

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

等價位氮化物元件結構製備與相關物理特性研究(2/2)

計劃編號: NSC-91-2215-E-009-038

執行期間: 91/8/1~92/10/31

主持人：陳衛國 交通大學電子物理系

一、中文摘要

在本期計劃中我們使用了等價位銦摻雜技術於氮化鋁鎵薄膜製備。其光學物理特性經由光激發螢光光譜分析得知，在摻入銦後其黃光躍遷與近帶躍遷強度比由未摻雜銦時之 130%減少為 20%，顯示等價位摻雜技術有效地改善氮化鋁鎵薄膜品質。於元件結構製備方面，我們亦成功地使用交替式通入反應氣體方法於溫度 840~960 間製備氮化鎵奈米點結構於低晶格不匹配度之 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 薄膜上，這種長晶方法不同於 Stranski-Krastanow (S-K) 成長模式，而是藉由 Volmer-Weber (V-W) 成長模式成長出氮化鎵奈米點結構。

二、英文摘要

In this study, we have demonstrated that with the addition of In atom the optical properties of $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ film can be greatly improved. The corresponding intensity ratio yellow luminescence to near-band emission was suppressed from 130% to 20% with the increasing In concentration. Moreover, we also synthesize successfully GaN quantum dots on slightly lattice-mismatched $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ epilayer. Unlike the transitional S-K method, we believe the formation of GaN QD on AlGaIn film here is via mainly the V-W growth manner, be due to the alternating

source switching feature associated with our flow-rate modulation growth technique.

三、緣由與目的

在前幾年的研究中我們發現到氮化鎵薄膜的電性、光性與結構都可以藉由摻雜適量的銦而獲得改善[1]。薄膜表面之平整度與表面缺陷亦有所改善。在低溫 15K 的冷激光光譜中我們發現施子束縛激子之半高寬僅達 10meV[2]，由時域解析冷激光光譜，發現銦摻雜之氮化鎵薄膜之激子生命期只有 30ps。有鑒於銦摻雜氮化鎵薄膜特性之改善，在本期計劃中我們亦使用了等價位摻雜技術嘗試改善氮化鋁鎵薄膜品質，並進一步研究其物理特性。

另一方面，自從東京大學Akawa教授在1982年提出以量子點製作之半導體雷射具有低的臨限電壓與高的溫度穩定特性後，近二十年來已經引起國內外各大研究群之興趣。目前量子點已被應用於包含了量子點雷射、單電子電晶體及遠紅外量子點偵測器等元件製作，這些以量子點製作之光電半導體元件可以操作於低臨界電壓與擁有高的溫度穩定性等諸多優越特性[3-4]。

目前已有許多研究團隊嘗試各種不同方式成長氮化鎵量子點，而最常見

的成長方式為 Stranski-Krastanow (S-K)成長方式[5-6],利用氮化鋁基板與氮化鎵薄膜間之晶格不匹配度約 2.4 % 下,在成長2~4ML之氮化鎵沾濕層(wetting layer)後,形成三維島狀之氮化鎵量子點,然而由於氮化鋁基板之導電性極差幾近乎絕緣,因此此方法成長之量子點將很難運用於元件之製作。為了克服此問題, Tanaka等人[7]使用TESi之anti-surfactant方式,通入TESi改變氮化鋁鎵基板表面能,成功在鋁組成為15%之氮化鋁鎵薄膜成成長出氮化鎵量子點 此後,Kawasaki等人[8]使用droplet磊晶方式,也在鋁組成20%之氮化鋁鎵薄膜上成長氮化鎵量子點,然而此種成長方式需要相當長的時間去再結晶化(re-crystallization)金屬Ga。本計劃中,嘗試使用新的成長方法 - 交替式通入反應氣體成功在鋁組成11%之氮化鋁鎵薄膜上成長氮化鎵奈米點。

四、實驗步驟

本實驗使用之等價電子銻摻雜氮化鋁鎵薄膜樣品為使用低壓有機金屬氣相沈積系統製備。使用基板為兩吋大小(0001)c面之藍寶石基板,基板在薄膜沈積前於氫氣環境下先升溫至 1120 進行 10 分鐘的熱處理。之後在降低溫度至 520 下成長約 25nm 的氮化鎵成核層,再將溫度升高至 1120 ,通入 TMGa 與 TMAI 成長約 0.8 μm 厚的氮化鋁鎵薄膜,而等價電子摻雜則在氮化鋁鎵薄膜成長期間同步通入流量分別為 50sccm, 250 sccm 及 450sccm 之 TMIn。

氮化物元件結構製備方面,亦採用 LP-MOCVD 系統成長所需之元件結構,首先將兩吋(0001)c面之 Sapphire 基板放入反應腔後,升高反應腔溫度至 1120 ,通入氫氣下先進行十分鐘的熱處理,再降低成長溫度至 650 成長厚度約 25nm 之氮化鋁緩衝層 在成長 AlN 緩衝層後,將反應腔溫度升高至 1120

,通入 TMAI、TMGa 及 NH_3 的反應氣體,成長厚度約 0.5 μm 鋁組成為 11% 之氮化鋁鎵薄膜。隨後,我們將成長溫度降低至 900 ,交替式的通入 TMGa 與 NH_3 反應氣體,以成長氮化鎵奈米點結構。本實驗中,我們改變成長溫度以觀察氮化鎵奈米點幾何大小與溫度之關係。

樣品分析方面,使用原子力顯微鏡 (AFM)觀察試片表面結構,AFM 為 NT-MDT 公司所製造的商業型機台 Smena。並使用螢光光譜儀(PL)與微螢光光譜儀(Micro-PL)觀察摻雜銻後之氮化鋁鎵薄膜與氮化鎵奈米點之光學特性, μ -PL 為本實驗室自行架設,我們使用 100 倍的顯微鏡頭將 325nm 雷射光聚焦至試片,光點直徑大小約 1.5 μm 。

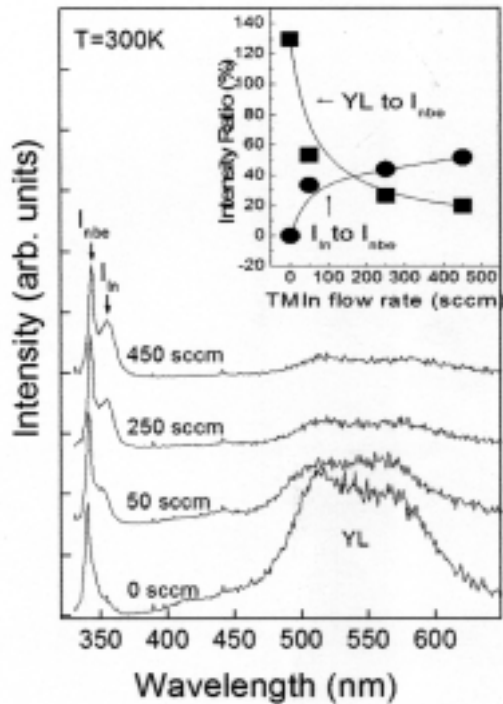
五、結果與討論

研究光電半導體的發光過程,進而掌握它的規律與機制,不僅有助於製備優良的發光材料,更能夠深入了解晶體中缺陷和雜質的作用,以及能量傳遞與轉換的問題。因此我們針對樣品做室溫PL量測(圖一所示)結果歸納如下:

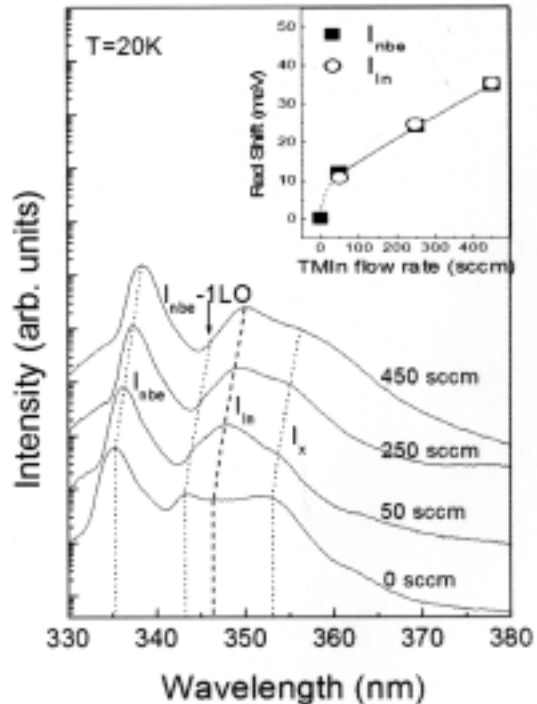
(1) 黃色螢光區(YL)的相對強度,隨著TMIn 流率的增加而減少。當TMIn 流率最大(450sccm)時, YL 相對於近能帶邊緣(near-band-edge) 譜峰 I_{nbe} 的螢光強度由未摻雜銻時的130%減少為20%。

(2) 由於銻的摻入而產生了新的與銻相關連螢光譜峰(I_{In})。當TMIn流率最大(450sccm)時, I_{In} 相對於 I_{nbe} 的螢光強度由TMIn流率最小(50sccm)時的30%增加為50%。

低溫的PL 量測可以更清楚的呈現氮化鋁鎵的光學特性。圖二為低溫 20K 的PL 光譜。當樣品未摻雜銻時,主要譜峰 I_{nbe} 的半高寬為15meV,銻摻入後就減少為12meV。將螢光強度取對數後之效果,可表現主要有四個螢光



圖一 不同 TMIn 摻雜流率下之 AlGaIn 室溫螢光光譜圖



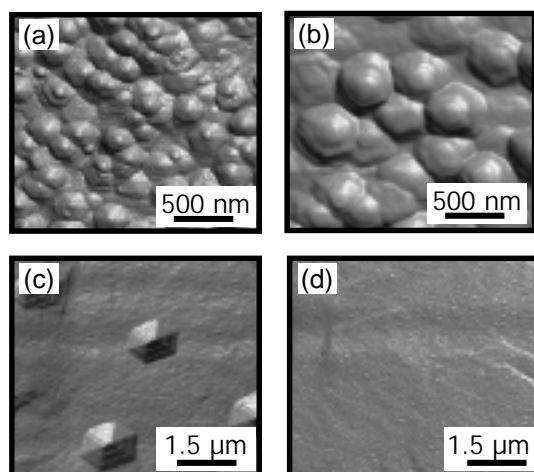
圖二 不同 TMIn 摻雜流率下之 AlGaIn 低溫螢光光譜圖

譜峰在其中。由高至低能量分別是 I_{nbe} 、 $I_{nbe-1LO}$ 、 I_{In} 與 I_x 。未摻雜銻的氮化鋁鎵中， I_{nbe} (近似施子侷限激子 donor-bound exciton) 位在 3.698 eV，其後為一階聲子 $I_{nbe-1LO}$ (兩個譜峰的光子能量間隔為 94 meV，恰對應到三族氮化物光聲子的典型值)。 I_{nbe} 的紅移量對應各個 TMIn 的摻入流率分別為 12、24、34 meV。若利用各不同流率間 I_{nbe} 與 I_{In} 兩個譜峰能量間隔皆相同的關係反推出未摻雜銻的樣品 I_{In} 之預測位置，可發現 I_{In} 與 I_{nbe} 的隨不同 TMIn 流率的紅移量相同，其關係如插圖所示。

圖三為氮化鎵奈米點於不同成長溫度下之原子力顯微影像圖，當成長溫度界於 840~940 時，我們可以發現到六角形狀之奈米點於氮化鋁鎵薄膜上形成，且溫度越高其六角形狀越明顯；然而成長溫度高於 960 時，我們並沒有觀察到氮化鎵奈米點之形成，因此推論在交替式通入氣體成長模式中，溫度高於 960，成長模式已由原先低溫狀態之 3D 模式改變為 2D 平面成

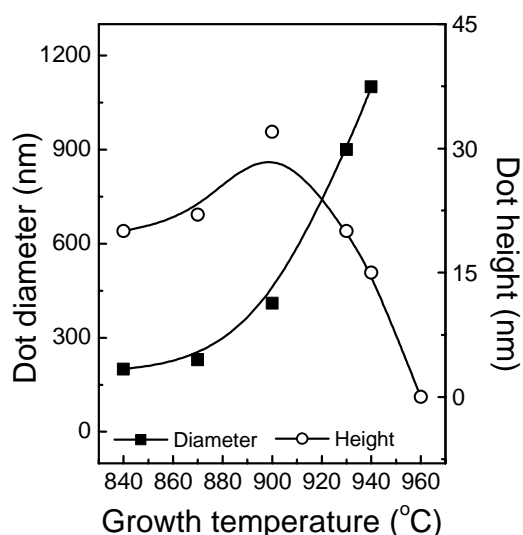
長模式，這個交替式通入反應氣體成長方式其 3D 到 2D 成長改變之轉換溫度約比一般 MOCVD 成長方法高約 180。

圖四為氮化鎵奈米點之平均高度與寬度與成長溫度關係圖，當成長溫度越高時，奈米點的直徑隨溫度增加而加大，這是由於高溫度下，反應物 (Ga adatom) 之遷移距離較高，致使點的直徑較大。而奈米點高度隨著成長溫度



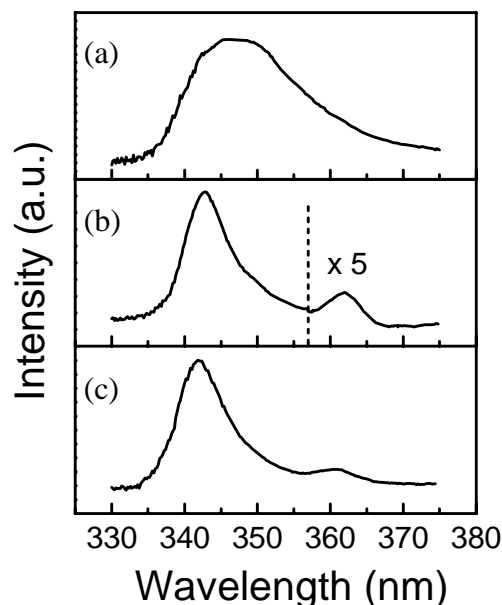
圖三 氮化鎵奈米點於不同成長溫度之原子力顯微鏡影像圖 (a) 840, (b) 900, (c) 940 及 (d) 960

增高也有增高趨勢，其高度最大值約在 900 ；當溫度高於 900 時，奈米點的高度反而下降，這是因為當成長溫度較高時，Ga adatom 的去吸附效應也越明顯，將導致可參與反應之反應物濃度下降，因此奈米點的高度隨溫度升高反而下降。



圖四 氮化鎵奈米點平均高度、寬度與溫度之關係圖。

圖五為氮化鎵奈米點在不同成長溫度下之室溫顯微螢光光譜圖。在 840 成長溫度下，雖然經由原子力顯微影像圖可以看到六角形狀之氮化鎵奈米點，然而其光譜訊號為一寬廣的躍遷發光譜圖，我們推測可能為低溫成長下，氮氣分解效率不高，致使氮化鎵表面之鎵原子與通入之鎵反應物形成交互擴散，而形成結構不好之氮化鎵奈米粒。而當成長溫度升高至 900 時，我們可以清楚的觀察到除了位於 342 nm 有一相對於鎵組成 11% 之氮化鎵之躍遷譜峰外，還有一個位於 362 nm 半高寬為 49 meV 相對於氮化鎵奈米點之譜峰。這也是目前國內外唯一在沒有成長 capping layer 且於室溫下使用微螢光光譜觀測到氮化鎵奈米點的光譜訊號。當繼續拉高成長溫度至 960 時，我們發現到與 900 一樣具有 342 nm 與 362 nm 的譜峰，



圖五 氮化鎵奈米點於(a)840 ，(b)900 及(c)960 成長溫度下室溫顯微光螢光光譜圖。

而由先前原子力顯微鏡觀察得知，960 成長溫度下沒有氮化鎵奈米點形成，但卻有 362 nm 相對於氮化鎵訊號，因此我們更可以肯定 960 成長時，成長模式已改變為 2D 成長模式。

六、結論

本計畫中，使用等價電子銮摻雜技術運用於氮化鎵薄膜之製備，經由 PL 分析其光學物理特性，發現到等價電子銮的摻入有效減低薄膜內黃光訊號的強度，而 I_{nbe} 的半高寬值也明顯降低，實驗結果顯示等價電子銮摻雜有效改善氮化鎵薄膜的品質。在元件結構製備方面，我們亦成功地使用交替式通入反應氣體方式於溫度 840~940 間成長氮化鎵奈米點結構於低鎵組成之氮化鎵薄膜上。

參考資料

- [1] H. Y. Huang et al., Appl. Phys. Lett. 80, 3349(2002)
- [2] C. K. Shu et al., Appl. Phys. Lett. 73, 641 (1998).
- [3] Y. Arakawa et al., Appl. Phys. Lett. 40, 939 (1982).
- [4] L. Chu et al., Appl. Phys. Lett. 79, 2249 (2001).
- [5] B. Daudin et al., Phys. Rev. B 56, 7069 (1997).
- [6] M. Miyamura et al., Appl. Phys. Lett. 80, 3937 (2002).
- [7] Satoru Tanaka et al., Appl. Phys. Lett. 69, 4096 (1996).
- [8] Koji Kawasaki et al., Appl. Phys. Lett. 79, 2243 (2001).