ABSTRAK DAN ARTIKEL ILMIAH HIBAH BERSAING



Penumbuhan Struktur Sumur Kuantum GaAs/GaN_xAs_{1-x}/GaAs dengan Metode MCVD Untuk Aplikasi Dioda Laser 1,3 dan 1,55 μm

> Peneliti: Dr. Ida Hamidah, M.Si. Dr. Andi Suhandi, M.Si. Pepen Arifin, Ph.D. Dr. Eng. Agus Setiawan, M.Si.

UNIVERSITAS PENDIDIKAN INDONESIA OKTOBER 2007

ABSTRACT

The growth of GaN_xAs_{1-x} thin films by *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) at some kind growth condition had been done. The growth is first step to get final goal of this research that is the quantum well structure of GaAs/GaN_xAs_{1-x}/GaAs

The objective of this research are to develop MOCVD system to reveal GaN_xAs_{1-x} thin films with good quality crystal, to obtain GaN_xAs_{1-x} thin films with N concentration suitable for laser 1,3 and 1,55 µm device application, and to obtain GaN_xAs_{1-x} thin films with good quality crystal and electric by XRD, HR-XRD, SEM, and Hall-van der Pauw characterization.

A series of growth and characterization of GaN_xAs_{1-x} thin films were carried out by experiment and observation. The growth was done by varying the sources (TDMAAs/TMGa and DMHy/TDMAAs) flow rates ratio, the growth temperature, reactor pressure, and the carrier gas, N₂ and H₂, flow rates ratio. The characterization were done by HR-XRD, SEM, and EDX to analyze the GaN_xAs_{1-x} thin films crystalline characteristic and Hall-Van der Pauw effect to analyze the GaN_xAs_{1-x} thin films electrical characteristic.

The optimum growth condition of GaN_xAs_{1-x} thin films were: the ratio of TDMAAs/TMGa and DMHy/TDMAAs flow rate of 4.5 and 0.8 respectively, the growth temperature of 580 °C, the total reactor pressure of 50 torr, and its N₂ and H₂ flow rate of 300 sccm. The GaN_xAs_{1-x} thin film grown at this condition has Ga:As atomic composition 0f 0.47:0.53 with high N concentration of 5.5 % and high mobility of 3380 cm²/V.s.

ABSTRAK

Telah dilakukan penumbuhan film tipis GaN_xAs_{1-x} dengan metode *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) dengan berbagai parameter penumbuhan hingga didapatkan film dengan sifat kristal dan sifat listrik yang baik. Penumbuhan film tipis GaN_xAs_{1-x} ini adalah langkah awal dalam menumbuhkan struktur sumur kuantum $GaAs/GaN_xAs_{1-x}/GaAs$ yang menjadi tujuan akhir dari penelitian Hibah Bersaing ini.

Tujuan yang ingin dicapai dari penelitian tahun pertama ini adalah: Mengembangkan sistem MOCVD untuk mendapatkan film tipis GaN_xAs_{1-x} dengan kualitas kristal yang baik, mendapatkan film tipis GaN_xAs_{1-x} dengan kandungan N yang sesuai untuk aplikasi dioda laser 1,3 dan 1,55 µm, dan mendapatkan film tipis GaN_xAs_{1-x} dengan sifat kekristalan dan sifat listrik yang baik melalui karakterisasi XRD, HR-XRD, SEM,, dan Hall-van der Pauw.

Serangkaian penumbuhan dan karakterisasi film tipis GaN_xAs_{1-x} telah dilakukan untuk mencapai tujuan tersebut melalui metoda penelitian eksperimen dan observasi. Penumbuhan dilakukan dengan metode MOCVD dengan mengatur rasio laju aliran sumber metal organik TMGa, DMHy, dan TDMAAs, temperatur penumbuhan, tekanan reaktor, serta laju aliran gas pembawa N₂ dan H₂; karakterisasi dilakukan dengan metode HR-XRD, SEM, dan EDX untuk menganalisis sifat kekristalan film serta metode Hall-Van der Pauw untuk menganalisis sifat listrik film.

Kondisi optimum dari penumbuhan GaN_xAs_{1-x} adalah pada rasio TDMAAs/TMGa sebesar 4,5, rasio laju aliran DMHy/TMGa sebesar 0,8, temperatur penumbuhan 580°C, tekanan reaktor 50 torr serta laju aliran N₂ dan H₂ masing-masing sebesar 300 sccm. Film yang ditumbuhkan pada kondisi ini memiliki komposisi atom Ga:As sebesar 0,47: 0,53, kandungan N tinggi sebesar 5,5 % dan mobilitas elektron sebesar 3380 cm²/V.s.

High mobility of N Incorporation of GaN_xAs_{1-x} Films Grown by Metal Organic Chemical Vapour Deposition

I. Hamidah¹⁾, A. Suhandi¹⁾, A. Setiawan¹⁾, and P. Arifin²⁾

 ¹⁾ Physics Laboratory, Dept. of Mechanical Engineering, Indonesia University of Education Jl. Dr. Setiabudhi No. 229 Bandung 40154. Phone & Fax: 022-2020162
 ²⁾ Lab. For Electronic Material Physics, Dept. of Physics, Bandung Institute of Technology

Jl. Taman Sari No 10 Bandung 40132, Phone & Fax: 022-2511848

Abstract:

GaN_xAs_{1-x} thin films had been successfully grown on semi-insulating GaAs (001) substrates by metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) method. The precursors used were trimethylgallium (TMGa), dimethylhydrasine (DMHy), and trisdimethylaminoarsenic (TDMAAs). GaN_xAs_{1-x} thin films of $1.2 - 2.4 \mu m$ thick were grown at temperatures range of $560 - 590^{\circ}$ C, with growth rate of 0.8 - 1.6 μ m/h. The optimum growth condition of GaN_xAs_{1-x} thin films were: the ratio of TDMAAs/TMGa and DMHy/TDMAAs flow rate of 4.5 and 0.8, respectively, the growth temperature of 580°C, the total reactor pressure of 50 torr, and its H_2 and N_2 flow rate of 300 sccm. At this condition, the growth rate was 1.6 μ m/h. The GaN_xAs_{1-x} thin film grown at this condition has high N incorporation (5.5%) with good structural and electrical properties. The electron mobility of this film is 3380 cm²/V.s. The structural and electrical properties of GaN_xAs_{1-x} thin films can be improved by decreasing of the growth rate in order that a high diffusion rate is achieved. At the growth rate of 0.98 μ m/h, the mobility and the electron concentration are 4420 cm²/V.s and 3.89×10^{13} cm⁻³, respectively, which is significantly better than of GaN_xAs_{1-x} thin film grown at 1.6 µm/h. From the HR-XRD measurement revealed that variation of the ratio of TDMAAs/TMGa flow rate does not contribute to the variation of N incorporation in GaN_xAs_{1-x} thin films

Keywords: chemical vapour deposition, x-ray diffraction, crystal structure, electrical properties.

I. INTRODUCTION

The ternary alloy GaN_xAs_{1-x} has attracted increasing interest in past few years both because of practical and fundamental points of view. It is because of their very unique physical properties and wide range of possible device applications such as optical interconnections, fast switching systems, low band gap detector, etc. More recently, promising results have been obtained in light emitting devices with wavelengths in the 1.3 or 1.55 µm with high temperature performance [1, 2], due to large conduction band offsets between barrier and quantum well. All long wavelength lasers grown today are fabricated using InGaAsP on InP. The high temperature performance of this laser is still unsatisfactory compared with that of short wavelength GaAs-based laser diodes (LDs). In past few years, (In)GaN_xAs_{1-x}, which could be grown lattice matched to GaAs substrate, was found to have a band gap in the telecommunication range of wavelength [3,4], with excellent high temperature performance for use in optical-fibre transmission systems.

Unlike all conventional ternary III-V semiconductor alloys, where the band gap energy of the alloy can be reasonably approximated as a weighted linear average of the band gaps of the parental binary compounds, the band gap of GaN_xAs_{1-x} has anomalous composition dependence. The incorporation of nitrogen into GaAs drastically reduces the band gap. For example, the addition of only 2 % of nitrogen to GaAs causes a dramatic decrease in band gap energy by about 0.4 eV [5], due to large electro negativity of N. By optimizing N incorporation will vary the lattice constant of GaN_xAs_{1-x} , provide an opportunity to synthesize GaN_xAs_{1-x} that are lattice matched to Si. This will fulfil a long-sought desire for fabrication of optoelectronic and photonic devices based on the most-developed and most-mature Si technology, which not only offers advantages of the large-scale and low-cost fabrication, but also opens the door for integration of optoelectronic and microelectronic devices on a chip.

To get the high N incorporation in GaN_xAs_{1-x} , the precursors used were TMGa, DMHy, and TDMAAs. The determination of the precursors based on its advantage that is: TMGa is one alternative precursor because it has low pyrolysis temperature [9]. The advantage of DMHy compares to the often employed ammonia (NH₃) as precursor of atomic nitrogen, is its low decomposition temperature [10]. Consequently, no modification of MOCVD growth apparatus is required. TDMAAs is a precursor that does not need precracking and has no direct As-H bonds which is believe has high toxicity [11] and has no As-C bonds which cause low mobility [12]. However, N incorporation in GaAs is difficult due to the large miscibility gap of the alloy. Beside that, epitaxial growth of GaN_xAs_{1-x} still remains a problem, because the crystal quality is to deteriorate for higher N incorporation leading to a remarkable degradation of the optical and electrical characteristics [6,7]. To date, in order to improve optical quality of

 GaN_xAs_{1-x} , two methods are mainly used, i.e. ex situ rapid thermal annealing (RTA) and in situ rapid thermal annealing in a growth reactor [8].

The most of studies of GaN_xAs_{1-x} are about GaN_xAs_{1-x} physical and optical properties, but the little study about GaN_xAs_{1-x} electrical properties. In this study, using HR-XRD, we tried to clarify the influence of DMHy/TDMAAs ratio on the N incorporation. Otherwise, using Hall-van der Pauw effect, we investigated the influence of N incorporation and growth rate on the mobility of GaN_xAs_{1-x} thin films grown by MOCVD on GaAs (100) substrates.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

GaN_xAs_{1-x} films were grown by MOCVD in a vertical reactor. The precursors were introduced to the reactor by carrier gas H₂ purified by hydrogen purifier (Palladium diffuser, RSI-10). Semi-insulating GaAs (001) substrates were solvent cleaned and then etched in a 4:1:1 solution of H₂SO₄, de-ionized water, and H₂O₂ in temperature of 70°C for 30 second [13]. After loading in the growth reactor, samples were cleaned for 10 minutes at 650°C under N₂ flux to desorb remaining surface contaminants. GaN_xAs_{1-x} films of $1.2 - 2.4 \mu m$ thick were grown at temperatures of 560 – 590°C for 90 minutes. To obtain variation of N incorporation, ratio of DMHy and TDMAAs were varied between 0.8 –1, while ratio of TDMAAs and TMGa were kept constant (V/III = 4.5), to achieve the optimum growth condition as reported in our previous paper [14]. During growth the reactor pressure was kept at 50 torr, and flux of dilute gas N₂ and H₂ were set at 300 sccm, respectively.

High Resolution x-ray rocking curve measurement was performed using double crystal Phillips x-ray diffractometer (Phillips x'pert triple axis) with $\lambda = 1.54056$ Å (K_{α -1}). The N incorporation of GaN_xAs_{1-x} was determined from (115) asymmetric reflections to take into account of strain-induced lattice constant change of the GaN_xAs_{1-x} films [15]. In order to determine the lattice parameter of the films perpendicular (a_⊥) and parallel (a₁₁) to the (001) substrates surface, both symmetric and asymmetric reflection are usually measured by the conventional 2 θ - θ scan method. However, by HR-XRD the lattice parameter are determined, but not directly determine the N incorporation of GaN_xAs_{1-x}. Thus, the calculation of these values requires assumptions

on the variation of the lattice parameters and of the elastic constants with x. A linear interpolation (Vegard's law) between the values of the GaAs and cubic type GaN has been commonly assumed to be justified [17]

Surface morphology of GaN_xAs_{1-x} thin films were observed by scanning electron microscopy and electrical properties of GaN_xAs_{1-x} thin films i.e. mobility and carrier concentration were evaluated by Hall-van der Pauw effect.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The GaN_xAs_{1-x} growth rate is strongly dependent on substrate temperature in the range of 560 to 590°C, as shown in fig. 1. For these conditions, the TMGa, DMHy and TDMAAs flow rate kept at 0.11, 0.4, and 0.5 sccm, respectively. Growth starts at about 560 °C, and the growth rate increases as the substrate temperature increases until it reaches 580°C. When the growth temperature is above 580°C, the growth rate decreases due to desorption of atoms of films from the substrate surface. The typical growth rate of GaN_xAs_{1-x} films is 1.1 μ m/h.



Fig. 1 Growth rate of GaN_xAs_{1-x} films

Fig. 2 shows a typical HR-XRD (004) rocking curve of GaN_xAs_{1-x} film. GaN_xAs_{1-x} peaks are clearly observed. From the separation between the GaAs and GaN_xAs_{1-x} peaks, a_{\perp} is estimated to be 5.598 Å and 5.591 Å, using formula:

$$d_{004} = \frac{a_\perp}{4} \tag{1}$$

To calculate N incorporation, asymmetric reflection was measured. It is well known that the inclination between the asymmetric plane of the substrate and that of the film is usually observed if the film is subject to a tetragonal distortion [17]. From the Bragg angle of the GaN_xAs_{1-x} (115) plane in fig. 3, the d spacing of the GaN_xAs_{1-x} (115) plane d₁₁₅ is estimated to be 1.0865 Å and 1.0864 Å. The lattice parameter parallel to the (001) surface, a_{ll}, is related to the above-determined quantities (a_⊥ and d₁₁₅) by equation:

$$d_{115} = \left(\frac{2}{a_{11}^2} + \frac{25}{a_{\perp}^2}\right)^{-2}$$
(2)

From this equation, a_{II} is calculated to be 5.6109 Å and 5.6060 Å, which is close to the lattice constant of GaAs. This shows that GaN_xAs_{1-x} films were coherently grown on the GaAs surface. These results show that the asymmetric XRD mapping measurements can precisely determine the three-dimensional crystalline structures of the coherently grown epitaxial films.



Fig. 2 XRD curve of GaN_XAs_{1-X} (004)



Fig. 3 XRD curve of GaN_XAs_{1-X} (115)

Lattice constant of cubic GaN_xAs_{1-x} films is expressed by:

$$a_0 = a_{ll} \left(1 - \frac{c_{11}}{c_{11} - 2c_{12}} \frac{a_{ll} - a_{\perp}}{a_{ll}} \right)$$
(3)

where C_{ll} and C_{12} are the elastic constant for GaN_xAs_{1-x} films. The N incorporation, x, is estimated from a_0 assuming Vegard's law:

$$x = \frac{a_o - a_{GaAs}}{a_{GaN} - a_{GaAs}} \tag{4}$$

where a_{GaN} is the lattice constant of cubic GaN (4.50 Å). Since the elastic constant of GaN_xAs_{1-x} is not available, linear interpolation was used for GaAs and cubic phase GaN [17]. As for the possible bowing of the GaN_xAs_{1-x} elastic constant, the maximum error for the 5% N incorporation was estimated by assuming the extreme cases of GaAs and GaN elastic constants, which were 5.06% and 4.52%, respectively. The N incorporation calculated in this way showed good agreements with N incorporation measured by SIMS (secondary ion mass spectroscopy) [17]. It was carried out that the N incorporation of GaN_xAs_{1-x} were 4.9 – 5.5% in range, and the lattice constant were 5.5975 and 5.5911 Å, respectively. From these results, we can see that the higher N

incorporation the lower lattice constant. By increasing N incorporation will decrease the lattice constant of GaN_xAs_{1-x} , provide an opportunity to synthesize GaN_xAs_{1-x} that are lattice matched to Si ($a_0 = 5.45$ Å). The misfit between film and substrate are 0.99 and 1.10 % for N incorporation of 4.9 and 5.5%, respectively.

The result obtained from electrical measurement of GaN_xAs_{1-x} films are summarized in fig.4. The dependence of the room temperature electron mobility and electron concentration with x in GaN_xAs_{1-x} , measured by standard Hall-van der Pauw effect. The electron mobility is measured to be of order 3270 cm² V⁻¹ s⁻¹ when x = 4.9% and 3380 cm² V⁻¹ s⁻¹ when x = 5.5%. It can be seen that the mobility will increase if the N incorporation is increase. These results are agreed with the theory analyze by Buyanova [5] that is me^{*} will decrease if N incorporation is increase and finally will enhance the mobility. These values are larger than that found in many samples, where μ ~ 100-400 cm² V⁻¹ s⁻¹ [21, 22], but almost the same with the values observed by Leibiger [18] and Sik [20] of 2090 – 3020 cm² V⁻¹ s⁻¹ in range.



Fig. 4 Room temperature electron mobility, μ , in GaN_XAs_{1-X}

Computation theoritically had been done using S-matrix theory (Born approximation), given by [19]:

$$\mu^{-1} = \frac{\sqrt{3m^*kT}}{e} \pi \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}\right) \left[\frac{dE_c}{dx}\right]^2 a_o^3 x \tag{5}$$

The electron mobility is estimated constant to be of order $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ when $x \ge 1\%$. The low mobility in this calculation may be caused by using constant and high m_e^* , that is 0.12 m_e. Factors omitted in the calculation here is the influence of N-N nearest-neighbour pairs and clusters. The low mobility in dilute nitride alloys have significant consequences for potential device applications. For example, the low electron mobility combined with the short non-radiative life time, limit the electron diffusion lengths and efficiency achievable in GaInNAs-based solar cells.

IV. CONCLUSION

The growth of GaN_xAs_{1-x} films were carried out by varying the ratio of TDMAAs/TMGa, the ratio of DMHy/TDMAAs, growth temperature, reactor pressure and the ratio of H₂ and N₂. The optimum growth condition of GaN_xAs_{1-x} film was: the ratio of TDMAAs/TMGa and DMHy/TDMAAs flow rate of 4.5 and 0.8, respectively, the growth temperature of 580 oC, the reactor pressure of 50 torr, and its H₂ and N₂ flow rate of 300 sccm. The GaN_xAs_{1-x} film grown at this condition has high N concentration (5.5%) with good structural and electrical properties, where the electron mobility of this film is 3380 cm²/V.s.

ACKNOLEDGEMENT

This work was funded by DP2M Program through Ministry of National Education, Republic of Indonesia. The authors wish to thank Prof. T. Yao from Dept. of Applied Physics, Tohoku University, Japan, for the HR-XRD measurements.

REFERENCES:

- [1] N. Tansu, L.J. Mawst, IEEE Photonics Technol. Lett. 14 (2002) 444.
- [2] I. Vurgaftman, J.R. Mayer, N. Tansu, L.J. Mawst, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2742.
- [3] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1273.
- [4] J.S. Harris, Jr., V. Gambin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 722 K4.1.1 (2002).

- [5] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6 (2001) 2.
- [6] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 748.
- [7] S.G. Spruytte, C.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, M.C. Larson, J. Appl. Phys. 89 (2001) 4401.
- [8] Y. Sun, M. Yamamori, T. Egawa, H. Ishikawa, Jpn. J. of Appl. Phys. 43 (2004) L334.
- [9] C.A. Larsen, N.I. Buchan, S.H. Li, G.B. Stringfellow, in: G.B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice, Academic Press Inc., Boston, p.163.
- [10] D.A. Neumayer, J.G. Ekerdt, Chem. Matter. 8 (1996) 9.
- [11] G.B. Stringfellow, J. Crystal Growth 105 (1990) 260.
- [12] G. Zimmermann, H. Protzmann, T. Marschner, O. Zsebök, W. Stolz, E.O. Göebel,
 P. Gimmnich, J. Lorberth, T. Filz, P. Kurpas, W. Richter, Journal of Crystal Growth 129 (1993) 37.
- [13] S. Goto, M. Yamada, Y. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1180.
- [14] I. Hamidah, N. Yuningsih, P. Arifin, M. Budiman, and M. Barmawi, Indonesian J. of Phys. 15 (2004) 89.
- [15] W. G. Bi, F. Deng, S.S. Lau, C.W. Tu, J. Vac. Sci Technol. B 13 (1995) 754.
- [16] W.Li, M. Pessa, J. Likonen, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2864.
- [17] K. Uesugi, N. Morooka, I. Suemune, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1254.
- [18] Leibiger, G., Gottschalch, V., Rheinlander, B., Sik, J., dan Schubert, M. (2001), *Journal of Applied Physics*, 89, 4927-4938.
- [19] E. P. O'Reilly, A. Lindsay, and S. Fahy, J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) S3257.
- [20] Sik, J., Schubert, M., Leibiger, G., Gottschalch, V., dan Wagner, G. (2001), J. Appl. Phys., 89, 294-305.
- [21] Skierbiszewski, C. (2002), Semicond. Sci. Technol., 17, 803-814.
- [22] Kurtz, S.R., Allerman, A.A., Seager, C.H., Sieg, R.M., dan Jones, E.D. (2000), *Appl. Phys. Lett.* 77, 400-402.

Mobilitas tinggi dari film tipis GaN_xAs_{1-x} yang Ditumbuhkan dengan Metode Metal Organic Chemical Vapour Deposition

I. Hamidah¹⁾, A. Suhandi¹⁾, A. Setiawan¹⁾, and P. Arifin²⁾

 ¹⁾ Lab. Fisika, Jurusan Pendidikan Teknik Mesin, FPTK, Universitas Pendidikan Indonesia Jl. Dr. Setiabudhi No. 229 Bandung 40154. Phone & Fax: 022-2020162
 ²⁾ Lab. Fisika Material Elektronik, Prodi Fisika, FMIPA, Institut Teknologi bandung

Jl. Taman Sari No 10 Bandung 40132, Phone & Fax: 022-2511848

Abstrak:

Film tipis GaN_xAs_{1-x} telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat GaAs (001) dengan metode metal organic chemical vapour deposition (MOCVD). Sumber metal-organik yang digunakan dalam penumbuhan film GaN_xAs_{1-x} adalah trimethylgallium (TMGa), dimethylhydrasine (DMHy), dan trisdimethylaminoarsenic (TDMAAs). Film tipis GaN_xAs_{1-x} pada rentang temperatur 560 – 590°C, memiliki laju penumbuhan sebesar 0.8 - 1.6 µm/h. Kondisi penumbuhan optimum dari GaNxAs1-x thin films adalah: perbandingan laju aliran TDMAAs/TMGa dan DMHy/TDMAAs masing-masing sebesar 4,5 dand 0,8, temperature penumbuhan sebesar 580°Ctekanan total reaktor sebesar 50 torr, laju aliran H₂ dan N2 masing-masing sebesar 300 sccm. Pada kondisi ini, laju penumbuhan adalah sebesar 1.6 µm/h. Film tipis GaN_xAs_{1-x} yang ditumbuhkan pada kondisi ini memiliki kandungan N tinggi sebesar 5.5 % dengan kualitas kristal dan kualitas listrik yang baik. Mobilitas elektron dari film ini adalah sebesar 3380 cm²/V.s. Kualitas struktur dan kualitas listrik dari film tipis GaN_xAs_{1-x} dapat diperbaiki dengan mengurangi laju penumbuhan dimana laju difusi yang tinggi dalam penumbuhan ini dapat dicapai. Dengan laju penumbuhan sebesar 0.98 µm/h, mobilitas dan konsentrasi elektron masing-masing sebesar 4420 cm²/V.s and 3.89x10¹³ cm⁻³, dimana fil yang ditumbuhkan dengan laju penumbuhan ini memiliki kualitas yang lebih baik dibandingkan dengan film yang ditumbuhkan dengan laju 1.6 μm/h. Diketahui dari pengukuran HR-XRD bahwa variasi dari laju aliran TDMAAs/TMGa tidak mengakibatkan variasi pada kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x}.

Kata-kata kunci: chemical vapour deposition, difaksi sinar-x, struktur kristal, sifat listrik.

I. PENDAHULUAN

Semikonduktor paduan GaN_xAs_{1-x} telah menarik perhatian para peneliti beberapa tahun terakhir ini dari sudut pandang kepentingan praktis dan pengembangan ilmu. Hal ini disebabkan karena GaN_xAs_{1-x} memiliki sifat-sifat fisis yang unik dan kemungkinannya yang luas dalam aplikasi divais semikonduktor seperti: *optical interconnections, fast switching systems, low band gap detector,* dan lain-lain. Terakhir, hasil yang menjanjikan telah diperoleh dalam *light emitting devices* (LED) dengan panjang gelombang 1.3 or 1.55 µm yang memiliki unjuk kerja tinggi terhadap perubahan temperatur [1, 2], disebabkan oleh offset pita konduksi yang besar antara penghalang (barrier) dan sumur kuantum.

Semua laser yang bekerja pada panjang gelombang panjang yang telah berhasil ditumbuhkan sampai saat ini adalah InGaAsP di atas substrat InP. Unjuk kerja laser ini

masih menunjukkan kelemahan bila beroperasi pada perubahan tinggi bila dibandingkan dengan *laser diodes* (LDs) panjang gelombang pendek yang berbasiskan bahan GaAs. Dalam beberapa tahun terakhir ini, (In)GaN_xAs_{1-x}, yang dapat ditumbuhkan secara epitaxy di atas substrat GaAs, diketahui memiliki celah pita energi yang sesuai dengan rentang panjang gelombang ystem komunikasi [3,4], dengan unjuk kerja tinggi terhadap perubahan temperatur untuk penggunaan dalam sistem komunikasi serat optik.

Tidak seperti semikonduktor paduan III-V lainnya, dimana celah pita energi paduan dapat dihitung berdasarkan berat rata-rata linier semikonduktor induknya, celah pita energi GaN_xAs_{1-x} memiliki kebergantungan komposisi yang tidak biasa (anomali). Kehadiran atom nitrogen (N)ke dalam GaAs, secara drastis dapat mereduksi celah pita energi. Sebagai contoh, dengan hanya menambahkan 2 % nitrogen ke dalam GaAs, menyebabkan pengurangan energi yang sangat drastic sekitar 0.4 eV [5]. Hal ini disebabkan oleh besarnya elektronegativitas yang dimiliki N. Konstanta kisi GaN_xAs_{1-x}, dapat diatur dengan mengoptimasikan kandungan N sehingga memungkinkan untuk menumbuhkan GaN_xAs_{1-x} dsecara homoepitaxy di atas substrat Si. Hal ini dapat memenuhi harapan untuk memfabrikasi divais optoelektronik and photonik berbasiskan teknologi Si yang tidak saja memiliki keunggulan dalam pembuatan skala besar dan harga murah, tapi juga akan membuka kesempatan untuk membuat divais optoelektronik and mikroelektronik yang terintegrasi dalam sebuah *chip*.

Sumber metal-organik yang digunakan untuk mendapatkan kandungan N tinggi dalam GaN_xAs_{1-x}, adalah TMGa, DMHy, dan TDMAAs. Pemilihan sumber metal-organik ini didasarkan pada keunggulan-keunggulan yang dimilikinya: TMGa adalah sumber metal-organik yang memiliki temperatur pirolysis rendah [9]. Keunggulan yang dimiliki DMHy diandingkan dengan sumber metal-organik yang biasa digunakan lainnya (NH₃) sebagai sumber nitrogen, adalah memiliki temperatur dekomposisi yang rendah[10]. Konsekuensinya, tidak diperlukan modifikasi peralatan MOCVD dalam penumbuhan GaN_xAs_{1-x}. TDMAAs adalah sumber metal-organik yang tidak memerlukan *precracking*, tidak memiliki ikatan langsung antara As-H yang dipercaya sebagai sumber racun [11] dan tidak memiliki ikatan langsung antara As-C yang dapat menyebakan mobilitas rendah [12]. Namun, untuk mendapatkan kandungan N yang tinggi dalam GaN_xAs_{1-x}, masih ditemukan kesulitan. Hal ini disebakan karena Perbedaan

miscibilitas (*miscibility*) yang besar dalam paduan. Di samping itu, penumbuhan epitaxial GaN_xAs_{1-x} masih menyisakan masalah, yaitu bahwa kualitas kristal cenderung menurun bila kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x} bertambah [6,7]. Sampai saat ini, untuk meingkatkan kualitas kristal GaN_xAs_{1-x} , dua metode telah digunakan, yaitu *ex situ rapid thermal annealing* (RTA) dan *in situ rapid thermal annealing* [8].

Kebayakan studi yang dilakukan terhadap GaN_xAs_{1-x} adalah tentang sifat-sifat fisis dan sifat optik, tetapi masih sedikit studi tentang sifat listrik GaN_xAs_{1-x} . Dalam studi ini, dengan menggunakan karakterisasi HR-XRD, kami mencoba untuk mengklarifikasi pengaruh rasio DMHy/TDMAAs terhadap kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x} . Di samping itu, dengan menggunakan pengukuran Hall-Van der Pauw , kami menganalisis pengaruh kandungan N dan laju penumbuhan film terhadap mobilitas GaN_xAs_{1-x} yang ditumbuhkan dengan MOCVD di atas susbtrat GaAs (100).

II. PROSEDUR EXPERIMEN

Film tipis GaN_xAs_{1-x} ditumbuhkan dengan metode MOCVD dalam sebuah reaktor vertikal. Sumber metal-organik dibawa menuju reaktor oleh gas pembawa H₂ yang telah dimurnikan dalam *hydrogen purifier* (Palladium diffuser, RSI-10). Substrat semiinsulating GaAs (001) dicuci kemudian dietsa dalam larutan H₂SO₄, de-ionized water, and H₂O₂ dengan perbandingan 4:1:1 pada temperatur 70°C selama 30 detik [13]. Setelah dimasukkan ke dalam reaktor, sampel dipanaskan selama 10 menit pada temperatur 650°C dengan gas N₂ flux menguapkan kontaminan.yang masih tersisa. Film tipis GaN_xAs_{1-x} dengan ketebalan 1.2 – 2.4 µm ditumbuhkan pada temperatur 560 – 590°C selama 90 menit. Untuk mendapatkan variasi kandungan N, perbandingan laju aliran DMHy dan TDMAAs divariasikan 0.8 –1, sedangkan perbandingan laju aliran TDMAAs din TMGa dijaga tetap (V/III = 4.5), untuk mendapatkan kondisi penumbuhan optimum seperti yang dilaporkan dalam paper kami terdahulu [14]. Selama penumbuhan, tekanan total reaktor dijaga tetap pada 50 torr, dan laju aliran gas pembawa N₂ and H₂ diatur masing-masing pada 300 sccm.

Pengukuran dengan High Resolution X-ray Diffraction (HR-XRD) dilakukan dengan menggunakan *double crystal Phillips x-ray diffractometer* (Phillips x'pert triple axis) with $\lambda = 1.54056$ Å (K_{α -1}). Kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x} ditentukan dari was

refleksi asimetrik (115) [15]. Penentuan konstanta kisi film yang tegak lurus (a_{\perp}) dan paralel (a_{II}) terhadap permukaan substrat (001), dilakukan dengan refleksi simetrik dan asimetrik yang biasa diukur dengan metode scan konvensional 2 θ - θ . Meskipun konstanta kisi dapat ditentukan dengan HR-XRD, tetapi kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x} tidak secara langsung dapat ditentukan. Sehingga perhitungan ini memerlukan asumsi pada variasi konstanta kisi dan konstanta elastik constants terhadap x. Inetrpolasi linier (Vegard's law) antara nilai GaAs GaN tipe kubik biasanya digunakan untuk menghitung kandungan N [17]

Permukaan film tipis GaN_xAs_{1-x} diobservasi dengan *scanning electron microscope* (SEM) dan sifat listrik film tipis GaN_xAs_{1-x} seperti mobilitas, dan konsentrasi pembawa muatan dievaluasi dengan metode Hall-van der Pauw.



Gambar 1. laju penumbuhan film tipis GaN_xAs_{1-x}

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Laju penumbuhan film tipis GaN_xAs_{1-x} temperatur substrat dalam rentang 560 to 590°C, seperti ditunjukkan pada gamar 1. Pada kondisi ini, laju aliran TMGa, DMHy dan TDMAAs dijaga pada 0,11, 0,4, dan 0,5 sccm. Penumbuhan dimulai pada temperatur 560 °C, dan terlihat bahwa laju penumbuhan meningkat seiring dengan

bertambahnya temperatur dan mencapai puncaknya pada 580°C. Ketika temperatur penumbuhan berada di atas 580°C, laju penumbuhan terlihat berkurang, yang disebabkan oleh desropsi atom-atom film dari permukaan substrat.

Gambar 2 menunjukkan kurva HR-XRD (004) dari film tipis GaN_xAs_{1-x} . Puncak GaN_xAs_{1-x} dengan jelas dapat teramati. Pemisahan puncak film GaAs dan GaN_xAs_{1-x} , menghasilkan a_{\perp} yang diperkirakan sebesar 5.598 Å dan 5.591 Å, dengan menggunakan rumus:



Gambar 2. Kurva orientasi GaN_XAs_{1-X} (004)

Untuk menghitung kandungan N, refleksi asimetrik telah diukur. Diketahui bahwa inklinasi antara bidang asimetri substrat dan film biasanya teramati bila film ditempatkan dalam distorsi tetragonal [17]. Pengamatan sudut Bragg bidang (115) GaN_xAs_{1-x} dalam gambar 3, teramati bahwa jarak d dari d_{115} diperkirakan sebesar 1.0865 Å dan 1.0864 Å. Konstanta kisi yang parallel terhadap permukaan (001), a_{II} , dihitung dari kuantitas a_{\perp} dan d_{115} melalui persamaan:

$$d_{115} = \left(\frac{2}{a_{11}^2} + \frac{25}{a_{\perp}^2}\right)^{-2}$$
(2)

Dari persamaan ini, a_{II} dihitung sebesar 5.6109 Å dan 5.6060 Å, yang hamper dekat dengan konstanta kisi GaAs. Ini menunjukkan bahwa film GaN_xAs_{1-x} dapat ditumbuhkan secara koheren di atas substrat GaAs. Hail ini menunjukkan bahwa pengukuran asimetrik XRD dapat secara tepat menentukan struktur kristal tiga-dimensi dari film yang ditumbuhkan secara homoepitaksi.



Gambar 3. Kurva orientasi GaN_xAs_{1-x} (115)

Konstanta kisi dari film GaN_xAs_{1-x} bertipe kubik dihitung berdasarkan persamaan:

$$a_0 = a_{ll} \left(1 - \frac{c_{11}}{c_{11} - 2c_{12}} \frac{a_{ll} - a_{\perp}}{a_{ll}} \right)$$
(3)

dimana C₁₁ dan C₁₂ adalah konstanta elastik untuk film GaN_xAs_{1-x} . Kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x} , x, dihitung dari a_0 berdasarkan hukum Vegard:

$$x = \frac{a_o - a_{GaAs}}{a_{GaN} - a_{GaAs}} \tag{4}$$

diman a_{GaN} konstanta elastik GaN bertipe kubik (4.50 Å). Karena konstanta elastik GaN_xAs_{1-x} tidak diperoleh, interpolasi linier telah dilakukan untuk GaAs dan GaN bertipe kubik[17]. Konstanta elastik GaN_xAs_{1-x} yang mungkin dihitung dengan kesalahan maksimum sebesar 5% adalah untuk konstanta elastik GaAs and GaN yang ekstrim yaitu masing-masing sebesar 5.06% dan 4.52%. Kandungan N yang dihitung dengan cara ini menunjukkan kesesuaian dengan kandungan N yang diukur dengan SIMS (*secondary ion mass spectroscopy*) [17]. Diperoleh bahwa kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x} adalah sebesar 4.9 – 5.5% dengan konstanta elastik masing-masing sebesar 5.5975 and 5.5911 Å. Hasil ini menunjukkan bahwa semakin tinggi kandungan N semakin rendah konstanta elastik. Dengan menaikkan kandungan N akan menurunkan konstanta elastik GaN_xAs_{1-x}, sehingga membuka kesempatan untuk mensintesa GaN_xAs_{1-x} yang memiliki kesesuaian kisi dengan Si ($a_0 = 5.45$ Å). Perbedaan konstanta kisi anata film dengan substrat adalah sebesar 0.99 dan 1.10 % untuk kandungan N masing-masing sebesar 4.9 and 5.5%.

Hasil yang diperoleh dari pengukuran sifat listrik GaN_xAs_{1-x} ditunjukkan pada gambar 4, dimana mobilitas dan konsentrasi elektron yang diukur dengan metode Hallvan der Pauw pada temperatur ruang memiliki kebergantungan terhadap kandungan N dalam GaN_xAs_{1-x}. Mobilitas terukur menunjukkan harga sebesar 3270 cm² V⁻¹ s⁻¹ untuk x = 4.9% dan 3380 cm² V⁻¹ s⁻¹ untuk x = 5.5%. Dapat dilihat bahwa mobilitas akan semakin tinggi bila kandungan N bertambah. Hasil ini menunjukkan kesesuaian dengan analisa teori yang dikemukakan oleh Buyanova [5] yaitu me^{*} akan berkurang jika kandungan N bertambah dan akhirnya dapat meningkatkan mobilitas. Hasil yang diperoleh ini lebih besar dari mobilitas yang diperoleh dalam kebanyakan sample, dimana $\mu \sim 100-400$ cm² V⁻¹ s⁻¹ [21, 22], tetapi hampir sama dengan nilai yang diperoleh Leibiger [18] dan Sik [20] yaitu sebesar 2090 – 3020 cm² V⁻¹ s⁻¹.



Gambar 4. Mobilitas elekron pada temperature ruang, µ, dalam GaN_XAs_{1-X}

Perhitungan secara teoritis telah dilakukan menggunakan teori S-matrix (pendekatan Born), melalui persamaan [19]:

$$\mu^{-1} = \frac{\sqrt{3m^*kT}}{e} \pi \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}\right) \left[\frac{dE_c}{dx}\right]^2 a_o^3 x \tag{5}$$

Mobilitas electron diperkirakan konstan sebesar 1000 cm² V⁻¹ s⁻¹ bila $x \ge 1\%$. Mobilitas rendah dari perhitungan ini disebabkan karena menggunakan me^{*} yang rendah, yaitu 0.12 me. Faktor yang diabaikan dalam perhitungan ini adalah pengaruh pasangan tetangga terdekat (nearest-neighbour pairs) N-N dan *clusters*. Mobilitas rendah dalam paduan nitride memiliki konsekuensi yang signifikan untuk aplikasi divais. Sebagai contoh, mobilitas electron rendah, dipadukan dengan waktu hidup nonradiatif yang pendek, membatasi panjang digusi electron dan efisisensi yang dapat dicapai dalam sel surya berbasiskan GaInNAs.

IV. KESIMPULAN

Penumbuhan film tipis GaN_xAs_{1-x} telah dilakukan dengan memvariasikan perbandingan laju aliran TDMAAs/TMGa, DMHy/TDMAAs, temperatur penumbuhan, tekanan reaktor, dan rasio gas H₂ dan N₂. Kondisi optimum dari penumbuhan film tipis

GaN_xAs_{1-x} adalah: perbandingan laju aliran TDMAAs/TMGa dan DMHy/TDMAAs adalah masing-masing sebesar 4,5 dan 0,8, temperatur penumbuhan sebesar 580 °C, tekanan total reaktor sebesar 50 torr, dan laju aliran H₂ dan N₂ masing-masing sebesar 300 sccm. Film tipis GaN_xAs_{1-x} yang ditumbuhkan pada kondisi ini memiliki konsentrasi N tinggi (5.5%) dengan sifat kristal dan sifat listrik yang baik, dimana mobilitas elektron terukur sebesar 3380 cm²/V.s.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini didanai oleh program DP2M melalui Meneteri Pendidikan Nasional, Republik Indonesia. Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Prof. T. Yao dari Dept. of Applied Physics, Tohoku University, Jepang, untuk pengukuran HR-XRD.

DAFTAR PUSTAKA:

- [1] N. Tansu, L.J. Mawst, IEEE Photonics Technol. Lett. 14 (2002) 444.
- [2] I. Vurgaftman, J.R. Mayer, N. Tansu, L.J. Mawst, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2742.
- [3] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1273.
- [4] J.S. Harris, Jr., V. Gambin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 722 K4.1.1 (2002).
- [5] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6 (2001) 2.
- [6] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 748.
- [7] S.G. Spruytte, C.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, M.C. Larson, J. Appl. Phys. 89 (2001) 4401.
- [8] Y. Sun, M. Yamamori, T. Egawa, H. Ishikawa, Jpn. J. of Appl. Phys. 43 (2004) L334.
- [9] C.A. Larsen, N.I. Buchan, S.H. Li, G.B. Stringfellow, in: G.B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice, Academic Press Inc., Boston, p.163.
- [10] D.A. Neumayer, J.G. Ekerdt, Chem. Matter. 8 (1996) 9.

- [11] G.B. Stringfellow, J. Crystal Growth 105 (1990) 260.
- [12] G. Zimmermann, H. Protzmann, T. Marschner, O. Zsebök, W. Stolz, E.O. Göebel,
 P. Gimmnich, J. Lorberth, T. Filz, P. Kurpas, W. Richter, Journal of Crystal Growth 129 (1993) 37.
- [13] S. Goto, M. Yamada, Y. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1180.
- [14] I. Hamidah, N. Yuningsih, P. Arifin, M. Budiman, and M. Barmawi, Indonesian J. of Phys. 15 (2004) 89.
- [15] W. G. Bi, F. Deng, S.S. Lau, C.W. Tu, J. Vac. Sci Technol. B 13 (1995) 754.
- [16] W.Li, M. Pessa, J. Likonen, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2864.
- [17] K. Uesugi, N. Morooka, I. Suemune, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1254.
- [18] Leibiger, G., Gottschalch, V., Rheinlander, B., Sik, J., dan Schubert, M. (2001), *Journal of Applied Physics*, 89, 4927-4938.
- [19] E. P. O'Reilly, A. Lindsay, and S. Fahy, J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) S3257.
- [20] Sik, J., Schubert, M., Leibiger, G., Gottschalch, V., dan Wagner, G. (2001), J. Appl. Phys., 89, 294-305.
- [21] Skierbiszewski, C. (2002), Semicond. Sci. Technol., 17, 803-814.
- [22] Kurtz, S.R., Allerman, A.A., Seager, C.H., Sieg, R.M., dan Jones, E.D. (2000), *Appl. Phys. Lett.* 77, 400-402.