



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การหาลักษณะเฉพาะของวัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และสาร
กึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจากที่มีช่องว่างแถบพลังงานต่ำ

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สกุลธรรม เสนาะพิมพ์ และคณะ

ธันวาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การหาลักษณะเฉพาะของวัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และ
สารกึ่งตัวนำไนไตรด์เชิงซ้อนที่มีช่องว่างแถบพลังงานต่ำ

คณะผู้วิจัย	สังกัด
1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤษธรรม เสนาะพิมพ์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ศาสตราจารย์ ดร.เคนทาโร โอนาเบะ	มหาวิทยาลัยโตเกียว
3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤษฎี ทุ่งคะสมิต	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณนักวิจัยที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.เคนทาโร โอนาเบะ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤษณ์ ตุงคะสมิต สำหรับการให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่ทรงคุณค่า และการเสียสละเวลาในการดูแลให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีตลอดระยะเวลาโครงการฯ ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนโครงการวิจัยฯ ด้วยดีเสมอมา อีกทั้งยังได้จัดเวทีให้นักวิจัยได้มีโอกาสพบปะและรับคำแนะนำจากเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อผู้วิจัยเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนาผลงานวิจัยในอนาคต และขอขอบคุณนิติระดับปริญญาโท สาขาฟิสิกส์ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยจนกระทั่งโครงการวิจัยนี้ประสบความสำเร็จสูงมาก และทำให้ได้มีโอกาสเผยแพร่ผลงานทั้งในรูปแบบการนำเสนอในการประชุมวิชาการทั้งระดับชาติและนานาชาติ และการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติทั้งในฐานข้อมูล scopus และ ISI

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ.....	1
บทคัดย่อ	3
Abstract.	4
บทที่ 1 บทนำ	5
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	5
1.2 วัตถุประสงค์.....	6
1.3 ระเบียบวิธีวิจัย/ขอบเขตของวิจัย	6
1.4 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย	7
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9
บทที่ 2 ความรู้ที่เกี่ยวข้องและทฤษฎีการวิเคราะห์	10
2.1 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review) และเอกสารอ้างอิง.....	10
2.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึก	12
บทที่ 3 ชิ้นงานและเครื่องมือวิเคราะห์.....	19
3.1 ลักษณะ โครงสร้างของชิ้นงาน	19
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์.....	19
บทที่ 4 ผลการดำเนินงาน.....	31
บทที่ 5 กิจกรรมการวิจัย & Output	34
5.1 การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ	34
5.2 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในระดับนานาชาติ	34
บทที่ 6 ภาคผนวก	36
6.1 Reprint/manuscript-ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับ InGaAsN.....	34
6.2 Reprint/manuscript-ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับบ่อศักย์ InGaPN/GaP.....	62
6.3 Reprint/manuscript-ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับ InN	71

บทคัดย่อ

การหาลักษณะเฉพาะของวัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจางที่มีช่องว่างแถบพลังงานต่ำ

สกุลธรรม เสนาะพิมพ์ เคนทาโร โอนาเบะ และสุกคเณศ ดุงคะสมิต

งานวิจัยนี้รายงานผลการศึกษาเพื่อหาลักษณะเฉพาะของสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานต่ำ โดยจำแนกสารกึ่งตัวนำที่ศึกษาออกเป็น 2 กลุ่ม คือ วัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์ และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจางกลุ่ม III-V-ไนไตรด์ สำหรับสารกึ่งตัวนำกลุ่มแรกจะเน้นศึกษาชั้นฟิล์ม InN ที่มีโครงสร้างแบบคิวกิก ในขณะที่จะเน้นศึกษาชั้นฟิล์ม InGaAsN และ InGaPN สำหรับสารในกลุ่มที่สอง สารกึ่งตัวนำทั้งสองกลุ่มจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 0.6-1.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีความเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์เป็นเลเซอร์ไดโอด ที่ให้ความยาวคลื่น 1.3 และ 1.55 ไมโครเมตร เพื่อการประยุกต์ใช้ในการระบบ telecommunication

สำหรับสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์ ผู้วิจัยได้ตรวจสอบและวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างและคุณภาพผลึกของฟิล์มคิวกิก InN ที่ปลูกผลึกด้วยวิธีโมเลกุลาร์บีมเอพิเทกซ์อย่างเป็นระบบ พบว่ามีผลกระทบจากทั้งเงื่อนไขการปลูกผลึก คือ สภาพการปลูกผลึกที่มีอินเดียมและไนโตรเจนที่มากเกินไป และจากชั้นบัฟเฟอร์ ฟิล์มที่มีคุณภาพสูงและมีการเจือปนของโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัลในปริมาณที่ต่ำกว่าได้ถูกปลูกผลึกภายใต้สภาวะที่มีอินเดียมมากเกินไป นอกจากนี้ยังพบอีกว่า สำหรับการใส่คิวกิกแกเลียมไนไตรด์เป็นชั้นบัฟเฟอร์นั้น โครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัลในชั้นบัฟเฟอร์มีอิทธิพลอย่างมากต่อการก่อเกิดของโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัลและต่อคุณภาพของชั้นฟิล์ม c-InN ที่ถูกปลูกผลึกต่อเนื่องบนชั้นบัฟเฟอร์ ผลการวิจัยได้แสดงให้เห็นว่า เงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกผลึกและคุณภาพของชั้นบัฟเฟอร์ มีบทบาทสำคัญในการปลูกผลึกของฟิล์มคิวกิก InN ให้มีคุณภาพและความบริสุทธิ์ทางโครงสร้างที่สูงโดยปราศจากการก่อเกิดของโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนัล

สำหรับสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง ผู้วิจัยได้แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของชั้นสเตรทที่มีต่อการฟอร์มชั้นฟิล์มของทั้ง InGaAsN และ InGaPN โดยที่ทิศทางโครงสร้างผลึกของผิวชั้นสเตรทจะส่งผลต่อการเจือไนโตรเจนและอัตราการปลูกผลึกของฟิล์มซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงแสง

Abstract

Characterization of Narrow Band Gap III-Nitride and Dilute Nitride Semiconductor Materials

Sakuntam Sanorpim Kentaro Onabe and Sukkaneste Tungasmita

We report on a characterization of narrow bandgap semiconductor materials, which are divided into two groups, specifically group III-nitride semiconductors and dilute III-V-nitride semiconductors. The main material in the first group is cubic-phase InN, while InGaAsN and InGaPN alloy films are focused for the dilute III-V-nitride semiconductors. These semiconductors exhibit band gap in the range of 0.6-1.4 eV, which is suitable for 1.3 and 1.55 μm laser diodes (LDs) application in telecommunication system.

For group III-nitrides, the structural modification and crystal quality of the cubic InN films grown by molecular beam epitaxy (MBE) were systematically investigated and analyzed. The effects of the growth conditions, namely In- and N-rich conditions, and the buffer layer are established. The films with higher crystal quality and lower hexagonal phase inclusion were grown under the In-rich growth condition. It is also found that, with using c-GaN as a buffer layer, the hexagonal phase presented in the buffer layer greatly influences the hexagonal phase generation and crystal quality of the c-InN upper films. These results demonstrate that the In-rich growth condition and the crystal quality of the buffer layer play an important role in growing high cubic-phase purity c-InN films without generation of hexagonal phase structure.

For the dilute III-V-nitride semiconductors, we demonstrate the effects of substrate on the film formation of both InGaAsN and InGaPN. Substrate-surface-orientation was found to influence on both an incorporation of N and growth rate, which directly result in the optical properties of these dilute nitride materials.

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา:

การศึกษาลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของวัสดุที่เป็นบัลค์ (bulk) และที่มีโครงสร้างแบบควอนตัม (quantum structures) เช่นลักษณะเฉพาะทางโครงสร้าง (structural characteristic) ลักษณะเฉพาะทางแสง (optical characteristic) และลักษณะเฉพาะทางการขนส่ง (transport characteristic) มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในแง่ของการกำหนดวัสดุที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปพัฒนาเพื่อให้ได้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง เช่น ไดโอดเปล่งแสง (light emitting diode) ไดโอดผลิตแสงเลเซอร์ (laser diode) และเซลล์สุริยะ (solar cell) ซึ่งมีคุณสมบัติตรงต่อวัตถุประสงค์และเงื่อนไขสภาวะในการใช้งานประเภทต่างๆ โดยทั่วไป การศึกษาลักษณะเฉพาะดังกล่าวของวัสดุสารกึ่งตัวนำจะให้ข้อมูลใหม่ๆ ของสารกึ่งตัวนำที่เรียกว่า “พารามิเตอร์ของวัสดุ (material parameters)” ตัวอย่างเช่น โครงสร้างผลึก (crystal structure) ค่าคงที่โครงผลึก (lattice constant) ความเค้นและความเครียดในชั้นฟิล์มบาง ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (bandgap, E_g) ตลอดจนความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ของวัสดุต่างๆ

ในงานวิจัยนี้ จะเป็นการศึกษาต่อเนื่อง ของสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง เช่น อัลลอยกึ่งตัวนำแกเลียมอาร์เซไนด์ ไนไตรด์ (GaAsN alloy) ที่มีความเป็นไปได้สูงที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับการประดิษฐ์ ไดโอดผลิตแสงเลเซอร์ที่ให้ความยาวคลื่นในช่วง อินฟราเรด (infrared) หรือ แสงใต้แดง ($\lambda = 1300$ nm และ 1,550 nm) เพื่อประยุกต์ใช้กับงานด้านการส่งสัญญาณภายในเส้นใยนำแสง (optical fiber) ซึ่งผู้วิจัยได้สนใจศึกษาสารกึ่งตัวนำอินเดียมแกเลียมอาร์เซไนด์ไนไตรด์ (InGaAsN) และอินเดียมแกเลียมฟอสไฟด์ไนไตรด์ไนไตรด์ (InGaPN) โดยที่ สารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจางทั้ง 2 ดังกล่าว กำลังเป็นที่สนใจในหมู่นักวิชาการอย่างมาก เนื่องจากความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ของวัสดุที่มีลักษณะพิเศษเฉพาะ เช่น สามารถปรับค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) และค่าคงที่โครงผลึกให้มีขนาดเล็กลงได้โดยการเติมอะตอมของธาตุไนโตรเจน (N) ไปแทนที่อะตอมของธาตุหมู่ห้า เช่น อาร์เซนิก (As) และฟอสฟอรัส (P) ในตำแหน่งโครงผลึก (lattice site) เนื่องจากอะตอมของ N มีขนาดเล็กกว่าอะตอมของธาตุหมู่ห้าอื่นในตารางธาตุ ปัจจุบันการเติม N ให้มีความเข้มข้นสูงสามารถทำได้ยาก โดยทั่วไปปริมาณ N ที่สามารถเติมได้นั้นจะต่ำกว่าร้อยละ 3 ทำให้มีผลการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับอัลลอยกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจางมีน้อยมากทั้งทางด้านการทดลองและทางทฤษฎีเมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น

นอกจากการศึกษาวิฉัยลยถึงตัวนำไนไตรด์เจือจางดังกล่าวงานวิฉัยนี้ยังครอบคลุมถึงการศึกษาวิฉัยพารามิเตอร์ของวัสดุของสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม สาม-ห้า ไนไตรด์ (III-V nitrides) คือ InN ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงานต่ำประมาณ 0.6 – 0.8 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) เนื่องจากปัจจุบันยังช่องว่างแถบพลังงานของสารกลุ่มนี้ยังอยู่ระหว่างการตรวจสอบทำให้ไม่ทราบค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ถูกต้อง จากรายงานการวิฉัยพบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนี้จะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของอิเล็กตรอน (electron concentration) ในชั้นงานที่เตรียมได้ นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันยังให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ต่างกันอีกด้วย นักวิฉัยพบว่า InN สามารถปลูกให้มีโครงสร้างได้ทั้งแบบเฮกซะกอนัลและแบบคิวบิก ซึ่งการกำหนดโครงสร้างได้นั้นจะต้องอาศัยความรู้ในการปลูกผลึกแบบเอพิแทกซี ซึ่งจะต้องอาศัยคุณสมบัติของชั้นสเตรทช่วยในการปลูกผลึกของฟิล์มให้มีโครงสร้างตามที่ต้องการ

1.2 วัตถุประสงค์:

1. ศึกษาโครงสร้างผลึกพื้นฐานวัสดุสารกึ่งตัวนำ InN และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง InGaAsN และ InGaPN ที่ปลูกผลึกด้วยวิธี Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) และ/หรือ Molecular Beam Epitaxy (MBE)
2. ตรวจสอบและวิเคราะห์ถึงอิทธิพลของ In และ N ต่อความบกพร่องเชิงโครงสร้างในระดับไมโครและนาโน (micro-nano-structural defects) ที่เกิดขึ้นในฟิล์มบางและโครงสร้างแบบควอนตัม (quantum structures) ที่มีวัสดุพื้นฐานเป็นสารกึ่งตัวนำ InN และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง GaAsN InGaAsN และ InGaPN
3. ตรวจสอบสมบัติทางแสงของของวัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์ คือ InN และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง InGaAsN และ InGaPN
4. ตรวจสอบและวิเคราะห์อิทธิพลของ N และ In ที่มีต่อพารามิเตอร์ของวัสดุ (material parameters) ของวัสดุสารกึ่งตัวนำ InN และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง InGaAsN และ InGaPN เช่น การผ่อนคลายความเครียด ขนาดโครงสร้างผลึก และค่าช่องว่างแถบพลังงาน เป็นต้น
5. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ของวัสดุแต่ละชนิดเพื่อใช้ในการกำหนดคุณสมบัติสำหรับการประยุกต์ใช้ต่อไป

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถจำแนกชนิดโครงสร้างผลึกและความบกพร่องเชิงโครงสร้างที่เกิดขึ้นในฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง
2. สามารถอธิบายลักษณะการเกิดความบกพร่องเชิงโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง
3. ได้องค์ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของ GaAsN เพื่อการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เปล่งแสงชนิดความยาวคลื่นยาว
4. พัฒนาเทคนิคในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงตลอดจนสมบัติการขนส่งของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง
6. เพื่อเป็นพื้นฐานต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมผลิตฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำในอนาคต

บทที่ 2 ความรู้ที่เกี่ยวข้องและทฤษฎีการวิเคราะห์

2.1 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review) และเอกสารอ้างอิง

ปัจจุบัน ความก้าวหน้าในการปลูกผลึกของวัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์ เช่น InN และ InGaN และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง เช่น อัลลอยกึ่งตัวนำ (In)GaAsN และ (In)GaPN ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงาน (energy band-gap, E_g) แคบ เป็นปัจจัยสำคัญที่นำไปสู่การพัฒนาคุณภาพและประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดให้แสง [1 - 6] โดยเฉพาะการพัฒนาและประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดให้แสงที่อาศัยเทคโนโลยีการปลูกผลึกของวัสดุสารกึ่งตัวนำดังกล่าวและการเตรียมให้มีโครงสร้างที่เป็นแบบควอนตัม (quantum structures) จากการศึกษาวิจัย อัลลอยกึ่งตัวนำ InGaN ที่มีปริมาณความเข้มข้นของแกเลียม (Ga) ผสมอยู่น้อยกว่าร้อยละ 20 และอัลลอยกึ่งตัวนำ InAsN และ GaAsN ที่มีปริมาณความเข้มข้นของไนโตรเจน (N) ผสมอยู่อย่างเจือจางนั้น เป็นที่สนใจในกลุ่มนักวิชาการเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถปรับค่าช่องว่างแถบพลังงานซึ่งให้ความยาวคลื่นอยู่ในช่วงอินฟราเรด (infrared) หรือ แสงได้แดง ที่มีความเป็นไปได้สูงที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง เช่น ไดโอดเปล่งแสง (light emitting diode) ไดโอดผลิตแสงเลเซอร์ (laser diode) และเซลล์สุริยะ (solar cell) ประสิทธิภาพสูง โดยในงานวิจัยนี้จะแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ การหาลักษณะเฉพาะของวัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์ และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจางที่มีช่องว่างแถบพลังงานต่ำ

โดยในส่วนที่หนึ่งนั้นจะเน้นศึกษาสารกึ่งตัวนำ InN และ InGaN ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม III-ไนไตรด์ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานต่ำในช่วง 0.6-1.0 อิเล็กตรอนโวลต์ [5, 6] ทำให้มีความเป็นไปได้สูงในการนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ส่งสัญญาณในเส้นใยแก้วนำแสง (optical fiber) เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานที่มีความยาวคลื่นในช่วงที่ทำให้เกิดการสูญเสียของสัญญาณน้อยที่สุด (1300 nm และ 1550 nm) InN สามารถสังเคราะห์ได้ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1938 โดย Juza และ Hahn และในปี ค.ศ. 1974 Trainor และ Rose สามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงานได้เป็น 1.7 อิเล็กตรอนโวลต์ (electron volt, eV) และหลังจากนั้นได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้ทำการทดลองหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ InN พบว่าค่าที่ได้อยู่ในช่วง 1.7 ถึง 2.1 eV แต่ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่เป็นที่ยอมรับคือ 1.9 eV โดยเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าช่องว่างแถบพลังงานดังกล่าวเป็นวิธีการดูดกลืนแสง (optical absorption) แต่ในช่วง 3-5 ปีที่ผ่านมาเทคโนโลยีการปลูกฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ InN ได้รับการพัฒนาเป็นอย่างมาก

ทำให้สามารถปลูกผลึกของ InN ที่มีความบริสุทธิ์สูง[6] และทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่วัดได้เปลี่ยนแปลงไป โดยปัจจุบันค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้รับการยอมรับอยู่ในช่วง 0.7-0.8 eV (1550-1780 nm) และโดยการเติมธาตุแกเลียม (Ga) ในโครงผลึกของ InN ยังมีผลทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดโตขึ้น โดยการเติม Ga ในปริมาณความเข้มข้นร้อยละ 0 – 100 แทนที่อะตอม In สามารถเพิ่มค่าช่องว่างแถบพลังงานจาก 0.7-0.8 eV เป็น 3.5 eV ที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับในส่วนที่สองนั้นเน้นศึกษาลักษณะเฉพาะของสารกึ่งตัวนำในไตรด์เจือจาง เช่น InAsN GaAsN GaPN InGaAsN และ InGaPN เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงาน (band-gap energy) แคบอยู่ในช่วง 0.35-1.9eV [1 - 4] ขึ้นอยู่กับสารกึ่งตัวนำหลัก (host materials เช่น GaAs, InAs และ GaP เป็นต้น) ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่นำไปสู่การพัฒนาคุณภาพและประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดให้แสง โดยเฉพาะการพัฒนาและประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดให้แสงที่อาศัยเทคโนโลยีของวัสดุสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม III-V เช่น InP GaAs และ GaP และการประยุกต์ใช้โครงสร้างที่เป็นแบบควอนตัม (quantum structures) การศึกษาวิจัยสารผสมกึ่งตัวนำ GaAsN ที่มี N ผสมอยู่อย่างเจือจางนั้น เป็นที่สนใจในกลุ่มนักวิชาการเป็นอย่างมาก เนื่องจากการเจือ N เพียง 1.0 เปอร์เซ็นต์แทนที่ตำแหน่งของ As ในโครงสร้างผลึกของ GaAs ส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงานลดลงอย่างรวดเร็วและมีนัยสำคัญ ทำให้สามารถระบุได้ว่าสารผสมกึ่งตัวนำ GaAsN นี้มี band-gap bowing สูง หรือ ช่องว่างแถบพลังงานของสารผสมกึ่งตัวนำนี้แปรผันกับปริมาณ N ที่เจืออยู่แบบพาราโบลา (parabola) ซึ่งให้สเปกตรัมในช่วง อัลตราไวโอเลต (ultraviolet) ถึงแสงใต้แดง (infrared) การค้นพบนี้เป็นส่วนสำคัญที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดให้แสง ยิ่งไปกว่านั้น คุณสมบัตินี้ยังสามารถใช้ประยุกต์กับการเตรียมโครงสร้างแบบควอนตัมเวลที่มี Band offset กว้าง และยังมีจุดเด่นในเรื่องของการรักษาเสถียรภาพของเลเซอร์ไดโอดที่ให้แสงที่มีความยาวคลื่นมาก

เอกสารอ้างอิง

- [1] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa and M. Okai, IEEE, J. Select. Topics Quantum Electron **3** (1997) 719.
- [2] M. R.Gokhale, J. Wei, H. Wang and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **74**(9) (1999) 1287.

- [3] P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, P. R. Sharps and H. Q. Hou, J. R. Laroche and F. Ren, Appl. Phys. Lett. **76(19)** (2000) 2788.
- [4] G. Biwa, H. Yaguchi, K. Onabe and Y. Shiraki, J. Crystal. Growth **195** (1998) 574.
- [5] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E.Haller, Hai Lu, William J. Schaff, Yoshiki Saito and Yasushi Nanishi, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 3967.
- [6] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, Japanese Journal of Applied Physics **42** (2003), 2549.

2.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึก

2.2.1 โครงสร้างผลึก

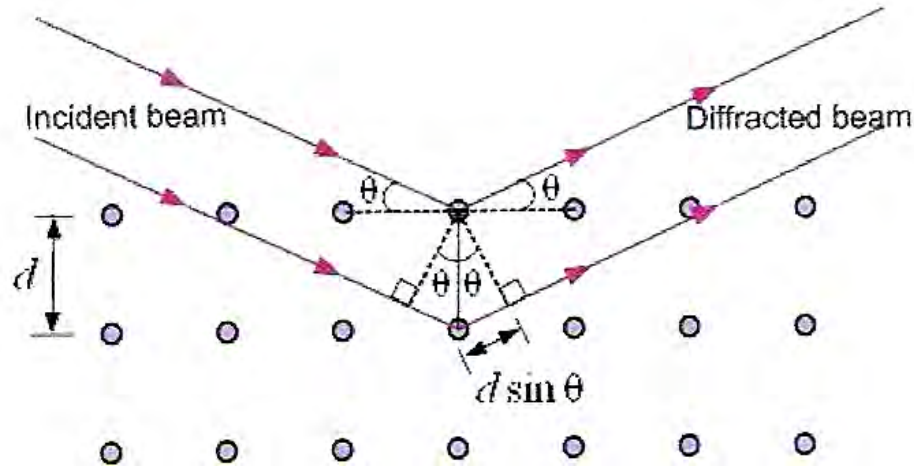
โครงสร้างผลึก (crystal structure) นั้นประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลักได้แก่ แลตทิซ (lattice) และ เบซิส (basis) ประกอบรวมอยู่ด้วยกัน โดยมีนิยามดังนี้

แลตทิซ คือ กลุ่มของจุดในจินตภาพที่เรียงตัวกันเป็นระเบียบแบบซ้ำ หรือเรียงตัวเป็น “คาบ” ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดชนิดของโครงสร้างผลึก

เบซิส คือ อะตอมเดี่ยว อะตอมคู่ หรือกลุ่มของอะตอมที่วางอยู่บนจุดแลตทิซ

2.2.2 กฎของแบรกก์

กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ใช้อธิบายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงผลึก โดยการเลี้ยวเบนนี้เกิดจากอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างรังสีเอกซ์กับอิเล็กตรอนที่กระจายตัวอยู่รอบ ๆ อะตอม ลวดลายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกมาจะขึ้นอยู่กับการเรียงตัวของอะตอม กฎของแบรกก์นี้ได้ตั้งขึ้นโดยนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ คือ W. H. Bragg และ W. L. Bragg ในปี พ.ศ. 2455 (ค.ศ. 1912) กฎนี้ได้แสดงให้เห็นถึงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงผลึกด้วยการสะท้อน ซึ่งเป็นการค้นพบที่มีประโยชน์อย่างมากทำให้เราสามารถศึกษาโครงผลึกของวัสดุต่าง ๆ ได้สะดวกมากขึ้น ไม่จำเป็นต้องทำลายชิ้นงานด้วยการขีดให้บาง การค้นพบนี้ทำให้นักวิจัยทั้งสองได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ ในปี พ.ศ. 2458 (ค.ศ. 1915) โดยได้ศึกษา



รูปที่ 2.1 ภาพจำลองการสะท้อนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) จากระนาบผลึกที่มีระยะห่างกัน d ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างระยะเดินทางของรังสีเอกซ์ เท่ากับ $2d \sin \theta$

โครงสร้างของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) สังกะสีซัลไฟด์ (ZnS) และเพชร (Diamond) และได้เสนอแนวคิดที่เราสามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยชั้น (layer) หรือ ระนาบ (plane) ของอะตอมซึ่งมีลักษณะการเรียงตัวเป็นคาบอย่างเป็นระเบียบสามารถสะท้อนรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ โดยที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ผลรวมของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากระนาบต่าง ๆ ดังกล่าวจะมีความเข้มสูง ถ้าความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากระนาบผลึกที่อยู่เคียงข้างกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 และสามารถเขียนสมการได้เป็น

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

- เมื่อ d_{hkl} เป็นระยะห่างของระนาบผลึก (hkl) ของจุดแลตทิซในโครงสร้างผลึก
 θ เป็นมุมระหว่างระนาบของผลึกกับทิศทางของรังสีเอกซ์
 λ เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
 n เป็นลำดับที่ของรีฟรอยการเลี้ยวเบนเทียบกับจุดสว่างกลาง

โดยสมการนี้จะเกิดขึ้นจริงก็ต่อเมื่อ $\lambda \leq 2d$ เนื่องจากระยะห่างระหว่างระนาบผลึกในโครงสร้างผลึกอยู่ในหน่วยอังสตรอม (Å) จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้รังสีเอกซ์ ซึ่งมีความยาวคลื่นในหน่วยอังสตรอมตรงตามเงื่อนไขข้างต้น ถูกนำมาใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึก

2.2.3 แฟกเตอร์โครงสร้าง

แฟกเตอร์โครงสร้าง (Structure factor หรือ S_G) มีความสำคัญอย่างมากในการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงผลึก เนื่องจากแฟกเตอร์โครงสร้างจะเป็นตัวกำหนดระนาบผลึกที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากความรู้ทางด้านฟิสิกส์ของแข็งแฟกเตอร์โครงสร้างหมายถึง “ผลรวมของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอิเล็กตรอนทั้งหมดที่อยู่ภายในหน่วยเซลล์” แสดงดังสมการ

$$S_G = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.2)$$

เมื่อ $\vec{G}$ คือ เวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice vector) และพบว่าความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ มีการเปลี่ยนแปลงค่าไปตามตำแหน่ง $\vec{r}$ ต่าง ๆ เกี่ยวเนื่องกับตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์ ในกรณีนี้ รังสีเอกซ์จะกระเจิงเนื่องจากอิเล็กตรอน ที่กระจายตัวอยู่รอบ ๆ อะตอม ซึ่งจะมีลักษณะเป็นกลุ่มเมฆอิเล็กตรอน (electron cloud) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ดังนั้นจะสามารถอธิบายการกระจายตัวของอิเล็กตรอนได้ดังสมการ

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_j n_j(\vec{r}_{0j}) \\ n(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^j n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (2.3)$$

โดย n_j เป็นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของอะตอมตัวที่ j ภายในหน่วยเซลล์
 j เป็นจำนวนของอะตอมภายในเซลล์
 $\vec{r}_j$ เป็นเวกเตอร์ที่ชี้ไปยังอะตอมตัวที่ j ภายในหน่วยเซลล์
 $\vec{r}_{0j}$ เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของอะตอม
 $\vec{r}$ เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของอิเล็กตรอนเมื่อเทียบกับจุดกำเนิด

แทนสมการ (2.3) ลงในสมการ (2.2)

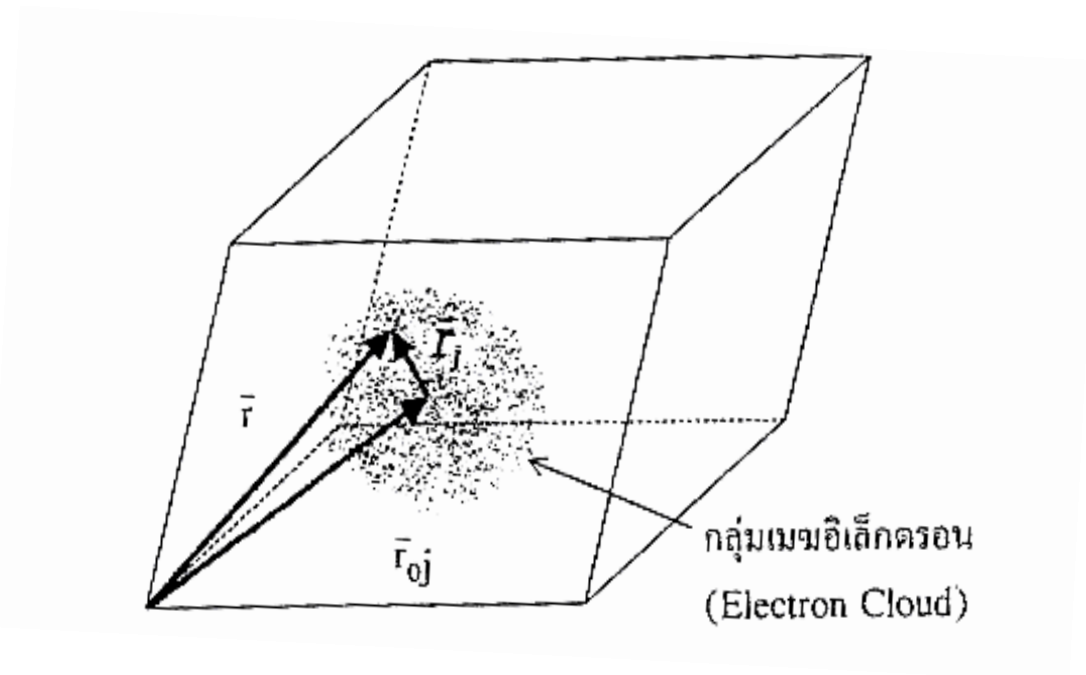
$$S_G = \sum_{j=1}^j \int dV n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

$$S_G = \sum_{j=1}^j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho})$$

เมื่อ $\vec{\rho} = \vec{r}_0 - \vec{r}_j$

$$S_G = \sum_{j=1}^j f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.4)$$

เมื่อ $f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho})$ โดยเรียก f_j ว่าแฟกเตอร์การกระเจิงของอะตอม (Atomic scattering factor) ซึ่งหมายถึงผลรวมของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอิเล็กตรอนของอะตอมตัวที่ j ภายในหน่วยเซลล์ ซึ่งค่า f_j นี้เป็นสมบัติเฉพาะของอะตอมสำหรับแต่ละธาตุ เมื่อกำหนดเวกเตอร์บอกตำแหน่ง



รูปที่ 2.2 แบบจำลองแสดงความสัมพันธ์ $\vec{r} = \vec{r}_{0j} + \vec{r}_j$ ของกลุ่มเมฆอิเล็กตรอนรอบอะตอม [7]

ของอะตอมตัวที่ j ภายในหน่วยเซลล์มีค่าเท่ากับ $\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3$ โดยที่ $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ เพราะว่า $\vec{r}_j$ อยู่ภายในหน่วยเซลล์ ส่วนเทอมหลังของสมการ (2.4) คือ $\exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j)$ แสดงถึงความต่างเฟสของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากอะตอมแต่ละตัวในหน่วยเซลล์ จะเขียนใหม่ได้ดังนี้ โดยแทนเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ จะได้

$$\begin{aligned}\exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) &= \exp\{-i(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3)\} \\ \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) &= \exp\{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\}\end{aligned}\quad (2.5)$$

แทนสมการ (2.5) ลงในสมการ (2.4) จะได้

$$S_G = \sum_{j=1}^j f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (2.6)$$

โดยที่ x_i, y_i, z_i เป็นตำแหน่งของอะตอมภายในหน่วยเซลล์ และ h, k, l เป็นดัชนีมิลเลอร์ของระนาบซึ่งมีค่าเป็นจำนวนเต็ม จากสมการ (2.6) จะพบว่ามีระนาบที่เหมาะสมบางระนาบเท่านั้นที่ทำให้ S_G มีค่า ดังนั้นถ้าเลือกระนาบที่เหมาะสมจะทำให้ได้ค่า S_G สูงสุด

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นรังสีเอกซ์และแฟกเตอร์โครงสร้างจะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$I \propto N^2 S_G^2 \quad (2.7)$$

โดยที่ N เป็นจำนวนหน่วยเซลล์ในผลึก ดังนั้นจะสังเกตได้ว่าถ้าฉายรังสีเอกซ์เข้าไปในระนาบของผลึกและต้องการให้เห็นความเข้มการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สูงสุดจะต้องเลือกระนาบที่ให้ค่าแฟกเตอร์โครงสร้างสูงสุด ดังนั้นการเลือกระนาบที่จะให้เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงเป็นเรื่องที่สำคัญมาก

เนื่องจากในโครงงานนี้เราจะศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากชิ้นงาน GaAs และ InGaAsN ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบ เป็นแบบ face center cubic เมื่อพิจารณาในกรณีของ GaAs พบว่าในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วยอะตอมทั้งหมด 8 อะตอม คืออะตอมของ แกลเลียม (Ga) 4 อะตอม และอะตอมของอาร์เซนิก (As) 4 อะตอม โดยแต่ละอะตอมจะมีตำแหน่งในหน่วยเซลล์ดังนี้

$$Ga : 000 ; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 ; \frac{1}{2}0\frac{1}{2} ; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$As : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} ; 00\frac{1}{2} ; 0\frac{1}{2}0 ; \frac{1}{2}00$$

โดยการแทนค่าตำแหน่งของแต่ละอะตอมลงในสมการ (2.6) และกำหนดให้ f_{Ga} คือ แฟกเตอร์การกระเจิงของอะตอมแกลเลียม f_{As} คือ แฟกเตอร์การกระเจิงของอะตอม As จะได้ดังสมการ

$$S_G = f_{Ga} \{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}\} +$$

$$f_{As} \{(-1)^{h+k+l} + (-1)^l + (-1)^k + (-1)^h\}$$

$$= f_{Ga} \{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}\} +$$

$$f_{As} (-1)^{h+k+l} \{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}\}$$

$$= \{f_{Ga} + f_{As} (-1)^{h+k+l}\} \{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}\}$$

$$S_G = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$= f_{Ga} \{\exp[-i2\pi(0+0+0)] + \exp\left[-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k\right)\right] +$$

$$\exp\left[-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l\right)\right] + \exp\left[-i2\pi\left(\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right]\}$$

$$+ f_{As} \{\exp\left[-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right] + \exp\left[-i2\pi\left(\frac{1}{2}l\right)\right] +$$

$$\exp\left[-i2\pi\left(\frac{1}{2}k\right)\right] + \exp\left[-i2\pi\left(\frac{1}{2}h\right)\right]\}$$

จะได้ $S_G = 4(f_{Ga} + f_{As})$ เมื่อ h, k, l เป็นเลขคู่ทั้งหมด

$S_G = 4(f_{Na} - f_{Cl})$ เมื่อ h, k, l เป็นเลขคี่ทั้งหมด

$S_G = 0$ เมื่อ h, k, l เป็นเลขคู่หรือเลขคี่ผสมกัน

พบว่าในการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ผ่านโครงสร้างผลึกของ GaAs นั้น ค่าของแฟกเตอร์โครงสร้างสำหรับ
ระนาบที่มีดัชนีเป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกันจะมีเป็นศูนย์ คือ $S_G = 0$ แต่สำหรับระนาบที่มีดัชนีเป็นเลขคู่
หรือเลขคี่ทั้งหมดนั้นจะให้แฟกเตอร์โครงสร้างที่มีค่า $S_G \neq 0$ โดยระนาบที่มีดัชนีเป็นเลขคู่ทั้งหมดจะให้
ค่าของแฟกเตอร์โครงสร้างสูงสุด

บทที่ 3 ชิ้นงานและเครื่องมือวิเคราะห์

ในบทที่ 3 นี้จะอธิบายถึงลักษณะโครงสร้างของชิ้นงานที่ใช้ในการศึกษา นอกจากนี้ยังจะได้อธิบายถึงหลักการและองค์ประกอบของเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ คือ เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง (High Resolution X-ray Diffraction หรือ HRXRD) กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงระหว่างอะตอม (atomic force microscope หรือ AFM) และกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (optical microscopy)

3.1 ลักษณะโครงสร้างของชิ้นงาน

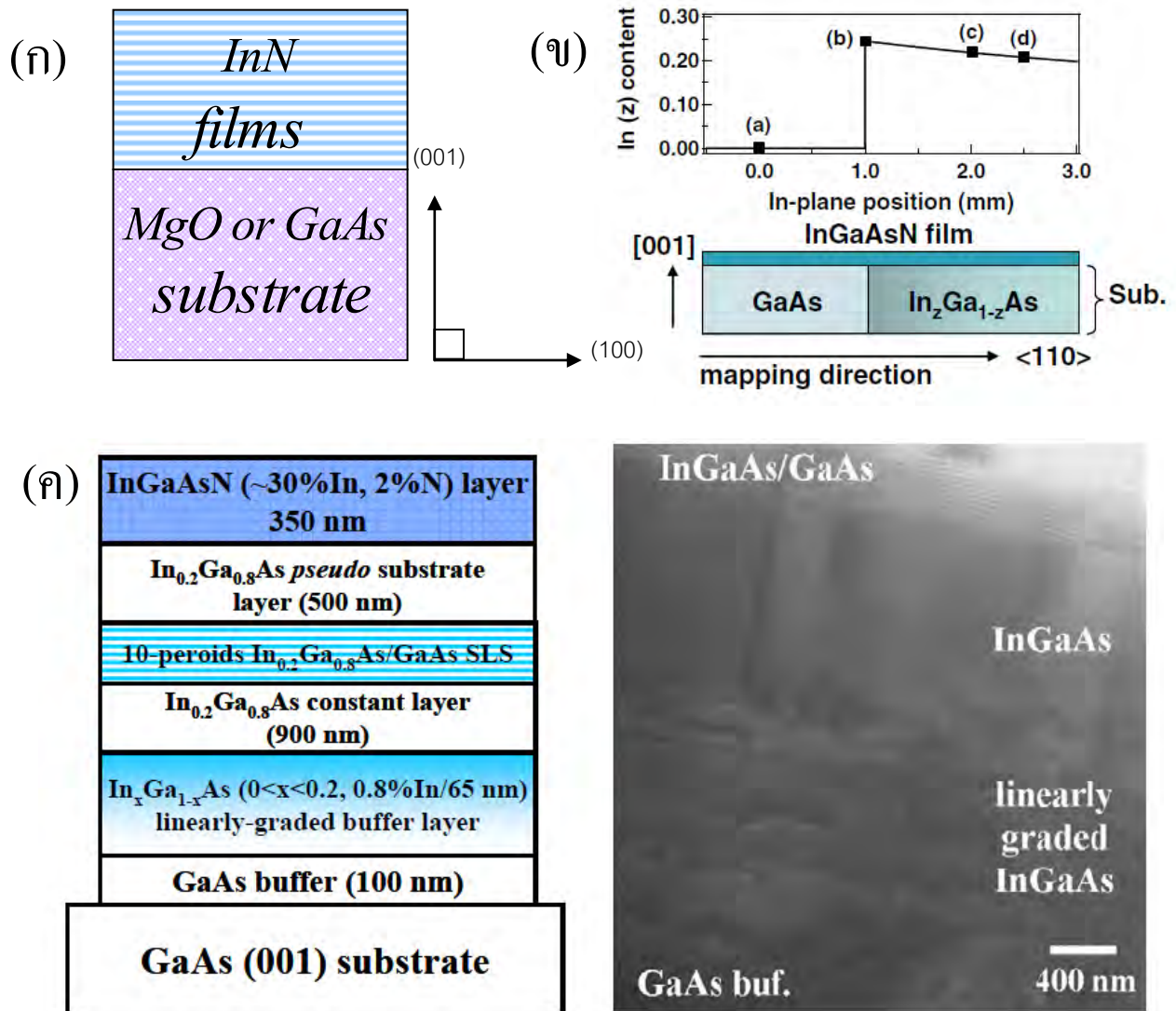
ชิ้นงานที่ใช้ในการศึกษาเป็นฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ InN ที่ปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรท GaAs และ MgO ผิวระนาบ (001) และฟิล์มบาง InGaAsN และบ่อศักย์ InGaPN/GaP ที่ถูกปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรท InGaAs และ GaP ที่มีผิวระนาบ (001) ตามลำดับโดยชิ้นงานทั้งหมดได้รับอนุเคราะห์จากภาควิชาวัสดุขั้นสูง มหาวิทยาลัยโตเกียว นครโตเกียว และภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยไซตะมะ เมืองไซตะมะ ประเทศญี่ปุ่น ฟิล์มบาง InN ถูกเตรียมด้วยวิธี molecular beam epitaxy (MBE) (รูปที่ 3.1 (ก)) และฟิล์มบาง InGaAsN (รูปที่ 3.1(ข) และ (ค))และ บ่อศักย์ InGaPN/GaP (รูปที่ 3.1 (ง)) ได้ถูกเตรียมด้วยวิธีเมทัลลอร์แกนิกเฟสเอพิตอกซี (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy หรือ MOVPE) ซึ่งทั้งสองวิธีเป็นเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำให้มีลักษณะการเรียงตัวของชั้นอะตอมเป็นแบบเอพิตอกซี ซึ่งมีความเป็นระเบียบสูง

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์

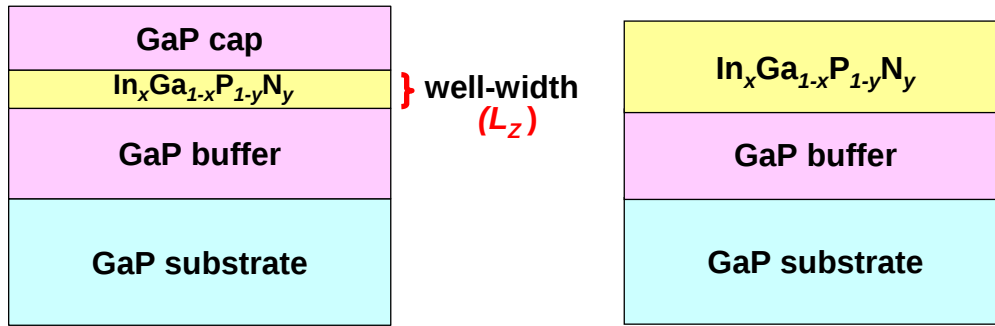
3.2.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง

ความสำคัญและความหมาย

แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่อยู่ภายในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จะทำหน้าที่กำเนิดรังสีเอกซ์เพื่อใช้ในการตรวจสอบชิ้นงาน โดยความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดนี้จะมีหลายค่าความยาวคลื่น ดังแสดงในรูปที่ 3.3 (ก) จะเห็นว่าความเข้มของรังสีเอกซ์ในช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ชั้น K_α จะมีความเข้มสูงสุดเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ชั้นอื่น ดังนั้นสำหรับการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เราจะเลือกใช้เฉพาะความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ชั้น K_α เท่านั้น แต่เนื่องจากรังสีเอกซ์ชั้น K_α ประกอบไปด้วยรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 1}$ และรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 2}$ ที่มีความยาวคลื่นแตกต่างกันเล็กน้อย ดังแสดงใน



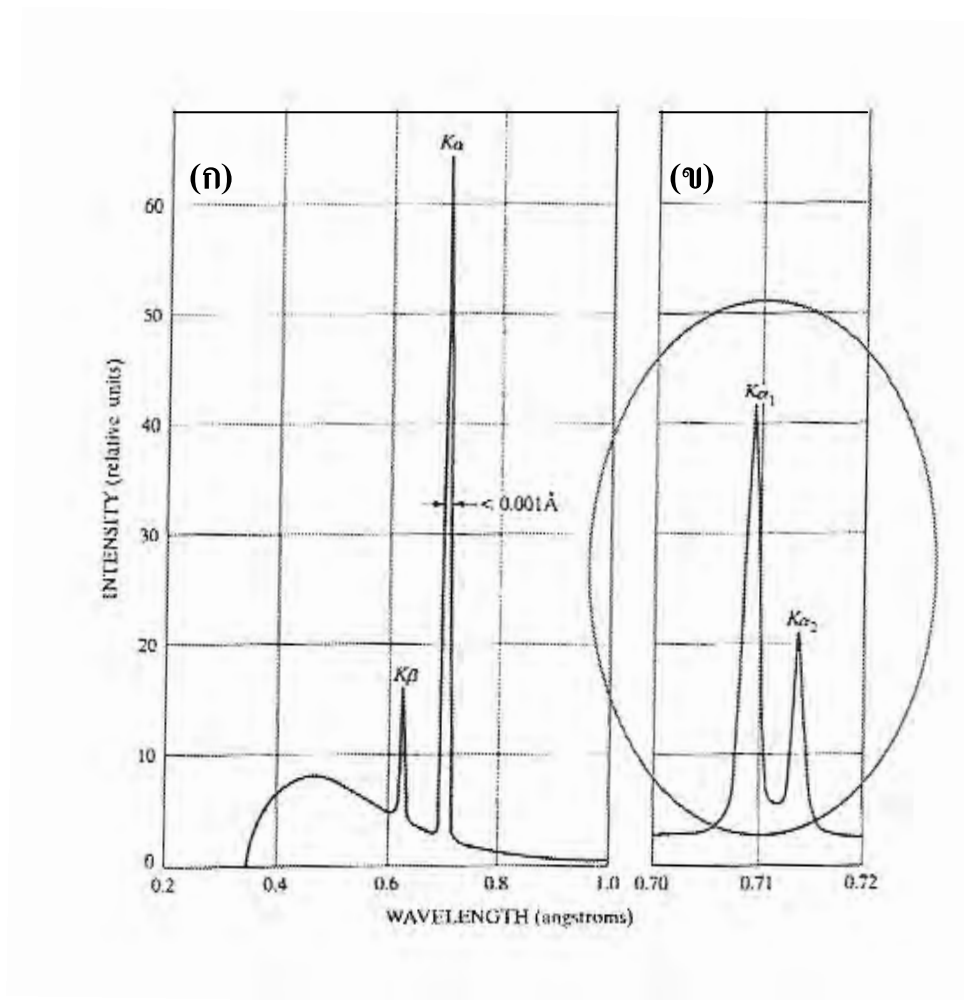
รูปที่ 3.1 (ก) ภาพจำลอง โครงสร้างของชิ้นงานฟิล์มบางคิวกิก InN ที่ถูกปลูกผลึกเป็นแบบเอพิแทกซ์ลงบนชั้นสเตรท MgO หรือ GaAs ที่มีผิวระนาบ (001) เฉพาะฟิล์มที่ปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรท MgO จะมีชั้นบัฟเฟอร์คิวกิก GaN คั่นระหว่างฟิล์มกับชั้นสเตรท และ (ข, ค) ฟิล์มบาง InGaAsN ที่ปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรท InGaAs ผิวระนาบ (001) ที่มีค่าความเข้มข้นของ In แบบ grading ในแนวนอนและแนวตั้งตามลำดับ



Single quantum well (SQW)

Bulk film

รูปที่ 3.2 บ่อศักย์เดี่ยว InGaPN/GaP ที่ปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรท GaP ผิวระนาบ (001)



รูปที่ 3.3 แสดงความเข้มของรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดที่อยู่ภายในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รูปที่ 3.3 (ข) ทำให้เมื่อตรวจสอบชิ้นงานด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้ สำหรับระยะระหว่างระนาบของผลึกที่เท่ากัน จะปรากฏความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากชิ้นงานที่คำนวณเลี้ยวเบนต่างกัน 2 ค่า ซึ่งจะแยกออกจากกัน ปรากฏการณ์นี้เกิดเนื่องมาจากกฎของแบรกก์ $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ เมื่อ λ มี 2 ค่าที่ต่างกันเล็กน้อย จะส่งผลให้เกิดมุมเลี้ยวเบน ที่มี 2 ค่าที่ต่างกันเล็กน้อย แต่สำหรับการทดลองจริงโครงสร้างผลึกอาจไม่สมบูรณ์เหมือนในกรณีอุดมคติ ทำให้ระยะระหว่างระนาบของผลึกที่คิดว่าควรจะเท่ากันนั้นเกิดการกระจายตัวเล็กน้อย โดยการกระจายตัวของระยะห่างระหว่างระนาบจะส่งผลให้ความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แยกออกจากกันด้วยค่ามุมที่แตกต่างกัน 2 ค่าตามที่ได้อธิบายสำหรับกรณีอุดมคติเกิดรวมกันที่ค่ามุมเดียว ดังนั้นในการคำนวณหาระยะระหว่างระนาบของผลึกจึงต้องใช้ค่าความยาวคลื่นเฉลี่ยของรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 1}$ และ $K_{\alpha 2}$ ทำให้ระยะระหว่างระนาบผลึกที่คำนวณได้มีความคลาดเคลื่อนสูง

จะเห็นว่าสำหรับผลึกที่มีการกระจายตัวของระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกเล็กน้อย เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ใช้รังสีเอกซ์ที่มีช่วงความกว้างของความยาวคลื่นมากจะไม่สามารถบอกถึงการกระจายตัวของระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกได้อย่างถูกต้อง ทั้งนี้เนื่องมาจากความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์จากเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังกล่าวมีทั้งรังสีเอกซ์ชั้น $K_{\alpha 1}$ และ $K_{\alpha 2}$ ดังนั้นถ้ารังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นค่าเดียวหรือช่วงความกว้างของความยาวคลื่นแคบมากจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในการแยกระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกที่มีค่าแตกต่างกันเล็กน้อยนี้ได้ ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้จึงทำให้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงเกิดขึ้น

อย่างไรก็ตามการพัฒนาเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยการเพิ่มตัวแยกแสงเอกรงค์ (monochromator) สำหรับกรองรังสีเอกซ์เพื่อให้ได้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวหรือให้มีช่วงของความยาวคลื่นแคบที่สุดนั้น มีข้อจำกัดประกอบเพียงหนึ่งเดียวที่จะทำให้เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สำหรับ “เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงที่สมบูรณ์” ได้ โดยหลักการที่สำคัญสำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง คือ “การทำให้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์อยู่ภายใต้เงื่อนไขที่ใกล้เคียงกับเงื่อนไขของแบรกก์มากที่สุด” ดังนั้น การพัฒนาระบบการปรับฐานวางชิ้นงานเพื่อให้สามารถปรับหาระนาบที่สอดคล้องกับเงื่อนไขของแบรกก์ได้อย่างอิสระจึงเป็นประเด็นที่สำคัญด้วยเช่นกัน และสุดท้ายจะต้องพัฒนาระบบการเก็บข้อมูลของการเลี้ยวเบนของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ให้มีความละเอียดสูงสุด โดยปัจจุบันความละเอียดสูงสุดที่สามารถบันทึกได้นั้น มีค่าถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 คือ 0.0002 องศา

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงนั้นนิยมนำไปประยุกต์ใช้สำหรับการตรวจสอบชิ้นงานที่มีความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกสูง เช่น ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำที่ปลูกแบบเอพิแทกซี เป็นต้น

หลักการของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงเป็นเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ทำให้ข้อมูล เช่น ค่าคงที่โครงสร้างผลึก ที่ได้จากการทดลองมีความแม่นยำสูงถึงทศนิยมตำแหน่งที่สามสำหรับผลึกที่มีความสมบูรณ์สูง และมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการตรวจสอบการกระจายตัวของระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกถึงแม้ว่าระยะระหว่างระนาบของผลึกนั้นจะมีค่าใกล้เคียงกัน จากกฎของแบรกก์ สำหรับรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวหรือช่วงความกว้างของความยาวคลื่นแคบมาก จะได้ว่า

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ Δd เป็นความคลาดเคลื่อนของระยะระหว่างระนาบของอะตอมในโครงสร้างผลึก

$\Delta \lambda$ คือช่วงความกว้างของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

$\Delta \theta$ คือการกระจายตัวของมุม

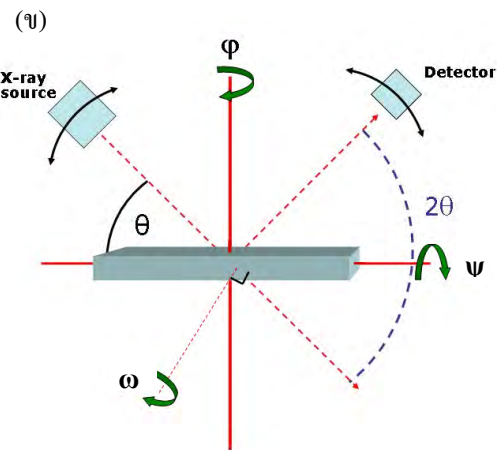
จากสมการจะเห็นว่าเมื่อค่า $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ มีค่าน้อยจะส่งผลให้ มีค่า $\frac{\Delta d}{d}$ น้อยด้วย ตัวอย่างเช่น รังสีเอกซ์ที่มาจากทองแดง (Cu) สำหรับเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ใช้ในงานทั่วไป จะมีค่า $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 10^{-3}$ ส่วนเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงนั้นจะมีค่า $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$ (จากหนังสือ Thin Film Analysis by X-ray Scattering ของ Mario Birkholz หน้า 298) จากสมการ (3.1) จะได้ว่าค่า $\frac{\Delta d}{d}$ จากเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ใช้ทั่วไปจะมีค่ามากกว่าจากเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงนี้มีความแม่นยำสูงกว่าการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ใช้สำหรับงานทั่วไปมาก

นอกจากนี้สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงจะมี ฐานสำหรับวางชิ้นงานที่ต้องการตรวจสอบโครงสร้างผลึกนั้นสามารถหมุนได้ใน 3 ทิศทาง เพื่อกำหนดการวางตัวของระนาบของผลึกในชิ้นงาน โดยเฉพาะผลึกเดี่ยวให้ตรงตามเงื่อนไขของแบรกก์ ซึ่งการที่ฐานวางชิ้นงานสามารถหมุนได้ใน 3 ทิศทางนี้จะทำให้สัญญาณที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มสูงขึ้น รูปที่ 3.4 แสดงภาพจำลองของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงที่มีฐานวางชิ้นงานสามารถหมุนได้ 3 ทิศทาง คือ หมุนตามมุม ψ เป็น

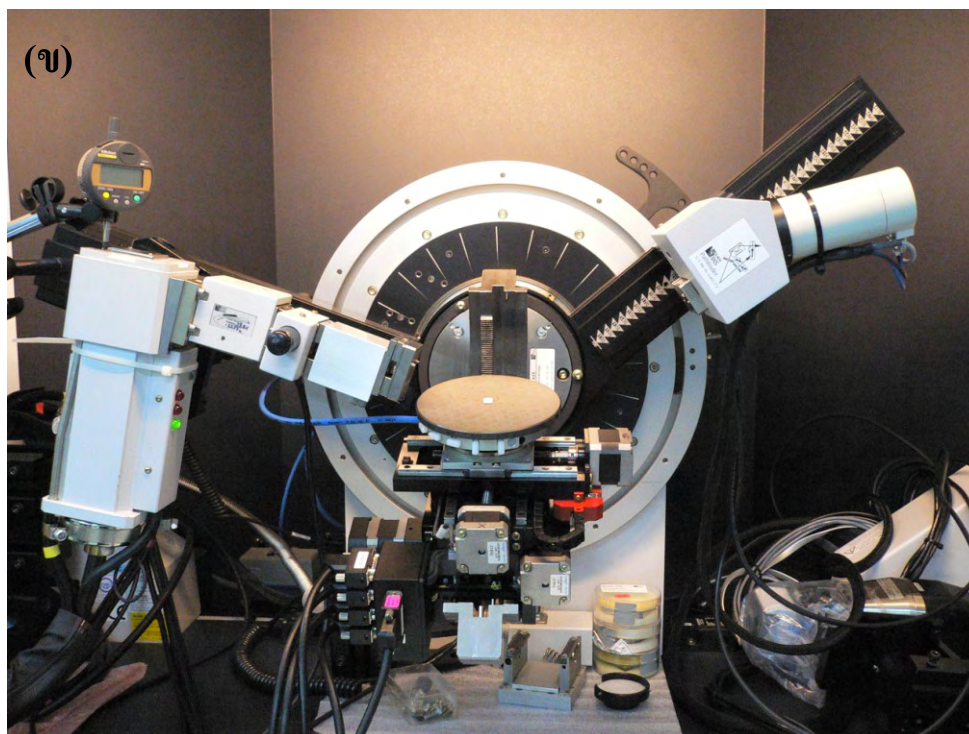
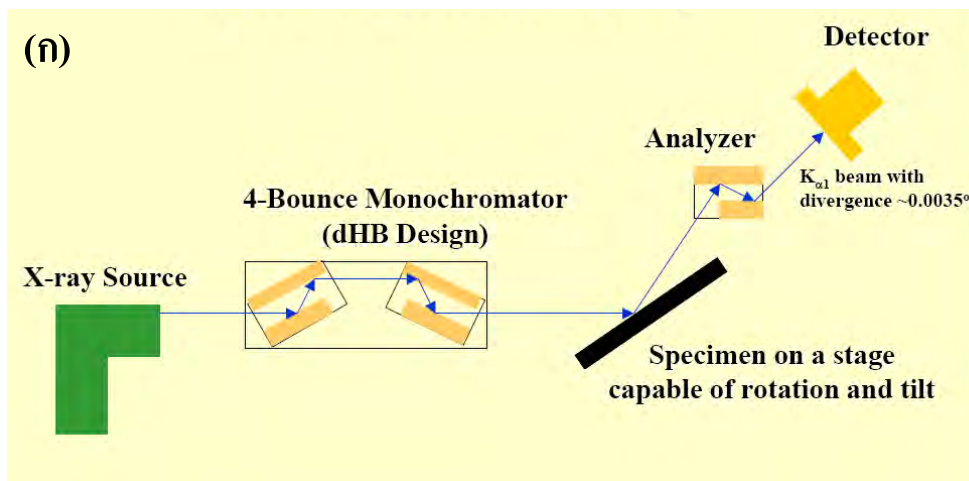
การหมุนชิ้นงานรอบแกนที่มีทิศขนานกับระนาบรังสีเอกซ์และตั้งฉากกับเส้นปกติ หมุนตามมุม ω เป็น
การหมุนชิ้นงานรอบแกนที่มีทิศตั้งฉากกับระนาบรังสีเอกซ์และเส้นปกติ และสุดท้าย หมุนตามมุม φ ซึ่ง
เป็นการหมุนชิ้นงานรอบแกนเส้นปกติ

องค์ประกอบเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง

รังสีเอกซ์ที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดจะมีค่าความยาวคลื่นหลายค่า เมื่อนำรังสีเอกซ์ไปใช้ในการ
ทดลองจะทำให้ได้ข้อมูลที่มีความซับซ้อนและยากต่อการวิเคราะห์ผล เพื่อลดปัญหาดังกล่าว ความยาวคลื่น
ของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลองจึงจำเป็นต้องมีเพียงค่าเดียว (coherent source) หรือช่วงความกว้างของ
ความยาวคลื่นแคบมาก ซึ่งสามารถทำได้โดยการใส่ตัวกรองรังสีเอกซ์เข้าไปในเส้นทางการเคลื่อนที่ของรังสี
จำนวน 2 ตัว ได้แก่ ตัวทำแสงเอกรงค์ (monochromator) ซึ่งทำหน้าที่กรองรังสีเอกซ์ที่ออกมาจาก
แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray source) และตัววิเคราะห์ (analyzer) ซึ่งจะทำหน้าที่ในการกรองรังสีเอกซ์ที่
เลี้ยวเบนมาจากชิ้นงานก่อนเข้าสู่ตัวตรวจจับรังสีเอกซ์ (X-ray detector) สำหรับความยาวคลื่นที่มีความเข้ม
สูงสุด โดยตัวกรองส่วนใหญ่จะใช้ผลึกของของแข็ง เช่น Ge (220) และ Si (220) เป็นต้น เพราะปัจจุบัน
ผลึกของ Ge และ Si ที่มีความสมบูรณ์สูงนั้นสามารถขึ้นรูปได้ง่ายกว่าผลึกของสารชนิดอื่น



รูปที่ 3.4 (ก) เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง (รูปจากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) (ข) แสดงภาพจำลองฐานวางชิ้นงานที่สามารถหมุนได้ 3 ทิศทาง คือ หมุนตามมุม
 φ ψ และ ω



รูปที่ 3.5 (ก) แสดงภาพจำลองขององค์ประกอบในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง (ข) แสดงภาพองค์ประกอบของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้อง

รูปที่ 3.5 แสดงเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงที่มีฐานวางชิ้นงานสามารถหมุนได้ 3 ทิศทาง จากรูปพบว่า รังสีเอกซ์ที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดจะตกกระทบทำมุมกับตัวทำแสงเอกรงค์ (monochromator) โดยแต่ละความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบจะกระเจิงออกมาที่มุมซึ่งมีค่าแตกต่างกันตามกฎของแบรกก์ทำให้สามารถแยกความยาวคลื่นเฉพาะของรังสีเอกซ์ที่ต้องการโดยใช้ช่องเปิด (aperture) ในการเลือกช่วงของความยาวคลื่นที่จะใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ความยาวคลื่นดังกล่าวจะตกกระทบกับชิ้นงาน โดยก่อนที่รังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากชิ้นงานจะเข้าสู่ตัวจับรังสีเอกซ์นั้น รังสีเอกซ์ดังกล่าวจะผ่านการกรองอีกครั้งหนึ่งที่ตัววิเคราะห์ซึ่งใช้หลักการเดียวกับตัวกรองที่เป็นตัวทำแสงเอกรงค์ ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่ตัวจับรังสีเอกซ์รับได้จะมีช่วงความยาวคลื่นแคบมาก หรือค่า $\Delta\lambda$ จะน้อยมาก โดยการผ่านกระบวนการข้างต้นจะได้ค่าความคลาดเคลื่อน $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 10^{-4}$

3.2.2 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงระหว่างอะตอม (AFM)

ความหมายและความสำคัญ

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงระหว่างอะตอม (Atomic Force Microscopy หรือ AFM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่สามารถสร้างภาพสองและสามมิติแสดงพื้นผิวของวัสดุหรือชั้นฟิล์มที่มีความเรียบสูงได้ กล้องจุลทรรศน์ AFM มีกำลังแยกในแนวระนาบอยู่ในระดับ 2 ถึง 10 นาโนเมตร และมีกำลังแยกในเชิงความสูงประมาณ 0.05 นาโนเมตร กล้องจุลทรรศน์ดังกล่าวสามารถใช้ศึกษาพื้นผิวได้หลากหลายชนิดโดยไม่ทำลายพื้นผิว ทำให้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงระหว่างอะตอมเป็นเครื่องมือที่ได้รับความนิยมและมีความสำคัญสำหรับการศึกษาพื้นผิวที่มีความเรียบสูง คือมีความขรุขระของพื้นผิวอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (optical microscope)

หลักการทำงาน

กล้องจุลทรรศน์ AFM ทำงานโดยใช้ปลายแหลมโดยที่ส่วนปลายมีขนาดเล็กในระดับอะตอม ติดอยู่บนแผ่นคานกวาดผ่านพื้นผิวโดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมบนปลายแหลมและอะตอมที่อยู่บนผิวหน้าของฟิล์มน้อยมาก แรงกระทำระหว่างอะตอมบนปลายแหลมและอะตอมบนผิวหน้าฟิล์มจะทำให้แผ่นคานมีการกระดก เนื่องจากปลายแหลมที่ใช้มีขนาดเล็กมาก รวมทั้งยังมีระยะห่างจากพื้นผิวเพียงเล็กน้อย ทำให้แรงระหว่างอะตอมที่มีผลต่อการกระดกของแผ่นคานนั้นเป็นผลเนื่องจากพื้นผิวบริเวณเล็ก ๆ ที่อยู่ตรงกับปลาย

แหลมพอดี ซึ่งนำไปสู่กำลังแยกในระดับอะตอม เมื่อ “ปลายแหลมที่ติดอยู่กับแผ่นคานกวาดผ่านผิวหน้าของฟิล์มที่มีความสูงแตกต่างกัน ระยะห่างระหว่างปลายแหลมและพื้นผิวจะมีความแตกต่างกัน” ดังนั้นแรงที่อะตอมของผิวหน้าฟิล์มกระทำต่ออะตอมบนปลายแหลมจะมีค่าต่างกันไปด้วย ทำให้การกระดกของแผ่นคานในแต่ละตำแหน่งของพื้นผิวฟิล์มมีค่าไม่เท่ากัน การตรวจวัดการกระดกของแผ่นคาน ณ ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งบนผิวหน้าของฟิล์มจะทำให้สามารถทราบความสูงของตำแหน่งนั้นได้

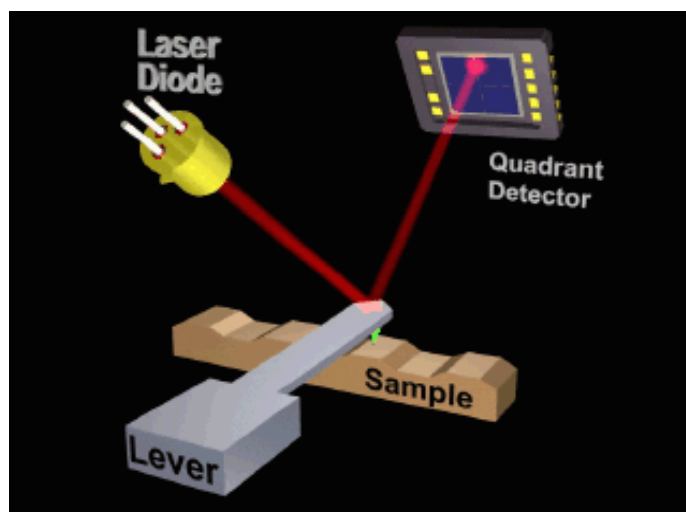
องค์ประกอบของเครื่อง

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงระหว่างอะตอมมีสามองค์ประกอบหลักดังแสดงในรูปที่ 3.6 ได้แก่

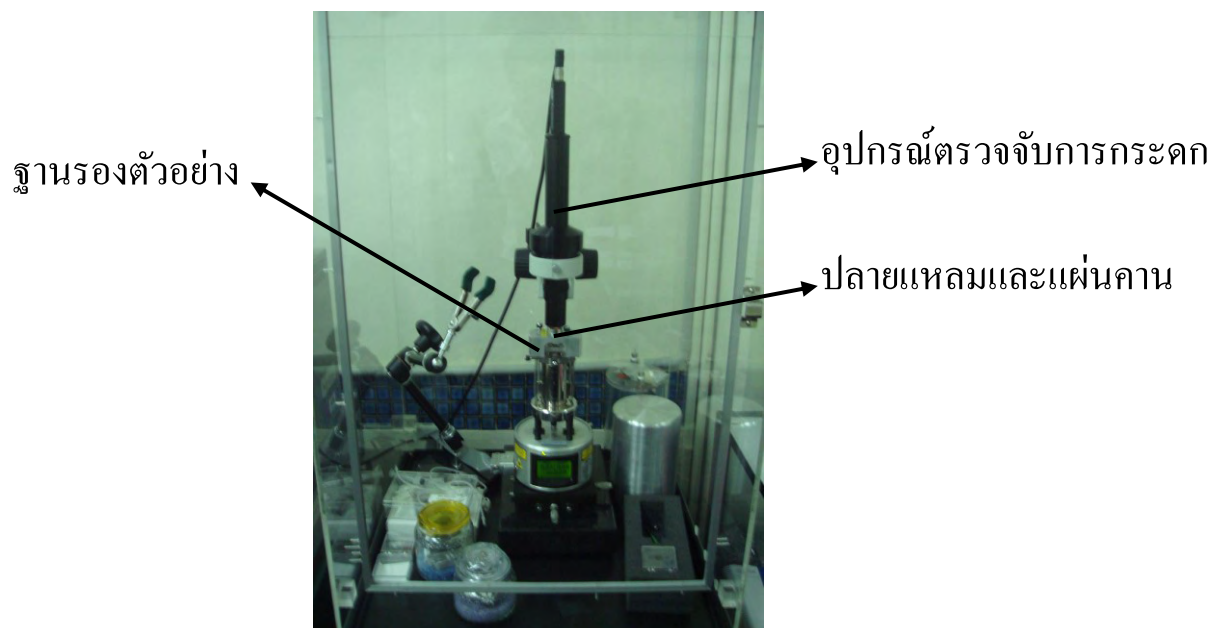
1. ปลายแหลมและแผ่นคาน เป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สุดของกล้องจุลทรรศน์เนื่องจากเป็นส่วนที่ใช้สัมผัสหรือเกิดอันตรกิริยากับผิวหน้าของฟิล์ม รูปแบบของแผ่นคานที่ใช้จะแตกต่างกันตามแต่รูปแบบการทำงาน โดยมีรูปแบบของแผ่นคานหลักมีอยู่สองแบบ ได้แก่ “แผ่นคานรูปแบบตัววี” ซึ่งมีความยืดหยุ่นสูงสามารถบิดงอขึ้นลงได้ง่าย แผ่นคานลักษณะนี้เหมาะสำหรับรูปแบบการทำงานที่ใช้ปลายแหลมเกือบสัมผัสพื้นผิว ซึ่งต้องมีความยืดหยุ่นสูงเพื่อป้องกันการทำลายพื้นผิวเนื่องจากการสัมผัสของปลายแหลมกับพื้นผิว และสอง “แผ่นคานรูปตรง” ซึ่งมีความแข็งและมีความถี่ธรรมชาติสูง ใช้ในรูปแบบการทำงานที่ปลายแหลมอยู่ห่างจากพื้นผิวและรูปแบบที่แผ่นคานมีการสั่นอยู่ตลอดเวลา สำหรับโครงการวิทยาศาสตร์นี้จะใช้ “กล้องจุลทรรศน์ AFM แบบแผ่นคานรูปตรง”

2. ฐานรองชิ้นงานตัวอย่าง ใช้สำหรับวางชิ้นงานและขยับชิ้นงานไปมาระหว่างทำการวัด ฐานรองดังกล่าวจึงเป็นองค์ประกอบส่วนหนึ่งที่กำหนดกำลังแยกของกล้องจุลทรรศน์ AFM หากฐานรองสามารถขยับไปในระดับอะตอม กำลังแยกของกล้องจุลทรรศน์ AFM จะสามารถอยู่ในระดับอะตอมได้

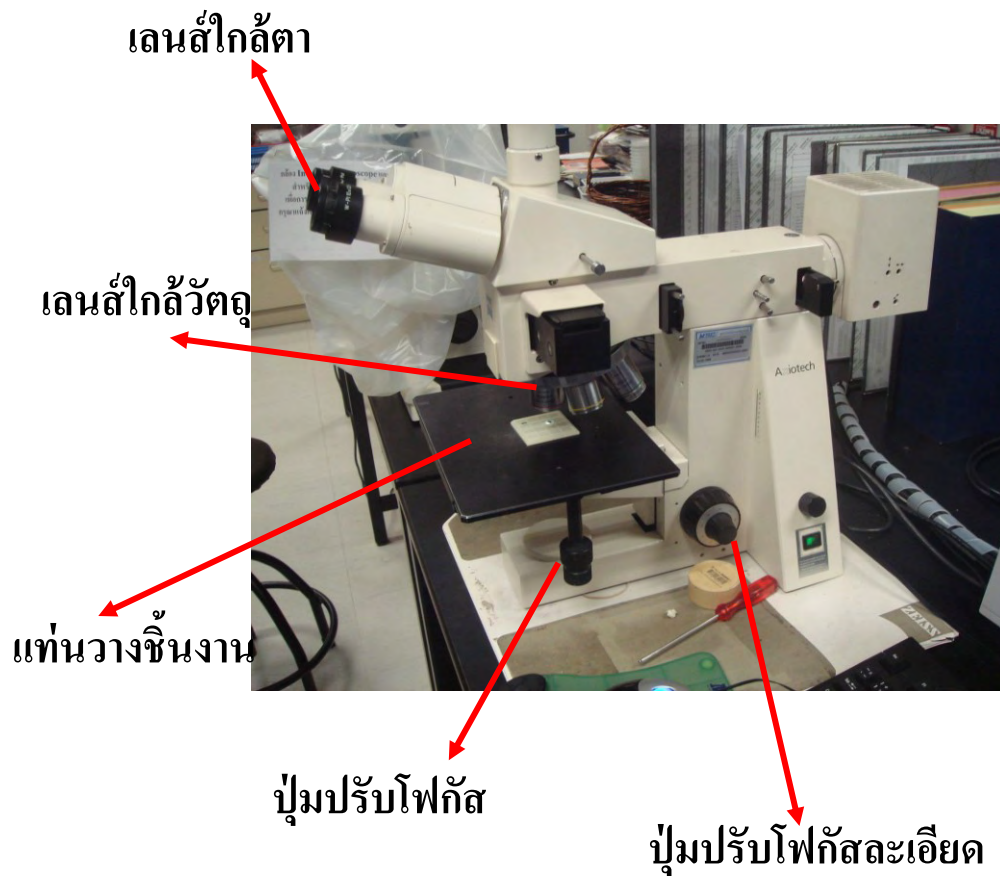
3. ชุดอุปกรณ์ตรวจจับการกระดกของแผ่นคาน การตรวจวัดการกระดกของแผ่นคานจะทำให้สามารถทราบความสูงของพื้นผิวในแต่ละตำแหน่งได้ โดยสามารถกระทำได้สามวิธีหลัก ได้แก่ การใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้กระแสน์เนลลิง (Scanning Tunneling Microscope) การใช้ลำแสงสะท้อนจากหลังแผ่นคาน (Beam Bounce mothod) ดังแสดงรูปที่ 3.7 และการใช้แผ่นคานที่ทำจากวัสดุเพียโซ สำหรับกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ในโครงการวิทยาศาสตร์นี้จะใช้ชุดอุปกรณ์ตรวจจับการกระดกของแผ่นคานเป็นแบบการใช้ลำแสงสะท้อนจากหลังแผ่นคาน



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงระหว่างอะตอม (AFM) ณ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.7 แสดงการตรวจจับสัญญาณที่ได้จากการกระดกของแผ่นคาน โดยใช้กระบวนการสะท้อนของลำแสงจากหลังแผ่นคาน (Beam Bounce method)



รูปที่ 3.8 แสดงกล้องจุลทรรศน์แบบแบบสะท้อนแสง ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

3.2.3 กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง

ความหมายและความสำคัญ

กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (optical microscope) เป็นทัศนูปกรณ์ที่ใช้ขยายภาพของวัตถุเล็ก ๆ เช่นเดียวกับแว่นขยายแต่มีกำลังขยายสูงกว่า ขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นแสงที่ใช้ จึงสามารถใช้ตรวจวัตถุขนาดเล็กมาก ๆ ได้ กล้องจุลทรรศน์เชิงแสงสร้างขึ้นเป็นครั้งแรกโดยชาวฮอลันดา ชื่อ เลียวน เวนฮุค และได้รับพัฒนามาเรื่อย ๆ จนถึงปัจจุบัน กล้องจุลทรรศน์เชิงแสงมีหลายแบบ ซึ่งแต่ละแบบจะเหมาะกับงานแต่ละประเภท เช่น กล้องจุลทรรศน์แบบสเตอริโอ (stereoscopic microscope) ซึ่งมีกำลังขยายต่ำและราคาถูก

เหมาะสำหรับวัตถุที่มีขนาดเล็กมากนัก กล้องจุลทรรศน์แบบสะท้อนแสง (reflected light) โดยกล้องจุลทรรศน์ที่เราใช้จะเป็นแบบสะท้อนแสงนี้เนื่องจากมีกำลังขยายสูงเหมาะสำหรับมองภาพวัตถุที่มีขนาดเล็ก เช่น เซลล์ของพืชหรือสัตว์ โครงสร้างระดับจุลภาคของวัสดุ และอุปกรณ์ทางวัสดุสารกึ่งตัวนำ (semiconductor devices) เป็นต้น

หลักการทำงาน

กล้องจุลทรรศน์เชิงแสงประกอบด้วยเลนส์นูน 2 อัน คือ เลนส์นูนที่วางใกล้วัตถุมีความยาวโฟกัสสั้น เรียกว่า “เลนส์ใกล้วัตถุ” (objective lens) เลนส์อีกอันหนึ่งอยู่ห่างออกไปใช้สำหรับตามองชิ้นสุดท้าย เรียกว่า “เลนส์ใกล้ตา” (ocular หรือ eyepiece) ในการใช้กล้องจุลทรรศน์เชิงแสงต้องจัดวางวัตถุไว้ที่ระยะความยาวโฟกัสของเลนส์ใกล้วัตถุ ทำให้เกิดภาพจริงหัวกลับขนาดขยายที่ระยะห่างจากเลนส์ใกล้ตาน้อยกว่าความยาวโฟกัสของเลนส์ใกล้ตา ทำให้เกิดภาพเสมือนหัวตั้งขนาดขยายเมื่อเทียบกับภาพแรก แต่เป็นภาพเสมือนหัวกลับขนาดขยายเมื่อเทียบกับวัตถุ

กล้องจุลทรรศน์เชิงแสงมีองค์ประกอบ ดังแสดงในรูปที่ 3.8

1. แท่นวางตัวอย่าง เป็นองค์ประกอบที่มีไว้สำหรับวางตัวอย่างชิ้นงานที่จะศึกษา
2. เลนส์ใกล้วัตถุ เป็นตัวเปลี่ยนกำลังขยายให้สูงขึ้น โดยเริ่มแรกควรปรับกำลังขยายไปที่กำลังขยายต่ำสุด เพื่อให้ง่ายในการปรับคุณภาพผิวโดยทั่วไป เมื่อต้องการวัดบริเวณที่สนใจจึงเปลี่ยนกำลังขยายให้สูงขึ้น
3. ปุ่มปรับโฟกัสหยาบ เป็นตัวปรับโฟกัสในขั้นแรกเพื่อให้ได้ภาพ
4. ปุ่มปรับโฟกัสละเอียด เป็นตัวปรับโฟกัสในขั้นถัดจากการปรับโฟกัสหยาบ จะได้ภาพที่มีความชัดเจนมากขึ้น โดยถ้าเปลี่ยนแปลงกำลังขยายที่เลนส์ใกล้วัตถุแล้ว ต้องปรับโฟกัสละเอียดทุกครั้งเพื่อให้ได้ภาพที่ชัดเจนมากขึ้น
5. เลนส์ใกล้ตา ใช้ปรับระยะใกล้ตาเมื่อภาพที่เห็นเกิดการซ้อนกัน เนื่องจากสายตาของผู้ใช้แต่ละคนไม่เท่ากัน เนื่องจากปัญหาทางสายตา คือ สายตาสั้น สายตายาว หรือสายตาเอียง

บทที่ 4 ผลการดำเนินงาน

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 2 กรกฎาคม พ.ศ. 2550 ถึงวันที่ 1 กรกฎาคม พ.ศ. 2552

4.1 การดำเนินงาน ได้ดำเนินงานตามแผนที่วางไว้

4.2 รายละเอียดผลการดำเนินงานของโครงการ

- 4.2.1 ได้ตรวจสอบและคำนวณหาปริมาณ โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะ โกนอลในฟิล์มบางคิวบิกอินเดียมไนไตรด์ที่แทรกตัวอยู่ในลักษณะของความบกพร่องเชิงโครงสร้าง
- 4.2.2 ได้ตรวจสอบและพบว่าฟิล์มบางที่ปลูกผลึกภายใต้เงื่อนไขที่มีอินเดียมมากเกินไปในระบบ มีสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สูงกว่า (มากกว่า 82%) ฟิล์มบางคิวบิกอินเดียมไนไตรด์ที่ปลูกภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีไนโตรเจนมากเกินไปในระบบ
- 4.2.3 ผลการตรวจสอบบ่งชี้ว่า โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะ โกนอลในฟิล์มคิวบิกอินเดียมไนไตรด์ก่อเกิดในรูปแบบสแตกกิ้งคัสฟอลต์ (stacking faults) บนระนาบ (111) ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์
- 4.2.4 ได้ตรวจสอบเงื่อนไขที่มีอินเดียมมากเกินไปในระบบ และพบว่าเงื่อนไขดังกล่าวเหมาะสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง c-InN ให้มีคุณภาพและสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สูง
- 4.2.5 ได้วิเคราะห์พบการลดลงของความบกพร่องทางโครงสร้างชนิดเส้น เช่น MDs เนื่องจากการใช้ชั้นสเตรทเทียม InGaAs ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะปลูกชั้นของ InGaAsN ที่มีปริมาณของอินเดียมสูงๆ โดยที่ยังมีคุณภาพของผลึกดีเพื่อที่จะเพิ่มความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งจากวัสดุ InGaAsN
- 4.2.6 สามารถบ่งชี้ถึงผลขององค์ประกอบทางเคมีของชั้นฟิล์มที่มีผลต่อสมบัติเชิงแสง ในฟิล์มบาง InGaAsN และโครงสร้างบ่อศักย์ InGaPN/GaP ที่ปลูกบน GaP
- 4.2.7 ทราบถึงอิทธิพลของค่าคงที่โครงสร้างของชั้นสเตรทเทียมที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมีของชั้นฟิล์มไนไตรด์เจือจาง

4.3 กิจกรรมที่ได้ทำจริง

- 4.3.1 วิเคราะห์ฟิล์มบาง c-InN, InGaAsN และบ่อศักย์ InGaPN/GaP ด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD) ณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 4.3.2 เก็บรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงวัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์ โดยเฉพาะ InN และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง InGaAsN และบ่อศักย์ InGaPN/GaP ที่ปลูกผลึกด้วยวิธี Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) และ/หรือ Molecular Beam Epitaxy (MBE)

- 4.3.3 ศึกษาทฤษฎีเพื่อสร้างแบบจำลองการเกิดความบกพร่องเชิงโครงสร้าง (structural defects) ที่เป็นไปได้ในโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจาง
- 4.3.4 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกพื้นฐานและลักษณะความบกพร่องเชิงโครงสร้างของ วัสดุสารกึ่งตัวนำ III-ไนไตรด์และสารกึ่งตัวนำไนไตรด์เจือจางโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง (High resolution X-ray diffraction, HRXRD)
- 4.3.5 วิเคราะห์ผลของฟิล์มบางที่ได้จากกล้อง TEM และผลจากการวิเคราะห์อื่นๆ
- 4.3.6 สรุปและเตรียมรายงานผลการทดลอง ครอบคลุม 18 เดือน
- 4.3.7 นำเสนอในการประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ และตีพิมพ์ผลงานในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ
- 4.3.8 เขียนรายงาน (รายงานโครงการรอบ 6, 12, 18 เดือน และรายงานฉบับสมบูรณ์)

4.4 ในกรณีที่ท่านมีความจำเป็นต้องเปลี่ยนแผนงาน ขอให้ระบุแผนการดำเนินงานที่จะทำใน 6 เดือนข้างหน้าพร้อมทั้งทำกิจกรรมเดิม เปรียบเทียบกับแผนกิจกรรมใหม่ที่จะทำ รวมทั้งบอกเหตุผลในเปลี่ยนแผนงาน

ไม่มีการเปลี่ยนแผนงาน

4.5 สรุปผลการดำเนินงานของโครงการโดยย่อ

(หากพบอุปสรรคในการทำงาน กรุณาระบุว่ามีอะไรบ้าง และแก้ไขได้อย่างไร)

4.5.1 สรุปผลการดำเนิน

การวิจัยตลอดช่วง 24 เดือน มาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วนหลักคือ

ในงานวิจัยส่วนที่ 1 ได้ทำการตรวจสอบผลกระทบของเงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีอินเดียม (In) หรือไนโตรเจน (N) ที่มากเกินไปในระบบระหว่างการปลูกผลึกต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มคิวบิกอินเดียมไนไตรด์ (cubic InN หรือ c-InN) ที่ปลูกผลึกบนแกเลียมอาเซไนด์ (GaAs) ด้วยวิธีอาร์-เอฟ-เอ็มบีอี (rf-MBE) เพื่อตรวจสอบการเจือปนของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลภายในฟิล์มบาง InN ที่มีโครงสร้างผลึกหลักแบบลูกบาศก์ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง (High resolution X-ray diffraction, HRXRD) และเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) พบว่าฟิล์มบางที่ปลูกผลึกภายใต้เงื่อนไขที่มีอินเดียมมากเกินไปในระบบ มีสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สูงกว่า (มากกว่า 82%) ฟิล์มบาง c-InN ที่ปลูกภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีไนโตรเจนมากเกินไปในระบบ แสดงถึงการเจือปนของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลในปริมาณที่สูง ซึ่งก่อเกิดในรูปแบบสแตกกิงคัลฟอลต์ (stacking fault) บนระนาบ (111) ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ จากผลการทดลองสรุปได้ว่าเงื่อนไขที่

มีอินเดียมมากเกินไปในระบบ เหมาะสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง c-InN ให้มีคุณภาพและสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สูง

ในงานวิจัยส่วนที่ 2 ได้ศึกษาอิทธิพลของอินเดียมโดยการใช้ชั้นบัฟเฟอร์ InGaAs ซึ่งถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการปลูกชั้นของ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ที่มีความหนาซึ่งมีปริมาณของอินเดียมสูง ($x > 30\%$) สัดส่วนของ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ ได้ถูกเลือกเพื่อทำให้ได้ชั้นของ InGaAsN แบบแลตทิซแมตช์ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 1 อิเล็กตรอนโวลต์ ในงานนี้ได้ประสบความสำเร็จในการปลูกชั้นของ $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ ลงบนชั้นบัฟเฟอร์ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (InGaAsN/InGaAs) แบบแลตทิซแมตช์ คุณภาพเชิงโครงสร้างของ InGaAsN/InGaAs ได้ถูกวิเคราะห์โดยการเปรียบเทียบกับระบบที่ปลูก $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ ลงบนซับสเตรต GaAs โดยตรง (InGaAsN/GaAs) ผลที่ได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่งผ่าน (transmission electron microscopy) พบว่าความบกพร่องเชิงโครงสร้างชนิดมิสฟิตดิสโลเคชัน (MDs) ซึ่งอยู่บริเวณใกล้ผิวสัมผัสของ InGaAsN/GaAs สามารถสังเกตเห็นได้จากความเปรียบต่างซึ่งเป็นผลจากความเค้น (strain contrast) นอกจากนั้น ไม่สังเกตพบ MDs ในชั้นของ InGaAsN ที่ปลูกบนซับสเตรตเทียม $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ จากผลแสดงให้เห็นถึง การลดลงของ MDs เนื่องจากการใช้ซับสเตรตเทียมทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะปลูกชั้นของ InGaAsN ที่มีปริมาณของอินเดียมสูงๆ โดยที่ยังมีคุณภาพของผลึกดีเพื่อที่จะเพิ่มความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งจากวัสดุ InGaAsN

บทที่ 5 กิจกรรมการวิจัย & Output

5.1 การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- 1 “Investigation of direct absorption edge in InGaPN alloys by photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy”, Sakuntam Sanorpim*, Ryuji Katayama and Kentaro Onabe, 14th International Conference of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-14), Metz, France, 1-6 June 2008.
- 2 “Composition pulling effect in MOVPE growth of InGaAsN films on bulk InGaAs substrate”, Sakuntam Sanorpim*, Ryuji Katayama, Kentaro Onabe, Noritaka Usami, and Kazuo Nakajima, 14th International Conference of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-14), Metz, France, 1-6 June 2008.
- 3 “Metastable Cubic InN layers on GaAs (001) substrates grown by MBE: Growth Condition and Crystal Structure”, Sakuntam Sanorpim*, Papaporn Jantawongrit, Sman Kuntharin, Teruyuki Nakamura, Ryuji Katayama, and Kentaro Onabe, The International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2008), Montreux, Switzerland, 6-10 October 2008.
4. “High cubic-phase purity InN on MgO (001) using cubic-phase GaN as buffer layer”, S. Sanorpim, S. Kuntharin, J. Parinyataramas, H. Yaguchi, Y. Iwahashi, M. Orihara, Y. Hijikata and S. Yoshida, the International Conference on Physics of Semiconductors (ICPS2010), in Seoul, Korea, July 25-30, 2010.

5.2 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในระดับนานาชาติ

(* = corresponding author)

5.2.1 ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำ InGaAsN จำนวน 2 ผลงาน

- [1] **Sakuntam Sanorpim***, Ryuji Katayama, Kentaro Onabe, Noritaka Usami, and Kazuo Nakajima, “*The lattice-latching effect in the metalorganic vapor phase epitaxial growth of high In-content InGaAsN alloy layer lattice-matched to InGaAs bulk substrate*”, Japanese Journal of Applied Physics: Rapid communication **49** (2010) 040202. (Impact factor: 1.309)

- [2] **S. Sanorpim**^{*}, P. Kongjaeng, R. Katayama and K. Onabe, “*A Comparison of the Structural Quality of High-In Content InGaAsN Films Grown on InGaAs Pseudosubstrate and on GaAs Substrate*”, Advanced Materials Research **31** (2008) 221-223. (scopus)
- [3] **Sakuntam Sanorpim**^{*} and Kentaro Onabe, “*Optical studies of InGaAsN/GaAs quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy*”, submitted to J. of Crystal Growth (Impact Factor 1.809)

5.2.2 ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับปอศักย์ InGaPN/GaP จำนวน 2 ผลงาน

- [4] **S. Sanorpim**^{*}, D. Kaewket, S. Tungasmita, R. Katayama and K. Onabe, “*Optical Transitions in InGaPN/GaP Single Quantum Wells on GaP(100) Substrates by MOVPE*”, Advanced Materials Research **31** (2008) 224-226. (scopus)
- [5] D. Kaewket, **S. Sanorpim**^{*}, S. Tungasmita, R. Katayama and K. Onabe, “*InGaPN/GaP Lattice-matched Single Quantum Wells on GaP (001) Grown by MOVPE*”, Advanced Materials Research **55-57** (2008) 821-824. (scopus)

5.2.3 ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำ InN จำนวน 3 ผลงาน

- [6] **S. Sanorpim**^{*}, S. Kuntharin, J. Parinyataramas, H. Yaguchi, Y. Iwahashi, M. Orihara, Y. Hijikata and S. Yoshida, “*High cubic-phase purity InN on MgO (001) using cubic-phase GaN as buffer layer*”, accepted for publication in the AIP Conference Proceeding Series (2011). (scopus)
- [7] S. Kuntharin, **S. Sanorpim**^{*}, T. Nakamura, R. Katayama and K. Onabe, “*Structural Investigation of Cubic-phase InN on GaAs (001) Grown by MBE Under In- and N-rich Growth Conditions*”, Advanced Materials Research **31** (2008) 215-217. (scopus)
- [8] S. Kuntharin, **S. Sanorpim**^{*}, H. Yaguchi, Y. Iwahashi², M. Orihara, Y. Hijikata and S. Yoshida, “*High Resolution X- ray Diffraction and Raman Scattering Studies of Cubic-phase InN Films Grown by MBE*”, Advanced Materials Research **55-57** (2008) 773-776. (scopus)

บทที่ 6 ภาคผนวก

6.1 Reprint/manuscript-ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวกับ InGaAsN

[1] Japanese Journal of Applied Physics: Rapid communication **49** (2010) 040202.
(Impact factor: 1.309)

Lattice-Latching Effect in Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Growth of InGaAsN Film Lattice-Matched to Bulk InGaAs Substrate

Sakuntam Sanorpim^{1,2*}, Ryuji Katayama^{3,4}, Kentaro Onabe³, Noritaka Usami⁴, and Kazuo Nakajima⁴

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

² Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

³ Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

⁴ Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Received December 24, 2009; accepted January 8, 2010; published online April 5, 2010

The effects of lattice mismatch between an $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate and an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epilayer on the incorporation kinetics of N (y) and In (x) were investigated. Compositions (x, y) were revealed to be pinned by the substrate to those satisfying lattice-matching conditions. With decreasing In (z) content in the substrate, the incorporation of N is spontaneously enhanced. On the other hand, the In content of the layer is reduced to decrease the deformation energy due to the lattice mismatch. On the basis of our results, thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ($0.289 < x < 0.312$ and $0.009 < y < 0.014$) layers exhibiting photoluminescence in the wavelength range of 1.3–1.55 μm were observed to grow owing to the “lattice-latching” effect. © 2010 The Japan Society of Applied Physics

DOI: 10.1143/JJAP.49.040202

บทคัดย่อ: งานวิจัยชิ้นนี้รายงานผลการตรวจสอบผลกระทบของความต่างของค่าคงที่โครงสร้างผลึกระหว่างชั้นสเตรท $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ และฟิล์ม $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ปลูกผลึกแบบเอพิแทกซ์ที่มีต่อการเจือไนโตรเจน (y) และอินเดียม (x) ในฟิล์ม พบว่าประมาณความเข้มข้นของไนโตรเจน (y) และอินเดียม (x) ถูกปรับโดยตัวเองด้วยชั้นสเตรทเพื่อให้เข้ากับเงื่อนไข lattice-matching หรือเพื่อให้โครงสร้างผลึกของทั้งฟิล์มและชั้นสเตรทมีค่าเท่ากัน โดยการลดความเข้มข้นของอินเดียม (z) ในชั้นสเตรท $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ การเจือเข้าไปของไนโตรเจนในฟิล์มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่พบการลดลงของความเข้มข้นของอินเดียมในฟิล์ม คาดว่าการลดลงนี้จะช่วยลดพลังงานการแตกตัวเนื่องจากความต่างของค่าคงที่โครงสร้างผลึก ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงฟิล์ม $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ($0.298 < x < 0.312$ และ $0.009 < y < 0.014$) ที่เปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่น 1.3-1.55 ไมโครเมตร เนื่องด้วยอิทธิพลของ “lattice-latching”

Lattice-Latching Effect in Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Growth of InGaAsN Film Lattice-Matched to Bulk InGaAs Substrate

Sakuntam Sanorpim^{1,2*}, Ryuji Katayama^{3,4}, Kentaro Onabe³, Noritaka Usami⁴, and Kazuo Nakajima⁴

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

³Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

⁴Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Received December 24, 2009; accepted January 8, 2010; published online April 5, 2010

The effects of lattice mismatch between an $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ bulk substrate and an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epilayer on the incorporation kinetics of N (y) and In (x) were investigated. Compositions (x, y) were revealed to be pinned by the substrate to those satisfying lattice-matching conditions. With decreasing In (z) content in the substrate, the incorporation of N is spontaneously enhanced. On the other hand, the In content of the layer is reduced to decrease the deformation energy due to the lattice mismatch. On the basis of our results, thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ($0.289 < x < 0.312$ and $0.009 < y < 0.014$) layers exhibiting photoluminescence in the wavelength range of 1.3–1.55 μm were observed to grow owing to the “lattice-latching” effect. © 2010 The Japan Society of Applied Physics

DOI: 10.1143/JJAP.49.040202

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloys offer the possibility of being used for the fabrication of 1.3–1.55 μm quantum well (QW) lasers^{1,2} and ultra high-efficiency tandem solar cells³ owing to a tunable band gap while keeping their lattice constants matched to that of GaAs. However, the large amounts of N and In required for a band gap smaller than 1.0 eV leads to the degradation of the structural and optical qualities due to the small solid solubility of N into InGaAs,^{4,5} especially when the N content exceeds $y = 0.03$. The typical compositions studied have been $x = 0.35$ and $y = 0.01$,^{1,2} in which the lattice mismatch amounts to $\sim 2\%$. Therefore, the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer quality may be improved by minimizing the lattice-parameter mismatch. The use of InGaAs substrates with a larger lattice constant than GaAs is attractive for reducing of band gap of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ without degrading of the crystal quality.⁶

In this work, we have attempted to utilize the InGaAs bulk crystals grown by the multicomponent zone melting method (MCZM)^{7,8} as substrate materials for high-In ($x \sim 0.3$)-content $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloy layers, which are a potential materials with a narrower band gap of 0.8–0.95 eV for 1.3–1.55 μm QW lasers. An $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ (001) substrate with an intentional lateral grading of the In content ($0.18 < z < 0.24$) was prepared by cutting a $\langle 110 \rangle$ -oriented InGaAs bulk crystal parallel to the growth direction (Fig. 1). Such a unique substrate permits us to study the importance of the lattice constant of the substrate to the growth kinetics of epitaxial overlayers and the material properties. In this letter, we report on the effect of lattice-parameter mismatch on the N (y) and In (x) incorporation kinetics in metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) based on the basis of low-temperature photoluminescence (PL) and spatially resolved high-resolution X-ray diffraction (HRXRD). Experimental data show the growth of a lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ($0.289 < x < 0.312$ and $0.009 < y < 0.014$) layer exhibiting PL emissions in the wavelength range of 1.3–1.55 μm . The compositions of the epitaxial $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloys are found to be “pinned” at a value near the lattice-matched compositions to the substrate. This effect is known as “lattice-latching”⁹ as found in III–V epitaxy.

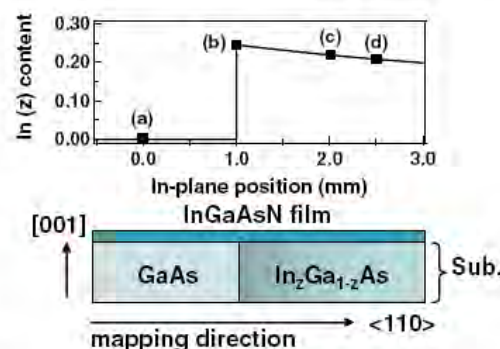


Fig. 1. (Color online) Schematic cross section of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer on the $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate with a lateral grading of In content ($0.18 < z < 0.24$) along the $\langle 110 \rangle$ direction. The above panel shows the distribution of the In (z) content in the $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate. Solid squares correspond to four points (a)–(d) where HRXRD and PL measurements were carried out.

A 0.2- μm -thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloy layer was grown by low-pressure (60 Torr) MOVPE at 525 $^{\circ}\text{C}$ directly on an $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ (001) bulk substrate with a lateral grading of the In content ($0.18 < z < 0.24$) along the $\langle 110 \rangle$ direction. The source materials of Ga, In, As, and N were trimethylgallium (TMGa), trimethylindium (TMIn), tertiarybutylarsine (TBAs), and dimethylhydrazine (DMHy), respectively. The molar flow rate ratio $[\text{TMIn}]/[\text{TMGa}]$ was maintained at 0.37. The molar flow rate of DMHy was 5,000 $\mu\text{mol}/\text{min}$. According to a previous work,⁶ a similar growth condition gave the typical compositions (x, y) of an $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ layer on an $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ pseudo-lattice-matched substrate. Thus, the compositions of an identical $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ epitaxial overlayer are also expected to be near the lattice-matched compositions to the $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ ($0.18 < z < 0.24$) substrate. The lattice-parameter mismatch of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer grown on the $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ substrate was evaluated by spatially resolved HRXRD measurements with an incident X-ray beam of 0.5 mm diameter. Low-temperature PL measurements were performed at 8.5 K with the samples mounted in a closed-cycle helium cryostat. The excitation source used was the 5145 $\text{\AA}$ line of an Ar^+ laser. The laser beam was focused to

*E-mail address: Sakuntam.S@chula.ac.th

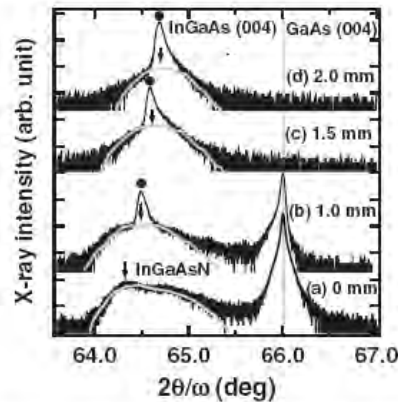


Fig. 2. Spatially resolved HRXRD (004) profiles of the 0.2- μ m-thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer. Full circles and arrows indicate reflections from the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate and the InGaAsN epitaxial overlayer, respectively.

a spot of ~ 0.5 mm-diameter with a power density of ~ 25 W/cm². A standard lock-in technique with a computer-controlled monochromator and an InGaAs photodetector were used to collect the PL spectra.

Figure 2 shows the spatially resolved HRXRD (004) profiles of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer on the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ substrate obtained at four different points (a) to (d) across ~ 4 mm of the substrate length, as illustrated in Fig. 1. Compared with the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer on GaAs (a), a peak shift to higher diffraction angles (b)–(d) is clearly observed with decreasing In content z in the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate, resulting in a lattice-matched epitaxial layer. In fact, the lattice mismatch between the InGaAsN epitaxial layer and the substrate is less than 0.3% all over the sample. Lattice matching is further supported by a mirror like surface without any cross-hatch patterns.

Figure 3 shows the spatially resolved low-temperature (8.5 K) PL spectra of the as-grown $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer. PL emissions in the 1.3–1.55 μ m (0.95–0.8 eV) wavelength were clearly observed despite the difficulty in obtaining a thick luminescent $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer in this wavelength range.^{10–12} Such strong PL emissions observed without post growth thermal annealing indicate that the number of non-radiative recombination centers¹² is significantly reduced, when the lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ($0.289 < x < 0.312$ and $0.009 < y < 0.014$) layers were realized on the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ ($0.18 < z < 0.24$) bulk substrate. It should be noted that the relatively large excitation spot of ~ 0.5 mm diameter led to broader emissions owing to the spatial distribution of both the In and N contents, which was affected by the In content in the substrate, within the photoexcited region. The PL peak energy of the InGaAs substrate (full circles) showed a significant blue shift from (a) to (d) reflecting a decrease in In content, while that of the InGaAsN films (arrows) showed a large red shift from (a) to (d). From these results, we estimated the In and N contents of the InGaAsN epitaxial overlayer as a function of the In content of the InGaAs bulk substrate by considering the spatially resolved HRXRD measurements.

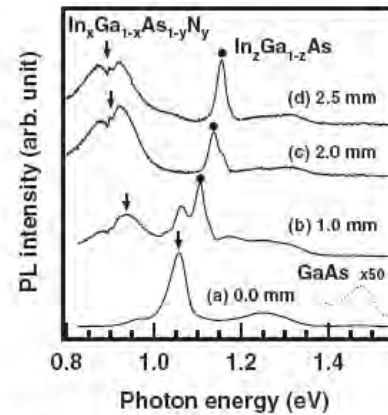


Fig. 3. Spatially resolved PL spectra of the 0.2- μ m-thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer at low temperature (8.5 K). Full circles and arrows indicate PLs from the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate and the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial overlayer, respectively.

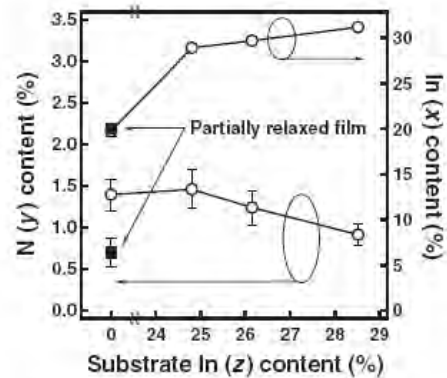


Fig. 4. Estimated In (x) and N (y) contents of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer as a function of the In (z) content of the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate. Errors were determined from the linewidth of the PL spectra by subtracting the effect of the spatial variation in the In content of the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate originating from the relatively large excitation spot of ~ 0.5 mm diameter.

The estimated compositions (x , y) of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial film on the $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate are shown in Fig. 4. They were deduced in the following manner: (i) the In (z) content of the substrate was determined from the PL peak energy of $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{As}$, (ii) lines were drawn in the x – y plane for the compositions (x , y) satisfying the lattice matching on the InGaAs substrate, (iii) another line, which satisfies the band gap corresponding to the observed PL peak of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer, was drawn, and (iv) of the compositions (x , y) were determined from the cross point of the two lines. It should be noted that the band gap of InGaAsN was estimated by extrapolating the N content dependence of GaAsN , in which the large bandgap bowing parameter deduced from the obtained experimental data was considered.¹³ On the other hand, the compositions (x , y) of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer on GaAs were

estimated as follows: (i) lines were drawn in the x - y plane for the compositions (x, y) reproducing the experimentally obtained out-of-plane lattice constant by assuming a coherent growth on GaAs and Vegard's law for elastic constants, (ii) another line, which satisfies the observed PL peak of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer by considering the strain effect, was drawn. Note that deformation potentials^{14,15} were also assumed to obey Vegard's law. (iii) The compositions (x, y) were determined from the cross point of the two lines. The evidence presented indicates that, when the $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate was used, the incorporation of N was spontaneously enhanced with decreasing In content of the substrate, i.e., with decreasing lattice constant of the substrate. On the other hand, to satisfy the lattice-matching condition, the incorporation of In was reduced with decreasing In content of the substrate. The error bars depicted for both In and N compositions (Fig. 4) were estimated from the linewidth of the PL spectra by subtracting the effect of the spatial variation in the In content of the $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ bulk substrate originating from the relatively large excitation spot of ~ 0.5 mm diameter. However, for the determined In (x) content, error bars are approximately the same as the diameter of the circle. These results demonstrate that the growth kinetics for both the N and In incorporations are significantly affected by the lattice constant of the substrate, resulting in the pinning of the compositions (x, y) to satisfy lattice-matching conditions.

The phenomenon described above is in qualitative agreement with the lattice-latching observed in III-V heteroepitaxy.⁹ In fact, for the growth of a high-In-content $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer, this scenario does not work when a GaAs substrate is used owing to the limited solubility of N into an $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ alloy. Therefore, to obtain the lattice-matched compositions to GaAs, a small amount of In incorporation is required. However, this hampers band gap reduction. Furthermore, for a thick $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer on GaAs, crystalline defects are generated and the surface becomes rough; hence, the lattice strain is relaxed, weakening the lattice-latching effect. In addition, HRXRD results confirm that InGaAsN on GaAs has tetragonal symmetry unlike that on InGaAs with cubic symmetry.

In summary, the lattice-latching effect in the MOVPE growth of an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layer with compositions near the lattice-matched compositions to an $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ ($0.18 <$

$z < 0.24$) bulk substrate was demonstrated. The lattice-parameter mismatch between the $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}$ substrate and the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial overlayer markedly affected this effect. The compositions (x, y) of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ epitaxial layer were pinned at a value near lattice-matched compositions to reduce the deformation energy. The lattice-latching effect was weakened when the GaAs substrate was used because of the relaxation of lattice deformation by the generation of crystalline defects. We conclude that the use of a bulk InGaAs substrate is a promising route to obtaining thick InGaAsN films with a narrow band gap and a high structural quality to widen the potential use.

Acknowledgments The authors thank Drs. Y. Azuma and Y. Nose for fruitful discussions. This work was partially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, and the Industrial Technology Research Grant Program from NEDO of Japan. S. Sanorpim was supported by the Commission on Higher Education and the Thailand Research Fund (TRF; contact No. MRG5080141).

- 1) M. Kondow, T. Kitatani, M. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, and K. Uomi: *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **3** (1997) 719.
- 2) M. Kondow, T. Kitatani, K. Nakahara, and T. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L1355.
- 3) S. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, and B. E. Hammons: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 729.
- 4) T. J. Bullough, S. Davies, S. Thomas, T. B. Joyce, and P. R. Chalker: *Solid-State Electron.* **47** (2003) 407.
- 5) S. Sanorpim, F. Nakajima, S. Imura, R. Katayama, J. Wu, K. Onabe, and Y. Shiraki: *Phys. Status Solidi B* **234** (2002) 782.
- 6) P. Kongjaeng, S. Sanorpim, T. Yamamoto, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama, and K. Onabe: *J. Cryst. Growth* **298** (2007) 111.
- 7) Y. Azuma, Y. Nishijima, K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, and T. Ujihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L907.
- 8) Y. Nishijima, K. Nakajima, K. Otsubo, and H. Ishikawa: *J. Cryst. Growth* **208** (2000) 171.
- 9) G. B. Stringfellow: *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 3455.
- 10) S. Sanorpim, F. Nakajima, W. Ono, R. Katayama, and K. Onabe: *Phys. Status Solidi A* **203** (2006) 1612.
- 11) F. Nakajima, S. Sanorpim, T. Yamamoto, E. Takuma, R. Katayama, H. Ichinose, K. Onabe, and Y. Shiraki: *Phys. Status Solidi C* **0** (2003) 2778.
- 12) H. P. Xin, K. L. Kavanagh, Z. Q. Zhu, and C. W. Tu: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (1999) 1649.
- 13) K. Onabe, D. Aoki, J. Wu, H. Yaguchi, and Y. Shiraki: *Phys. Status Solidi A* **176** (1999) 231.
- 14) I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5815.
- 15) I. Vurgaftman and J. R. Meyer: *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3675.

[2] Advanced Materials Research **31** (2008) 221-223. (scopus)

A Comparison of the Structural Quality of High-In Content InGaAsN Films Grown on InGaAs Pseudosubstrate and on GaAs Substrate

S. Sanorpim^{1, a}, P. Kongjaeng¹, R. Katayama² and K. Onabe²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Phayatai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo,
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8561, Japan

^aSakuntam.S@chula.ac.th

Keywords: InGaAsN, pseudosubstrate, structural property, MOVPE

Abstract. The use of an InGaAs buffer layer was applied to the growth of thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layers with higher In contents ($x > 30\%$). In order to obtain the lattice-matched InGaAsN layer having the bandgap of 1.0 eV, the $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ was chosen. In this work, the $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ layers were successfully grown on closely lattice-matched $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ buffer layers (InGaAsN/InGaAs). Structural quality of such layers is discussed in comparison with those of the $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ layers grown directly on the GaAs substrate (InGaAsN/GaAs). Based on the results of transmission electron microscopy, the misfit dislocations (MDs), which are located near the InGaAsN/GaAs heteroepitaxial interface, are visible by their strain contrast. On the other hand, no generation of the MDs is evidenced in the InGaAsN layer grown on the $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ pseudosubstrate. Our results demonstrate that a reduction of misfit strain through the use of the pseudosubstrate made possible the growth of high In-content InGaAsN layers with higher crystal quality to extend the wavelength of InGaAsN material.

บทคัดย่อ: งานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้ชั้นบัฟเฟอร์ InGaAs สำหรับการปลูกชั้น $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ที่มีปริมาณ In ที่สูงกว่า ($x > 30\%$) และเพื่อที่จะทำให้ได้ชั้น InGaAsN ที่มีค่าคงที่โครงสร้างผลึกเข้ากันได้กับชั้นสเตรทที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 1.0 eV ชั้นบัฟเฟอร์ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ ได้ถูกเลือกเพื่อใช้เป็นชั้นสเตรทเทียมสำหรับการปลูก InGaAsN เราได้ประสบความสำเร็จในการปลูกฟิล์ม $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ ที่มีค่าคงที่โครงสร้างผลึกใกล้เคียงกับชั้นบัฟเฟอร์ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (InGaAsN/InGaAs) และเราจะอภิปรายเปรียบเทียบกับฟิล์ม $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ ที่ปลูกโดยตรงลงบนชั้นสเตรท GaAs (InGaAsN/GaAs) จากผลการตรวจสอบด้วยกล้องอิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน เราพบ dislocations ใกล้กับบริเวณผิวรอยต่อ InGaAsN/GaAs ซึ่งเห็นในลักษณะของความแตกต่างเนื่องจากความเครียด ในขณะที่ไม่สามารถตรวจพบ dislocations ในชั้นฟิล์ม InGaAsN ที่ปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรทเทียม $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ การลดลงของความเครียดอันเนื่องมาจากความต่างของขนาดโครงสร้างผลึกด้วยการใช้ชั้นสเตรทเทียม InGaAs ได้สร้างความเป็นไปได้ของการปลูก InGaAsN ที่มีค่าความเข้มข้นของ In สูง โดยที่ยังรักษาความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก และผลที่ได้นี้จะทำให้เราสามารถทำให้แสงที่เปล่งจากวัสดุ InGaAsN มีความยาวเพิ่มขึ้นได้

A Comparison of the Structural Quality of High-In Content InGaAsN Films Grown on InGaAs Pseudosubstrate and on GaAs Substrate

S. Sanorpim^{1, a}, P. Kongjaeng¹, R. Katayama² and K. Onabe²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Phayatai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo,
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8561, Japan

^aSakuntam.S@chula.ac.th

Keywords: InGaAsN, pseudosubstrate, structural property, MOVPE

Abstract. The use of an InGaAs buffer layer was applied to the growth of thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layers with higher In contents ($x > 30\%$). In order to obtain the lattice-matched InGaAsN layer having the bandgap of 1.0 eV, the $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ was chosen. In this work, the $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ layers were successfully grown on closely lattice-matched $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ buffer layers (InGaAsN/InGaAs). Structural quality of such layers is discussed in comparison with those of the $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ layers grown directly on the GaAs substrate (InGaAsN/GaAs). Based on the results of transmission electron microscopy, the misfit dislocations (MDs), which are located near the InGaAsN/GaAs heteroepitaxial interface, are visible by their strain contrast. On the other hand, no generation of the MDs is evidenced in the InGaAsN layer grown on the $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ pseudosubstrate. Our results demonstrate that a reduction of misfit strain through the use of the pseudosubstrate made possible the growth of high In-content InGaAsN layers with higher crystal quality to extend the wavelength of InGaAsN material.

Introduction

The $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloys are one of the most promising materials for the applications of long wavelength laser diodes (LDs) operating in the 1.3 - 1.55 μm region. Almost the InGaAsN based heterostructures, which are grown on the GaAs under the lattice-matching condition, have been established [1, 2]. This also makes the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloy system interesting for multijunction (MJ) solar cells [3, 4]. In order to decrease the bandgap, it is required to increase the N or In concentrations still further. However, due to a large miscibility gap, random alloys in the high N concentration regime tend to phase separate resulting in a degradation of both the structural and optical properties. To suppress the phase separation and obtain better crystal quality of InGaAsN in the 1.3 μm range, it is indispensable to increase the In content and reduce the N content in the InGaAsN layer. This results in high compressive strain of over 1.5% in the layer. Therefore, the crystal quality and reliability of

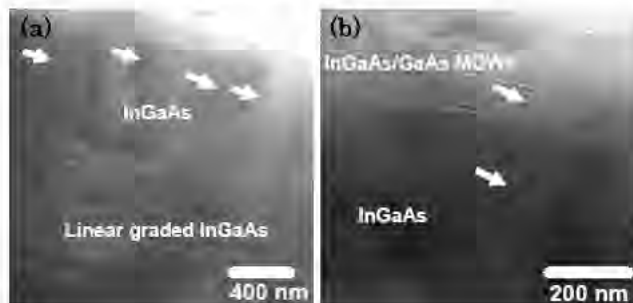


Fig. 1 The cross sectional $\langle 110 \rangle$ TEM images of (a) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ on a linearly-graded InGaAs buffer layer and (b) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ on a strained InGaAs/GaAs multi-quantum wells.

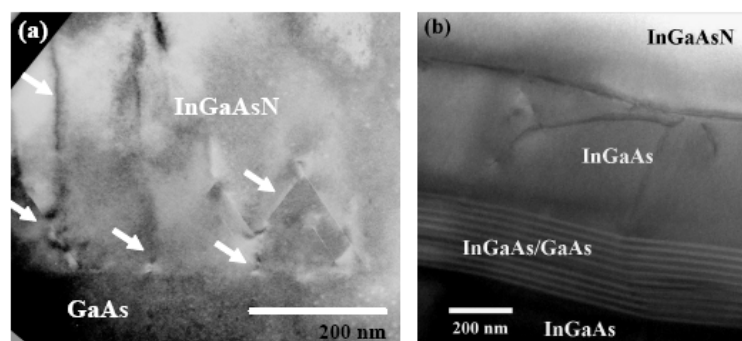


Fig. 2 Cross-sectional <110> TEM images of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ alloy films on (a) GaAs and (b) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ substrates. The arrows represent the positions of TDs.

the thick InGaAsN layer may be degrade when the total thickness of the layers is beyond the critical thickness. In order to reduce the excessive strain on the heterointerface, the introduction of a strain relaxed InGaAs buffer layer is purposed [6].

In this work, the strain relaxed $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ buffer layer was used as a substrate for the growth of thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layers with higher In contents ($x > 0.3$). Typically, the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ($x \sim 0.30$ and $y \sim 0.02$) layers were grown on the closely lattice-matched $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ pseudosubstrate (InGaAsN/InGaAs). For a comparison, another $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ ($x \sim 0.30$ and $y \sim 0.02$) layer was grown on the highly strained GaAs substrate (InGaAsN/GaAs). The aim of this work is to compare the crystal quality of InGaAsN/InGaAs and InGaAsN/GaAs, which was investigated by transmission electron microscopy (TEM) and high resolution X-ray diffraction (HRXRD).

Experiment

The pseudo-lattice-matched InGaAs substrates (pseudosubstrate) were prepared by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE); the detailed sample structure is described elsewhere [6]. After a 1.5 μm -thick linearly-graded $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ buffer layer with the final In content of $\sim 20\%$ was deposited, a 900 nm-thick constant $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ layer was grown. The gradation is approximated to be 0.8%In/65 nm. This InGaAs composition is chosen so that the InGaAsN layer having the bandgap of 1.0 eV is lattice-matched. Then, strained multi-quantum wells (MQWs), which consisted of 10 periods with equal layer thicknesses of $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ and GaAs, was grown on the top of the constant $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ layer. Finally, a 500 nm-thick constant $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ layer was grown as a pseudosubstrate layer.

To compare the structural quality, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ layers with In and N contents of $x \sim 0.3$ and $y \sim 0.02$ were grown on both the GaAs and $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ substrates by MOVPE at 550°C using 1,1 dimethylhydrazine (DMHy) as a N precursor. The In and N contents were determined by high resolution X-ray reciprocal mapping measurement, in which the strain in the layer was taken into account. By TEM analysis, we observed defects near the interface and in the layer.

Results and discussion

Figure 1(a) shows a cross-sectional TEM image of $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ buffer later on a linear-graded InGaAs layer (LG-InGaAs). It is clear that there is a large number of misfit dislocations (MDs) confined at the LG-InGaAs region, which is due to strain relaxation. Note that there are not only misfit dislocations at the graded region, but also defects in the constant $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ region. Figure 1(b) shows the cross-sectional TEM image of $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ on the strained $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ /GaAs MQWs. It is found that the MDs are located near $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ /GaAs heteroepitaxial interface. The most of threading dislocations are spread throughout the quantum well region indicated by arrows. As an expectation, only a few of them thread up in the $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ top layer. There is an evidence for some filtering of

TDs by the quantum wells due to their bending at the heteroepitaxial interfaces. According the facts of the above structural results, it is clear that high-quality strain-relaxed InGaAs buffer layer could be achieved by a combination of the LG and multi-quantum wells.

Figures 2(a) and 2(b) show the cross sectional TEM images of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ on GaAs and $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ on $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ substrates, respectively. For $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ on $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, no generation of MDs at the interface was observed. It is known that the $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ layer is grown coherently due to the small lattice-mismatch with the $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ substrate ($\sim 0.3\%$). Meanwhile, for the $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ on GaAs shown in Fig. 2(b), there are not only misfit dislocations at the interface due to the larger lattice-mismatch ($>0.55\%$), but also defects in the InGaAsN layer.

Reduction in the misfit strain though the use of pseudosubstrates made possible the growth of the higher In-content ($x > 0.3$) InGaAsN layer with high structural quality necessary for the development of the MJ solar cells. Our results also demonstrate that the pseudo-substrate is effective for the reduction of not only the dislocation density but also the non-uniform distribution of In and N which are not detected as the PL measurement (not shown). It is known that these In- and N-rich microscopic regions may act as quantum dots in varied sizes, leading to a long wavelength PL spectrum with broad emission peak [7, 8].

Summary

We demonstrate that a combination of the use of LG and MQWs is a promising method to achieve high-quality strain-relaxed InGaAs buffer layers as a substrate for the large lattice-mismatched InGaAsN layers with high In-content. We investigated the effectiveness of the InGaAs substrate in improving structural quality of a lattice-mismatched high In-content $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ on GaAs. Transmission electron microscopy confirmed that dislocations in InGaAsN on GaAs were effectively reduced with the addition of the InGaAs pseudosubstrate. We conclude that the use of InGaAs substrate is a promising route to obtain thick InGaAsN films with a narrow bandgap and high structural quality to widen the potential use.

Acknowledgements: This work was supported in part by Thailand Research Found (Contact Number MRG5080141) and Graduate School, Chulalongkorn University.

References

- [1] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa and M. Okai: IEEE, J. Select. Topics Quantum Electron, Vol. 3 (1997), p. 719
- [2] M. Weyer, M. Sato and H. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992), p. L853
- [3] M. Kondow, T. Kitatani, K. Nakahara and T. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999), p. L1355
- [4] S. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas and B. E. Hammons: Appl. Phys. Lett. Vol. 74(5) (1999), p. 729
- [5] I. A. Buyanova, W. M. Chen, and B. Monemar: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. Vol. 6 (2001), p. 2
- [6] P. Kongjaeng, S. Sanorpim, T. Yamamoto, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama and K. Onabe: J. of Crystal Growth Vol. 298 (2007), p. 111
- [7] F. Nakajima, S. Sanorpim, T. Yamamoto, E. Takuma, R. Katayama, H. Ichinose, K. Onabe and Y. Shiraki: phys. stat. sol. (c) Vol. 0, No. 7 (2003), p. 2778
- [8] H. P. Xin, K. L. Kavanagh, Z. Q. Zhu, and C. W. Tu: J. Vac. Sci. Technol. Vol. B 17 (1999), p. 1649

[3] submitted to J. of Crystal Growth (Impact Factor 1.809)

Optical studies of InGaAsN/GaAs quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy

Sakuntam Sanorpim^{a,*} and Kentaro Onabe^b

^a *Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayathai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand.*

^b *Department of Advanced Materials Science, Graduate Schools of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-8561, Japan.*

*Corresponding author, E-mail address: Sakuntam.S@chula.ac.th

Keywords: quantum wells, quantum confinement, photoluminescence, metalorganic vapor phase epitaxy, InGaAsN

Abstract: We present the results of optical studies of $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}/\text{GaAs}$ quantum wells on GaAs (001) substrates grown by metalorganic vapor phase epitaxy. Carriers recombination dynamics in the samples before and after rapid thermal annealing (RTA) were studied. The quantum confinement of excitons is confirmed by both photoluminescence (PL) and photoreflectance (PR) for the quantum wells. The localized and free excitons, which were respectively observed at low and high temperatures, are dominant in the radiative recombination process. RTA treatment improves the PL intensity of the InGaAsN/GaAs quantum wells by a factor of several hundred, reduces the full width at half maximum (FWHM) of PL spectra and eliminates the defect-related states. The as-grown QWs show a behavior characterized by the two activation energies ($\Delta E_1 = 5\text{-}10$ meV and $\Delta E_2 = 18\text{-}30$ meV) due to the defect-related states and the alloy potential fluctuations, respectively. After RTA, the activation energies were one from the alloy potential fluctuations and another from the overflowed carriers from the InGaAsN well layer to the GaAs barrier layer.

Introduction

InGaAsN has been proposed as a novel semiconductor material for infrared (1.3-1.55 μm) telecommunication lasers on GaAs^{1-3, 14}. The advantage of the quaternary $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloy lies in the fact that the adding N into $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ leads to both strain compensation and significant reduction in the band gap. Furthermore, the quaternary InGaAsN alloy may be the quantum-well materials with a large barrier height for the electron confinement in the InGaAsN/GaAs quantum wells (QWs). However, the increase in the nitrogen (N) content, which is necessary to extend the wavelength of the InGaAsN material to 1.3 and 1.55 μm , degrades the crystal quality remarkably and results in lower luminescence intensity. The luminescence property of the as-grown samples is still limited by the insufficient crystal quality. One of the key issues of the InGaAsN alloy is the compositional fluctuation in the microscopic scale⁴, which may be responsible for some anomalous optical properties.

The purpose of this study is to characterize the metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) grown $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ quantum wells (QWs) with nitrogen content as high as 3.1% by means of high-resolution X-ray diffraction (HRXRD), transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence (PL) and photoreflectance (PR). Temperature-dependence of PL have been studied for both as-grown and post growth rapid thermal annealing (RTA) treated InGaAs(N)/GaAs QWs. The results are discussed in terms of the transition nature of the exciton localization and the quantum confinement, and the effects of RTA on the structural and optical qualities.

Materials and Methods

Thick InGaAsN alloy layers and closely lattice-matched InGaAsN/GaAs quantum well (QW) structures were grown on GaAs (001) substrates at 530°C using low-pressure (60 Torr)

MOVPE equipped with trimethylgallium (TMG), trimethylindium (TMI), AsH₃ and dimethylhydrazine (DMHy) as the precursors of Ga, In, As and N, respectively. The growth conditions of the InGaAsN/GaAs QWs were based on the growth of the InGaAsN thicker epilayer as described in earlier works⁴⁻⁶. For the InGaAsN/GaAs single quantum well (SQW), a 300 nm-thick GaAs buffer layer was grown at 700°C, followed by a InGaAsN well layer of thicknesses about 10.2 nm and a 29.5 nm-thick GaAs cap layer. On the other hand, the multiple quantum well (MQW) structure is consisted of 10 periods of 12.3 nm-thick InGaAsN wells and 34.8 nm-thick GaAs barriers. The alloy composition of the InGaAsN well layer was estimated to be In_{0.116}Ga_{0.884}As_{0.969}N_{0.031}.

All samples were subjected to rapid thermal annealing (RTA) in a system heated by an array of upper and lower lamps under flowing nitrogen gas ambient. The annealing temperature was fixed at 700°C for the annealing times between 10 and 60s. The PL measurements were carried out at 7 to 300 K using 488 nm-line of Ar⁺ laser. A liquid-nitrogen-cooled Ge detector in conjunction with standard lock-in technique was used to detect PL emission. The PL intensity of all samples was normalized to the same incident power to enable direct comparison between the results. For the PR measurements, the 632 nm line of He-Ne laser was used as a pump light and white light from W halogen lamp was used as a probe light.

Results and discussion

Bright field cross-sectional TEM images of the InGaAsN SQW and MQW structures are shown in Figures 1(a) and 1(b), respectively. It is clearly seen that there are no dislocation-type imperfections in the InGaAsN wells and neighboring GaAs layers. No indication of quantum dot-like structures associated with the composition inhomogeneity is observed in

these samples by bright field TEM imaging as previously reported by Xin et al⁷. It is known that the high-quality and planarity closely lattice-matched $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}/\text{GaAs}$ QWs structures have been grown.

Figure 2(a) shows 10 K PL spectra of different $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}/\text{GaAs}$ structures. The dotted and solid lines indicate the PL spectrum before (as-grown) and after RTA at 700 °C for 30 s, respectively. For the as-grown InGaAsN epilayer, a broad luminescence peak at 0.991 eV and a defect-related luminescence peak at 0.925 eV are seen. The same features are also observed in the annealed sample representing the same luminescence mechanisms. On the other hand, in the as-grown InGaAsN QWs, the PL property is excellent with a single emission peak, but the low-energy slope of the PL spectrum still exists. This low-energy tail is due to the energy distribution of the localized states within the potential energy distribution. Comparing with the as-grown InGaAsN thicker epilayer, the PL peak blueshift amounts to 151 meV and 193 meV for the InGaAsN/GaAs SQW and MQW, respectively, and is consistent with the quantum confinement by the well. On the other hand, comparing with the as-grown InGaAs/GaAs MQW, a dramatic redshift of the PL spectra is observed when N is introduced in the well layer. RTA at 700 °C for 30s results in a significant increase in PL emission intensity from the N-containing samples and reduction in the full width at half maximum (FWHM) of the PL spectra. In the InGaAsN/GaAs MQW, for example, the remarkable narrowing of FWHM from 32.4 to 17.7 meV after RTA reflects the reduction of the localization potential. Also, overall integrated PL intensity from the InGaAsN/GaAs MQW significantly increased by ~500 times after RTA. These results indicate that RTA treatment has a dramatic effect on improving the luminescence quality of the InGaAsN QWs.

Figure 2(b) shows the typical spectra of PL and PR at room-temperature (RT) for the as-grown InGaAsN/GaAs MQW. In the PR spectrum, the sharp derivative-like features are

expected at the energies corresponding to the critical points in electronic structure. The sharp feature at 1.42 eV is not by the InGaAsN well but by the direct-gap transition of the GaAs barriers. At lower energies, the PR spectrum also shows the feature of optical transitions due to different quantized levels of the quantum wells. It is found that the difference of the transition energy between $n = 1$ and $n = 2$ amounts to about 100 meV. For the RT-PL spectrum, an additional shoulder peak appears at the higher energy side of the main peak at 1.122 eV. The shoulder peak position is about 1.237 eV. There is a good agreement between PL and the excitonic transition energy of the quantized states ($n = 1$ and $n = 2$) in quantum wells as analyzed by PR. As a result, the PL spectrum of the InGaAsN/GaAs MQW is dominated by intrinsic transition, without any significant Stokes shift, and the localization emission are not observed at RT.

Looking for a mechanism to explain the effects of RTA, we consider that the shift of the PL peak maximum at low-temperature is not related to the RTA-induced change in the InGaAsN band gap but rather reflects the improvement of the alloy uniformity. In general, FWHM of the X-ray Bragg diffraction peak is used as an indicator of interface uniformity and degree of crystallinity. As shown in Figure 3(a), according to HRXRD (004) $2\theta/\omega$ -scan profiles of the as-grown and annealed InGaAsN/GaAs MQW, no obvious strain relaxation occurs and the diffraction profiles are almost the same for all the samples. However, it can still be recognized that sharper XRD fringes are achieved for the annealed samples. This means that the InGaAsN/GaAs interfaces was slightly improved with RTA treatment. No drastic change in the XRD peak position is observed after RTA. Thus, we can say that our samples are thermally stable and the effect on the lattice-parameter of InGaAsN is insignificant. Therefore, the observed RTA-induced blueshift in the PL peak maximum at low-temperature cannot be explained by either the *nitrogen diffusion out* of the quantum well⁷

or the *N-As atomic interdiffusion*⁸. A more detailed RT-PL analysis is now preformed in both the as-grown and annealed InGaAsN MQW samples.

Figures 3(b) and 3(c) show the RT-PL spectra and the corresponding PL peak energy shift of all the samples. In Figure 3(b), a blueshift of the PL spectra and shoulder energies is observed for all the RTA samples. It is clearly seen in Fig. 3(c) that longer annealing time results in a larger blueshift. Based on the HRXRD analysis, it is no doubt that the observed blueshift of PL peak energy upon RTA should be related to a homogenization of N distribution in the InGaAsN well layers^{10, 11}. Note that the shoulder on the high energy side of the PL spectra is more clearly seen for the RTA samples.

The variation of RT-PL intensity with annealing time is depicted in Figure 3(d). The PL intensity initially increases rapidly and then decreases gradually with increasing annealing time; the optimum annealing time is 30 s (at 700 °C). Increase of the PL intensity is attributed to the removal of nonradiative defects and impurities in the InGaAsN well and heterointerface regions. The dependence of the FWHM of PL spectra on the annealing time is also plotted in Figure 3(d). A decrease in the FWHM with increasing annealing time can be explained by a reduction of the nonuniformity by RTA treatment.

In order to further understand the luminescence properties of the InGaAsN/GaAs QWs, we have examined the temperature dependence of the PL spectra. The temperature variation of the PL peak energy for the InGaAs MQW (Fig. 4(a)) follows the characteristic variation of the bandgap of semiconductor very closely, while the PL peak energy of the as-grown InGaAsN/GaAs QWs (Figs. 4(b) and 4(c)) shows a red-blue-red-shift characteristic, which is explained in terms of the competition between the transfer dynamic and the thermalization effect of excitons. Since no S-shaped phenomenon was observed in the reference InGaAs/GaAs MQW, this verifies that the PL emission from the N-free MQW is not related

to the localized excitons/carriers, but it is due to the optical transition of an extended state in the QW. Thus, the observed S-shaped phenomenon in the InGaAsN/GaAs QWs is induced by the incorporation of N. The temperature-dependent PL peak energy of the annealed InGaAsN/GaAs QWs is compared with that of the as-grown InGaAsN/GaAs QWs. It is found that, the PL spectra are dominated by the near-band-edge emission and no the S-shaped phenomenon, which is found in the as-grown samples, is observed after RTA treatment.

Figures 5(a) and 5(b) respectively show the natural-log plots of the overall integrated PL intensities of the QWs before and after RTA treatment, plotted against the inverse temperature. With increasing temperature, the overall integrated PL intensity gradually decreases, indicating the presence of a large density of non-radiative recombination centers. It is also found that the quenching of the PL intensity can not be described by the Arrhenius relation. On the other hand, the change of the integrated PL intensity is two decades of magnitude for both as-grown and annealed samples. This suggests a behavior characterized by two activation energies, which increases with the incorporation of N. The PL intensity can simply be described by a model involving two non-radiative recombination processes¹²,

$$I(T) = \frac{I_o}{1 + C_1 \cdot \exp(-\Delta E_1 / k_B T) + C_2 \cdot \exp(-\Delta E_2 / k_B T)} \quad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the sample temperature. C_1 and C_2 are effectively the ratio of non-radiative to radiative recombination probability for the loss mechanisms. Unlike the Arrhenius relation, this model produces good fits to the data across the entire temperature range, as illustrated in Figure 5. The fitting parameters for both the as-grown and annealed samples are listed in Table 1. The model uniquely estimates the activation energies within an

experimental error. But C_1 and C_2 values are not accurately calculated due to the limitation of this model¹³. Also shown in Table 1 are the ratios of C_2/C_1 which provide some indication as the relative efficiencies of the different mechanisms. For the as-grown samples, the C_2/C_1 ratio is almost constant for all the InGaAsN/GaAs QWs except the InGaAs/GaAs MQW which is 3 orders of magnitude greater. In Figure 5(a) and Table 1, the fitting results show the activation energy ΔE_1 lines between 3-10 meV. The magnitude of ΔE_1 is possibly related to the binding energy of the excitons from the defect-related states. The activation energy ΔE_2 , on the other hand, is 162.2 meV in the as-grown InGaAs/GaAs MQW and go down to 28.8 and 18.7 meV for the as-grown InGaAsN/GaAs SQW and MQW, respectively. Since all the samples were grown in essentially identical conditions, the differences are unlikely caused by the change of nonradiative centers or defect density. Instated the difference imply that, for the InGaAs/GaAs MQW, ΔE_2 is possibly considered as coming from the GaAs barriers high for the carriers overflow from the InGaAs wells. For the InGaAsN/GaAs QWs, the magnitude of ΔE_2 shows characteristic of trapped excitons thermalizing from localized states of the alloy disorder induced band-edge fluctuations followed by non-radiative recombination.

Additional evidence of the existence of localized states due to potential fluctuations is provided by the measurement of the dependence on the excitation power of the PL spectra. Figure 6(a) shows the PL spectra at 10 K under average excitation power density from 0.39 Wcm^{-2} to 44.6 Wcm^{-2} for the as-grown InGaAsN/GaAs MQW. The PL peak shifts by up to 30.5 meV towards higher energies. It should be noted that this strong shift only occurs for the InGaAsN/GaAs QWs, whereas the N-free InGaAs/GaAs MQW shows no significant shift in the PL peak energy. This behavior is usually considered as an evidence for a strong effect of localized states^{5,6}. Furthermore, we shall expect that if the localized states are dominant, there exists saturation effects at relatively high excitation power density (Figure 6(b)). Note that the

ΔE_2 values of 29.7 meV are close to the blueshift of the PL peak energy of 30.5 meV. Hence, ΔE_2 should be attributed to the strong effect of carrier localization.

After RTA, the activation energies ΔE_1 of 21.2 and 32.1 meV were observed for the InGaAsN SQW and MQW, respectively. It is interesting to note that the values of ΔE_1 for the samples after RTA treatment are very close to the values of ΔE_2 obtained from the as-grown samples. Thus, the values of ΔE_1 obtained after RTA should be attributed to the recombination of localized excitons due to the alloy potential fluctuations of the band-edge. This result suggests that the alloy potential fluctuation of the band-edge is still maintained after RTA. However, the smallest activation energy (3 – 10 meV), which is observed in the as-grown samples, is suppressed with RTA. This implies that the related non-radiative centers are removed by the RTA process. The ΔE_2 values for the InGaAsN/GaAs SQW and MQW after RTA treatment are estimated to be 120.4 and 108.3 meV, respectively. In addition, as shown in Table 1, the C_2 values are 10^4 for the annealed InGaAsN/GaAs MQW and SQW, respectively. The magnitude of ΔE_2 suggests three possible explanations. First, it is related to the optical transition due to the different quantized levels of the quantum wells (~ 100 meV). This seems unlikely, however, as this optical transition is not a nonradiative recombination process. Second, ΔE_2 is characteristic of holes thermalizing out of the valence band quantum well. Based on the PL and PR measurements, it is known that the difference of the band-gaps between $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}$ (~ 0.98 eV at 300 K) and GaAs (1.42 eV) amounts to ~ 440 meV. It is expected by calculation^{1, 14} that the most part of the bandgap difference contributes to the conduction-band offset ΔE_c . This implies that the hole confinement (valence band offset, ΔE_v) must be weak (< 60 meV)⁷. Thus, ΔE_2 should not relate to the activation energy of holes out of the valence band quantum well. An alternative explanation is that ΔE_2 is considered as coming from the carriers overflow from the $n = 2$ quantized level in the

InGaAsN well to the GaAs barrier. These results demonstrate that an efficient carrier (electron) confinement is realized in our $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}/\text{GaAs}$ QWs with a large conduction band offset ΔE_c , giving the highly efficient PL up to RT.

4. Conclusions

Optical investigation of the $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}/\text{GaAs}$ QWs grown by MOVPE is presented. The observed results can be interpreted in terms of the localized (low temperatures) and free (high temperatures) excitons, which are dominant in the radiative recombination process. The significant improvement after RTA treatment implies the existence of high-density defects acting as the nonradiative recombination centers in the as-grown N-containing samples. It is also found that the as-grown InGaAsN/GaAs QWs show a behavior characterized by the two activation energies ($\Delta E_1 = 5\text{-}10$ meV and $\Delta E_2 = 18\text{-}30$ meV) due to the defect-related states and the alloy potential fluctuations, respectively. After RTA, ΔE_1 was found to be in the range 21 - 32 meV, which is due to the alloy potential fluctuations. ΔE_2 (100 - 120 meV) is characteristic of the carriers overflow from the $n = 2$ quantized level in the quantum well to the GaAs barrier.

Acknowledgments

The author is grateful to E. Takuma and H. Ichinose for their collaboration in the TEM measurements and for their useful discussions. The authors would like to acknowledge A. Fujioka for his cooperation in the MOVPE growth. This work was supported in part by Thailand Research Fund (Contact Number MRG5080141).

References

- [1] Kondow M, Uomi K, Niwa A, Kitatani T, Watahiki S, and Yazawa Y (1996) GaInNAs: A novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 1273-1275.
- [2] Weyer M, Sato M and Ando H (1992) Red Shift of Photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L853-L855.
- [3] Sato S and Satoh S (1998) Metalorganic chemical vapor deposition of GaInNAs lattice matched to GaAs for long-wavelength laser diodes. *J. Cryst. Growth*, **192**, 381-385.
- [4] Nakajima F, Sanorpim S, Takuma E, Katayama R, Ichinose H, Onabe K and Shiraki Y (2003) Microstructures, defects, and localization luminescence in InGaAsN alloy films. *phys. stat. sol. (c)*, **No. 7**, 2778-2781.
- [5] Sanorpim S, Nakajima F, Katayama R, Onabe K and Shiraki Y (2003) The compositional and optical characterizations of InGaAsN alloy semiconductor grown by MOVPE. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **M10.9**, 1-6.
- [6] Sanorpim S, Nakajima F, Imura S, Katayama R, Wu J, Onabe K and Shiraki Y (2002) Physical mechanisms of photoluminescence of InGaAs(N) alloy films grown by MOVPE. *phys. stat. sol. (b)* **234**, 782-786.
- [7] Xin H P, Kavanagh K L, Zhu Z Q and Tu C W (1999) Quantum dot-like behavior of GaInNAs in GaInNAs/GaAs quantum wells grown by gas-source molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17(4)**, 1649 -1651.
- [8] Spruytte S G, Coldren C W, Harriers J S, Wampler W, Krispin P, Ploog P and Larson M C (2001) Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal. *J. Appl. Phys.* **89**, 4401.

- [9] Li LH, Pan Z, Zhang W, Lin YW, Zhou ZQ and Wu RH (2000) Effects of rapid thermal annealing on the optical properties of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ single quantum well structure grown by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **87**, 245.
- [10] Buyanova IA, Pozina G, Hai PN, Thinh NQ, Bergman JP, Chen WM, Xin HP and Tu CW (2000) Mechanism for rapid thermal annealing improvements in undoped $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ structures grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2325-2327.
- [11] Grenouillet L, Bru-Chevallier C and Guillot G (2002) Rapid thermal annealing in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ structures: Effect of nitrogen reorganization on optical properties. *J. Appl. Phys.* **91**, 5902.
- [12] Lambkin JD, Considine L, Walsh S, O' Connor GM, McDonagh CJ and Glynn TJ (1994) Temperature dependence of the photoluminescence intensity of ordered and disordered $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 73-75.
- [13] Pinault M-A and Tournie E (2001) On the origin of carrier localization in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1562-1564.
- [14] Kondow M, Kitatani T, Nakatsuka S, Larson MC, Nakahara K, Yazawa Y and Okai M (1997) A novel material for long-wavelength semiconductor lasers. *IEEE, J. Select. Topics Quantum Electron* **3**, 719-730.

Figure Captions:

Fig. 1. Bright field cross-sectional TEM images of (a) the $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}/\text{GaAs}$ SQW and (b) the 10-periods $\text{In}_{0.116}\text{Ga}_{0.884}\text{As}_{0.969}\text{N}_{0.031}/\text{GaAs}$ MQW taken near the [1-10] zone axis.

Fig. 2. (a) Comparison of PL spectra at 10 K before (as-grown) and after RTA at 700 °C for 30 s for $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ MQW, $\text{InGaAsN}/\text{GaAs}$ SQW, $\text{InGaAsN}/\text{GaAs}$ MQW and

InGaAsN thicker epilayer (In = 11.6% and N = 3.1%). (b) Typical spectra of PL and PR taken at RT for the InGaAsN/GaAs MQW.

Fig. 3. (a) HRXRD $2\theta/\omega$ -scan profiles performed at the 10-peroids InGaAsN MQW (In = 11.6%, N = 3.1%), before and after RTA at 700 °C for different annealing times (10, 30 and 60s). (b) RT-PL spectra of the corresponding annealed samples with normalized intensity with respect to the as-grown sample. (c) PL peak energy blueshift as a function of annealing time. (d) The PL intensity and the FWHM change as a function of annealing time.

Fig. 4. Evolution with the temperature of the PL peak energy for all the InGaAs(N)/GaAs before and after RTA treatment at 700 °C for 30s.

Fig. 5. Temperature dependence of the integrated intensity of PL spectra for the InGaAs(N)/GaAs QWs before and after RTA treatment at 700 °C for 30 s. The solid lines are the fitting curves according to Eq. 1.

Fig. 6. (a) Excitation power dependence of 10 K-PL spectra for the as-grown InGaAsN/GaAs MQW using 488 nm excitation (argon ion laser); (b) PL peak energy versus excitation power.

Table captions:

Table 1. The relationship of C_1 and C_2 values and the activation energies ΔE_1 and ΔE_2 in the InGaAs(N)/GaAs QWs before and after RTA.

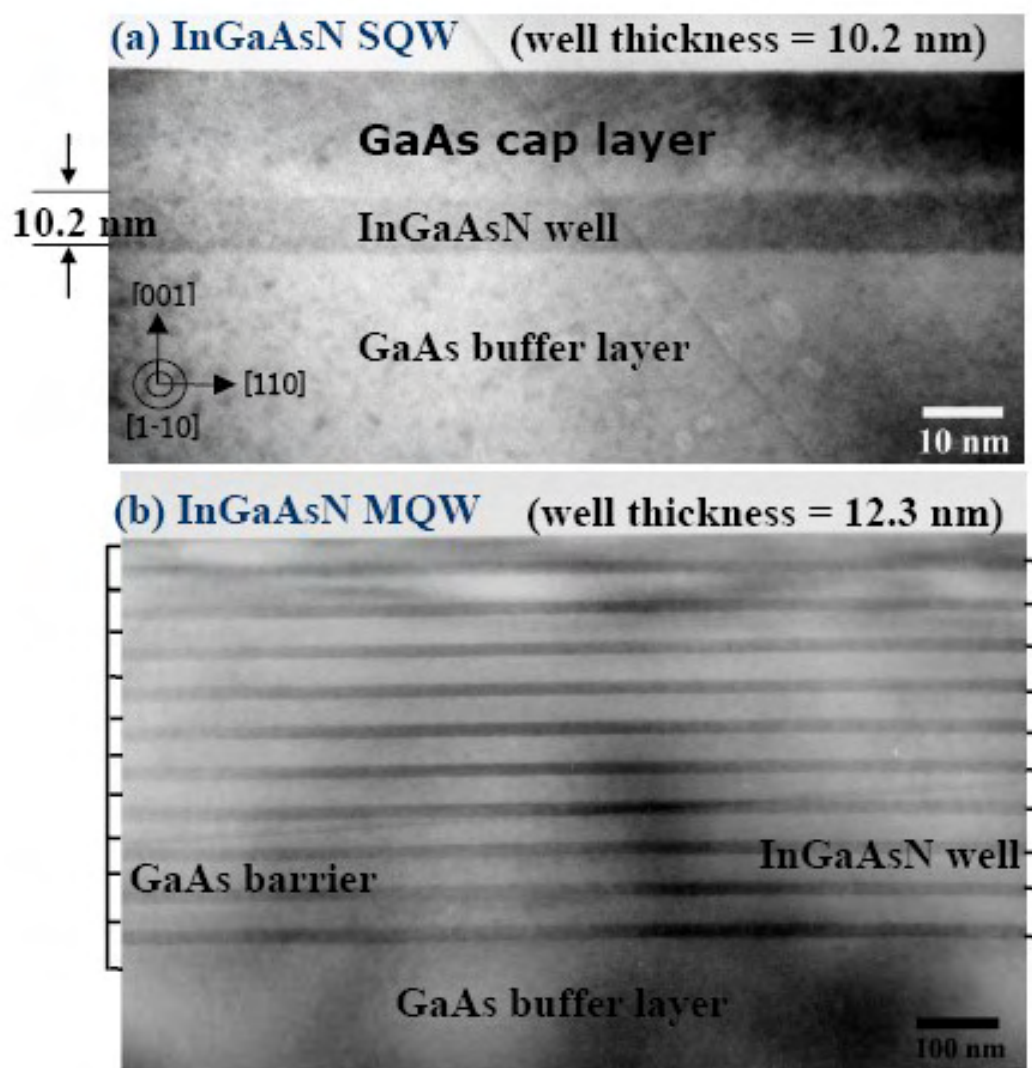


Fig. 1 S. Sanorpim et al.

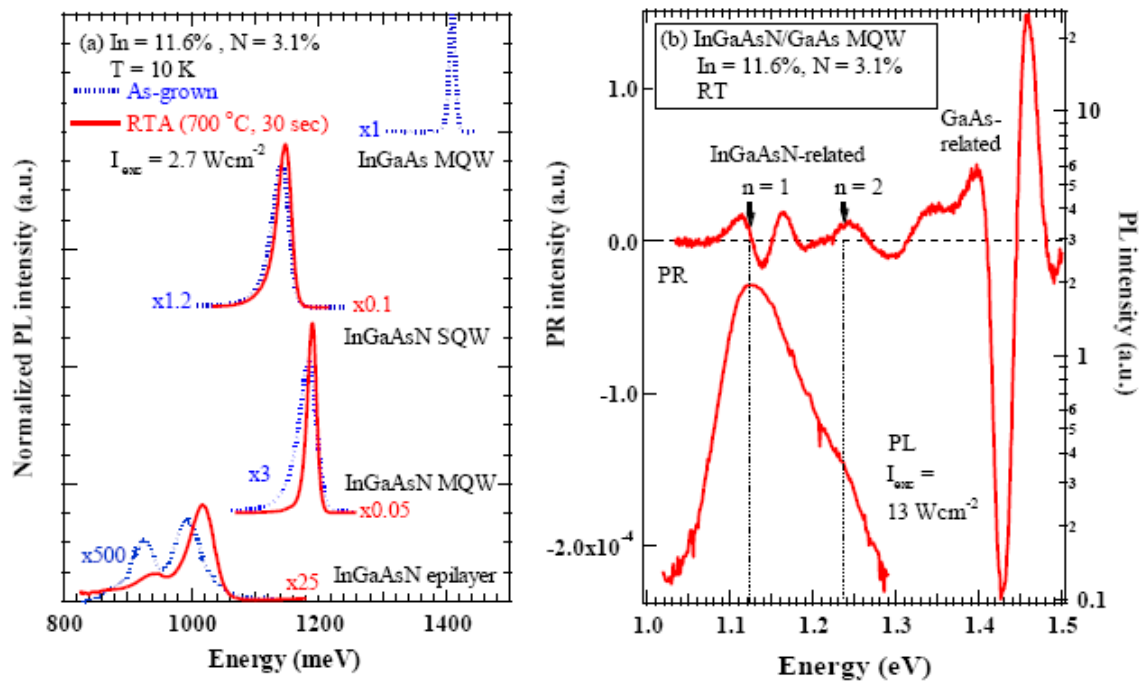


Fig. 2. S. Sanorpim et al.

As-grown	$C_1^{\text{as-grown}}$	$C_2^{\text{as-grown}}$	$(C_2/C_1)^{\text{as-grown}}$	$\Delta E_1^{\text{as-grown}}$	$\Delta E_1^{\text{as-grown}}$
InGaAs MQW	10^1	10^5	10^4	9.4	162.7
InGaAsN SQW	10^1	10^2	10^1	2.8	28.8
InGaAsN MQW	10^1	10^2	10^1	4.6	29.7
RTA (700 °C, 30 s)	C_1^{RTA}	C_2^{RTA}	$(C_2/C_1)^{\text{RTA}}$	ΔE_1^{RTA}	ΔE_1^{RTA}
InGaAsN SQW	10^2	10^4	10^2	21.2	120.4
InGaAsN MQW	10^2	10^4	10^2	32.1	108.3

Table 1 S. Sanorpim et al.

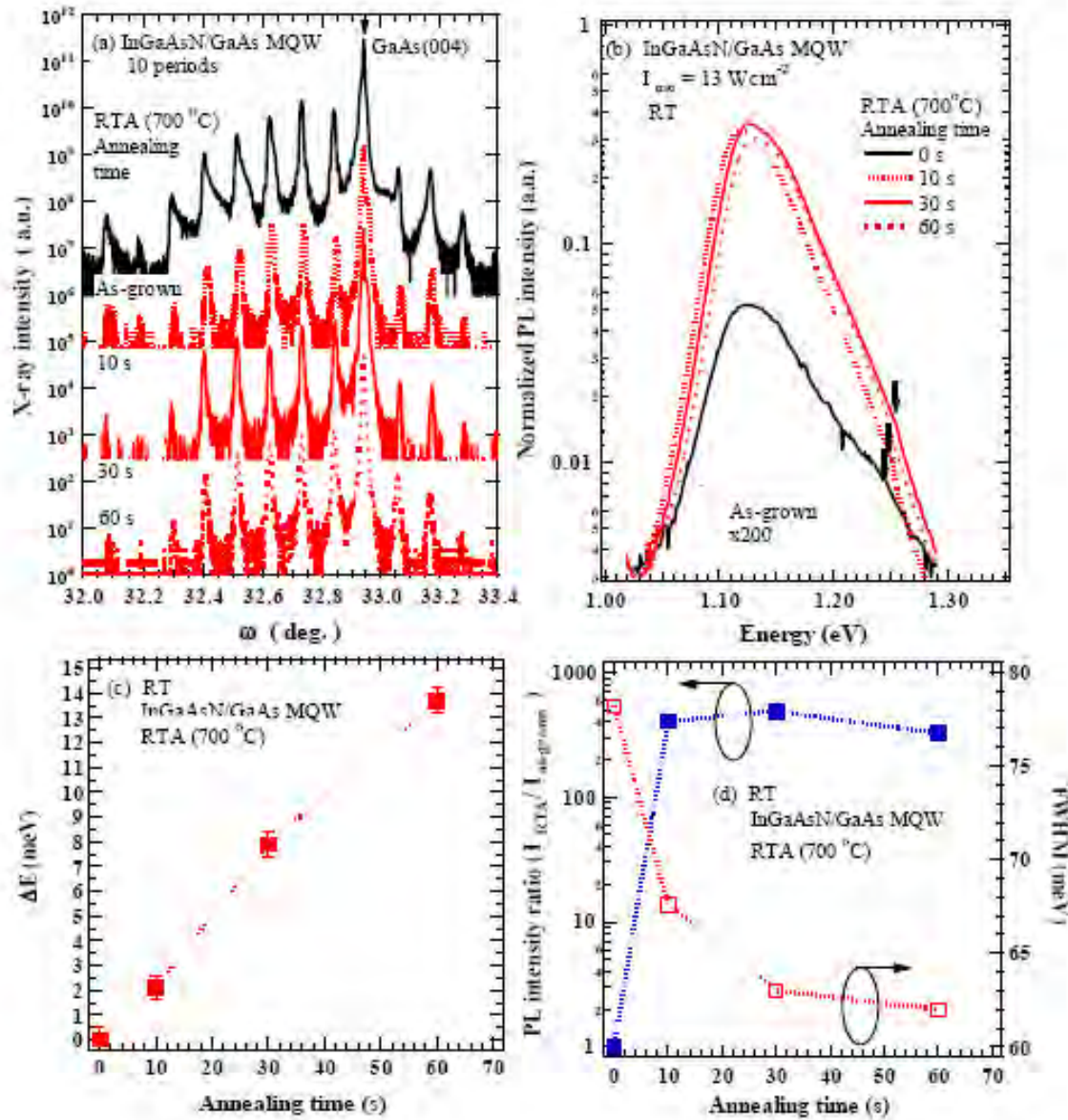


Fig. 3 S. Sanorpim et al.

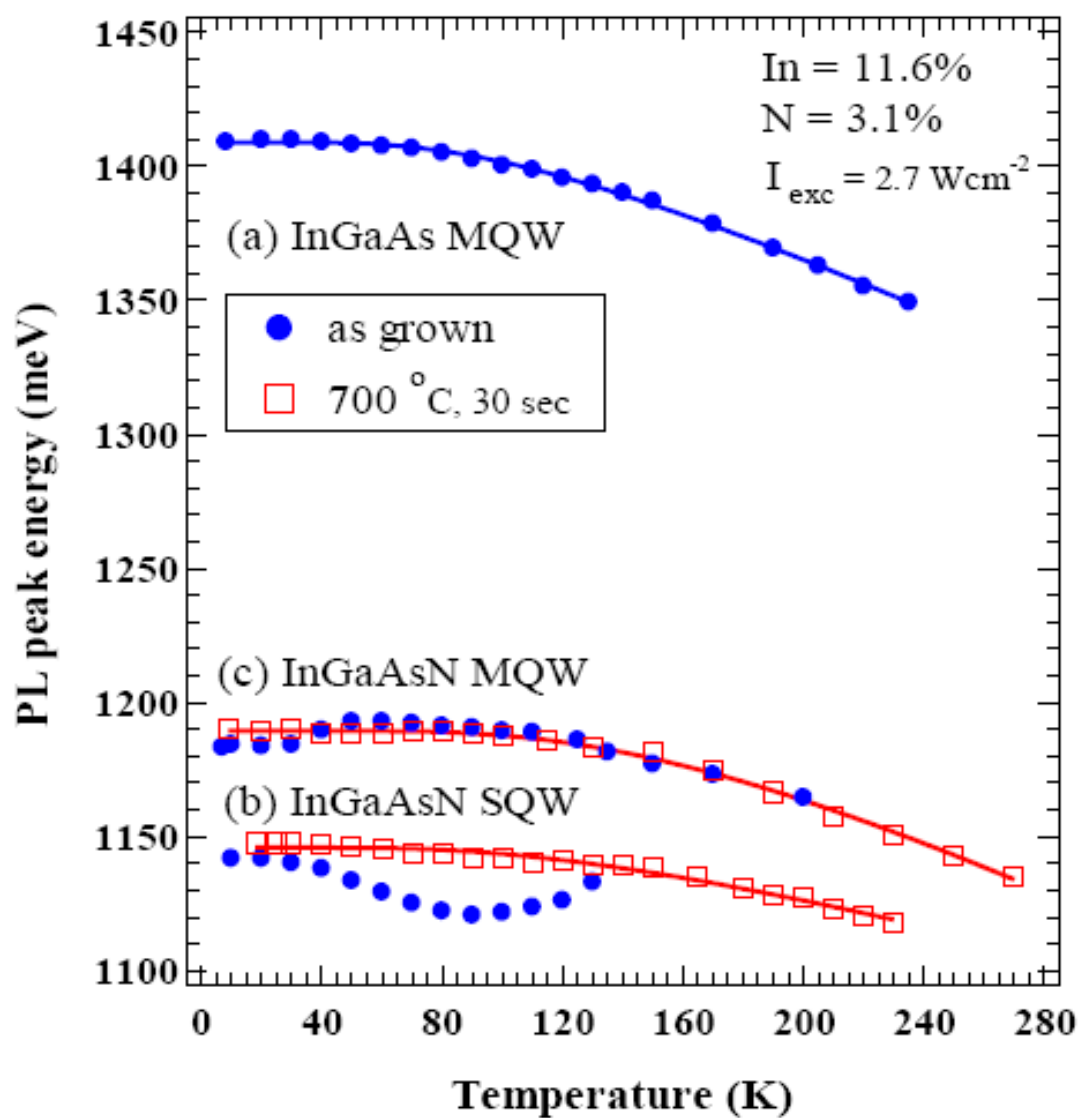


Fig. 4 S. Sanorpim et al.

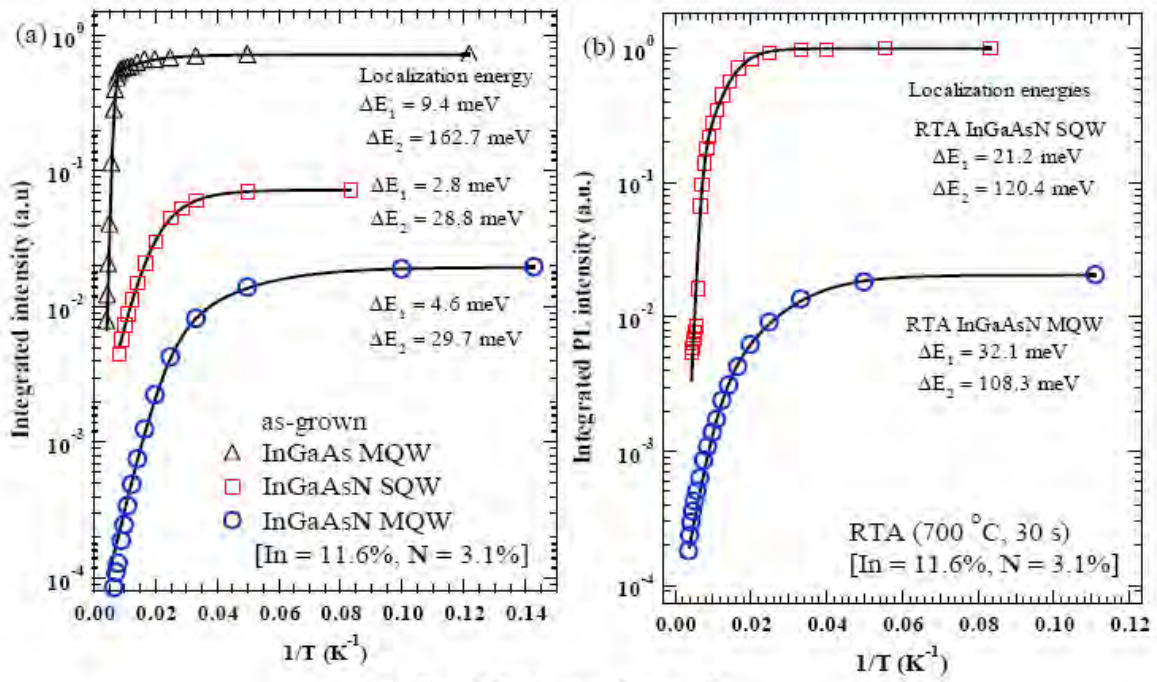


Fig. 5 S. Sanorpim et al.

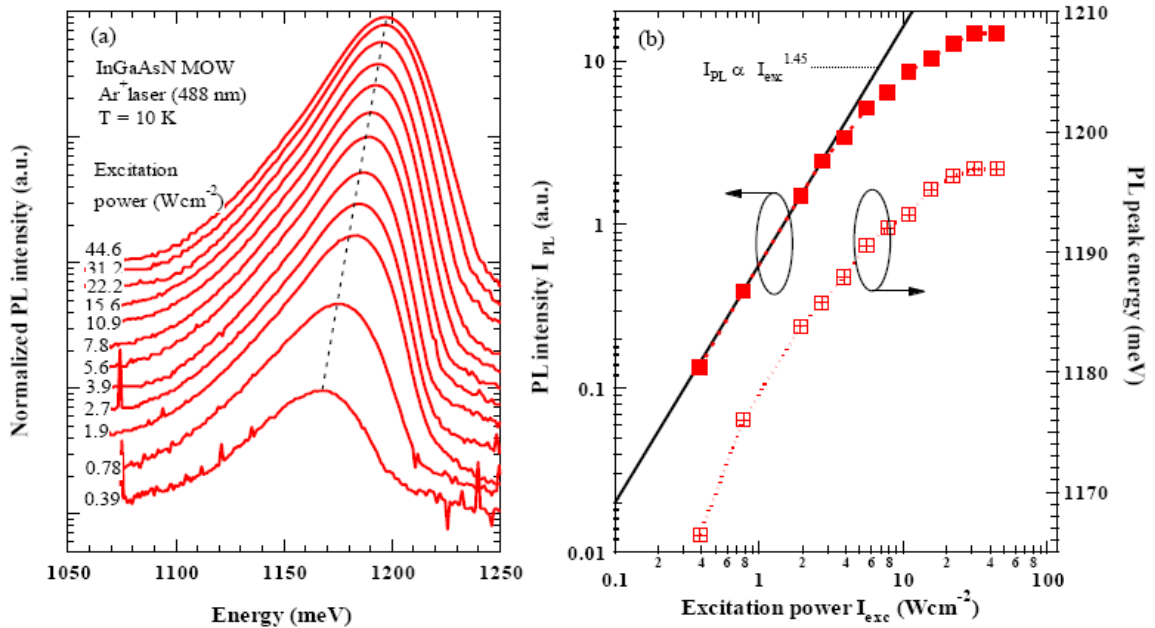


Fig. 6 S. Sanorpim et al.

6.2 Reprint/manuscript-ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับปอศกย InGaPN/GaP

[4] Advanced Materials Research **31** (2008) 224-226. (scopus)

Optical Transitions in InGaPN/GaP Single Quantum Wells on GaP(100) Substrates by MOVPE

S. Sanorpim^{1, a}, D. Kaewket¹, S. Tungasmita¹, R. Katayama² and K. Onabe²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayatai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8561, Japan

^aSakuntam.S@chula.ac.th

Keywords: III-(III)-V-N, InGaPN, PL, PLE, quantum confinement effect, MOVPE

Abstract. Optical transitions in the $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}/\text{GaP}$ lattice-matched single quantum wells (SQWs) with different well widths ($L_z = 1.6 - 6.4$ nm) have been investigated by low-temperature photoluminescence (PL) and PL-excitation (PLE). PL spectra showed the strong visible emission from the samples which attracted to a variety of optoelectronic device applications such as light emitting and laser diodes. Comparing to the bulk film, the PL peak position and the fundamental absorption edge of PLE spectra exhibit blue-shift, which is corresponded to the quantum confinement effect by the well. Comparison between the absorption edge of PLE spectra and the finite square well calculation demonstrate that the effective bandgap energy of the InGaPN/GaP system is might be originated mainly from the N-related localized states.

บทคัดย่อ: ผู้วิจัยได้ตรวจสอบการเปลี่ยนระดับพลังงานเชิงแสงในปอศกยเดี่ยว InGaPN/GaP ที่มีความกว้างของปอศกยต่างกัน ($L_z = 1.6 - 6.4$ nm) และมีค่าคงที่โครงสร้างผลึกเข้ากันได้ดีกับซับสเตรท GaP ด้วยโฟโตลูมิเนสเซนส์ อุณหภูมิต่ำ (PL) และโฟโตลูมิเนสเซนส์ที่ถูกกระตุ้น (PLE) สเปกตรัมของ PL จากชั้นงานปอศกยเดี่ยวแสดงให้เห็นถึงการเปล่งแสงความเข้มสูงในช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งเหมาะสมสามารถนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงที่หลากหลาย เช่น ไดโอดเปล่งแสง และเลเซอร์ไดโอด โดยการเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง InGaPN พบการเลื่อนไปทางพลังงานสูง (blue-shift) ตำแหน่งพีคของ PL และจุดเริ่มการดูดซับแสงของ PLE ซึ่งสอดคล้องกับปรากฏการณ์ quantum confinement effect ภายในปอศกย และด้วยการเปรียบเทียบกันระหว่าง จุดเริ่มการดูดซับแสงของ PLE และผลจากการคำนวณด้วย finite square well พบว่าค่าซึ่งว่างแถบพลังงานยังผลของ InGaPN/GaP นั้นน่าจะเกิดจากสถานะ N-related localization

Optical Transitions in InGaPN/GaP Single Quantum Wells on GaP(100) Substrates by MOVPE

S. Sanorpin^{1, a}, D. Kaewket¹, S. Tungasmita¹, R. Katayama² and K. Onabe²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayatai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8561, Japan

^aSakuntam.S@chula.ac.th

Keywords: III-(III)-V-N, InGaPN, PL, PLE, quantum confinement effect, MOVPE

Abstract. Optical transitions in the $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}/\text{GaP}$ lattice-matched single quantum wells (SQWs) with different well widths ($L_z = 1.6 - 6.4$ nm) have been investigated by low-temperature photoluminescence (PL) and PL-excitation (PLE). PL spectra showed the strong visible emission from the samples which attracted to a variety of optoelectronic device applications such as light emitting and laser diodes. Comparing to the bulk film, the PL peak position and the fundamental absorption edge of PLE spectra exhibit blue-shift, which is corresponded to the quantum confinement effect by the well. Comparison between the absorption edge of PLE spectra and the finite square well calculation demonstrate that the effective bandgap energy of the InGaPN/GaP system is might be originated mainly from the N-related localized states.

Introduction

The InGaPN material has attracted considerable interest for the high-brightness light-emitting and laser applications such as automotive lighting, optical media reader/writer, billboard, media display panel and traffic lights, etc. Due to the huge bandgap bowing, the incorporation of N drastically reduces the bandgap energy with the majority of the reduction resulting from the lowering of conduction band, as in the case of InGaAsN [1]. The same effect is also expected for the InGaPN material. Furthermore, InGaPN is a material that can be lattice-matched to GaP, with a narrower bandgap than GaP [2]. These introduce the InGaPN/GaP structure as an alternative heterostructure with a large barrier height for an electron confinement in the InGaPN/GaP quantum structures, and exhibit higher characteristic temperature for laser application. However, less work has been done with the InGaPN/GaP quantum structures [1, 3]. Previously, we reported on the successful growth of the

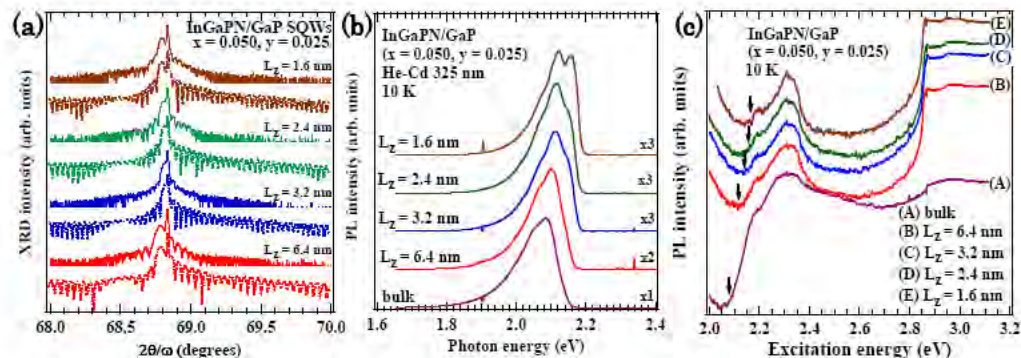


Fig. 1 (a) HRXRD profiles, low-temperature (10 K) (b) PL and (c) PLE spectra for the InGaPN/GaP SQWs ($x = 0.050$, $y = 0.025$) with different well-widths $L_z = 1.6 - 6.4$ nm as well as the bulk layer. The arrows in (c) indicate the absorption edge of the PLE spectra.

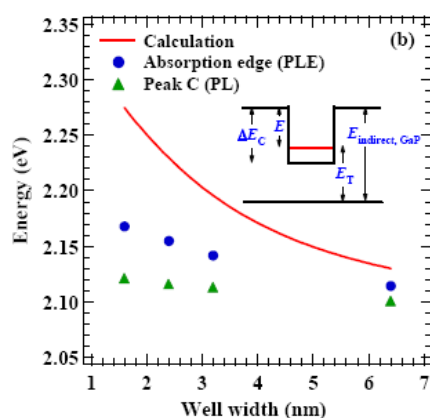


Fig. 2 Dependence of the transition energy and the well-width for the theoretical calculation and the absorption edge, as well as the PL peak position. The inset shows the band alignment of the InGaPN/GaP SQW structure.

lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ bulk layer with the N content as high as $y = 0.071$ [4, 5].

In this work, based on such growth conditions, the $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}/\text{GaP}$ lattice-matched single quantum wells (SQWs) with various well-widths were grown and investigated by low-temperature photoluminescence (PL) and PL-excitation (PLE) measurements and high-resolution X-ray diffraction (HRXRD). We also evaluated the confinement effect and the optical transitions in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ lattice-matched SQWs using the finite-depth single-square well model.

Experiment

All the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ lattice-matched SQWs and the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y$ bulk layers used in this study were grown on GaP (001) substrates by MOVPE, using trimethylgallium (TMGa), trimethylindium (TMIn), PH_3 and 1,1-dimethylhydrazine (DMHy) as the Ga, In, P and N precursors, respectively. After the growth of the

around 0.3 μm -thick GaP buffer layer at 710°C , a thin InGaPN well layer and a GaP cap layer were respectively grown at 635°C . The well-width and composition of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y$ well layers, which were confirmed by HRXRD measurements via the dynamical-theory simulation software, were controlled to be $L_z = 1.6 - 6.4$ nm and $x = 0.050$ and $y = 0.025$, respectively. The $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}$ layer without the GaP cap layer was also prepared for a comparative study.

The optical experiments at low temperature (10 K) were carried out using PL and PLE spectroscopes. PL measurement was performed using the 325 nm-line of He-Cd laser ($1.0 \text{ W}/\text{cm}^2$) as the excitation source. PLE measurement was done using monochromatic light dispersed with a 0.27 m monochromator from a 500 W Xenon lamp.

Results and Discussion

(004) HRXRD $2\theta/\omega$ profiles of the $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}/\text{GaP}$ SQWs with various well-widths ($L_z = 1.6 - 6.4$ nm) are shown as in Fig. 1(a). The dynamical-theory simulation results are also displayed in Fig. 1(a) as the dotted curves. Good agreement between the simulated and experimental data demonstrates that the $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}/\text{GaP}$ lattice-matched SQWs with excellent crystal quality and fairly flat interfaces have been successfully grown on the GaP substrate.

Figure 1(b) shows 10 K-PL spectra for the corresponding lattice-matched SQWs together with the bulk layer. Emission from the lattice-matched SQWs with narrower well-widths is shifted to higher energies. The PL spectra also show an evidence of the strong light emission in the visible ($\lambda = 560 - 680$ nm) region. Comparing to the bulk layer, the PL peak position and the fundamental absorption edge of PLE spectra (see Fig. 1(c)) exhibit a blue-shift, which is consistent with the quantum confinement by the well. Moreover, it is found that an extra peak appears at higher-energy side of the main peak when the well-width is about $L_z = 3.2$ nm or narrower. Nevertheless, this feature grows up and shifts toward the higher energies with a decreasing of well-width. Since, for the N concentration close to $y = 0.02$, the average distance between the N atoms is about 1.3 nm [10], which is comparable to the width of the narrowest well ($L_z = 1.6$ nm). Thus, the N concentration in the $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}$ well near the interfaces with the GaP barrier is expected as somewhat lower than $y = 0.025$. As a result, the splitting of this PL sub-peak might be caused by the recombination of localized excitons due to the well-width fluctuations, which are induced by random distribution of the N atoms within the well.

To examine the optical transitions, the finite-depth single-square well model without the effects of hydrostatic strain was used to interpret the PL and PLE results obtained from the lattice-matched InGaPN/GaP SQWs. The PLE absorption edge of the bulk layer (2.08 eV) is used as the effective bandgap of the InGaPN well to calculate the conduction-band offset (ΔE_C) at 10K. The barrier potential is determined by energy level of the indirect bandgap of GaP (2.35 eV at 10 K). In addition, it is known that adding small amount of N decreases the bandgap, which mainly affects the conduction band (CB) states leading to a small valence-band offsets (ΔE_V) [6]. Thus, the value of ΔE_V can be approximated to be zero, in our case. Consequently, the value of ΔE_C is estimated to be about 270 meV at 10 K.

Figure 2 shows the PL peak position and PLE absorption edge as a function of well-width together with the calculated optical transition energies using the finite-depth single-square well model. The PLE absorption edge has the same trend with the calculated optical transition energies, confirming the quantum confinement effect by the well. However, with a reduction of well-width, the PLE absorption edges exhibit lower increasing of the energy than the calculated optical transition energies. This difference might be due to the difference in an exciton effective mass for each SQW sample. It is known that in the dilute III-V-N alloy system, the electron effective mass is significantly increased with incorporation of N. However, in this work, we have calculated the optical transition energies using the same value of the exciton effective mass for the well and barrier regions. Particularly note that, it is also include the behavior mass effect to explain the well-width dependence of the transition optical energies. On the other hand, the PL peak positions are much lower in the energy than the PLE absorption edges and the calculated value of optical transition energies. This evidence implies that such PL emission might be originated from the localized states, which are attributable to the N-related band edge fluctuation in the well.

Summary: We investigated the optical transitions in the $\text{In}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}\text{P}_{0.975}\text{N}_{0.025}/\text{GaP}$ lattice-matched SQWs with various well widths ($L_Z = 1.6 - 6.4$ nm). 10 K-PL and PLE results for the lattice-matched SQWs with varied well-widths have been revealed to confirm the quantum confinement by the well. Comparing with the bulk layer, the PL peak position and the fundamental absorption edge of PLE exhibit blue-shift for SQWs with narrower well-widths and lower In and N concentrations. These blue-shifts were interpreted using the finite-depth single-square well mode which believed to be predominantly determined by the quantum confinement effect to the well.

Acknowledgements: This work was supported in part by Thailand Research Found (Contact Number MRG5080141).

References

- [1] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki and Y. Yazawa: Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35 (1996), p. 1273.
- [2] K. Onabe, T. Kimura, N. Nakadan, J. Wu, Y. Ito, S. Yoshida, J. Kikawa and Y. Shiraki: presented at *ICCG-13/ICVGE-11* (2001), Kyoto.
- [3] V. A. Odnoblyudov and C. W. Tu: Appl. Phys. Lett., vol. 89 (2006), p. 111922.
- [4] S. Sanorpim, F. Nakajima, R. Katayama, N. Nakadan, T. Kimura, K. Onabe and Y. Shiraki: Physica status solidi (c), vol. 7 (2003), p. 2773.
- [5] S. Sanorpim, F. Nakajima, R. Katayama, N. Nakadan, T. Kimura and K. Onabe: J. Cryst. Growth, vol. 275 (2005), p. 1017.

[5] Advanced Materials Research **55-57** (2008) 821-824. (scopus)

InGaPN/GaP Lattice-matched Single Quantum Wells on GaP (001) Grown by MOVPE

D. Kaewket^{1,a}, S. Sanorpim^{1,b}, S. Tungasmita^{1,c}, R. Katayama^{2,d}
and K. Onabe^{2,e}

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

² Department of Advanced Material Science, the University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan

^adares.k@student.chula.ac.th, ^bsakuntam.s@chula.ac.th, ^csukkaneste.t@chula.ac.th

^dkatayamaryuji@k.u-tokyo.ac.jp, ^eonabe@k.u-tokyo.ac.jp

Keywords: III-V-Nitrides; InGaPN; metalorganic vapor phase epitaxy; photoluminescence; PL-excitation; single quantum wells

Abstract: Highly luminescence lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ single quantum wells (SQWs) on GaP (001) substrates were successfully grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE). High-resolution X-ray diffraction measurements established that the lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ SQWs with various In ($x = 0.050, 0.080, 0.135$) and N ($y = 0.025, 0.048, 0.071$) contents were realized with excellent crystal quality and fairly flat interfaces. The results of photoluminescence (PL) and PL-excitation (PLE) showed the strong visible light emission (yellow to red emission) from the SQWs. With increasing In and N contents, the PL peak position and the PLE absorption edge exhibited the red-shift to lower energy, indicating the lowering of the InGaPN conduction band edge. The conduction band offset (ΔE_c) of the InGaPN/GaP quantum structure was estimated to be as high as 270 to 480 meV, which depends on the In and N contents in the well. Our results demonstrate that this novel InGaPN/GaP SQW system appropriates for the fabrication of light-emitting and laser diodes.

บทคัดย่อ: ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการปลูกบ่อศักย์เดี่ยว $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ ที่เปล่งแสงความเข้มสูงและมีค่าคงที่โครงสร้างผลึกเข้ากันได้กับซับสเตรท GaP ด้วยวิธีเมทอลอจิกเวปอร์เฟสเอพิแทกซี (MOVPE) ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงได้แสดงให้เห็นถึงบ่อศักย์ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ ที่มีขนาดโครงสร้างผลึกต่างกันน้อยมาก ด้วยความเข้มข้นของ In ($x = 0.050, 0.080, 0.135$) และ N ($y = 0.025, 0.048, 0.071$) ที่ต่างกัน นอกจากนี้ยังพบว่าบ่อศักย์ที่ปลูกได้มีคุณภาพโครงสร้างผลึกดี อีกทั้งยังมีผิวรอยต่อที่เรียบ ผลของ PL และ PLE แสดงให้เห็นถึงการเปล่งแสงความเข้มสูงในช่วงความยาวคลื่นสีเหลืองถึงสีแดง การเพิ่ม In และ N ในบ่อศักย์ทำให้ตำแหน่งพีคของ PL และจุดเริ่มของการดูดซับแสงเลื่อนไปทางพลังงานต่ำ (red-shift) ซึ่งบ่งชี้ว่าแถบการนำของ InGaPN ได้ลดต่ำลง การประมาณผลต่างของแถบการนำ (ΔE_c) ของโครงสร้าง InGaPN/GaP บ่งชี้ถึงค่าผลต่างที่มีขนาดใหญ่ ในช่วง 280 – 480 meV ขึ้นกับปริมาณของ In และ N ในบ่อศักย์ จากผลการทดลองทั้งหมด ผู้วิจัยได้แสดงให้เห็นว่าระบบบ่อศักย์เดี่ยว InGaPN/GaP มีความเหมาะสมสำหรับนำไปประดิษฐ์เป็นไดโอดเปล่งแสงและเลเซอร์ไดโอด

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 821-824
 Online available since 2008/Aug/22 at www.scientific.net
 © (2008) Trans Tech Publications, Switzerland
 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.55-57.821

InGaPN/GaP Lattice-matched Single Quantum Wells on GaP (001) Grown by MOVPE

D. Kaewket^{1,a}, S. Sanorpim^{1,b}, S. Tungasmita^{1,c}, R. Katayama^{2,d}
 and K. Onabe^{2,e}

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

² Department of Advanced Material Science, the University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan

^adares.k@student.chula.ac.th, ^bsakuntam.s@chula.ac.th, ^csukkaneste.t@chula.ac.th

^dkatayamaryuji@k.u-tokyo.ac.jp, ^eonabe@k.u-tokyo.ac.jp

Keywords: III-V-Nitrides; InGaPN; metalorganic vapor phase epitaxy; photoluminescence; PL-excitation; single quantum wells

Abstract: Highly luminescence lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ single quantum wells (SQWs) on GaP (001) substrates were successfully grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE). High-resolution X-ray diffraction measurements established that the lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ SQWs with various In ($x=0.050, 0.080, 0.135$) and N ($y=0.025, 0.048, 0.071$) contents were realized with excellent crystal quality and fairly flat interfaces. The results of photoluminescence (PL) and PL-excitation (PLE) showed the strong visible light emission (yellow to red emission) from the SQWs. With increasing In and N contents, the PL peak position and the PLE absorption edge exhibited the red-shift to lower energy, indicating the lowering of the InGaPN conduction band edge. The conduction band offset (ΔE_c) of the InGaPN/GaP quantum structure was estimated to be as high as 270 to 480 meV, which depends on the In and N contents in the well. Our results demonstrate that this novel InGaPN/GaP SQW system appropriates for the fabrication of light-emitting and laser diodes.

Introduction

GaPN and InGaPN materials have attracted considerable interest for a variety of high-brightness light-emitting and laser applications in the visible region. InGaPN is a material that can be lattice-matched to GaP, with a narrower bandgap than GaP [1]. Thus, the use of this material is expected to improve the thermal stability of light-emitting and laser diodes. It is well known that the incorporation of N drastically reduces the bandgap energy with the majority of the reduction resulting from the lowering of conduction band, as in the case of GaPN [2]. The same effect is also expected for the InGaPN material. These introduce the InGaPN/GaP structure as an alternative heterostructure with a large barrier height for an electron confinement, namely quantum confinement effect, in the InGaPN/GaP quantum structures.

Previously, we reported investigational results of the lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ ($x=0.050, y=0.025$) single quantum wells (SQWs) with various well-widths [3, 4]. The results established that, photoluminescence (PL) peak position and the fundamental absorption edge of PL-excitation (PLE) spectra exhibited blue-shift comparing to the bulk layer and with decreasing the well-width, confirming the quantum confinement effect by the well. In this article, we report the results of a systematic study of optical property of both $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ bulk layers and lattice-matched SQWs with various In ($x=0.050, 0.080, 0.135$) and N ($y=0.025, 0.048, 0.071$) contents.

Experimental

The $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y$ bulk and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ lattice-matched SQW samples considered here were grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) as described elsewhere [5]. The well-width and the In (x) and N (y) contents of the well layers were determined by high resolution X-ray diffraction (HRXRD) via the dynamical-theory simulation software. The well-width was determined to be $L_z = 2.4$ nm. The In and N contents in the well layers, which are nominally lattice-matched to GaP, were controlled to be $x = 0.050 - 0.135$ and $y = 0.025 - 0.071$, respectively.

The optical characterizations at low temperature (10 K) were carried out using PL and PLE spectroscopes. PL spectroscopy was performed to assess the effect of alloy composition on emission from samples. The PL measurements were carried out using CW excitation at power density of 1.0 W/cm^2 from the 325 nm line of He-Cd laser. While, PLE spectroscopy was used to determine the absorption edge, which is related to the band gap, of the samples. The PLE measurements were performed using monochromatic light dispersed with a 0.27 m monochromator from a 500W Xenon lamp.

Results and Discussion

Figure 1 illustrates the experimental and simulated (004) HRXRD profiles for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ lattice-matched SQW samples with various In and N contents. The solid curves are experimental results, while the dotted curves are the simulation results obtained using the dynamical-theory simulation software. Based on the simulation results, well-width of all the SQWs was controlled to be 2.4 nm. While, the lattice-matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ SQWs were obtained with the different In and N contents of (a) ($x = 0.050$, $y = 0.025$), (b) ($x = 0.080$, $y = 0.048$) and (c) ($x = 0.135$, $y = 0.071$). As shown in Fig 1, the QW-related interferences are clearly seen, indicating that the InGaPN/GaP SQWs with fairly flat hetero-interfaces are achieved. However, the inferior Pendellösung fringe features, as seen only in Figs. 1(b) and 1(c), is attributed to a degradation of crystal quality owing to a large incorporation of N into the well layer.

In order to estimate the bandgap energy of InGaPN alloys with different In and N contents, the PL and PLE results obtained from the InGaPN bulk layers are considered. In Fig. 2, the PLE spectra corrected at the energy (E_{det}) of 1.96 eV ($x = 0.050$, $y = 0.025$), 1.84 eV ($x = 0.080$, $y = 0.048$) and 1.75 eV ($x = 0.135$, $y = 0.071$) eV are shown together with the corresponding PL spectra. The PLE absorption edge (solid arrows), which is determined as the effective bandgap energy, was estimated to be 2.08, 1.95 and 1.87 eV for the alloys with In and N contents of ($x = 0.050$, $y = 0.025$), ($x = 0.080$, $y = 0.048$) and ($x = 0.135$, $y = 0.071$), respectively. Since, it is well known that the InGaP alloy with low In contents of 0-13.5% unambiguously has an indirect band-gap, resulting in no changing of its direct band-gap. Thus, a red-shift in the PLE absorption edge with increasing

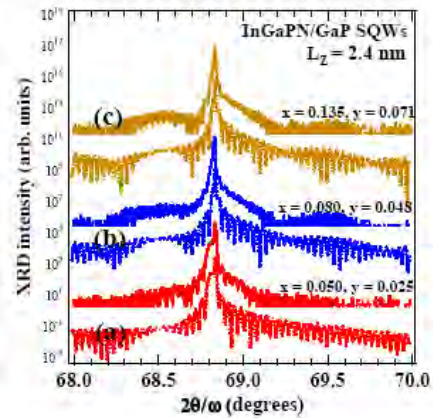


Figure 1 (004) HRXRD profiles of the InGaPN/GaP SQWs with different In and N contents. The dotted curves are for the simulation data.

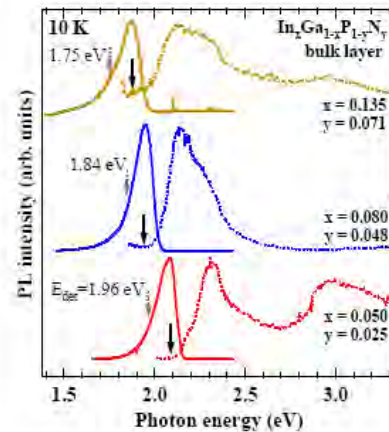


Figure 2. 10 K-PL (solid lines) and PLE (dotted lines) spectra of the InGaPN bulk layers with different In and N contents.

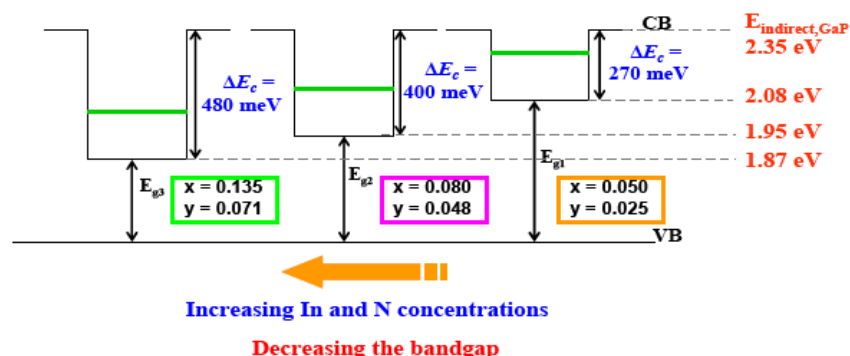


Figure 3. Schematic drawing of the approximated conduction band offsets (ΔE_c) of InGaPN/GaP SQWs with different In and N concentrations. The E_{g1} , E_{g2} and E_{g3} are the bandgap energies of the InGaPN bulk layers with the compositions of $(x = 0.050, y = 0.025)$, $(x = 0.080, y = 0.048)$ and $(x = 0.135, y = 0.071)$, respectively.

alloy composition indicates a reduction of the bandgap energy due to only the incorporation of N. In addition, the red-shift of PL peak positions with increasing N content was also observed. This again confirms the large lowering of the bandgap energy, which is mainly caused by the incorporation of N. Moreover, it is seen that the PL peak is identical in its energy to the PLE absorption edge (indicated by arrows). This evidence demonstrates that the emission corrected from our InGaPN alloy layers is come from the effective bandgap.

As shown in Fig. 3, from the approximation with no valence band offset, which has been used to compute the conduction band offset for the III-V nitride system [4, 6], the conduction band offsets for the InGaPN/GaP SQWs with the compositions of $(x = 0.050, y = 0.025)$, $(x = 0.080, y = 0.048)$ and $(x = 0.135, y = 0.071)$ can be estimated to be 270, 400 and 480 meV, respectively. These values indicate a large barrier height for an electron confinement in the InGaPN/GaP quantum structures. In addition, the value of 270 meV for the In and N contents of $(x = 0.050, y = 0.025)$ is comparable with the activation energy, obtained by the fitting of the temperature dependent PL results previously reported elsewhere [3]. Figure 4(a) shows low-temperature (10 K) PL spectra of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ SQWs with various In and N contents of $(x = 0.050, y = 0.025)$, $(x = 0.080, y = 0.048)$ and $(x = 0.135, y = 0.071)$ and $L_z = 2.4$ nm. With increasing In and N contents whereas the well-width was fixed, the PL main peak exhibits red-shift, indicating a reduction of the optical transition energy which is due to the lowering conduction band edge of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y$ well layer. For the highest N-incorporating SQW, noted that the intensity of PL main peak rapidly decreases. In addition, the sharp NN_i lines and their phonon replicas [8] are observed in all the SQWs. The dotted lines indicate the NN_i lines which have an intense intensity, i.e., A-line (2.31 eV) and NN_3 (2.26 eV). The A-line and NN_3 states are attributed to the recombination from the isolated N atom states and third nearest neighbor N atom site state, respectively [8]. Unlike the PL main peak, these NN_i lines still remain their energy with increasing both the In and N contents. It is interpreted that the PL main peak was emitted from InGaPN well layer. On the other hand, the sharp NN_i lines were emitted from the GaP barrier, due to the N atoms penetration in GaP barriers during the growth and/or the recombination of excitons near the interface of InGaPN and GaP. Figure 4(b) illustrates the 10 K PLE spectra monitored at 1.85 eV for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaP}$ SQWs with various In and N contents of $(x = 0.050, y = 0.025)$, $(x = 0.080, y = 0.048)$ and $(x = 0.135, y = 0.071)$ but the same well-width of $L_z = 2.4$ nm. Again, with increasing In and N contents whereas the well-width was fixed, the PLE absorption edge exhibits the red-shift. The amount of the red-shift is 68 meV from the In and N contents of $(x = 0.050, y = 0.025)$ to $(x = 0.080, y = 0.048)$. This confirms a reduction of the optical transition energy due to the quantum confinement effect by the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{N}_y$ well. Note that the intensity of the emission is too low to determine the PL features for the highest N-incorporating SQW ($y \sim 7\%$). Thus, the well-defined PLE spectrum is hardly observed for such high

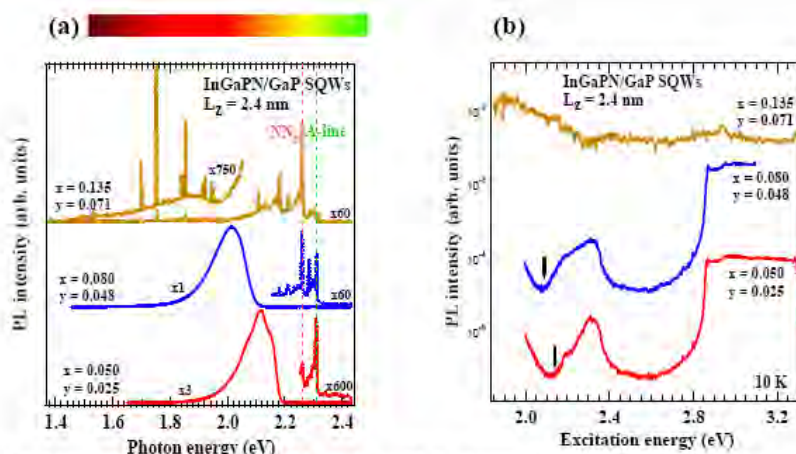


Figure 4. Low-temperature (10 K) (a) PL and (b) PLE spectra for InGaPN/GaP SQWs with well-width of $L_z = 2.4$ nm and different In and N contents. All PLE spectra were detected at the energy (E_{det}) of 1.85 eV. The dashed lines indicate the A-line and NN_3 line. The light spectrum above the Figure (a) shows the emission color of the PL spectrum. The arrows indicate the absorption edge of PLE.

N-containing SQW. The cause of a large reduction of PL and PLE intensity is assigned to the rising of non-radiative defects which mainly related to the incorporation of N [3, 5].

Summary

The optical property of $In_xGa_{1-x}P_{1-y}N_y$ /GaP bulk layers and lattice-matched SQWs with different In and N contents were investigated by PL and PLE spectroscopes. With a large reduction of the optical transition energy with increasing In and N contents, we were able to confirm the quantum confinement effect by the $In_xGa_{1-x}P_{1-y}N_y$ well. The conduction band offsets are in the energy range between 270-480 meV, indicating a large barrier height for electron confinement in the InGaPN/GaP quantum structures. It is expected that by optimizing the In and N contents to obtain lattice-matching conditions and to reduce non-radiative defects, high-brightness light-emitting and laser diodes with higher thermal stability can be achieved with the InGaPN/GaP system.

Acknowledgements

This work was partly supported by Thailand Research Fund (Contract No.MRG5080141), Graduate School and Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University. We also thank N. Nakadan and T. Kimura for their contribution in the growth of the samples used in this study.

References

- [1] K. Onabe, T. Kimura, N. Nakadan, J. Wu, Y. Ito, S. Yoshida, J. Kikawa and Y. Shiraki, presented at ICCG-13/ICVGE-11 (2001), Kyoto.
- [2] K. Onabe: Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 449 (1997), p. 23.
- [3] D. Kaewket, S. Tungasmita, S. Sanorpim, F. Nakajima, N. Nakadan, T. Kimura, R. Katayama and K. Onabe: J. Cryst. Growth, Vol. 298 (2007), p. 531.
- [4] S. Sanorpim, D. Kaewket, S. Tungasmita, R. Katayama and K. Onabe: Advanced Materials Research Vol. 31 (2008), p. 224.
- [5] S. Sanorpim, F. Nakajima, R. Katayama, N. Nakadan, T. Kimura and K. Onabe: J. Cryst. Growth, Vol. 275 (2005), p. 1017.
- [6] 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. Vol. 82 (1999), p. 1221.
- [7] M. G. Craford and N. Holonyak Jr. The optical properties of the nitrogen (isoelectronic trap in GaAsP. Netherlands: North-Holland Publishing Company, 1976.
- [8] D.G. Thomas and J.J. Hopfield: Phys. Rev., Vol. 150 (1966), p. 680.

6.3 Reprint/manuscript-ผลงานตีพิมพ์ที่เกี่ยวกับ InN

[6] Accepted for publication in the AIP Conference Proceeding Series (2011). (scopus)

High Cubic-Phase Purity InN on MgO (001) Using Cubic-Phase GaN as a Buffer Layer

S. Sanorpim^{1,2}, S. Kuntharin¹, J. Parinyataramas², H. Yaguchi³, Y. Iwahashi³,
M. Orihara³, Y. Hijikata³ and S. Yoshida³

¹*Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

²*Nanoscience and Technology, Graduate school, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

³*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama-shi 338-8570, Japan*

Abstract. High cubic-phase purity InN films were grown on MgO (001) substrates by molecular beam epitaxy with a cubic-phase GaN buffer layer. The cubic phase purity of the InN grown layers has been analyzed by high resolution X-ray diffraction, μ -Raman scattering and transmission electron microscopy. It is evidenced that the hexagonal-phase content in the InN overlayer much depends on hexagonal-phase content in the cubic-phase GaN buffer layer and increases with increasing the hexagonal-phase GaN content. From Raman scattering measurements, in addition, the InN layer with lowest hexagonal component (6%), only Raman characteristics of cubic TO_{InN} and LO_{InN} modes were observed, indicating a formation of a small amount of stacking faults, which does not affect on vibrational property.

Keywords: cubic InN, MBE, buffer layer, phase transition, hexagonal-phase inclusion, XRD

PACS: 61.05.cp; 61.72.Dd; 61.72.Nn; 61.72.uj; 68.37.Lp; 64.60.My; 81.05.Ea; 81.15.Gh

บทคัดย่อ: คิวบิก InN ที่มีความบริสุทธิ์สูงถูกปลูกลงบน MgO ผิวระนาบ (001) ด้วยวิธี molecular beam epitaxy (MBE) โดยใช้คิวบิก GaN เป็นชั้นบัฟเฟอร์ ผู้วิจัยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ การกระเจิงแบบรามาน และการถ่ายภาพโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน ในการตรวจวัดความบริสุทธิ์เชิงโครงสร้างของคิวบิก InN ที่ถูกเตรียมขึ้น พบว่า ปริมาณโครงสร้างแบบเฮกซะกอนัลที่ปนอยู่ในคิวบิก InN ขึ้นกับปริมาณโครงสร้างเฮกซะกอนัลในชั้นบัฟเฟอร์คิวบิก GaN โดยจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเฮกซะกอนัล GaN ในชั้นบัฟเฟอร์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ จากการผลการทดลองการกระเจิงแบบรามาน ชั้นคิวบิก InN ที่มีปริมาณเฮกซะกอนัลน้อยที่สุด คือ 6% พบเฉพาะโหมดการสั่นของโครงสร้างแบบคิวบิก คือ โหมดการสั่นแบบ TO_{InN} และ LO_{InN} ซึ่งบ่งชี้ถึงการฟอร์มตัวของเฮกซะกอนัลในรูปแบบของความบกพร่องเชิงระนาบ ซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติการสั่นของโครงสร้างผลึก

High Cubic-Phase Purity InN on MgO (001) Using Cubic-Phase GaN as a Buffer Layer

S. Sanorpim^{1,2}, S. Kuntharin¹, J. Parinyataramas², H. Yaguchi³, Y. Iwahashi³,
M. Orihara³, Y. Hijikata³ and S. Yoshida³

¹*Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

²*Nanoscience and Technology, Graduate school, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

³*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama-shi 338-8570, Japan*

Abstract. High cubic-phase purity InN films were grown on MgO (001) substrates by molecular beam epitaxy with a cubic-phase GaN buffer layer. The cubic phase purity of the InN grown layers has been analyzed by high resolution X-ray diffraction, μ -Raman scattering and transmission electron microscopy. It is evidenced that the hexagonal-phase content in the InN overlayer much depends on hexagonal-phase content in the cubic-phase GaN buffer layer and increases with increasing the hexagonal-phase GaN content. From Raman scattering measurements, in addition, the InN layer with lowest hexagonal component (6%), only Raman characteristics of cubic TO_{InN} and LO_{InN} modes were observed, indicating a formation of a small amount of stacking faults, which does not affect on vibrational property.

Keywords: cubic InN, MBE, buffer layer, phase transition, hexagonal-phase inclusion, XRD

PACS: 61.05.cp; 61.72.Dd; 61.72.Nn; 61.72.uj; 68.37.Lp; 64.60.My; 81.05.Ea; 81.15.Gh

INTRODUCTION

Indium nitride (InN) crystallizes in either a thermodynamically stable hexagonal (h-InN) or a metastable cubic (c-InN) structures. The c-InN structure has several advantages for electronic and optoelectronic devices applications compared with hexagonal ones, for example, higher carrier mobility, better doping properties and superior optical properties [1]. Due to its metastability, hexagonal phase inclusion easily emerges in the grown layers and affects the crystalline quality, resulting in lower optical and electrical properties of c-InN films. Thus, it is helpful for the epitaxial growth to measure the amount of mixed phase and to analyze its formation mechanism.

It is known that a possible origin of hexagonal phase inclusion in cubic nitrides, i.e. c-GaN, is the tendency of the metastable cubic phase to transform into hexagonal phase by the generation of planar defects, i.e. stacking faults (SFs). However, it is difficult to evaluate the content of hexagonal phase by transmission electron microscopy (TEM) since it is dispersed in the InN layers with a small size. Photoluminescence and Raman scattering intensities ratio of h-InN and c-InN can evaluate the content of mixed phases; however, they do not express exactly the volume ratio of h-InN and c-InN.

In this work, cubic phase purity and crystal quality of c-InN layers grown on MgO (001) substrate using c-GaN as a buffer layer were analyzed by TEM, high resolution X-ray diffraction (HRXRD) and μ -Raman scattering. Hexagonal phase content was estimated from the ratio of the integrated X-ray diffraction intensities of the cubic (002) and hexagonal (10-11) planes measured by ω -scan [2] in the X-ray reciprocal space mapping (RSM).

The Growth was carried out by molecular beam epitaxy (MBE) [3]. A c-GaN buffer layer with thickness of 400 nm was first deposited on the MgO substrate at 700°C. Then, c-InN film was grown for 1 hour at 300-550°C with various V/III ratios. Hexagonal phase inclusion in the c-InN overlayers was determined in the range of 6% to 24%, which is found to depend on the hexagonal-phase inclusion in the c-GaN buffer layer. It increased with increasing h-GaN component as shown Fig. 1. This suggests that hexagonal-phase content in c-InN layer is remarkably encouraged by the presence of hexagonal component in the c-GaN buffer layer.

As seen in Fig. 2, the Raman characteristics are very sensitive to hexagonal component in the c-InN grown films. For the lowest hexagonal-phase content (6%), two Raman shift frequencies are clearly seen at 468 and 588 cm^{-1} , which are attributed to the cubic TO

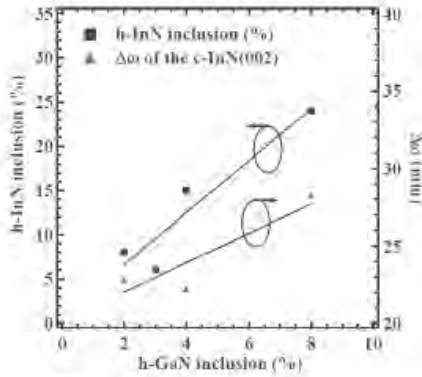


FIGURE 1. Hexagonal-phase inclusion and full width half maximum, $\Delta\omega$, in the c-InN films as a function of hexagonal-phase inclusion in the c-GaN buffer layers.

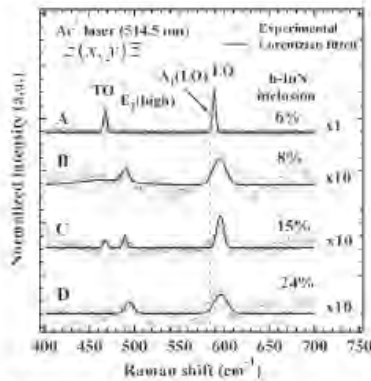


FIGURE 2. Raman spectra of the c-InN films with different hexagonal-phase inclusion.

and LO phonon modes, respectively. The Raman linewidth of these two peaks is 2 cm^{-1} . This indicates that the crystal quality of c-InN layer with hexagonal-phase content lower than 6% is considerably high. As the hexagonal-phase content increases to 8%, 15% and 24%, the Raman shift frequencies at about 595 cm^{-1} was observed. This Raman shift frequency exhibited as the cubic LO phonon mode in the highly defected c-InN films. Besides, the hexagonal E_2 (high) phonon mode was also observed. These Raman scattering results establish that the crystal quality of c-InN with hexagonal phase inclusion lower than 6% is remarkably high with no incorporation of hexagonal single crystal (h-InN), which supports our XRD results.

In order to get more insight into crystal defects present in the layers, a cross-sectional TEM image and selective area diffraction (SAD) patterns of the highest cubic-phase purity c-InN layer with 6% hexagonal-phase content were recorded. As expected, SFs are running parallel

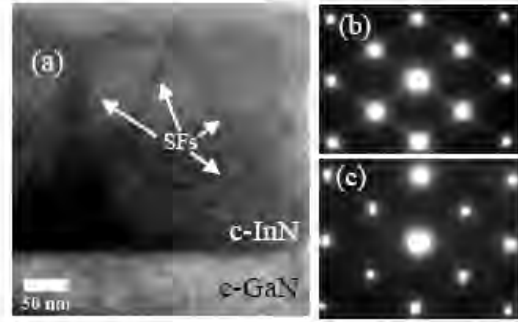


FIGURE 3. (a) Cross-sectional TEM image of the 6% hexagonal-phase content c-InN layer on c-GaN/MgO (001) substrate. The SAD patterns were taken from (b) c-InN and (c) c-GaN regions. Zone axes: $[1-10]$.

to the $(-1-11)$ and (111) facets through the crystal (Fig. 3a), which results in streaking of diffraction spots on the SAD pattern (Fig. 3b). On the other hand, no streaking was observed for c-GaN region (Fig. 3c). However, a density of SFs drastically decreases at the region away from the interface toward the top surface. Another feature is the annihilation of SFs within the first 200 nm of c-InN overlayer.

In summary, we have reported structural investigation of high cubic-phase purity InN on MgO (001) using a c-GaN buffer layer by MBE. The hexagonal-phase generation in c-InN layers was shown to greatly depend on hexagonal-phase content in c-GaN under layer. In addition, the Raman characteristics are very sensitive to hexagonal-phase content in the c-InN films.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank C. Thanachayanont, MTEC, Thailand, for her helpful cooperation in TEM measurements. Sincere thanks are extended to M. Tirarattanasompot, STREC of Chulalongkorn University, for his technical support in XRD measurements. This work has been supported by Thailand Research Fund (contact No MRG5080141).

REFERENCES

1. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
2. H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1 (1997).
3. Y. Iwahashi, H. Yaguchi, A. Nishimoto, M. Orihara, and Y. Hijikata, and S. Yoshida, *Phys. Stat. Sol. (a)* **3**, 1515 (2006).



Structural Investigation of Cubic-phase InN on GaAs (001) Grown by MBE Under In- and N-rich Growth Conditions

S. Kuntharin¹, S. Sanorpim^{1,a}, T. Nakamura², R. Katayama² and K. Onabe^{2,b}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Advance Material Science, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa 277-8561, Japan

^aSakuntam.S@chula.ac.th, ^bonabe@k.u-tokyo.ac.jp

Keywords: c-InN, In-rich growth condition, high resolution x-ray diffraction, Raman scattering

Abstracts. We have investigated effect of the In- and N-rich growth conditions on the structural modification of cubic-phase InN (*c*-InN) films grown on GaAs (001) substrates by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE). High resolution x-ray diffraction (HRXRD) and Raman scattering measurements were performed to examine the hexagonal phase generation in the *c*-InN grown films. It is evident that higher crystal quality *c*-InN films with higher cubic phase purity (~82%) were achieved under the In-rich growth condition. On the other hand, for the N-rich growth condition, the *c*-InN films exhibited higher incorporation of hexagonal phase, which is generated in the cubic phase through the incidental stacking faults on the *c*-InN (111) planes. Our results demonstrate that the In-rich growth condition plays a critical role in the growth of high quality *c*-InN films with higher cubic phase purity.

Introduction

Indium nitride (InN) is a very attractive material for future optoelectronic devices due to its outstanding of material properties such as smallest electron effective mass and smallest direct bandgap among III-nitride semiconductors [1]. In fact, InN crystallizes usually in either a thermodynamically stable wurtzite structure with a hexagonal symmetry or a metastable zinc-blende structure with a cubic symmetry [2, 3]. Less work has been done with cubic phase InN (*c*-InN) than with hexagonal phase InN (*h*-InN). However, some physical properties of *c*-InN are more suitable for device applications. It has been demonstrated that *c*-InN grown on GaAs substrate can be used to fabricate light-emitting diodes (LEDs) with an upright structure and can be incorporated in the mature GaAs device technology more easily than *h*-InN. Further, zinc-blende structure, which has the cubic symmetry, is expected to have a higher mobility due to its lower phonon scattering such the higher crystallographic symmetry [4]. However, high quality *c*-InN films with high cubic-phase purity are usually prepared under certain special growth conditions due to the metastable nature of *c*-InN.

In this paper, we report effect of the growth conditions, namely In- and N-rich growth conditions, on the structural modification of the *c*-InN films grown on GaAs (001) substrates by the rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE).

Experiment

The *c*-InN films for this study were grown at the University of Tokyo by RF-MBE in a system described elsewhere [5]. A standard MBE source provides the In flux. A rf-plasma source was used to produce active N flux. The growth temperature was varied in the range of 450-500 °C. While the In flux and the rf power were kept constant at 1.5×10^{-4} Pa and 300 W, respectively. To change the V/III ratio, the supplied N₂ flow rate was varied in the range of 1.5 ~ 2.5 sccm. According to these growth conditions, it is found that the In- and N-rich growth conditions can be controlled by the growth temperature and the supplied N₂ flow rate as well as the V/III ratio. The *c*-InN films were characterized by high resolution x-ray diffraction (HRXRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), optical microscopy and Raman scattering.

[7] Advanced Materials Research **31** (2008) 215-217. (scopus)

Structural Investigation of Cubic-phase InN on GaAs (001) Grown by MBE Under In- and N-rich Growth Conditions

S. Kuntharin¹, S. Sanorpim^{1, a}, T. Nakamura², R. Katayama² and K. Onabe^{2, b}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Advance Material Science, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa 277-8561, Japan

^aSakuntam.S@chula.ac.th, ^bonabe@k.u-tokyo.ac.jp

Keywords: c-InN, In-rich growth condition, high resolution x-ray diffraction, Raman scattering

Abstracts. We have investigated effect of the In- and N-rich growth conditions on the structural modification of cubic-phase InN (*c*-InN) films grown on GaAs (001) substrates by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE). High resolution x-ray diffraction (HRXRD) and Raman scattering measurements were performed to examine the hexagonal phase generation in the *c*-InN grown films. It is evident that higher crystal quality *c*-InN films with higher cubic phase purity (~82%) were achieved under the In-rich growth condition. On the other hand, for the N-rich growth condition, the *c*-InN films exhibited higher incorporation of hexagonal phase, which is generated in the cubic phase through the incidental stacking faults on the *c*-InN (111) planes. Our results demonstrate that the In-rich growth condition plays a critical role in the growth of high quality *c*-InN films with higher cubic phase purity.

บทคัดย่อ: ผู้วิจัยได้ตรวจสอบอิทธิพลของเงื่อนไขการปลูกผลึกที่มี In หรือ N มากเกินไปที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างของฟิล์มคิวบิก InN ที่ปลูกผลึกลงบน GaAs ผิวระนาบ (001) ด้วยวิธี rf-plasma MBE ซึ่งการก่อเกิดของโครงสร้างเฮกซะกอนัลในฟิล์มจะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการกระเจิงแบบรามาน พบว่า ฟิล์มคิวบิก InN ที่มีความสมบูรณ์เชิงโครงสร้างสูงและมีความบริสุทธิ์ของโครงสร้างแบบคิวบิกสูง (82%) จะถูกปลูกภายใต้เงื่อนไขที่มี In มากเกินไปในระบบ ในขณะที่เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มี N มากเกินไปในระบบนั้นส่อว่ามีการก่อเกิดของโครงสร้างแบบเฮกซะกอนัลในฟิล์ม ซึ่งจะก่อเกิดในโครงสร้างคิวบิกในทิศของระนาบ (111) จากผลการทดลอง พบว่า เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มี In มากเกินไปในระบบมีบทบาทสำคัญสำหรับการปลูกผลึกของฟิล์มคิวบิก InN ที่มีความบริสุทธิ์ของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกสูง

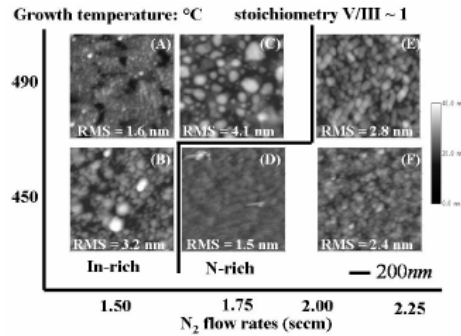


Fig. 1 AFM images of the *c*-InN films grown at different growth temperatures and supplied N_2 flow rates.

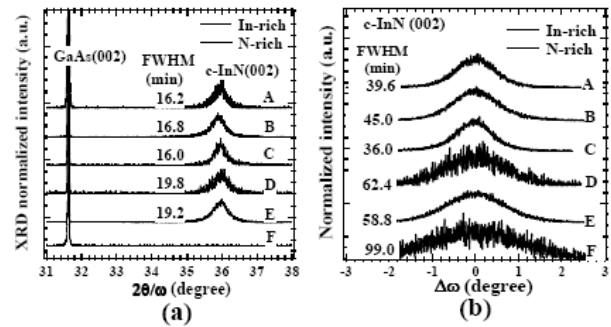


Fig. 2 (a) (002) $2\theta/\omega$ HRXRD profiles and (b) ω -rocking curves of the corresponding *c*-InN films.

Results and discussion

The key issue to identify the growth conditions is the In droplets [5], which are seen on the surface for lower supplied N_2 flow rates and higher growth temperatures. An appearance of the In droplets indicate an insufficient V/III ratio, resulting in the In-rich growth condition. On the other hand, the In-droplet-free surface reflects that the growing surface is under the N-rich growth condition. Details of the film morphology are given elsewhere [5]. Here, we evaluated an impact of the In- and N-rich growth conditions on the size of the grains in our films. Figure 1 shows AFM plan-view images of the films grown at different growth temperatures and supplied N_2 flow rates. The condition for the surface-stoichiometry is designated by the bolded line. In the particular example of Fig. 1, it is clearly seen that the In- and N-rich growth conditions strongly effect on the size of the grains. For the In-rich growth condition, the surface RMS roughness of the films increases with decreasing growth temperature. In contrast, for the N-rich growth condition, the surface RMS roughness of the films increases with increasing growth temperature. The results suggest that, unlike the N-rich growth condition [5], the formation of grains in the *c*-InN films grown under In-rich growth condition is caused by limited surface diffusion processes due to the insufficient V/III ratio.

The (002) HRXRD $2\theta/\omega$ and (002) ω -rocking curves are shown in Figs. 2(a) and 2(b), respectively. Full width at half maximum (FWHM) of the *c*-InN (002) reflections obtained from $2\theta/\omega$ and ω -rocking curves for all the films grown under the In-rich condition (bolded line) are narrower than that for the films grown under the N-rich condition (thinned line). The narrowest FWHM of ω -scan is around 36 min for the film grown at 490°C with supplied N_2 flow rate of 1.50 sccm. These results indicate that the *c*-InN films with higher crystal quality can be archived under the In-rich condition.

Finally, we evaluated the possible impact of the In- and N-rich growth conditions on the hexagonal phase generation in the *c*-InN films. Figure 3 shows X-ray reciprocal space mappings with the incident azimuth axis of the X-ray beam along the $\langle 1-10 \rangle$ direction of the InN films grown under In-(sample A, Fig. 3(a)) and N-rich (sample E, Fig. 3(b)) growth conditions. It is seen that the GaAs (002) and *c*-InN (002) diffractions were observed at $\omega = 18^\circ$ and the *h*-InN (10-11) diffractions were observed at $\omega = 18 \pm 7^\circ$. This indicates that the hexagonal phase incorporated in the cubic phase through the incidental stacking faults on the *c*-InN (111) planes as known for *c*-GaIn grown on GaAs [6]. Further, amount of the incorporated hexagonal phase was determined from the ratio of the integrated X-ray diffraction intensities of the cubic (002) and hexagonal (10-11) diffractions measured by the ω -scan [7]. It is found that the cubic phase purity as high as more than 82% was obtained for the *c*-InN film grown under the In-rich growth condition with growth temperature of 490°C and supplied N_2 flow rate of 1.50 sccm. On the other hand, the hexagonal phase structure becomes dominated in the *c*-InN films grown under the N-rich growth condition. We also find that, as shown in Fig. 4, Raman spectra of the *c*-InN films grown under the N-rich

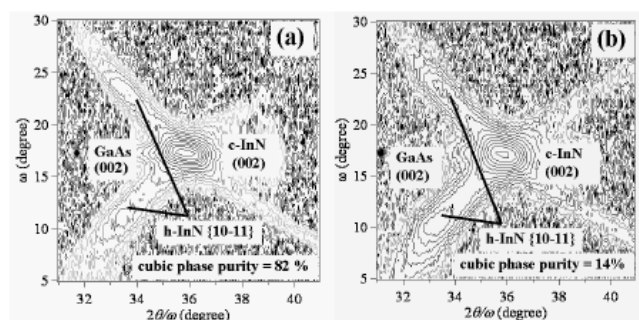


Fig. 3 X-ray reciprocal space mappings of the InN films grown at 490 °C with the N₂ flow rates of (a) 1.5 sccm (sample A) and (b) 2.25 sccm (sample E).

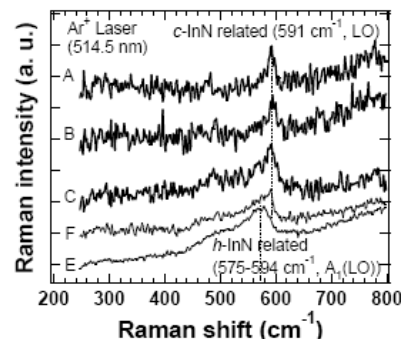


Fig. 4 Raman spectra of the *c*-InN films grown at different growth temperatures and N flow rates.

growth condition (samples E and F) include hexagonal A₁ longitudinal optical (LO)-phonon mode at 591 cm⁻¹ [8] as well as the cubic longitudinal optical (LO)-phonon mode at 594 cm⁻¹ [8, 9]. The broadening of Raman spectra is attributed to disorder-activated Raman scattering, relating to phonon density of state of *c*-InN crystal [9]. On the other hand, no *h*-InN related Raman features were observed from the *c*-InN films grown under the In-rich growth condition (samples A, B and C). The difference in the Raman spectra is in connection with the different amount of incorporated hexagonal phase in the *c*-InN films, which agrees well with the results of HRXRD.

Summary: The effects of the In- and N-rich growth conditions on the structural modification of *c*-InN films grown on GaAs (001) substrates by RF-MBE were investigated. Higher crystal quality *c*-InN films can be achieved under the In-rich growth conditions with the narrower FWHM of ω -scan of 36 min and higher cubic phase purity of 82%. Our results demonstrate that the surface-stoichiometry plays a critical role in the growth of single structural-phase *c*-InN with higher crystalline quality.

Acknowledgements: This work was supported in part by Thailand Research Found (Contact Number MRG5080141) and Graduate School, Chulalongkorn University.

References

- [1] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto and A. Yamamoto: J. Appl. Phys. Vol. 94 (2003), p. 2779
- [2] S. V. Ivanov, T. V. Shubina, V. N. Jmerik, V. A. Vekshin, P. S. Kop'ev and B. Monemar, J. Crystal Growth Vol. 269 (2004), p. 1
- [3] D.J. As, D. Schikora and K. Lischka: phys. stat. sol. (c) Vol. 6 (2003), p. 1607
- [4] O. Brandt, H. Yang, H. Kostial, K.H. Ploog : Appl. Phys. Lett. Vol. 69 (1996), p. 2707
- [5] T. Nakamura, K. Iida, R. Katayama and K. Onabe: phys. stat. sol. (b) Vol. 235 (2003), p. 1451
- [6] S. Sanorpim, E. Takuma, R. Katayama, K. Onabe, H. Ichinose and Y. Shiraki: phys. stat. sol. (b) Vol. 234 (2002), p. 840
- [7] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suemasu, and H. Seki: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997), p. L1
- [8] Y. Iwahashi, H. Yaguchi, A. Nishimoto, M. Orihara, Y. Hijikata and S. Yoshida: phys. stat. sol. (c) Vol. 3 (2006), p. 1515
- [9] H. W. Leite Alves, J. L. A. Alves, L. M. R. Scolfaro, J. R. Lite: Mater. Sci. Eng. Vol. B93, p. 90

[8] Advanced Materials Research **55-57** (2008) 773-776. (scopus)

High Resolution X-ray Diffraction and Raman Scattering Studies of Cubic-phase InN Films Grown by MBE

S. Kuntharin^{1,a}, S. Sanorpim^{1,b}, H. Yaguchi^{2,c},
Y. Iwahashi², M. Orihara², Y. Hijakata² and S. Yoshida²

¹Department of physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Electrical and Electronic System Engineering, Faculty of Engineering,
Saitama University, Saitama-shi 338-8570, Japan

^asaman.k@student.chula.ac.th, ^bsakuntam.s@chula.ac.th, ^cyaguchi@opt.ees.saitama-u.ac.jp

Keywords: c-InN; h-InN; MBE; Raman scattering; high-resolution X-ray diffraction

Abstract. We demonstrate the use of high resolution X-ray diffraction and Raman scattering to assess the generation of hexagonal-phase in the cubic-phase InN (c-InN) films on MgO substrates grown by molecular beam epitaxy with a cubic-phase GaN buffer layer. The X-ray reciprocal-lattice space mapping was used to examine the hexagonal-phase generated on the cubic (111) planes in the c-InN films. Ratio of hexagonal to cubic components in the c-InN grown layers was estimated from the ratio of the integrated X-ray diffraction intensities of cubic (002) and hexagonal (10-11) reflections measured by ω -scans. Amount of hexagonal-phase presented in the c-InN films was determined in the range of 6 to 24%. It was found that the Raman characteristics are also sensitive to hexagonal-phase presented in the c-InN films. For the lowest amount of hexagonal-phase (6%), only Raman scattering characteristics of c-InN was observed, indicating formation of a small amount of stacking faults, which not affected on the vibrational property. Based on our results, relatively easy access to the generation of hexagonal-phase suggests that it may be very useful for HRXRD and Raman scattering measurements of c-InN.

บทคัดย่อ: ผู้วิจัยได้แสดงให้เห็นว่าการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการกระเจิงแบบรามานสามารถตรวจสอบการก่อเกิดของโครงสร้างแบบเฮกซะกอนัลในฟิล์มคิวบิก InN ที่ปลูกผลึกบนซับสเตรต MgO ด้วยวิธี MBE โดยใช้ชั้นคิวบิก GaN เป็นชั้นบัฟเฟอร์ แผนภูมิแลตทิซส่วนกลับของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ถูกใช้เพื่อตรวจหาการก่อเกิดของโครงสร้างเฮกซะกอนัลในทิศทาง [111] ของฟิล์มคิวบิก InN สัดส่วนของเฮกซะกอนัลต่อคิวบิกในฟิล์มคิวบิก InN ที่ปลูกขึ้นสามารถหาได้จากสัดส่วนของผลรวมความเข้มของการเลี้ยวเบนผ่านระนาบคิวบิก (002) และระนาบเฮกซะกอนัล (10-11) ซึ่งวัดด้วยโหมด ω -scan จากการคำนวณแสดงให้เห็นว่าปริมาณของเฮกซะกอนัลที่ปรากฏอยู่ฟิล์มคิวบิก InN มีค่าตั้งแต่ร้อยละ 6 ถึง 24 นอกจากนี้ยังพบว่าลักษณะเฉพาะของการกระเจิงแบบรามานสำหรับฟิล์มคิวบิกก็ไวต่อการมีอยู่ของโครงสร้างเฮกซะกอนัล สำหรับฟิล์มที่มีปริมาณเฮกซะกอนัลน้อยที่สุด (6%) จะตรวจสอบเพียงลักษณะเฉพาะของการกระเจิงแบบรามานของโครงสร้างแบบคิวบิกเท่านั้น ผลนี้บ่งชี้ว่าเฮกซะกอนัลในฟิล์มดังกล่าวฟอร์มตัวอยู่ในรูปแบบของ stacking faults ซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติการสั่นของโครงสร้างแบบคิวบิก ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นถึงความง่ายและความเป็นไปได้ในการตรวจวิเคราะห์การก่อเกิดโครงสร้างแบบเฮกซะกอนัลใน InN ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และการกระเจิงแบบรามาน

*Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 773-776
online at <http://www.scientific.net>
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland
Online available since 2008/Aug/22*

High Resolution X-ray Diffraction and Raman Scattering Studies of Cubic-phase InN Films Grown by MBE

S. Kuntharin^{1,a}, S. Sanorpim^{1,b}, H. Yaguchi^{2,c},
Y. Iwahashi², M. Orihara², Y. Hijakata² and S. Yoshida²

¹Department of physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Electrical and Electronic System Engineering, Faculty of Engineering,
Saitama University, Saitama-shi 338-8570, Japan

^asaman.k@student.chula.ac.th, ^bsakuntam.s@chula.ac.th, ^cyaguchi@opt.ees.saitama-u.ac.jp

Keywords: c-InN; h-InN; MBE; Raman scattering; high-resolution X-ray diffraction

Abstract. We demonstrate the use of high resolution X-ray diffraction and Raman scattering to assess the generation of hexagonal-phase in the cubic-phase InN (c-InN) films on MgO substrates grown by molecular beam epitaxy with a cubic-phase GaN buffer layer. The X-ray reciprocal-lattice space mapping was used to examine the hexagonal-phase generated on the cubic (111) planes in the c-InN films. Ratio of hexagonal to cubic components in the c-InN grown layers was estimated from the ratio of the integrated X-ray diffraction intensities of cubic (002) and hexagonal (10-11) reflections measured by ω -scans. Amount of hexagonal-phase presented in the c-InN films was determined in the range of 6 to 24%. It was found that the Raman characteristics are also sensitive to hexagonal-phase presented in the c-InN films. For the lowest amount of hexagonal-phase (6%), only Raman scattering characteristics of c-InN was observed, indicating formation of a small amount of stacking faults, which not affected on the vibrational property. Based on our results, relatively easy access to the generation of hexagonal-phase suggests that it may be very useful for HRXRD and Raman scattering measurements of c-InN.

Introduction

Indium nitride (InN) has been extensively studied due to its promising applications in long wavelength optoelectronic devices. Generally, InN crystallizes in either a thermodynamically stable hexagonal (wurtzite) structure or a metastable cubic (zinc-blend) structure. Recently, numerous studies have concentrated on the growth of hexagonal-phase InN (h-InN) [1, 2]. However, the interest on the cubic-phase InN (c-InN) has been motivated by a desire to explore its advantages including lower phonon scattering and superior electronic properties [3]. Due to metastability of c-InN crystal, the hexagonal-phase often coexists with the cubic phase. Based on our knowledge, the coexistence of hexagonal and cubic phase, for an example, in GaN is often examined using X-ray diffraction [4], transmission electron microscopy (TEM) [5] or Raman scattering [6].

In this works, high resolution X-ray diffraction (HRXRD) and Raman spectroscopy were applied to examine the formation of hexagonal-phase in the c-InN films grown on MgO (001) substrates grown by plasma molecular beam epitaxy (MBE) using a c-GaN buffer layer. To clarify the effect of hexagonal phase generation on the structural quality, correlation between hexagonal phase inclusion and Raman scattering characteristics as well as crystal orientation was measured.

Experimental

The c-InN films used in this study were grown on MgO (001) substrates by MBE using c-GaN as a buffer layer. Details of the growth have been described elsewhere [7]. A c-GaN buffer layer with thickness of 400 nm was first deposited on the MgO substrate at 700°C. Then, c-InN film was grown for 1 hour at 300-550°C with various V/III ratios. Amount of hexagonal phase inclusion in the c-InN films was determined from the ratio of the integrated XRD intensities of cubic (002) and hexagonal (10-11) reflections measured by ω -scan extracted from the X-ray reciprocal-lattice space

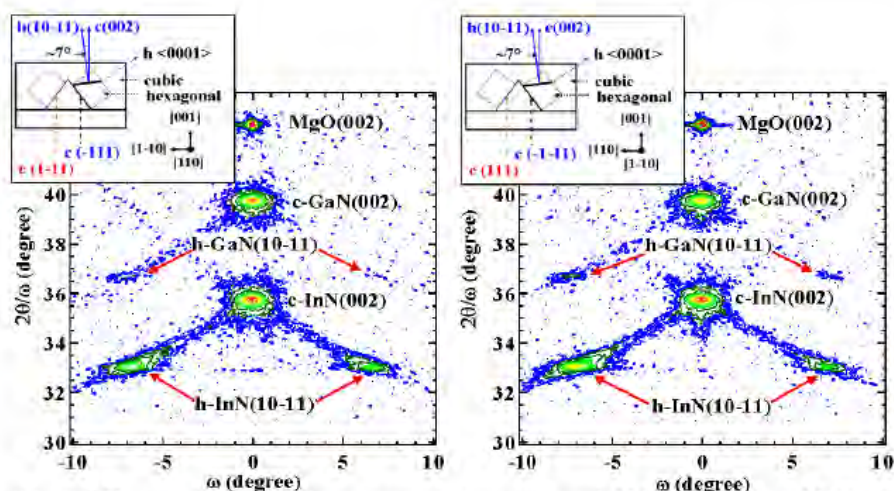


Figure 1. Typical X-ray reciprocal-lattice space mappings of the c-InN layer grown on MgO substrate using a c-GaN buffer layer measured along the (a) [110] and (b) [1-10] azimuth axes. Inset figures show the crystal relationship between cubic (002) and hexagonal (10-11) planes.

mappings (RSMs) [4]. The Raman spectroscopy was performed to clarify the vibrational properties related to the cubic and hexagonal structures. The HRXRD measurements were carried out using a four-circle X-ray diffractometer (Bruker-AXS D8 DISCOVER). The Raman scattering experiments were carried out using the Renishaw Ramanscope RM1000. The 514.5 nm line of an Ar^+ laser is used as a light source. The scattered light was detected in the backscattering geometry that is $\pi(x, y)\pi$.

Results and Discussion

Figures 1(a) and 1(b) show typical X-ray RSMs of c-InN film on MgO substrate with a c-GaN buffer layer measured along the [110] and [1-10] azimuth axes, respectively. As seen in the figures, the horizontal axis ω is the tilted angle related to the rocking curve indicating crystal orientation and the vertical axis $2\theta/\omega$ is the diffraction angle related to the lattice spacing. For both azimuth axes, the tilted angles between MgO (002) and cubic (002) and hexagonal (10-11) planes in both the c-GaN buffer and the InN layers are 0° and $\pm 7^\circ$, respectively. This demonstrates that the hexagonal-phase presented in both the c-GaN and c-InN layers is mainly constructed on the cubic (111) surfaces. This indicates that the crystal orientation relationship between hexagonal phase inclusion and c-InN is $(0001)_h // (111)_c$. According to this crystalline relationship, which is shown in the inset figures, for cubic (002) plane, its peak should appear only one time and it is generated from all the cubic planes in the irradiated region. However, the same diffraction information will appear two times in the RSMs, one for the [110] azimuth axis and two for the [1-10] azimuth axis, repeatedly. On the other hand, for hexagonal (10-11) planes, the diffraction peaks appear four times and each peak is not scattered from all the hexagonal plane, but only a portion whose (0002) plane parallel to the corresponding {111} planes.

It is well known that XRD intensities are usually different for different lattice planes. However, there is no report on the XRD intensity of c-InN compared with that of h-InN, owing to a lack of a high quality thick c-InN layer. Thus, we calculated the theoretical XRD intensities of the ω -scan for both the c-InN (002) and h-InN (10-11) planes. Detailed calculation can be found in the literature [4]. Table 1 summarizes the relative theoretical calculated XRD intensities from the cubic (002) and hexagonal (10-11) planes of InN. To compare with the calculated results from ref. [4], in addition, we also calculated the XRD intensities from the cubic (002) and hexagonal (10-11) planes for GaN. The calculated results show that the XRD intensity from the hexagonal (10-11) plane was

For the lowest hexagonal phase incorporation ($\sim 6\%$), two Raman shift frequencies were clearly observed at 468 cm^{-1} and 588 cm^{-1} , which are attributed to the cubic TO and LO phonon modes, respectively. The Raman linewidth of these two peaks is 2 cm^{-1} . This indicates that the crystal quality of c-InN layer with hexagonal phase inclusion lower than 6% considerably high. As the hexagonal phase inclusions increase to 15% and 24% , the Raman shift frequencies at about 595 cm^{-1} was observed. This suggests that such Raman shift frequency is attributed to the cubic LO phonon mode [7] due to the strain inside the c-InN film. Moreover, the hexagonal E_2 (high) phonon mode was also observed. These results illustrate that the hexagonal phase structure is dominated in the c-InN layers with relatively high hexagonal phase incorporation ($> 6\%$). The difference in the Raman spectra is in connection with the difference amount of hexagonal phase inclusion in the c-InN films, which agrees well with the results of HRXRD. In order to further assess the effect of hexagonal phase generation on crystal quality of c-InN films, FWHM of cubic LO phonon is considered as shown in Fig. 4. Thus, our Raman scattering results suggest that the crystal quality of c-InN film with hexagonal phase inclusion lower than 6% is remarkably high with no incorporation of hexagonal single crystal (h-InN), which supports our HRXRD results.

Summary

HRXRD and Raman scattering measurements were performed to analyze the generation of hexagonal phase in the c-InN films on MgO substrates grown by MBE with a c-GaN buffer layer. The orientation relationship between h-InN and c-InN is $(0001)_h // (111)_c$. The amount of hexagonal phase inclusion can be estimated from the ratio of the integrated XRD intensities of cubic (002) and hexagonal (10-11) reflections measured by ω -scan in the X-ray RSMs. The amount of hexagonal phase inclusion in the c-InN films was determined in the range of 6 to 24% . In addition, the Raman scattering characteristics of c-InN films are shown to be very sensitive to the presence of the single-crystal h-InN, which good supports the results of HRXRD studies.

Acknowledgements

This work has been partly supported by Thailand Research Fund (Contact Number MRG5080141), Office of the National Research Council of Thailand (NRCT) and graduate school, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

References

- [1] Ming-Chin Lee, Heng-Ching Lin, Yung-Chung Pan, Chen-Ke Shu, Jehn Ou, Wen-Hsing Chen and Wei-Kuo Chen: Appl. Phys. Lett. Vol. 73 (1998), p. 2606.
- [2] T. Inushima, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya: Journal of Crystal Growth Vol. 227–228 (2001), p. 481.
- [3] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto: J. Appl. Phys. Vol. 94 (2003), p. 2779.
- [4] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suemasu, and H. Seki: Jpn. J. App. Phys. Vol. 36 (1997), p. L1.
- [5] S. Suandon, S. Sanorpim, K. Yoodee, and K. Onabe: Thin Solid Films Vol. 515 (2007), p. 4393.
- [6] H. Yaguchi, J. Wu, B. Zhang, Y. Segawa, H. Nagasawa, K. Onebe, and Y. Shiraki: Journal of Crystal Growth Vol. 195 (21998), p. 323.
- [7] Y. Iwahashi, H. Yaguchi, A. Nishimoto, M. Orihara, and Y. Hijikata: Phys. Stat. Sol. (c) Vol. 3 (2006), p. 1515.
- [8] B. Qu, X. H. Zheng, Y. T. Wang, Z. H. Feng, S. A. Liu, S. M. Lin, H. Yang, and J. W. Liang: Thin Solids Films. Vol. 392 (2001), p. 29.
- [9] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, V. lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka: Appl. Phys. Lett. Vol. 74 (1999), p. 362.
- [10] O. Birot, B. Maleyre, S. Ruffenach, B. Gil, C. Pinquier, F. Demangeot, and J. Frandon: Journal of Crystal Growth. Vol. 269 (2004), p. 22.