

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

三五族氮化合物半導體薄膜之物理特性研究(二)—

子計劃一：三五氮化合物半導體薄膜之物理特性研究(二)

Physical Property Studies of III-V Semiconductor Nitride Films(II)- Physical Property Studies of III-V Semiconductor Nitride Films(II)

計畫編號：NSC 87-2112-M-009-020

執行期限：86年8月1日至87年10月31日

主持人：李明知、陳文雄 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

氮化銦鎵三元化合物在氮化鎵系列藍光發光元件中角色相當重要，常被使用當成主要的活化層。然而由於氮化銦的分解溫度相當低($\sim 600^\circ\text{C}$)，再加以其氮化鎵和氮化銦的適合成長溫度差異極大(氮化鎵： 1050°C ，氮化銦： 500°C)，使得成長氮化銦鎵三元化合物顯得相當困難。在本計劃中，我們改變氮化銦鎵的成長條件，包括磊晶溫度 -600°C - 850°C 、反應源通入流量與三五族比值等，做一系列的氮化銦鎵薄膜物理特性的研究，包括 X 射線繞射、拉曼、冷激光光譜、霍爾效應。我們發現這些成長條件不僅對於薄膜之固相組成有極大的關連，而且對於薄膜品質—特別是光學性質，更有決定性的影響。

等價電子摻雜已被廣泛應用於三五族、二六族半導體薄膜中，以大幅減少雜質濃度、深階雜質能階、錯位缺陷等，特別對於氮摻雜的砷化磷、銦摻雜的砷化鎵以及氧摻雜的硫化鋅或硫化鎘等等，其對於光電元件的發光效率有很大的增進。因此在這個計劃中，我們利用掃描式電子顯微鏡、冷激光、X 射線繞射和拉曼光譜，針對極微量的等價電子—銦摻雜如何改進表面平坦度及光學、電學特性的影響程度，做一系列研究並且嘗試解釋其中的原因。

關鍵詞：氮化鎵、氮化銦鎵、冷激光、拉曼光譜、載子濃度、電子遷移率。

Abstract

The InGaN ternary plays an important role of working as the active layer in the nitride blue-light-emitter devices. Due to the lower dissociate temperature ($\sim 600^\circ\text{C}$) and the larger difference between both optimal growth temperatures of GaN and InN. (GaN: 1050°C ; InN: 500°C), it is very hard to grow the high-quality InGaN ternary crystal. In our works, we study systematically in the growth conditions of

InGaN epilayers (such as the growth temperatures, 600°C - 850°C , the flow rate of reactive sources, and the ratio of V to III) by X-ray diffraction, Raman, photoluminescence. We found that the growth conditions affect not only the indium solid composition, but also the film qualities especially the optical properties.

People have shown that isoelectronic doping has definite effects of improving the crystalline quality in typical III-V and II-VI semiconductors such that deep levels, unintentional doping concentration, and dislocation density can be greatly reduced. Examples recognized are nitrogen in GaP, indium in GaAs, and oxygen in Zn and Cd dichalcogenides. The efficiency of electro-optical conversion could be improved to some grade. In our works, we have observed the obvious improvements in the surface flatness, electrical and optical properties by scanning electron microscopy, Hall measurement, Raman and photoluminescence spectra.

Keywords: GaN, InGaN, Raman scattering, photoluminescence, carrier concentration, electron mobility.

二、計畫緣由與目的

自從我們於1996年向國科會自然處提出第一個三年期關於製備和量測分析氮化鎵的整合計畫，感謝國科會的大力支持，使這項計畫得以順利進行了兩年多。由於我們相關子計畫的配合度甚佳，形成完整的資源與人力的配合。在過去一年中，本子計畫主要除了研究藍光發光元件中常被使用當成活化層的三元氮化銦鎵薄膜外，更試圖利用等價電子摻雜，這種廣泛應用於三五族、二六族半導體薄膜中的技術，以大幅減少氮化鎵薄膜中，雜質濃度、深階雜質能階、錯位缺陷等，以增進薄膜的品質。由於三元氮化銦鎵薄膜一直是藍光發光元件的關鍵

技術之一，因此氮化銦成份的融入是相當重要的課題。如何有效掌握磊晶條件，以控制氮化銦鎵樣品的固相組成成分，是本計劃的主要目的之一。另外利用極微量的銦摻入，對於氮化鎵薄膜在電學和光學性質的增進研究，也希望藉此來獲得很好的薄膜品質結果。

三、結果與討論

(一) 掌握氮化銦鎵的磊晶條件，我們主要改變溫度和反應源五三族通入量。

1. 氮化銦鎵之磊晶溫度效應

圖 1 是不同磊晶溫度(600-800°C)下，氮化銦鎵(0002)面之 X 光繞射圖譜，其中附圖為固相銦含量(X_m)與成長溫度的關係。由圖中可知隨長晶溫度提升，因表面的銦原子易於脫逸(desorption)，導致氮化銦鎵中的銦含量大幅降低。雖然在較低的溫度下能獲致較高的銦含量，但是薄膜品質普遍不佳。

圖 2 為不同溫度成長之氮化銦鎵的室溫冷激發光量測結果。當磊晶溫度高於 750°C 時，發光譜線以近能隙躍遷為主，其發光波長並隨固相銦含量增加而漸趨變長。然而當成長溫度低於 750°C 時，發光譜線轉而由雜質能階主導之黃光輻射為主。

圖 1 不同銦含量之氮化銦鎵之 θ -2 θ X 光繞射圖

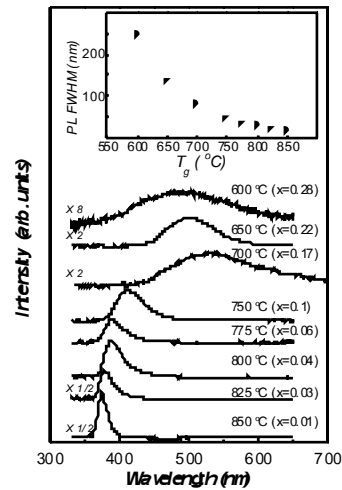


圖 2 不同銦含量之氮化銦鎵冷激發光譜線圖與半高寬對長晶溫度的變化關係。

(a)

(b)

圖 3 氮化銦鎵薄膜中固相銦含量隨反應源 a) TMGa 和 b) TMIn 反應通入量不同的變化。

2. 氮化銦鎵成長時，反應源通入量之效應

一般而言，在有機金屬化學氣相沉積法的薄膜製備中，薄膜的固相組成與磊晶時的三族氣相比值呈簡單的線性關係。然而我們在氮化銦鎵薄膜製備時，卻發現到其固相組成和三族反應源之流量有極複雜的關係。圖 3a 與 3b 分別顯示於 700°C 成長氮化銦鎵，銦含量與反應源 TMGa、TMIn 流量變化之關係。首先，在 TMGa 流量的變化關係中，如預期地，在高 TMGa 流量時(>1.4 $\mu\text{mole}/\text{min}$)，薄膜中的銦含量隨 TMGa 的增加而逐漸降低。但在較低 TMGa 流量下，銦含量卻呈現出相反的變化。顯然適當的 TMGa 通入，確實有助於提高固相中的銦含量。至於在 TMIn 流量變化關係中(圖 3b)，雖然在 TMIn 剛通入時，銦含量會隨之提昇外，一旦通入量繼續增加時，我們並未獲得更高的銦含量。相反地，由於銦的低飽和蒸氣壓，使得固態銦以滴點形

式(In droplet) 沉積於薄膜表面。一旦銦之滴點出現，其將聚集更多的銦原子，而使得氣相中的銦原子不易融入，造成薄膜中的銦含量降低。

(二) 氮化鎵薄膜等價電子銦摻雜的研究

我們於 1000°C 和 1035°C 的磊晶溫度，有機金屬化學沉積法製備氮化鎵薄膜時，利用極微量的銦摻入，希望增進氮化鎵薄膜在電學和光學性質。

首先我們先討論 1000°C 的系列，由圖 4 的掃描式電子顯微鏡結果中，我們可以明顯看出，當 TMIn 通入流量，由 0 增加到 2.12 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 時，表面的缺陷明顯的變少了，再配合圖 5 中的右半部分，當 TMIn 反應源流量增加時，我們可以發現因為表面平整所造成的干涉效應變得很強烈，所以銦的融入對於薄膜品質的改進有很明顯的影響。

再由圖 6 中的拉曼頻譜中，我們可以觀察到高品質氮化鎵(0001)面應該禁止的振動模隨著 TMIn 的通入而減弱消失，可知薄膜的鍵結品質已有改進；而(10 $\bar{1}$ 0)的 X 射線繞射半高寬亦隨著 TMIn 的通入而從 34 arcmin. 降低為 25 arcmin. (見表一中的數

- (a)
- (b)
- (c)
- (d)
- (e)

圖 4 (a) - (e) 是不同 TMIn 流量, 0, 0.22, 0.44, 1.1 和 2.12 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 下, 成長等價電子銦摻雜之氮化鎵薄膜之掃描式電子顯微鏡。

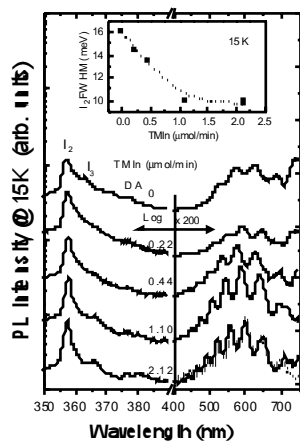


圖 5 不同 TMIn 流量(0, 0.22, 0.44, 1.1 以及 2.12 $\mu\text{mol}/\text{min}$.) 下, 成長等價電子銦摻雜之氮化鎵薄膜之冷激光光譜。

據)。綜合以上結果，我們可以發現，除了上述之光學特性有明顯的改善外，在鍵結和結構特性方面，銦等價電子的摻雜對於薄膜性質的改善有著很大的

幫助。

我們改變成 1035°C 的磊晶溫度，做了另一系列的銦等價電子的摻雜氮化鎵薄膜實驗，因為較高溫度銦不易融入，所以

圖 6 等價電子摻雜之氮化鎵薄膜之拉曼光譜頻譜

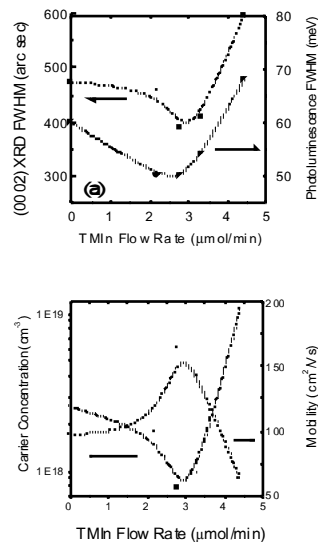
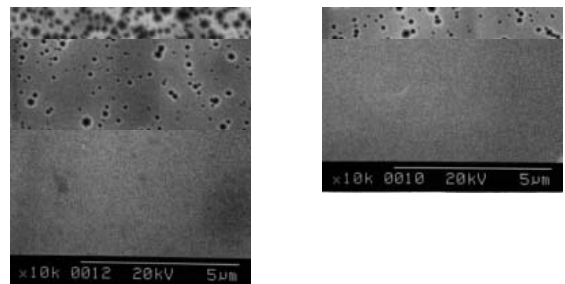
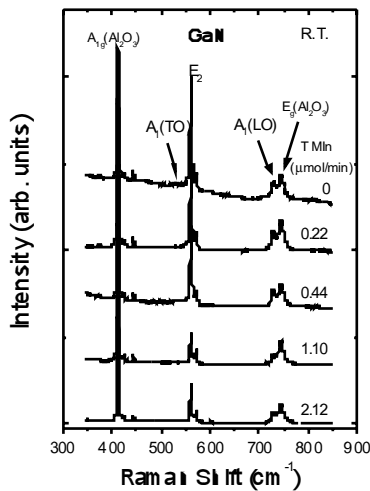


圖 7 等價電子摻雜之氮化鎵薄膜之(a)(0002)XRD 及冷激光半高寬(b)電子濃度和電子遷移率



隨著不同 TMIn 流量之變化。

TMIn 的通入量比低溫的系列較大，利用霍爾效應和冷激光光譜，觀察它們的光電特性，結果如圖 7 (a)、(b)；我們發現當 TMIn 流量適當時(2.8 $\mu\text{mol/min}$)，有最窄的 X 射線繞射的半高寬 ($\sim 400\text{arcsec}$)，和最窄的冷激光近能隙發射半高寬 (50meV)；比起未摻雜銦的氮化鎵品質($\sim 480\text{arcsec}$ 和 60meV)有很明顯的改善。

TMIn $\mu\text{mol/min}$	0	0.22	0.44	1.1	2.12
$\Delta\phi$ (arcmin)	34.21	34.06	29.38	25.76	28.37

表 1 不同 TMIn 流量下成長之氮化鎵薄膜 (1010) 面 X 射線繞射之半高寬。

另外在霍爾量測方面，我們由圖 7(b)中，同樣在 2.8 $\mu\text{mol/min}$ ，可以獲得較高的電子遷移率和較低的電子雜質濃度。可知銦等價位電子摻雜不僅對於光學特性有所改善，對於電學特性亦有明顯的助益。

四、計畫成果自評

在這個整合型計畫的光學計畫中，我們主要利用掃描式電子顯微鏡、X 射線繞射、冷激光及拉曼光譜，研究了氮化銦鎵成長條件和薄膜之固相組成之關聯和利用銦等價位電子摻雜之於氮化鎵薄膜之影響。在三年計畫中的前兩年，研究結果於相關的國際期刊發表十二篇及國際會議中發表(詳見個人著述資料)，研究成果如此，堪稱豐碩。

五、參考文獻

1. S. Keller, B. P. Keller, D. Kapolnek, A. C. Abare, H. Masui, L. A. Coldren, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3147 (1996).
2. K. S. Boutros, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, S. M. Bedair, E. L. Piner and N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1856 (1995).
3. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 221 (1998).
4. H. C. Lin, C. K. Shu, J. Ou, Y. C. Pan, W. K. Chen, W. H. Chen, and M. C. Lee, , 'Growth Temperature Effect on $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Films Studied by X-ray and Photoluminescence', *J. Crystal Growth*, **189-190**, 57-60 (1998).
5. C. K. Shu, J. Ou, H. C. Lin, W. K. Chen, and M. C. Lee, , 'Isoelectronic In-doping Effect in GaN Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition', *Appl. Phys. Lett.* **73** (5), 641-643 (1998).
6. H. Beneking, P. Narozy and N. Emeis, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 828 (1985)