

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以分子束磊晶法成長氮化鎵系列材料(I)

計畫編號: NSC 88-2215-E-002-024

執行期限: 87/08/01~88/07/31

主持人: 林浩雄

執行單位: 國立台灣大學電機工程學系

一、中文摘要

本研究以射頻電漿輔助氣態源分子束磊晶法(RF plasma assisted GSMBE)在氧化鋁基板上成長六方晶系的氮化鎵與氮化銦鎵/氮化鎵多層量子井結構，並於砷化鎵基板上成長立方晶系的氮化鎵材料。在六方晶系的氮化鎵成長，我們利用反射高能電子束繞射法(RHEED)量測找到接近化學計量(stoichiometric)的成長條件並用以成長高品質的氮化鎵磊晶層。其室溫與低溫光激螢光譜均未發現與缺陷有關之發光。初步成長的氮化銦鎵/氮化鎵多層量子井結構，在利用 X-光繞射儀的量測中得到明顯的衛星峰(satellite peak)並定出其銦含量約 6.5%。而立方晶系的氮化鎵磊晶層利用 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 漸變層作為緩衝層來進行成長，其低溫光激螢光譜(PL)僅見近能帶的躍遷。而由 X-光粉晶繞射亦僅量得立方晶系氮化鎵的信號。

關鍵詞: 射頻電漿輔助氣態源分子束磊晶，氮化鎵，氮化銦鎵

Abstract:

We have studied the growth of hexagonal GaN and InGaN/GaN multiple quantum well on sapphire substrate and cubic GaN on GaAs using RF plasma assisted gas source molecular

beam epitaxy. On the growth of hexagonal GaN, near stoichiometric growth condition was found using in situ RHEED measurement and was used to grow high quality GaN epilayer. There are no defect related transitions found in room temperature and low temperature PL measurements. We have also grown InGaN/GaN multiple quantum wells which shows clear satellite peaks in X-ray spectrum and the In composition of the InGaN is ~6.5%. The cubic phase GaN has been grown on graded $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ buffer layer. The PL result of the cubic GaN features only near bandgap transitions. Powder X-ray measurement also shows peaks related to cubic phase only.

Keywords: RF Plasma assisted GSMBE, GaN, InGaN

二、緣由與目的

近來以氮化鎵及其他含氮之化合物半導體所製作的藍綠光波段光電元件已越來越受到重視。最近幾年已有以氮化鎵為基礎的雷射二極體發表，更有已商業化生產的藍光二極體[1][2]。目前大部份的氮化鎵相關材料的磊晶成長多以有機金屬化學氣態沉積法成長，但是這方面的許多技術受

限於日本 Nichia 公司的專利。在氣態源分子束磊晶方面，由於成長的溫度較低，加上研究的投入相對地較少，在發光元件明顯地落後。然而，分子束磊晶所具有的高真空純淨環境，與精密即時控制的裝置，現階段已在含氮化鋁鎵的紫外線偵測器與用於微波功率元件的高移動率電晶體都有相當良好的表現。前者已出現商業產品，後者在電子移動率上已超過有機金屬化學沉積法的結果。未來隨著氮化鎵基板（拉晶或磊晶基板）的出現，其成長技術上的困難，有可能逐漸獲得解決。即使在發光元件上也有可能逐漸趕上。

目前氣態源分子束磊晶法的氮源有以氮氣直接在基板上裂解與使用射頻電漿分接氮氣兩種方式。本計畫即利用後者：射頻電漿輔助氣態源分子束磊晶法來成長氮化鎵等相關材料，並以光激螢光譜(PL)與 X 光繞射譜研究其光學與結構特性。

三、結果與討論

六方晶系氮化鎵的成長以氧化鋁(Al_2O_3)為基板。由於氧化鋁與氮化鎵的晶格常數相差達 16%，故必須先成長低溫的緩衝層(buffer layer)。我們的成長方式是先在 $780^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 進行 90 分鐘的基板氮化(substrate nitridation)，接著將基板溫度降低至 550°C 成長約 $200\text{\AA}$ 的氮化鎵低溫緩衝層，然後在 760°C 下成長氮化鎵的 bulk layer。在成長氮化鎵時，我們使用了反射高能量電子繞射(RHEED)來臨場觀察磊晶層的成長狀況。圖 1. 為成長氮化鎵塊層(bulk layer)時之 RHEED 圖譜。由圖 1. 可看出在成長氮化鎵塊層時，其 RHEED 圖譜為(2X2)，現有的文獻[3][4]

也顯示在此狀況下所成長的氮化鎵塊層為接近化學當量狀況(stoichiometry)，且在此種長晶條件下成長的樣品具有較佳的光學特性。圖 2. 為所成長氮化鎵的室溫及低溫光激螢光譜，由圖 2.(a)可看出室溫時其光激螢光譜僅見近能帶(3.41eV)的發光，而一般認為與缺陷有關的黃色或寬能帶(yellow or broad band)的發光則未被偵測到。這顯示了磊晶層的品質不錯。圖 2.(b)為低溫的光激螢光譜，有兩個主要的躍遷，一個是屬於束縛激子(bound exciton)的發光，發光能量在 3.48eV ；另一個認為屬於施子-受子對能階(D-A pair)之躍遷，發光能量在 3.44eV 。

在氮化銦鎵的成長方面，由於氮化銦鎵(InGaN)在成長時需要較高的氮平衡蒸汽壓[5]，且氮化銦和氮化鎵晶格不匹配高達 11%，加上高品質的氮化鎵需要較高的成長溫度，而銦在高溫的黏滯係數低易由表面解離，使氮化銦鎵有相分離(phase separation)或銦分離(In segregation)現象的發生[6]。而我們在之前的研究中也證實了此點[7]。是以在經嘗試改進成長條件後我們成長了氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井的樣品。其初始成長方式與氮化鎵相同，一樣先在 $780\sim 800^\circ\text{C}$ 下進行 90 分鐘氧化鋁基板氮化，並在 550°C 成長 $200\text{\AA}$ 的氮化鎵低溫緩衝層，接著在 760°C 以接近化學當量(stoichiometric)的條件成長約 $1\mu\text{m}$ 的氮化鎵，在成長 $1\mu\text{m}$ 氮化鎵時由 RHEED 確認觀察到(2X2)的圖譜。由於銦的易揮發性及氮化銦的熱穩定度不佳，所以 10 週的氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井的成長溫度為較低的 600°C 。圖 3. 為其 X-光繞射圖，由圖中可看出其具有明顯的衛星尖峰(satellite peaks)。由

計算估計其氮化銦鎵中銦含量約 6.5%。

在立方晶系的氮化鎵成長方面，我們是以(100)面的砷化鎵為基板，一開始就直接點亮電漿管(plasma cell)，產生原子氮(atomic nitrogen)，並同時通入氮化砷(AsH_3)，以直接成長 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 緩衝層的方式成長。緩衝層的基板溫度為 600°C ，成長速率約 $0.05\mu\text{m/hr}$ ，共成長約 $300\text{\AA}$ 。然後在 640°C 成長立方晶系氮化鎵的塊層，成長速率約 $0.2\mu\text{m/hr}$ ，共成長 $1\mu\text{m}$ 厚度。圖 4. 為其低溫光激螢光譜及其 X-光粉晶繞射圖譜。由圖 4.(a) 中可看出其僅有近能帶的躍遷，發光能量為 3.27eV ，較六方晶系氮化鎵為低。而由圖 4.(b) 中僅有立方晶系氮化鎵的信號，看不到含有六方晶系氮化鎵的混合相(mixed phase)。

四、總結與結果自評

我們已經成功地在氧化鋁基板上長出六方晶系的氮化鎵磊晶層及氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井。由所成長的氮化鎵磊晶層的室溫與低溫光激螢光譜得知其具有不錯的品質。而所成長的氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井的 X-光繞射圖譜可見到明顯的衛星尖峰，並估計出其銦含量約 6.5%。此外，我們並經由直接成長 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 當作緩衝層的方式，在砷化鎵基板上成功地長出純粹的立方晶系氮化鎵，並由低溫光激螢光譜及 X-光粉晶繞射驗證了其磊晶品質。

參考文獻

1. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(1995), L1332.
2. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998), 2014.
3. W. C. Hughes, W. H. Rowland, Jr., M. A. L. Johnson, S. Fujita, J. W. Cook, J. F. Schetzina, J. Ren and J. A. Edmond, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**(1995), 1571
4. K. Iwata, H. Asahi, S. J. Yu, K. Asami, H. Fujita, M. Fushida, and S. Gonda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(1996), L289
5. J. W. Trainer and K. Rose, *J. Electron. Mater.* **3** (1974) 821
6. A. Wakahara, T. Tokuda, X. Z. Dang, S. Noda, and A. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 906.
7. J. S. Wang, S. J. Tsai, C. H. Chen and H. H. Lin, *Proceedings of the International Photonics Conference 1998*(1998), 371.

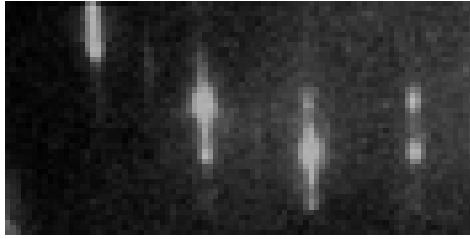


圖 1.成長氮化鎵塊層時,反射高能電子繞射之(2X2)圖譜。此為[1120]方向之繞射。

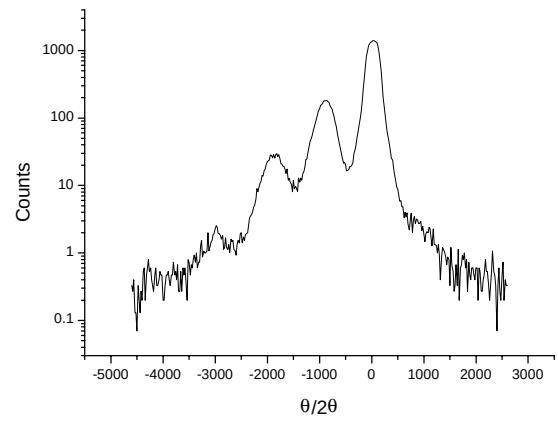
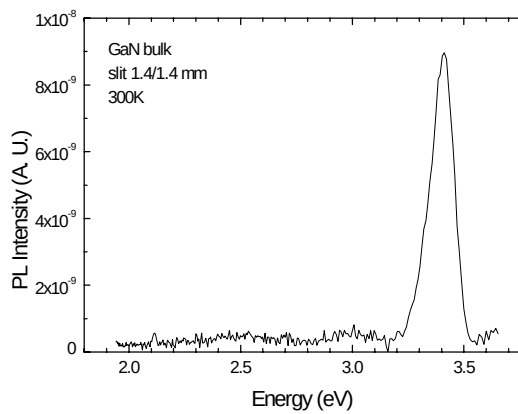
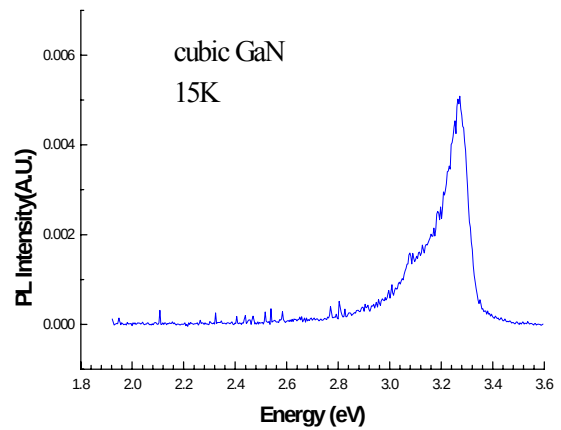


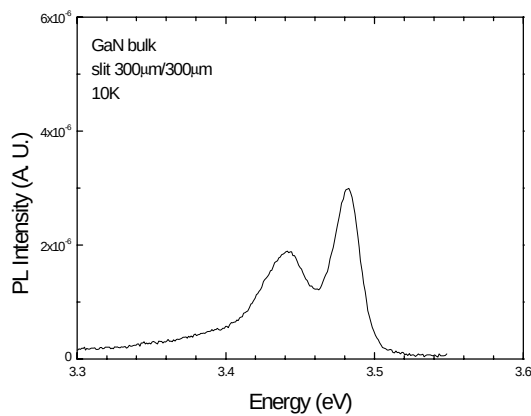
圖 3.氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井之 X 光繞射圖譜。



(a)

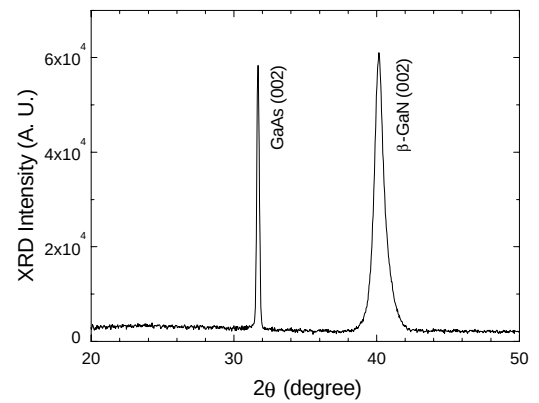


(a)



(b)

圖 2.所成長之六方晶系氮化鎵之室溫 (a)及低溫(b)光激螢光譜。



(b)

圖 4.所成長之立方晶系氮化鎵的光激螢光譜(a)與 X-光粉晶繞射圖譜(b)。