

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

氮化物材料及元件結構之光電特性研究

Studies on the Electrical and Optical Properties of GaN-Related Materials and Structures

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-016

執行期限：88年8月1日至89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

本計畫中，我們以冷激光光譜(Photoluminescence, PL)、冷激光激發光譜(Photoluminescence excitation, PLE)、拉曼光譜(Raman)等方法，研究成長在藍寶石(Al_2O_3 , Sapphire)基板上之磷佈植與砷摻雜氮化鎵薄膜的光學特性。磷摻雜樣品的冷激光光譜，顯示出主導的發光頻譜在430奈米，這是束縛在磷同電子性電洞陷阱(P-hole isoelectronic trap)的激子復合效應。電洞束縛在磷同電子性電洞陷阱的束縛能為 180 ± 18 meV、激子的侷限能為 28 ± 5 meV。另外，在氮化鎵薄膜的低溫成長時，有砷的摻雜下似乎有助於改善部分的品質且有效的延伸長晶溫度至較低的溫度。為了更仔細研究同電子性摻雜之特性，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)。對於砷摻雜的氮化鎵薄膜，當溫度從10K增加到75K時， I_2 的生命期會從105ps呈指數性型態的減少至40ps，然後當溫度繼續升高至250K時，生命其則是增加至72ps，這種行為我們認為是同電子性砷原子在氮化鎵中產生了非常靠近淺階能階的位能井，並且預先主導了整個載子的復合機制。

關鍵詞：同價位摻雜、氮化鎵、冷激光光譜、時間解析激發光譜、冷激光激發光譜

Abstract

We have studied photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE), Raman spectra of epitaxial GaN layers grown by MOCVD which are implanted by isoelectronic impurities of phosphorus (P) and doped by As. The PL spectra of GaN : P shows strong emission peaked around 430 nm with oscillations due to the microcavity effect. This band is due to the recombination of bound exciton to P-hole isoelectronic traps (P-BE). From the Arrhenius plot two activation energies; one for the hole binding energy localized at the P-isoelectronic trap is found to be 180 ± 18 meV and the other for the exciton localization energy 28 ± 5 meV. Our results suggest that the use of As-doping is helpful to the growth of GaN at low temperature and expanded the growth temperature win-

dow. Additionally, in order to further investigate the dynamic optical transitions, we used the time resolved photoluminescence (TRPL) to study the influences in isoelectronic As doped GaN films. For As-doped GaN, the I_2 decay time first decreases exponentially from 105 ps to 40 ps between 10 K and 75 K, and then increases gradually to 72 ps at 250 K. Such a difference is related to the isoelectronic As impurities itself in GaN, which generate near-by shallow levels that predominate the recombination process.

Keywords: isoelectronic doping, GaN, photoluminescence, TRPL, Photoluminescence excitation

二、緣由與目的

三五族氮化物半導體元件已經被廣泛應用在藍、紫光波長的光電元件上，在市面上也已有商業型的相關產品，如發光二極體以及二極體雷射。這種藍光發光二極體LED，可以應用在全彩之室外顯示看板，以及紫光或藍光之照明，另外，紫外光波長或藍光波長之二極體雷射，可以應用在高容量、高密度的光學資訊儲存系統上。氮化鎵族之具有附加價值之產品應用，包括光電元件與電子元件。也因為三五族氮化物半導體是現代高科技產業極重要的材料，近來更引起產業界與學術界的積極投入相關的研究。雖然，目前已有商業型的產品問世，但是對於三五族氮化物的研發仍有相當的挑戰性，例如提高發光二極體的亮度，增長二極體雷射之壽命，降低材料及元件之缺陷等，這都是目前極待改進的課題。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之錯位缺陷濃度以及非自然摻雜背景濃度等。如：氮摻雜在磷化鎵、銻摻雜在砷化鎵、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，同價位銻摻雜減少了錯位的濃度達一個數量級。然而，在本計劃中，我們以同價位磷離子佈植與砷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。本計劃，利用了拉曼散射，冷激光光譜(photoluminescence, PL)，冷激光激發光譜(Photoluminescence excitation, PLE)與時間解析激發

cence excitation, PLE)與時間解析激發光譜 (time resolved 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

氮化鎵中的缺陷至今尚未被完全瞭解，在放射光譜(emission spectra)中常可見到的黃光頻譜(yellow luminescence, YL)就是一些深層缺陷所引起的。YL 的存在與否及其大小通常反映了薄膜的品質，YL 與 I_2 的強度比可用來當作改善材料性質及離子佈植引起的損壞所依據的指標。到目前為止依然有許多的研究針對 YL 的成因及種類作深入的探討。針對 YL 做 PLE 譜圖，可清楚地觀察到有隨溫度上升而增強的趨勢(實線)，為了瞭解與本質施子能階的關係，也將 I_2 畫出以做為參考比較(虛線)(圖一)。值得注意的是，增強部分的輪廓邊緣與 I_2 峰的低能量邊緣幾乎一致；因此推論，部分的 I_2 在材料中可能有被再吸收而助長了 YL。當溫度高於 100 K 時，YL 的增強就不再只是因為受縛於施子的激子之熱游離，而有自由電子-電洞對躍遷的貢獻，及包含了有些能量稍微低於 I_2 的能階影響；最可能的解釋是，低溫時幾乎所有的本質淺層施子能階都是填滿的，所以無法有太多從這些能階到價電帶的躍遷產生，但當溫度夠高之後，有相當部分的施子會被游離，這強烈地顯示出在未經任何處理的氮化鎵中，本質施子與 YL 的關係。因此，對於黃光頻譜的機制，我們提出如圖二的解釋，其為一深階之受子缺陷，YL 是由淺階施子躍遷至深階受子缺陷之貢獻。[1]

如圖三所示，未摻雜任何雜質的氮化鎵中明顯的 I_2 峰，在磷佈植的樣品中不再清晰可辨，相反的，有一個位於 467 nm(2.65 eV)的新頻譜出現，並與部分殘餘的 YL 疊合。我們相信，磷佈植所引起的位於 2.65 eV 的頻譜帶，可能來自於 N_1 或是磷相關缺陷。但在 RTA 超過 30 秒後，磷佈植氮化鎵樣品的 $A_1(\text{LO})$ mode 之半高寬，無論 RTA 的時間為何，都比未摻雜質的氮化鎵來得大。無論在 RTA 之前或 RTA 之後，都沒有觀察到 E_2 mode 及 $A_1(\text{LO})$ mode 的位置有變動，這表示磷的融入並沒有對薄膜形成顯著的改變。從低溫的 PL 譜圖(圖四)顯示，位於 467nm(2.65eV)的頻譜帶很快地消失，而位於 430nm(2.65eV)的頻譜顯示出由於微共振腔(microcavity)效應[2]所引起的震盪形式的增加，RTA 的時間越長，2.9eV 的頻譜越為主導整個譜圖。[3]磷和氮之間的電負度差，使得受縛於同電子性磷電洞陷阱的激子在 P_N 的位置復合而引起此 2.9eV 的頻譜。對 RTA30 秒的樣品之溫度相關的 P-BE 強度畫阿瑞尼士圖，我們可以得到兩種活化能，局域化在磷電子性陷阱的電洞鍵結能大約是 $180 \pm 18\text{meV}$ ，而激子的局部能是 $28 \pm 5\text{meV}$ ，對於 RTA20 秒的樣品則分別是 $168 \pm 10\text{meV}$ 及 $17 \pm 1\text{meV}$ ；這顯示了 RTA 過程會使得 P_N 更加

顯示了 RTA 過程會使得 P_N 更加的鞏固，這也與 P-BE 半高寬減少的情形相符合。我們更進一步地利用霍爾量測來檢查電性與 RTA 時間的關係(如圖五)。僅有對於經過 RTA 處理 10 秒的樣品，其載子濃度及遷移率會很快地恢復成如同未經任何處理的氮化鎵一樣，但是再增加 RTA 的時間，卻會造成更多的磷置換氮的位置，使得遷移率逐漸增加，同時電子濃度減少。顯而易見地，RTA 對於用來修復由離子佈植所引起的損壞，如空缺(vacancies)、格隙(interstitials)等，是非常需要的。

對於經過磷離子佈植的樣品，針對 YL 做 PLE 量測，並與未經任何處理之氮化鎵的 I_2 做比較(如圖六)。首先，我們觀察到，無論溫度為何，所有的 PLE 譜線都比 I_2 寬，但未經離子佈植與經離子佈植的樣品的峰值位置有些不同，這反映了磷的融入不僅抑制了自由電子-電洞對到深層能階的躍遷，也造成了額外的局部態，[4][5]這些局部態的能量略低於淺層施子能階，而且是形成 I_2 的原因。這些局部態提供了充足的管道以產生與深層能階有關的 YL。

在 GaN 上摻雜 As 的效應，我們藉由 PL, Hall, Raman 量測去檢查薄膜品質。由於 As 在低溫就一融入薄膜，改變磊晶溫度，(圖七)我們發現在 800 和 900 之間，電子濃度從 9×10^{18} 減少到 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ；而從升到 1050，又增加 5 倍。與純 GaN 比較，背景濃度保持在 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，而溫度低於 950 時，已無法量測。因為 As 原子(2.10)比 N 原子(3.04)有較小的電負度[6]，所以 As 將扮演類受子 hole-like trap，及造成 As 摻雜之 GaN 的電子濃度減少。同樣地，在拉曼散射光譜與 PL 光譜也觀察到，As 之摻雜有助於將磊晶溫度延伸到較低的磊晶溫度(約 950)，而不至於使晶體之特性變差。

另外，從變化 TBAs 流率的研究中，我們也發現 As 摻雜確實有改善薄膜品質之功效，就如同 F. Widmann 與 H. Okumura 等人所提出之報告。為了更清楚了解 As 在 GaN 薄膜中所扮演的角色，我們也對其作時域解析之 PL 量測分析。從圖八我們發現當溫度大於 75K 時，As 摻雜之行為與未摻雜之 GaN 相同，可用 SRH(Shockley-read-hall)模型來解釋。但當溫度從 75K 降至 10K 時，其生命期從 40ps 升為 105ps。於是，我們認為整體之效應，應同時包括本質 GaN 之特性與 As 摻雜之特性。

($N_i = N_{i-\text{GaN}} + N_{i-\text{As}}$)故整體複合生命期可表示為

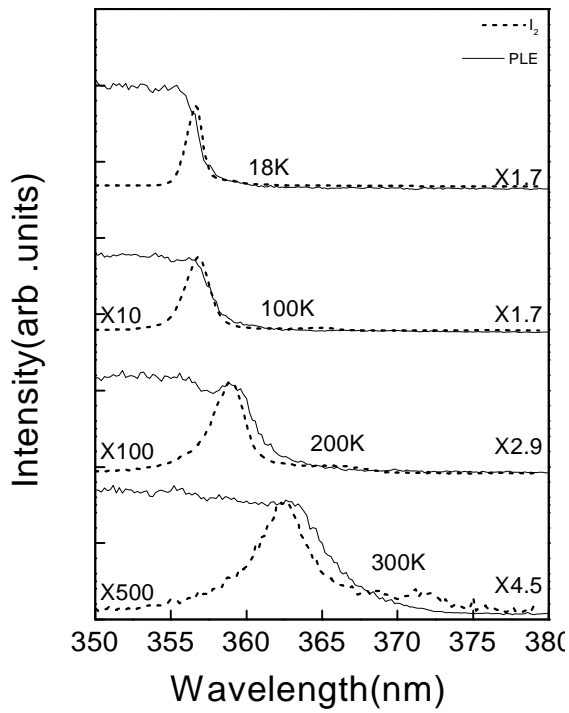
$$\tau \propto \frac{1}{N_{i-\text{GaN}}} T^{1.5} + \frac{1}{N_{i-\text{As}}} T^{1.5}$$

$$\text{然而 } N_{i-\text{As}} = N_v \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad [7]$$

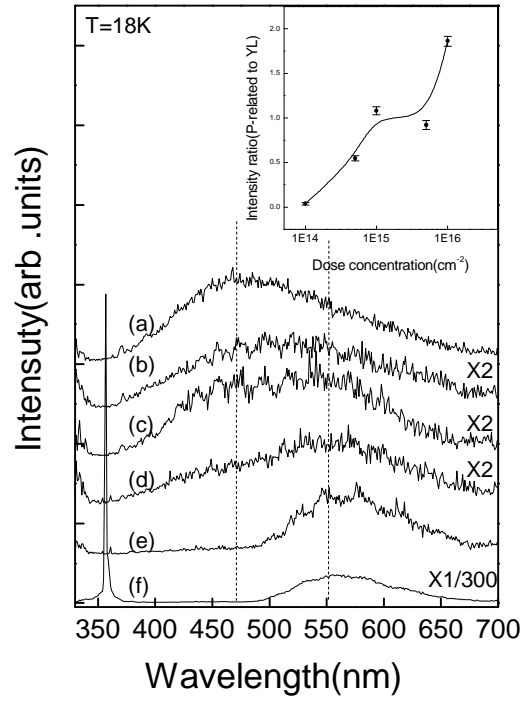
而其中 $N_v \propto T^{1.5}$ ， ΔE 是缺陷能階與價帶之能量差。於是最後得 $\tau \propto CT^{1.5} + D \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ ，我們以

此公式來分析實驗數據，得到 ΔE 為 0.13 meV。從 As 與 N 之電負度差，我們認為 As 取代 N 時，形成了一類受子(acceptor-like)的缺陷；由於，其是同價位摻雜且電負度相差不大，故形成一束縛能極小

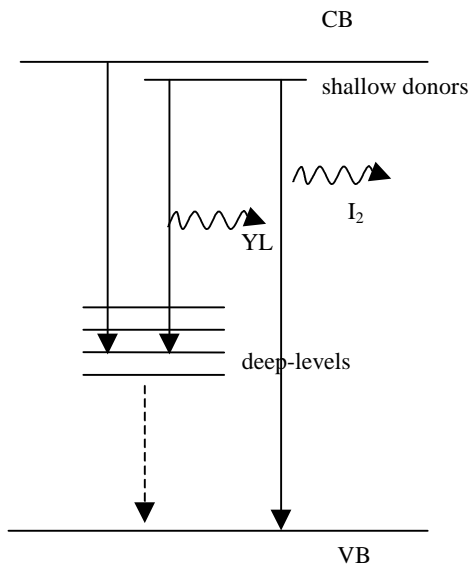
(0.13 meV)之同價位缺陷。



圖一 The temperature-dependent PLE profiles probed at YL compare with the I_2 line in undoped GaN.

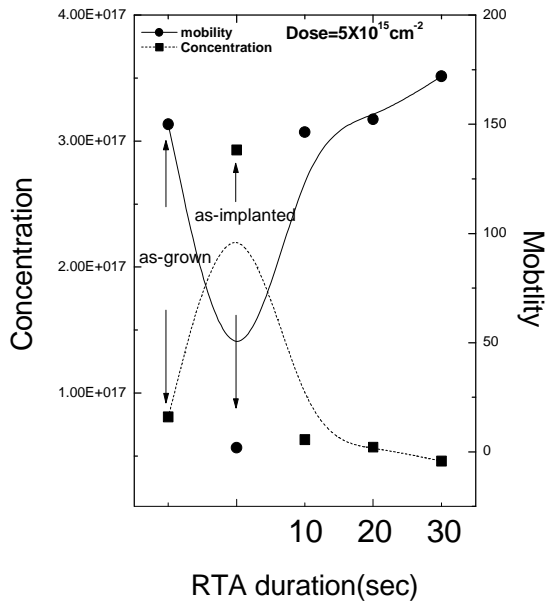


圖三 The low temperature PL spectra of P-implanted samples with different doses, (a) 10^{16} cm^{-2} , (b) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (c) 10^{15} cm^{-2} , (d) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, (e) 10^{14} cm^{-2} , (f) undoped. The inset figure shows that the intensity ratio of P-related band to YL increases with the dose concentration.

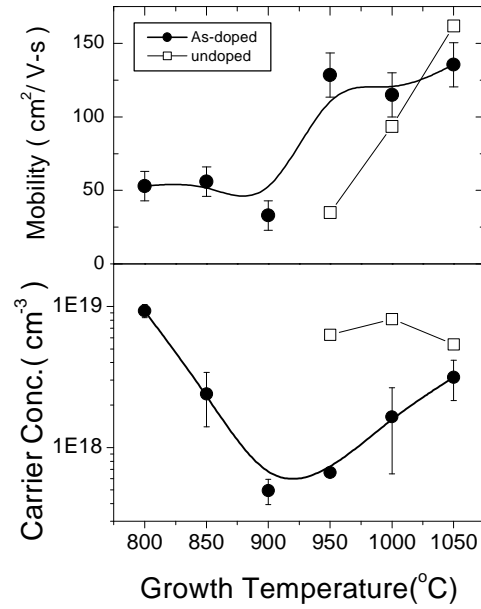


圖二 The YL model schematic diagram. The YL related level is a deep acceptor level.

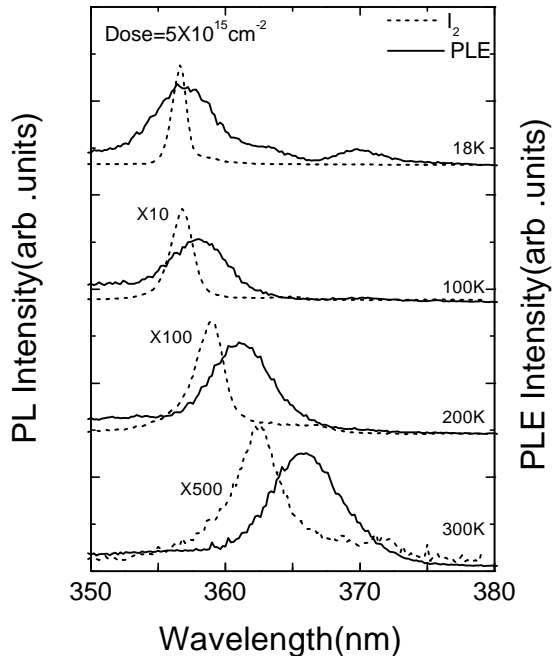
圖四 Low temperature PL spectra of P-implanted GaN after RTA. The spectra were normalized to YL. (a) RTA 30sec, (b) RTA 20 sec, (c) RTA 10 sec, (d) as-implanted, (e) undoped. After RTA, the intensity ratio of P-BE about 430 nm to YL increases with the annealing time. It shows the renormalization of P-related band.



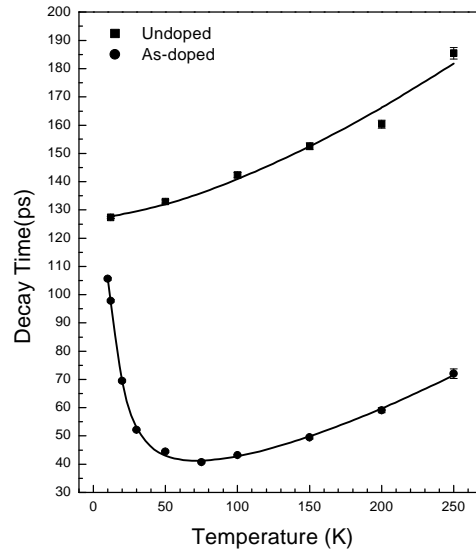
圖五 The RTA time effect on the electronic properties.



圖七 Hall measurements of GaN and As-doped GaN with various growth temperature.



圖六 The PLE profile probed at YL in RTA sample under a dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, compare the I_2 PL line in the as-grown sample.



圖八 The recombination lifetime of undoped and As-doped GaN measured from 12 to 250K.

四、參考文獻

- [1] J. Neugebauer et al., Appl. Phys. Lett. **69**(1996), 503
- [2] A. Billeb et al., Appl. Phys. Lett. **70**(1997), 2790
- [3] J. I. Pankove et al., J. Appl. Phys. **47**(1976), 5387
- [4] R. Singh, R. J. Molnar, M. S. Ünlü and T. D. Moustakas. Appl. Phys. Lett. **64**(1993), 336
- [5] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductor" (Dover, New York, 1975)
- [6] W. M. Jadwisieniczak and H. J. Lozkowski, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **482**, 1033 (1998).
- [7] Dieter K. Schroder, "SEMICONDUCTOR MATERIAL and DEVICE CHARACTERIZATION", 2nd edition (Wiley 1998)