

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

由有機金屬化學氣相沈積成長不同中斷
時間對生成氮化銦奈米粒的影響研究



Influences of growth interruption on InN
islands grown by MOCVD

研究生：楊子德

指導教授：陳衛國 教授

中華民國九十七年七月

由有機金屬化學氣相沈積成長不同中斷
時間對生成氮化銦奈米粒的影響研究

Influences of growth interruption on InN
islands grown by MOCVD

研究生：楊子德

Student: Tzu-Te Yang

指導教授：陳衛國 教授

Advisor: Prof. Wei-Kuo Chen

國立交通大學電子物理研究所碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for The Degree of Master of Physics

in

Electrophysics

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

由有機金屬化學氣相沈積成長不同中斷時間對生成氮化銦奈米粒的影響研究

研究生：楊子德

指導教授：陳衛國博士

國立交通大學電子物理研究所

中文摘要

我們利用重複次數的「成長中斷模式」(growth interruptions) 在 700°C 成功成長出無金屬銦顆粒 (In droplet) 的氮化銦微結構。可以解決氮化銦難以在高溫成長的問題。實驗結果顯示當每次截斷 TMIn 供應而保持 NH₃ 通入的時間超過 15 秒，重複 45 次之後表面不但沒有金屬銦顆粒存在，PL 發光譜峰也由 0.75eV 降低至 0.7eV。這個結果，據我們所知已不遜於世界級的水準。利用時間解析光譜量測所顯示低溫載子侷限能量大約 20 meV，超過一般量測約 5 至 10 meV 的結果，我們判斷 0.7eV 的發光是經由靠近價帶的深層能階所主導。

Influences of growth interruption on InN islands grown by MOCVD

Student : Tzu-Te Yang

Advisor: Prof. Wei-Kuo Chen

**Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University**

Abstract

We introduced repetitive growth interruptions for successfully growth of InN dots without In droplets at 700 °C once interruption time at each cycle exceeds 15 seconds. Total amount of indium atoms at droplet-existing and droplet-free regime are valued at 3.96 ± 0.38 and 4.38 ± 0.69 mol/cm². Although a ~20% of volume of the hollow dots might be overestimating at droplet-free regime, it is probably suggested In convert to InN rather than evaporation. We observed not only the conversion process, long enough interruption times results in a PL peak energy at 0.7eV rather than 0.75eV. Temperature-dependent PL measurement showed the S-shaped behavior below 220K that indicates a strong localization effect. Results of time-resolved photoluminescence reveals the localization energy about 20meV, and we probably believed the 0.7eV emission involves a deep level.

誌謝

充實的兩年歲月，實在很難用筆墨一一形容，感觸最深刻的是在口試完的那一剎那，腦海裡充滿了感激，而接下來是一幕幕從碩一到碩二生活點點滴滴的回憶，從跟京玉學長奮鬥到凌晨四五點，跟老闆陳老師的激戰…等等，這些都是讓我一再回味，而讓我會心一笑，充滿驕傲的回憶，在共同打拼的日子裡，有你們真好。

在這裡我要由衷感謝我的恩師，我的老闆陳衛國老師，老師您的教導讓我成長很多，不管在做人處世，與廠商的應對，2008 磊晶系統 MOCVD 的架設以及在論文課業方面，您都不勞辛苦的悉心教導，我會記住您說的每一句話，而『心態』是最重要的關鍵。也特別感謝李明知老師，周武清老師，張文豪老師，在論文上的悉心指導，讓我受益良多，更了解到作科學所應要有謹慎的態度與思考邏輯。

實驗室的夥伴們，李寧學長，很謝謝你教我這麼多專業知識，在 meeting 上的救援，但你那神來一腳，卻是我最懷念的。晶玉學長，永遠的老大，有你，我的人生多了很多色彩，不管如何，您一句話，我一定到，心照不宣，我永遠的夥伴，明年將是光輝燦爛的一年，看你的了學長。文哲學長，光學一哥，謝謝你教我光學上的原理以及實驗上的操作，你的笑容談吐，讓我作實驗之外多了一份樂趣。少甫學姊，你的甜美笑容總是讓緊張的氣氛緩和許多，謝謝你的關照，加油。國藝，昱安，林萱學長姊，謝謝你們在我論文上的指導，以及碩二的夥伴，家賢、聖允、毛頭、阿馬、膺中有你們的陪伴總是讓我在這兩年能研究順利。

最後，我要謝謝我的家人以及秀媛，在生活、精神上的支持鼓勵，讓我在這兩年的碩士生活能無顧慮，而全心全力在研究上，謝謝你們。

索引

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致 謝.....	iii
索 引.....	iv
第一章 序論.....	01
第二章 理論背景.....	04
2.1 半導體中的光激螢光光譜.....	04
2.2 Burstein-Moss 效應.....	10
第三章 樣品製備.....	14
3.1 樣品的製備.....	14
第四章 結果與討論.....	16
4.1 樣品形貌討論.....	18
4.2 低溫光激螢光光譜.....	27
4.3 變溫光激螢光光譜.....	36
4.4 時間解析光激螢光光譜.....	40
第五章 結論.....	44
參考文獻	45

第一章序論

氮化銦 (InN) 是這幾年積極受到重視的氮化物材料。因為氮化銦的能隙約為 0.69eV^{1-4} 、氮化鎵 3.4eV 和氮化鋁的 6.2eV 的合金可以涵蓋從紅外、可見到紫外光的範圍。所以能廣泛地應用發光波長從微波到紫外光的光電元件^{5,6}。特別是氮化銦鎵 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) 合金的能隙會隨銦組成的增加而從 3.4eV 下降到 0.69eV ，所以可以把不同銦組成的氮化銦鎵 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x=0\sim 1$) 合金堆疊起來，藉以吸收所處能隙的光子。而由圖 1-1 所示氮化銦鎵的寬光譜可以涵蓋太陽主要的發光波段，以高效率將光能轉換為電能，因此相當適合在太陽能電池的應用。

除此之外，由於氮化銦材料的電子有效質量很低，約在 $0.042\sim 0.070$ 電子質量(m_0)⁷，所以有較高的電子漂移速度 ($4.2\times 10^7\text{cm/s}$)，使得氮化銦材料亦有潛力作為高速元件的材料。然而在 1990 年以前，因為材料品質不佳，有關氮化物半導體的研究是與時遞減。最近在晶體品質的改進，以及P型摻雜的成功，導致了另一波氮化物研究的熱潮。

成長高品質的氮化銦材料較GaN和AlN困難，主要是由於氮化銦的熱分解 (decomposition) 溫度約在 $520^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}^8$ ，且銦原子的脫逸現象 (In desorption) 約發生在 650°C 以上⁹，因此成長溫度必須在較低溫的環境下。對於利用MOCVD成長InN，更必須考慮五族反應物 NH_3 在溫度大於 500°C 時才開始分解¹⁰，造成能夠成長氮化銦的溫度範圍很窄，因此增加了成長高品質氮化銦的困難度，高背景濃度電子等等效應。由於氮化銦材料的電子有效質量很低，以致於氮化銦的高濃度非刻意添加的載子容易填到導電帶內較高的能階上，造成的費米能階位置上升與吸

收光譜起始點的藍移 (blue shift)。

然而文獻指出以MOCVD系統於較高溫度環境下成長氮化銦實屬不易，O. Ambacher等人¹¹發現MOCVD成長溫度超過630 °C時，表面因氮原子跑脫現象漸趨嚴重而遺留大量的金屬銦液滴(In droplet)且InN成長效率急劇下降。由O. V. Bord等人¹²的結果，成長氮化銦鎵混晶時金屬銦液滴抑制銦原子的進入氮化銦鎵。由此可知高溫成長的InN仍有相當大的困難。

我們實驗室最近指出以MOCVD系統而言，氮化銦奈米粒成長溫度可以增高至730 °C，經由低溫(13K)螢光光譜量測，隨著溫度增加其譜峰位置由0.77移動至0.75 eV，而螢光光譜半高寬僅從71增加至74 meV。進一步由等效厚度的計算以及螢光光譜強度得知^{7,14}，在長晶溫度700°C，其數值是相對其他成長溫度來的最高。因此在本論文中以700°C作為氮化銦的長晶溫度，嘗試生長氮化銦薄膜。但因為表面出現金屬銦液滴，我們提出成長中斷模式(growth interruption)以消除金屬銦液滴，其表面形貌與光學性質隨成長中斷時間一併於本論文中討論。

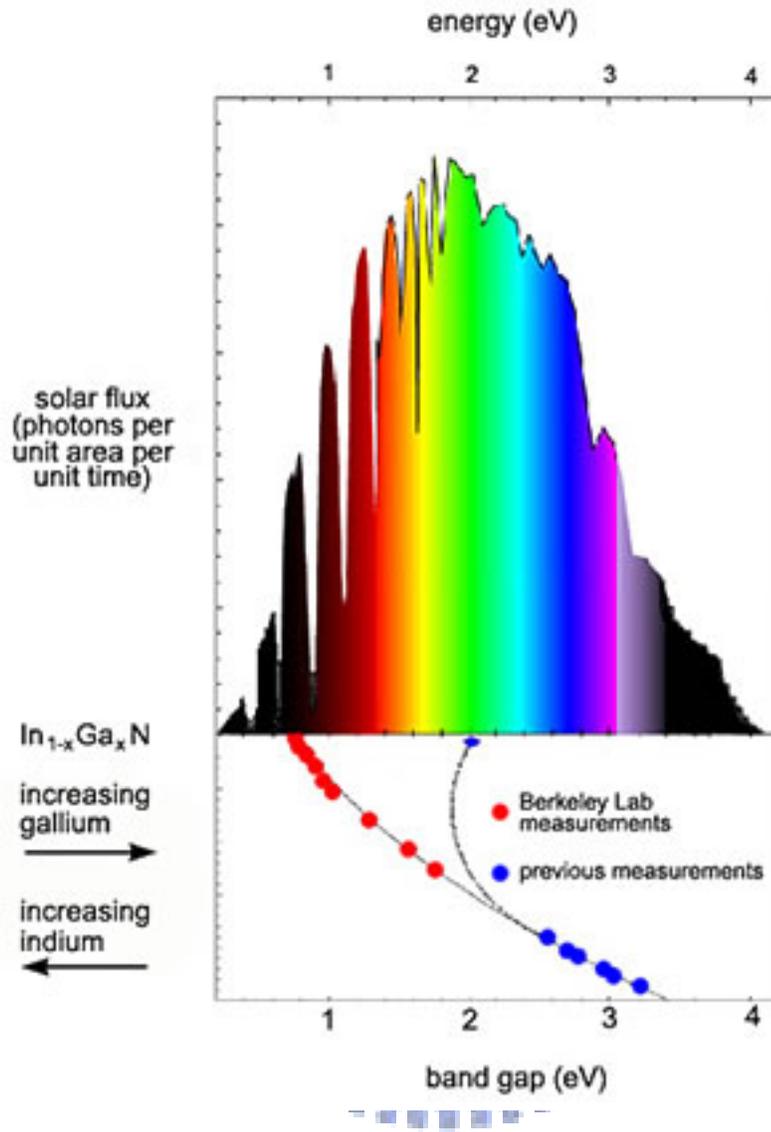


圖1-1 太陽光在各波段的發光強度與氮化銦鎵 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) 合金能隙的關係圖

第二章 理論背景

為了分析實驗結果與深入討論，我們將在這一個章節中描述此樣品在量測時的相關理論模型及常見的特性。所以本章將就半導體中的光激螢光光譜與 Burstein-Moss 效應兩個部分個別討論：

2.1 半導體中的光激螢光光譜

當雷射光打在半導體上時，可能會發出比入射光的波長還長的光子，而這種光子是藉由雷射光子激發所得，故稱為光激螢光 (Photoluminescence, PL)。這光子的產生原因在於入射雷射光子的能量被價帶裡的電子吸收，而使得電子從價帶激發到傳導帶。而這激發態的電子會再次落到基態而放出光子這就是所謂的輻射躍遷 (radiative transitions)。這樣的光子能量可能代表的是傳導帶的底部，到價帶頂端的能量差。如果存在缺陷或雜質，則此能量就可能代表兩缺陷位階 (defect level) 的能量差。而這些差異都反映在材料發光的特性上，而從光激螢光光譜，我們能得到電子躍遷的資訊。然而電子也可能藉由非輻射的過程 (non-radiative recombinations) 與電洞復合，因為這樣的復合不伴隨著光子的產生，因此非輻射的復合會減低發光的效率。

由於光激螢光光譜的分佈與電子電洞對的結合路徑有關，因此光激螢光光譜的峰值能量 (peak energy)、強度與半高寬 (FWHM)，都受缺陷與雜質的種類與濃度影響，所以光激螢光光譜可作為樣品光學品質的量測利器。以下我們會描述一些影響光激螢光光譜的主要輻射與非輻射

復合過程。

2.1.1 輻射過程

(I) 帶間躍遷 (band to band transition)

帶間躍遷通常是發生在直接能隙 (direct band gap) 的材料上，例如 III-V 族的半導體。電子由傳導帶躍遷到價帶不牽扯到動量的改變，如圖 2-1-1 所示。

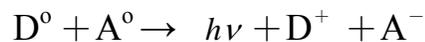
而這樣的電子電洞復合率 (R) 可以表示為

$$R = \int R(h\nu) d(h\nu) \approx np$$

這裡的 n 、 p 分別代表電子與電洞的濃度， h 是蒲郎克常數 (Plank's constant)， ν 是光子頻率， $R(h\nu)$ 是光子能量在 $h\nu$ 時電子電洞復合的機率密度。所以載子濃度越高，復合率越高。

(II) 施體與受體對的再結合 (Donor acceptor pair recombination)

即是在施體位階上電子與受體位階上電洞的再復合。電子與電洞是由電中性的施體 (D^0) 與受體 (A^0) 所產生的。當電中性的施體 (D^0) 與受體 (A^0) 中的電子與電洞復合時會放出光子，而剩下帶正電的施體 (D^+) 與帶負電的受體 (A^-)。



而發出的光子能量為

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon \times R_{DAP}}$$

E_D 與 E_A 是施體與受體中載子的束縛能， ϵ 是材料的介電係數， R_{DA} 是施體與受體的距離。

2.1.2 非輻射過程

然而輻射躍遷並不是電子電洞對復合的唯一途徑，幾個造成發光效率下降的非輻射過程列舉如下：

(I) 聲子放射 (phonon emission)

經由雷射激發產生的電子電洞對，再復合時放出的能量可能不是以光子的形式，而是以多個聲子的方式放出能量。所以傳導帶的電子與價帶的電洞復合後，能量由多個聲子帶走，並且與晶格散射使晶體發熱，這種過程稱為聲子放射

(II) 表面復合 (Surface recombination)

在長晶的過程中，表面與界面的斷鍵容易形成缺陷能階，而電子在移動時可能會被這些缺陷能階所捕捉，使得電子電洞在表面復合並且經由電子在缺陷周圍的大量振動釋放出熱能。

(III) 歐傑效應 (Auger effect)

一般歐傑效應主要分為三種，分別為：在傳導帶 (C) 裡的兩個電子與價帶 (H) 裡的一個電洞所進行的復合過程 (CCCH)，在傳導帶裡的一個電子與重電洞帶裡的兩個電洞進行復合 (CHHS)、(CHHL)。如圖2-1-2，CCCH過程主要發生在傳導帶裡的電子1 (C) 由於庫倫交互作用力撞擊另一個電子2 (C)，電子1本身因為反作用力彈向高能階處1' (C)，另一顆電子2被撞擊後跑到價帶2' (H) 與電洞進行復合 (所以稱為CCCH)。而在高能階處1'的電子由於位能高，容易在傳導帶中將能量轉換為聲子，而掉至傳導帶的基態，這釋放給聲子的能量稱之為歐傑之臨界能量(threshold energy)。而CHHL過程與CCCH相反，在價帶裡的兩個電洞1 (H) 與2 (H) 由於庫倫交互作用力，吸引傳導帶的電子1'

(C) 與被撞擊的電洞進行復合，而本身帶能量的電洞 $2'(L)$ 跑至輕電洞帶 (light hold band) (所以稱為CHHL)，再轉換能量回到價電帶的基態，此轉換能量亦是歐傑臨界能量，此能量與能隙成正比；然而CHHS與CHHL相似，只是將輕電洞帶換為分離帶。而轉換過程中所放出的能量亦是歐傑臨界能量，此能量與能隙成正比，與分離帶分離能量(Δ_{so})成反相關。



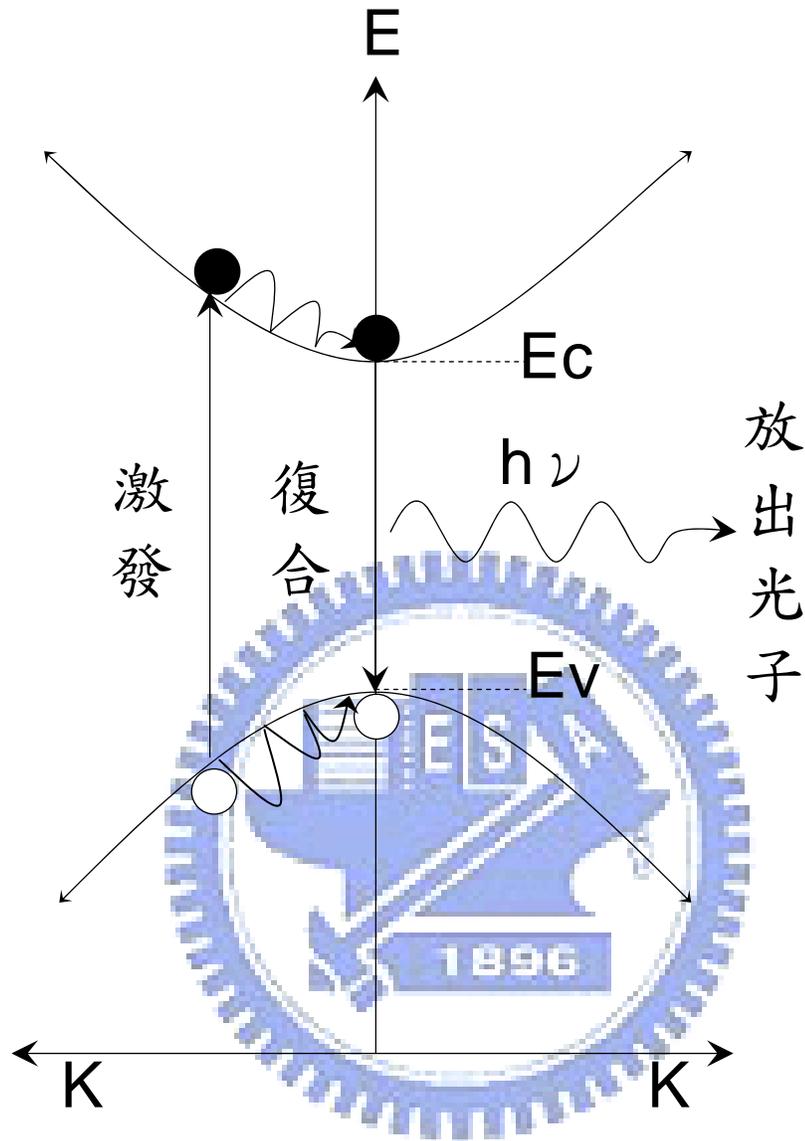


圖 2-1-1 直接能隙半導體材料的帶間躍遷示意圖

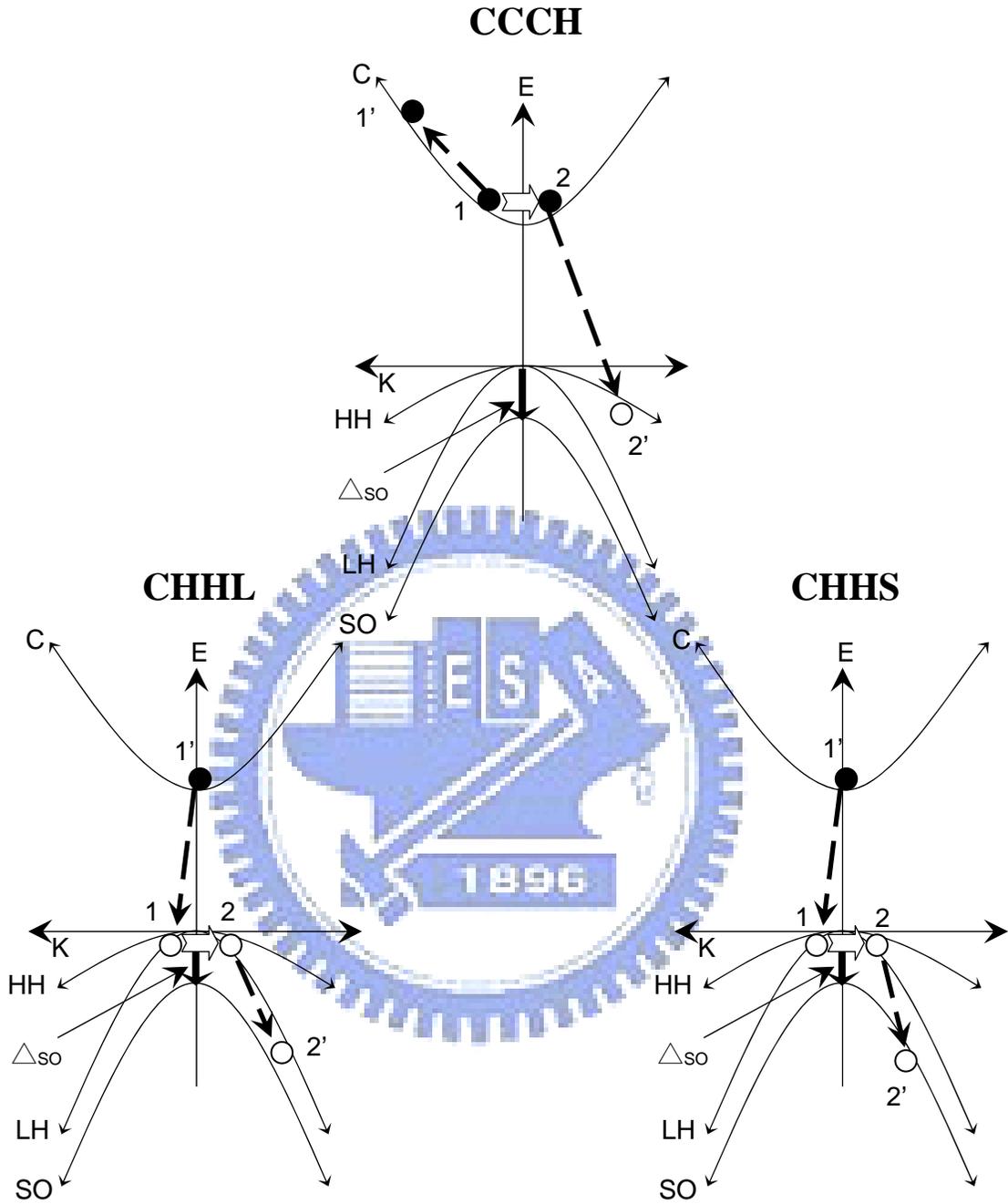


圖 2-1-2 一般CCCH、CHHL與CHHS的歐傑過程 (Auger process)。C 代表傳導帶 (conduction band)，HH代表重電洞帶 (heavy hold band)，LH為輕電洞帶 (light hold band)，SO為分離帶 (split-off hold band)， Δ_{so} 為分離帶與重電洞帶間的能量差。

2.2 Burstein-Moss 效應

簡併(degenerate)半導體是指載子濃度很高的情況下，費米能階(Fermi level)會離開能隙(band gap)，而跑到傳導帶或價帶中。以n型簡併半導體而言，吸收光譜的起始點，會對應到在傳導帶中費米能階到價帶頂端的能量差。由於費米能階的位置會受電子濃度的影響，進而改變吸收光譜的起始點。所以 Burstein-Moss 效應指的是電子濃度增加時，所造成吸收光譜起始點的藍移(blue shift)。

在氮化銦材料的討論中常會提及Burstein-Moss效應，這可能是因為在氮化銦材料的成長中，常見高濃度非刻意添加的電子，並且氮化銦材料的電子有效質量很低約為 $0.042 \sim 0.070m_0$ ⁹，所以傳導帶中的電子態密度較低，以致於電子容易填到較高的能階上，進而影響氮化銦材料在光學性質的討論上，例如光激螢光譜的分析與吸收光譜的量測。

電子濃度與費米能階之間的對應，跟傳導帶結構(band structure, $E(k)$)有關。以J.Wu¹⁷對氮化銦材料研究的結果，認為氮化銦的傳導帶結構為一非拋物面的曲面，而對於電子濃度與吸收光譜起始點的計算與實驗的數據如圖 2-2-1。可以明顯看到當電子濃度增加時，吸收光譜起始點的藍移或費米能階位置向高能量移動。

光激螢光光譜的強度與放射光子能量的關係如下¹：

$$I(h\nu) \sim \int_0^\infty \int_0^\infty g_n(E_n) f_n(E_n - E_{Fn}) g_p(E_p) f_p(E_p - E_{Fp}) \times \delta(E_n - E_p - E_g - h\nu) dE_n dE_p \quad (2.3.1)$$

$g_n(E_n)$ 代表電子能量在 E_n 時，傳導帶電子的態密度(density of states)， $g_p(E_p)$ 代表電洞能量在 E_p 時，價帶電洞的態密度， E_{Fn} 與 E_{Fp} 代表傳導帶

與價帶的準費米能階 (quasi-Fermi levels), f_n 與 f_p 代表準平衡的費米-迪拉克函數 (nonequilibrium Fermi-Dirac functions), E_g 為能隙。我們將電子電洞的能態密度與濃度隨能量的分佈作圖, 並表示在圖2-2-2。

由方程式 (2.3.1) 可知, 因為光激螢光光譜的強度極大值, 會出現在電子濃度最高的能量與電洞濃度最高的能量之間的躍遷(如圖2-2-2 (a))。由於在氮化鈦材料中, 電子濃度遠大於電洞濃度, 所以光激螢光光譜的特徵主要受電子濃度分佈影響。當比較圖2-2-2 (a、b) 兩圖, 可以發現當費米能階上升, 電子濃度分佈向高能量移動, 所以電子濃度最高的能量會藍移, 使光激螢光光譜的強度極大值產生藍移。也因為電子濃度分佈變寬, 所以光激螢光光譜的半高寬 (FWHM) 會變大。由此可知, 當電子濃度增加, 光激螢光光譜的強度極大值會產生藍移, 而且半高寬會變大。



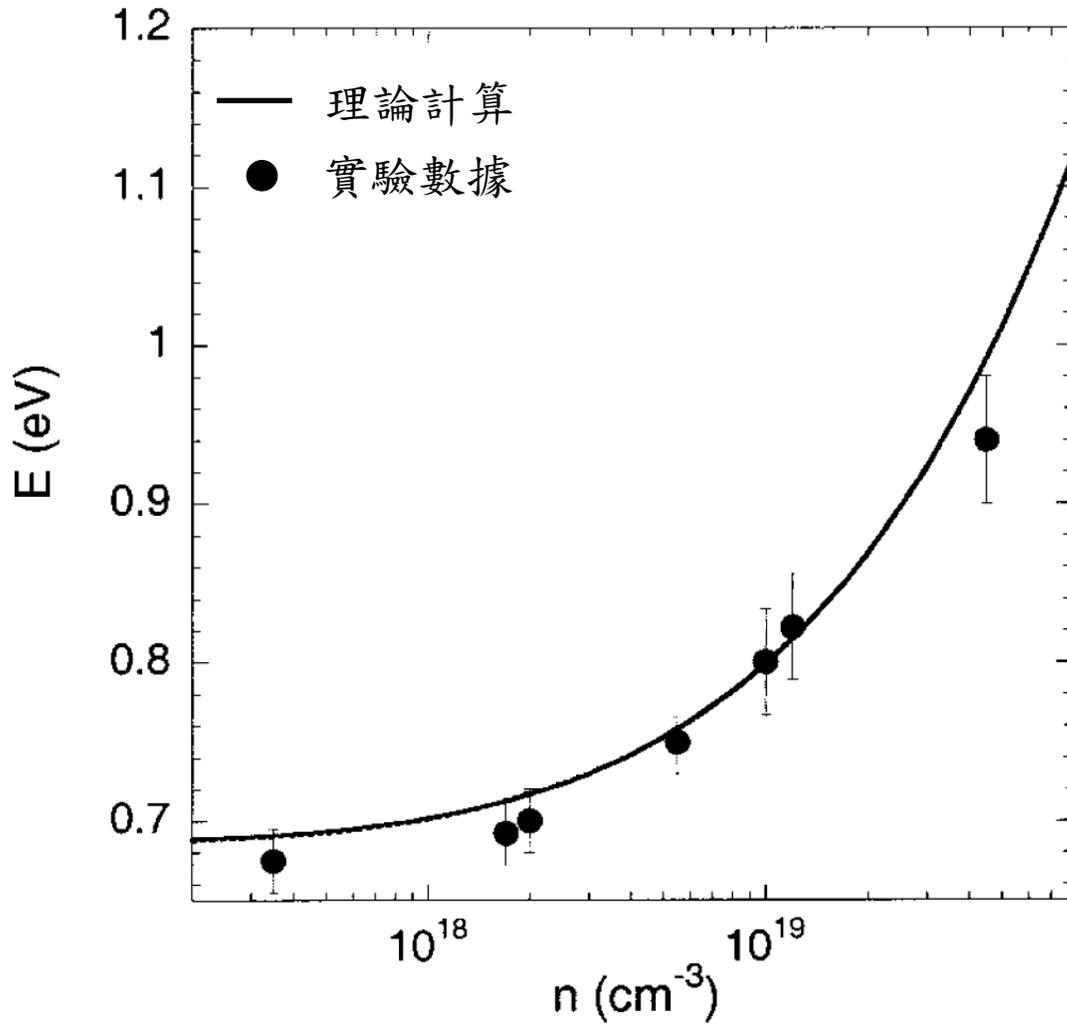


圖 2-2-1 引用 J.Wu⁴ 的結果，得知霍爾量測得到的電子濃度大小與吸收光譜起始點的關係。實線是非拋物面的傳導帶結構的理論計算，而實點是實驗結果。

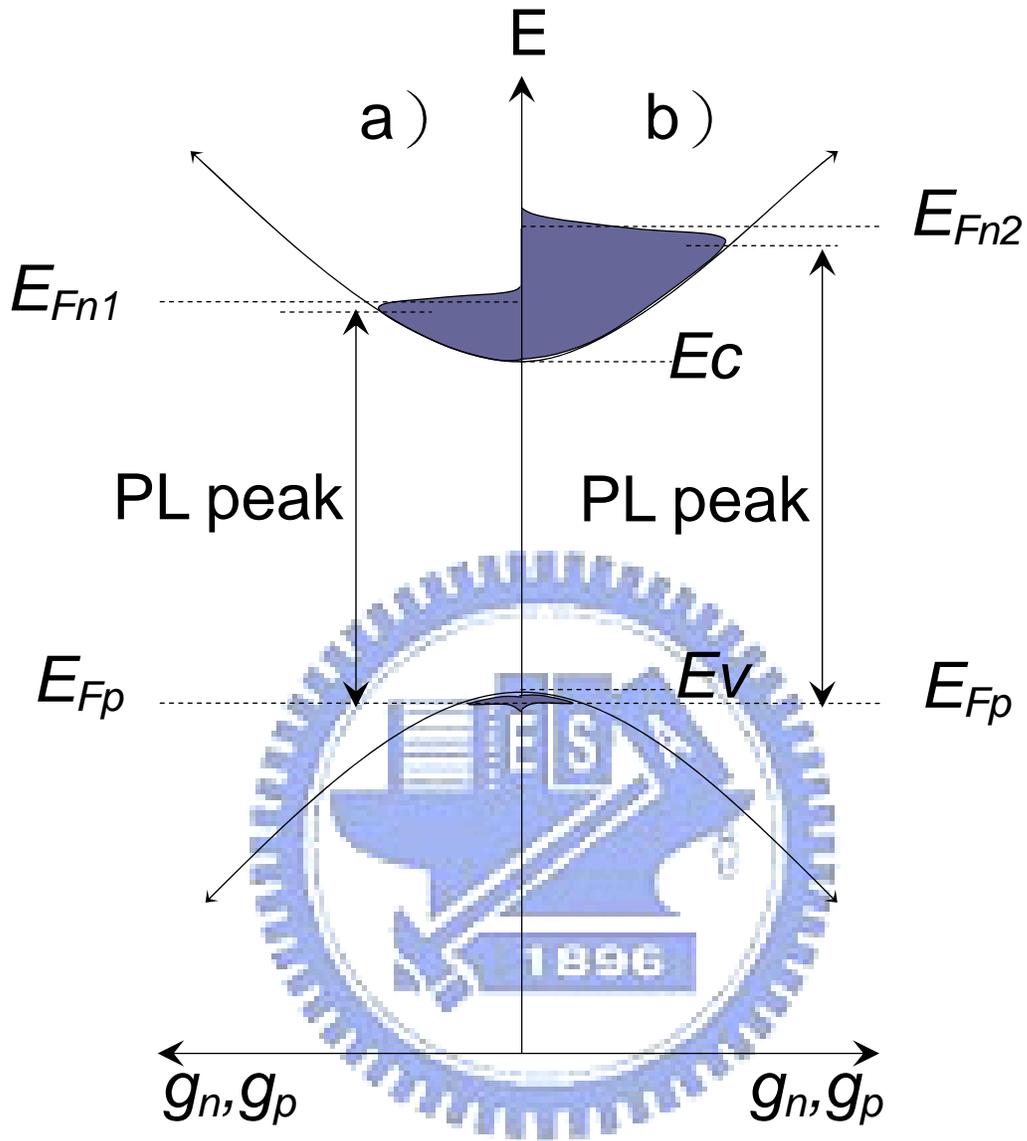


圖 2-2-2 簡併半導體的電子電洞復合簡圖。縱軸是能量，橫軸是傳導帶或價帶的狀態密度。圖中左半邊為 a)，代表費米能階較低的情況 ($E_{Fn1} < E_{Fn2}$)，而右半邊為 b)，代表費米能階較高的情形。塗滿的部分代表電子或電洞濃度隨能量的變化。而光激螢光光譜的強度極大值，會出現在電子濃度最高的能量與電洞濃度最高的能量之間的躍遷。

第三章 樣品製備

3-1 樣品製備

本篇論文所討論的樣品都是以AIXTRON200水平式有機金屬化學氣相沉積法(Metal Organic Chemical Vapor Disposition, MOCVD)商業機台所成長，此系統採用石英反應腔，利用高週波磁場的調變對SiC-coating石墨載體(graphite susceptor)進行加熱，分別以三甲基鎵(trimethylgallium, TMGa), 三甲基銦(trimethylindium, TMIn)及氨氣(ammonia, NH₃)作為鎵、銦、氮反應物來源，高純度氮氣(N₂)為載流氣體，利用傳統(Conventional)磊晶方法以及三族(TMIn)成長中斷(Growth interruption)來成長。首先，藍寶石(Sapphire(0006), Al₂O₃)c-plane基板上沉積低溫(520°C)及高溫(1130°C)氮化鎵做為緩衝層，接著分別成長氮化銦奈米粒，樣品結構示意圖，如圖3-1-1所示。氮化銦奈米粒成長溫度為700°C，TMIn流率為500sccm (standard cubic centimeters per minute)，NH₃流率為5400sccm，五/三族比約為6000，其反應氣體供應順序過程，如圖3-1-2。

一個成長中斷週期包含兩個階段：第一個階段為同時通入TMIn和NH₃，20秒的成長階段，而另一階段NH₃持續供應，但中斷TMIn供應，中斷時間分別為0秒、5秒、10秒、15秒、20秒、40秒。反覆一個成長中斷週期45次後，中斷時間分別為0秒、5秒、10秒、15秒、20秒、40秒的六片樣品，其通入TMIn總量相同。在這氮化銦奈米粒長晶過程中，我們固定NH₃的流量，並持續反覆45次週期。

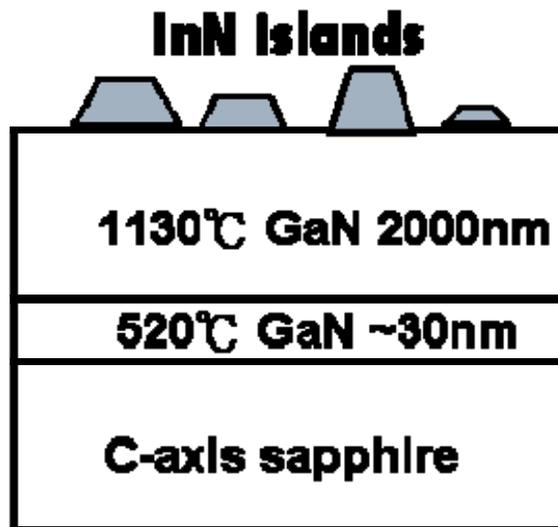


圖 3-1 氮化銦奈米粒樣品示意圖

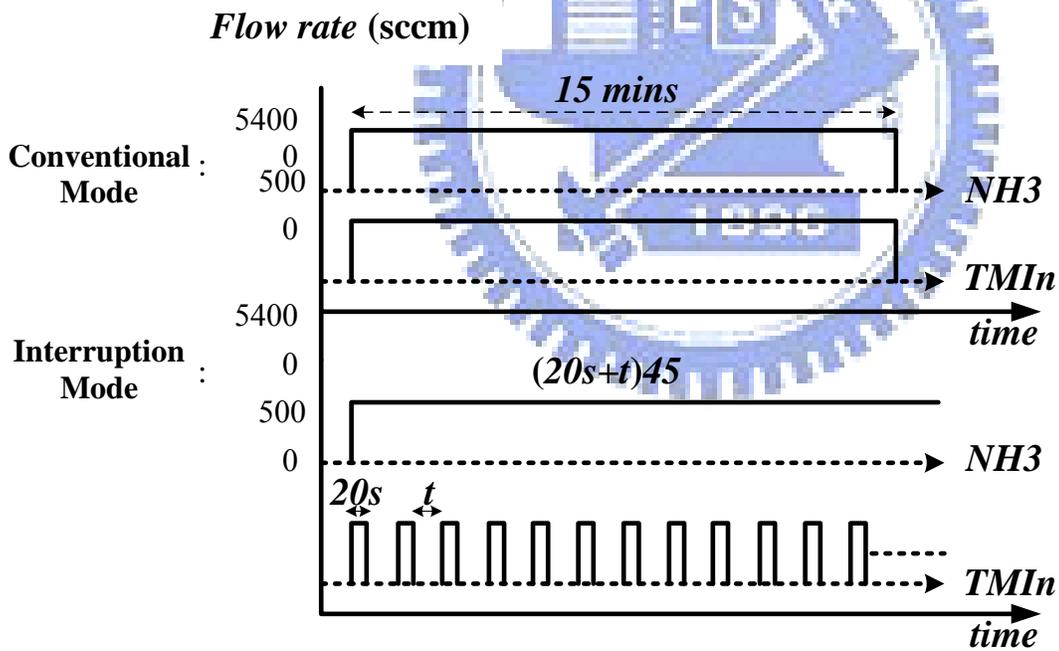


圖 3-2 成長氮化銦奈米粒，其反應氣體供應順序過程示意圖

第四章 結果與討論

氮化銦奈米粒結構其表面形貌及光學特性已有許多相關的研究文獻。目前以MBE系統成長氮化銦奈米粒的研究團隊除了香港大學Y. F. Ng等人¹⁵與日本千葉大學A. Yoshikawa等人¹⁶外，已經有不錯的初步成果，而以MBE系統所成長之氮化銦奈米粒其成長溫度約為350 ~ 550 °C，然而由於成長溫度偏低，品質通常較差，雖可以成長出高密度氮化銦奈米粒，但目前能無光學量測數據。

而以MOCVD系統成長氮化銦奈米粒結構目前僅法國O. Briot等人¹⁷雖然成長溫度較高約625 °C且必須覆蓋SiO₂披覆層，但其發光特性上有很大改善空間。然而文獻指出以MOCVD系統於較高溫度環境下成長氮化銦實屬不易，O. Ambacher等人¹⁸發現當溫度超過630 °C時，雖有氮化銦奈米粒的形成，但表面因氮原子跑脫現象漸趨嚴重而遺留大量的金屬銦液滴(In droplet)且氮化銦奈米粒及成長效率急劇下降。O. V. Bord等人¹²更認為成長氮化銦鎵混晶時若金屬銦液滴的形成，將抑制銦原子的進入氮化銦鎵。S. Keller等人¹⁹也指出當成長溫度於700 °C由於金屬銦液滴的形成，其成長速率相較於600 °C降低約20倍左右。由此可知金屬銦液滴的形成將對氮化銦的成長造成一定的影響。

而目前我們實驗室，可由柯文政學長文獻⁷當中指出，氮化銦奈米粒可以從長晶溫度550至730 °C生成，經由光譜量測，隨著溫度增加其譜峰位置由0.77移動至0.75 eV，而PL半高寬僅從71增加至74 meV，因此我們相信較高溫度成長氮化銦奈米粒將能有效改善其發光特性。

在這個章節裡面，我們利用成長中斷的方法，於長晶溫度700 °C改變三族三甲基銦(TMIn)成長中斷時間，進而抑制金屬銦液滴的形成。此外我們分別利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)、掃描式顯微鏡(Scanning Electron Microscope)以及光激螢光光譜(Photo Luminescence)進一步地探討氮化銦奈米粒其表面形貌與其發光特性。



4.1 氮化鈮奈米粒表面形貌討論

圖 4-1-1 顯示 SEM 平面影像圖 (plan-view)，由圖中可發現當中斷時間為 0 秒、5 秒、10 秒時表面除了存在六角晶形氮化鈮奈米粒以外，尚有狀似圓頂形(dome)的金屬鈮液滴結構產生，其平均高度為 115~361 nm，直徑為 845~2860nm。當中斷時間為 15 秒、20 秒、40 秒時其表面主要存在多孔狀六角晶形的氮化鈮奈米粒結構，其高度介於 130~460 nm，平均直徑介於 1620~2460 nm。

進一步地，我們由 X 光繞射光譜，如圖 4-1-2 可清楚的看到， 2θ 角度為 31.3° 所反應的氮化鈮(0002)面，雖然六片樣品都有金屬鈮(101)面的訊號，其 2θ 角度為 32.9° ，我們發現由 x-ray 繞射訊號強度得知在中斷時間為 0 秒、5 秒、10 秒的樣品中，其金屬鈮的繞射強度與氮化鈮的繞射強度相當。一般認為金屬鈮液滴的結構狀似圓頂形，圖 4-1-1(a)-(c)我們初步認為此狀似圓頂形的結構內大部分應該為金屬鈮液滴。由於氮化鈮溶液對於金屬鈮液滴可將其完全蝕刻，而相較於氮化鈮卻不會造成任何反應，我們利用氮化鈮比水比例為 1: 3 的溶液蝕刻 4 分鐘。由圖 4-1-3 X-Ray 繞射光光譜發現，在中斷時間為(a)0 秒、(b)5 秒與(c)10 秒的樣品中，原本金屬鈮(101)面的訊號經由氮化鈮溶液蝕刻過後完全消失，且由蝕刻前後的 SEM 平面影像圖，圖 4-1-4(a)與(b)我們可以清楚地看到，原本狀似圓頂形(dome)的結構經由氮化鈮溶液蝕刻過後已經完全消失，而表面只剩下六角晶形的氮化鈮奈米粒結構，由此可知狀似圓頂形的結構內大部分為金屬鈮液滴。除此之外，由 X-ray 繞射光譜圖 4-1-3(d)-(f) 可

發現在蝕刻過後，其中斷時間為 15 秒、20 秒與 40 秒的三片樣品，依舊存在金屬銦(101)面的訊號，但由上述我們提到氯化銦溶液對於氯化銦卻不會造成任何反應，因此我們認為中斷時間為(d)15 秒、(e)20 秒與(f)40 秒的樣品中金屬銦液滴可能被六角晶形氯化銦覆蓋，而非直接形成金屬銦液滴於表面。因此蝕刻後仍有 In(101)的繞射訊號。

由上述結果得知，當我們利用改變三族三甲基銦成長中斷時間的方法，可以有效地抑制金屬銦液滴的形成。

另一方面，我們將六角晶形氯化銦依其平均高度、平均直徑以及氯化銦斜邊晶面與底面（氯化銦[0,0,0,1]面）的夾角分為兩類，第一類：平均高度介於 40~170 nm，平均直徑介於 530~1230 nm 與氯化銦(0 0 0 1)面的夾角為 $18\pm 3^\circ$ ，稱為小顆的氯化銦奈米點(small InN dot);而第二類平均高度介於 130~460 nm，平均直徑介於 1620~2460 nm 與氯化銦(0 0 0 1)面的夾角為 $26\pm 3^\circ$ ，稱為大顆的氯化銦奈米點(large InN dot)。以上六片樣品由 AFM 所量測的詳細數據，如平均直徑、平均高度、與氯化銦(0 0 0 1)面的平均夾角和平均單顆體積都列於表 4-1-1。

回觀實驗的長晶條件，成長溫度為 700°C 對氯化銦來說相當高，對於金屬銦液滴在成長中斷時間大於 15 秒消失的結果，銦原子的脫逸 (In desorption) 效應必需加以考慮，我們計算了不同成長中斷時間下，單位面積內沈積下來的銦原子莫耳數，如圖 4-1-5，這一系列樣品單位面積銦原子莫耳數。這銦的莫耳數是包括氯化銦奈米點，與滴狀金屬銦內的銦原子莫耳總數。銦原子莫耳數的估計，是利用原子力顯微鏡作表面形貌的分析，而得到每一個氯化銦奈米點與滴狀金屬銦的體積，再利用莫耳

數=(質量密度×體積)/分子量的公式，可換算出這些體積所含有的銦原子量。我們所使用的參數為，氮化銦與金屬銦的質量密度為6.81與7.31g/cm³，而分子量分別為128.82與114.82g/mole。而對於取得氮化銦奈米點與金屬銦液滴體積的方法，詳細描述在附錄。

在成長中斷時間低於15秒的樣品，單位面積內沈積下來的銦原子莫耳數約為3.96±0.38 mole/cm²；在成長中斷時間15秒以上的樣品，單位面積內沈積下來的銦原子莫耳數約為4.38±0.69 mole/cm²。此結果顯示，在無額外提供TMIn氣體的情況下，銦原子在成長中斷時間15秒以上樣品的含量較多，我們認為此結果是由於電腦計算大顆六角晶形氮化銦的孔洞體積時，儀器解析所造成，因為此體積是由AFM量測數據而得，但由於碳針相對樣品表面有大約19°的傾角，以至於無法解析大顆六角晶形氮化銦的孔洞體積，而造成大顆六角晶形氮化銦的孔洞體積有多估的情況。成長中斷時間低於15秒的樣品，單位面積內沈積下來的銦原子莫耳數值，此數值與在成長中斷時間高於15秒的樣品的單位面積銦原子莫耳數相比，約為85%。這表示三族成長中斷的長晶模式，隨著中斷時間增加可以抑制金屬銦液滴生成並不是由金屬銦脫逸效應 (Indium desorption)所主導，而我們推測可能是金屬銦轉化成氮化銦奈米粒所致。

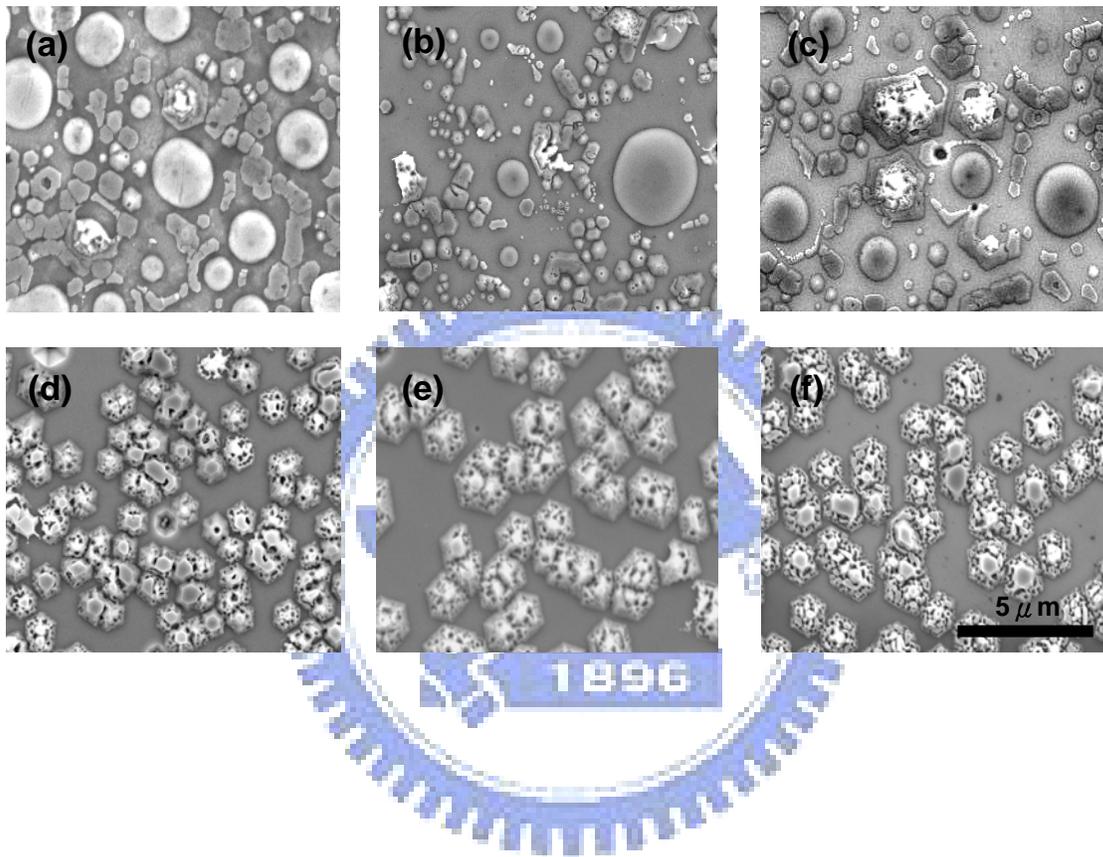


圖 4-1-1 SEM 平面影像圖，中斷時間分別為(a) 0 秒、(b) 5 秒、
(c) 10 秒、(d) 15 秒、(e) 20 秒與(f)40 秒。

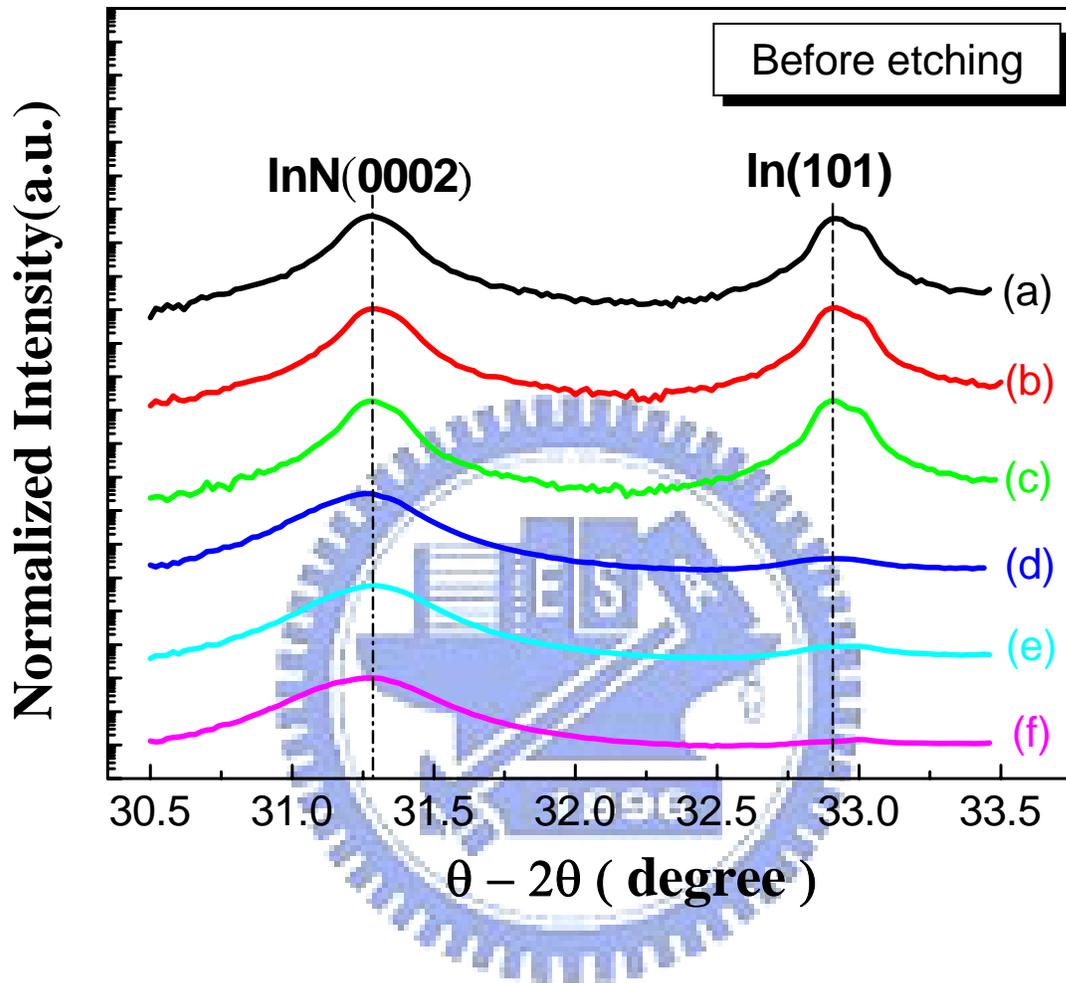


圖 4-1-2 X-Ray 繞射光譜。中斷時間分別為(a) 0 秒、(b) 5 秒、
(c) 10 秒、(d) 15 秒、(e) 20 秒與(f)40 秒。

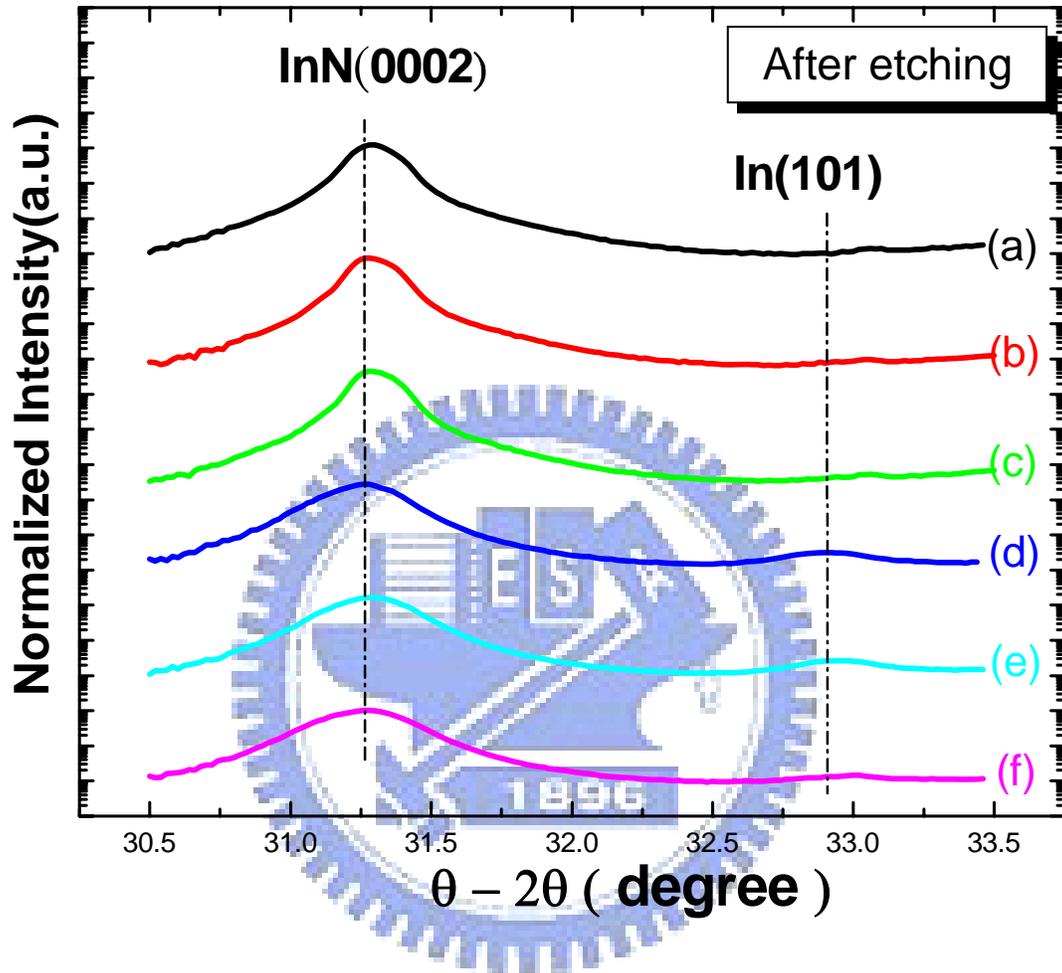


圖 4-1-3 X-Ray 繞射光光譜。中斷時間分別為(a) 0 秒、(b) 5 秒、
(c) 10 秒、(d) 15 秒、(e) 20 秒與(f) 40 秒。

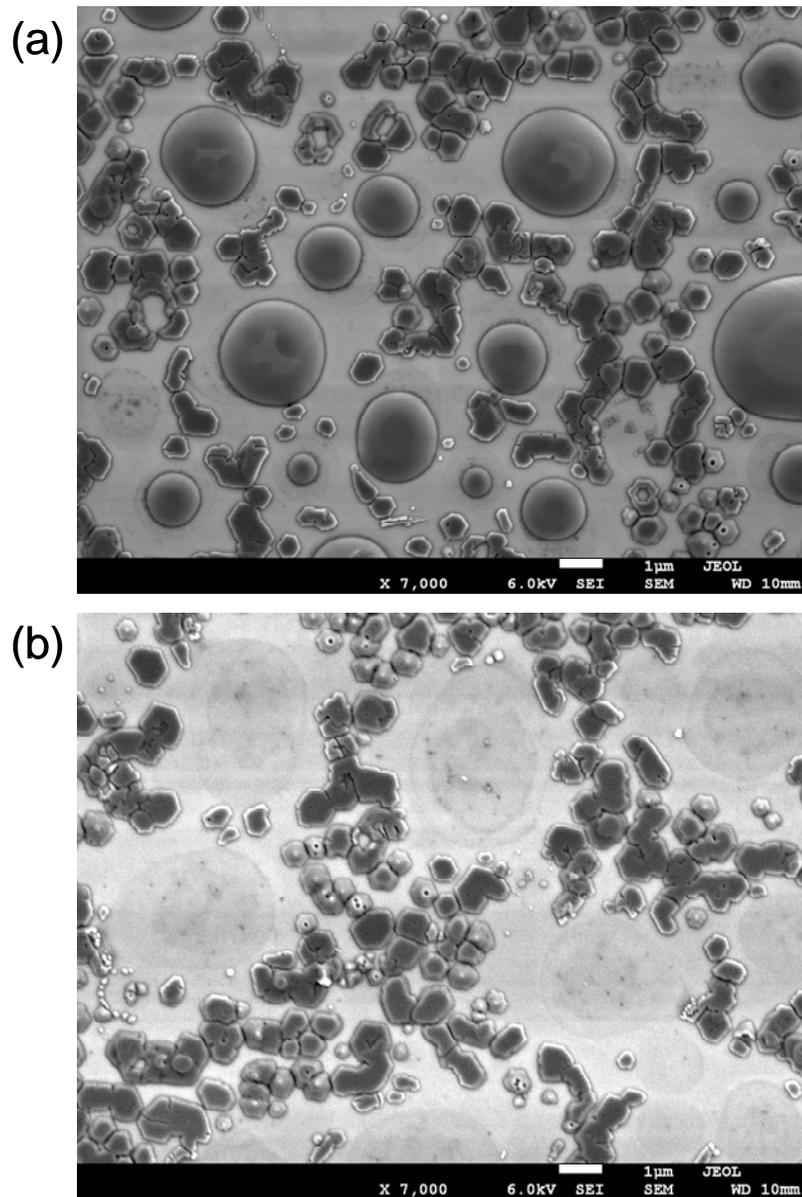


圖 4-1-4 SEM 平面影像。(a) 蝕刻前，(a) 蝕刻後，成長中斷時間 0 秒
樣品。

Growth Interruption time (sec)		0	5	10	15	20	40
Droplet	Height (nm)	267 ±80	238 ±123	197 ±102			
	Diameter (nm)	2300 ±560	1495 ±650	2131 ±715	---	---	---
	Single Vol. (nm ³)	1.9±1.2x10 ⁹	7.1±9.5x10 ⁸	1.6±1.4x10 ⁹	---	---	---
	Density (1/cm ²)	4.2x10 ⁶	3.1x10 ⁶	7.5x10 ⁶	---	---	---
Small dot	Height (nm)	60 ±19	135 ±32	78 ±23	---	---	---
	Diameter (nm)	1000 ±108	839 ±156	1033 ±180	---	---	---
	Angle (°)	17.6 ±2.9	32.8±6.5	17.9 ±4.0	---	---	---
	Single Vol. (nm ³)	2.2±1.1x10 ⁷	3.4±2.3x10 ⁷	3.1±1.9x10 ⁷	---	---	---
	Density (1/cm ²)	1.3x10 ⁸	1.6x10 ⁸	1.3x10 ⁷	---	---	---
Large dot	Height (nm)	254 ±120	660 ±140	380±68	356±53	398±50	395±65
	Diameter (nm)	1690 ±93	2224 ±185	2365±338	1308±193	1927±150	1777 ±110
	Angle (°)	23.9 ±1.3	35.3 ±9.4	18.9±5.3	28.8±2.0	24.5±2.2	29.2±4.8
	Single Vol. (nm ³)	2.1±1.2x10 ⁸	9.4±2.4x10 ⁸	6.2±2.0x10 ⁸	1.8±0.7x10 ⁹	4.3±1.0x10 ⁹	3.6±0.8x10⁹
	Density (1/cm ²)	4.9x10 ⁴	5.5x10 ⁵	9.7x10 ⁵	5.1x10 ⁷	9.1x10 ⁶	1.8x10⁷

表 4-1-1 這一系列樣品中，對於兩種結構的氮化鈮奈米粒與金屬鈮液滴，在不同成長中斷時間下的平均高、寬、平均單顆體積、密度。

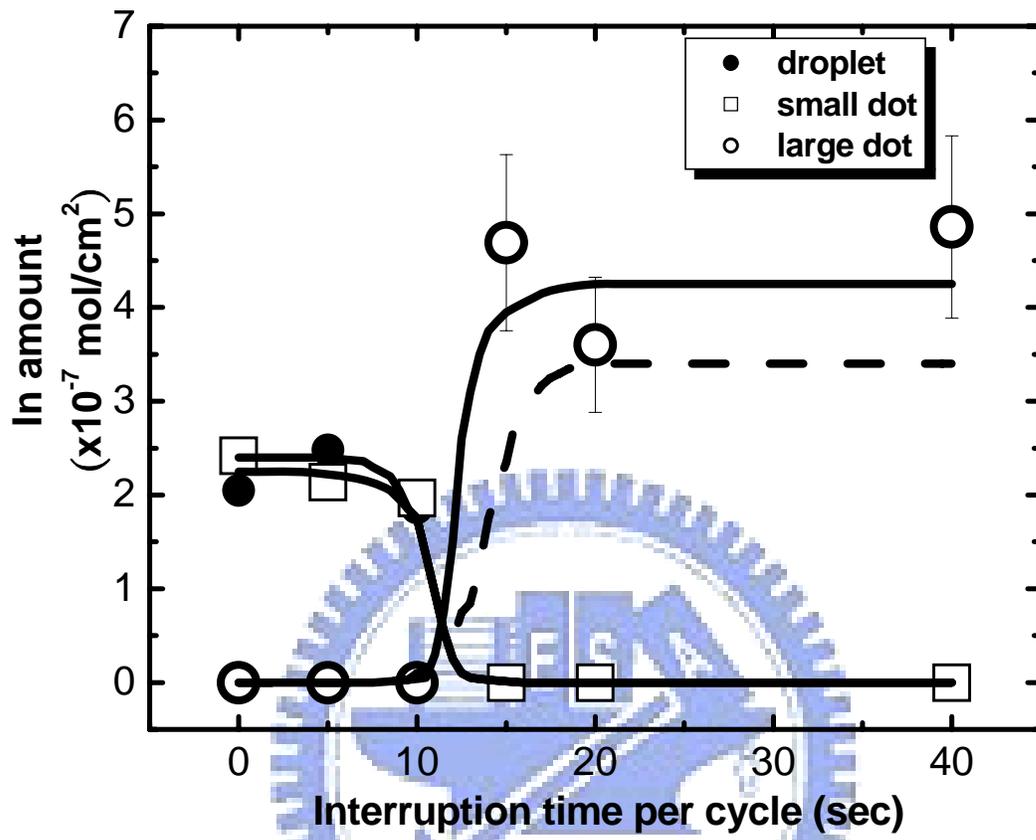


圖 4-1-5 這一系列樣品單位面積銻原子莫耳數。

4.2 低溫光激螢光光譜

改變三族 (TMIn) 中斷時間為 0 秒、5 秒、10 秒、15 秒、20 秒、40 秒的這一系列樣品，量測在低溫 (13K) 下的光激螢光光譜，其結果表示在圖 4-2-1。

由波長 422nm，功率密度 (power density) 為 $\sim 22\text{W}/\text{cm}^2$ 的氦鎘雷射 (He-Cd) 所激發的螢光光譜圖，可以發現中斷時間在 15 秒之前，其光譜譜線呈現不對稱峰形 (asymmetric line shape)，光譜的峰值是在較高能量 0.75eV 附近，半高寬 (FWHM) 大約是 70-80 meV 且在低能量 0.71eV 有一譜峰出現。而中斷時間在 15 秒之後其光譜的峰值能量強度降低且由高能量往低能量偏移至 0.71eV 附近，其半高寬 (FWHM) 大約為 55meV，且光譜譜線呈現較對稱峰形。

我們發現長中斷時間 15 秒之後，其光譜譜峰能量位置約為 0.71eV，而另一類，在成長中斷時間 15 秒之前，其光譜譜峰能量位置約為 0.75eV。而由 SEM 平面影像形貌圖，圖 4-1-1，可以清楚看出，樣品在成長中斷時間 15 秒之前，有圓頂狀的金屬銻液滴形成，在成長中斷時間 15 秒之後則無。我們初步推測形貌變化，尤其是滴狀金屬銻，和光性變化可能有關聯。

在 E.R. Weber 的論文²⁰中提到因為金屬銻液滴造成電子散射而使光激發螢光降低。在 C. Kruse 的論文²¹中有進一步的討論。文中在三族較充裕

(Ga-rich) 的環境下，成長氮化鎵 (GaN) 薄膜，並且在表面形成金屬鎵液滴 (Ga droplet)。他們發現在金屬鎵液滴下方，有氮化鎵的黃光放射 (yellow emission)。他們將這結果歸因於，金屬液滴所引發的缺陷，如氮的空缺 (N vacancy) 或點缺陷 (point defects)²²，而其他類似的論文中，也猜測可能與堆疊錯誤 (stacking faults) 有關。此外，金屬鎵的功函數為 4.11 eV 而氮化鎵的電子親和力大於 6 eV，對於在金屬鎵和氮化鎵的接觸面上會有能帶邊緣的向下彎曲 (downward bended)，因此在光激螢光光譜上有可能出現較高能量的光譜峰值。

為了驗證金屬鎵液滴對氮化鎵奈米粒發光特性是否有直接的影響，我們對於以氯化氫(36%)比水比例為 1: 3 的混合溶液，蝕刻的樣品進行光激發螢光光譜量測，原本狀似圓頂形(dome)金屬鎵經由氯化氫溶液蝕刻過後已經完全消失，但比較蝕刻樣品前後的低溫 (13K) 光激螢光光譜，如圖 4-2-3，可以發現除了成長中斷 0sec 樣品的螢光強度微幅下降，其譜峰能量位置與蝕刻前均無明顯變化。而成長中斷 5 秒、10 秒的樣品，其蝕刻前後的低溫 (13K) 光激螢光光譜均無明顯改變。代表金屬鎵液滴對氮化鎵奈米粒光性直接影響並不大。

由低溫光激螢光光譜，圖 4-2-1 得知，中斷時間在 15 秒之前，其光譜的峰值是在較高能量 0.75eV 附近，而中斷時間在 15 秒之後其光譜的峰值偏移至低能量 0.71eV 附近，這與一般公認氮化鎵的能隙約在 $\sim 0.69\text{eV}^{1-4}$ 有明顯的差異，這樣的差異可能來自於 Burstein-Moss 效應。而所謂的 Burstein-Moss 效應指的是電子濃度增加時，所造成吸收光譜起始

點的藍移 (blue shift)，或費米能階向高能量移動。在氮化銦材料中 Burstein-Moss 效應是經常被討論到的現象，原因在於氮化銦的材料中，常見非刻意摻雜的高濃度電子 ($>10^{18}\text{cm}^{-3}$)，並且氮化銦材料的電子有效質量很低約為 $0.042\sim 0.070m_0$ ⁹，所以傳導帶中的電子能態密度較低，以致於電子容易填到較高的能階上，以致於材料中的費米能階，被提升到傳導帶內。並且隨著電子濃度的增加，費米能階也會隨之升高，所以光譜的峰值能量，與光譜的半高寬，會隨著電子濃度的增加而增加 (不同電子濃度的簡併半導體，其電子電洞復合簡圖，表示在圖 2-2-2)。參考自由能階到受縛能階的復合模型 (free-to-bound recombination model)¹，可知其輻射躍遷是由於導電帶上的自由電子與在價電帶其能帶帶尾 (band tail) 邊緣的一束縛電洞產生再結合所發生。

而電子濃度與費米能階之間的對應，跟傳導帶結構 (band structure, $E(k)$) 有關。以 J.Wu 對氮化銦材料研究的結果，認為氮化銦的傳導帶結構為一非拋物面的曲面，而對於電子濃度與吸收光譜起始點的計算與實驗的數據如圖 4-2-3。可以明顯看到當電子濃度增加時，吸收光譜起始點的藍移或費米能階位置向高能量移動。光激螢光光譜的強度與放射光子能量的關係如下¹：

$$I(h\nu) \sim \int_0^\infty \int_0^\infty g_n(E_n) f_n(E_n - E_{Fn}) g_p(E_p) f_p(E_p - E_{Fp}) \\ \times \delta(E_n - E_p - E_g - h\nu) dE_n dE_p$$

$g_n(E_n)$ 代表電子能量在 E_n 時，傳導帶電子的能態密度 (density of states)， $g_p(E_p)$ 代表電洞能量在 E_p 時，價帶電洞的能態密度， E_{Fn} 與 E_{Fp} 代表傳導帶與價帶的準費米能階 (quasi-Fermi levels)， f_n 與 f_p 代表準平衡的費米-迪拉克函數 (nonequilibrium Fermi-Dirac functions)， E_g 為能隙。我們將電子電洞的能態密度與濃度隨能量的分佈作圖，並表示在圖4-2-4。

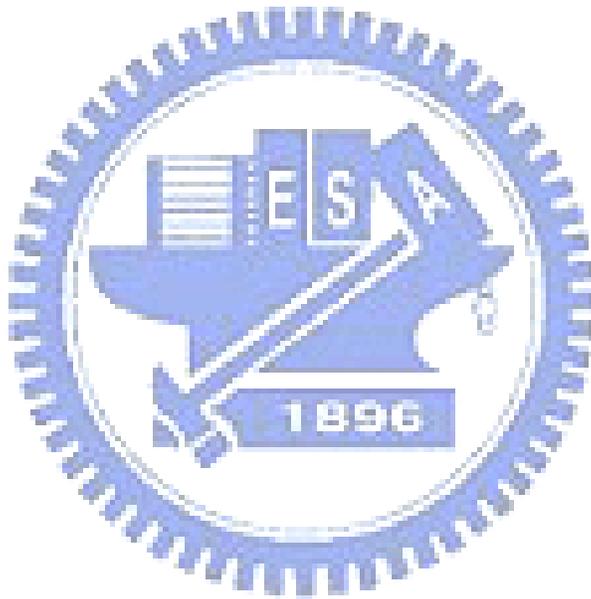
由於在氮化銦材料中，電子濃度遠大於電洞濃度，所以光激螢光光譜的特徵主要受電子濃度分佈影響。

所以間接的推測，在中斷時間 15 秒之前的樣品，其螢光主要譜峰能量 (peak energy) 0.75eV，可能是電子自濃度較高的非拋物面導電帶到近價電帶邊緣 (near band edge) 的輻射躍遷。而螢光強度較弱的次要譜峰能量 (peak energy) 0.71eV，可能是電子自濃度較低的非拋物面導電帶到低密度深態受體位階 (deep acceptor level) 分佈上電洞 (deep acceptor level) 複合產生的輻射躍遷。更進一步的討論，將敘述在 4.3 節中。

然而中斷時間 15 秒之後的樣品，光激螢光譜峰能量 (peak energy) 0.71eV，可能是電子自濃度較低的非拋物面導電帶到低密度深態受體位階分佈上電洞複合產生的輻射躍遷。對應到成長時間 15 秒之後的樣品，如圖 4-1-1(d) (e) (f)，形貌上僅有大六角晶形氮化銦多孔結構

奈米粒，所以推論螢光譜峰能量 0.71eV，應來自此結構，並且推測成長時間 15 秒之前的樣品，次要螢光譜峰能量 0.71eV，也來自此大顆六角晶形氮化銦多孔結構奈米粒，而螢光主要譜峰能量 (peak energy)0.75eV，可能來自小顆六角晶形氮化銦奈米粒。

為了進一步瞭解氮化銦奈米點的光學性質，我們做了變溫光激螢光光譜和時間解析光激螢光光譜的量測。



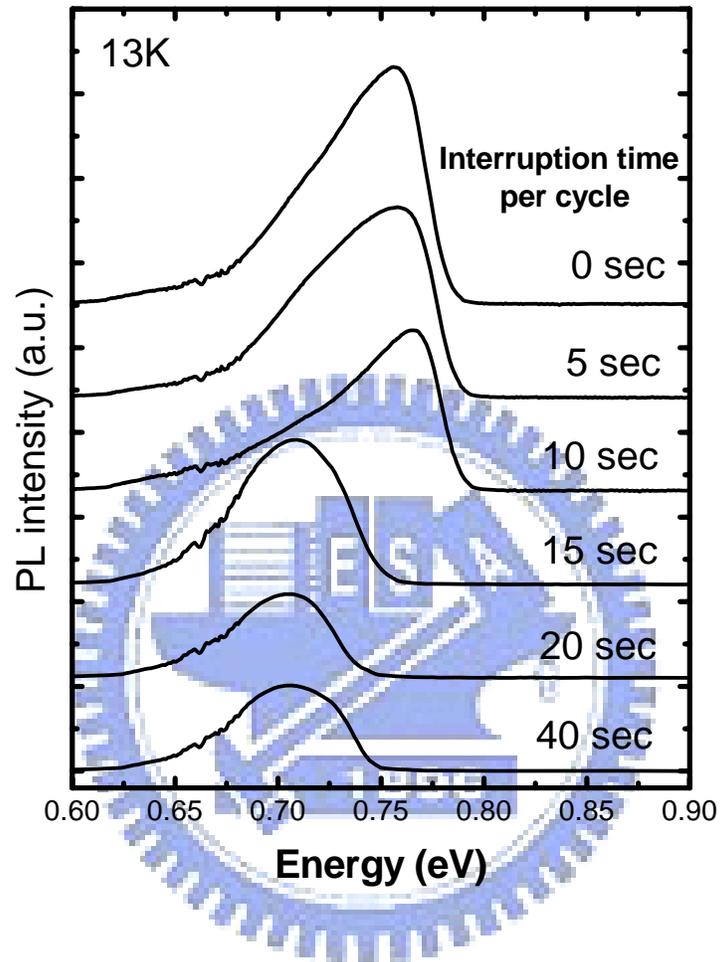


圖4-2-1 低溫(13K)光激螢光光譜。圖中指出，成長中斷時間15秒之前樣品，其光譜譜峰主要峰值為0.75eV，成長中斷時間15秒之後樣品，其光譜譜峰峰值為0.71eV。

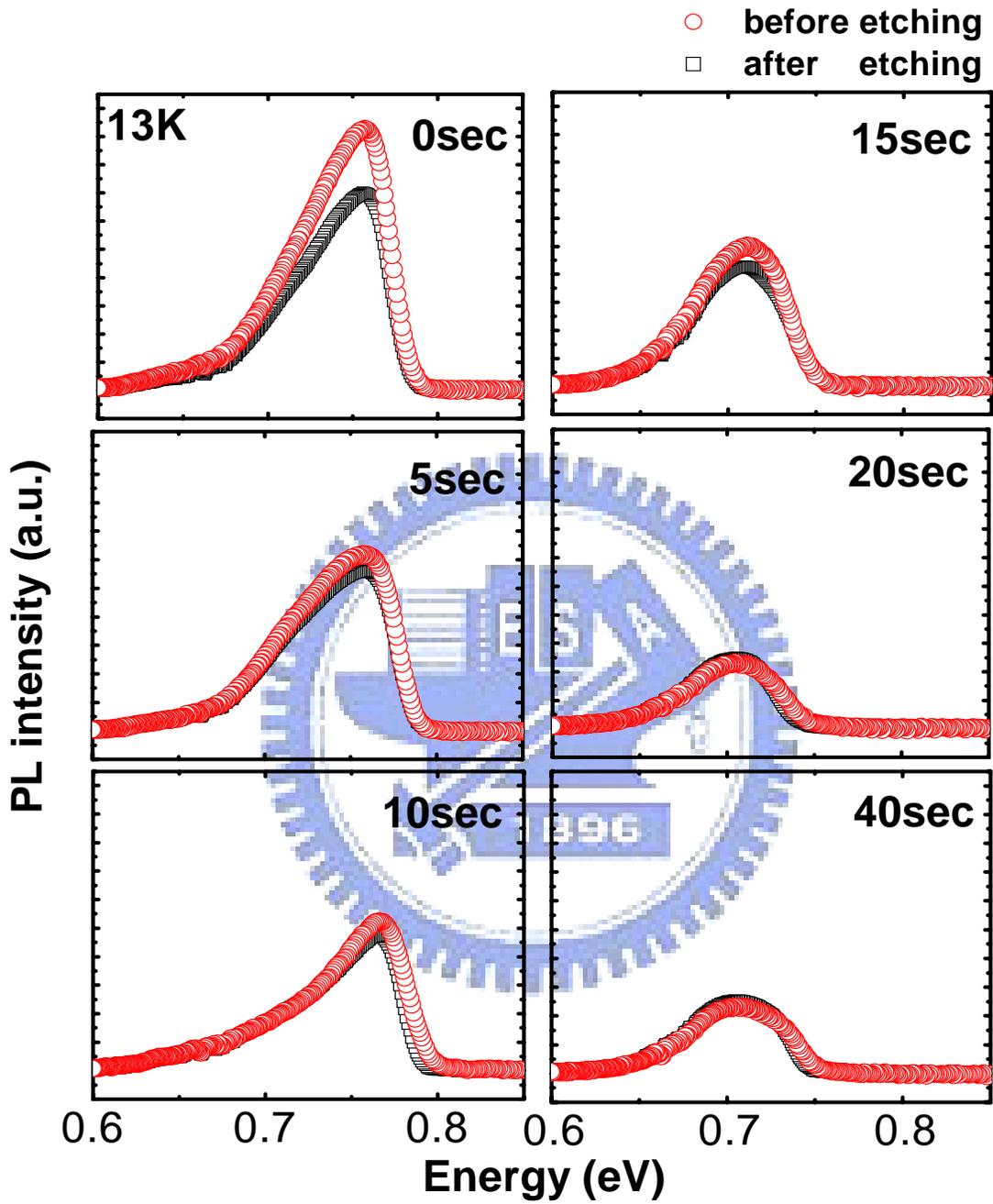


圖4-2-2 低溫(13K)光激螢光光譜。這一系列改變不同中斷時間樣品，其蝕刻前後低溫(13K)光激螢光光譜。

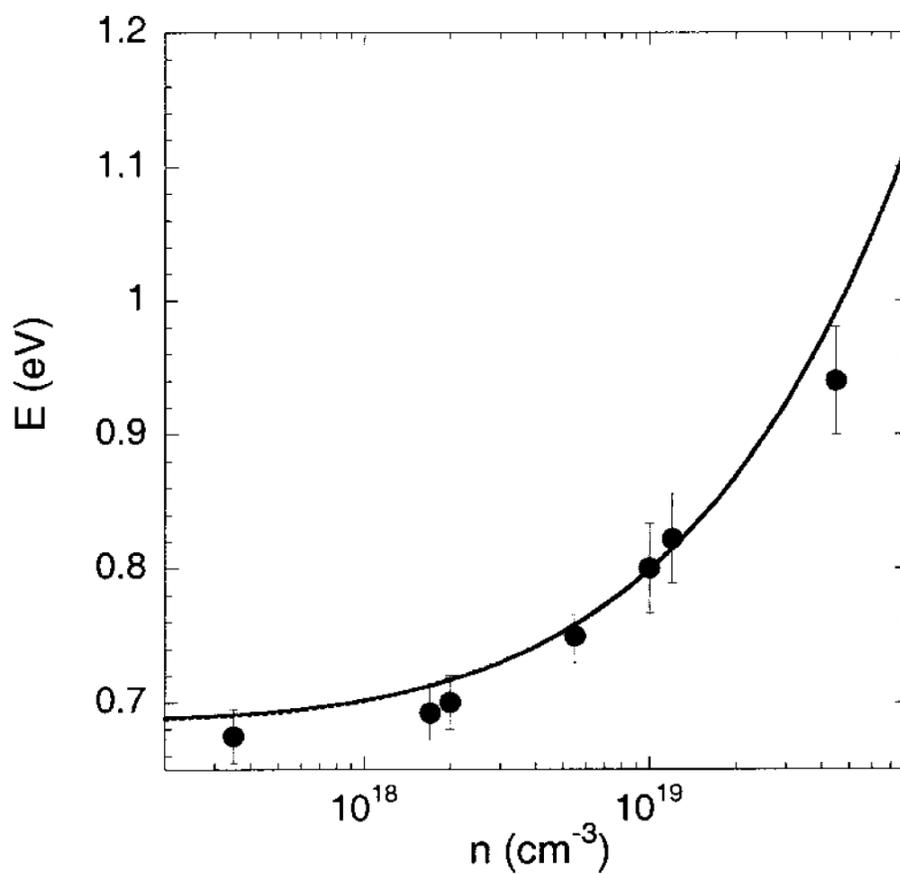


圖 4-2-3 引用J.Wu⁴的結果，得知霍爾量測得到的電子濃度大小與吸收光譜起始點的關係。實線是非拋物面的傳導帶結構的理論計算，而實點是實驗結果。

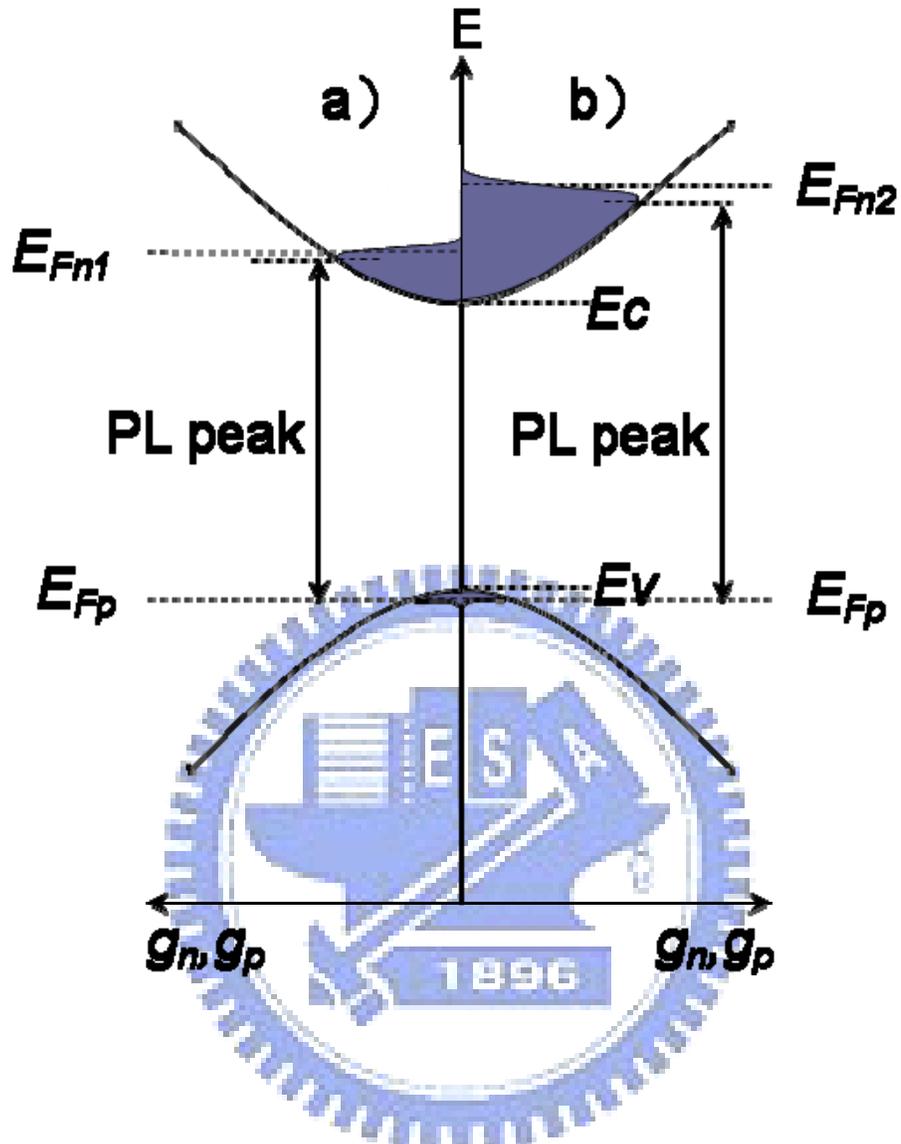


圖 4-2-4 簡併半導體的電子電洞復合簡圖。縱軸是能量，橫軸是傳導帶或價帶的狀態密度。圖中左半邊為 a)，代表費米能階較低的情況 ($E_{Fn1} < E_{Fn2}$)，而右半邊為 b)，代表費米能階較高的情形。塗滿的部分代表電子或電洞濃度隨能量的變化。而光激螢光光譜的強度極大值，會出現在電子濃度最高的能量與電洞濃度最高的能量之間的躍遷。

4.3 變溫光激螢光光譜

為了進一步瞭解氮化銦奈米點的光學性質，我們做了變溫光激螢光光譜的量測。量測溫度從 13K 到室溫，聚焦在表面的雷射功率密度，與之前低溫的光激螢光光譜量測一樣是 $\sim 22\text{W}/\text{cm}^2$ 。改變三族成長時間的這一系列樣品，光譜的峰值能量與量測溫度的關係，表示在圖 4-3-1。

在變溫光激螢光光譜的量測中，我們可以清楚看到，在存在金屬銦液滴，即成長中斷時間分別為 0 秒、5 秒、10 秒的樣品中，氮化銦奈米粒的光譜峰值能量，從 13K 到室溫有 $\sim 30\text{meV}$ 的紅移 (red shift)。如果討論量測溫度增加時，因為晶格常數的擴張與電子-聲子的交互作用所造成的能隙縮減效應，我們可以利用 Varshni 的經驗公式，擬合光激螢光光譜的峰值能量，與量測溫度的關係曲線：

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

擬合的結果， $\alpha \sim 3.5 \times 10^{-4} \text{eV}/\text{K}$ ， $\beta \sim 800\text{K}$ 。這樣的結果顯示，成長中斷時間 15 秒之前的樣品如先前提過的氮化銦薄膜一樣發生帶間躍遷 (band to band transition)。

然而對於我們這一系列不同成長中斷時間的氮化銦奈米點而言，在無金屬銦液滴的樣品中 (成長中斷時間分別為 15 秒、20 秒、40 秒) 內，量測溫度從 13K 到 60K，可以看到光激螢光光譜的峰值能量，有一清楚的紅移 (red shift) 約為 15meV 至光譜峰值能量約為 0.7eV 處，且紅移

速度快於 Varshini 的經驗公式曲線。而 60K 到 140K，則可以看到光譜的峰值能量，有些微的藍移(blue shift) 約為 7meV。之後由 140K 到室溫光譜的峰值能量約為 10meV 的紅移，此現象稱為 “ S - shaped ” 的光譜的峰值能量變動，如圖 4-3-2。

從以上成長中斷時間 15 秒之後的變溫光激螢光光譜分析，我們推論在高於價帶能量頂峰 19meV，也就是 $E_v+19 \text{ meV}$ 的位置，有一低密度深態受體位階(deep acceptor level)分佈產生，而價帶中受光激發之電子躍遷後所產生的電洞，被捕獲(trap)且束縛於此深態受體位階中。

當溫度高於 220K 後，被束縛的電洞獲得足夠的熱能以擺脫深態受體位階的束縛，且變溫螢光光譜的峰值能量符合 Varshini 的經驗公式曲線。為了更了解侷限效應(localization effect)，以下我們對成長中斷時間 5 秒和 15 秒的樣品做時間解析光激發螢光光譜量測(TRPL)。

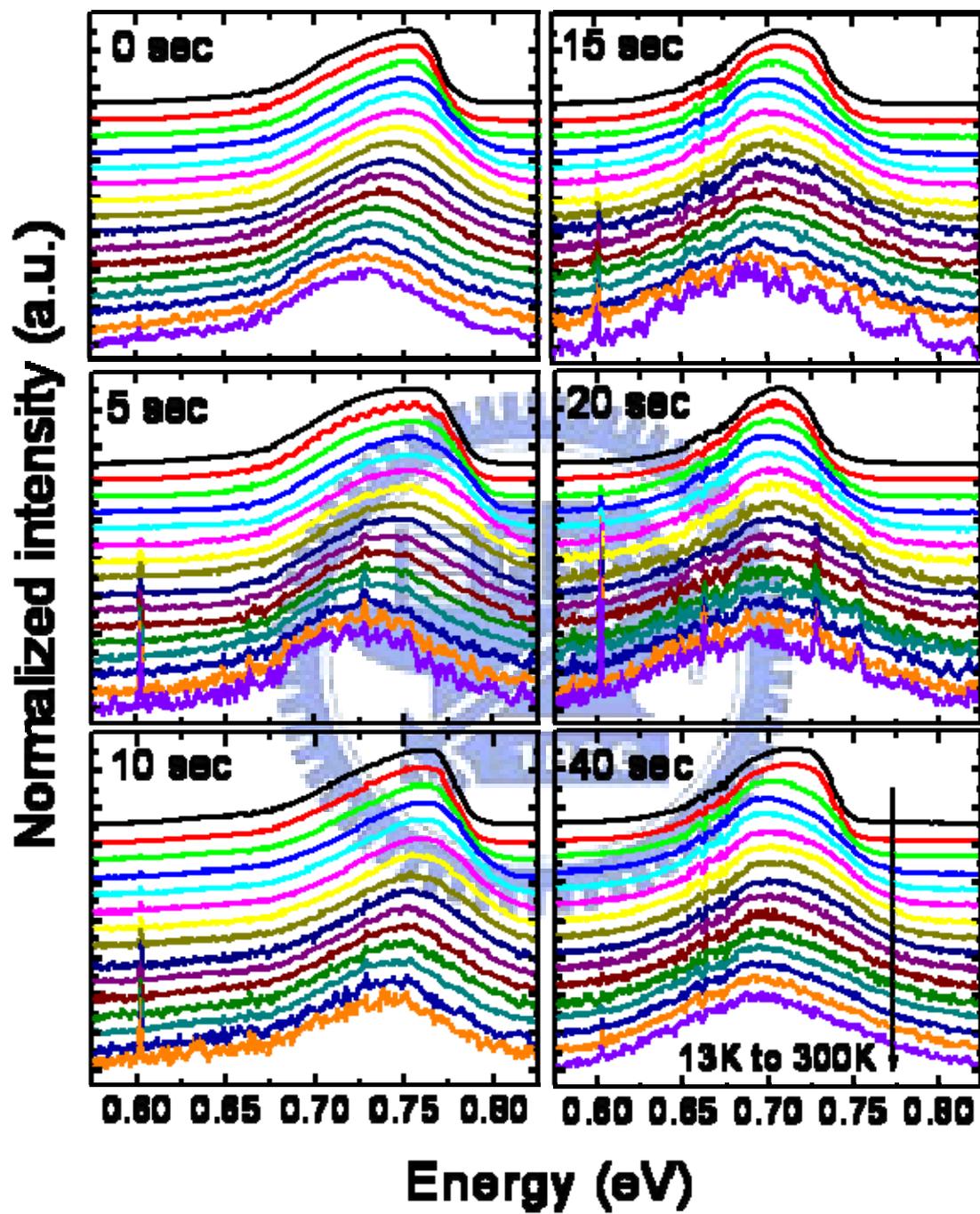


圖 4-3-1 變溫光激發螢光光譜圖

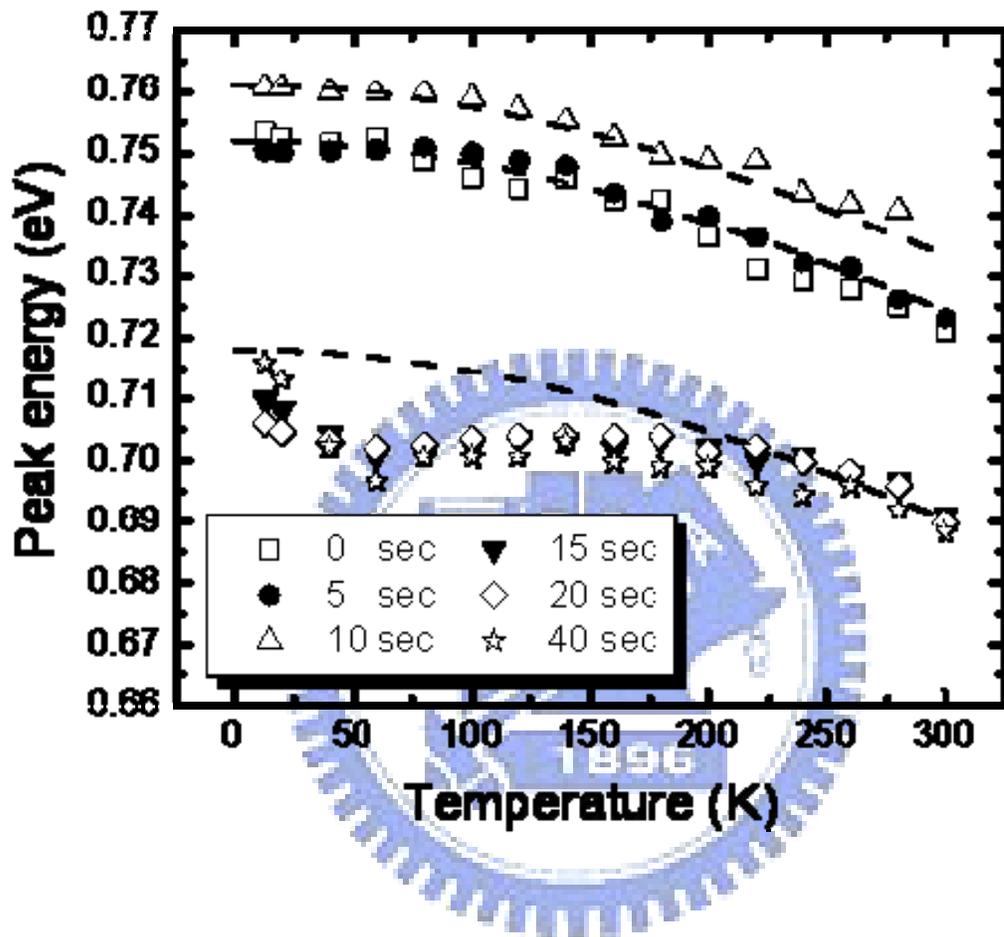


圖 4-3-2 變溫光激發螢光光譜圖:譜峰能量相對位置變化圖

4.4 時間解析光激螢光光譜

成長中斷時間 5 秒和 15 秒樣品的低溫(13K)時間解析光激發螢光光譜，如圖 4-4-1，圖中曲線是由光電倍增管(photomultiplier tube)監測不同能量螢光瞬態波形的數據，即螢光光子出現的機率分佈。關於螢光瞬態波形的數據，可由激發停止後螢光強度隨時間衰減的 $I(t)$ 曲線， $I(t)=I_0\exp(-t/\tau)^{13,14}$ 描述，這裡的 I_0 為初始強度， τ 為衰減時間常數，即載子生命期。圖 4-4-2 為成長中斷時間 5 秒和 15 秒樣品的衰減時間常數隨不同光激螢光能量位置的實驗數據，並由InGaAs光二極體所量測得到時間積分光激螢光光譜譜線，也同樣表示於圖 4-4-2 中。數據中顯示，成長中斷 5 秒和 15 秒樣品，在激發螢光能量各別超過 0.76eV, 0.71 eV時，其衰減時間開始遞減。

隨著光激發螢光能量增加而生命週期遞減，是典型的侷限效應 (localization effect)。由螢光過程衰變差異，如圖 4-4-2 得知，隨著光激發螢光能量增加，受侷限的電洞較容易從高能量位置轉移到低能量位置，而不是直接與電子再復合。假設侷限態密度正比 $\exp(-E/E_0)$ ，則對不同光激螢光能量位置的載子生命期 $\tau(E)$ ，如下式：

$$\tau(E) = \tau_{\text{rad}} / \{1 + \exp[(E - E_{\text{me}})/E_0]\} \quad (4.4.1)$$

其中 τ_{rad} 是輻射載子生命期(radiative lifetime)， E_{me} 是漂移邊界 (mobility edge)能量，當高於漂移邊界代表載子做橫向轉移的機率大於復合發光的機率，能量 E_0 是侷限深度(localization depth)，代表深層受子位階的平均侷限能量。基於(4.4.1)式，可以模擬出 τ_{rad} 、 E_{me} 及 E_0 。成長中斷時間 5 秒的樣品其 τ_{rad} 、 E_{me} 及 E_0 分別為 410ps、0.78eV和 6meV。

而成長中斷時間 15 秒的樣品其 τ_{rad} 、 E_{me} 及 E_0 分別為 450ps、0.75eV和 19meV。



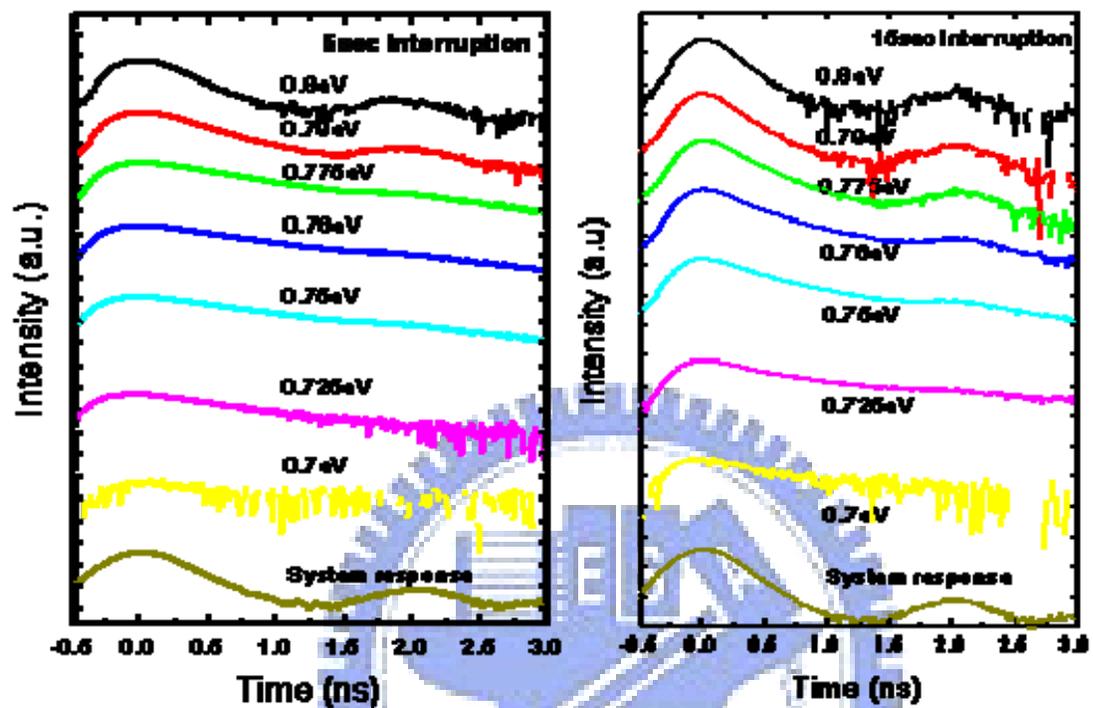


圖4-4-1 低溫時間解析光激發螢光光譜圖

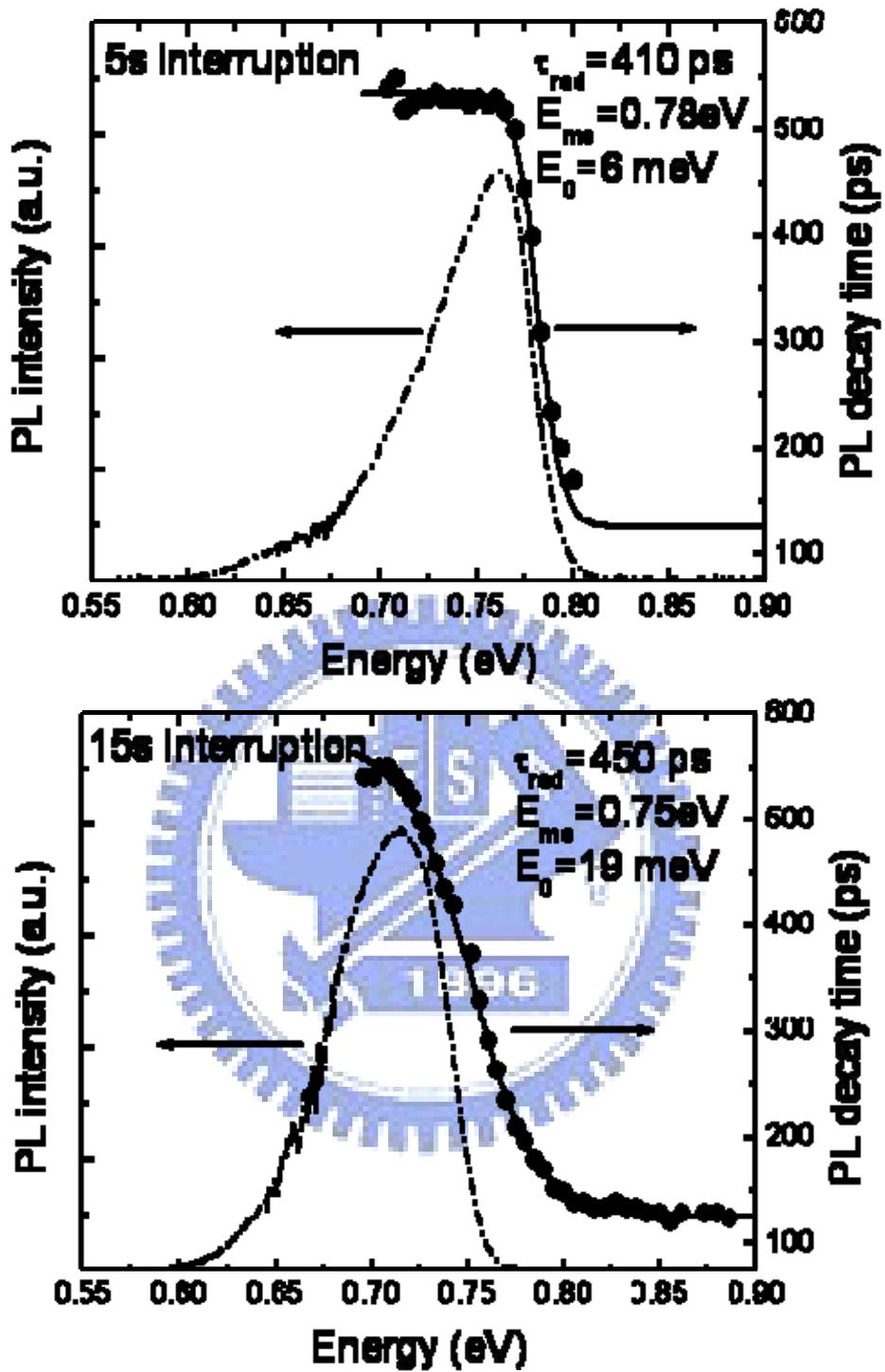


圖4-4-2 樣品衰減時間常數隨不同光激螢光能量位置光譜圖

第五章 結論

本論文主要利用原子力顯微鏡 (AFM)、掃式顯微鏡(SEM)與光激螢光光譜 (PL) 來探討三族(TMIn)中斷時間對氮化銦奈米粒的表面形貌與光學性質的影響。這些樣品是由有機金屬化學氣相沈積 (MOCVD) 所成長，利用成長中斷法(Growth interruption) 在長晶溫度為 700°C ，成長氮化銦的奈米點。我們證明在每週期中斷三族時間 15 秒過後，並重複 45 次週期，成功抑制金屬液滴(Indium droplet)的形成。

在成長中斷時間 15 秒後的樣品，其氮化銦奈米粒，在低溫(13K)光激螢光光譜譜峰能量位置為 0.71eV 。此結果據我們所知已不遜於世界級水準。

此外，由溫度 13K 到 300K 的變溫光激螢光光譜量測中，發現在成長中斷時間 15 秒後的樣品，有“s-shaped”的光譜譜峰能量變化，推論此變化，可能由靠近價帶的深層受子能階(deep acceptor level)所主導。

參考文獻

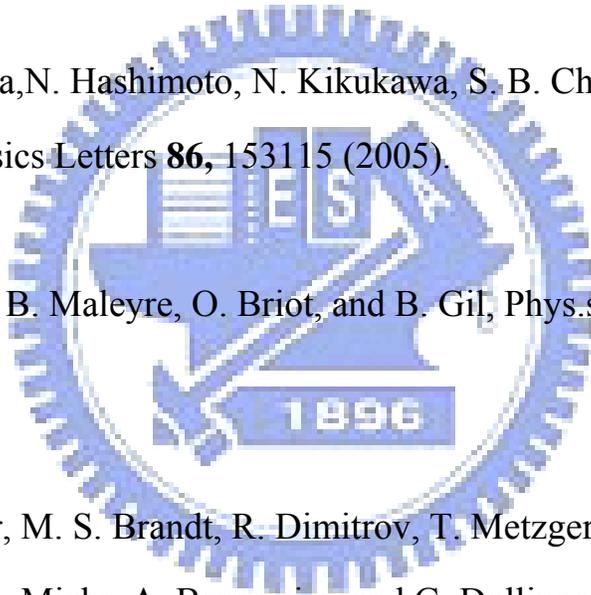
1. B. Arnaudov, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, W. J. Schaff, H. Amano, and I. Akasaki, *Physical Review B* **69**, - (2004).]
2. S. Gwo, C. L. Wu, C. H. Shen, W. H. Chang, T. M. Hsu, J. S. Wang, and J. T. Hsu, *Applied Physics Letters* **84**, 3765-3767 (2004).
3. T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, *Applied Physics Letters* **81**, 1246-1248 (2002).
4. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Applied Physics Letters* **80**, 3967-3969 (2002).
5. S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **32**, L8-L11 (1993).
6. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Japanese Journal of Applied*

Physics Part 2-Letters **35**, L74-L76 (1996).

7. W. C. Ke, C. P. Fu, C. Y. Chen, L. Lee, C. S. Ku, W. C. Chou, W. H. Chang, M. C. Lee, W. K. Chen, W. J. Lin, and Y. C. Cheng, Applied Physics Letters **88**, - (2006).
8. For a review, see, for example, A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, Journal of Applied Physics **94**, 2779-2808 (2003).
9. E. Dimakis, G. Konstantinidis, K. Tsagaraki, A. Adikimenakis, E. Iliopoulos, and A. Georgakilas, Superlattices and Microstructures **36**, 497-507 (2004).
10. M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, Applied Physics Letters **72**, 350-352 (1998).
11. J. C. Ho, P. Specht, Q. Yang, X. Xu, D. Hao, and E. R. Weber, Journal of Applied Physics **98**, 093712 (2005).
12. O. V. Bord, R. A. Talalaev, S. Y. Karpov, and Y. N. Makarov, Phys. Stat. Sol. (a) **176**, 297 (1999)
13. C. Kruse, S. Einfeldt, T. Bottcher, D. Hommel, D. Rudloff, and J.

Christen, Applied Physics Letters **78**, 3827-3829 (2001).

14. H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, and C. E. Stutz, Applied Physics Letters **82**, 1736-1738 (2003).
15. Y. F. Ng, Y. G. Cao, M. H. Xie,^{a)} X. L. Wang,^{b)} and S. Y. Tong^{c)} Applied Physics Letters **81**, 3960 (2002).
16. A. Yoshikawa, N. Hashimoto, N. Kikukawa, S. B. Che, and Y. Ishitanib, Applied Physics Letters **86**, 153115 (2005).
17. S. Ruffenach, B. Maleyre, O. Briot, and B. Gil, Phys.stat.sol.(c) 2,826(2005.)
18. O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, and G. Dollinger, Journal of Vacuum Science & Technology B 14, 3532-3542 (1996).
19. S. Keller, I. Ben-yaacov, S. P. Denvers, and U. K. Mishra, Proceedings of the International Workshop on Nitride semiconductors (IWN' 2000), Nagoya, Japan, September 24-27, 2000, IPAP conference series 1, p.233
20. J. C. Ho, P. Specht, Q. Yang, X. Xu, D. Hao, and E. R. Weber, J. Appl.



Phys. **98**, 093712 (2005)

21. C. Kruse, S. Einfeldt, T. Bottcher, D. Hommel, D. Rudloff, and J. Christen, Applied Physics Letters **78**, 3827-3829 (2001).

22. A. Pelli, K. Saarinen, F. Tuomisto, S. Ruffenach, and O. Briot, Appl. Phys. Lett. **89**, 011911 (2006)

