

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 新型光電材料、元件及雷射光源(II) - 子計劃四: 半導體體光電材料及元 件之研究四

計畫編號： NSC 89-2215-E-002 -034

執行期限： 88/08/01 ~89/07/31

主持人： 林浩雄 國立台灣大學電機工程學系

計劃參與人員： 時定康 國立台灣大學電機工程學系

計劃參與人員： 劉珀瑋 國立台灣大學電機工程學系

計劃參與人員： 朱祚宇 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)在磷化銦基板上成長不同氮含量的氮砷化銦異質磊晶層樣品。並使用雙晶X光繞射儀、霍爾效應及傅氏紅外光光譜轉換儀等方式分析磊晶層之結構、電性及光學特性。在樣品結構分析上，本研究中的氮砷化銦磊晶層最高氮含量可達5.1%。電性分析則發現樣品的含氮量愈大，氮砷化銦磊晶層中的殘餘載子也愈高。雖然在吸收光譜中並未出現如理論預期及早期實驗發現的能隙縮減現象，但若考慮殘餘載子的影響，仍可得到氮原子在砷化銦中所造成的能隙縮減現象。

關鍵詞： 氮砷化銦、射頻電漿輔助氣態源分子束磊晶、能隙縮減效應

### Abstract

In this study, we report the growth of InAsN alloys on InP substrates by using RF plasma assisted molecular beam epitaxy. The structural, electrical and optical properties of the alloy film are also

investigated by using DXRD, Hall, and FTIR measurements. The highest nitrogen composition obtained in this study is 5.1%. In electrical properties, we found that the more the nitrogen composition, the higher the residual free carrier concentration. We also found that the fundamental absorption edge of InAsN is shifted toward higher energy as compared to that of InAs. The phenomenon seems controversy to the theoretical prediction and the previous results. After considering the band filling effect, the band gap bowing effect due to N atom incorporation in InAs is reappeared.

Keywords: InAsN, RF plasma assisted GSMBE, bowing effect.

### 二、緣由與目的

由於氮原子的原子尺寸小且具有較大的電子親和力，在傳統的五族化合物半導體內加入少量的氮原子將導致巨大的能隙彎曲效應(bowing effect)致使材料的能隙變小[1]。近年來在氮砷化銻[2]、氮砷化銦銻[3]、氮砷化銦[4]等材料系統中已相繼證實此效應之存在。再則，此效應

也將導致異質界面處導電帶與價電帶的不連續比值變大，相較於比值較小的磷砷化銻鎵/磷化銻材料，將擁有較好的電子侷限能力，提高雷射元件的特徵溫度，這可以改善光纖通訊用長波長波段甚至中遠紅外線波段雷射元件的特性。事實上目前已經有很多研究群在砷化銻基板上已成功利用氮砷化銻鎵材料製作出波長  $1.3 \mu\text{m}$  的雷射元件[5]，其中特徵溫度更高達  $127 \text{K}$ [5]。

在中遠紅外線方面，砷化銻本身在室溫已有  $360 \text{ meV}$  的低能隙，因此氮砷化銻材料在紅外線波段將有極重要的應用價值。再則，氮砷化銻材料不僅能隙較砷化銻小，晶格常數也較砷化銻小，因而可拉近與磷化銻基板的晶格不匹配程度，非常適合用來於磷化銻基板上製作中紅外線波段的光學元件。過去我們已成功的在磷化銻基板上成長氮砷化銻/磷砷化銻鎵多層量子井，並觀察到上述的晶格及能隙縮減現象[6]。此外，為得更長的發光波長，不受應力影響(strain free)的氮砷化銻塊材的特性也值得研究。

然而由於氮與砷原子大小差異極大因此氮砷化銻材料極易發生相分離，目前不論是磊晶成長或特性分析的報告都相當少，而偏非平衡狀態成長的分子束磊晶法相較之下則更適合用來成長此材料。本研究以射頻電漿輔助之氣態源分子束磊晶機於磷化銻基板上成長(氮)砷化銻塊材，並藉由雙晶 X 光繞射儀、霍爾效應及傅氏紅外光光譜轉換儀等方式分析其基本物理特性。

### 三、實驗與結果討論

本實驗以射頻電漿輔助之氣態源分子束磊晶機於半絕緣、(100)指向磷化銻基板上成長一厚度  $2 \mu\text{m}$  (氮)砷化銻塊

材，長晶溫度及成長速率分別為  $460^\circ\text{C}$  及  $1.5 \mu\text{m/hr}$ ，V/III 比約為 2.6，詳細的成長條件列於表一。利用相同氮氣流量 ( $1.2 \text{ sccm}$ )，不同射頻電漿功率 ( $200\text{W}-480\text{W}$ ) 將可得到一組氮含量不同氮砷化銻塊材。為比較起見，亦成長一相同結構，但不含氮的砷化銻塊材做參考片。

在磊晶結構分析上，圖一所示為(氮)砷化銻雙晶 X 光繞射頻譜圖。樣品中氮含量是假設晶格常數符合 Vegard 定律的動態模擬軟體擬合而得。由圖一可明顯看出隨著射頻電漿功率增加，氮砷化銻的繞射峰愈接近磷化銻基板繞射峰。

表二為(氮)砷化銻在室溫下霍爾效應量測結果。可發現隨著氮含量的增加，殘餘載子濃度亦隨之增加，這個現象我們現在並不清楚。最後一個氮含量及殘餘載子濃度最高的樣品(C1078)與其它樣品的結果比較，發現有異常低的載子移動率。為解釋此現象，我們認為可能是由於氮原子引入砷化銻晶格中，使得原本的帶結構發生變化而產生了某種與氮原子有關的新帶結構，而高殘餘載子濃度使原本導電帶的  $\Gamma$  谷填滿而開始去填充此一新帶結構，故造成異常低的載子移動率，稍後亦有其它實驗結果亦支持此一說法。

圖二所示為各(氮)砷化銻在室溫下的能隙吸收與樣品氮含量關係圖。可發現所有含氮樣品的能隙吸收位置皆大於不含氮的砷化銻參考片，這與理論預測及已知實驗文獻不符。為解釋這個現象，因我們所有含氮的樣品都有較高的殘餘載子濃度，帶填充效應(band filling effect)應須考慮。含氮量較少的樣品有較小的電子有效質量，故有明顯的帶填充效應。但對氮含量最多的樣品(C1078)，雖有最高的殘餘載子濃度，但由於這些載子已開始去填某種與氮原子有關的新帶結構，而該新帶結構

中較大的態密度(density of state)減小帶填充效應，最後能隙彎曲效應將克服帶填充效應而得到一較其它有含氮樣品都低的能隙吸收位置。

為得因帶填充效應所造成的能量改變值，我們需知電子的有效質量，本研究使用紅外光反射率(IR reflectivity)法來得知，其原理如文獻[7]所述。表三為各樣品的電子有效質量  $m^*$  及電漿波長(plasma wavelength)  $\lambda_p$  位置。由表三可看出含氮樣品的電子有效質量都較砷化銻的大，再次，氮含量最多的樣品(C1078)有最大的電子有效質量，此結果支持我們用某種與氮原子有關的新帶結構可說明在霍爾效應量測所得到的極低載子移動率的解釋。

將紅外光反射率法得到各樣品的電子有效質量及由霍爾效應量測所得的載子濃度帶入關係式中，可得因帶填充效應所造成的能量改變值，其值列於表四。再將各樣品吸收能量扣去帶填充效應所造成的能量改變值且暫不考慮能隙縮小效應(bandgap narrowing effect)，我們便可得到真正的樣品吸收能量。圖三所示為等效的樣品吸收能量對樣品中含氮量關係圖。在圖三也一併列出理論值[8-9]及其他研究群實驗所得的結果[4]，由圖三可看出我們的氮砷化銻樣品的能隙確實因氮原子的引入而產生能隙縮減效應。

#### 四、總結與結果自評

在本研究中，本實驗室已成功的在磷化銻基板上，以固定氮氣流量變化射頻電漿功率的方式得到一組不同含氮量的氮砷化銻。我們同時探討了因少量氮原子的引入所造成的基本物理特性變化，在此一新材料系統的研究上已得初步成果。

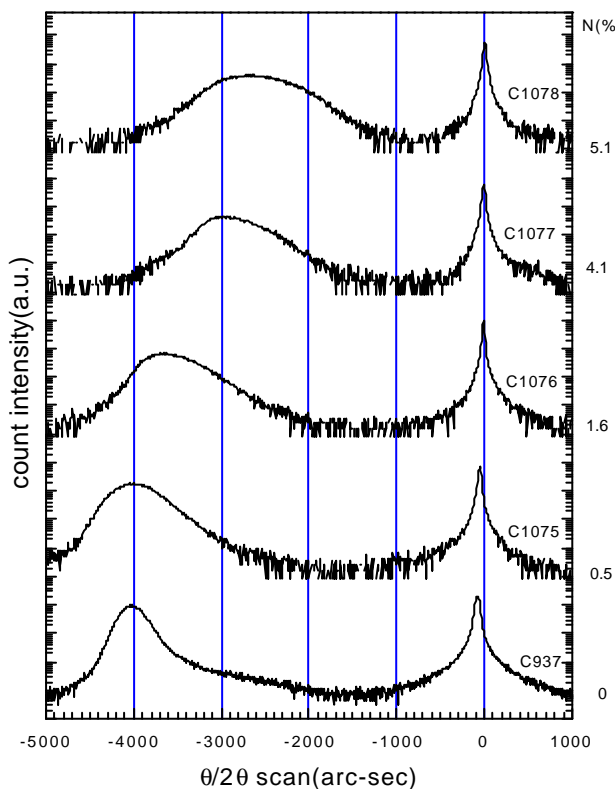
#### 參考文獻

[1] W. Shan, W. Walukiewicz J. W. Ager III,

- E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, "Band anticrossing in GaInNAs alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 1221-1224, 1999.
- [2] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, and T. Mozume, "Gas-source molecular beam epitaxy of GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> using a N radical as the N source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. L1056-L1058, 1994.
- [3] Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, S. Sato, F. Koyama, and K. Iga, "Low temperature growth of GaInNAs/GaAs quantum well by metalorganic chemical vapor deposition using tertiarybutylarsine," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 6409-6411, 1998.
- [4] H. Naoi, Y. Naoi, and S. Sakai, "MOCVD growth of InAsN for infrared applications," *Solid-State Electronics*. Vol. 41, pp. 319-321, 1997.
- [5] M. Kondow, S. Nakatsuka, T. Kitatani, Y. Yazawa, and M. Okai, "Room-temperature pulsed operation of GaInNAs laser diodes with excellent high-temperature performance," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 5711-5713, 1996. pp. 786, 2000.
- [6] J. S. Wang, H. H. Lin, L. W. Sung and G. R. Chen, "Growth of InAsN/InGaAs(P) quantum wells on InP by gas source molecular beam epitaxy", to be published in Jan., *J. Vac. Sci. Technol. B* 2001.
- [7] W. G. Spitzer, and H. Y. Fan, "Determination of optical constants and carrier effective mass of semiconductors," *Phys. Rev.*, vol.106, pp. 882-890, 1957.
- [8] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi, "Band gap energy an band lineup of III-V alloy semiconductors incorporating nitrogen and boron," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.32, pp.4413-4417, 1993
- [9] T. Yang, S. Nakajima, and S. Sakai, "Tight-binding calculation of electronic structures of InNAs ordered alloys," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.36, pp.L320-332, 1997.

表一 成長於磷化銦基板上之氮砷化銦成長參數及條件

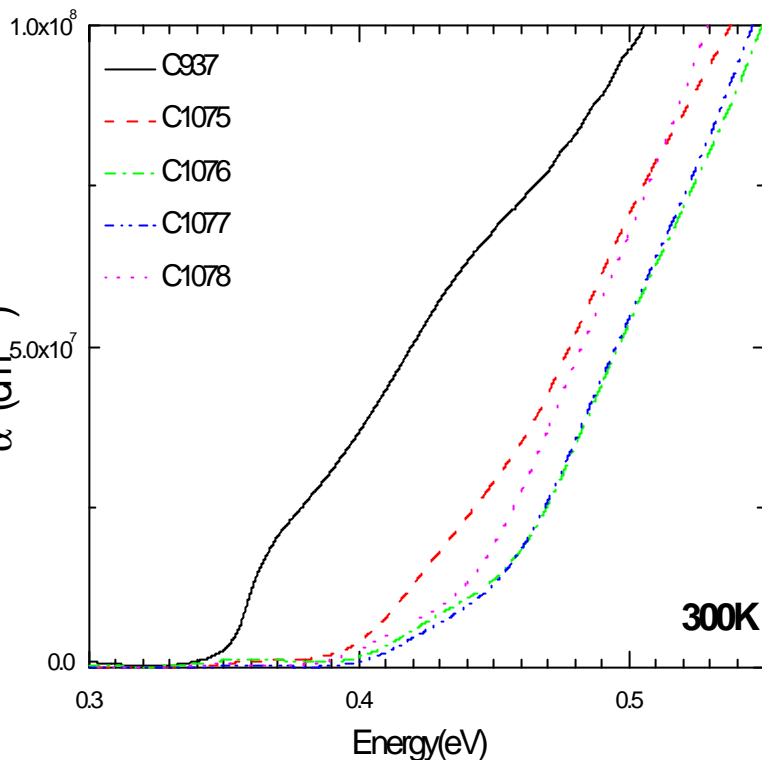
Sample Number	RF power (W)	N <sub>2</sub> flow rate (sccm)	N composition (%)
C937	0	0	0
C1075	200	1.2	0.5
C1076	300	1.2	1.6
C1077	400	1.2	4.1
C1078	480	1.2	6



圖一 成長在磷化銦基板上不同氮含量之氮砷化銦雙晶 X 光繞射頻譜圖

表二 室溫下氮砷化銦之霍爾電性量測結果

Sample No.	N (%)	Carrier conc.(cm <sup>-3</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vsec)	type
C937	0	2.64×10 <sup>16</sup>	7660	n
C1075	0.5	8.25×10 <sup>17</sup>	3270	n
C1076	1.6	1.91×10 <sup>18</sup>	1740	n
C1077	4.1	3.24×10 <sup>18</sup>	1280	n
C1078	5.1	1.69×10 <sup>19</sup>	38.1	n



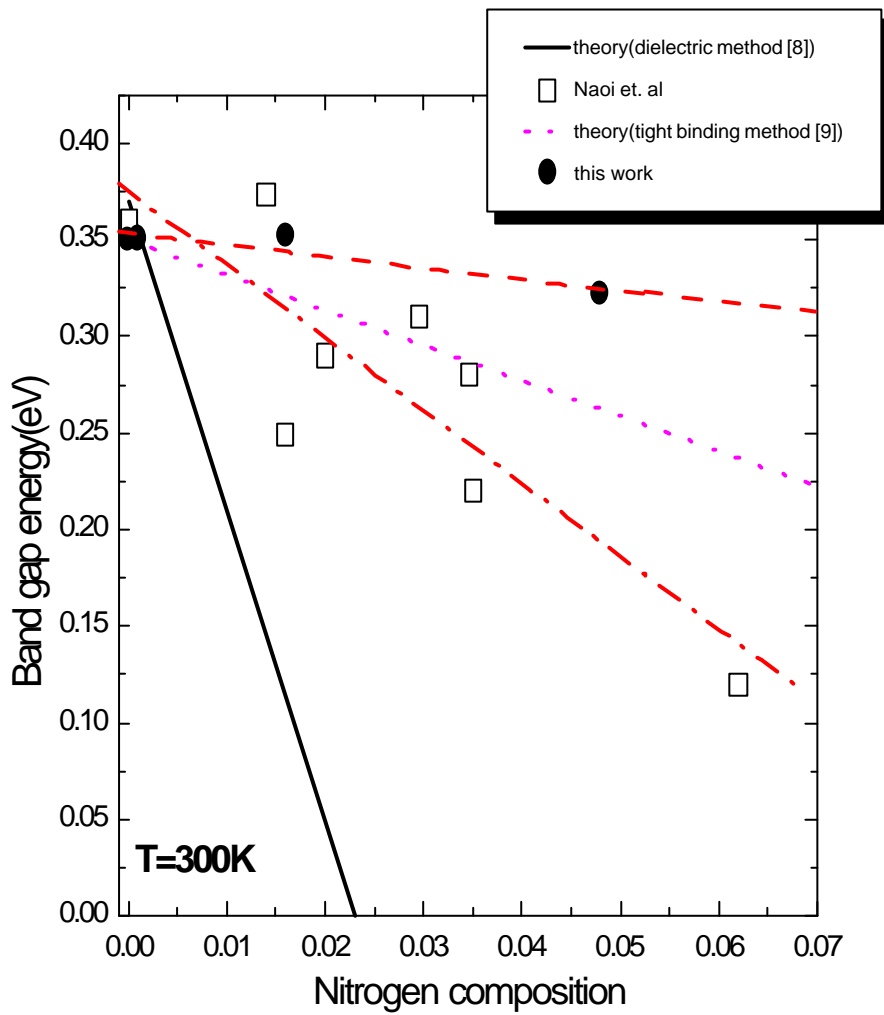
圖二 室溫下，(氮)砷化銦能隙吸收圖譜

表三 由紅外光反射法所得的氮砷化銦之電漿波長  $\omega_p$  及電子有效質量  $m^*$

No.	$\omega_p$ (cm <sup>-1</sup> )	residual free carrier concentration $n_r$ (cm <sup>-3</sup> )	$m^*(m_0)$
C937	-	2.64×10 <sup>16</sup>	0.024
C1075	365	8.25×10 <sup>17</sup>	0.045
C1076	470	1.91×10 <sup>18</sup>	0.063
C1077	590	3.24×10 <sup>18</sup>	0.067
C1078	617	1.69×10 <sup>19</sup>	0.326

表四 各樣品因帶填充效應所造成的能量改變  
 值  $DE^{BM}$  及室溫時能隙吸收值  $E_{g,opt}$

Samples	$E_{g,opt}$ (eV) <i>exp.</i>	$DE^{BM}$ (meV) <i>cal.</i>	E(eV)
C1075	0.422	0.0713	0.3507
C1076	0.441	0.0891	0.3519
C1077	0.441	0.1193	0.3217
C1078	0.432	-	-



圖三 室溫下，等效氮砷化鎵能隙與氮含量關係圖