

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

子計畫(二): GaN 類半導體材料及物理結構之薄膜製備與物理特性之研究

計畫編號：NSC 87-2112-M-009-021

執行期限：86年8月1日至87年10月31日

主持人：陳衛國 國立交通大學電子物理系

一、中文摘要

根據以往豐富的氮化鎵薄膜磊晶經驗，我們以有機金屬化學氣相沉積法成功製備出的摻鎂(Mg)雜質的 p 型氮化鎵及相關半導體薄膜。本研究指出，摻鎂氮化鎵的 Mg 雜質含量對 Cp_2Mg 輸入多寡之磊晶條件相當地敏感，所成長之摻鎂氮化鎵薄膜的含 Mg 濃度最高約為 10^{20} cm^{-3} ，X 光繞射光譜之半高寬為 500 arcsec，室溫冷激光光譜之 DAP 譜線半高寬約為 270 meV、Mg complex 相關之 deep level 譜線半高寬約為 350 meV，Raman 的 E_2 譜線半高寬為 4 cm^{-1} ，適當熱活化後之電洞濃度達 10^{17} cm^{-3} ，電子遷移率小於 $10 \text{ cm}^2/V.s$ ，實有元件製作的水平。對於氮化鎵薄膜磊晶品質改善方面，我們首先提出以銦等價電子摻雜(isoelectronic doping)填補鎵空缺(V_{Ga})的觀念，在薄膜表面形態及光學實驗上均獲證實。而氮化銦鎵薄膜成長機制上，引入生長效率(growth efficiency γ , $\mu\text{m/mol}$)的觀念，可以有效解釋銦之固相組成(X'_{In})對於各磊晶條件的相依關係。最後，高品質氮化銦薄膜成長中發現，基板氮化處理過程比一般氮化鎵薄膜品質著重於低溫緩衝層成長條件來得重要，在基板氮化處理最佳化後之氮化銦薄膜的霍爾電子濃度可達 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，電子遷移率約 $270 \text{ cm}^2/v.s$ ， E_2 拉曼振動譜線半高寬為 4.5 cm^{-1} 。

關鍵詞：有機金屬化學氣相沉積法、氮化鎵、氮化銦鎵、氮化銦、X 光繞射光譜、半高寬、冷激光光譜、拉曼光譜、等價電子摻雜、鎵空缺、生長效率

Abstract

We have successfully grown GaN:Mg and related III-nitrides films by an atmospheric pressure metalorganic chemical vapor de-position (MOCVD) system. It is found that the concentration of Mg impurity is very sensitive to the input quantity of Cp_2Mg source during the preparation. We have achieved an GaN:Mg film with the concentration of Mg impurity, Hall mobility, carrier concentration, and FWHM of XRC, 300K-PL-DAP transition, and Raman E_2 mode of 10^{20} cm^{-3} , $10 \text{ cm}^2/V.s$, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 500 arcsec, 270 meV, and 4 cm^{-1} , re-spectively. In order to fill the gallium vacancy (V_{Ga}), we first time use In iso-electronic doping technique to improve the quality of GaN thin film. In fact, it is work from surface morphology and optical measurement of isoelectronic In-doping GaN. In growth mechanism of $In_xGa_{1-x}N$ thin film, we introduce the concept of growth efficiency (γ , $\mu\text{m/mol}$) to explain the relation between In solid in-corporation and growth condition reasonably. Finally, We find the nitridation process of sapphire substrate is more important than buffer layer process in the growth of InN thin film. In optimum nitridation conditions, the corresponding Hall concentration, mobility, and FWHMs of Raman E_2 mode of $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $270 \text{ cm}^2/v.s$,

and 4.5 cm^{-1} , respectively, which is among the best quality ever reported for such type of film.

Keywords: MOCVD, Hall mobility, GaN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, InN, FWHM, XRC, PL, Raman, gallium vacancy, isoelectronic doping, growth efficiency

二、緣由與目的

降低背景濃度、以 Mg 雜質的 p 型摻雜及後續電性活化處理，這些均是發展藍光發光二極體與雷射相當重要、不可或缺的磊晶技術之一。由各大研究群所發表之氮化鎵摻雜 Mg 技術報告中發現，至少要 10^{17} cm^{-3} 的低背景濃度，才有較高 Mg 雜質摻雜含量及 p 型電性活化的可能。根據以往豐富的氮化鎵薄膜磊晶經驗，我們以有機金屬化學氣相沉積法成功製備出高品質氮化鎵薄膜，所成長之 GaN 的 XRC 的半高寬為 120 arcsec ，電子遷移率達 $300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，電子濃度也降到 10^{17} cm^{-3} ，室溫 PL 半高寬約為 27 meV ，已具備元件製作及 p 型雜質摻雜的要求，故我們開始嘗試 p 型摻雜工作。

在提升 GaN 薄膜品質方面，參照 GaAs, GaP 之等價電子摻雜(isoelectronic doping)概念，第一次以銦來作為等價電子摻雜原子，企圖以銦填補 GaN 磊晶中常見之鎵空缺(V_{Ga})，渴望可以有效降低背景濃度，增進薄膜品質。為更精確掌握 InGaIn 三元材料之 In 固態組成的融入成長機制，我們引入曾成功運用於 AlAsSb 成長機制解釋的生長效率(growth efficiency γ , $\mu\text{m}/\text{mol}$)觀念，冀望可以有效解釋銦之固相組成(X'_{In})對於各磊晶條件的相依關係。

對於高品質 InN 薄膜磊晶報告中，不用 GaN 薄膜磊晶技術上常用的低溫緩衝層技巧來克服 GaN 薄膜與基板晶格常數不匹配的問題，而是採用基板氮化(nitridation)處理來解決 InN 薄膜與 sapphire 的晶格常數不匹配，引發我們對基板氮化處理條件的好奇，也想一併探究基板氮化機制。

三、結果與討論

氮化鎵摻雜 Mg 磊晶技術，在參照各主要研究群的 Mg 摻雜相關的磊晶參數，發現大部分所選用的 $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{III}]$ 的莫耳流率比率介於 $0.0001\sim 0.1$ 之間有最佳 p 型摻雜效果，於是我們選擇了適當的 $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{TMGa}]$ 比率($0.00154\sim 0.077$)來進行 Mg 的摻雜濃度研究。研究發現，見圖 1，Mg 極容易融入 GaN 薄膜中呈指數增加，但最後會達一飽和值，不隨 Cp_2Mg 增加而增加，但太多的 Mg 的摻雜濃度會破壞薄膜表面型態，出現一些三角形突出物，見圖 2。再由圖 3 之 X-ray 的譜圖顯示，GaN 的 peak 位置會隨 Cp_2Mg 濃度的變大而往高繞射角度位移情形指出，其對應之 C-face 的晶格常數由 5.2 \AA 慢慢減小至 5.177 \AA 說明 Mg 的融入會壓縮減小 GaN 的 C 軸晶格常數，這可能是因為半徑較小的 Mg 原子取代半徑較大的 Ga 原子，會使晶格常數變小，其減少的幅度約為 0.4% ，依此推算 Mg 的融入量約為 10^{20} cm^{-3} 。在光學量測方面，由圖 4 的室溫 PL 譜圖顯示，隨 Cp_2Mg 濃度增加時，PL peak 位置由原來的 362 nm 的 NBE 訊號慢慢隨摻雜濃度增加而位移至 382 nm 的 Mg acceptor shallow level 的 DAP 訊號，再慢慢 shift 至 Mg-H complex 相關之 deep level 的 $420\text{-}450 \text{ nm}$ 的訊號。由 NBE 訊號稍稍變胖而強度變小的趨勢，說明結構品質隨 Cp_2Mg 摻雜增加而變差，這與 X-ray data 的趨勢是一致的，然而 peak 位置往低能量 shift 也說明 Mg 在發光行為上扮演一重要角色，且發光機制至少有兩大類，這與目前我們所知道的文獻報導是相符合的。圖 5 為各種不同 $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{III}]$ 比例的 Raman 變化譜線，圖中低比例摻雜條件的 E_2 及 $A_1(\text{LO})$ 振動模訊號相當明顯，且有清晰的 Sapphire 基板訊號，顯示薄膜品質不錯。當 $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{III}]$ 達 0.0462 以上(即 $[\text{Cp}_2\text{Mg}]=60\%$) 的摻雜量時， $E_1(\text{TO})$ 及 $A_1(\text{TO})$ 振動模訊號出現，且 $A_1(\text{LO})$ mode 及 Sapphire 似乎 merge 在一起，說明此時薄膜結構已由原來的六角結構慢慢出現之

其他 phase 如 cubic 的結構訊息，故薄膜品質隨 Cp_2Mg 濃度增加而急遽下降，這也與 X-ray data 及 PL data 的趨勢一致，其中最佳的半高寬約為 4 cm^{-1} 。

針對薄膜磊晶上常見的鎵空缺(gallium vacancy)所造成 GaN 品質不佳的缺點，我們利用經常運用改善 GaAs, GaP 品質之等價電子摻雜(isoelectronic doping)的概念，第一次以銦來作為等價電子摻雜原子，企圖以銦來填補 GaN 磊晶中常見之鎵空缺(V_{Ga})。在一系列增加銦雜質濃度的實驗中發現，薄膜表面的小坑洞逐漸被填平，見圖 6，Hall 濃度也從 10^{19} cm^{-3} 有效降低至 10^{17} cm^{-3} ，X-ray、Raman、PL 均有改善，尤其是 PL 中 I_2 的半高寬由 16 meV 改善至 10 meV ，且多重干涉效應越來越明顯，見圖 7，更加說明等價電子摻雜對 GaN 薄膜品質增進是大有功效的。

圖 8(a)是一般氮化銦鎵之固相 InN 組成及成長速率隨長晶溫度升高而降低的情形，此乃銦在高溫時更易解離逃逸而不易融入薄膜中，相同地鎵在高溫時解離逃逸速率也增加，故成長速率隨之降低。進一步以 TMGa 及 TMIIn 流量來看 InN 固相組成及成長速率變化關係時，見圖 8(a)、(b)，就沒那麼容易瞭解其固相 InN 融入行為。但我們利用曾成功運用於 AlAsSb 成長機制解釋的生長效率(growth efficiency γ , $\mu\text{m/mol}$)觀念時，見圖 9(a)、(b)、(c)，就有不同的看法。在圖 9(a)之生長效率對溫度倒數的關係清楚可知， γ_{GaN} 幾乎不隨溫度改變，但 γ_{InN} 卻隨溫度升高的倒數而呈線性下降，正好說明圖 8(a)的 X'_{In} 組成隨溫度升高而呈線性下降的趨勢與 γ_{InN} 趨勢有密切關係，也再次說明 $\gamma_{GaN} + \gamma_{InN}$ 生長效率總合主導了 InGaN 的成長速率。由圖 9(b)的 $\gamma_{GaN} + \gamma_{InN}$ 生長效率總合不隨 TMGa 流量改變而改變都維持在 $1300\text{ }\mu\text{m/mol}$ ，說明圖 8 (b)的 InGaN 的成長速率與 TMGa 流量成正比的關係吻合，而 X'_{In} 組成隨 TMGa 在低流量增加而快速提升的趨勢與圖 9(b)的 γ_{InN}

趨勢一致，但 γ_{InN} 隨即達飽和不再影響 X'_{In} 組成，反而是 γ_{GaN} 來主導 X'_{In} ，由於 γ_{GaN} 隨 TMGa 在低流量增加而快速下降的趨勢，連帶 TMGa 大幅增加使得原本已達飽和之 γ_{InN} 所提供之 In 更加不易與大量的 Ga 競爭而融入 InGaN 薄膜中，故如圖 8(b)的 X'_{In} 隨 TMGa 高流量增加時會逐步下降。然而由 TMIIn 流量來看 γ_{GaN} 、 γ_{InN} 變化時(圖 9(b))，見圖 8(c)之 X'_{In} 組成由 γ_{InN} 趨勢來主導，在高 TMIIn 流量時會逐漸形成 In droplet 致使 γ_{InN} 生長效率快速下降，也使固相 InN 組成下降，但 InGaN 之成長速率依然是 GaN 來主導，由 γ_{GaN} 生長效率不隨 TMIIn 流量改變而改變且 TMGa 供應量不變，可知 InGaN 之成長速率也不會受 TMIIn 流量影響。由生長效率 γ 可以圓滿解釋 InGaN 三元材料之 In 固態組成的融入成長機制。

在基板氮化處理對於氮化銦材料影響的研究發現，其 NH_3 分解使氮原子與 sapphire 基板表面的氧原子進行置換反應，形成磊晶核種，有利於 InN 薄膜成長，與運用於改善 GaN 磊晶品質原理一致。最佳的氮化處理長晶窗口在 1000°C 的氮化溫度維持 40 分鐘的氮化時間，見圖 10、11，這比改善 GaN 磊晶品質所需之最佳氮化時間約 2 分鐘要長許多，其中奧妙尚需進一步研究。最佳之霍耳電子濃度為 $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ ，電子遷移率約 $270\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ， E_2 拉曼振動譜線半高寬為 4.5 cm^{-1} 。

四、計畫成果自評

目前，我們所製備的 p 型摻鎂 GaN 薄膜之 Mg 雜質濃度可達 10^{20} cm^{-3} ，最高電洞活化率約千分之一，載子遷移率約 $300\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，此外，X-ray、PL 和 Raman 的半高寬也有不錯的表現，已達初步製作元件的水準。在改善 GaN 薄膜品質的製備上，銦的等價電子摻雜技術一如我們預期的效果，但其真正作用機制尚待研究。曾經成功運用生長效率(growth efficiency γ , $\mu\text{m/mol}$)觀念來解釋其 AlAsSb 三元成長機

制，在解釋固相 InN 融入 InGaN 三元成長機制行為同樣有效，使我們對 InGaN 三元長晶參數有更深的瞭解與掌握。在基板氮化處理最佳化後之氮化銦薄膜的電性及光性均達世界級水準，相信將有助於高品質全域組成的 InGaN 薄膜製備與氮化物光電元件製作的研究。

五、參考文獻

- [1] C. K. Shu, J. Ou, H. C. Lin, W. K. Chen, and M. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 641 (1998)
- [2] J. Ou, W. K. Chen, H. C. Lin, Y. C. Pan, and M. C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L633 (1998)
- [3] W. K. Chen, Y. C. Pan, H. C. Lin, J. Ou, W. H. Chen, and M. C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1625 (1997)
- [4] M. C. Lee, H. C. Lin, Y. C. Pan, C. K. Shu, J. Ou, W. H. Chen, and W. K. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2606 (1998)
- [5] Y. C. Pan, W. H. Lee, C. K. Shu, H. C. Lin, C. I. Chiang, H. Chang, D. S. Lin, W. H. Chen, M. C. Lee, and W. K. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4016 (1999)

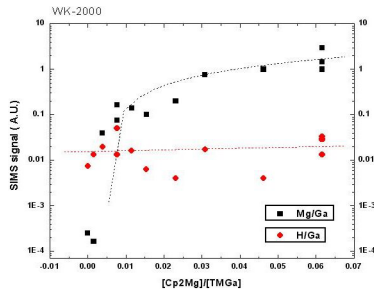


圖 1 [Mg]/[Ga]及[H]/[Ga]之有效融入比率隨 Cp₂Mg 摻入量的 SIMS 比較圖

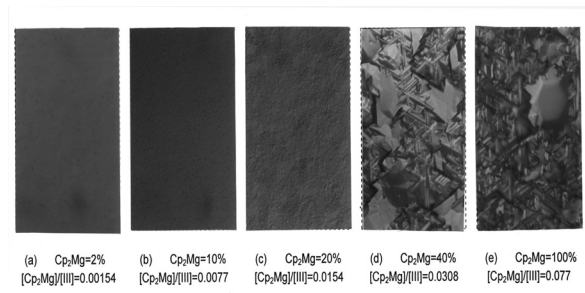


圖 2 隨不同 Cp₂Mg 摻入量之 GaN:Mg 的 Normarski 干涉式光學顯微鏡之表面形態 (morphology) 比較圖

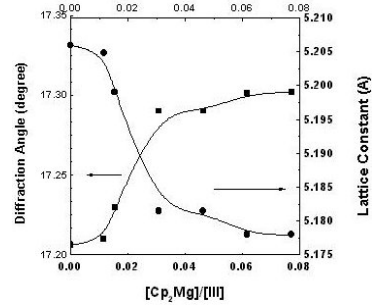


圖 3 隨不同 Cp₂Mg 摻入量之 X-ray data 與相對應之晶格常數比較圖

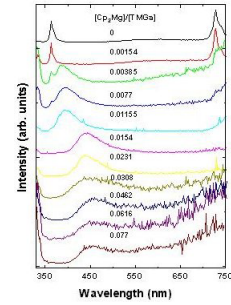


圖 4 隨不同 [Cp₂Mg]/[TMGa] 正歸化摻雜濃度比例之 PL 光譜變化比較圖

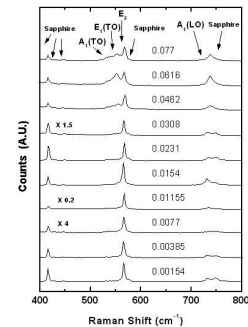


圖 5 隨不同 [Cp₂Mg]/[TMGa] 正歸化摻雜濃度比例之 Raman 光譜變化比較圖

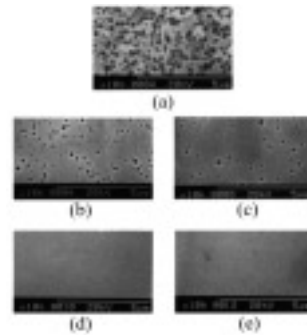


圖 6 (a)-(e) 為 TMIn 以 0.22, 0.44, 1.1, 1.2, 2.12 μmol/min 不同流量之銦等價電子摻雜 GaN 薄膜的 SEM 表面形態 (morphology) 比較圖

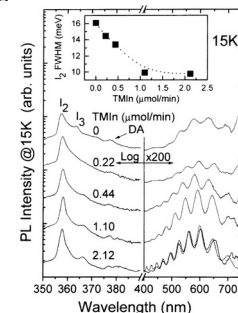


圖 7 不同流量之細等價電子摻雜 GaN 薄膜的低溫(T=15K)PL 比較圖

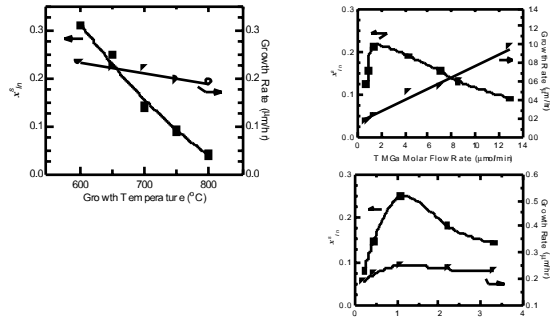


圖 8 InGa_N 薄膜的細固相組成濃度(X_{In}^0)及成長速率(Rg)分別與(a)磊晶溫度 T_g ，(b)TMGa 流量，(c)TMIn 流量的關係圖

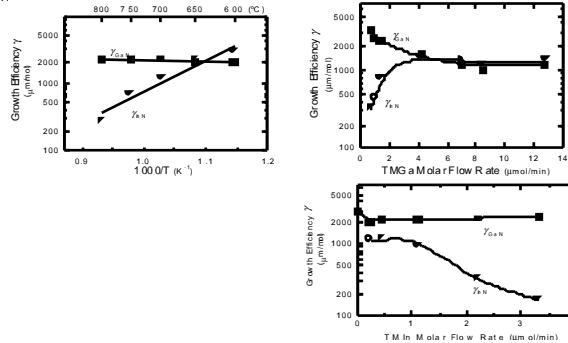


圖 9 InGa_N 薄膜的 Ga_N、In_N 磊晶效率(γ_{GaN} 、 γ_{InN})分別與(a)磊晶溫度 T_g ，(b)TMGa 流量，(c)TMIn 流量的關係圖

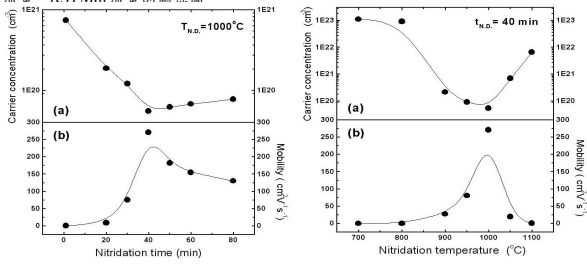


圖 10 In_N 薄膜隨不同基板氮化處理時間之(a)電離濃度及(b)遷移率的關係圖

圖 11 In_N 薄膜隨不同基板氮化處理溫度之(a)電離濃度及(b)遷移率的關係圖