



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

InGaNAs 與 GaNAsSb 量子井特性研究

## Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC89-2112-M-009-057

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：李威儀 國立交通大學電子物理學系

計畫參與人員：李世昌 國立交通大學電子物理學研究所

邱志鴻 國立交通大學電子物理學研究所

### 一、中文摘要

本實驗主要利用低壓的 MOCVD 系統，以 TEGa、TMIn、TBAs、AsH<sub>3</sub> 及 DMHy 作為反應物原料，在(100) 方向的 n-type GaAs 基板上成長不同結構之 GaNAs 和 InGaNAs 厚膜和量子井，利用雙晶 X 射線繞射法和 PL 量測分析，做成長溫度、時間、熱退火、及 V/V 比等變因對於材料品質影響的討論。

**關鍵詞：**雙晶 X 射線繞射法、熱退火、PL 量測分析

#### Abstract

In this experiment we use TEGa、TMIn、TBAs、AsH<sub>3</sub> and DMHy as reacted source grown GaNAs and InGaNAs thick film and quantum well structure on (100) n-type GaAs substrate by low pressure metal-organic chemical deposition (LP-MOCVD). Then we analyze crystal structure by double crystal X-ray diffraction (DCXRD) and PL measurement, and discuss the affect of

growth temperature, time, RTA, and V/V ratio.

**Keyword** : double crystal X-ray diffraction (DCXRD)、RTA、PL measurement、

### 二、緣由與目的

一般而言，(Al、Ga、In)(As、P) 系列半導體材料的能隙與晶格常數是成反向的關係，也就是說晶格常數大的材料有較小的能隙，反之晶格常數小的材料能隙通常比較大，可由 III-V 族半導體能隙與晶格常數的關係圖看出，如圖 1。但是從圖中我們可以發現 GaNAs 材料的能隙並不是和晶格常數成線性關係。原因如下；由於 N 原子的大小及負電性(electronegativities)與 As 原子相差太大，因此 GaNAs 材料的能隙(bandgap)不但沒有比 GaAs 高，反而降的更低，這個奇

特現象近年來受到了很多研究群的討論。

就材料的應用方面，由於 GaNAs 材料之能隙隨著 N 含量的增加而迅速降低，所以可以用在製作紅外波段之光電元件，而且根據 Uesugi[1]的實驗結果，當 N 的成份等於 4.5% 時，GaNAs 的能隙對應於  $1.3 \mu\text{m}$  的波長，其潛力可見。但是 GaNAs 中 N 含量的增加，會造成晶格常數不匹配程度增加而產生缺陷，導致無法成長出高含 N 量與高品質的 GaNAs 樣品。目前此一波段的雷射，多使用 GaInPAs 半導體材料成長在 InP 基板上，但由於其導電帶偏移(Conduction Band Offset,  $\Delta E_c$ )比較小，以致造成電子的侷限不佳，所以多需要冷卻[2,3]。

1995 年 M. Kondow 等人建議用 InGaNAs 作為成長長波長雷射元件的新材料，只要適當調整 In 和 N 的含量，InGaNAs 的晶格就可與 GaAs 完全匹配，克服了 GaNAs 晶格不匹配程度過大的影響，而且其能隙(bandgap)也可以做  $1.3 \mu\text{m}$ ~ $1.55 \mu\text{m}$  波長的發光元件。除此之外，GaAs 與 InGaNAs 的導電帶之差距  $\Delta E_c$  很大，優於傳統材料 GaInPAs，適合在高溫時操作，比較實用且經濟[3,4,5]。

首先，M. Kondow 等人用 MBE 法來成長 InGaNAs，他們用 Rf 產生  $\text{N}^*$

做為氮的原料，加上金屬的 Ga、In 以及氣體的  $\text{AsH}_3$ ，成功的在摻雜著 Si 的 GaAs(100)基板上，成長出表面平滑如鏡面的 InGaNAs，其成長溫度在  $350^\circ\text{C}$ ~ $550^\circ\text{C}$  之間，成長速率為  $38\text{nm}/\text{min}$ 。另外，S. Sato 等人亦在 1997 年首先用 MOCVD 方法製成 InGaNAs，他們是以 dimethylhydrazine(DMHy)做為氮的來源，成長溫度大約為  $580^\circ\text{C}$ ~ $680^\circ\text{C}$ 。

在元件應用方面，M. Kondow 等人於 1998 年成功的以 MBE 法製作  $1.3 \mu\text{m}$  室溫連續震盪雷射，N 的含量約是 1%，為了增加光和電子的侷限性，其更使用了 AlGaAs 做為被覆層，使之更加適用於變溫範圍操作下的光纖通訊系統中。隨後 M. Kondow 等人分別在 1998 與 1999 年陸續研究出  $1.25 \mu\text{m}$  室溫操作下的垂直共振腔面射型雷射(VCSEL)和  $1.3 \mu\text{m}$  在室溫下以 InGaNAs/GaAs 量子井作為發光層的 VCSEL，其操作溫度在  $30^\circ\text{C}$ ~ $60^\circ\text{C}$  左右，所換算出來的特性溫度更可高達 518K。另外，S. Sato 等人則於 1997 年利用 MOCVD 法成長  $1.3 \mu\text{m}$  室溫脈衝雷射[6,7,8,9]。

我們的研究方向中，主要在探討以有機金屬氣相磊晶法(MOCVD)成長 GaNAs 和 InGaNAs 之長波長材料，所使用的反應物原料包括有 TEGa、TMIn、TBAs、 $\text{AsH}_3$  以及 DMHy 等。

改變的成長參數可分為 V/III 比、[N]/[N+As]比、成長溫度與成長時間，而材料品質之鑑定，我們使用室溫和低溫的光激光光譜(PL)、雙晶 X 射線繞射法(DCX-ray)、吸收光譜、快速熱退火(RTA)、穿透式電子顯微鏡(TEM)等儀器。

### 三、結果與討論

此實驗使用低壓(40Torr)之有機金屬氣相磊晶法，以 TEGa、TMIn、TBAs、AsH<sub>3</sub> 及 DMHy 作為反應物原料，在 n-type 的 GaAs 基板上成長不同結構的 GaNAs 和 InGaNAs 長波長材料。首先，在 GaNAs 厚膜方面，我們利用雙晶 X 射線繞射法與 RADS X-ray 模擬軟體仔細討論了磊晶參數對 N 含量的關係，發現成長溫度和 V/V 比對 N 含量影響很大，其中當成長溫度和 V/V 比分別為 550°C 與 0.77 時，N 含量可以高達 3.93%(如圖 2)。另外，從成長速率與 N 含量的關係比較出，低成長速率區，N 含量隨成長速率降低而減少，但在高成長速率區卻相反(如圖 3)，這樣的結果跟其他相關發表之著作有明顯的不同。其次是 InGaNAs 厚膜結構，由吸收光譜所量測的結果可知，適當的改變成長溫度和 V/V 比，就可輕易成長低能隙之

InGaNAs 材料，成長溫度大約在 450°C ~570°C 之間，光譜吸收點可達 1260.0nm(如圖 4)，但材料發光品質的控制卻非常的困難。

由 InGaNAs 厚膜之結構，我們更進一步的成長 InGaNAs 量子井，並在成長過程中進行熱退火步驟，可以有效地磊晶高品質的 InGaNAs 材料，室溫 PL 波長在 1200nm 左右，半高寬為 48.6meV，其 In 和 N 的含量分別為 23% 與 0.54%(如圖 5、6、7)，和相關研究所發表的 In $\geq$ 30%、N=1%之 1.3  $\mu$ m InGaNAs 材料，有一段差距。最後，我們利用降低成長溫度來增加 InGaNAs 量子井之 N 含量，五族的反應物源由原先的 AsH<sub>3</sub> 改為低溫分解率較高之 TBAs，從室溫和低溫 PL 所量測的圖形發現，在成長溫度為 520°C ~560°C 之間，可以輕易成長高品質的 InGaNAs 量子井，但是波長最長只能到達 1140nm 左右(如圖 8、9)，值得研究。

### 四、參考文獻

1. K. Uesugi, N. Morooka and I. Suemune, Appl. Phys. Lett. 74, (1999) 1254
2. M. Weyers, M. Sato and H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. 31, (1992) L853

3. M. Knodow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, (1994) L1056
4. M. Knodow, K. Uomi, T. Kitatani, S. Watahiki and Y. Yazawa, *J. Cryst. Growth* 164 (1996) 175
5. Y. Qui, S.A. Nikishin, H. Temkin, V.A. Elyukhin, Yu.A. Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2861
6. M. Sato and M. Weyers, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 129, (1993) 555
7. M. Weyers, M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 62, (1993) 1396
8. M. Sato, *J. Cryst. Growth* 145, (1994) 99
9. J. Salzman and H. Temkin, *Mater. Sci. Eng. B* 50 (1997) 148
10. Gerald B. Stringfellow, "Organometallic Vapor-Phase Epitaxy : Theory and Practice" , (Second Edition)
11. 李世昌，交通大學電子物理研究所碩士論文，1994
12. 張良肇，交通大學電子物理研究所碩士論文，2000
13. Masahiko Kondow, Kazuhisa Uomi, Atsuko Niwa, Takeshi Kitatani, Seiji Watahiki and Yoshiaki Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 35 (1996) pp.1273-1275
14. R. Bhat, C. Caneau, Lourdes Salamance-Riba, W. Bi, C. Tu, *J. Crystal. Growth.* 195 (1998) 427-437
15. Tomoyuki Miyamoto, Shunichi Sato, Zhong Pan, Dietmar Schlenker, Fumio Koyama, *J. Crystal. Growth.* 195 (1998) 421-426
16. Hisao Saito, Toshiki Makimoto, Naoki Kobayashi, *J. Crystal. Growth.* 195 (1998) 416-420
17. Tomoyuki Miyamoto, Kanji Takeuchi, Takeo Kageyama, Fumio Koyama, K. Iga, *J. Crystal. Growth.* 197 (1999) 67-72
18. S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3506-3508
19. A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, E. V. K. Rao, M. Juhel, L. Leprince, and G. Patriarche, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2861-2863
20. Zhong Pan, Tomoyuki Miyamoto, Dietmar Schlenker, Fumio Koyama and Kenichi Ica, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 38 (1999) pp.1012-1014
21. Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, S. Sato, F. Koyama, and K. Iga, *J. Appl. Phys.* Vol. 84(11) pp.6409-6411(1998)
22. Akihiro Moto, So Tanaka, Nobuyuki

Ikoma, Tatsuya Tanabe, Shigenori Takagishi, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp.1015-1018

23. Markus Weyers, Michio Sato, and Hiroaki Ando, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp.L853-L855

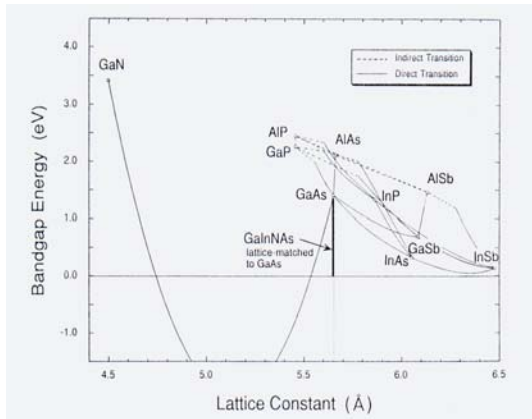


圖 1 三五族半導體能隙與晶格常數的關係圖

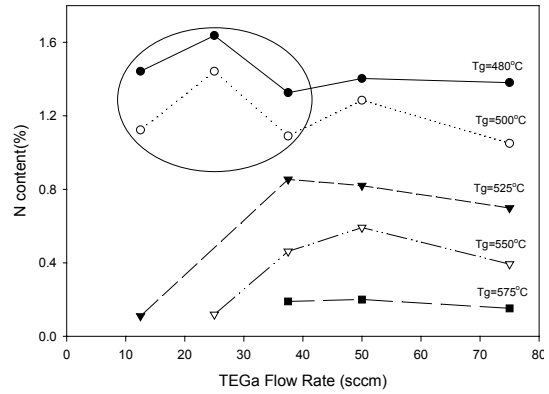


圖 3 GaNAs 厚膜在不同成長溫度時, TEGa 流量和 N 含量的關係圖 (其中  $X_{DMHy}=0.447$ )

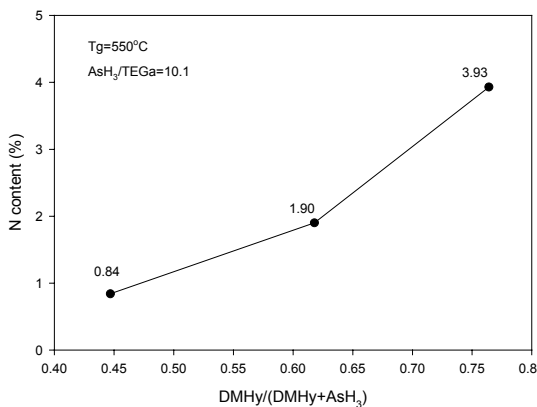


圖 2 GaNAs 厚膜在成長溫度為 550°C 時,  $X_{DMHy}$  與 N 含量的關係圖 (其中  $As/III=10.1$ )

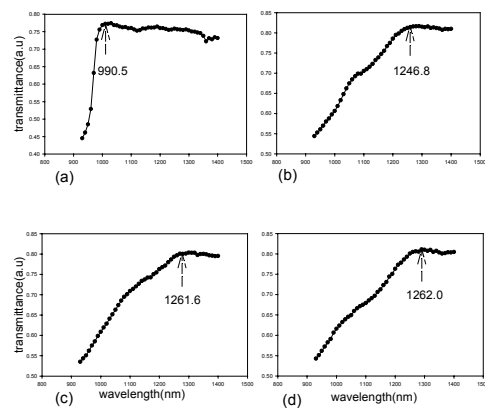


圖 4 為 InGaNAs 厚膜在成長溫度( $T_g$ )=550°C 時, 不同  $X_{DMHy}$  (不同 DMHy 流量) 的吸收光譜圖, (a)  $X_{DMHy}=0.447$  (25 sccm) (b)  $X_{DMHy}=0.618$  (50 sccm) (c)  $X_{DMHy}=0.708$  (75 sccm) (d)  $X_{DMHy}=0.764$  (100 sccm), 吸收點分別為 990.5nm、1246.8nm、

1261.61nm 以及 1262.0 nm (其中  $AsH_3/III=9.5$ 、 $In=0.12$ )

圖 6 樣品編號 InGaAs01 和 InGaAs32 低溫(8K)之光激光光譜圖(PL)(其中實線代表編號 InGaAs01、虛線代表編號 InGaAs32)

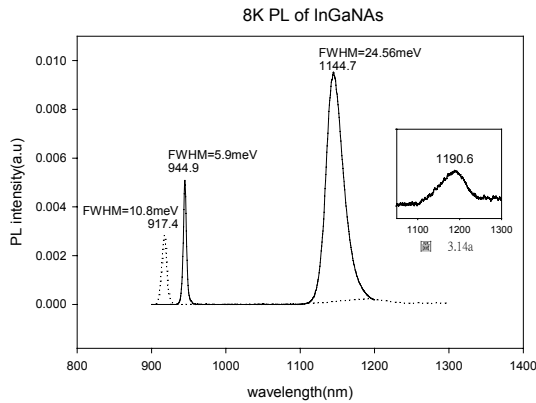


圖 7 樣品編號 InGaAs32

圖 5 樣品編號 InGaAs32、34 在成長中不同溫度(480°C、600°C)熱退火之低溫(8K)光激光光譜圖，右上角圖 3.14a 為編號 InGaAs34 之局部放大圖，波長範圍在 1100nm~1300nm 之間(其中實線代表編號 InGaAs32、虛線代表編號 InGaAs34)

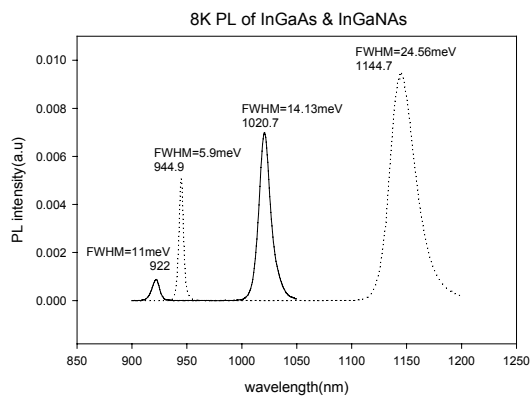
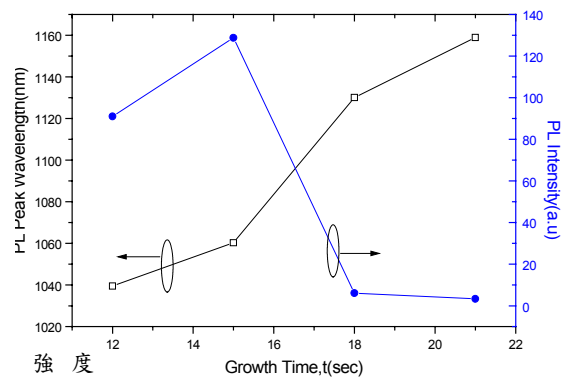
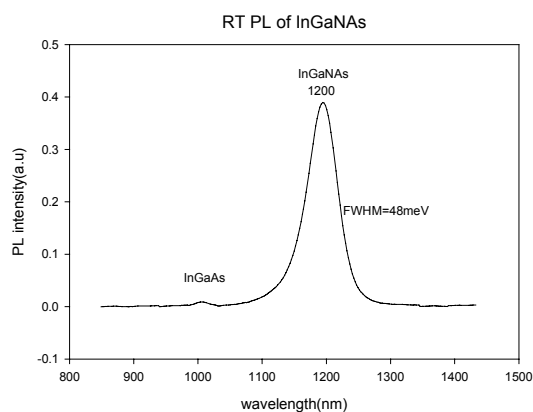


圖 8 InGaAs 量子井成長時間對 PL(80K) peak



強度與波長的影響



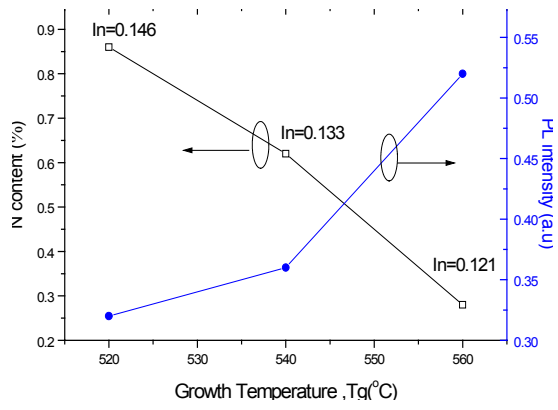


圖 9 InGaNaNs 量子井之成長溫度對 N 含量與 PL 強度的關係  
 (其中  $X_{\text{DBW}}=0.940$ 、 $V/\text{III}=29.56$ )



