

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

氮化物材料及結構之光電特性顯微偵測之研究

計畫編號：NSC 90-2112-M-009-040

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 10 月 31 日

主持人：李明知 交通大學電子物理系

一、中文摘要

利用有機金屬氣相磊晶法成長之砷摻雜氮化鎵薄膜於不同的磊晶溫度。

相較於氮化鎵薄膜，砷摻雜之薄膜於較低的長晶溫度可以得到較佳的電子遷移率、較窄的冷激光光譜線寬及較長的相干長度等。

關鍵詞：

氮化鎵、同電子性砷摻雜、拉曼散射、空間相干長度、冷激光光譜、電子遷移率

Abstract

As-doped GaN films were grown at different temperatures by atmospheric metal-organic chemical vapor deposition.

Higher electron Hall mobility, narrower line width in photoluminescence, and longer spatial correlation length were obtainable at lower growth temperatures than those of undoped GaN grown at the corresponding temperature as a result of isoelectronic As-doping.

Keywords:

GaN, Isoelectronic As-doping, Raman scattering, spatial correlation length, photoluminescence, and Hall mobility

二、緣由與目的

在過去的幾年當中，氮化鎵等三族氮化物材料受到極大的關注，原因在於其廣泛的應用用途，諸如藍、綠光發光二極體、藍-紫外光波段雷射二極體及高溫高頻之電子元件應用等^{1,2}。

對於主要的三族半導體化合物，由於同電子性摻雜技術(isoelectronic doping technique)的發展，可以有效的提升材料晶體結構特性、電子遷移率及樣品的螢光放光效率等^{3,4}。在最近的研究中指出，銦(In)的同電子性摻雜可以有效地改善氮化鎵薄膜的光電特性、表面平整度及降低缺陷密度。報告中並指出，其主要的改善因素在於銦扮演了表面活性劑(surfactant)的角色而改進了薄膜的品質^{5,6,7,8}。

然而在五族的元素中，諸如磷(P)、砷(As)、銻(Sb)等亦可以當成是摻雜的材料，改善氮化鎵薄膜的光電特性。其中對於砷摻雜的研究中，如 Guido 等人報告中指出提升了電子遷移率⁹、有效地抑制黃光的發生¹⁰、而 Li 等人亦指出砷相關的深層能階的放光光譜範圍落在 450 nm ~ 480 nm。

在氮化鎵薄膜中，由於氮原子與鎵原子有較高的結合能(bonding energy)，且 NH₃ 在較低

的溫度下，其分解效率較差。因此，對於成長高品質的氮化鎵薄膜，較高的溫度需求是必要的。在其他研究群的研究中指出最佳化的成長溫度區間落在 1000 °C 至 1080 °C^{12,13,14,15}。不幸地是，以較高的溫度成長也伴隨一些寄生反應，進而降低成長速率、摻雜率及破壞薄膜的品質。

在本計畫中，我們研究在砷輕摻雜的情況下之氮化鎵薄膜光電特性，並改變我們的磊晶溫度，範圍由 900 °C 至 1050 °C。結果我們發現可以將砷摻雜的氮化鎵薄膜的磊晶溫度降至 950 °C，並且與未摻雜的氮化鎵薄膜比較，我們發現薄膜的品質並沒有太大的下降。

三、結果與討論

Fig.1 顯示了未摻雜及砷摻雜之氮化鎵薄膜之霍爾濃度及電子遷移率的量測結果。如圖中所示，對於未摻雜之氮化鎵樣品，當磊晶溫度由 1050 °C 減少至 950 °C 時，可以發現載子濃度保持在 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，但電子遷移率則由 $150 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ 減至 $30 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ 。另一方面，當砷原子摻雜入氮化鎵薄膜時，載子濃度由 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 迅速地下降至 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，但是電子遷移率幾乎維持在 $135 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ 而沒有太大的變化。解釋這種情況是因為在氮化鎵材料中，氮空缺(V_N)貢獻了很高的電子背景濃度，而當砷摻雜之後，砷原子填入了氮空缺的位置，而在較低的溫度時，砷原子進入的量較高時來得大而導致載子濃度大幅的下降。我們的實驗結果顯示，這種砷填入氮空缺的效應在磊晶溫度 950 °C 時比 1050 °C 來得明顯。但是當我們將磊晶溫度下降至 900 °C 時發現載子濃度大致維持不變但電子遷移率則巨幅的下降至 $50 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ 左右。這樣子的結果顯示雖然更低的溫度會導致砷的溶入率更高，但是在這樣的溫度下成長氮化鎵薄膜則會產生較多的結構缺陷，關於此點，後面的結果將更進一步的說明。

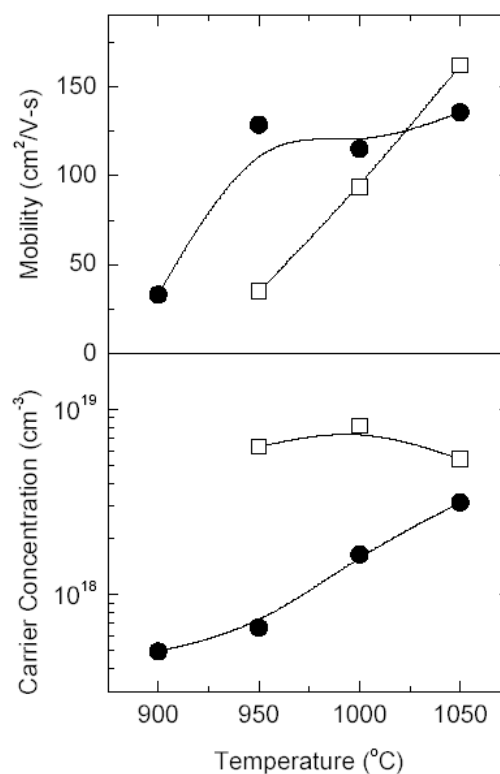


Fig.1 氮化鎵薄膜及砷摻雜氮化鎵薄膜之磊晶溫度相關的霍爾濃度及電子遷移率。

由上面的結果可知，由於砷的同電子性摻雜之應用，我們可以有效地降低電子的背景濃度，並將磊晶溫度下降至 950 °C，這都是由於砷對於氮空缺有補償的作用。

在磊晶的過程中，有兩個機制會互相的影響並改變材料的結構特性。第一個機制是砷原子的溶入率，會隨著溫度的下降而上升，因此可以有更多的砷原子來修補氮空缺，進而提升薄膜的品質。第二個機制則正好相反，當溫度下降時，將產生更多的氮空缺及結構缺陷，抑制了薄膜的品質。由我們的實驗結果發現在 900 °C 的磊晶溫度時，第二個機制的影響力將大於第一個機制。

為了研究砷摻雜對於氮化鎵材料晶體結構的影響，我們使用了微拉曼光譜(μ -Raman)來測量樣品的六角結構對稱性(E_2 模態特性)。其微拉曼量測的結果如 Fig. 2 所示。

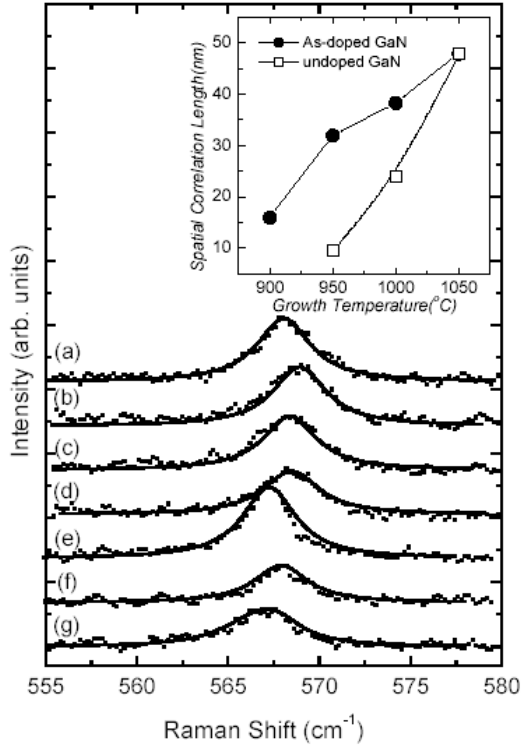


Fig. 2 (a),(b),(c),(d)為砷摻雜之拉曼譜線，其磊晶溫度分別為 1050°C,1000°C,950°C 及 900 °C。(e), (f), (g)則是未摻雜氮化鎵薄膜分別成長於 1050°C, 1000°C 及 950°C。插圖顯示為樣品相干長度之變化趨勢。

我們可以看到圖中的 E_2 模態的強度變化大約在 2 倍左右，中心頻率的位移在 2cm^{-1} 以內。可以明顯的發現到譜線的形狀並不對稱，其可能的原因是因為聲子在有限的距離的傳遞過程中，一些鬆弛效應的影響導致聲子的動量並不守恆，進而影響譜線的形狀。為了分析拉曼光譜與結構品質的關係，我們利用下面的關係式來討論氮化鎵薄膜相干長度(correlation length)^{17,18,19}

$$I(\vec{S}) \propto \int \frac{\exp(-q^2 L^2)}{\{\vec{S} - \vec{S}(q)\}^2 + (\frac{\Gamma_0}{2})^2} d^3 q$$

其分析的結果如插圖所示，砷摻雜的氮化鎵薄膜的相干長度由 46 nm 變化到 15 nm 當磊

晶溫度由 1050°C 下降至 950°C 時。另一方面，當未摻雜的氮化鎵薄膜磊晶溫度由 1050°C 降至 950°C 時，相干長度由 46 nm 快速地下降至 10 nm。總結的說，對於不同的磊晶溫度，砷摻雜氮化鎵薄膜的相干長度都大於未摻雜之樣品。而相干長度的指標性意義在於代表聲子在傳遞的過程之中未受到其他的缺陷態碰撞而散射之平均長度，相干長度較長代表薄膜中的缺陷愈少，薄膜的品質愈高。

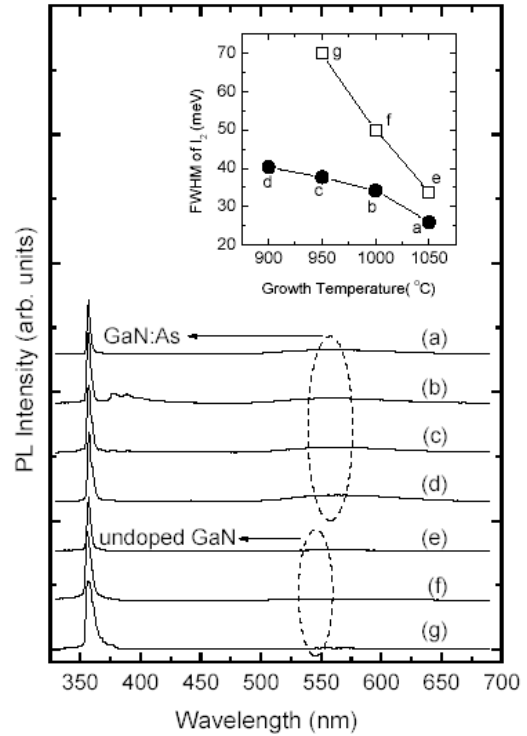


Fig. 3 (a),(b),(c),(d)為砷摻雜氮化鎵薄膜之 PL 譜線，其磊晶溫度分別為 1050 °C,1000 °C, 950°C 及 900 °C。(e), (f), (g)則是未摻雜氮化鎵薄膜分別成長於 1050°C, 1000°C 及 950°C。譜線顯示黃光區被明顯的抑制而顯得不重要。

而對於未摻雜及砷摻雜的氮化鎵薄膜，我們也做了光性的研究，其結果如 Fig. 3 所示。所有溫度的樣品都呈現了極強的近能帶隙放射譜線(near band-edge emission, I_2)，其位置為 357 nm，而且黃光區的譜線強度都相當地弱，顯示了大部分缺陷所造成的深層能階都獲得改善。另外，摻雜與未摻雜樣品的 I_2 譜線的寬

度也隨著磊晶的溫度而變化，其結果如 Fig. 3 插圖所示，當磊晶溫度由 1050°C 變化至 900°C 時，譜線之半高寬由 27 meV 緩慢地增加到 40 meV，而未摻雜的樣品則由 33 meV 快速地增加至 70 meV，這顯示砷的摻雜可以改善薄膜的發光特性，並使得在較低的磊晶溫度可以獲得較未摻雜更佳的樣品。

四、結論

我們研究了不同磊晶溫度下摻雜與未摻雜砷之氮化鎵樣品。結果顯示在未摻雜砷之氮化鎵樣品在較低的磊晶溫度下難以得到較佳的光、電及結構特性。由霍爾的量測可以發現砷摻雜可以抑制氮空缺的濃度並進而改善薄膜品質，而在微拉曼光譜與冷激光激發光譜的研究結果亦同意這樣的看法。

五、參考文獻

1. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L1059.
2. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, T. Matsushita, K. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L1966.
3. C. K. Shu, J. Ou, H. C. Lin, W. K. Chen and M. C. Lee: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 641.
4. F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos and J. L. Rouviere: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2642.
5. H. M. Chung, W. C. Chuang, Y. C. Pan, C. C. Tsai, M. C. Lee, W. H. Chen, W. K. Chen, C. I. Chiang, C. H. Lin and H. Chang: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 897.
6. H. Y. Huang, W. C. Lin, W. H. Lee, C. K. Shu, K. C. Liao, W. K. Chen, M. C. Lee and W. H. Chen: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2819.
7. X. Q. Shen, P. Ramvall, P. Riblet and Y. Aoyagi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L411.
8. A. F. Tsatsul'nikov, B. Ya. Ber, A. P. kartashova, Yu. A. Kudryavtsev, N. N. Ledentsov, V. V. Lundin, M. V. Maksimov, A. V. Sakharov, A. S. Usikov, Zh. I. Alferov and A. Hoffmann: *Semiconductors* 33 (1999) 728.
9. L. J. Guido, P. Mitev, M. Gherasimova and B. Gaffey: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2005.
10. S. R. Jin, M. Ramsteiner, H. T. Grahn, K. H. Ploog, Z. Q. Zhu, D. X. Shen, A. Z. Li, P. Mitev and L. J. Guido: *J. of Cryst. Growth* 212 (2000) 56.
11. X. Li, S. Kim, E. E. Reuter, S. G. Bishop and J. J. Coleman: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1990.
12. I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *J. of Cryst. Growth* 98 (1989) 209.
13. S. Nakamura: *Jpn. J. of Appl. Phys.* 30 (1991) L1705.
14. B. P. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, M. Kato, H. Masui, S. Imagi, U. K. Mishra and S. P. DenBaars: *Electronics Letters* 31 (1995) 1102.
15. P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, T. C. Wang, I. Ferguson and M. Razeghi: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2958.
16. R. M. Lum, J. K. Klingert and M. G. Lamont: *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 284.
17. H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley: *Solid State Commun.* 39 (1981) 625.
18. T. Azuhata, T. Matsunaga, K. Shimada, K. Yoshida, T. Sota, K. Suzuki and S. Nakamura: *Physica B* 219&220 (1996) 493.
19. T. Sugiura, Y. Kawaguchi, T. Tsukamoto, H. Andoh, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *Jpn. J. of Appl. Phys.* 40 (2001) 5955.