

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

中紅外線化合物半導體材料與元件(2/2) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-355-
執行期間：95年08月01日至96年10月31日
執行單位：國立臺灣大學電子工程學研究所

計畫主持人：林浩雄

計畫參與人員：臨時工：蔡濟印、王德綸、吳嘉恩、吳承潤

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 96 年 11 月 01 日

中紅外線化合物半導體材料與元件(2/2)

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-355

執行期間：九十五年 八月 一日至九十六年 十月三十一日

計畫主持人：林浩雄

共同主持人：

計畫參與人員：蔡濟印，王德綸，吳嘉恩，吳承潤

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 九 十 六 年 十 月 三 十 一 日

中文摘要

本研究成功的以氣態源分子束磊晶技術成長成份位於混溶隙內之銻磷化銦 $\text{InAs}_{0.04}\text{P}_{0.665}\text{Sb}_{0.295}$ 四元化合物於(100)指向之砷化銦基板上，並利用光激發螢光分析其內部光學性質；同時為了避免合金成份混亂與基板效應可能帶來的影響，我們成長 $\text{InAs}_{0.665}\text{P}_{0.232}\text{Sb}_{0.103}$ 作為量子井奈米結構位障層材料並摻雜鉍雜質以計算銻砷化銦與銻磷砷化銦材料之能帶排列型式及研究塊材電性。其中，成長於混溶隙中之銻磷砷化銦在 10K 時其光激發螢光峰值較理論計算能隙值低約 0.223eV，這是因為合金成份混亂所造成載子於帶尾能階處放光所造成，當溫度升高後，帶尾放光逐漸被另一發光機制所取代，其發光頻譜之高斯曲線形狀、不隨溫度改變之峰值及半寬隨溫度變化均可使用 C. C. Model 解釋，充份顯示此放光機制為材料中之深階能階放光，經與文獻上能階能量計算比對，我們發現此一深階能階最有可能為 P_{In} 五族磷原子錯位所造成。在鉍摻雜之銻磷砷化銦材料光學分析中，鉍摻雜可改變塊材電性由未摻雜之 N 型半導體成為 P 型半導體；由於帶尾能階造成復合時動量不必要守恆，鉍重摻雜之 P 型銻磷砷化銦頻譜如同 N 型重摻雜之砷化銻或磷化銦材料，具有與一般 P 型半導體不同之 Burstein-Moss shift 現象。最後，由 $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{InAsPSb}(0.05 < x < 0.13)$ 多重量子井結構之光激發螢光放光分析顯示，此材料系統為第一型能帶排列。在溫度低於 100K 時，光激發螢光放光來自侷限在尾帶的激子結合；高溫時，其放光乃由能帶間躍遷主導放光。藉由擬合不同溫度的光激發螢光放光能量，我們可計算出 $\text{InAsSb}/\text{InAsPSb}$ 系統的能帶不連續值，並推測當銻成分多於 0.17 時，此異質系統將會轉變為第二型能帶排列。

關鍵詞

氣態源分子束磊晶，中紅外線元件，三五族半導體，銻磷砷化銦，銻砷化銦，鉍摻雜，量子井，深階能階，帶尾能階

Abstract

InAs_{0.04}P_{0.665}Sb_{0.295} quaternary alloys with composition lie inside miscibility gap were grown on (100) InAs substrates by gas source molecular beam epitaxy and been investigated by photoluminescence measurements. To avoid the effect of composition fluctuation and substrate, InAs-lattice-matched InAs_{0.665}P_{0.232}Sb_{0.103} alloys were grown to be doped with Be and to be the barrier material of multiple quantum structures in order to calculate the band offset between InAsSb and InAsPSb as well as the electrical properties of InAsPSb. The 10K PL peak energy of InAsPSb sample grown in miscibility is 0.223eV below calculated bandgap. Such discrepancy is attributed to tail-state recombination. As temperature increases, a broad Gaussian-like band dominates PL spectrum. Its nearly temperature independent peak energy, Gaussian line shape, and temperature dependence FWHM can be illustrated by configuration coordinate model, indicating the band is from deep defects, and mostly like P_{In} antisites generated during growth. Be doped InAsPSb bulk is P-type semiconductor instead of N-type undoped quaternary. Due to the tail state induced by alloy fluctuation, the momentum conserving transition usually observed in heavily p-type doped compound semiconductors is collapsed. As a result, the samples show the line shape similar to that of heavily n-type doped materials and the famous Burstein-Moss shift is observed. To investigate the band alignment between InAsSb and InAsPSb, InAs_{1-x}Sb_x/InAsPSb(0.05<x<0.13) multiple quantum well structures were also grown. The structure is evidenced by PL results to be type-I band alignment. When below 100K, the recombination of excitons trapped in tail-states dominates while at higher temperature band-to-band transition does. The band offset of InAsSb/InAsPSb system was calculated by fitting its temperature dependent PL emission energy. The calculation results shows that the system will become type-II band alignment as Sb composition in quantum well larger than 0.17.

Keywords

Gas source molecular beam epitaxy, Mid-Infrared semiconductor, III-V-Sb semiconductor, Quaternary, InAsPSb, InAsSb, Be, quantum well, deep level, tail-state

目錄

中文摘要.....	I
Abstract	II
目錄.....	III
研究目的.....	1
文獻探討.....	2
研究方法.....	4
結果與討論	6
$\text{InAs}_{0.04}\text{P}_{0.665}\text{Sb}_{0.295}$ 光學特性分析	6
鉍摻雜鉍磷砷化銦材料	10
鉍砷化銦/鉍磷砷化銦多重量子井.....	16
參考文獻.....	20

研究目的

波長範圍涵蓋 2-5 微米之中紅外線光電元件在氣體偵測上的需求頗為重要，因許多氣體分子振動與旋轉能階之特徵吸收譜線落於此波段中，例如 $\text{CO}_2(4.2\mu\text{m})$ 、 $\text{CH}_4(4.4\mu\text{m})$ 、 $\text{H}_2\text{S}(2.7\mu\text{m})$ 、 $\text{NH}_3(2.3\mu\text{m})$ 等[1]，且其吸收強度較近紅外線波段中之吸收強度要強 100~1000 倍，可使微量氣體偵測敏感度大幅提昇，極適於應用在環境污染監控、工業製程控制、毒品或爆裂物偵測等[2]。另一方面，中紅外線波段影像擷取可用在軍事偵察與飛彈反制系統之上，或是中紅外線雷射元件應用於醫學上之雷射手術[3]。以半導體材料研製中紅外線元件具有小型化、低成本之特性，可大量製作可攜式偵測系統而促進商業化，在未來的發展上具有相當大的優勢。

銻砷化銦(InAsSb)與銻磷砷化銦(InAsPSb)材料為重要的中紅外線半導體化合物之一。銻砷化銦化合物在三五族半導體材料中具有最低之直接能隙值，而銻磷砷化銦材料則可藉由成份調整晶格常數，使其匹配於砷化銦(InAs)或是銻化鎵(GaSb)基板上，並同時調整其能隙值。在晶格匹配於砷化銦基板之條件下，銻磷砷化銦低溫能隙值範圍可由 0.415eV(InAs)至 0.727eV($\text{InP}_{0.69}\text{Sb}_{0.31}$)，但因四元材料成長混溶隙之存在，一直未有針對材料之成長與光學特性、摻雜與電性作系統性地探討。同時，歐傑復合(*auger recombination*)，載子侷限薄弱(*weak carrier confinement*)和漏電流(*leakage current*)等等常是造成長波長元件在室溫下發光困難的主因。為了解決這些問題，我們必須瞭解系統的能帶排列。本研究即是針對材料在混溶隙內之光學性質、四元材料摻雜電性與光學性質之影響、量子井能帶排列作一詳細之探討。

文獻探討

銻磷砷化銦材料最早是在 1976 年由 Rockwell International 之 J. T. Longo 等人以液相磊晶(liquid phase epitaxy: LPE)法成長於砷化銦基板上[4]，主要是當作所欲成長之銻磷化銦(InAsSb)材料之緩衝層(buffer layer)，其所成長之 $\text{InAs}_{0.71}\text{P}_{0.2}\text{Sb}_{0.09}$ 以吸收譜測定之能隙值為 0.46eV。IoffePhysicotechnical Institute 之 G. N. Talalakin 等人則是利用 LPE 成長 InAsPSb 於(111)指向之砷化銦基板[5-8]，並研究其光學性質；其研究指出，晶格不匹配造成錯位排列缺陷密度的增加對樣品的發光特性並無影響，發光效率主要與磊晶層厚度有關。由於材料系統內有混溶隙的存在[9,10]，在熱平衡條件下成長之液相磊晶法無法成長位於混溶隙內成份之銻磷砷化銦合金，一般認為非熱平衡成長之 MOCVD[5]與 MBE[11]技術可成長材料落於混溶隙中。

過去十年來，在論文上有一些以此系統為主的發光二極體(LED)和雷射被提出，包含以 LPE[12,13]或者是有機金屬氣相磊晶(MOCVD)[14-17]成長。Krier 教授等人以 LPE 成長在室溫工作的異質接面 LED[12]，其波長落在 $4.5\mu\text{m}$ ，1 安培注入電流下，輸出功率為 50mW。Kizhayev 教授等人使用 MOVPE 成長波長 $4.25\mu\text{m}$ 的異質接面 LED[14]，1.3 安培注入電流，5%工作週期運作下，輸出功率約為 0.25mW。雷射方面，Yin 博士等人以 LPE 所成長的五層異質接面雷射擁有最高工作溫度 210K[13]，波長位於 $3.42\mu\text{m}$ ，在 82K 的起振電流密度為 $118\text{A}/\text{cm}^2$ ，其特徵溫度是 24K。西北大學 Razeghi 教授等人使用 MOVPE 成長雙異質接面雷射[15]，最高工作溫度在 90K 左右，波長 $3.37\mu\text{m}$ ，3 安培脈衝模式或持續注入電流之下輸出功率分別為 1.3W、450mW。特徵溫度 30K，起振電流 $80\text{A}/\text{cm}^2$ 。

除了這些異質接面元件，量子井元件的研究較少，有 Heime 教授等人所研究 MOVPE 成長室溫下波長 $4.2\mu\text{m}$ 的量子井 LED[16]，以及 W 形量子井雷射[18]。該 W 形雷射最高工作溫度為 135K，在 90K 的波長 $3.2\mu\text{m}$ 起振電流為 $120\text{A}/\text{cm}^2$ ，特徵溫度 35K，在溫度 100K 底下工作，注入脈衝電流的輸出功率為 31 mW/facet/A。

雖然此系統已有不少元件在期刊上報導，但是關於量子井能帶排列的研究仍然相當稀少，目前僅有 Heime 教授等人做過相關主題的探討[16,17]。他們在 InAs 基板上以 MOVPE 成長三批量子井，分別使用 InAs、InAsP、InAsPSb 三種不同的材料做量子井的位障層，三批量子井皆以 InAsSb 做為井區，並各自改變一系列不同的 InAsSb 成份比例。該文作者以 InAsSb/InAs 的能帶錯位(band offset)做為擬合參數，計算三批量子井低溫 20K 的發光波長與實驗比較。由於 InSb 的傳導帶與價電帶位能都比 InAs 來的高，一般認定 InAsSb 的傳導與價電帶皆會比 InAs 來的高。但是該篇論文假設成長 InAsSb 之時發生排序效應(ordering

effect)，除了造成 InAsSb 的能隙縮減之外，還改變了 InAsSb/InAs 的能帶排列(band alignment)，由所謂的 type-IIb(電子侷限於 binary InAs)轉變 type-IIa(電子侷限在 alloy InAsSb)。依此假設，再依照二元材料的能帶錯位取線性內插算取 InAsP/InAs 以及 InAsPSb/InAs 的相對能帶位置，換算出 InAsSb 和 InAsP、InAsPSb 之間的位障高度。結果顯示倘若 InAsSb/InAs 系統的價電帶偏移比例(Q_v)為-1.3 的時候，三批不同位障層的量子井能夠得到和低溫光激螢光實驗最符合的波長。雖然 Heime 教授等人對 InAsSb/InAsPSb 的能帶排列做過部份研究，但是其中尚不夠完整，例如低溫之下的光激發螢光很可能不是能帶間放光，InAsSb 排序效應造成能帶位置下沉如此嚴重是否合理等等。

研究方法

本研究之樣品均是以 VG-V80H 氣態源分子束磊晶(MBE)系統所成長，基板則採用(100)方向 N 型載子型態之砷化銦基板(InAs)。成長時使用了三個五族元素-砷(As)磷(P)銻(Sb)與一個三族元素銦(In)，五族元素砷(As)及磷(P)是以高純度之五族氫化物-砷化氫(AsH_3)與磷化氫(PH_3)氣體導入一高溫氣體裂解鎗，在 1000°C 之下裂解產生 As_2 與 P_2 與三族元素進行反應生成化合物。銻元素(Sb)是由一隻 EPI 高溫裂解鎗在裂解區溫度 1050°C 下，將 Sb_4 分子束裂解產生 Sb 單體與 Sb_2 二聚體[19]；至於三族的銦是使用一般的熱蒸鍍鎗來提供。由於 AsH_3 與 PH_3 氫化物裂解後會產生大量的氫氣(H_2)，我們無法如同在控制銦與銻分子束上一樣使用離子真空計來量測其中 As_2 與 P_2 分子束之比例進而控制成長，氣態源五族來源是使用氣壓計控制導入裂解腔之氣體流量，進而控制成長元素比例。在磊晶之前，所有基板均在 490°C 高真空腔體內在 As_2 保護下，以 H-plasma 去除表面之氧化層直到以高能電子槍觀測基板表面出現線狀條紋，確認表面狀態後再進行磊晶。

在進行銻磷砷化銦(InAsPSb)塊材成長時，我們固定成長速率為每小時成長一微米($1\mu\text{m/hr}$)，而磊晶層之厚度也設定為一微米，在基板溫度為 470°C 下成長。在固定 AsH_3 流量之情況下調整 PH_3 與 Sb 分子束通量成長不同成分之塊材進行研究。P 型摻雜與 N 型摻雜分別利用鉍(Be)與矽(Si)當作雜質(impurity)進行四元材料摻雜研究；由於並沒有半絕緣之砷化銦基板，所使用霍爾效應之量測樣品是在磊晶時，同時放置於砷化銦基板旁，半絕緣砷化鎵(S. I. GaAs)基板上所成長之樣品，不致因基板之導電性影響磊晶層電性之量測。經過實驗之後謹慎決定，霍爾效應量測樣品與受壓縮應力之 $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.05 < x < 0.13$) 量子井之四元材料均使用 $\text{InAs}_{0.665}\text{P}_{0.232}\text{Sb}_{0.103}$ 來避開在四元材料成長之混溶隙區域和其所造成之成份混亂(compositional disorder)影響，同時，在成長量子井結構時，成長溫度範圍選擇了 $420\text{--}470^\circ\text{C}$ 以研究不同成長溫度對發光效率之影響。

樣品成長後，先以高解析度的 X 光繞射(HR-DXRD)分析磊晶層組成與結構，InAsPSb 四元材料因具有三個五族元素，無法使用 XRD 測定成份，因此我們使用電子微探儀(electron probe micro analysis – EPMA)來測定四元材料之成份組成，量測之前並先以二元化合物 InAs，InP，InSb 校正機台參數。光激發螢光分析(photoluminescence – PL)是使用一氙氣燈(Xe lamp)校正的 SPEX 500M 單光儀(monochromater)來量測，我們使用的激發光源是輸出功率約 110mW 的 diode pumped solid state (DPSS)雷射，樣品被激發之螢光經透鏡聚光經單光儀分光後經由一個液態氮冷卻的 InSb 光偵測器收集，訊號經鎖相放大後輸入電腦記錄。為了防止水氣以及一氧化碳於光路中吸收訊號(水氣吸收波段為 $2.7\mu\text{m}$ ，一氧化碳在

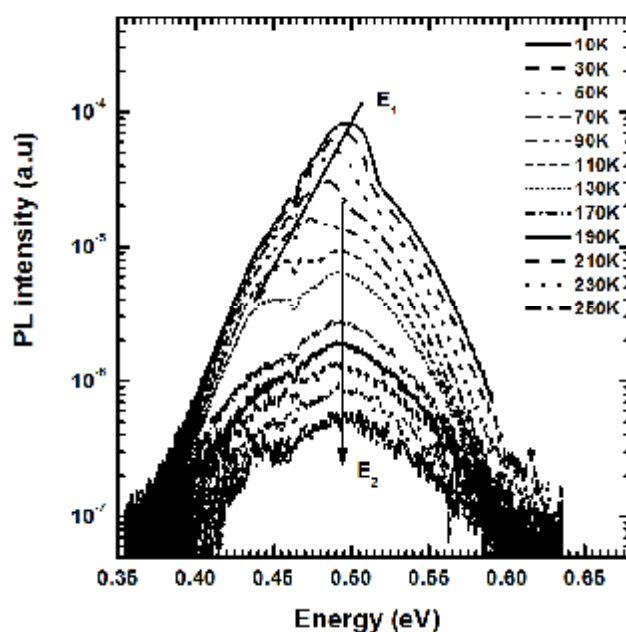
4.1 μm)，我們用 CaF_2 透鏡跟鏡片來裝置所有的量測設備並在自製之氮氣箱中通入氮氣以去除水氣。樣品摻雜型態則是以 Van derpauw 方法測量。

結果與討論

InAs_{0.04}P_{0.665}Sb_{0.295} 光學特性分析

由於 InAsPSb 四元材料有著混溶隙的存在，利用液相磊晶(liquid phase epitaxy – LPE)所成長之四元材料受限於熱平衡時之混溶隙影響，所能成長晶格匹配於砷化銦基板之 InAsPSb 四元材料其成份在文獻上報導最小之砷含量為 0.36[2]，愈接近 InP_{0.69}Sb_{0.31}，其能隙也愈大，侷限載子之能力也愈強。一般認為非熱平衡成長之 MOCVD[5]與 MBE[11]技術可成長材料落於混溶隙中，但對於成長在混溶隙內樣品之 PL 躍遷與能隙理論值存在極大差異卻僅以成份混雜造成解釋而沒有系統性的研究，在這裡我們以氣態源分子束磊晶，成功成長出 InAs_{0.04}P_{0.665}Sb_{0.295} 之塊材，並對其 PL 特性作詳細之探討。

以 strict regular solution approximation 與相對應材料參數計算[20]，在 470°C 成長溫度下，晶格匹配於砷化銦基板之 InAsPSb 四元材料，砷成份小於 0.41 之材料會落於混溶隙內而形成相分離。圖一為深入混溶隙區域內之 InAs_{0.04}P_{0.665}Sb_{0.295} 塊材變溫光激發螢光頻譜，量測溫度為 10K~250K。如圖中所示，當量測溫度高於 170K 時，其發光頻譜為單一峰，半寬頗大，且呈高斯曲線形式。當溫度低於 170K 時，隨溫度下降，有另一個訊號峰值出現在較低能量區域，且逐漸成為主要之訊號。我們將這兩個特徵譜線分別定為 E₁ 與 E₂，E₁ 為低溫時之主要訊號，且隨溫度上昇逐漸消失；E₂ 則是在高溫時主宰整個放光機制，且其峰值維持在約 0.5eV 而不隨溫度變化移動。



圖一、InAs_{0.04}P_{0.665}Sb_{0.295} 塊材變溫光激發螢光頻譜。

為了要更清楚的分辦這兩個訊號的發光機制，我們利用一個高斯曲線

$$f(x) = \frac{A}{s\sqrt{2p}} \exp\left[-\frac{(x-m)^2}{2s^2}\right]$$

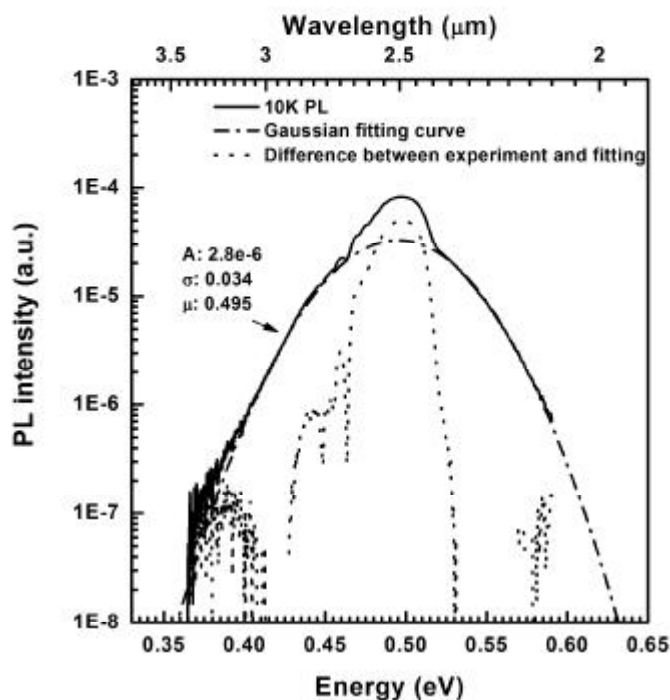
來擬合 E_2 訊號，其中 A 為擬合常數， m 為高斯曲線峰值， s^2

為標準差，而 E_1 訊號則是 E_2 之高斯擬合與原始譜型之差，結果如下圖二所示。 E_2 訊號可以一高斯曲線擬合，而 E_1 訊號則呈現高能量端相當陡峭，但在低能量端則斜率相當緩的譜型。將每個溫度之頻譜均依此方式定出 E_1 與 E_2 峰值所在，其與溫度作圖結果如圖三所示。空心圓表 E_1 峰值隨溫度變化，交叉記號為 E_2 峰值隨溫度變化作圖，此四元材料能隙值隨溫度變化情形也一併作圖以點虛線表示作為比較之用。當溫度由 10K 上昇到 130K， E_1 峰值由 0.5eV 紅移至 0.44eV，而另一方面 E_2 峰值卻不隨溫度上昇而改變，均固定於 0.49eV。如與理論能隙值比較，在 10K 時，PL 放光波長能量值較能隙值低約 0.223eV；有類似的報告指出如此大之能量差異是由於合金成份混雜所產生的深入能隙的帶尾能階(deep tail-states)所造成[21,22]，而從 E_1 的譜型低能量端斜率在低溫時非常緩且深入能隙，也符合帶尾能階的分布特性，因此我們將 E_1 之發光機制歸因於是帶尾能階放光。另一方面，在低溫 10K 時所進行之變激發強度 PL 實驗也顯示， E_1 峰值會隨著實驗雷射強度之增強而藍移；這是因為帶尾能階之能態密度(density of state)較小，受雷射激發之多餘載子易填至較高能階放光而使放光波長藍移。而溫度上昇時，位於帶尾能階的載子藉由熱能幫助穿隧到其他能量較低能階的機率變大，而使其紅移的速度會較能隙隨溫度上昇而紅移為快，且這些從能階跳脫之載子有部份經過放光輻射中心(non-radiative center)進行復合，也導致其強度隨溫度上昇而下降。

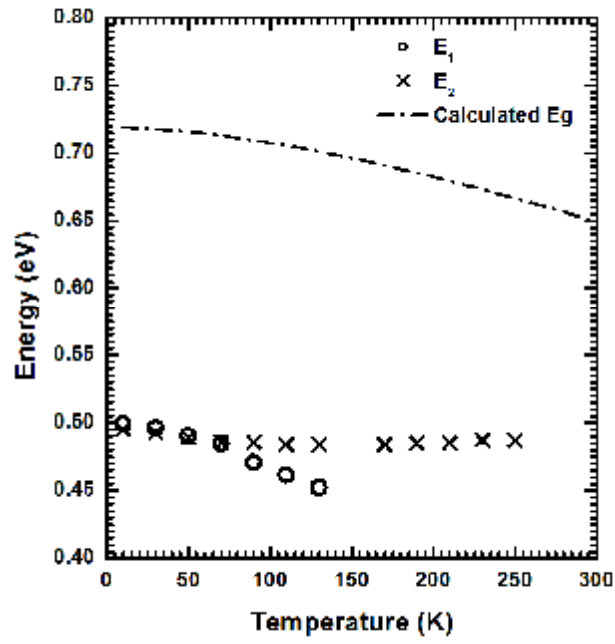
高斯曲線型式的 E_2 放光譜型使我們可以將其放光機制歸因為是深階能階放光所造成，並利用 configuration coordination model (C. C. Model)來說明[23,24]。一般而言我們利用 C. C. Model 來解釋晶體中具有強烈電子-聲子耦合(electron-phonon coupling)作用的缺陷(defect)，在此類缺陷中，載子一般會被侷陷在某一鍵結附近，而且因為鍵結不對稱，原子振動模態會改變，而與原先之振動模態不同。在此種模態中，載子復合後藉著放出聲子回到能階底部，且由於原子振動能量型式與原子核位置是拋物線型式，載子在激發態與穩態之復合放光譜型會是高斯曲線，就如同 E_2 之型式。當載子侷限在這個深階能階，如果溫度改變對晶格常數與原子間振動模態對此缺陷附近原子之影響可忽略不計時，則其放光能量受溫度改變之影響就像圖三中 E_2 隨溫度改變一樣幾乎可以忽略而固定於 0.49eV。為了更進一步確認 E_2 放光來自深階能階，我們將樣品半寬變化與溫度關係作圖，如圖四所示。由 C. C. Model 可推導其半寬與溫度關係為 $W(T)=A[\coth(hn/2kT)]^{1/2}$ ，其中 $W(T)$ 為 PL 半寬， A 為常數， hn 為光子能量， k 為蒲朗克常數， T 為絕對溫度，在高溫時，半寬會正比與溫度之平方根。圖四中，樣品 PL 半寬在 100K 之上與溫度之平方根趨勢吻合；低溫時半寬幾乎

不變是因為即使溫度為零時，由於量子效應，簡諧振盪子仍具有一最小能量，而有一最小半寬之存在。

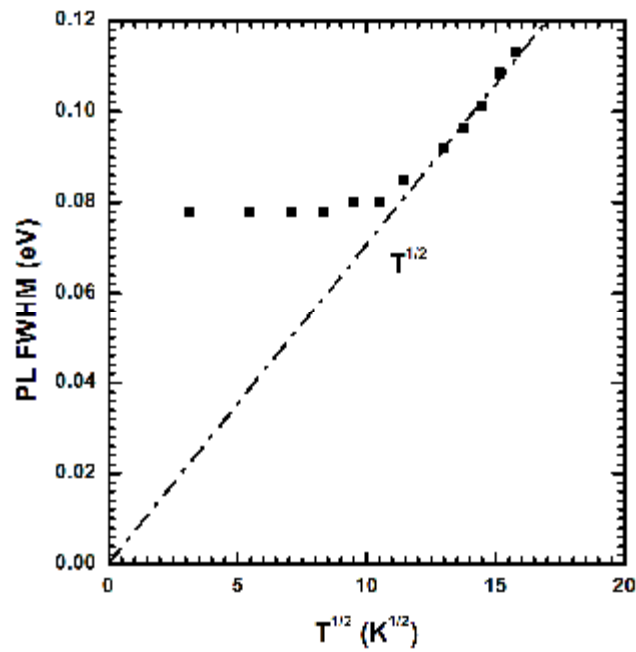
Pötz 和 Ferry 曾以 rescaled defect-molecule 模型計算三五族半導體中常見原生缺陷之能階位置[25]，其中 P_{In} 五族原子錯位的能階位置在價電帶上約 0.54eV，極為靠近 E_2 放光能量 0.494eV。雖然除了 P_{In} 之外， As_{In} 之能階位置也十分接近實驗結果，但由我們所成長之 InPSb 三元材料 PL 量測中，也存在著相同的深階能階放光可知，在 InAsPSb 中之原生缺陷並不是 As_{In} 。因此， E_2 深階能階是由於長晶時生成之 P_{In} 五族原子錯位所造成。



圖二、以高斯曲線擬合 $InAs_{0.04}P_{0.665}Sb_{0.295}$ 10K 時之 E_2 頻譜， E_1 訊號則是 E_2 之高斯擬合與原始譜型之差。



圖三、 $\text{InAs}_{0.04}\text{P}_{0.665}\text{Sb}_{0.295}$ E_1 與 E_2 峰值隨溫度變化關係圖，虛線為理論計算之能隙隨溫度變化關係。



圖四、 $\text{InAs}_{0.04}\text{P}_{0.665}\text{Sb}_{0.295}$ 樣品 PL 半寬與溫度平方根作圖。

鍍摻雜銻磷砷化銦材料

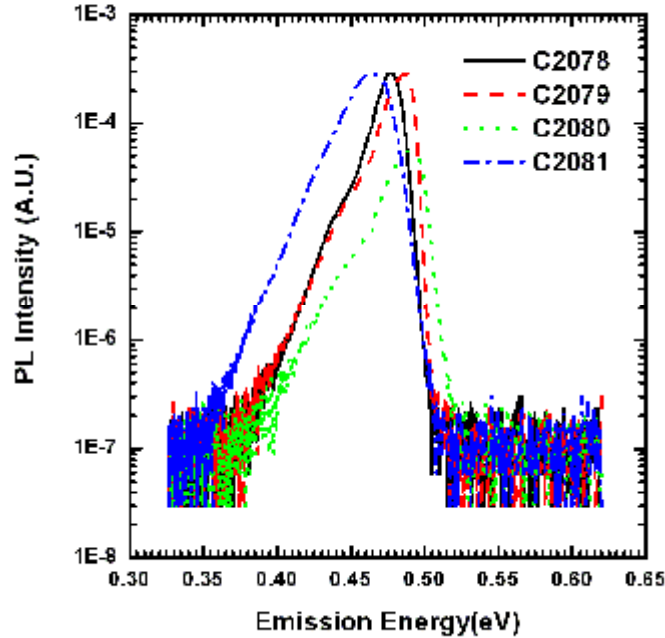
表一、InAsPSb 樣品在室溫的電性

樣品編號	Be cell 溫度(°C)	載子濃度 (cm ⁻³)	遷移率 (cm ² V ⁻¹ sec ⁻¹)	載子類型
C2078A	850	6.85 x 10 ¹⁸	11.7	P
C2079A	870	9.64 x 10 ¹⁸	17.4	P
C2080A	890	2.10 x 10 ¹⁹	15.8	P
C2081A	---	2.98 x 10 ¹⁷	1810	N

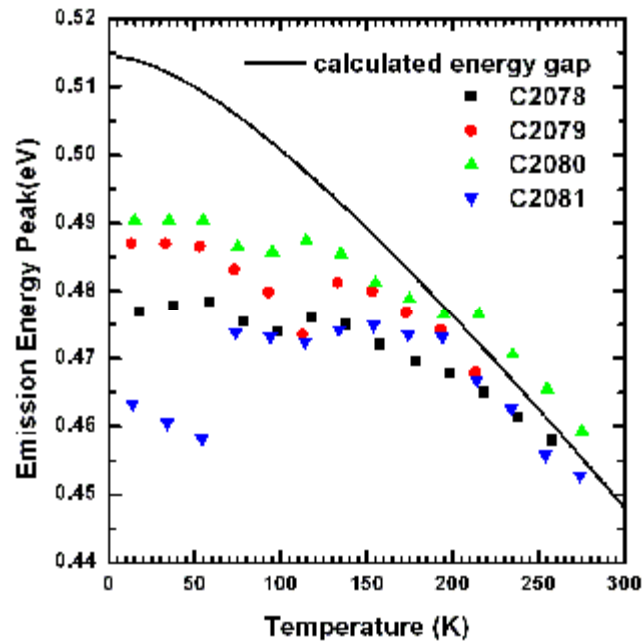
表一列出室溫下摻雜鍍的 InAsPSb 材料長在半絕緣的 GaAs 基板上樣品之基礎電性。由於我們已經故意選擇成長晶格匹配 InAs 且位於混溶隙外的 InAsPSb 合金[11]，我們認為在我們的樣本中沒有受到基板效應的影響[26]；由 EPMA 的結果顯示，所成長之 InAsPSb 成分跟基板無關，加上我們樣本的厚度較 InAsPSb 之理論臨界厚度還厚，樣品電性因錯位缺陷所造成的影響基本上是可以忽略的，所以在半絕緣 GaAs 上面的電性量測結果可視為與成長在 InAs 基板上之樣品相符。如表一中，沒有摻雜雜質的樣品的電性是 n-type，並有異常高的載子濃度 $2.98 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ，這個特質在其他無摻雜的 InAsPSb 中也有發現[12][27]，而殘餘雜質的來源仍不清楚，需待更進一步的研究分析。此次研究所成長三個摻雜鍍的樣品，其電洞濃度在 $6.85 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 到 $2.10 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 之間，隨鍍 K-cell 溫度上昇而摻雜濃度昇高。P-type 樣品的相較於未摻雜之 N-type 樣品之低電洞遷移率是因為嚴重的雜質跟合金散落所造成，如同摻雜鍍的 InPSb 三元材料一樣[28]。

圖五是 C2078~C2081 樣品在 14K 量測光激發螢光之光譜。由圖中可發現兩個重點，首先光譜的峰值會因為摻雜濃度的提高而藍移，第二是所有的譜形均為左右不對稱且峰值偏於高能量處，而在低能量處有緩坡出現。高摻雜濃度的半導體合金像是 GaAs、InP，其低溫光激發螢光光譜已經被詳細研究並發表[27,29-32]，其中高摻雜 N-type 與 P-type 合金 PL 的波形不對稱性在於波峰的位置不相同。對於高摻雜 P-type 合金，由於強烈的動能守恒復合(momentum conserving recombination)，峰值偏向低能量端[31]；相反的，N-type 合金以動能不守恒的復合為其主要的放光機制，使其放光峰值因 Burstein-Moss shift 而出現在高能量的位置上[33,34]；非常有趣的，我們摻雜鍍的 P-type InAsPSb 樣品卻顯示出像高摻雜 N-type 的 GaAs 以及 InP 的特性。為了闡明這個特殊的發現，我們利用公式以及參數來計算 InAsPSb 能帶間隙，詳細的參數以及公式將在別處發表[35]。

這些樣品的變溫度光激發螢光也已完成，理論計算的能隙值以及螢光譜的峰值與溫度關係作圖顯示如圖六，所有的峰值能量在低溫區域都比計算的能隙值還低，當溫度高於 160K 時，峰值開始與計算的能隙值曲線吻合；沒有摻雜的 InAsPSb 樣品在 14K 的時候其 PL 放光峰值跟計算的能隙有大約 50meV 的差距，這個能量差距是載子在因合金成份變動造成之帶尾態放光所造成[36]，詳細的無摻雜 InAsPSb 合金對溫度變化的特性已經在[11]中說明；對於高摻雜鉍的四元材料樣品，帶尾態也應該會存在，因此對於帶尾態會對光激發螢光譜造成的效應也應該帶入考量。在高度摻雜鉍的 InAsPSb 合金中，產生的電子會先被低於導電帶的帶尾態給抓住，然後跟價電帶中的電洞復合，因為帶尾態是侷限的(localized)，動能守恆不是這種復合機制的必然條件，也因為如此，常見在 P-type GaAs 和 InP 中強烈的動能守恆復合機制對我們的高摻雜樣品來說是不適用的。因為被非動能守恆的復合機制主宰，我們的樣品表現像是高度摻雜的 N-type 的 GaAs 以及 InP[33,34]，圖五中，峰值因為 Burstein-Moss effect 所以在高能量附近，隨著電洞的濃度提高，價電帶的費米能階會被提高，峰值會因此藍移而如圖五所示。請注意在 14K 時，因為綜合 Burstein-Moss effect 還有因為雜質以及合金的散亂和能帶的重新調整，使 C2080 的峰值跟計算的能隙差距只有大約 20meV。

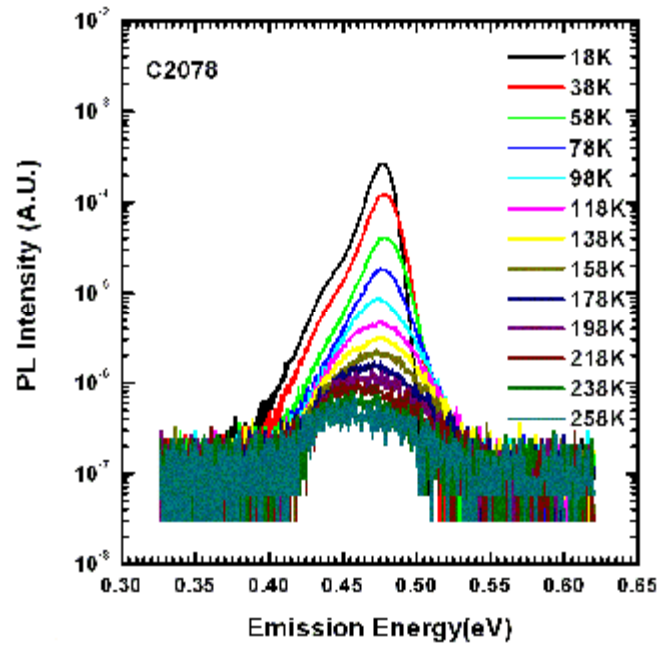


圖五、摻雜樣品在 14K 的光激發螢光頻譜。隨著摻雜濃度升高，峰值也隨之藍移。

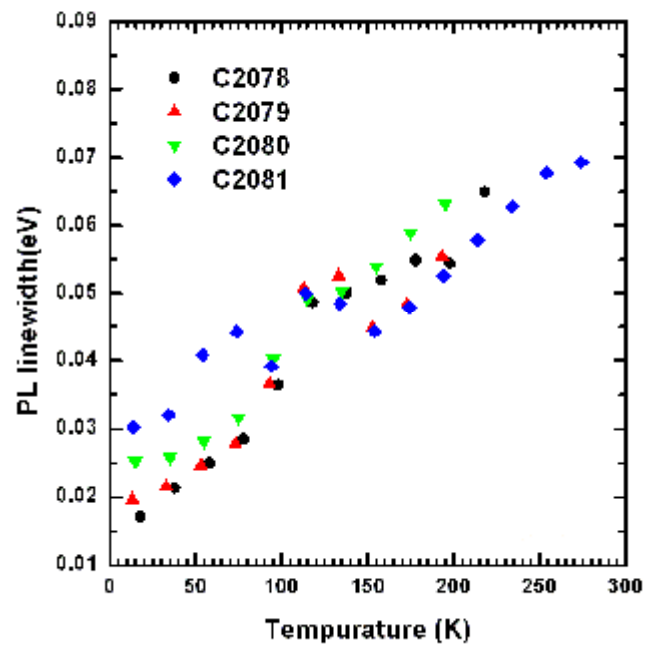


圖六、各樣品光激發螢光峰值與溫度關係作圖，理論計算的能隙值為黑色實線所示。圖中可顯示，溫度高於 160K 後，PL 峰值變化與計算之能隙變化相吻合。

圖七顯示 C2078 光激發螢光光譜隨溫度變化的情形。隨著溫度的增加，波形慢慢的變為對稱，如同其他研究單位所發表文獻中有關高度摻雜的 GaAs 以及 InP 之結果[27,29-32]。樣品的半高寬與溫度變化作圖顯示如圖四，在 14K 的時候，半高寬隨著濃度升高而變大，這是 Burstein-Moss effect 的一個特徵；沒有摻雜鉍的樣品比有摻雜的樣品半高寬更高是因為彼此的發光機制是不同，由於沒有摻雜的樣品其帶尾態的態密度很低，所以會造成很寬的半高寬。在圖八中我們也可以看到隨著溫度提高，半高寬因熱擴張而變寬。



圖七、C2078 隨溫度變化的光激發螢光譜型。隨著溫度提高，波形越來越對稱。

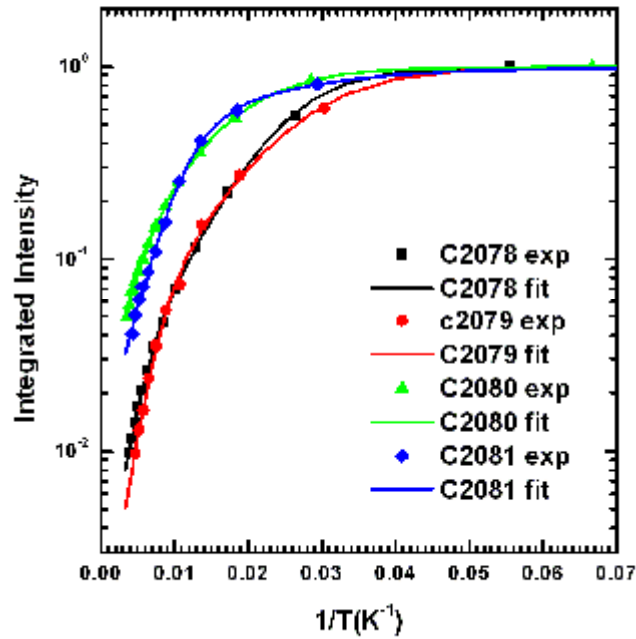


圖八、樣品 PL 半高寬與溫度變化關係圖。在低溫時，半高寬隨著濃度提高而變寬，這是一個 Burstein-Moss Shift 的特徵。

我們使用了 Arrhenius 特性來分析 InAsPSb 的光激發螢光的強度隨溫度變化關係，分析的結果顯示如圖九，而理論擬合公式如下[37]:

$$I(T) = \frac{a}{1 + A \exp(-E_a / kT) + B \exp(-E_b / kT)} \quad (1)$$

其中 $I(T)$ 是光激發螢光的強度積分, a 為常數, A 和 B 是不輻射與輻射復合機制的比率機率, E_a 和 E_b 是活化能, 擬合的結果顯示如表二。沒有摻雜鉍的樣本(C2081) E_a 的活化能是 6.3meV, 很接近 70K 時之熱脫離能(thermal delocalized energy), 如圖六所示; 而對於摻雜鉍的樣品, 溫度侷限特性跟沒有摻雜的樣品不同, 雖然價電帶被自由電洞佔據, 光激發的電子在低溫時被侷限在低於導電帶的帶尾態, 並隨著溫度提升而慢慢因跑到導電帶, 電子受熱脫離侷限態的效應, 因為價電帶的 Burstein-Moss 效應所造成的寬波形所包含, 使得在低於 200K 之前光激發螢光的峰值幾乎不變。由於我們無法區分帶尾態放光跟價電帶的放光, 電子脫離帶尾態而在價電帶復合應該不會影響光激發螢光的強度, 因此我們推論摻雜鉍的樣品其 E_a 活化能是由別種侷限機制所造成, 並且需要更深入的研究分析。另一個活化能 E_b 如表二所示, 隨著鉍摻雜濃度增加而提高, 顯示價電帶上具有類似受體非放光復合中心(acceptor like non-radiative center)的存在。



圖九、樣本的 Arrhenius 圖形與理論擬和，最強的積分強度是標準化後的結果。

表二、C2078~C2081 樣品 PL 強度以 Arrhenius 方程式擬合結果。

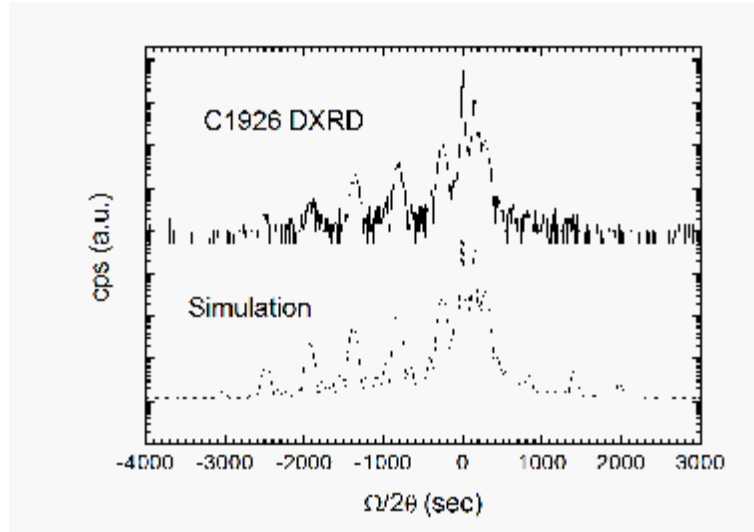
樣本編號	E_a (meV)	E_b (meV)
C2078	14.75	51.82
C2079	11.61	49.34
C2080	12.36	36.45
C2081	6.303	30.74

銻砷化銾/銻磷砷化銾多重量子井

我們以混溶隙外之四元材料銻磷砷化銾做為位障層，配合低能隙之銻砷化銾來成長多重量子井奈米結構，經由量測不同溫度的光激發螢光來分析其內部能帶排列方式。所成長之一系列樣品使用 DXRD 來決定量子井的成分結構，圖十為 DXRD 譜形和模擬曲線。由圖可見，模擬曲線和實驗結果相當符合。由此最相符模擬得到的量子井結構成分，我們可以由下式計算得到井區和位障區的能隙大小：

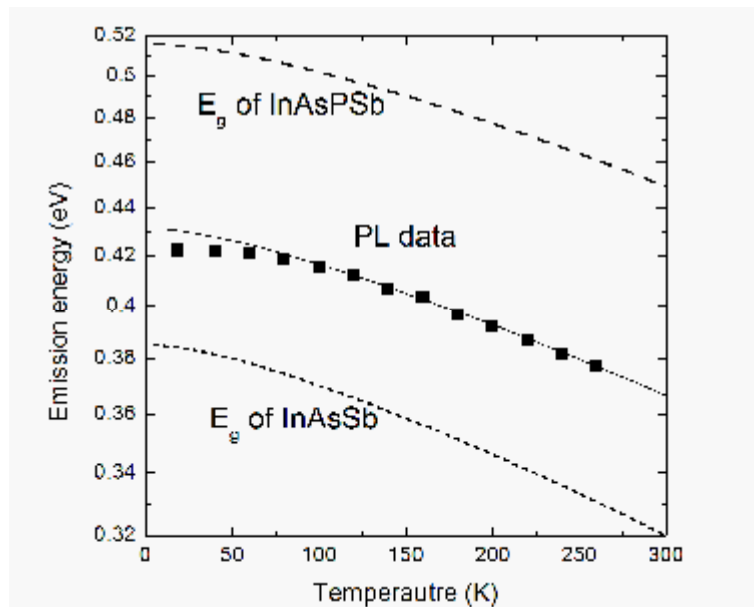
$$E_g^{InAsPSb} = E_g^{InAs} \cdot x_{As} + E_g^{InP} \cdot x_P + E_g^{InSb} \cdot x_{Sb} - C_{InAsP} \cdot x_{As} \cdot x_P - C_{InAsSb} \cdot x_{As} \cdot x_{Sb} - C_{InPSb} \cdot x_P \cdot x_{Sb} \quad (2)$$

其中 x_{As} 、 x_P 、 x_{Sb} 分別代表 As、P、Sb 的莫耳百分比。本計算中所使用的各三元材料的彎曲參數(bowing parameter) C_{InAsP} 、 C_{InAsSb} 、 C_{InPSb} 分別為 0.28 eV[38]、0.58 eV[39]、1.52 eV[22]。當中第一個數值由 InAsSb 合金在室溫 300K 的光激發螢光得到的，後兩者則是由三元材料的吸收譜取得。由算式(2)求得的能隙大小和文獻當中提出的四元材料實驗結果相當接近[10]，該篇論文的實驗數值是由 77K 的光反應(photoresponse)量測取得。顯示我們使用的算式(2)是可信的。



圖十、實線為 DXRD 實驗數值，虛線則為模擬結果。此擬合結果顯示該量子井區 InAsSb 的 As 成分含量為 0.922，寬度 96.5Å。

假定彎曲參數與溫度無關，我們計算出溫度範圍 10-300K 位障層和受應力井層的能隙。在圖十一中的分別以虛線與點線標示。其間所需用到的各個溫度二元材料能隙大小來自搭配合適的參數的 Varshni 公式[40]。圖十一中的方塊標記出光激發螢光實驗譜線的峰值。顯然，其光激發螢光能量介於位障層四元材料與量子井區受應力 InAsSb 的能隙之間。因此，我們得以證明此為第一型量子井。

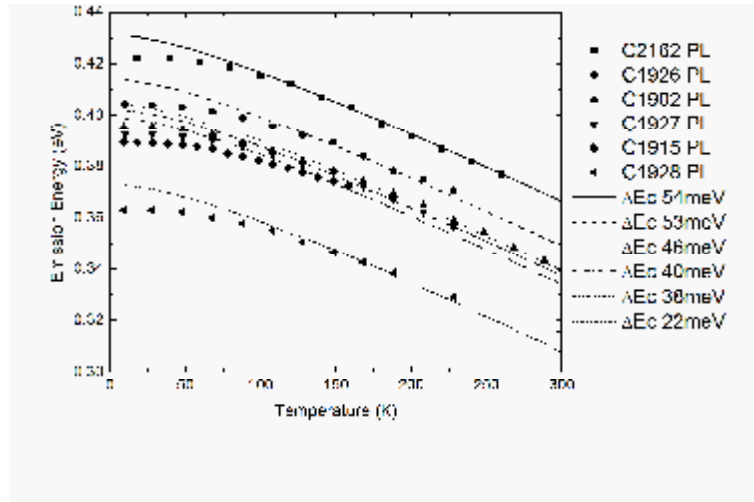


圖十一、方塊表示不同溫度下的光激發螢光峰值能量，虛線與點線分別是計算出的位障層 InAsPSb 以及應力之下的井層 InAsSb 能隙。躍遷能量介於兩者之間，因此可判定量子井能帶排列為第一型。

由於位障層與井層能隙隨溫度減少的趨勢相當接近，如圖十一所示。假設量子井與位障層的傳導帶不連續(band offset)與溫度無關，且等效質量近似，我們以位障高度為調整參數，計算與光激發螢光實驗峰值能量最相符的電子到重電洞基態躍遷能量。計算結果為圖十一的實線。

光激發螢光實驗數值和擬合曲線在溫度低於 100K 之處岔開。於 10K 當下，光激發螢光峰值低於擬合曲線約 8.5meV，該數值大於 InAsSb 之二維激子束縛能(2D exciton binding energy: $\sim 4\text{meV}$)，並且相當接近 100K 對應的熱能(thermal energy: $kT \sim 8.63\text{meV}$)。因此，我們認定 10K 的光激發螢光來自侷限於能帶尾態(tail state)的激子結合放光，而 8.5meV 為其熱脫離能(thermal delocalized energy)[41]。

圖十二是各個樣品隨溫度變化的光激發螢光數值和各自最相符的擬合曲線。所有樣品在 10K 的光激發螢光能量皆低於擬合曲線，直到溫度高過 100K，使得激子(exciton)得到夠多的熱能，跳脫帶尾能階侷限，而發生能帶間躍遷。

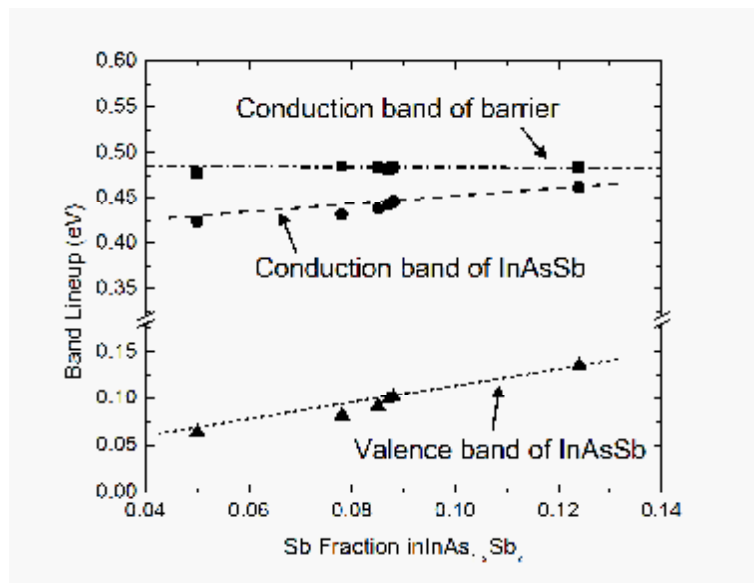


圖十二、所有樣品在 10-300K 溫度範圍的光激發螢光峰值能量與其擬合曲線。直到溫度高於約 100K，光激發螢光數值始能符合 Varshni 計算曲線。實驗資料低於擬合曲線 8-10meV，此大小接近 100K 的熱能。我們將低溫的光激發螢光歸因於侷限態的能量躍遷。

InAsPSb/InAsSb 異質系統在 120K 的能帶排列繪於圖十三。圖中的以位障層價電帶做為基準(設為零)。圓點和三角形分別代表受應力之井區 InAsSb 的傳導帶與價電帶。位障層的傳導帶以方塊標示。由這些資料，我們求得兩條簡單的線性方程式來表達 As 含量較多的受應變 InAs_{1-x}Sb_x/InAs_{0.665}P_{0.232}Sb_{0.103} 量子井傳導帶(E_C)與價電帶(E_V)：

$$\begin{aligned} E_C (\text{eV}) &= 0.39 + 0.54 \cdot x \\ E_V (\text{eV}) &= 0.01 + x \end{aligned} \quad (3)$$

由此方程式推算，InAs/InAs_{0.665}P_{0.232}Sb_{0.103} 亦為第一型能帶排列，隨著井區的 Sb 比例增加，傳導帶位障高度漸減。當量子井中 InAsSb 之 Sb 成分多於 0.17，此異質量子井系統將會轉變為第二型能帶排列。



圖十三、受應力影響 InAsSb/InAsPSb 量子井在 120K 的能帶排列。圖中將位障層的價電帶設為零，原點和三角形分別代表受應力量子井區 InAsSb 的傳導帶與價電帶，當中之虛線及點線為此兩能帶的線性擬合。方塊表示位障層的傳導帶。(注意在 Y 軸上有分隔符號)。

参考文献

- [1] J. Wagner, C. H. Mann, M. Rattunde, and G. Weimann, “Infrared semiconductor lasers for sensing and diagnostics,” *Appl. Phys., A*, vol. **78**, pp. 505-512(2004).
- [2] A. Krier and Y. Mao, “2.5 μ m light-emitting diodes in InAs_{0.36}Sb_{0.2}P_{0.44}/InAs for HF detection,” *IEE. Proc. Optoelectron*, vol. **144**, pp. 355-359 (1997).
- [3] H. K. Choi, *Long-wavelength infrared semiconductor lasers*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2004.
- [4] E. R. Gertner, D. T. Cheung, A. M. Andrews, and J. T. Longo, “Liquid phase epitaxial growth of InAsSbP layers on InAs,” *J. Electron. Mater.*, vol. **6**, pp. 163-170(1977).
- [5] N. P. Esina, N. V. Zotova, B. A. Matveev, L. D. Neuimina, N. M. Stus’, and G. N. Talalakin, “Characteristics of the luminescence of plastically deformed InAsSbP/InAs heterostructures,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. **19**, pp. 1250-1252(1985).
- [6] B.A. Matveev, V. I. Petrov, N. M. Stus’, G. N. Talalakin, and A. V. Shabalin, “Cathodoluminescence of graded-gap epitaxial InAsSbP/InAs structures,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. **22**, pp. 788-790(1988).
- [7] M. Aidaraliev, N. V. Zotova, S. A. Karandashev, and N. M. Stus’, “Temperature dependence of the luminescence emitted by indium arsenide and by InAsSbP and InGaAs solid solutions,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. **23**, pp. 371-373 (1989).
- [8] M. Sh. Aidaraliev, G. G. Zegrya, N. V. Zotova, S. A. Karandashev, B. A. Matveev, N. M. Stus’, and G. N. Talalakin, “Nature of the temperature dependence of the threshold current density of long-wavelength InAsSbP/InAs and InAsSbP/InAsSb double-heterostructure lasers,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. **26**, pp. 138-143, 1992. T. Fukui, and Y. Horikoshi, “Organometallic VPE growth of InAs_{1-x-y}Sb_xP_y on InAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **20**, pp. 587-591(1981).
- [9] H. Mani, E. Tournie, J. L. Lazzari, C. Alibert, and A. Joullie, “Liquid phase epitaxy and characterization of InAs_{1-x-y}Sb_xP_y on (100) InAs,” *J. Cryst. Growth*, vol. **121**, pp. 463-472 (1992).
- [10] T. Fukui, and Y. Horikoshi, “Organometallic VPE Growth of InAs_{1-x-y}Sb_xP_y on InAs,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **20**, pp. 587-591(1981).

- [11] G. Tsai, D. L. Wang, C. E. Wu, C. J. Wu, Y. T. Lin, H. H. Lin, "InAsPSb quaternary alloy grown by gas source molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. **301-302**, pp. 134-138 (2007).
- [12] H. H. Gao and A. Krier, V. V. Shertev, "Room-temperature InAs_{0.89}Sb_{0.11} photodetectors for CO detection at 4.6 μ m," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **77**, pp. 872-874 (2000).
- [13] M. Yin, A. Krier, S. Krier, R. Jones and P. Carrington, "Mid-Infrared Diode Lasers for Free Space Optical Communications," *Proc. of SPIE*, **6399**, pp. 63990C-1-63990C-6 (2006).
- [14] S. S. Kizhayev, N. V. Zotova, S. S. Molchaanov, B. V. Pushnyi, Yu. P. Yakovlev, "Powerful InAsSbP/InAsSb light emitting diodes grown by MOVPE," *J. Cryst. Growth*, vol. **248**, pp. 296-300 (2003).
- [15] B. Lane and M. Razeghi, "High-power electrically injected mid-infrared interband lasers grown by LP-MOCVD," *J. Cryst. Growth*, vol. **221**, pp. 679-682 (2000).
- [16] A. Stein, A. Behres, K. Heime, A. Wilk, P. Christol, A. Joullie, M. Brozicek, E. Huicius, T. Simecek, S. Rushworth, L. Smith and M. Ravetz, "InAs(P,Sb)/InAsSbLEDs emitting in the 3-4 μ m range at room temperature," *11th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, pp. 95-98 (1999).
- [17] P. Christol, P. Bigenwald, A. Wilk, A. Joullie, O. Gilard, H. Carrere, F. Lozes-Dupuy, A. Behres, A. Stein, J. Kluth, K. Heime and E. M. Skouri, "InAs/InAs(P,Sb) quantum-well laser structure for the midwavelength infrared region," *IEEE Proc.-Optoelectron.*, vol. **147**, pp. 181-187 (2000).
- [18] A. Joullie, E. M. Skouri, M. Garcia, P. Grech, A. Wilk, P. Christol, A. N. Baranov, A. Behres, J. Kluth, A. Stein, K. Heime, M. Heuken, S. Rushworth, E. Hulicius, and T. Simecek, "InAs(PSb)-based "W" quantum well laser diodes emitting near 3.3 μ m," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **76**, pp. 2499-2501 (2000).
- [19] Y. Rouillard, B. Lambert, Y. Toudic, M. Baudet, and M. Gauneau, "On the use of dimeric antimony in molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. **156**, pp. 30-38 (1995).
- [20] K. Onabe, "Unstable Regions in Type A_{1-x-y}B_xC_yD III-V Quaternary Solid Solutions Calculated with Strictly Regular Solution Approximation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **22**, pp. 287-291 (1983).

- [21] R. M. Biefeld, K. C. Baucom, S. R. Kurtz and D. M. Follstaedt, "The growth of $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$ by metalorganic chemical vapor deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. **133**, pp. 38-46 (1993).
- [22] E. H. Reihlen, M. J. Jou, Z. M. Fang, and G. B. Stringfellow, "Optical absorption and emission of $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. **68**, pp. 4604-4609 (1990).
- [23] F. E. Williams and M. H. Hebb, "Theoretical Spectra of Luminescent Solids," *Phys. Rev.*, vol. **84**, pp. 1181-1183 (1951).
- [24] S. Shionoya, T. Koda, K. Era, and H. Fujiwara, "Nature of Luminescence Transitions in ZnS Crystals," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. **19**, pp. 1157 (1964).
- [25] W. Pötz and D. K. Ferry, "Chemical trends for native defects in III-V—compound semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. **31**, pp. 968-973 (1985).
- [26] H. Miyoshi, Y. Horikoshi, "Substrate lattice constant effect on the miscibility gap of MBE grown InAsSb ," *J. Cryst. Growth*, vol. **227-228**, pp. 571-576 (2001).
- [27] M. Fisher, A. Krier, "Comparison of light emission from room temperature light emitting diodes with InAs active regions grown by LPE," *IEEE proc-Optoelectron.*, vol. **144**, pp. 287-294 (1997).
- [28] H. H. Lin and G. Tsai, "Growth of $\text{InAsSb}/\text{InAs}$ MQW and InPSb by gas source molecular beam epitaxy," *Conference Proceedings - International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, pp. 381-384 (2005).
- [29] S. I. Kim, M. S. Kim, Y. Kim, K. S. Eom, and S. K. Min, "low temperature photoluminescence characteristics of carbon doped GaAs " *J. Appl. Phys.*, vol. **73**, pp. 4703-4705 (1993).
- [30] H. D. Chen, M. S. Feng, P. A. Chen, K. C. Lin and J. W. Wu, "Photoluminescence of Heavily p-Type-doped GaAs : Temperature and Concentration Dependences," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **33**, pp. 1920-1927 (1994).
- [31] D. Olego and M. Cardona, "Photoluminescence in heavily doped GaAs . I. Temperature and hole-concentration dependence," *Phys. Rev. B*, vol. **22**, pp. 886-893 (1980).
- [32] K. Hansen, E. Peiner, A. Schlachetzki and M. Von Ortenberg, "Dopant activation energy and hole effective mass in heavily Zn-Doped InP ," *J. Electron. Mater.*, vol. **23**, pp. 935-941 (1994).

- [33] J. D. Sheng, Y. Makita, K. Ploog, and H. J. Qeisser, "Electrical properties and photoluminescence of Te-doped GaAs grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. **53**, pp. 999-1006 (1982).
- [34] M. Bugajski and W. Lewandowski, "Concentration-dependent absorption and photoluminescence of n-type InP," *J. Appl. Phys.*, vol. **57**, pp. 521-530 (1985).
- [35] C. J. Wu, G. Tsai, and H. H. Lin, "Band alignment of InAsSb/InAsPSb multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy," submitted to OPT 2007.
- [36] D. L. Wang, Master thesis, National Taiwan University, 2007.
- [37] I. T. Yoon, B. S. Joeng, H. L. Park, "Zn diffusion of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ investigated by photoluminescence measurements," *Thin Solid Films*, vol. **300**, pp. 284-288 (1997).
- [38] I. V. Bodnar, A. I. Lukomskii, and G. F. Smirnova, "Absorption edge of InPAs mixed crystals," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. **37**, pp. K173-K176 (1976).
- [39] O. Berolo, J. C. Woolley, and J. A. Van Vechten, "Effect of disorder on the conduction-band effective mass, valence-band spin-orbit splitting, and the direct band gap in III-V alloys," *Phys. Rev. B*, vol. **8**, pp. 3794-3798 (1973).
- [40] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and I. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. **89**, pp. 5815-5875 (2001).
- [41] S. A. Lourenco, I. F. L. Dias, L. C. Pocas, J. L. Duarte, J. B. B. de Oliveira, and J. C. Harmand, "Effect of temperature on the optical properties of GaAsSbN/GaAs single quantum wells grown by molecular-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. **93**, pp. 4475-4479 (2003).

出席國際學術會議心得報告

計畫編號	NSC 95－2221－E－002－355
計畫名稱	中紅外線化合物半導體材料與元件(2/2)
出國人員姓名 服務機關及職稱	國立台灣大學電子工程學研究所研究生吳承潤
會議時間地點	2007/5/14~2007/5/16 Bad Ischl, Austria
會議名稱	第八屆中紅外線光電材料與元件國際會議
發表論文題目	InAsSb/InAsPSb quantum wells grown by gas-source molecular beam epitaxy

一、參加會議經過

MIOMD 聚集世界各地中紅外波段材料與元件的專家學者一同交流研究心得與成果，該會議每一年半舉行一次。第八屆會議由 Linz 大學主辦於奧地利一處溫泉聖地 Bad Ischl 舉行，共有三十餘場口頭報告，以及一場論文壁報展示與會者來自十多個不同國家。討論議題包含各式雷射、發光器、光偵測器、光纖及其他被動元件與材料等。

二、與會心得

該會議共分為三天進行。參與會議給予我們瞭解世界上其他學者對於此相關領域的研究成果以及進度，並得到自我檢視的機會。藉由此次會議得以觸發平日思考的死角，並獲得各式觀點想法，亦能多瞭解其他未接觸的相關元件材料，增廣視野拓展所知，對於將來的研究方向與想法有很不錯的啟發。

InAsSb/InAsPSb quantum wells grown by gas-source molecular beam epitaxy

C. J. Wu, G. Tsai, D. L. Wang, and H. H. Lin*

*Graduate Institute of Electronics Engineering, Department of Electronic Engineering,
National Taiwan University, Taipei 106, Taiwan*

Strained InAsSb/InAsPSb quantum well (QW) is a promising active medium for 3-5 μm mid-infrared (MIR) light emitters. Previous reports have demonstrated lasers [1] and light-emitting diodes (LEDs) [2] based on InAsSb/InAsPSb QW structures grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). These studies found that the MOCVD grown arsenic-rich InAsSb/InAsPSb QWs possesses type-IIa band alignment. In order to improve the wavefunction coupling, a complicated five-layer InAsPSb/InAsSb/InAsP/InAsSb/InAsPSb QW structure with W-shape conduction band profile was proposed and utilized in their light emitters [3]. In this paper, we report the growth and optical properties of MBE-grown InAsSb/InAsPSb QWs. Photoluminescence (PL) study shows that these QWs are type-I.

The QW is composed of a 100-Å-thick strained $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ well ($0.87 < x < 0.92$) and a 250-Å-thick $\text{InAs}_{0.665}\text{P}_{0.232}\text{Sb}_{0.103}$ barrier. Samples with 5-period QW were grown on (100) oriented n-type InAs substrate at 420 ~ 470°C by a VG-V80H gas-source MBE. Antimony beam was supplied by an EPI Sb cracking cell. P_2 and As_2 beams were from a gas K-cell with a cracking temperature of 1000 °C. A general thermal effusion K-cell was used to provide group-III In flux. The As composition of the InAsSb well can be controlled by AsH_3 flow rate. High resolution double crystal XRD and PL were used to investigate the structural and optical qualities of the samples.

Fig. 1(a) shows a series of PL spectra measured at different temperatures ranging from 10 to 300K for an InAsSb/InAsPSb QW. The temperature dependent peak energy and a best-fitted Varshni curve are plotted in Fig. 1(b). The PL energy is lower than the curve by 8.5-meV at 10K. Since the value is larger than the calculated exciton binding energy, we attributed the PL to the recombination of the excitons localized in the tail states. The exciton is then decomposed into electron and hole in the extended states at ~100K as can be seen in Fig. 1(b). The 8.5-meV binding energy, in fact, is consistent with the exciton dissociation temperature. Since the transition energy of the QWs is between the energy gaps of InAsPSb and InAsSb [4], the band lineup is type-I. Effective mass approximation [4] was used to calculate the energy states in the QWs. The band discontinuities were used as fitting parameters, and the PL energy at 128K, where the effect of binding energy can be neglected, was compared to the calculated energy for electron to heavy hole ground state transition. The best results are shown in Fig. 2. With those data in Fig. 2, we obtain the conduction and heavy hole valence band offsets for strained $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{InAs}_{0.665}\text{P}_{0.232}\text{Sb}_{0.103}$ ($0.87 < x < 0.92$) QW system, $\Delta E_c = 0.62 \cdot x - 0.52$ and $\Delta E_v = 1.14 - 1.14 \cdot x$.

- [1] A. Joullie', E. M. Skouri, M. Garcia, P. Grech, A. Wilk, P. Christol, and A. N. Baranov, Appl. Phys. Lett., **76**, 2499(2000).
- [2] A. Stein, A. Behres, K. Heime, A. Wilk, P. Christol, A. Joullie, A. Brozicek, E. Hulicius, T. Simecek, S. Rushworth, L. Smith, and M. Ravetz, 11th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, 95 (1999).
- [3] P. Christol, P. Bigenwald, A. Wilk, A. Joullie, O. Gilard, H. Carrere, F. Lozes-Dupuy, A. Behres, A. Stein, J. Kluth, K. Heime, and E. M. Skouri, IEE Proc.-Optoelectron., Vol. **147**, No. 3, 181(2000)
- [4] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys., Vol. **89**, No. 11, 5815(2001)

*email: hhlin@ntu.edu.tw

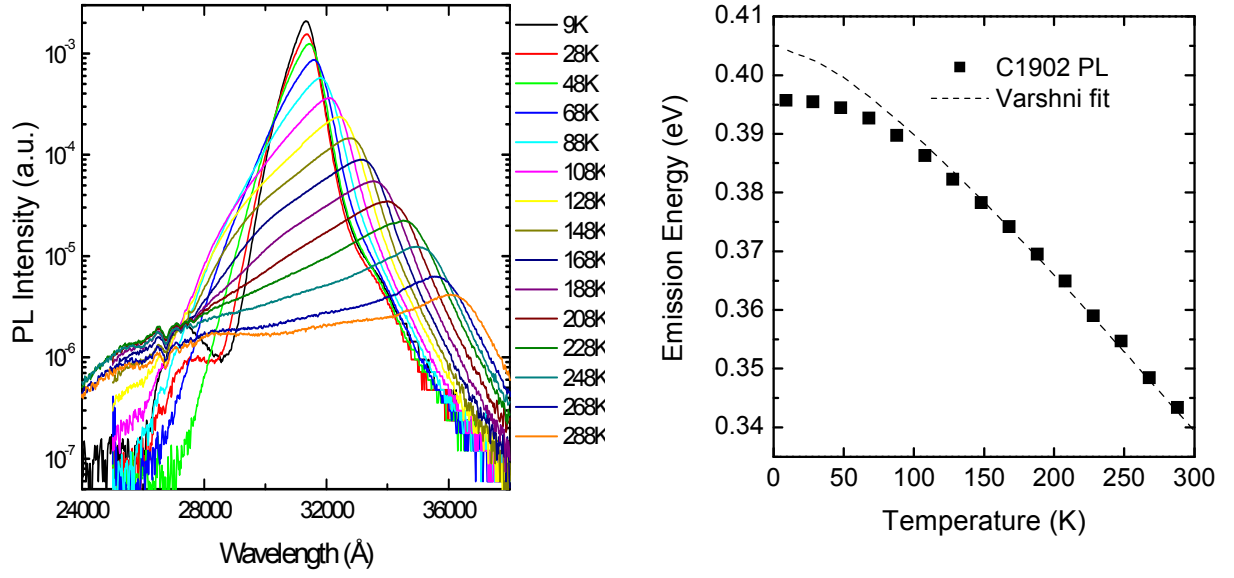


Fig. 1: The $\text{InAs}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}/\text{InAsPSb}$ MQW PL spectra and its energy peak compare to the Varshni equation results.

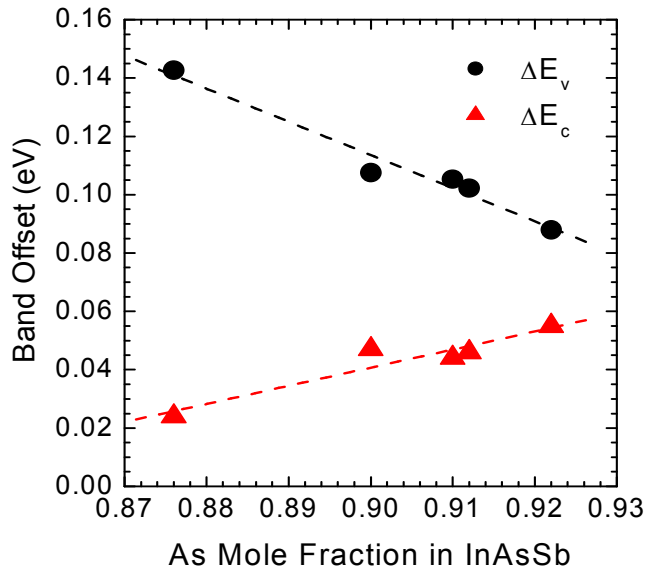


Fig. 2: Heavy hole valence (black circle) and conduction (red triangle) band offset between As-rich InAsSb and $\text{InAs}_{0.665}\text{P}_{0.232}\text{Sb}_{0.103}$

出席國際學術會議心得報告

計畫編號	NSC 95－2221－E－002－355
計畫名稱	中紅外線化合物半導體材料與元件(2/2)
出國人員姓名 服務機關及職稱	國立台灣大學電子工程學研究所研究生蔡濟印
會議時間地點	2007/5/14~2007/5/16 Bad Ischl, Austria
會議名稱	第八屆中紅外線光電材料與元件國際會議
發表論文題目	Photoluminescence study on InAsPSb grown by gas-source molecular beam epitaxy

一、參加會議經過

MIOMD 8 是一中遠紅外領域之材料與應用之極專門研討會，以往之主辦單位均在歐陸與美國，主要會議內容包括各種中遠紅外線材料的研製與技術、還有應用這些元件所製作出之各式光學偵測器在一般產業界上之發展。本次會議於奧地利 Bad Ischl 小鎮舉行，會議共舉行三天，有十二個口頭報告場次與一個論文壁報場次。由於主辦場地在當地最負盛名之溫泉旅館，因此大部份之與會者均入住當地，相當方便。在會議進行中還有休息時間提供茶點，讓來自各地之研究人員交流彼此之心得，以及往後進行合作計劃之準備。

二、與會心得

本次會議主要是在中遠紅外線領域材料與應用的探討，我的研究報告是以壁報論文的方式呈現，安排在第一天口頭報告場次後。參與會議的人士多為此領域之尖端研究人員，上台報告者不僅有自行投稿者，也有相當多會議邀請之講演，就此領域的未來發展性，研究目標與材料異同處，以及在工商業產品應用上的近況，給我相當大的啟發，也了解目前在國際上對此領域研究的重點所在，可供我們以後實驗研究作一參考。在發表壁報論文時，我也與其他研究人員對彼此的研究主題有相當多的心得交流，對於我論文所提之結果，也給了我不少建議，有助於我對我的研究作更廣更深入的思考。

Photoluminescence study on InAsPSb grown by gas-source molecular beam epitaxy

Gene Tsai, D. L. Wang, and Hao-Hsiung Lin*

*Graduate Institute of Electronics Engineering and Department of Electrical Engineering
National Taiwan University, Taipei, 10617, Taiwan, R.O.C.*

Quaternary InAsPSb is a promising material for mid-infrared (MIR) optoelectronic devices which are drawing more and more attention recently [1]. The alloy can be deposited on either InAs or GaSb substrates with nearly matched lattice constant and with energy gaps covering the 2 – 3.5 μm MIR spectral range. Despite the immiscibility problem [2] in the material growth, InAsPSb has been successfully prepared by liquid phase epitaxy (LPE) [3], metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [4], and gas-source molecular beam epitaxy (GSMBE) [5]. In this paper, we report a study on the optical properties of MBE grown InAsPSb alloys.

A series of $\text{InAs}_x\text{P}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ samples with arsenic composition from 0 to 0.68 were grown on (100) n-type InAs substrates at 470°C by a VG-V80H GSMBE system. Details of the growth procedure were reported elsewhere [5]. The 1- μm -thick samples were inspected by X-ray diffractometry (XRD) and electron probe microanalysis (EPMA) for their structural and compositional analysis. Photoluminescence (PL) spectra of the InAsPSb samples, excited by a 530 nm laser, were taken through a SPEX-500M monochromator by a standard lock-in technique. Results of the characterizations along with the growth parameters for these InAsPSb samples are summarized in Table I.

Interestingly, the peak energy of 18K PL fluctuates between 0.43~0.47 eV in the whole studied range. By comparing the peak energy with the energy gap calculated by interpolating the reported energy gap of the related binaries with the consideration of bowing parameters, we found that all the peak energies are lower than the predicted energy gaps. The energy difference ΔE is given in Table I. For samples with As composition smaller than 0.37, the ΔE is unusually large, indicating a strong compositional disorder in the samples. Note that 0.37 is the boundary of immiscibility region that is calculated by DLP model [6] for lattice-matched InAsPSb at 470°C. Results from XRD analysis also support the point of compositional inhomogeneity. Temperature dependent PL spectra of these samples were also studied. We compared the peak energy with the energy gap predicted by Varshni equation and found that the PL peak energy of the samples outside the immiscibility region is close to the calculated energy gap at high temperature, indicating that the samples are with good compositional homogeneity and show near band edge transition at high temperature. As can be seen in figure 1, PL peaks of C1770 follow the Varshni curve above 100K. On the other hand, the PL peak energy of the samples within the immiscibility region is always below the Varshni curve even up to room temperature.

In conclusion, we have studied the photoluminescence of MBE grown InAsPSb. For samples with high arsenic composition, luminescence from near band edge recombination is observed at high temperature. Detailed analysis on temperature dependent PL will be discussed.

- [1] J. Wagner, C. H. Mann, M. Rattunde, and G. Weimann, *Appl. Phys. A*, **78**, pp. 505 (2004).
- [2] G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.*, **54**, pp. 404 (1983).
- [3] H. Mani, E. Tournie, J. L. Lazzari, C. Alibert, A. Joullie, *J. Cryst. Growth*, **121**, pp. 463 (1992).
- [4] Takashi Fukui and Yoshiji Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, pp 587 (1981).
- [5] Gene Tsai, De-Lun Wang, Chia-En Wu, Chen-Jun Wu, Yan-Ting Lin, and Hao-Hsiung Lin, *J. Cryst. Growth*, (to be published)
- [6] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth*, **27**, pp. 21 (1974).

* Corresponding author: email: hhlin@ntu.edu.tw

Table I: Growth parameters, composition, 18K PL energy, and energy difference ΔE of quaternary InAsPSb alloys. ΔE is the energy difference between PL transition energy and calculated energy gap at 18K.

Sample No.	AsH ₃ (torr)	PH ₃ (torr)	In/Sb (BEP)	T _g (°C)	As	P	Sb	PL peak @ 18K (eV)	ΔE (eV)
C1898	50	990	2.03	470	0.040	0.675	0.285	0.497	0.269
C1899	100				0.092	0.625	0.283	0.495	0.235
C1900	200				0.223	0.517	0.260	0.466	0.179
C1767	300				0.361	0.411	0.228	0.433	0.143
C1768	500				0.560	0.284	0.155	0.450	0.069
C1770	700				0.681	0.220	0.099	0.476	0.035

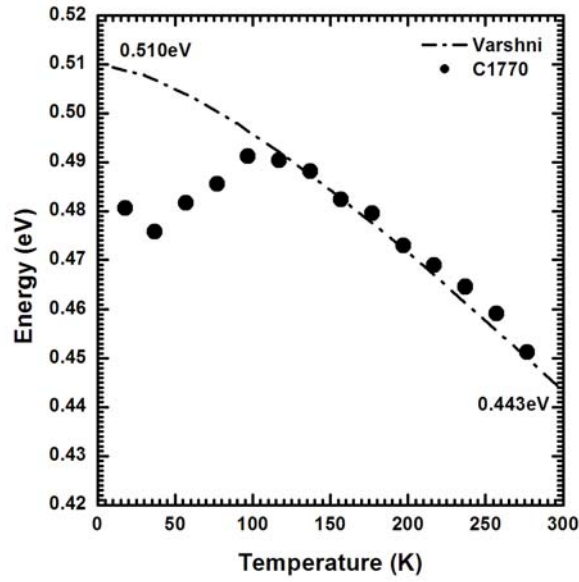


Fig. 1: Temperature dependent PL peak energy plot of sample C1770. A calculated Varshni curve is also displayed. The experimental data coincide with the curve when $T > 100\text{K}$, indicating that the PL is from near band edge transition.