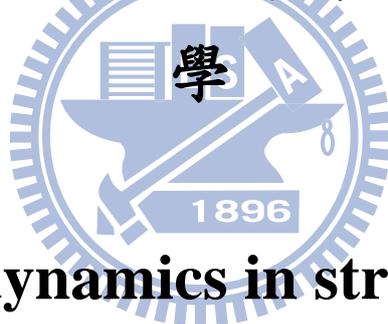


國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

受應力分佈的氮化銦鎵薄膜之載子動力



**Carrier dynamics in strained and  
relaxed InGaN films**

研究生：徐家和

指導教授：張文豪 教授

受應力分佈的氮化銦鎵薄膜之載子動力學

Carrier dynamics in strained and relaxed InGaN films

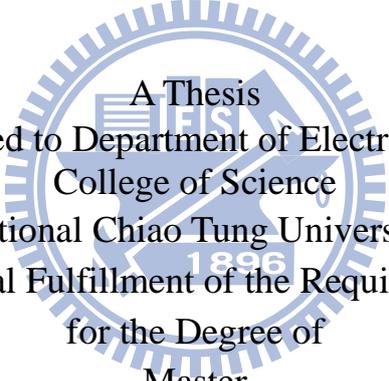
研 究 生：徐家和

Student : Chia-He Hsu

指 導 教 授：張文豪 教授

Advisor : Wen-Hao Chang

國 立 交 通 大 學  
電 子 物 理 學 系  
碩 士 論 文

The logo of National Chiao Tung University is a circular seal with a gear-like outer edge. Inside the seal, there is a stylized building and the year '1896'. The text 'A Thesis' is centered over the seal.

A Thesis  
Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in

Electrophysics  
June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

## 致謝

來新竹短短兩年，一轉眼就過去了，心中充滿著滿滿的感激，首先，感謝父母的支持，在我想放棄學業時，給我安慰，父母生活支持，讓我沒有後顧之憂，完成我的學業；接下來要感激我的老師『張文豪老師』在老師底下學習，學習到做事要認真、負責更需要仔細的做事，還學到做事要有目標，有目標才不會做了一堆實驗，不知道為何要做這些實驗，感謝老師這段時間的照顧，以及容忍我容易粗心的個性。

再來非常感謝文哲學長，我常常給你添很多的麻煩，不過你還是耐著性子帶著我學習，以及，幫我修改詞不達意、文章不通順的論文，沒有你這樣的幫我，我想我離畢業還很遠，常常帶我們一起吃飯或是打球，讓我碩士兩年增添不少色彩；感謝林萱學姐、家賢學長、昱安學長在我研究上我的提點及幫助，還有緯廷(大雄)學長，常常聽我講一些傻事和一些風花雪月，雖然不是很有趣，不過你都會聽我說，感謝你也在我論文上幫助不少，很多問題我都能請教你，謝謝學長姐們。

接下來就是我們這群碩二的好朋友，志豪、士興、小周、芳葦、道偉和阿龐，我們互相的加油、鼓勵，度過艱難的日子，還有也都感謝你們，常常都是我忠實的聽眾，我的故事雖然不是很精彩，你們到是都很捧場，再來就是常常打球的競爭，讓我碩士兩年有著不一樣的生活。

學弟們詠盛、峰菖、健家、國榮、珏凱、博亨、永祥和國陞，有你們點綴我最後一年時光，使我的生活多點歡笑。明年就換你們了，祝福你們能順利畢業。

最後，感謝一直都陪在我身邊的兄弟，小任，在我有很多不愉快的時候，以及我需要有人陪我說話的時候，你都會聽我說，你也時常提醒我不足的地方，感謝你。



# 受應力分佈的氮化銦鎵薄膜之載子動力學

研究生：徐家和

指導教授：張文豪 教授

國立交通大學電子物理學系

## 摘要

本論文研究以有機金屬化學氣相沉積系統於不同成長溫度(675-750 °C)所成長一系列之氮化銦鎵薄膜，其銦含量介於( $x=0.38-0.18$ )。根據 X 光倒置空間圖 (RSM)分析，發現當成長溫度高於 700 °C 時，薄膜會出現受應力與鬆弛狀態的兩種相位。透過時間解析光譜發現，不論是受應力或鬆弛狀態下的薄膜，其時間衰減曲線都需以自然衰減函數加上一個扭曲 (stretched) 指數衰減函數擬合。藉由扭曲參數( $\beta$ )的分佈可得知，當薄膜處於鬆弛狀態時 ( $\beta=0.6-0.8$ )，其侷限態效應比受應力的薄膜 ( $\beta=0.9-1.0$ ) 明顯。藉由變溫的螢光光譜及時間解析光譜，發現鬆弛狀態下的氮化銦鎵薄膜，有較高的內部量子效率及較強的侷限效應。最後，我們歸納出鬆弛狀態下的氮化銦鎵薄膜因為侷限態效應而使得其發光效率較為佳。

# Carrier dynamics in strained and relaxed InGaN films

Student : Chia-He Hsu

Advisor : Dr. Wen-Hao Chang

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films ( $x=0.38-0.18$ ) grown at different temperatures (675-750 °C) by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) are investigated. From X-ray reciprocal space mapping (RSM), InGaN films grown at temperatures higher than 700 °C are found to have double phases, containing strained and relaxed phases.

Time-resolved PL (TRPL) studies indicate that both the PL peaks of strained and relaxed phases shows nonexponential decay trace, which should be fitted by stretched exponential decay shape. According to the stretched parameters ( $\beta$ ), localization effect is found to be more pronounced in relaxed phase. Temperature dependent PL intensity and lifetime also reveal a higher internal quantum efficiency and a stronger localization in relaxed phases. We conclude that the higher internal quantum efficiency in relaxed films is due to the localization effects.

## 目錄：

摘要

Abstract

目錄

圖目錄

第一章 簡介 1

第二章 實驗理論

2.1 X-ray 繞射原理 (X-Ray Diffraction) 3

2.2 倒置空間圖 (Reciprocal Space Mapping) 4

2.3 光激螢光光譜 (Photoluminescence Spectrum) 6

2.4 時間解析光激螢光光譜 (Time-resolve Photoluminescence Spectrum) 6

2.5 陰極螢光光譜 (Cathodoluminescence Spectrum) 8

第三章 實驗架構

3.1 樣品製作 9

3.2 光激發螢光光譜 (Photoluminescence, PL ) 10

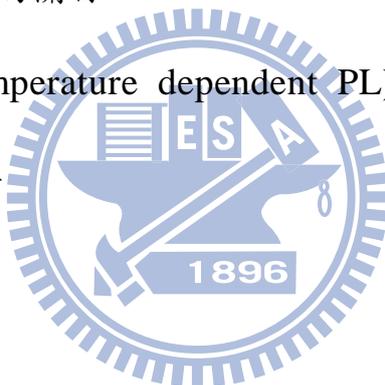
3.3 時間解析光譜 (Time-Resolved Photoluminescence , TRPL) 11

第四章 結果與討論

4.1 不同成長溫度之氮化銦鎵薄膜基本特性：

(a) XRD 光譜 12

(b) 光激螢光光譜 (PL)	13
(c) RSM 光譜	14
(d) 厚度與薄膜應力分佈的關係 ( $T_g = 675\text{ }^\circ\text{C}$ )	17
(e) CL 光譜	18
4.2 載子動力學：	
(a) 時間解析光譜 (TRPL)	20
(b) 不同能量的時間解析光譜 (Energy dependent TRPL)	23
4.3 發光效率與侷限態的關係	
(a) 變溫螢光光譜 (temperature dependent PL)	26
(b) 變溫時間解析光譜	28
第五章 結論	32
參考資料	33



## 圖目錄：

圖 2-1：布拉格繞射示意圖。	5
圖 2-2：X 光在倒置空間下的繞射。	6
圖 2-3：磊晶薄膜在倒置空間圖的應變性質。	6
圖 2-4：單一時間周期與激發光子的示意圖。	8
圖 2-5：長時間累積所描繪出之衰減曲線。	8
圖 3-1：樣品結構圖。	9
圖 3-2：光激發螢光光譜之架構圖。	10
圖 3-3：時間解析光譜系統架設圖。	11
圖 4-1：不同成長溫度下之氮化銦鎵 XRD 繞射譜線。	13
圖 4-2：不同成長溫度下之氮化銦鎵光激螢光光譜。	14
圖 4-3(a)~(d)：不同成長溫度的氮化銦鎵 RSM 譜線。	15
圖 4-4：成長溫度與銦含量的關係。	16
圖 4-5：675°C 氮化銦鎵 RSM 譜線(20nm)。	18
圖 4-6：不同厚度之氮化銦鎵螢光光譜。	18
圖 4-7：不同深度之氮化銦鎵陰極螢光光譜。(a) 725 °C (b) 675 °C	19
圖 4-8：725 °C 不同波長的氮化銦鎵之空間描繪 (a) 446 nm (b) 660 nm。	20
圖 4-9：氮化銦鎵譜峰的時間解析光譜	21
圖 4-10：載子生命期與成長溫度的關係 (a) $\tau_1$ (b) $\langle \tau_2 \rangle$ 。	22

圖 4-11：成長溫度與 stretched 參數( $\beta$ )的關係	23
圖 4-12：氮化銦鎵薄膜之不同能量的時間解析光譜 (a) 675 °C (b) 700 °C (c) 725 °C (d) 750 °C (e)各個時間點之螢光光譜。	25
圖 4-13：675 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜。	27
圖 4-14：700 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜。	27
圖 4-15：725 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜。	27
圖 4-16：750 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜。	27
圖 4-17：成長溫度與內部量子轉換效率的關係。	28
圖 4-18：鬆弛狀態下之氮化銦鎵薄膜其載子生命期隨溫度的變化。虛線為利用帶間躍遷模型擬和輻射生命期的情況。	29
圖 4-19：受應力之氮化銦鎵薄膜其載子生命期隨溫度的變化。虛線為利用帶間躍遷模型擬和輻射生命期的情況。	31

# 第一章 簡介

近年來三族氮化物半導體(氮化銦，氮化鎵，及氮化鋁)已經成為熱門且重要的光電材料，而其中最具影響力的便是氮化銦鎵三元化合物( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ )。在氮化銦鎵中，藉由調整銦的含量，可以使其發光波段從近紫外光延伸至藍綠光或甚至到達紅外的波段。也由於氮化銦鎵具有發展全波段發光元件的潛力，所以在商業及學術上都具有高度研究的價值。目前氮化銦鎵已被採用製作成藍-綠波段的發光二極體 (light emitting diodes)及雷射元件等產品[1]。

由於氮化鎵及氮化銦晶格不匹配程度很大 (11%)，導致在成長氮化銦鎵時常會遭遇兩大問題：應力導致的內建電場及相分離 (phase separation) 的情況。

氮化銦鎵是一種極性材料，故當它延著 c 軸成長時，會因應力的存在，而產生延成長方向的內建電場。此電場會導致電子電洞波函數分離，使發光效率降低，這樣的現象稱之為量子侷限史塔克效應(quantum confined stark effect, QCSE)。

此外，由於氮化鎵及氮化銦之不溶性(miscibility gap)，成長氮化銦鎵薄膜或量子井結構時，容易形成所謂的相分離 (phase separation)，或空間組成的分布不均勻，導致產生許多侷限態[3、4]。在量子井的結構中，局部銦組成不均所形成的銦含量高區域(In-rich region)，也被發現具有很強的載子侷

限效果，故能產生較高的發光效率。[5、6]。

透過上述，發現氮化銦鎵中的應力與侷限態將會影響其發光效率，因此在接下來的研究中，將針對氮化銦鎵薄膜在受應力與鬆弛狀態下的情況，分析與討論應力與侷限態之間的關係，進而釐清影響氮化銦鎵發光效率的主要因素。

在本論文中，我們首先利用 XRD 譜線、光激螢光光譜及 RSM 譜線分析不同成長溫度下(675-750 °C)之氮化銦鎵薄膜，並藉由這些結果了解氮化銦鎵薄膜成長時的基本特性。當成長溫度高於 700 °C 時，薄膜不再是單一相位(single phase)，而會出現應力與鬆弛狀態兩種相位，並會同時反應在光激螢光光譜的結果上。

透過 TRPL 的光譜量測，發現到薄膜承受應力時，其扭曲參數 (stretched parameter  $\beta$ ) 會介在 0.9~1.0；當薄膜處在鬆弛狀態時，其  $\beta$  會介在 0.6~0.8 之間。藉由  $\beta$  的分佈可以得知，當薄膜處於鬆弛狀態時，其侷限態效應較為明顯。

最後藉由變溫 PL 與變溫 TRPL 的研究，發現到鬆弛狀態下的氮化銦鎵薄膜由於其侷限態較強，而有較高的內部量子效率，證實了氮化銦鎵薄膜的發光效率與侷限態的存在有很大的關聯。

## 第二章 實驗原理

### 2.1 X-ray 繞射原理 (X-Ray Diffraction)

X-ray 繞射是一種可用以分析薄膜結晶品質、晶格常數與合金成分的量測。當 X-ray 入射與物質產生繞射時，繞射的 X-ray 會因路徑的不同而改變強度。如果兩路徑的光程差為波長的整數倍時，則為建設性干涉，也就是我們觀察到的繞射光。反之則產生破壞性干涉，其強度為零。也因此我們可從 X-ray 繞射的強度變化，得知晶體內部的排列週期。

對於一組晶面而言，X-ray 繞射的條件須滿足布拉格定律 (Bragg's Law) 才會有繞射波峰的產生，如圖 2-1 所示


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

其中  $\lambda$  為 X-ray 的入射波長， $d_{hkl}$  為兩晶面之間距， $\theta$  為布拉格角，定義為入射光與晶面之夾角，如圖 2-1 所示。[2]

本研究將透過量測而得的角度，推算出待測物之晶格長度，並藉由線性內插 (Vegard's law) 的方式，推算出氮化銦鎔薄膜中之銦組成。

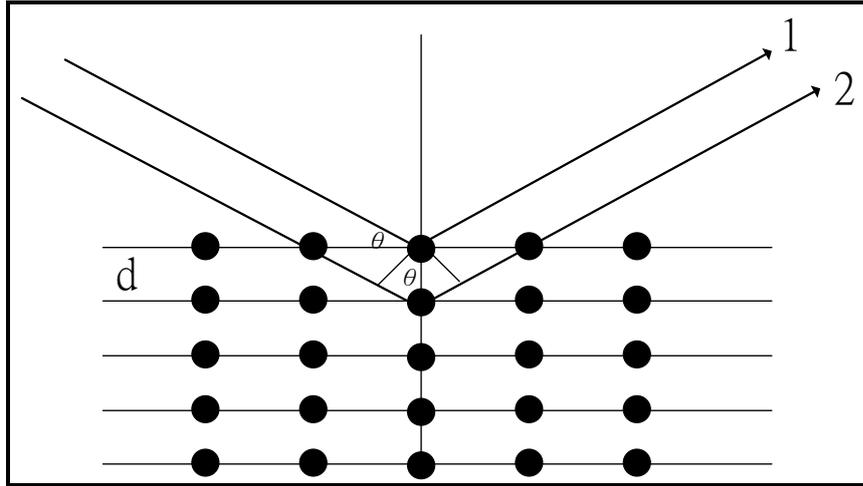


圖 2-1 布拉格繞射示意圖。

## 2.2 倒置空間圖 (Reciprocal Space Mapping)

倒置空間圖(Reciprocal Space Mapping)主要應用於計算薄膜材料的相對應變。X 光晶體繞射可以用倒置空間圖表示，如圖 2-2 所示，入射向量 ( $K_i$ ) 和繞射向量 ( $K_f$ ) 需要滿足上述之布拉格定律，其關係式為  $(K_f - K_i)/\lambda = Q$ ，其中  $Q$  為散射向量，其入射和繞射夾角為  $2\theta$ 。

當磊晶薄膜和基板的晶格常數不同而產生應變時，可以利用倒置空間圖得知其相對應的應變，參考圖2-3。倒置空間圖的實驗通常需使用三軸繞射(Triple-axis Diffraction)以得到較為準確的繞射數據，一般來說可經由對基板作對稱面及非對稱面的掃描以獲得更多的材料參數。當我們透過對稱面的掃描時，可以判斷薄膜和基板之間是否有偏斜的情況，並可藉由倒晶格間的相對距離，估算薄膜在垂直成長方向上(Out of Plane)的晶格常數。至於透過非對稱面的掃描，我們可判斷薄膜成長於基板上應力釋放的情況。此

外更可計算薄膜在水平面(In-plane)及垂直面的晶格常數及應變分佈。接下來的研究中，將透過對氮化銦鎵(10-15)之非對稱晶面作掃描，進而計算薄膜中應力的分佈及相對應的組成。[2]

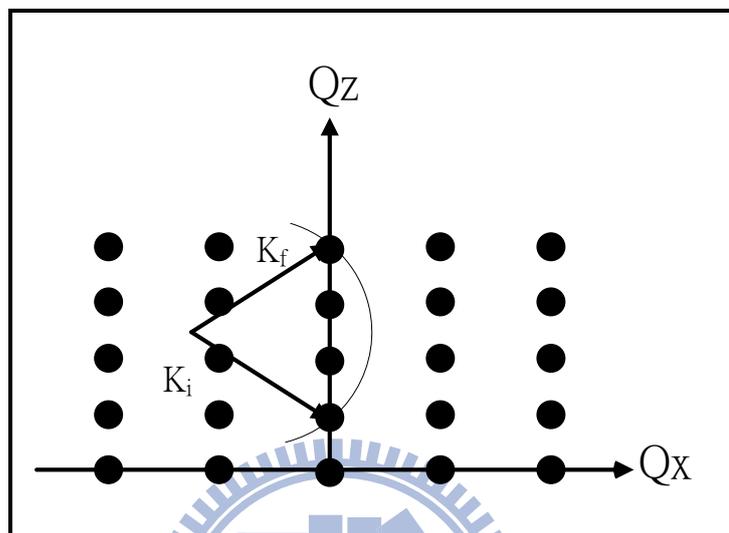


圖 2-2 X 光在倒置空間下的繞射。

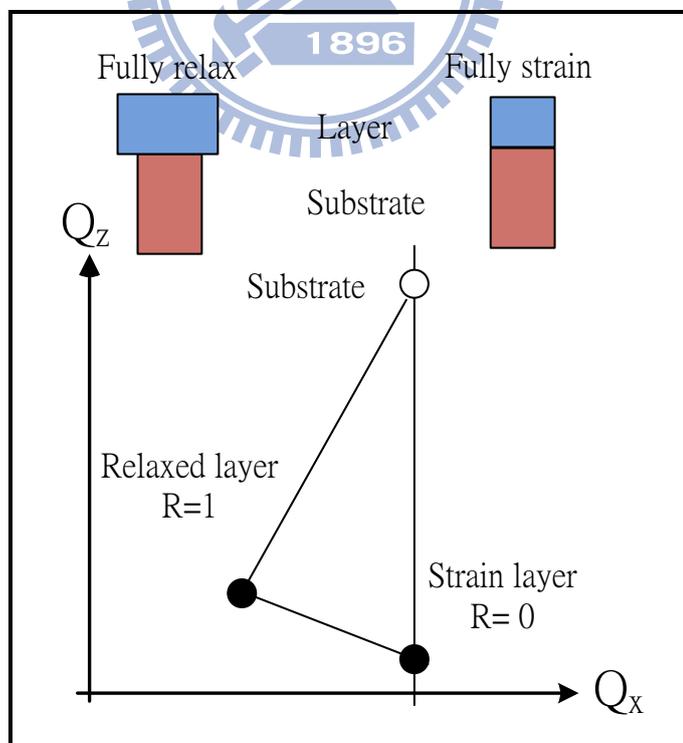


圖 2-3 磊晶薄膜在倒置空間圖的應變性質。

## 2.3 光激螢光光譜 (Photoluminescence Spectrum)

光激螢光光譜是一種非破壞性的量測，因而常被使用於半導體能隙與雜質活化能之偵測。螢光光譜主要是透過半導體內電子—電洞對的結合放出螢光所得。

當激發光的能量大於或等於半導體的能隙時，價電帶的電子吸收入射光的能量垂直跳躍至導電帶上，而形成電子電洞對，其中導電帶中的電子藉由吸收或放出聲子，而鬆弛 (relax) 至導電帶的底端，同樣的在價電帶中的電洞也以相同的形式，到達價電帶的頂端，最後，透過電子電洞對的結合而產生螢光光譜。

光激螢光光譜的分佈與電子電洞對的結合有關，因此光激螢光光譜的峰值能量、強度與半高寬，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檢測樣品光學性質好壞的依據。

## 2.4 時間解析光激螢光光譜 (Time-resolve Photoluminescence Spectrum)

實驗上我們利用時間相關單光子計數系統(Time correlated single photon counting system 簡稱 TCSPC) 來量測時間解析光激螢光光譜。其原理是透過外加的脈衝雷射進而紀錄時間相對螢光強度的分布圖。

但一般而言我們很難在單一時間周期中描繪出時間延遲的現象，其原因如下：第一，大多數的載子其鬆弛速度太快，故一般電子儀器無法跟上其

速度，因此我們需要更快的時間解析能力，第二，樣品的螢光訊號在單一激發週期通常只有少數光子，而少數的光子並不能正確描繪一個螢光衰減情形。

因此 TCSPC 的方式就是把不同週期內的激發光子相對於激發源的時間間隔記錄下來，透過長時間累積統計的方式來重建螢光鬆弛時間 (relaxation) 的現象。如下圖 2.4 所示

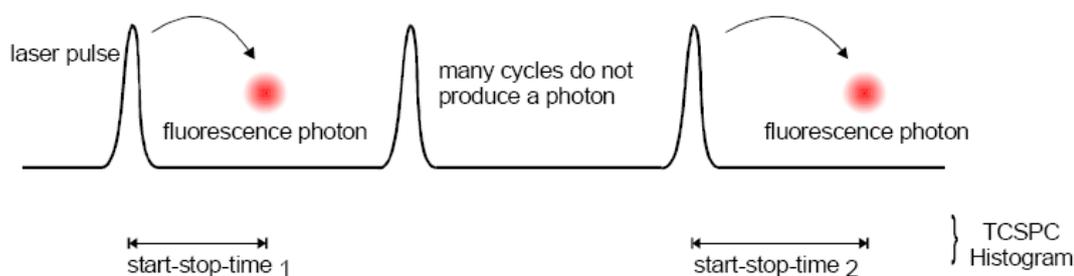


圖 2-4 單一時間周期與激發光子的示意圖[11]。

最後透過長時間的累積，便可描繪出一個完整的衰減曲線圖形並進而分析，如下圖 2-5 所示：

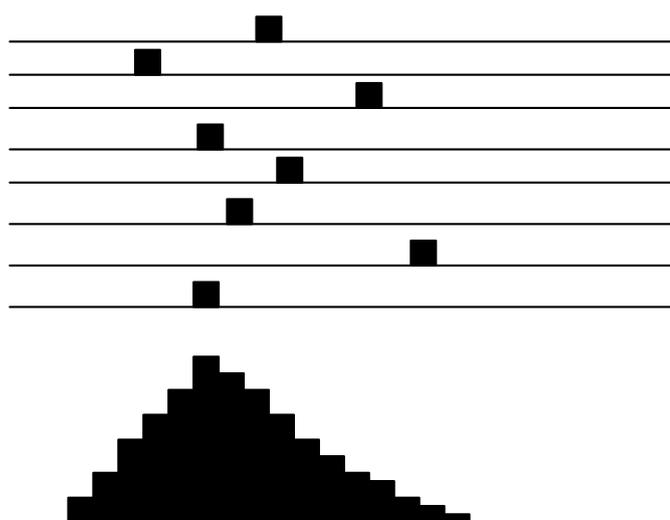


圖 2-5 長時間累積所描繪出之衰減曲線。

## 2.5 陰極螢光光譜 (Cathodoluminescence Spectrum)

與光激螢光光譜的原理類似，光激螢光光譜利用激發光源將能量給價電帶上的電子，電子獲得能量從價電帶躍遷到導電帶上，陰極螢光光譜是利用陰極電子束代替激發光源，樣品中的價電帶的電子經由吸收能量而躍遷到導電帶上，導電上的電子在與價電帶上的電洞結合放出螢光光譜，簡稱 CL。

當材料缺陷或是雜質時發光的能量會有所不同，由於陰極螢光光譜利用電子束作激發光源，與光激螢光光譜相比，具有較高的空間解析度，可以作定點定位之奈米微區分析量測，並且藉由改變電子束的加速電壓，做不同深度的螢光光譜的量測。



## 第三章 實驗架構

### 3.1 樣品製作

本論文研究之樣品是利用有機金屬化學氣相沉積系統 (MOCVD) 所成長之氮化銦鎵薄膜，其磊晶結構如圖 3-1 所示。首先在 (0001) 藍寶石 (sapphire) 基板上成長厚度 30 nm 氮化鎵 (GaN) 成核層，成長溫度為 520 °C。接著將溫度升高至 1130 °C 成長厚度為 600 nm 的氮化鎵緩衝層，最後將溫度降低 675-750 °C 之間成長氮化銦鎵 (InGaN) 薄膜。成長氮化銦鎵薄膜時，通入的三甲基鎵、三甲基銦與氮的流量分別為 1 sccm、100 sccm 與 4.8 slm，其對應的五三比為 15400。

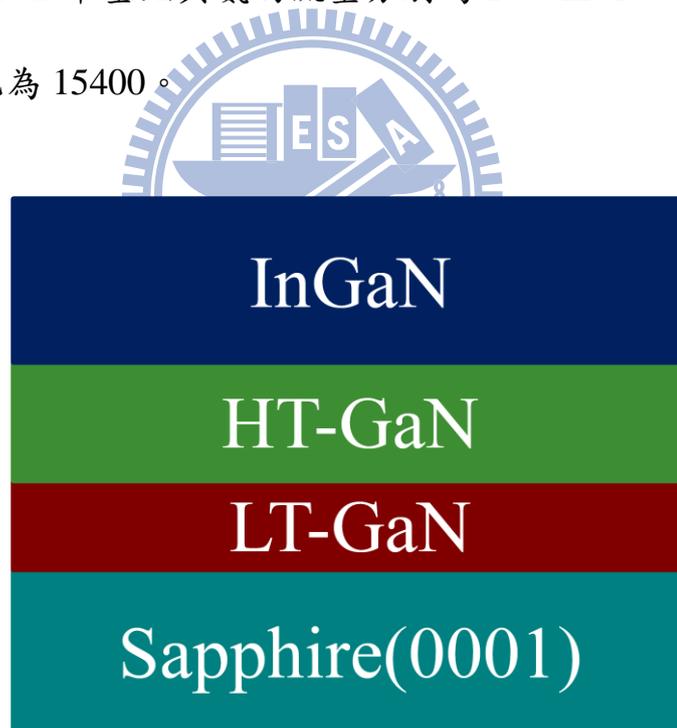


圖 3-1 樣品結構圖。

### 3.2 光激發螢光光譜 (Photoluminescence, PL)

圖3-2為光激發螢光光譜的架構圖。我們使用波長 325 nm 之氦鎘 (He-Cd)雷射光作為激發光源，經由一面可調式反射鏡反射，並搭配 15 cm 透鏡將雷射光聚焦至樣品上，聚焦的雷射光點直徑約 50  $\mu\text{m}$ 。雷射光所激發的螢光訊號是藉由 10 cm 透鏡收集進入光譜儀，經分光後由光電倍增管 (Photo-multiplier tube, PMT)或其他偵測系統接收並輸入電腦。一般我們會在光譜儀前放置一片波長大於 325 nm 的長通濾光片(Long-pass filter)以避免雷射光的影響。

此外，螢光光譜的解析度一般決定於光譜儀聚焦長度、光柵條數、及狹縫寬度等。考慮以上的因素，我們可透過調整而選擇所需之光譜解析度。

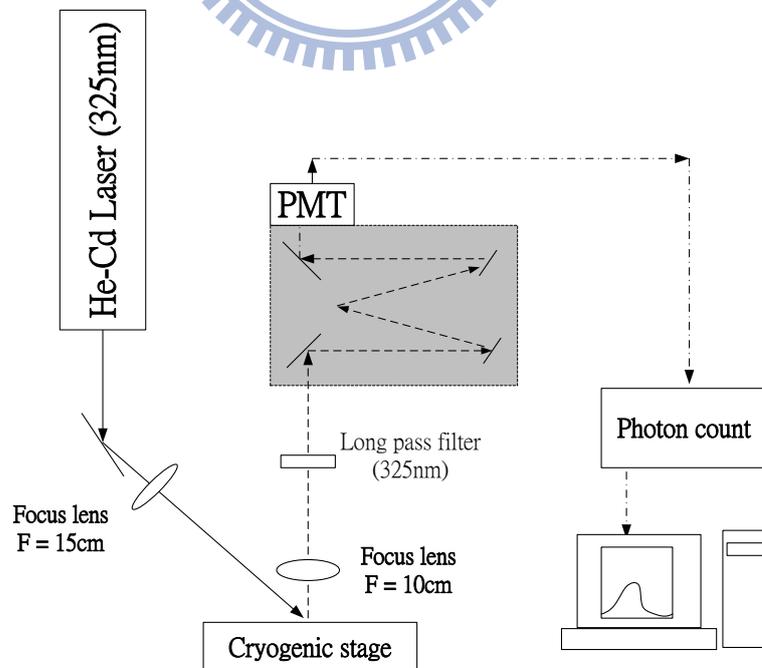


圖3-2 光激發螢光光譜之架構圖。

### 3.3 時間解析光譜 (Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)

圖 3-3 為時間解析光譜之系統架設圖，其架構圖與光激螢光系統相似，其主要差異在於時間解析光譜需使用脈衝雷射為激發光源。本研究在系統配置上主要以波長 405 nm 的脈衝雷射，搭配具時間解析能力的超快偵測器及時間相關單光子計數系統 (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) 為主。透過上述裝置可求得螢光訊號隨時間衰減之曲線，即一般我們稱呼的時間解析光譜。時間解析光譜中其解析度主要取決偵測器的反應時間，故研究上我們使用雪崩光電二極體 (Avalanche Photodiode, 簡稱 APD)。

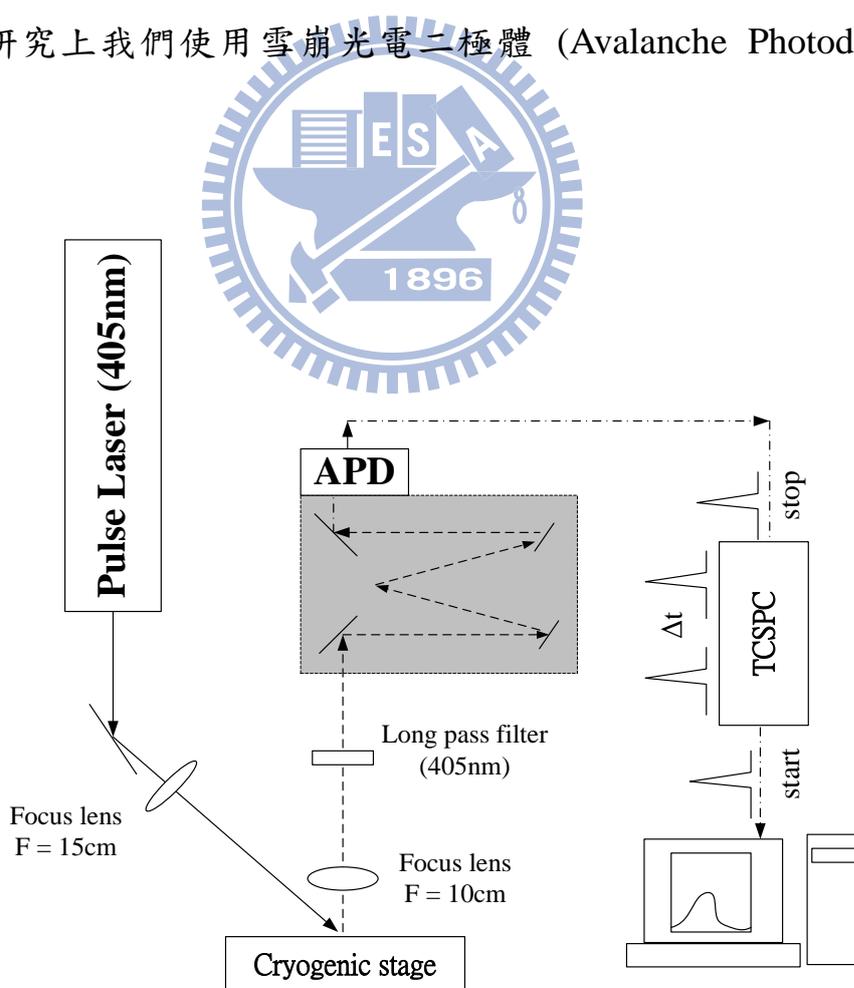


圖 3-3 時間解析光譜系統架設圖。

## 第四章 結果與討論

本章節主要利用 XRD、PL、RSM 討論不同成長溫度下氮化銦鎵薄膜的基本特性，並透過 TRPL 的實驗結果分析其載子動力學。下面將先討論材料應力對載子侷限態的影響，進而整理出氮化銦鎵薄膜發光效率與侷限態之的關係。

### 4.1 不同成長溫度之氮化銦鎵薄膜基本特性：

#### (a) XRD 光譜

圖 4-1 為氮化銦鎵薄膜在不同成長溫度下的 XRD 光譜。透過布拉格繞射定律我們可求得對應之銦組成。隨著成長溫度增加 (675-750 °C)，銦含量從 0.38 下降至 0.18。這與銦的最佳融入率在 650 °C 附近有關：當成長溫度越高，會使銦的融入率降低。此外，從圖 4-1 中，我們可以觀察到氮化銦鎵薄膜的訊號只有單一峰值，代表不同成長溫度下的氮化銦鎵並無文獻所提到的相分離 (phase separation) 的情況 [17]；但為了進一步確認及了解其特性，下面將透過光激螢光光譜的量測提供進一步的訊息。

由圖的氮化鎵上，可以見到有兩個不同的峰值，是來自於電子束打到銅靶，會產生兩道的 X 射線，波長分別為 1.450、1.4544 nm 定義成  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ ，我們可以藉由布拉格繞射推得，在氮化鎵上的兩個不同峰值，是來至  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  的貢獻。

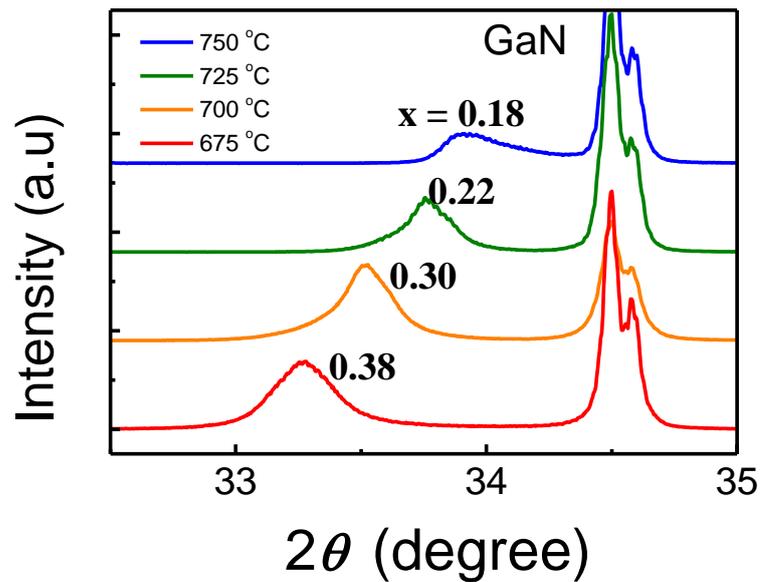


圖 4-1：不同成長溫度下之氮化銦鎵 XRD 繞射譜線。

### (b) 光激螢光光譜 (PL)

圖 4-2 為不同成長溫度下之氮化銦鎵光激螢光光譜 ( $T=12\text{ K}$ )。從圖中可觀察到，發光譜峰隨著成長溫度增加而逐漸藍移，與上述之 XRD 光譜相互呼應。但從圖 4-2 中，我們發現當成長溫度高於  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  時，PL 出現兩個譜峰。此結果與 XRD 中只存在單一峰值有所出入。為了進一步了解氮化銦鎵薄膜在不同成長溫度下的特性，下面將透過倒晶格空間描繪 (RSM)，分析銦組成與應力之間的關係。

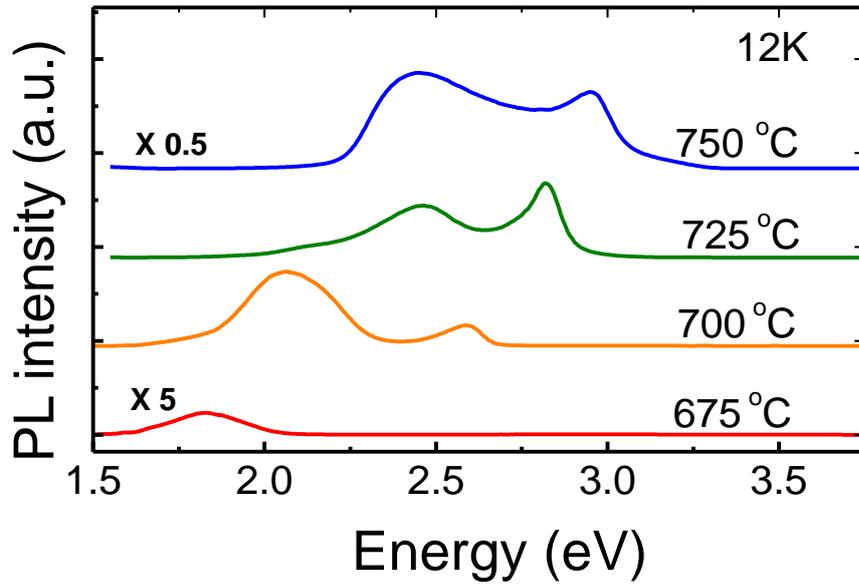


圖 4-2：不同成長溫度下之氮化銦鎵光激螢光光譜 (12 K)。

### (c) RSM 光譜

圖 4-3 (a)~(d) 分別為氮化銦鎵薄膜在成長溫度 675-750 °C 的 RSM 譜線。從圖上可觀察到兩個同心圓，較密集且比較小的同心圓是氮化鎵的訊號，另一個同心圓則為氮化銦鎵的訊號。藉由 Poisson's ratio 的關係式，可求得氮化銦鎵中銦的含量及其應力分佈的結果，整理的結果如表 4-1 所示：

$$[c_{InGaN} - c_o(x)] + 2 \frac{c_{13}(x)c_o(x)}{c_{33}(x)a_0(x)} [a_{InGaN} - a_0(x)] = 0 \quad (4-1)$$

其中  $c_{InGaN}$ 、 $a_{InGaN}$  為 RSM 所量得之晶格常數， $c_o$ 、 $a_0$  為應力釋放後的晶格常數，至於  $c_{13}$  和  $c_{33}$  則為氮化銦鎵的彈力係數，可透過線性內插求得不同組成下所對應的值[7、8]。

	$X_{in}(\text{relaxed})$	$X_{in}(\text{strained})$	Strain
675 °C	0.38		
700 °C	0.3	0.22	-2.1%
725 °C	0.22	0.17	-1.7%
750 °C	0.18	0.12	-1.15%

表 4-1 氮化鋁鎵中鋁的含量和其應力分佈

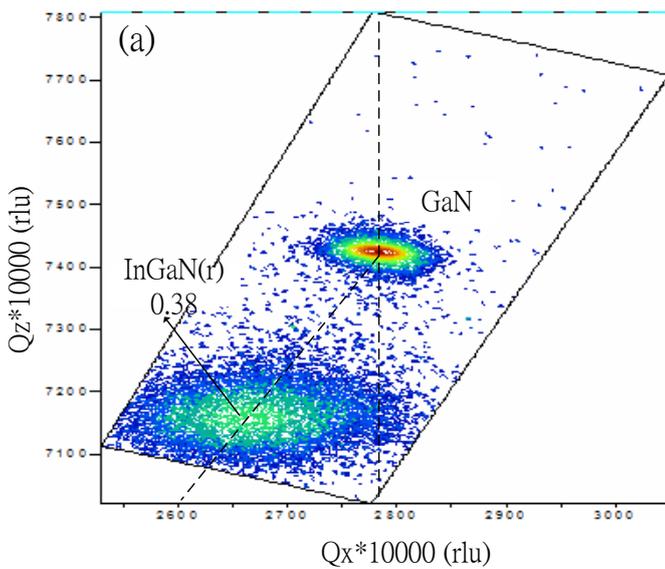


圖 4-3(a) 675°C 氮化鋁鎵 RSM 譜線

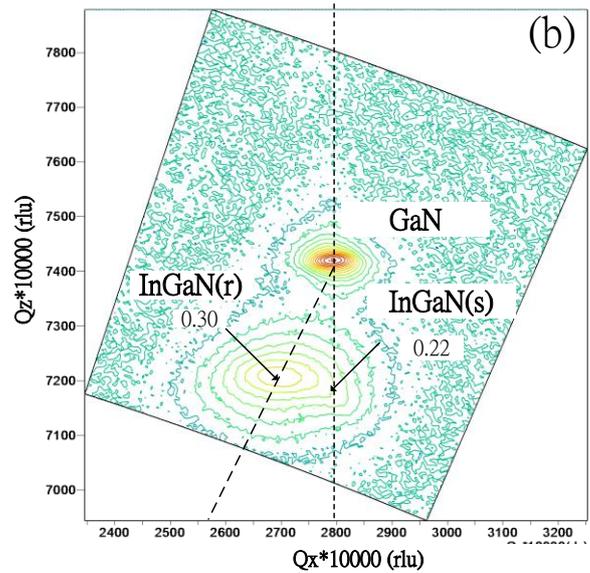


圖 4-3(b) 700°C 氮化鋁鎵 RSM 譜線

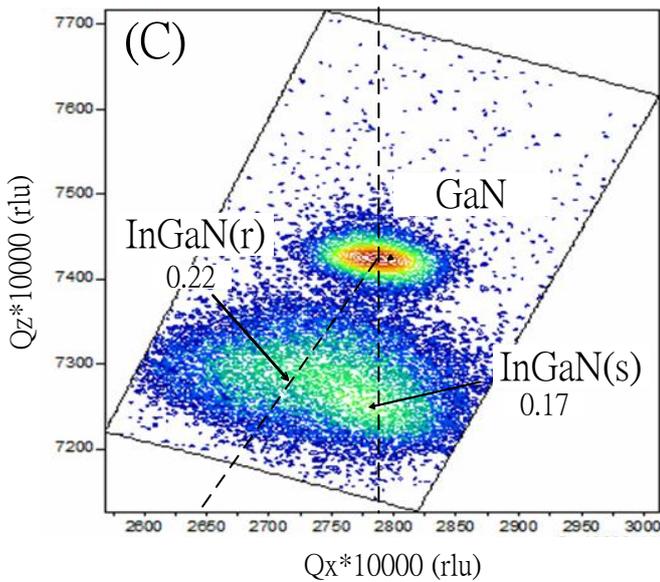


圖 4-3(C) 725°C 氮化鋁鎵 RSM 譜線

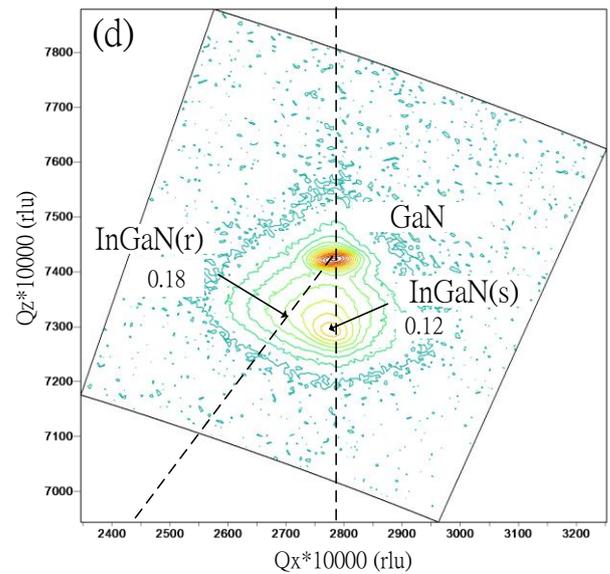


圖 4-3(d) 750°C 氮化鋁鎵 RSM 譜線

首先我們發現到當成長溫度低於 700 °C 時，只有存在一個應力鬆弛的相位(relaxed)，但當成長溫度高於 700 °C 時，則同時存在受應力與應力鬆弛 (strained and relaxed) 兩訊號，這顯示成長溫度高於 700 °C 時，薄膜因為受應力的影響，出現相分離的現象，並非我們單純從 XRD 中觀測到單一相位的結果；反觀 RSM 譜線所得到的現象與我們從 PL 觀測的結果相符。

此外，不論薄膜中有無應力的影響，銦含量均隨成長溫度增加而下降。當薄膜承受應力時，其銦含量將比鬆弛狀態下的薄膜來的低，如下圖 4-4 所示：

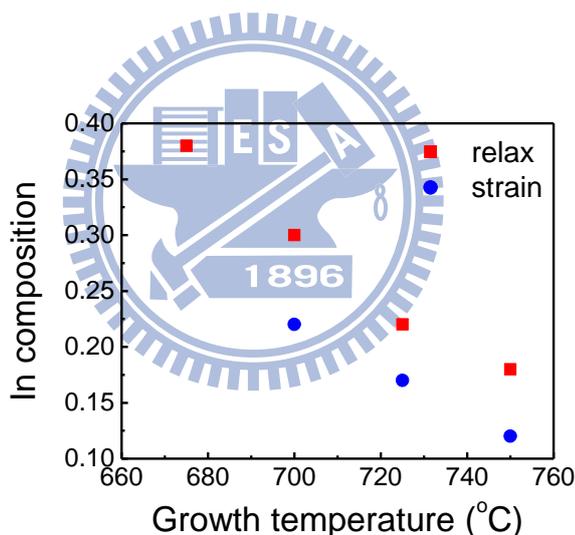


圖 4-4 成長溫度與銦含量的關係。

從上面結果可發現，當溫度低於 700 °C 時，僅僅出現單一鬆弛相位 (relaxed phase)。此結果將有利於元件的應用與發展，故為了進一步了解此現象，特別針對 675 °C 成長溫度，改變其薄膜厚度，觀測薄膜中銦組成與應力變化的情況。

#### (d) 厚度與薄膜應力分佈的關係 ( $T_g = 675\text{ }^\circ\text{C}$ )

圖 4-5 為氮化銦鎔薄膜在  $675\text{ }^\circ\text{C}$  下，厚度 20 nm 的 RSM 譜線。我們可發現僅出現單一受到應力的相位。透過計算，其應力為 -2.3 %，銦含量為 27 %。與厚度為 460 nm 的氮化銦鎔薄膜結果比較整理如下表：

	<i>Strain</i>	$X_{in}$
20 nm	-2.3 %	0.27
460 nm	Fully relax	0.38

表 4-2 膜厚與應力分佈及銦含量的關係

當薄膜厚度降低時，薄膜仍處於受到應力的狀態，且銦含量比應力鬆弛狀態低，與前面高成長溫度下 ( $\geq 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) 雙相位 (strained and relaxed) 的結果一致。透過 PL 的量測，如下圖 4-6 所示，可以發現不論厚度為何，僅出現單一譜峰。當氮化銦鎔薄膜厚度只有 20 nm 時，由於應力與組成的影響，比 460 nm 厚度的氮化銦鎔能量高了約達 710 meV。透過上述分析，我們可建構一成長模型：當成長溫度低於  $700\text{ }^\circ\text{C}$  時，呈現單一相位。隨著薄膜厚度增加，氮化銦鎔從受應力狀態逐漸釋放成鬆弛狀態。但當溫度高於  $700\text{ }^\circ\text{C}$  時，氮化銦鎔將同時呈現兩個相位 (受應力及鬆弛狀態)。

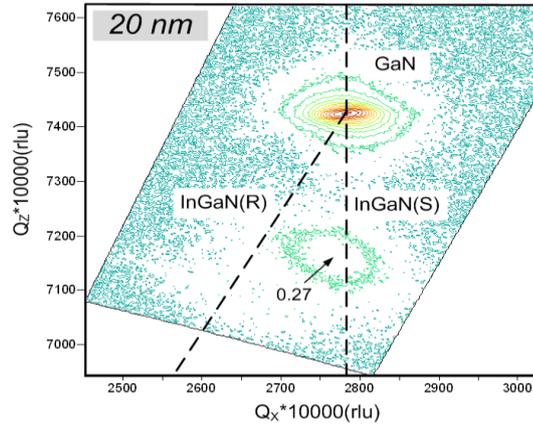


圖 4-5 675°C 氮化銦鎵 RSM 譜線 (厚度 20 nm)。

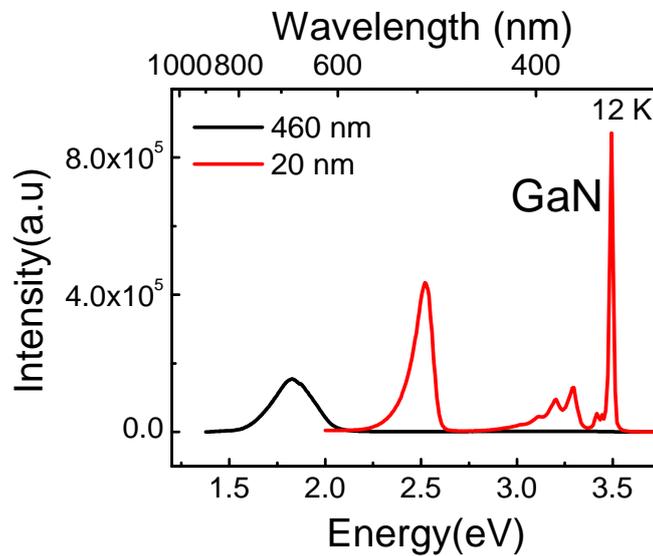


圖 4-6 不同厚度之氮化銦鎵螢光光譜 (12 K)。

### (e) CL 光譜

從上述實驗裡，證實氮化銦鎵樣品有兩個相位，為確定其來源，將利用陰極螢光光譜作深度及空間上的解析。圖 4-7 (a) ~ (b) 為不同深度之氮化銦鎵陰極螢光光譜，藉由改變不同的加速電壓，對樣品不同的深度的螢

光光譜作量測，由圖可以發現成長溫度在 675 °C 的樣品，隨著加速電壓增加，譜圖只有單一個峰值，反之成長溫度在 725 °C 的樣品，隨著加速電壓增加，受應力的訊號強度逐漸變強，藉由實驗的結果得到，受應力的訊號發光來自下層的氮化銦鎵，鬆弛狀態發光處在較上層的氮化銦鎵。

圖 4-8 對特定波長進行空間描繪，藉由陰極螢光光譜分辨受應力及鬆弛狀態下空間的分佈，由圖 4-8 (a) 可以發現在受應力的部分，在空間裡只具有一些零星部分發光，反觀，鬆弛狀態的訊號中，在空間中發光區域較多，從這個實驗結果得知，受應力的訊號，在空間中只有一些零星部分提供發光。

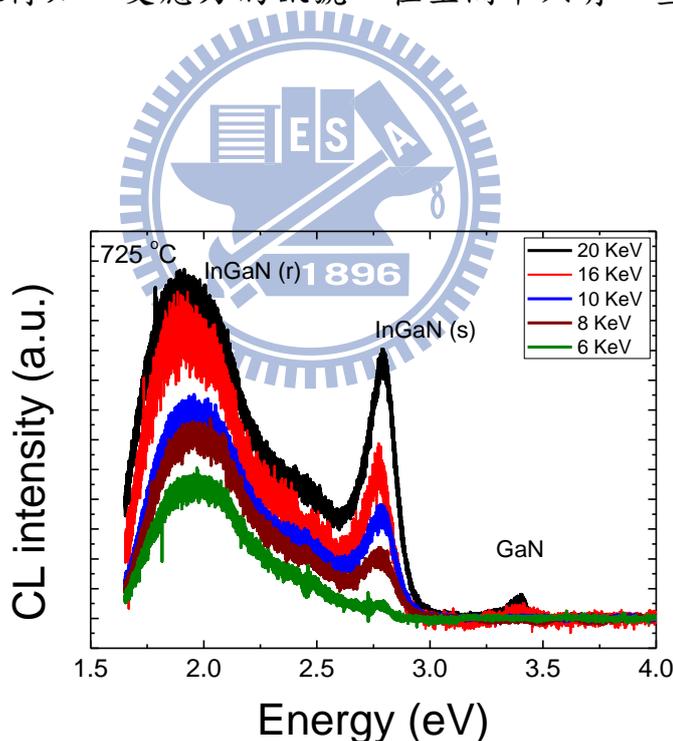


圖 4-7 (a) 725 °C 不同深度的氮化銦鎵之螢光光譜。

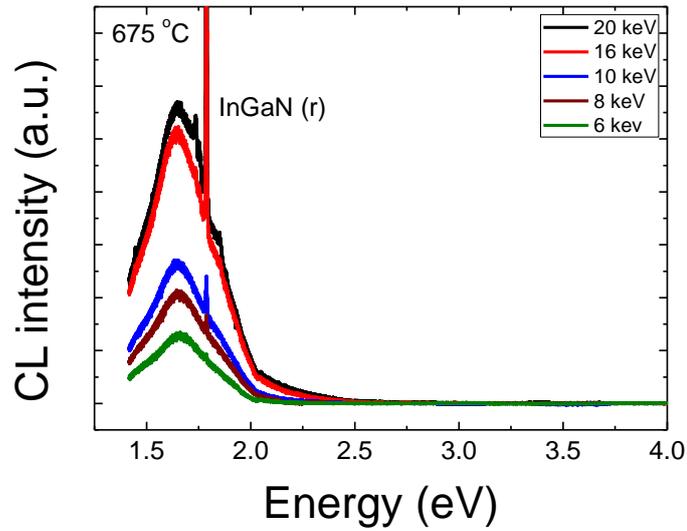


圖 4-7 (b) 675 °C 不同深度的氮化銦鎵之螢光光譜。

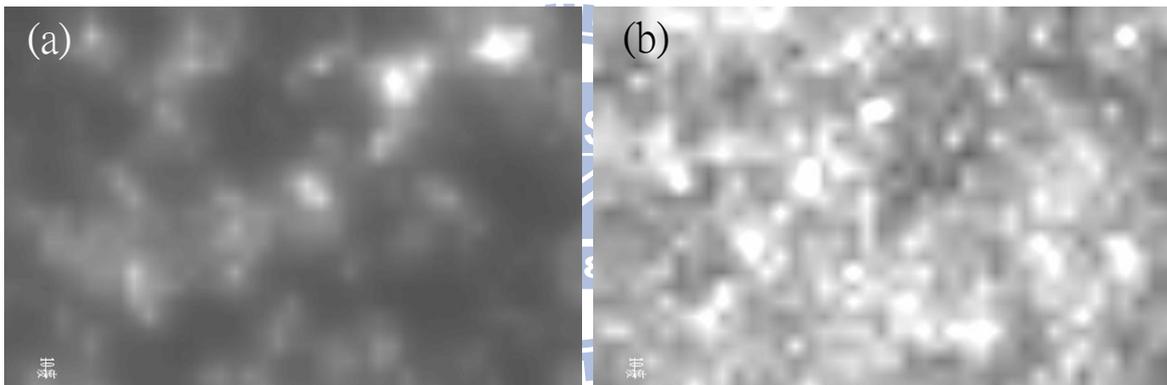


圖 4-8 725 °C 不同波長的氮化銦鎵之空間描繪 (a) 446 nm (b) 660 nm。

## 4.2 載子動力學：

### (a) 時間解析光譜 (TRPL)

圖 4-9 為低溫時 ( $T=12\text{K}$ ) 氮化銦鎵薄膜在 PL 峰值的時間解析光譜。

這些衰減曲線並非單一自然指數衰減，而是由一較快的衰減，逐漸變為較慢的指數衰減。另一方面，由於成長溫度在高於  $700\text{ °C}$ ，存在兩個不同的相位，所以分別針對其對應峰值，量測時間解析光譜，進而比較應力存在

的影響。

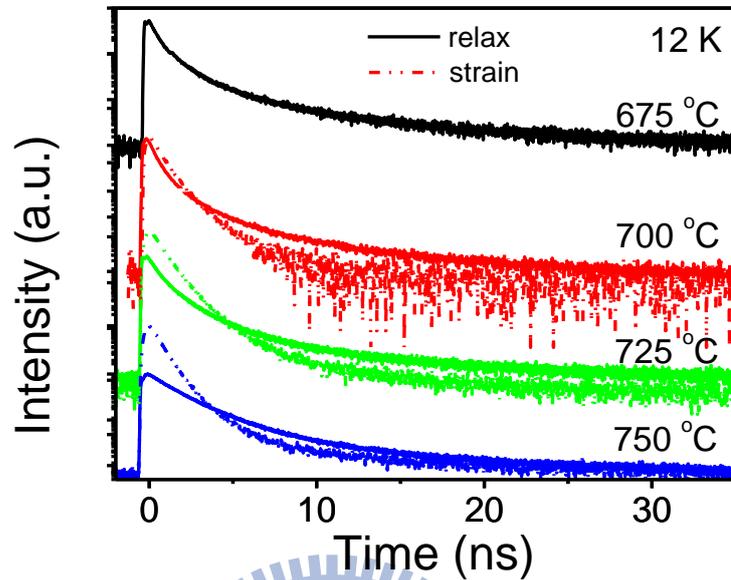


圖 4-9 氮化銦鎵譜峰的時間解析光譜 (T=12K)

為了擬合衰減曲線，我們使用一個自然衰減函數加上一個扭曲 (stretched) 的指數衰減函數予以分析，此分析方法近年常用於三元合金的材料系統中[9]，如下式所示：

$$I = I_1 \exp[-t/\tau_1] + I_2 \exp[-(t/\tau_2)^\beta] \quad (4-2)$$

其中  $\tau_1$  與  $\tau_2$  為載子生命期， $\beta$  為扭曲參數， $I_1$  和  $I_2$  代表螢光的強度。由於我們利用一個自然衰減函數加上一個扭曲的指數衰減函數去擬合實驗結果，因此，我們在  $\tau_2$  的時間常數項需要考慮  $\beta$  的貢獻，在此我們引入平均載子生命期，如式 4-3：

$$\langle \tau_2 \rangle = \tau_2 \times \Gamma\left(1 + \frac{1}{\beta}\right) \quad (4-3)$$

透過擬合分析後，我們將  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分別對成長溫度作圖，如下圖 4-10 所示，除了成長溫度在 750 °C 下的載子生命期較長外，其他成長溫度點下的生命期，不論是受到應力影響或是處於鬆弛狀態下的薄膜，均無太大差異。

由圖 4-10 得知  $\tau_1$  (0.5 ~ 1 ns) 、 $\tau_2$  (2 ~ 5 ns) ，與一般文獻中氮化銦鎵薄膜所提出之生命期相似 ( $\tau_1$  (0.56 ~ 0.73 ns) 、 $\tau_2$  (1.35 ~ 3.4 ns)) 。因此，根據文獻上的說法，我們假定  $\tau_1$  是載子直接複合發光所需花費的時間， $\tau_2$  是載子轉移到侷限態上以及載子從侷限態到價電帶複合發光的時間 [19] 。

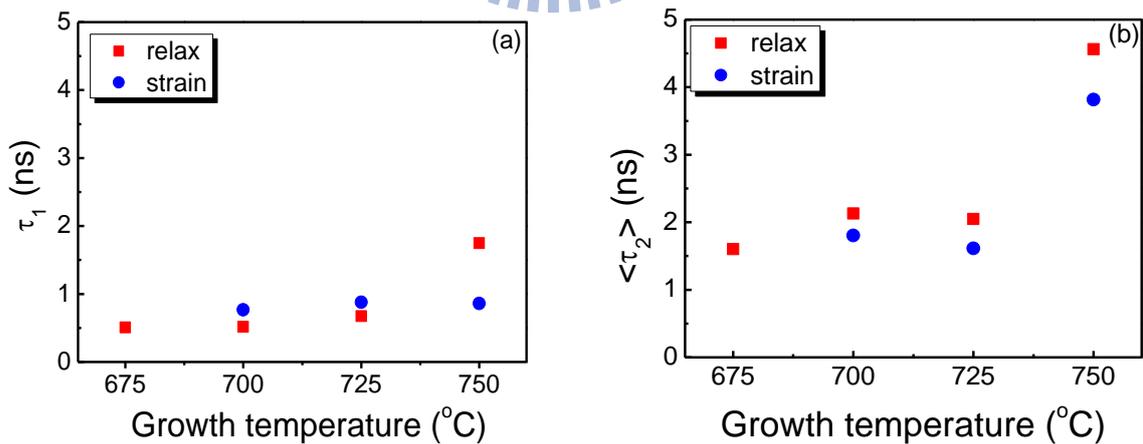


圖 4-10 載子生命期與成長溫度的關係 (a)  $\tau_1$  (b)  $\langle \tau_2 \rangle$ 。

接著我們討論扭曲參數 ( $\beta$ ) 與成長溫度的關係，如下圖所示：

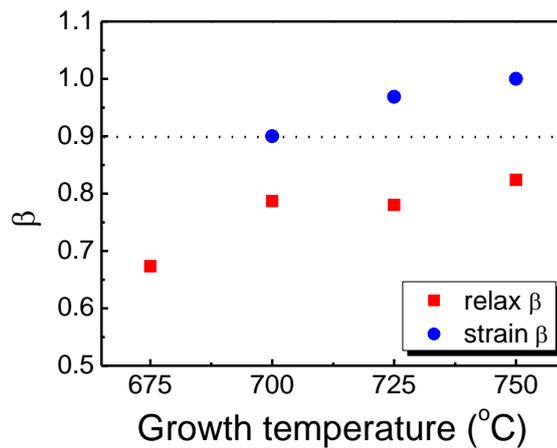


圖 4-11 成長溫度與 stretched 參數( $\beta$ )的關係

扭曲參數 ( $\beta$ ) 可代表樣品中的雜亂程度：當  $\beta$  越接近 1 時，會是一個自然指數衰減函數，表示成長時薄膜的雜亂程度較不明顯；而當  $\beta$  越接近 1/2 時，薄膜的雜亂程度較大。因此， $\beta$  可反應樣品侷限(localization)的程度；當  $\beta$  越接近 1/2 時，即為典型的侷限態發光形式[9]。

由上圖 4-11 可以得知，受應力影響的薄膜，其  $\beta$  落在 0.9~1 之間。隨著成長溫度的增加  $\beta$  值越大，表示越高溫成長的樣品，其侷限態較小。反之，當薄膜處於鬆弛狀態時，其  $\beta$  值仍隨著成長溫度的提升而增加，但卻僅介在 0.6~0.8 之間，表示鬆弛狀態下的氮化銦鎵薄膜，其載子受到侷限態的效應較明顯。

因此我們可歸納出應力與薄膜侷限態的關係：當應力越明顯時，薄膜的侷限態的效應越小；反之，鬆弛狀態下的薄膜，其侷限態效應將更明顯。

## (b) 不同能量的時間解析光譜 (Energy dependent TRPL)

圖 4-12 (a)~(d) 為不同能量的時間解析光譜彙整後作成等高線圖。縱軸由下而上代表時間的演進，橫軸由左到右表示不同的偵測波長，而紅到藍的色階則分別代表螢光強度由高到低。將圖形縱切後由下而上隨著時間演進，螢光強度隨時間衰減，代表的即是一般的時間解析光譜；而將圖形橫切後，由左到右隨著波長增加，螢光強度存在一個峰值，代表了某固定時間點的螢光譜線。因此，整體圖形由下而上代表在雷射激發後，螢光譜線隨著時間的變化情形，而將整張圖由下而上疊加起來，則可以得到時間積分的光激螢光光譜。

下圖中黑色曲線是由每一個峰值擬合的結果描繪而成，因此黑色曲線顯示了螢光峰值隨時間演進的變化情形。由圖中可發現，鬆弛薄膜的峰值將隨時間的增加而呈現逐漸紅移[10]。反之，受應力的薄膜其峰值並未隨著時間增加而移動。

從上述結果可知，當薄膜未受應力時其侷限程度較大，使得載子被激發後，從薄膜中位能較高的地方往侷限態的地方作遷移，因此造成隨著時間增加，譜峰呈現紅移的結果。而當薄膜受到應力時，其侷限態程度較低 ( $0.9 < \beta < 1$ )，故當載子被激發後，並無往低能量轉移的情況發生，因此譜峰不隨時間移動。

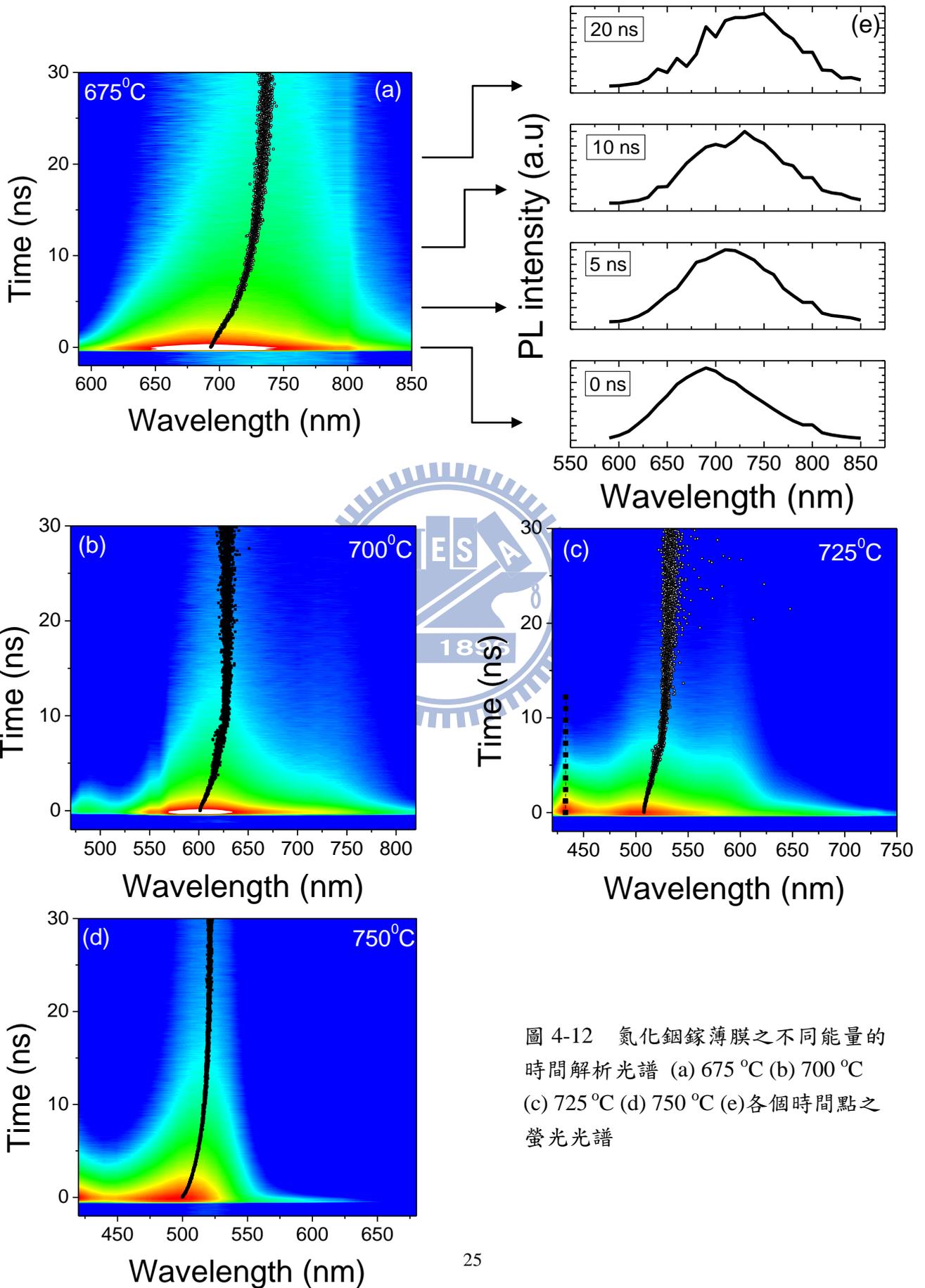


圖 4-12 氮化銦鎵薄膜之不同能量的時間解析光譜 (a) 675 °C (b) 700 °C (c) 725 °C (d) 750 °C (e) 各個時間點之螢光光譜

### 4.3 發光效率與侷限態的關係

#### (a) 變溫螢光光譜 (temperature dependent PL)

為了進一步探討氮化銦鎵薄膜受到應力時的侷限態變化情況，下面將利用變溫螢光光譜討論內部量子效率與侷限態的關係。

圖 4-13~16，為各個不同成長溫度下的變溫螢光光譜。高能量譜峰(受到應力的部分)隨著溫度增加，其強度衰減較低能量的譜峰明顯。為進一步分析其差異，我們假定低溫下不存在非輻射複合過程，並透過室溫與低溫下的強度比，定義出氮化銦鎵的內部量子效率[12]，如下式所示：

$$\eta(T) = \frac{I_{PL}(300K)}{I_{PL}(12K)} \quad (4-3)$$

$\eta$  為內部量子轉換效率， $I_{PL}(300K)$  為 300 K 的螢光光譜強度， $I_{PL}(12K)$  則為 12 K 的螢光光譜強度，經由上式我們將內部量子效率對不同成長溫度作圖，如圖 4-16 所示。從圖中可發現到在應力鬆弛的薄膜中的內部效率均高於受到應力的部分，這樣的趨勢與上述中  $\beta$  的變化一致。但一般來說承受應力的薄膜其晶格品質會比鬆弛狀態的薄膜好，而這卻與我們觀察到的內部量子效應趨勢相反，為此根據之前陰極螢光光譜的結果，提出下述說明。

受應力的薄膜其侷限程度較小，當溫度上升時，載子容易從受應力的部分轉移到鬆弛的部分，在高溫時，受應力的部分所擁有的載子相較鬆弛

狀態的載子少，因此，受應力的薄膜其發光強度較低，所以，以發光效率的定義而言，受應力狀態的薄膜其發光效率較差。

由此可見侷限態與內部量子效率息息相關，為進一步確認其關係，將透過變溫 TRPL，分析輻射複合 (radiative lifetime) 與非輻射複合生命期 (non-radiative lifetime) 隨溫度變化的關係。

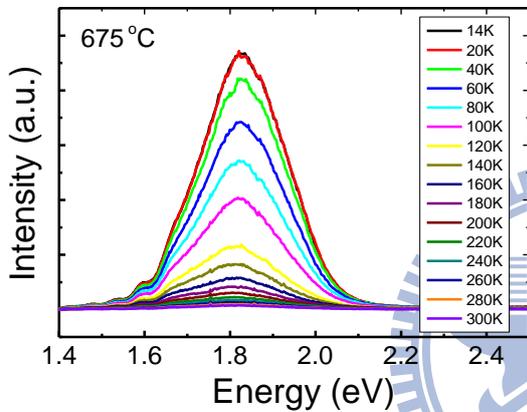


圖 4-13 675 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜

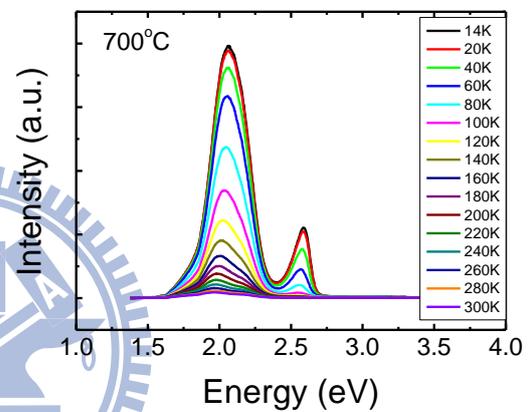


圖 4-14 700 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜

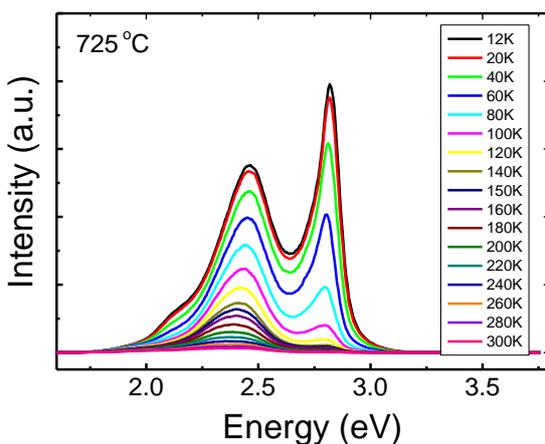


圖 4-15 725 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜

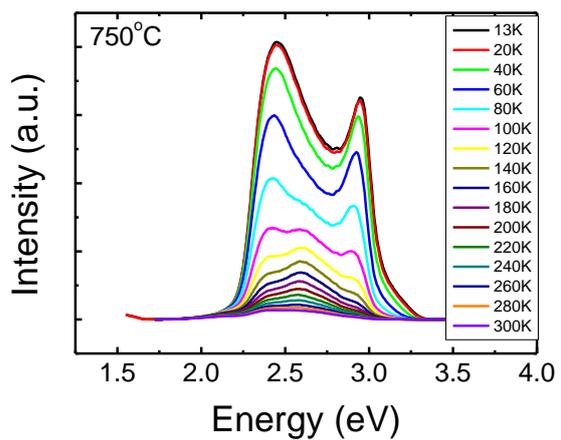


圖 4-16 750 °C 氮化銦鎵之變溫螢光光譜

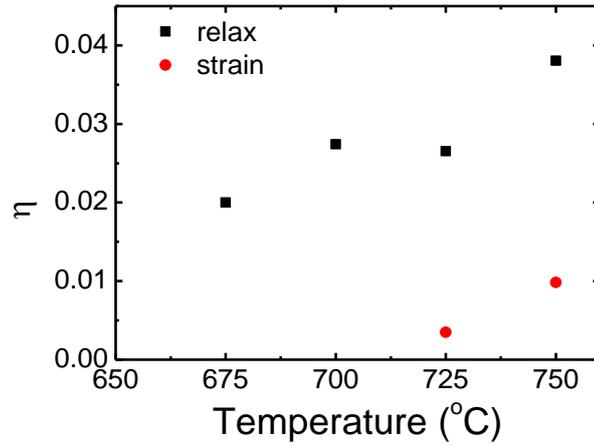


圖 4-17 成長溫度與內部量子轉換效率的關係

### (b) 變溫時間解析光譜

載子復合生命期同時受到輻射復合及非輻射復合項影響[13]，可表示成下式：

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_{rad}(T)} + \frac{1}{\tau_{nr}(T)} \quad (4-5)$$

其中  $\tau(T)$  代表實驗量測到載子復合生命期， $\tau_{rad}(T)$  為輻射復合生命期對溫度的變化，而  $\tau_{nr}(T)$  則為非輻射復合生命期對溫度的變化。為了瞭解溫度對輻射復合及非輻射復合生命期的影響，透過上述之內部量子效率予以分析，如下式所示：

$$\eta(T) = \frac{R_{rad}}{R_{rad} + R_{nr}} \quad (4-7)$$

其中  $R_{rad}=\tau_{rad}^{-1}$  為輻射複合速率，跟時間常數成反比關係， $R_{non-rad}=\tau_{nr}^{-1}$  為非輻射複合速率[15]。此關係可以改寫成：

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rad}(T)}{\tau_{nr}(T)}} \quad (4-8)$$

下面將針對成長溫度在  $725^{\circ}\text{C}$  下的氮化銦鎵薄膜進行載子生命期的討論。圖 4-18 為氮化銦鎵薄膜在鬆弛狀態下生命期隨時間的變化：

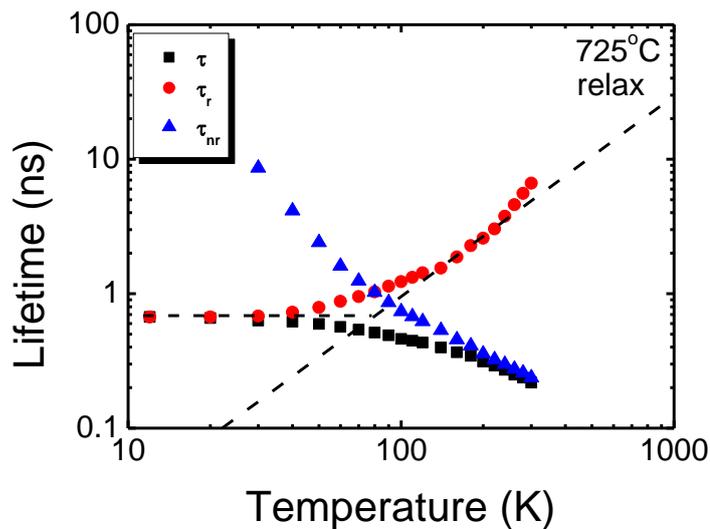


圖 4-18 鬆弛狀態下之氮化銦鎵薄膜其載子生命期隨溫度的變化。虛線為利用帶間躍遷模型擬和輻射生命期的情況

由圖我們可以得知  $\tau_r(T) = \tau(12\text{K})$ ； $\tau_{nr}(T) = \tau(300\text{K})$ ，代表在低溫區，非輻射複合中心受到凍結，載子複合主要是由輻射複合項所主導；當溫度越來越高，非輻射複合項將逐漸主導複合發光。進一步分析輻射複合發光

隨時間的變化，可發現  $\tau_r(T)$  在 80 K 以下，其生命期幾乎不隨溫度變化；而當溫度高於 80 K， $\tau_r(T)$  隨  $T^{3/2}$  而增加。反觀薄膜承受應力的部分，如下圖 4-17 所示， $\tau_r(T)$  在 45 K 以下，不隨溫度而變化；當溫度高於 45 K 後， $\tau_r(T)$  與鬆弛狀態下的薄膜一樣正比於  $T^{3/2}$  增加。但當溫度高於 160 K 之後， $\tau(T)$  已接近系統解析 200 ps 之下，無法準確量測其時間常數。

由於  $\tau_r(T)$  正比於半導體能量密度的維度，即  $\tau_r \propto T^{d/2}$ ，其中  $d$  代表維度 [16]；故三維侷限的量子點其零維態密度正比於狄拉克函數，即  $D.O.S. \propto \delta(E - E_0)$ ，所以  $\tau_r \propto T^0$ ；而塊材半導體其三維態密度正比能量的平方根，即  $D.O.S. \propto \sqrt{E - E_0}$ ，故其  $\tau_r \propto T^{3/2}$ 。

因此在低溫下，載子被侷限態所侷限，就如同被三維受限的量子點所侷限，使  $\tau_r(T)$  在低溫區幾乎不隨著溫度變化。而當溫度高於一定溫度後，載子獲得熱能而脫離侷限態，其態密度由零維轉變成三維，所以在高溫區實驗結果  $\tau_r(T)$  符合於  $T^{3/2}$  [16]。

由上述的溫度轉折點變化我們可判斷，受應力影響的薄膜，受到侷限效應較鬆弛薄膜來得小，因此載子僅需獲得較小的熱能就能脫離侷限態。

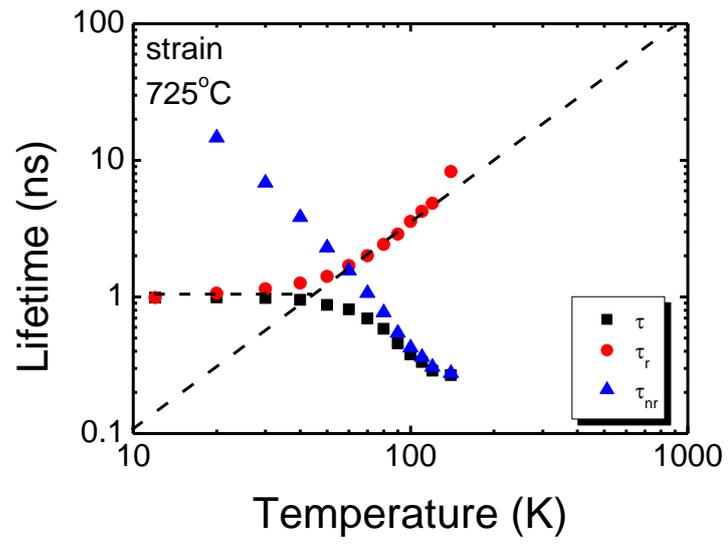


圖 4-19 受應力之氮化銦鎵薄膜其載子生命期隨溫度的變化。  
虛線為利用帶間躍遷模型擬和輻射生命期的情況。



## 第五章 結論

經由 PL 及 RSM 的光譜我們可以得到，當成長溫度高於 700 °C 時，氮化銦鎵薄膜會因為應力分佈的關係而出現兩個相位，包含受應力與鬆弛狀態；但當成長溫度低於 700 °C 時，僅會觀測到單一且為應力鬆弛的相位。此外，成長厚度不同也會影響薄膜受應力狀態。經過分析，銦含量在鬆弛狀態下的薄膜其融入率將比受應力狀態下的薄膜高。透過 TRPL 的光譜量測，發現到當薄膜承受應力時， $\beta$  會介在 0.9-1.0；而當薄膜處於鬆弛狀態時，其  $\beta$  則介在 0.6-0.8 之間。由此推知當薄膜處於應力鬆弛狀態時，其侷限態效應較為明顯。最後透過變溫 PL 量測，發現鬆弛狀態下的薄膜其內部量子效率高於受應力的薄膜。經由變溫 TRPL 量測，也觀察到鬆弛狀態下的薄膜其溫度轉折點高於承受應力的薄膜。這反應出鬆弛的氮化銦鎵薄膜的確存在著較大的侷限態，也證實了氮化銦鎵薄膜的發光效率，與侷限態存在與否息息相關。

## 參考文獻：

1. S. Nakamura and G. Fasol , The Blue Laser Diode (Spring, Berlin,1997).
2. 奈米通訊 2008 年第 15 卷第 4 期 NDL 國家奈米實驗室
3. R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano Appl. Phys. Lett. **70**, 1089 (1997).
4. N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **72**, 40 (1998).
5. S. Nakamura, Science **281**, 956 (1998).
6. K. P. O'Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton, Phys. Rev. Lett. **82**, 237 (1999).
7. S. Pereira et al. Appl. Phys. Lett. **81**,1207 (2002)
8. S. Pereira et al. Appl. Phys. Lett. **81**, 21 (2002).
9. M.N. Berberan-Santos et al. Chemical Physics. **315**, (2005) 171-182.
10. S. F. Chichibu et al. J. Appl. Phys. **93**.2051 (2003).
11. Michael Wahl and Rainer Erdmann , Laser Focus World , Supplement :  
Optoelectronics World , July 2000 , p.S15-S18 (2000).
12. Fei Chen et al. , Phys.Stat.Sol.(a) **202** , 768 (2005)
13. S. F. Chichibu et al. , in Papers from the 30th Conference on the Physics and  
Chemistry of Semiconductor Interfaces (AVS , Salt Lake City , Utah (USA) ,  
2003) , pp.1856.
14. S. F. Chichibu et al. , J.Appl.Phys. **93** , 2051(2003).
15. M.Fox , Optical properties of solids (Oxford University Press , Oxford ; New

York , 2001) , pp.xii.

16. H. T. Granhn , Introduction to semiconductor physics (World Scientific ,  
Singapore ; London , 1999) , pp.xii.
17. N. A. El-Masry et al. Appl. Phys. Lett. 72, 1 (1998).
18. S. Pereira *et al.* Appl. Phys. Lett. 81, 1207 (2002)
19. A. Chakraborty et al. Appl. Phys. Lett. 86,151918 (2005)
- 20.

