


國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

調變五三比對成長氮化銦奈米點之研究



Anomalous behaviors of InN nano-dots  
growth against V/III ratio prepared by  
MOCVD

研究生：王仕銘

指導教授：陳衛國 教授

中華民國九十七年八月

調變五三比對成長氮化銦奈米點之研究

Anomalous behaviors of InN nano-dot growth against V/III  
ratio prepared by MOCVD

研究生：王仕銘

Student : Shih-Ming Wang

指導教授：陳衛國 教授

Advisor : Prof. Wei-Kuo Chen



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

中華民國九十七年八月

# 調變五三比對成長氮化銦奈米點之研究

研究生：王仕銘

指導教授：陳衛國 教授

國立交通大學  
電子物理研究所

## 中文摘要

以有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD) 方式成長低五三比 500 到 30000 的氮化銦奈米點結構，藉由原子力顯微鏡 (AFM)、光激螢光光譜 (PL) 的量測，分析奈米點表面形貌與光性。在 AFM 形貌圖下，觀察到五三比 10000 前後形貌與體積有急遽且不尋常的變化，這個結果與光激螢光光譜的峰值能量與半高寬的分界是相同的。我們推測在 10000 前後因為表面是否形成銦的雙原子層 (In-bilayer)，使得表面能改變而導致如此戲劇性地變化。成長速率部份，使用熱力學平衡模型模擬成長時的情況，在 650°C 下氮氣分解率不是定值。在我們的研究中，氮氣對氮化銦的侵蝕 (etching) 扮演影響成長速率中相當重要的角色。在光性的部份，五三比 6000 擁有最佳的光性品質 (FWHM~48meV)，因此，我們認為在 650°C 的成長溫度使用較低的五三比會有較良好的結構與光性。

# Anomalous behaviors of InN nano-dots growth against V/III ratio prepared by MOCVD

Student : Shih-Ming Wang

Advisor : Prof. Wei-Kuo Chen

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

Atomic force microscopy (AFM) and photoluminescence (PL) measurements were used to investigate the optical properties and morphology of InN nanodots prepared by MOCVD epitaxy at V/III ratio 500-30000. Morphology and dot volume have anomalous behaviors at V/III ratio  $\sim 10000$ , the same V/III ratio of demarcation was observed for PL peak energy and FWHM. We refer the results to whether In-bilayer formed at surface or not. The dramatic results attribute to different surface free energy. Concerning the growth rate, we simulated by thermodynamic equilibrium model, decomposition rate are not constant at  $650^{\circ}\text{C}$ . In our research, hydrogen play an important role at etching of InN growth. Concerning the optical properties, the best quality appear at V/III=6000 (FWHM $\sim 48\text{meV}$ ) . For this reason, we think that better optical

quality and structure come out from low V/III ratio at 650°C.



## 致謝

在交大碩士班的日子即將劃下句點，我覺得在人生中是很有意義的一個階段。首先我要感謝陳衛國老師不論在論文還是處事上皆能對我細心和耐心的教導，讓我了解面對論文要嚴謹、對待事物要用心；再者要感謝李明知老師、張文豪老師、周武清老師在論文上的幫助與指導，使我更清楚自己的邏輯上是否合理。雖然我完成的只是一本碩士論文，但是學到的是受用一生的東西：過去的讀書方式總是埋首苦讀，只要我肯努力總有收穫，但是從碩士生涯中我了解到團隊合作才是與現實社會接軌的不二法門，只要用對方式，一加一肯定可以大於二。

接著，我要感謝指導我的博士班學姊少甫，她是跟我一起推動這篇論文的工作者，給了我許多實質上的意見和幫忙。我要祝她在博士的生涯能如倒吃甘蔗般越來越順利。在口試前的日子裡，身理和心理特別的煎熬，我要特別感謝阿賢和小周在我需要的時候給我的鼓勵和幫助。

老實說碩士生涯是苦悶但充實的，但是苦悶中也不乏歡樂，感謝昱安和儀哲帶給我許多的歡笑。很慶幸能在一個擁有二十幾個人的實驗室裡，讓不甘寂寞的我能夠很快樂地過碩士生生涯，感謝李寧學長、京玉學長、林萱學姊、子德、毛頭、膺中、老包、老王、威宇、小豪、大雄、鴻彰和姝予，陪伴我渡過人生中難忘的一段日子。

最後我要感謝我的爸媽，他們給我義無反顧的支持，讓我在心情低落時有個最最安心的避風港，老爸和老媽我愛你們。

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
第二章 理論背景.....	5
2-1 X 光繞射理論.....	5
2-2 光激螢光光譜基本理論.....	8
第三章 實驗方法.....	11
3-1 樣品製備.....	11
3-2 原子力顯微鏡 (AFM) .....	13
3-3 光激螢光系統 (PL) .....	18
第四章 結果與討論.....	20
4-1 氮化銦奈米點表面形貌.....	23
4-2 成長速率與模擬方法.....	39

4-3 低溫光激螢光光譜.....	52
第五章 結論.....	55
參考文獻.....	57





## 圖目錄

圖 1-1	三族氮化物的能隙隨 a 軸晶格常數變化的關係圖.....	4
圖 2-1	X 光在晶體內的幾何關係圖.....	7
圖 2-2	電子電洞對直接能隙躍遷.....	10
圖 3-1	氮化銦奈米點樣品結構示意圖.....	12
圖 3-2	原子間的作用力凡得瓦力示意圖.....	17
圖 3-3	原子力顯微鏡的架構簡圖.....	17
圖 3-4	光激螢光系統架構圖.....	19
圖 4-1	Yamamoto 團隊研究成長速率隨不同 TMIn 提供的變化關係.....	31
圖 4-2	Briot 團隊研究成長速率隨不同五三比提供的變化關係.....	31
圖 4-3	成長效率對溫度倒數的關係圖.....	32
圖 4-4	柯文政博士高溫成長奈米點光性研究.....	32
圖 4-5	Tg=15 分鐘不同五三比成長氮化銦奈米點的 AFM 形貌.....	33
圖 4-6	Tg=6 分鐘不同五三比成長氮化銦奈米點的 AFM 形貌.....	33
圖 4-7	氮化銦奈米點密度對五三比的關係圖.....	34
圖 4-8	簡化單顆體積對五三比的關係圖.....	34

圖 4-9	五三比 500 和 30000 濕蝕刻前後的 AFM 形貌圖.....	35
圖 4-10	形成能對銦原子的化學位勢變化關係圖.....	36
圖 4-11	鎵的雙層吸附原子表面能對晶格常數的關係圖.....	37
圖 4-12	奈米點幾何圖形.....	37
圖 4-13	成長速率對五三比的關係圖.....	48
圖 4-14	X-ray 繞射強度對 $2\theta$ 作圖.....	48
圖 4-15	邊界層模型與邊界層定義示意圖.....	49
圖 4-16	驅動力隨五三比的變化.....	49
圖 4-17	氫氣分解率隨五三比的變化.....	50
圖 4-18	氫氣分壓與成長速率隨五三比的變化.....	50
圖 4-19	各個成分元素的分壓隨五三比的變化.....	51
圖 4-20	在 $650^{\circ}\text{C}$ 成長五三比從 500 到 30000 樣品(a)PL 光譜圖；(b)相對強度；(c)單位厚度發光強度.....	54
圖 4-21	光譜峰值能量 (Peak energy) 和光譜半高寬 (FWHM) 隨五三比從變化關係圖.....	54

## 表目錄

表 2-1	常見的晶格結構相消條件.....	7
表 4-1	不同五三比樣品平均高度與寬度統計.....	38
表 4-2	VW 和 SK 成長模式的表面能條件.....	38



# 第一章 緒論

過去的幾年來，氮化銦 (InN) 的材料的研究廣泛受到大家的重視。這是由於氮化銦的電子有效質量相當低，約為 0.042~0.070 個電子質量 ( $m_0$ )，因此，相較於氮化鎵漂移速度 (GaN,  $2.9 \times 10^7$  cm/s)、氮化鋁 (AlN,  $1.7 \times 10^7$  cm/s)、砷化鎵 (GaAs,  $1.6 \times 10^7$  cm/s)，InN ( $4.2 \times 10^7$  cm/s) 的傳輸特性優於其他三者[1]。且 InN 比 GaAs 可使用在較寬廣的溫度範圍 (150K~500K)，摻雜濃度 (doping concentration) 也可高達  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>[2]，這個優勢使得 InN 更適合作為高速元件的材料。由於分子束磊晶 (MBE) 和有機化學氣相沉積 (MOCVD) 磊晶技術的成熟，可獲得結晶性較佳的樣品以供研究。氮化銦六角結構 (wurtzite) 的能隙 (band gap,  $E_g$ ) 由原先認為 2.0eV[3,4]，大幅修正到目前公認氮化銦薄膜的能隙約為 0.69eV[5-8]。

氮化銦的能隙修正到 0.69eV 的結果相當振奮人心。因為同是烏采 (wurtzite) 結構的 AlN ( $E_g=6.2$ eV)、GaN ( $E_g=3.4$ eV) 形成直接能隙範圍從 0.69eV~6.2eV (圖 1.1)，這些合金的發光波段，能夠涵蓋從紅外、可見一直到紫外光的波段。所以能夠廣泛地應用於微波通訊 ( $1.3 \mu\text{m} \sim 1.55 \mu\text{m}$ ) 與發光波段從微波到紫外光的光電元件[9][10]。尤其是從可見到紫外光波段的發光二極體 (light emitting diode, LED)，其應用於大型的螢幕顯像、交通號誌燈、汽車車尾燈、手機背光模組等等。甚至在 5~20 年內會有較省電

且價格合理且的白光 LED 作為室內照明設備[11]。

因應能源逐漸短缺與高物價的時代來臨，開發自然又環保的能源是刻不容緩的議題。太陽能是個相當切合的能源，而氮化銦鎵 ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) 的合金隨著銦組成的增加而從能隙 3.4eV 降低到 0.69eV，如果能夠適當地調變合金比例，將之長成堆疊的薄膜結構，可以涵蓋太陽所發出的主要波段，藉以吸收太陽光子能量，以高效率的方式轉換為電能儲存，因此氮化銦鎵是個相當適合作為太陽能電池 (solar cell) 的材料。

除了三維的塊材成長外，利用成長技術限制電子在半導體中運動的維度，尚還有一維、二維與零維這三種。一維所代表的結構為奈米線與奈米柱，二維為量子井薄膜、而零維材料稱之為量子點。近年來有許多的團隊投入與低維度結構的研究，而我們的團隊致力於氮化銦奈米點的研究。由於奈米點能將電子電洞限制於奈米尺度範圍，使得電子和電洞更容易複合發光，提升發光效率。進一步甚至可用於雷射二極體 (Laser diode, LDs) 和單光子發射器、偵測器 (single photon emitter、detector)。

以有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD) 的方式成長氮化銦，經由理論計算，成長 InN 時經氮氣的平衡氣壓相當高，在 500°C 約為 0.18bar，當成長溫度升到 600°C 氮氣的平衡氣壓約 20bar[12]。溫度越高氮氣的平衡氣壓越高，使得 InN 中的氮很容易跑掉。再加上 In-N 的鍵能 (bond energy) 約為 1.98eV，不像 Al-N (2.88eV) 以及 Ga-N (2.2eV) 有較佳的熱穩定性[13]，

使得氮原子被分解而離開氮化銦表面的溫度相當低 ( $520\sim 550^{\circ}\text{C}$ )，而銦原子的脫逸現象 (In desorption) 約發生在  $650^{\circ}\text{C}$  以上[14]。因此，氮化銦常在較低溫下成長 (低於  $650^{\circ}\text{C}$ )。但五族的原料氨氣 ( $\text{NH}_3$ ) 在  $400^{\circ}\text{C}$  以上才開始裂解[12]，如果低於  $400^{\circ}\text{C}$ ，會導致氮的來源缺乏而形成滴狀金屬銦 (In droplet)。所以 InN 能夠使用的成長溫度區間相當窄，大約界於  $400^{\circ}\text{C}$ - $650^{\circ}\text{C}$  之間，雖然氨氣的有效裂解量會隨溫度增加而提高，但是在  $600^{\circ}\text{C}$  以下氨氣 ( $\text{NH}_3$ ) 的分解率仍然相當的低(active 的量 $<4\%$ )，導致五族提供量不足。因此，為了提高五族的來源，除了可以使用較高的溫度成長外，還可使用高的五三比 (V/III ratio) 成長，一般成長氮化銦的五三比介於 30000~660000 之間，並伴隨著相當低的成長速率 (growth rate) 約  $0.16\sim 3.33\text{nm}/\text{min}$ [15]。而五三比低於 30000 以下，僅有 Briot 和 Yamamoto 等少數團隊對薄膜有零星的研究，尚缺乏奈米點完整的系列研究。於是我們選擇成長五三比 500~30000 之間的九片氮化銦奈米點樣品，討論五三比對表面形貌以及基本的光學特性的影響。

本論文中，我們會在第二章中簡介 X-ray 繞射以及低溫光激螢光光譜 (photoluminescence, 簡稱 PL) 相關的理論，如電子電洞復合機制、布拉格繞射理論。第三章為奈米點的製備與實驗儀器，包含原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, 簡稱為 AFM)、與 PL。第四章分析及討論不同五三比對氮化銦奈米點形貌、大小以及光學特性的影響。最後在第五章總結此實驗

的結果。

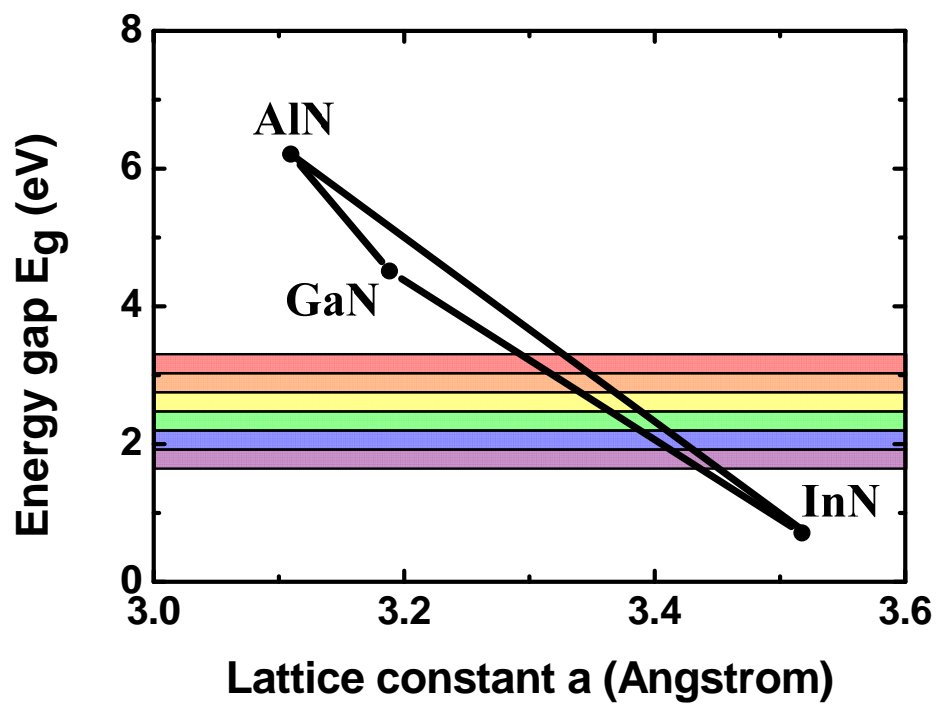


圖1.1 三族氮化物的能隙 ( $E_g$ ) 隨a軸晶格常數變化的關係圖。



## 第二章 理論背景

### 2-1 X 光繞射原理

X光繞射 (X-ray diffraction) 是一種非破壞性的檢測晶體結構技術，從 X光繞射實驗中的繞射峰位置 $2\theta$ 和強度，可推測晶體晶胞形狀大小 (晶格常數)、以及晶體內部組成原子種類及位置。隨材料之晶體結構與組成變化，每個晶體此兩項資料各不相同，正如同人類的指紋一樣。因此可以利用X光的繞射分析來決定我們樣品結構中可能的材料種類和晶型。

1913 年布拉格父子在從事晶體結構分析實驗中，從散射X光的分佈情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉。滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律 (圖2.1)。

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

我們實驗所使用的X光靶材為銅，銅的 $K\alpha$ 的波長 $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ，不同的晶體結構倒晶格晶面間距 $d_{hkl}$ 會有所差異， $(h\ k\ l)$ 為平面的米勒指數 (Miller index) 因此會有不同組合之繞射角 $\{2\theta_{hkl}\}$ 。氮化鈮屬於六方晶系

(Hexagonal) 其倒晶格晶面間距 $d_{hkl}$ 為 (2) 式所示：

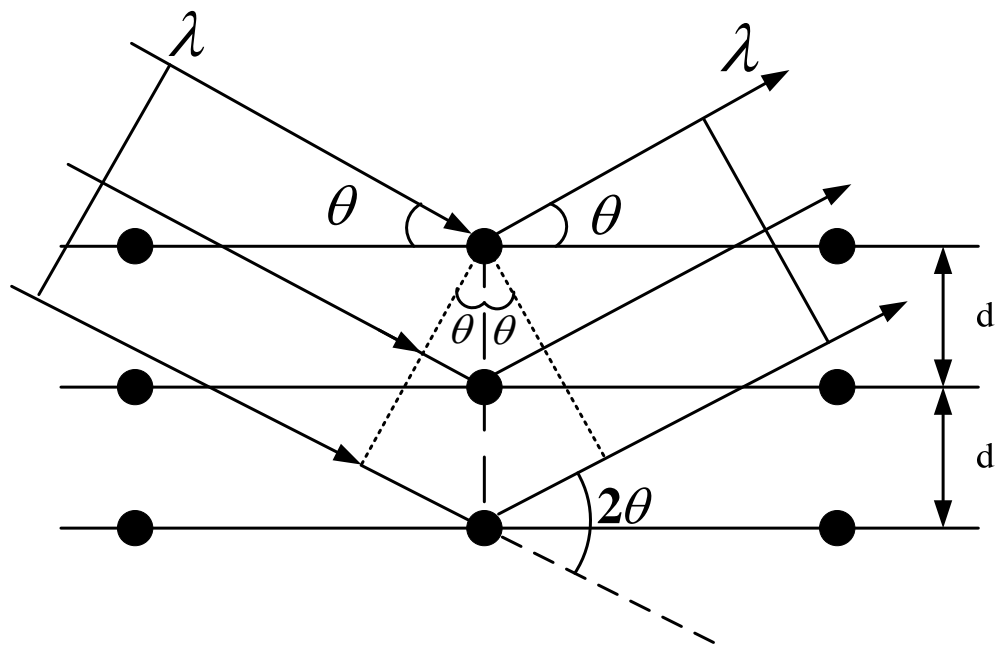
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

繞射的發生，除了必須滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性影響。當晶



胞內所含原子數目不只一個時，由於這些原子彼此的對稱關係，而限制了某些繞射的發生，稱為消光條件（Extinction Conditions）表2.1為常見之例子。故當近乎單波長之X光照射晶體時，只有在某些特定的入射角才會出現繞射波，這主要是決定於晶胞的形狀、大小及對稱性。此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對X光散能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。

利用X光繞射實驗來檢測樣品， $2\theta$ 的掃描範圍為 $30^\circ\sim 42^\circ$ 之間，我們可以檢查在 $\sim 31.3^\circ$ 、 $\sim 33^\circ$ 、 $\sim 34.5^\circ$ 和 $41.7^\circ$ ，分別是否有氮化鈮(0002)面、金屬鈮(10-1)面、氮化鎳(0002)面、藍寶石基板（sapphire）(0004)面的訊號，以藍寶石基板的強度來校正樣品角度偏移量，而氮化鈮的強弱可以間接比較奈米點總體積的多寡，鈮的訊號則是用以檢測有否形成滴狀金屬鈮或者金屬鈮堆疊在氮化鈮裡的結構。



$\lambda$  : 入射 X 光波長， $d$  : 反射面原子間距離

$\theta$  : 入射方向與反射面間的夾角

圖 2.1 X 光在晶體內的幾何關係圖。

Bravais lattice	相消條件
體心立方 BCC	$h+k+l=$ 偶數
面心立方 FCC	$h,k,l$ 全奇或全偶
六方最密堆積 HCP	$h+k+l=3n$

表 2.1 常見的晶格結構相消條件。

## 2-2 光激螢光光譜基本理論

光激螢光光譜 ( photoluminescence, 簡稱 PL ) 是一種簡單且不具有破壞性檢測半導體光性的方法，其原理是量測材料內電子電洞對的復合產生螢光，而得出螢光強度對能量分布的譜圖。由光譜的峰值我們可以推估材料的能隙，而譜線的半高寬則反應出晶格結構優劣與否。變溫量測光激螢光光譜 ( temperature dependent photoluminescence ) 可以進一步了解在不同環境溫度下，載子在半導體內能量分布的狀況。當一道能量大於或等於半導體能隙的雷射光入射在材料上，在價電帶 ( valance band ) 的電子因入射光子給予足夠能量，所以能夠躍遷過半導體的能隙激發到導電帶 ( conduction band )。接著透過聲子與載子間的相互作用，可使導電帶的電子與價電帶的電洞在能帶邊緣附近重新分布，最後則因電子與電洞重新結合而產生螢光。若半導體中存在缺陷 ( defect ) 與雜質 ( impurity )，因為缺陷與雜質有可能成為非輻射復合中心 ( non-radiative centers )，當電子與電洞在此非輻射復合中心復合時並不會放出光子，所以半導體的發光效益會因非輻射復合中心數量增多而變差。電子與電洞在不同躍遷的情況下，則會直接反映在光譜譜線上，電子電洞對躍遷主要可以分為：輻射躍遷 ( radiative transition ) 與非輻射躍 ( non-radiative transition )，因為實驗只討論輻射躍遷的部分，這此狀況作討論。

- **輻射躍遷 ( radiative transition ) :**

電子由高能態掉落到低能態，不管是本徵態或是雜質態都有可能會發出

光子，這種躍遷稱作輻射躍遷；而不同的輻射躍遷方式會導釋放不同能量的光子。以下簡介兩種不同輻射躍遷的情況。

### (1) 帶間躍遷 (band to band transition)

帶間躍遷通常發生在能帶結構為直接能隙 (direct bandgap) 的半導體上，被雷射光激發的電子與電洞會分佈在導電帶最底部與價電帶的最頂部，如圖2.2。接著電子與電洞對會以高效率的方式相互結合並放出螢光。而此種電子與電洞對復合的復合率是正比於電子與電洞濃度的乘積，也就是說當半導體內的載子濃度較多會有較快的復合率。

### (2) 激子躍遷 (exciton transition)

導電帶的電子與價電帶的電洞彼此之間因受到庫倫力的作用而形成電子電洞對稱之為激子 (exciton)。激子躍遷能量為  $h\nu = E_g - E_n$ ，其中  $h$  為普朗克常數 (Planck's constant)， $\nu$  為光子頻率， $E_g$  為半導體能隙， $E_n$  為激子的束縛能。

$E_n$  的數學形式為

$$E_n = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (3)$$

$\mu$  為有效縮減質量 (reduced mass)， $n$  為量子數 (quantum number)， $\epsilon$  為介電常數 (dielectric constant)。

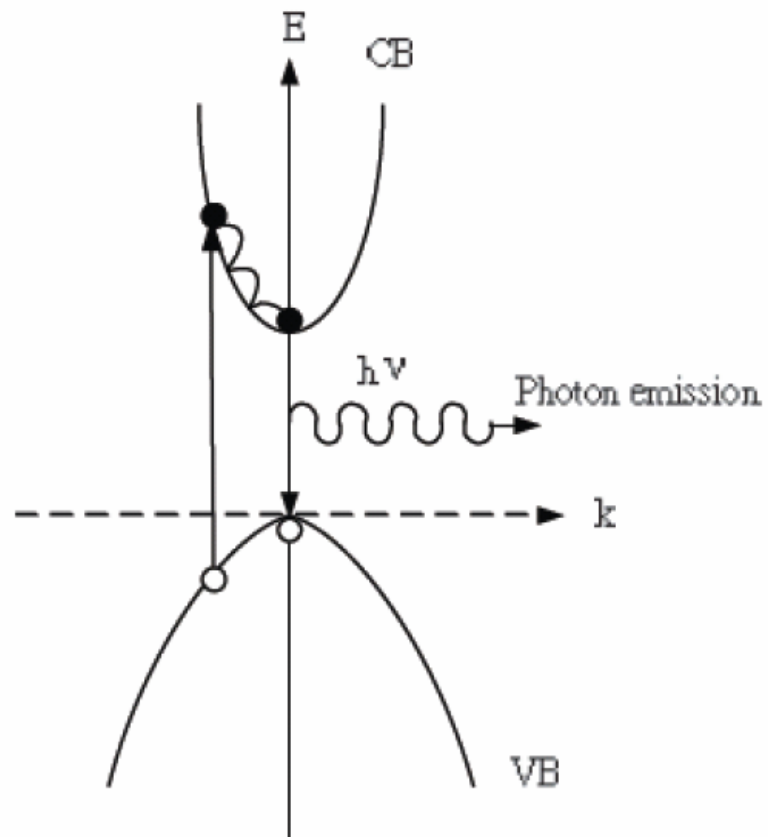


圖 2.2 電子電洞對直接能隙躍遷關係



## 第三章 實驗方法

### 3-1 樣品製備

本團隊以有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD) 的方式成長氮化銦奈米點的結構。三族和五族的來源為三甲基鎵 (Trimethylgallium, 簡寫為 TMGa)、三甲基銦 (Trimethylindium, 簡寫為 TMIIn); 五族的來源為氨氣 ( $\text{NH}_3$ )。成長的順序如樣品的結構示意圖 (圖 3.1) 所示。我們以 c 面藍寶石 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 作為基板, 在  $1130^\circ\text{C}$  通入  $\text{NH}_3$  作氮化 (nitridation); 接著成長  $520^\circ\text{C}$  的氮化鎵成核層  $25\text{nm}$  ( $520^\circ\text{C}$ 、 $25\text{nm}$  GaN buffer layer); 再成長  $1120^\circ\text{C}$  的氮化鎵緩衝層  $1\mu\text{m}$  ( $1130^\circ\text{C}$ 、 $1\mu\text{m}$  GaN nucleation layer); 最後, 於  $650^\circ\text{C}$  下成長五三比分別為 500、1000、3000、6000、10000、12000、15000、20000 與 30000 共九片的氮化銦奈米點。

以下為成長時的條件：

- 反應腔體壓力：200mbar
- 成長時間：15 分鐘
- 載流氣體：氮氣 (總流量為 9000 SCCM, SCCM 表示在標準狀態下, 每分鐘流入多少立方公分的氣體)
- 三族流量：TMIIn 50 SCCM ( $\sim 4\mu\text{mol}/\text{min}$ )
- 五族流量： $\text{NH}_3$  45~2700 SCCM ( $2000$ - $120000\mu\text{mol}/\text{min}$ )

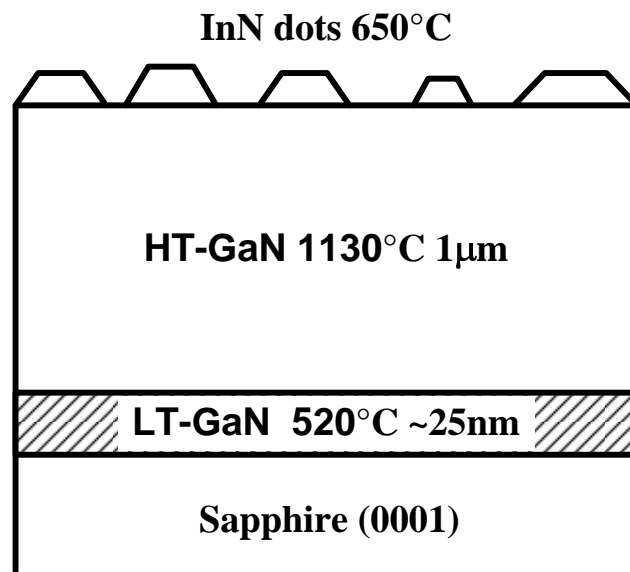


圖 3.1 氮化銦奈米點樣品結構示意圖



### 3-2 原子力顯微鏡 (AFM)

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)是由IBM 公司 Binnig 與史丹佛大學的Quate 於一九八五年所開發，是利用原子之間的凡得瓦力 (Van Der Waals force) 作用來呈現樣品的表面特性。假設兩個原子間，一個是在懸桿 (cantilever) 的探針尖端，另一個是在樣品表面，它們之間的作用力會隨距離的改變來變化，其作用力與距離的關係如圖3.2[39]所示，當原子間的距離相當靠近時，彼此電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以整個淨力表現為斥力的作用，反之若兩原子分開有一定距離時，其電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力作用，故整個淨力表現為引力的作用。

若以能量的角度來看，這種原子與原子之間的距離與彼此之間能量的大小也可從Lennard-Jones 的公式中到另一種印證。

$$E^{pair}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中  $\sigma$  : 原子的直徑  
 $r$  : 原子間的距離

我們使用NT-MDT SOLVER P47H的原子力顯微鏡系統量測氮化鈾奈米點的表面形貌。其架構圖如圖3.3[39]所示，架構上可分成三個部分：偵測力量部分 (Force sensing part)、偵測位置部分 (Position sensing part)、回饋系統 (Feedback system)。

1. 偵測位置部分：在AFM 系統中，所要感測的力是原子與原子之的凡得



瓦力。所以在本系統中是使用微小懸臂 (cantilever) 來感測原子之間力的變化量。這微小懸臂有一定的規格，例如：長度、寬度、彈力係數以及針尖的形狀，這些規格的選擇是依照樣品的特性以及操作模式的不同，就會不同的探針的選擇。

2. 偵測力量部分：在AFM 系統中，當針尖與樣品之間有了交互作用之後，會使得懸臂擺動，所以當雷射照射在懸臂的末端時，其反射光的位置也會因為懸臂擺動而有所改變，這就造成偏移量的產生。系統中是依靠位置靈敏光偵測器 (position-sensitive photo detector，簡寫PSPD)，將偏移量記錄下並轉換成電的信號，以供掃描偵測處理器 (scanning probe method processor) 系統作信號的處理。
3. 回饋系統：在AFM系統中，將信號經由位置靈敏光偵測器取入之後，在回饋系統中會將此信號當作回饋信號，作為內部的調整，這會驅使掃描頭 (scanner) 做適當的移動，以達成系統的設定。

如果操作模式是以針尖與樣品之間的作用力形式來做分類，當兩者之間為斥力作用，為接觸式 (contact-mode)；若是引力作用，則是非接觸式 (non-contact mode) 下。介於兩者之間也就是所謂的半接觸式 (semi-contact mode)。

1. 非接觸模式：

利用針尖原子與樣品表面原子之間的斥力作用範圍，也就是說探針直接與樣品以物理接觸方式呈現樣品表面形貌。然而表面形貌的呈現乃是位置

靈敏光偵測器以偵測懸臂的偏折量所推算出來的。以位置靈敏光偵測器所偵測到的偏移量來呈現樣品表面形貌又可延伸出兩種操作方式：

(1) 定力模式 (Constant force mode)：在此模式中，懸臂的偏移量被當作回饋訊號，這信號促使掃描頭在z 軸上下移動來保持原來設定值的一定，同時也利用scanner的移動量來把樣品表面形貌呈現出來。

(2) 定高模式 (Constant high mode)：在掃描過程中，掃描頭固定不動並保持在一定的高度，以懸臂在掃描過程中所造成的偏移量，呈現整個樣品的表面形貌。

NT-MDT SOLVER P47H對探針懸臂彎曲角度 ( $\Delta\theta$ ) 的偵測可以精確到0.1秒 ( $1^\circ/3600$ )，探針懸臂的彈力係數 ( $k$ ) 約為5.5~11.5N/m，懸臂長度 ( $L$ ) 約為100~130 $\mu\text{m}$ ，所以經由 $\Delta F = k \times L \times \Delta\theta$ 可推得探針受力的偏移量解析度 ( $\Delta F$ ) 為 $2.7\sim 7.3 \times 10^{-10}$  N。

## 2. 非接觸模式 (Non-contact mode)：

雖然接觸式的掃描能夠獲得較大的凡德瓦力，但相對的比較傷害樣品表面，所以為了避免樣品表面破壞就可以使用非接觸式。首先，保持探針與樣品約幾百奈米，將一個交流電壓 (0.1V) 加在懸臂上，使其在自然共振頻率 ( $\omega_0$ ，150~300kHz) 的狀況下接近樣品，然而在過程中懸臂本身共振頻率會改變，這改變是因為懸臂的共振頻率會因為力量梯度的改變而有不同，在此所指的“力量梯度”是針尖與樣品之間的作用力，而且這之間的作用力會因距離的不同，也會有所不同，由共振頻率的改變與力量梯度的

變化，呈現出樣品表面形貌及物理特性。尖端間的遠距離凡得瓦力（Van der Waal's force），經由  $\Delta F \sim C \times \Delta \theta \times \omega$ ，C是與環境阻尼有關的常數，約為  $\sim 2.9 \times 10^{-10}$  Ns，可推得探針受力的解析度（ $\Delta F$ ）為  $2.1 \sim 4.2 \times 10^{-11}$  N。雖然非接觸式量測對探針受力的解析度較高，但距離樣品較遠，所受樣品作用力也相對減少（ $F \sim 1/r^4$ ），所以為了得到較佳的解析度，必須在真空的環境下量測。

### 3. 輕敲模式（tapping mode）：

輕敲式（也稱為半接觸式）是由非接觸式改良而來，經由增加懸臂的振幅，縮減探針與樣品的距離，以得到較大的樣品作用力，並保留非接觸式量測法，高受力解析度的優點，所以能得到比非接觸式更清晰的樣品表面圖像。而且探針尖端與樣品的接觸較接觸式來的少，所以能避免破壞樣品表面。

我們的研究是使用輕敲式量測樣品形貌，而不使用會磨損樣品表面的接觸式，與探針受力較小的非接觸式量測方法。使用AFM量測氮化銦奈米點的表面形貌，所得到的奈米點形狀、奈米點密度和奈米點大小等數據將在第四章中加以討論。

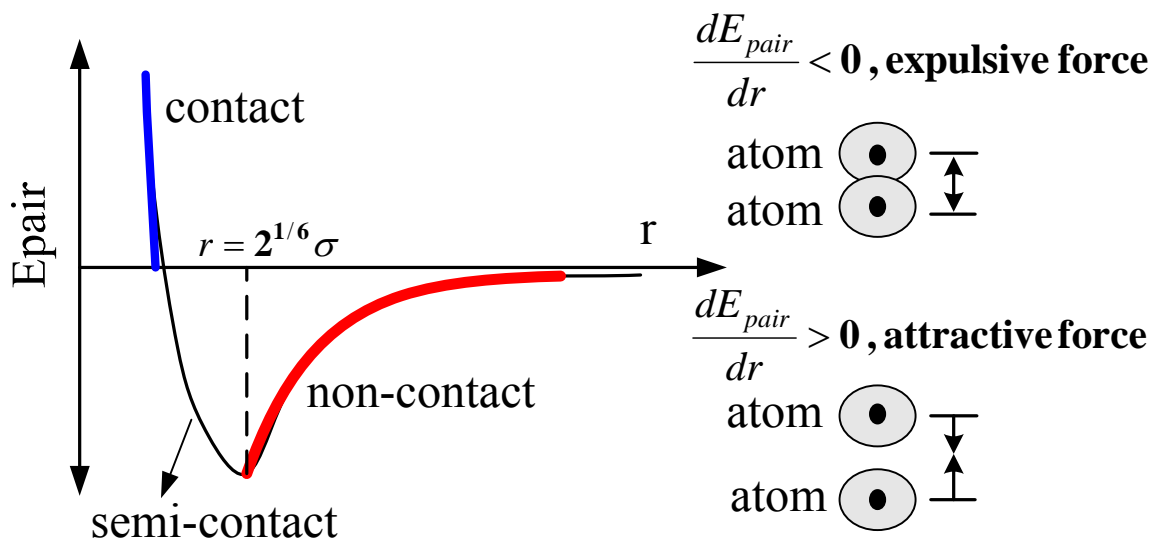


圖 3.2 原子間的作用力凡得瓦力示意圖

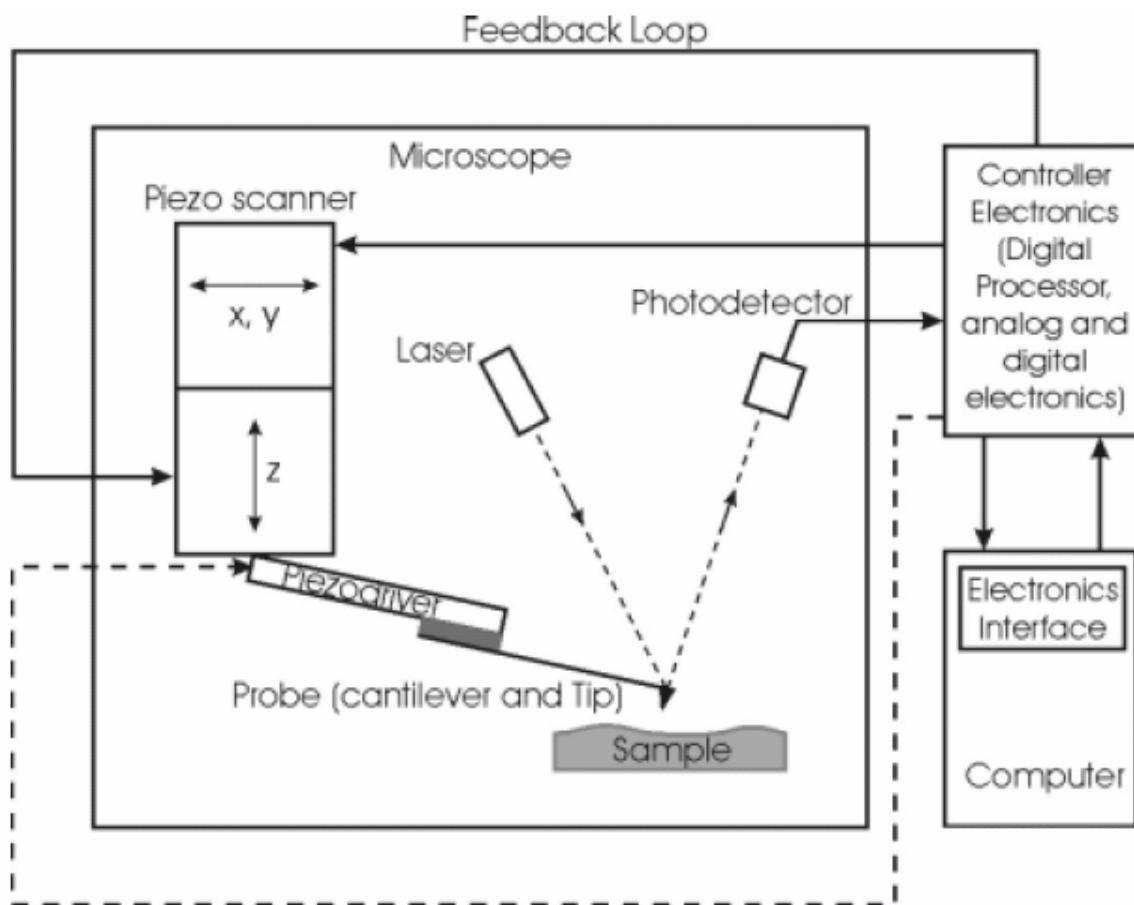


圖 3.3 原子力顯微鏡的架構簡圖 [39]

### 3-3 光激螢光系統

圖3.4為光激螢光系統裝置圖。本系列樣品，用來激發樣品的功率為20mW的325nm氬鎘雷射，雷射光經過截光器(chopper)，接著以焦距為15cm的凸透鏡聚焦，聚焦後所打在待測樣品上的雷射點大小約為 $300\mu\text{m}$ ，接著使用一焦距為5cm的透鏡將螢光會聚至光譜儀(mono-chromator)上，在收進光譜儀前使用一片容許波長大於850nm的濾光片(Long-pass edge filter)，濾掉雜光後的螢光訊號經由InGaAs的光子偵測器感測後，傳送到鎖相放大器(lock-in amplifier)，經過放大後的訊號再經介面卡傳送到電腦，完成訊號的判讀並繪出圖形。

低溫光激螢光光譜量測，為了避免水氣在低溫腔體中結冰影響實驗量測，腔體中的氣壓經由真空馬達抽至壓力為2mtorr，再經由封閉迴路的溫度控制器，放置於13K的低溫腔體中量測。

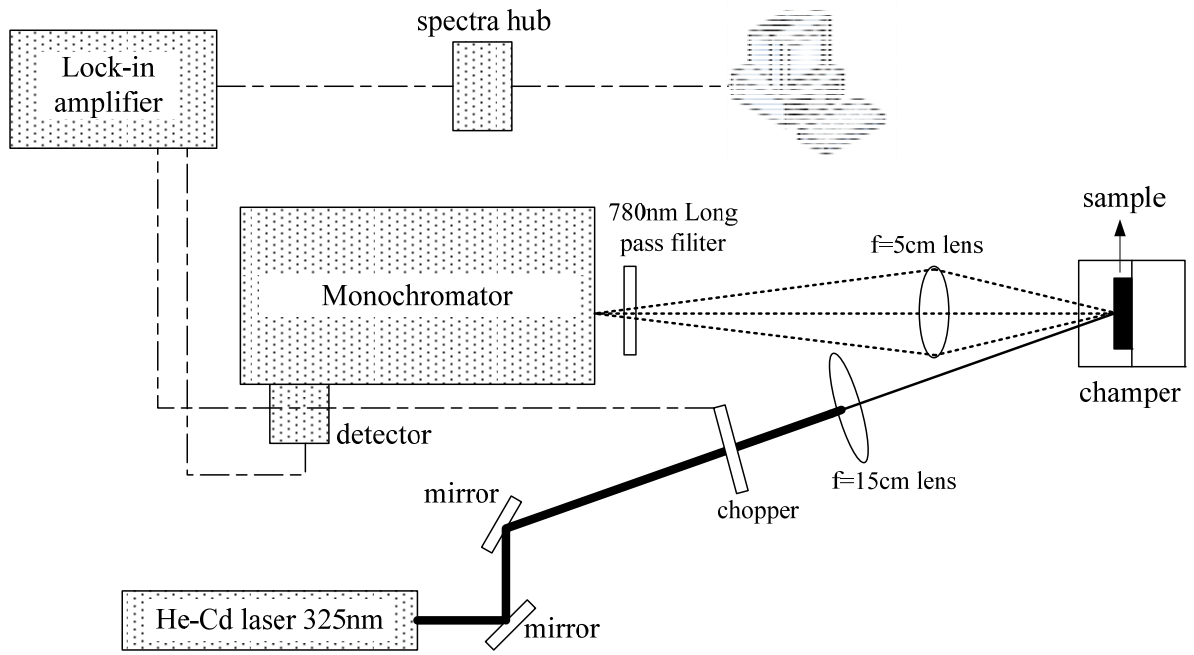


圖 3.4 光激螢光系統架構圖



## 第四章 結果與討論

在本論文中我們以有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD) 的方式成長氮化銦，由於成長氮化銦 (InN) 時氮氣的平衡氣壓相當高，在 500°C 約為 0.18bar，當成長溫度升到 600°C 氮氣的平衡氣壓約 20bar，高於氮化鋁 (AlN) 和氮化鎵 (GaN) 幾個數量級 (圖 1.2) [12]。氮化物半導體中，In-N 的鍵能 (bond energy) 低於 Al-N 和 Ga-N 的鍵能，因此熱穩定性較其他兩者為差；其中 In-N = 1.98eV、Al-N = 2.88eV、Ga-N = 2.2eV [13]，導致氮原子較容易離開氮化銦的表面，使得氮化銦開始分解的溫度較低 (520~550°C)。但五族的原料氨氣 (NH<sub>3</sub>) 在 400°C 以上才開始裂解[12]，如果低於 400°C，會導致氮的來源缺乏而形成滴狀金屬銦 (In droplet)。另一方面，銦原子的脫逸現象 (In desorption) 的溫度較低，約發生在 650°C 以上[14]。因此，一般認為成長氮化銦需要在低於 650°C 下成長。因此 InN 能夠成長的溫度區間相當窄，大約界於 400°C~650°C 之間。雖然氨氣的有效裂解量會隨溫度增加而提高，但是在 600°C 以下氨氣 (NH<sub>3</sub>) 的分解率仍然相當的低，導致五族提供量不足。因此，為了提高五族的來源，除了使用較高的成長溫度外，也可通入較高的五三比 (V/III ratio) 成長。

一般在低於 600°C 時成長氮化銦所使用的五三比相當高，介於 30000~660000，並伴隨著緩慢的成長速率 (growth rate) 約

0.16~3.33nm/min[15]。Matsuoaka 團隊以 MOCVD 方式成長氮化銦，發現在 600°C 以下時，使用高達 16000 的五三比仍然會形成滴狀金屬銦 (Indroplet)，直到五三比大於 80000 才可以成長較平坦的氮化銦薄膜[16]。另外，Yamamoto 團隊曾發表過在 600°C、0.1atm，改變五三比從 7000-75000 (圖 4.1) [17][18]，當溫度低於 600°C 時，氮化銦的成長速率受限於氨氣提供的不足，因此推測是在銦充足 (In-rich) 的情況下。這是由於 500-600°C 時氨氣分解率仍然相當低。但是在 650°C 時，成長速率隨 TMIn 提供是呈線性的關係，這表示在 650°C 下氨氣的分解率大大地被提高，因此可以使用較低的五三比來成長。氨氣分解率大大的提高，一方面是有效地提高氮的來源，另外氨氣所分解的氫氣量也被提高了。因此，在 600°C 以上通入高的五三比，過多的氫氣量可能會導致氨氣對氮化銦產生侵蝕而阻止成長 [19][20]。Yamamoto 團隊認為，在較高的溫度下比較適合使用較低的五三比。

在低五三比區間 (小於 30000) 成長一系列調變五三比氮化銦的論文，僅有 Briot 團隊曾發表過。他們是以 550°C 改變五三比 5000-36000 (改變 NH<sub>3</sub>) 成長氮化銦薄膜 (圖 4.2) [21]，發現成長速率隨五三比增加而降低，而不是一般認為隨五族提供量增加而升高，他們歸因於隨著氨氣的量增加，使得分解所產生的氫氣量多到足以降低氮化銦的成長速率。依照 Briot 團隊研究的結果，五三比低於 5000 的部分成長速率會持續上升、或者五三



比高於 36000 時，成長速率持續下降嗎？

由於五三比是個相當基本且重要的長晶參數，就我們知識所及，氮化銦奈米點在高於 600°C 的條件下，以低五三比來調變的一系列研究尚未被發表，且目前各團隊對於氮氣的分解也不甚了解，因此引起我們對五三比探討的興趣。本論文的成長溫度參考自柯文政博士使用 MOCVD 改變成長溫度的研究 (550~750°C) [22]。從成長效率對溫度倒數的關係圖 (圖 4.3)，發現 600°C~700°C 有較高的成長效率 ( $\sim 10^{13}$  nm<sup>3</sup>/mol)，而銦原子從氮化銦表面脫逸 (evaporation) 的溫度約為 700°C。另外一方面，從低溫 PL 光譜圖 (圖 4.4)，以半高寬 (FWHM) 來決定光性的品質，隨著溫度從 600°C 上升到 700°C，其半高寬從 80meV 逐漸下降到 70meV，當溫度繼續上升，高於 700°C 的樣品 PL 半高寬急遽上升，這意味著當溫度越高光性的品質越佳，但超過 700°C 則是較差的。所以在 600°C~700°C 之間，為了簡化五三比對成長氮化銦奈米點的影響，又能夠避免複雜的熱效應 (thermal effect) 影響，我們選取了成長區間的中間溫度 650°C 來成長。

我們在 650°C 下成長樣品的五三比分別為 500、1000、3000、6000、10000、12000、15000、20000、30000 共九片樣品；藉由原子力顯微鏡 (atomic force microscopy，簡稱為 AFM)、X 光繞射與低溫光激螢光光譜 (photoluminescence，簡稱 PL)，分析不同五三比對氮化銦奈米點形貌、大小以及光學特性的影響，並且在本章節逐一討論。

## 4-1 氮化銦奈米點表面形貌

### 4-1-1 奈米點大小與密度

MOCVD 模式在 650°C 下改變五三比所成長的氮化銦奈米點，圖 4.5 為成長時間為 15 分鐘不同五三比樣品，掃描面積為  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  AFM 的形貌圖。觀察形貌可獲得兩點不假思考的圖像資訊：第一點，隨五三比的改變，奈米點數量在 10000 左右突然改變。五三比 10000 以下奈米點數量很明顯的多於 12000 以上的樣品；第二點，奈米點體積在 10000 附近也有驟然的變化。比較奈米點數量隨五三比的變化，五三比 10000 以下單顆奈米點體積都小於 12000 以上的樣品，我們發現大小跟數量似乎有相關，且分界點都在 10000 和 12000 之間。但是只從 AFM 形貌圖無法獲得分析所需的量化資訊，例如：密度、單顆體積、傾斜面的接觸角等。我們進一步統計奈米點的密度、高度、寬度和接觸角，接下來討論統計與分析的結果。

由氮化銦奈米點密度與五三比的關係（圖4.7），長晶時間（growth time，簡寫為 $t_g$ ）為6分鐘系列的樣品，發現奈米點密度在五三比小於6000時約為 $1.2 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ ，到了五三比10000突然減少到 $1.1 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，前後有一個數量級的急遽變化，為了確認此一現象是否為偶然？另外成長一個長晶時間為15分鐘系列的樣品，發現15分鐘奈米點密度和單顆體積大小隨五三比的變化與6分鐘是類似的（圖4.6），所以在密度急遽變化附近多成長了12000和15000的樣品。觀察15分鐘系列的樣品密度變化，五三比500、1000的奈米點密度

約為 $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，3000和6000約為 $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，到了五三比10000的點比較小 $9.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，也就是說，500~10000間的樣品密度有些微降低的趨勢，當五三比增加到12000時大幅減小到 $5.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，大於12000以後，奈米點密度從15000的 $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 穩定上升到30000時的 $6.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。比較6分鐘和15分鐘兩個系列，除了系統條件有些許偏移，使得密度最低點從五三比為10000變化到12000外，這個最低點前後差了一個數量級以及密度變化趨勢是一致的，因此本論文僅就長晶時間為15分鐘系列的樣品作討論。

一般認為，奈米點的密度與銅原子吸附於表面時的遷移距離（migration length）有關，然而遷移距離與通入氨氣（ $\text{NH}_3$ ）的量多寡決定[23][24]，在分解率為極低的情況下，遷移距離會隨氨氣量增加受到限制而變短，奈米點密度也隨之增加。如果只考慮遷移距離，發現在五三比12000以上趨勢是可以合理解釋，然而10000以下奈米點密度大於12000一個數量級，且從AFM形貌圖發現，單顆體積和密度在五三比為10000前後差異甚大，因此我們接下來討論單顆體積隨五三比的變化。

進一步統計奈米點高寬，表 4.1 為不同五三比樣品的平均高度與寬度以及誤差棒的統計資料。奈米點單顆體積與平均高度 $\times$ 平均寬度二次方會呈正相關的趨勢，我們以圓柱體來估計奈米點的單顆體積並且觀察奈米點體積變化的趨勢（圖 4.8）。五三比 500 的樣品單顆體積約從  $1.25 \times 10^7 \text{ nm}^3$  降到 10000 的  $3.26 \times 10^6 \text{ nm}^3$ ，當五三比到了 12000 體積較突然驟升了 33 倍，成為

$1.1 \times 10^8 \text{ nm}^3$  的大顆奈米點。之後隨著五三比繼續增加，我們發現單顆體積卻呈現逐漸變小的趨勢，在五三比為 30000 它的體積為  $5.0 \times 10^7 \text{ nm}^3$ ，不過仍較 10000 大了 15 倍。

影響單顆奈米體積大小的原因可能有表面能和成長不同極化面的氮化銦，而產生如此明顯的差異。Yamamoto 團隊，研究過氮化銦成長在鎵極化 (Ga-polarity) 和氮極化 (N-polarity) 的氮化鎵上，比較彼此間的不同[25]。在氮極化面上成長，氮化銦奈米點的平均大小約為  $2 \mu\text{m}$ ；而在鎵極化面上成長的奈米點平均大小約數百奈米。因此，有可能在五三比 10000 以下的樣品是以銦面成長，而五三比 10000 以下為氮面成長。為了驗證我們的樣品是否受極化面的影響，使用氫氧化鉀 (KOH) 作濕蝕刻 (wet etching) 是個簡單且容易分辨的方式[26]。Muto 團隊實驗發現濕蝕刻完後，在氮極化方向的氮化銦 (N-polar InN) 呈現不平坦 (roughly)， $\{10-1-1\}$  形成六角金字塔的面；而銦極化方向的氮化銦 (In-polar InN) 呈現平坦且沒有明顯形貌上的變化。

我們以兩片較極端的五三比 500 與 30000 去作濕蝕刻，來觀察是否有變化，圖 4.9 為我們蝕刻完已 AFM 掃描的結果。從圖上我們發現氮化銦奈米點表面有變得比較爛，但我們認為這並非真正由蝕刻造成的，在形貌上沒有發現比較不平坦的表面，且密度上也沒有明顯的變化。因此我們認為再我們一系列樣品中，不同極化方向的氮化銦不是本論文影響奈米點有突

然變化的原因。

有關奈米點隨五三比變化而有單顆體積大小不同的相關研究，在成長氮化鎵奈米點有相關的論文，Simeonov 團隊發現表面能和奈米點體積有相當密切的關係，觀察發現，當成長五三比從 20 變化到 2500 體積由小變大，密度則由大變小[27]。他們認定奈米點的大小顆和密度變化與表面能有關，表面能大者傾向形成大且疏的奈米點，反之亦然。表面能變化的原因，引用理論模擬表面重構的結果來解釋，當五三比由小變化到大，成長環境會由 Ga-rich 轉變到 N-rich，對應的鎵原子化學位勢會從大到小，當鎵原子的化學位勢變化時，其表面從容易形成 Ga-bilayer 或者 Ga-adlayer 到易形成 Ga-adatom 或者 N-adatom，其表面能也跟著由  $45 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  改變到  $185 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  [28][29]。也就是說表面能小者奈米點單顆體積較小密度較大，反之亦然。

因此為了瞭解氮化銦表面是否有也有相關的表面重構，我們參考了 Van de Walle 團隊在氮化銦 (0001) 面理論模擬表面重構的結果[30]，並且在此作一介紹：Van de Walle 團隊的模擬基於 density-functional theory，並且使用 local density approximation (LDA)，在氮化銦烏采結構 (wurtzite) 中，一個陰陽離子對在 0 K 時的總能量  $\mu_{InN}^{bulk}$  (total energy) 可表為式(1)：

$$\mu_{In} + \mu_N = \mu_{InN}^{bulk} = \mu_{In}^{bulk} + \mu_{N_2} + \Delta H_{InN} \quad (1)$$

其中  $\mu_N$ 、 $\mu_{In}$  為氮 (銦) 原子的化學位勢， $\mu_{In}^{bulk}$  為鍵結於四角 (tetragonal) 結構金屬銦的化學位勢， $\mu_{N_2}$  為鍵結於氮分子化學位勢的 1/2， $\Delta H_{InN}$  (負值)

為形成InN的焓（理論計算-0.376eV）。 $\Delta\gamma(\mu_{In})$ 重構面的形成能（formation energy），定義為：重構後的表面（reconstructed surface）相較於原本InN尚未重構表面（unreconstructed surface）的化學位勢（chemical potential）為式(2)：

$$\Delta\gamma(\mu_{In}) \equiv E_S^{tot} - E_{bare}^{tot} - n_N\mu_N - n_{In}\mu_{In} \quad (2)$$

其中 $E_S^{tot}$ 和 $E_{bare}^{tot}$ 分別為總表面能與參考面的表面能，而 $n_N$ 、 $n_{In}$ 為加入（正值）或取走（負值）氮（銦）原子的數量。將式(1)(2)合併，可得到式(3)：

$$\Delta\gamma(\mu_{In}) = E_S^{tot} - E_{bare}^{tot} - \mu_{In}(n_{In} - n_N) - \mu_{InN}^{bulk} n_N \quad (3)$$

在氮化銦（0001）面的各種可能的表面重構，形成能對銦原子和金屬銦化學位勢的差值 $\mu_{In} - \mu_{In}^{bulk}$ 的關係圖（圖4.10(a)），依據熱力學銦的化學位勢可變化的範圍為 $\Delta H_{InN} + \mu_{In}^{bulk} \leq \mu_{In} \leq \mu_{In}^{bulk}$ ，左邊界是因為氮充足（N-rich）條件 $\mu_N = \mu_{N2}$ ，由式(1)可以得到 $\mu_{In} - \mu_{In}^{bulk} = \Delta H_{InN}$ ，右邊界銦充足（In-rich）的條件是 $\mu_{In} = \mu_{In}^{bulk}$ ，由式(1)可以得到 $\mu_{In} - \mu_{In}^{bulk} = 0$ ，五三比由高至低，銦原子的化學位勢 $\mu_{In}$ 會由小至大變化，因此 $\mu_{In} - \mu_{In}^{bulk}$ 會從N-rich變化至In-rich，在不同五三比下會傾向形成能量最低的表面結構，由最低形成能的表面結構對應之化學位勢，可分類為A、B、C三區：

1. A區（銦原子擁有較大的化學位勢）： $-0.14eV \leq \mu_{In} - \mu_{In}^{bulk} \leq 0eV$ ，易形成 $2 \times 2$  T4-site的吸附銦原子（ $2 \times 2$  T4-site In-adatom，圖4.10(d)）
2. B區（銦原子擁有中等的化學位勢）： $-0.16eV \leq \mu_{In} - \mu_{In}^{bulk} \leq -0.14eV$ ，

易形成單層吸附銦原子 (In-adlayer, 圖4.10(e))

3. C區 (銦原子擁有較低的化學位勢) :  $-0.376\text{eV} \leq \mu_{\text{In}} - \mu_{\text{In}}^{\text{bulk}} \leq -0.16\text{eV}$  ,

則易形成雙層吸附銦原子 (In-bilayer, 圖4.10(f))

當我們改變五三比時會使得銦原子的化學位勢變化, 化學位勢的改變可能使表面結構改變, 而產生不同的表面能。我們推測, 可能在低五三比時表面形成In-adlayer或In-bilayer。Northrup團隊以模擬的方法, 計算bilayer對氮化鎵(0001)面表面能的影響[31], 氮化鎵(0001)面的un-reconstruction表面能約為 $125\text{meV}/\text{\AA}^2$ , 當氮化鎵表面因表面重構形成Ga-bilayer時表面能隨晶格常數不同分布於 $40\sim 80\text{meV}/\text{\AA}^2$  (圖4.11)。從此可知: 形成Ga-bilayer時表面能會很明顯地降低。我們可以合理地推測當在氮化銦形成In-bilayer時情況也會相似; 當五三比10000以下形成In-bilayer的表面能會較五三比12000以上形成In-adatom的表面能來得低。

為了更深一層了解表面能與奈米點形成的關係, 形成一顆奈米點時所牽涉到的能量包含基板材料的表面能 (surface free energy,  $\sigma_{\text{substrate}}$ )、成長材料的表面能 ( $\sigma_{\text{film}}$ ) 與材料介面間的應力能 (strain energy,  $\sigma_{\text{interface}}$ ) , 介面間的應力能包含由晶格不匹配來的  $\sigma_{\text{if}}$  與濕潤層和奈米點產生時的應力能  $\sigma_{\text{st}}$  , 奈米點產生時為SK成長模式或者VW成長模式其表面能條件列於表4.2。在Tersoff和LeGouesn所建立奈米點產生時的模型[32], 需越過的能量位障  $E_s$  (energy barrier) , 這個所需克服的位障會與形成一奈米點所損

失的表面能相等，奈米點的幾何關係圖形（圖4.12），氮化銦奈米點為削頂六角錐，為了使面間的關係簡單易懂，簡化為削頂四角錐）計算所損失的表面能可表為式（4）：

$$E_s = 4\Gamma hD \quad (4)$$

單位面積表面能變化量  $\Gamma = \gamma_{0001} \cot \theta - \gamma_{10\bar{1}L} \csc \theta$ ， $h$ 、 $D$  分別為奈米點的高與寬， $\theta$  為斜面與底面的接觸角， $\gamma_{0001}$ 、 $\gamma_{10\bar{1}L}$  分別為（0001）和（10-1L）面的表面能。而儲存起的彈性位能表示為式（5）：

$$E_r = -6ch^2 \left\{ L \ln \left[ \frac{L}{h} \tan \theta \right] \right\} \quad (5)$$

其中  $c = [\sigma^2(1-\nu)] / (2\pi\mu)$ ， $\nu$  和  $\mu$  分別為帕松比率（Poisson ratio）和切變模量（shear modulus）， $\sigma$  為內在張力（internal strain）的資訊  $\sigma = [C_{11} + C_{12} - (2C_{13}^2 / C_{33})] \times \varepsilon$ ， $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{33}$  為氮化銦的彈性係數。系統總能量的變化  $E = E_s + E_r$ ，當  $dE/dh = 0$  總能量隨高度變化會有最小值，奈米點在此臨界高度為  $h_c = 2\Gamma / 9c$  擁有較穩定的能量。因為小顆的奈米點在高的表面能下比較不穩定，所以表面能高會得到較大顆的奈米點是可預期的。從此結果可推論：五三比 12000 的單顆體積大於 10000 的 33 倍，很可能是因為 12000 的表面能大於 10000 的表面能，這個表面能突然的降低也許就是 10000 以下形成 In-bilayer 產生的。

分析奈米點斜面與底面（氮化銦（0001）面）的接觸角。五三比小於 10000 時，傾斜角比較低為  $15^\circ$  和  $20^\circ$ ，由此推測氮化銦奈米點斜邊晶面為



(10-14)、(10-13)，而五三比大於 12000 時，傾斜角比較高  $28^\circ$  和  $42^\circ$ ，氮化鈦奈米點斜邊晶面則為(10-12)、(10-11)。這個結果與表面能大者傾向產生較高的奈米點也是吻合的。

根據奈米點的密度的推論：成長氮化鈦奈米點時，五三比越小，鈦原子化學位勢越高，在 10000 以下很可能形成表面能較低的 In-bilayer；且 10000 以下接觸角小於 12000 以上的接觸角。因此，所需克服的能障在五三比 10000 以下較 12000 以上的小，能障小者較容易成核，因而傾向形成密且小顆的奈米點。從我們的推論，五三比低於 10000 時奈米點密度大於五三比 12000 時一個數量級，以及五三比 12000 以下奈米點體積較 10000 以上大的結果是可以被合理的解釋了。

我們承認到目前為止，10000 和 12000 之間不連續的地方仍然是個尚未解決的問題。這個問題可能需要更多的實驗來佐證才有辦法解決。

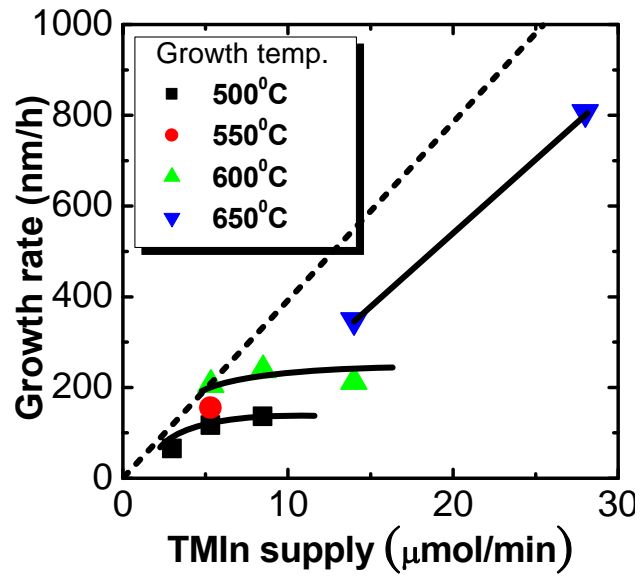


圖4.1 Yamamoto團隊研究成長速率隨不同TMIn提供的變化關係。[17,18]

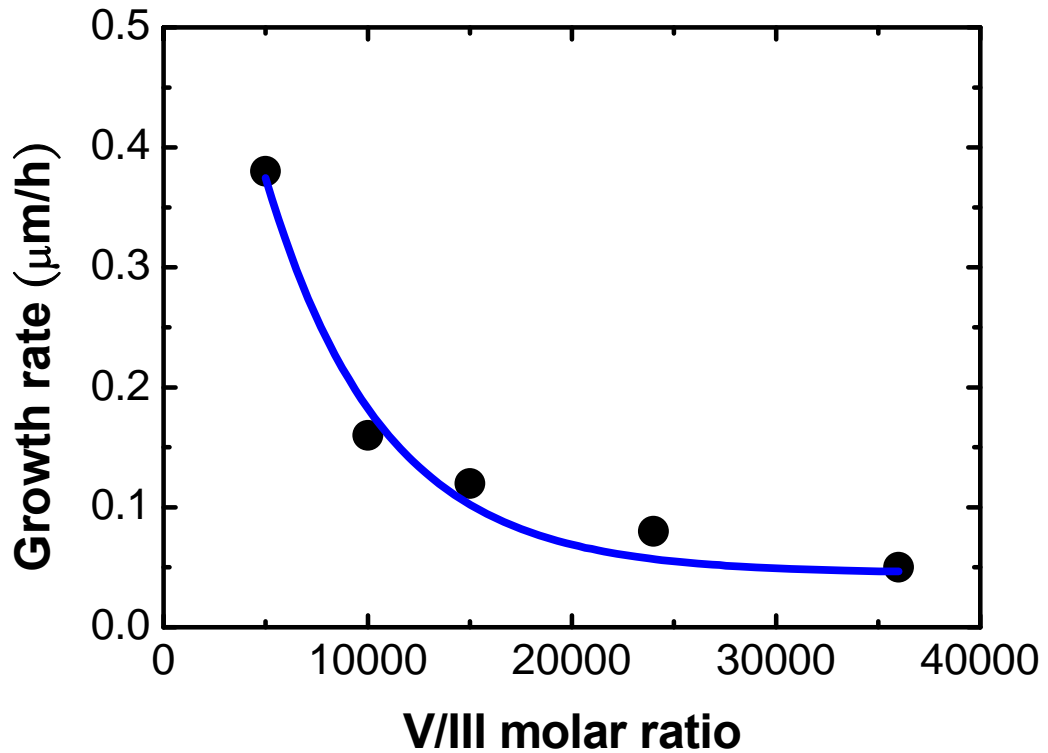


圖4.2 Briot團隊研究成長速率隨不同五三比提供的變化關係。[21]

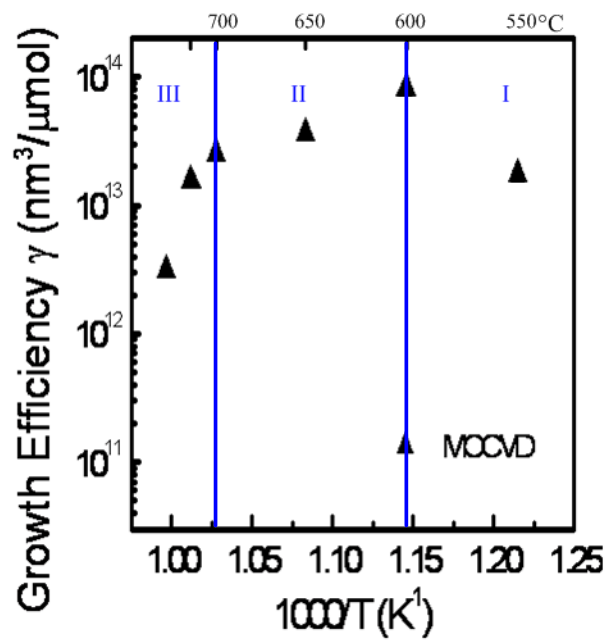


圖 4.3 成長效率對溫度倒數的關係圖。[22]

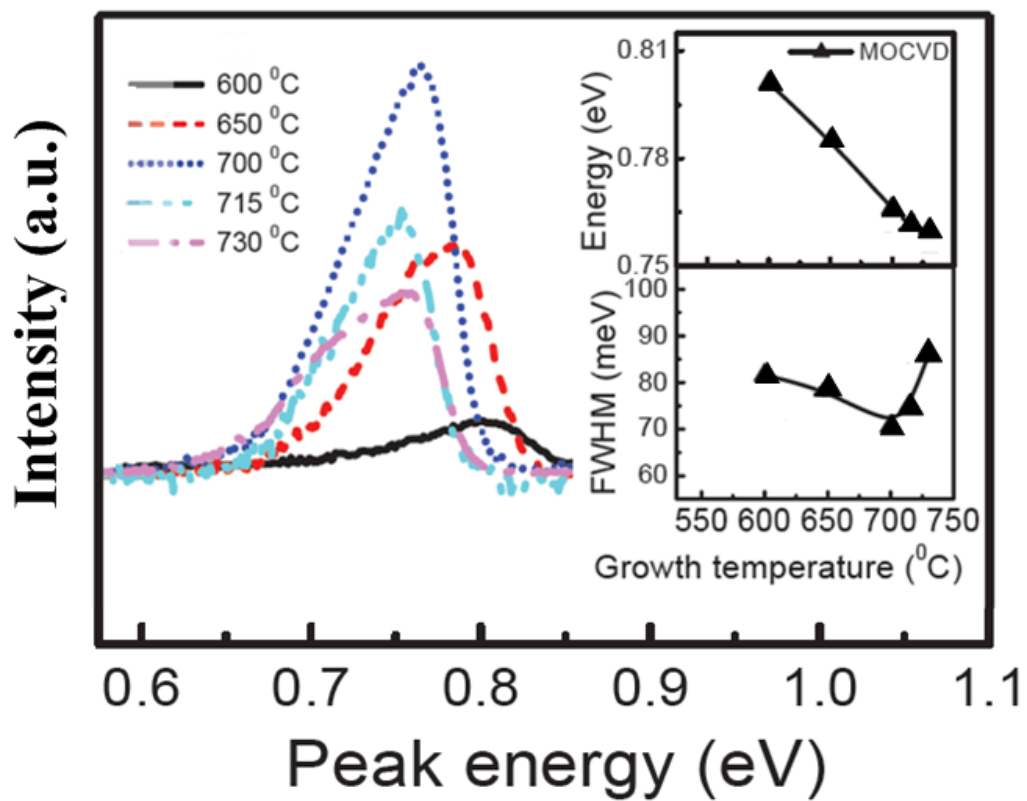


圖 4.4 柯文政博士高溫成長奈米點光性研究。[22]

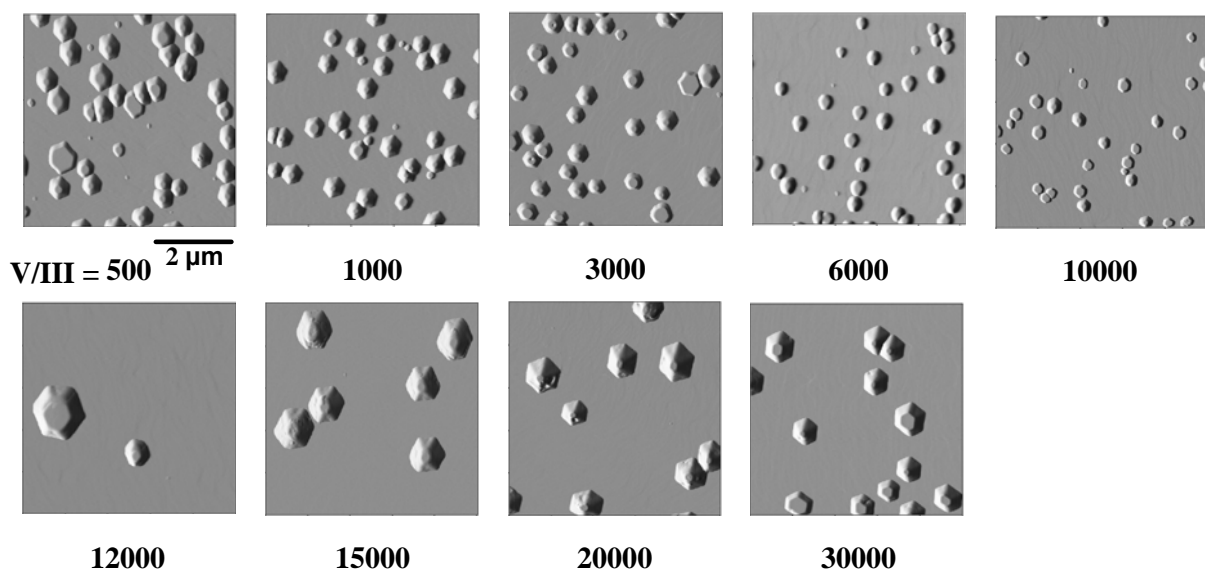


圖4.5  $t_g = 15$ 分鐘不同五三比成長氮化銦奈米點的AFM表面形貌，形貌面積皆為 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。

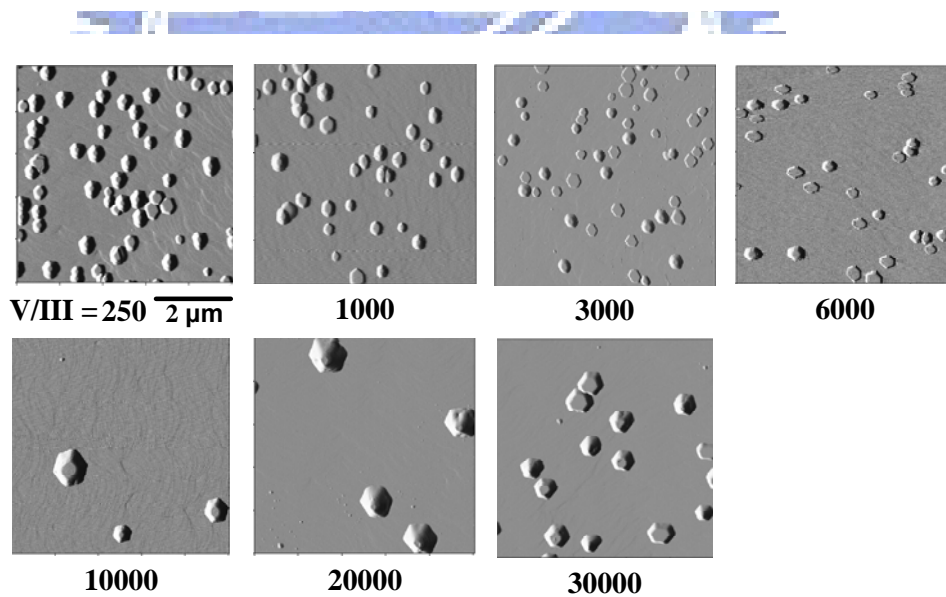


圖 4.6  $t_g = 6$ 分鐘不同五三比成長氮化銦奈米點的 AFM 表面形貌，形貌面積皆為  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。

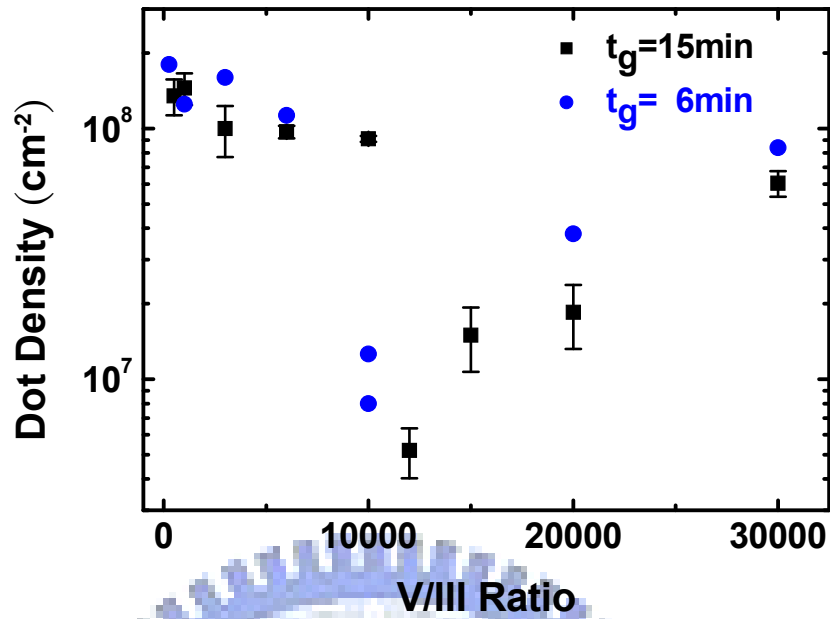


圖4.7 氮化銦奈米點密度對五三比的關係圖。實心方點表示長晶時間為15分鐘，實心圓形表示長晶時間為6分鐘。15分鐘的誤差棒是AFM掃描面積為 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ，統計四張不同掃描位置的標準差值。

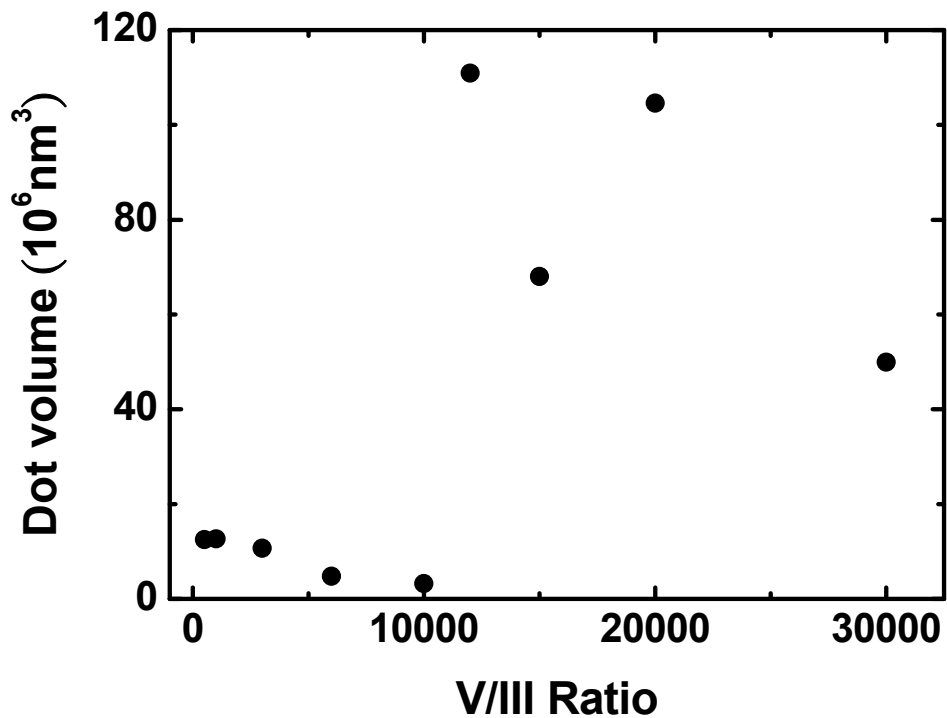


圖4.8 簡化單顆體積對五三比的關係圖。

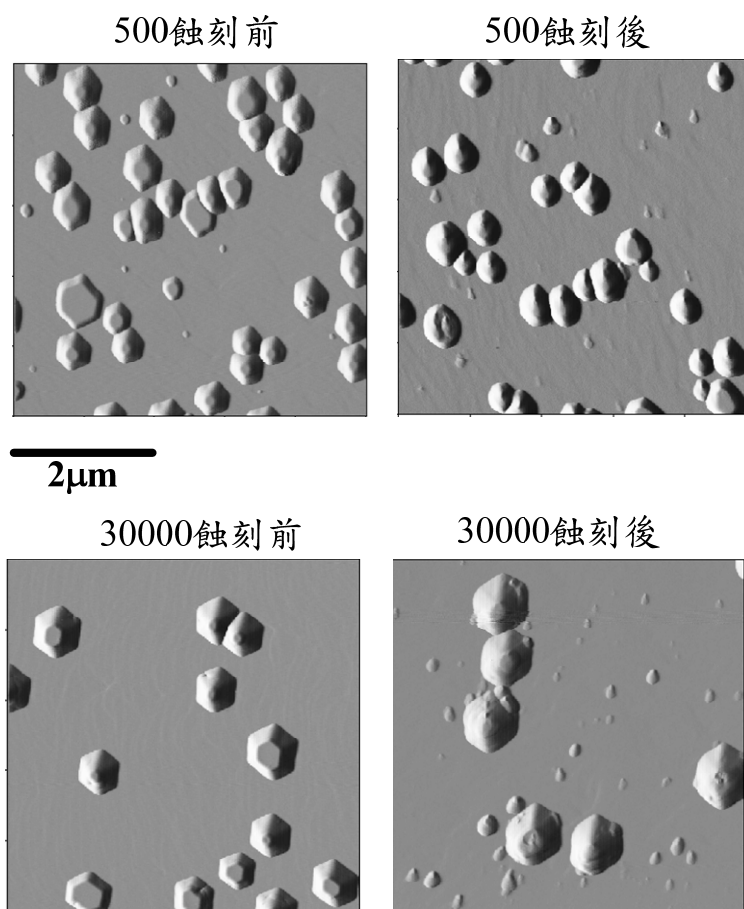


圖4.9 五三比500和30000濕蝕刻前後的AFM形貌圖。

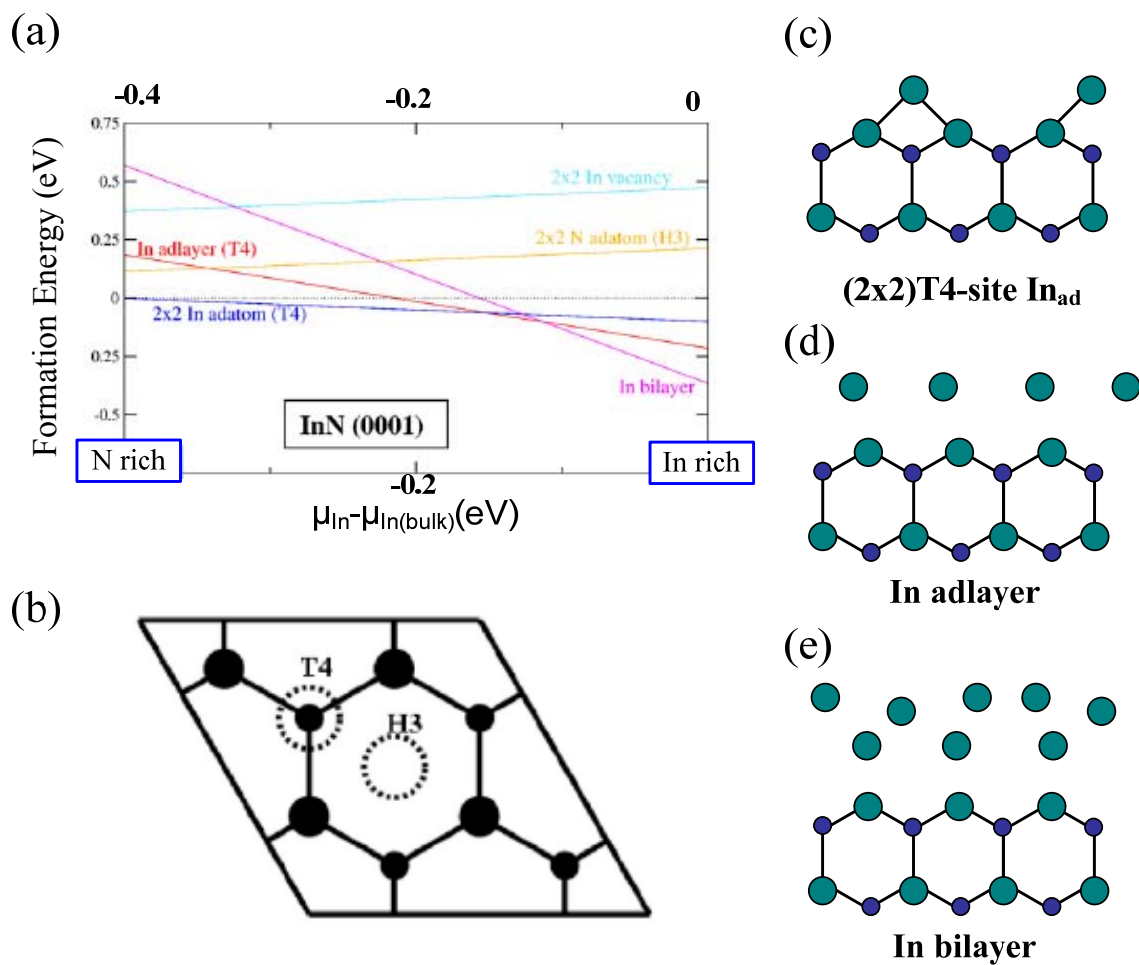


圖4.10 形成能對銦原子的化學位勢變化關係圖。(a)為銦原子對氮化銦(0001)面的表面重構[28] (b) (0001)面的2x2單位晶胞， T4-site和H3-site的示意圖（大和小的實心圓分別表示在頂端的In原子和下一層的N原子），(c)(d)(e)皆為In-terminated (0001)面上(c)2x2 T4-site In-adatom (d) In-adlayer (e) In-adlayer

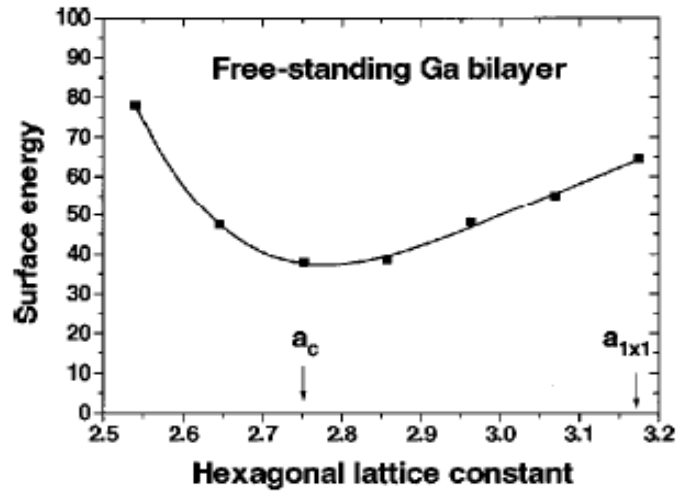


圖4.11 鎂的雙層吸附原子表面能對晶格常數的關係圖[29]。

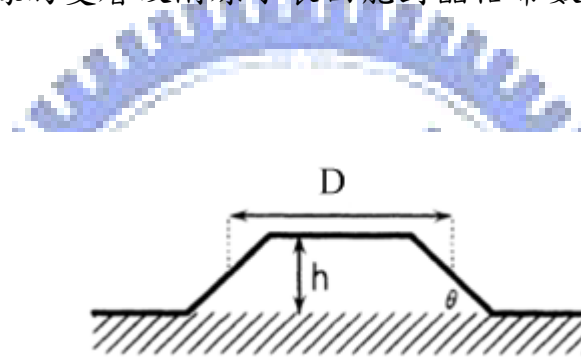


圖 4.12 奈米點幾何圖形， $h$ ：高度、 $D$ ：寬度、 $\theta$  為與斜面的夾角[30]。





表 4.1 不同五三比樣品統計的平均高度與寬度，誤差為統計奈米點高寬值的標準差。

五三比	平均高度(nm)	高度誤差(nm)	平均寬度(nm)	寬度誤差(nm)
<b>500</b>	67.5	16.8	485.8	71.4
<b>1000</b>	73.8	18.8	466.7	70.2
<b>3000</b>	58.2	16.8	484.0	64.5
<b>6000</b>	40.0	10.3	391.2	29.1
<b>10000</b>	28.3	7.5	383.2	42.3
<b>12000</b>	159.4	23.5	941.4	169.2
<b>15000</b>	140.0	22.6	786.5	94.7
<b>20000</b>	204.7	31.5	806.5	78.3
<b>30000</b>	166.2	33.3	618.7	55.4



表 4.2 VW 和 SK 成長模式的表面能條件

表面能條件	
VW mode	$\sigma_{\text{substrate}} < \sigma_{\text{film}} + \sigma_{\text{interface}}, (\sigma_{\text{interface}} = \sigma_{\text{if}} + \sigma_{\text{st}}(t), t < \text{one lattice layer})$
SK mode	$\sigma_{\text{substrate}} < \sigma_{\text{film}} + \sigma_{\text{interface}}, (\sigma_{\text{interface}} = \sigma_{\text{if}} + \sigma_{\text{st}}(t), t > \text{one lattice layer})$

## 4-2 成長速率與模擬方法

### 4-2-1 成長速率

我們整系列的樣品中，成長速率對五三比作圖（圖 4.13）的關係，五三比 500 時成長速率為 0.47nm/min，隨著五三比上升成長速率逐漸降低，當五三比為 10000 時其成長率為 0.08nm/min。遞減的速率接近線性，如果以線性擬合這段曲線約為五三比每增加 1000 降低 0.034nm/min，五三比過了 10000 後的趨勢是上升的，在五三比為 12000 時跟 10000 成長速率都約為 ~0.10nm/min，都算是極微緩慢的成長速率（現有資料最低 0.16nm/min），但是到 15000 大幅度上升到 0.42nm/min，接著 20000 到 30000 分別為 0.51 和 0.58nm/min，因為成長速率從 15000~30000 變化相當緩和（每增加 1000 增加 0.01nm/min），可能逐漸接近三族限制的成長狀態。

如此的成長速率趨勢無法單以三族或者五族量的限制來解釋。從 X-ray 繞射的實驗結果（圖 4.14）可以發現，每片樣品在 31.3°皆有 (002) 面 InN 的訊號，且 33.0°附近也都有 (101) 面 In 的繞射訊號；但 AFM 形貌分析中並沒有發現疑似滴狀金屬或較大的高寬比的銻 (In droplet) 的橢球的面，訊號很可能來自埋藏於氮化銻的金屬銻。所以樣品可能是在比較銻充足 (In 原子的化學位勢較高) 的環境下成長。在銻比較充足的條件下，固定三族量，調變五族的量來觀察成長速率對五三比的變化，在不考慮氫氣侵蝕的情況下，成長速率會隨著五族提供量增加呈現正相關的趨勢。但是這樣的

解釋只符合 15000~30000 的趨勢，五三比小於 12000 的部份就無法解釋。

還有可能影響成長速率的原因如下：

1. 三甲基銻的分解
2. 副反應
3. 氫氣侵蝕氮化銻

首先，一般認為三甲基銻原料在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上已經完全熱分解 [33]，而我們成長溫度為 $650^{\circ}\text{C}$ ，三甲基銻已經完全分解；因此，排除了三甲基銻的因素。第二點，副反應發生的機率正比於分子間的碰撞機率，碰撞機率又正比兩種元素量的乘積；氮分子的量隨五三比上升而增加、而銻原子的量是固定的，所以副反應發生機率應隨五三比上升而提高，所以成長速率是逐漸降低的，與實驗結果比對，只符合了五三比10000以下，10000以上成長速率仍然是增加的，所以也無法只使用複反應來解釋成長速率的變化。

氫氣對成長速率的影響，可以將時間向前推至九零年代初期，Sunakawa 的團隊研究過分別使用氮氣和氫氣作為載流氣體成長氮化銻，發現在純氮氣的條件下無法成長氮化銻，因為氫氣會對氮化銻有侵蝕的效應（etching effect）[34]，所以氫氣在氮化銻成長扮演一個相當重要的角色，因此現今成長氮化銻時大都使用氮氣作為載流氣體（carrier gas）。

成長三族氮化物時，一般認為沒有催化劑的參與下，氮氣的分解速率預期是相當緩慢，但是如果氮氣有經過某些特定金屬的催化可以相當快速地

分解出氫氣，例如：鈮、銻、鉑、鈮、鎳、鐵、銅、鋁等[35][36][37]，Yamamoto 團隊也曾經使用 ArF 雷射迫使氮提高分解率，會導致氮分解出多量的氮原子，氮原子會帶走氮化鈮中的氮原子而只留下金屬鈮，綜合前面所言，提高氮氣分解率產生的氮氣或者氮原子皆會對氮化鈮產生侵蝕的效應，所以成長過程無法忽略氮的影響，下一小節中我們將引用平衡模型來模擬成長時的情況。

#### 4-2-2 熱力學平衡模型與模擬方法

熱力學平衡模型主要是由吉伯斯自由能 (Gibbs free energy) 所支配。過去的二十年來 Koukitu 團隊利用平衡模型能夠有效的預測長晶參數對成長速率的影響，因此我們為了瞭解成長速率的變化趨勢是如何受氮氣的影響，而使用了平衡模型去模擬[38][39]。在質傳區時受原料的質量傳輸所限制。換句話說，成長速率可簡單地由到達固氣界面量的多寡所控制，如果我們的成長溫度也是在質傳區下成長，是可以使用熱力學平衡模型預測成長速率的。

為了確定 650°C 成長是否為質傳區，可以由成長速率對成長溫度的關係來定義成長區間，本研究室先前曾經長過改變成長溫度系列的樣品，成長速率與絕對溫度倒數的關係圖 (圖 4.3)，在低溫區 (550~600°C)：成長速率隨溫度提高而上升區間稱之為表面動能區 (surface kinetic)，反應速率低於原料提供的速率，反應速率受制於五族或者三族在表面的行為所影響；

中溫區 (600~700°C)：成長速率比較不受溫度變化而改變的區間稱之為質傳區 (mass transport)，反應速率大於原料提供速率，受限於原料在汽相的擴散量的多寡所影響；高溫區 (700~750°C)：成長速率可能受限 thermodynamics 等等的因素影響。根據本實驗室 MOCVD 成長溫度區間，此次改變五三比系列樣品成長溫度皆為 650°C，落於質傳區。

Koukitu 團隊使用此平衡模型基於以下三點假設：

1. 三甲基銦完全熱分解
2. 載流氣體為混合的氮氣和氫氣，固定  $F = P_{H_2}^0 / (P_{H_2}^0 + P_{N_2}^0) = 0.01$
3. 氮氣分解率為零
4. 形成氮化銦的化學反應發生在基板表面

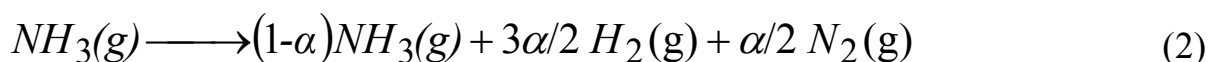
由於 Koukitu 團隊所模擬的狀況是以氮氫混合作為載流氣體，故可忽略氮氣所分解的氫氣。但是，為了探討氮氣在系統裡對氮化銦侵蝕的影響，本系統並非使用氮氫混合載流氣體，所以我們假設分解率為  $\alpha$  而不是零。

因此，考慮系統的情況合併了 Koukitu 團隊的第二、三點假設，使用以下三點假設：

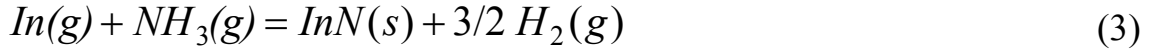
1. 三甲基銦在到達固氣相界面前已經完全熱分解



2. 氮氣在基板附近分解反應式如下，其中  $\alpha$  為分解率



3. 形成氮化銦的化學反應發生在基板表面



$$K = \frac{P_{\text{H}_2}^{i \cdot 3/2}}{P_{\text{In}}^i P_{\text{NH}_3}^i} \quad (4)$$

$K$ : 平衡常數  $\log_{10} K = 13.1 + 1.13 \times 10^4 / T + 2.29 \log_{10}(T)$

依化學反應守衡：反應物分壓差值比等於係數比，因此氣相金屬銦和氮反應前後分壓變化量相同：

$$\Delta P \equiv P_{\text{In}}^0 - P_{\text{In}}^i = P_{\text{NH}_3} - P_{\text{NH}_3}^i \quad (5)$$

$P_{\text{NH}_3}$ ：在基板附近氮氣分解後的分壓

$P_{\text{NH}_3}^i$ ：在固汽相界面平衡時的氮分壓

系統的總壓可表示為  $P_{\text{total}} = P_{\text{In}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2} = 200 \text{mbar}$  (6)

在基板附近各個成分的分壓為莫爾分率與總壓相乘： $P_i = X_i \cdot P_{\text{total}}$

$$P_{\text{In}}^0 = \frac{n_{\text{In}}}{n_{\text{In}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2}} P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{NH}_3} = (1 - \alpha) \cdot P_{\text{NH}_3}^0 = \frac{(1 - \alpha) \cdot n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{In}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2}} P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{H}_2}^0 = \frac{1.5 \cdot \alpha \cdot n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{In}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2}} P_{\text{total}} \quad (7)$$

$$P_{\text{N}_2} = P_{\text{N}_2}^0 + \frac{0.5 \cdot \alpha \cdot n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{In}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2}} P_{\text{total}} \cong P_{\text{N}_2}^0$$

熱力學平衡模型下，可使用三族在氣流中與固氣相界面的分壓差計算氣體擴散的驅動力 (Driving force)，而成長速率 (r) 對驅動力可以由此簡單關係來表示：

$$\mathbf{r} = \mathbf{k}_g (\mathbf{P}_{\text{In}}^0 - \mathbf{P}_{\text{In}}^i) \quad (8)$$

$\mathbf{P}_{\text{In}}^0$  : 氣流中汽相銻的分壓

$\mathbf{P}_{\text{In}}^i$  : 在固汽相界面平衡時的汽相銻分壓

$\mathbf{P}_{\text{In}}^0 - \mathbf{P}_{\text{In}}^i \equiv \Delta P$  : 沉積的驅動力

$\mathbf{k}_g$  : 常數

$$\text{其中 } \mathbf{k}_g = \mathbf{c} \cdot \frac{\mathbf{D}\mathbf{M}}{\rho\mathbf{R}\mathbf{T}\delta} \quad (9)$$

$\mathbf{C}$  : 待定常數(可能與 $\mathbf{D}$ 和 $\delta$ 、反應腔體成長效率有關)

$\mathbf{D}$  : 汽相三甲基銻的擴散係數 ( $8.15 \text{ mole} \cdot \text{cm}^2/\text{sec}$ )

$\mathbf{M}$  : 氮化銻的分子量 ( $128.82 \text{ g/mole}$ )

$\mathbf{R}$  : 理想氣體常數 ( $8.3145\text{J/mole} \cdot \text{K}$ )

$\mathbf{T}$  : 長晶溫度 ( $923.15\text{K}$ )

$\rho$  : 氮化銻的密度 ( $6.78 \text{ g/cm}^3$ )

$\delta$  : 邊界層的厚度 ( $0.636\text{cm}$ )

$$\delta \approx 4 \left( \frac{\eta}{\omega} \right)^{0.5} = 4 \cdot \frac{1.852 \times 10^{-5}}{2\pi \cdot 70/60} = 0.636 \text{ cm} \quad (10)$$

$\eta$  : 三甲基銻的黏滯係數 ( $\sim 1.852 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )

$\omega$  : 浮動載台轉速 ( $2\pi \times 70/60 \text{ rad/sec}$ )

參數引用自[33][40]，根據邊界層模型 (Boundary layer model) 定義了邊界層厚度 (圖 4.15)，再藉由旋轉浮動載台的公式 (10) 去計算我們系統的邊界層厚度，待定常數 $\mathbf{c}$ 是以接近飽和的成長速率 (五三比 30000， $r=0.584\text{nm/min}$ )，因為是接近飽和的成長速率，所以  $\mathbf{P}_{\text{In}}^0 \gg \mathbf{P}_{\text{In}}^i$ ， $\mathbf{P}_{\text{In}}^0$  可參考圖4.15(a)，代入式(8)計算有效成長速率 $\mathbf{c}$ 約為1/12，這個值對於一個磊晶

系統來說也是合理的，因為當垂直方向擴散進邊界層的原料，可能因為水平流速而帶走，待定常數決定後，從成長速率就可以推算氣相銦擴散的趨動力，從三點假設中的化學式 (1) (2) (3) 的關係式和式 (5) (6) (7) (8) 解聯立方程式，可以模擬長晶時在界面的氮的分解率，從氮的分解率可以推得許多條件，例如：由氮氣分解出來氮氣的分壓、固氣相界面的氣相銦分壓、有效的五三比...等等。如此一來就可模擬得到氮氣分壓對成長氮化銦時成長速率的影響。

#### 4.2.3 模擬結果討論

首先將成長速率圖4.8將趨勢平滑，接著利用公式 (8) 計算驅動力的量值，成長速率對應到的驅動力隨五三比的變化作圖 (圖4.16)。接著經由前一小節說明的計算方式，可以獲得氮氣分解率和五三比的關係 (圖4.17)，觀察發現，五三比小於10000以前氮氣分解率 $\sim 0.85$ ，五三比大於10000的分解率是幾近線性遞減的趨勢，從五三比10000分解率 $\sim 0.85$ 開始遞減到五三比30000分解率 $\sim 0.12$ ，其遞減率為 $4 \times 10^{-4} \text{ sccm}^{-1}$ ；當五三比繼續上升分解率會持續下降的趨勢是可以預測的；最後分解率趨於一般認為相當小的數值。經由MOCVD成長氮化銦，典型的成長結構是在長出鎵原子面 (Ga-face) 的氮化鎵成核層，成長銦原子面 (In-face) 的氮化銦奈米點結構。Au團隊在回顧論文中，特定的金屬會催化氮氣的分解 (例如：鐵、銅...等)，因此推測模擬得到如此高的分解率，有可能與In面的氮化銦、或者表面的金屬銦催



化氮氣的分解有關，在五三比為500~10000時氮氣的分解率是一個持平的趨勢，認為是鈹原子可催化的位置尚未飽和而能使大部分的氮氣分解；隨著氮氣流入的量增加可催化位置趨近飽和，以致於五三比12000~30000氮氣分解率是一個遞減的趨勢。

氮氣侵蝕已成長的氮化鈹也就是化學式(3)的逆反應，低的氮氣分解率幾乎不會對氮化鈹成長趨勢上有顯著的影響。但是，當分解率已經提高到85%，已經不可忽略氮氣所分解出來的氮氣對氮化鈹侵蝕的影響；我們是透過固定三族的量改變五族的量來調變五三比，雖然五三比在12000以下氮氣分解率是差不多的，但是所提供氮氣量是增加的，所以分解出來的氮氣會逐漸上升；從圖4.18可以看出隨著五三比的變化，氮氣分壓改變的趨勢和成長速率是呈現負相關。

最後，我們將此模型所模擬各個成分的分壓分別在流入反應腔體與固氣界面對五三比作成長相圖(圖4.19)，圖(a)表示各個成分氣體流入反應腔體的分壓，我們可以看到隨著五三比增加氮氣減少的量與氮氣增加的量是相同的，但五三比小於30000，氮氣的量仍然比氮氣量來得多，三甲基鈹的分壓則遠比前兩者來得小。圖(b)可發現在五三比20000以下，氮氣在界面的分壓比氮氣在界面上的分壓大，所以氮氣在我們的成長參數中扮演相當重要的角色。另外在固氣相界面的氣相中鈹分壓都大於650°C時鈹的飽和蒸汽壓，這表示在五三比500~30000的樣品中會有金屬鈹沉積，而我們也在

X-ray繞射的實驗中觀察到了此一現象，可說是不謀而合。



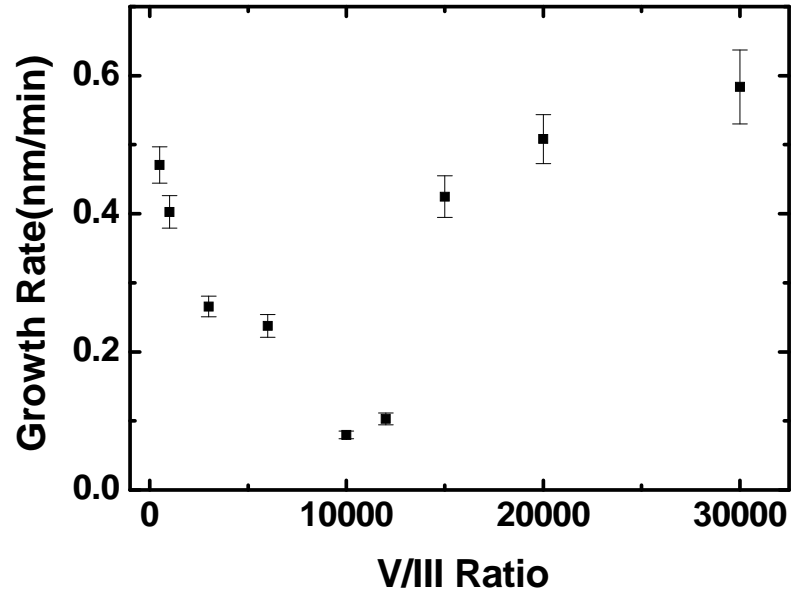


圖 4.13 成長速率對五三比的關係圖。

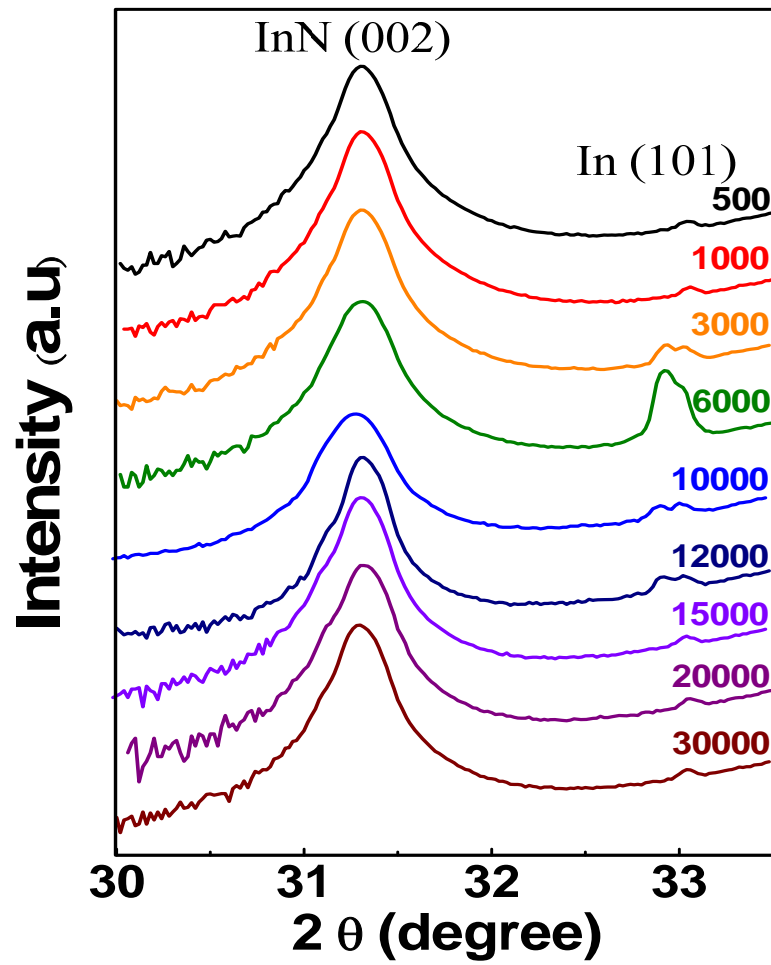


圖 4.14 X-ray 繞射強度對  $2\theta$  作圖。

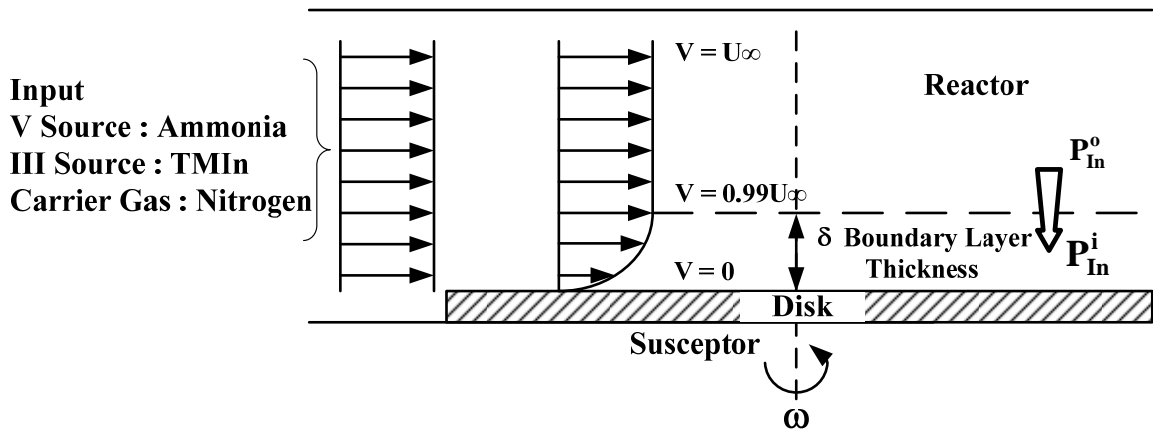


圖 4.15 邊界層模型與邊界層定義示意圖。邊界層厚度定義為氣流流速為  $0.99U_\infty$  的區域與基板的距離。

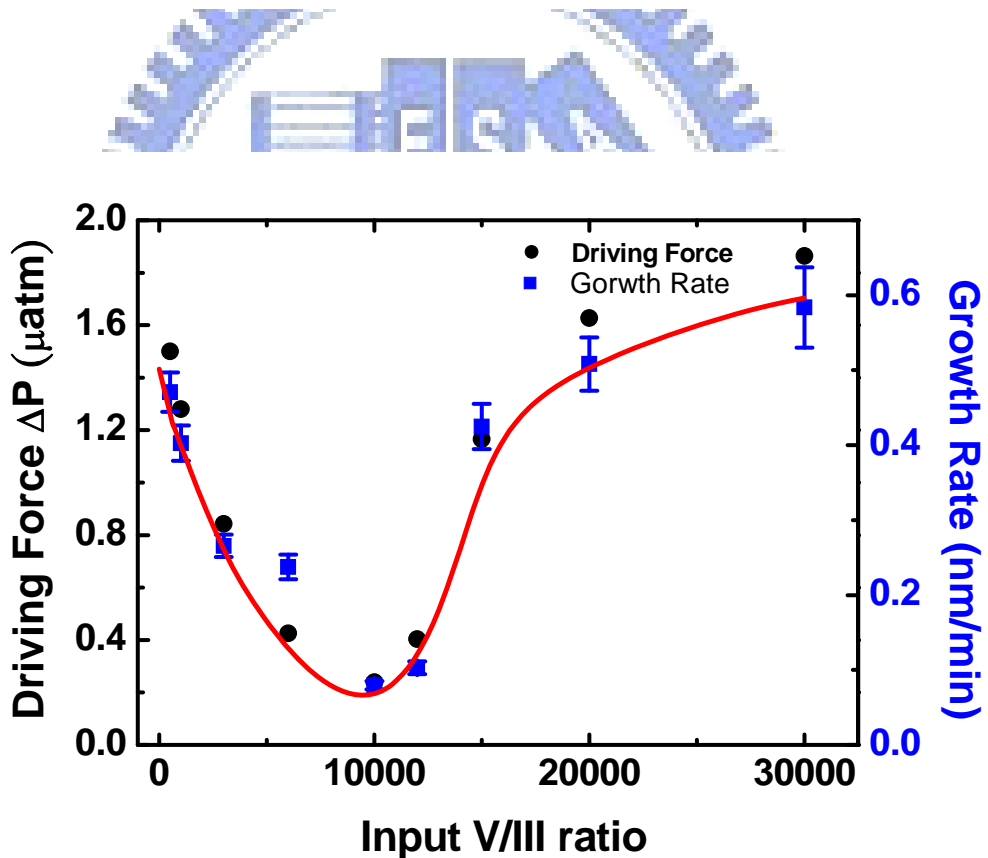


圖4.16 成長速率與驅動力隨五三比的變化。實線為成長速率的平滑曲線，實心圓點表示為驅動力，實心方形表示為成長速率。

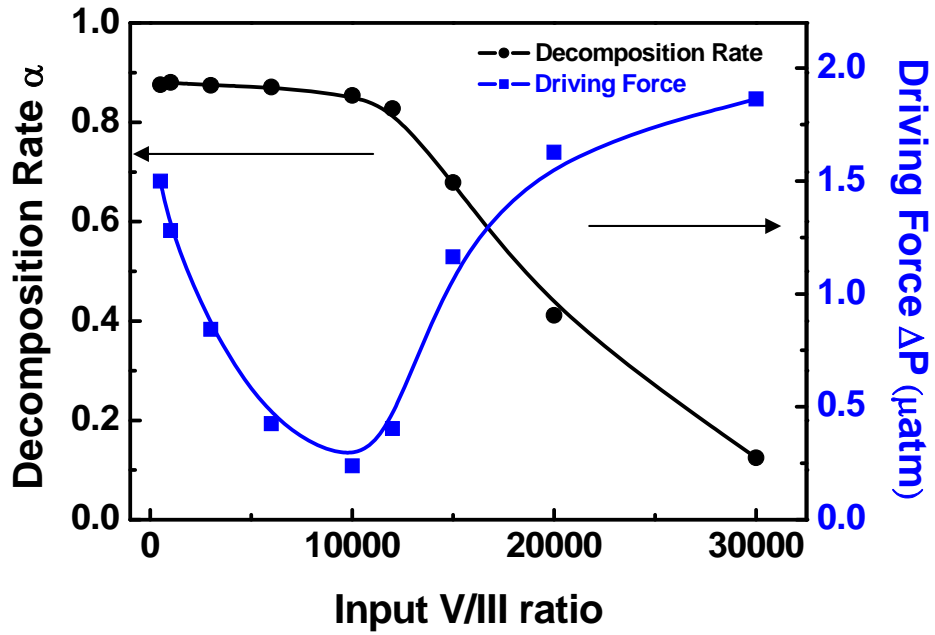


圖 4.17 氫氣分解率與驅動力隨五三比的變化。實心圓點表示為分解率，實心方形表示為驅動力。

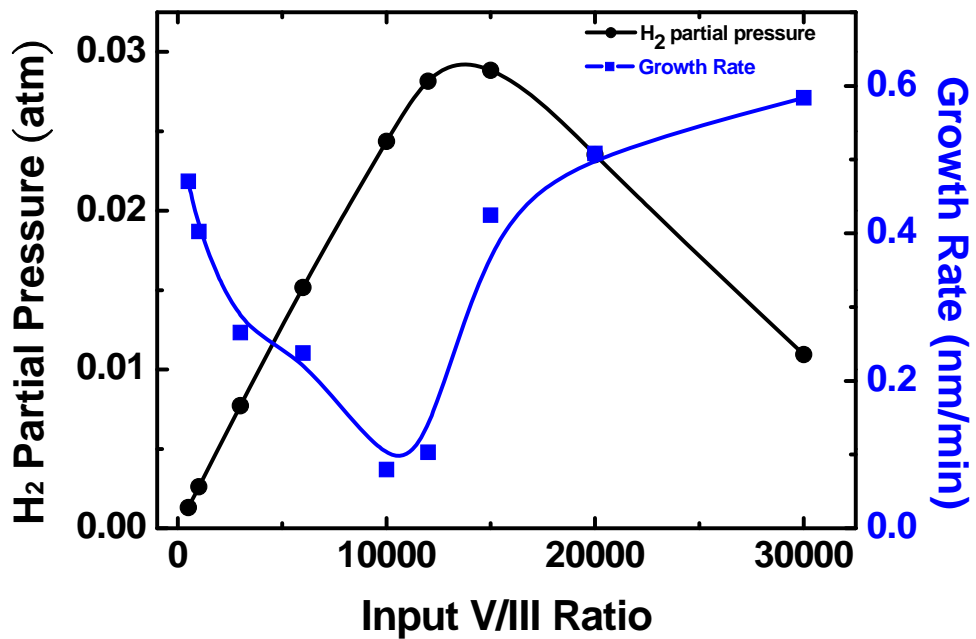


圖4.18 氫氣分壓與成長速率隨五三比的變化。實心圓點表示為氫氣分壓，實心方形表示為成長速率。

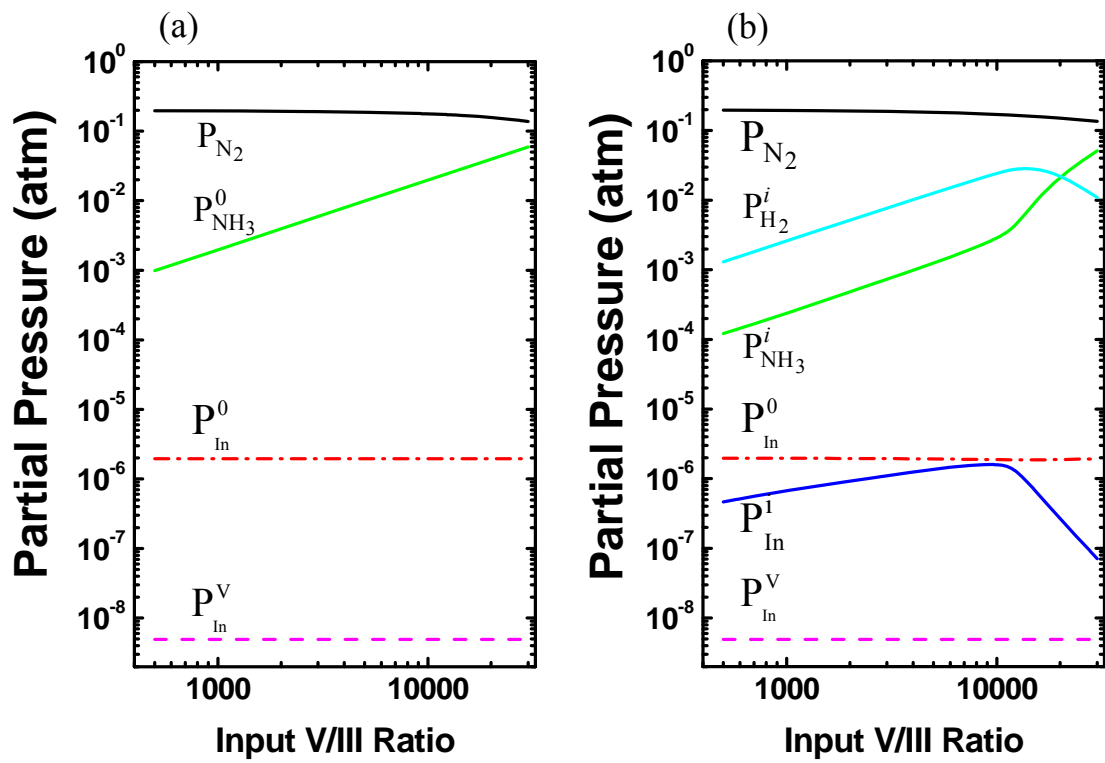


圖4.19 各個成分元素的分壓隨五三比的變化。(a)在氣流中的分壓，(b)在固氣相介面的分壓。其中  $P_{In}^V$  表示金屬鈹在  $650^\circ\text{C}$  的飽和蒸汽壓。



### 4-3 低溫光激螢光光譜

調變五三比從 500-30000 這系列的樣品，低溫（13K）光激螢光光譜的量測結果圖 4.20(a)，相對強度表示於圖 4.20(b)。使用 He-Cd 325nm 雷射功率為 20mW，雷射功率密度 $\sim 28\text{W}/\text{cm}^2$ 。從圖 4.20(c)隨五三比變化，可以發現在五三比從 500 變化到 3000 時發光效率逐漸增強，隨五三比繼續增加到 6000 發光效率降低，之後隨五三比變化發光效率對五三比沒有明顯的關係。從結果可歸納出，即使在五三比如此低的成長環境下，我們的氮化銦奈米點仍然是可以發光的，且在較低的五三比(小於 6000)發光效率較佳。

接著從光譜的峰值能量 (peak energy) 和光譜半高寬關係圖 4.21，發現光譜的峰值能量皆分佈於 0.74-0.76eV 之間，與一般公認氮化銦的能隙 $\sim 0.69\text{eV}$ [5-8]，有 0.05-0.07eV 的差距，這差距可能來自於 Burstein-Moss effect。這個效應在氮化銦材料中，經常被討論到，起因於氮化銦是 n 型簡併 (degenerate) 半導體，費米能階 (Fermi level) 會離開能隙，而跑到價帶中，且 InN 擁有相當小的電子有效質量 $\sim 0.042-0.070m_0$ ，所以在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，導致電子從導帶躍遷至價帶需要更高的能量，造成吸收光譜會有藍移的現象。

五三比 10000 以下峰值能量約為 0.76eV，當五三比增加到 12000 以上，峰值能量約為 0.755。在 10000 前後分為兩個區域的現象，跟密度與單顆體積的變化是有對應到的。因此，我們推測可能影響峰值能量的原因與氮化

銻奈米點成長有關。在 10000 以下的樣品，因為表面形成 In-bilayer，導致其樣品的載子濃度 (carrier concentration) 較 12000 以上樣品高，因此使得峰值能量在五三比小於 10000 和 12000 以上差距 15meV 左右。

從光性的品質看來，隨著五三比從 500 到 6000、10000，可看見半高寬從 76meV 大大地降低到 48meV；然而五三比過了 10000 後，半高寬卻大幅上升到 68meV，光性品質明顯地變差。相較於當初柯文政博士的研究，我們選擇 650°C、五三比 30000 時的半高寬為 75meV 來成長（調變五三比系列：五三比 30000 的樣品 FWHM=60meV）；而本論文的研究，在五三比為 6000 的樣品半高寬為 48meV 左右為最佳。可見在較高的成長溫度 (650°C) 成長氮化銻，使用較低的五三比能夠獲得較佳的光性品質，這個結論與 Yamamoto 團隊的看法是相同的。





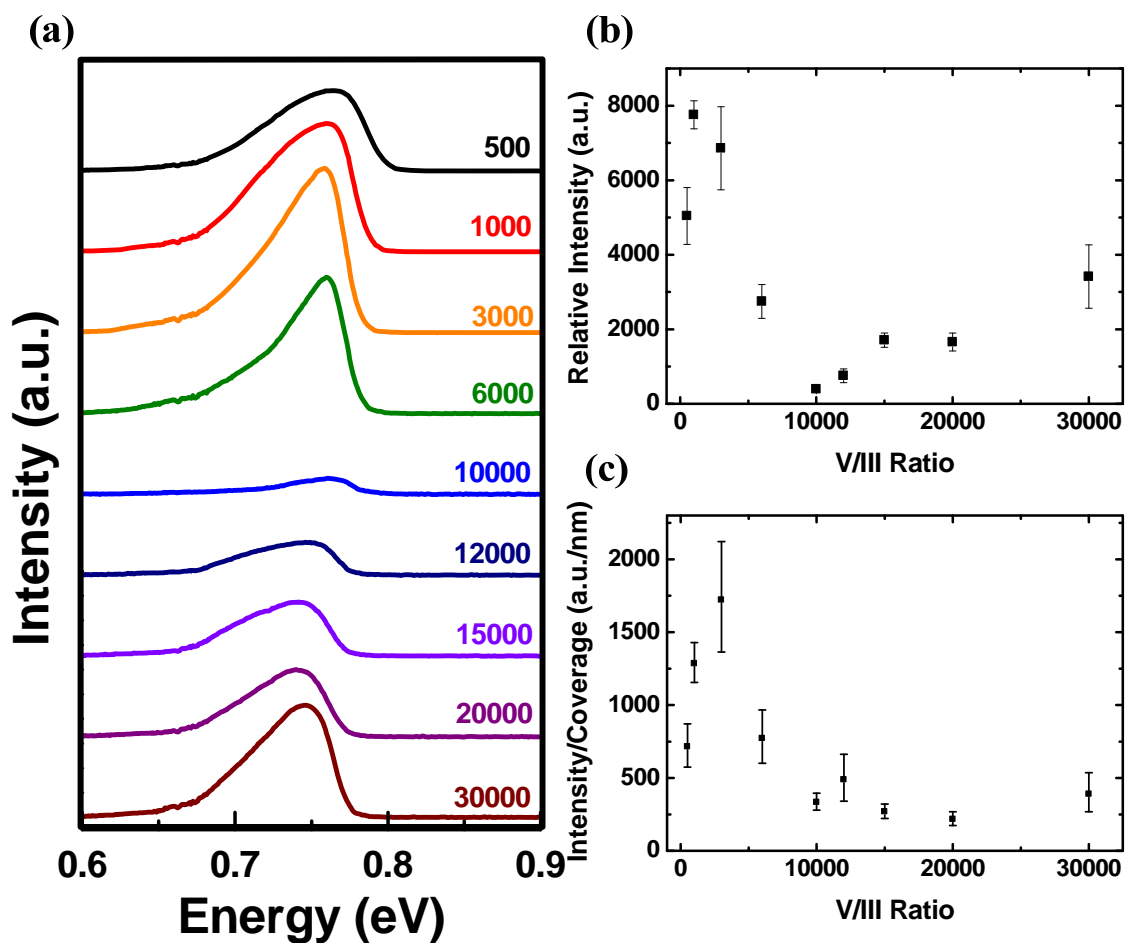


圖 4.20 在 650°C 成長五三比從 500 到 30000 樣品(a)PL 光譜圖；(b)相對強度；(c)單位厚度發光強度。

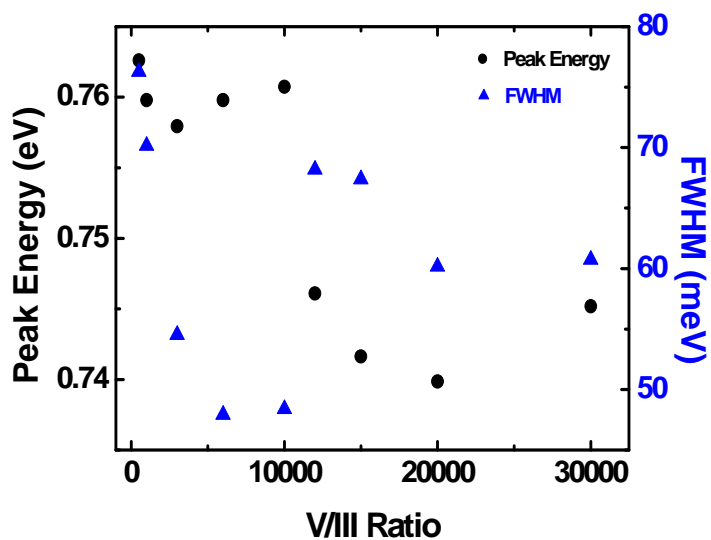


圖 4.21 光譜峰值能量 (Peak energy) 和光譜半高寬 (FWHM) 隨五三比從變化關係圖。

## 第五章 結論

在 650°C 下調變五三比系列的樣品，在五三比 10000 左右奈米點密度和單顆體積都有驟然的變化，這是個相當耐人尋味的現象。在五三比 10000 以下密度數量級為  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，而五三比 12000 以上密度數量級則為  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，且五三比 12000 的單顆體積較 10000 時大了 33 倍。這可能是因為成長氮化銦奈米點時，五三比 10000 以下，銦原子的化學位勢較高，容易形成表面能較低的 In-bilayer；而表面能較低者所需克服能障較小，因此容易形成小顆且密的奈米點。

成長速率的變化中，並不只是單純的三族或者五族的影響，而是受到五族的量和氫氣侵蝕的競爭。我們從模擬的結果，得知分解率隨五三比的變化並不是個定值，這跟 In 催化  $\text{NH}_3$  分解的位置達到飽和有關，使五三比大於 12000 時  $\text{NH}_3$  的分解率下降。因此，在五三比 12000 以下氫氣侵蝕的影響導致成長速率隨五三比上升而下降。另外 12000 以上氫氣量減少，相對五族的量就扮演比較重要的角色，成長速率隨五三比上升有些微的上升。且模擬中也顯示所有的樣品都會有金屬銦沉積，這與 X-ray 繞射實驗是不謀而合的。

從光性的品質看來，隨著五三比從 500 到 6000、10000，可看見半高寬從 76meV 大大地降低到 48meV；然而五三比過了 10000 後，半高寬卻大幅上升到 68meV，光性品質明顯地變差。根據本論文的

研究，在較高的成長溫度（650°C）成長氮化鈦，使用較低的五三比能夠獲得較佳的光性品質，這個結論與 Yamamoto 團隊的看法是相同的。

以五三比 10000 左右為分界的實驗結果歸納如下：奈米點的密度、奈米點單顆體積、光激螢光光譜的峰值能量以及半高寬；這些結果彼此之間為一致的。這些結果在我們所認知的範圍內還是前所未見的，而我們的看法是，可能與是否形成鈦的單原子層或者鈦的雙原子層有關。這的確是的令人興奮的，但也因而在解釋上有比較大的困難。



## 參考文獻

1. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
2. E. Bellotti, B. K. Doshi, K. F. Brennan, J. D. Albrecht, and P. P. Ruden, *J. Appl. Phys.* **85**, 916 (1999).
3. H. J. Hovel and J. J. Cuomo, *Applied Physics Letters* **20**, 71 (1972).
4. T. L. Tansley and C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59**, 3241 (1986).
5. 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**, 115216 (2004).
6. 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 (2004).
7. T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, *Applied Physics Letters* **81**, 1246 (2002).
8. 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).
9. S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **32**, L8 (1993).
10. 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 (1996).
11. K.S.A. Butcher, T.L. Tansley *Superlattices and Microstructures* **38**, 1 (2005)
12. O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmayer, and G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3532 (1996).

13. S. Keller, S. P. DenBaars Journal of Crystal Growth **248**, 479 (2003).
14. E. Dimakis, G. Konstantinidis, K. Tsagaraki, A. Adikimenakis, E. Iliopoulos, and A. Georgakilas, Superlattices and Microstructures **36**, 497 (2004).
15. B. Maleyre, O. Briot, S. Ruffenach, Journal of Crystal Growth **269** ,15 (2004).
16. T. Matsuoka, in GaN and Related Materials, edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, New York, 1997), pp. 53–59.
17. M. Adachi, Y. Murakami, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, Proceedings of the International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN' 2000), Nagoya, Japan, September 24–27, 2000, IPAP conference series 1, p. 339.
18. A. Yamamoto, H. Miwa, Y. Shibata, and A. Hashimoto, phys. stat. sol. (c) **3**, No. 6, 1527–1530 (2006)
19. E. L. Piner, M. K. Behbehani, N. A. El-Masry, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, K. S. Boutros, and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **70**, 461 (1997).
20. A. Koukitu, T. Taki, N. Takahashi, and H. Seki, J. Cryst. Growth **197**, 99 (1999).
21. B. Maleyre, S. Ruffenach, O. Briot, B. Gil and A. Van der Lee Superlattices and Microstructures, Volume **36**, Issues 4-6, Pages 517-526 (2004)
22. 柯文政，” The growth and optical studies of group III-nitride nanodots ”  
國立交通大學，博士論文，民國 95 年
23. H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, W. Yeo, A. Pharkya, and L. F. Eastman, Appl. Phys. Lett. **77**, 2548 (2000)
24. R. S. Qhalid Fareed, R. Jain, R. Gaska, M. S. Shur, J. Wu, W. Walukiewicz and M. Asif Khan, Appl. Phys. Lett. **84**, 1892 (2004)

25. W. J. Wang, H. Miwa, A. Hashimoto and A. Yamamoto, *phys. stat. sol. (c)* **3**, No. 6, 1519–1522 (2006)
26. D. Muto, T. Araki, H. Naoi, F. Matsuda and Y. Nanishi *phys. stat. sol. (a)* **202**, No. 5, 773–776 (2005)
27. D. Simeonov, a\_ E. Feltin, J.-F. Carlin, R. Butté, M. Ilegems, and N. Grandjean, *J. Appl. Phys.* **99**, 083509 (2006)
28. J. Elsner, M. Haugk, G. Jungnickel, and Th. Frauenheim, *Solid State Commun.* **106**, 739 (1998).
29. K. Rapcewicz, M. Buongiorno Nardelli, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, R12 725 (1997)
30. D. Segev, C. G. Van de Walle, *Surface Science* **601**, L15–L18 (2007).
31. John E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, A. R. Smith, *Phys. Rev. B* **61**, 9932(2000)
32. J. Tersoff, F.K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3570 (1994).
33. Gerald B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy Theory and Practice, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, New York, (1999)
34. H. Sunakawa, A. Atsushi Yamaguchi, A. Kimura and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, pp. L1395-L1397 (1996).
35. S.F. Yin, B.Q. Xub, , X.P. Zhouc and C.T. Aua, *Applied Catalysis A: General* **277**, 1-9 (2004)
36. W. Wang, N. Padban, Z. Ye, A. Andersson and I. Bjerle, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 4175-4182 (1999).
37. S. F. Yin, Q. H. Zhang, B. Q. Xu, W. X. Zhu, C. F. Ng and C. T. Au, *J. Catal.* **224**, 384–396 (2004).
38. A. Koukitu and Y. Kumagai, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 6907–6934 (2001)

39. A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki, H. Seki, *Journal of Crystal Growth* **170**, 306-311 (1997).
40. I. T. Im\_, M. Sugiyama, Y. Shimogaki and Y. Nakano, *Journal of Crystal Growth* **276**, 431–438 (2005)

