

氮砷化銦量子井特性研究及其應用

時定康 王智祥 林浩雄*
國立台灣大學電機工程系
*e-mail: hmlin@cc.ee.ntu.edu.tw

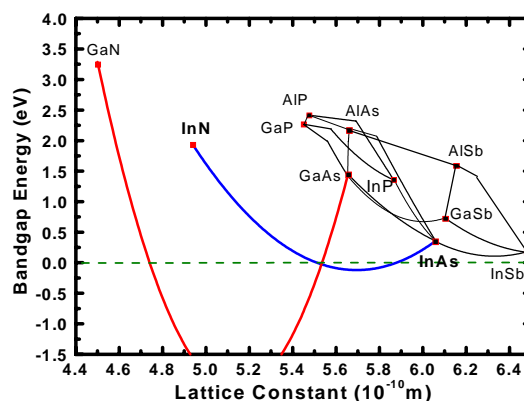
摘要

本文對低氮含量的三五族化合物半導體做一簡單的介紹，並且以氮砷化銦為例，探討氮在砷化銦中所造成的效應。最後，我們也首度嘗試將氮砷化銦應用在雷射二極體的發光主動層上，成功地製作出第一個氮砷化銦雷射二極體，發光波長遠長於同型傳統不含氮之雷射二極體，證明了低氮含量的三五族化合物半導體應用於長波長雷射元件時極具潛力。

一、簡介

近年來，低含氮三五族化合物半導體（簡稱 III-V-N）已引起廣泛的研究興趣。當三五族化合物半導體所摻入的氮含量很高而形成合金 (alloy) 態時，將不再視為過去的等電性摻雜 (isoelectronic doping)，此時材料的物理性質將會有很大變化。圖 1 為三五族化合物半導體之能隙與晶格常數關係圖。細線部分為傳統三五族化合物半導體部份，圖中可看出該部份一共同點：那就是當能隙減小時晶格常數有變大的趨勢。可是對低含氮三五族化合物半導體卻不是這個樣子，以圖中的 GaAsN 為例，雖然 GaN 的能隙比 GaAs 大 (立方系-GaN: 3.2 eV, GaAs: 1.4 eV)，可是低含氮 GaAsN 三元化合物的能隙卻會隨著氮含量增加而減小。這個奇特的現象是因為於氮原子的原子尺寸較砷原子小 (N: 0.6 埃，砷: 1.7 埃) 且具有較大的電子親和力，因而導致巨大的能隙彎曲效應 (bowing effect) 致使材料的能隙變小^[1]。此現象亦在 InGaAsN^[2]、InAsN^[3]、GaPN^[4]、InNP^[5] 等材料

系統中觀察到。由圖中可看出就單一 GaAsN 材料而言，其能隙可由紫外光 (立方系-GaN : 3.2 eV) 涵蓋到紅光 (GaAs: 1.4 eV)。故在光電領域，具有廣泛應用的潛力。



圖一、三五族化合物半導體之能隙與晶格常數關係圖

然而就晶格常數觀點來看，以 GaAsN 三元化合物為例，GaN 與 GaAs 是不匹配度相差約 20%，所以樣品的含氮量愈高，愈容易導致 GaAsN 材料在成長時產生大量的局部應變，甚至嚴重到發生相分離現象，這將造成樣品的光學特性大幅變差。雖然不同

研究群利用不同的成長技術，透過對長晶條件的最佳化試圖避免此現象的發生，但截至目前為止都無法獲得與傳統不含氮材料相當的高品質 III-V-N 磊晶樣品。另一方面，透過熱退火(anneal)處理以改善材料特性的研究已有相當久的歷史，故最近有很多的研究群^[6-8]不約而同地將熱退火處理法應用在 III-V-N 材料，實驗證明熱退火處理確實能改善 III-V-N 材料的光學特性，進而可改善雷射元件的效率。

III-V-N 材料的巨大能隙彎曲效應及其物理性質使其在如發光元件、雙異質接面結構電晶體(HBT)、太陽電池等光電應用方面具有很大的應用潛力。到目前為止，研究最多的 III-V-N 材料應屬於 InGaAsN，其最大的特點在於能夠於 GaAs 基板上成長 1.3 μm 雷射二極體。就 1.3 μm 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(wafer bonding)的技術來製作面射型雷射。另一方面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 μm 雷射的低成本與普及化極為重要。事實上目前已經有很多研究群^[9-11]在砷化鎵基板上已成功地利用氮砷化鎵材料製作出波長 1.3 μm 的雷射元件，其中特徵溫度更高達 127 K^[11]。在中紅外線應用方面，波長(1.6-5 μm)的高效率半導體雷射一直以來有著廣泛且重要的應用，例如超低損耗的光纖通訊，雷射雷達，大氣遙測，分子光譜，毒氣偵測等等。由於 InAs 材料本身在室溫已有 0.36 eV 的低能隙，故可預期低氮含量的 InAsN 將因彎曲效應而有更小的能隙，因此 InAsN 材料在該波段將有極重要的應用價值。再則，InAsN 不僅能隙較 InAs 小，晶格常數

也較砷化鎵小，因而可拉近與 InP 基板的晶格不匹配程度，非常適合用來在現有 InP 基板上製作中紅外線波段光學元件的材料。

本實驗室以射頻電漿輔助之氣態源分子束磊晶機於 InP 基板上成長(氮)砷化鎵/磷砷化鎵多層量子井，觀察量子井中氮含量與長晶條件的關係，及對樣品特性的影響。此外，本實驗室也延續過去研製長波長半導體雷射二極體經驗，成功地製作出世界上第一個以 InAsN 材料為主動層之雷射二極體，初步實驗結果該雷射在 260K 時的共振波長可達 2.38 μm 。

二、實驗介紹

實驗的樣品係使用 VG-V80H 氣態源分子束磊晶機成長，氮原子由加裝的 EPI-Uni Bulb 射頻電漿源通入氮氣後產生。樣品大致成長過程如下：首先在 InP 基板於 500 $^{\circ}\text{C}$ 去除表面氧化層後，以 2 $\mu\text{m/hr}$ 的速率成長與 InP 基板晶格匹配、發光波長 1.3 μm 的 InGaAsP 緩衝層 0.5 μm 。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 \AA 晶格匹配、發光波長 1.3 μm 的 InGaAsP 位障與 30 \AA 的(氮)砷化鎵井所組成，週期數為四或十週。長晶溫度範圍由 340 變化到 430 $^{\circ}\text{C}$ ，其中(氮)砷化鎵層的長晶速率為 1.5 $\mu\text{m/hr}$ ，整個多層量子井中無任何成長中斷。氮氣源的開與關則由成長室內的機械檔板(shutter)控制，長完多層量子井後將射頻電漿關掉且長上 0.1 μm 的 InP 蓋層。詳細的成長條件整理於表一。

在以 InAsN 為主動層的雷射初步研究方面，雷射樣品結構如表二所示。發光層由 4 個厚度為 30 埃的應變 InAsN 量子井以及 3 個厚為 400 埃砷化鎵鎵

位障所組成，量子井中的氮含量經由約 3%。成長結束後的雷射結構先在 575°C 氮氣的環境下進行快速熱退火 20 分鐘後，以標準程序製作長乘寬為 700 μm × 6 μm 之脊狀雷射元件。

表一、(氮)砷化銦/磷砷化銦鎵多層量子井長晶條件與氮含量一覽表

Samples No.	Number of periods	Flow rate of N ₂ (sccm)	Growth Temp (°C)	N (%)
C821	10	0	400	0
C822	10	0.35	400	1.1
C823	10	0.70	400	3.5
C824	10	1.40	400	5.9
C827	4	0.43	430	2.2
C828	4	0.43	400	2.5
C829	4	0.43	370	2.7
C830	4	0.43	340	3.3
C831	4	0.43	400	2.8
C832	4	0.43	400	1.3

表二、氮砷化銦/砷化銦鎵多層量子井雷射結構

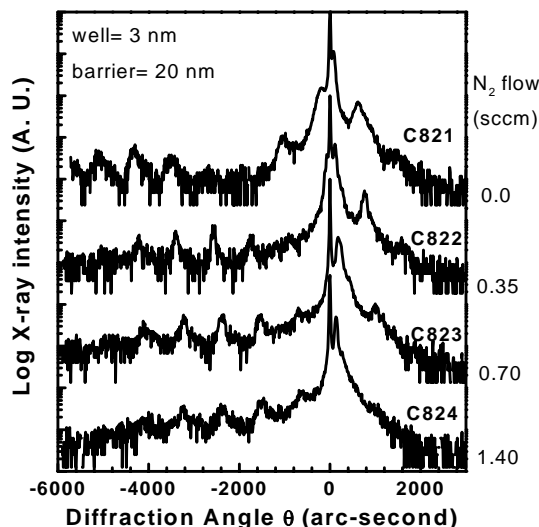
layer	composition	thickness	doping (cm ⁻³)
protection	p-InP	30nm	3×10 ¹⁹
ohmic contact	p-In _{0.53} Ga _{0.47} As	0.1μm	3×10 ¹⁹
cladding	p-InP	0.3μm	8×10 ¹⁸
	p-InP	0.5μm	1×10 ¹⁸
	p-InP	0.5μm	5×10 ¹⁷
	p-InP	0.3μm	2×10 ¹⁷
barrier	In _{0.53} Ga _{0.47} As	0.1μm	undoped
barrier	In _{0.53} Ga _{0.47} As	122nm	undoped
well	InAs _{0.97} N _{0.03}	3 nm	(4 period)
barrier	In _{0.53} Ga _{0.47} As	40nm	undoped
buffer	n-InP	126nm	undoped
buffer	n-InP	0.5μm	n-1×10 ¹⁸
substrate	n ⁺ -InP	0.5μm	n-1×10 ¹⁸

實驗中的氮成份係用(400)面的雙晶 X 光繞射圖譜，配合動態模擬曲線(RADS, Bede Scientific, U.K.)來決定。在材料光學特性研究上，所使用量測方法為低溫光激螢光(photo luminescence)法，使用波長 514.5 nm 之氬離子源雷射為激發光源。

三、 結果與討論

(一) 雙晶 X 光繞射圖譜

圖二為不同氮氣流量下 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，顯示由於氮原子的加入使樣品淨應變減小。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界面。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圖譜變差。由 X 光繞射譜假設無晶格鬆弛下動態模擬所決定的氮含量與氮氣流量關係圖顯示於圖三。如圖所示，樣品的氮含量大致地隨氮氣流量的增加而線性增加。所有樣品的氮含量則整理於表一。



圖二、不同氮氣流量下 InAsN/InGaAsP 10 週多層量子井樣品(400)面雙晶 X 光繞射圖譜

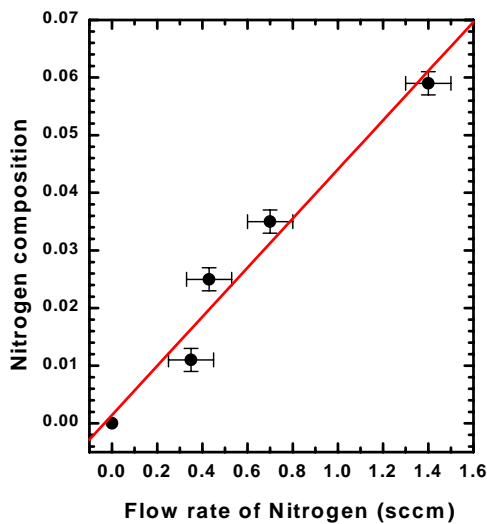
(二) 成長溫度的影響

圖四為樣品氮含量與長晶溫度關係圖。實驗中

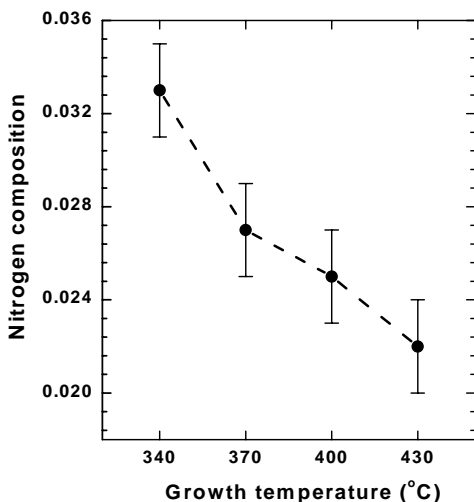
除長晶溫度外其餘成長條件皆固定不變，如圖四所示氮原子的嵌入隨長晶溫度的下降大致以線性增加。

(三) 熱退火處理後的低溫低溫光激螢光頻譜

圖五為經過熱退火處理過不同氮含量樣品 10K 下的光激螢光頻譜。

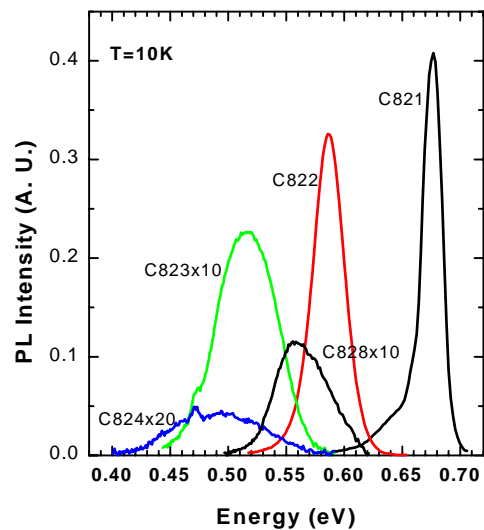


圖三、InAsN/InGaAsP 多層量子井樣品氮含量與氮氣流量關係圖

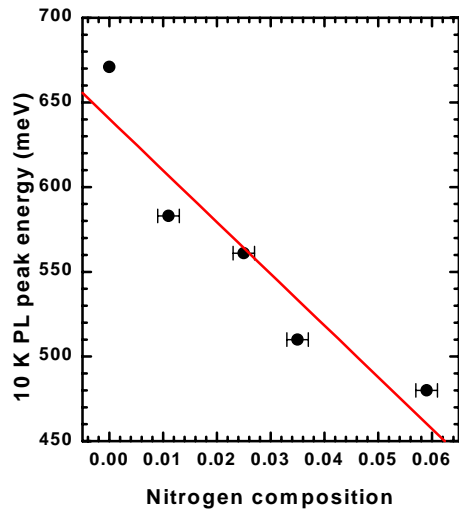


圖四、InAsN/InGaAsP 多層量子井樣品氮含量與長晶溫度關係圖

如圖所示，其峰值能量隨氮含量增加而減小，證實了 InAsN 材料的能隙縮減效應。前面提到，因為氮原子與砷原子大小差距極大，導致氮砷化銻材料可能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。雖然熱退火處理能有效地減少樣品在低溫下成長所產生的非發光性復合中心，但仍無法使含氮樣品中的缺陷完全排除。圖中顯示氮含量為 5.9% 的樣品其發光波長可達約 2.6 μm ，據我們所知這是目前為止在磷化銻基板上導價帶間躍遷最長的波長。圖六則為樣品發光能量位置與氮含量的關係圖。



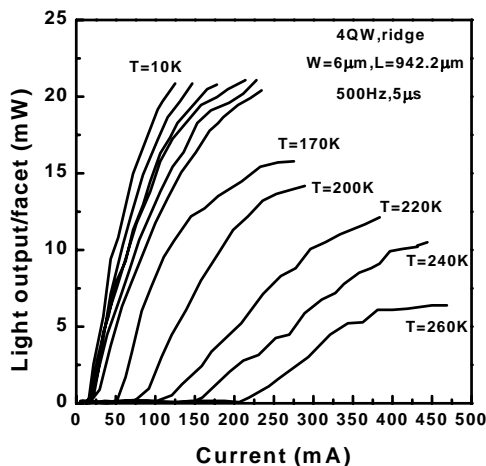
圖五、為經過熱退火處理過不同氮含量樣品 10K 下的光激螢光頻譜



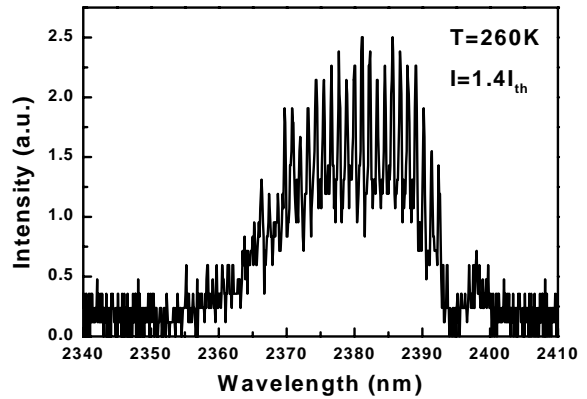
圖六、InAsN 多層量子井發光能量位置與氮含量的關係圖。

(四) InAsN 雷射初步實驗結果

在 InAsN 雷射元件特性方面，圖七為 $6\mu\text{m}$ 寬的脊狀波導雷射樣品在溫度 10K 到 260K 下脈衝模式之光輸出功率與所注入電流的關係圖 (L-I curves)，其中脈衝寬度與重複頻率分別為 $5\mu\text{s}$ 與 500 Hz。圖八顯示該雷射二極體在操作溫度 260K 時的共振波長可達 $2.38\mu\text{m}$ ，發光波長遠長於現有 InGaAs/InP、InAsP/InP 材料系統。



圖七、 $6\mu\text{m}$ 寬的脊狀波導雷射元件在溫度 10K 到 260K 下脈衝模式之光輸出功率與所注入電流的關係圖 (L-I curves)，其中脈衝寬度與重複頻率分別為 $5\mu\text{s}$ 與 500 Hz



圖八、在 1.4 倍起振電流、操作溫度 260K 時雷射元件共振光譜圖

四、總結

本文報告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界面。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。此外，樣品的發光強度亦隨氮含量的增加而減少，且半高寬也變大。另一方面，氮原子的嵌入效率隨長晶溫度的下降線性增加。此外，我們也報告了使用 InAsN 為主動層的雷射二極體工作表現，初期試製的 InAsN 雷射二極體在操作溫度 260K 時的共振波長可達 $2.38\mu\text{m}$ ，發光波長遠長於現有 InGaAs/InP、InAsP/InP 等材料系統之極限。

在國外，低含氮 III-V 化合物半導體材料的奇特物理現象除引起學術界注意外，工業界 (如 Hitachi、Rockwell、Infineon 等) 及一些軍方實驗室現也投入相當程度的人力及資源於其實際應用。目前在國內做 III-V-N 相關材料研究的人並不多，希望藉由本文的介紹能引起國內相關領域學者

專家對此一課題的興趣。

五、參考文獻

- [1]. M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, and K. Uomi, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron, **3**, 719, (1997).
- [2]. Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, S. Sato, F. Koyama and K. Iga, J. Appl. Phys. **84**, 6409, (1998).
- [3]. H. Naoi, Y. Naoi, and S. Sakai, Solid State Electron. **41**, 319, (1997).
- [4]. K. Iwata, H. Asahi, K. Asami and S. Gonda, J. Cryst. Growth **175/176**, 150, (1997).
- [5]. W. G. Bi and C. W. Tu, J. Appl. Phys. **80**, 1934, (1996).
- [6]. E. V. K. Rao, A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, and M. Juhel, Appl. Phys. Lett. **72**, 1409, (1998).
- [7]. S. Francoeur, G. Sivaraman, Y. Qiu, S. Nikishin, and H. Temkin, Appl. Phys. Lett. **72**, 1857, (1998).
- [8]. T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, F. Koyama, and K. Iga, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L298, (1999).
- [9]. S. Sato, Y. Osawa, T. Saitoh and I. Fujimura, Electron. Lett., **33**, 1386, (1997).
- [10]. C. Ellmers, F. Höhnsdorf, J. Koch, C. Agert, S. Leu, D. Karaiskaj, M. Hofmann, W. Stolz and W. W. Rühle, Appl. Phys. Lett., **74**, 2271, (1999).
- [11]. M. Kondow, S. Nakatsuka, T. Kitatani, Y. Yazawa and M. Okai, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5711, (1996).

輔仁大學物理系已獲教育部核准於 91 學年度增班(光電物理組), 為持續增強本系

之教學與研究品質, 於 91 年 8 月起將陸續增聘專任教師數名

(一)具物理與相關研究領域之博士學位者

(二)助理教授(含)以上之專任教師

(三)檢附資料:

(1)履歷表(含完整學經歷資料)

(2)最高學歷證書影本

(3)著作目錄與期刊論文抽印本 2~3 篇

(4)研究及教學計畫書

(5)推薦信二封; 或二位推薦人姓名、聯絡電話、地址、E-mail

(6)其他有利申請之資料

有意應徵者請將檢附資料於 91 年 3 月 22 日前寄至

242 台北縣新莊市中正路 510 號 輔仁大學物理系 華魯根 主任 收

E-mail: phys1004@mails.fju.edu.tw

Fax: (02)29021038

Tel: (02)29031111-2436