

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用 X 光吸收光譜對三五族氮化物之摻雜效應研究

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-058

執行期限：89 年 08 月 01 日至 90 年 10 月 31 日

主持人：陳文雄 國立交通大學電子物理學系

一、中文摘要

我們對摻雜鎂的氮化鎵薄膜進行鎵的 x 光吸收光譜研究，發現隨著摻雜濃度的增加，近邊緣 x 光吸收光譜的極化相關性會隨之減低，顯示在六方晶相中有立方晶相的產生。由延伸邊緣的 x 光吸收光譜研究的分析，我們發現摻雜相關的缺陷，在樣品中是以非等方向性的方式形成的，並且由於立方晶相以及缺陷的產生，以至於德拜溫度隨之減低以及吸收振幅函數的非建設性干涉隨之產生，造成配位數隨著摻雜濃度的增加而大幅減低的結果。

關鍵詞：x 光吸收光譜、氮化鎵、鎂摻雜

Abstract

Ga K-edge x-ray absorption measurements were employed to investigate Mg-doping effects in GaN samples. Strong polarization-dependent x-ray absorption near-edge structures become less pronounced with increasing doping concentration, indicating the formation of a mixing-phase structure of cubic and hexagonal phases. Analysis of the extended x-ray absorption region of the spectra revealed doping-related defects such as vacancies, substitutions, and interstitial occupations. They were formed anisotropically in the crystal c axis direction and its perpendiculars. Disorderliness arising from phase mix and defects is believed to have lowered the Debye temperature of the doped GaN films and caused the destructive interference of the absorption fine-structure oscillation functions. These effects were taken into account for the observed large coordination number reductions in our samples.

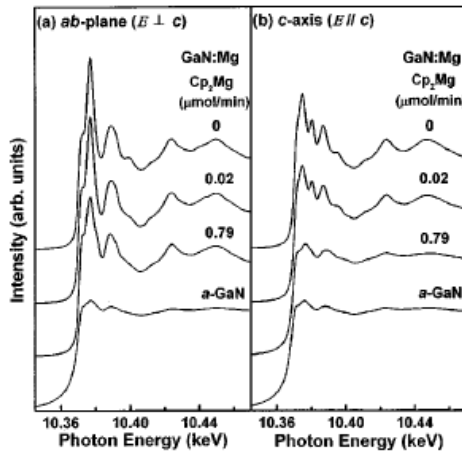
Keywords: x-ray absorption spectroscopy, GaN, Mg, doping

二、緣由與目的

由於三族氮化物具有極寬的直接能隙且有高的熱穩定性，因此在短波長發光元件、光偵測器、高溫元件以及高功率光電元件的應用上極具潛力[1]。其元件物理發展上最重要的問題之一，就是 p 型氮化鎵的電洞活化率無法有效提高，以致高效能元件的製作仍有一定的困難[2]。至今為止，鎂仍被認為是最有效的 p 型摻雜之一。然而，其活化率目前仍在約百分之十以下，因此要達到符合元件製作水準的電洞濃度，鎂的摻雜通常要到超過每立方公分十的二十次方以上的數量。最近的研究顯示，在如此高濃度摻雜的情形下，六方晶格會因侷域應力與堆疊錯誤而產生扭曲[3]，也有研究發現在高濃度鎂摻雜的樣品中，發現一些摻雜相關的缺陷。因此在本計畫中，我們運用 x 光吸收細微結構 (XAFS) 量測，對一系列不同濃度鎂摻雜的樣品進行研究，並且進行各種可能形成的缺陷建立模型進行模擬與分析。

三、結果與討論

圖一是我們對我們的氮化鎵樣品進行 x 光吸收近邊緣結構 (XANES) 的譜圖。我們發現最高濃度摻雜的樣品 (α -GaN)，由於其混晶的特性，其譜圖並不隨入射電場的極化方向而改變；然而其他較低濃度摻雜的樣品，由於其導帶 p 軌域的狀態密度 (p-DOS) 具有非等向性的空間分布[4]，因此其 x 光吸收近邊緣結構的譜圖，顯現出

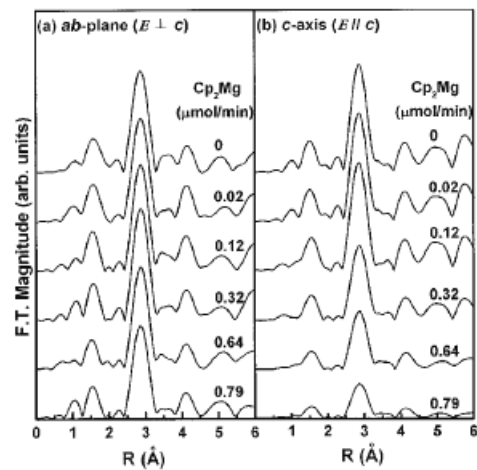


圖一

高度的極化相依的特性。由圖一中我們觀察到，隨著摻雜濃度的增加，XANES 譜圖的振盪幅度會隨之衰減，顯示導帶的電子密度是隨之減低的。這個趨勢和我們先前在冷激光光譜中所觀測到，近能帶邊緣躍遷的強度隨著鎂融入率的增加而減低的趨勢是一致的[5]。我們也觀察到，在入射電場平行 c 軸方向時，此衰減效應較入射電場垂直 c 軸方向時要顯著，顯示鎂摻雜對 c 軸 p-DOS 的影響，比對 ab 軸 p-DOS 的影響要顯著。

圖二是延伸邊緣 XAFS (EXAFS) 量測波數平方加權結果的傅立葉轉換強度對徑向距離的結果。我們也觀察到，在入射電場平行 c 軸方向時，傅立葉轉換強度衰減的效應，較入射電場垂直 c 軸方向時要顯著。對以上結果作分析，我們可以得到第一層鍵長， $R(\text{Ga-N})$ ，第一層的配位數， $N(\text{Ga-N})$ ，第二層鍵長， $R(\text{Ga-Ga})$ ，以及第二層的配位數， $N(\text{Ga-Ga})$ 。

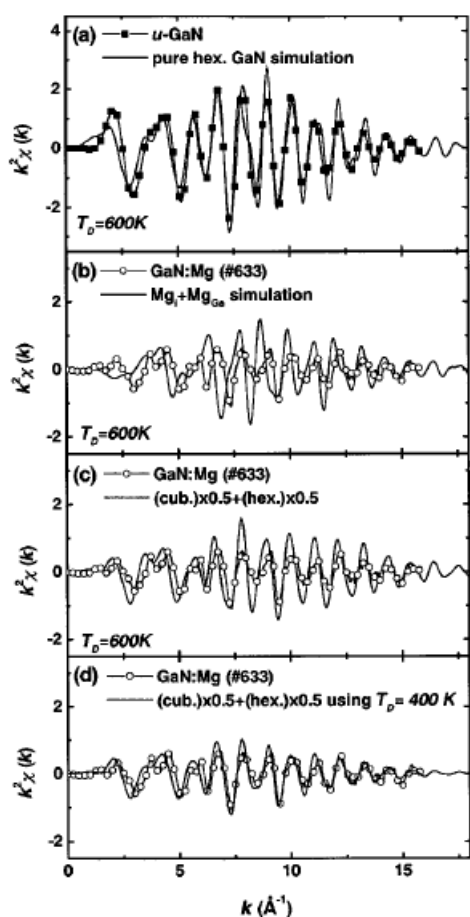
我們發現不管在哪一個極化方向， $R(\text{Ga-N})$ 皆會隨著鎂融入率的增加而有些微減少，而第二層鍵長， $R(\text{Ga-Ga})$ ，不管在哪一個極化方向，皆會隨著鎂融入率的增加而有些微增加。 $R(\text{Ga-N})$ 的減少與 $R(\text{Ga-Ga})$ 的增加，我們相信是由於鎂原子半徑較鎵原子的半徑要大的緣故[6]。隨著鎂原子的融入，會把氮原子推向鎵原子，造成 $R(\text{Ga-N})$ 的減少；而 $R(\text{Ga-Ga})$ 的增長，可能是因為鎂原子的融入，導致有鍵角的變形所致。此外，我們亦發現 $N(\text{Ga-N})$ 與 $N(\text{Ga-Ga})$ 會隨著鎂融入量的增加而減低。並且減低的幅度，在電場平行 c 軸方向時



圖二

較電場垂直 c 軸方向時要顯著。由於氮的空缺與鎵的空缺的形成能量不高[7]，因此上述現象可能被認為是由於空缺缺陷所造成。可是我們進一步發現，配位數的減少是非等向性的，並且由我們的拉曼光譜量測結果，我們發現晶格結構並無明顯改變，因此我們認為，配位數減少的主因應該是由其他原因所造成。為瞭解配位數在電場平行 c 軸方向上大量減低的情形，我們建立模型對 α -GaN 的樣品的 EXAFS 量測結果進行模擬。

我們首先將我們的對未摻雜氮化鎵的模擬結果和實驗結果比較，確知我們在未摻雜樣品的模擬，可以得到很好的結果，如下頁圖三(a)所示。之後我們將 $1V_N$ 、 $1V_{\text{Ga}}$ 、 $1Mg_{\text{Ga}}$ 、 $1Mg_i$ 、 $2Mg_{\text{Ga}}$ 、 $2Mg_i$ 等因素加入模型中，去模擬 α -GaN 的量測結果，發現其振幅的衰減程度都不足以和實驗數據相符合，由於鎂的融入率的限制，以及晶形仍維持一定的水準，因此更多的鎂或是空缺的情形並不符合實際的情形，因此不列入考慮。然而 $1Mg_{\text{Ga}}+1Mg_i$ 的情形，卻可能得到令人滿意的結果，如圖三(b)所示。兩者振動頻率上的差別，主要是由 Mg_i 所造成的。此外也有研究顯示，隨著鎂的融入，也可能會有立方晶相的產生，因此我們將圖三(b)的模型，與立方晶相模擬的譜圖各使用五成作疊加，產生如圖三(c)的結果，發現相差已經減低到相當的程度，但是振幅仍然太大。由於樣品的德拜溫度會隨著雜質的摻入而減低，因此我們將模擬的德拜溫度，由 600K 降到 400K，因此可以得到如圖三(d)所示最好的模擬結果。



圖三

四、計畫成果自評

透過 x 光吸收光譜以及對譜圖建立模型模擬的方法，我們首次發現高濃度鎂摻雜，會有 Mg_i 、 Mg_{Ga} 以及立方晶相的產生，以及最佳德拜溫度降低的現象，相信對三五族氮化物摻雜效應的物理特性研究，具有深入的影響。

五、參考文獻

- [1] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyaku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **37**, L309 (1998).
- [3] S. Y. Tsen, D. J. Smith, K. T. Tsen, W. Kim, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **82**, 6008 (1997).

- [4] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, Z. Liliental-Weber, E. M. Gullikson, J. H. Underwood, R. C. C. Perera, and T. J. Drummond, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2711 (1997).
- [5] B. Schineller, A. Guttzeit, P. H. Lim, M. Schwambara, K. Heime, O. Schon, and M. Heuken, *J. Cryst. Growth* **195**, 247 (1998).
- [6] S. G. Lee and K. J. Chang, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 138 (1999).
- [7] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **50**, 8067 (1994).