

การหาลักษณะเฉพาะเชิงแสงและเชิงโครงสร้างของฟิล์มบาง GaAsN และ GaAsN/GaAs
มัลติควอนตัมเวลล์ความเข้มข้นไนโตรเจนสูงที่ปลูกผลึกด้วยวิธีเอ็มโอวีพีอี



นางสาวพาวินี กลางทำได้

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OPTICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF GaAsN THIN FILM
AND GaAsN/GaAs MULTIQUANTUM WELL WITH HIGH NITROGEN
CONCENTRATION GROWN BY MOVPE

Miss Pawinee Klangtakai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

491525

Thesis Title OPTICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF
GaAsN THIN FILM AND GaAsN/GaAs MULTIQUANTUM
WELL WITH HIGH NITROGEN CONCENTRATION GROWN
BY MOVPE
By Miss Pawinee Klangtakai
Field of Study Physics
Thesis Advisor Sakuntam Sanorpim, Ph.D.
Thesis Co-advisor Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

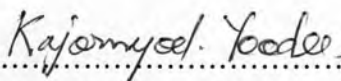
THESIS COMMITTEE



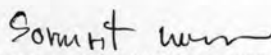
.....Chairman
(Associate Professor Prapaipan Chantikul, Ph.D.)



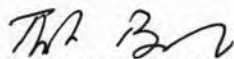
.....Thesis Advisor
(Sakuntam Sanorpim, Ph. D.)



.....Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.)



.....Member
(Somrit Wongmanerod, Ph.D.)



.....Member
(Thiti Bovornratanaraks, Ph.D.)

พาวินี กลางท่าไค้ : การหาลักษณะเฉพาะเชิงแสงและเชิงโครงสร้างของฟิล์มบาง GaAsN และ GaAsN/GaAs มัลติควอนตัมเวลล์ความเข้มข้นไนโตรเจนสูงที่ปลูกผลึกด้วยวิธีเอ็มโอวีพีซี (OPTICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF GaAsN THIN FILM AND GaAsN/GaAs MULTIQUNTUM WELL WITH HIGH NITROGEN CONCENTRATION GROWN BY MOVPE)

อ. ที่ปรึกษา: ดร. สกฤตธรรม เสนาะพิมพ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร. ขจรยศ อยู่ดี, 80 หน้า.

สมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงโครงสร้างของชั้น $\text{GaAs}_{0.949}\text{N}_{0.051}$ และ $\text{GaAs}_{0.950}\text{N}_{0.050}/\text{GaAs}$ MQWs ที่มีความเข้มข้นไนโตรเจนสูงถูกปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรต GaAs (001) ด้วยวิธีเมทอลอแกนิกเวเปอร์เฟสเอพิแทกซีได้ถูกตรวจสอบโดยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) เพื่อหาตำแหน่งพลังงานการเปล่งแสง และถูกตรวจสอบโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์กำลังแยกสูงและการกระเจิงแบบรามานเพื่อหาค่าคงที่โครงสร้างผลึกและค่าความเข้มข้นของไนโตรเจนภายในชั้นฟิล์มที่ผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ด้วยเวลาที่แตกต่างกัน ผลการอบด้วยความร้อนพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณไนโตรเจน มีการผ่อนคลายความเครียดและการเลื่อนไปยังพลังงานที่สูงขึ้นของตำแหน่งยอด PL การเลื่อนไปยังพลังงานที่สูงขึ้นของตำแหน่งยอด PL หลังการอบด้วยความร้อนสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากสองสาเหตุหลัก คือ การจัดเรียงอะตอมไนโตรเจนมีความสม่ำเสมอมากขึ้น และมีการผ่อนคลายความเครียดของชั้นฟิล์ม $\text{GaAs}_{0.949}\text{N}_{0.051}$ ในทางตรงข้าม $\text{GaAs}_{0.950}\text{N}_{0.050}/\text{GaAs}$ MQWs แสดงการเปล่งแสง PL ที่ความยาวคลื่นประมาณ 1.3 ไมโครเมตร โดยที่ยังไม่ผ่านการอบด้วยความร้อน แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการกักอิเล็กตรอนให้อยู่ภายในควอนตัมเวลล์ได้ดี ภายหลังจากการอบด้วยความร้อนแล้วยังสังเกตเห็นการเลื่อนของตำแหน่งยอด PL ไปยังพลังงานที่สูงขึ้นอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามการเลื่อนไปยังพลังงานที่สูงขึ้นของตำแหน่งยอด PL หลังการอบด้วยความร้อน สามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการแพร่ของอะตอมไนโตรเจนออกจากชั้นควอนตัมเวลล์ และเกิดจากการที่อะตอมไนโตรเจนมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอมากขึ้น

ผลการทดลองที่ได้จาก PL แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการวางตัวของแนวระดับพลังงานในโครงสร้าง GaAsN/GaAs เป็นแบบที่ 1 โดยไนโตรเจนที่ถูกเจือจะส่งผลกระทบต่อแถบการนำเท่านั้นซึ่งเป็นผลทำให้เกิดความต่างของแถบการนำมีค่าสูงถึง 550 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการนำ GaAsN ควอนตัมเวลล์ที่ปลูกผลึกลงบนชั้นสเตรต GaAs ไปทำเป็นเลเซอร์ความยาวคลื่น 1.3 ไมโครเมตร

ภาควิชา.....ฟิสิกส์..... ลายมือชื่อนิสิต..... พาวินี กลางท่าไค้
 สาขาวิชา.....ฟิสิกส์..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ปีการศึกษา.....2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772402223 : MAJOR PHYSICS

KEY WORD: HIGH RESOLUTION X-RAY DIFFRACTION / METALORGANIC VAPOR PHASE EPITAXY / LASER DIODES / MULTIPLE QUANTUM WELLS / III-V-NITRIDES / PHOTOLUMINESCENCE

PAWINEE KLANGTAKAI: OPTICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF GaAsN THIN FILM AND GaAsN/GaAs MULTIQUANTUM WELL WITH HIGH NITROGEN CONCENTRATION GROWN BY MOVPE. THESIS ADVISOR: SAKUNTAM SANORPIM, PH.D., THESIS COADVISOR: ASST. PROF. KAJORN YOD YOODEE, PH.D., 80 pp.


The optical and structural properties of high N-content GaAs_{0.949}N_{0.051} layer and GaAs_{0.950}N_{0.050}/GaAs multiple quantum wells (MQWs) grown on GaAs (001) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) were characterized by photoluminescence (PL) to measure the energy positions of the near band edge excitonic emission, high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) and Raman scattering to examine the lattice parameters and the N concentrations of the layers annealed at 650°C with different annealing time. The post-growth thermal annealing affects an increasing of N concentration, a strain relaxation and a blue-shift of the PL peak energy. The blue-shift of the PL peak energy after annealing can be explained by two major effects: (i) the reorganization of N and (ii) the strain relaxation in the GaAsN layer. On the other hand, the GaAs_{0.950}N_{0.050}/GaAs MQWs exhibits strong PL emission around the 1.3 μm-wavelength region without post-growth thermal annealing treatment, which suggests an efficient electron confinement in the QWs. After post-growth thermal annealing, blue-shift of PL peak energy was also clearly observed. However, this PL blue-shift which is induced by thermal annealing, can be described by diffusion of N atoms out of the well and homogeneity of the N concentration fluctuation.

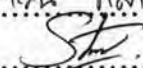
Based on PL results, it is evident that the band alignment of GaAsN/GaAs heterostructure is a type-I band lineup. Adding N to GaAs mainly affects the conduction band (CB) states leading to a large conduction band offset ($\Delta E_C \sim 550$ meV). Our results show the potential for the fabrication of 1.3 μm-wavelength GaAsN QW lasers on GaAs substrates.

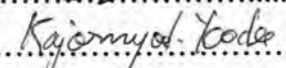
Department.....Physics.....

Field of study.....Physics.....

Academic year.....2006.....

Student's signature..... 

Advisor's signature..... 

Co-advisor's signature..... 

Acknowledgements

I would like to express my gratitude to my advisor, Dr. Sakuntam Sanorpim and Assistant Professor Dr. Kajornyod Yoodee for their valuable suggestions, encouragement, continued assistance and time throughout the length of this thesis. They gave me good experience, such as working with good guidance, participating in an international conference (presentation) in Japan and English writing (journal and thesis).

I would like to thank the Condensed Matter Research Group (CMRG) and Advanced Materials Physics (AMP) Research Group for their hospitality and generosity in letting me using their instruments for my thesis research. I would like to thank the Development and Promotion for Science and Technology Talents Project (DPST) for supporting fund during my study.

I would like to thank Associate Professor Dr. Prapaipan Chantikul, Dr. Somrit Wongmanerod and Dr. Thiti Bovornratanaraks for serving on my thesis committee. Their comments on this thesis are greatly appreciated. I wish to thank Assistant Professor Dr. Sukkaneste Tungasmita for his valuable suggestions on my work.

I would like to acknowledge the financial supports from Thailand-Japan Technology Transfer Project-Overseas Economic Cooperation Fund (TJTTP-OECF) and Graduate Schools of Chulalongkorn University for supporting fund for this thesis. I would like to acknowledge Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing teaching assistantship. Special thank goes to Professor Dr. Kentaro Onabe, Wataru Ono, Fumio Nakajima, Ryuji Katayama, Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Japan, for providing the great samples to analyze and correcting my manuscripts.

I would like to thank my colleagues; Pornsiri, Panatda, Dares, Chalasai, Saman, Varaluk, Arpaporn, Jumreonta, Pattira and many friends for helpful discussion and joyful moment. Especially, I also thank my roommates; Bussaba and Pacharawadee for understanding and useful suggestion in my work. Finally, I would like to pay my heartfelt thanks to my family; my father, my mother, my sister, my brother for love, understanding and supporting during study.

Table of Contents

Abstract (Thai)	iv
Abstract (English)	v
Acknowledgements	vi
Table of Contents	vii
List of Tables	ix
List of Figures	x
Chapter	
I Introduction	1
1.1 Overviews of GaAsN Alloy.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Organization of the Thesis.....	3
II Theoretical Background of GaAsN Alloy Semiconductor	4
2.1 GaAsN Alloy Bulk Layers.....	4
2.1.1 Lattice Constant.....	4
2.1.2 Fundamental Electronic Band Structure	5
I. Anomalous Bandgap Bowing.....	5
II. Band Anticrossing Model.....	7
III. Strain-induced Bandgap.....	8
2.2 GaAsN/GaAs Quantum Wells.....	9
2.2.1 DOS of 2-dimensional System	9
2.2.2 Quantum Confinement in Finite Quantum Well.....	10
2.2.3 Effective Masses in the Wells.....	11
2.2.4 Band Alignment of GaAsN/GaAs Heterostructure.....	12
III Experimental Background and Characterization Method	14
3.1 Preparation of GaAsN alloy samples.....	14
3.1.1 MOVPE Growth Information of GaAsN Bulk Layers.....	14
3.1.2 MOVPE Growth Information of GaAsN/GaAs MQWs.....	14
3.2 Structural Characterization.....	15
3.3 Optical Characterization.....	21

IV Results and Discussion of GaAs_{1-x}N_x Alloy Bulk Layers.....	23
4.1 Structural and Optical Investigation.....	23
4.2 Effects of Post-Growth Thermal Annealing on Optical Property.....	27
4.3 Effects of N Incorporation on Optical Property.....	34
4.4 Temperature-dependent PL.....	34
4.4.1 Temperature Dependence of PL Peak Position.....	35
4.4.2 PL Peak Broadening in GaAsN Alloy.....	38
4.5 Summary.....	42
V Results and Discussion of GaAsN/GaAs Multiquantum Wells.....	43
5.1 Determination of Well Dimension and N Concentration.....	43
5.2 Optical Investigation.....	45
5.3 Post-Growth Thermal Annealing Effects on Optical Property.....	48
5.4 Temperature-dependent PL.....	50
5.5 Examination of Band Alignment.....	52
5.6 Summary.....	59
VI Conclusions.....	60
References.....	62
Appendices	
Appendix A International Scientific Paper.....	67
Appendix B Proceeding.....	72
Appendix C Conference Presentations.....	78
Vitae.....	80

List of Tables

2.1	Some material parameters of GaAs and <i>c</i> -GaN.....	5
4.1	Band structure parameters of GaAs, <i>c</i> -GaN and GaAsN alloys.....	36

List of Figures

2.1	The relationship between the lattice constant and bandgap energy in III-V alloy semiconductors [9].....	6
2.2	Schematic band representation in strained layers under (b) tensile and (c) compressive strain along with (a) the unstrained case [30].....	8
2.3	(a) Diagram of a finite square well potential and (b) density of states in quantum well and bulk (dashed line).....	9
2.4	Schematic band diagrams of the quantum structures with (a) the type-I and (b) type-II band alignment and their expected properties.....	12
3.1	Schematic diagram of GaAsN/GaAs 10-periods MQWs.....	15
3.2	Schematic diagram of Bragg's law.....	16
3.3	Three dimensional lattice structure under tensile strain, (b) and (c) two dimensional lattice structures of tensile strained and fully relaxed layers, respectively.....	17
3.4	Symmetrical (004) HRXRD $2\theta/\omega$ curve of the as-grown GaAs _{0.949} N _{0.051} Layer.....	18
3.5	Asymmetric (115) reciprocal lattice map of the as-grown GaAs _{0.949} N _{0.051} layer.....	19
3.6	Schematic diagram of PL set up.....	21
4.1	Symmetrical (004) HRXRD $2\theta/\omega$ curve of the as-grown GaAs _{0.949} N _{0.051} layer.....	24
4.2	Asymmetric (115) reciprocal lattice map of the as-grown GaAs _{0.949} N _{0.051} layer.....	24
4.3	(004) XRD patterns of as-grown GaAs _{0.949} N _{0.051} layer. The (a) solid curve is the experimental data and (b) the dashed curve is a simulated result using the dynamical-theory simulation software.....	25
4.4	Low-temperature (10K) PL spectra of the annealed GaAs _{0.949} N _{0.051} layers at 650°C for different annealing times; (a) 2 min and (b) 5 min.....	26
4.5	(004) HRXRD $2\theta/\omega$ curves of the as-grown and annealed (650°C for 2 min and 5 min) GaAs _{0.949} N _{0.051} layer.....	27

4.6	Reciprocal lattice maps of the (115) reflection of the GaAs _{0.949} N _{0.051} layer annealed at 650°C for (a) 2 min and (b) 5 min.....	29
4.7	Raman spectra of the as-grown and annealed (at 650°C for 2 min and 5 min) GaAs _{0.949} N _{0.051} layers.....	30
4.8	Optical microscope images of (a) as-grown and (b, c) annealed (at 650°C for 2 min and 5 min) GaAs _{0.949} N _{0.051} layers.....	30
4.9	(a) The appearance of N composition fluctuations and their evolution as post-growth thermal annealing process, (b) also shown is the corresponding post-growth thermal annealing on potential fluctuation of the conduction band edge.....	32
4.10	Low-temperature (10K) PL spectra of (a) as-grown GaAs _{0.985} N _{0.015} and (b) annealed GaAs _{0.949} N _{0.051} layers at 650°C for annealing times 2 min.....	33
4.11	Temperature dependence of PL spectra for (a) as-grown GaAs _{0.985} N _{0.015} and (b) annealed GaAs _{0.949} N _{0.051} layers.....	35
4.12	Temperature variation of PL peak energies for (a) as-grown GaAs _{0.985} N _{0.015} and (b) annealed GaAs _{0.949} N _{0.051} layers.....	37
4.13	Evolution with the temperature of the full width at half maximum (FWHM) of PL peak for the (a) as-grown GaAs _{0.985} N _{0.015} (b) annealed GaAs _{0.949} N _{0.051} layers.....	39
4.14	A schematic view of the transfer dynamics of localized carriers/excitons due to the local fluctuations of N concentration and their thermalization effect in GaAsN alloy.....	41
5.1	(a) Schematic diagram and (b) cross-sectional TEM image of as-grown GaAsN/GaAs 10-periods MQWs.....	44
5.2	(004) XRD patterns of as-grown GaAs _{0.950} N _{0.050} /GaAs 10-periods MQWs. The (a) solid curve is the experimental data and (b) the dashed curve is a simulation result using the dynamical-theory software.....	45
5.3	Low-temperature (10K) PL spectra of (a) as-grown GaAs _{0.950} N _{0.050} /GaAs MQWs and (b) reference GaAs _{0.949} N _{0.051} bulk layer, which was annealed at 650°C for 2 min.....	46
5.4	Low-temperature (10K) PL spectra of (a) the as-grown and (b) the annealed MQWs.....	47
5.5	(004) HRXRD patterns of (a) as-grown, (b) annealed 10-periods GaAs _{0.950} N _{0.050} /GaAs MQWs. (c) showing a simulation result using	

the dynamical-theory software for the annealed MQWs.....	49
5.6 Temperature dependence of PL spectra for (a) as-grown and (b) annealed GaAs _{0.950} N _{0.050} /GaAs MQWs.....	50
5.7 Temperature variation of PL peak energies for (a) as-grown, (b) annealed GaAs _{0.950} N _{0.050} /GaAs MQWs and (c) annealed GaAs _{0.949} N _{0.051} bulk layer. The solid and dashed curves denote the temperature dependence of band- gap energy of GaAs _{0.952} N _{0.048} and GaAs _{0.949} N _{0.051} alloys using empirical Varshni model calculation, respectively.....	51
5.8 Schematic band diagrams of the quantum structures with (a) a type-I and a type-II band alignment and their expected properties.....	53
5.9 Temperature dependence of PL peak position of as-grown and annealed MQWs. The dashed and dashed dotted line denoted the calculated transition energy of as-grown and annealed type-II QWs, respectively. The dotted and solid lines refer to the calculated transition energy of as-grown and annealed type-I QWs, respectively.....	55
5.10 Temperature dependence of PL peak position of as-grown and annealed MQWs. In case of the effective mass in the well and barrier is difference, the dashed and dashed dotted lines denote the calculated transition energy of as-grown and annealed MQWs type-II band lineup, respectively. The dotted and solid lines refer to the calculated transition energy of as-grown and annealed MQWs type-I band lineup, respectively.....	57