

微結構之顯微電性量測(3/3)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：94-2112-M-009-003

執行期間： 94 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

計畫主持人：陳衛國

共同主持人：李明知、陳文雄

計畫參與人員：柯文政、李寧

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫
及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：交通大學電子物理系

中 華 民 國 年 月 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

微結構之顯微電性量測(3/3)

計劃編號: 94-2112-M-009-003

執行期間: 94/8/1~95/7/31

主持人：陳衛國 交通大學電子物理系

一、中文摘要

在本計劃執行之三年期間,我們對於氮化物表面 V 型微結構(V-shaped structure)、六角丘狀微結構(hillock)以及奈米粒微結構(nanostructure)進行空間解析的電性量測及光性量測,並且提出結合電性與光性的物理模型。

在氮化鎵 V 型微結構當中,原子力顯微鏡量測到的局域電流密度較平坦處提高三個數量級以上,起始電壓值也由平坦處之 3.25V 降低至 0.5~0.8V。另外將微拉曼光譜的 $A_1(LO)$ 藍移量配合 Cowley-Sze 模型進行模擬,發現在 V 型微結構內有密度高達 $8 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 的表面電子聚集在受體表面態當中,導致電流傳導能障降低。同樣在氮化鋁鎵的 V 型微結構當中也發現到約 $6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 的表面態密度。配合近場光學顯微術,我們認為在 V 型微結構內同時存在的 337nm 和 350nm 發光分別為氮化鋁鎵的近邊緣躍遷,以及經由深層能階的躍遷。

相對的,在氮化鋁鎵丘型微結構當中卻僅發現到 350nm 的發光躍遷,而沒有平坦處出現的 341nm 發光。由變溫螢光光譜的 S-shape 行為,我們認為不同發光波長是由於丘型微結構中央與周圍平坦處的鋁組成不同所致,丘型微結構之中央鋁組成為 4%,遠低於平坦處之 11%。

再者,我們亦成功地利用流量調制

磊晶技術完成全世界第一個不同高度系列之氮化鎵奈米粒微結構。當高度降低至 6.5nm 時,由於量子侷限效應氮化鎵奈米粒的發光波長已可由 1700nm 降至 1100nm。除此之外,對於氮化鎵奈米粒微結構我們發現最佳之發光半高寬為 70meV,利用 Burstein-Moss 效應模擬推估,在奈米粒微結構當中之自由電子密度約為 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

二、英文摘要

Nitride microstructures, such as GaN and AlGaN V-shaped structure, AlGaN hillocks and InN nanostructures have been studied comprehensively in this project.

Conductive atomic force microscopy results indicate that the current inside the GaN V-shaped structure have a value about three-orders of magnitude higher than the outside flat region. Such a result can be attributed to the lower turn-on voltage (0.5~0.8V) in the V-shaped region as compare to that (3.25V) in the flat region. By using micro-Raman, together with Cowley-Sze's model, it suggests that there is surface electron charges with a density as high as $8 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ accumulated at surface of GaN V-shaped structure.

As for AlGaN V-shaped structure, nearly the surface charge density is

reduced to 10^{12} cm^{-2} , which is two-order in magnitude lower than that in GaN V-shaped region. Near-field scanning optical microscopy measurement reveal that, in addition to 337nm band-to-band emission, an emission of 350nm, associated with impurity transition, is also occurred in AlGaIn V-shaped structure.

Quite different optical behavior were observed for AlGaIn hillocks. Two emission peaks are observed. One is 351 nm, located at center area of hillock, the other is 341nm, occurred mainly peripherals of AlGaIn hillocks. The S-shaped temperature-dependent photoluminescence as well as EDX results clearly indicate the Al content in AlGaIn hillock varies significantly from 11% at peripherals to only 4% at center region.

Finally, we also carried out successfully for the first time a series of InN nanostructure growth having strong quantum confinement effect using flow-rate modulation epitaxy. By tuning the dot height from 35nm to 6nm, the corresponding emission peak is reduced from 1700 to 1100nm. The FWHM of photoluminescence and electron concentration fitted by Burstein-Moss effect are typically of 70meV and $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, which comparable to that of InN bulk film, indicating of superior quality of our FME-grown InN nanostructure.

三、緣由與目的

近年來國內外各大研究團隊開始積極投入氮化物微結構的微觀特性量測研究,這是因為當微結構尺寸降低至量子侷限效應的範圍時,微結構將具有低維度且如同原子能階般的態密度,如果發展以微結構為主的半導體雷射將可以大幅度提昇發光效率同時具有較低起始電流 (45 A/cm^2 , 低於量子井雷射八倍) 及高溫度穩定性。對於氮化物而

言,最著名的例子莫過於由於在氮化鎵鎵量子井結構內由於相轉變(phase separation)所形成的高鎵組成的氮化鎵鎵奈米微結構 這些高鎵組成氮化鎵鎵奈米微結構能夠提升氮化鎵鎵量子井的發光強度,甚至可以忽略密度高達 10^{10} cm^{-2} 由線錯位缺陷(dislocation)所產生的非輻射複合效應。

截自目前為止,對於氮化物微結構的基礎電性研究仍然相當缺乏,更遑論將光性與電性特性結合的模型 這三年當中,我們建立一套顯微電性量測技術,以期對於V型微結構、六角丘狀微結構以及奈米粒微結構的光電物理特性進行完整的研究。

四、實驗步驟

本實驗採用低壓有機金屬化學氣相沉積系統(MOVPE)成長所需之氮化物微結構。在藍寶石基板上先於 575 成長氮化鎵緩衝層後,再升溫至 1120 成長氮化鎵薄膜,此時氮化鎵表面即佈滿密度為 10^7 cm^{-2} 的 V 型微結構。同樣的對於氮化鋁鎵薄膜,我們也能成長出相同密度的 V 型微結構。除此之外,若我們提高低溫氮化鋁緩衝層溫度則發現氮化鋁鎵表面型貌會轉為成長出六角丘狀微結構。

對於氮化鎵奈米粒微結構之成長,我們首先成長出平坦的氮化鎵緩衝層,然後降低成長溫度至 600~700 利用流量調制磊晶模式(flow-rate modulation epitaxy)成長出不同大小的氮化鎵奈米粒微結構。

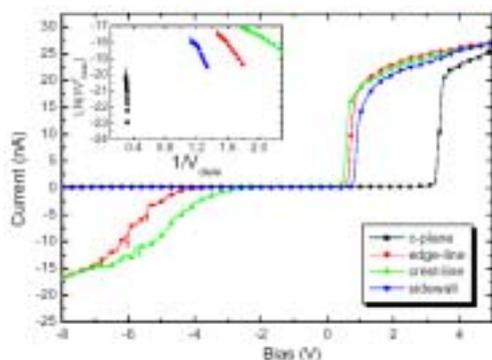
在樣品分析方面,我們利用原子力顯微鏡(AFM)設備搭配導電型的探針掃描局域表面電位及電流的分布,並且解析出微結構對於表面態密度之空間分布以及對於大範圍元件結構的影響。除此之外,我們利用微拉曼光譜及微螢光光譜分析電子在這些微結構區域內的局域性聚集對於光譜的影響。

對於AFM相關量測,我們使用於本計劃執行期間購買的NT-MDT公司

出品Solver HV系統。至於微螢光光譜及微拉曼光譜系統則是為本實驗室自行架設,我們使用100倍的顯微鏡頭將325nm雷射光聚焦至試片,其光點直徑大小約1.5 μm 。

五、結果與討論

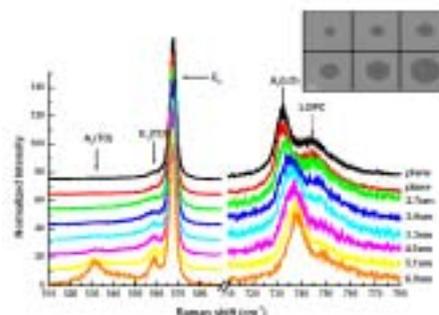
氮化鎵表面的V型微結構為倒金字塔狀、大小約2.5 μm 。我們利用原子力顯微系統的導電探針進行空間解析的電流分布量測,發現微結構區域內較平坦出的局域順向電流值高出三個數量級以上,如圖一所示。



圖一 V型微結構的局域電流-電壓特性

由圖一我們可以發現和平坦處相比,V型微結構區域的順向起始電壓(turn-on voltage)降低至1V以下,代表氮化鎵蕭基能障高的空間分布並不均勻。回顧Cowley-Sze模型,當電子被侷限在受體表面態(acceptor-like surface state)時,為了確保整個系統的熱平衡狀態,會半導體表面具有較低的表面位能,以及較低的金屬-半導體蕭基能障高。因此我們認為在V型微結構區域內具有較高的能態密度,使得電流較容易通過V型微結構的區域。

為了驗證在V型微結構區域內較高的表面能態密度,我們另外進行不同大小的V型微結構的微拉曼光譜量測(micro-Raman spectra),以計算表面電子密度,如圖二所示。



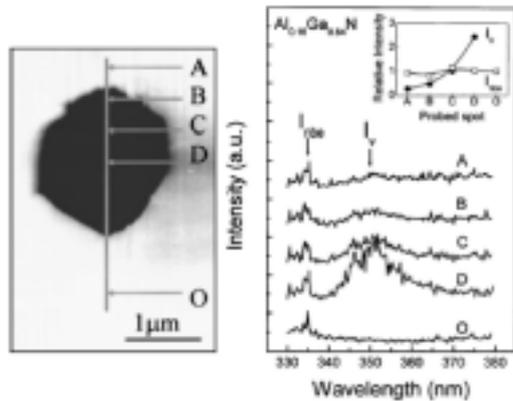
圖二 不同尺寸V型微結構的微拉曼光譜分析

當氮化鎵V型微結構的大小由2.7 μm 增加至6.0 μm 時並不會產生 E_2 模的波數位移,代表沒有應力累積或是釋放。相反的我們卻觀察到 $A_1(\text{LO})$ 模在微結構域內有藍位移的現象,這是由於表面光學聲子以及聲子(phonon)和電子的耦合效應,在平坦表面拉曼位移波數大約在 734cm^{-1} ,而在V型微結構區域內隨著尺寸大小增加,逐漸增加至 740cm^{-1} 。利用聲子與電子耦合的關係,我們計算出在V型微結構內的電子密度在6.0 μm 的V型微結構達到 $8 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 。

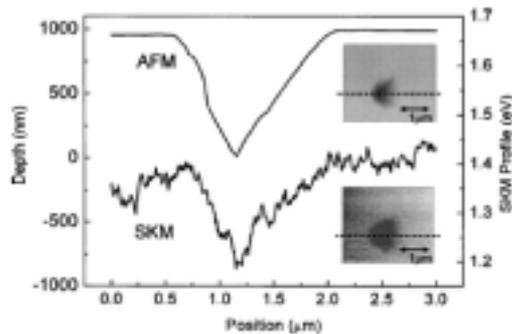
除了二元的氮化鎵V型微結構之外,我們也對於氮化鋁鎵($\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$)表面V型微結構進行光性與電性量測。利用近場光學顯微術對氮化鋁鎵($\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$)表面直徑約1微米大小的V型微結構(V-shaped structure)進行空間解析的螢光光譜分析,我們發現除了337nm的氮化鋁鎵近邊緣躍遷(I_{NBE})之外,在V型微結構區域出現了一個新的譜峰,其波長在350nm左右,其發光強度甚至比近邊緣躍遷還要大2倍(如圖二(a))。由於在V型微結構內

由於在V型微結構內仍然可以看到氮化鋁鎵近邊緣發光,我們可以排除在V型微結構組成不均勻的效應,而歸因於微結構區域內表面能態的躍遷。結合空間解析光譜以及SKM表面電位分析的結果,顯示在氮化鋁鎵V型微結構當中,表面位能較平坦處相比

低了 200meV(如圖二(b))。利用 Cowley-Sze 模型模擬，我們發現氮化鋁鎵 V 型微結構內的能態密度約為 $6 \times 10^{12} \text{ 1/cm}^2\text{-eV}$ ，大約為平坦處的兩倍。



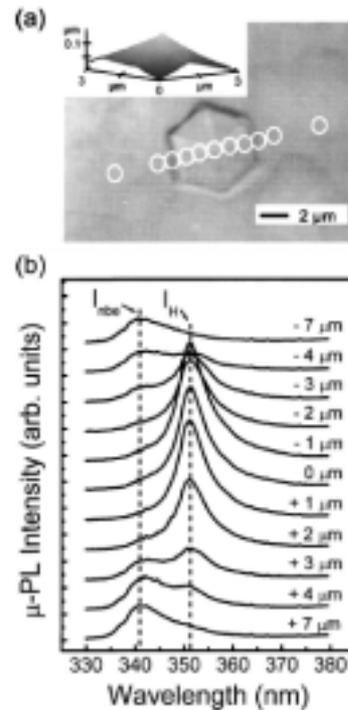
圖二(a) 氮化鋁鎵 V 型微結構之近場光譜



圖二(b) 氮化鋁鎵 V 型微結構之電位空間解析

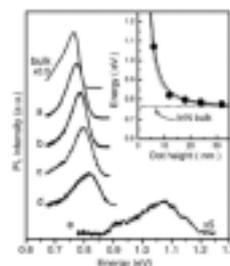
對氮化鋁鎵($\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$)表面六角丘狀微結構進行光譜分析。在平坦處可以量測到 341nm 躍遷之外，但是在丘狀結構當中除了發現 351nm 的發光躍遷之外，我們卻發現沒有 341nm 的發光(圖三)。經由變溫微螢光光譜量測，這兩個發光躍遷的波長隨著溫度升高都具有氮化鋁鎵近邊緣躍遷的「S-shaped」行為，而沒有深層能階的特性。另外在丘狀微結構內紅移量僅 17.6meV，相較於平坦處具有 35.8meV 的紅移量，我們推論在丘狀結構內氮化鋁鎵的組成較平坦處為低。利用微拉曼光譜 E_2 模的波數位置以及電子束顯微鏡之 EDX 模式，的確發現到氮化鋁鎵薄膜平坦處之鋁含量約為 11%，但在丘狀結構中心的鋁組成僅有

4%。我們推論可能是在形成氮化鋁鎵丘狀微結構時，使得鋁組成降低。



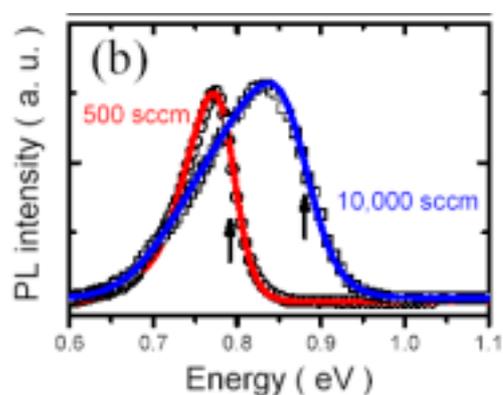
圖三 氮化鋁鎵丘型微結構之空間解析光譜

在計劃執行期間，我們也利用流量調制磊晶模式(flow-rate modulation epitaxy)，成功長出一系列低維度氮化鎵奈米粒微結構。其奈米粒直徑大約在 70~250nm 左右，而高度隨著調變磊晶溫度和時間可以降低到 6.5nm。隨著奈米粒微結構高度下降，從圖四螢光光譜上可以很明顯的看到相對塊材的發光有藍移 400meV 的量子局限現象。利用流量調制磊晶模式，我們成功領先國內外主要氮化物研究團隊而磊晶出氮化鎵量子點結構。



圖四 氮化鎵奈米粒微結構之量子侷限效應分析

雖然如此,但是對於氮化銻奈米利微結構的光性仍然有很大的改善空間,最亟需改善的問題在於量子點的發光半高寬(約為 100meV),遠遠大於氮化物薄膜的半高寬(已可降低至 20meV 以下),因此對於日後元件應用仍然有所不足。當我們將 NH_3 流量降低至 500sccm 時,我們發現半高寬可以降低至 70meV 左右,但當 NH_3 流量增加至 10000sccm 時,半高寬卻大幅增加至 140meV,如圖五所示。



圖五 氮化銻奈米微結構之微螢光光譜

對於奈米微結構的性質,我們利用 Burstein-Moss 模型進行模擬。相較於發光位置的高能量側,光譜強度呈現急遽下降的指數函數形式,而在低能量側,光譜強度下降較為緩和,代表光激發光譜主要是由於自由電子與受侷限電洞之間的復合(free-to-bound),對於自由電子的描述則是遵守費米-迪拉克分布形式(Fermi-Dirac distribution)。對於簡併的氮化銻奈米微結構而言,由 PL 光譜形式即能計算出每一塊樣品的費米能量(Fermi energy),進而計算出所對應的自由電子密度。當流量由 10000sccm 降低至 500sccm 時,自由電子密度由 8.6×10^{18} 降低至 $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。我們的實驗結果顯示氮化銻

材料的施子能階密度隨著 NH_3 流量降低而降低,因此可以推斷施子能階的主要成因應是由於 NH_3 在低溫分解不足所夾帶的氫原子所致。

六、結論

在本計劃執行之三年期間當中,我們分別利用原子力顯微系統 微螢光光譜及微拉曼系統分析氮化銻 V 型微結構、氮化鋁銻 V 型微結構及丘狀微結構、以及氮化銻奈米微結構的顯微光性、顯微電性及電子聚集效應。

我們發現在氮化銻 V 型微結構區域內的順向局域電流密度較平坦處增加三個數量級以上,起始電壓值由平坦處之 3.25V 降低至 0.5~0.8V。參照 Cowley-Sze 模型,我們認為這是由於聚集在 V 型微結構當中的受體表面態使得電子傳導的蕭特基能障降低所致。利用微拉曼光譜量測結果當中由於電子與聲子偶和所造成 $A_1(\text{LO})$ 模的藍移量,我們發現有密度為 $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的表面態密度。對於氮化鋁銻的 V 型微結構,利用 Cowley-Sze 模型模擬 0.2eV 的表面電位差,可以計算出密度大約 $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的表面態。另外由近場光學顯微術發現在 V 型微結構當中同時有 337 和 350nm 的躍遷,我們判斷分別是氮化鋁銻近邊緣躍遷以及深層表面態的躍遷。

對於氮化鋁銻丘型微結構卻有不同的結果,在丘型微結構當中僅偵測到 350nm 的發光,而沒有在平坦處所偵測到的 341nm 發光。從變溫螢光光譜的 S-shape 行為,以及微拉曼光譜量測中 E_2 模的波數,我們發現在微結構中央的鋁組成較平坦處從 11% 降低至 4% 左右。

對於氮化銻奈米粒微結構,利用交替式成長磊晶技術可以將微結構高度降低至 6.5nm,由於量子侷限效應,我們可以将發光波長由塊材的 1700nm 調變至 1100nm。對於氮化銻奈米粒微

結構我們發現最佳之發光半高寬為 70meV。利用 Burstein-Moss 效應擬合可以得到奈米粒當中之自由電子密度為 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

結合表面電位、局域電流-電壓、微螢光光譜以及微拉曼光譜,我們在這三年計畫執行期間已能清楚的量測氮化物表面微結構的電學特性,尤其是電子聚集的密度以及其對應之光學性質。對於日後磊晶技術的精進可以提供迅速準確的回饋。