

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

高銦氮化銦鎵薄膜之成長與特性

Growth and Characterization of
In-rich InGaN epilayers



研究生：李芳葦

指導教授：陳衛國 教授

中華民國九十九年七月

高銦氮化銦鎵薄膜之成長與特性

Growth and Characterization of

In-rich InGaN epilayers

研 究 生：李芳葦

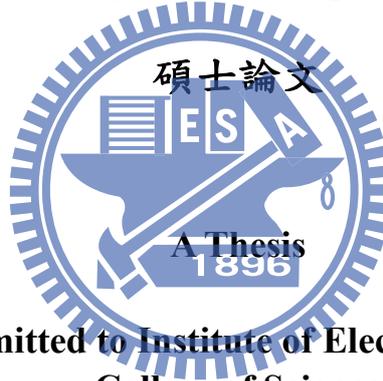
Student : Fang-Wei Lee

指導教授：陳衛國 教授

Advisor : Prof. W. K. Chen

國立交通大學

電子物理研究所



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 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

高銦氮化銦鎵薄膜之成長與特性

研究生：李芳葦

指導教授：陳衛國 教授

國立交通大學
電子物理研究所



本論文中，我們使用有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)系統成長兩個系列之氮化銦鎵(InGaN)薄膜，一為變溫成長系列，另一為變 TMin 莫耳流率系列樣品。在變溫成長系列中，我們將磊晶溫度從 750°C 降低至 650°C，InGaN 薄膜銦含量呈現明顯變化之趨勢，由低銦組成 0.18 增加至高銦組成 0.40，值得注意的是，當磊晶溫度高於 700°C 時，光譜上呈現兩個波峰的存在，經由倒置空間圖與陰極激發光譜深度分析證實上述高、低能量波峰分別來自於下層之應力層及上層之鬆弛層所致。700°C 以下之樣品，由於銦組成成分較高，與氮化鎵緩衝層晶格不匹配較大，整個 InGaN 薄膜幾無應力層存在，故皆呈現單一波峰螢光光譜。光激螢光光譜的峰值能量亦隨著磊晶溫度下降隨之下降，鬆弛層之譜峰能量由 2.44eV 下降

至 1.68eV。

為了進一步獲得較長發光波長之 InGaN 薄膜，我們隨之在 650°C 磊晶溫度，調變 TMIn 莫耳流率，探討 In/III 族氣相與固相組成之相互關係。當 TMIn 莫耳流率從 $\sim 3.2 \mu\text{mol}/\text{min}$ 增加至 $\sim 16.0 \mu\text{mol}/\text{min}$ ，銦含量由 0.16 增加至 0.44，氮化銦鎵薄膜發光波長可進一步延伸至 950nm，且 X 光繞射頻譜証實整個晶體皆為單相狀態。一旦 TMIn 莫耳流率增為 $22.3 \mu\text{mol}/\text{min}$ ，薄膜表面即析出大量之金屬銦顆粒，同時 InGaN 薄膜之銦組成亦呈現驟降之現象，此顯示銦顆粒之析出並不利於高銦組成 InGaN 薄膜之成長。

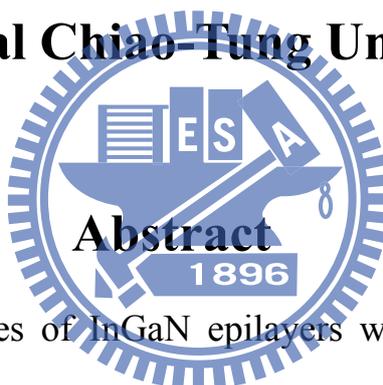
從吸收光譜得知高組成 0.44 InGaN 薄膜之能隙與螢光光譜峰值的能量差將近 500 meV。透過變溫光激發光譜，量測光譜峰值隨溫度變化呈現兩大特點，一為光譜峰值的轉折點靠近室溫位置，另一為紅移能量為 70meV。若考慮現有的能帶尾端(band tail)之侷限態解釋，以氮砷化鎵為例，其光譜峰值的轉折點約在 50K，紅移能量僅 5-10meV，去侷域化的溫度位置約在 150K。這些強烈對比使得我們考慮在 InGaN 薄膜內具有強烈的侷限化效應。因此我們引入一熱激發遷移模型(thermal activation and transfer model)，定量的擬合光譜峰值隨著溫度變化的行為。從擬合結果可知侷限態分佈寬度 σ 約 30-50meV，然而上述能隙與螢光光譜峰值的能量差將近 500 meV，因此我們認為富銦的簇(In-rich clusters)主導氮化銦鎵薄膜的發光行為，而造成侷限化的主因為 InGaN 薄膜存在微結構紊亂(disorder)。

Growth and Characterization of In-rich InGaN epilayers

Student : Fang-Wei Lee

Advisor : Prof. W. K. Chen

**Institute of Electrophysics
National Chiao-Tung University**



In this thesis, two series of InGaN epilayers were grown using metal organic vapor phase deposition (MOCVD) system. The one is grown at different epitaxial temperatures ; The other one is grown at different TMIn flow rates. In the series of samples growing at different epitaxial temperatures, the epitaxial temperatures decreased from 750°C to 650°C . The In content shows significant changes in the trend, increasing from low In content 0.18 to high In content 0.40. It is noteworthy that when the epitaxial temperature is higher than 700°C , the PL spectra shows the presence of double peaks. We confirms that the above high and low energy peaks comes from

strained phase in the lower part and relaxed phase in the higher part by using the X-ray reciprocal space mapping (RSM) and depth resolved Cathodoluminescence (CL). When the epitaxial temperature is lower than 700°C, the lattice mismatch is larger owing to the high In content, leading to almost relax in the whole InGaN film. Therefore, the PL spectra shows single peak. The PL peak energy of the relaxed layer also decreases from 2.44eV to 1.68eV with decreasing epitaxial temperatures.

In order to obtain a longer emitting wavelength of InGaN epilayers, we subsequently followed the epitaxial temperature at 650°C. TMIn molar flow rates modulation of growth of InGaN films is conducted to discuss the composition relationship between the In/III gas phase and solid phase. When the TMIn molar flow rate is increased from $\sim 3.2 \mu\text{mol}/\text{min}$ to $\sim 16.0 \mu\text{mol}/\text{min}$, the In content is increased from 0.16 to 0.44. The emission wavelength of InGaN film can be further extended to 950nm and all samples showed single phase in the XRD (002) θ - 2θ patterns. Once the TMIn molar flow rate is increased to 22.3 $\mu\text{mol} / \text{min}$, the precipitation of a large number of In droplets appears on the surface of the InGaN film, simultaneously the In content of the InGaN film shows a deep decrease. It is indicated that the precipitation of In droplets is not conducive to grow the high In content of InGaN films.

The energy difference between the bandgap obtained from the absorption and PL peak is almost 500 meV. Through the temperature dependent PL, we didn't observe the

S-shape behavior of the PL peaks as the temperature increases. This contrast allows us to consider that there is a strong localized effect in the InGaN film. Therefore, we introduce a thermal activation and transfer model, fitting the temperature-dependent behavior of the PL peaks quantitatively. Fitting results suggest that the localized state distribution width σ is about 30-50meV. Therefore, we believe that the fluorescence emission comes from localized states caused by In-rich clusters and it is attributed InGaN film to exist microstructure disorders.



致謝

回想過去的兩年研究生生活，雖然辛苦但是讓我學習到很多寶貴的知識與實驗技巧，踏實的一步一步往畢業之路邁進。感謝陳衛國、李明知、周武清及張文豪老師的細心指導，給予我協助與鼓勵。特別要感謝指導教授陳衛國老師不厭其煩的提供建議與指教，讓我能夠順利的完成論文研究。

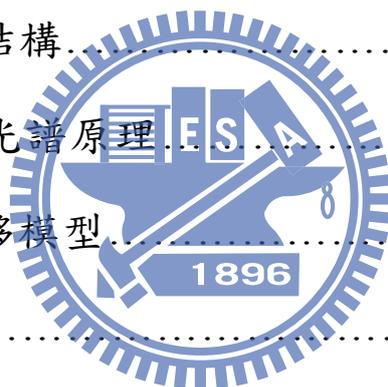
另外，我要感謝實驗室的各位好伙伴。感謝李寧、京玉、文哲、林萱、少甫、家賢、大雄等學長姐在實驗與論文上的幫助，特別感謝京玉哥的幫忙，雖然每次都三更半夜打電話來叫我查論文，不過相當感激在我每次需要幫助時都能提供寶貴的建議。感謝一起打拼的同學：WK2008 護法之一的毛頭、追風少年的 David、幫買便當的小趙、不離不棄的神龍、昏昏欲睡的阿龐、家合萬事興的家和、愛吃美食的小周，因為有妳們使得實驗室常常充滿歡樂，雖然做實驗苦悶但總是能夠熬過去。感謝幫助我做實驗的學弟：凱哥、勃亨、國陞、國榮、永盛、峰昌、健家帶給我們的歡笑，讓我留下很多美好的回憶。

最後，我要感謝一直都很支持我的父母、家人以及朋友，因為你們精神上的支持，讓我可以完成我的碩士生涯，非常謝謝你們！

高銦氮化銦鎵薄膜之成長與特性

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	4
第二章 理論背景.....	5
2.1 氮化銦鎵結構.....	5
2.2 光激螢光光譜原理.....	7
2.3 熱激發遷移模型.....	10
參考文獻.....	13
第三章 實驗方法.....	14
3.1 樣品製備.....	14
3.2 光激螢光光譜.....	16
3.3 螢光激發光光譜.....	18
3.4 X 光繞射.....	19
3.5 倒置空間圖.....	21



3.6 吸收光譜.....	22
參考文獻.....	23

第四章 氮化銦鎵薄膜之光學特性.....24

4.1 X 光繞射.....	25
4.2 低溫光激螢光光譜.....	28
4.3 吸收光譜.....	35
4.4 螢光激發光光譜.....	40
參考文獻.....	44



第五章 高銦氮化銦鎵薄膜之成長與特性.....46

5.1 X 光繞射.....	47
5.2 低溫光激螢光光譜.....	54
5.3 變溫光激螢光光譜.....	58
參考文獻.....	67

第六章 結論.....69

第一章 緒論

近年來，氮化物的材料例如氮化銦鎵、氮化鋁鎵等等，已經引起了相當大的注意。氮化銦(0.69eV)、氮化鎵(3.49eV)與氮化鋁(6.2eV)可形成一個連續性的合金系統，其發光能量可從 0.69eV 調變至 6.2eV。特別是氮化銦與氮化鎵，經由混合產生的三元合金氮化銦鎵，當固相組成成分適當時，發光波段可從 340nm 調變至 1800nm，包括了紫外光(UV)、可見光及紅外光(IR)，使得氮化銦鎵應用價值提升，再且氮化物發光二極體(LED)具有能源損耗低、環保(無汞汙染)、發光效率高、壽命長及元件體積小等優點，已經引起各行各界的注目。

目前氮化物LED 發光範圍主要在可見光的藍、綠波段與紫外光波段，其中應用包括手機、液晶顯示器之背光源、交通信號燈、顯示看板資訊及固態照明等，是相當廣泛使用的，且對於耗電量低的白光LED將會是下世代照明的主要元件，因此發展高功率及高效率的LED更為顯得重要。

但是目前利用有機金屬化學氣相沈積系統(MOCVD)成長高品質的綠光及紅光組成的波段仍然是相當困難的，其原因如以下所示：

1. 化學鍵結(chemical bond)

氮化銦的化學鍵結為1.93eV[1]，低於氮化鎵的2.24eV[2]；氮化銦之起始裂解溫度為435°C，然而氮化鎵之起始裂解溫度為800°C，兩者差距懸殊，雖然氮化銦鍵結較易形成，然而也較易解離，且在真空環境下會因熱分解成液態銦及氮氣。除了氮極易脫附外，另一個困難點來自於銦原子也易解離。因此為了減低溫度造成的

限制，成長氮化銦鎵薄膜的溫度必須下降，使得原子排列時較雜亂無序，會形成大量缺陷，因此成長高品質的氮化銦鎵薄膜是相當困難的。

2. 晶格常數(lattice constant)

成長全域氮化銦鎵薄膜之本質限制即是成長禁制區(miscibility gap)，這是由於氮化銦與氮化鎵的a 軸晶格常數分別為3.540Å與3.186Å，晶格不匹配程度高達11.3%，導致氮化銦與氮化鎵互溶能力相當低，因此中間組成的氮化銦鎵不易合成。除了上述兩個問題之外，尚需考慮氮氣之分解率，在600°C時氮氣分解率僅4%，活性氮原子的供應量有限，因此薄膜容易產生氮空缺，使得發光效率減弱。

在理論計算中，1996年G. B. Stringfellow 教授 [3] 在熱平衡的條件下，計算當成長溫度為800°C時，穩定條件的情況僅能允許約6% 的銦溶入氮化鎵，而約8% 的鎵溶入氮化銦中，其餘的組成皆處於不穩定的情況，因此逆向擴散 (“up hill” diffusion) 的情形可能產生，容易傾向往高銦及高鎵組成形成較穩定的固相結晶，相分離 (phase separation) 的情況就此產生。但是相分離的情況可藉由成長時並非完全處於平衡條件狀態而抑止。Y. Nanishi 團隊[4] 於2003年利用射頻電漿輔助式分子束磊晶法 (RF-MBE) 控制成長溫度於550 °C時，成功得到53%的單相氮化銦鎵薄膜，並在溫度77K時量測到900nm的螢光光譜訊號。他們認為在低溫成長時，原子的遷移速度緩慢，因此在成長過程時，銦與鎵原子未能遷移至表面位能最低點，使得成長過程屬於一個非完全平衡狀態(non-equilibrium)，因此可有效往中間組成推進並且避免相分離的情形產生。

1998年，N. A. El-Masry *et al.* [5] 以及Doppalapudi *et al.* [6] 嘗試利用降低成長溫度提高銦的融入率，但是他們發現氮化銦鎵薄膜的銦組成高於30% 時會出現相分離（phase separation）的情形，且往往伴隨著高銦組成訊號出現。2008年，Pantha *et al.* [7] 雖然已經成功成長出銦組成25~63%具有單相的氮化銦鎵薄膜，但是他們缺少了光學性質。到目前為止，雖然有許多研究團隊探討有機金屬化學氣相沈積系統(MOCVD)成長的氮化銦鎵薄膜，但是對於銦組成高於30%的氮化銦鎵薄膜的光學性質依然是相當稀少的。

在這篇論文中，我們會在第二章介紹氮化物結構、光激螢光光譜與熱激發遷移模型的理論。第三章則為樣品製備與實驗儀器介紹，包括X光繞射、低溫光激螢光光譜系統等等。第四章中我們針對不同磊晶溫度的樣品，以X光繞射光譜、光激螢光光譜與螢光激發光譜的實驗結果加以分析討論。第五章中我們輸入不同TMIn 莫耳流率的氮化銦鎵薄膜，以X光繞射光譜、低溫及變溫光激螢光光譜的實驗結果分析討論。最後在第六章總結實驗結果。

參考文獻：

- [1] J. H Edgar, Group-III Nitrides (INSPEC, London, 1994)
- [2] F. F. Shi *et al.* J. Appl. Phys. 95, 909 (2004)
- [3] I-hsiu Ho *et al.* Appl. Phys. Lett. **69**, 2701 (1996)
- [4] Y. Nanishi *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 42, 2549 (2003)
- [5] N. A. El-Masry *et al.* Appl. Phys. Lett. **72**, 40 (1998)
- [6] Doppalapudi *et al.* J. Appl. Phys. **84**, 1389 (1998)
- [7] Pantha *et al.* Appl. Phys. Lett. 93, 182107 (2008)



第二章 理論背景

2.1 氮化銦鎵結構

氮化物具有四面體的原子排列，因此會形成兩種晶體結構，分別為纖維鋅礦 (wurtzite) 與閃鋅礦 (zinc-blende) 結構，如圖 2-1 所示。纖維鋅礦 (wurtzite) 結構屬於一穩定狀態；閃鋅礦 (zinc-blende) 結構則為亞穩態，屬於一種不穩定的狀態。此兩種結構唯一不同的是纖維鋅礦 (wurtzite) 結構堆疊方向為 $[0001]$ ，然而閃鋅礦 (zinc-blende) 結構堆疊方向為 $[111]$ 。纖維鋅礦 (wurtzite) 結構由兩個六角最密堆積 (hexagonal close packed) 的子晶格構成，晶格常數 a 不等於晶格常數 c ；然而閃鋅礦 (zinc-blende) 結構由兩個面心立方 (face-centered cubic) 的子晶格構成，且晶格常數 a 等於晶格常數 c 。



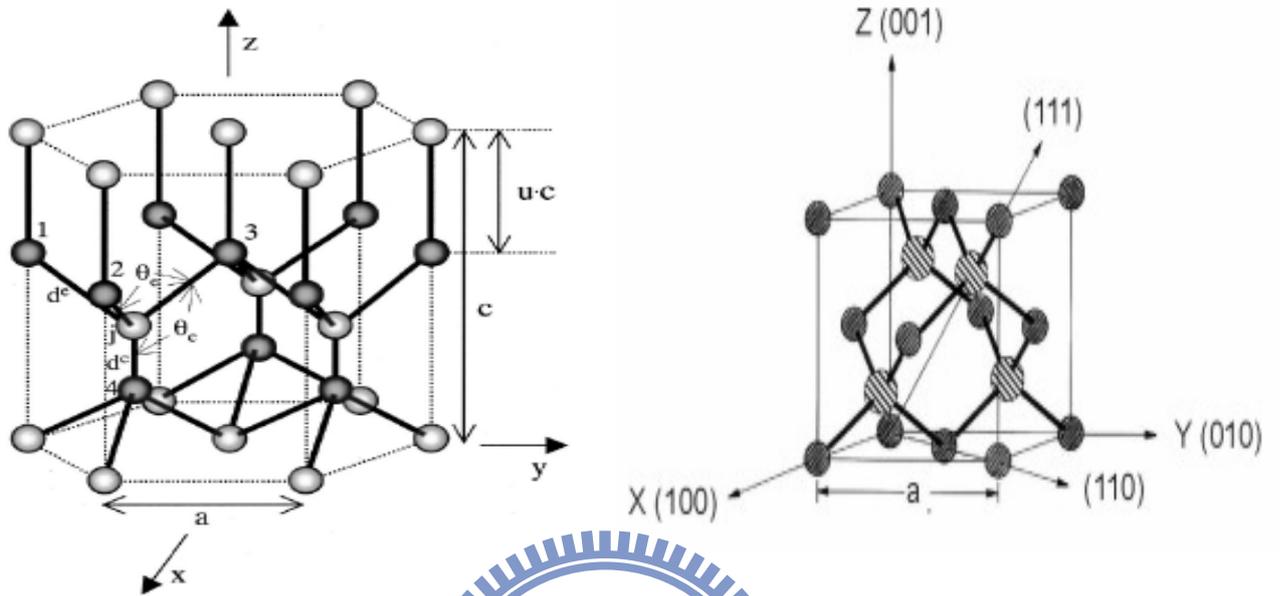


圖 2-1 為(a)纖維鋅礦 (wurtzite) 結構 (b)閃鋅礦 (zinc-blende) 結構的示意圖



2.2 光激螢光光譜(Photoluminescence)

在此論文中，我們使用光激螢光光譜 (Photoluminescence) 量測樣品的發光特性，我們可以經由分析後得到更多有關樣品的光學性質。光激螢光光譜的過程與三個步驟有關：1. 激發 (excitation) 2. 熱活化 (thermalization) 3. 復合發光 (recombination)。當入射光能量大於半導體能隙 (bandgap)，受光激發使得電子從價帶 (valence band) 激發到傳導帶 (conduction band)。此激發態的電子會再次落到基態放出光子，這就是所謂的輻射躍遷 (radiative transitions)。

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)，都深受缺陷與雜質的種類及濃度影響，所以光激螢光光譜可作為量測樣品光學品質的一項利器。我們在以下描述了一些影響光激螢光光譜的輻射與非輻射復合過程[1]。

2.2.1 輻射復合

I. 帶間躍遷 (Band to band transition)

帶間躍遷通常發生在直接能隙 (direct bandgap) 的材料上，電子電洞對在傳導帶與價帶復合並不牽扯動量的改變，我們可以將總共的電子電動復合率 (R) 表示為：

$$R = \int R(h\nu)d(h\nu) \approx np \quad (1)$$

n 、 p 分別代表電子與電洞濃度， h 是蒲郎克常數 (Plank's constant)， ν 是

光子頻率， $R(h\nu)$ 是光子能量為 $h\nu$ 時電子電洞對的復合機率密度。因此載子濃度越高，復合率越高。

II. 激子躍遷 (exciton transition)

我們將激子(exciton)定義為受到電子庫倫力吸引而成為受束縛的電子電動對 (bound e-h pairs)，激子躍遷產生的光子能量可以表示為：

$$h\nu = E_g - E_x \quad E_x = \frac{E_0}{n^2} \quad (2)$$

E_g 為半導體能隙， E_x 為激子束縛能， n 為主量子數(quantum number)

III. 施體與受體對的再結合 (Donor-acceptor pair recombination)

電子與電洞為由電中性的施體 (D^0) 與受體 (A^0) 產生的。當電中性的施體 (D^0) 與受體 (A^0) 復合時放出光子，剩下帶正電的施體 (D^+) 與帶負電的受體 (A^-)，此型式可以表示為：



發出的光子能量為：

$$E_{DAP} = h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{4\pi R_{DAP}} \quad (4)$$

E_D 與 E_A 為施體與受體中載子的束縛能， ϵ 是材料的介電係數， R_{DAP} 是施體與受體的距離，第四項可反應出複合後的庫倫靜電力且和 R_{DAP} 有關。

2.2.2 非輻射複合

幾個造成發光效率下降的非輻射複合過程：

I. 聲子放射 (phonon emission)

經由雷射光激發產生的電子電洞對，復合時放出的能量可能不是以光子的形式產生，而是以多個聲子的方式放出能量。因此傳導帶的電子與價帶的電洞復合後，能量由多個聲子帶走，並且與晶體散射損耗能量，這種過程為聲子放射。

II. 表面複合 (Surface recombination)

長晶的過程中，表面與介面的斷鍵容易形成缺陷能階，電子在移動時可能會被這些缺陷能階捕捉，使得電子電洞對在表面復合並經由電子在缺陷的周圍大量振動釋放出熱能。

III. 歐傑效應 (Auger effect)

電子電洞對復合放出的能量可能會立即的由另一個電子吸收，造成能量的散失，屬於三個粒子的碰撞產生的結果，此效應在高載子濃度時特別明顯。



2.3 熱激發遷移模型 (Thermal Activation Transfer Model)

載子侷限效應 (carrier localization) 在許多系統中是一種常見的現象，例如半導體合金、量子井以及量子點等系統，對於材料的光學及電學性質皆有相當重要的影響。許多隨溫度變化的異常發光行為被認為與載子侷限效應有關，包括了 1) 量測的發光波峰值隨著溫度變化形成“S型曲線” (*S-shaped*) [2] [3] [4] 2) 發光波峰半寬 (linewidth) 隨著溫度的增加而減少 [5] [6]。為了定量了解這些異常發光行為，我們採用了 Q. Li *et al.* [7] 在2001年假設侷限態 (localized states) 為一個高斯分佈函數，進而發展出一個理論模型。此模型顯示，受溫度影響而再次分佈的侷限載子是造成異常發光行為的主因。

氮化銦鎵系統裡，假設侷限態密度為 $\rho(E)$ ，能態能量 E 、溫度 T 的狀態下，侷限載子分佈密度 $N(E, T)$ 的變化率為

$$\frac{dN(E, T)}{dt} = G(E) + \frac{\gamma_c N'}{A} \rho(E) - \frac{N(E, T)}{\tau_{tr}} e^{(E-E_a)/k_B T} - \frac{N(E, T)}{\tau_r} \quad (5)$$

其中 E_a 代表侷限載子逃離侷限態必須克服的障礙能量位置。右式第一項 $G(E)$ 為光學激發或電流注入產生的載子速率，且與 $\rho(E)$ 成正比關係。第二項為被侷限態再次捕捉載子數目的速率，其中 γ_c 為再捕捉係數， N' 為所有逃離侷限態的載子數目，可表示為：

$$N' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N(E', T)}{\tau_{tr}} e^{(E'-E_a)/k_B T} dE' \quad (6)$$

其中 $1/\tau_{tr}$ 為侷限載子逃離的速率。 $A = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E')dE'$ 為所有的侷限態數目。

方程式(5) 的右邊第三項為侷限載子受熱逃離侷限態的速率。最後一項為侷限載子輻射復合的貢獻量，其中 $1/\tau_r$ 為侷限載子的復合速率。為了簡單化，我們假設 τ_{tr} 與 τ_r 皆為常數。在穩態條件 $dN(E,T)/dt=0$ 下，方程式(5) 的解為

$$N(E,T) = A(T) \cdot n(E,T) \quad (7-1)$$

其中

$$A(T) = \frac{\kappa\tau_{tr}}{(1-\tau_c) + (\tau_{tr}/\tau_r)\tau_c\xi_1(T)/A} \quad (7-2)$$

$$n(E,T) = \frac{\rho(E)}{e^{(E-E_a)/k_B T} + \tau_{tr}/\tau_r} \quad (7-3)$$

式(7-2)中， $\xi_1(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E',T)dE'$ 。將 $n(E,T)$ 展開後得到 $n(E,T) = f(E,T) \cdot \rho(E)$ ，我們可得到分佈函數為

$$f(E,T) = \frac{1}{e^{(E-E_a)/k_B T} + \tau_{tr}/\tau_r} \quad (8)$$

因為 $A(T)$ 只與溫度有關，因此 $n(E,T)$ 實質上描述了發光光譜的形狀。

我們假設侷限態的態密度為高斯分佈，其來源可能為量子點的尺寸波動或是合金成份的波動：

$$\rho(E) = \rho_0 e^{-(E-E_0)^2/2\sigma^2} \quad (9)$$

其中 ρ_0 及 E_0 分別為振幅強度及發光峰值能量的位置， σ 代表此侷限態的分佈半寬。藉由設定 $\partial n(E,T)/\partial E = 0$ 可以找到發光波峰的位置。因此當[7]

$$E = E_0 - x \cdot k_B T \quad (10)$$

此時 $n(E, T)$ 將是最大值。隨溫度變化的係數 $x(T)$ 則可由以下方程式得到：

$$xe^x = \left[\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - x \right] \left(\frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \right) e^{(E_0 - E_a) / k_B T} \quad (11)$$

式(11) 唯一有解的情況存在於 $0 < x < (\sigma / k_B T)^2$ 。 E_a 代表侷限載子逃離侷限態必須克服的障礙能量位置。 $E_a - E_0$ 的能量差為侷限載子的平均熱活化能，同時反應載子侷限的程度。

式(10) 僅考慮受溫度影響而再次分佈的侷限載子造成的影響，因此尚需加入理想半導體因為溫度上升造成的能隙縮減效應 (band-gap shrinkage)，此項效應通常由 Varshni 經驗方程式描述之。綜合以上所述，發光波峰的位置可以表示為：

$$E = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - x \cdot k_B T \quad (12)$$

α 與 β 分別為材料的 Varshni 參數與 Debye 溫度。

若某溫度區間內發光過程為受溫度影響而再次分佈的侷限載子為主導，則隨著溫度變化的發光峰值可由式(10) [8] 完整的描述之。

參考文獻：

- [1] Optical properties of Solids / Mark Fox (Oxford New York, 2001)
- [2] P. G. Eliseev *et al.* Appl. Phys. Lett. **71**, 569 (1997)
- [3] Y. H. Cho *et al.* Appl. Phys. Lett. **73**, 1370 (1998)
- [4] X.Y. Cao *et al.* Appl. Phys. Lett. **82**, 3614 (2003)
- [5] Z. Y. Xu *et al.* Phys. Rev. B. **54**, 11528 (1996)
- [6] S. Sanguinetti *et al.* Phys. Rev. B. **60**, 8276 (1999)
- [7] Q. Li *et al.* Appl. Phys. Lett. **79**, 1810 (2001)
- [8] Q. Li *et al.* Europhys. Lett., **71** (6) 994 (2005)



第三章 實驗方法

3.1 樣品製備

我們利用自製的有機金屬化學氣相沈積系統(MOCVD)成長高銦氮化銦鎵薄膜的樣品。在此固定TMGa 莫耳流率與NH₃ 流量為5.89 μmol/min及0.48 SLM，分別調變長晶溫度為750 - 650°C與TMIn 莫耳流率為3.19 - 22.30 μmol /min，目的是為了成長中間組成的氮化銦鎵薄膜。三甲基鎵(TMGa)、三甲基銦(TMIn)與高純度氮(NH₃)分別為鎵、銦與氮的提供來源，而樣品的結構則描述於圖3-1。

樣品成長步驟如下：

步驟一：藍寶石基板(sapphire)的(0001面)上，使用氫氣在1150°C下退火10分鐘，去除表面上殘留的雜質。

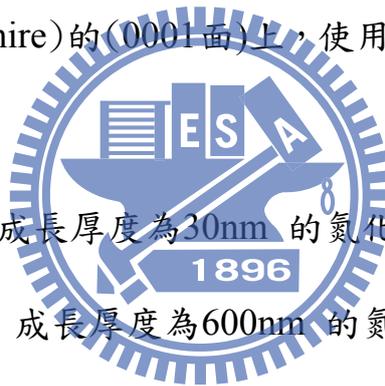
步驟二：溫度降至520°C，成長厚度為30nm 的氮化鎵結核層(nucleation layer)。

步驟三：溫度升至1130°C，成長厚度為600nm 的氮化鎵緩衝層(buffer layer)。

步驟四：固定長晶溫度、TMGa 莫耳流率及NH₃ 流量分別為650°C、5.89 μmol/min 及0.48 SLM，調變長晶溫度為750 - 650°C 或 TMIn 莫耳流率為3.19 - 22.30 μmol /min 分別成長氮化銦鎵薄膜。

成長氮化銦鎵薄膜時使用的載流氣體為氮氣而非氫氣，避免氫氣蝕刻氮化銦鎵薄膜。當成長結束後，使用氮氣持續沖刷表面待薄膜冷卻至室溫。

詳細的磊晶條件在表3-1。



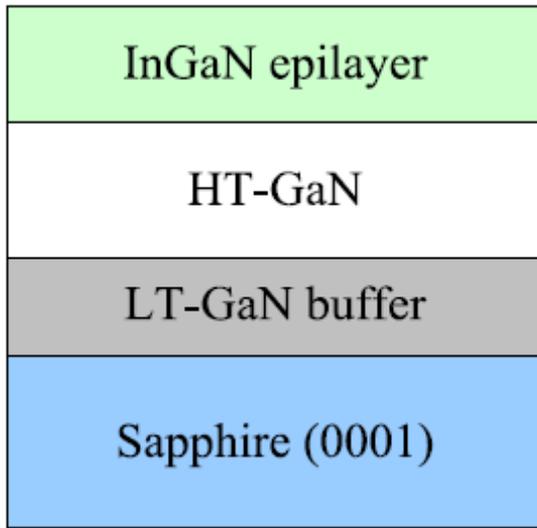


圖 3-1 氮化銦鎵薄膜的結構圖

表 3.1 成長氮化銦鎵薄膜的磊晶條件

	Time (min)	Temp. (°C)	Pressure (mbar)	TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	TMIn ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	NH ₃ (mol/min)
Thermal cleaning	10	1150	200	–	–	–
Nucleation	3	520	500	11.8	–	1.2×10^{-1}
Annealing	1	1180	500	–	–	1.2×10^{-2}
HT-GaN	60	1130	200	29.5	–	8.92×10^{-2}
InGaN epilayers	120	750 – 650	200	5.89	3.19 – 22.30	2.14×10^{-1}

3.2 光激螢光光譜(Photoluminescence)

光激螢光系統的架構簡圖如圖3-2。光激螢光系統使用工作波長為325nm 的氦-鎘雷射 (He-Cd laser) 作為激發光源，雷射功率約為 $\sim 20\text{mW}$ 。我們利用反射鏡將雷射光導向樣品，並利用焦距為15cm 的透鏡將雷射聚焦到樣品表面，此聚焦光點的直徑約為 $400\mu\text{m}$ 。經由雷射光激發的螢光訊號，通過焦距為10cm 的透鏡與波長大於325nm可過的濾光片 (Long-pass filter) 進入單光儀 (monochromator)，單光儀將分出不同波長的光由光電倍增管 (photo-multiplier tube, PMT) 收集以轉為電流訊號，再利用光子計數器 (photon counting) 加以處理，最後交由光譜訊號處理器轉為電腦可解析的資料即為我們得到的資訊。

量測低溫與變溫光激螢光光譜，將樣品放置在封閉回路的低溫恆溫器中，低溫量測維持在12K，變溫量測為改變溫度從12K至300K。



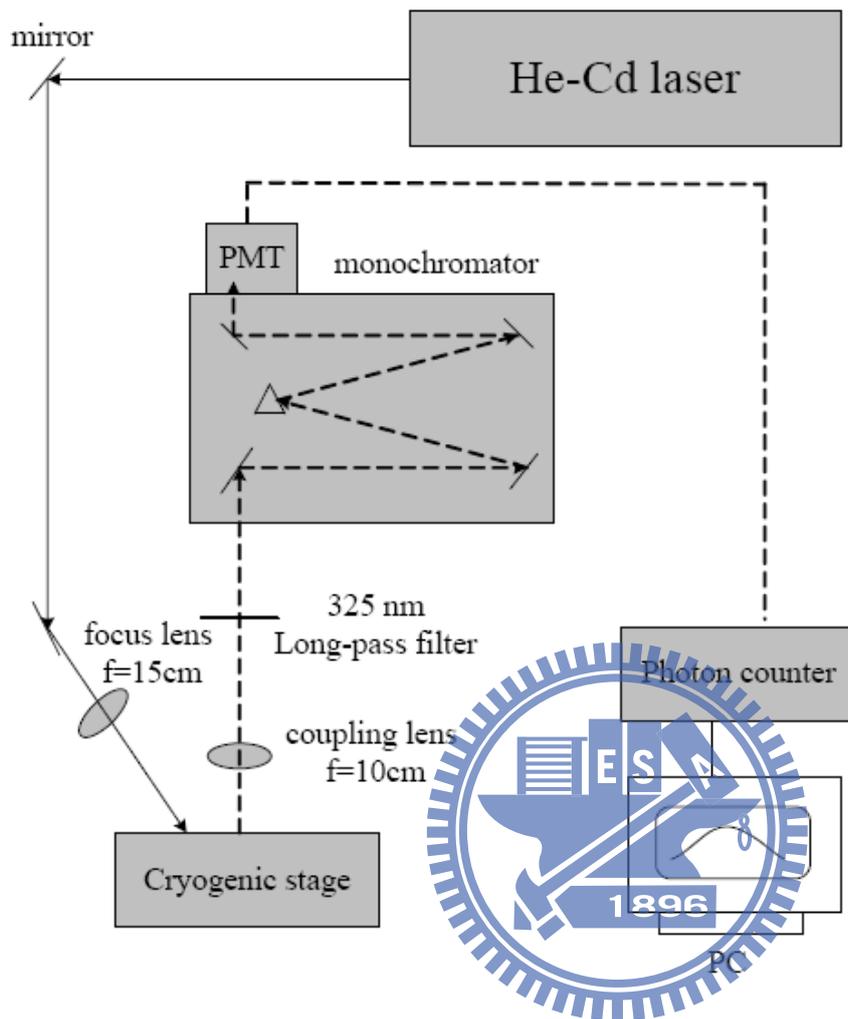


圖 3-2 光激螢光系統的架構簡圖

3.3 螢光激發光光譜(PL Excitation)

常用的光激螢光光譜使用能夠激發樣品的固定光源，而樣品發出的螢光通常為經由一連串的鬆弛至材料能隙附近後復合發出螢光，因此光激螢光光譜給我們的訊息只能在能隙附近，很難觀察到比能隙高的訊號。

螢光激發光光譜利用 150W 的氙燈並搭配單光儀 (monochromator) 產生可調變波長之單頻入射光，接著將入射光導入樣品，以光激螢光光譜的模式收集樣品的螢光。本實驗重點在於使用了兩臺單光儀，一臺(SID-101)為改變入射光的波長，另一臺(ARC Pro 500)為固定欲偵測能量的位置，所以我們接收到的訊號為不同入射波長對應同一螢光能量的強度變化，目的是看樣品的吸收情形。只要激發光源的波長剛好符合材料的某個能階時就會有明顯的吸收訊號，因此較容易獲得比能隙高的訊號。



3.4 X光繞射(X-Ray Diffraction)

X光繞射是一個非常有用的工具用以確定薄膜的結晶品質、晶格常數與合金的成分，因此我們使用X光繞射確定氮化銦鎵薄膜的銦含量。X光繞射系統的架構簡圖如圖3-3。X光的來源為銅靶（入射波長為0.154056nm），使用的掃描模式為 θ - 2θ scan，此模式為當試片轉動 θ 角時偵測器同時轉動 2θ 角。當X光照射的晶面符合布拉格定律(Bragg's Law)時才會產生繞射波峰(圖3-4)

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

λ 為入射波長， d_{hkl} 為給定米勒指數(Miller indices)的晶格平面間距，在六角晶格系統可表示為：

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


其中 a 與 c 分別為六角晶格內 a 軸與 c 軸的晶格常數， h 、 k 、 l 分別為三軸的米勒指數，因為氮化銦鎵薄膜的長晶方向為[0001]，因此式(3.2)可以寫為：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{c^2} \quad (3)$$

假定纖維鋅礦(wurtzite)結構的氮化銦鎵薄膜銦含量為 x ，其晶格常數與 x 之間成線性的比例關係，也就是遵守 Vegard's law，因此三元氮化銦鎵薄膜的晶格常數可表示為：

$$c_{InGaN} = xc_{InN} + (1-x)c_{GaN} \quad (4)$$

藉由結合式子(1)、(3)與 (4)，三元氮化銦鎵薄膜的銦含量可由 X 光繞射的資料求得。

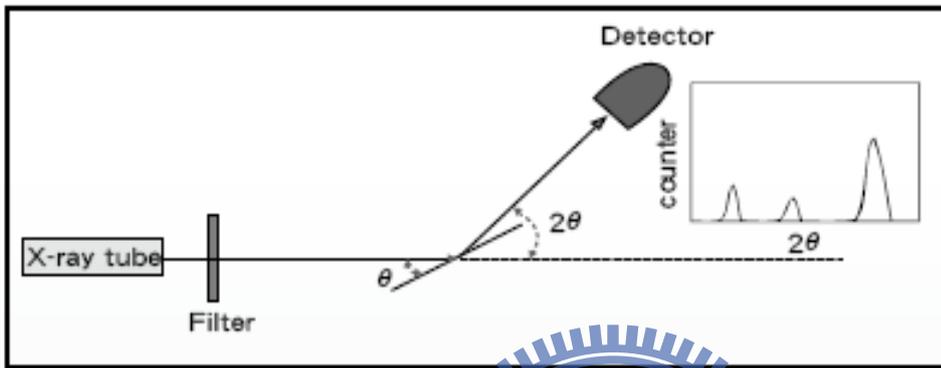


圖 3-3 為 X 光繞射系統的架構簡圖。

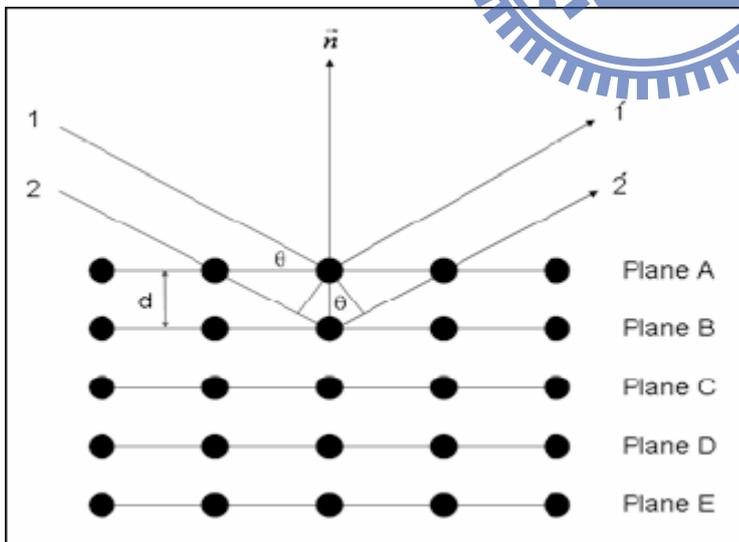


圖 3-4 布拉格 X 光繞射的示意圖。

3.5 倒置空間圖(Reciprocal Space Mapping)

倒置空間圖主要應用於計算磊晶薄膜材料的相對應變[2]。X光繞射可以用倒置空間圖表示(圖(3-5 (a))，其入射向量(K_i)與繞射向量(K_f)必須符合布拉格定律(Bragg's Law)，關係式為 $(K_f - K_i)/\lambda = Q$ ，其中 Q 為散射向量，入射和繞射夾角為 2θ 。若因為磊晶薄膜與基底的晶格常數不同而產生應變時，可利用倒置空間圖得知其相對的應變(圖(3-5 (b))。我們藉由非對稱面(10-15)的掃描，了解磊晶薄膜是否受應力的影響。

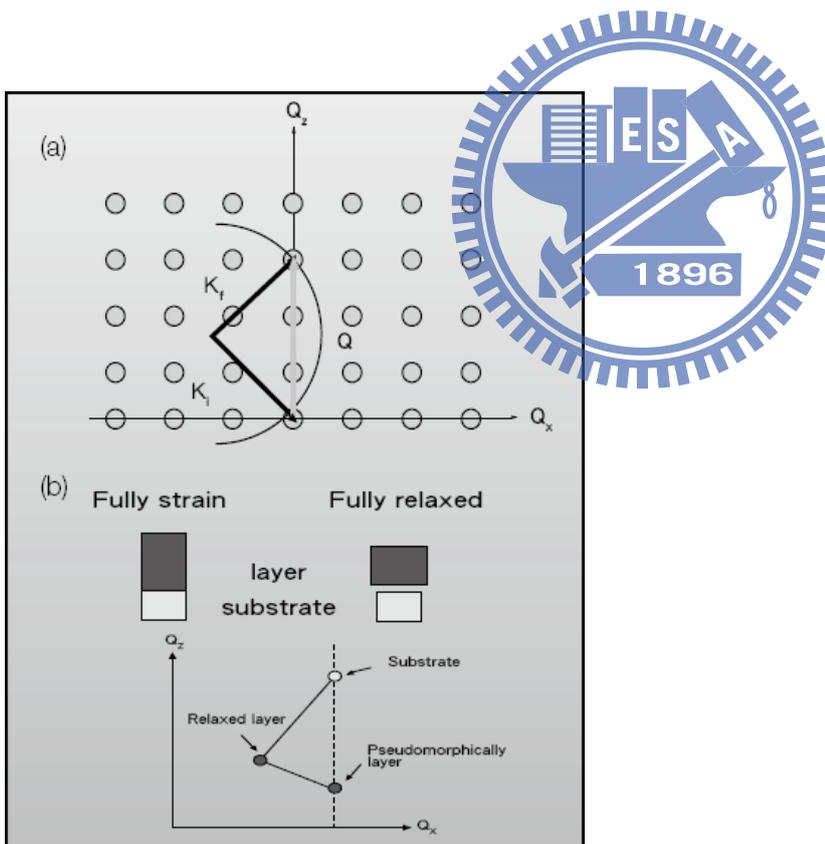


圖3-5(a)X光在倒置空間下的繞射 (b)磊晶薄膜在倒置空間圖的應變

3.6 吸收光譜(Absorption)

吸收光譜通常用於量測半導體能隙(bandgap)。倘若考慮一個純的半導體，樣品直到入射能量大於能隙才會產生吸收，吸收邊緣(absorption edge)則定義為產生光學躍遷的能量位置。藉此我們能夠了解電子做光學躍遷的物理過程並找出半導體的能隙。

吸收光譜系統的架構簡圖如圖 3-6。入射光源為氙燈，入射光穿透樣品(此時只放入藍寶石基板)後進入單光儀，經由光電倍增管、光子計數器、光譜訊號處理器及電腦進行處理，即為我們的背景值。

接著將氮化銦鎳薄膜樣品放入樣品座上，重覆上述的步驟，便可得到實驗值。此兩個數據經過處理後，即可得到我們的吸收光譜。

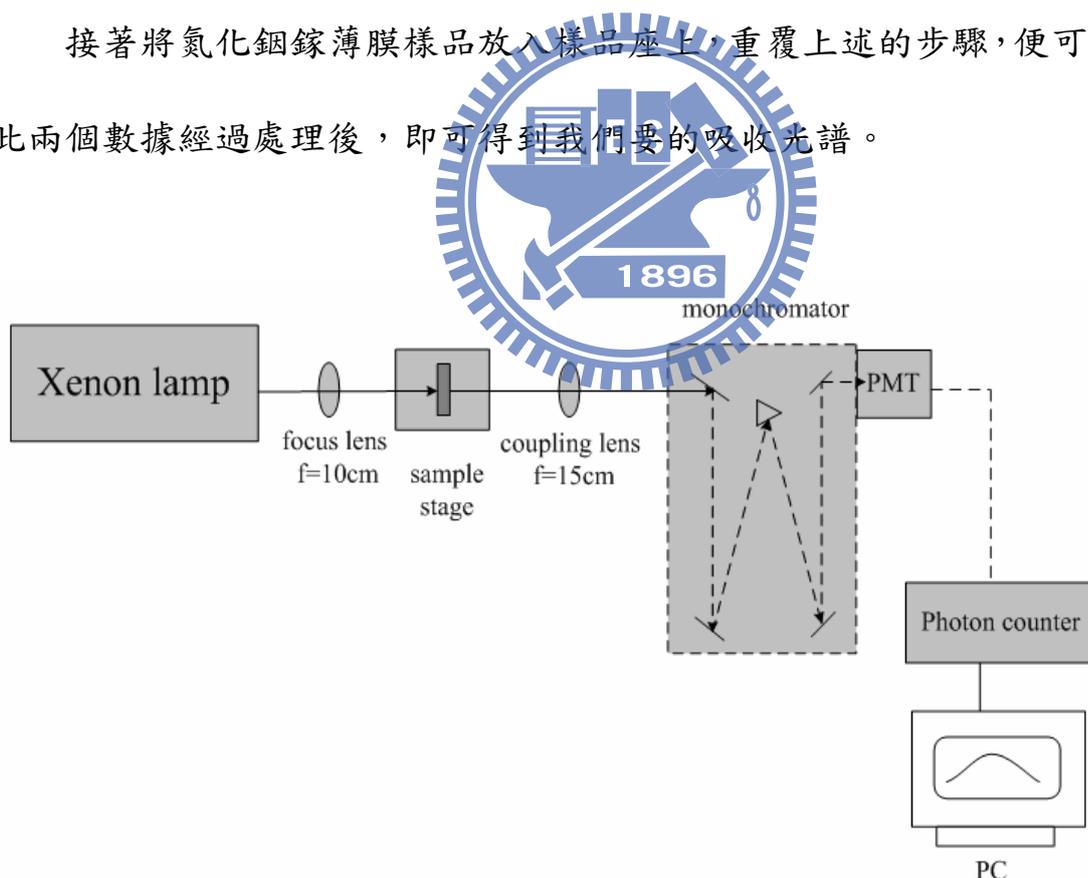
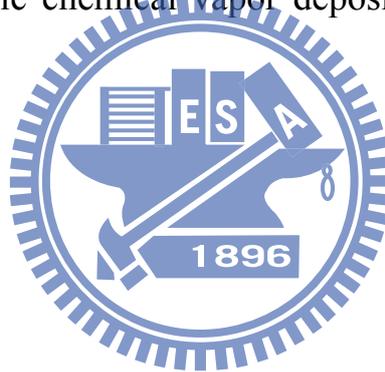


圖 3-6 為吸收光譜系統的架構簡圖。

參考文獻：

- [1] 奈米通訊 2008 年第 15 卷第 4 期 NDL 國家奈米實驗室
- [2] S. Pereira et al. Appl. Phys. Lett. 81, 1207 (2002)
- [3] 廖昱安 “Synthesis and Optical Properties of CdSe Nanocrystals”，國立彰化師範大學物理學系研究所 96 年 碩士論文
- [4] 楊沛雯 “Optical properties of In-rich InGaN dots grown at different temperature”，國立交通大學電子物理學系研究所 96 年 碩士論文
- [5] NeeLam Khan “Optical, structural, and transport properties of InN, In_xGa_{1-x}N alloys grown by metalorganic chemical vapor deposition” Kansas State University 博士論文 (2009)



第四章 氮化銦鎵薄膜之光學特性

以氮化銦鎵薄膜而言，藍光(450nm)所需的銦含量約為0.18，綠光(520nm)約為0.25，發光波長越長則所需的銦含量就越高。雖然利用MOCVD成長氮化銦鎵薄膜的文獻相當多，但是發光波長最高只有650nm [1]。由於銦原子的高脫附速率，限制了高銦組成氮化銦鎵薄膜的成長溫度上限；當降低磊晶溫度時，氮氣的裂解率低，提供之活性氮原子不足容易造成氮空缺等本質缺陷，導致薄膜品質不佳，因此成長高品質的氮化銦鎵薄膜仍然是一個困難的挑戰，特別是銦組成高於30%的氮化銦鎵薄膜。

在此章節中，我們探討氮化銦鎵薄膜之光學特性，在此固定TMIn 莫耳流率、TMGa 莫耳流率及NH₃ 流量分別為8、5.89 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 及0.48 SLM，改變磊晶溫度為750 - 650°C。溫度為主要影響銦原子融入氮化銦鎵薄膜的一項參數，我們藉由改變磊晶溫度增加氮化銦鎵薄膜的銦含量，同時尋找適當的磊晶溫度作為之後進一步成長中間組成的氮化銦鎵薄膜。我們以X光繞射頻譜、光激螢光光譜、吸收光譜及螢光激發光光譜實驗的結果分析討論溫度影響銦原子的融入量，以及不同銦組成氮化銦鎵薄膜光學性質的改變。

4.1 X光繞射頻譜(X-ray Diffraction Spectrum)

磊晶溫度從750°C降低至650°C的這一系列樣品，其X光繞射頻譜的結果在圖4-1。可以看到所有樣品的X光繞射頻譜除了基板的氮化鎵繞射波峰(34.5度)外，皆為單一繞射波峰且無出現富銦(In-rich)組成的訊號，我們因此判定樣品並無出現相分離的情形。隨著長晶溫度的降低，繞射峰值呈現明顯變化之趨勢，從34.0度降低至33.2度。經由計算氮化銦鎵薄膜繞射峰值相對於氮化鎵繞射峰值的變化以及利用費伽定律(Vegard's law)，我們估算氮化銦鎵薄膜銦含量分別為0.18、0.22、0.30、0.38與0.40，相對應的長晶溫度為750°C、725°C、700°C、675°C與650°C。

在1998年N. A. El-Masry *et al.* [2]嘗試降低磊長溫度往中間組成成長，但是銦組成高於28%時出現了相分離(phase separation)的情形，其判斷依據為：

- 1) X光繞射光譜上會出現富銦(In-rich)組成的訊號（接近31.4度）。
- 2) 選區繞射(selected area diffraction)顯示出多相的繞射點。

1996年G. B. Stringfellow教授 [3] 在熱平衡的條件下計算，當氮化銦鎵薄膜之成長溫度為800°C時，穩定條件的情況僅允許約6%的銦溶入氮化鎵，約8%的鎵溶入氮化銦，其餘組成皆處於不穩定的情況，因此逆向擴散(“up hill” diffusion)情形容易產生，傾向往高銦及高鎵組成已形成較穩定的固相結晶，於是相分離就此產生。相較之下，我們高銦組成0.38與0.40的樣品，其X光繞射頻譜並未出現富銦組成的訊號，證實相分離的情形並未發生，其原因可能如下：

在低溫成長時，原子的遷移速度緩慢，銦與鎵原子未能遷移至表面位能最低點，

成長過程屬於一非完全平衡狀態(non-equilibrium)，因此可以允許組成超過溶解度的限制(solubility limits)，可有效往中間組成推進並且避免相分離。Y.Nanishi *et al.*於2003年[4]利用射頻電漿輔助式分子束磊晶法(RF-MBE)控制成長溫度於550°C時，便成功得到 53 %的單相氮化銦鎵薄膜。

附圖4-1為氮化銦鎵薄膜繞射波峰的半高寬(FWHM)變化對銦組成的關係圖。可以看見樣品的半高寬變化並沒有太顯著的改變(700 - 1100arcsec)，但是銦組成0.18樣品的半高寬最大(1100 arcsec)。可能是我們尚未針對低銦組成的氮化銦鎵薄膜進行優化(optimize)的步驟，相信經過優化之後，低銦組成之氮化銦鎵薄膜的結晶品質會更好。文獻中顯示出氮化銦鎵薄膜繞射波峰的半高寬會隨著銦組成的增加呈現明顯增加之趨勢，這是因為繞射波峰的半高寬是由晶格排列結構的方向性與組成分佈的均勻性來做決定，當銦組成越接近中間組成，銦、鎵原子分佈越不均勻而導致半高寬呈現增加之趨勢。Pantha *et al.* [5] 在2008年使用MOCVD成長單一相 (X_{In}^s 為0.25 - 0.63) 的氮化銦鎵薄膜，其中 X_{In}^s 為0.25及0.39 繞射波峰的半高寬分別為600與1000arcsec。相較之下我們銦組成0.4的氮化銦鎵薄膜半高寬僅700 arcsec，不遜色於低銦組成氮化銦鎵薄膜得到的結果。

我們成功成長單相銦組成0.4的氮化銦鎵薄膜，且維持了不錯的結晶品質(FWHM為700arcsec)。為了更進一步了解氮化銦鎵薄膜特性，我們作了光激螢光光譜探討此系列的光學性質。

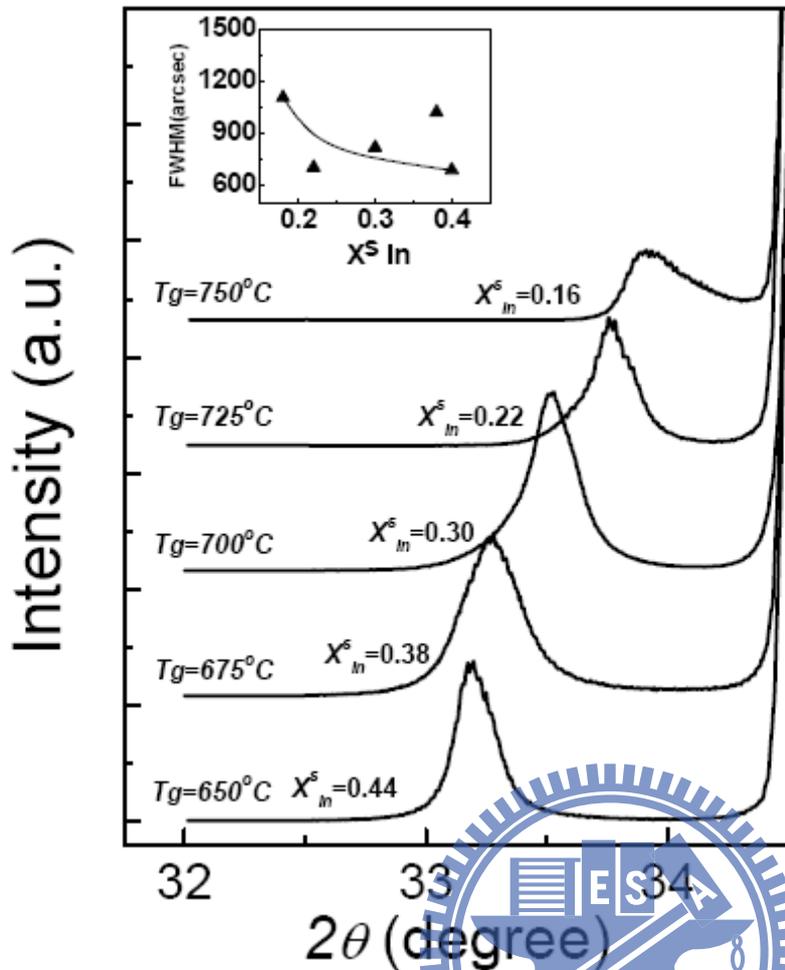


圖 4-1 磊晶溫度從 750°C 降低至 650°C 成長氮化銦鎵薄膜的 X 光繞射光譜。

附圖 4-1 為氮化銦鎵薄膜繞射波峰的半高寬(FWHM)變化對銦組成的關係圖。

4.2 低溫光激螢光光譜(Photoluminescence)

磊晶溫度從 750°C 降低至 650°C 的這一系列樣品，低溫(14K)光激螢光光譜的結果在圖 4-2。其中由光激螢光光譜之積分強度比較顯示，較高溫成長的樣品具有較好的發光品質。光激螢光光譜的譜峰能量隨著磊晶溫度下降隨之下降，由 2.44eV 下降至 1.68eV，符合我們調降溫度時增加銦含量的結果。我們將圖 4-2 的光譜區分成兩部份

1. 長晶溫度為 750°C - 700°C。光譜上呈現兩個譜峰存在，低能量譜峰為 2.44eV、2.46eV 與 2.07eV，以及高能量譜峰為 2.94eV、2.82eV 與 2.58eV，對應的磊晶溫度分別為 750°C、725°C 及 700°C
2. 長晶溫度為 675°C 及 650°C。只看見單一譜峰存在，峰值能量為 1.83eV 與 1.68eV(發光波長 750nm)，對應的長晶溫度分別為 675°C 及 650°C。

在文獻中，在光激螢光光譜上看見兩個波峰存在的原因可能為

- 1) 氮化銦鎵薄膜出現相分離的情形。Yong-Tae Moon *et al.* [6] 成長銦組成為 20%、厚度分為 30nm、100nm、300nm 的氮化銦鎵薄膜。在厚度增為 300nm 時，X 光繞射頻譜出現了相分離的訊號，且從光激螢光光譜可以明顯看見兩個波峰的存在，確定為相分離導致的結果。
- 2) 氮化銦鎵薄膜磊晶厚度大於臨界厚度(critical layer thickness)時應力釋放的情形。S. Pereira *et al.* [7] 成長銦組成為 19%、厚度為 120nm 的氮化銦鎵薄膜，從倒置空間圖 (Reciprocal Space Mapping) 明顯發現有兩種相位存在，分別為受

應力(strained)與鬆弛狀態(relaxed)的兩種相位。經計算結果得知兩者銦含量相同，隨後利用陰極激發光譜深度分析證實上述高、低能量波峰分別來自於下層之應力層以及上層之鬆弛層所致。

3) 因為缺陷導致的深層能階發光(Deep level emission)。M.R. Correia *et al.* [8] 成長銦組成為 5%、厚度為 150nm 的氮化銦鎵薄膜，光激螢光光譜除了可看見 3.25eV 的近能帶邊緣發光 (near-band-edge emission) 外，還有另一低譜峰能量為 2.74eV。透過螢光激發光光譜 (PL Excitation) 取偵測能量為 2.74eV，除了看見能帶邊緣的吸收(3.25eV)，還有另一吸收位置在 3.0 - 3.2eV，確認低能量波峰可能是與氮化銦鎵相關的缺陷發光。

由 X 光繞射頻譜可知，此系列樣品並未出現相分離的情形。為了確認兩個波峰的來源，我們針對長晶溫度為 725°C 與 675°C 的樣品，分別作了倒置空間圖與室溫的陰極激發光譜深度分析(加速電壓從 6keV 至 20KeV)，如圖 4-3。首先針對長晶溫度為 725°C 的樣品(銦組成 0.22)，從倒置空間圖明顯看見兩種相位存在，分別為下層之應力層以及上層之鬆弛層。當氮化銦鎵薄膜成長在基底氮化鎵時，由於晶格常數不同，氮化銦鎵薄膜會受到壓縮應力的影響，產生所謂的”應變能”(strain energy)，此應變能與成長的薄膜厚度及所受的壓縮應力有關 [9]

$$\text{strain energy} = \frac{1}{2} Y(\epsilon_a)^2 t \quad (1)$$

Y 為彈性係數與銦組成相關； ϵ_a 為壓縮應力，可寫為

$$\varepsilon_a = (a_{InGaN} - a_{InGaN}) / a_{GaN} \quad (2)$$

t 為臨界厚度 (Critical layer thickness)。若壓縮應力固定，則隨著薄膜厚度的增加，當應變能大於極限時薄膜會以晶格排列錯位 (dislocation) 等形式釋放應變能，因此上層屬於鬆弛層。經由 People and Bean Model 理論[7]計算，銦組成 0.22 的臨界厚度約為 30nm，約為成長薄膜厚度 (300nm) 的十分之一，因此在倒置空間圖仍可看見兩種相位存在。但長晶溫度為 675°C 的樣品 (銦組成 0.38)，由於銦組成成分較高，與氮化鎵緩衝層晶格匹配較大，整個氮化銦鎵薄膜幾無應力層存在，因此在倒置空間圖只有一個相存在。

為了確認高、低能量譜峰分別來自於下層之應力層及上層之鬆弛層所致，我們作了陰極激發光譜深度分析。我們可藉由調變不同加速電壓改變穿隧深度激發不同深度的陰極激發光譜，進而得到不同深度的資訊。圖 4-3(a) 為長晶溫度為 725°C 的樣品使用五種不同入射電壓下的陰極激發光譜，隨著加速電壓的增強，高能量譜峰值 (2.77eV) 始出現並且訊號強度逐漸增強，在 16keV 時始有氮化鎵基底的訊號。因此確認高、低能量波峰分別來自於下層之應力層及上層之鬆弛層所致。圖 4-3(b) 為長晶溫度為 675°C 的樣品使用五種不同入射電壓下的陰極激發光譜光譜，皆為單一譜峰與光激螢光光譜結果符合。

根據倒置空間圖與陰極激發光譜深度分析的結論，證實長晶溫度 700°C 以上的樣品，光激螢光光譜的高、低能量譜峰分別來自於下層之應力層及上層之鬆弛層所致，因此我們選取低能量譜峰作為之後討論的議題。圖 4-4 為低能量波峰

的半高寬與銦組成的關係圖，並且引用文獻[1][10][11]中成長氮化銦鎵薄膜之半高寬的結果。文獻顯示，氮化銦鎵薄膜銦組成往中間組成增加時，銦、鎵原子分佈越不均勻造成位能波動(potential fluctuation)越劇烈，光激螢光光譜波峰的半高寬因此增大。然而，我們的樣品隨著銦組成的增加半高寬變窄，從 300meV 下降至 180meV，樣品銦組成 40%光激螢光光譜的半高寬僅 180 meV，不遜色於低銦組成氮化銦鎵薄膜得到的結果。

以氮化銦鎵薄膜而言，藍光(450nm)所需的銦含量約為 0.18，綠光(520nm)約為 0.25，發光波長越長則所需的銦含量就越高。雖然利用 MOCVD 成長氮化銦鎵薄膜的文獻相當多，但發光波長最高只有 650nm [8]。先前提及由於銦原子的高脫附速率，限制了高銦組成氮化銦鎵薄膜的成長溫度上限，而降低溫度成長薄膜時，氮氣的裂解率低，提供之活性氮原子不足容易造成氮空缺等本質缺陷，導致薄膜品質不佳。雖然 Pantha *et al.* [5] 在 2008 年已經成功的使用 MOCVD 成長出銦組成 25% - 63% 且為單相的氮化銦鎵薄膜，但是卻沒有關於光性方面的探討。到目前為止，高銦組成(>30%)氮化銦鎵薄膜的光學性質依然相當稀少的。

值得一提的是我們成長出銦組成 0.40(發光波長 750nm)具單一譜峰的紅光且維持了一定的品質(半高寬僅 180meV)。然而，在氮化銦鎵薄膜的發光來源來自載子飄移至位能低點復合發光，為了了解氮化銦鎵薄膜能隙 (bandgap)，接續作了吸收光譜的實驗。

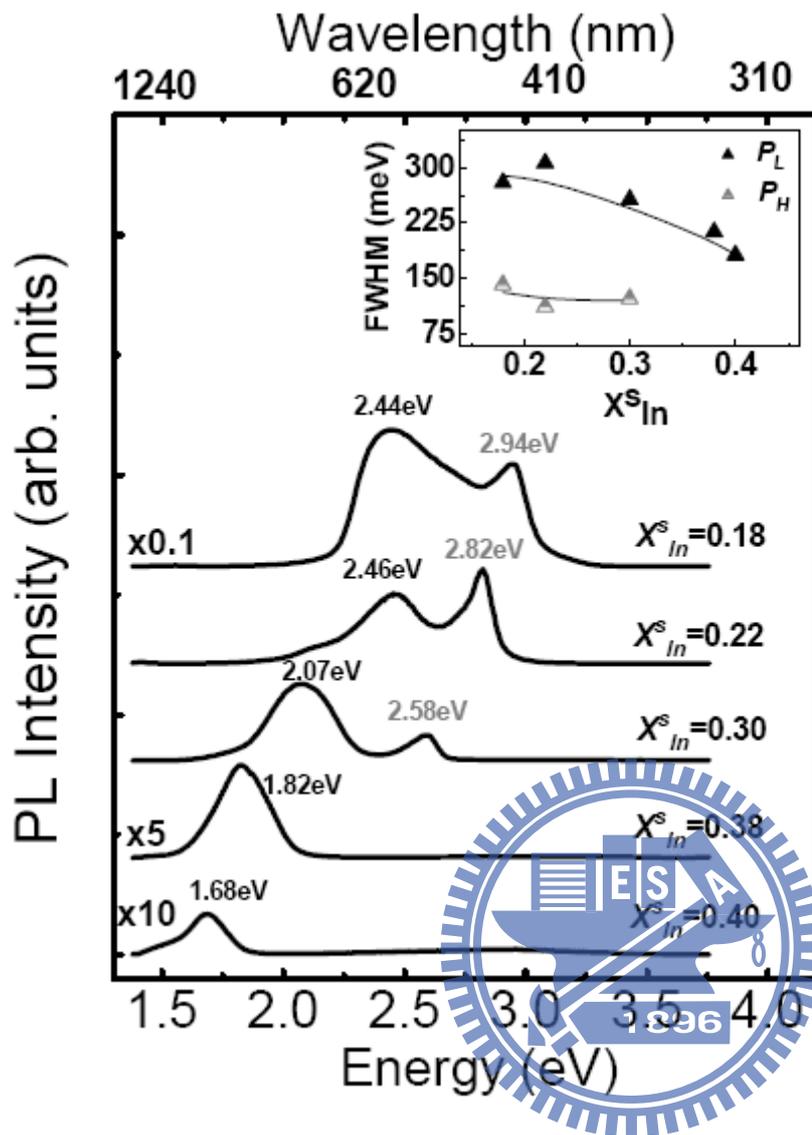


圖 4 - 2 此系列變溫樣品的低溫(14K)光激螢光光譜

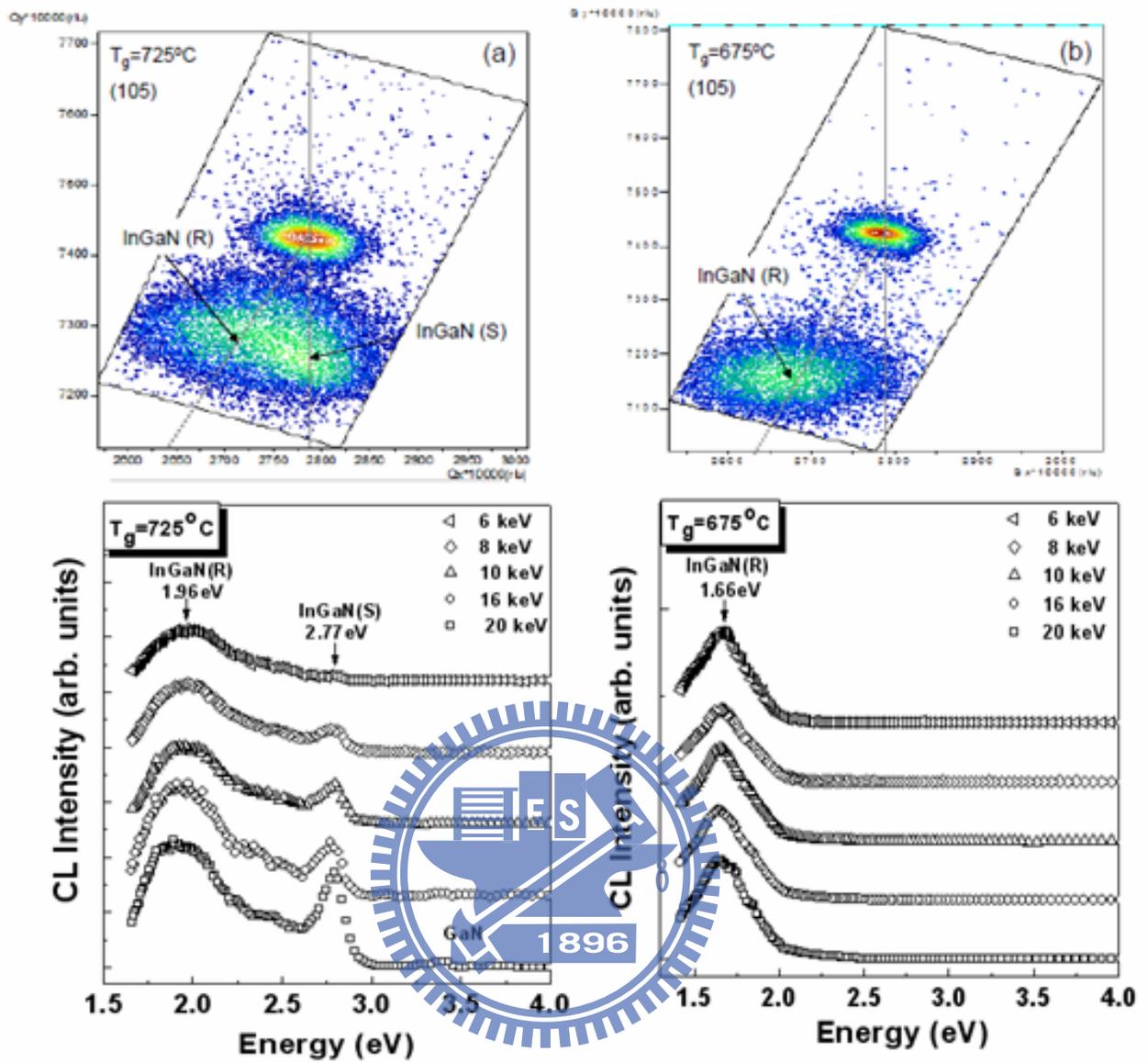


圖 4-3 長晶溫度為(a)725°C與(b)675°C的樣品，其倒置空間圖與室溫下的陰極激發光譜(加速電壓從 6keV 至 20KeV)

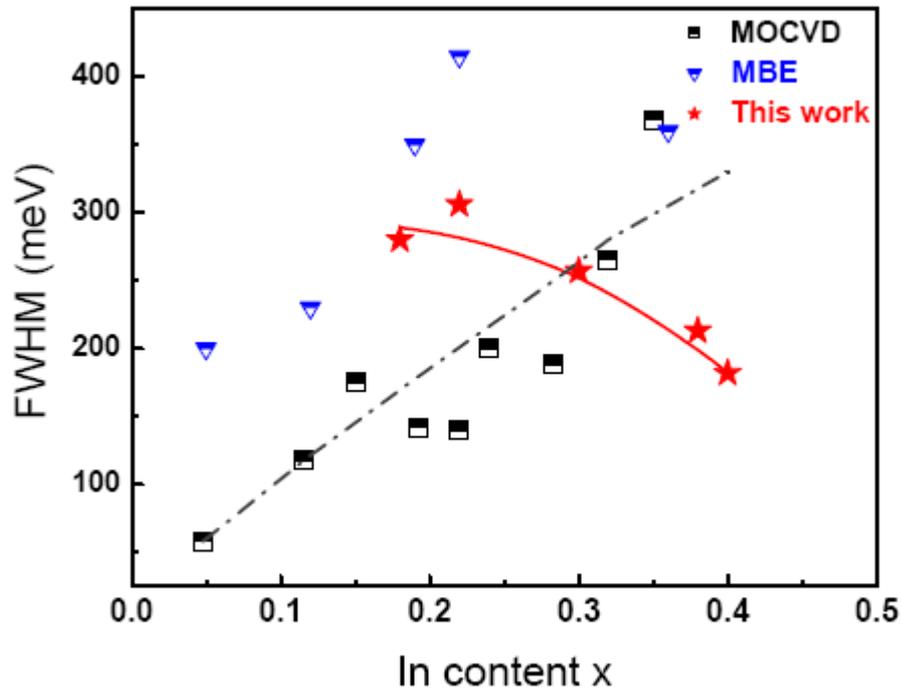


圖 4-4 文獻中使用有機金屬化學氣相沈積系統(MOCVD)與分子束磊晶法(MBE)成長氮化銦鎵薄膜，光激發光譜的半高寬(FWHM)與銦組成的關係圖。



4.3 吸收光譜(Absorption)

改變長晶溫度從 750°C - 650°C 的此系列樣品(銦組成 0.18~0.40)，在低溫 (14K)量測的吸收光譜，其吸收係數平方對光子能量的繪製表示在圖 4-5。每個吸收光譜在接近發光波峰處會有劇烈的變化，且吸收邊緣(absorption edge)隨著氮化銦鎵薄膜銦組成的增加隨之下降，大致上與銦組成變化一致，因此氮化銦鎵薄膜銦組成的多寡會以類似的方式影響吸收光譜及光激螢光光譜。在吸收光譜中，當光子能量高於能隙 0.5eV 時吸收係數會到達 $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ，此項特徵為一種典型的直接半導體(direct semiconductors) [12]。氮化銦鎵薄膜銦組成 38%及 40%樣品曲線斜率的陡峭程度不如低銦組成的氮化銦鎵薄膜，我們認為部份原因是薄膜為 3 維成長並且形成富銦(In-rich)的量子點結構，在穿透的過程中散射損耗能量，因此低估了吸收係數。

為了得到氮化銦鎵薄膜的能隙(bandgap)，我們參考一個通用的公式，其吸收係數(α)與光子能量($h\nu$)的依賴行為具拋物線的形式，即：

$$\alpha(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{2}{3}} \sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (3)$$

其中 μ 為電子與電動的等效質量；我們期望較大的等效質量會因為 $\mu^{\frac{2}{3}}$ 的參數產生較強的吸收。計算的能隙為 2.90、2.70、2.45、2.20 及 2.08eV，其對應的銦組成分別為 18%、22%、30%、38%及 40%。圖 4-6 為能隙與銦組成的關係圖，可以看見能隙隨著氮化銦鎵薄膜銦組成的增加隨之下降，我們使用三元合金的能隙

彎曲方程式去描述能隙與組成的相關性(如圖 4-6 的虛線)：

$$E_g^{InGaN}(x) = E_g^{InN}x + E_g^{GaN}(1-x) - bx(1-x) \quad (4)$$

x 為氮化銦鎵薄膜銦組成； E_g^{GaN} 與 E_g^{InN} 分別為氮化鎵(3.49eV)及氮化銦(0.77eV)的能隙； b 為能隙彎曲係數(bowing parameter)，我們在此使用的 b 值為 1.43eV.[13]。吸收光譜得到的能隙與使用能隙彎曲方程式 b 值為 1.43eV 擬合之曲線相當吻合，與文獻相同。

圖 4-6 將低溫光激螢光光譜的低能量譜峰繪製上去作為比較，同樣的使用能隙彎曲方程式擬合光激螢光光譜的結果。在此使用的 b 值為 2.8eV (O. Briot 團隊 [14]在 2009 年使用 MOCVD 系統成長氮化銦鎵薄膜銦組成 0 - 0.25 及 0.8 - 1.0，並用光激螢光光譜求得 b 值為 2.8eV)。光激螢光光譜得到的低能量譜峰與能隙彎曲方程式 b 值為 2.8eV 擬合之曲線相當吻合，與文獻相同。

利用以上的結果，我們得到斯托克斯位移(Stokes shift)，它是一種定量的方式描述氮化銦鎵薄膜不均勻性的程度，被定義為能隙與光激螢光光譜的譜峰能量差，此系列樣品的斯托克斯位移大致上為 500 meV。此證據顯示了結構紊亂(structural disorder)影響了光學特性，低溫情況下在氮化銦鎵薄膜內結構紊亂的影響大於其他主要參數，如載子-雜質交互作用、載子-聲子交互作用[15]等等。當銦組成增加時，由於尺寸波動與結構缺陷的亂度增加導致結構紊亂的增加，無疑的在高銦組成之氮化銦鎵薄膜內產生更廣泛的連續吸收態。

許多證據[16] [17] [18]顯示各種不同大小富銦的簇(In-rich clusters)分佈於氮

化銦鎵系統裡，其尺寸形式從原子尺度到 100nm，而不是單純考慮銦與鎵原子形成一個簡單的隨機分佈。這些富銦的簇主導了氮化銦鎵薄膜的發光行為，此為產生相當大斯托克斯位移(500 meV)的原因。為了進一步的探討高銦組成樣品的發光特性，其來源可能來自於深層能階發光(Deep level emission)[8]或者銦含量較多的量子點造成發光的結果，接續作了螢光激發光光譜實驗。



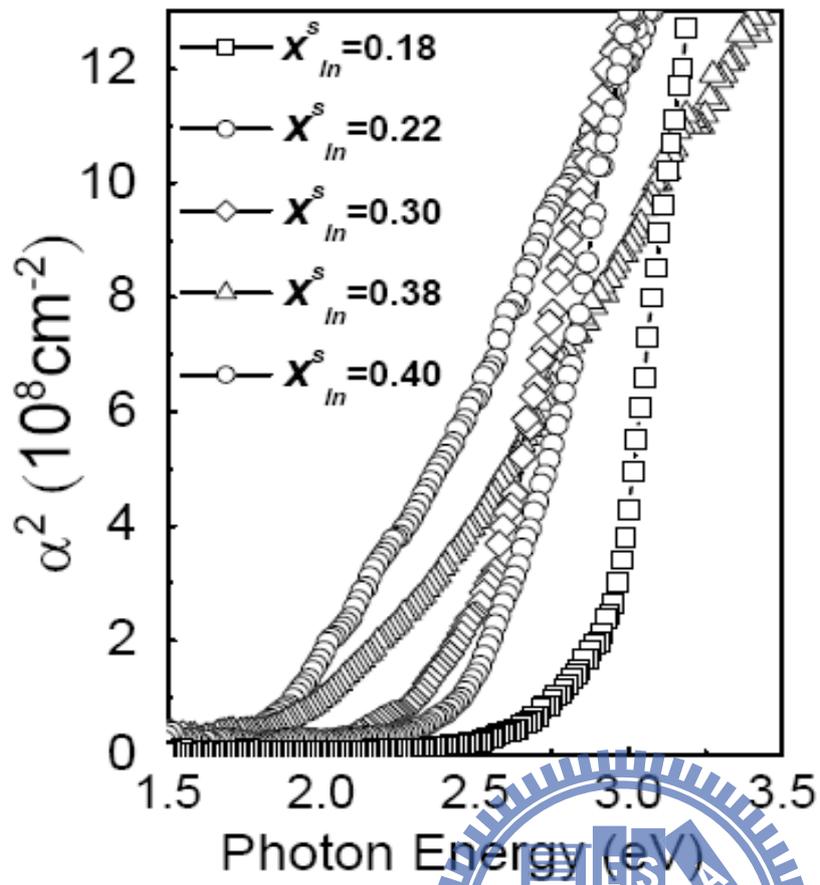


圖 4-5 不同銦組成的樣品低溫(14K)下的吸收光譜，其吸收係數平方對光子能量的繪製

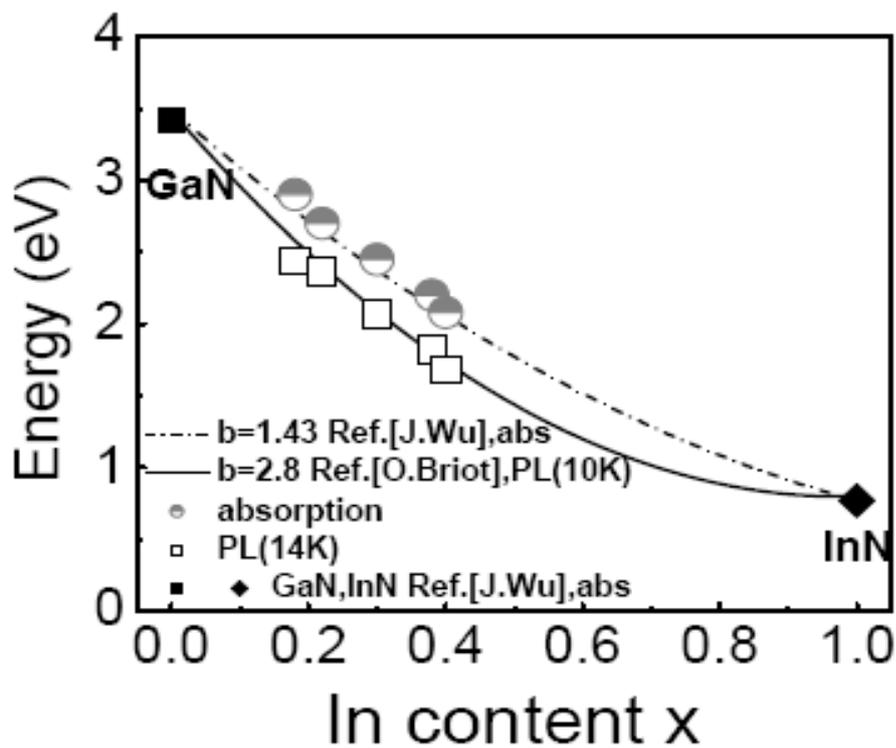


圖4-6繪製能隙與銦組成變化的關係圖，虛線為使用J. Wu et al. 團隊在2002年使用吸收光譜求得 b 值為1.43eV的能隙彎曲方程式。將低溫光激螢光光譜的波峰值繪製上去作為比較，實線為使用O. Briot et al. 團隊在2009年使用光激螢光光譜求得 b 值為2.8eV的能隙彎曲方程式。

4.4 螢光激發光光譜(PL Excitation)

回顧此系列改變長晶溫度的樣品，光激螢光光譜的譜峰能量隨著長晶溫度的下降隨之降低，符合調降溫度時氮化銦鎵薄膜銦含量增加的相關性。明顯的可以將光譜分成

1)長晶溫度為 $750^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$ ，可看見兩個譜峰的存在。

2)長晶溫度為 $675^{\circ}\text{C} - 650^{\circ}\text{C}$ ，只看見單一譜峰。

為了進一步探討高銦組成樣品的發光特性，我們取磊晶溫度為 725°C (銦組成 0.22) 與 675°C (銦組成 0.38) 作螢光激發光光譜實驗。

圖 4-7 為銦組成 0.22 樣品的螢光激發光光譜結果，光激螢光光譜作為參考 (如灰線所示)。當我們針對高能量波峰 (P_H) 取偵測能量分別為 2.89、2.83、2.78eV 時，可以看見吸收邊緣 (absorption edge) 隨著偵測能量的降低隨之降低 [19] [20] [21]。此種特徵被認為與能帶尾端發光 (band tail emission) 相關，這是因為在氮化銦鎵薄膜內銦、鎵原子分佈不均勻導致導電帶及價電帶的能帶邊緣在空間分佈上產生差異，因此產生能帶尾端發光 (如圖 4-8 所示 [20])，因此當偵測能量降低時，吸收邊緣也隨之降低。同樣針對低能量波峰 (P_L) 取偵測能量分別為 2.58、2.50、2.32eV 時，也看見與高能量波峰相同的結果，此結果代表這兩個發光波峰皆來自氮化銦鎵薄膜本身的貢獻。

圖 4-9 為氮化銦鎵薄膜銦組成為 0.38 的樣品，其螢光激發光光譜的結果。針對螢光光譜單一譜峰取偵測能量為 2.00、1.86、1.73eV 時，可以看見當偵測能

量降低時，其吸收邊緣也隨之降低。此實驗證明，量測的光激螢光光譜實質上為不同銦組成、不同微觀區域發光疊加的結果。此外在偵測能量為 2.00eV 時有強烈的激子(exciton)共振吸收，此增強的吸收峰值證實螢光光譜的高能量部分主要為激子的貢獻。最後，另有一額外的吸收峰值落於 2.75eV，遠大於銦組成 0.38 氮化銦鎵薄膜的吸收邊緣且與偵測能量無關，我們推測這可能是由於鄰近氮化鎵的介面態吸收造成的結果。



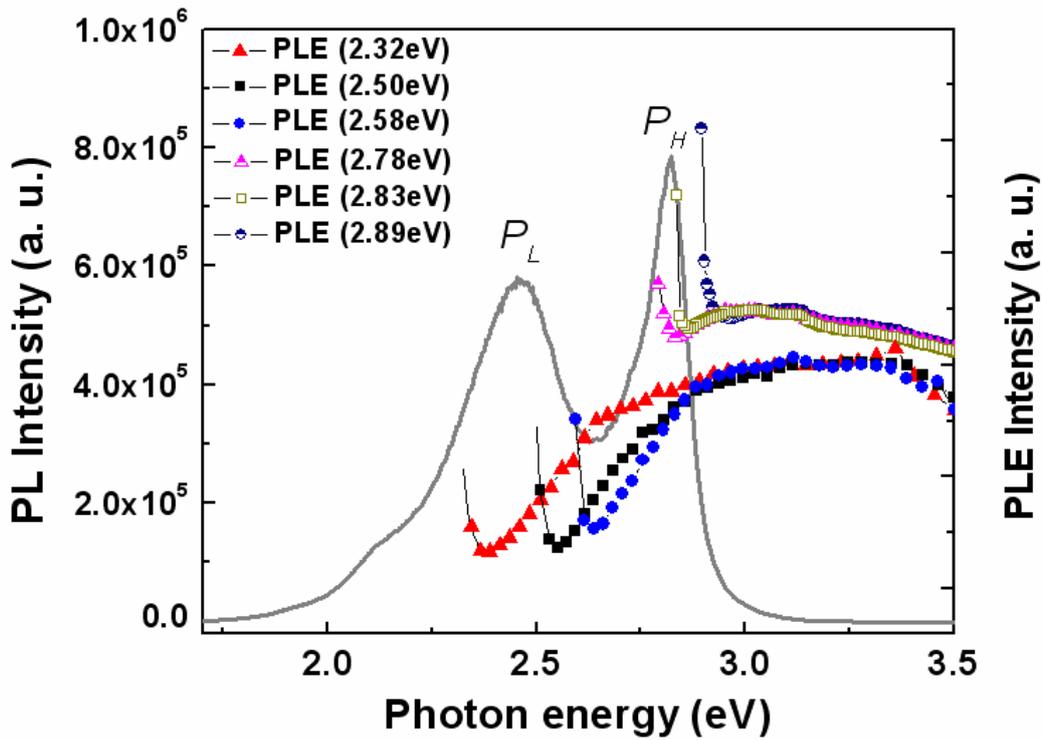


圖 4-7 為氮化銦鎵薄膜銦含量 0.22 的樣品，其螢光激發光光譜的結果；螢光光譜也顯示在圖 4-7。

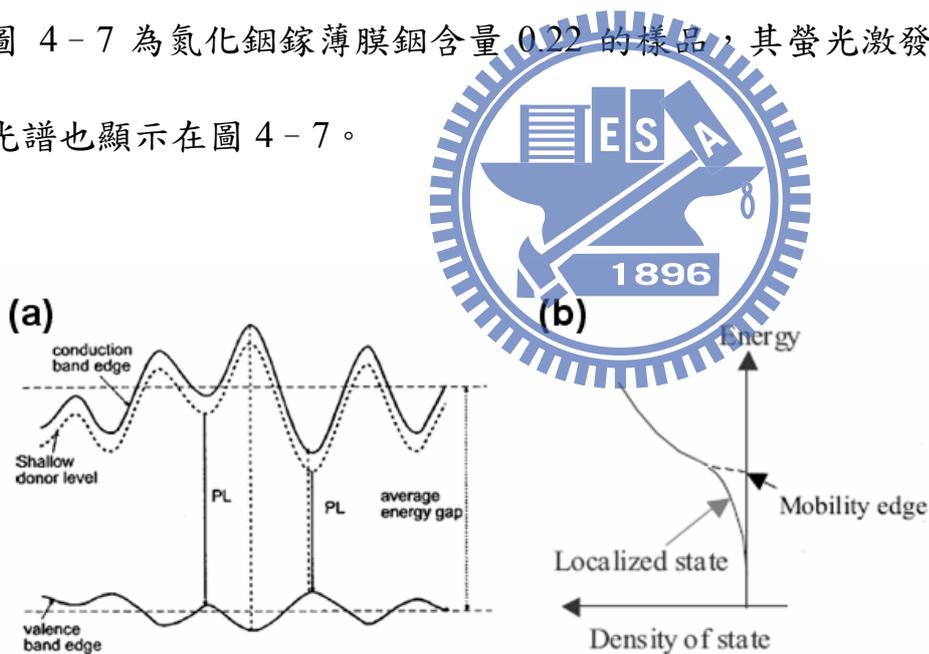


圖 4-8(a)在分佈不均勻的氮化銦鎵合金裡，光激螢光光譜複合發光的示意圖。
 (b)氮化銦鎵薄膜內銦、鎵原子分佈不均勻導致導電帶與價電帶的能帶邊緣在空間分佈上產生差異，因此產生能帶尾端發光。

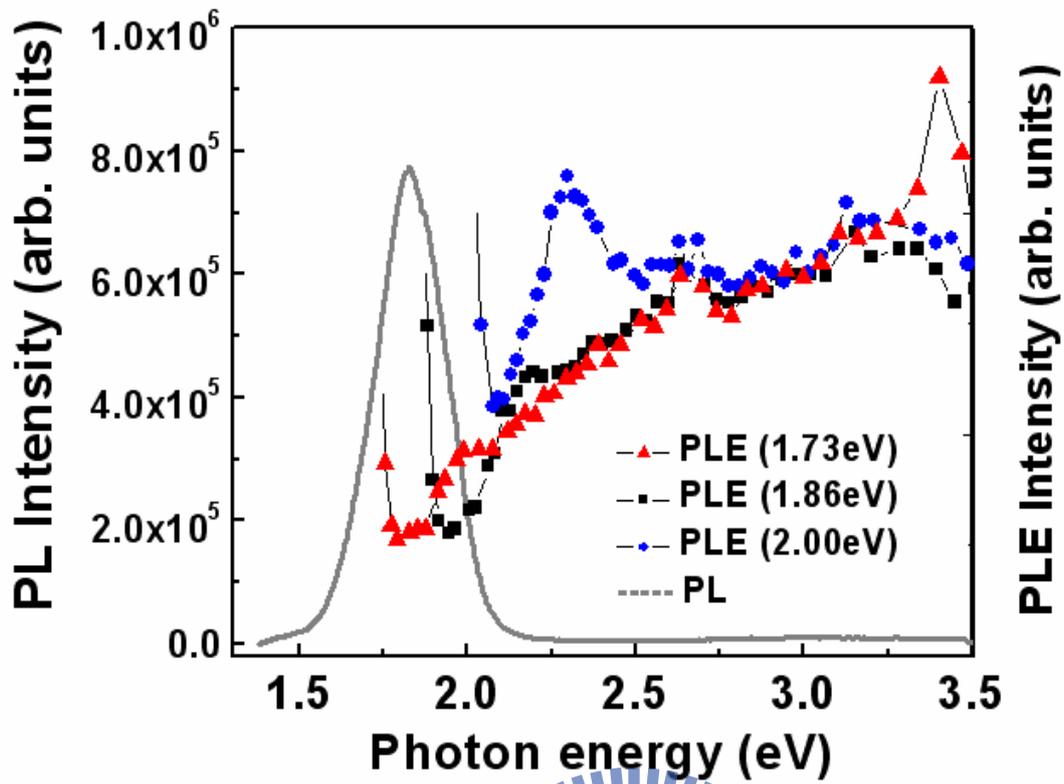


圖 4-9 為氮化銦鎵薄膜銦含量為 0.38 的樣品，其螢光激發光光譜的結果；螢光光譜也顯示在圖 4-9。



參考文獻：

- [1] S. Pereira *et al.* Superlattices and Microstructures 36, 625 (2004)
- [2] N. A. El-Masry *et al.* Appl. Phys. Lett. **72**, 40 (1998)
- [3] I-hsiu Ho *et al.* Appl. Phys. Lett. **69**, 2701 (1996)
- [4] Y. Nanishi *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 42, 2549 (2003)
- [5] Pantha *et al.* Appl. Phys. Lett. **93**, 182107 (2008)
- [6] Yong-Tae Moon *et al.* phys. stat. sol. (b) 216, 167 (1999)
- [7] S. Pereira *et al.* Appl. Phys. Lett. 81, 1207 (2002)
- [8] M.R. Correia *et al.* Superlattices and Microstructures 40, 452 (2006)
- [9] G. B. Stringfellow J. Appl. Phys. 43, 3455 (1972)
- [10] NeeLam Khan “Optical, structural, and transport properties of InN, In_xGa_{1-x}N alloys grown by metalorganic chemical vapor deposition” Kansas State University
博士論文 (2009)
- [11] H. Komaki *et al.* Journal of Crystal Growth 305 12 (2007)
- [12] Mark Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press Inc., New York, 2001, p. 59.
- [13] J. Wu *et al.* Appl. Phys. Lett. 80, 4741 (2002)
- [14] S. F. Chichibu *et al.* Appl. Phys. Lett. **76** 1671 (2000)
- [15] K. P. O'Donnell *et al.* Phys. Rev. Lett. 82, 237 (1999)
- [16] H. Chen *et al.* Phys. Rev. Lett. 85, 1902 (2000)

- [17] R. Seitz *et al.* Journal of Luminescence 87, 1202 (2000)
- [18] N. Suzuki *et al.* Physics Procedia 2, 327 (2009)
- [19] R. Seitz *et al.* Journal of Luminescence 87, 1202 (2000)
- [20] N. Suzuki *et al.* Physics Procedia 2, 327 (2009)
- [21] S. Pereira *et al.* Superlattices and Microstructures 36, 625 (2004)



第五章 高銦氮化銦鎵薄膜之成長與特性

成長高品質的氮化銦鎵薄膜仍然是一個困難的挑戰，特別是銦組成高於30%的氮化銦鎵薄膜，原因除了來自氮化銦較易解離外，氮化銦與氮化銦的互溶性相對較低，極易造成相分離的情形產生。N. A. El-Masry *et al.* [1] 以及 Doppalapudi *et al.* [2] 利用降低成長溫度提高銦原子的融入率，但是一旦銦組成高於30%，氮化銦鎵薄膜即出現了相分離的情形，且伴隨著高銦組成的區域出現。Pantha *et al.* [3] 成功的成長銦組成25~63%具有單相的氮化銦鎵薄膜，但是並無提及光學性質。到目前為止，雖然有許多研究團隊探討由有機金屬化學氣相沈積系統(MOCVD)成長的氮化銦鎵薄膜，但是對於銦組成高於30%的氮化銦鎵薄膜的光學性質依然是相當稀少的。

在此章節中，我們探討高銦氮化銦鎵薄膜之成長與特性，在此固定長晶溫度、TMGa 莫耳流率及NH₃ 流量分別為650°C、5.89 μmol/min及0.48 SLM，調變TMIn 莫耳流率為3.19-22.30 μmol /min，其目的是為了進一步獲得較長發光波長之氮化銦鎵薄膜，探討In/III族氣相與固相組成之相互關係，以X光繞射、低溫與變溫螢光光譜實驗的結果分析討論。



5.1 X光繞射頻譜(X-ray Diffraction Spectrum)

圖5-1為不同TMIn莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜的X光繞射頻譜。當TMIn莫耳流率從3.19 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 增加至15.95 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (對應的輸入銦原子氣象比 X_{In}^{V} 為35% - 73%)，對應氮化銦鎵薄膜的繞射峰值呈現明顯變化之趨勢，從 33.99° 降低至 33.03° ，皆為單一繞射波峰，且無出現富銦(In-rich)組成的訊號，因此並無出現相分離的情形。經由計算氮化銦鎵薄膜繞射峰值相對於氮化鎵繞射峰值的變化以及利用費伽定律(Vegard's law)，我們估算氮化銦鎵薄膜的銦固相組成(X_{In}^{S})從0.18增加至0.44。然而，當TMIn莫耳流率為22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (X_{In}^{V} 為88%)，氮化銦鎵薄膜的繞射波峰驟升至 33.40° ，對應的 X_{In}^{S} 驟降為0.34。除此之外，還出現氮化銦(002)訊號(31.3°)以及金屬銦(101)訊號(33.5°)。經由掃描式電子顯微鏡(SEM)拍攝薄膜表面，我們發現表面具有金屬銦顆粒(In droplet)形成。圖5-2為此系列氮化銦鎵薄膜的表面形貌對應TMIn莫耳流率為 (a) 3.19, (b) 4.78, (c) 7.97, (d) 9.97, (e) 15.95, (f) 22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。當TMIn莫耳流率超過22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 時，薄膜表面即析出大量之金屬銦顆粒，大小約為3 - 5 μm ，對應X光繞射光譜中出現的金屬銦(101)訊號，此顯示銦顆粒之析出並不利於高銦組成氮化銦鎵薄膜之成長。同時，氮化銦鎵薄膜出現了相分離的情形[1] [2]，主要判斷依據為X光繞射光譜出現富銦(In-rich)組成的訊號。1996年G. B. Stringfellow教授 [4] 在熱平衡的條件下計算，當氮化銦鎵薄膜之成長溫度為 800°C 時，穩定條件的情況僅允許約6% 的銦溶入氮化鎵，約8% 的鎵溶入氮化銦，其餘組成皆處於不穩定的情況，因此可能產生逆

向擴散的情形，容易傾向往高銦及高鎵組成已形成較穩定的固相結晶，相分離就此產生。

附圖5-1為繞射波峰的半高寬與銦組成 X_{In}^s 的關係圖。可以清楚看見當 X_{In}^s 從0.18增加至0.40時，半高寬大致上維持不變且略為變窄，在 X_{In}^s 為0.40時半高寬僅為576 arcsec。但是在文獻中顯示，當 X_{In}^s 越接近中間組成，銦、鎵原子分佈越不均勻，因此半高寬也隨之增加。我們推測可能的原因是因為此系列處於同一個長晶條件底下，僅調變輸入的TMIn莫耳流率，可能不利於成長較低銦組成的氮化銦鎵薄膜，因此繞射波峰的半高寬相對之下較寬，況且我們尚未針對低銦組成的氮化銦鎵薄膜進行優化(optimize)的步驟，相信經過優化之後，低銦組成之氮化銦鎵薄膜的結晶品質會更好。

Pantha *et al.* [3] 在2008年使用MOCVD成長單一相 (X_{In}^s 為0.25 - 0.63) 的氮化銦鎵薄膜，其中 X_{In}^s 為0.25及0.39 繞射波峰的半高寬分別為600與1000arcsec。相較之下我們氮化銦鎵薄膜銦組成0.4的半高寬僅576 arcsec，不遜色於低銦組成氮化銦鎵薄膜繞射頻譜得到的結果。然而當TMIn莫耳流率為22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ， X_{In}^s 驟降為0.34，半高寬增加至3100 arcsec。此結果顯示一旦相分離出現，氮化銦鎵薄膜的結晶品質會迅速的惡化，與文獻的實驗結果相同[1] [2]。

為了了解 TMIn 莫耳流率對氮化銦鎵薄膜固相組成之影響，我們分析氮化銦鎵薄膜的銦組成與 TMIn 莫耳流率的關係。圖 5-3 (a)為氮化銦鎵薄膜銦組成 X_{In}^s 與成長速率(growth rate) 對 TMIn 莫耳流率關係圖。我們依 X_{In}^s 對 TMIn 莫耳流率

的變化行為分成三區，分別為

- 1) TMIn 莫耳流率 3.19 – 9.97 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。此區間內， X_{In}^s 與成長速率隨著 TMIn 莫耳流率呈線性增加(0.16 – 0.40 ; 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ – 0.26 $\mu\text{m}/\text{h}$)。
- 2) TMIn 莫耳流率 9.97 – 15.95 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。 X_{In}^s 逐漸達到飽合($X_{\text{In}}^s=0.44$)，成長速率大致上維持不變。
- 3) TMIn 莫耳流率 15.95 – 22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。 X_{In}^s 驟降至 0.34，成長速率維持不變。

氮化銦鎵薄膜之固相組成與銦及鎵原子的固態融入率有關， X_{In}^s 的增加有可能來自銦原子的固態融入率增加或是鎵原子的固態融入率減少。在常規情況下，輸入的 TMIn 莫耳流率通常會與氮化銦鎵薄膜的銦組成成正比。為了研究在成長過程中個別反應物對於固態融入率的影響，我們在這邊引入長晶效率(growth efficiency)的概念[5]，定義為個別三族原子的成長速率與輸入莫耳流率的比率，其中我們假設氮化銦鎵薄膜的成長速率為氮化銦與氮化鎵成長速率的線性組合，也就是 $GR_{\text{InN}} = x \cdot GR_{\text{InGaN}}$ 及 $GR_{\text{GaN}} = (1-x) \cdot GR_{\text{InGaN}}$ ， χ 為銦含量。 γ_{GaN} 與 γ_{InN} 分別代表氮化鎵與氮化銦的長晶效率。明顯地，長晶效率代表了反應物在一定程度上爭搶氮原子的行為，因此檢驗 γ_{GaN} 與 γ_{InN} 可以給我們一個清楚的構思。

圖 5-3 (b)為氮化鎵與氮化銦的長晶效率(γ_{GaN} 與 γ_{InN})與 TMIn 莫耳流率的關係圖，我們同樣將圖分成三區，分別為

1. TMIn 莫耳流率 3.19 – 9.97 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。此區間內， γ_{InN} 與 γ_{GaN} 隨著 TMIn 莫耳流率呈線性增加(100 – 180 $\mu\text{m}/\text{mol}$; 300 – 430 $\mu\text{m}/\text{mol}$)。我們認為銦原子脫

附速率 (desorption rate) 對於銦原子的固態融入率扮演了一個非常重要的角色，當銦原子脫附速率越低，銦原子的固態融入率越高。當成長速率較低時，銦原子脫附速率較高，因此 γ_{InN} 是相當低的；當成長速率增加時，銦原子的脫附速率將因為較快速的覆蓋速度而顯著的減少 [5]，因此 γ_{InN} 增加，可以得到較高的銦原子固態融入率。由圖 5-3(a) 可以看見當 TMIn 莫耳流率 $< 9.97 \mu\text{mol}/\text{min}$ ，成長速率隨著 TMIn 莫耳流率呈線性增加，因此 γ_{InN} 增加， X_{In}^s 從 0.16 增加至 0.40。

2. TMIn 莫耳流率 $9.97 - 15.95 \mu\text{mol}/\text{min}$ 。 γ_{InN} 逐漸減少至 $125 \mu\text{m}/\text{mol}$ ，此原因為大幅度增加 TMIn 莫耳流率的同時， X_{In}^s 卻只有一點點的增加，因此 γ_{InN} 減低； γ_{GaN} 維持不變，代表著氮化鎵的成長速度已經飽和。
3. TMIn 莫耳流率 $15.95 - 22.30 \mu\text{mol}/\text{min}$ 。 γ_{InN} 減少為 $70 \mu\text{m}/\text{mol}$ ，在此區間內成長速率 (圖 5-3 (a)) 幾乎維持不變，因此成長速率的效應並非減低 γ_{InN} 的主要原因。我們檢驗此系列氮化銦鎵薄膜的表面形貌 (圖 5-2)，當 TMIn 莫耳流率為 $22.30 \mu\text{mol}/\text{min}$ ，氮化銦鎵薄膜的表面上覆蓋著無數的金屬銦顆粒 (In droplets)。一旦銦顆粒析出於表面，將會吸引更多銦原子聚集成金屬銦顆粒，減少成長氮化銦鎵薄膜可用的銦原子 [6]。因此 X_{In}^s 驟降至 0.34， γ_{InN} 因此減少，同時造成 γ_{GaN} 些微增加。

此外我們可以發現無論在哪區間內 γ_{GaN} 皆比 γ_{InN} 高。由熱動力學的觀點，氮化鎵的熱穩定性比氮化銦好 (氮化銦之起始裂解溫度為 435°C ，而氮化鎵之起始裂

解溫度為 800°C)，因此鎵原子在薄膜表面的脫附速率相較之下較銦原子低[5]，鎵原子擁有較高的機率在成長界面與氮原子鍵結，因此 γ_{GaN} 比 γ_{InN} 高。

我們成長出 $X_{\text{In}}^s \leq 0.44$ 的單相氮化銦鎵薄膜且無出現相分離的情形，由上述可以了解必須避免金屬銦顆粒的產生以得到高銦組成及高品質的氮化銦鎵薄膜。為了了解 TMIn 莫耳流率對成長氮化銦鎵薄膜的固相組成之影響，我們引入長晶效率的概念，成功的詮釋 X_{In}^s 的改變。



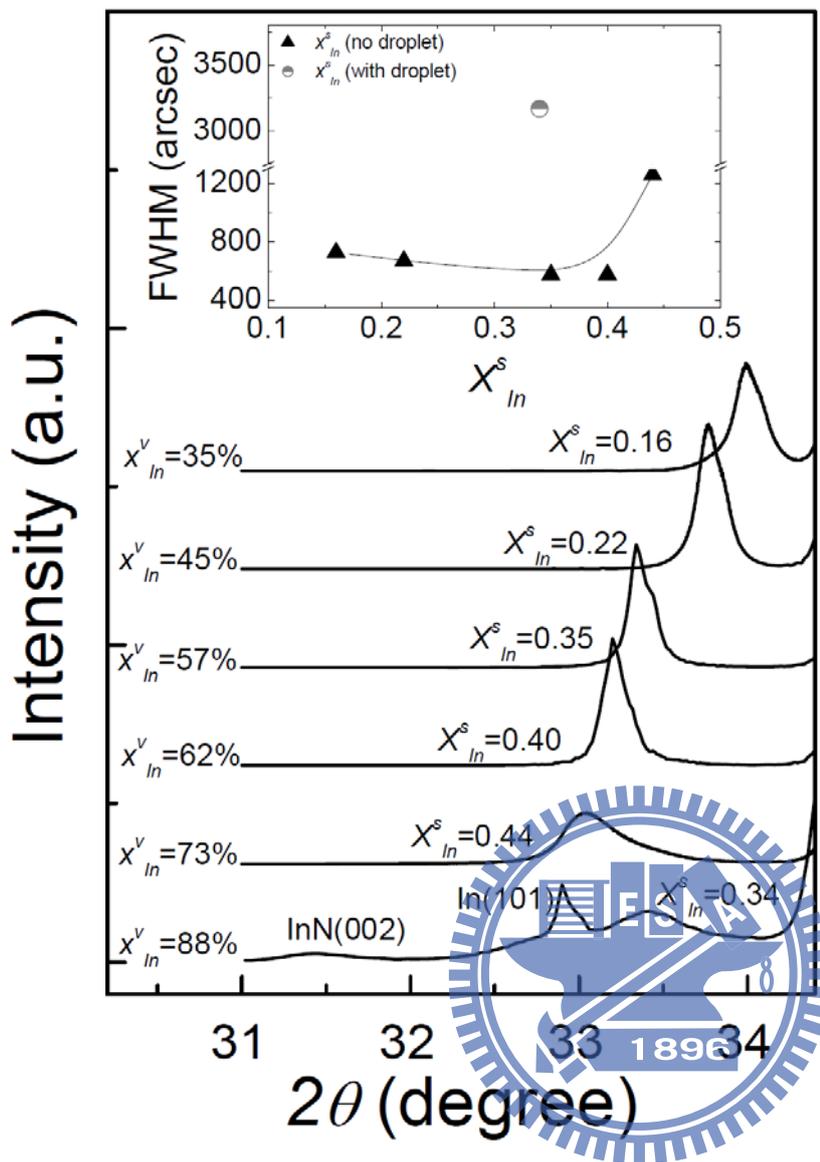


圖 5-1 為不同 TMIIn 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜的 X 光繞射光譜。附圖 5-1 為繞射波峰的半高寬與銦組成 x_{In}^s 的關係圖

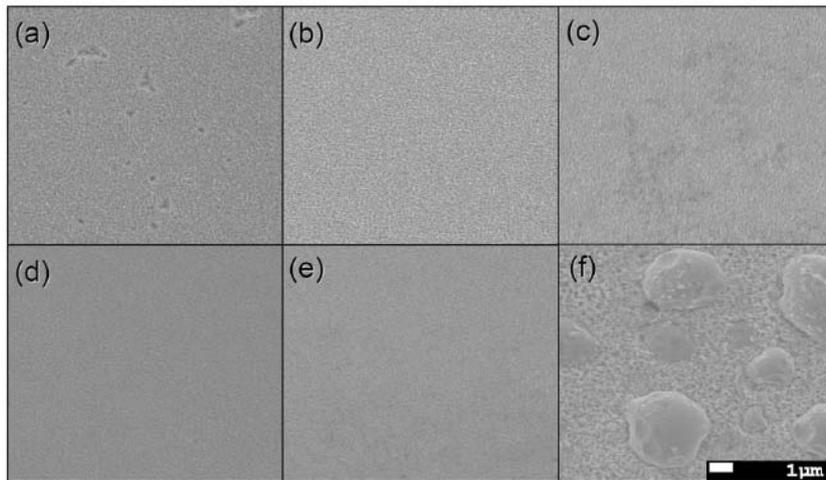


圖 5-2 為此系列氮化銦鎵薄膜的表面形貌，對應 TMIn 莫耳流率為 (a) 3.19, (b) 4.78, (c) 7.97, (d) 9.97, (e) 15.95, (f) 22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。

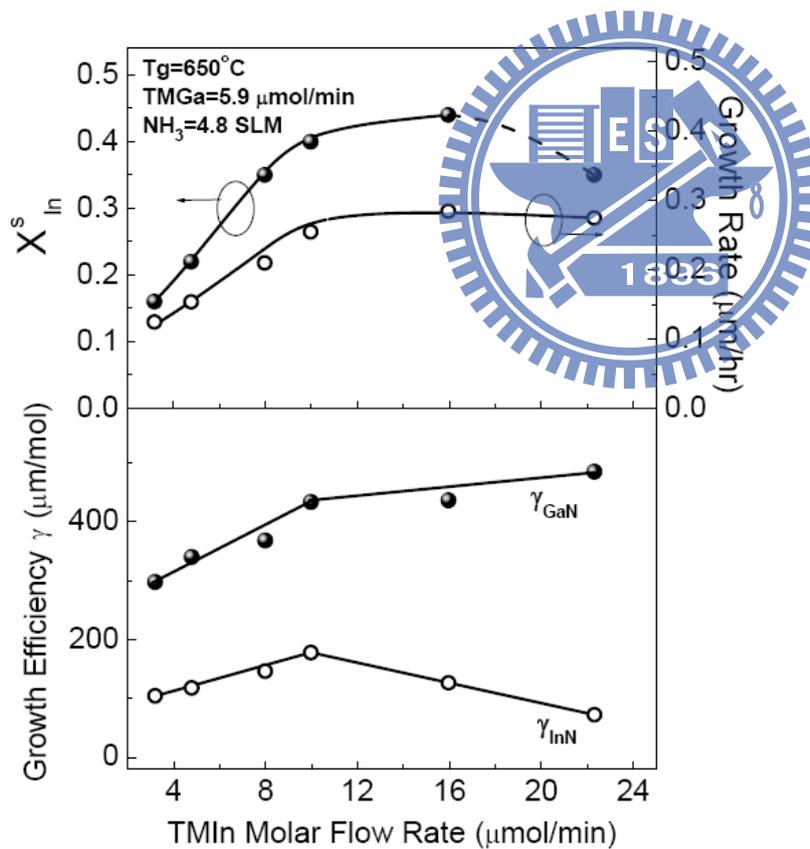


圖 5-3 (a)為氮化銦鎵薄膜的銦組成 X_{In}^s 與成長速率對 TMIn 莫耳流率關係圖。

(b)氮化鎵與氮化銦的長晶效率(γ_{GaN} 與 γ_{InN})對 TMIn 莫耳流率關係圖。

5.2 低溫光激螢光光譜 (Photoluminescence)

圖 5-4 為不同 TMIn 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜的光激螢光光譜。可以看見積分強度明顯隨著 X_{In}^s 的增加而大幅度的減弱，符合在隨著 X_{In}^s 接近中心組成時，產生大量的缺陷作為非輻射複合中心的位置，減低了發光效率。

當 X_{In}^s 為 0.16 與 0.22，光譜上呈現兩個發光峰值，且能量差相距約 170 - 180meV，相對應的發光峰值則利用兩個重疊的高斯函數計算之。低能量譜峰為 2.72eV 與 2.46eV，以及高能量譜峰為 2.92eV 與 2.64eV，對應的 X_{In}^s 分別為 0.16 以及 0.22。此種現象可主要歸因於薄膜產生受應力(strained)與鬆弛狀態(relaxed)的兩種相位，且可以注意到發光峰值的能量差距(P_H-P_L)隨著 X_{In}^s 增加隨之增加，與文獻中相符合[7] [8]。我們同時由氮化銦鎵薄膜組成 0.22 樣品的倒置空間圖確認兩種相位存在，分別為下層之應力層以及上層之鬆弛層(如圖 5-5)，但是應力層的訊號並不明顯。因此我們只討論鬆弛狀態的氮化銦鎵薄膜，可以看見峰值能量明顯隨 X_{In}^s 的增加隨之降低，從 2.72eV 下降至 1.30eV，也就是發光波長從 455nm 調變至 950nm，此變化符合增加 TMIn 莫耳流率時氮化銦鎵薄膜銦含量增加的結果。雖然發光效率隨著 X_{In}^s 的增加而減低，但是我們成功成長出具單一波峰且發光波長為 950nm 的紅光。在文獻中，雖然有許多研究團隊探討由有機金屬化學氣相沈積系統(MOCVD)成長的氮化銦鎵薄膜，但是發光波長最高只有 650nm [9]。據我們所知這是第一次利用 MOCVD 系統成長氮化銦鎵薄膜達到的最高發光波長。

附圖 5-4 為能量波峰的半高寬對銦組成變化關係圖。當 X_{In}^s 從 0.16 增加至

0.40 時，半高寬具有逐漸變窄的趨勢；隨後當 X_{In}^s 增加至 0.44 時，半高寬僅有些許增寬。與文獻中不同的是，氮化銦鎵薄膜銦組成往中間組成增加時，銦、鎵原子分佈越不均勻造成位能波動(potential fluctuation)越劇烈，光譜波峰的半高寬因此增大。其他團隊的成果在氮化銦鎵薄膜 X_{In}^s 為 0.20 時光譜波峰的半高寬約為 200 meV[9] [10]，相較之下我們氮化銦鎵薄膜 X_{In}^s 為 0.44 的半高寬僅 183 meV，不遜色於低銦組成氮化銦鎵薄膜的螢光光譜得到的結果。

以氮化銦鎵薄膜而言，藍光(450nm)所需的銦含量約為 0.18，綠光(520nm)約為 0.25，發光波長越長則所需的銦含量就越高。雖然利用 MOCVD 成長氮化銦鎵薄膜的文獻相當多，但是發光波長最高只有 650nm [9]。先前提及由於銦原子的高脫附速率，限制了高銦組成氮化銦鎵薄膜的成長溫度上限，而降低溫度成長薄膜時，氮氣的裂解率低，提供之活性氮原子不足容易造成氮空缺等本質缺陷，導致薄膜品質不佳。值得一提的是我們成長出 X_{In}^s 為 0.44、發光波長 950nm 且具單一波峰的紅光，維持了一定的光學品質(半高寬僅 183meV)。

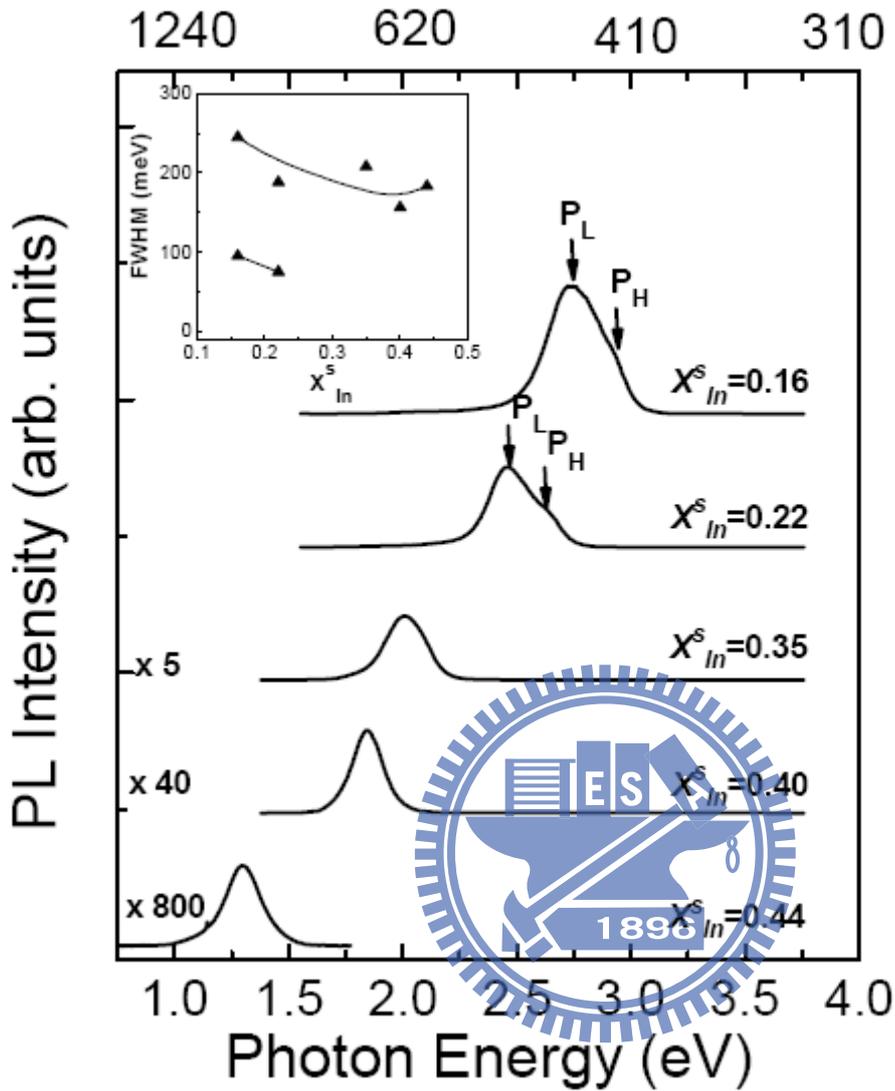


圖 5 - 4 為不同 TmIn 莫耳流率成長氮化銦鎢薄膜的低溫光激螢光光譜，附圖為能量波峰的半高寬對銦組成變化關係圖。

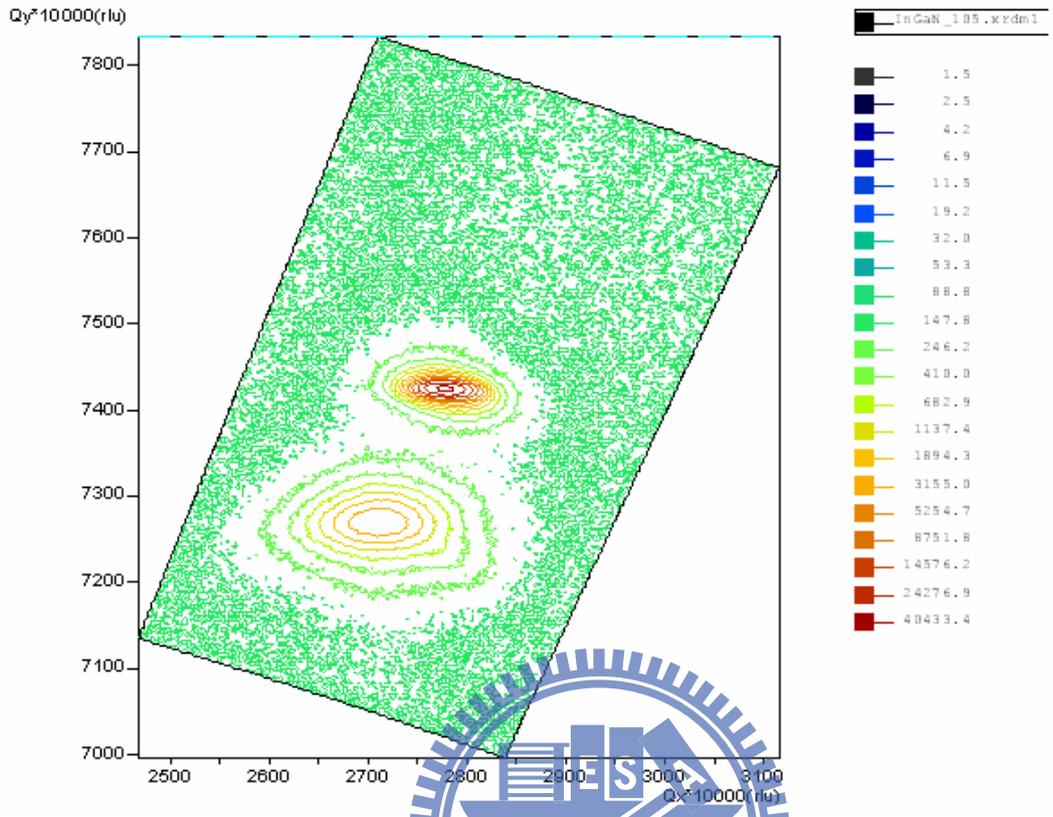


圖 5 - 5 為氮化銦鎵薄膜銦組成 0.22 的樣品的倒置空間圖

5.3 變溫光激螢光光譜 (temperature-dependent PL)

先前提到，雖然利用 MOCVD 成長氮化銦鎵薄膜的文獻相當多，但是發光波長最高只有 650nm [9]，高於發光波長 650nm 的發光特性只能由分子束磊晶法 (MBE) 的樣品得知。在此系列不同 TmIn 莫耳流率成長的氮化銦鎵薄膜，我們成長出發光波長為 950nm 具單一波峰的近紅外光。為了了解此系列的發光特性，我們接續作了變溫光激螢光光譜的實驗。

圖 5.6 為此系列氮化銦鎵薄膜的變溫光激螢光光譜能量峰值與量測溫度的關係圖(標記為三角形)，可以清楚觀察到：

1. 當 X_{In}^s 從 0.16 增加至 0.40，在 X_{In}^s 為 0.35 時始出現峰值的轉折點(溫度位置為 250°C)；在 X_{In}^s 為 0.40 時圖形的“紅移-藍移”曲線更為明顯，且轉折點出現在更低溫的位置(溫度為 160°C)；隨後在 X_{In}^s 為 0.44 時轉折點消失。
2. 當 X_{In}^s 從 0.16 增加至 0.40，變溫螢光光譜能量峰值的高低差隨著 X_{In}^s 的增加而減少，且在 X_{In}^s 為 0.40 時高低差僅為 15meV，隨後在 X_{In}^s 為 0.44 時能量峰值的高低差又增大(約 70meV)。

我們並未看見在一般狀態下，因為侷限態(localized state)造成量測的發光峰值隨著溫度變化形成的“S 型曲線”(S-shaped)。此種造成“S 型曲線”的侷限態產生原因基本上可分為四種：

1. 本質缺陷(native defect)。例如氮化銦[11] [12]，在成長的過程中產生氮空缺 (N_{vacancy}) 以及錯位 (antisite) 等缺陷造成的侷限態。

2. 雜質(impurity)。例如鎂參雜氧化鋅(Mg-doped ZnO) [13]，鎂隨機分佈不均勻造成的侷限態。
3. 組成波動(composition fluctuation)。例如氮化鋁鎵、磷化銻鎵、氮砷化鎵等[14] [15] [16]，三族原子分佈不均勻產生的侷限態。
4. 結構(structure)。例如氮化鎵的奈米棒(GaN nanorods) [17]、II 型砷化銻 / 砷化鎵量子點(type II InAs/GaAs QDs) [18]等，結構上的特異造成的侷限態。

以上幾個原因，使得導電帶與價電帶的能帶邊緣(band edge)在空間分佈上產生差異，因此產生帶尾態(band tail-states)，如圖 5 - 7(a)。我們可將帶尾態視為侷限態，此侷限態通常為位能低點(potential minima)，在低溫時由光激發產生的載子會隨機分佈在位能低點，但是無法獲得足夠的熱能能夠移動。在溫度增加初期時，在較淺位能低點的載子能夠獲得熱能遷移至更低能態，發光峰值產生紅移；隨後溫度在 50- 100K，溫度增加時，侷限載子的熱平衡能量位置將會靠近非侷限化(delocalized)的能量位置，發光峰值藍移；在更高的溫度時，非侷限態主導了發光過程，晶格膨脹產生的能隙縮減效應(band-gap shrinkage)使得發光峰值再次紅移。“S 型曲線”正是晶格膨脹產生的紅移現象以及侷限態產生的藍移現象互相影響下造成的結果[19] [20]。

一般的情況下，光譜峰值跟隨溫度變化形成“S 型曲線”的侷限效應，只考慮局部擾動(random potential fluctuations)或是淺層缺陷(impurities)的侷限態，因此產生的侷限位能是相當小的。我們實驗的結果並沒有符合所謂的“S 型曲

線”，因此我們也許無法考慮一般情況套用在氮化銦鎵薄膜。許多證據[21] [22] [23]顯示各種不同大小富銦的簇(In-rich clusters)分佈於氮化銦鎵系統裡，其尺寸形式從原子尺度到 100nm，而不是考慮銦與鎵原子形成一個簡單的隨機分佈。這些富銦的簇形成的侷限態，我們可以想成是與能帶邊緣分開的，是一個獨立分佈的侷限態(如圖 5 - 7(b) [24])，這些遠離能帶邊緣的侷限態主導了氮化銦鎵薄膜的發光行為，這也是為什麼會產生如此大的斯托克斯位移原因(上一系列變溫成長的樣品約 500meV)。在 2007 年 Y. F. Chen 團隊[25]成長銦組成為 0.38 的氮化銦鎵薄膜，並且利用陰極激發光譜(CL)將電子束分別聚焦在內外富銦含量的簇，得到的光譜峰值差距為 65meV，證實富銦的簇存在於氮化銦鎵薄膜。

這些富銦的簇造成侷限態的變溫發光行為，則由 Q. Li *et al.* [26] [27] 提出一個熱激發遷移模型 (Thermal activation transfer model) 解釋光譜峰值跟隨溫度變化的異常變化行為。此模型顯示，受溫度影響而再次分佈的侷限載子是造成異常發光行為的主因。同樣地，此模型也適用於 InAs self-organized quantum dots[28] 及 Zn/ZnO core/shell nanoparticles [29]。

弱激發條件下，侷限載子分佈密度 $N(E, T)$ 隨時間的變化率可寫為：

$$\begin{aligned} \frac{dN(E, T)}{dt} = & G(E) + \gamma_C \int_{E'} \frac{N(E, T)}{\tau_{tr}} e^{(E' - E_a)/k_B T} dE' \times \frac{\rho(E)}{\int_E \rho(E) dE} \\ & - \frac{N(E, T)}{\tau_{tr}} e^{(E - E_a)/k_B T} - \frac{N(E, T)}{\tau_r} \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $G(E)$ 為光學激發或電流注入產生的載子速率，且與 $\rho(E)$ 成正比關係； E_a 代

表局限載子逃離局限態必須克服的障礙能量位置； k_B 為波茲曼常數； T 為晶體溫度； τ_{tr} 與 τ_r 分別為載子遷移與復合時間； γ_c 為載子再次捕捉係數。

在穩態條件 $dN(E,T)/dt=0$ ，方程式(1) 的解為：

$$N(E,T) \propto \frac{\rho(E)}{e^{(E-E_a)/k_B T} + \tau_{tr} / \tau_r} \quad (2)$$

我們可以将 $N(E,T)$ 的形式寫為

$$N(E,T) \propto f(E,T) \cdot \rho(E) \quad (3)$$

其中分佈函數 $f(E,T)$ 為

$$f(E,T) = \frac{1}{e^{(E-E_a)/k_B T} + \tau_{tr} / \tau_r} \quad (4)$$

因此式(2)實際上描述了發光光譜的形狀。

我們假設在氮化銦鎵系統裡為各種不同大小富銦的簇(In-rich clusters)所造成的局限態 $\rho(E)$ 為高斯分佈：

$$\rho(E) \propto e^{-(E-E_o)^2 / 2\sigma^2} \quad (5)$$

E_o 及 σ 分別為此分佈的中心位置及寬度。

圖 5.8 代表了局限載子分佈密度 $N(E,T)$ 隨溫度變化的行為 [26]，當樣品被加熱時，局限載子的分佈隨著溫度改變。在 $E_a - E_o > 0$ 情況下，可以看見局限載子的分佈受溫度變化的行為較弱，因此在量測變溫光譜時較難看見“S 型曲線”的行為；在 $E_a - E_o < 0$ 情況下，局限載子的分佈深受溫度的改變，因此容易在量測變溫光譜時看見“S 型曲線”的行為。

若令 $dN(E,T)/dE=0$ ，則可以找出隨溫度變化的發光波峰位置。因此當

$$E = E_0 - x(T) \cdot k_B T \quad (6)$$

此時 $n(E,T)$ 將是最大值。隨溫度變化的係數 $x(T)$ 可以解下列方程式得到：

$$xe^x = \left[\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - x \right] \left(\frac{\tau_r}{\tau_{nr}} \right) e^{(E_0 - E_a) / k_B T} \quad (7)$$

式(7) 唯一有解的情況存在於 $0 < x < (\sigma / k_B T)^2$ 。

式(6) 僅考慮受溫度影響而再次分佈的局限載子造成的影響，因此尚需加入理想半導體因為溫度上升造成的能隙縮減效應，此項效應通常由 Varshni 經驗方程式描述之。綜合以上所述，發光波峰的位置可以表示為：

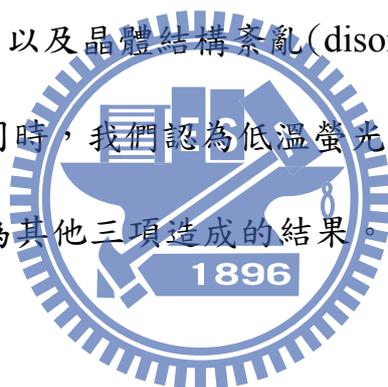
$$E = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - x \cdot k_B T \quad (8)$$

我們利用公式(7)及(8)擬合變溫實驗的結果。考慮在 0K 時載子靜止不動，光激發的載子隨機分佈於局限態，因此 E_0 基本上等同 0K 時量測光激螢光光譜的峰值， $E_a - E_0$ 的能量差為局限載子的平均熱活化能，同時代表載子局限程度； σ 為此局限態分佈的寬度，我們認為 σ 與低溫量測光激螢光光譜的半高寬具有一定的關連性，並且由之後的擬合結果說明這項結果。

圖 5.6 的黑色曲線則為擬合實驗數據的結果，可以看見擬合結果大致上吻合實驗數據。表一為擬合實驗數據的參數，我們在擬合過程中發現 $E_a - E_0$ 的能量差主要影響低溫區光譜能量峰值下降的斜率，當 $E_a - E_0$ 越大時，下降斜率越平緩； σ 主要影響“紅移 - 藍移”轉折點的位置，當 σ 越大時，轉折點的位置發生在越

高溫的地方； τ_r 改變曲線的趨勢較小，因此我們在變更參數時較少改變 τ_r 。

圖 5.9 (a) 為 σ 與鈿組成關係圖，當 X_{In}^s 從 0.16 增加至 0.40 時， σ 逐漸變窄，從 40 meV 減低至 16 meV；隨後當 X_{In}^s 增加至 0.44 時， σ 僅有些許增寬，符合光激發光譜量測得到半高寬的變化行為（圖 5.7 (b) 為能量波峰的半高寬對鈿組成關係圖）。由此可見， σ 的確與光譜能量波峰的半高寬具有一定的關連性，當波峰半高寬越寬， σ 越大；當波峰半高寬越窄， σ 越小。但是 σ 並未與能量波峰的半高寬具有相同大小數值，相較之下小了五倍以上。我們認為這是由於 σ 僅考慮理想狀態下侷限態的分佈；然而螢光光譜波峰的半高寬除了考慮侷限態的分佈之外，尚須考慮聲子、載子、雜質以及晶體結構紊亂 (disorder) 產生的影響，因此半高寬相較之下比 σ 大上許多。同時，我們認為低溫螢光光譜波峰的半高寬主要受到晶體結構紊亂的影響，而非為其他三項造成的結果。



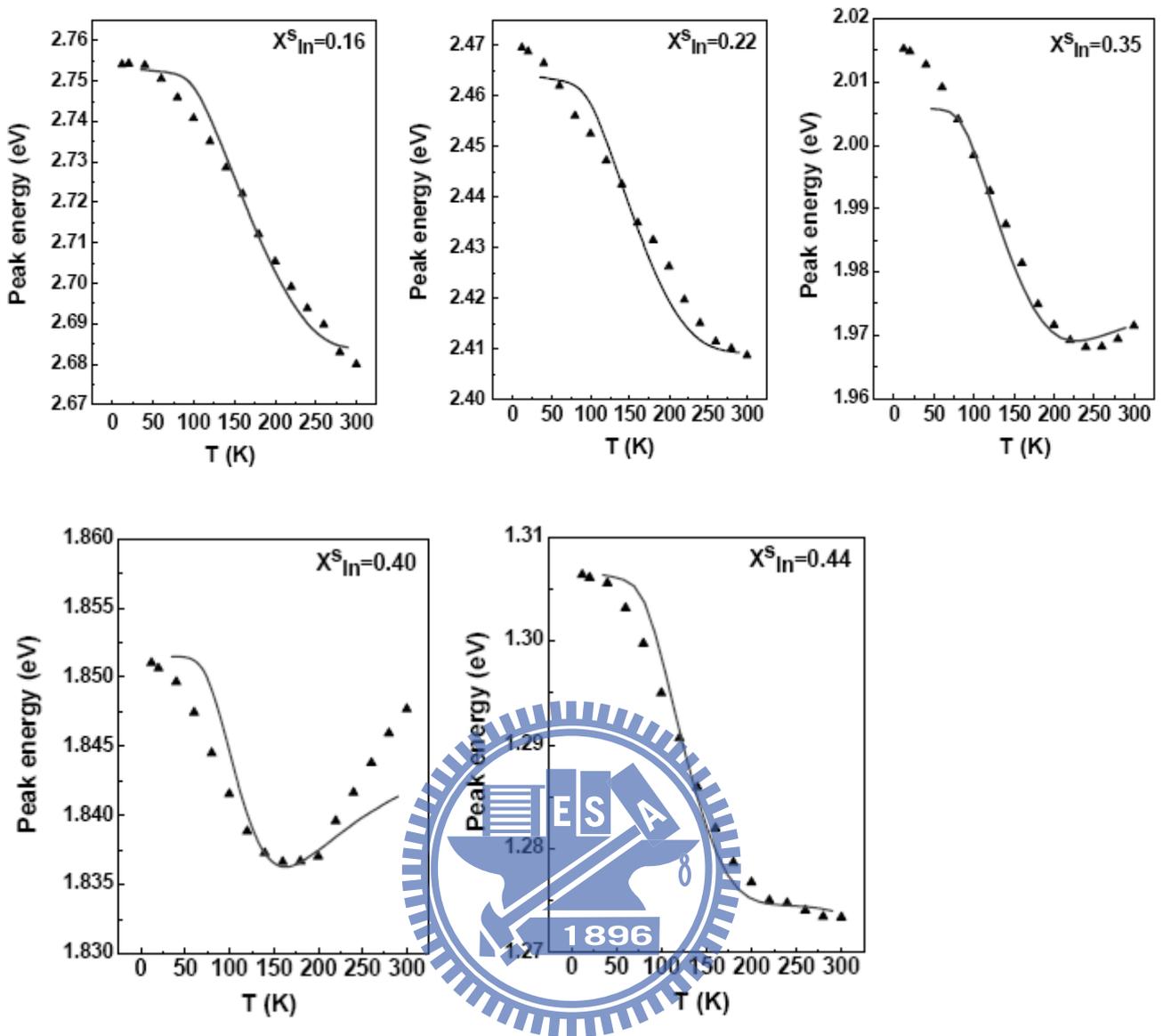


圖 5-6 此系列氮化銦鎵薄膜的變溫光激螢光光譜波峰值與溫度的關係圖(標記為三角形)，黑線為擬合實驗數據的曲線。

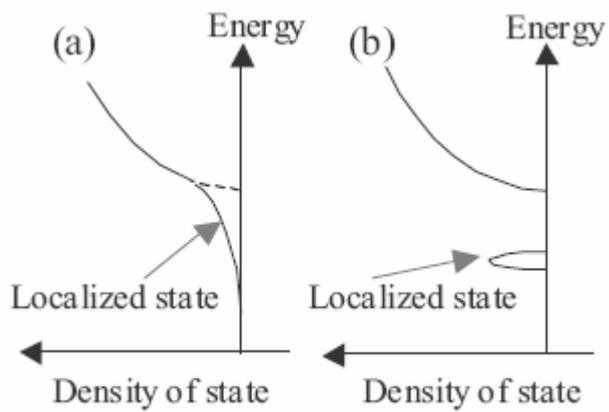


圖 5 - 7(a)侷限態為帶尾態 (b)侷限態為遠離能帶邊緣的

表 5.1 實驗擬合參數

In content	$E_a - E_0$ (meV)	σ (meV)	FWHM (meV)	τ_d / τ_{tr}
0.16	110	40	306	6818
0.22	100	32	250	4090
0.35	85	27	208	2954
0.40	70	16	156	2272
0.44	80	22	183	2727

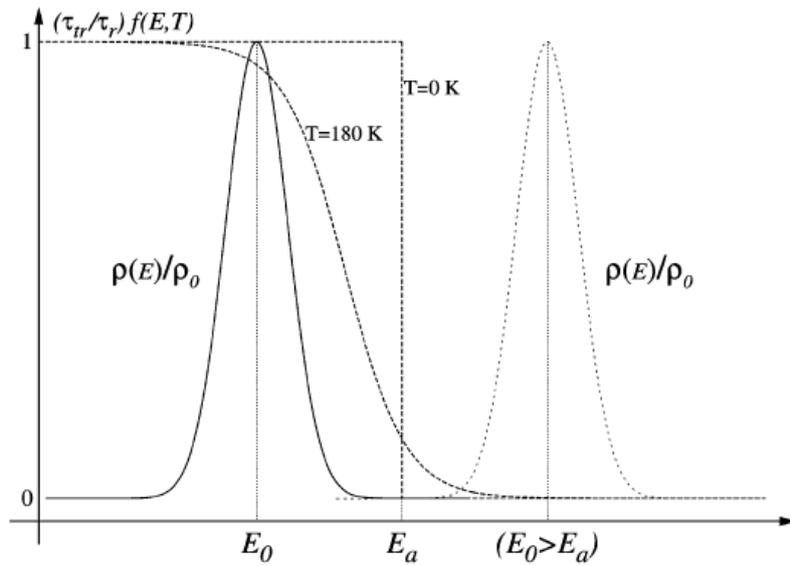


圖 5 - 8 為侷限載子分佈密度 $N(E,T)$ 隨溫度變化的行為

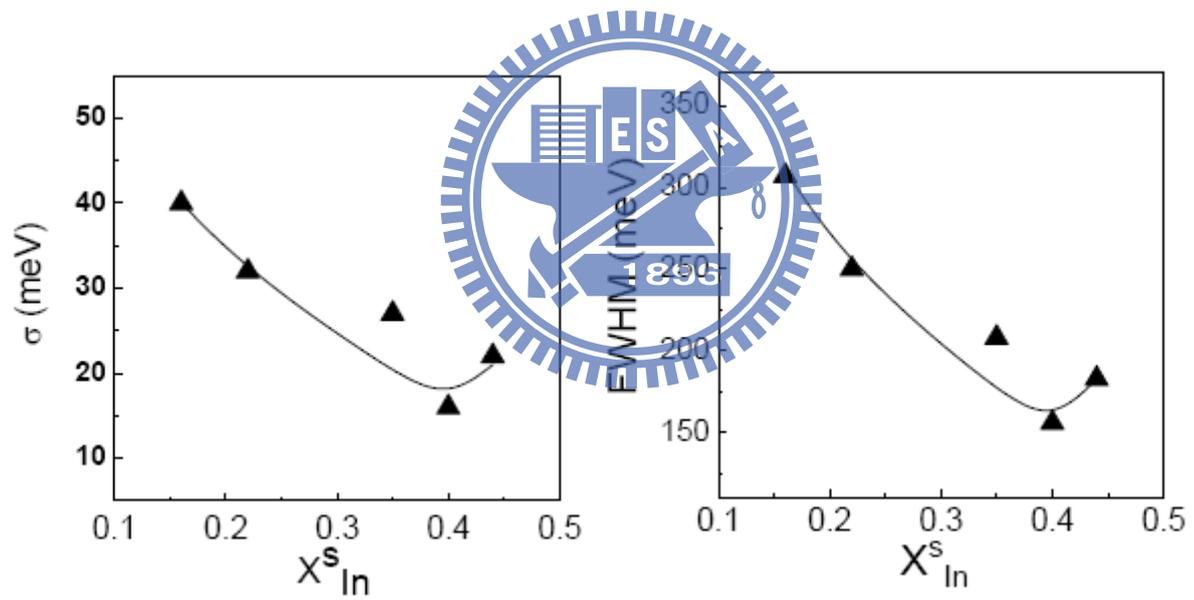


圖 5 - 9 (a)為 σ 與銦組成關係圖 (b)為能量波峰的半高寬對銦組成關係圖。

參考文獻：

- [1] N. A. El-Masry *et al.* Appl. Phys. Lett. **72**, 40 (1998)
- [2] Doppalapudi *et al.* J. Appl. Phys. **84**, 1389 (1998)
- [3] Pantha *et al.* Appl. Phys. Lett. **93**, 182107 (2008)
- [4] I-hsiu Ho *et al.* Appl. Phys. Lett. **69**, 2701 (1996)
- [5] Jehn OU *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 633 (1998)
- [6] Qiangmin Wei *et al.* Phys. Rev. Lett. **100**, 076103 (2008)
- [7] S. Pereira *et al.* Appl. Phys. Lett. **81**, 1207 (2002)
- [8] S. Pereira *et al.* Adv. Funct. Mater. **17** (2007).
- [9] S. Pereira *et al.* Superlattices and Microstructures **36**, 625 (2004)
- [10] NeeLam Khan “Optical, structural, and transport properties of InN, In_xGa_{1-x}N alloys grown by metalorganic chemical vapor deposition” Kansas State University 博士論文 (2009)
- [11] W. C. Ke *et al.* Appl. Phys. Lett. **88**, 191913 (2006)
- [12] R. Intartaglia *et al.* Appl. Phys. Lett. **86**, 142104 (2005)
- [13] K. Umeno *et al.* Journal of Crystal Growth **312** 231 (2010)
- [14] J. Li *et al.* Appl. Phys. Lett. **79**, 3245 (2001)
- [15] R. J. Potter *et al.* Appl. Phys. Lett. **82**, 3400 (2003)
- [16] F.-I. Lai *et al.* Journal of Crystal Growth **291**, 27 (2006)
- [17] Y. S. Park *et al.* Appl. Phys. Lett. **85**, 5718 (2004)
- [18] Y. S. Park *et al.* Phys. Status Solidi C **6**, 1449 (2009)
- [19] Yong-Hoon Cho *et al.* Appl. Phys. Lett. **73**, 1370 (1998)
- [20] H. D. Sun *et al.* J. Appl. Phys. **92**, 1380 (2002)

- [21] K. P. O'Donnell *et al.* Phys. Rev. Lett. 82, 237 (1999)
- [22] S. F. Chichibu *et al.* Appl. Phys. Lett. **76** 1671 (2000)
- [23] H. Chen *et al.* Phys. Rev. Lett. 85, 1902 (2000)
- [24] Y. H. Huang *et al.* J. Appl. Phys. 101, 103521 (2007)
- [25] N. Suzuki *et al.* Physics Procedia 2, 327 (2009)
- [26] Q. Li *et al.* Appl. Phys. Lett. 79, 1810 (2001)
- [27] Q. Li *et al.* Europhys. Lett., 71 (6) 994 (2005)
- [28] Y. Kawakami *et al.* J. Phys.: Condens. Matter 13, 6993–7010 (2001)
- [29] R Pecharroman-Gallego *et al.* J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 2954 (2004)



第六章 結論

我們使用有機金屬化學氣相沉積系統成長兩個系列之氮化銦鎵薄膜，一為變溫成長系列，另一為改變 TMIn 莫耳流率之系列樣品。在變溫成長系列中，我們將磊晶溫度從 750°C 降低至 650°C，銦含量由 0.18 增加至 0.40，光激螢光光譜的峰值能量亦隨著磊晶溫度下降由 2.44eV 下降至 1.68eV。值得注意的是當磊晶溫度高於 700°C 時，光譜上呈現兩個波峰的存在，經由倒置空間圖與陰極激發光譜深度分析證實高、低能量波峰分別來自於下層之應力層及上層之鬆弛層所致。700°C 以下之樣品，由於銦組成成分較高，與氮化鎵緩衝層晶格匹配較大，整個氮化銦鎵薄膜幾無應力層存在，故皆呈現單一波峰螢光光譜。為了釐清高銦組成氮化銦鎵薄膜的發光行為，由螢光激發光光譜可看見吸收邊緣隨著偵測能量降低而隨之降低，這種特徵被認為與能帶尾端發光相關。

為了進一步獲得較長發光波長之氮化銦鎵薄膜，我們隨之在磊晶溫度為 650°C，調變 TMIn 莫耳流率，探討 In/III 族氣相與固相組成之相互關係。當 TMIn 莫耳流率從 ~3.2 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 增加至 ~16.0 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，銦含量由 0.16 增加至 0.44，X 光繞射頻譜皆為單相。氮化銦鎵薄膜發光波長可進一步延伸至 950nm，直至目前為止這是以 MOCVD 成長 InGa_N 薄膜所能達到最長的發光波段。一旦 TMIn 莫耳流率增為 22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，薄膜表面即析出大量之金屬銦顆粒，同時氮化銦鎵薄膜之銦組成亦呈現驟降之現象，此顯示銦顆粒之析出並不利於高銦組成氮化銦鎵薄膜之成長。我們引入長晶效率的概念詮釋 X_{In}^s 的改變，當 TMIn 莫耳流率 <

9.91 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ， γ_{InN} 隨著 TMIn 莫耳流率呈現線性增加， X_{In}^s 從 0.16 增加至 0.40；當 TMIn 莫耳流率為 22.30 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，薄膜表面析出大量之金屬銦顆粒，減少成長時可用的銦原子，因此 γ_{InN} 降低， X_{In}^s 驟降至 0.34。透過變溫光激螢光光譜，並無發現一般三元合金量測光譜峰值跟隨溫度變化的 S 型曲線。因此我們引入一熱激發傳遞模型(thermal activation and transfer model)，定量的擬合光譜峰值隨溫度變化的行為。我們認為螢光發光來自於富銦的簇造成的侷限態復合發光，其來源可將 InGaN 薄膜視為一無序材料系統(disordering material system)，主導氮化銦鎵薄膜的發光行為。此外侷限態分佈的情形，如密度、深度與分佈廣度將決定發光峰值跟隨溫度變化的行為。

