mg (69 meV)⁵，這個結果與我們先前的預測吻合。

四、結論

我們用 PL 量測來研究以 MOCVD 生長 In 摻雜 GaN:Mg 後的效應，顯然地，由於 In 的空間分佈不同所形成的位能障致使時間衰減常數變長，此使自由電洞的躍遷介於亞穩態與淺層態(Mg^0)之間的位能障能量約為 103 meV，此外，In 的摻雜也使得由 Mg 摻雜所造成的 390 nm 躍遷增強。

五、參考文獻

- [1] H.Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **28**, L2112 (1998).
 [2] S. Nakamura, N. Iwasa, M. senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl., Part 1 **31**, 1258 (1992).
 [5] C. K. Shu, J. Ou, H. C. Lin, W. K. Chen, and M. C.

Lee, Appl. Phys. Lett. **73**, 641 (1998).

- [6] H. M. Chuang, W. C. Chuang, Y. C. Pan, C. C. Tsai, M. C. Lee, W. H. Chen, W. K. Chen, C. I. Chiang, C. H. Lin, and h. Chang, Appl. Phys. Lett. **76**, 897 (2000).

- [7] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic, and P. Schlotter, Appl. Phys. Lett. **72**, 1326 (1998).

- [8] H. Kumano, K. -I. Koshi, S. Tanaka, I. Suemune, X. -Q. Shen, P. Riblet, P. Ramvall, and Y. Aoyagi, Appl. Phys. Lett. **75**, 2879 (1999).

- [9] F. Shahedipour and B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett. **76**, 3011 (2000).

- [10] J. Z. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, A. Salvador, A. Botchkarev, and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **69**, 1474 (1996).

- [11] C. Johnson, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. Asif Khan, and C. J. Sun, Appl. Phys. Lett. **68**, 1808 (1996).