

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

光纖通訊應用光電元件製作及數值模擬- 子計畫四:含氮化合物半導體的磊晶成長與元件應用

計畫類別：

計畫編號：NSC 90 - 2215 - E - 002 - 030 -

執行期間： 90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：林浩雄

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 91 年 12 月 30 日

光纖通訊應用光電元件製作及數值模擬-子計畫四:含氮化合物半導體的磊晶成長與元件應用

計畫編號：NSC 90-2215-E-002-030

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 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：時定康、宋立偉、蔣光浩、蔡濟印、李俊德

國立臺灣大學電機工程學系

中文摘要

在本計畫的含氮化合物半導體研究中，我們以加裝射頻電漿源的氣態源分子束磊晶機來成長含氮材料，在研究的方向上大致可分為發光波長 1.3 微米之 InGaAsN 及 2.2 微米以上 InAsN 長波長半導體材料研究。氮砷化銦鎵量子井含氮量 2.8 % 的雷射元件，於室溫下操作下，其放光波長達 1.3 微米，雷射元件的內部量子效率可達 72% ，內部損耗為 6.8 cm^{-1} ，在無鏡面損失下之臨界電流密度為 1.46 kA/cm^2 。在氮砷化銦材料的研究上，我們成長一系列井寬 3 nm、不同氮含量的氮砷化銦/砷化銦鎵量子井結構樣品。藉由實驗上的低溫光激螢光頻譜及理論計算結果的比較後，我們發現氮砷化銦量子井中的電子有效質量會隨著氮成份的增加而增加。因？氮所引發的能隙縮減量之理論值及實驗值各為 -19.4 meV/at % N 及 -16.8 meV/at % N。此二值與過去我們在室溫下、氮砷化銦薄膜由能隙吸收頻譜所得的 -14.7 meV/at % N 值十分接近。

關鍵詞：氮砷化銦鎵、氮砷化銦、射頻電漿輔助氣態源分子束磊晶法

Abstract

In this report, we investigated two III-V-N alloys, namely InGaAsN and InAsN. All the III-V-N samples were grown by RF

plasma assisted gas source molecular beam epitaxy (GSMBE). For the investigations on the InAsN material, the optical transitions in $\text{InAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ single and multiple quantum wells (QW) heterostructures have been studied using low-temperature photoluminescence (PL). The PL peak energies decreases as nitrogen content increases, showing a bowing effect due to the incorporation of nitrogen atoms into the InAs lattice. These PL peak energies are in good agreement with the theoretical calculation using a finite-depth square-well method which takes into account the effects of strain, quantized confinement, band-gap narrowing, and the anti-crossing interaction between the InAs conduction band and a higher-lying N localized state [Shan *et al.*: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1221]. We also showed that the electron effective mass of InAsN is greater than that of InAs with same well width and increases with increasing N content in the studied N range. Finally, the estimated experimental and theoretical transition energy shrinkage coefficients were -16.8 and meV/at % N and -19.4 meV/at % N, respectively, both similar to our previous result, -14.7 meV/at % N, from the Fourier transform absorption spectroscopy at 300 K in $\text{InAs}_{1-x}\text{N}_x$ bulk films.

Secondly, on the investigations of InGaAsN alloy, we grew $1.3\mu\text{m}$ InGaAsN/GaAs QW lasers. The fabricated broad area uncoated Fabry-Perot laser demonstrates a threshold current density of 1.46 kA/cm^2 at room temperature. The internal quantum efficiency for this laser is 72 %, and the

material loss is 6.2 cm^{-1} .

Keywords: InGaAsN, InAsN, RF plasma assisted gas-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(GaAsN)、氮砷化銦鎵(InGaAsN)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，同時也提高異質接面處導電帶與價電帶的不連續。目前為研究最多的 III-V-N 材料應屬 InGaAsN [1]，其最大的特點在於能夠於 GaAs 基板上成長 $1.3\mu\text{m}$ 雷射二極體。就 $1.3\mu\text{m}$ 的面射型雷射(VCSEL)而言，這項技術可以直接在 GaAs 基板上成長 AlAs/GaAs DBR 結構，不必使用晶片焊接的技術來製作 VCSEL。另一方面，InGaAsN 也具有比較大的導電帶不連續，雷射能夠在較高的溫度操作，可以不用熱電致冷器。這對於未來 $1.3\mu\text{m}$ 雷射的低成本與普及化極為重要。而在中紅外線($2\text{-}5\mu\text{m}$)波段，氮砷化銦(InAsN)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 260K 時的振盪波長達 $2.38\mu\text{m}$ [2]。

如前所述，由於 InGaAsN 材料具有很大的光電潛力，故本年度研究工作中，除持續過去對 InAsN 材料的研究外，我們的研究興趣也延伸到於 GaAs 基板成長發光波長 $1.3\mu\text{m}$ 之 InGaAsN/GaAs 量子井結構其及雷射之製備。主動層中的 InGaAsN 厚度為 6.3nm ，In 成份為 28%、N 成份為 2.8%。與一般現有文獻不同處在於我們的 InGaAsN 雷射結構係使用不含鋁的 InGaP 當阻擋層(cladding layer)，如此將可增加雷射操作的穩定度進而增加雷射壽命。

結果與討論

本研究中，以氣態源分子束磊晶法於砷化鎵(100)基板上成長少量含氮化合物

半導體合金材料，其中氮元素是用射頻電漿輔助裂解氮氣方式提供，五族元素是由氣態五族氫化物裂解，三族元素則為傳統加熱管蒸發高純度三族金屬方式提供，基板溫度則是以 IRCON pyrometer 測定。在氮砷化銦鎵量子井雷射成長研究中，共成長了五個不同的雷射樣品進行比較，探討量子井雷射主動層摻入氮元素後的影響，雷射磊晶層結構如表一所示，是一 SCH (separation confined hetero-structure) 單量子井雷射，並使用磷化銦鎵為夾止層材料，此一不含鋁之雷射結構，在雷射可靠度上可望有較佳的表現。各個不同雷射樣品磊晶上的變化則列於表二上，前三個樣品其量子井變化為氮含量由零改變至 2.8%，以氮含量的增加來將放光波長增長，其餘參數則保持不變。樣品 C1449 則是將量子井內銦含量提高並將量子井寬加至 9 nm ，以降低延伸放光波長到 $1.3 \mu\text{m}$ 所需加入之氮元素量。樣品 C1450 則作為高銦含量量子井雷射在無氮摻入時的特性探討比較用。

圖一是為雷射樣品經熱退火後的室溫光激螢光結果，由樣品 C1314、C1315、C1362 結果可見，隨量子井內氮含量的增加，放光波長也增長至 $1.32 \mu\text{m}$ ，但其放光強度則是隨波長的增加呈指數關係下降，顯示氮的摻入會嚴重影響樣品光學特性。而樣品量子井內氮含量比例較低的樣品 C1449，其光激螢光之結果也明顯較其他樣品於相同放光波長時有較好的結果。

這些雷射樣品經熱退火後，製成寬 $50 \mu\text{m}$ 的寬面積雷射，由量測不同共振腔長度雷射，擬合樣品之特性參數。結果表列於表三中。其中、由前三樣品之結果可見雷射特性亦隨氮含量的增加快速劣化，與光激螢光結果呈相同之趨勢。在 28 % 銦含量的砷化銦鎵量子井內加入 2.8 % 的氮後，雖然雷射放光波長成功延伸到 $1.32\mu\text{m}$ ，但雷射臨介電流密度也惡化到 7.5 kA/cm^2 ，但當採取高銦含量量子井的方式後降低所須摻入之氮濃度後，樣品 C1449 於室溫下操作下，其放光波長達 $1.3 \mu\text{m}$ ，頻譜如圖二所示，雷射元件的內部量子

效率可達 72% , 內部損耗為 6.8 cm^{-1} , 在無鏡面損失下之臨界電流密度為 1.46 kA/cm^2 。

有關 InAsN 材料研究工作上, 我們於 (100) InP 基板上成長一系列位能井寬度 3 nm 的 $\text{InAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{InGa}_{0.53}\text{As}_{0.47}$ 單量子井或 10 週的多重量子井結構。樣品中的氮成份使用雙晶 X 光繞射圖譜配合模擬程式決定。藉由低溫光激螢光實驗方式得到其位能井中能隙躍遷值後, 接著使用有限深方型位能井模型對這些 InAsN 量子井實驗數據進行理論分析及計算, 計算過程中一併考慮材料應變、量子侷限、殘餘載子濃度所引起的能隙縮小值(此因過去在對 InAsN 薄膜的電性研究中, 我們發現這些 InAsN 薄膜都含有很高的 n 型殘餘載子濃度, 且樣品中氮含量愈多, 殘餘載子濃度值也愈高, 故相似的現象將預期發生在 InAsN 量子井中)及因氮原子加入所引發的 band anti-crossing 等效應。計算所用到的 InAsN band anti-crossing model [3] 理論參數值是由我們過去在 InAsN 塊材上得到的(band anti-crossing model 應用在 InAsN 材料上的耦合參數 $C_{\text{NM}}=1.68 \text{ eV}$ 及高侷限態的氮能階 E_{N} 位在相對於砷化銦價電帶頂端 1.48 eV 處) [4], InAsN/InGaAs 異質界面處的能帶不連續比則假設 $\Delta E_{\text{c}}: \Delta E_{\text{v}}=0.75:0.25$ [5]。圖三顯示每一 $\text{InAs}_{1-x}\text{N}_x$ 量子井的理論分析值皆與我們的實驗數據相當吻合, 並證明之前在 InAsN 塊材分析上所得的理論參數值是合理的, 這個結果進一步預測量子井中的電子有效質量將因氮的引入而變大, 這與我們在對單週 InAsN/InGaAs 量子井所進行 Shubnikov-de Hass (SdH) 振盪實驗的結果[6]定性上吻合。SdH 實驗結果顯示當 InAsN 量子井中的氮含量為 0.4% 時、殘餘載子濃度為 $2.85 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 時其電子有效質量劇增為 $0.1 \pm 0.01 m_0$ 。

圖四為扣掉因殘餘載子對能隙縮減造成的影響後, 將實驗及理論計算所得的 InAsN/InGaAs 量子井能量躍遷值與樣品中氮成份的關係圖。若分別對圖中的理論計算點及實驗值作線性擬合可得 InAsN 因

氮原子加入所引起能隙減縮量各為 -16.8 及 -19.5 meV/at % N, 此二值皆與過去我們在 InAsN 薄膜, 於室溫下使用傅氏紅外光光譜能隙吸收方式所定出的 -14.7 meV/at % N 接近。

計畫成果自評

本研究中, 我們經由採取高銦含量量子井的方式後降低所須摻入之氮濃度後, 已成功達成室溫工作 $1.3 \mu\text{m}$ 雷射放光之目標的氮砷化銦鎵量子井雷射, 且其雷射元件特性上也有不錯的表現。在氮砷化銦材料的研究上, 我們成長一系列井寬 3 nm、不同氮含量的氮砷化銦/砷化銦鎵量子井結構樣品。藉由實驗上的低溫光激螢光頻譜及理論計算結果的比較後, 我們發現氮砷化銦量子井中的電子有效質量會隨著氮成份的增加而變大。因氮所引發的能隙縮減量之理論值及實驗值各為 -19.4 meV/at % N 及 -16.8 meV/at % N。此二值與過去我們在室溫下、氮砷化銦薄膜由能隙吸收頻譜所得的 -14.7 meV/at % N 值十分接近。由於理論計算值與實驗數據值相當吻合, 故我們的理論計算方法對未來在使用 InAsN 材料的光電元件之發光波長設計上有很大的幫助。

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] D. K. Shih, H. H. Lin, L. W. Sung, T. Y. Chu, and T. R. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.*,

43, (2003), in press.

- [5] E. Tourniè, Hans-Peter Schbnherr, and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, (1992), 846.
- [6] D. R. Hang, C. F. Huang, W. K. Hung, Y. H. Chang, J. C. Chen, H. C. Yang, Y. F. Chen, D. K. Shih, T. Y. Chu, and H. H. Lin: *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, (2002), 999.

表一、(氮)砷化銦鎵量子井雷射磊晶層結構

Layer	Composition	Thickness	Doping
Contact	p+ GaAs	0.3 μ m	$1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$
Cladding	p+ InGaP	1.7 μ m	$1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$
	i-GaAs	70nm	-
Barrier	GaNAs	15nm	-
Well	GaInNAs	-	-
Barrier	GaNAs	15nm	-
	GaAs	70nm	-
Cladding	n+ InGaP	1.7 μ m	$1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$
Substrate	n+ GaAs	-	-

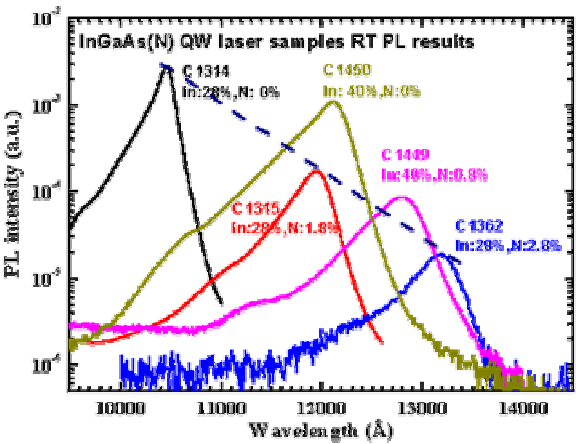
表二、(氮)砷化銦鎵量子井雷射樣品主動層之成份與厚度

NO.	In comp. (%)	N comp. (%)	QW width (nm)
C1314	28	0	6.3
C1315	28	1.8	6.3
C1362	28	2.8	6.3
C1450	40	0	9 ^a
C1449	40	0.8	9 ^a

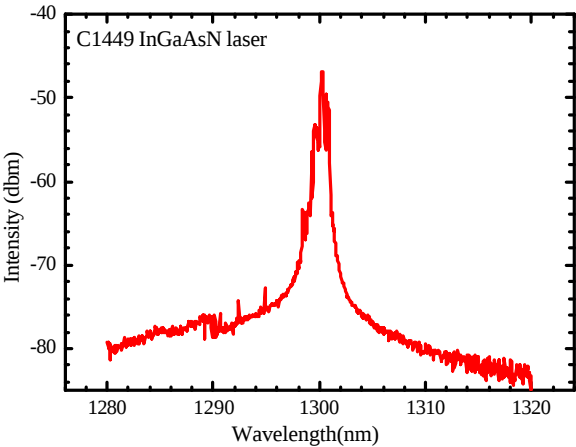
^a GaAsN barrier 2.5nm

表三、(氮)砷化銦鎵量子井雷射之雷射特性

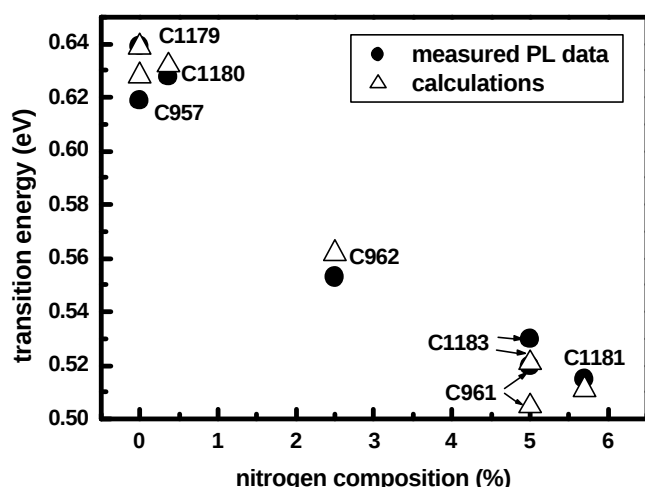
NO.	laser wave. (nm)	J_{th} (A/cm^2)	η_i (%)
C1314	1053	53	94
C1315	1196	646	70
C1362	1320	7500	32
C1450	1213	150	92
C1449	1300	1462	72



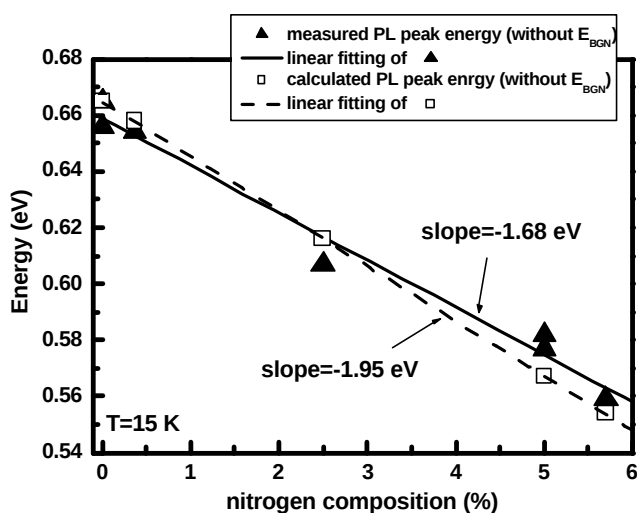
圖一、砷化銦鎵量子井雷射樣品之室溫光激螢光量測結果。



圖二、C1449 InGaAsN QW laser 室溫下之雷射放光頻譜。



圖三、低溫(15 K)時，氮砷化銦/砷化銦鎵量子井的最低放光能量與氮含量關係圖。



圖四、InAsN/InGaAs 量子井的實驗及理論能量躍遷值與樣品中氮成份關係圖(已扣掉因殘餘載子對能隙縮減造成的影響)。