

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告  
三五族氮化物半導體薄膜之物理特性研究—(III)  
子計畫二：GaN 類半導體材料及物理結構之薄膜製備  
與特性研究  
**Characterization, growth of GaN related compounds and their  
heterostructures**

計畫編號：NSC 88-2112-M-009-022

執行期限：87 年 8 月 1 日至 88 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

當我們在磊晶層中摻入少量的銦原子，n 型氮化鎵蕭基二極體的理想因子，由未摻雜銦前的 1.20，降為摻雜後的 1.06，並且其反向飽和電流，也降低了約一個數量級。然而，更引人注意的是，銦摻雜可以有效抑制薄膜中，能階位於傳導帶下 0.149 eV 與 0.601 eV 之缺陷能階的形成，其中 0.149 eV 的缺陷能階甚至被減少到量測極限之內。我們的結果顯示，銦等價位元素摻雜的技術，是提升氮化鎵薄膜品質的重要方法。此外，我們也對氮化銦鎵的磊晶熱力學模型，提出高溫效應的參數，修正了傳統熱力學磊晶模型，更能有效預測氮化銦鎵磊晶中，銦的固相組成會隨著銦的通入量而增加，隨著磊晶溫度的增加而減少的趨勢。

關鍵詞：有機金屬化學氣相磊晶法、氮化鎵、銦、等價位元素摻雜、氮化銦鎵、磊晶熱力學分析

### Abstract

Indium iso-electronic doping was found to have profound effects on electrical properties of GaN films grown by

metalorganic chemical vapor deposition. When a small amount of In atoms was introduced into the epilayer, the ideality factor of n-GaN Schottky diode was improved from 1.203 to 1.062 and its reverse saturation current can be reduced by an order of magnitude as compared to that of undoped sample. Moreover, it is interesting to note that In iso-doping can effectively suppress the formation of deep levels at 0.149 and 0.601 eV below the conduction band, with the trap concentration of 0.149 eV even reduced to an undetected concentration level. Our result indicates that the isoelectronic In doping technique is viable way to improve the GaN film quality. Besides, we have also proposed a thermodynamic model for InGaIn incorporating the high-temperature effect into this model. The theoretical calculation is found to agree well with experimental ones.

**Keywords:** MOVPE, GaN, isoelectronic doping.

### 二、計畫緣由與目的

雖然近年來對於氮化物半導體材料的研究相當熱門，但是要製備具元件品質的磊晶層，仍不是一件容易的課提。已有研究報告指出，深層缺陷能階是一個影響氮化鎵系列元件表現的重要因素[1]，因為一

一般而言深層能階會導致雷射二極體主動層的非輻射性再結合，進而增加雷射二極體中的截止電流。已有許多方法被應用來改善磊晶的品質，其中等價位元素摻雜，在其他三五族材料中，已被證實是一種可以有效降低背景濃度與錯位密度的方式[2]。然而在氮化鎵材料中，相關的研究報告卻相當欠缺。因此在本計劃中，我們對在氮化鎵磊晶層中摻雜等價位元素銦此一研究課題進行研究。我們採用採用二次離子質譜(SIMS)量測，冷激光光譜(PL)量測，拉曼光譜量測，電壓電流(I-V)特性量測、霍爾量測與深層能階動態能譜(DLTS)量測，對摻雜銦與未摻雜銦的氮化鎵薄膜進行分析。

我們的氮化鎵研究中，未摻雜銦的樣品，是以(0001)面的藍寶石材料為磊晶基板，在1100°C下，以低壓MOVPE系統所成長。我們採用NH<sub>3</sub>與三甲基鎵來當作氮與鎵的反應源，其流率分別為每分鐘3升與每分鐘133微莫耳。有摻雜銦的樣品，除了摻雜每分鐘25.5微莫耳的三甲基銦外，其他成長條件與未摻雜的樣品相同。在蕭基元件製作方面，我們採用電子束蒸鍍法，蒸鍍鎳及鋁做為蕭基界面與歐姆界面的金屬層。

對於氮化銦鎵熱力學方面的分析，Fukui, Horikoshi, Stringfellow, Seki 及 Koukit 等人都有提出類似的熱力學模型，我們針對有機化合物汽相磊晶熱力學上面高溫成長氮化銦鎵的銦組成會變少的的原因，提出了高溫效應的參數，詳細的理論計算請參考我們所發表的論文[3]。理論上 Koukitu 認為在高溫下，氮的副反應生成氮氣(N<sub>2</sub>)及氫氣(H<sub>2</sub>)的原因，進而造成磊晶界面的銦的飽和蒸汽壓增加，所以導致銦的組成降低。我們對於磊晶模型加以修正，主要是因為傳統熱力學的磊晶模型，主要是應用在質傳區的磊晶條件下，氮化鎵磊晶處於高溫區，並無法直接引用傳統的熱力學磊晶模型，在引入高溫效應後，我們發現此一理論模型可有效地預測氮化銦鎵固相組成隨溫度變化汽相組成比例與溫度變化之關係。

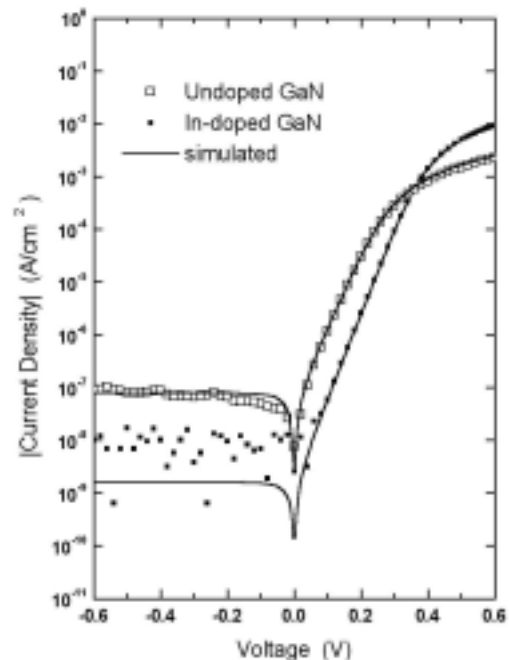
### 三、結果與討論

由於銦原子在高溫下的融入率很低，由二次離子質譜量測我們得知，在薄膜中銦原子與鎵原子的數量比小於0.2%。由於在冷激光光譜量測與拉曼光譜量測中，我們也確定並無 PL 放射位移也無聲子振動模的增寬，也確定銦在薄膜中是等價位元素摻雜。

我們對有摻雜銦與未摻雜銦的樣品進行以下電性量測。由電流電壓特性的結果看來(如圖一)，根據熱激發電流的模型[4]的電流電壓特性：

$$J = J_s \cdot [e^{q(V-IR_s)/nkT} - 1]$$

其中  $J_s$  是飽和電流密度， $R_s$  是串聯電阻， $n$  理想因子。我們發現在鎳蕭基二極體的理想因子，由未摻雜銦之前的 1.02，降低為摻雜銦之後的 1.06；計算而得的飽和電流



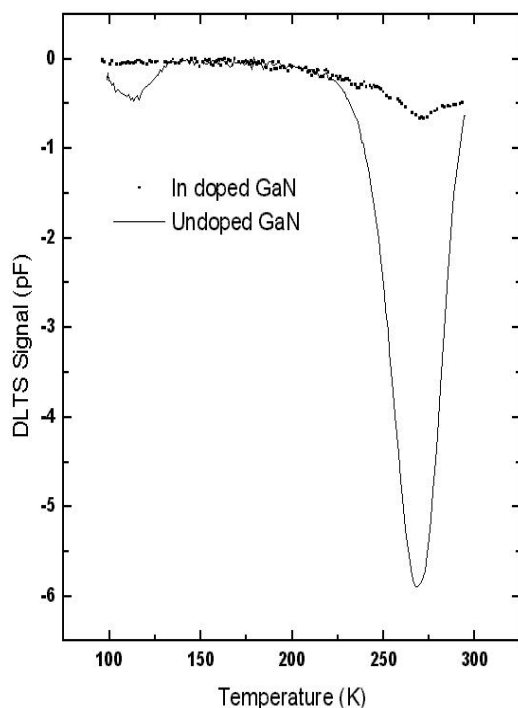
圖一

密度，也由未摻雜銦之前的  $1.02 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ，降低為摻雜銦之後的

$1.27 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ；元件的串聯電阻，亦由未摻雜銦之前的  $13.80 \text{ k}\Omega$ ，降低為摻雜銦之後的  $2.40 \text{ k}\Omega$ 。

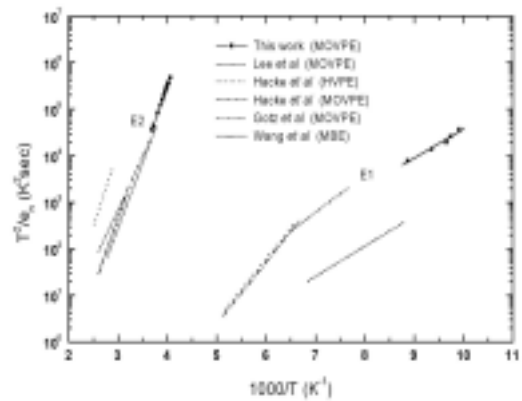
由於蕭基二極體的理想因子與反向飽和電流，是受金屬與半導體界面間的界面態與半導體中的深層能接缺陷所影響，因此理想因子的改善，應該是因為銦摻雜入氮化鎵薄膜後，減少了這些缺陷的產生，所導致的結果。這個部份我們在稍後的深層能階暫態能譜量測中有更仔細討論。蕭基元件的串聯電阻( $R_S$ )，是由半導體本身的電阻( $R_{SEMI}$ )的，與金半接面的電阻( $R_C$ )所組成；並且從霍爾量測的結果我們得知，有摻雜銦樣品與未摻雜銦樣品，其載子濃度與載子遷移率的乘積，相差約為兩倍，但是元件的串聯電阻，卻在摻雜銦之後，降低到未摻雜前的約六分之一，因此我們相信，在氮化鎵薄膜中摻雜等價位元素銦，亦具有降低元件界面電阻的效果。

圖二是我們對未等價位元素摻雜銦，與具有等價位元素摻雜銦的氮化鎵蕭基二極體，所進行的深層能階暫態能譜量測的譜圖。當採用速率窗為  $1.65 \text{ s}^{-1}$  的時候，在未摻雜銦的樣品中，我們可在  $113\text{K}$  與  $269\text{K}$  兩個不同的溫度，清楚的觀察到兩個缺陷的訊號。由以下的阿瑞尼士圖(圖三)中我們可以得知，兩個缺陷的能階分別位



圖二

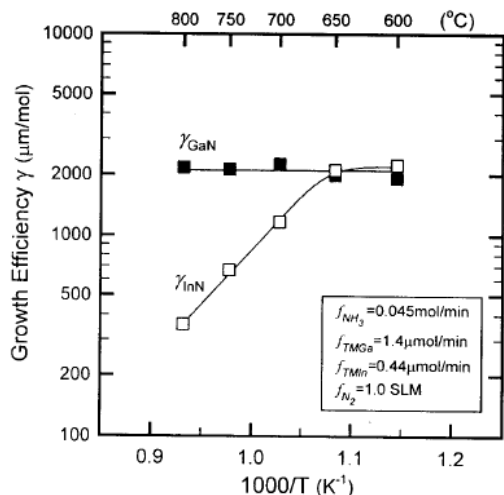
於傳導帶以下  $0.149 \text{ eV}$  (標示為 E1) 與  $0.601 \text{ eV}$  (標示為 E2)，兩缺陷的捕捉截



圖三

面積與缺陷濃度分別為  $1.20 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ， $8.97 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  與  $5.80 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ， $8.49 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。我們發現在摻入銦原子後，E2 的缺陷濃度降低約一個數量級，並且 E1 的缺陷濃度降低到量測極限之內。目前對此二能階，一般認為是由於氮的空缺 ( $V_N$ ) [5] 與氮原子坐落在鎵的晶格位置上 ( $N_{Ga}$ ) [6] 所造成。由於銦原子融入時會取代鎵原子，使得磊晶層中，能提供給 N 原子所佔的 Ga 原子晶格位置較少，進而造成 E2 缺陷濃度的降低；並且在我們氮化銦鎵系列研究中，我們發現三甲基銦流率增加時，鎵原子的融入率會隨之降低，造成磊晶表面等效五三比的提升，因而抑制 E1 的形成。

圖四是氮化鎵及氮化銦的磊晶效率與溫度的關係圖，從圖 X 中可看出，當磊晶溫度高於  $650$  度時，氮化鎵仍然處於質傳區的狀況，然而對氮化銦來說，已經進入高溫磊晶區域，這是由於在高溫下，銦的反應源較不穩定的緣故。我們所提出來的銦的高溫效應，與 Koukitsu 所提出來的  $\text{NH}_3$  所造成的副反應效應並不相同，此外，我們認為高溫下的  $\text{NH}_3$  的副反應，應該較銦的副反應來得低，這是因為在高溫下，氮的副反應在氮化銦鎵的磊晶溫度下的分解率約只有 1%。基於上述的原因，我們提出



圖四

了一個半實驗性的熱力學磊晶模型，主要是考量在高溫下，銦在磊晶界面容易脫逸 ( desorption ) 及在氮化銦鎵磊晶條件下所造成的副反應。

如圖四所示，當磊晶溫度低於攝氏 650 度時，高溫效應並不顯著，然而隨著磊晶溫度逐漸升高，高溫副反應機制逐漸與氮化銦鎵的磊晶機制相互競爭，以致於磊晶界面所能提供的銦減少。因此我們假設在高溫下的等效銦通量為  $\Phi(T)$ ，相對於在低溫的通量  $\Phi_0$ ，由於高溫效應所減少銦的通量的比例為  $F_{HT}(T)$ 。

$$\Phi(T) = \Phi_0 [1 - F_{HT}(T)]$$

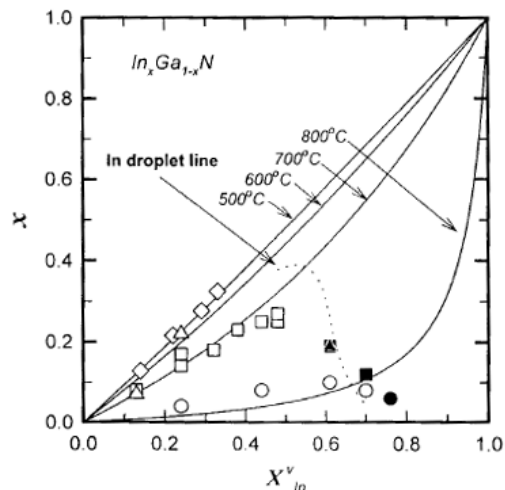
其中  $F_{HT}$  的值可從實驗中獲得，它的形式如下：

$$F_{HT} \approx 6.46 \times 10^2 \exp(-13.68 \times 10^3 / RT)$$

根據它的定義， $F_{HT}$  的值應該介於 0 到 1 之間。如此一來，氮化銦鎵的固相組成就應該修正為

$$x = \frac{(1 - F_{HT}(T)) \cdot (P_{In}^0 - P_{In}^i)}{(P_{Ga}^0 - P_{Ga}^i) + (1 - F_{HT}(T)) \cdot (P_{In}^0 - P_{In}^i)}$$

應用這個高溫效應的參數，我們可以重新計算銦的汽相與固相組成之間的關係，再與我們的實驗結果比較，如圖五所示，可以很明顯的發現我們理論推算的結果與實驗值相當吻合，其中我們也將



圖五

Matsuoka[7]的實驗數據 (500 度) 放上來比較，發現也與我們的理論估算相當吻合。在圖中，實心與空心的點所分別代表的是有銦的金屬凝結與沒有銦的金屬凝結的樣品數據。在我們的實驗數據中發現，銦的固相組成會隨著銦反應源輸入的增加而增加，而隨著磊晶溫度的上升而減少。然而，當有銦凝結產生的時候，在固相中的銦組成會大幅的減少；雖然低溫磊晶有助於銦的溶入率提高，但是低溫下也較易形成銦的金屬凝結。類似於這種的實驗結果，在其他的研究群的報告中也有提及 [8,9]。此外，我們的磊晶模型不需要另外再修改其他的參數，就能與實驗結果非常吻合，表示這個模型相當適用於氮化銦鎵的磊晶。

#### 四、計畫成果自評

由於在氮化鎵磊晶層進行銦的等價位元素摻雜，能使蕭基二極體的理想因子趨進於一，降低元件的反向飽和電流達一個數量級，又可有效抑制磊晶層中深層缺陷能階的形成，甚至於可到完全消除的程度。因此我們認為銦等價位元素摻雜的技術，是提升氮化鎵薄膜品質的重要方法。對於氮化銦鎵的熱力學磊晶模型分析方

面，我們所提出來的高溫效應，能夠有效地解釋在高溫下鈦反應源的副反應所造成的鈦的固相組成比例降低的原因。

[9] H. Lu, M. Thothathiri, Z. Wu, and I. Bhat: *J. Electron. Mater.* **26** (1997) 281.

##### 五、參考文獻

- [1] S. Binari, H. B. Dietrich, W. Kruppa, G. Kelner, N. S. Saks, A. Edwards, J. M. Redwing, A. E. Wickenden, and D. D. Koleske, in *Proceedings of the Second International Conference on Nitride Semiconductors ICNS'97*, Tokushima, Japan, 1997, Japan Society of Applied Physics, p. 476.
- [2] P. K. Bhattacharya, S. Dhar, P. Berger, and f. Y. Juang, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 470 (1986)
- [3] Jehn Ou, Yung-Chung Pan, Wen-Hsiung Lee, Chen-Ke Shu, Heng-Ching Lin, Ming-Chih Lee, Wen-Hsiung Chen, Chung-I Chiang, Horng Chang, and Wei-Kuo Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 9A, pp. 4958, September 1999.
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (Wiley Eastern Limited, New Delhi, India, 1969).
- [5] Z.-Q. Fang, J. W. Hemsky, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 448 (1998).
- [6] P. Hacke, A. Maekawa, N. Koide, K. Hiramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 6443 (1994).
- [7] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. sasaki, and A. Katsui: *J. Electron. Mater.* **21** (1992) 157.
- [8] C. J. Sun, J. W. Yang, Q. Chen, B. W. Lim, M.Z. Anwar, M. A. Khan, H. Temkin, D. Weismann, and I. Brenner: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 668.