

# 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—(III)子計劃一： GaN 類半導體材料及物理結構光性之研究

### Study on optical properties and structure of GaN related compounds

計畫編號：NSC 88-2112-M-009-021

執行期限：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

主持人：李明知 交通大學電子物理系

#### 一、中文摘要

本計畫利用了拉曼散射 (Raman scattering)、掃描式電子顯微鏡 (SEM)、原子力顯微鏡 (AFM)、X-ray 以及冷激光光譜 (PL) 等量測方式來研究同價位銦元素摻雜對有機化學氣相磊晶成長氮化鎵薄膜的影響。在研究中，發現拉曼聲子譜線維持其寬度，並沒有三元化合物的形成。從 SEM 照片中，也觀察到表面的微小坑洞有急遽的減小，而改進了表面的平整度，從原子力顯微鏡觀察中，也看到表面平整度的變化，並因此在 PL 訊號中有多重干涉的效應。更重要的是能隙邊緣 (near-band-edge) 躍遷譜線寬度也隨之減小至 10 meV，反應了同價位銦元素對光學特性的改善。另外，為了更進一步的探討關於同價位電子性摻雜對於光學躍遷的影響，例如能隙躍遷，我們使用時間解析激發光譜 (time resolved PL) 來研究載子躍遷的動力過程 (dynamic processes)。

關鍵詞：同價位摻雜、氮化鎵、冷激光光譜、時間解析激發光譜

#### Abstract

The isoelectronic In-doping effect in GaN films grown by metalorganic chemical vapour deposition was investigated by

Raman scattering, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), x-ray and photoluminescence (PL) measurements. In our study, the phonon spectra of films remain sharp without alloy formation after incorporation of small amounts of In atoms. The SEM pictures of the sample surface reveal greatly reduced nanopits indicating better surface flatness that is also supported by the AFM micro-pictures and the multiple interference effect in the PL signals. More importantly, isoelectronic doping has caused the linewidth at 15 K of the near-band-edge emission of GaN to decrease sharply to 10 meV or less, reflecting improved optical property. Additionally, in order to further investigate the dynamic optical transitions, we used the time resolved photoluminescence (TRPL) to study the influences in isoelectronic In doped GaN films.

**Keywords:** isoelectronic doping, GaN, photoluminescence, TRPL

#### 二、計劃緣由與目的

近年來，寬能隙半導體已被廣泛應用在光電產品上，特別是在藍光之氮化合物類半導體雷射與發光二極體更是已有商業型的產品問世。雖然，對於氮化鎵材料的品

質，如：電子遷移率，錯位，以及 P 型半導體電洞濃度的提昇，已有很大的改進。但是，對於如何以簡單又有效率的方法來製備高品質的樣品，仍屬不易。我們從文獻中發現，在傳統三五族及二六族半導體中，藉由以同價位摻雜的方式來改善深階雜質濃度、非自然摻雜背景濃度以及錯位濃度等。如：氮摻雜在磷化鎵、銦摻雜在砷化鎵、氧摻雜在硫化鋅與硫化鎘等。對於間接能隙之磷化鎵薄膜中，摻雜同價位氮元素能增加量子效率達兩個數量級。而對於直接能隙之砷化鎵薄膜，同價位銦摻雜減少了錯位的濃度達一個數量級。然而，在本計劃中，我們首次以同價位銦元素摻雜在氮化鎵薄膜裡來研究其光學性質與薄膜特性的變化，並且發表於國際期刊上。本計劃，利用了掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)，拉曼散射，冷激光光譜 (photoluminescence, PL) 等研究技巧來研究樣品的光學性質與物理特性。

### 三、結果與討論

對於樣品的製備，是使用 C 軸(0001) 的藍寶石作為基板，以有機化學氣相沉積法 (metalorganic chemical vapor phase epitaxy) 來成長氮化鎵薄膜。其中以低溫氮化鎵薄膜 (520 °C, 600 Å) 來作為緩衝層 (buffer layer)，以減少藍寶石基板與氮化鎵磊晶薄膜之間的晶格不匹配。我們採用不同的三甲基銦 (TMIn) 流率來改變銦的融入率，成長溫度為 1000 °C，其流率分別為 0, 0.22, 0.44, 1.1, 2.12  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。我們並且採用了二次離子質譜分析 (SIMS) 來分析銦的濃度變化，其銦與鎵的比例小於 0.2%。

我們以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 來觀察表面的平整度隨銦融入率的變化，從圖一我們發現到，對於未摻雜銦的樣品 (a)，其表面散佈著許多黑點 (大小約為

0.1~0.2  $\mu\text{m}$ )，與 Hwang<sup>1</sup> 研究群的結果相近。然而當銦漸漸地加入磊晶薄膜當中，這些黑色小洞的數目大幅的減少。當流率到達 1.1  $\mu\text{mol}/\text{min}$  時，這些黑色小洞就完全消失不見了，表面也更加光亮與平整，而沒有多餘的散射現象。很明顯的，由於銦的表面遷移速率比鎵快，而將這些微小坑洞填補起來，去除了表面的不平整。從原子力顯微鏡中也觀察到相同的結果 (圖二)。另外，從 X 光繞射的結果，我們發現到當 TMIn 流率由 0 增加到 2.12  $\mu\text{mol}/\text{min}$  時，(10-10) 繞射訊號之半高寬從 34 arc min 降到 26 arc min，這顯示了當銦摻雜在氮化鎵薄膜中，不僅改善了薄膜表面的品質，也進而改進了晶體的結構特性，也就是晶格排列得更整齊、更規則。

從拉曼散射光譜 (圖三)，我們比較未摻雜與同價位銦元素摻雜之氮化鎵薄膜，在 564 和 731  $\text{cm}^{-1}$  分別觀察到了氮化鎵之  $E_2$  與  $A_1(\text{LO})$  振動模。另外，在未摻雜銦之樣品中，也觀察到  $A_1(\text{TO})$  振動模 (位於 534  $\text{cm}^{-1}$ ) 的特性譜線，且其拉曼背景訊號也在靠近雷利散射 (Rayleigh Scattering) 時增強，這不僅反應了未摻雜銦元素之樣品表面不平整且由於晶格方向的不規則而導致拉曼選擇定則的鬆弛破壞。然而，當 TMIn 流率漸漸增加時，樣品表面漸漸變成較透明平整的表面，減少了背景彈性散射的強度，並且  $A_1(\text{TO})$  振動模訊號也逐漸的減小。特別是當流率到達 1.1  $\mu\text{mol}/\text{min}$  時， $A_1(\text{TO})$  振動模訊號就完全消失，這意味著同價位銦摻雜可使氮化鎵薄膜的晶格方位排列得更整齊完美。另外，對於同價位銦的摻雜的樣品，並沒有因為載子所引發的聲子—電漿交互作用 (phonon-plasma interaction) 而影響到  $A_1(\text{LO})$  的半高寬與位置，這是非常不同於一般的情形。<sup>2</sup> 這更是證明了，本實驗所製備的氮化鎵樣品不是

三元混晶而是同價位銻摻雜之薄膜，並且有高品質的結構特性。從此，亦可隱約的看出同價位銻摻雜之氮化鎵薄膜不僅改善了薄膜晶體的結構，對電性也有所幫助，我們將繼續在下節裡探討。

為了仔細觀察同價位銻摻雜對氮化鎵薄膜之冷激發光譜 (photoluminescence, PL, 圖四) 的影響，我們利用低溫系統將樣品溫度降至 15 K，減少熱效應的影響以增加光譜的解析度。我們分別在未摻雜與銻摻雜之樣品中，觀察到一主要的訊號位於 358 nm，這是所謂淺階施子束縛激子之躍遷 (exciton bound to shallow neutral donor,  $I_2$  or  $D^0X$ )。隨著同價位銻元素摻雜的增加， $I_2$  譜線並沒有位移，但是其半高寬卻從 16 meV 降至 10 meV，並且在高於 1.1  $\mu\text{mol}/\text{min}$  後有飽和的趨勢，這樣的半高寬比大多數所發表的文獻報告還要小。這種  $I_2$  半高寬變小的趨勢也與霍爾電性互相對應，其載子濃度從  $1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  降到  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，所以，銻摻雜改善了氮化鎵薄膜的背景載子濃度幾乎達兩個數量級。所以說，同價位銻摻雜也改善了薄膜結構的缺陷 (defects) 與空缺 (vacancies)。

除了  $I_2$  訊號外，我們也看到了兩個較弱的訊號分別在 363 nm 和 377 nm，為了使訊號更明顯，圖二中採用對數尺度。其中，363 nm 是  $I_3$  譜線而 377 nm 是施子—受子對的躍遷 (donor-acceptor pair, DAP)，我們觀察到隨著 TMIIn 流率從 0 增加到 2.12  $\mu\text{mol}/\text{min}$  時， $I_3$  有微小的紅位移 (redshift) 現象，但是施子—受子對之躍遷卻沒有位移的現象。另外， $I_3$  之半高寬從 50 meV 降到 25 meV，而 DAP 之半高寬則從 40 meV 降到 17 meV。由此可見，同價位銻摻雜確實改善了光學的躍遷。另外，我們並未看到不同於未摻雜氮化鎵薄膜之其他訊號，我們相信這是由於銻元素與鎵元素的電負度 (electronegativity) 都為 1.8 的緣故，使得銻雜質不易搶得電子或失去電子，而沒

有多餘的訊號產生，這是不同於同價位摻雜的二六族半導體。

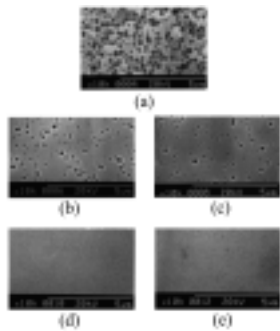
再者，我們在 400 到 750 nm 的區域中觀察到了深階躍遷的黃光頻譜 (yellow luminescence, YL)，其頻譜有清楚的週期性震盪，這是由於薄膜多重干涉的結果。當 TMIIn 流率增加時，此週期性震盪之效果愈趨明顯，這也意味著樣品表面愈漸平整。我們利用理論去模擬此震盪譜線，發現此週期性震盪的峰谷比值 (peak-to-valley ratio) 比 Billeb 研究群<sup>3</sup>所發表的銀鍍膜還大，這也就是說，本實驗所製備的氮化鎵樣品的平整度是有不錯的表現。

為了更進一步的探討關於同價位摻雜對於光學躍遷的影響，例如能隙躍遷，我們使用時間解析激發光譜來研究載子的動力過程。圖六為室溫下有無同價位銻摻雜氮化鎵薄膜的載子覆合時間，為了方便起見，用銻摻雜量為 2.12  $\mu\text{mole}/\text{min}$  的樣品作為代表。很明顯的，如圖七所示，對於是否有同價位銻摻雜的樣品其覆合時間有很明顯的不同；未摻雜銻的氮化鎵薄膜的覆合時間約為 68 ps，而有摻雜銻的覆合時間為 30 ps。令人感興趣的是，當我們改變測量溫度由 300 K 降至 12 K 時，未摻雜銻的氮化鎵薄膜，其覆合時間由 68 ps 下降至 48 ps；而摻雜銻的樣品，其覆合時間並未改變。這種不尋常的輻射過程於摻雜銻的氮化鎵樣品被觀察到；它的覆合時間不隨溫度變化而改變，保持定值。為了證明是否這種現象也發生於其它銻摻雜的樣品，我們做了更深入的研究，相關的結果如圖八所示。非常特別的，當銻元素一加入氮化鎵薄膜中後，無論銻摻雜量多少，覆合時間立刻降至 30 ps。非常值得注意的是此種現象基本上與溫度無關，並且根據已知的現象，是未曾在其它半導體材料出現。

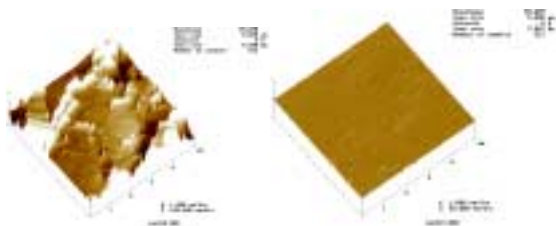
從觀察到的覆合時間不隨溫度變化的行為，我們認為應該有量子井的結構存在銻摻雜的氮化鎵中，並且其主導了光輻射

過程。就我們所知，零維量子井結構的光輻射過程對於溫度的變化非常敏感。當高劑量的銦加入薄膜中，量子井的結構非常可能形成。而然，若是存有量子井結構，應該會出現因量子井的尺寸擾動效應而產生能隙躍遷的藍移與半高寬變寬的現象，但是我們沒有觀察到這些現象。另一種解釋為，當銦加入薄膜中，它會填補鎵原子的空缺，因為銦原子比鎵原子重且大，故自旋-軌道效應會於價帶邊緣上造成能階劈裂，形成一吸引電洞的新能階。這種效應造成銦原子於氮化鎵薄膜中做用如淺階受子，並使覆合時間不隨溫度變化。

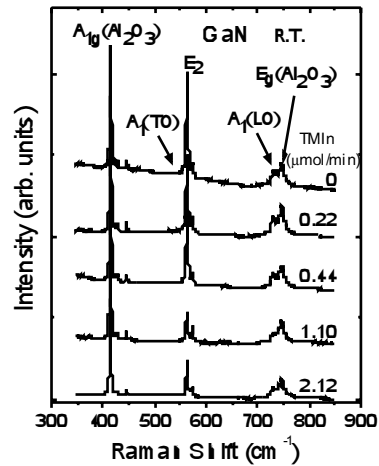
總結而言，我們首次對同價位銦摻雜的氮化鎵薄膜做了一系列完整的研究。當少量同價位銦元素摻雜至氮化鎵薄膜時，SEM 顯示了樣品平整度的改善與微小坑洞的減少。而從冷激光光譜也發現發光譜線之半高寬有急遽的降低，顯示了發光特性的改善與結構缺陷的減少。相信同價位銦摻雜的方式能夠對氮化鎵薄膜的品質有所提昇，並進而對未來光電元件製作的結構與品質特性有所助益。



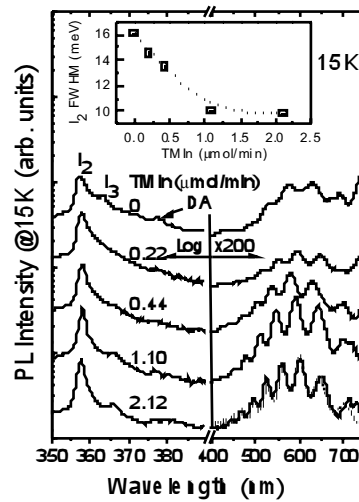
圖一 (a)-(e)是掃描式電子顯微鏡的為結構圖，微小坑洞隨著銦的增加而急遽減少。



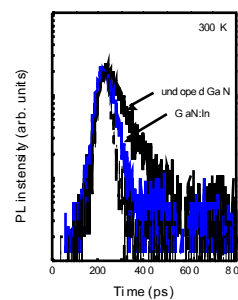
圖二 未摻雜與 TMIIn 流率為 1.1  $\mu\text{mol}/\text{min}$  之氮化鎵薄膜之原子力顯微鏡圖像，表面粗糙不均勻。



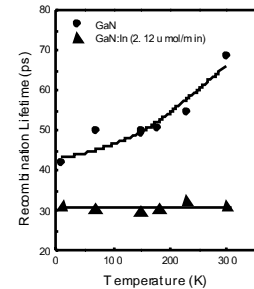
圖三 拉曼光譜， $A_1(\text{TO})$  隨銦元素的融入而減小，顯示了薄膜結構的改善。



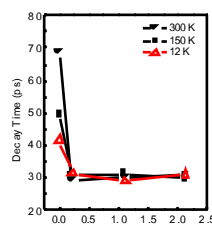
圖四 冷激光光譜， $I_2$ 、 $I_3$  及 DAP 的半高寬隨銦元素的融入而減小。



圖五



圖六



圖七

## 五、参考文献

- [1] C. Y. Hwang, M. J. Schurman, W. E. Mayo, -C. Lu, R. A. Stall, and T. Salagaj, *J. Electron. Mater.* **26**, 243 (1997).
- [2] Kosawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, and M. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* **75**, 1098 (1994).
- [3] A. Billeb, W. Grieshaber, D. Stocker, E. F. Schubert, and R. F. Karlicek, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2790 (1997).