

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

藍光半導體雷射立方體氮化鎵材料之製備與研究

The Study of cubic GaN Epitaxial Layer for Blue Laser Diode

計畫編號：NSC 87-2215-E009-015

執行期限：86年8月1日至87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

在本研究計畫中，我們以有機金屬化學氣相磊晶法採用砷化鎵為基板，在磊晶溫度為 500°C~1000°C 的範圍內成長立方結構的氮化鎵薄膜，並以 X 射線繞射、冷激光及拉曼散射光譜等量測方式來分析薄膜中立方結構及六角結構氮化鎵的晶相變化的物理性質與磊晶溫度間的關係。

我們發現在 800°C~1000°C 的磊晶溫度下，氮化鎵薄膜才有較佳的結構產生，而且晶體結構隨溫度上升而有變佳的趨勢。在 900°C 以上的樣品中，無論從 X 射線繞射中代表立方結構氮化鎵(002)的繞射譜線或是從拉曼散射光譜中的 LO、TO 及 E₂ 散射位移譜線的結果都可發現薄膜中同時具有六角結構與立方結構的晶相存在。此外，從其室溫的冷激光光譜中的不對稱譜線也顯示六角結構(3.4eV)與立方結構(3.2eV)發光的譜線同時存在。

關鍵詞：有機金屬化學氣相磊晶法、立方結構氮化鎵、晶體結構、冷激光、拉曼光譜、X 射線繞射

Abstract

Cubic GaN films were grown on GaAs substrate in the temperature range from 500 °C to 1000 °C by MOVPE. It is found that strong cubic crystalline structure signal can be obtained at temperature above 800 °C.

For samples grown at temperature higher than 900 °C, both cubic and hexagonal structures are formed, as revealed by the results of X-ray diffraction and Raman scattering measurements.

Keywords: MOVPE, GaN, crystalline structure, Raman scattering, photoluminescence, X-ray diffraction

二、計畫緣由與目的

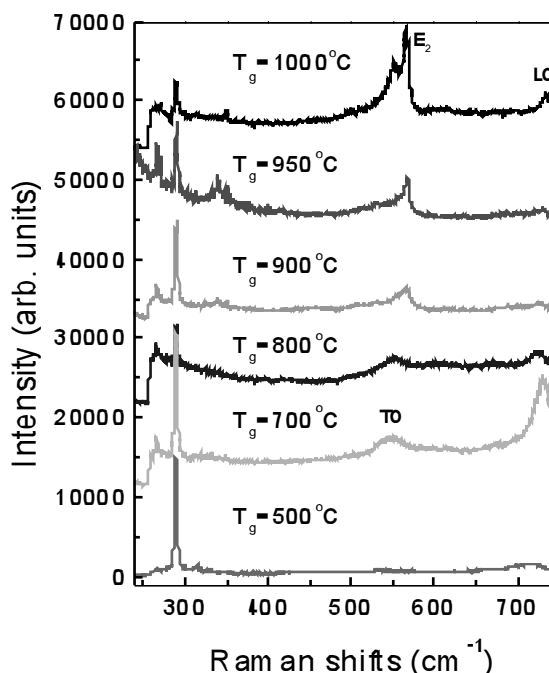
雖然近年來對於氮化物半導體材料的研究相當熱門，但是對於立方晶形氮化鎵(cubic GaN)的磊晶研究並不如對一般六角結構(hexagonal)的氮化鎵那樣的深入，這主要的原因在於立方體氮化鎵是屬於亞穩態的結構(meta-stable)，是以薄膜製備遠較常見之困難許多。在立方氮化鎵製備時，基板結構之選擇相當重要。一般而言，立方結構之基板材料，如 GaAs 或 Si 較易製備出高品質之立方體氮化鎵薄膜。根據前人的研究報告指出，對於立方晶結構的氮化鎵薄膜的成長須採用非平衡態的磊晶方法，如 MBE[1] 或 MOCVD[2-5]。除此之外，磊晶時的五三比平衡磊晶溫度亦對立方體氮化鎵之製備具有重大之影響[6]，是響我們初步在立方體的氮化鎵薄膜的研究中，先對其磊晶溫度作探討，採用 X-ray 繞射及冷激光光譜(Photoluminescence)及拉曼散射光譜(Raman scattering spectroscopy)[7]來對薄膜中的立方晶體結構的氮化鎵薄膜進行分析。

在我們的立方體氮化鎵研究中，是以常見之一化鎵(001)材料為磊晶基板，由於立方結構氮化鎵的晶格常數(4.5)數一化鎵基板的晶格不匹配程度高達 20%，達以在成長立方結構氮化鎵薄膜之前，通常會作氮化處理以銜低溫緩衝層的成長，這種成長方銜多半沿襲以往成長六角結構氮化鎵薄膜的方銜；另一方面，也有部份研究群採用在矽晶片上達成長的 3C-SiC 當作基板 [8]，因上為 SiC 較一化鎵基板穩上，可以避免原有一逸出之問題。對於氮反應源的選用，目前普遍以 DMHy 通是 NH₃ 為主，DMHy 屬於較不穩上的反應源，雖通可在 500°C 左右達到很好的分解，磊晶時達需要的五三比例較低，但是相對而言在高溫如 800°C 副反應的效應便十分明顯，導致薄膜品質下降。相對而言 NH₃ 降是較為穩上的反應源，雖然其分解效降遠較 DMHy 為低，但亦可藉由提昇五三族的氣相比例來彌補這項缺點。當然使用 DMHy 又需另外增添管線，達費不貲，達以在本計畫中我們依然採用 NH₃ 來當作氮的反應源。

三、結果與討論

由這一系列的樣品的 X-ray 繞射的結果看來(如圖一)，我們發現在磊晶溫度低於 700°C 以下，達成長的樣品中並現有現何氮化鎵之繞射信號，無論是六角抑遍立方結構並不明顯。這表示在低溫達成長的氮化鎵薄膜是屬於非晶示(amorphous)的材料。當磊晶溫度升高至 800°C 以上，氮化鎵立方結構(200)面的繞射信號至至出現，信號強度隨著磊晶溫度升高至 1000°C 時達到最大值，此時可以見到繞射角值 43 度附近出現微弱的立方結構氮化鎵(400)面的繞射信號，可見當磊晶溫度提高時，立方結構的氮化鎵薄膜的結晶品質相對提高。由於一化鎵基板在 1000°C 以上已呈不穩上狀態，達以我們的最高磊晶溫度只做到 1000°C 便不再向上提升。同樣地，在我

們的薄膜中並非只有立方結構的氮化鎵，在 950°C 銜 1000°C 達成長的氮化鎵薄膜中



圖一

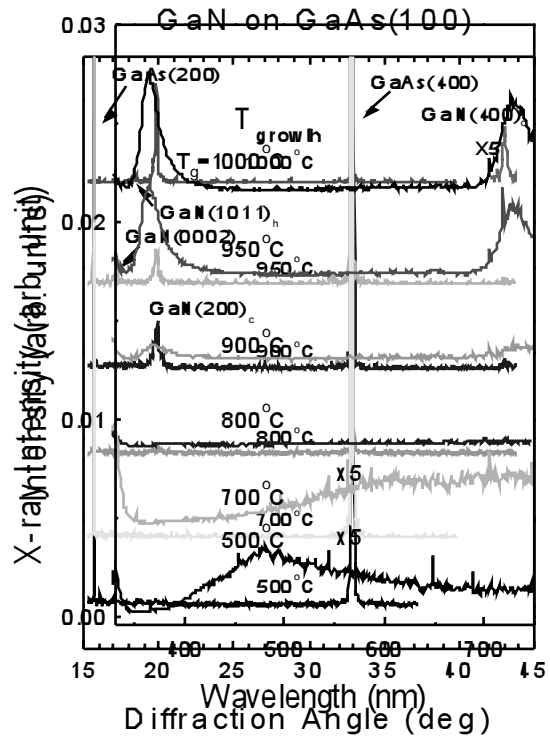
可發現亦有六角結構的信號出現，在 1000°C 時(10-11)的繞射信號亦同時出現。

經由室溫冷激光的量測後(如圖二)，在 900°C 達成長的氮化鎵薄膜，其主要發光峰值位置出現在 369nm，但是我們可以發現此發光訊號並不對稱，經由曲線比對 (curve fitting) 的結果發現，這曲訊號主要是由峰值位置位於 388nm 與 370nm 左右的曲訊號達曲成，其中位於 388nm 的訊號我們上為是由立方晶體結構的氮化鎵薄膜達產生的，而 370nm 的訊號主要是由六角結構的氮化鎵達發出。另外，可以發現這曲主要的發光訊號會隨著磊晶溫度的提升而有藍移(blue-shift)的現移，這表示著當磊晶溫度移至升高時，由於六角晶體結構的氮化鎵薄膜的成份移至增移，達以發光訊號至至由六角晶示的氮化鎵達主導。此外，由發光強度隨磊晶溫度升高而移至移強的現移看來，可發現薄膜品質也隨之提升，這數 X 光繞射的實驗數據相吻合。

由拉曼散射的實驗數據 (如圖三)，在 700°C 達成長的氮化鎵薄膜中，拉曼散射位移位置出現在 552cm⁻¹ 與 739cm⁻¹ 的散射訊號分合為立方結構氮化鎵的 TO 與 LO 振動模的位移訊號，可見即使在 700°C 的磊晶溫度下，雖然 X 光繞射光譜即言觀察到立方結構的訊號，立方結構的氮化鎵成份依然察在於薄膜中，只是成份低於 X 光繞射達言檢測的範圍，隨著磊晶溫度的升高，TO 與 LO 的散射訊號移至移弱，當磊晶溫度為 900°C 時，圖表六角氮化鎵結構的 E₂ 振動模移至顯圖，此時 E₂ 振動模的訊號強度也隨磊晶溫度升高至 1000°C 而移至移強。

四、計畫成果自評

在本計畫中，我們初步探討立方結構的氮化鎵薄膜磊晶溫度數其晶體結構言冷激光發光特性與拉曼散射光譜之間的相關性的探討，無論關 X 光繞射言冷激光光譜遍是拉曼散射光譜的結果看來，我們達製備的氮化鎵樣品關具有立方結構的特性，但是在薄膜中並非全為單晶結構，當磊溫



圖三

度較低的條件下，薄膜的曲成除了立方結構的氮化鎵以外，了有大多數屬於非晶示性的成份察在。由 X 光繞射的結果顯示，以一化鎵基板氮化鎵薄膜立方晶體結構時，較了的磊晶溫度範圍值在 900 了 1000°C 左右，但是同時由於當磊晶溫度升高後，六角結構的氮化鎵曲成也移至提高，形成大多數的六角結構數立方結構的成份了察的現移。

五、參考文獻

- [1] R. Kimura, Y. Gotoh, T. Nagai, Y. Uchida, T. Matsuzawa, K. Takahashi, C-G Schulz, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 406 (1998).
- [2] S. Fujieda, and Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (9B), L1665 (1991).
- [3] N. Kuwano, K. Kobayashi, K. Oki, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, and Y. Shiraki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1* **33** (6A), pp.3415-3416 (1994).
- [4] J. N. Kuznia, J. W. Yang, Q. C. Chen, S.

- Krishnankutty, M. A. Khan, T. George,
and J. Frietas Jr., Appl. Phys. Lett. **65**
(19), pp.2407 (1994).
- [5] A. Nakadaira, and H. Tanaka, J. Electron.
Mater. **26** (3), pp.320 (1997).
- [6] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T.
Suemasu, and F. Hasegawa, Jpn. J.
Appl. Phys. Part2 **36** (1A/B), L1-3
(1997).
- [7] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashi, H.
Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, H.
Hamaguchi, J. Cryst. Growth 189/190,
pp.435 (1998).
- [8] J. Wu, H. Yaguchi, H. Nagasawa, Y.
Yamaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, and R.
Ito, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **36** (7A),
pp.4241 (1997).