



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## GaNAs 與 GaInNAs 的磊晶成長與特性研究

### Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-011

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 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研究所

張良肇 國立交通大學電子物理研究所

#### 一、中文摘要

本計畫主要研究利用有機金屬氣相磊晶法在砷化鎵基板上成長氮砷化鎵薄膜，並量測薄膜特性。我們使用三乙基鎵、二甲基聯氨、砷化氫做為反應物原料，研究成長溫度、[二甲基聯氨]/[砷化氫]比例對氮砷化鎵薄膜含氮量之影響。我們也研究在成長時加入氮氣、以及熱退火對氮砷化鎵薄膜發光特性之影響，最後我們成長氮砷化鎵/砷化鎵多重量子井結構，並利用雙晶體 X 光繞射儀量測其結構。

**關鍵詞：**有機金屬氣相磊晶法、氮砷化鎵、砷化鎵、二甲基聯氨、熱退火、多重量子井

#### Abstract

The main purposes of this project are growing GaNAs film on GaAs substrate using metal-organic chemical vapor phase deposition (MOCVD) and characterizing properties of GaNAs. TEGa, DMHy and AsH<sub>3</sub> are used as the precursors of Ga, N and As. We study the influences of growth temperature and [DMHy]/[AsH<sub>3</sub>] on the nitrogen content in GaNAs. The effects of thermal annealing and adding NH<sub>3</sub> during epitaxial growth on the photoluminescence are also investigated. Finally, we grow the GaNAs/GaAs multiple quantum wells and examine the structures by double crystal X-ray diffraction (DCXRD).

**Keywords:** MOCVD, GaNAs, GaAs, DMHy, thermal annealing, multiple quantum wells

#### 二、緣由與目的

過去十年來，化合物半導體中的氮化物材料如：GaN、AlN、InN 以及其三元化合物等，由於具有製作藍綠光之光電元件的重大潛力，而受到世界各研究單位與公司機構矚目，紛紛投入大量經費人力研究。而在發展氮化物的同時，另一類氮化物：GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>與 GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>，由於具有非常特殊的性質，而引起研究學者的興趣，因而進一步研究這類材料的特性。

GaN 為一種寬能隙半導體材料，其能隙約為

3.5eV，但是在 GaAs 與 GaP 中加入 N 後形成 GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>與 GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>，由於 N 原子的大小及負電性(electronegativities)與 As、P 原子相差甚大，因此這些混合物的能隙(bandgap)不但沒有比 GaAs、GaP 高，反而降得更低，這種情形與(Al,Ga,In)(As,P) 這類的三元或四元化合物半導體的性質完全不同，是一種非常值得研究的現象。

由兩種 III-V 族化合物半導體 AB 與 AC 形成的三元化合物半導體 AB<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>，從過去的實驗發現其成分 x 與直接能隙的關係並非線性的，其形式可寫成：

$$E_0(x) = a + bx + cx^2$$

其中 c 稱為曲率參數(bowing parameter)，而晶體的晶格常數與成分 x 則呈非常好的線性關係，也就是我們可以從晶格常數大小推算其組成比例。一般 (Al,Ga,In)(As,P,Sb)系列材料，其關係還呈不錯的線性關係，也就是 c 值比較小，但是 GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>其能隙與晶格關係變化相當大，也就是其 bowing parameter c 值很大，因此當 N 的含量增加，材料晶格常數變小，能帶隙 E<sub>g</sub> 也變小。在材料的實際應用方面，由於 GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>隨著 N 的成分增加而逐漸降低能隙，所以可以運用在紅外波長光電元件。

本計畫主要研究利用有機金屬氣相磊晶法(MOCVD)在 GaAs 基板上成長 GaNAs 薄膜，並量測薄膜特性。我們使用 TEGa、DMHy、AsH<sub>3</sub> 做為反應物原料，研究成長溫度、[DMHy]/[AsH<sub>3</sub>+DMHy]比例對 GaNAs 薄膜含氮量之影響。GaNAs 薄膜的氮含量採用 X-ray 量測決定。我們也研究在成長時加入氮氣、以及熱退火對氮砷化鎵薄膜發光特性之影響，最後我們成長氮砷化鎵/砷化鎵多重量子井結構，並利用雙晶體 X 光繞射儀量測其結構。

#### 三、結果與討論

計畫中我們首先研究成長條件對 GaNAs 薄膜中 N 含量的影響，我們採用 double crystal X-ray diffraction (DCXRD)量測決定薄膜的氮含量。一開始實驗採用 NH<sub>3</sub> 做為 N 的反應物，發現在 500°C 至 680°C 的成長溫度範圍內，所成長的薄膜皆為 GaAs，無法明顯測出含氮的訊號，所以改用 DMHy

做為 N 的反應物，結果順利長出 GaNAs 樣品。圖一是 GaNAs/GaAs 樣品的 DCXRD 量測結果，利用用 Bede 公司發展的 RADS 模擬軟體，估算出 GaNAs 薄膜的氮含量。我們在不同成長溫度，以及不同  $[DMHy]/[DMHy+AsH_3]$  莫爾流量(用  $X_{DMHy}$  表示)比例下，成長 GaNAs 薄膜，得到這些生長參數對氮含量之影響。圖二是成長溫度對氮含量的關係圖，我們發現成長溫度對氮含量的影響很大，溫度越高，氮含量越低，主要的原因應該是 N 原子與 As 原子的原子大小與負電性相差太大，導致 GaN 與 GaAs 在熱平衡下難以互溶，因此溫度越高時，N 在 GaAs 中的溶解度就越低。這也解釋為何使用 NH<sub>3</sub> 做為反應物時難以成長 GaNAs，因為 NH<sub>3</sub> 在低溫的分解率很低，在 950°C 分解率才能達 15%，所以低溫成長時 NH<sub>3</sub> 無法提供足夠的 N 原子成長 GaNAs，而高溫時 N 原子則難以溶入 GaAs 中。DMHy 的熱分解效率相當高，在 420°C 時即達 50%，所以能用來成長 GaNAs。圖三是在成長溫度 550°C 時， $X_{DMHy}$  與氮含量的關係圖，氮含量隨著  $X_{DMHy}$  變大而增加，在  $X_{DMHy}=0.77$  左右時，氮含量可以達 3.93%。

GaNAs 會隨著 N 含量增加而降低能隙  $E_g$ ，所以發光波長會隨著 N 含量增加而變長。不過當 N 含量增加，薄膜的光激發(photoluminescence, PL)發光強度會變弱，主要原因有兩個，第一是，當 N 含量增加，GaNAs 薄膜的晶格會縮小，因此與 GaAs 基板不匹配而導致缺陷產生。第二是、當 N 含量增加，可能會引入碳、氫原子等雜質，產生缺陷，降低發光效率。許多研究報告也顯示，熱退火處理可以提高發光效率，我們也做了這方面的實驗，發現熱退火處理可以增加 PL 光訊號強度，訊號強度增加幅度有時可達 10~100 倍，視樣品而定。圖四是 650°C 熱退火處理前與處理後之 PL 光譜比較，熱退火處理後，訊號強度明顯增強，但是發光波長稍微向短波長移動。為了了解發光波長改變的原因，我們進行 X-ray 與吸收光譜量測，結果顯示薄膜的 N 含量與能隙  $E_g$  幾乎無改變，因此發光波長改變的原因可能是發光機制所造成，其可能的解釋為：在進行熱退火前，電子電洞對的結合伴隨著某些淺能階缺陷的進行，所以發光波長較長，在進行熱退火後，電子電洞對的結合主要為導電帶至價電帶的直接躍遷，所以發光波長變短。

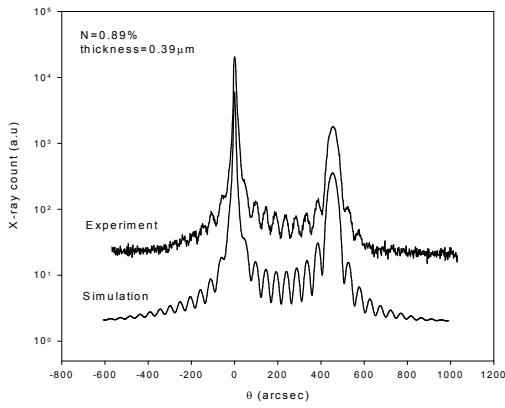
另外，我們也發現一個相當有趣的現象，就是在成長 GaNAs 時，同時加入 NH<sub>3</sub>，GaNAs 薄膜的成分無明顯改變，卻會增加 PL 發光強度，如圖五所示，隨著 NH<sub>3</sub> 流量的增加，PL 發光強度逐漸增強，在進行熱退火之後，所有的樣品發光強度都變強，但是發光強度變化趨勢卻與熱退火處理前相反，也就是隨著 NH<sub>3</sub> 流量的增加，PL 發光強度逐漸變弱，如圖六所示。圖七是 PL 發光強度與 NH<sub>3</sub> 流量關係之整理。同樣的，我們仍然可以電子電洞對再結合伴隨著淺能階缺陷的發光機制解釋，而且這樣的淺能階缺陷可能有好幾種並存。根據二次離子質譜分析，材料中的氮、碳、氫原子含量在是否加 NH<sub>3</sub> 與熱處理前後都無明顯變化，因此這些淺能階缺陷可能屬於本質缺陷，如  $N_{interstitial}$  或是  $N_{vacancy}$

這類缺陷。

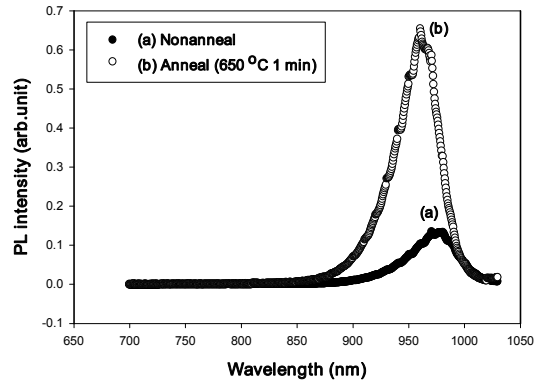
最後，我們進行了 GaNAs/GaAs 多重量子井的成長，樣品結構中 GaNAs 量子井的厚度為 10nm，而 GaAs 量子位障的厚度為 25nm，而層數為 20 pairs。從 DCXRD 量測結果顯示，當 N% 小於 3% 時，量子井結構仍然相當好，但是在 N% 到達 3.9% 時，由於晶格常數相差太大，因此晶格應力太大而產生鬆弛形變。圖八為 GaNAs/GaAs 多重量子井結構之 DCXRD 量測結果與模擬比較。

#### 四、參考文獻

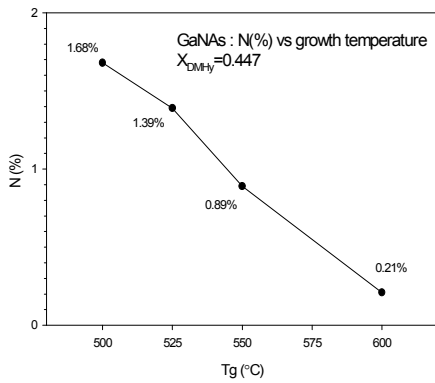
- [1] M. Weyers, M. Sato and H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. 31, (1992) L853.
- [2] M. Sato and M. Weyers, Inst. Phys. Conf. Ser. 129, (1993) 555.
- [3] L. Bellaiche, S. H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B 54 (1996) 17568.
- [4] M. Weyers, M. Sato, Appl. Phys. Lett. 62, (1993) 1396.
- [5] M. Sato, J. Cryst. Growth 145, (1994) 99.
- [6] M. Knodow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume, Jpn. J. Appl. Phys. 33, (1994) L1056.
- [7] M. Knodow, K. Uomi, T. Kitatani, S. Watahiki and Y. Yazawa, J. Cryst. Growth 164 (1996) 175.
- [8] M. Sato, Abs. of Topical Workshop on III-V Nitrides, (Nagoya, 1995) G-4; Solid-Sate Electrons, 40 (1997).
- [9] J. Salzman and H. Temkin, Mater. Sci. Eng. B 50 (1997) 148.
- [10] W.G. Bi, C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1608.
- [11] Y. Qui, S.A. Nikishin, H. Temkin, V.A. Elyukhin, Yu.A. Kudriavtsev, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2861.
- [12] S. Sato, Y. Osawa, T. Saitohm, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 2671.
- [13] A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, E.V. K. Rao, M. Juhel, L. Leprince, G. Patriache, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2861.



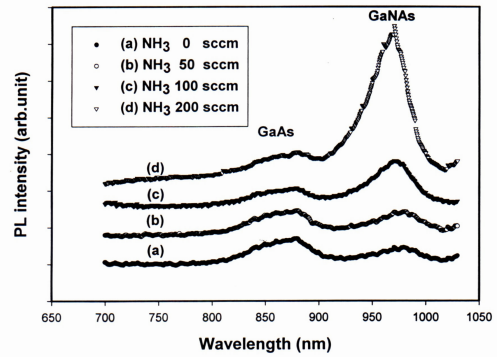
圖一、GaNAs DCXRD 量測結果



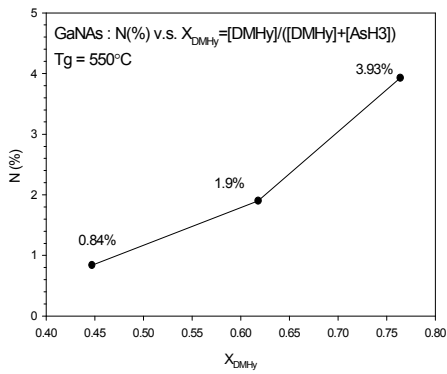
圖四、熱退火處理前後之 PL 光譜



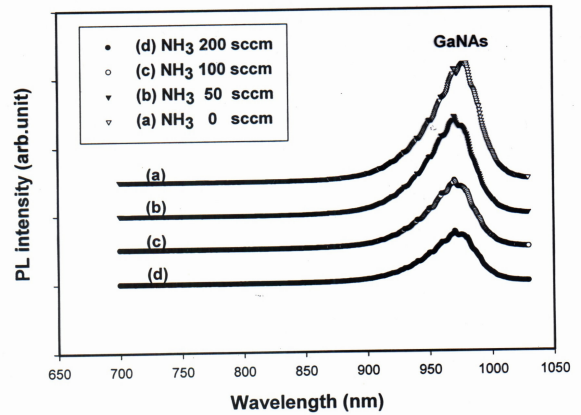
圖二、成長溫度對 N 含量之影響



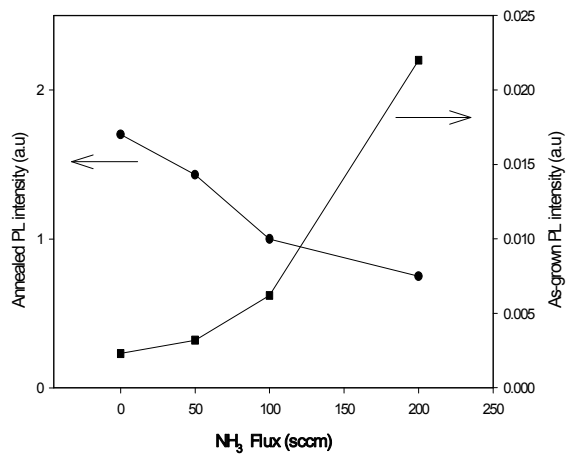
圖五、不同 NH<sub>3</sub> 流量對 PL 發光強度之影響



圖三、X<sub>DMHy</sub> 對 N 含量之影響

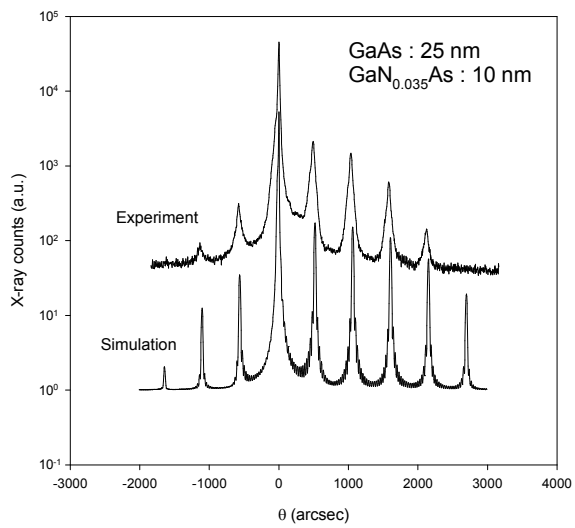


圖六、熱退火處理後，不同的 NH<sub>3</sub> 流量對 PL 發光強度之影響



圖七、NH<sub>3</sub> 對 PL 發光強度變化關係

X-ray diffraction of 20 pairs of GaNAs/GaAs MQW



圖八、GaNAs/GaAs 多重量子井之 DCXRD 量測與模擬結果