行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

三五族半導體光電材料及元件之研究(I)

計畫編號: NSC 88-2215-E-002 -017

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

本計畫的研究包括低含氮砷化銦量子井與砷化銦鎵量子點兩項成長技術。在低含氮材料的部分，我們使用射頻電漿氮氣源輔助之氣態源分子束磊晶法，成功地於磷化銦基板上成長氮砷化銦/磷砷化銦鎵多層量子井。X **光繞射顯示加入少量的氮可減小量子井的應變量，使樣品獲得較平坦的異質接面。但是含氮量較大的樣品卻因有較嚴重的局部應變，導致晶格結構整個變差。在光激螢光量測方面，樣品的發光能量隨氮含量的增加而減少，經由線性吻合粗略得其能隙縮減參數約為**-3.1 eV**。本研究中氮砷化銦材料的氮含量最大達** 5.9%**，樣品** 10 K **下的光激螢光發光波長可達約** 2.6μm**。在砷化銦鎵量子點的成長的部分，我們使用遷移加強技術成功長出的量子點，其各能階** PL **半高寬幾乎不隨溫度變化，且基態的半高寬均小於** 30 meV**，顯示擁有良好的均勻度。**

Abstract

The studies of this project include the growths of (1) low nitrogen content InAsN quantum well and (2) InGaAs quantum dot. For the growth of InAsN SQW on InP substrates, GSMBE using RF plasma nitrogen source was used. X ray diffraction shows that QW strain can be reduced by introducing nitrogen slightly, smoother hetrojunctions were also observed. However, crystal structures of samples with larger nitrogen contents become worse due to more serious local strain. The PL emission peak energy decreases with increasing nitrogen contents. The maximum nitrogen mole fraction in this study is 5.9 %, along with a 10K PL peak position at ~2.6 μm in wavelength. To the best of our knowledge, this is the longest emission wavelength of the inter-band transition grown on InP substrates to date. For InGaAs quantum dot, migration enhanced technology was used. The PL FWHM's of the InGaAs QD's are almost temperature independent. Their ground state FWHM's are all below 30 meV, and reveal very good uniformity.

二、緣由與目的

由於氮原子具有較大的電子親和力，在傳統的三五族化合物半導體內加入少量的氮原子將導致能隙變小[1]**。此效應也使異質接面處導電帶與價電帶的不連續比值變大，與比值較小的磷砷化銦鎵/磷化銦材料相較，含氮材料擁有較好的電子侷限能力，可以提昇雷射元件的特徵溫度以改善光纖通訊用的波長** 1.3、1.55 μm **雷射元件的特性。事實上目前已經有很多研究群成功地在砷化鎵基板上利用氮砷化銦鎵材料製作出波長** 1.3 μm **的雷射元件**[2-4]**，其中特徵溫度更可高達** 127 ℃[2]**。另一方面，砷化銦本身在室溫已有** 356 meV **的低能隙，本實驗室亦已於磷化銦基板上利用砷化銦量子井成功地製作室溫下操作波長** 2.2μm **的雷射**[5]**， 可預期的氮砷化銦材料未來在紅外線波段將有極重要的**

應用價值。在量子點方面，以量子點為主動層材料的雷射二極體，其增益將大幅改善，起振電流密度大幅下降，起振電流與溫度相關性下降，這些優點均已在最近的研究中被證實。而將砷化銦鎵成長在砷化鎵上的量子點，更可以製作出發光波長在 1.3μm 的雷射[6-8]。

三、結果與討論

本研究在氣態源分子束磊晶機中以射頻電漿管將分子氮解離成原子氮源。磊晶材料成長在半絕緣的(100)磷化銦基板上。首先在雙磷分子環境下，於 500℃去除表面氧化層，之後以 2μm/hr 的速率成長與磷化銦基板晶格匹配波長 1.3μm 的磷砷化銦鎵緩衝層 0.5μm。然後將氮氣射頻電漿點於高亮度模式，功率設為 120 W，成長多層量子井。多層量子井結構由 200 或 300 埃晶格匹配波長 1.3μm 的磷砷化銦鎵位障與 30 埃的(氮)砷化銦井所組成。長晶溫度由 340 變化到 470℃， 砷/銦比由 1 變到 3，其中(氮)砷化銦層的長晶速率為 1.5μm/hr，氮氣源的開與關則由成長室內的機械檔板控制，整個多層量子井中無任何成長中斷。長完多層量子井後將射頻電漿關掉且長上 0.1μm 的磷化銦覆蓋層。詳細的成長條件整理於表一。圖 1 為 10 週多層量子井樣品(400)面的雙晶 X 光繞射圖譜。如圖所示，隨著氮氣流量的增加其衛星峰值的包絡面往基板峰值移動，顯示淨應變減小。其中含氮量小於 3.5%的樣品其衛星峰值較完全不含氮的樣品陡峭，顯示由於氮砷化銦對磷化銦基板的晶格不匹配度較小，使得樣品有較平坦的異質接面。然而含氮量較大的氮砷化銦由於大量的侷限應變，使整個晶格結構變差導致繞射圖譜變差。由 X 光繞射譜動態模擬所決定的氮含量與氮氣流量關係，可發現樣品的氮含量粗略地隨氮氣流量的增加而增加。所有樣品的氮含量則整理於表一。圖 2 為不同氮含量樣品的 10 K 下光激螢光頻譜。如圖所示，其峰值能量隨氮含量增加而減小，證實了氮砷化銦材料的能隙縮減效應。然而如圖 2 之內插圖所示，峰值的積分強度隨氮含量增加而線性減小，半高寬也變大。氮含量高達 5.9%的樣品 C842 甚至沒有偵測到螢光。一般而言，因為氮原子與砷原子大小差距極大，導致氮砷化銦材料可能會有相當多的局部應變，甚至發生相分離，嚴重影響樣品品質使發光強度變差。這些光學特性皆與文獻中的氮砷化銦鎵材料相似[2-4]。另一方面，樣品藉由退火處理可大幅減少非輻射復合缺陷，提高發光強度[9]。圖 4 為退火處理後樣品 10 K 下的光激螢光頻譜，其中箭號所指 2.63μm 的些微吸收是空氣中的水分子所致。圖中顯示氮含量為 5.9%的樣品其發光波長可達約 2.6μm，據我們所知這是目前為止在磷化銦基板上導價帶間躍遷最長的波長。圖 4 之內插圖則為樣品發光能量位置與氮含量的關係圖，以線性吻合粗略估計能隙縮減參數約為-3.1 eV。

在量子點方面，本研究是將 $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ 成長在(100)半絕緣的砷化鎵基版上，成長溫度為 480℃。成長量子點時是以遷移加強(migration enhance)技術成長，即在基板上先噴上三族銦元素 0.25 分子層，再噴上五族的砷 5 秒並做 5 秒的中斷停留，接著再噴上三族的鎵元素 0.25 分子層，之後亦噴砷 5 秒，再做五秒的中斷停留，因此一週期的成長厚度為 0.5 個分子層。而本研究的樣品為成長 8 個分子層的量子點，故共需重複 16 個週期。圖 4 為樣品在 9K 的光激螢光譜，隨不同雷射功率的變化情形，當雷射功率不同時，不管是高能量或是低能量的峰值能量位置均相同，可以知道這是同一量子點的放光，即基態能階與受激態能階，圖中顯示隨雷射功率增加時，高能量峰值訊號逐漸增強，甚至會超過低能量峰值的強度，且亦有第三與第四的能階放光訊號出現，故我們相信此樣品的量子點其分布甚均勻。如圖 5 所示，我們以三個高斯函數去擬合 PL 頻譜以求取三個能階的能量與半高寬。圖 6 為該樣品在不同溫度下的 PL 頻

譜，表二為所擬合的各能階峰值與半高寬。將各能階峰值對溫度做圖並與 $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ 能隙對溫度的變化做比較，可以發現各能階峰值隨溫度變化趨勢和 $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ 相同。而由表二中可發現各半高寬幾乎均不隨溫度變化，且基態的半高寬值均小於 30meV，顯示此樣品之量子點具有相當不錯的均勻度。

四、總結與自評

本實驗室使用射頻電漿氮氣源輔助之氣態源分子束磊晶機，成功地於磷化銦基板上成長氮砷化銦/磷砷化銦鎵多層量子井。X 光繞射顯示加入少量的氮可減小量子井的應變量，使樣品獲得較平坦的異質接面。但是含氮量較大的樣品卻因有較嚴重的局部應變，導致晶格結構整個變差。在光激螢光量測方面，樣品的發光能量隨氮含量的增加而減少。本研究中氮砷化銦材料的氮含量最大達 5.9%，樣品 10 K 下的光激螢光發光波長可達約 2.6 μm。

此外我們亦成功的成長出高均勻度的量子點，其各能階 PL 半高寬幾乎不隨溫度變化，基態的半高寬小於 30meV。

五、參考文獻

1. W.Shan, W. Walukiewicz, J. W. AgerIII, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, J. Appl. Phys., **86**, 2349 (1999).
2. M. Kondow, S. Nakatsuka, T. Kitatani, Y. Yazawa, and M. Okai, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 5711 (1996).
3. S. Sato, Y. Osawa, T. Saitoh, and I. Fujimura, Electron. Lett., **33**, 1386 (1997).
4. D. E. Mars, D. I. Babic, Y. Kaneko, Y. L. Chang, S. Subramanya, J. Kruger, P. Perlin, and E. R. Weber, J. Vac. Sci. Technol., B **17**, 1272 (1999).
5. J. S. Wang, H. H. Lin, and L. W. Sung, IEEE J. Quantum Electron., **34**, 1959 (1998).
6. D. L. Huffaker and D. G. Deppe, Appl. Phys. Lett, **73**, 520 (1998).
7. D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin and D. Deppe, Appl. Phys. Lett, **73**, 2564 (1998).
8. G. Park. D. L. Huffaker, Z. Zou, O. B. Shchekin and D. Deppe, IEEE Photonicss Technology Letters, **11**, 301 (1999).
9. J. S. Wang and H. H. Lin, J. Vac. Sci. Technol., B **17**, 1997 (1999).

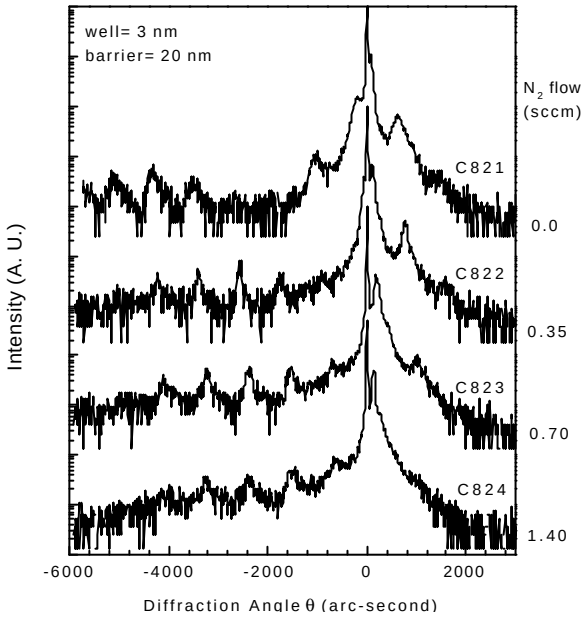

圖 1. 不同氮氣流量之(氮)砷化銦/磷砷化銦鎵多層量子井樣品的 X 光繞射圖譜

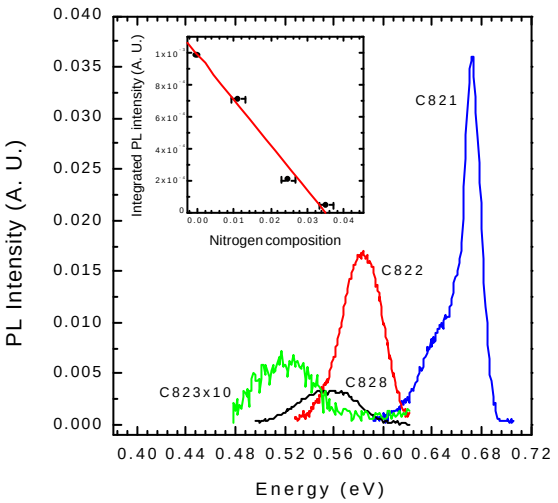

圖 2. 不同氮含量樣品 10 K 下的光激螢光頻譜.

表一．多層量子井樣品的長晶條件與 X 光繞射分析所得之氮含量．

No. of samples	Number of periods	Flow rate of N_2 (sccm)	Growth Temperature (℃)	As/In ratio	Nitrogen composition (%)
C821	10	0	400	2	0
C822	10	0.35	400	2	1.1
C823	10	0.70	400	2	3.5
C824	10	1.40	400	2	5.9
C827	4	0.43	430	2	2.2
C828	4	0.43	400	2	2.5
C829	4	0.43	370	2	2.7
C830	4	0.43	340	2	3.3
C831	4	0.43	400	1	2.8
C832	4	0.43	400	3	1.3

表二 8ML 變溫 PL 各能階峰值與半高寬

Temp(K)	Ground state		1st excited state		2nd excited state	
	E1(eV)	FWHM(meV)	E2(eV)	FWHM(meV)	E3(eV)	FWHM(meV)
9	1.030	27	1.086	75	1.143	82
30	1.030	27	1.086	75	1.144	82
50	1.030	26	1.083	75	1.141	82
90	1.020	27	1.076	75	1.135	79
120	1.013	27	1.067	73	1.125	75
150	1.005	27	1.060	75	1.117	74
180	0.996	26	1.050	77		
240	0.976	26	1.025	76		
300	0.955	24	0.998	76		

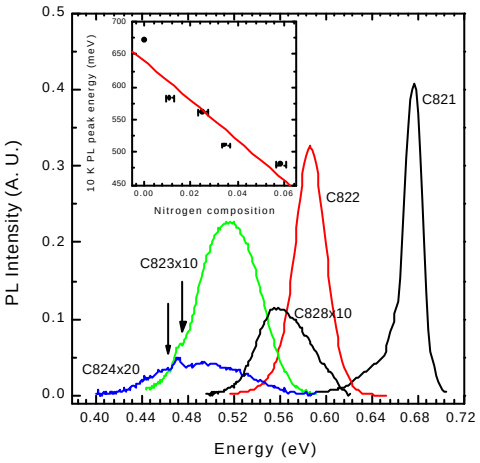

圖 3. 退火處理後不同氮含量樣品 10 K 下的光激螢光頻譜.

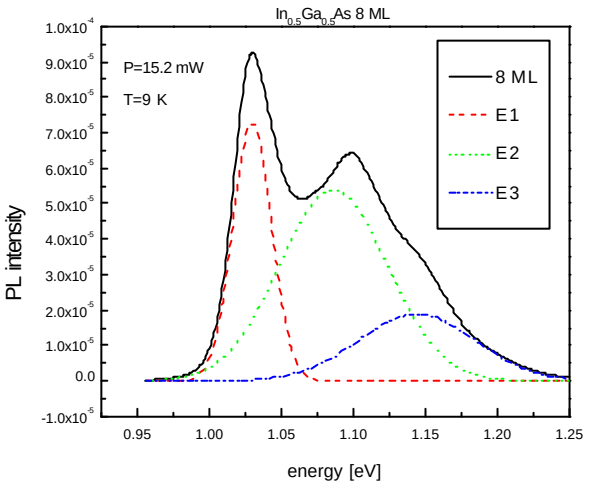

圖 5 量子點厚度 8ML 樣本可分解成三個高斯函數

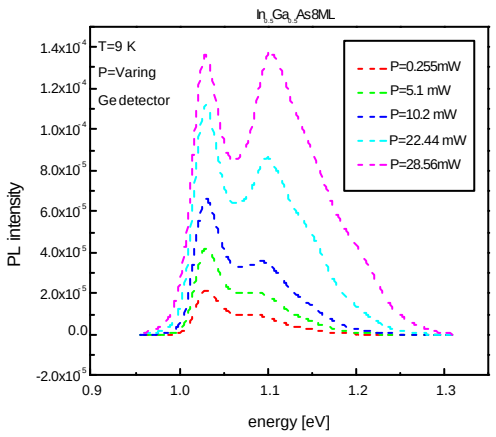

圖 4．不同雷射功率下量子點能階的變化圖

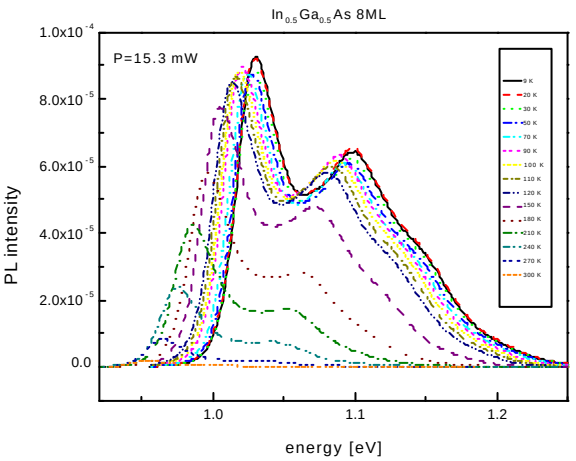

圖 6 8 ML 量子點變溫 PL 圖