

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

利用雙加熱式有機金屬化學氣相磊晶系統
成長高銦氮化銦鎵薄膜與其物理特性研究



**Growth and characterization of middle-indium
composition InGaN epilayers by two-heater
MOCVD reactor**

研究生：陳珽愷

指導教授：陳衛國 教授

中華民國一零二年二月

利用雙加熱式有機金屬化學氣相磊晶系統成長高銦氮化銦鎵薄

膜與其物理特性研究

Growth and characterization of middle-indium composition

InGaN epilayers by two-heater MOCVD reactor

研究生：陳珪愷

Student：Chueh-Kai Chen

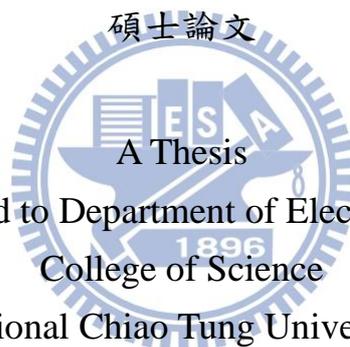
指導教授：陳衛國 教授

Advisor：Prof. Wei-Kuo Chen

國立交通大學

電子物理系

碩士論文



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fullfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

February 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零二年二月

利用雙加熱式有機金屬化學氣相磊晶系統成長高銦氮化銦鎵薄膜與其物理特性研究

研究生：陳珽愷

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

本論文中，我們利用雙加熱式有機金屬化學氣相磊晶(two-heater metalorganic chemical vapor deposition, two-heater MOCVD)系統，藉由改變成長溫度、石墨盤轉速、以及 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)薄膜。在改變成長溫度系列，以傳統 MOCVD 為例，氮化鎵(GaN)之磊晶效率(growth efficiency)不隨溫度改變，是因為其成長溫度範圍為 GaN 之質傳作用區，而對於氮化銦(InN)之磊晶效率而言可以區分為兩個區域，在 675 °C 以下其磊晶效率維持定值不變，而在 675 °C 以上，其磊晶效率因為 InN 解離而下降，其解離活化能利用阿瑞尼斯曲線擬合為 0.885 eV，同樣在雙加熱系統下其活化能擬合結果一樣為 0.885 eV，認為傳統與雙加熱系統都是因為表面溫度使得 InN 磊晶效率下降，並利用改變石墨盤轉速系列證明此結果。

在改變 TMGa 流率方面，TMGa 莫耳流率由 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 降低至 6

$\mu\text{mol}/\text{min}$ ，固相銦組成可由 0.28 增加至 0.50，且低溫光激螢光光譜能量從 1.87 eV 降至 1.44 eV，已突破目前成長 InGaN 薄膜時所碰到紅外線間隙區 (infrared gap region) 的瓶頸。而當 TMGa 莫耳流率由 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 降低至 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，其固相銦組成卻由 0.50 降至 0.34，推論是受到捕捉效應 (Trapping effect) 的緣故，另外在 TMGa 流率為 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 時，薄膜出現 In(101) 訊號，可能是由於 NH_3 分解不足，或成長速率過慢，成長區域接近熱力學平衡導致相分離的緣故。



Growth and characterization of middle-indium composition InGaN epilayers by two-heater MOCVD reactor

Student : Chueh-Kai Chen

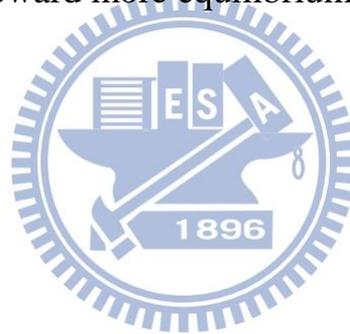
Advisor : Prof. Wei-Kuo Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, three series of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films were grown by two-heater metalorganic chemical vapor deposition (two-heater MOCVD) system. They are varying growth temperature series, varying graphite disk rotation series, and varying trimethylgallium (TMGa) flow rate series. For varying growth temperature series, take conventional MOCVD for example, GaN growth efficiency is independent of temperature. This is attributed to GaN growth in mass-transport region in this temperature range. For InN growth efficiency, it can separate from 2 region, below 675°C , InN growth efficiency is independent of temperature; above 675°C , InN growth efficiency decreases with reducing growth temperature, owing to the decomposition of InN. And the activation energy of decomposition of InN is 0.885 eV by fitting the Arrhenius equation. By using two-heater MOCVD system growth InGaN films, we obtain the same activation energy value. We considered that InN growth efficiency decreases by surface temperature rather than ceiling temperature. The result was proven by the experiment of varying graphite disk rotation series.

For varying TMGa flow rate series, the TMGa molar flow rate decreased from $9 \mu\text{mol}/\text{min}$ to $6 \mu\text{mol}/\text{min}$, the solid indium (In) content increasing from low In content 0.28 to high In content 0.50, and the emission energy decreasing from 1.87eV to 1.44 eV. We have surmounted the technique bottleneck of the infrared gap region of InGaN epilayer. And for the TMGa molar flow rate decreased from $6 \mu\text{mol}/\text{min}$ to $3 \mu\text{mol}/\text{min}$, the solid indium (In) content rather decreasing from In content 0.50 to 0.34, is attributing to the trapping effect. Otherwise, as the TMGa molar flow is $3 \mu\text{mol}/\text{min}$ InGaN sample, the In(101) single appear from X-ray diffraction experiment. We speculate that the deficiency of NH_3 cracking efficiency or the low growth rate, which result that thermodynamic condition toward more equilibriumlike.



誌謝

漫長的碩士生涯終於劃下了句點，回想這一路走來的過程，讓我覺得若是沒有大家互相的鼓勵與堅持，我可能無法完成此論文。首先我最要感謝的是我的指導教授陳衛國老師，從專題的架設系統到碩班的論文研究，老師的每個任務總是十分的艱鉅，從一個小小的接頭，老師就能丟出四、五個問題，也因為老師這樣精雕細琢的訓練，使我能夠更加謹慎小心地看待問題，並培養我獨立思考的能力，再次感謝老師您不厭其煩的指導與教誨，讓我終生難忘。另外也要感謝周武清老師、張文豪老師、以及柯文政老師在口試時給予地寶貴建議，使得本論文的內容更加充實，特別要感謝柯老師撥空幫忙在論文上的教導，點出了不少我所忽略的問題。

在實驗室方面也要感謝學長姐的熱心幫助以及鼓勵打氣，還有學弟妹在實驗上盡心盡力的幫忙，感謝少甫學姐在成長樣品以及論文研究上不遺餘力地幫助，以及在我心灰意懶時給我的加油打氣；感謝 Dika 學長對於機台的保養與照顧，雖然機況不斷卻沒聽你抱怨，使我們能安心地成長樣品；還要感謝已經畢業的學長們，京玉學長、毛頭學長、子德學長，京玉哥開朗又熱情地笑容，讓我每每疲憊的身心又再次感受到了活力，與毛頭哥一起在操場上慢跑運動，使我面對實驗研究上的壓力得以釋放，子德學長的經驗分享，也讓我十分地受用；感謝勃亨、永翔、毛毛、柏維、思仔、以

及溫呆，在論文研究上的相互討論與建議，給了我不少的幫助；感謝學弟妹佩玟、峻宏、于恬不僅在實驗研究的幫忙，還帶給我們實驗室活力與歡樂；另外還要感謝光學實驗室的仗哲、林萱、家賢、大雄等學長姐以及詩涵、韋辰、若榕、翊瑩等學弟妹，為實驗室充滿了活力，特別感謝仗哲學長還有林萱學姐的鼓勵與幫助。

當然，要感謝我的女朋友淑婷，謝謝你在我碩班時一路上的支持，儘管壓力與挫折不斷，都有妳的安慰與陪伴，使我能夠熬過碩班這苦悶的生活。最後，要感謝我的爸媽，從小到大對我的栽培，讓我能在學期間沒有經濟上的壓力，以及精神上最大的支持，如今你們的兒子畢業了，將是換我來好好供養你們的時候了，謝謝你們，爸、媽。



目錄

中文摘要	i
Abstract	iii
誌謝	v
目錄	vii
圖目錄	ix
表目錄	xi
第一章 緒論	1
第二章 理論背景	5
2-1 晶體結構	5
2-2 X-ray 繞射原理	7
2-3 光激螢光光譜原理	10
第三章 實驗方法	13
3-1 樣品製備	13
3-2 X 光繞射	17
3-3 電子式掃描顯微鏡	19
3-4 光激螢光光譜	21
第四章 結果與討論	23

4-1 傳統與雙加熱 MOCVD 在不同成長溫度下對氮化銦鎵成長特性影響	26
4-2 調變三甲基鎵莫耳流率對氮化銦鎵成長特性影響	43
第五章 結論	65
參考文獻	67



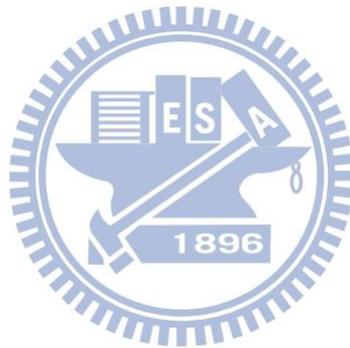
圖目錄

圖 2-1	(a)閃鋅礦(zinc-blende)結構 (b)纖維鋅礦(wurtzite)結構示意圖。	6
圖 2-2	布拉格 X 光繞射示意圖。	9
圖 2-3	2θ - ω scan 示意圖。	9
圖 2-4	ω scan 示意圖。	9
圖 2-5	半導體材料中輻射復合躍遷示意圖。	12
圖 3-1	自組式雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統反應腔示意圖。	15
圖 3-2	氮化銦鎔樣品結構圖。	15
圖 3-3	<i>Bruker D8 high resolution X-ray diffraction system</i>	18
圖 3-4	JEOL, JSM-7100F Thermal field emission electron microscope sysyem	20
圖 3-5	光激螢光系統架構圖。	22
圖 4-1	(a)傳統 MOCVD、(b)雙加熱 MOCVD 成長 InGaN 薄膜之 X 光繞射 頻譜	28
圖 4-2	傳統與雙加熱 MOCVD 成長 InGaN 薄膜之成長溫度與固相銦組成 關係圖	30
圖 4-3	傳統與雙加熱 MOCVD 成長 InGaN 之成長溫度與磊晶效率關係圖	32
圖 4-4	不同 MOCVD 團隊成長 GaAs 之磊晶效率與倒置溫度關係圖[35].	33
圖 4-7	阿瑞尼斯曲線擬合 InN 解離活化能[11].....	39

圖 4-8 (a)傳統與(b)雙加熱系統之 Φ_{dec} 與溫度作阿瑞尼斯曲線擬合關係圖	40
圖 4-9 不同石墨旋轉流量值下之 InGa _N ，其成長溫度與磊晶效率關係圖	.42
圖 4-10 改變 TMGa 流率成長 InGa _N 薄膜與固相銦組成關係圖 44
圖 4-11 改變 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜與成長速率關係圖 46
圖 4-13 改變(a)Ga 流率以及(b)NH ₃ 流率成長 GaN 薄膜與成長速率關係圖	
[56] 50
圖 4-14 在三個不同成長溫度下改變 Ga 流率成長 GaN 薄膜與成長速率關係圖	
[57] 51
圖 4-15 為氮化鎵、氮化銦的長晶效率與 TMGa 莫耳流率的關係圖。 54
圖 4-16 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜之 X 光繞射頻譜。 58
圖 4-17 樣品存在金屬銦滴(In droplet)時的表面形貌。 59
圖 4-18 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜之 SEM 表面形貌，其刻度尺為 1 μ m。 59
圖 4-19 為 TMGa 莫耳流率成長與掠角入射 X 射線繞射(211)面之強度關係圖。 60
圖 4-20 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜低溫光激螢光光譜。	.63
圖 4-21 In _{0.65} Ga _{0.35} N 薄膜之 X 光頻譜半寬及強度與成長速率關係圖[52]...	64

表目錄

表 3-1 成長氮化銦鎵之磊晶參數16



第一章 緒論

當全球意識越來越重視能源問題，開源節流是人們都需要有的憂患意識，而太陽能電池(Solar cell)與發光二極體(Light Emitting Diode, LED)分別扮演開源與節流的角色。三族氮化物包括氮化鎵(GaN)、氮化鋁(AlN)、氮化銦(InN)以及其相關的合金在光電元件是非常重要的材料。氮化鎵、氮化鋁鎵(AlGaIn)以及高鎵組成之氮化銦鎵(InGaIn)在光電元件光譜範圍近紫外光至綠光已被廣泛的研究。然而一直到了 2002 年當許多團隊發現氮化銦之能隙接近 0.7eV[1, 2, 3]，而非之前所接受的 1.9eV[4, 5]，其高銦組成之氮化銦鎵才被大家所重視。這發現使得氮化銦鎵這材料得以往更長波長之光電元件應用，由其高銦組成之氮化銦鎵應用在高功率太陽能電池方面被視為有相當潛力之材料，其發光波段涵蓋近乎全太陽能光譜，另一方面也可應用光通訊之熱敏雷射二極體。氮化銦鎵合金能藉著調變銦組成使能隙從 0.7 至 3.4eV，紫外光至近紅外光。目前高效率多層太陽能電池之製程需要多種不同的前導物例如鋁、銦、鎵、砷、磷以及至少 20 層的製程手續，包括穿隧層。因此利用單一三元氮化銦鎵合金材料設計多層太陽能電池具有非常大的吸引力，其彈性地提供選擇層數及組成之能隙。除此之外，氮化銦鎵太陽能電池應用在太空具有非常大的優勢，因其能高程度地抵抗輻射傷害[2, 6]。

然而成長氮化銦鎵時在接近中間組成時容易產生相分離 [7]，使成長高品質光電元件之高銦組成氮化銦鎵非常困難。許多團隊實驗顯示成長高品質高銦組成氮化銦鎵及其具有挑戰性因為(1)相分離、(2)缺乏適合的基底、(3)氮化銦中氮氣的高飽和氣相壓力、以及(4)氮化銦的低分解溫度。在理論計算中，G. B. Stringfellow 教授[8]在熱平衡的條件下，當成長溫度為 800 °C 時，低於 6% 的銦融入氮化鎵，且低於 8% 鎵融入於氮化銦，此成長禁制區(miscibility gap)限制了成長高銦組成的氮化銦鎵。另外一般成長氮化銦鎵皆是成長在氮化鎵/藍寶石基板(GaN template/Al₂O₃)上，其六方晶系的烏采(wurtzite)結構氮化鎵之 a 軸晶格常數為 3.186 Å，而氮化銦之 a 軸晶格常數為 3.540 Å，晶格不匹配程度高達 11%，又因為氮化銦鎵底下基板為氮化鎵，使得高銦組成之氮化銦鎵不易合成。Y. Nanishi 教授[9]於 2003 年時利用射頻電漿輔助式分子束磊晶法(radio-frequency molecular beam epitaxy, RF-MBE)，在 550 °C 使用低溫氮化銦緩衝層/藍寶石基板(LT InN buffer layer/Al₂O₃)上成長固相銦組成 16-100% 之氮化銦鎵，可能是因為相對起來較低的溫度與低溫氮化銦緩衝層的關係。因為原子在低溫時的移動速度較慢，氮化銦鎵在成長時可能處於非熱平衡狀態。此外 Kangawa 等人[10]使用熱力學計算顯示氮化銦鎵成長在氮化銦基板上之混合焓比成長在氮化鎵更低，或許可以解釋為何 Nanishi 教授可以成長全域組成之氮化銦鎵。而 J. S. Speck 教授[11]在 2007 年時使用電漿輔助分子束磊晶 (plasma-assisted

molecular beam epitaxy)成長氮化銦，發現在真空中時當溫度超過 435°C 氮化銦樣品表面則開始分解成氮氣(N₂)以及金屬銦滴(liquid In droplet)，另外他由不同溫度下氮化銦分解的速率，利用阿瑞尼茲作圖求得氮化銦之活化能(activation energy)為 1.92±0.11eV，與一般認知[12]氮化銦的化學鍵結(In-N bond strength)為 1.93eV 相符，也因為氮化銦如此低的分解溫度以至於在成長高銦組成的氮化銦鎵時，當溫度過高則容易相分解或出現金屬銦滴。

目前為止成長高品質高銦組成氮化銦鎵極其具有挑戰性，少數團隊利用分子束磊晶(MBE)系統成長全域組成之單相且發光之氮化銦鎵[9, 13, 14, 15, 16]。有機金屬化學氣相磊晶(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)系統方面，早期 A. Yamamoto 團隊[17]在低壓(76 torr)、低溫(550 °C)下成長銦組成 50-100%之氮化銦鎵薄膜，然而薄膜皆無光性。國內陳乃權教授[18]團隊利用 Aixtron 200 MOCVD 系統成長固相銦組成 70-100%之氮化銦鎵薄膜，然而光激發螢光量測 In_{0.8}Ga_{0.2}N 顯示相分離，且隨銦組成往中間組成減少，光激發螢光訊號也快速衰弱，另外國外堪薩斯州立大學(Kansas State University) H. X. Jiang 教授[19]利用自組式 MOCVD 系統成長銦組成 25-63%之單晶氮化銦鎵，雖然其 X 光繞射之半高寬皆在 2000 arcsec 以下，然而薄膜組成並無光性發表，隨後 2009 年其 H. X. Jiang 團隊之博士論文中[20]已提到銦組成 0-40%且 63-100%之氮化銦鎵薄膜室溫之光激

發螢光訊號。在 2010 年 H. Amano[21]團隊也利用升壓式有機金屬氣相磊晶(raised-pressure MOVPE)系統成長出銦組成 2-42%且當銦組成為 42%時其室溫光激螢光訊號發光在 726 nm 之氮化銦鎵薄膜，是目前為止已發表的論文中，高銦組成氮化銦鎵薄膜室溫發光的團隊。然而截至目前為止，雖然有許多研究團隊探討有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)系統成長氮化銦鎵薄膜，但是對於銦組成 40-60%之氮化銦鎵薄膜依然沒有任何光學性質的發表。

此篇論文中，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、掃描式電子顯微鏡、以及低溫光激螢光光譜系統等。第四章中我們將探討傳統與雙加熱 MOCVD 系統對 InGaN 薄膜的成長特性做探討，第一部分對磊晶溫度做深入的研究，分別探討雙加熱系統對磊晶及材料特性上的差異做探討，以 X 光繞射、掃描式電子顯微鏡實驗的結果分析討論。第二部分則是利用雙加熱系統成長 InGaN 薄膜並改變 TMGa 的莫耳流率，探討 In 的融入率隨 TMGa 莫耳流率的變化情形，並針對此高銦組成 InGaN 薄膜作光學特性的探討，最後在第五章總結實驗結果。

第二章 理論背景

2-1 晶體結構

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)，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 。

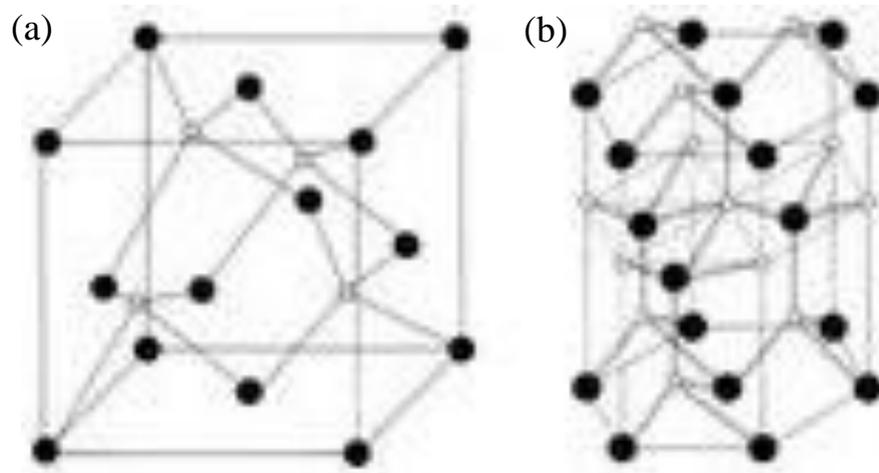


圖 2-1 (a)閃鋅礦(zinc-blende)結構 (b)纖維鋅礦(wurtzite)結構示意圖。



2-2 X-ray 繞射原理

X 光繞射基本原理為偵測來自平面的散射訊號，可用於量測結晶品質、晶格長度及合金組成，是一個非常有用的工具。繞射示意如圖 2-2，當波長 λ 的 X 光入射至晶體，晶面產生的建設性干涉可由布拉格描述：

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

其中 d_{hkl} 為(hkl)晶格平面的間距，在六方晶系中 d_{hkl} 可表示：

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

其中 a 與 c 分別代表六角晶格中的 a 軸 c 軸晶格常數。

在 X 光繞射的量測氮化物樣品中，常見的模式有 2θ - ω scan 及 ω scan[22]。如圖 2-6， 2θ - ω scan(或稱 θ - 2θ)的運作是當樣品轉動 ω 角(或是 X 光源入射轉動)，偵測器轉動 2θ ，兩個角度比例 1:2，角度符合布拉格定律時就會出現繞射峰，藉此可量測到材料的晶格常數。一般氮化物都是沿 [001] 方向成長，為了測定其晶格常數及合金組成，我們會對(002)面作 2θ - ω scan，並藉由晶格常數變化遵守 Vegard's law 的特性來判定合金組成。

以氮化銦鎵化合物為例，其晶格長度隨組成 X 的變化可表示成：

$$c_{In_xGa_{1-x}N} = x \cdot c_{InN} + (1-x) \cdot c_{GaN} \quad (2-3)$$

$$a_{In_xGa_{1-x}N} = x \cdot a_{InN} + (1-x) \cdot a_{GaN} \quad (2-4)$$

由此便可藉由測量(002)面的繞射角度來求得氮化銦鎵的合金組成。

ω scan 一般都稱為搖擺曲線(Rocking curve)，如圖 2-7，原理為 X 光源

與偵測器夾角不變，樣品沿 ω 軸作擺動。在理想狀況下，當樣品擺動時將不符合布拉格繞射定律，繞射訊號會迅速衰減，但由於磊晶過程可能伴隨缺陷及堆疊錯位的產生，使晶格面產生傾斜(tilt)或扭轉(twist)， ω scan 的半高寬就會隨之增高。因此 ω scan 常用來作為判斷節精品質好壞的依據。



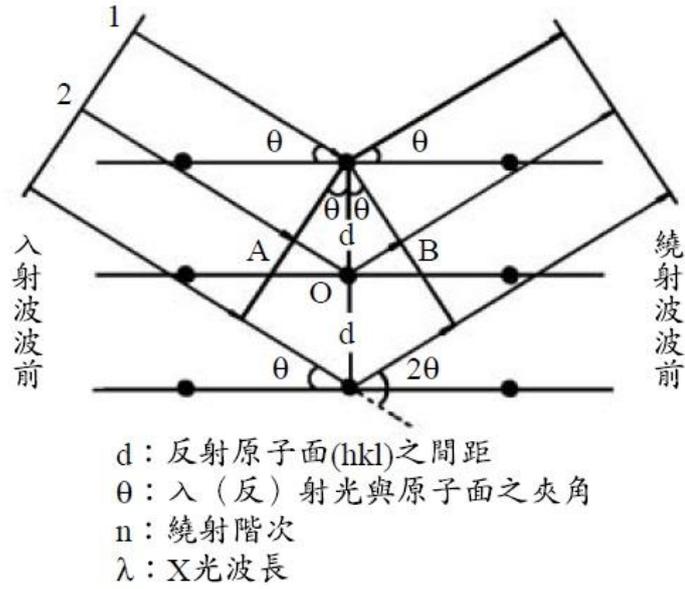


圖 2-2 布拉格 X 光繞射示意圖。

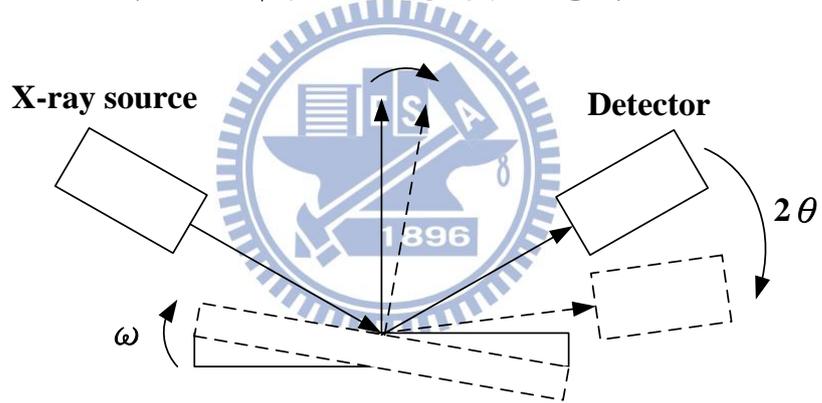


圖 2-3 2θ - ω scan 示意圖。

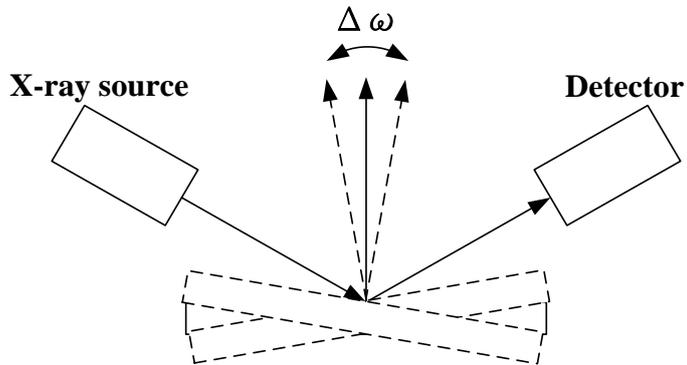


圖 2-4 ω scan 示意圖。

2-3 光激螢光光譜原理

1. 帶間躍遷(band-to-band transition)

帶間躍遷通常發生在直接能隙(direct band gap)的材料中，為傳導帶內自由電子與價帶內自由電洞的復合，如圖 2-4(a)所示。過程中不牽扯到動量改變，電子電洞復合率(R)可表示為：

$$R = \int R(h\nu)d(h\nu) \approx np \quad (2-5)$$

其中 n 、 p 分別代表電子與電洞濃度， h 為普朗克常數(Plank's constant)， ν 為輻射的光子頻率， $R(h\nu)$ 為輻射出光子能量 $h\nu$ 的電子電洞對復合機率密度。復合率正比於電子電洞濃度乘積，提高材料中的電子電洞對濃度，復合率就會提高。



2. 自由激子躍遷(Free exciton)

電子電洞對彼此間以庫倫力(Columb interaction) 吸引形成自由激子，型態為受束縛的電子電洞對(Bound electron-hole pair)，如圖 2-4(b)所示，其束縛能為：

$$E_n = \frac{2\pi^2 m^* e}{h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (2-6)$$

其中 m^* 為減縮質量， n 為量子數， ϵ 為材料的介電係數，因此激子躍遷產生的光子能量可表示為：

$$h\nu = E_g - E_n \quad (2-7)$$

3. 自由-束縛態躍遷(Free-to-bound transition)

載子在材料的能隙與雜質能階之間的躍遷行為即為自由-束縛態躍遷，典型的躍遷為導電帶到受子(A^0X)或施子到價電帶(D^0X)，如圖 2-4(c)所示。在高載子濃度或高摻雜的半導體中，因雜質在空間中分佈不均勻，這些不均勻性會導致導電帶與價電帶的能帶邊緣在空間的分佈產生差異，使導電帶與價電的狀態密度 (density of state) 產生帶尾 (band tail)，在光激螢光光譜中會看到較大的半高寬。

4. 施子-受子對躍遷(Donor-acceptor pair transition)

如圖 2-4(d)所示，被束縛在施子(D^0)及受子能階(A^0)的載子 c 復合發出光子，並留下帶正電的施體(D^+)與帶負電的受體(A^-)，過程如下：



過程中放出的光子能量為：

$$E_{DAP} = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R_{DAP}} \quad (2-9)$$

其中 E_D 和 E_A 為施子與受子的束縛能， ϵ 為材料的介電係數， R_{DAP} 為施子與受子的在空間上距離。

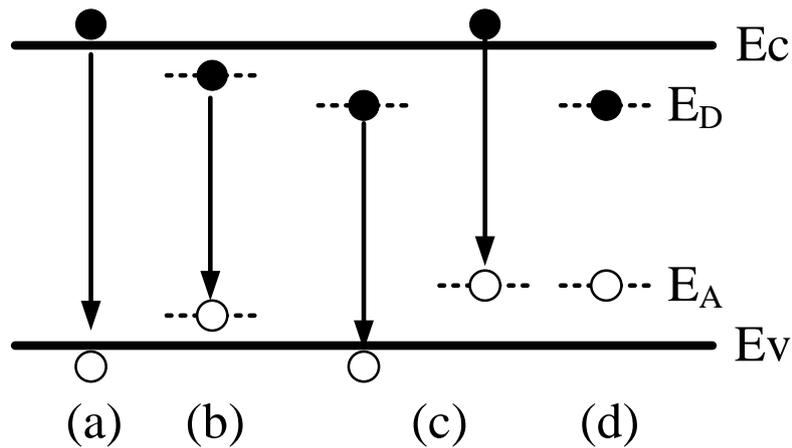


圖 2-5 半導體材料中輻射復合躍遷示意圖。

5. 非輻射復合(Non-radiative recombination)

載子復合過程中，除了輻射復合外，另有非輻射復合與之競爭，而這些非輻射復合機制將對材料發光特性產生負面影響。

1. 聲子放射(phonon emission)

自由電子和電洞受到熱振動產生聲子(phonon)所散射而損失能量。

2. 表面復合(surface recombination)

材料成長過程中，在表面與交界面形成的缺陷能階，使載子移動過程中受到這些能階捕捉，使電子電洞在表面復合並經由電子在缺陷周圍大量振動釋出熱能。

3. 歐傑效應(Auger effect)

電子電洞復合後復出的光子能量被其他電子吸收，造成能量損失。

第三章 實驗方法

3-1 樣品製備

我們利用自組式雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統(home-made two-heater MOCVD system)成長氮化銦鎵薄膜樣品，反應腔的示意圖如圖 3-1 表示。本實驗中分別利用高純度氫氣(5N5 NH_3)，III 族有機金屬分子為高純度三甲基鎵(6N TMGa)以及三甲基銦(6N TMIIn)，由 Morton 公司所製造，分別作為 N、Ga 以及 In 來源，其中 TMGa 及 TMIIn 儲存於鋼瓶內並各別靜置在 $5.0\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以及 $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$ 之恆溫槽內，載流氣體為純化後高純度氫氣(6N N_2)。在成長氮化銦鎵時，分成以下四個系列探討:(1)傳統 MOCVD 與雙加熱系統下改變成長溫度、(2)改變石墨盤(Graphite disk)轉速、(3)改變三甲基鎵(TMGa)莫耳流率。其成長氮化銦鎵之磊晶參數請參考表 3-1。

樣品成長步驟如下：

- i. 晶片(wafer)使用 2 吋藍寶石基板(sapphire)(0001)上，使用氫氣在 1150°C 熱處理(thermal cleaning)晶片 10 分鐘以去除表面殘留的水氣、氧氣及雜質。

- ii. 基板溫度降低至 530°C 成長氮化鎵成核層(nucleation layer)，厚度約 30nm。
- iii. 基板溫度升至 1175°C 做熱退火 4 分鐘。
- iv. 溫度降至 1130°C 成長氮化鎵緩衝層(buffer layer)，厚度約 1800nm。
- v. 載流氣體切換至氮氣，成長氮化鎵。

圖 3-2 為氮化鎵樣品結構圖，表 3-1 為詳細磊晶條件。樣品分析使用 X 光繞射(XRD) $\omega-2\theta(002)$ 量測確認氮化鎵固相組成，以及電子式掃描顯微鏡掃描樣品表面及側面，並由成長時間與成長厚度推論其成長速率，接著利用低溫光激螢光光譜量測不同組成氮化鎵的載子複合發光行為。

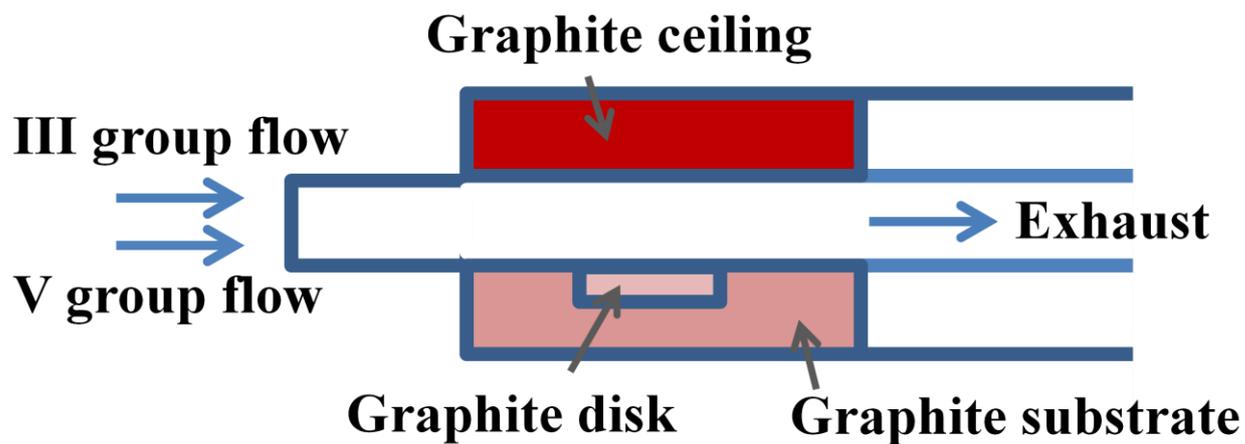


圖 3-1 自組式雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統反應腔示意圖。

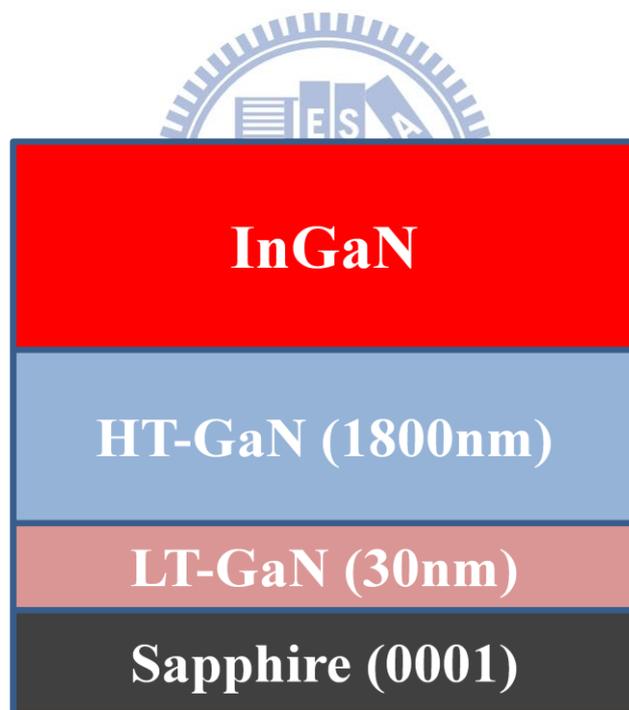


圖 3-2 氮化銦鎵樣品結構圖。

Time (min)	Press. (mbar)	T _g (°C)	T _c (°C)	TMIn (μmol/min)	TMGa (μmol/min)	NH ₃ (mol/min)
Varying growth temperature series						
120	200	Conventional		6	9	0.3
		575-800	X			
		Two-heater				
		550-700	800			
Varying graphite disk rotation series (0, 450 sccm)						
120	200	650-700	800	6	9	0.3
Varying TMGa flow rate series						
90-240	200	625	800	17	3-9	0.67

表 3-1 成長氮化銦鎵之磊晶參數

3-2 X 光繞射

X 光繞射在研究材料裡的微觀結構物與缺陷是一樣必要的工具，在本論文研究中，X 光繞射量測主要被用來決定氮化物的晶格常數、合金組成、以及結晶品質。X 光繞射是一項快速、非破壞的量測技術，並且其穩定及高再現性的量測特性，所以時常被用來當作成長薄膜最佳化時的回饋資訊來源。本論文中所使用的 X 繞射儀是使用 Bruker D8，如圖 3-3 所示，X 光源為銅靶的 $K_{\alpha 1}$ 射線($\lambda=0.154056\text{nm}$)以及 $K_{\alpha 2}$ 射線($\lambda=0.154439\text{nm}$)，其中 $K_{\alpha 2}$ 射線將由軟體模擬濾除，載台可動的維度有 χ 、 ψ 及 ω ，因此可針對所需的平面進行繞射實驗。在測定合金組成時，選用(002)面作 $2\theta-\omega$ scan，我們的樣品是成長在 c 面藍寶石基板上，因此樣品表面與(002)面平行，只需轉動 χ 角到 X 光入射面與樣品表面正交即可進行 $2\theta-\omega$ scan，再依據 2.3 節的布拉格定律及 Vegard's law 來推算峰值角度的鈾組成。

除了組成測定之外，我們也透過 ω scan(Rocking curve)來測定樣品結晶的扭轉(twist)及傾斜(tilt)程度。以氮化物而言，傾斜程度的量測是針對(002)面作搖擺曲線，扭轉(twist)程度則是(10-12)面。(002)面搖擺曲線的作法，是針對在(002)面 $\theta/2\theta$ 繞射實驗中所得到的峰值角度，作定 2θ 角搖擺 ω 正負 2 度的繞射實驗。較特別的是量測(10-12)面需要同時轉動 χ 及 ψ 角，以氮化鎵的六角晶格為例，(10-12)面與 C 面的法相量夾角為 43.1 度，且有 6 個等效平面，在 χ 定位到 43.1 度後，需針對 ψ 角作強度校正，才可得到(10-12)

面的訊號，才可再進行 $2\theta-\omega$ 的峰值角度截取及 ω scan。

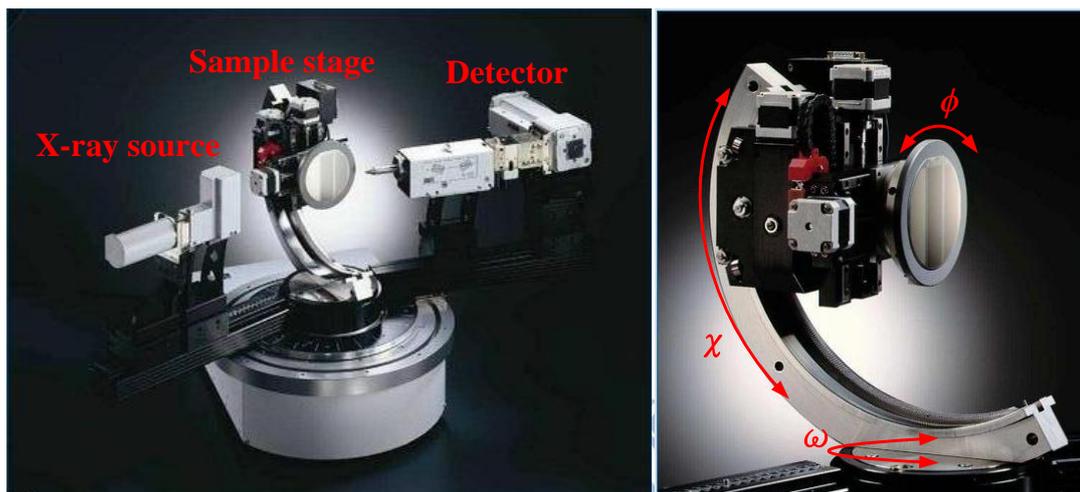


圖 3-3 *Bruker D8* high resolution X-ray diffraction system.

3-3 電子式掃描顯微鏡

掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察物體的表面型態，由於其試片製作簡單，解析度可達奈米尺度且景深長，對於奈米材料的微結構、成分、尺寸大小與晶格排列等分析上已被廣泛的使用。本實驗中使用的 SEM 機台為 JOEL, JSM-7100F 型熱場發射掃描式電子顯微鏡，其工作原理為電子鎗透過場發射原理產生高能電子束，經過透鏡將電子束聚焦至試片上，其電子束與試片作用所產生的二次電子經由偵測器收及後將訊號放大並轉換成影像顯示在螢幕上，如圖 3-4 所示。

以下為 SEM 重要規格

- (1) 電子鎗：場發射型式
- (2) 加速電壓：0.5-30 kV
- (3) 倍率：25-200,000 倍
- (4) 樣品最大容許尺寸：直徑 15mm × 高 10mm
- (5) 解析度：1.5nm (15kV)、3.0nm (1kV)





圖 3-4 JEOL, JSM-7100F Thermal field emission electron microscope system

3-4 光激螢光光譜

圖 3-5 為光激螢光系統裝置，本實驗使用功率為 20mW 的氦鎘(He-Cd)雷射作為激發光源。雷射光經過截光器(chopper)焦距為 15 cm 的凸透鏡使光點聚焦成直徑約 300 μm 後照射在待測樣品上，再利用 10 cm 之透鏡將螢光聚焦在光譜儀(monochromator)上。螢光訊號由砷化銦鎵(InGaAs)偵測器接收後再傳送到鎖相放大器(lock-in amplifier)，放大的訊號藉由一訊號轉換介面輸入電腦，最後利用電腦分析，將可以得到樣品螢光訊號在不同波長的分佈情形。

下列為所需規格：

- (1) 氦鎘雷射：波長 325 nm
- (2) 截光器：旋轉頻率為 161 Hz
- (3) 光譜儀：焦距為 0.5 m
- (4) 砷化銦鎵(InGaAs)偵測器：偵測範圍為 0.4-2.4 μm
- (5) 鎖相放大器：配合截光器，在特定旋轉頻率與相位時解調並放大光訊號
- (6) 氦氣封閉循環式低溫系統：量測溫度為 14K



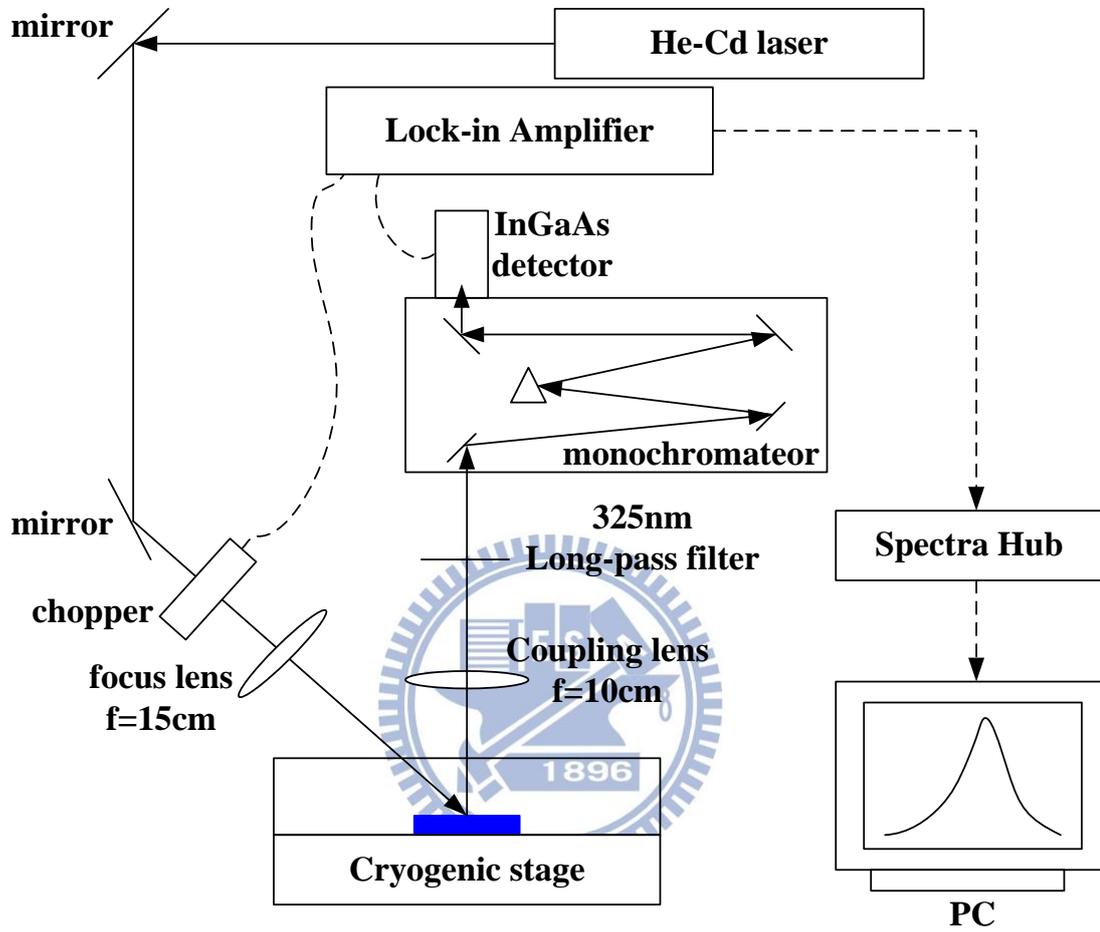


圖 3-5 光激螢光系統架構圖。

第四章 結果與討論

迄今所研究的氮化銦鎵材料應用仍以藍綠光之氮化銦鎵薄膜的發光元件為主，只有少數團隊針對高銦組成(銦組成高過 0.30)的氮化銦鎵薄膜進行有系統的研究。主要歸因於氮化銦與氮化鎵在熱平衡下的互融性低，根據 G. B. Stringfellow[8]利用價力場(valence-force-field, VFF)模型理論計算，在熱力學平衡、晶格應力釋放、溫度 800°C(幾乎是 InGaN 所能成長的最高溫度)的情況下 InN 只有 6%能融入 GaN 中，並且需要 1250°C 才能使 50%InN 融入 GaN，使得中間組成合金極易造成相分離[7]，另外氮化銦的熱裂解溫度低(435°C)[11]、氮氣的高飽和蒸汽壓[23]等諸多因素導致高品質的高銦組成氮化銦鎵薄膜成長不易。此外利用有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)系統成長氮化物材料，其氮的來源主要來自高純度氨氣(NH₃)的裂解，然而氨氣的高穩定性以及低裂解效率[24, 25]，以氮化鎵為例成長溫度需要高過 1000°C 成長才有較好結晶品質的薄膜。1978 年時 S. S. Liu 以及 D. A. Stevenson 利用成長 GaN 後消耗的 NH₃ 通過 5N 的 HCl，之後利用 NaOH 滴定判定 HCl 濃度進而推估 NH₃ 消耗的量，發現在 900°C 時 NH₃ 也僅裂解 15%[24]，另外 1996 年 M. Mesrine 等人用 NH₃ 做為 N 來源的 MBE 系統並且用電離式真空計探測殘存 NH₃ 及 Ga 的分壓，用以判定 NH₃ 消耗量，實驗結果發現就算溫度到 700°C NH₃ 也僅裂解 3.8%[25]，繼續增加溫度則因為 Ga 發生

脫附現象而影響量測 NH_3 裂解的準確性。由於低溫時 NH_3 的低裂解效率，使得傳統 MOCVD 成長氮化銦鎵時需要較高的 V/III 比以避免活性 N 原子來源不足。除了提高 V/III 比外，也有其他團隊自行研發設計 MOCVD 以提高 NH_3 分解效率，例如雷射輔助式有機金屬化學氣相沉積(Laser-Assisted MOCVD, LA-MOCVD)[26, 27]或熱能預先分解式離子提供有機金屬化學氣相沉積(thermal pre-cracked ion-supplied MOCVD, TPIS-MOCVD)[28]。B. Zhou[26]利用 LA-MOCVD 搭配單光儀(monochromator)以及光電倍增管(photomultiplier)觀察 TMGa 和 NH_3 受氬氟雷射(ArF laser)所引發的螢光頻譜(fluorescence spectra)，認為 ArF laser 有助於分解 NH_3 並在 550°C 成長半高寬 2160 arcsec 的單相烏采結構氮化鎵薄膜(a single wurtzite phase GaN film)。另外 A. G. Bhuiyan[27]也利用 ArF LA-MOCVD 在 350°C 成長氮化銦薄膜。而 S. Kim[28]則是利用在進入反應腔前的 NH_3 氣體管路預先加熱，使得 InGaN 得以在較低的 NH_3 莫耳流率下成長，同樣的莫耳流率下若不使用預熱方式則會產生金屬銦滴(metal indium droplet)於表面，S. Kim 認為這是由於預先加熱 NH_3 將有助於 NH_3 裂解以及增加 NH_3 反應能力。

有鑑於其他團隊的研究經驗，本團隊自行設計改良 MOCVD 反應腔體，將水平式反應腔體之天花板新增一石墨晶舟(graphite susceptor)加熱源，並可調變天花板溫度(Ceiling temperature, T_c)，使反應腔成為雙加熱式系統，稱為雙加熱式有機金屬化學氣相沉積系統(two-heater MOCVD system)，天

天花板加熱源與磊晶表面加熱源之溫度調變範圍從 25°C 至 1200°C 並且彼此獨立運作。有別於傳統 MOCVD 不同的是石墨晶舟除了提供磊晶所需的成長溫度(growth temperature, T_g)外，同時提供反應前驅物(precursor)的分解。雙加熱系統下石墨晶舟除了包含傳統 MOCVD 的功能外，另一天花板的石墨晶舟能額外提供熱源，使得磊晶區域內的熱場分佈改變，進而希望改善氮化物低溫磊晶的薄膜品質。

在此章節中，我們將探討傳統與雙加熱 MOCVD 系統對 InGaN 薄膜的成長特性做探討，第一部分對磊晶溫度做深入的研究，分別探討雙加熱系統對磊晶及材料特性上的差異做探討，以 X 光繞射、掃描式電子顯微鏡實驗的結果分析討論。第二部分則是利用雙加熱系統成長 InGaN 薄膜並改變 TMGa 的莫耳流率，探討 In 的融入率隨 TMGa 莫耳流率的變化情形，並針對此高銻組成 InGaN 薄膜作光學特性的探討，本系列樣品主要以氬鎘雷射激發樣品發光並利用砷化銻偵測器掃描 0.4-1.5 μm 範圍頻譜實驗的結果分析討論。

4-1 傳統與雙加熱MOCVD在不同成長溫度下對氮化銦鎵成長特性影響

在成長 GaN 薄膜時，其最佳的成長溫度約在 1100°C，而成長 InN 薄膜時，由於 InN 的低裂解溫度[11](435°C 即開始裂解並在 625°C 時即完全裂解)以及高飽和氮氣壓力[24]，InN 的最佳成長溫度則是約在 600°C，一般而言 InGaN 薄膜的成長溫度範圍約在 550-800°C，而銦融入率以及薄膜品質受成長溫度影響甚鉅[30]。由於成長高銦組成 InGaN 薄膜時為了使銦融入率增加而必須降低成長溫度，然而降低成長溫度將影響薄膜的發光效率，對於光學元件的應用也將大受影響。有鑑於成長溫度為成長 InGaN 薄膜時重要的磊晶參數，所以我們將調變成長溫度並研究在傳統與雙加熱 MOCVD 系統下其 InGaN 薄膜成長特性。

這一系列的樣品分別調變傳統及雙加熱 MOCVD 系統之 InGaN 成長溫度，其範圍分別為 575-800°C 及 550-700°C、另外固定 TMGa、TMIn、NH₃ 莫耳流率，分別為 9 μmol/min、6 μmol/min、以及 0.3 mol/min，銦氣相組成 0.60、V/III 比為 20000，而雙加熱系統中 T_c 固定為 800°C。圖 4-1 為 (a)傳統與(b)雙加熱 MOCVD 系統成長 InGaN 薄膜之 X 光繞射頻譜。首先由圖 4-1(a)可以看到成長溫度在 775°C 以及 800°C 時，會出現兩個繞射峰值，其組成分別為 0.14、0.21 以及 0.07、0.13，推測兩個繞射峰值來自樣品的應力層(strain layer)和部分鬆弛層(partial relax layer)或完全鬆弛層(fully

relax layer)，原因為組成越低的情況下其應力釋放的臨界厚度會增加[31]，導致樣品厚度在接近臨界厚度附近時，將出現兩個繞射訊號的情形，而當成長溫度為 650°C、700°C、以及 750°C 時，其樣品都只有單一繞射峰值，從理論推論[31]組成為 0.25 時臨界厚度只有 40nm，而我們這系列樣品厚度都超過 200nm，所以推論這些單一繞射訊號都為樣品完全鬆弛層，其組成分別為 0.28、0.39、0.49，而成長溫度為 575°C、600°C、625°C 時，組成維持在 0.49 不變，然而其繞射波峰之半寬卻有明顯變寬的趨勢，其中 650°C 時的 X 光繞射波峰約 768 arcsec，625°C、600°C、575°C 樣品的繞射譜峰半寬分別為 1165、1493、1638 arcsec。Saito 等人[32]利用 MBE 系統成長 InN 薄膜，並成長溫度 460°C-550°C 之 InN，其 X 光繞射波峰半寬隨溫度下降而增加，且拉曼散射(Raman scattering)頻譜下 E₂ 聲子模式(E₂-phonon-mode)的波峰半寬隨溫度下降而增加，認為隨成長溫度提高將有利於提高 InN 薄膜品質。接著雙加熱系統成長 InGaN 薄膜之 X 光繞射頻譜如圖 4-1(b)，由圖中可以看到成長溫度為 675°C、700°C 時，會出現兩個繞射峰值，其組成分別為 0.12、0.19 以及 0.04、0.11，此兩個繞射峰值應是來自樣品的應力層和部分鬆弛層或完全鬆弛層，而成長溫度 550°C-650°C 之樣品都只有單一繞射峰值在，且隨溫度降低而組成增加，當成長溫度為 600°C 以下時組成為飽和，其值為 0.33，與傳統 MOCVD 不同的是傳統 MOCVD 隨溫度持續降低其 X 光的半寬持續變大，而雙加熱系統其半寬卻不受溫度影響，大

致為 670 arcsec，可能有兩個原因，其一為雙加熱系統下銦組成在 0.33 及飽和，可能在低銦組成下溫度並非影響半寬之主要因素，另一個是雙加熱系統有利於低溫下成長高銦組成 InGaN 薄膜，且薄膜品質與低銦組成之 InGaN 相當，目前我們仍無法釐清原因，將在後續研究中釐清此問題。

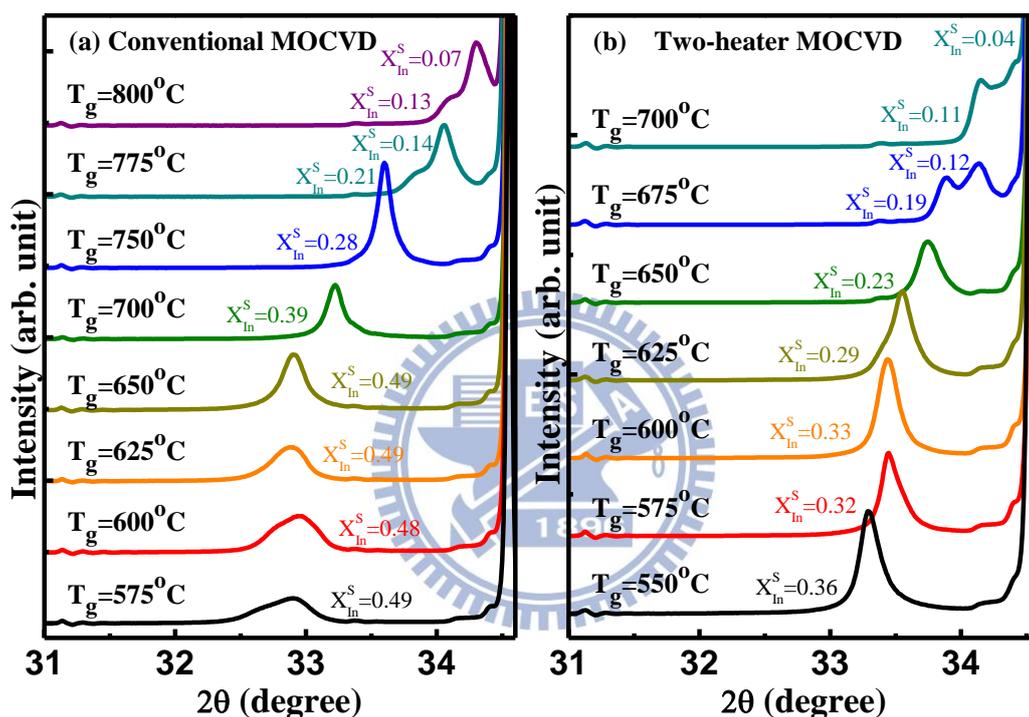


圖 4-1 (a)傳統 MOCVD、(b)雙加熱 MOCVD 成長 InGaN 薄膜之 X 光繞射

頻譜

而我們根據X光繞射結果將其樣品完全鬆弛層的組成隨溫度的變化如圖 4-2 所示。首先針對傳統 MOCVD 在隨溫度變化趨勢作分析，由圖中可以觀察到隨溫度變化傳統 MOCVD 成長的氮化銦鎵以 650°C 可分為兩個區間，一是在 650°C 以下其銦組成為 0.49 且不隨溫度改變，另一則是 650°C 以上其銦組成隨溫度增加而降低，成長溫度由 650°C 變化到 800°C 時銦組成由 0.49 降低至 0.13，同樣在雙加熱系統下也可看到類似的結果，以 600°C 分為兩個區間，在 600°C 以下其銦組成為 0.33 且不隨溫度改變；600°C 以上其銦組成隨溫度增加而降低，成長溫度由 600°C 變化到 700°C 時銦組成由 0.33 降低至 0.11，除此之外在低溫時傳統 MOCVD 成長 InGaN 之銦組成將比雙加熱系統高 0.16，另外傳統 MOCVD 其成長 InGaN 所受到成長溫度而開始改變銦組成的溫度也比雙加熱系統高 50°C。

雙加熱 MOCVD 中銦組成較傳統 MOCVD 低的原因為(1)銦融入率下降、(2)鎵融入率上升，為了進一步分析傳統與雙加熱 MOCVD 系統在磊晶時對各別反應物成長行為的影響，我們引入磊晶效率(growth efficiency, γ)的觀念[33]來解析此現象。

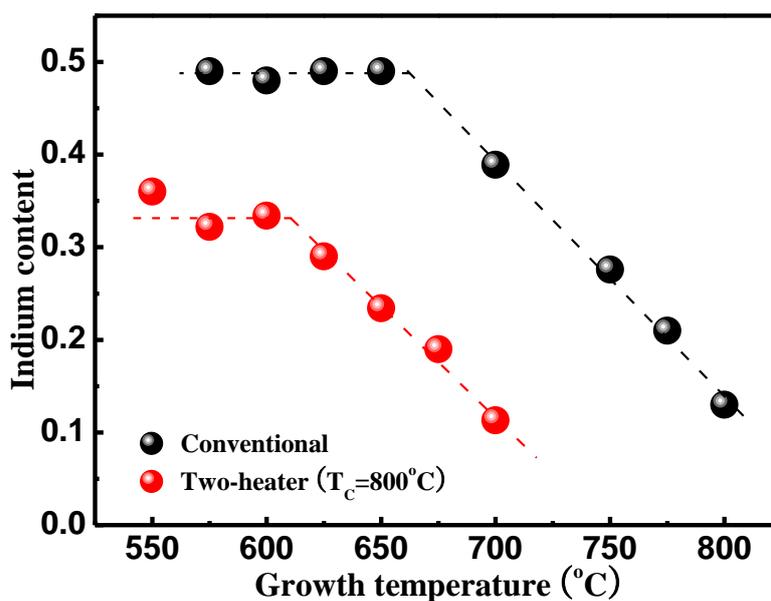


圖 4-2 傳統與雙加熱 MOCVD 成長 InGaN 薄膜之成長溫度與固相銦組成



所謂磊晶效率主要利用固相銦組成(X_{In}^S)與固相鎵組成(X_{Ga}^S)將成長速

率區分成氮化銦的成長速率與氮化鎵的成長速率，再個別除以其通入的莫耳流速，其定義如下：

$$\gamma_{InN} (\mu\text{m/mol}) = \frac{\text{growth rate } (\mu\text{m/hr}) \times X_{In}^S}{\text{TMIn flow rate (mol/hr)}} \quad (4-1)$$

$$\gamma_{GaN} (\mu\text{m/mol}) = \frac{\text{growth rate } (\mu\text{m/hr}) \times (1 - X_{In}^S)}{\text{TMGa flow rate (mol/hr)}} \quad (4-2)$$

其中 γ_{InN} ($\mu\text{m/mol}$)為氮化銦鎵中氮化銦之磊晶效率、 γ_{GaN} ($\mu\text{m/mol}$)

為氮化銦鎵中氮化鎵之磊晶效率。

圖 4-3 為傳統與雙加熱 MOCVD 成長 InGaN 之成長溫度與磊晶效率關係圖，首先我們觀察到無論傳統或雙加熱系統， γ_{GaN} 幾乎為定值，其平均

值為 $231 \mu\text{m/mol}$ ，可能是由於此成長溫度區間落於質傳作用區 (mass-transport-controlled regime) 的關係。

一般而言，MOCVD 成長可以再細分為低溫動能限制 (low-temperature kinetically-limited)、中間溫度質傳作用 (mid-temperature mass-transport-controlled) 以及高溫熱力學 (high-temperature thermodynamic) 成長區域[34]，以最常見的砷化鎵 (GaAs) 為例其磊晶效率與倒置溫度關係圖如圖 4-4 所示，由成長溫度低於 550°C ($1000/T \sim 1.21$) 時，成長區域為低溫動能限制區，磊晶效率隨溫度上升而增加，是由於表面上的反應物分解速率所主導，而在 III-V 族半導體中，此反應物為有機 III 族分子來源，其分解速率遵循反應速率公式 $k = Ae^{-E_a/RT}$ ，所以可以從阿瑞尼斯曲線求得低溫下 III 族反應物之分解活化能，而當溫度介於 550°C - 700°C 時，成長區域為中間溫度質傳作用區，磊晶效率不隨溫度改變，此時磊晶效率由表面反應物的提供所限制。最後當溫度超過 770°C ，成長區域為高溫熱力學區，磊晶效率隨溫度上升而下降，原因有材料因熱而分解，反應物易覆蓋 (coating) 在反應腔上游，及受溫度梯度使熱泳力 (thermophoretic force) 增加導致反應物遠離熱源區，或產生寄生反應 (parasitic reaction)[35]，使得反應生成物在氣相中反應後被載流氣體帶至下游。

而對於 GaN 材料，2001 年 Soft-Impact 有限公司[36]利用 MOCVD 系統在常壓及低壓下成長 GaN 薄膜，發現 GaN 的質傳區溫度範圍落在

600-1000°C，如圖 4-10 所示。根據上述的研究結果及各個機台間溫度量測的差異，我們所成長 InGaN 薄膜的成長溫度 550°C-800°C 為 GaN 之質傳作用區，因此 γ_{GaN} 為一定值。

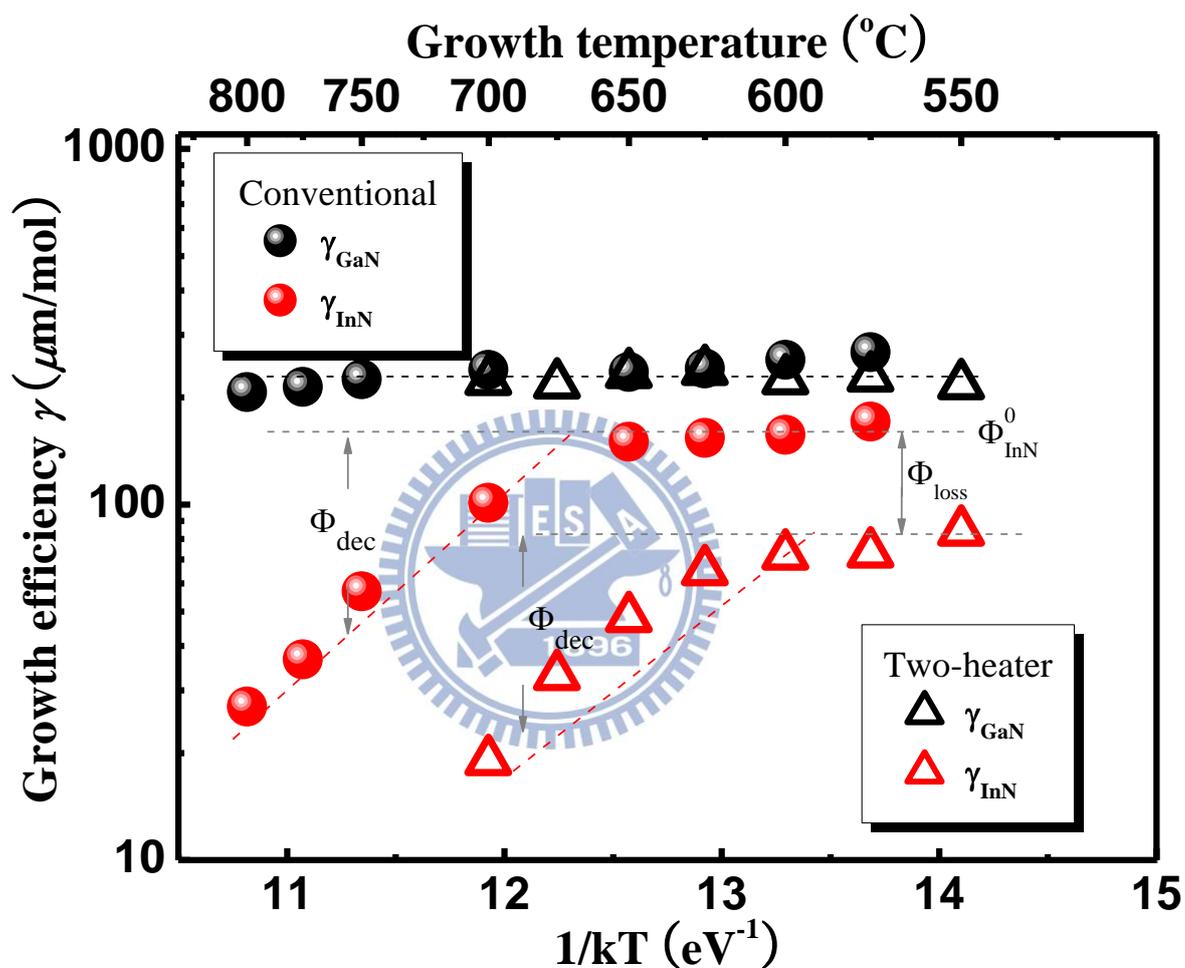


圖 4-3 傳統與雙加熱 MOCVD 成長 InGaN 之成長溫度與磊晶效率關係圖

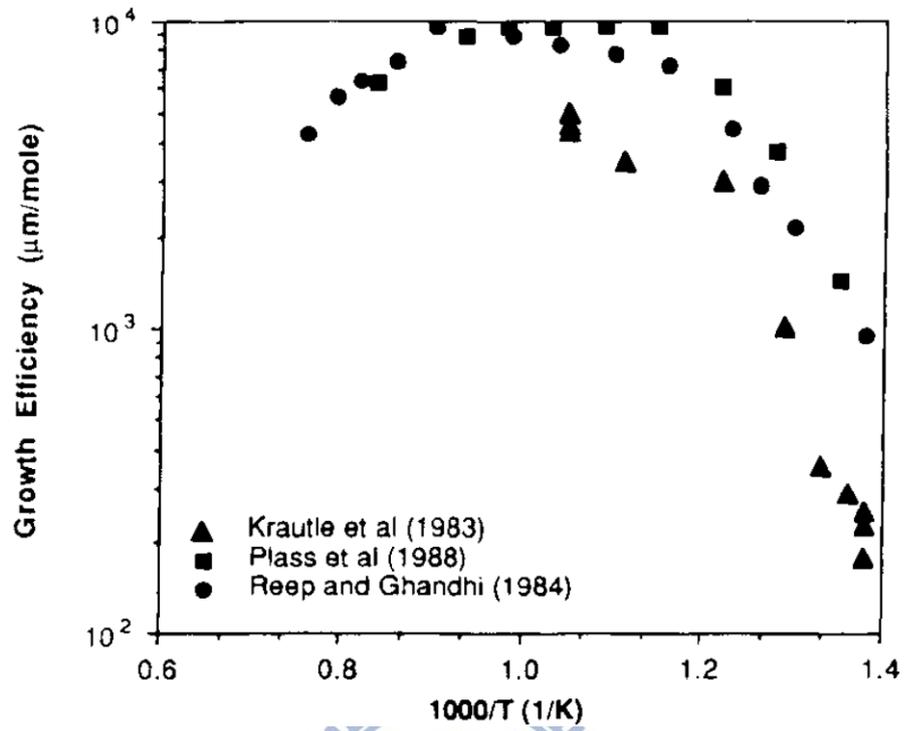


圖 4-4 不同 MOCVD 團隊成長 GaAs 之磊晶效率與倒置溫度關係圖[34]



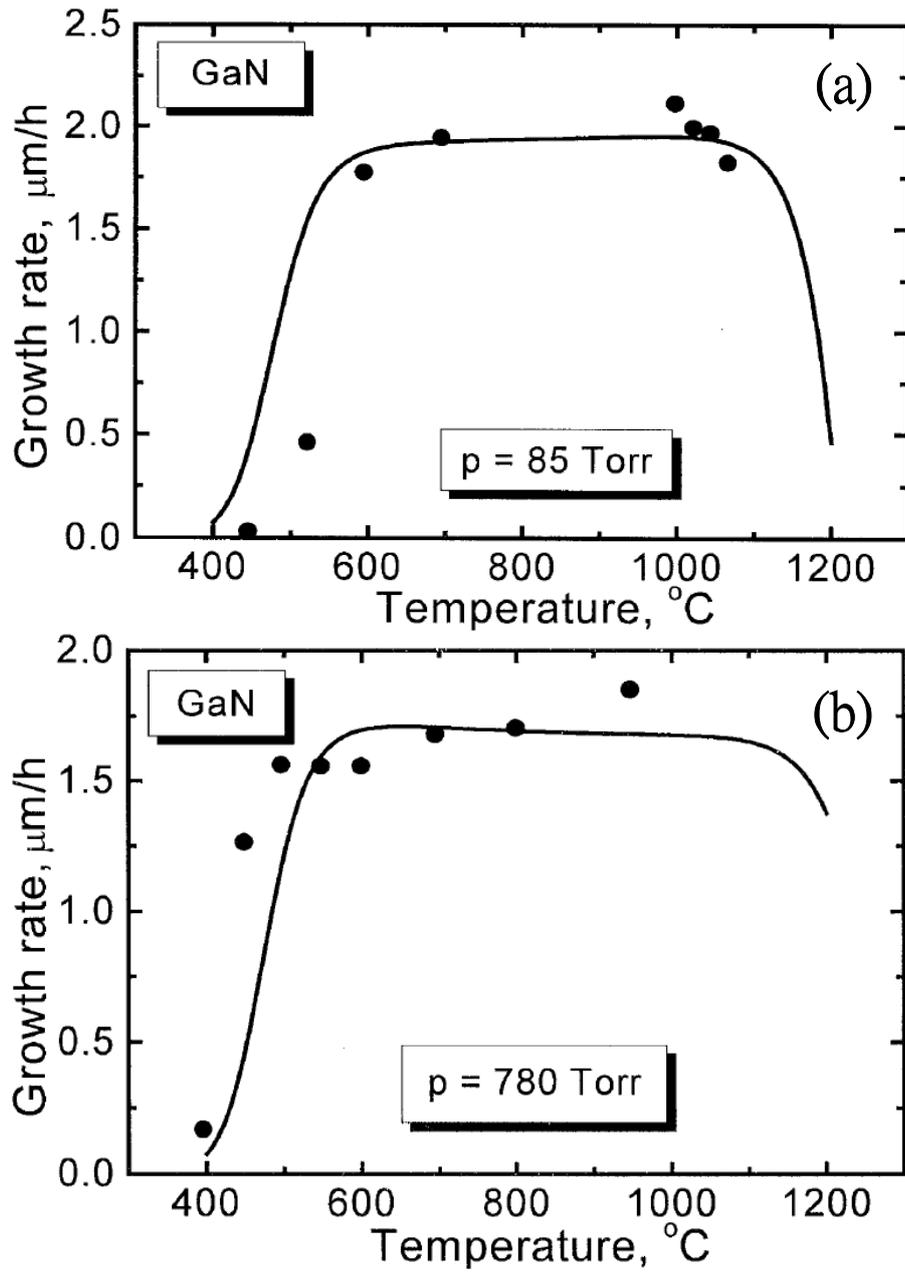


圖 4-6 (a)低壓與(b)常壓下 GaN 磊晶速率與磊晶溫度關係圖[36]

接著我們對 InN 的磊晶效率作詳細的探討：(i)傳統 MOCVD 之 γ_{InN} 以 675°C 分為兩個區域，在 675°C 以下 γ_{InN} 為定值，平均為 158 $\mu\text{m}/\text{mol}$ ，當溫度從 650°C 升溫至 800°C， γ_{InN} 則由 150 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 掉至 27 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 、(ii)雙加熱 MOCVD 也可看到相似的結果，以 625°C 分為兩個區域，在 625°C 以下 γ_{InN} 為定值，平均為 76 $\mu\text{m}/\text{mol}$ ，當溫度從 600°C 升溫至 700°C， γ_{InN} 則由 72 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 掉至 19 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 、(iii)不論傳統或雙加熱系統，在高溫時 γ_{InN} 受溫度變化的斜率似乎相同、(iv)在低溫時，傳統與雙加熱系統之 γ_{InN} 差值為 82 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 、(v)傳統與雙加熱系統之 γ_{InN} 開始受到溫度影響的轉向點(turning point)相差約 50°C。

首先我們探討高溫時 γ_{InN} 隨溫度變化的情形，就 InN 材料而言，許多團隊[11, 12, 37]認為高溫時 InN 的成長速率下降是因為 InN 受熱而分解的關係，J. H. Edgar [12]認為 In-N 鍵結強度為 1.93 eV，而 C. S. Callinat 等人在 2007 年時[11]利用 MBE 系統在真空中加熱分解 InN 薄膜，並搭配反射式高能電子繞射儀(Reflection high energy electron diffraction, RHEED)，即時監測 InN 成長資訊，Callinat 在加熱 InN 實驗中觀察到 RHEED 強度隨時間衰減，認為是 InN 分解成 N_2 以及銦濕潤層(In wetting layer)，而從不同溫度下的衰減時間利用阿瑞尼斯曲線求得活化能為 1.92 eV，如圖 4-7 所示，實驗結果與 J. H. Edgar 認為 In-N 鍵結能量相符，所以推估 InN 的分解活化能為 1.92 eV。

同樣在變溫成長 InGaN 材料中類似的結果，InGaN 材料隨溫度增加，其融入率以及成長速率都有下降的現象[38-42]。M. Siekacz[41, 42] 等人利用簡單的成長模型(growth model)描述此現象，且為了方便討論其成長區域介於 III 族充足區域及 V 族充足區域之間，首先在一般 InGaN 的成長溫度(550-800°C)下，Ga 將完全融入於 InGaN 薄膜中，因為 GaN 不會在這溫度下分解，所以只要活性 N 原子數量大於 Ga 原子，Ga 就將完全融入，即使表面會因為 N 原子不足而出現金屬銦滴。而對於 InN 而言將分為兩個區間且，一個是在低溫時，銦的融入通量(Φ_{In}^{\leftarrow}) 將為 Ga 通量所耗盡後的 N 通量也就是：

$$\Phi_{In}^{\leftarrow} = \Phi_N^{\leftarrow} - \Phi_{Ga}^{\leftarrow} \quad (4-3)$$

Φ_N^{\leftarrow} 為活性氮原子融入通量、 Φ_{Ga}^{\leftarrow} 為鎵原子的融入通量

另一個在高溫時銦的融入通量， Φ_{In}^{\leftarrow} 為：

$$\Phi_{In}^{\leftarrow} = \Phi_N^{\leftarrow*} - \Phi_{Ga}^{\leftarrow} \quad (4-4)$$

其中 $\Phi_N^{\leftarrow*} = \Phi_N^{\leftarrow} - \Phi_N^{\rightarrow}$ ， Φ_N^{\leftarrow} 為通入通量、 Φ_N^{\rightarrow} 為成長過程中從 InGaN 中受熱分解的 N 原子脫附通量，在 InGaN 材料中由於 GaN 的鍵強較強(2.8-3.6 eV)[43-45]，在真空中約 850°C 才會開始被打斷，而 InN 的鍵強較弱，因此 InGaN 中 N 的脫附行為被認為主要受 In-N 鍵結被打斷的影響，因此他們假定 N 脫附通量， Φ_N^{\rightarrow} 為：

$$\Phi_N^{\rightarrow} = x \cdot C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4-5)$$

其中 x 為銦組成、 C_0 為常數、而 E_a 為活化能。M. Siekacz 將實驗結果

帶入求得其活化能隨 N 通量不同而稍稍改變，不過大致介於 1.6-1.7 eV 之間。而 E. Calleja 團隊在 2008 與 2013 年分別成長 InAlN 與 InGaN 求得活化能為 2.0[46]與 1.84 eV[40]，推測對於三元化合物中銦脫附行為與單純二元材料 InN 之活化能(1.93 eV)相近，雖然周圍原子 Ga/Al 以及磊晶的條件些微影響到活化能的值。

根據 MBE 團隊利用簡單成長模型描述 InGaN 成長情形，我們也利用此一簡單磊晶模型探討本系列之樣品，首先針對傳統磊晶方式所成長 InGaN 作分析，假設在低溫時銦脫附的速率很小可以忽略不計，因此 InN 低溫時的磊晶效率為 Φ_{InN}^0 ，而當 InN 受到溫度影響開始熱分解時，其分解效率將定義為 Φ_{dec} ，如圖 4-3 所示。所以磊晶效率， Φ_{InN} 為：

$$\Phi_{\text{InN}} = \Phi_{\text{InN}}^0 - \Phi_{\text{dec}} \quad (4-6)$$

就如前面所提到 InN 熱分解符合熱活化行為，因此熱分解效率， Φ_{dec} 為：

$$\Phi_{\text{dec}} = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4-7)$$

因為我們已將 InGaN 的磊晶效率區分為 GaN 以及 InN 兩個部分，所以在此不須帶入固相銦組成 x ，將式 4-4 及 4-5 對實驗結果進行擬合，其結果如圖 4-8(a)所示。從擬合結果得到 $\Phi_{\text{InN}}^0 = 180 \mu\text{m}/\text{mol}$ 、 $C_0 = 2.86 \times 10^6 \mu\text{m}/\text{mol}$ 、 $E_a = 0.885 \text{ eV}$ ，其活化能較 MBE 團隊求得 1.92 eV 略低，與 MOCVD 利用 InGaN 分解實驗[47]所得的活化能 0.87 eV 相近。

進一步我們分析雙加熱系統，其低溫時的磊晶效率與傳統 MOCVD 差

了約 $82 \mu\text{m}/\text{mol}$ ，似乎其他機制影響 γ_{InN} ，因此我們引入另一個參數 Φ_{loss} ，來描述此一差值，可能的原因會在後面討論，所以雙加熱系統下的磊晶效率， Φ_{InN} 為：

$$\Phi_{\text{InN}} = \Phi_{\text{InN}}^0 - \Phi_{\text{dec}} - \Phi_{\text{loss}} \quad (4-8)$$

而我們先假設若沒有 Φ_{loss} 則雙加熱系統在低溫時的磊晶效率與傳統 MOCVD 一樣，也就是 $\Phi_{\text{InN}}^0 = 180 \mu\text{m}/\text{mol}$ ，所以我們把 Φ_{InN}^0 當成是已知常數帶入，擬合後的結果如圖 4-8(b) 所示。從擬合結果得到 $\Phi_{\text{InN}}^0 = 180 \mu\text{m}/\text{mol}$ 、 $\Phi_{\text{loss}} = 91 \mu\text{m}/\text{mol}$ 、 $C_0 = 2.86 \times 10^6 \mu\text{m}/\text{mol}$ 、 $E_a = 0.885 \text{ eV}$ ，而 C_0 與 E_a 在傳統與雙加熱系統下的擬合結果都相同為 $2.86 \times 10^6 \mu\text{m}/\text{mol}$ 以及 0.885 eV ，我們認為傳統與雙加熱系統的磊晶機制差異主要影響來自於 Φ_{loss} ，而隨成長溫度增高時(傳統 MOCVD 為 $T_g > 675^\circ\text{C}$ ；雙加熱 MOCVD 為 $T_g > 625^\circ\text{C}$) InGaN 磊晶效率下降主要來自 InN 的分解。

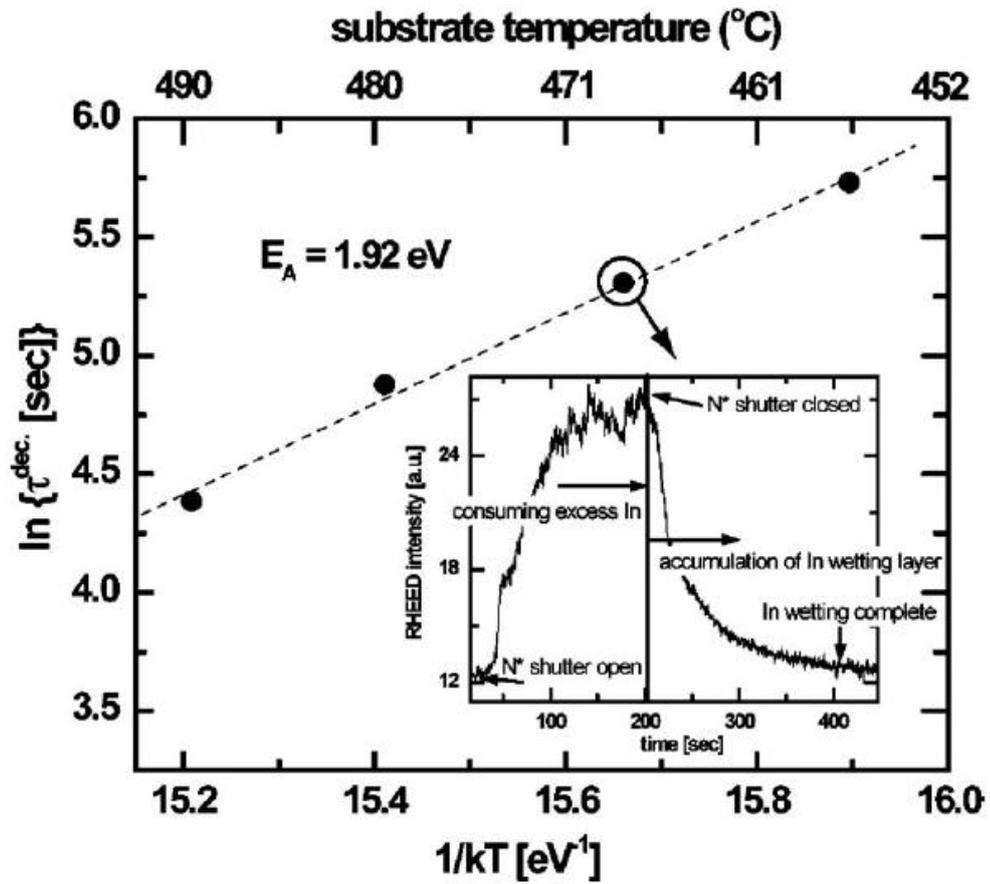


圖 4-7 阿瑞尼斯曲線擬合 InN 解離活化能[11]

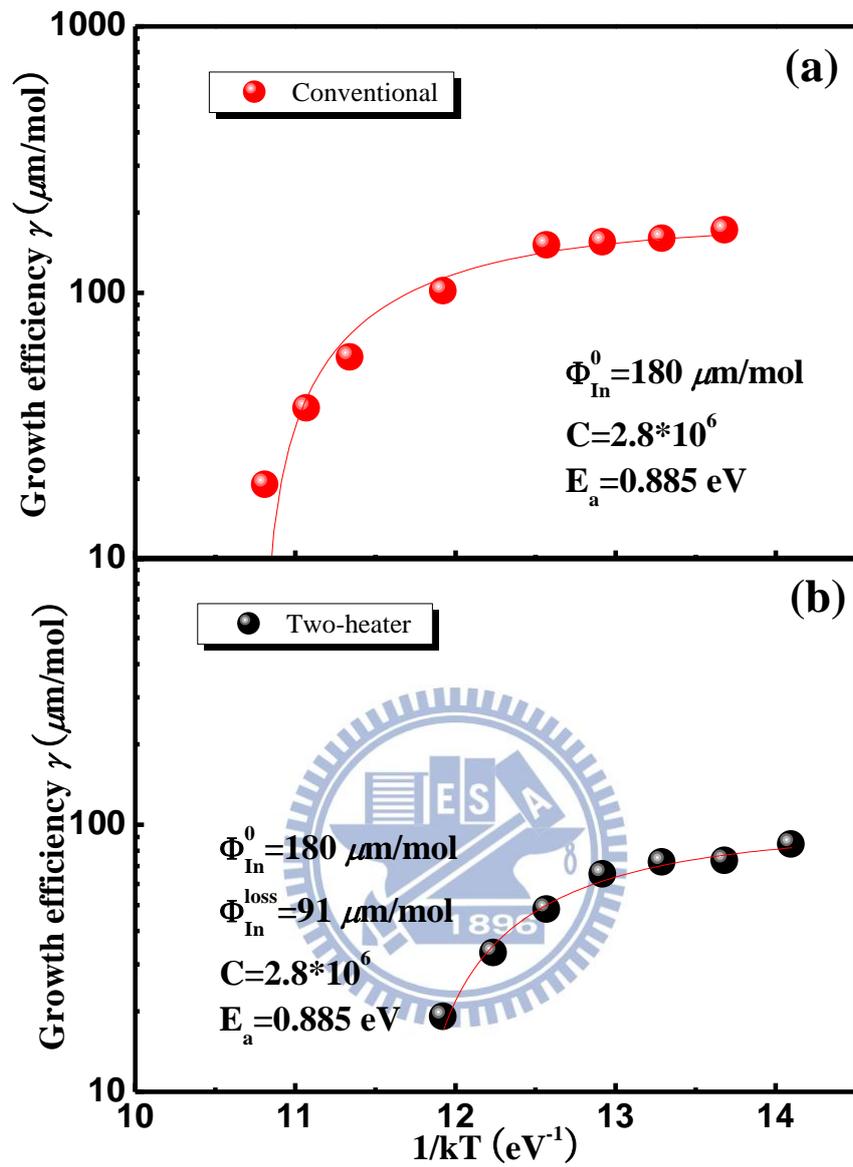


圖 4-8 (a)傳統與(b)雙加熱系統之 Φ_{dec} 與溫度作阿瑞尼斯曲線擬合關係圖

接著我們將討論對於傳統與雙加熱系統在低溫下之 γ_{InN} 差值約 82 $\mu\text{m}/\text{mol}$ ，可能來自於天花板溫度影響到磊晶表面的溫度。因為就如之前所說雙加熱系統將改變磊晶區域的溫度梯度，傳統的反應腔其溫度梯度從高溫至低溫為磊晶表面至天花板，而雙加熱系統的溫度梯度正好反過來，是由天花板至磊晶表面，因此傳統與雙加熱系統其磊晶表面的溫度可能有差異。

為了釐清此效應，我們利用雙加熱系統成長 InGaN 薄膜並改變石墨盤轉速。原本磊晶參數為成長溫度 550°C-700°C，固定 TMGa、TMIn、NH₃ 莫耳流率以及石墨盤的旋轉流量，分別為 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、0.3 mol/min 以及 450 sccm，使得銦氣相組成為 0.60、V/III 比為 20000，而雙加熱系統中 T_c 固定為 800°C，而這系列磊晶參數與上述完全相同，只是成長溫度選擇在 650°C、675、以及 700°C 並且石墨盤的旋轉流量設為 0 sccm。因為我們使用類似 AIXTRON 氣浮式的反應腔設計，利用熱電偶測溫棒探測石墨晶舟溫度，並且石墨晶舟上設計導氣孔以及導氣軌道使 2" 石墨盤得以旋轉並懸浮在石墨晶舟上，然而因為在 200mbar N₂ 環境下的導熱係數 (0.0048 W/m·K) 與石墨的導熱係數 (150 W/m·K) 差異極大，則石墨晶舟與石墨盤之間將有溫差存在，導致我們量測的溫度與石墨盤表面的溫度有些許差異。所以我們將流量計流量設為 0 sccm，石墨盤將不再旋轉而貼附在石墨晶舟上，此時我們量測的溫度將與石墨表面溫度相同。

圖 4-9 為不同石墨旋轉流量值下之 InGaN 薄膜，其成長溫度與磊晶效率關係圖，從圖 4-9 中可以看到就算流量值差異 450 sccm，其 γ_{GaN} 仍不受影響，証實上蓋板溫度對於表面溫度影響不顯著，所以我們初步排除天花板溫度將影響到磊晶表面溫度。

目前為止我們仍無法判斷 Φ_{loss} 的來源為何，之後將對於 Φ_{loss} 作更深入之探討，以便於我們找到更適合雙加熱系統的磊晶參數，進而提升 InGaN 中的銦融入率。

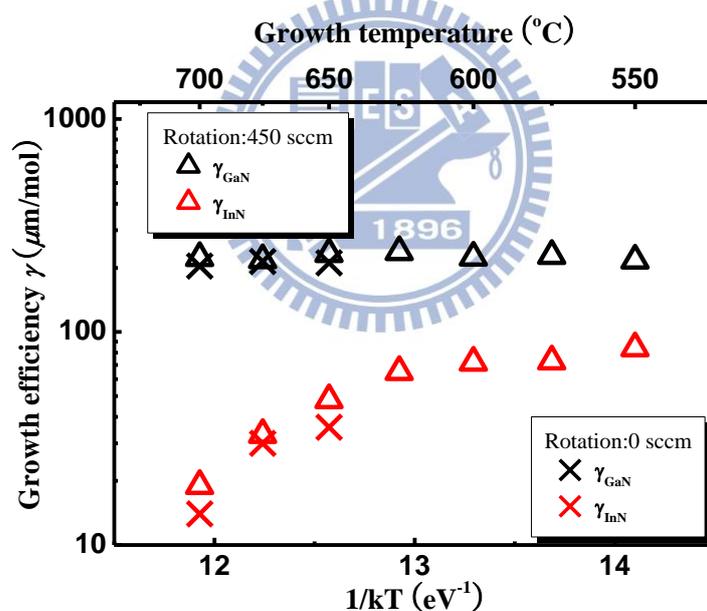


圖 4-9 不同石墨旋轉流量值下之 InGaN，其成長溫度與磊晶效率關係圖

4-2 調變三甲基鎵莫耳流率對氮化銦鎵成長特性影響

此系列中我們利用雙加熱系統成長 InGaN 薄膜並改變 TMGa 的莫耳流率，探討 In 的融入率隨 TMGa 莫耳流率的變化情形，並針對此高銦組成 InGaN 薄膜作光學特性的探討。此實驗中磊晶參數為固定成長溫度為 625 °C、天花板溫度為 800°C，TMIn 及 NH₃ 莫耳流率分別為 17 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 及 0.67 mole/min，改變 TMGa 莫耳流率分別為 3、4、6、8 及 9 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 五個樣品，氣相組成與 V/III 比皆隨 TMGa 流率變化而改變。

圖 4-10 為改變 TMGa 流率成長 InGaN 薄膜與固相銦組成關係圖。我們可以觀察到當 TMGa 莫耳流率從 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 變化至 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 時，氣相組成變化為 0.84、0.80、0.74、0.68、0.65，而固相組成變化為 0.34、0.47、0.50、0.34、0.28 且 TMGa 流率為 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 之樣品從 X 光繞射頻譜出現 In(101)訊號。原本預期持續降低 TMGa 能夠增加氣相銦組成而成長銦組成超過 0.50 之高銦組成 InGaN 薄膜，且 V/III 比隨氣相銦組成提高而增加將更不容易產生銦液滴(In droplet)，因為一般在成長氮化銦鎵時，過高的氣相組成將容易產生銦液滴而破壞薄膜結晶品質[48]。為了釐清(1)低 TMGa 流率(高氣相銦組成)時，固相銦組成不如預期達到約 0.60，如圖 4-10 實線所示、(2)TMGa 為 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 時，X 光繞射頻譜出現 In(101)訊號等現象，我們將更深入討論 TMGa 流率對這兩者的影響。

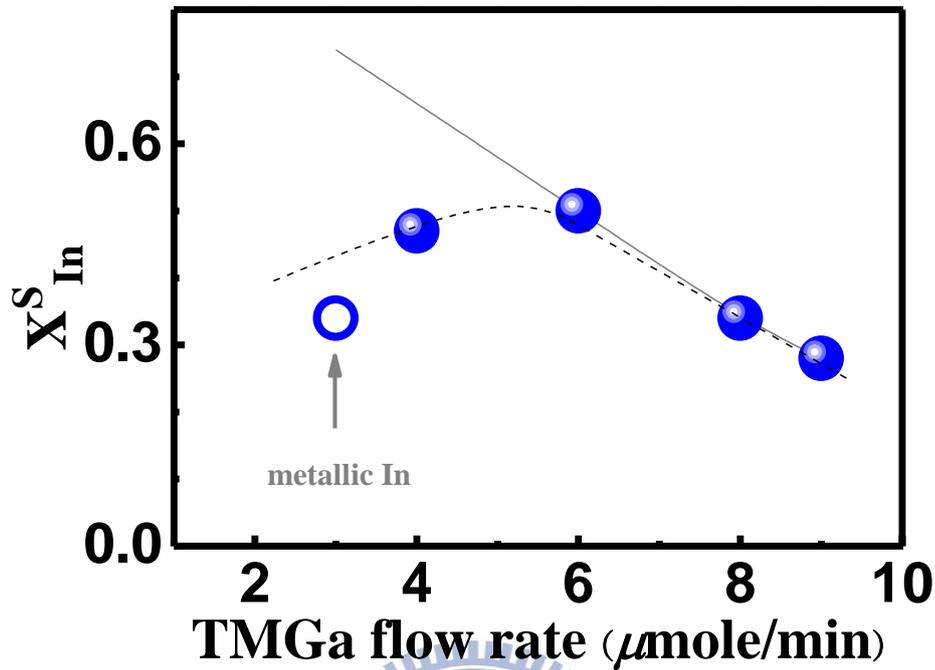


圖 4-10 改變 TMGa 流率成長 InGaN 薄膜與固相銦組成關係圖

首先就 TMGa 為 3-6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 時銦組成不符合預期詳加討論，S. Keller 等人[49]曾利用 MOCVD 成長一系列改變磊晶速率的氮化銦鎵薄膜，發現其銦融入率(indium incorporation)隨著磊晶速率上升而增加，S. Keller 稱這現象為捕捉效應(trapping effect)，因為氮化銦的高飽和蒸汽壓使其容易產生蒸發現象[37](evaporation)，然而磊晶速率上升時，接續成長的成長層(growing layer)能夠有效地抑制銦蒸發而提升銦融入率。所以我們觀察不同 TMGa 莫耳流率下的成長速率，如圖 4-11 所示，從圖中可以看到 TMGa 流率從 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 增加到 7 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，成長速率從 0.08 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 增加到 0.22

$\mu\text{m/hr}$ ，而 TMGa 流率從 $7 \mu\text{mol/min}$ 增加到 $9 \mu\text{mol/min}$ ，成長速率維持在 $0.22 \mu\text{m/hr}$ 不變。我們認為 TMGa 莫耳流率 $3-6 \mu\text{mol/min}$ 時組成變化受到捕捉效應的影響，參考 MOCVD 以及 MBE 團隊在成長 InGaN 融入率的研究[50-54]，發現其成長速率介於 $0-2.4 \mu\text{m/hr}$ 時其組成關係如圖 3-12 所示，其大多數團隊之成長速率介於 $0-0.5 \mu\text{m/hr}$ ，此時固相組成隨成長速率增加而提高，而 S. Keller 等人所認為的捕捉效應其成長速率也介於 $0-1.4 \mu\text{m/hr}$ ，而 B. N. Pantha 等人[51]成長高銦組成之氮化銦鎵，隨成長速率從 $0.48 \mu\text{m/hr}$ 增加至 $2.3 \mu\text{m/hr}$ ，其固相銦組成只從 0.63 增加至 0.66 ，可能是因為其成長速率到 $0.48 \mu\text{m/hr}$ 已接近飽和，繼續增加成長速率其捕捉效應對固相銦組成只有些微影響。另外從圖 4-12 可以看到當成長速率從 $0.19 \mu\text{m/hr}$ 增加到 $0.22 \mu\text{m/hr}$ ，我們的樣品其組成卻從 0.50 掉至 0.28 ，除了捕捉效應外，明顯有其他因素在影響組成變化，原因可能有 2 個。(1)是我們調變參數為 TMGa 流率，隨 TMGa 流率增加，成長效率自然伴隨著提高，然而氣相組成卻隨之下降，所以成長速率 $0.19-0.22 \mu\text{m/hr}$ 受到氣象組成的影響導致固相組成下降、(2)隨 TMGa 流率增加，V/III 比伴隨著下降，TMGa 流率從 $3 \mu\text{mol/min}$ 增加到 $9 \mu\text{mol/min}$ ，其 V/III 比從 34000 降至 26000 ，N 原子供應不足，使得固相銦組成下降，因為如之前所述，由於 Ga-N($2.8-3.6 \text{ eV}$) 鍵強較 In-N(1.93 eV)強，Ga 將優先捕捉 N 原子，若 N 原子不足的情況下，In 將無法搶到 N 原子而析出在表面或蒸發到氣相中。

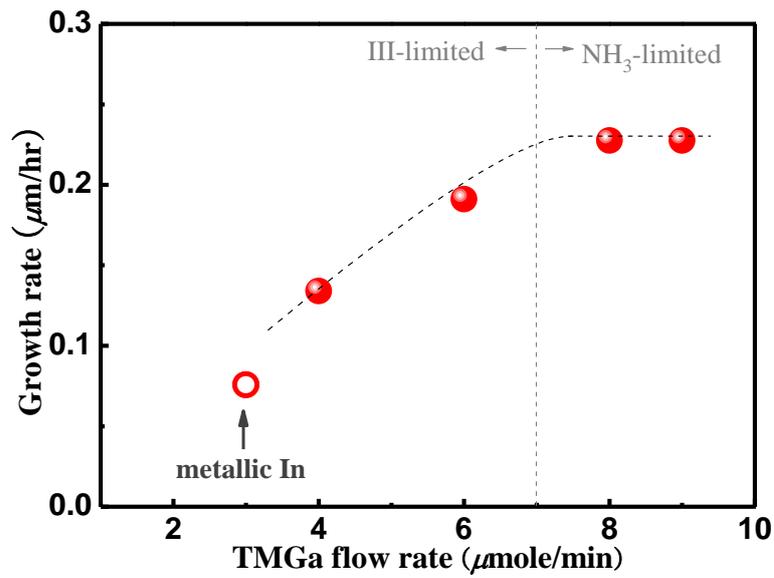


圖 4-11 改變 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜與成長速率關係圖

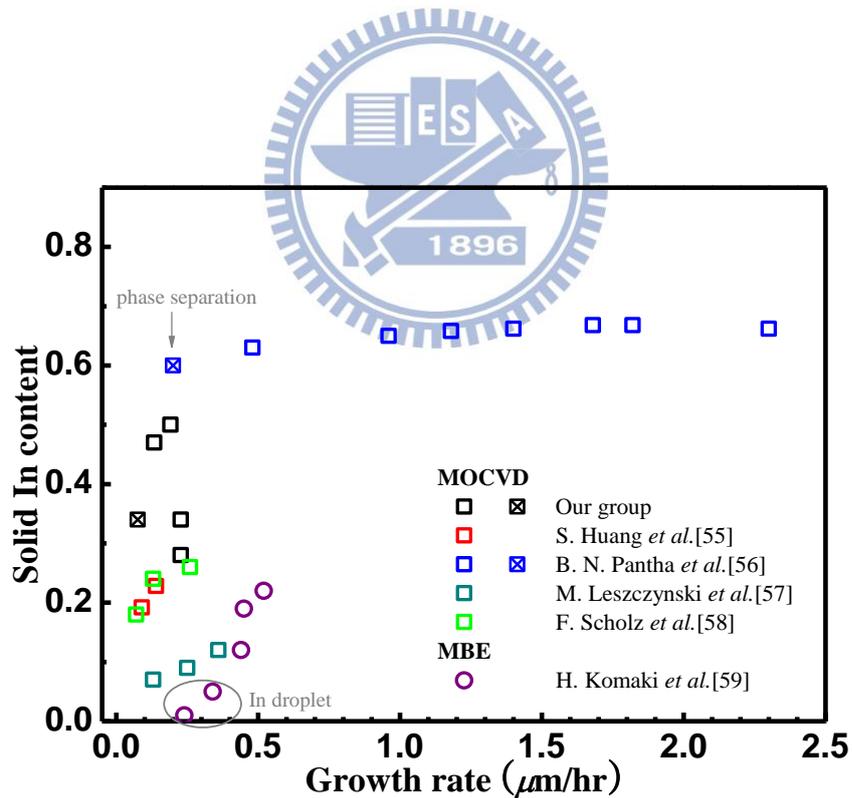


圖 4-12 MOCVD 與 MBE 團隊成長不同成長速率之 InGaN 薄膜與固相

銦組成關係圖

為了瞭解是否 TMGa 流率增加時 N 原子不足使得銦組成下降，我們參考 GaN 材料改變 Ga 流率或 N 流率時其成長速率變化情形，R. Held 等人[55] 利用 gas-source MBE 系統成長 GaN 薄膜，其 N 來源為 NH₃ 氣體，他們在固定成長溫度在 785°C 並分別改變 Ga 流率以及 NH₃ 流率，觀察其磊晶參數對於成長速率的影響，如圖 4-13 所示。從圖 4-13(a)看到，固定 NH₃ 流率為 10⁻⁵ Torr，Ga 從 0 ML/s 增加到 0.55 ML/s 時，成長速率從 0 ML/s 增加到 0.55 ML/s，此時因為氮充足的關係成長速率將由 Ga 所決定，此區域稱為三族限制區域(III-limited region)，而當 Ga 由 0.55 ML/s 增加到 1.6 ML/s，成長速率卻由 0.55 ML/s 降至 0.2 ML/s，Held 認為表面已無多餘 NH₃ 與 Ga 作反應，而接續通入的 Ga 將持續聚集在表面使得成長速率下降，此區域稱為氮氣限制區域(NH₃-limited region)。接著由圖 4-13(b)看到，固定 Ga 流率為 1 ML/s，NH₃ 從 0 Torr (未通入)增加到 2.4×10⁻⁵ Torr 時，成長速率從 0 ML/s 增加到 1.0 ML/s，此時成長速率將由 NH₃ 所決定，此區域稱為氮氣限制區域(NH₃-limited region)，而當 NH₃ 由 2.4×10⁻⁵ Torr 增加到 3.5×10⁻⁵ Torr，成長速率維持在 1.0 ML/s 不變，Held 認為此時 Ga 已全部與 NH₃ 反應，而因為 NH₃ 為氣體，持續增加 NH₃ 將不會聚集在表面影響成長速率，故成長速率維持在 1.0 ML/s，此區域稱為三族限制區域(III-limited region)。另外 M. A. Sanchez-Garcia 等人[56]在電漿輔助式 MBE(plasma assisted MBE)系統成長 GaN 薄膜，利用光學發射式偵測器(optical emission detector, OED)

偵測電漿激發 N_2 分解成 N 所回饋的電壓(OED voltage)大小當作 N 提供量，在固定 N 來源下分別在 $660^\circ C$ 、 $720^\circ C$ 、 $770^\circ C$ 下改變 Ga 流率成長 GaN 薄膜，觀察其成長速率與 Ga 流率關係，其結果如圖 4-14 所示。以 $660^\circ C$ 為例可以看到 Ga 流率從 3.0×10^{-7} Torr 增加到 8.0×10^{-7} Torr，成長速率從 $0.27 \mu m/hr$ 增加到 $0.52 \mu m/hr$ ，此時為三族限制區域(III-limited region)，而當 Ga 流率從 8.0×10^{-7} Torr 增加到 1.0×10^{-6} Torr，成長速率卻維持在 $0.52 \mu m/hr$ ，並未觀察到成長速率下降的情形，此成長速率增加與持平的交界處，Sanchez-Garcia 認為是化學計量區(stoichiometric region)，此時 $III/N \sim 1$ ，隨成長溫度提高其 Ga 流率將提供更多才能使成長速率維持在 $0.52 \mu m/hr$ ，Sanchez-Garcia 認為提高成長溫度將使表面 Ga 脫附，所以需提供更多的 Ga 流率。

就上述研究成果我們認為當 TMGa 流率從 $3 \mu mol/min$ 增加到 $7 \mu mol/min$ 時，成長區域為三族限制區域(III-limited region)，而 TMGa 流率從 $7 \mu mol/min$ 增加到 $9 \mu mol/min$ 時，成長區域為氮氣限制區域(NH_3 -limited region)，如圖 4-11 所示。而從我們的結果並未看到 N 原子供應不足而導致成長速率下降或是金屬銦滴析出在表面的情形，原因為以下兩種可能有二，(1)TMGa 流率從 $7 \mu mol/min$ 增加到 $9 \mu mol/min$ 時成長區域仍為化學計量區(stoichiometric region)，N 原子仍然足夠供應成長氮化銦鎵薄膜、(2)捕捉效應仍抑制 In 蒸發，使得成長速率下降的情形延後發生，若我們持續增加

TMGa 流率，將觀察到 N 原子耗盡而在表面形成金屬銦液滴的情形，以及成長速率下降的情形。



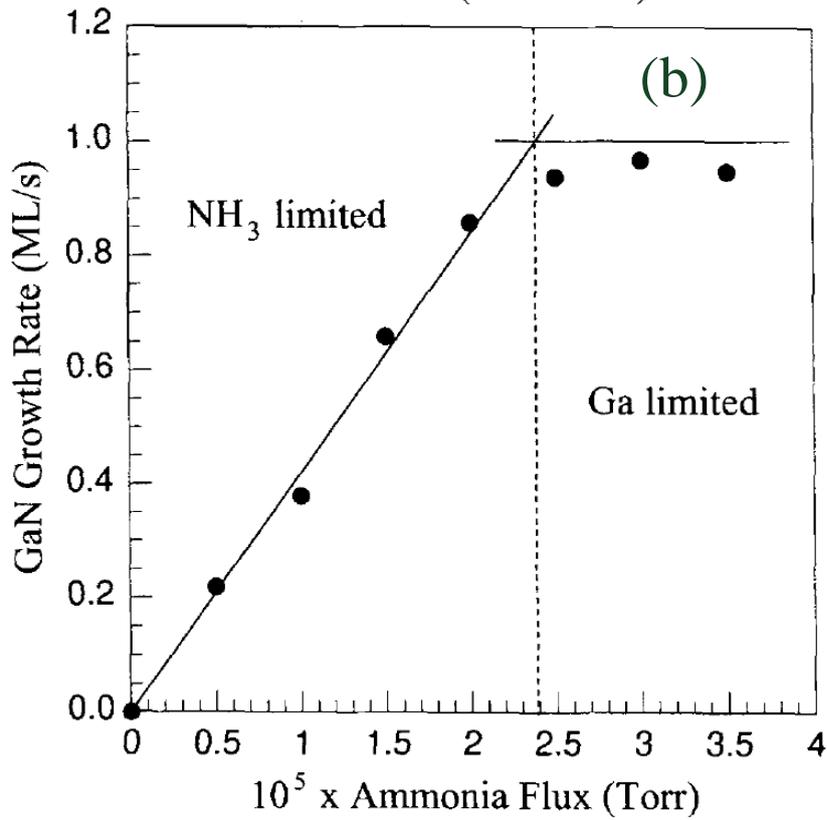
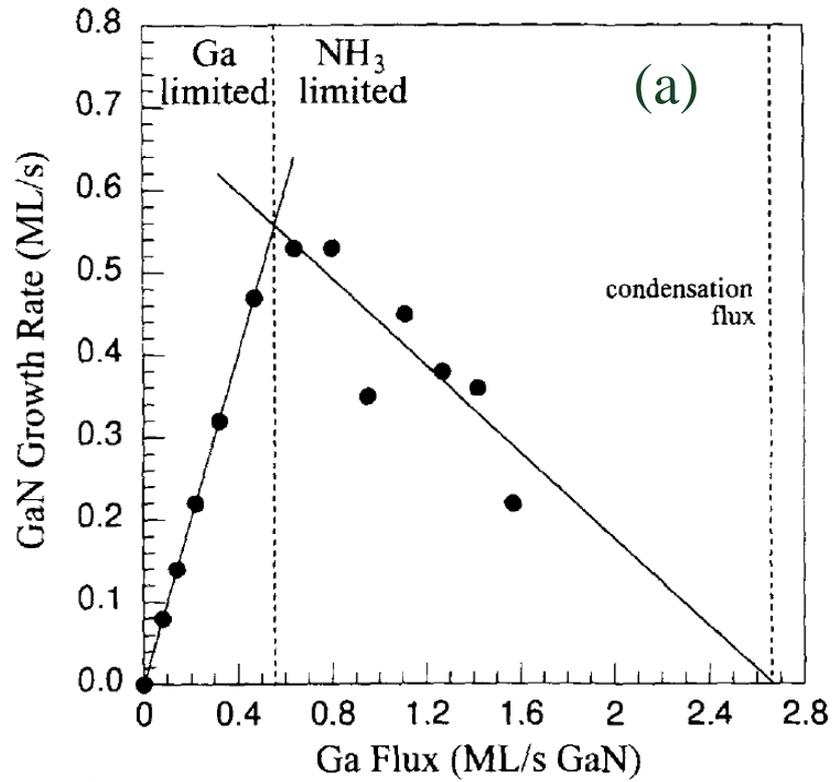


圖 4-13 改變(a)Ga 流率以及(b)NH₃ 流率成長 GaN 薄膜與成長速率關係圖

[55]

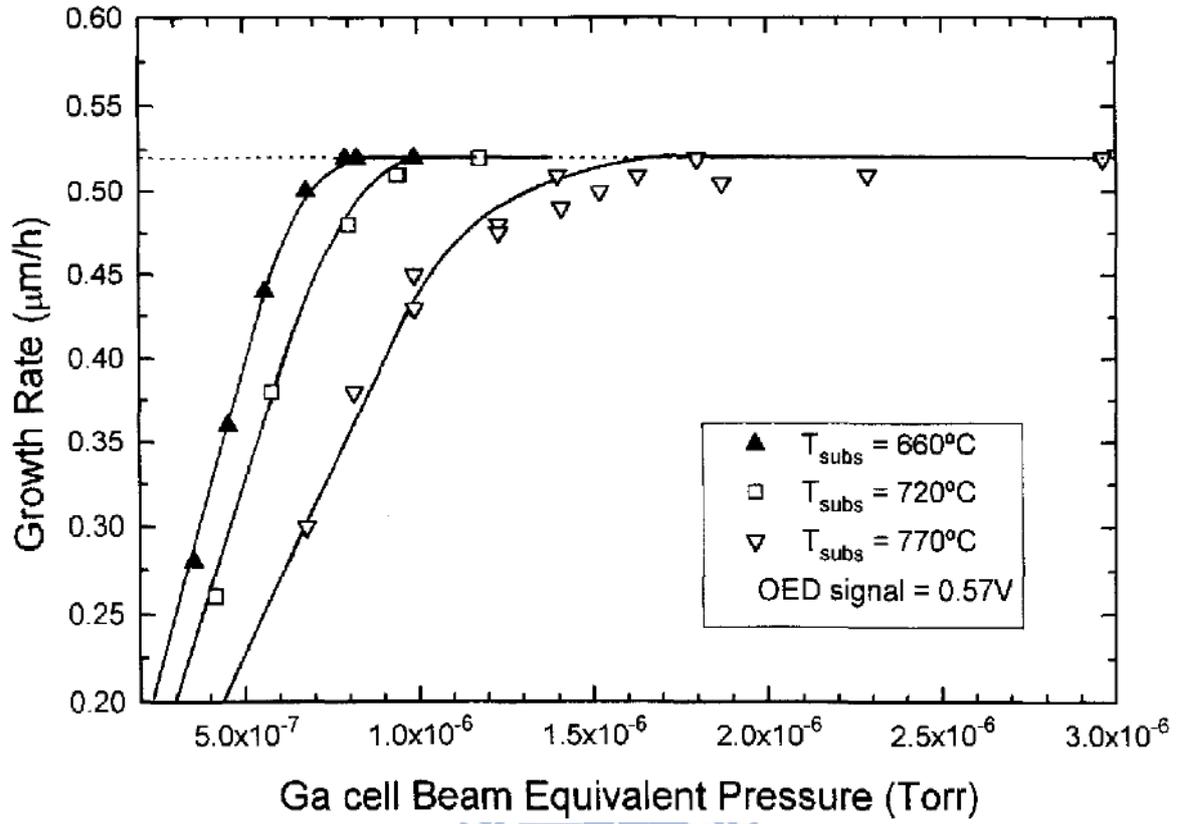


圖 4-14 在三個不同成長溫度下改變 Ga 流率成長 GaN 薄膜與成長速率關

係圖[56]

然而銦組成下降有可能是銦融入率下降或是鎵融入率上升，並不能肯定就是磊晶速率使得銦融入率下降，所以我們研究個別反應物在磊晶時對成長行為的影響，我們引入 4-1 節所述磊晶效率(growth efficiency, γ)的觀念[33]。

圖 4-15 為氮化鎵、氮化銦的磊晶效率與 TMGa 莫耳流率的關係圖。我們將圖分成三區，分別為

1) TMGa 莫耳流率 3-6 $\mu\text{mol}/\text{min}$:

此區間內 γ_{GaN} 不隨著 TMGa 莫耳流率改變，維持定值且其平均值為 291 $\mu\text{m}/\text{mol}$ ， γ_{InN} 則隨著 TMGa 莫耳流率增加而從 26 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 增加至 94 $\mu\text{m}/\text{mol}$ ，由此證實銦組成上升是由於 γ_{InN} 提升的緣故。J. Ou 認為[33]改變銦脫附速率在決定銦融入效率扮演一個重要的角色。固相融入與脫附反應物有著直接的關聯性，也就是說磊晶時越慢的脫附速率等同於越高的融入效率。一般認知成長速率非常緩慢的時候銦的融入效率也相對較低，而當成長速率增加時銦的脫附速率將被減緩，因為下一層推疊更快速地覆蓋上來，因此將提高銦融入效率。

2) TMGa 莫耳流率 6-7 $\mu\text{mol}/\text{min}$:

此區間內 γ_{InN} 與 γ_{GaN} 隨 TMGa 莫耳流率增加呈現持平的趨勢， γ_{InN} 約為 93 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 而 γ_{GaN} 仍然為 291 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 。J. Ou 認為[33]當持續提升

TMGa 莫耳流率導致成長速率更高時，此時鎵與銦原子隨機抵達表面並且沒有時間重新排列分佈，它們與氮原子起化學反應形成鍵結懸掛在表面附近直到被下一層推疊覆蓋。而未反應而物裡吸附在表面的反應物一般將因為在具有排列化學計量成長情形下而被析出。因此在高成長速率區域下，鎵原子以及銦原子幾乎理想的融入以至於氮化鎵以及氮化銦的成長效率呈現持平狀態。在此成長環境下氮化銦鎵之固相組成將被氣相組成所決定。

3) TMGa 莫耳流率 7-9 $\mu\text{mol}/\text{min}$:

此區間內 γ_{GaN} 仍隨著 TMGa 莫耳流率增加呈現持平的趨勢，保持在 291 $\mu\text{m}/\text{mol}$ ，然而 γ_{InN} 卻隨 TMGa 莫耳流率增加從 93 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 下降至 63 $\mu\text{m}/\text{mol}$ 。T. Böttcher 等人認為[57]當鎵與銦的吸附原子將融入晶體時，鎵原子將優先於銦原子，因為其氮化鎵鍵結比氮化銦來的穩定。所以當磊晶區域進入 NH_3 -limited 時，鎵原子將優先搶奪 N 原子以至於 γ_{InN} 下降。推論在此區域內固相銦組成除了受到氣相組成所決定，也因為 N 原子不足 γ_{InN} 下降導致組成下降。

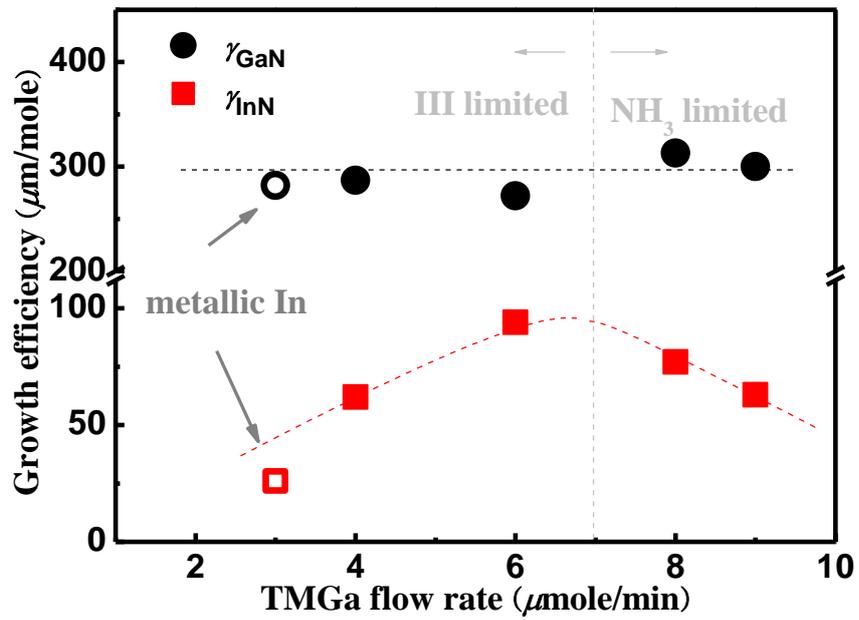


圖 4-15 為氮化鎵、氮化銦的長晶效率與 TMGa 莫耳流率的關係圖。



圖 4-16 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜之 X 光繞射頻譜。

從 XRD 看到當 TMGa 流率從 $9 \mu\text{mol}/\text{min}$ 降至 $6 \mu\text{mol}/\text{min}$ ，固相組成從 0.28 提升至 0.50，且 X 光譜波峰半寬從 434 arcsec 變化至 781 arcsec，以目前主要利用 MOCVD 系統成長 InGaN 薄膜的團隊研究，其中間組成 X 光譜波峰半寬約 1000-3000 arcsec[19, 30, 58]，我們成長之 InGaN 薄膜其固相銦組成為 0.50 且 X 光譜波峰半寬為 781 arcsec，其薄膜品質已達世界級的水準，其樣品將對光學作後續的研究。而 TMGa 流率為 $4 \mu\text{mol}/\text{min}$ 時 X 光譜波峰半寬為 1524 arcsec 且薄膜訊號似乎有兩個峰值，其波峰 32.96° 的位置十分地接近一般認為 In(101) 的訊號位置[59]，其角度為 32.9° ，同樣的我們看到 TMGa 流率為 $3 \mu\text{mol}/\text{min}$ 時其 X 光頻譜波峰出現兩根訊號，分別為 33.38° 以及 32.94° ，對應到組成分別為 0.34 以及 0.50，然而其 32.94° 的位置也十分接近 In(101) 的訊號位置，所以我們簡單利用 SEM 檢視其樣品表面，因為若是有金屬銦滴的話會在表面會聚集成直徑約 1-3 μm ，高度約 0.3-0.8 μm 之圓形的水滴形狀，如圖 4-17 所示。

圖 4-18 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜之 SEM 表面形貌，從圖中可看出不僅 TMGa 為 $4 \mu\text{mol}/\text{min}$ 之氮化銦鎵薄膜沒有金屬銦滴，就連 TMGa 為 $3 \mu\text{mol}/\text{min}$ 之氮化銦鎵薄膜也沒有金屬銦滴，推測(1)金屬銦訊號是被埋藏在薄膜樣品裡、(2)這兩個樣品確實沒有銦液滴。為了釐清問題，我們使用掠角入射 X 射線繞射(grazing incidence x-ray diffraction)實驗掃描

樣品(211)面，此實驗中若是樣品有任何金屬銦訊號，就會出現在約 67° 的位置[60]。圖 4-19 為 TMGa 莫耳流率成長與掠角入射 X 射線繞射(211)面之強度關係圖，從圖中可看出，TMGa 莫耳流率 $3 \mu\text{mol}/\text{min}$ 其繞射強度比其餘樣品大了約 40 倍左右，說明 TMGa 莫耳流率 $3 \mu\text{mol}/\text{min}$ 之樣品確實有金屬銦埋藏在裡面，而其餘樣品無金屬銦存在。

為何在 TMGa 莫耳流率為 $3 \mu\text{mol}/\text{min}$ 時會出現金屬銦訊號，我們認為有下列幾種原因：

- 1) Ga 原子能增加 NH_3 分解效率
- 2) 成長速率過慢導致相分離

(1)G. W. Wicks[61]等人在 2005 年時使用氣體來源分子束磊晶系統(gas source MBE system)搭配 V 族之來源為高純度氨氣(NH_3)，並使用四極質譜儀(quadrupole mass spectrometer)來偵測 NH_3 因熱裂解後所產生的 H_2 ，從結果可知當 Ga 增加時 NH_3 裂解也會增加，除非超過 Ga 蒸發溫度(約為 760°C)，否則在定量 Ga 下 NH_3 裂解隨溫度增加而增加，而其實驗結果 In 並無明顯幫助 NH_3 裂解，所以推論提供充足的 Ga 能有效地幫助 NH_3 裂解。

(2)H. X. Jiang[55]教授團隊於 2010 年時利用自組式有機分子化學氣相磊晶系統(home-made MOCVD system)成長一系列在固定 X_{In}^{V} 下同時提升 TMGa 與 TMin 莫耳流率以增加磊晶速率，研究不同磊晶速率下 $X_{\text{In}}^{\text{S}}=0.65$

之氮化銦鎔相分離情形。從結果可知隨磊晶速率上升，其銦融入率以此微上升的現象，另外當其磊晶速率低於 $0.5 \mu\text{m/hr}$ 時樣品出現相分離。另一個結果是不同的磊晶速率有不同的成長厚度，當厚度超過特定值後樣品表面會開始凹凸不平之後產生金屬銦滴，隨後樣品因為金屬銦滴而產生相分離，其理由為因為增加磊晶速率可以遠離熱力學平衡 (thermodynamic equilibrium) 以至於促使成長單相之薄膜。而我們的氮化銦鎔樣品厚度隨 TMGa 流率從 $3 \mu\text{mol/min}$ 增加至 $9 \mu\text{mol/min}$ 分別為 303 nm 、 402 nm 、 344 nm 、 364 nm 、 364 nm ，而成長速率分別為 $0.08 \mu\text{m/hr}$ 、 $0.13 \mu\text{m/hr}$ 、 $0.19 \mu\text{m/hr}$ 、 $0.23 \mu\text{m/hr}$ 、 $0.23 \mu\text{m/hr}$ ，可能因為 TMGa 流率為 $3 \mu\text{mol/min}$ 其成長速率過低使得其樣品厚度需比 303 nm 更薄才能避免相分離，換句話說磊晶時間必須縮短才能避免金屬銦滴的形成。

雖然目前沒有明確的證據為何 TMGa 流率為 $3 \mu\text{mol/min}$ 會出現金屬銦滴，然而藉由改變 TMGa 流率我們成功利用雙加熱系統長出 X_{In}^{S} 為 0.50 的單相氮化銦鎔薄膜且無出現相分離的情形，由上述可以了解當 TMGa 莫耳流率過低，或著成長速率過慢時，容易產生銦屬銦顆粒以至於薄膜品質低落；而當成長速率足夠快後，固相銦組成將由氣相銦組成所主導。

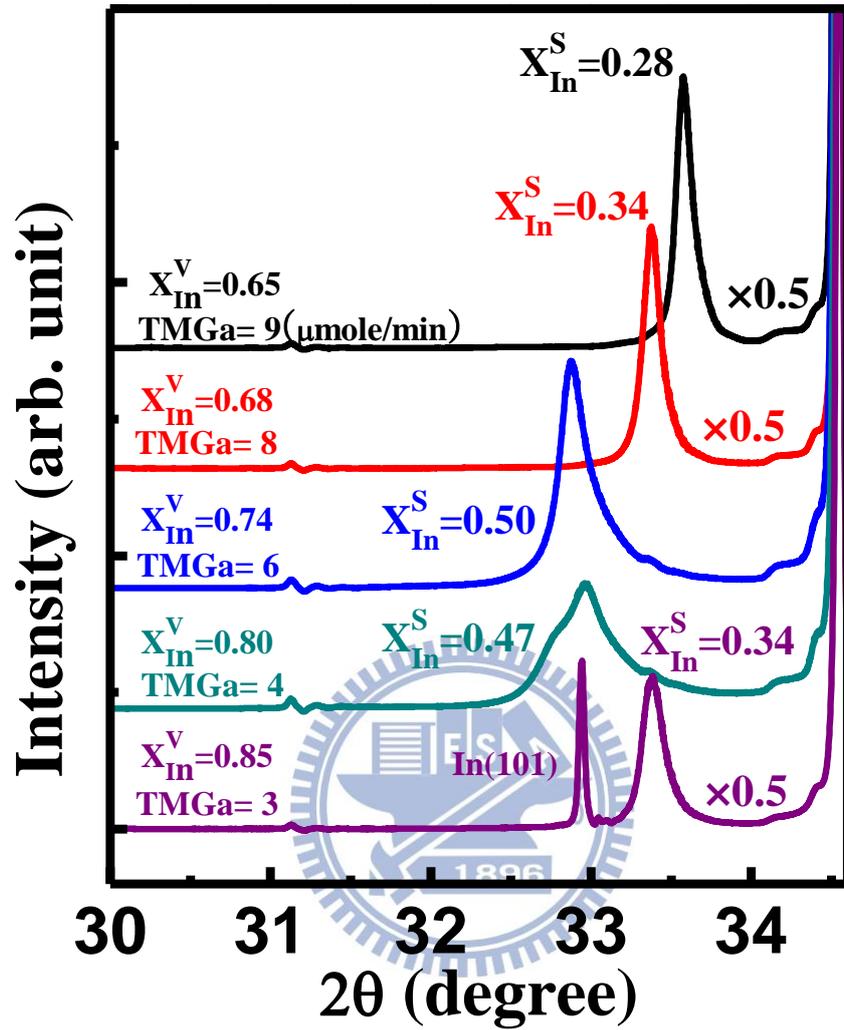


圖 4-16 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜之 X 光繞射頻譜。

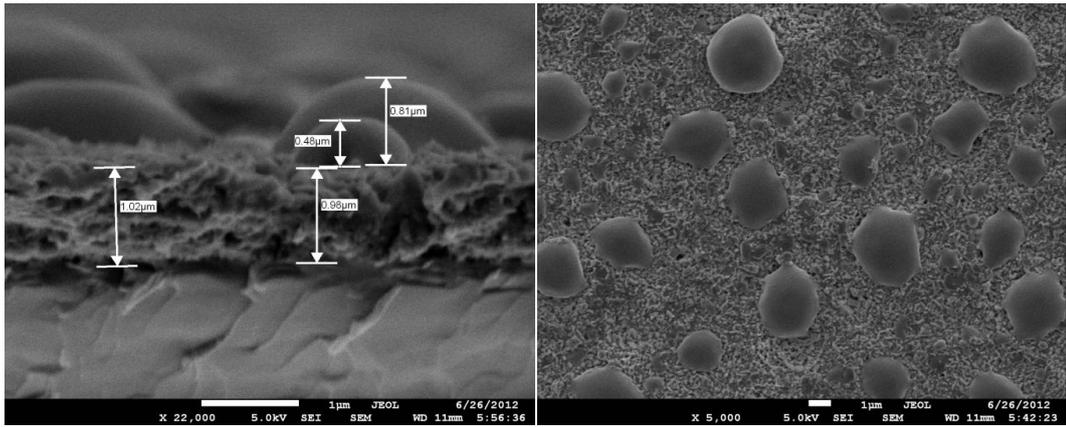


圖 4-17 樣品存在金屬銦滴(In droplet)時的表面形貌。

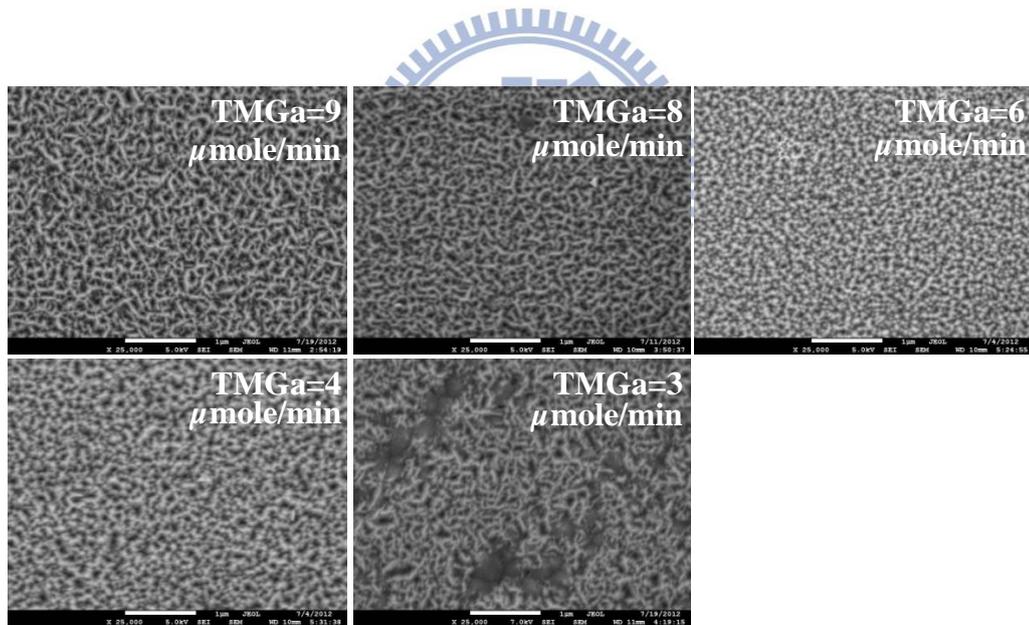


圖 4-18 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜之 SEM 表面形貌，其刻

度尺為 $1\mu\text{m}$ 。

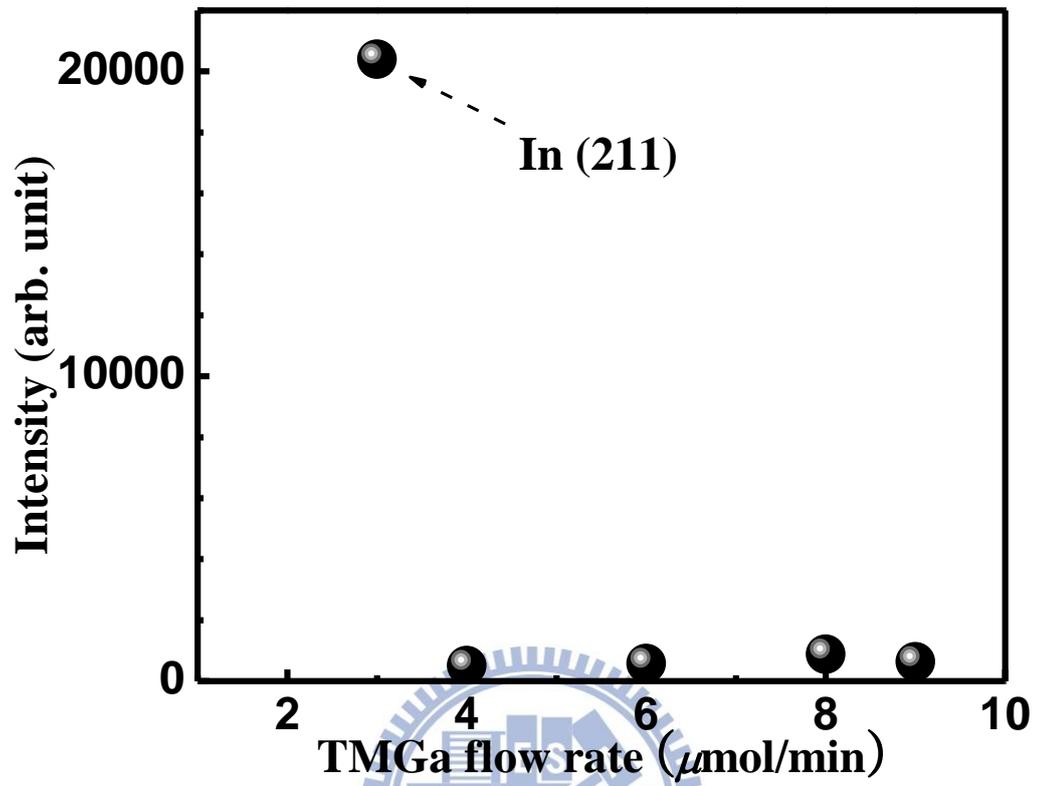


圖 4-19 為 TMGa 莫耳流率成長與掠角入射 X 射線繞射(211)面之強度關係

圖。

接著我們將針對此高銦組成 InGa_{0.19}N 薄膜作光學特性的探討，本系列樣品主要以氬鎘雷射激發樣品發光並利用砷化銦鎘偵測器掃描 0.4-1.5 μm 範圍頻譜實驗的結果分析討論。圖 4-20 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎘薄膜的 14K 光激螢光光譜。可以看見 TMGa 為 9 μmol/min 以及 8 μmol/min 時，其 X_{In}^S 為 0.28 與 0.34，光譜上呈現兩個發光峰值，其高、低能量分別為 1.87 eV、1.31 eV 與 1.82 eV、1.13 eV，而其餘樣品皆為單一波峰訊號，TMGa 流率為 6、4 以及 3 μmol/min 時，其發光能量分別為 1.37、1.36、以及 1.93 eV，而主要波峰上的小波峰為干涉(interference)所造成。

首先我們探討高 TMGa 流率是光譜頻譜出現兩個波峰的原因：(1)應力釋放所造成底層與頂層組成不同導致高低能帶發光、(2)缺陷(defect)或雜質(impurity)造成一非輻射復合發光能帶、(3)更深層的侷限態發光(deeper localization emission)。

(1)S. Pereira 等人[62]利用 X 光繞射中的倒置空間圖(reciprocal space mapping, RSM)發現其 InGa_{0.19}N 薄膜有兩根波峰訊號，分別為存在應力(strained)的 In_{0.19}Ga_{0.81}N(S)以及應力釋放(relaxed)的 In_{0.19}Ga_{0.81}N(R)，並利用 2-10 keV 的陰極激發光激發樣品，發覺隨陰極激發光能量增強，其頻譜在高能量(2.67 eV)位置訊號逐漸增強，認為接近 GaN 界面(interface)的 InGa_{0.19}N 薄膜受到 GaN 晶格常數的影響使得薄膜存在應力，隨著薄膜厚度增加，其應力開始釋放而 X 光繞射頻譜以及陰極激發光譜皆存在雙個波峰訊號、(2)Ch. Manz 等人[63]利用

MOCVD系統成長銦組成0-0.14的InGa_N薄膜，發現室溫光激發光光譜皆存在兩個波峰訊號，Manz認為其高能量的光譜來自氮化銦鎵的近能帶邊緣發光(near-band-edge emission)，而低能量光譜則來自淺層施子和深層受子對，其深層受子位於共價帶(E_v)之上1.0 eV，是由於鎵缺陷(V_{Ga})所造成，如同Ga_N薄膜的黃光能帶(yellow band)發光來源一樣。

另外 B. N. Pantha 等人 [51] 利用 MOCVD 改變成長速率成長 $In_{0.65}Ga_{0.35}N$ 薄膜，發現隨成長速率變快，其薄膜 X 光頻譜半寬也隨之變窄，如圖 4-21 所示，Pantha 認為隨成長速率增加，其 InGa_N 薄膜成長遠離熱力學平衡，進而抑制相分離且改善薄膜結構特性，然而他們並沒有光性的發表。而就我們資料而言，可以看到 TMGa 流率從 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 增加至 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，成長速率變快，X 光頻譜半寬隨之變窄，與 Pantha 結果相符，光激發螢光半寬卻隨之變寬且出現雙波峰訊號。

從目前的研究我們仍無法得知低 TMGa 流率時薄膜光激發螢光有雙波峰以及半寬變寬的來源，後續將進一步對樣品作更深入的研究。在本論文的研究中，我們成功利用雙加熱系統成長銦組成 0.50、X 光譜波峰半寬為 781 arcsec 且低溫光激發光發光 1.36 eV 之 InGa_N 薄膜，以目前 MOCVD 成長高銦組成之 InGa_N 薄膜樣品，其薄膜品質已達世界級的水準，使得在研究成長高銦組成 InGa_N 薄膜之光電元件上，雙加熱 MOCVD 系統有極大的優勢。

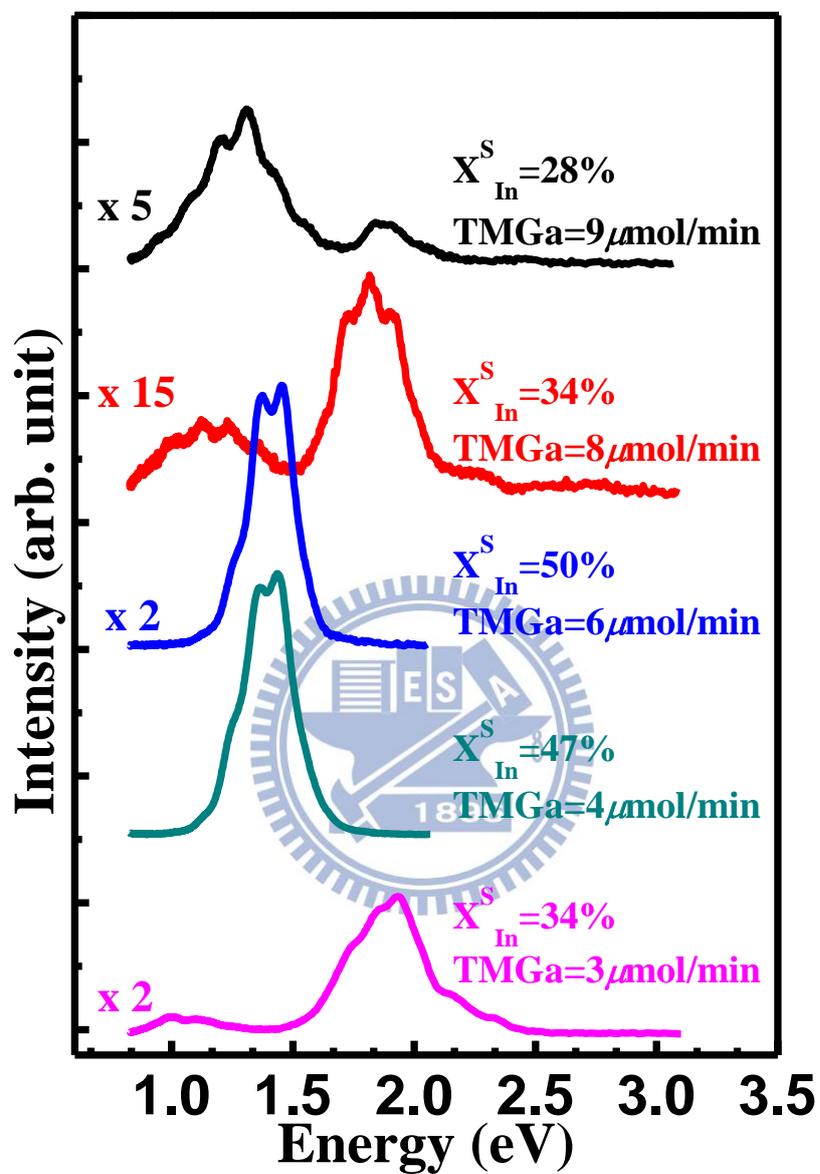


圖 4-20 為不同 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜低溫光激螢光光譜。

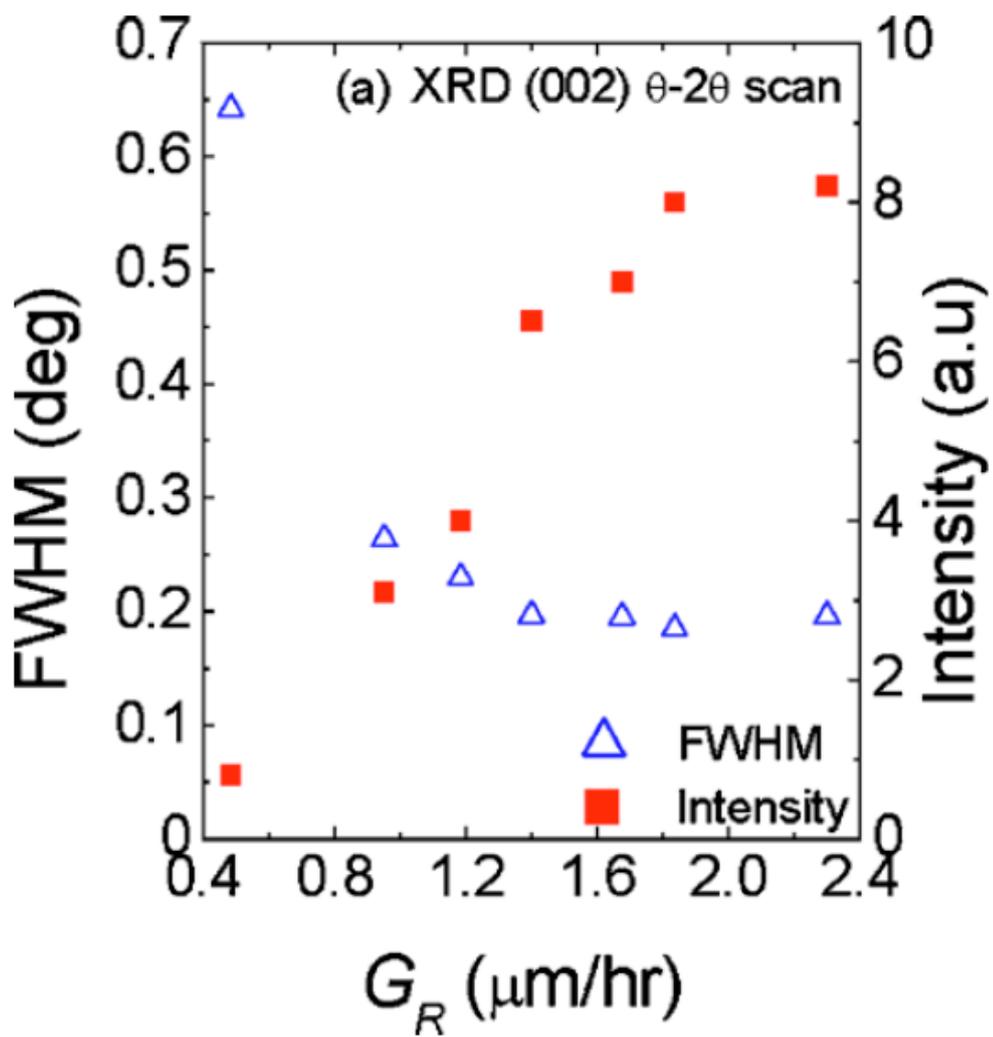


圖 4-21 $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ 薄膜之 X 光頻譜半寬及強度與成長速率關係圖[52]

第五章 結論

我們使用傳統與雙加熱式有機金屬化學氣相沉積系統改變成長溫度、石墨盤轉速、以及 TMGa 莫耳流率成長氮化銦鎵薄膜。在傳統與雙加熱系統改變成長溫度系列，由於 550-800°C 為 GaN 之成長質傳作用區，其 γ_{GaN} 皆不隨成長溫度變化，而對於 γ_{InN} 而言可以分為兩個區域，以傳統 MOCVD 而言在 675°C 以下 γ_{InN} 不隨溫度改變，維持在定值，而在 675°C 以上，因為 InN 受溫度解離使得 γ_{InN} 隨溫度增加而下降，其解離活化能受 Ga/Al 成分以及不同的反應腔可能略有差異，以我們利用簡單成長模型擬合結果，其活化能為 0.885 eV，而在雙加熱系統下有同樣的結果，其溫度分界點為 625°C，且其活化能也是 0.885 eV，利用調變石墨盤轉速，我們證明天花板溫度並不影響表面成長溫度，另外在低溫時其傳統與雙加熱之 γ_{InN} 差異 82 $\mu\text{m}/\text{mol}$ ，定義為 Φ_{loss} ，目前我們仍無法得知其原因。

而在改變 TMGa 流率系列的實驗，可以看到當 TMGa 莫耳流率從 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 降至 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ， X_{In}^{S} 從 0.28 增加至 0.50，認為是隨 X_{In}^{V} 增加而增加，符合我們預期的結果。然而當 TMGa 莫耳流率從 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 降至 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ， X_{In}^{S} 反而從 0.50 降至 0.34，且 TMGa 莫耳流率為 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 時，氮化銦鎵薄膜出現金屬銦訊號，從文獻認為是長晶速率下降，以至於捕捉效應(Trapping effect)下降的緣故。從光激螢光光譜可看到當 TMGa 莫耳流

率從 $9\ \mu\text{mol}/\text{min}$ 降至 $6\ \mu\text{mol}/\text{min}$ ，峰值能量從 $1.87\ \text{eV}$ 降至 $1.44\ \text{eV}$ ，已達到目前傳統 MOCVD 無法成長的紅外線間隙區(infrared gap region)。

我們利用雙加熱式有機金屬化學氣相沉積系統已成功地成長 50% 銦組成氮化銦鎵薄膜，認為是因為天花板加熱源提高反應前驅物分解效率的緣故，其高銦組成薄膜已突破目前以 MOCVD 成長氮化銦鎵薄膜無法達到 40-60% 銦組成能發光的瓶頸，遠超過目前商業 MOCVD 的極限。



参考文献

- [1]. W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S. X. Li, R. E. Jones, and J. D. Denlinger, *Journal of Physics D* **39**, **R83** (2006)
- [2]. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, W. K. Metzger, and Sarah Kurtz, *J. Appl. Phys.* **94**, **6477** (2003)
- [3]. V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Phys. stat. sol. (b)* **229**, **R1** (2002)
- [4]. T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki, and A. Katsui, *Journal of Electronic Materials*, **21**, **157** (1992)
- [5]. T. L. Tansley and C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59**, **3241** (1986)
- [6]. Lawrence Berkeley National Laboratory report **56326** (2004)
- [7]. R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, *Appl. Phys. Lett.* **70**, **1089** (1997)
- [8]. Ihsiu Ho and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, **2701** (1996)
- [9]. Y. Nanishi, Y. Saito and T. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, **2549** (2003)
- [10]. Y. Kangawa, T. Ito, A. Mori, and A. Koukitu, *Journal of Crystal Growth* **220**, **401** (2000)
- [11]. C. S. Gallinat, G. Koblmüller, J. S. Brown, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **102**, **064907** (2007)
- [12]. J. H. Edgar, *Properties of Group-III Nitrides*, (INSPEC, London, 1994)
- [13]. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* **80**, **4741** (2002)

- [14]. M. Androulidaki, N. T. Pelekanos, K. Tsagaraki, E. Dimakis, E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, and A. Georgakilas, *Phys. stat. sol. (c)* **3**, **1866** (2006)
- [15]. H. Komaki, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, M. Ozeki, and T. Ikari, *Journal of Crystal Growth* **301**, **473** (2007)
- [16]. V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and E. E. Haller, *Phys. stat. sol. (b)* **234**, **787** (2002)
- [17]. A. Yamamoto, Y. Nakagawa, T. Sugiura, and A. Hashimoto, *Phys. stat. sol. (a)* **176**, **237** (1999)
- [18]. C. A. Chang, C. F. Shih, N. C. Chen, T. Y. Lin, and K. S. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, **6131** (2004)
- [19]. B. N. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, **182107** (2008)
- [20]. N. L. Khan, PhD thesis, Kansas State University, Manhattan, Kansas (2009)
- [21]. D. Iida, K. Nagata, T. Makino, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, A. Bandoh, and T. Udagawa, *Appl. Phys. Express* **3**, **075601** (2010)
- [22]. M A Moram and M E Vickers, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 036502 (2009)
- [23]. O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** **2653** (1998)
- [24]. S. Liu and D. A. Stevenson, *J Electrochem. Soc.* **125**, **1161** (1978)
- [25]. M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **72**, **350** (1998)
- [26]. B. Zhou, X. Li, T. L. Tansley, and K. S. A. Butcher, *Journal of Crystal Growth* **160**, **201** (1996)
- [27]. A. G. Bhuiyan, T. Tanaka, A. Yamamoto, and A. Hashimoto, *phys. stat. sol.*

- (a) **194, 502** (2002)
- [28]. S. Kim, K. Lee, H. Lee, K. Park, C. S. Kim, S. J. Son, and K. W. Yi, *Journal of Crystal Growth* **247**, **55** (2003)
- [29]. M. G. Jacko and S. J. W. Price, *Can. J. Chem.* **41**, **1560** (1963)
- [30]. K. Sasamoto, T. Hotta, K. Sugita, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, K. Kinoshita, and Y. Kohji, *Journal of Crystal Growth* **318**, **492** (2011)
- [31]. S. M. de Sousa Pereira, K. P. O'Donnell, and E. J. da Costa Alves, *Adv. Funct. Mater.* **17**, **37** (2007)
- [32]. Y. Saito, H. Harima, E. Kurimoto, T. Yamaguchi, N. Teraguchi, A. Suzuki, T. Araki, and Y. Nanishi, *phys. stat. sol. (b)* **234**, **796** (2002)
- [33]. J. Ou, W. K. Chen, H. C. Lin, Y. C. Pan, and M. C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, **L633** (1998)
- [34]. G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, 1999
- [35]. J. R. Creighton, G. T. Wang, W. G. Breiland, M. E. Coltrin, *Journal of Crystal Growth* **261**, **204** (2004)
- [36]. R. A. Talalaeva, E. V. Yakovleva, S. Yu. Karpova, and Yu. N. Makarov, *Journal of Crystal Growth* **230**, **232** (2001)
- [37]. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, **2779** (2003)
- [38]. S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, T. V. Shubina, S. B. Listoshin, A. M. Mizerov, A. A. Sitnikova, M. –H. Kim, M. Koike, B. –J. Kim, and P. S. Kop'ev, *Journal of Crystal Growth* **301**, **465** (2007)

- [39]. A. Kraus, S. Hammadi, J. Hisek, R. Buß, H. Jönen, H. Bremers, U. Rossow, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, and A. Hangleiter, *Journal of Crystal Growth* **323**, **72** (2011)
- [40]. Ž. Gačević, V. J. Gómez, N. García Lepetit, P. E. D. Soto Rodríguez, A. Bengoechea, S. Fernández-Garrido, R. Nötzel, and E. Calleja, *Journal of Crystal Growth* **364**, **123** (2013)
- [41]. M. Siekacz, M. Sawicka, H. Turski, G. Cywiński, A. Khachapuridze, P. Perlin, T. Suski, M. Boćkowski, J. Smalc-Koziorowska, M. Kryśko, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, Z. Wasilewski, S. Porowski, and C. Skierbiszewski, *J. Appl. Phys.* **110**, **063110** (2011)
- [42]. H. Turski, M. Siekacz, M. Sawicka, G. Cywinski, M. Krysko, S. Grzanka, J. Smalc-Koziorowska, I. Grzegory, S. Porowski, Z. R. Wasilewski, and C. Skierbiszewski, *J. Vac. Sci. Technol. B* **29**, **03C136** (2011)
- [43]. N. Grandjean, J. Massies, F. Semond, S. Yu. Karpov, and R. A. Talalaev, *Appl. Phys. Lett.* **74**, **1854** (1999)
- [44]. B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechrt, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **88**, **1855** (2000)
- [45]. A. M. Mizerov, V. N. Jmerik, V. K. Kaibyshev, T. A. Komissarova, S. A. Masalov, and S. V. Ivanov, *Semiconductors* **43**, **1058** (2009)
- [46]. S. Fernández-Garrido, Ž. Gačević, and E. Calleja, *Appl. Phys. Lett.* **93**, **191907** (2008)
- [47]. G. T. Thaler, D. D. Koleske, S. R. Lee, K. H. A. Bogart, and M. H. Crawford, *Journal of Crystal Growth* **312**, **1817** (2010)
- [48]. E. L. Piner, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, K. S. Boutros, M. E. Aumer, V. A. Joshkin, N.A. El-Masry, S.M. Bedair and S.X. Liu, *Mater. Res. Soc.*

- Symp. Proc. **449, 85** (1996)
- [49]. S. Keller, B. P. Keller, D. Kapolnek, A. C. Abare, H. Masui, L. A. Coldren, U. K. Mishra, and S. P. Den Baars, Appl. Phys. Lett. **68, 3147** (1996)
- [50]. S. Huang, B. Fan, Y. Xian, Z. Zheng, Z. Wu, H. Jiang, and G. Wang, Journal of Crystal Growth **314, 202** (2011)
- [51]. B. N. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. **96, 232105** (2010)
- [52]. M. Leszczynski, R. Czernecki, S. Krukowski, M. Krysko, G. Targowski, P. Prystawko, J. Plesiewicz, P. Perlin, T. Suski, Journal of Crystal Growth **318, 496** (2011)
- [53]. F. Scholz, A. Sohmer, J. Off, V. Syganowm, A. Dörnen, J. –S. Im, A. Hangleiter, and H. Lakner, Materials Science and Engineering B **50, 238** (1997)
- [54]. H. Komaki, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, M. Ozeki, and T. Ikari, Journal of Crystal Growth **301, 473** (2007)
- [55]. R. Held, D. E. Crawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran, and P. I. Cohen, Journal of Electronic Materials **26, 272** (1997)
- [56]. M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz, and R. Beresford, Journal of Crystal Growth **183, 23** (1998)
- [57]. T. Böttcher, S. Einfedt, V. Kirchner, S. Figge, H. Heinke, D. Hommel, H. Selke, and P. L. Ryder, Appl. Phys. Lett. **73, 3232** (1998)
- [58]. H. J. Kim, Y. Shin, S. –Y. Kwon, H. J. Kim, S. Choi, S. Hong, C. S. Kim, H. –W. Yoon, H. Cheong, and E. Yoon, Journal of Crystal Growth **310, 3004** (2008)
- [59]. H. Lu, M. Thothathiri, Z. Wu, and I. Bhat, Journal of Electronic Materials **26, 281** (1997)

- [60]. A. Krost, J. Bläsing, H. Protzmann, M. Lünenbürger, and M. Heuken, Appl. Phys. Lett. **76**, **1395** (2000)
- [61]. G. W. Wicks, M. W. Koch, and J. R. Pedrazzani, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, **1186** (2005)
- [62]. S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. France , and A.D. Swqueira, Appl. Phys. Lett. **81**, **1207** (2002)
- [63]. Ch. Manz, M. Kunzer, H. Obloh, A. Ramakrishnan, and U. Kaufmann, Appl. Phys. Lett. **74**, **3993** (1999)

