

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告

## 波導結構光電元件及相關介觀材料結構研究- 子計劃四:三五族半導體光電材料及元件之研究

計畫類別： 個別型計畫          整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2218 - E - 002 - 098 -

執行期間： 89年08月01日至90年07月31日

計畫主持人：林浩雄

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立臺灣大學電機工程學系

中 華 民 國 90年12月26日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 氮砷化銦塊材材料及分子束磊晶成長銻化鎵研究

### Studies on InAsN bulk films and MBE growth of GaSb

計畫編號：NSC 89-2218-E-002-098

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：林浩雄 國立臺灣大學電機工程學系

計畫參與人員：劉珀璋 時定康 國立臺灣大學電機工程學系

#### 一、中文摘要

於本研究中，我們以射頻電漿輔助之氣態源分子束磊晶機成長氮砷化銦塊材材料，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，並利用 Band anticrossing 理論進行材料成分與能隙關係的分析。我們也研究了以固態源分子束磊晶機在砷化鎵和銻化鎵基板上成長銻化鎵塊材。我們使用銻裂解加熱管產生的銻單原子為五族來源，研究五三比和長晶溫度等對銻化鎵磊晶層品質的影響。成長於 GaSb 基板的 GaSb 磊晶層經過成長溫度與 Sb/Ga 比的最佳化之後，其低溫 10K PL 已經能夠觀察到 0.802eV 的 Bound Exciton 甚至 0.810eV 的 Free Exciton，與文獻的結果比較，顯示我們的磊晶品質已相當優良。

**關鍵詞：**氮砷化銦、射頻電漿輔助氣態源分子束磊晶法、銻化鎵、固態源分子束磊晶法

#### Abstract

The growth and characterization of InAsN alloys with various nitrogen contents on InP substrates by using plasma-assisted gas source molecular beam epitaxy are reported. DXRD, Hall, and FTIR measurements were used to study the structural, electrical and optical properties of these alloy film. When N composition increases, InAsN film has broader FWHM in DXRD spectrum and higher residual carrier concentration. Possible origin of the high carrier concentration in InAsN sample is currently under investigation.

Absorption spectra of these films show that the fundamental absorption energy of InAsN is higher than that of InAs. This is due to Burstein-Moss effect caused by the residual carriers. To reduce the 'real' band gap energy of our InAsN samples, the energy shift due to band-filling effect and the band gap renormalization effect are calculated by using a self-consistent approach based on the band-anticrossing model. After the correction, the 'real' band gap energy of InAsN samples decreases as N increases, follows the bowing effect.

We have also studied the growth of GaSb on GaAs or GaSb substrates by solid source molecular beam epitaxy. By using Sb monomer produced by the Sb cracker cell as the group V source, we have studied the effect of V/III ratio and growth temperature to the GaSb film quality. After optimizing growth parameters like growth temperature and Sb/Ga ratio, we can observe bound exciton transition at 0.802eV and free exciton transition at 0.810eV in low temperature(10K) PL. This shows the good quality of the grown GaSb film.

**Keywords:** InAsN, RF plasma assisted gas source MBE, GaSb, Solid Source MBE

#### 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。近年來在氮砷化鎵、氮砷化銦鎵等材料系統中已相繼證實此效應之存在。此

效應可以同時縮小材料的能隙與晶格常數，同時也提高異質界面處導電帶與價電帶的不連續。這些特性目前最大的應用在於氮砷化銦鎵材料系統的  $1.3\ \mu\text{m}$  的雷射元件。這種雷射二極體已成功地成長於砷化鎵基板上 [1]。而在中紅外線( $2\text{-}5\ \mu\text{m}$ )波段，氮砷化銦材料也將成為重要的新材料。本研究群過去即已成功地製作出文獻上第一個以氮砷化銦材料為主動層之雷射二極體，該雷射成長在磷化銦基板之上，在  $260\text{K}$  時的振盪波長達  $2.38\ \mu\text{m}$  [2]。

然而，到目前為止有關氮砷化銦材料的實驗與理論尚屬缺乏。在過去半年中，本研究群主要的工作在於氮砷化銦塊材材料的成長與特性分析。我們以射頻電漿輔助之氣態源分子束磊晶機成長塊材材料，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，並利用 Band anticrossing [3] 理論進行材料成分與能隙關係的分析。由於能隙及有效質量都較小，殘餘載子造成的 Band-filling shift 十分顯著。這使得 bowing effect 不易觀察。我們利用 Band anticrossing 理論，配合實驗數據，估算 Band-filling shift 及 Band renormalization，以求取無殘餘載子時的能隙大小，進而求出能隙與氮成分的關係。

在含銻化合物半導體材料研究方面，由於含銻化合物半導體具有低帶隙，長發光波長的特性，使其在紅外線光電元件上有許多應用，且在長波長光電元件中逐漸受到重視。由於在分子束磊晶中，銻的表面遷移能力較差，故在成長銻化鎵時常在磊晶層中產生  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$  的 antisite 缺陷。故成長良好磊晶品質的銻化鎵磊晶層對在未來成長與製作含銻化合物半導體光電元件有重要性。我們便針對在銻化鎵和砷化鎵基板上成長銻化鎵磊晶層的長晶條件做了些研究，以期能在未來成長出高品質的含銻化合物半導體。

## 結果與討論

使用氣態源分子束磊晶機配合射頻電漿管使氮分子解離成氮原子，將磊晶材料  $\text{InAsN}$  成長在磷化銦基板上。氮氣射頻電漿

點於高亮度模式，功率為  $300\text{W}\sim 480\text{W}$ 。 $\text{InAsN}$  的厚度為  $2\ \mu\text{m}$ ，成長時所通入的氮氣流量由  $0$  變化到  $0.58\ \text{sccm}$ 。長晶溫度  $400^\circ\text{C}$ ，砷/銦流量比約為  $2$ ，其中(氮)砷化銦層的長晶速率為  $1.5\ \mu\text{m/hr}$ ，氮氣源的開與關則由成長室內的機械檔板控制，詳細的成長條件整理於表一。樣品的氮含量經由雙晶 X 光繞射量測配合商業的動態模擬軟體決定。

圖一為不同氮氣流量下(氮)砷化銦層樣品(400)面的雙晶 X 光繞射圖譜。如圖所示：隨著氮氣流量的增加，氮砷化銦磊晶層峰值逐漸往磷化銦基板峰值移動，顯示由於氮原子的加入使樣品晶格常數變小。然而含氮量較大的氮砷化銦可能由於大量的局部應變，使整個晶格結構變差導致繞射半圖譜寬變寬。(氮)砷化銦樣品室溫下的霍爾電性量測結果亦列於表一。我們觀察到相當高的殘餘載子，其濃度與氮的成分有正相關的關係。這些載子形成的原因可能是晶格太大，氮原子易變成 interstitial defects，這些缺陷能階在小能隙材料內變成雜質能階，進而造成有相當高的殘餘載子。圖二為室溫下(氮)砷化銦樣品的近能帶吸收圖譜。可發現所有含氮樣品的吸收峰都比砷化銦樣品來得大，此與理論預測及之前我們在氮砷化銦量子井結構中看到的現象不同。由於能隙及電子有效質量都較小，殘餘載子造成的 Band-filling shift 十分顯著。這使得 bowing effect 不易觀察。我們利用 Band anticrossing 理論，配合實驗數據，估算 Band-filling shift 及 Band renormalization，以求取無殘餘載子時的能隙大小，進而求出能隙與氮成分的關係。

目前有多種理論來解釋 III-V-N 材料巨大能隙彎曲效應的奇特物理現象。較簡單的模型為 Band-anticrossing model。我們利用 Band anticrossing 理論，配合實驗數據，估算 Band-filling shift 及 Band renormalization 的能量後以求取無殘餘載子時的能隙大小，進而求出能隙與氮成分的關係。圖三所示為扣掉 Band-filling shift 及 Band renormalization 等效應後室溫下的能隙與氮成分關係圖。可看出氮砷化銦樣品的 bowing effect 再現。圖中並列出其他

研究群[6-8]的理論結果及實驗數據以供比較。由圖可看出有我們的實驗結果與 Band-anticrossing model 理論預測十分接近。

在銻化鎵的成長研究方面，我們使用固態源分子束磊晶機，以及 EPI 的銻裂解加熱管(Sb cracker cell)為銻的來源。首先我們研究在砷化鎵基板上成長銻化鎵的塊層，並研究 Sb/Ga BEP ratio 對成長樣品的影響。研究後發現要成長出平整表面的 GaSb 磊晶層，在使用的銻裂解加熱管裂解區(crack zone)溫度為 900 時，必須 Sb/Ga BEP ratio 至少大於 8 以上。而後我們研究銻裂解加熱管裂解區溫度對磊晶層的影響。圖四為在砷化鎵基板上成長銻化鎵磊晶層的 X 光繞射圖譜，其 Sb/Ga BEP ratio 在裂解區溫度 900 時為 15.5，而分別改變其裂解區溫度。由圖中可看到，在同樣的昇溫區(bulk zone)溫度下，銻裂解加熱管的裂解區溫度在 1050 時，可得到半寬最小之銻化鎵 X 光繞射圖譜，故之後的研究我們都將裂解區溫度設定在 1050 成長銻化鎵。值得一提的是，由於裂解區溫度的不同，會造成裂解出的銻原子單體(monomer)、雙體(dimer)、四體(tetramer)數目的不同，而造成分子束等效壓力讀值(Beam equivalent pressure, BEP)的變化[4]。是以在圖四中雖然昇溫區溫度相同，但是因裂解區溫度的不同，造成 Sb/Ga BEP ratio 的不同。

由於砷化鎵基板與銻化鎵間晶格不匹配高達~7%，故在砷化鎵基板上成長之銻化鎵磊晶層多含有相當多之錯位(dislocation)缺陷，造成發光效率變差。故我們便接著在銻化鎵基板上成長銻化鎵磊晶層，並量測其光激螢光譜和 X 光繞射等來研究適當的成長條件。經研究成長溫度及 Sb/Ga ratio 的影響並最佳化後，發現在長晶溫度 500 ，銻裂解加熱管裂解區溫度為 1050 ，Sb/Ga BEP ratio 為 4.5 時所成長的樣品品質最佳。圖五為其低溫光激螢光譜，圖中在 779meV 的放光為 C-A 相關之放光，而分別在 796meV 與 802.5meV 的放光則為 bound exciton 的放光，而在 810meV 的 free exciton 的放光顯示了我們所成長樣品的品質與現有文獻上相比已相

當優良[5]。

## 計畫成果自評

本研究中我們成功地使用射頻電漿氮氣源輔助之氣態源分子束磊晶機，於磷化銲基板上成長不同氮含量之(氮)砷化銲/薄膜塊材。X 光繞射顯示當氮成分增加氮砷化銲磊晶層峰值逐漸往磷化銲基板峰值移動，顯示由於氮原子的加入使樣品晶格常數變小。在霍爾電性量測我們觀察到相當高的殘餘載子，其濃度與氮的成分有正相關的關係。由於氮砷化銲能隙及有效質量都較小，這些殘餘載子造成的 Band-filling shift 十分顯著而使 bowing effect 不易觀察。我們利用 Band anticrossing 理論，配合實驗數據，估算 Band-filling shift 及 Band renormalization 的能量後以求取無殘餘載子時的能隙大小，進而使氮砷化銲能隙 bowing effect 再現。

我們也研究以固態源分子束磊晶機在砷化鎵和銻化鎵基板上成長銻化鎵磊晶層。並經由改變成長溫度、Sb/Ga ratio、以及銻裂解加熱管裂解區溫度以求得最佳成長條件。以最佳成長條件下在銻化鎵基板成長的樣品，由低溫光激螢光譜顯示我們的樣品品質與文獻上相比已相當優良。

## 參考文獻

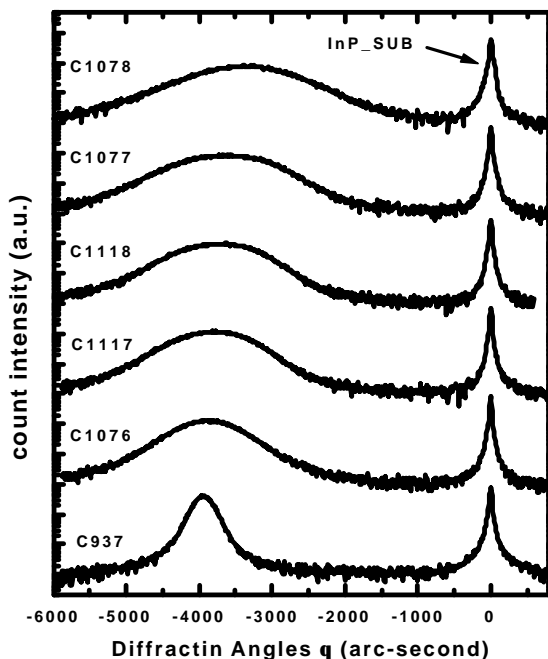
- [1] W. Li, T. Jouhti, C. S. Peng, J. Kontinen, P. Laukkanen, Emil-Mihai Pavelescu, M. Dumitrescu, and M. Pessa, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3386.
- [2] D. K. Shih, H. H. Lin, and Y. H. Lin, Electron. Lett., 37 (2001) 1342.
- [3] W. Shan, W. Walukiewicz J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 1221.
- [4] Y. Rouillard, B. Lambert, Y. Toudic, M. Baudt, and M. Gauneau, J. Cryst. Growth 156(1995) 30.
- [5] Qianghua Xie, J.E. Van Nostrand, R.L. Jones, J. Sizelove, and D.C. Look, J. Cryst. Growth 207(1999) 225
- [6] H. Naoi, Y. Naoi, and S. Sakai, Solid State

Electron. 41 (1997) 319.

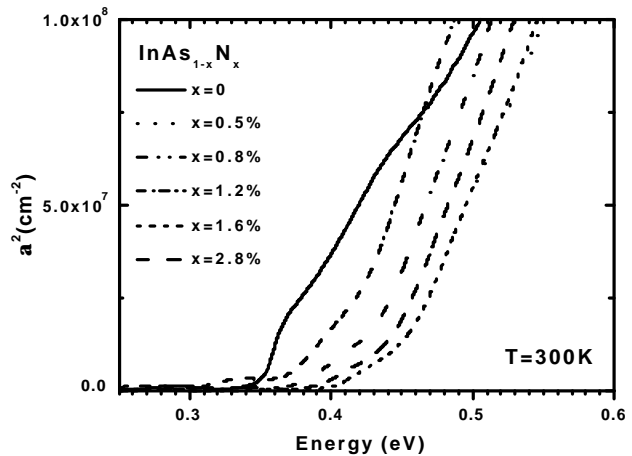
- [7] S. Sakai, Y. Ueta, and Y. Terauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) 4413.  
 [8] T. Yang, S. Nakajima, and S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. Part II 36, (1997) L320.  
 [9] M. Yano, H. Yokose, Y. Iwai, and M. Inoue, J. Cryst. Growth, 111 (1991), 609.

Sample No.	RF power (W)	Flow rate of N <sub>2</sub> (sccm)	N Comp. (%)	residual carrier conc. $n_D(\text{cm}^{-3})$ .
C937	0	0	0	$2.64 \times 10^{16}$
C1076	300	1.2	0.5	$1.91 \times 10^{17}$
C1077	400	1.2	1.6	$3.24 \times 10^{18}$
C1078	480	1.2	2.8	$1.69 \times 10^{19}$
C1117	300	1.9	0.8	$1.21 \times 10^{18}$
C1118	300	1.5	1.2	$8.85 \times 10^{17}$
C1129	480	0.5	0.1	$9.87 \times 10^{17}$
C1130	480	0.9	0.5	$1.69 \times 10^{18}$
C1132	480	1.8	2.8	$3.08 \times 10^{18}$

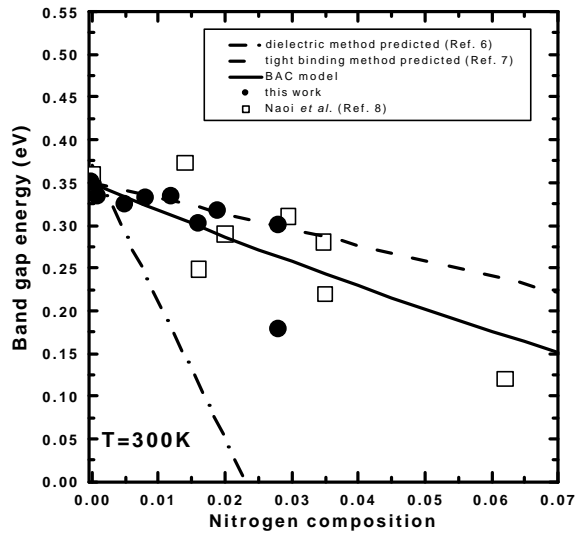
表一、(氮)砷化銦成長條件、樣品氮含量及殘餘載子濃度。



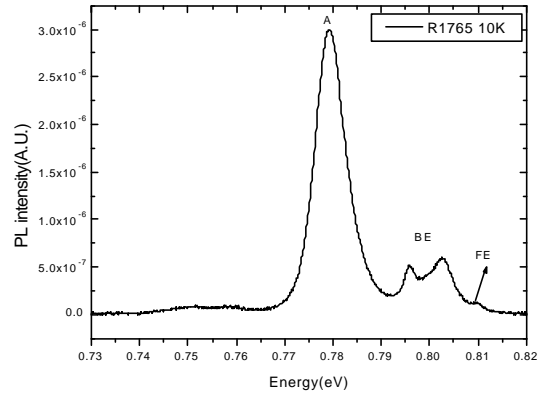
圖一、(氮)砷化銦薄膜塊材之雙晶 X 光繞射圖譜。



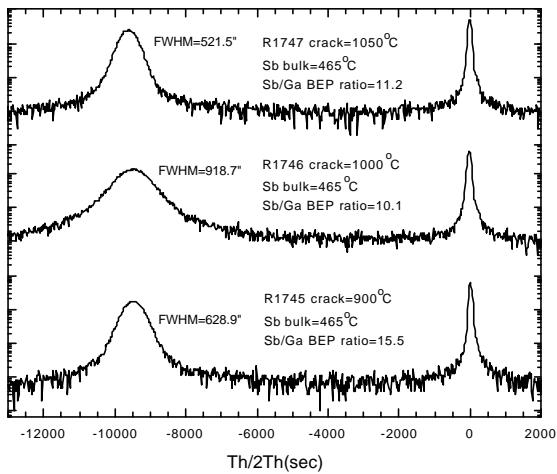
圖二、室溫下(氮)砷化銦薄膜塊材之近能帶吸收圖。



圖三、(氮)砷化銦薄膜塊材能隙與氮成份關係圖。



圖五：以最佳成長條件，在銻化鎵基板上成長的銻化鎵磊晶層之低溫光激螢光譜。



圖四：在砷化鎵基板上成長銻化鎵磊晶層的 X 光繞射圖譜。其銻裂解加熱管之昇溫區溫度均相同，而改變銻裂解加熱管之裂解區溫度。長晶溫度均在 550 。