

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告  
利用同步輻射光源對三五族氮化物半導體薄膜之特性研究  
**Synchrotron Radiation Characterization of III-V Nitride  
Semiconductor Films**

計畫編號：NSC 88-2112-M-009-031

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：陳文雄 國立交通大學電子物理系

一、中文摘要

我們利用同步輻射的 X 光吸收光譜研究摻鎂氮化鎵的細微結構變化。實驗發現原本六方角柱晶體結構的氮化鎵薄膜，在摻鎂雜子後有立方晶相的結構混雜在磊晶薄膜中。在鎂雜質摻雜過程中，會同時引發大量的空缺缺陷，增加 p 型電性的補償效應，進而影響鎂的電性活化效率。如何於長晶摻雜過程中避免此負面反應，將是提升 p 型氮化鎵材料性能的重要研究課題。

關鍵詞：同步輻射、摻鎂氮化鎵、X 光吸收光譜、六方角柱晶體、立方晶相、空缺缺陷、補償效應、活化效率。

**Abstract**

X-ray absorption spectroscopy was used to investigate the change of crystal structure of Mg-doped GaN films. Experimental results show that cubic phase structure is imbedded in the epilayer when the Mg is introduced into hexagonal GaN film. Additionally, we have also observed strong large amounts of vacancy defects are induced simultaneously during the p-type sample preparation which is believed to response primarily for the high compensation and low Mg activation efficiency in p-type GaN sample.

**Keywords:** X-ray absorption, Mg-doped GaN, synchrotron radiation, cubic, hexagonal, vacancy, compensation, activation.

二、緣由與目的

三五族氮化物薄膜是目前最重要的光電半導體材料，其能隙為直接能隙，而且其頻譜可由 6.2 eV 調整至 1.9 eV，範圍相當寬，幾乎涵蓋了紫外光及整個可見光的波長範圍，再加上這些光電半導體材料具有相當良好的發光效率，在製作紫外光及藍光發光二極體、紫外光偵測器方面是不可多得的材料。氮化鎵晶體結構主要存在的是穩定的六方角柱晶體 (hexagonal, wurtzite)，以及亞穩態的立方晶體 (cubic, zinc-blende) 兩種結構。這兩種結構主要是由於薄膜基板 (substrate)、長晶的溫度以及摻雜相關雜質的濃度而決定。

根據 C.-Y. Yeh 的研究報告指出：氮化鎵的六方角柱與立方晶體結構的形成能量僅僅相差 10 meV/atom。而六角 wurtzite 結構 [0001] 方向上的 ABAB... 排列與立方 Zinc-blende 結構 [111] 方向上的 ABCABC... 排列順序是非常接近的且二者方向重合，其相應之繞射角度又相當接近 (20~34.6°)，只要有一些排列差錯 (stacking fault) 就有可能產生此二晶相混合的結構。我們推測：摻雜 Mg

的氮化鎵樣品，可能就混有這兩種結構。

針對 X 光繞射也無法解析 (0002)<sub>h</sub> 及 (111)<sub>c</sub> 的窘境，我們利用 X 光吸收邊緣精細光譜 (near-edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS) 對吸收原子附近結構對稱性的高度判別性能，用來觀測並決定薄膜的晶體結構。另外，對於鎂在氮化鎵薄膜中不容易被活化，也就是說不容易產生高濃度的鎂摻雜 p 型半導體，我們也希望能透過 EXAFS 光譜分析出一些鍵長 (bond distance) 及配位數 (coordinate no.) 等量化結構參數訊息，以期夠瞭解鎂在摻雜進入氮化鎵之後所扮演的角色為何？並經由瞭解此一反應機構，進而突破此一瓶頸。

### 三、結果與討論

在此報告中，我們利用同步輻射 X 光吸收光譜，來研究 GaN:Mg 薄膜的晶體及原子結構。由圖一，我們清楚看到，摻 Mg 雜質後樣品的表面開始劣化，隨 Cp<sub>2</sub>Mg 莫耳流率的增加，薄膜表面由光滑透明漸呈粗糙略白，進而轉變成淡黃色帶有許多三角錐狀的突出物。這些現象在 A. Cros 的研究中亦曾出報導過。這些突出物的結構、特性尚待進一步的分析研究。不過，可以推論，與 Mg 的含量有相當大的關聯。我們也對這一系列不同摻雜鎂濃度的氮化鎵樣品，進行拉曼 Raman 光譜量測，見圖二。發現 Mg 濃度增加時，735cm<sup>-1</sup> 的 A<sub>1</sub>(LO) 的半高寬逐漸變胖與 745 cm<sup>-1</sup> 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板 Ag 振動模逐漸合併起來且有些許位移，同時 A<sub>1</sub>(TO) 及 E<sub>1</sub>(TO) 振動模也慢慢出現，顯示薄膜品質確實變差。另外，由 Mg 摻雜後所出現的 555 cm<sup>-1</sup> TO 及位移至 740 cm<sup>-1</sup> 的 LO 振動模皆隸屬於立方結構 (cubic) 特有的振動模頻率，似乎暗示：在原來六方結構 (hexagonal) 的 GaN 摻雜 Mg 雜

子後，除破壞結晶品質外，可能會有些許立方晶相的結構出現。

以六方 Wurtzite 結構 [0001] 方向上的 ABAB... 排列與立方 Zinc-blende 結構 [111] 方向上的 ABCABC... 排列順序是非常接近的，只要有一些排列差錯 (stacking fault) 就有可能產生此二晶相結構混合。因此，我們利用 X 光繞射來確認樣品的晶體結構，見圖 3。圖中顯示：未摻雜 GaN 樣品，有 41.6 及 34.6 度分別為 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板 (0006) 及六角對稱結構 GaN(0002) 的繞射訊號；而 GaN:Mg 樣品中 41.6 度的繞射訊號半高寬變寬許多，又恰巧立方對稱結構 GaN(111) 的繞射訊號也在 34.5 度的左右，實難解析。另外屬六角結構 GaN(101) 的繞射訊號 36.9 度，也出現在 GaN:Mg 樣品中，說明 Mg 的融入的確使原先單晶品質起了變化，但仍無法直接判別是否有 cubic 晶相結構出現。

於是，我們又利用近邊緣 X 光吸收細微結構光譜 (NEXAFS) 對吸收原子附近結構對稱性有相當高的敏銳性，來判別 X 光繞射光譜所無法解析的微小結構變化。由 N 原子 K-edge 邊緣的 NEXAFS 光譜 (見圖 4) 發現：吸引邊緣位置隨 Mg 含量的增加有往低能量位移現象，說明 N 原子的有效鍵結數量有些微變小，可能原因為 N 原子數量減少，也有可是 N 附近的結構產生變化。從 NEXAFS 譜線中的 peak B、D 強度隨 Mg 增加而大幅下降趨勢。我們推測：Mg 雜子融入 GaN 薄膜會引發一些晶相的結構變化，其中立方晶相最有可能出現。為了進一步確認，我們針對未摻雜及低 Mg 濃度和高 Mg 濃度摻雜 GaN 樣品作一系列變化不同入射角度  $\theta$  的 N K-edge NEXAFS 光譜，見圖 5，發現：未摻雜及低 Mg 濃度摻雜樣品的吸收光譜，隨  $\theta$  角改變有相當大的變化，尤其是 peak B、D 強度隨  $\theta$  增大而減弱，充分表現出六角結構 GaN 的吸收光譜

特性；而高 Mg 濃度摻雜樣品的 NEXAFS 似乎不太隨 Mg 的改變而變化，這樣的特性表現顯示是 cubic 或非晶系的結構，隨 Mg 的融入，與 hexagonal 結構並存於 GaN 磊晶樣品中。

為了進一步瞭解 Mg 原子摻雜對 GaN 微結構之影響，我們亦針對 Ga 原子作 K-edge 的 EXAFS 兩種不同極化方向 (in-plane 及 out-of-plane) 的光譜研究。圖 6 可清楚看見非晶相(amorphous)GaN 樣品在兩種極化光下的 EXAFS 譜線沒有什麼不同，但晶相(crystalline)GaN 樣品的吸收譜線則非常不一樣，顯示其晶相結構有一定的方向性，這說明前述 N K-edge NEXAFS 不隨角度改變之特性，並不是由非晶相所主導，極有可能是因由 Mg 摻雜所造成之 cubic 效應。在一系列變化 Mg 摻雜濃度樣品中，out-of-plane 極化方向的吸收光譜，反應出 ab 平面的訊息顯示，見圖 7，其近邊緣吸收光譜特徵位置幾乎不隨 Mg 濃度變化而變化，但強度會隨之減弱。但在 in-plane 極化方向的吸收光譜，亦即反應出 c 軸的訊息，見圖 8，其近邊緣吸收光譜特徵在 Mg 濃度增加至 50% 以上時，有相當大的改變。這暗示：c 軸結構差異比 ab 平面結構，在 Mg 增加時有較大且不可忽視的變化。

對 Ga K-edge EXAFS 作進一步的傅立葉轉換(Fourier transfer)後，可獲取臨近原子殼層的鍵結距離(bond distance)、配位數(coordinate number)、原子排列亂度指數(Debye-Waller factor)等結構細訊息。由圖 9 顯示，ab 平面及 c 軸方向的第一、二層原子殼層的鍵結距離  $R_{\text{Ga-N}}$  及  $R_{\text{Ga-Ga}}$  分別為 1.96 及 3.19Å，幾乎不隨  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  流率增加而有所變化，說明雖然 Mg 的加入，基本上仍然維持原本的六角結構。而圖 10 的第一、二層原子殼層的配位數  $N_{\text{Ga-N}}$  及  $N_{\text{Ga-Ga}}$  在 ab 平面上隨  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  濃度增加而有些微的減少趨勢，但 c 軸方向上的一、二層的配位數卻是大幅的下降，降幅之大二者皆

可達 75% 之譜。只對約  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  濃度的 Mg 雜質融入 GaN 薄膜所產生大量 N 及 Ga 空缺(vacancy)，仍不足以量化說明配位數有這樣的降幅。我們推測，可能有原子填入 interstitial 的缺陷產生，這樣的缺陷會造成傅立葉轉換後的相位變化，與原來結構的相位相差 180 度就會有振幅相消效應(cancellation)，使配位數大幅下降。另外，此實驗也指出 Mg 在 GaN 樣品 c 軸上的作用似乎有大的喜好，這與 GaN 本身的六角結構是否有關，仍需深入研究。然而，這是第一次以偏極光吸收光譜方式，來探討 GaN:Mg 薄膜各方向上的結構訊息，相信對 GaN 的摻雜機制有更進一步的瞭解。

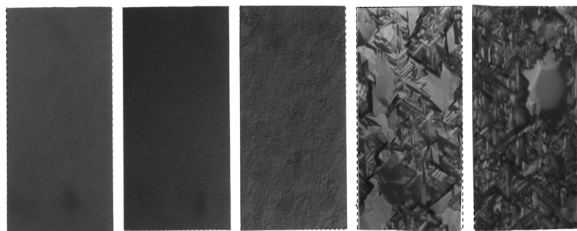
#### 四、計畫成果自評

目前，我們對 GaN:Mg 薄膜進行一系列系統研究指出，Mg 的融入會引發一些 cubic 晶相結構混合原先的 hexagonal 結構並存於 GaN 磊晶中，其比例為何目前尚未有進一步的結果，我們期待由這樣的資訊能提供更多影響摻雜飽和機制的瞭解，以利提高 Mg 的融入量。另外，我們也發現：Mg 的融入會造成一些空缺缺陷，尤其是 c 軸上的變化更是顯著，這些空缺缺陷會對 p 型 Mg 雜質活化後所釋出的電洞載子進行不利的補償作用，進而降低 Mg 受子的電性退火活化效率，如何避免 p 型雜子摻雜過程中，會引發這種空缺缺陷，可能是提升 p 型 GaN 材料性質不可或缺的重要步驟之一。然而，在摻雜機制的研究上仍舊缺乏，相信利用同步輻射光源對藍光氮化物材料的細微結構分析有其重要的地位，並提供有效的訊息改善製程。

#### 五、參考文獻

- [1] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46**, 10087 (1992)
- [2] A. Cros, R. Dimitrov, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, S. Christiansen, M. Albrecht, and H. P. Strunk, *J. Cryst. Growth* **181**, 197

- (1997)
- [3] J. E. Northrup, J. Neugebauer, and L. T. Romano, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 103 (1996)
  - [4] M. Katsikini, E. C. Paloura, and T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **83**, 1437 (1998).
  - [5] M. Katsikini, T. D. Moustakas, and E. C. Paloura, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 555 (1999).
  - [6] P. Perlin, C. Jauberhie-Carillon, J. Paul Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and A. Polian, *Phys. Rev. B* **45**, 83 (1992)
  - [7] M. Katsikini, H. Rossner, M. Fieber-Erdmann, E. Holub-Krappe, T. D. Moustakas, and E. C. Paloura, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 561 (1999).



(a)  $Cp_2Mg=2\%$  (b)  $Cp_2Mg=10\%$  (c)  $Cp_2Mg=20\%$  (d)  $Cp_2Mg=40\%$  (e)  $Cp_2Mg=100\%$   
 $[Cp_2Mg]/[III]=0.00154$   $[Cp_2Mg]/[III]=0.0077$   $[Cp_2Mg]/[III]=0.0154$   $[Cp_2Mg]/[III]=0.0308$   $[Cp_2Mg]/[III]=0.077$

圖 1 不同  $Cp_2Mg$  流率之 GaN:Mg 樣品的表面形態(morphology)比較圖

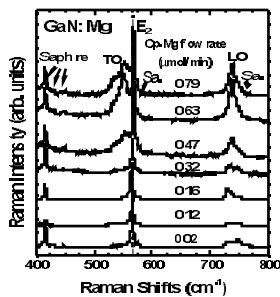


圖 2 不同  $Cp_2Mg$  流率之 GaN:Mg 樣品的拉曼 Raman 光譜比較圖

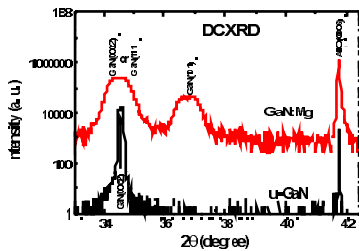


圖 3 u-GaN 與 GaN:Mg 之  $0-2\theta$  scan 的 X 光繞射比較圖

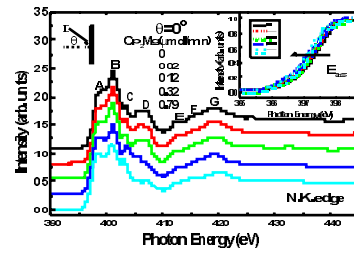


圖 4 不同  $Cp_2Mg$  流率之 GaN:Mg 樣品的 N K-edge NEXAFS 吸收光譜比較圖

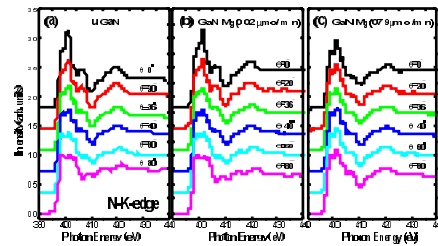


圖 5 (a)u-GaN,(b)GaN:Mg(微量摻雜),及(c) GaN:Mg(巨量摻雜)三種樣品在不同入射角度之 N K-edge NEXAFS 吸收光譜變化比較圖

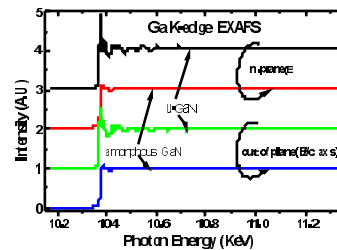


圖 6 晶相(u-GaN)與非晶相(amorphous-GaN)氮化鎵樣品在 in-plane 及 out-of-plane 兩種不同極化方向入射光下的 Ga K-edge EXAFS 光譜比較圖

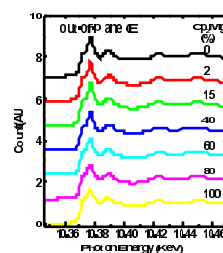


圖 7 不同  $Cp_2Mg$  流率之 GaN:Mg 樣品在 out-of-plane 極化方向入射光下的 Ga K-edge 之 NEXAFS 光譜比較圖

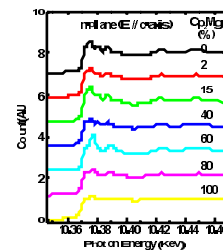


圖 8 不同  $Cp_2Mg$  流率之 GaN:Mg 樣品在 in-plane 極化方向入射光下的 Ga K-edge 之 NEXAFS 光譜比較圖

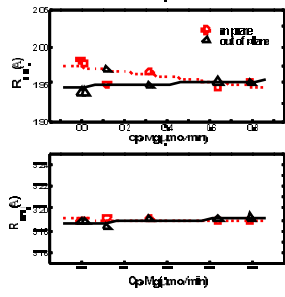


圖 9 Ga 吸收原子之鄰近一二殼層的平均原子位置(bond distance)隨不同 Cp<sub>2</sub>Mg 摻雜流率的變化圖

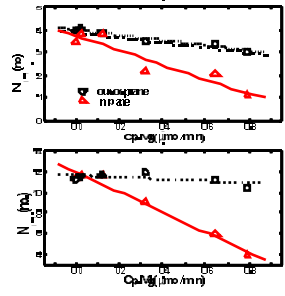


圖 10 Ga 吸收原子之鄰近一二殼層的平均配位數目 (coordinate no.) 隨不同 Cp<sub>2</sub>Mg 摻雜流率的變化圖