國立交通大學

光電半導體與奈米科技產業研發碩士班

碩士論文

熱製程對氮化銦鎵薄膜及量子井發光二極體光 學特性之研究

Study of thermal effect on the optical properties of InGaN epilayer and InGaN LED

研究生:林鴻欽

指導教授: 林烜輝 教授

郭浩中 教授

中華民國九十七年十一月

熱製程對氮化銦鎵薄膜及量子井發光二極體光學特性 之研究

Study of thermal effect on the optical properties of InGaN epilayer and InGaN LED

研究生:林鴻欽 指導教授:林烜輝 郭浩中 Student : Hung Chin Lin Advisor : Shiuan-Huei Lin Hao-Chung Kuo

國 立 交 通 大 學 光電半導體與奈米科技產業研發碩士班 碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to College of Science National Chiao Tung University in partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master

in

Industrial Technology R & D Master Program on Optoelectronics and Nano Technology November 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年十一月

熱製程對氮化銦鎵薄膜及量子井發光二極體光學特性之研究

學生: 林鴻欽

指導教授:林烜輝 教授

郭浩中 教授

國立交通大學

光電半導體與奈米科技產業研發碩士班

摘 要

本論文主要研究熱製程對氮化銦鎵磊晶薄膜,氮化銦鎵/氮化鎵發光 二極體光學特性之影響。實驗中發現快速退火處理會使 X 光繞射及 光激螢光光譜的半高寬變小,這是因為熱處理步驟使得材料磊晶品質 提高所致。在熱製程對氮化銦鎵磊晶薄膜研究中,發現隨著不同退火 溫度,光激螢光光譜會有紅移及藍移的現象,這是因為氮化銦鎵磊晶 薄膜中銦的含量隨熱製程之溫度變化而產生變化。在熱製程對氮化錮 鎵/氮化鎵發光二極體光學特性研究中,發現隨著不同退火溫度,光 激螢光光譜會有藍移及紅移的現象,這是因為發光二極體中的氮化錮 鎵/氮化鎵量子井中的位能受到改變而產生位移。此外氮化鎵發光二 極體發光強度隨溫度升高而變強,700℃熱退火最強。因此適當的熱 退火會改善氮化錮鎵磊晶薄膜及氮化錮鎵/氮化鎵發光二極體的材料

I

Study of thermal effect on the optical properties of InGaN epilayer and InGaN LED

student : Hung Chin Lin

Advisors : Dr. Shiuan-Huei Lin Dr. Hao-Chung Kuo

Industrial Technology R & D Master Program of College of Science National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, thermal effect on the optical properties of InGaN epilayer and InGaN LED was investigated. In the section of thermal effect on the optical property of InGaN epilayer, the value of full-width at halfmaximum (FWHM) of X-ray diffraction and photoluminescence (PL) spectrum were reduced after thermal annealing process. This is because of the crystal quality was improved by thermal annealing treatment. The red and blue shift of PL spectrum was observed in the different thermal annealing temperature. This is due to the In contain was changed in the InGaN epilayer after different thermal annealing temperature. In the section of thermal effect on the optical property of InGaN LED, the blue and red shift of PL spectrum was observed in the different thermal annealing temperature is due to the change of the potential energy of the quantum wells in LED structures. Beside, the intensity of the PL spectrum was increase with increasing the annealing temperature. The highest intensity was observed in the 700 $^{\circ}$ C annealed sample. Therefore, the optical properties of InGaN epilayer and InGaN LED can be improved by suitable annealing temperature.



誌謝

在交通大學就讀碩士班短暫的兩年時光終於要劃下句號了,這段日子 受到許多人的鼓勵與幫助,讓我通過了許許多多的考驗,終於順利地 完成了這篇碩士論文。首先,我想感謝的就是我的指導教授郭浩中與 林烜輝博士,給我這個機會,可以進入這個研究團隊,也因為你們耐 心的指導,使我不論是在研究領域上或者是課業上都受益良多。此外 也很感謝口試委員,周武清博士與賴芳儀博士及楊泓斌博士,在口試 時給予寶貴的建議。導正我研究的方向。

再來要感謝的是交大電資中心的楊宗熺博士,從該研究中心帶回珍貴 的樣品並給予我研究上的協助,教導我做 RTP 實驗及 XRD 分析實驗, PL 實驗與 AFM 實驗對我論文完成的幫助最深。最後是感謝在背後默 默支持與鼓勵我的家人。 目 錄

摘要	Ι
英文摘要	II
誌謝	IV
目錄	V
圖目錄	VI
第一章 簡介	1
參考文獻	8
第二章 實驗步驟與原理	9
2.1 樣品結構	9
2.2 實驗步驟	10
2.3 X 光繞射原理	11
2.4 原子力顯微鏡原理	12
2.5 光激螢光原理	13
第三章 結果與討論	25
3.1 熱效應對氮化銦鎵磊晶品質的影響	25
3.2 熱效應對氮化銦鎵量子井發光二極體的影響	30
第四章 結論	34
參考文獻	58

圖目錄

圖 1.1 三族氮化物半導體晶體晶格常數與能隙相關圖	7
圖 2.1 氮化銦鎵樣品結構示意圖	16
圖 2.2 兩吋氮化銦鎵厚度分佈圖	17
圖 2.3 氮化銦鎵/氮化鎵多層量子井發光二極體結構	18
圖 2.4 布拉格繞射示意圖	19
圖 2.5 光激螢光裝置示意圖	20
圖 2.6 AFM Tapping Mode 所使用的探針示意圖及探針尺寸	21
圖 2.7 AFM 掃瞄系統裝置示意圖	22
圖 2.8 半導體材料受光激發而輻射再結合過程	23
圖 2.9 能帶邊緣光激螢光過程示意圖	24
圖 3.1 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 X 光繞射	
Omega-2 Theta 分析	36
圖 3.2 (a)及(b) 熱效應對氮化銦鎵磊晶層中銦含量分析圖	37
圖 3.3 (a) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 X 光 Omega 掃瞄	
模式半高寬 (FWHM) 分析,圖 3.3 (b) 不同退火溫度下氮化	
銦鎵磊晶薄膜半高寬值變化	38
圖 3.4 不同退火溫度下氮化銦鎵表面形貌影像	43
圖 3.5 不同退火溫度與氮化銦鎵表面粗糙度關係圖	44

VI

VII

圖 3.14 位能無序分佈示意圖	54
圖 3.15 (a) 紅位移示意圖, (b)及(c) 藍位移示意圖	55
圖 3.16 在 300K 溫度下利用光激螢光量測不同退火溫度氮化銀]
鎵量子井發光二極體發光強度的 mapping 影像圖	57



第一章 簡介

半導體發光二極體發展至現在已有三十多年的歷史,紅光、黃 光及綠光發光二極體已成為商業產品。近幾年來,由於磊晶與製程 技術不斷的進步,三族-氮化物 (III-nitrides) 半導體材料引起學界及 產業界廣泛的注意。自從高品質的氮化鎵被Shuji Nakamura 成功的 以有機金屬化學氣相沈積法 (MOCVD) 成長之後,引起學界及業界 極大的興趣並投入大量的研發。三族-氮化物系列及其合金材料為直 接能隙,氮化銦 (InN)、氮化鎵 (GaN) 及氮化鋁 (AlN),成長此系列 氮化物為三元半導體材料時,調變銦或鋁的組成於氮化鎵材料中可 得到所需的發光波長,其發光光譜涵蓋由紅外光到紫外光的範圍 $(E_{g,InN} = 0.7 \text{ eV} , E_{g,GaN} = 3.4 \text{ eV} , E_{g,AIN} = 6.2 \text{ eV}) [1] 。因此對各種光$ 電領域的應用,如發光二極體 (LED) 或是太陽能電池 (solar cell) 等 有著極大的潛力。目前全世界已有數十家從事藍、綠、白光LED的 製造,其主要應用在交通號誌、汽車燈源、液晶螢幕背光源、大型 全彩電子看板、特殊照明光源、數位影音光碟 (DVD) 半導體雷射讀 取頭、手機等 3C電子產品,白光LED未來將可以取代人類目前的照 明設備。氮化銦 (InN) 被證明為高轉換效率的太陽能材料,近幾年 也被廣泛的研究。另外三族-氮化物半導體材料也適用於高功率和高 溫電子元件的製作 [2-4], 2005 年Oki Electric公司發佈了一款氮化鎵 高電子遷移電晶體 (GaN-HEMT) 元件,適用於無線基地台的高頻功 率電晶體產品,這種新型電晶體採用氮化鎵材料製成,可降低 3G行 動電話、PHS和無線都會區域網 (MAN) 中無線電信基地台的尺寸和 功率消耗。由於三族-氮化物太陽能板及發光二極體都為綠色產品具 有開源節流的能源概念,其應用越來越廣泛且普及,未來將更深植 人類生活中。

三族-氮化物半導體材料與其他III-V族半導體的立方晶體結構 (cubic) 不同,其結構是由六面晶體結構 (hexagonal) 構成的烏采結構 (wurtzite)。早期氮化物的研究多半著重於高品質氮化物薄膜的磊晶 成長,因三族-氮化物因缺乏晶格常數 (lattice constant) 與熱膨脹係數 (thermal expansion coefficient) 匹配的基板,因此高品質的 三族-氮化 物晶體不易成長,三族氮化物半導體晶格常數與能隙相關圖,如圖 1.1。氮化鎵與C面藍寶石基板 (C-plan sapphire) 約有 16%的晶格不 匹配;與 6-H碳化矽 (SiC) 約有 3.4%的晶格不匹配,因此會有大量 $(10^{10} \text{ cm}^{-2})$ 的缺陷密度於磊晶成長時產生。另外砷化鎵 (GaAs) 與矽 (Si) 等zinc-blende也被嘗試當作成長基板,但仍需克服磊晶成長時高 缺陷密度的問題。C面藍寶石是最常被使用的基板,雖其晶格不匹 配度甚大,但商業化發光二極體及雷射二極體都已成功的在此基板 上成長及量產。1983年, S. Yoshida等人利用分子束磊晶 (Molecular

Beam Epitaxy, MBE) 法採用氮化鋁緩衝層 (AlN buffer layer) 在藍寶 石 (sapphire) 基板上首先成長了品質較高的氮化鎵晶體 (GaN) [5]。 1986年, I. Akasaki [6] 等人利用有機金屬氣相沈積法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 於藍寶石基板上先成長低溫氮 化鋁緩衝層,再成長高溫氮化鎵磊晶層。於1988年再提出以低能量 電子束照射技術 (Low Energy Electron Beam Irradiation, LEEBI) 製作 p型氮化鎵材料 [7]。1991 年由Akasaki、Horning和Zook等人發現氮 化鎵在掺雜Mg後所產生的淺受體能階 (shallow acceptor level) 被H原 子和Mg受體的錯化物 (complex, Mg-H) 補償, 當GaN受到低能量電 子束照射,會將H原子的電子從錯化物裡活化產生新的淺受體能 階。此一進展使得P/N 接面型的藍光二極體有很大的進展。同年日 亞化學公司的Nakamura 利用雙噴流有機金屬氣相沈積法 (Two-Flow MOCVD) 研發出第一顆高品質發光二極體 [8], 接著在 1994 及 1995 年製作單一量子井 (Single Quantum Well, SQW) 及多層量子井結構 (Multi Quantum Well, MQW) [9-11]。這些人的努力使得氮化鎵的研 究從材料成長朝元件製作跨出了一大步,從此開啟了三族氮化物發 光二極體新的紀元。

目前高效率的藍光發光二極體結構多為氮化銦鎵(InGaN)/氮化 鎵多層量子井結構。高銦含量氮化銦鎵/氮化鎵多層量子井結構的成

長是影響發光二極體發光效率與波長的一個重要因素。三族氮化物 材料成長的困難在於缺少晶格常數與熱膨脹係數相匹配的基板,因 此在三族氮化物中會有應力 (stress) 與應變 (strain) 效應產生,難得 到高品質的三族氮化物薄膜。一般氮化鎵的成長溫度約 1050℃,氮 化銦的成長溫度約 500℃,兩者成長溫度相差極大,使得氮化銦鎵 三元化合物成長更為困難。當氮化銦鎵成長溫度在 700-800℃時,銦 在氮化鎵中的固態溶解度相當有限,造成在薄膜中分佈不均,形成 錯位缺陷。高銦含量易造成相分離 (phase separation) [12]的現象,因 而量子井可能變成量子點結構。此外由於氮化鎵與氮化銦鎵仍存在 著晶格不匹配,晶格應力使得異質接面有壓電場 (piezoelectric field) 產生。使得三族氮化物結構中存在巨觀極化 (polarization) 現象 [13,14]。此極化來源有二:一為壓電性極化 (piezoelectric polarization) 現象,這是因為晶格不匹配應變效應產生的壓電性極化 現象。二為自發性極化 (spontaneous polarization) 現象,這是烏采結 構因不對稱,在沒有其他應力下產生的自發性極化現象。由於巨觀 極化現象,使得異質接面間有極化電荷累積,在晶體成長方向(0001) 形成內建電場 (built in electric field)。內建電場對能帶及二維電子氣 (Two dimensional electron gas, 2DEG) 的形成都會造成影響,影響元 件光及電特性。此外氮化銦鎵與氮化鎵磊晶溫度相差超過 100℃,

因此在氦化銦鎵上高溫成長氮化鎵會產生不平坦的接面及銦的聚 集,導致新缺陷及無序位能 (Random local potential fluctuation) 的產 生。發光元件的發光特性與半導體材料的接面品質與缺陷密度有 關。接面平坦可降低載子移動時受到散射的影響,缺陷密度低,電 子電洞結合效率高,發光效率好。異質接面銦含量組成差異大載子 集成效應好,穩定的組成及低的缺陷密度是研究發光二極體一重要 課題。氦化銦鎵中銦含量的改變,製程溫度效應是最大的考量,製 程溫度的提高會引起原子間的互擴散及銦含量改變,組成的改變會 影響到發光波長的飄移。

在製作氮化銦鎵電子元件時製程溫度效應也是一個很重要的因 素。2004 年 Naoya Okamoto等人[15]利用氮化銦鎵做為高電子遷移 率電子元件 (High Electron Mobility Transistor, HEMT) 的通道層,得 到在室溫時二維電子氣遷移率超過 1000 cm²/Vs,片載子密度 (sheet carrier density)約 1.31×10¹³cm⁻²。此電子元件結構為氮化鋁鎵 (AlGaN)/氮化銦鎵/氮化鎵磊晶結構。氮化銦鎵成長溫度為 730-780℃,氮化鋁鎵成長溫度為 1030℃。此研究中造成二維電子遷移 率不高於氮化鋁鎵/氮化鎵磊晶結構的主要原因有二,一為氮化鋁鎵/ 氮化銦鎵接面不夠平坦,造成此現象的最主要原因為,氮化銦鎵通 道層隨後的氮化鋁鎵阻障層 (Barrier layer) 高溫成長時,導致氮化銦 鎵中銦的析出造成結塊現象影響接面平坦。另一原因為高銦含量氮 化銦鎵中的合金無序散射 (alloy-disorder scattering) 現象會阻礙電子 於二維電子氣中的遷移。

由上述介紹可知在氮化銦鎵磊晶層後的製程溫度(退火或長晶 溫度)會嚴重的影響發光二極體或是高電子遷移率電晶體的特性。因 此研究溫度效應對氮化銦鎵磊晶層光及電特性的影響是本論文的研 究重點與動機。





圖 1.1 三族氮化物半導體晶體晶格常數與能隙相關圖。

參考文獻

- [1] S. Strite et al. J. Vac. Sci. Technol. B10, 1237 (1992).
- [2] S. Nakamura et al. Appl. Phys. Lett. 72, 211 (1998).
- [3] J. Han et al. Appl. Phys. Lett. 73, 1688 (1998).
- [4] R. Gaska et al. IEEE Electron Device Lett. 18, 492 (1997).
- [5] S. Yoshida et al. Appl.Phy. Lett. 42, 427 (1983).
- [6] I. Akasaki et al. Jpn. J. Appl. Phys. 29, L205 (1990).
- [7] H. Amano et al. Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989)
- [8] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705 (1991).
- [9] S. Nakamura et al. Appl. Phys.Lett. 64, 1687 (1994).
- [10] S. Nakamura et al. Appl. Phys.Lett. 67, 1868 (1995).
- [11] S. Nakamura et al. Appl. Phys.Lett. 70, 1417 (1995).
- [12] C.C. Chen et al. Solid State Electronics 46, 1123 (2002).
- [13] S Keller et al. Appl. Phys. Lett. 73, 10 (1998).
- [14] R. K. Ahrenkiel, Solid State Electron. 35, 239 (1992).
- [15] Naoya Okamoto et al. Journal of Crystal Growth 272, 278 (2004).

第二章 實驗步驟與原理

2.1 樣品結構

本論文中使用的樣品結構有兩種,一為氮化銦鎵磊晶薄膜;另 一為氮化銦鎵/氮化鎵發光二極體 (InGaN/GaN LED)。圖 2.1 為氮化 銦鎵磊晶薄膜成長在藍寶石晶片上。樣品是由金屬有機化學汽相磊 晶法在 430 μm 藍寶石基板上成長,氮化銦鎵中銦的含量為 22%,成 長溫度為 800℃,厚度為 600 nm。未掺雜氮化鎵磊晶層厚度為 3.0 μm,成長溫度為 1050℃。氮化鎵緩衝層厚度為 25 nm,成長溫度為 550℃。圖 2.2 顯示氮化銦鎵磊晶成長厚度非常均匀,均匀的厚度可 以降低分析的誤差。

圖 2.3 為氮化銦鎵/氮化鎵多層量子井發光二極體結構。樣品 是由金屬有機化學汽相磊晶法在 340 μm 藍寶石基板上成長,氮化鎵 緩衝層厚度為 25 nm,成長溫度為 550℃,n 型氮化鎵磊晶層厚度為 6.0 μm,掺雜源為矽,成長溫度為 1050℃。氮化銦鎵量子井中銦的 含量為 18%,成長溫度為 800℃,厚度為 3 nm。氮化鎵阻障層厚度 為 7.5 nm,成長溫度為 1050℃。p 型氮化鎵磊晶層厚度為 200 nm, 掺雜源為鎂,成長溫度為 1050℃。結構磊晶成長完畢在成長室中, 利用氮氮在 800℃進行 p 型氮化鎵活化步驟。

實驗中利用 JETFIRST RTP 快速退火 (rapid thermal annealing) 處理當外加熱源模擬氮化銦鎵及氮化銦鎵/氮化鎵多層量子井發光二 極體受熱製程 (thermal process) 的影響。快速退火的昇溫速率為 120℃/sec,氮氯退火環境,退火溫度為 600、700、800、900℃,時 間為 35 sec。熱製程完成後接著進行材料結構及光特性分析。

氮化銦鎵材料組成與晶體結構分析是利用Bede D1 高解析度Xray繞射儀 (High Resolution X-ray Diffraction,HRXRD)。X-ray放射源 為銅靶,波長為 1.54Å,解析度達 0.00005 度,偵測器接受範圍由 0.5 cps 到 5×10^7 cps。研究中使用 Ω 播描及 $\Omega - 2\Theta$ 掃描模式分析磊晶 品質與銦含量。 Ω 掃描模式是變動 Ω 轉動曲線 (rocking curve) 固定 偵測器位置,藉由X光入射於轉動樣品中產生不同光程差,得到轉 動曲線的半高寬值 (Full Width at Half Maximum, FWHM),由半高寬 值判別磊晶品質好壞。銦含量由 $\Omega - 2\Theta$ 掃描模式分析。其掃描方式 是同時改變X光入射的角度 Ω 與偵測器角度 2Θ ,且 $\Omega = 2\Theta$,已產生 繞射的位置來決定樣品的組成。其中 Ω 是X光與樣品表面入射夾 角; Θ 是X光反射線與樣品表面的夾角, 2Θ 為X光反射與入射線之 間的偏折角, Ω 與 Θ 如圖 2.4 所示。

隨溫度變化氮化銦鎵磊晶層的表面形貌由原子力顯微鏡

(Atomic Force Microscope, AFM) 分析。原子力顯微鏡的裝置是由 Digital Instruments 公司生產的 MultiMode。實驗中採用輕敲模式 (Tapping Mode) 進行表面形貌分析。

光特性分析是使用光激螢光裝置如圖 2.5。實驗進行 300 及 13K量測,13K低溫量測有助於材料物理現象的分析。進行 13K量測 時,首先將樣品固定於冷凝銅基座上,抽真空至 5×10⁻² torr後開啟封 閉降溫系統之壓縮機降溫至 13 K。使用的入射光源為波長 325 nm的 氦鎘雷射 (He-Cd laser)。將光源藉由聚焦透鏡入射到樣品,避開反 射光,用透鏡收集放射出之光激螢光再聚焦至光譜儀內,利用光柵 (grating) 分光後由光電備增管偵測器 (PMT) 偵測,其波長範圍由 350 至 1000 nm,由電腦程式收集數據繪製成光譜圖。

有關 X 光繞射、原子力顯微鏡及光激螢光原理介紹如下。

2.3 X 光繞射原理

X 光繞射 (X-ray diffraction) 分析是一種非破壞性可以準確分析 材料成分及結構的方法。X-ray 的產生是藉由帶電粒子在巨大的加或 減速過程中釋放高能量電磁波所產生,其波長在 10⁻¹²-10⁻⁸ m範圍之 連續光譜。當高速電子撞及原子時,其動能會激發原子內層軌域的 電子將之游離,外層電子則會躍入填滿,兩者存在一能階差,電子 以X-ray形式釋放能量,其產生的光譜稱為特性光譜。

1912 年布拉格在勞厄理論基礎與菲立德及艾平實驗驗證下以 簡潔的數學式導出 X-ray 的繞射條件。其繞射公式如下:

2dsin⊖=n λ , n 為整數

當 X-ray 進入晶體中會被原子組成的晶面反射,如圖 2.4。d 為 晶面距離; ⊖為布拉格角,為入射光與晶面的夾角。2dsin ⊖為兩相 鄰面間反射光束的光程差,若光程差為入射光波長的整數倍時,會 產生建設性干涉。由於 X-ray 波長在 0.1Å-100Å 與原子大小或分子 間距相近,因此用光繞射原理觀察 X-ray 繞射光譜可以分析材料的 組成與晶體結構。

2.4 原子力顯微鏡原理

一般的原子力顯微鏡有兩種模式可以進行分析,第一種為 Contact Mode,其特徵為:樣品基座振動而 SiN4 探針不動。樣品基 座振動的原理是在基座的下方裝置可提供±220 伏特的AC 電壓的 scanner tube,使基座可進行三個軸向的振動。在掃瞄的過程是利用 樣品表面去觸碰探針之針尖,因此掃瞄過程極易對樣品或是針尖造 成破壞。 另一種分析模式是 Tapping Mode,此模式採用 n⁺ Silicon 探 針。樣品基座與探針皆會振動為此模式主要的特徵,樣品基座振動 原理與 Contact Mode 相同。掃描過程提供電壓給探針,使得探針產 生頻率而有共振。造成探針與樣品表面的接觸為間歇性輕微跳動, 減少探針施力於樣品表面,使得樣品及探針被損壞的機率變小。圖 2.6為 Tapping Mode 中所使用的探針示意圖及探針尺寸。AFM 掃瞄 系統裝置示意圖如圖2.7 所示,其原理是利用微小的雷射光照射在三 菱鏡上反射至探針懸臂背面,由傾斜鏡子收光至二相之雷射光相位 偵測器 (photodiode detector) 記錄雷射光被探針懸臂偏移之變化。不 論哪種掃描模式,在探測的過程中,利用探針與樣品表面接觸時的 變化量,導致探針懸臂上雷射光偏折做為回饋運算,描繪出樣品的 表面輪廓。

2.5 光激螢光原理

半導體材料能隙 (Energy Gap) 為價帶至導帶間的間隙,不同半 導體材料都具有特定的能隙。將短波長雷射光射入半導體內部時, 價帶內的電子受到光激發而跳躍至導帶,在價帶內留下電洞,當受 激發而停留在導帶之電子數量達到一數量時會再與價帶內電洞結合

進行輻射再結合過程 (radiative recombination process)。 輻射再結合 過程會發出特定波長的光,此現象可以判定材料光學特性的好壞。 圖2.8為電子受光激發輻射再結合過程示意圖。電子受激發躍遷至導 帶,若是激發電子的雷射光能量大於材料之能隙寬度則能使電子激 發躍遷至導帶,激發電子至導電帶的雷射能量可由 E=hc/λ (λ為激發 電子之光的波長)算出。

光激螢光方法是研究半導體物理特性常見的非破壞性技術之 一。其原理為利用光子能量大於半導體能隙的雷射光入射至半導體 磊晶層中,把電子從半導體的價帶中激發到導帶。此過程時間極 短,大部分高能階的電子(電洞)藉著釋放聲子或其他過程蛻化到導 帶(價帶)能量最低的邊緣。電子和電洞經由不同過程結合而釋放出 螢光,其過程如下所示:

1. 導帶電子與價帶電洞再結合躍遷(圖 2.9 a 所示)。

- 形成自由激子。藉由庫倫作用力,電子電洞束縛在一起(圖 2.9 b 所示)。
- 3. 電子-電洞伴隨著聲子的自由激子再結合躍遷 (圖 2.9 c 所示)。
- 4. 施子的電子與價帶電洞再結合躍遷 (圖 2.9 d 所示)。
- 5. 導帶電子與受子電洞再結合躍遷 (圖 2.9 e 所示)。
- 6. 施子的電子與受子的電洞再結合躍遷 (圖 2.9 f 所示)。

上述這幾種過程所釋放螢光能量大致與能隙大小接近。此外螢 光的釋放也可能藉由自由電子(電洞)躍遷至深能隙的雜質態。此類 躍遷所釋放的螢光能量比能小很多。本研就究的光激螢光機制為(a) 形式「導帶電子與價帶電洞再結合躍遷」





圖 2.1 氮化銦鎵樣品結構示意圖。



圖 2.2 兩吋氮化銦鎵厚度分佈圖。



圖 2.3 氮化銦鎵/氮化鎵多層量子井發光二極體結構。



圖 2.4 布拉格繞射示意圖。



圖 2.5 光激螢光裝置示意圖。



圖 2.6 AFM Tapping Mode 所使用的探針示意圖及探針尺寸。



圖 2.7 AFM 掃瞄系統裝置示意圖。



圖 2.8 半導體材料受光激發而輻射再結合過程。



圖 2.9 能帶邊緣光激螢光過程示意圖。

第三章 結果與討論

在這章節首先會討論 22% 銦含量的氮化銦鎵薄膜受熱製程的 影響,內容包含溫度對氮化銦鎵薄膜中銦含量的影響;溫度的改變 造成氮化銦鎵薄膜表面形貌的變化;溫度對氮化銦鎵薄膜光學特性 的影響。此實驗的結果可以提供製作氮化銦鎵/氮化鎵量子井發光二 極體中銦含量的選用及適合的熱製程溫度。

接著會討論氮化銦鎵/氮化鎵量子井發光二極體受熱製程的影響,內容包含溫度對氮化銦鎵/氮化鎵量子井發光二極體發光波長的影響及溫度對氮化 銦鎵/氮化鎵量子井發光二極體發光波長的影響及溫度對氮化 銦鎵/氮化鎵量子井發光二極體發光強度的影響。詳細的結果將討論

3.1 熱效應對氮化銦鎵磊晶品質的影響

熱效應對氮化銦鎵磊晶層中銦含量影響的實驗由 X 光繞射進 行分析,圖 3.1 為不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 X 光繞射 Omega-2 Theta 分析。由 X 光繞儀分析軟體利用布拉格條件 2dsinθ=nλ, n=1、2、3..., d 為晶格面與晶格面的距離, θ 為入射光 與晶面夾角, 求得晶格面與晶格面距離 d。在應用 Vegard's Law [1]:

 $d^{\text{InxGa1-xN}} = d^{\text{InN}} x + d^{\text{GaN}} (1-x) \quad (1)$

,其中氮化鎵d^{GaN} = 0.518 nm;氮化銦d^{InN} = 0.576 nm,求得氮化銦鎵
 磊晶薄膜中銦含量x約 22%。

為了更進一步分析熱效應對氮化銦鎵磊晶層中銦含量的影響, 將氮化銦鎵峰值做圖如圖 3.2 (a)及(b),由圖中發現在退火溫度 600℃時氮化銦鎵峰值相對於未退火樣品的峰值是往左偏移;退火溫 度 700℃時氮化銦鎵峰值相對於 600℃樣品的峰值是稍微往右偏移; 退火溫度 800℃時氮化銦鎵峰值相對於 700℃樣品的峰值是再往右偏 移;退火溫度 900℃時氮化銦鎵峰值相對於 800℃樣品的峰值稍微往 左偏移;其峰值因退火溫度偏移的軌跡呈 S 型。

此研究進行熱處理的目的除了要觀察熱效應對氮化銦鎵磊晶層 中銦含量的影響外,另一目的是要藉由熱退火使氮化銦鎵磊晶層結 晶品質更好。圖 3.3 (a)為不同退火溫度下 22% 銦含量的氮化銦鎵磊 晶薄膜 X 光 Omega 掃瞄模式半高寬 (FWHM)分析,圖 3.3 (b)為不 同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜半高寬值變化。由分析圖可知氮化 銦鎵磊晶薄膜半高寬值隨著退火溫度升高而降低,在 800℃氮化銦 鎵磊薄膜 (002) 半高寬值最小約 267.5 arcsec。此現象的產生推測為 隨著退火溫度升高氮化銦鎵磊晶薄膜有在結晶的現象,因此薄膜品 質提高,但在 900℃退火的樣品其 (002) 半高寬值大於未退火的樣

品,推測原因為氮化銦鎵磊晶結構在高溫下被破壞或者是氮化銦鎵 磊晶薄膜中銦析出。

為了更進一步探討氮化銦鎵峰值因退火溫度偏移呈 S 型軌跡的 現象產生的原因,實驗中利用原子力顯微鏡技術分析氮化銦鎵磊晶 薄膜表面。圖 3.4 (a)及(b)為未經退火製程樣品表面形貌影像,由圖 (a)可知氮化銦鎵磊晶薄膜由 0.5 μm 大小的晶粒組成,由圖(b)可知氮 化銦鎵磊晶薄膜表面粗糙度 RMS 為 0.99 nm。 圖 3.4 (c)及(d)為經 600℃退火製程樣品表面形貌影像,由圖(c)觀察氮化銦鎵磊晶薄膜由 0.8 µm 大小的晶粒組成,由圖(b)可知氮化銦鎵磊晶薄膜表面粗糙度 RMS 為 0.85 nm。圖 3.4 (e)及(f)為 700℃ 退火樣品表面形貌影像,由 圖(e)觀察氮化銦鎵磊晶薄膜由 0.5 um 大小的晶粒組成,由圖(f)可知 氮化銦鎵磊晶薄膜表面粗糙度 RMS 為 0.55 nm,表面有小量的銦析 出。圖 3.4 (g)及(h)為 800℃退火樣品表面形貌影像,由圖(g)觀察氮 化銦鎵磊晶薄膜由 0.4 μm 大小的晶粒組成,由圖(h)可知氮化銦鎵磊 晶薄膜表面粗糙度 RMS 為 0.95 nm,但並沒觀測到銦析出,猜測在 800℃時銦由氮化銦鎵磊晶薄膜表面脫附了。圖 3.4 (i)及(j)為 900℃ 退火樣品表面形貌影像,由圖(i)觀察氮化銦鎵磊晶薄膜由 1.0 μm 大 小的晶粒組成,由圖(f)可知氮化銦鎵磊晶薄膜表面粗糙度 RMS 為 0.99 nm,表面有大量的銦析出。圖 3.5 為不同退火溫度與氮化銦鎵

表面粗糙度關係圖。由圖可知氮化銦鎵表面粗糙度隨溫度升高而下 降,700℃表面最平坦,但退火溫度超過 800℃,氮化銦鎵表面粗糙 度又變大。綜合上述結果可以合理的推論在 X 光繞射 Omega-2 Theta 分析中氮化銦鎵峰值因退火溫度造成峰值偏移呈 S 型最主要的 原因為:不同退火溫度造成氮化銦鎵薄膜中銦含量的改變。

氮化銦鎵磊晶薄膜的品質影響發光二極體發光特性及發光波 長,溫度對氮化銦鎵磊晶薄膜影響極大,因此實驗中也會探討 300K 及 13K 溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜的光激螢光特性圖譜。圖 3.6 (a) 不 同退火温度下氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 光激螢光特性光譜,(b) 不同 退火温度下氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 光激螢光峰值位移圖。由光譜 圖可觀察未經退火樣品氮化銦鎵磊晶薄膜的峰值約在 2.8 eV;600℃ 退火樣品其峰值約在 2.72 eV,峰值位置相對於未退火樣品呈紅移現 象;700℃退火樣品其峰型由一個變成兩個,其值分別為 2.75 及 2.79 eV,峰值位置相對於 600℃樣品呈藍移現象。峰型由一個變成 兩個為氮化銦鎵磊晶薄膜中銦的析出,藍移現象為氮化銦鎵磊晶薄 膜中銦含量減少造成。800℃退火樣品其峰型同樣為由一個變成兩 個,其值分別為 2.78 及 2.81 eV,峰值位置相對於 700℃樣品呈藍移 現象。藍移現象為氮化銦鎵磊晶薄膜中銦含量變得更少造成。900℃ 退火樣品其峰型同樣為由一個變成兩個,其值分別為 2.76 及 2.79

eV,峰值位置相對於 800℃樣品呈紅移現象。紅移現象為氮化銦鎵 磊晶薄膜中銦大量析出形成部份高銦含量的氮化銦鎵。以上結果與 原子力顯微影像及 X 光繞射 Omega-2 Theta 分析結果吻合。

圖 3.7 (a) 為不同退火溫度與氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 光激螢光 峰值半高寬圖。由圖可知 600℃退火製程使得光激螢光峰值半高寬 值變差,但 700 至 800℃半高寬值急速下降,800℃樣品半高寬值約 24.5 meV, 900℃約26 meV。圖3.7 (b) 為不同退火溫度與氮化銦鎵 磊晶薄膜 13K 光激螢光峰值半高寬圖。由圖可知退火製程使得光激 螢光峰值半高寬值隨溫度升高而變小,700 至 800℃半高寬值急速下 降,800℃樣品半高寬值約 23.8 meV,900℃約 27.8 meV。比較 300K 與 13K 光譜圖的半高寬值明顯的發現半高寬值隨光激螢光量測 温度下降而變小,這是因為隨著半導體溫度的增加會導致晶格熱膨 脹以及生子與電子之間交互作用加劇,進而影響半導體材料能隙 值。大部分的半導體材料其能隙會隨著溫度增加而變小[2]。此外由 結果可知800℃退火溫度可以提高氮化銦鎵磊晶薄膜的光學特性。 圖 3.8 為不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 與 13K 光激螢光峰 值位移圖。由圖可知 隨著樣品溫度上升,峰值位置呈現紅移現象。 Varshni 提出一經驗式: Eg(T)=E(0) - [(αT2)/(T+β)] , Eg(T)代表溫 度在 T 度(凱氏溫標)時的能隙大小, α 為高溫時曲線斜率, $\alpha = -$

dEg(T)/dT, β是德拜溫度 (Debye temperature, ΘD) 有關的溫度參 數,式中反映半導體能隙會隨著溫度的上升而減少[2]。因此再次證 明在氮化銦鎵磊晶薄膜中峰值位置因退火溫度造成峰值偏移呈 S 型 最主要的原因為:不同退火溫度造成氮化銦鎵薄膜中銦含量的改變 而產生偏移。在研究討論過氮化銦鎵薄膜受熱製程導致薄膜表面形 貌變化、銦含量變化及光學特性變化後,接著要討論熱效應對氮化 銦鎵量子井發光二極體的影響。

3.2 熱效應對氮化銦鎵量子井發光二極體的影響

在此章節中氮化銦鎵量子井發光二極體銦含量設計為 18% 避 免高溫銦嚴重析出問題。氮化銦鎵厚度參考圖 3.9, 設計為 3 nm。 圖 3.9 為氮化鎵/氮化銦鎵量子井寬度與電子電洞復合機率關係圖。 由此關係圖可以發現當量子井寬度變大時,電子與電洞復合的機率 隨之減少,這是因為電子與電洞的機率分不隨量子井寬度增加愈趨 分散,使得電子與電洞分部曲線重合率減小。因此在此實驗中將研 究 18%銦含量,量子井厚度 3 nm,位能障厚度 7.5 nm,共十對量子 井結構的氮化銦鎵發光二極體受熱製程的影響

圖 3.10 (a)不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 X 光繞射 Omega-2 Theta 分析, (b) 熱效應對氮化銦鎵磊晶層中銦含量分析圖。由 X

光繞射 Omega-2 Theta 分析求得銦含量為 18%,由銦含量分析圖中可 知銦含量並不隨著溫度升高而產生太大的變化。此結果將減少光學 分析的誤差。接著將討論熱效應對氮化銦鎵量子井發光二極體發光 波長的影響。

圖 3.11 為在 300K 溫度下利用光激螢光對不同退火溫度氮化銦 鎵量子井發光二極體發光波長的 mapping 影像圖。圖 3.11 (a)為未經 熱退火樣品的光激螢光 mapping 影像圖,由影像圖中可知 70%發光 波長落在 445~447 nm 範圍; 25%發光波長落在 451 nm 範圍; 5%發 光波長落在 458~460 nm 範圍。圖 3.11 (b)為 600℃熱退火樣品的光 激螢光 mapping 影像圖,由影像圖中可知 2%發光波長落在 443 nm 範圍;70%發光波長落在 445~447 nm 範圍;25%發光波長落在 451 nm 範圍;3%發光波長落在 458~460 nm 範圍,相對於未經熱退火樣 品的發光波長有藍移現象。圖 3.11 (c)為 700℃熱退火樣品的光激螢 光 mapping 影像圖,由影像圖中可知 5%發光波長落在 443~445 nm 範圍; 35%發光波長落在 447~449 nm 範圍; 40%發光波長落在 451~453 nm 範圍; 20%發光波長落在 456~460 nm 範圍, 相對於 600℃熱退火樣品的發光波長有紅移現象。圖 3.11 (d)為 800℃熱退 火樣品的光激螢光 mapping 影像圖,由影像圖中可知 10%發光波長 落在 443~445 nm 範圍;75%發光波長落在 447~449 nm 範圍;10%

發光波長落在 451~453 nm 範圍;5%發光波長落在 456~460 nm 範 圍,相對於 700℃熱退火樣品的發光波長有藍移現象。圖 3.11 (e)為 900℃熱退火樣品的光激螢光 mapping 影像圖,由影像圖中可知 20% 發光波長落在 441~446 nm 範圍;75%發光波長落在 448~450 nm 範 圍; 5%發光波長落在 453~457 nm 範圍,相對於 800℃熱退火樣品 的發光波長有紅移現象。

圖 3.12 不同退火溫度與氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 光激螢光峰值 半高寬圖。由圖可知 600 至 700℃退火製程使得光激螢光峰值半高 寬值變好,分別為 62.5 及 54.9 meV,但 800 至 900℃半高寬值急速 上升,分別為 71.5 及 71.8 meV。

圖 3.13 (a) 不同退火溫度下氯化銦鎵磊晶薄膜 13K 光激螢光特性光 譜,(b) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 13K 光激螢光峰值位移 圖。由光譜圖可觀察所有樣品都有明顯的衛星峰值產生,這是因為 量子井結構造成。光譜圖中未經退火樣品氮化銦鎵磊晶薄膜的主峰 值約在 2.773 eV;600℃退火樣品其主峰值約在 2.783 eV,峰值位置 相對於未退火樣品呈藍移現象;700℃退火樣品其主峰值為 2.768, 峰值位置相對於 600℃樣品呈紅移現象。800℃退火樣品其峰值為 2.788 eV,峰值位置相對於 700℃樣品呈藍移現象。900℃退火樣品 其峰值為 2.790 eV,峰值位置相對於 800℃樣品呈紅移現象。造成 藍移及紅移的現象推測為: 氯化銦鎵材料中銦組成分配比不均匀引 起位能無序分佈 (random local potential fluctuation) 現象造成侷限效 應 (Localization) 經熱處理後改變了量子井與位能障所致 [3-5]。圖 3.14 位能無序分佈示意圖,圖中曲折的線表示能帶彎曲;標示 C 和 V 的實線分別指出乎略位能無序分佈的導帶和價帶邊緣位置。當受 光激發時電子和電洞會儲存在填上黑色部分的區域。在低溫時,電 子儲存在填上黑色的部分,因此當電子與電洞復合時所得到的能隙 位置有可能不只一種。量子井內位能無序分佈會經熱處理步驟使得 量子井內位能較平滑如圖 3.15 (a) 紅位移示意圖所示。藍位移則可能 因量子井與位能障界面變得較平滑或量子井能帶較不傾斜所致,圖 3.15 (b)及(c) 藍位移示意圖。

圖 3.16 在 300K 溫度下利用光激螢光量測不同退火溫度氮化銦 鎵量子井發光二極體發光強度的 mapping 影像圖。由影像圖可知未 經退火樣品發光強度最強的區域約 30%,最強值為 0.585 Volt; 600℃退火樣品發光強度最強的區域約 65%,最強值為 0.585 Volt; 700℃退火樣品發光強度最強的區域約 75%,最強值為 0.981 Volt; 800℃退火樣品發光強度最強的區域約 70%,最強值為 0.850 Volt; 900℃退火樣品發光強度最強的區域約 25%,最強值為 0.234 Volt 其 強度相較於前幾個樣品是最弱的。

第四章 結論

本論文主要研究熱製程對氮化銦鎵薄膜及量子井發光二極體光 學特性之影響。在這章節總結如下:

- 氯化銦鎵磊薄膜在 300K 光激螢光光譜有明顯的 S 位移行為, 推測為銦含量隨溫度升高產生變化。
- 2. 800℃熱處理氮化銦鎵磊薄膜(002)半高寬最小約 267.5 arcsec。
- 在 13K 光激螢光實驗中,發現氮化銦鎵磊薄膜隨熱處理的溫 度增加,半高寬有變窄的趨勢,800℃ 最小。
- 700℃熱處理,表面粗糙度約 0.55 nm 為最小值,但氮化銦鎵
 磊薄膜表面有輕微的銦析出。900℃熱處理,表面粗糙度約
 0.95 nm 為最大值,氮化銦鎵磊薄膜表面有大量的銦析出。
- 氦化銦鎵量子井發光二極體發光波長隨不同退火溫度,光激螢 光有藍位移及紅位移現象,這是因為量子井位能受改變所造 成。
- 氦化銦鎵量子井發光二極體發光強度隨熱處理溫度增加而增加,700℃最強,溫度再升高則降低,900℃最弱。因此適當的熱處理溫度可以增加發光二極體的發光效率。

- 在 300K 光激螢光實驗中,發現氮化銦鎵量子井發光二極體隨 熱處理的溫度增加,半高寬有變窄的趨勢,700℃ 最小,高於 800℃則變大。
- 高銦含量氮化銦鎵光學特性受熱處理影響非常明顯,對發光二 極體的應用需降低氮化銦鎵磊晶後的熱預算。
- 9. 再未來的研究中仍需再近一步的將銦含量分佈不均的變因降到 最低,進行光激螢光實驗確認紅移及藍移產生的真正原因。





圖 3.1 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 X 光繞射 Omega-2 Theta 分

析。



圖 3.2 (a)及(b) 熱效應對氮化銦鎵磊晶層中銦含量分析圖。



圖 3.3 (a) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 X 光 Omega 掃瞄模式半 高寬 (FWHM) 分析,圖 3.3 (b) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜半 高寬值變化。





(c)





Height Angle Surface Normal Clear Calculator

(f)





(j)

(i)

圖 3.4 不同退火溫度下氮化銦鎵表面形貌影像。



圖 3.5 不同退火溫度與氮化銦鎵表面粗糙度關係圖。



圖 3.6 (a) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 光激螢光特性光 譜,(b) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 光激螢光峰值位移 圖。



圖 3.7 不同退火溫度與氮化銦鎵磊晶薄膜 (a) 300K, (b) 13K 光激螢 光峰值半高寬圖。



圖 3.8 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 與 13K 光激螢光峰值 位移圖。



圖 3.9 氮化鎵/氮化銦鎵量子井寬度與電子電洞復合機率關係圖。



圖 3.10 (a)不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 X 光繞射 Omega-2 Theta分析, (b) 熱效應對氮化銦鎵磊晶層中銦含量分析圖。







(a)



(c)





(e)

(d)

圖 3.11 在 300K 溫度下利用光激螢光量測不同退火溫度氮化銦鎵量子井發光二極體發光波長的 mapping 影像圖。



圖 3.12 不同退火溫度與氮化銦鎵磊晶薄膜 300K 光激螢光峰值半高 寬圖。



圖 3.13 (a) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 13K 光激螢光特性光 譜,(b) 不同退火溫度下氮化銦鎵磊晶薄膜 13K 光激螢光峰值位移 圖。



圖 3.14 位能無序分佈示意圖。



圖 3.15 (a) 紅位移示意圖, (b)及(c) 藍位移示意圖。









(c)







(e)

圖 3.16 在 300K 溫度下利用光激螢光量測不同退火溫度氮化銦鎵量 子井發光二極體發光強度的 mapping 影像圖。

參考文獻

- [1] C. Kim, I. K. Robinson, J. Myoung, K. Shim, M. C. Yoo and K. Kim, Appl. Phys. Lett. 69, 2358 (1996).
- [2] Y. P. Varshni, Physica 34, 149 (1967)
- [3] C. K. Klingshirn, Semiconductor Optics (Springer, USA, 1995)
- [4] Y. H. Cho et al., Appl. Phys. Let. 73, 1370 (1998).
- [5] M. K. Sheinkman et al., Sov. Phys. Semicond. 10, 128 (1976).

