

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

以氫化物氣相磊晶成長非極性氮化  
鎵基板之研究

The Growth of Non-polar GaN  
Substrate by HVPE

研究生：楊祐任  
指導教授：李威儀 博士

中華民國一百年七月

以氫化物氣相磊晶成長非極性氮化鎵基板之研究

The Growth of Non-polar GaN Substrate by HVPE

研究生：楊祐任

指導教授：李威儀博士

Student： Yu-jen Yang

Advisor： Dr. Wei-I Lee



Submitted to Institute of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
In partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master of Science  
In  
Electrophysics  
July 2011  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一十年七月

# 以氫化物氣相磊晶成長非極性氮化鎵基板之研究

研究生：楊祐任

指導教授：李威儀博士

國立交通大學

電子物理系所

## 中文摘要

在本論文中，我們已成功使用氫化物氣相磊晶法成長出厚度為 225 $\mu\text{m}$  的非極性氮化鎵基板，成長方式可分為三步驟，分別是成長氮化鎵厚膜於模板上、雷射剝離得到獨立式氮化鎵基板、再成長氮化鎵厚膜於氮化鎵獨立式基板上。從低溫光激螢光量測可發現隨著非極性氮化鎵基板厚度的增加，NBE 的發光強度會增強，但是 BSFs 的發光強度會變弱，在厚度約 225 $\mu\text{m}$  的非極性氮化鎵基板的量測中，NBE 的發光強度甚至比 BSFs 的發光強度還強。此外，雖然沒有使用黃光製程，但種非極性氮化鎵基板的成長機制，非常類似在 m 方向開直線圖樣的 ELOG 成長方式；而這種 ELOG 的成長方式容易形成孔洞，這些孔洞可以幫助釋放應力，使基板不容易破裂。目前我們已成功成長出厚度為 225 $\mu\text{m}$  的非極性氮化鎵基板，未來，我們相信可以成長出更厚且品質更佳的非極性氮化鎵基板。

# The Growth of Non-polar GaN Substrate by HVPE

Student: Yu-jen Yang

Advisor: Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

## Abstract

In this research, we obtained the non-polar GaN substrate with a thickness of 225 $\mu$ m successfully by hydride vapor phase epitaxy(HVPE) using a three-step method which included growing a GaN thick film on the template grown by metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD), obtaining the GaN freestanding after laser lift-off, regrowing the GaN thick film on the GaN freestanding. Low temperature photoluminescence of the thick films suggested that the strong near-band-edge(NBE) emission was increasing and the emission of basal stacking faults(BSF) was decreasing as the thickness of the grown films was increased. It was found that the intensity of the near-band-edge emission was stronger than the emission of basal stacking faults when the non-polar GaN substrate was with a thickness of 225 $\mu$ m. Particularly, the growth machine of the non-polar GaN substrate was similar to an epitaxially laterally overgrown GaN(ELOG), however, there were not any photolithography processes during the growth process of the GaN substrate. It was easy to form voids which were useful to release stresses. Presently, we can achieve the non-polar GaN substrate with a thickness of 225 $\mu$ m. We make sure that the maximum thickness of the non-polar GaN substrate will increase and the quality of the non-polar GaN substrate will be better in the future.

## 致謝

兩年的碩士生活很快就過去了，我能成長到現在的我，真的要感謝很多人。

首先要感謝的是我的指導教授李威儀博士。當初，找指導教授時，老師一開頭就對我說：你問我的問題我不會給你答案，但是我問你的問題你要給我答案。這是令我印象最深刻的一句話，同時也是幫助我成長最多的一句話，表面看起來雖然很簡單，背後卻是要培養我們獨立思考的能力。在論文完成的過程中，非常感謝老師在我遇到困難時，用引導式的提示幫助我渡過難關，真的是很特別的經驗。

再來要感謝四位博士班學長，振豪、奎銘、尹豪、彥顯，感謝奎銘、尹豪學長時常給我適當的實驗建議與理論知識。另外，也要感謝振豪、尹豪、彥顯學長在樣品製備上給我大力的支持，讓我順利完成論文研究。

感謝上一屆的學長姐，洪文、奎佑、瑩珈、文章，感謝你們在我剛進實驗室，什麼都在摸索的階段，耐心、不遺餘力得教導我們機台的操作，並且當我們在 paper 上遇到問題時，能給予適當的教導。

感謝川耘、子諒、諮宜、郁婷，在一起相處的兩年內，大家一起為論文努力，互相嬉鬧，互相加油打氣，我永遠不會忘記我們之間美好的回憶，也祝福你們在未來的工作上能一帆風順。

碩一的學弟們，常臨、彥甫、卓翰、則銘，接下來就要換你們表演了，希望你們實驗順利，並達成老師的目標。

最後要感謝永遠支持我的爸爸、媽媽、爺爺、奶奶以及家人們，沒有你們在精神上的加油打氣，我是無法成長到現在的我。尤其是我的爸爸和媽媽，從小到大，不管在生活上、在學業上、在道德觀念上等等，真的幫助我太多了，如果要用紙筆寫下我對爸爸和媽媽的感謝之言，那還真的是寫不完呢。

要感謝的人實在太多了，不如就謝天吧！

# 目錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
致謝 .....	iii
目錄 .....	iv
表目錄 .....	v
圖目錄 .....	vi
CH1. 緒論 .....	1
1-1. 非極性氮化鎵材料歷史介紹 .....	1
1-2. 研究動機與目的 .....	4
CH2. 實驗儀器介紹及實驗流程 .....	8
2-1. 氮化物氣相磊晶機台及原理 .....	8
2-2. 雷射剝離系統 .....	10
2-3. 實驗流程 .....	10
CH3. 量測分析儀器介紹 .....	13
3-1. 掃描式電子顯微鏡(SEM) .....	13
3-2. X光繞射儀(XRD) .....	14
3-3. 光激螢光光譜儀(PL) .....	15
3-4. 拉曼光譜儀(Raman) .....	17
CH4. 實驗結果討論 .....	19
4-1. 非極性氮化鎵表面形貌之探討 .....	19
4-1-1. 在高氮化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌之影響 .....	19
4-1-2. 在低氮化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌之影響 .....	21
4-2. 利用雷射剝離法製作非極性氮化鎵基板之研究 .....	23
4-3. 非極性氮化鎵基板再成長參數之探討 .....	27
4-3-1. 厚度對非極性氮化鎵再成長之影響 .....	27
4-3-2. 溫度對非極性氮化鎵再成長之影響 .....	39
4-3-3. 五三比對非極性氮化鎵再成長之影響 .....	44
CH5. 結論 .....	48
參考文獻 .....	49

## 表目錄

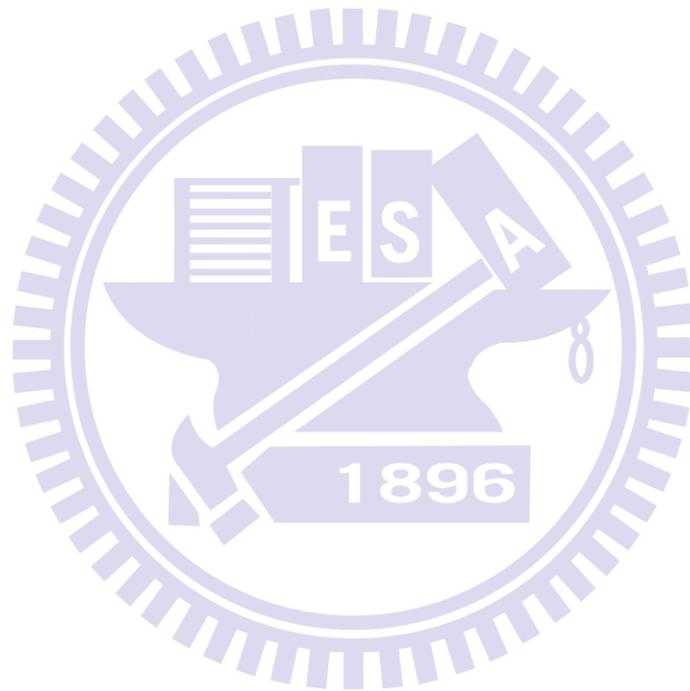
表 4-2-1. Laser Lift Off 前後之 PL peak 以及 PL 半高寬比較	24
表 4-2-2. Laser Lift Off 前後之 Raman peak 比較	25
表 4-2-3. Laser Lift Off 前後之 XRD 比較	25
表 4-2-4. XRD 之 $\omega$ 分量改變量	26
表 4-3-1-1. 正面及背面再成長比較表	28
表 4-3-1-2. 厚度與成長時間關係表	30
表 4-3-1-3. a-plane GaN 不同厚度之常溫 PL peak 表	34
表 4-3-1-4. a-plane GaN 不同厚度之低溫 PL NBE peak、半高寬、Intensity 表	35
表 4-3-1-5. a-plane GaN 不同厚度之低溫 PL BSF 半高寬、Intensity 表	35
表 4-3-1-6. a-plane GaN 不同厚度之 $E_2$ peak 表	38
表 4-3-2-1. a-plane GaN 不同溫度之常溫 PL peak 表	40
表 4-3-2-2. a-plane GaN 不同溫度之低溫 PL NBE peak、半高寬、Intensity 表	42
表 4-3-2-3. a-plane GaN 不同溫度之低溫 PL BSF 半高寬、Intensity 表	42
表 4-3-2-4. a-plane GaN 不同溫度之 $E_2$ peak 表	44
表 4-3-3-1. a-plane GaN 不同五三比之低溫 PL NBE peak、半高寬、 Intensity 表	45
表 4-3-3-2. a-plane GaN 不同五三比之低溫 PL BSF 半高寬、Intensity 表	45
表 4-3-3-3. a-plane GaN 不同五三比之 $E_2$ peak 表	47

## 圖目錄

圖 1-1-1. 使用 HVPE 成長約 $50\ \mu\text{m}$ 的 a-plane 氮化鎵薄膜之 Nomarski	1
圖 1-1-2. a-plane 氮化鎵成長於 r-plane 藍寶石基板上之 V-defect 圖	2
圖 1-1-3. 以 HVPE 成長 $1\text{cm}$ c-plane 氮化鎵厚膜	3
圖 1-1-4. $10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 非極性氮化鎵基板	3
圖 1-2-1. 氮化鎵極性面、半極性面、非極性面之示意圖	4
圖 1-2-2. 氮化鎵材料極性與非極性面所造成能帶結構圖	5
圖 1-2-3. 成長 a-plane GaN substrate 之示意圖	6
圖 2-1-1. 水平式氫化物氣相磊晶機台示意圖	8
圖 2-1-2. 水平式氫化物氣相磊晶機台剖面圖	9
圖 2-2-1. 雷射剝離系統示意圖	10
圖 2-3-1. 成長 a-plane GaN/HLH-AlN 的結構示意圖	10
圖 2-3-2. 成長 a-plane GaN substrate 之示意圖	11
圖 3-1-1. 掃描式電子顯微鏡示意圖	13
圖 3-2-1. X 光繞射儀之示意圖	14
圖 3-2-2. 布拉格反射示意圖	15
圖 3-3-1. 光激螢光光譜儀光路示意圖	16
圖 3-3-2. 能帶躍遷過程示意圖	17
圖 4-1-1-1. 在溫度為 $1000^\circ\text{C}$ 、壓力為 $933\text{mbar}$ 、五三比為 50、 $\text{HCl}$ 流量為 $40\text{sccm}$ 、 純氫氣的環境下，非極性氮化鎵表面形貌 SEM 圖	19
圖 4-1-1-2. 在高氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之 SEM 圖	20
圖 4-1-1-3. 在高氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之常溫 PL peak 圖	21
圖 4-1-2-1. 在低氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之 SEM 圖	22

圖 4-1-2-2. 在低氯化氫流量下,溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之常溫 PL peak 圖 .....	23
圖 4-2-1. Laser Lift Off 前後比較之常溫 PL 圖.....	24
圖 4-2-2. Raman Shift 示意圖.....	25
圖 4-2-3. 使用 XRD 測量翹曲度示意圖 part1 .....	26
圖 4-2-4. 使用 XRD 測量翹曲度示意圖 part2 .....	26
圖 4-2-5. XRD $\omega$ 分量改變量對應基板翹曲之方向 .....	27
圖 4-3-1-1. 用來再成長的 a-plane GaN 基板之 SEM 圖 .....	28
圖 4-3-1-2. 背面再成長之 XRD theta 2 theta 圖.....	29
圖 4-3-1-3. 厚度對成長時間關係圖 .....	30
圖 4-3-1-4. a-plane GaN(厚度=70um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖 .....	30
圖 4-3-1-5. a-plane GaN(厚度=130um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖.....	31
圖 4-3-1-6. a-plane GaN(厚度=175um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖.....	31
圖 4-3-1-7. a-plane GaN(厚度=225um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖.....	32
圖 4-3-1-8. a-plane GaN 不同厚度之常溫 PL 圖 .....	33
圖 4-3-1-9. 文獻之變溫 PL 圖.....	33
圖 4-3-1-10. PL peak 以及半高寬對厚度之關係圖 .....	33
圖 4-3-1-11. a-plane GaN 不同厚度之低溫 PL 圖(10K).....	34
圖 4-3-1-12. NBE peak、半高寬、Intensity 對厚度之關係圖 .....	35
圖 4-3-1-13. BSF 半高寬、Intensity 對厚度之關係圖.....	35
圖 4-3-1-14. $E \perp c$ 與 $E \parallel c$ 之低溫 PL 圖.....	36
圖 4-3-1-15. a-plane GaN 不同厚度之 Raman 圖.....	38
圖 4-3-1-16. $E_2$ peak 對厚度之關係圖.....	38
圖 4-3-2-1. a-plane GaN 不同溫度之常溫 PL 圖.....	39
圖 4-3-2-2. PL peak 以及半高寬對溫度之關係圖 .....	40
圖 4-3-2-3. a-plane GaN 不同溫度之低溫 PL 圖(10K) .....	41
圖 4-3-2-4. NBE peak、Intensity 對溫度之關係圖 .....	41

圖 4-3-2-5. BSF 半高寬、Intensity 對溫度之關係圖·····	42
圖 4-3-2-6. a-plane GaN 不同溫度之 Raman 圖 ·····	43
圖 4-3-2-7. E <sub>2</sub> peak 對溫度之關係圖·····	43
圖 4-3-3-1. a-plane GaN 不同五三比之低溫 PL 圖(10K)·····	44
圖 4-3-3-2. NBE peak、Intensity 對五三比之關係圖·····	45
圖 4-3-3-3. BSF 半高寬、Intensity 對五三比之關係圖·····	45
圖 4-3-3-4. a-plane GaN 不同五三比之 Raman 圖·····	46
圖 4-3-3-5. E <sub>2</sub> peak 對五三比之關係圖 ·····	46



# 第一章 緒論

## 1-1. 非極性氮化鎵材料歷史介紹

在 2002 年時,美國 UCSB 的 DenBaars 及 Speck 等人開始投入非極性材料的發展,利用 MOCVD 率先成長了 a-plane 氮化鎵薄膜於 r-plane 藍寶石基板,再將樣品利用穿透式電子顯微鏡(TEM)及原子力顯微鏡(AFM)分析薄膜品質,觀察到 a-plane 氮化鎵的螺旋差排(Treading Dislocations, TDs)高達了  $2.6 \times 10^{10} \text{cm}^{-1}$ ,還有大量的疊差(Sacking Faults, SFs)ne 氮化鎵則只有  $10^7 \sim 10^8$  數量級的差排數量,由原子力顯微鏡(AFM)的結果可以觀察出表面看起來十分不平整,由於有大量的差排穿遂至表面造成有許多的孔洞分佈,由於大量的缺陷捕獲可發光的載子,因此這樣子的薄膜品質很難具有良好的發光效率,即使理論上非極性的特性相較極性面而言是具有較佳的電子電洞復合率。[1]

Nakamura 博士於2003年在UCSB 和Speck 及DenBaars 等人合作研究利用HVPE 成功成長了約  $50 \mu\text{m}$  的 a-plane 氮化鎵薄膜,但由TEM 的進一步分析,發現依然沒有辦法克服上列問題,差排密度(Dislocation Density, DD) 還是高達  $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 。[2]

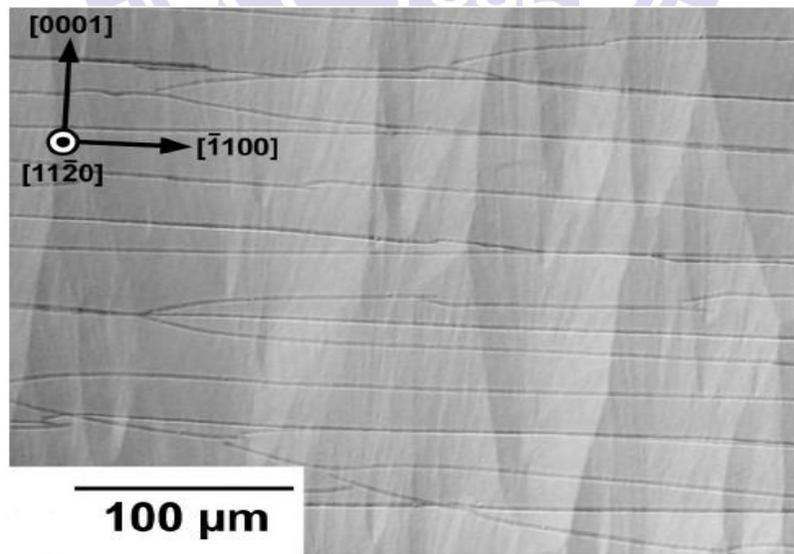


圖1-1-1. 使用HVPE成長約  $50 \mu\text{m}$  的 a-plane 氮化鎵薄膜之Nomarski [2]

同年的Speck 等人於Journal of Applied physics 中發表了一篇有關a-plane GaN 成長在r-plane 藍寶石基板的文章,這篇文章中利用了掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)及會聚電子束繞射技術(CBED)來探討,分析難以成長 a-plane 氮化鎵於r-plane 藍寶石基板的原因,他們發現a-plane 氮化鎵在c 方向及m 方向成長速率並不同,且在c 方向上Ga face 的成長速率又比N face 端快了將近四倍,因此造成表面難以平整,且差排數量相當多。而典型在c-plane 所成長的V-defect,在這個方向也已經改變原有的型態,而變為橫躺在生長平面上的V-defect,主要由兩個斜面{10-11}構成。[3]

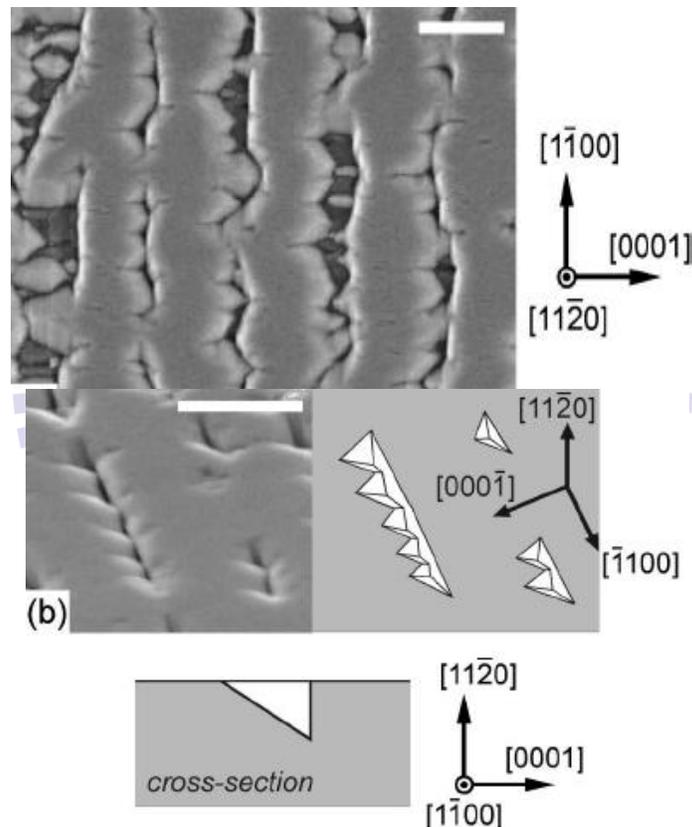


圖1-1-2. a-plane氮化鎵成長於r-plane藍寶石基板上之V-defect圖[12]

因此,開始有研究團隊開始製作特殊結構或是製程步驟來降低差排數量。第一位利用側向成長的方式降低在非極性面成長的缺陷是 Cracem 等人於 2002 年以 MOCVD 方式來達成。[4]

於 2003 年時, Haskell 發表一篇在 APPLIED PHYSICS LETTERS 的文章提出利用 HVPE 在 ELOG 結構上側向成長 a-plane 氮化鎵,開設的光罩為沿著 M 軸方向的

條狀圖樣，發現在 wings 的區域，差排密度(Dislocation Density, DD)從 $\sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$  降至  $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ ，疊差密度也從 $\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$  降至  $3 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 。[5]

於2006 UCSB 團隊發表在APPLIED PHYSICS LETTERS期刊上的結果指出用 sidewall ELOG 方式以MOCVD 成長在r-sapphire 的非極性氮化鎵薄膜，發現用這種方法成長所產生的TD $\sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ ，SFs 為 $\sim 10^3 \text{cm}^{-1}$ ，此項發現為目前為止，TD和SFs同時可以降至最低的文獻。[6]

由於受限於材料本身成長不利的影響，使用ELOG 技術又會增加製程困難度及提高成本，因此許多團隊亦投入如何藉由不同的成長方式來改善這些非極性材料。於2005 年日本Fujitsu 等人在JJAP 發表了利用雙層緩衝層來減少氮化鎵與基板晶格不匹配的問題，並比較兩種不同的結構之結果與差異發現雙層緩衝層對與降低TD 的確有相當的幫助。[7]

另外，日本Fujitsu 等人將r-plane 藍寶石基板斜切不同角度，並發現a-plane 氮化鎵 在0.5 度下的斜切角成長會具有較佳的表面粗糙度。而螺旋差排利用雙層緩衝層可以有效抑制達到 $5.5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，且疊差密度也減少至 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 。[8]



圖1-1-3. 以HVPE成長1cm c-plane 氮化鎵厚膜[9]

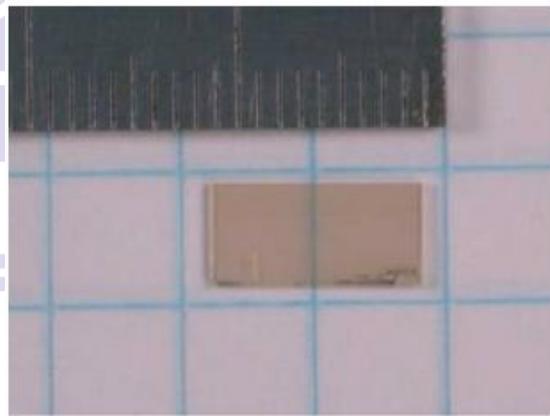


圖1-1-4. 10mm x 5mm非極性氮化鎵基板[9]

於2008年，美國Hanser等人在Journal of Crystal Growth發表以HVPE成長 c-plane 氮化鎵厚膜達1cm，接著沿 $\langle 11-20 \rangle$ 方向切出a-plane 氮化鎵，發現 $\langle 0001 \rangle$ 與 $\langle 10-10 \rangle$ 方向差異性極低，且FWHM 幾乎都小於 $0.05^\circ$ ，但是唯一的缺點是面積過小，離量產的目標還有一段距離。[9]

## 1-2. 研究動機與目的

發光二極體已經漸漸取代傳統含重金屬汞的日光燈管以及發光效率較低的白熾燈泡，其優勢有體積小、發光效率高、耗電少、壽命長等，但是目前為止還不能大量普及的原因之一，是白光發光二極體的技術還不夠成熟。白光是由紅光、藍光、綠光三種光所組成，所以白光發光二極體是由紅、藍、綠二極體組成，紅光發光二極體發展歷史最悠久，發光效率也很高；但是藍綠光二極體，因為材料的緣故，發展較紅光慢，發光效率成長趨勢卻比紅光快許多，但因為還不夠成熟，因此，目前的白光發光二極體多以藍光LED 激發螢光粉發出互補黃色光來達到白色光的效果。

氮化鎵是藍綠光發光二極體的材料之一，然而目前技術還不夠成熟的原因，主要是找不到適合的基板來成長氮化鎵，造成現今兩大難題分別為晶格常數不匹配(Lattice Mismatch)與熱膨脹係數差異(Thermal Expansion Coefficient)。

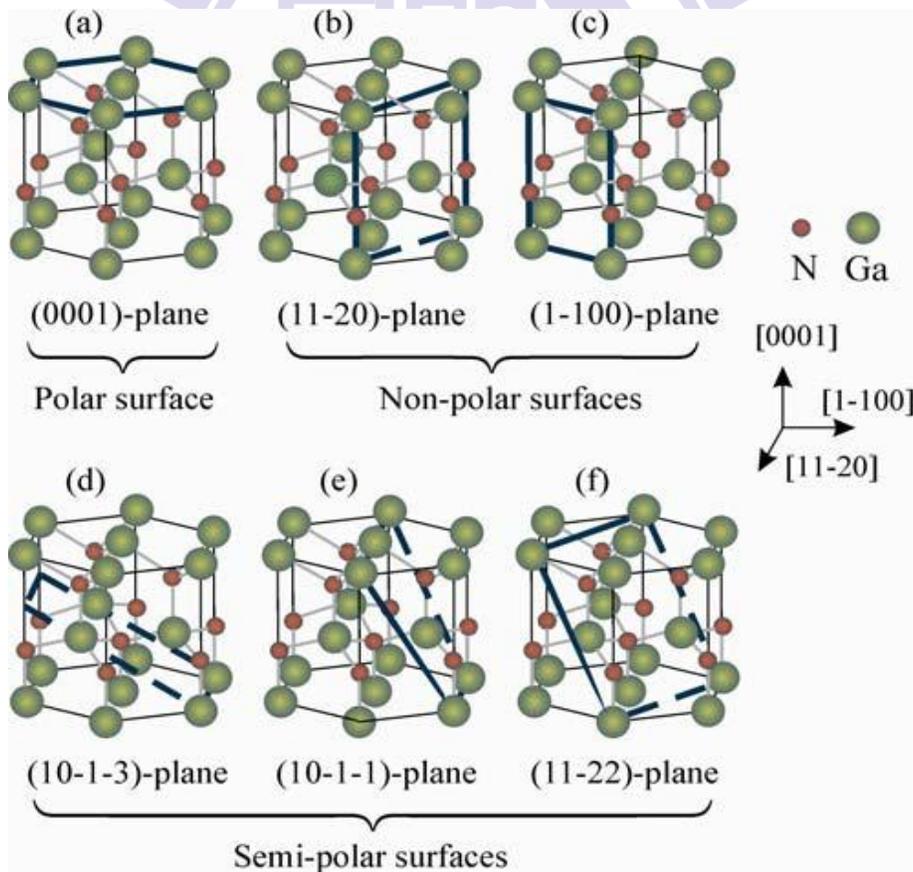


圖 1-2-1. 氮化鎵極性面、半極性面、非極性面之示意圖[10]

氮化鎵由晶格結構排列可分為三種晶格面，分別為極性面(Polar Plane)、半極性面(Semi-Polar Plane)、非極性面(Non-Polar Plane)。極性面指的是c-plane，半極性面指的是 $\langle 10\bar{1}\bar{3}\rangle$ -plane、 $\langle 10\bar{1}\bar{1}\rangle$ -plane等，非極性面指的是a-plane、m-plane。極性主要由兩種原因形成，第一種是因為藍寶石基板和氮化鎵晶層間因為晶格不匹配所產生的晶格形變，這個形變將會產生單位晶格內靜電場不等於零而產生電場，此為壓電效應所產生的壓電場(Piezoelectric Field)。第二種原因是當元件形成時，饋入電流的方向與氮化鎵晶格中三五族原子排列是平行的結果，造成電子流會感受到晶格內額外自發性的電場。這種電場將會使得電子電洞對的能帶結構產生扭曲變形，於是將原本具有直接能隙(direct bangap)的氮化鎵材料變成非直接能隙(indirect band gap)。以上兩者合稱為內建電場的效應會將傳導帶的電子與價電帶的電洞侷限在各自能帶空間的不同位置而形成所謂的量子侷限史塔克效應(quantum confinement stark effect: QCSE)。

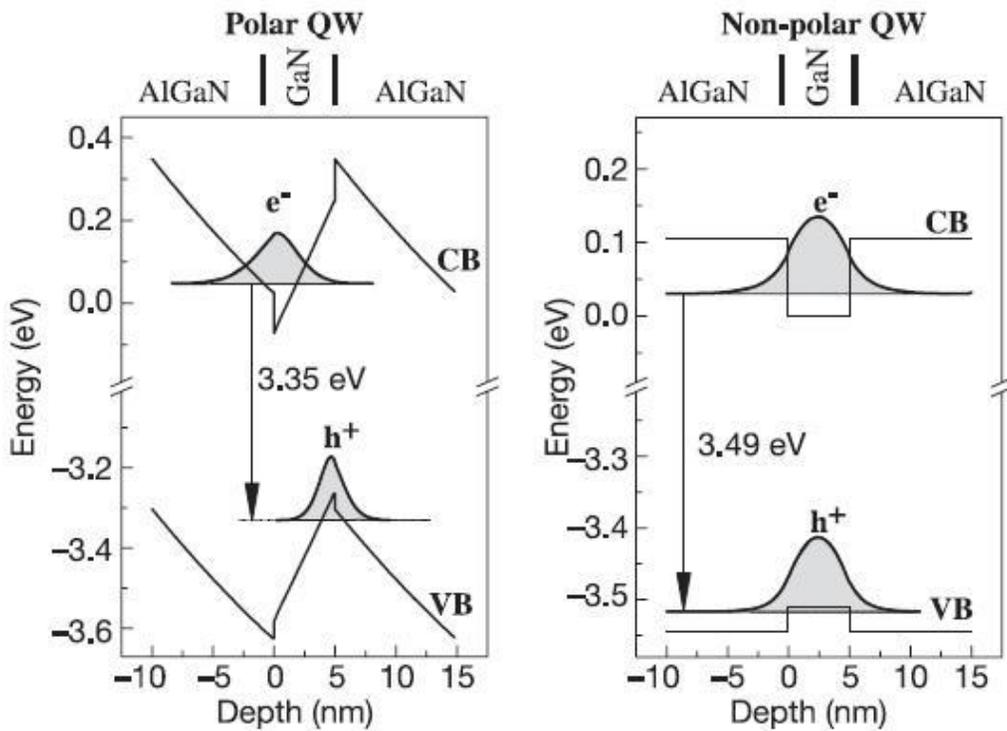


圖 1-2-2. 氮化鎵材料極性與非極性面所造成能帶結構圖[11]

以極性與非極性氮化鎵材料為基板所製作出來的AlGaIn/GaN/AlGaIn 量子井結構 (Multiple Quantum Well)當例子，如圖1-2-2，可以很明顯的看到以極性氮化鎵材料為基板所成長的量子井，因為受到量子侷限史塔克效應，量子井開始彎曲，使得在傳導帶(Conduction Band)中的電子與價帶中 (Valence Band)的電洞波函數重疊機率變低許多，造成發光效率不好，然而，以非極性氮化鎵材料為基板所成長的量子井沒有這個問題，這也是本論文為何要成長非極性氮化鎵基板的主要動機。

本論文主要目的是在已經有MOCVD成長的a-plane氮化鎵模版上，利用HVPE繼續成長a-plane氮化鎵薄膜，並使用雷射剝離系統(Laser Lift Off)將a-plane氮化鎵與藍寶石基板分離，接著使用HVPE再成長a-plane氮化鎵到一定厚度，形成a-plane氮化鎵基板。流程圖如下：

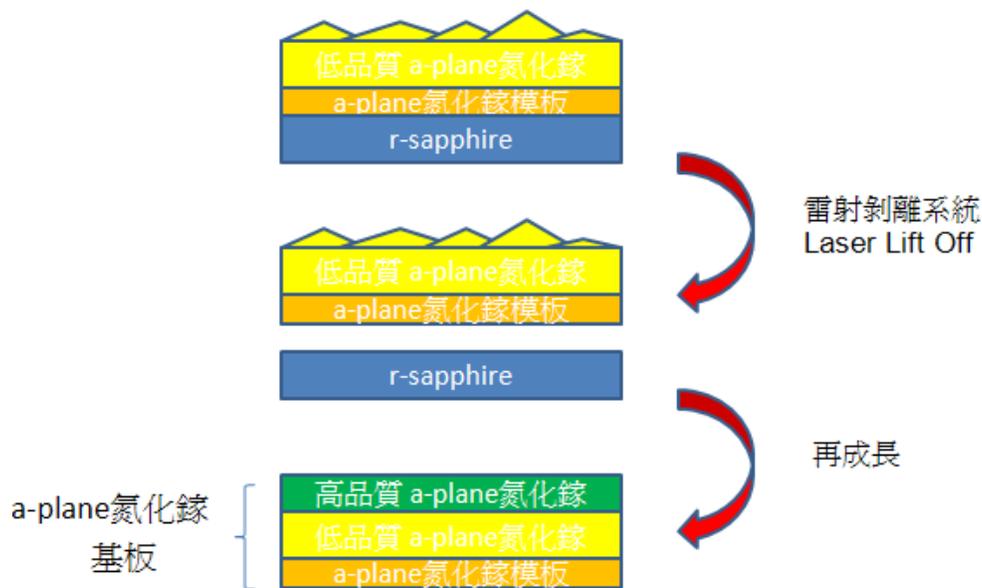


圖 1-2-3. 成長 a-plane GaN substrate 之示意圖

a-plane 氮化鎵模版是使用 MOCVD 成長出 a-plane GaN/HLH-AlN /r-sapphire 的結構。在 a-plane 氮化鎵模版上，想要成長較厚 a-plane 氮化鎵，必須依賴大量的缺陷來釋放應力，結果只能得到低品質 a-plane 氮化鎵；換句話說，想要得到高品質的 a-plane 氮化鎵，缺陷必然比較少，應力會比較不容易釋放，得到 a-plane 氮化鎵的厚度相對比較薄。因此，第一步驟中，利用 HVPE 在 a-plane 氮化鎵基板上盡可能的成長出最大厚度的低品質 a-plane 氮化鎵，大約 75um，經過雷射剝離系統

後，選擇較粗糙的氮化鎵面再成長出最大厚度的高品質 a-plane 氮化鎵。由於高品質 a-plane 氮化鎵是在 a-plane 氮化鎵基板上成長，而不是在 r-plane 藍寶石基板上，因此，在最後降溫階段，不會因為 a-plane 氮化鎵與 r-plane 藍寶石基板的熱膨脹係數不同而碎裂。在之前 a-plane 氮化鎵基板的文獻中，由於面積過小的問題，沒有商業量產化，本論文中的 a-plane 氮化鎵基板尺寸已達 12mm x 12mm 之正方形，期待本實驗室在未來可以研究出更大尺寸的 a-plane 氮化鎵基板。

成長 a-plane 氮化鎵的過程中，由於材料本身的特性，必須克服下列幾點：

### 1. in-plan 成長速率差異

根據論文及實驗結果得知 a-plane 氮化鎵在成長過程中，縱向成長速率與兩種側向成長速率均不相同，從實驗結果，發現各個面的成長速率依大小順序排列，分別是 a-plane、+c-plane、m-plane、-c-plane，造成成長速率差異的主要原因是表面自由能(surface energy)、擴散長度(diffusion length)以及不同成長環境下製成氣體吸附與脫附的速率。根據論文，+c-plane 與 -c-plane 成長速率最大可相差 10 倍，造成 a-plane 氮化鎵表面看起來像一層一層疊起來。

### 2. 高線缺陷密度(Threading Dislocation Density)與高面缺陷密度(Basal Stacking Fault Density)

線缺陷的產生主要是源自於磊晶層與基板之間的晶格不匹配所造成的結果，磊晶的過程中若有遇到差排、線型空缺或是晶格旋轉排列則會造成不同種類的缺陷產生，因此只要是異質磊晶的過程就會產生線缺陷的影響，這在非極性氮化鎵薄膜的成長當中也有同樣的情況。而且在非極性面的磊晶過程中還會有大量出現的面缺陷，像是 BSFs(I)、BSF(II)、PSFs 其產生的原因最主要的影響因子仍是指向 in-plan 的成長速率不同所主導[13]

### 3. a-plane 氮化鎵基板之翹曲(bowing)程度

a-plane 氮化鎵基板翹曲可能原因是由於在上層與下層的缺陷密度不同，缺陷會把晶格間的距離拉開，造成缺陷多的區域晶格間距離較缺陷少的區域大。如何改善翹曲對成長 a-plane 氮化鎵的影響，是必須克服的課題。

## 第二章 實驗儀器介紹及實驗流程

### 2-1. 氮化物氣相磊晶機台及原理

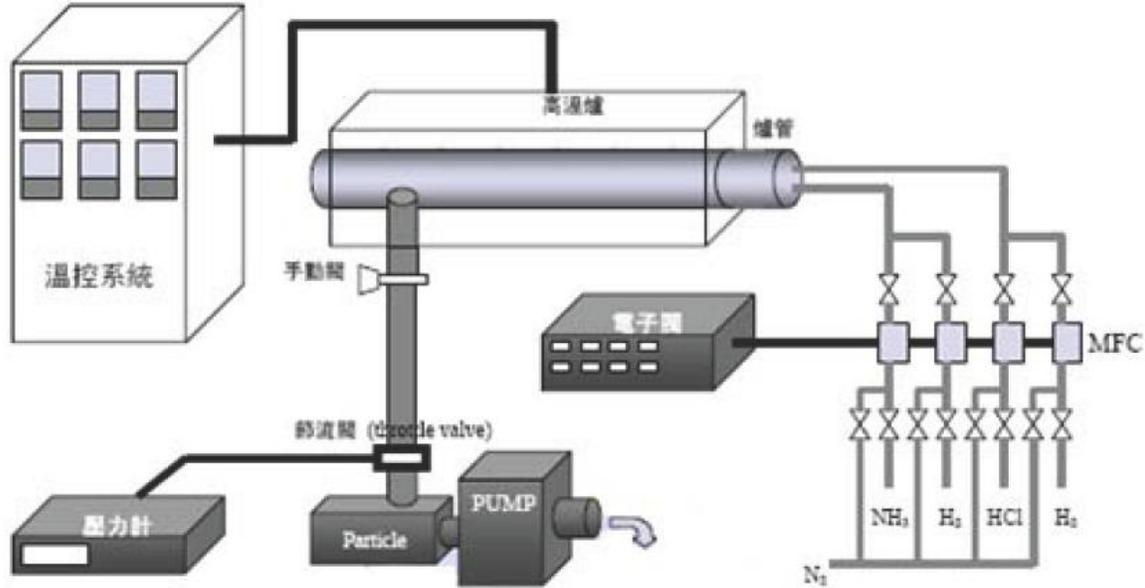


圖 2-1-1. 水平式氮化物氣相磊晶機台示意圖

本論文內的實驗，大都使用水平式氮化物氣相磊晶機台成長 a-plane 氮化鎵，如上圖所示，主要可分為幾個部分介紹：

#### 1. 氣體管路系統

實驗機台內，主要分成三條管路，分別是外管、上管、下管。外管連接石英管，無論在實驗或是待機狀態，一直有氮氣通入外管，主要目的是維持氣體流場穩定。上管及下管分別連接反應爐。實驗製程氣體有氮氣、氫氣、氨氣、氯化氫，氯化氫會經由上管與金屬鎵反應形成氮化鎵，氨氣則由下管注入，最後再反應區與氮化鎵反應生成氮化鎵，並沉積於基板上。氮氣與氫氣均會通入上、下管，目的也是為了平衡穩定流場。這些氣體均由質量流量控制器(Mass Flowing Controller MFC)精準控制氣體流量。

#### 2. 溫度控制系統

加熱系統大至可分為六區，均利用碳化矽(SiC)加熱，這種材料最大的優點在於可以很迅速的加熱到目標溫度，但是由於石英管的熔點在  $1200^{\circ}\text{C}$ ，因此，實驗溫度最高不超過  $1100^{\circ}\text{C}$ 。第一區是 source 區，此區域內放有金屬鎵，為了維持金屬鎵較好

的蒸氣壓，所以 source 區通常固定在 850°C，第二到五區為製程反應區，溫度由實驗而定，操作溫度在 950°C~1100°C，第六區不參與任何反應，溫度固定在 950°C。

### 3. 冷卻水系統

本實驗室操作溫度在 950°C~1100°C 之間，但是機台周圍組件，除了石英管之外，均可能因為受到高溫的影響而損壞，所以必須通過冷卻水系統來降溫。

### 4. 真空系統

壓力對於磊晶系統是一個重要的參數，如何調控壓力將是個重要的關鍵。由於水平式氮化物氣相磊晶機台對真空度要求不高，所以使用一台幫浦進行抽氣，並透過調控節流閥(Throttle Valve)控制壓力大小。因為製程副產物氯化銨在管路末端較低溫度的區域會產生，並沉積於管壁上，造成真空度變差，因此，必須定期清洗以保持真空度。

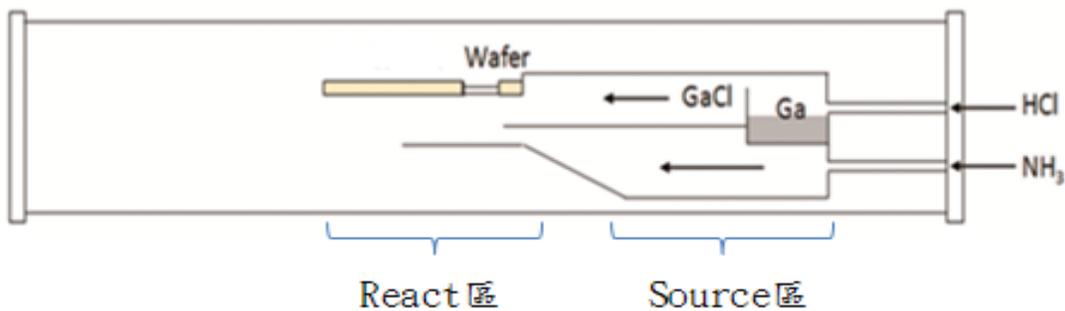
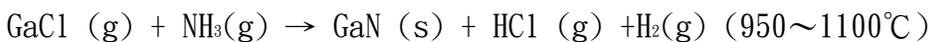
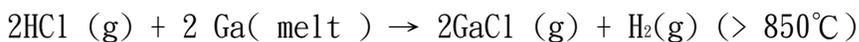


圖 2-1-2. 水平式氮化物氣相磊晶機台剖面圖

由於金屬鎵無法直接和氮氣反應產生氮化鎵，所以必須透過氯化氫的幫助。一開始在上管 Source 區通入氯化氫氣體，與金屬鎵反應生成氯化鎵，之後在反應區與下管的氮氣反應成氮化鎵，沉積於基板上。反應式如下：



## 2-2. 雷射剝離系統

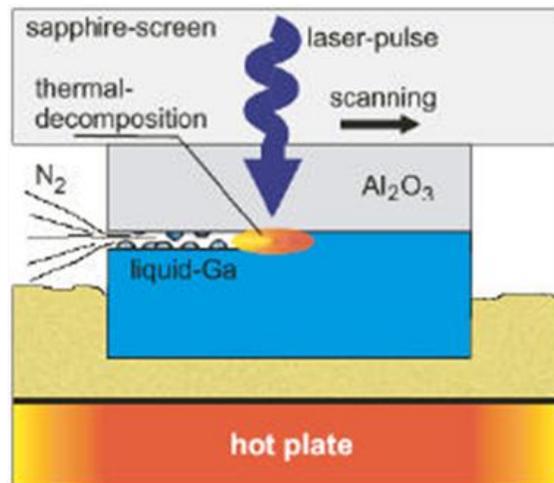


圖 2-2-1. 雷射剝離系統示意圖

上圖所示為雷射剝離製程示意圖，雷射剝離技術1998年由W. S. Wong. 等人應用在光電元件上，他們利用雷射由藍寶石(Sapphire)面入射，而大部分的雷射能量被吸收於氮化鎵緩衝層(GaN Buffer Layer)與藍寶石之界面上，最後此界面於雷射能量的照射下，溫度可高達1000°C，在此熱能之作用下，氮化鎵將被分解為氮氣及金屬鎵，其化學式為：



，因此達到氮化鎵與藍寶石基板剝離的目的。

## 2-3. 實驗流程

首先，我們使用 MOCVD 在 r-sapphire 成長 a-plane GaN/HLH-AIN 的結構，大約 2um，示意圖如下：

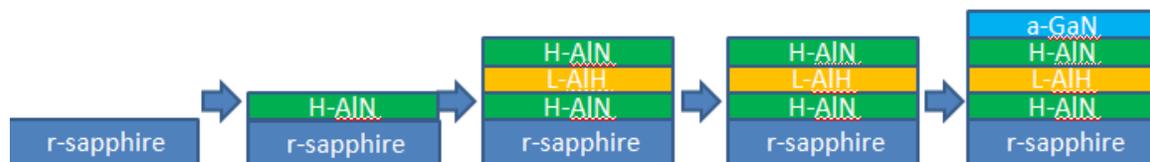


圖 2-3-1. 成長 a-plane GaN/HLH-AIN 的結構示意圖

接著分成三步驟，分別是在 a-plane GaN/HLH-AlN 的結構(a-plane GaN template) 上繼續成長 a-plane GaN、使用雷射剝離系統將 a-plane GaN 與 r-sapphire 分開、在 a-plane freestanding GaN 上再成長 a-plane GaN。流程圖如下：

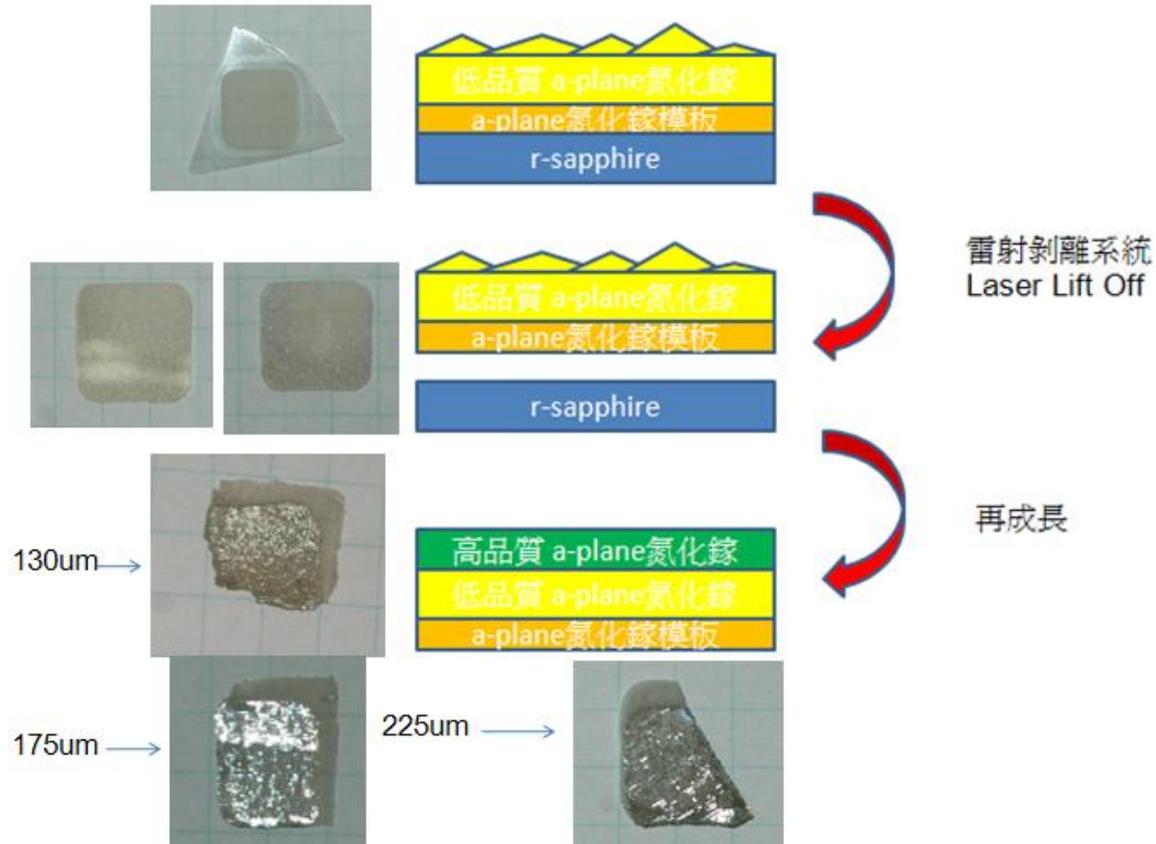


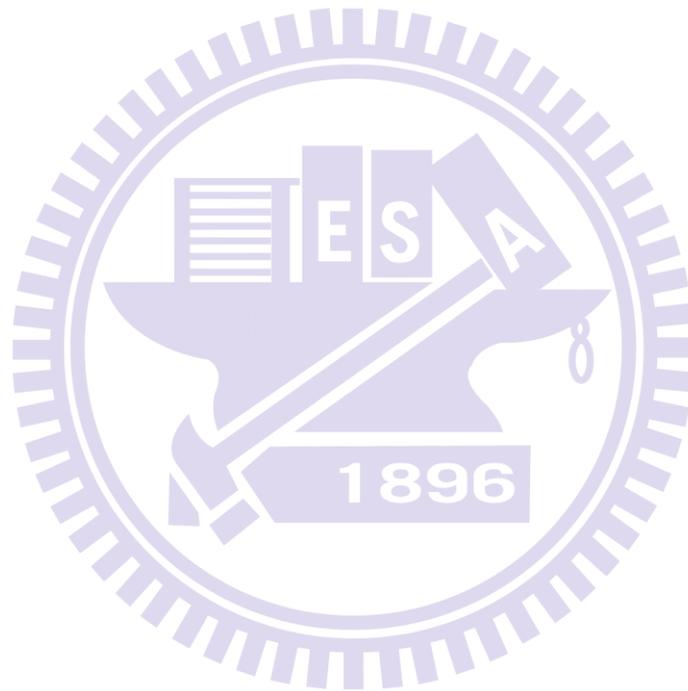
圖 2-3-2. 成長 a-plane GaN substrate 之示意圖

之所以會使用這三種步驟來成長 a-plane GaN substrate，主要是因為在 a-plane GaN template 上成長 a-plane GaN 的過程中，由於應力過大以及與 r-sapphire 熱膨脹係數差異的問題，大約長至 80um 左右，樣品會破裂，如果成長更高品質的 a-plane GaN，可能超過 50um 就會碎裂。因此，為了得到 150um 以上的 a-plane GaN，選擇這三種步驟來成長。

在上面的流程圖中，左邊的五張圖是各階段的樣品圖。在第一個步驟，一開始是使用六分之一的 a-plane GaN template，由於機台設計的關係，成長完 a-plane GaN 後，r-sapphire 側面以及背後會有 GaN coating。sapphire 側面有 coating 會造成在雷射剝離後，a-plane freestanding GaN 邊緣會黏著在 sapphire 上。

sapphire 背後有 coating 會使穿透 sapphire 的雷射能量減少，造成介面 a-plane GaN 解離不完全。因此，選擇在六分之一的 template 上，成長 12mm x 12mm 的大小，如此一來，可避免在 r-sapphire 側面以及背後有 GaN coating 。

在第一步驟中，會使用偏 3D 成長的方式，成長約 75um 的 a-plane GaN，超過 75um，樣品會碎裂，之所以會長至厚度最大極限，因為如果厚度太小，a-plane freestanding GaN 很容易在雷射剝離的過程中碎裂。



## 第三章 量測分析儀器介紹

### 3-1. 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡是一般於奈米尺度下廣泛且技術成熟的量測工具，它集合樣品製備容易、高放大倍率、景深大、高解析度等優點於一身。SEM的放大倍率可輕易達到10000X以上，而傳統光學顯微鏡最大倍率只有1500X，景深大這個優點可以清晰觀察到物質表面的三度立體空間影像。

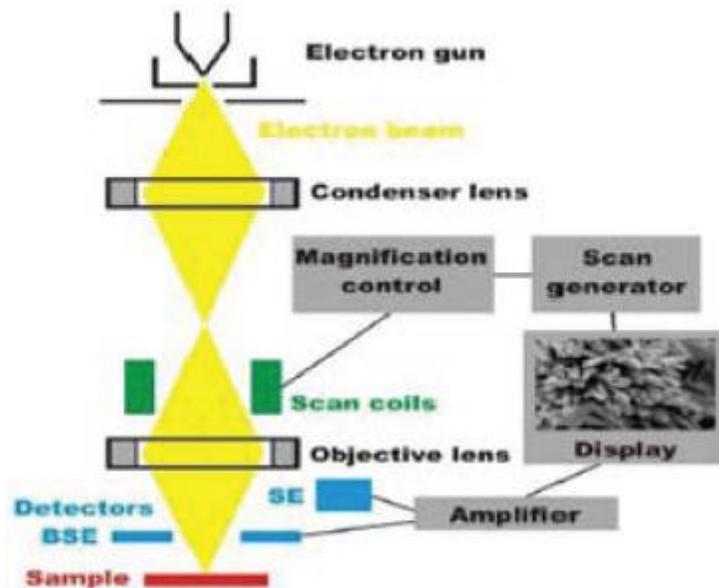


圖3-1-1. 掃描式電子顯微鏡示意圖

上圖是掃描式電子顯微鏡的示意圖，它的工作原理是以15keV的高能電子束通過不均勻磁場的磁透鏡組將電子束聚焦並打在試片上，經由電子與材料中原子的碰撞，產生散射的電子，再與離原子核較遠的電子碰撞而產生二次電子，影像偵測器最主要就是擷取該訊號來產生表面的影像，影像的景深與解析度分別為15mm與1.5nm。而維持高真空環境的裝置主要有三個部分，分別是電子槍與磁透鏡的三組離子幫浦 (ion pump)，試片腔體式的擴散幫浦(diffusion pump)，以及試片置入緩衝腔室的旋轉幫浦(rotary pump)。在越高真空環境與導電度越好且無揮發性及磁性的sample表面才有越好的試片影像，因為導電度較差的試片(最主要是白金度的時間不夠長或是碳膠帶沒有貼緊於載具上)會使得其表面累積電荷而影響成像品質，而有揮發性或是磁性的物質則其可能揮發的物質會吸附在腔體內壁進而影響真空度。因此，放進

掃描式電子顯微鏡腔體前，會用丙酮、IPA震3分鐘，再使用氮氣槍清潔sample表面。

### 3-2. X光繞射儀(XRD)

X光繞射儀的操作模式有很多種，常用的模式有 $\omega$ - $2\theta$  scan 以及 $\omega$ -scan。 $\omega$ - $2\theta$  scan主要用來判斷成長出的薄膜是否為單晶結構， $\omega$ -scan則是判斷薄膜品質好壞，X光繞射儀之示意圖如下：

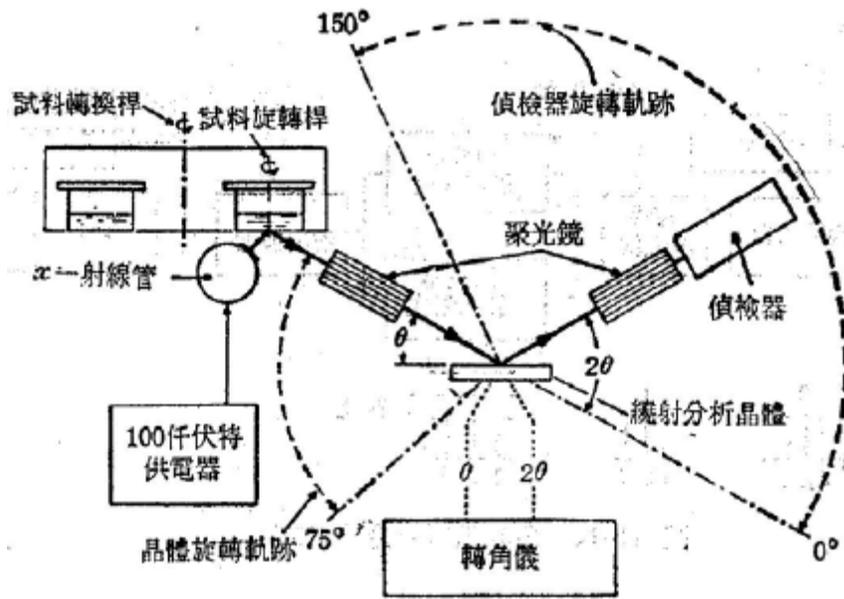


圖 3-2-1. X 光繞射儀之示意圖

X光繞射分析儀的構造大致上可分為X光光源、電源產生器、測向旋轉裝置、X光射線偵測器 (detector) 及電腦自動控制等部份。測向旋轉裝置主要有三軸旋轉機制，可以利用三個方向的旋轉到各晶格面 (hkl) 的法線向量 ( $n_{hkl}$ ) 是與入射光及繞射光在同一平面上 (滿足第一個條件)。X光射線偵測器的位置，必須設計一個與 $\omega$ 軸共圓心的 $2\theta$ 環。每當 $\omega$ 軸旋轉 $\theta$ 角時，偵測器就必須旋轉 $2\theta$ 的角度。電荷偶極偵測器 (CCD) 是利用金屬氧化半導體電容物質造成電荷儲存的能力，X光光子經由鈹窗進入，經由尖錐光纖聚焦而傳送到 CCD 晶片中。在 CCD 晶片中，光子就轉換成電子訊號儲存起來。最後的曝光過程中，CCD 晶片區域內的電荷就會被依

序讀出、處理，並顯示出來，其好處是收集數據速度快，且測向裝置不再需要三個軸，單軸或是雙軸均可。

X 射線的波長在  $10^{-8}\text{cm}$  ( $1\text{\AA}$ ) 附近，穿透力大，空間解析度高，利用此光源可以做各種的分析。由於在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在一組平行結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，即符合布拉格公式 (Bragg's law) 的關係：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

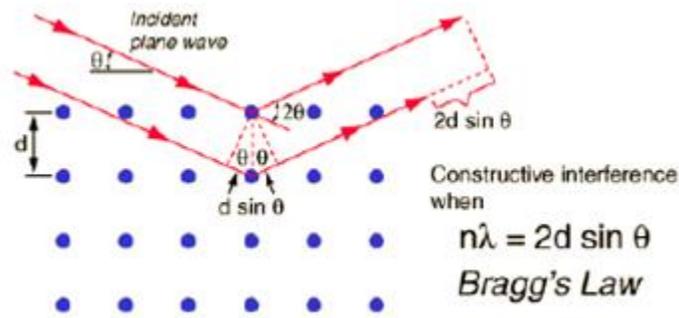


圖3-2-2. 布拉格反射示意圖

其中， $d$  為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， $\theta$  為入射光與平面的夾角， $\lambda$  為 X 光源的波長， $n$  為任意整數。當光程差是  $\lambda$  的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非  $\lambda$  之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期繞射峰另在特定的  $\theta$  產生。為滿足 Bragg 繞射公式，必須滿足下列兩個條件。第一、入射光、繞射光與晶體平行面之法線這三個向量需在同一平面。第二、欲測面的法線平分入射光與繞射光的夾角。

### 3-3. 光激螢光光譜儀(PL)

本論文中，我們利用光激螢光光譜儀來觀測 a-plane 氮化鎵薄膜的主峰值、yellow band 等，並利用這些數值分析薄膜品質的好壞。常見的光激發螢光系統，如圖 3-3-1 所示，所使用的激發光源為連續藍光氦鎘雷射 (Helium-Cadmium Laser)，其主要波長為  $325\text{nm}$ ，無特殊極化方向的多模態雷射，雷射平均輸出功率為  $30\text{mW}$ ，雷射

光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為5公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約為0.3mm，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前的另一個焦距為15公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。收光所使用的光譜儀內含三種光柵，其每毫米上的條紋密度分別為1200、1800、300 條，條紋密度為1200 的光柵較適用於藍光的量測範圍，條紋密度為1800 的光柵較適用於黃光的量測範圍。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，並在光譜儀入光口處放置一濾鏡，將波長為360nm 以下的光全部濾除，而光譜儀的出光口處採用電荷耦合元件(Charge Couple Device, CCD) 來當光偵測器。

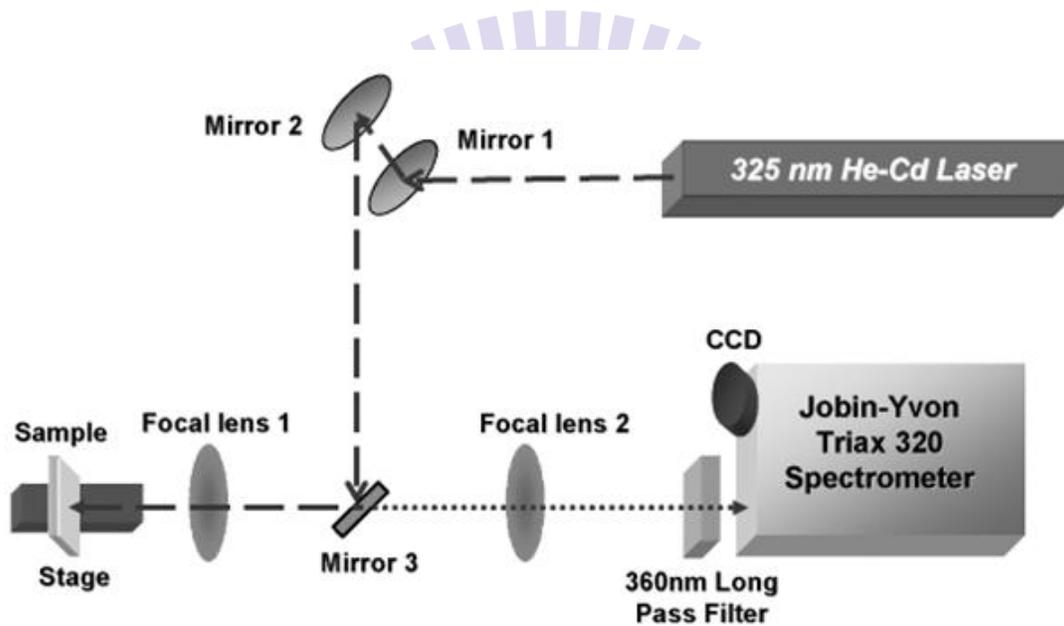


圖 3-3-1. 光激螢光光譜儀光路示意圖

螢光(Luminescence) 是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高的能態，亦可從價帶，遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟：(1) 激發，(2) 熱平衡，(3) 再復合。入射光產生的電子電洞對(electron-hole pairs)，

經由熱平衡分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過程產生吸收。當入射光(電磁輻射) 照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，如下圖3-3-2，是典型的能帶躍遷過程。

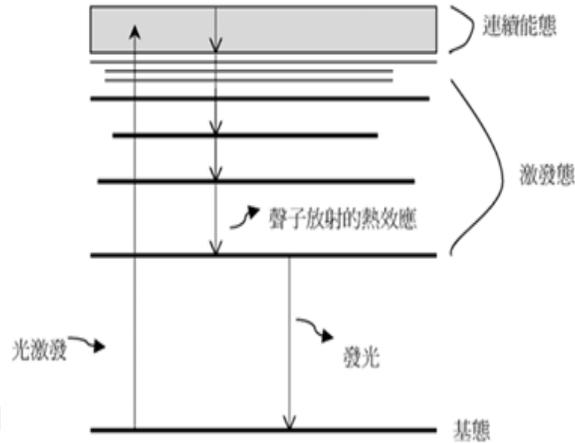


圖3-3-2. 能帶躍遷過程示意圖

### 3-4. 拉曼光譜儀(Raman)

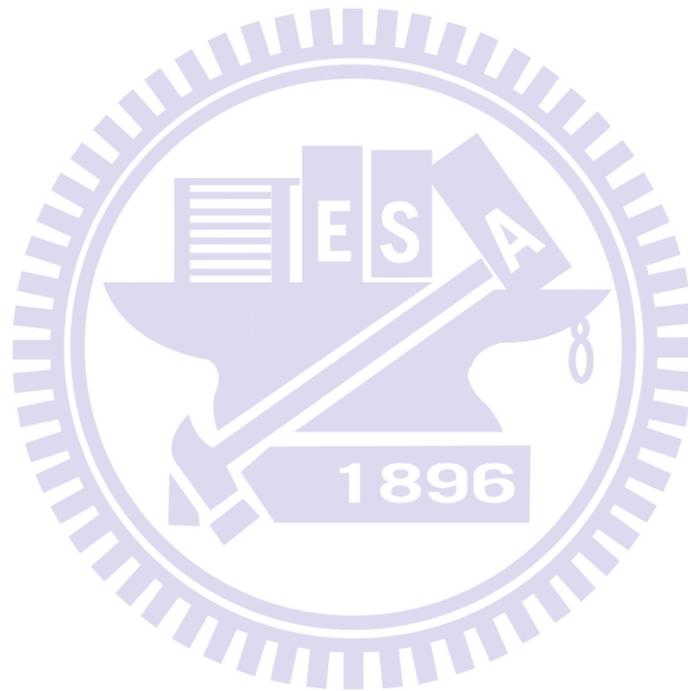
單色光進入另一介質傳播，若傳播方向產生變化，則稱為散射。若散射光的波長與入射光相同，則稱為雷利散射(Rayleigh scattering)，表示能量無耗損，此為彈性散射。拉曼散射為 C. V. Raman 於1928 年發現了與入射光不同的散射光，此乃光子與分子發生了非彈性碰撞，光子散射後除行進方向改變且有能量的轉換。散射光子能量減少其頻率變小，且形成一個聲子並使分子振動，假若分子裡含有數種振動的能階，就會產生數種頻率位移的拉曼光譜線。拉曼散射所測量的光子能量變化以波數 (wave number) 表示，拉曼位移與能量差的關係為：

$$E(\text{雷射光能量}) - E'(\text{散射光能量}) = \Delta E/hc [\text{cm}^{-1}] = \Delta \sigma (\text{Raman shift})$$

拉曼光譜最主要是用來量測倒晶格中心(zone center)的聲子震動模態，對於纖維礦結構的氮化鎵材料，其單位晶胞屬於空間群(space group)的對稱結構。由於動量守恆定律，一階拉曼散射是指波向量(wavevector)為零，也就是在 $\Gamma$  點。由群論(group theory)分析預測在 $\Gamma$  位置所不能縮減的表示量：

$$\Gamma = 2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$$

其中，一個A<sub>1</sub> 與一個E<sub>1</sub> 是聲子震動模態(acoustic)，所以只有六種是光學震動模態(optical)：A<sub>1</sub>+E<sub>1</sub> +2B<sub>1</sub>+2E<sub>2</sub>。而其中兩個B<sub>1</sub> 模態無論是在拉曼或是紅外光譜都是不活耀的(silent mode)，A<sub>1</sub> 與E<sub>1</sub> 對於拉曼與紅外光譜都是活耀的(active mode)。對於E<sub>2</sub> 模態而言，其對拉曼光譜最為活耀。因長距離庫侖電場的作用，會使A<sub>1</sub>和E<sub>1</sub> 模態分裂成T<sub>0</sub>和L<sub>0</sub>兩種模式，T<sub>0</sub>表示橫向光學振動模式 (transverse optical vibrational mode)；L<sub>0</sub>模式代表縱向光學振動模式 (longitudinal optical vibrational mode)，故全部共有六種拉曼活躍的振動模態：A<sub>1</sub>(L<sub>0</sub>)、A<sub>1</sub>(T<sub>0</sub>)、E<sub>1</sub>(L<sub>0</sub>)、E<sub>1</sub>(T<sub>0</sub>)、E<sub>2</sub>(low)、E<sub>2</sub>(high)。本實驗主要討論E<sub>2</sub>(high)來檢測非極性氮化鎵晶體內的雙軸應力。



## 第四章 實驗結果討論

### 4-1. 非極性氮化鎵表面形貌之探討

#### 4-1-1. 在高氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌之影響

實驗設計：

在第一步驟中，以不管磊晶品質，成長最大厚度的 a-plane GaN 厚膜為主要目標，如果現階段成長出的 GaN 太薄，容易在第二步驟中破裂。一開始會想做此系列實驗，因為當初在溫度為 1000°C、壓力為 933mbar、五三比為 50、HCl 流量為 40sccm、純氫氣的環境下，成長約 100um a-plane GaN 厚膜，發現表面形貌很特別，像是先在 a-plane GaN 上，製造 m 方向的 mask，再成長出的形貌，如下圖。

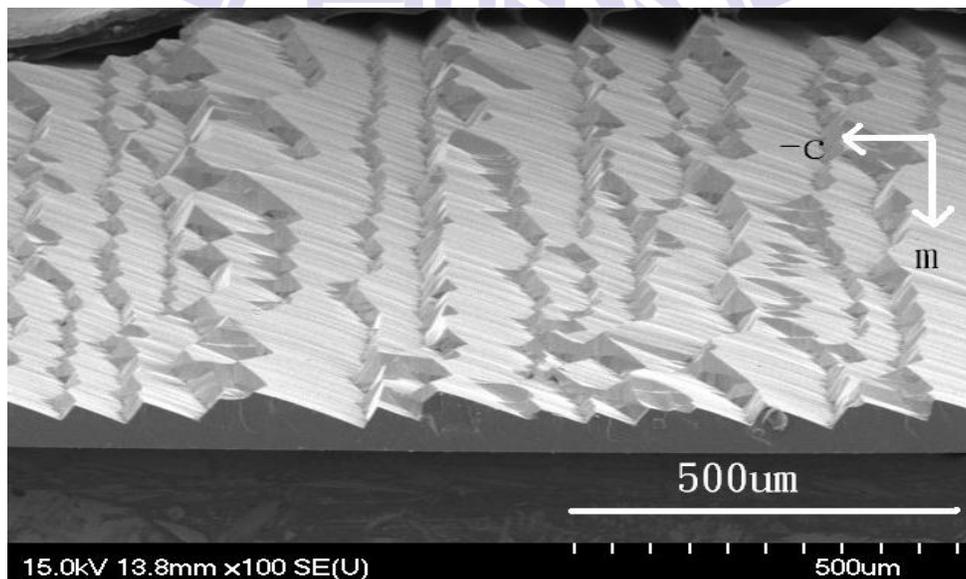


圖 4-1-1-1. 在溫度為 1000°C、壓力為 933mbar、五三比為 50、HCl 流量為 40sccm、純氫氣的環境下，非極性氮化鎵表面形貌 SEM 圖

為了探討在不同條件下，a-plane GaN 表面形貌的變化，首先，固定 HCl 流量為 40sccm、五三比為 50、純氫氣、厚度為 150um 這些生長參數，接著調變溫度(1000°C、1050°C、1100°C)與壓力(100mbar、200mbar、933mbar)，觀察不同的溫度與壓力變化對表面形貌的影響。

實驗結果：

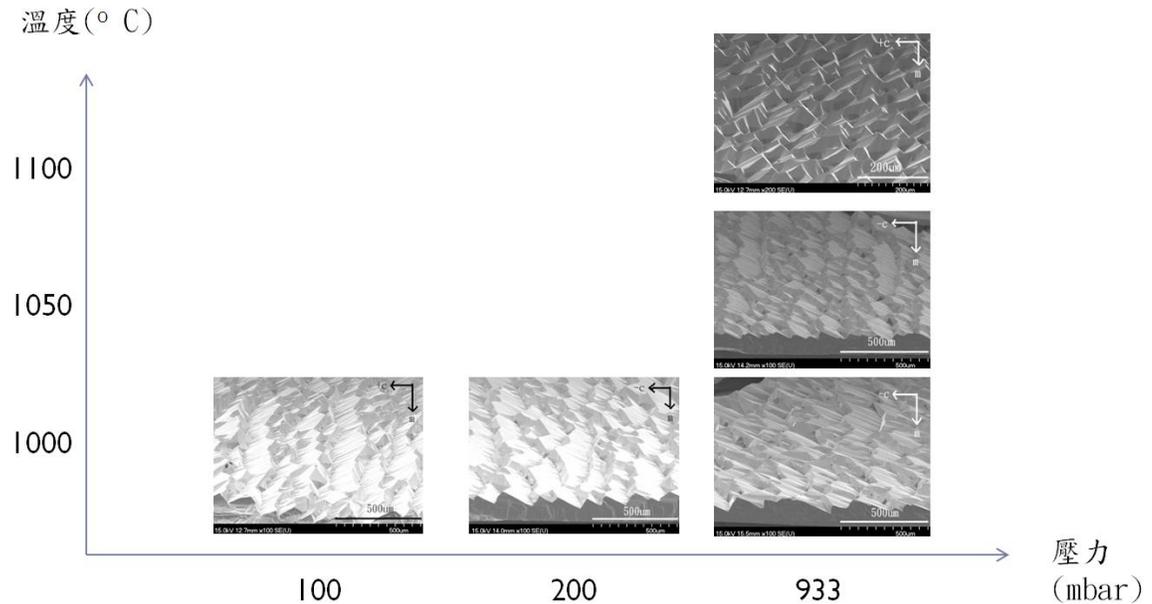


圖 4-1-1-2. 在高氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之 SEM 圖

我們先固定壓力 933mbar，觀察在不同溫度下，a-plane GaN 表面形貌的變化。可以看到不管在 1000°C、1050°C 還是在 1100°C，雖然表面都是很粗糙，但是可以觀察到斷斷續續的 m 方向條紋形貌，代表 m 方向接合的部分比 c 方向多，甚至在 1100°C 的 SEM 圖中，可以看到表面已經有小部分接平，形成這種 m 方向條紋形貌的原因，可能是在長晶初期，形成 island 的過程中，就已經有大量 -c 面的產生[12]，由於 -c 面的成長速率相對其他面是最慢的，而且長晶參數偏向 3D 成長[20](縱向生長速率較快)，造成 c 方向上不易接合，因此，會產生 m 方向條紋形貌。在 m 方向條紋形貌的+c 方向斜坡上，有著成長 a-plane GaN 中，常見的 c-stripe，因為成長速率在各方向上的不同，依速率大小排列，分別是+c > m > -c，造成該結果的原因有兩點分別是表面自由能(surface energy)、擴散長度(diffusion length)，所以會形成 c-stripe。

接著我們固定溫度 1000°C，觀察在不同壓力下，a-plane GaN 表面形貌的變化。依然可以觀察到 m 方向條紋形貌，但是跟變溫條件下不同的是，可以發現在越低壓的情況下，m 方向條紋形貌越明顯，不再是斷斷續續。跟變溫條件下相同的是，一

樣在 m 方向條紋形貌的+c 方向斜坡上，可發現有 c-stripe 的存在。從變溫與變壓的實驗上可發現，在越低壓與越低溫的條件下，a-plane GaN 的表面有越明顯且整齊的 m 方向條紋形貌。

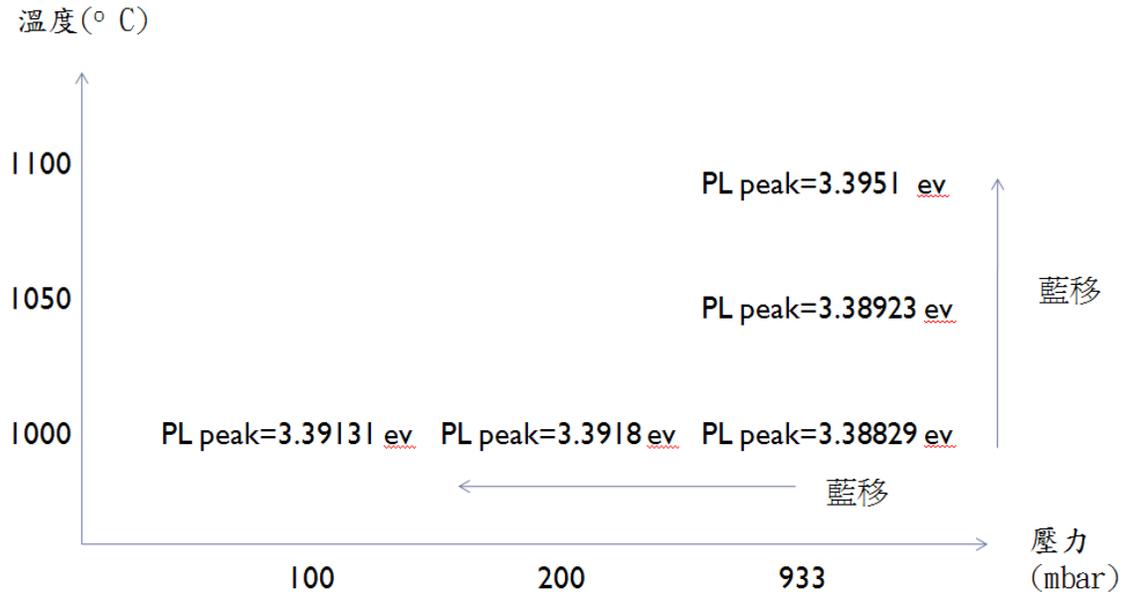


圖 4-1-1-3. 在高氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之常溫 PL peak 圖

首先，我們先固定壓力 933mbar，觀察在不同溫度下，a-plane GaN 的常溫 PL peak 變化趨勢。可以明顯發現在越高溫的情況下，PL peak 的位置會有藍移的現象，也就是說 a-plane GaN 受到的壓應力變大。固定溫度，在變壓的條件下，可發現壓力越低，PL peak 的位置也同樣有藍移的現象發生，a-plane GaN 受到的壓應力變大。

## 4-1-2. 在低氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌之影響

實驗設計：

在這個小節中，主要想觀察在更低的 HCl 流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌之影響。改變 HCl 流量，影響的是 GaCl<sub>3</sub> 生成的多寡，在 HVPE 的系統中，GaN 是由 GaCl<sub>3</sub> 與 NH<sub>3</sub> 反應生成，換句話說，控制 HCl 流量，等於是控制長晶的成長

速率。固定生長參數：HCl 流量為 10sccm、五三比為 50、純氫氣、厚度為 50 $\mu$ m，分別改變溫度為 1000 $^{\circ}$ C、1050 $^{\circ}$ C、1100 $^{\circ}$ C 與改變壓力為 100mbar、200mbar、933mbar，成長完樣品以 SEM 以及常溫 PL 來觀察表面形貌以及應力大小變化。

實驗結果：

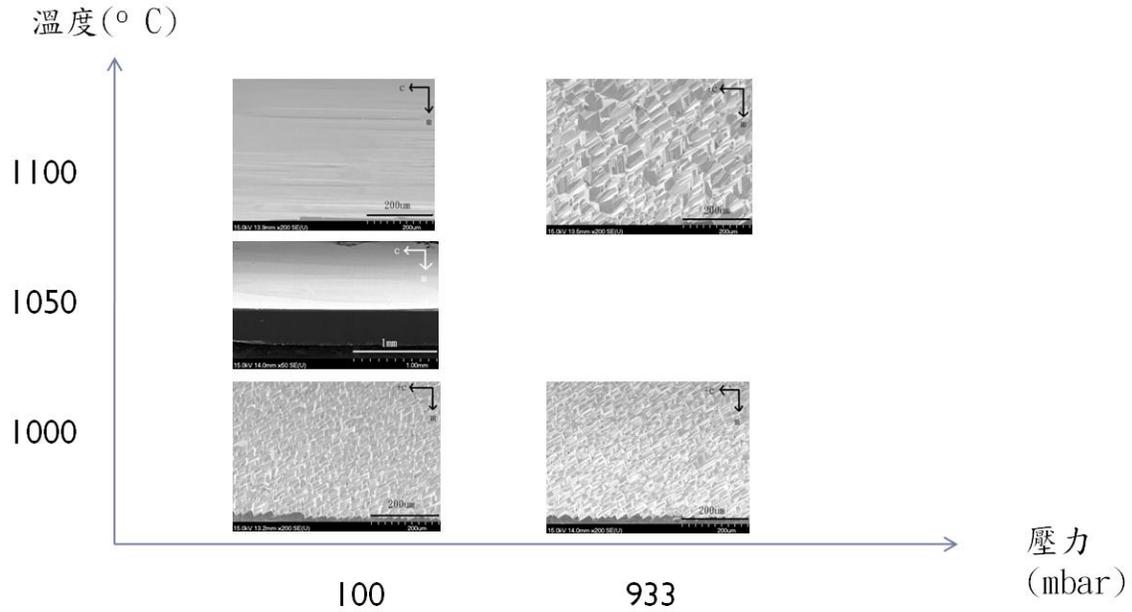


圖 4-1-2-1. 在低氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之 SEM 圖

首先，我們先固定壓力 933mbar，觀察在不同溫度下，a-plane GaN 表面形貌的變化。可以觀察到有斷斷續續的 m 方向條紋形貌，其中在 1100 $^{\circ}$ C 的 SEM 圖中，大部分的三角形 island 都比在 1000 $^{\circ}$ C 的 SEM 圖中來的大，可能原因是在高溫時，原子的擴散長度(diffusion length)較大，造成側向成長速率較快，所以原本較小的 island 與附近的 island，形成較大的 island。

接著我們固定壓力 100mbar，觀察在不同溫度下，a-plane GaN 表面形貌的變化。能發現在 1000 $^{\circ}$ C 的 SEM 圖中，已經有小部分的表面開始接平，在 1050 $^{\circ}$ C 與 1100 $^{\circ}$ C 的 SEM 圖中，表面已經完全接平，主要是因為 HCl 流量變小，縱向生長速率變小，使原子有時間往側向生長，而且在越高溫的情況下，原子的擴散長度(diffusion length)越大，側向成長速率比低溫還快，因此，在 1050 $^{\circ}$ C 時，表面已經接平。

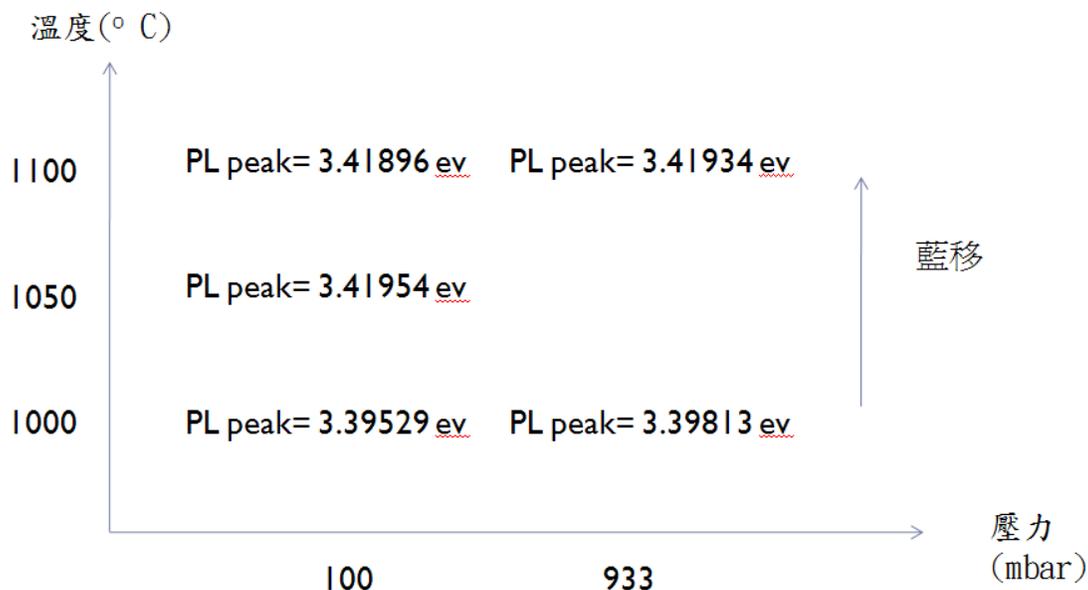


圖 4-1-2-2. 在低氯化氫流量下，溫度及壓力對非極性氮化鎵表面形貌影響之常溫 PL peak 圖

首先，我們先固定壓力 933mbar，觀察在不同溫度下，a-plane GaN 的常溫 PL peak 變化趨勢。可以發現在越高溫的情況下，PL peak 的位置會有藍移的現象，也就是 a-plane GaN 受到的壓應力變大。固定溫度，在變壓的條件下，可發現壓力越低，PL peak 的位置有紅移的現象發生，a-plane GaN 受到的壓應力變小。

## 4.2 利用雷射剝離法製作非極性氮化鎵基板之研究

實驗設計：

使用雷射剝離法來製作 a-plane GaN 基板，主要是如果沒有使用雷射剝離法，而是直接成長於 r-sapphire 上，會因為 GaN 與 sapphire 的熱膨脹係數不同，容易在降溫時破裂。接下來進行實驗的 a-plane GaN，生長條件固定在溫度為 1000°C、壓力為 100mbar、HCl 流量為 40sccm、五三比為 50、純氫氣、厚度為 100um，大小約 12mm x 12mm，成長完以及經過雷射剝離法的樣品以常溫 PL、Raman、XRD 量測，比較樣品的應力大小、品質好壞、翹曲程度等。

實驗結果：

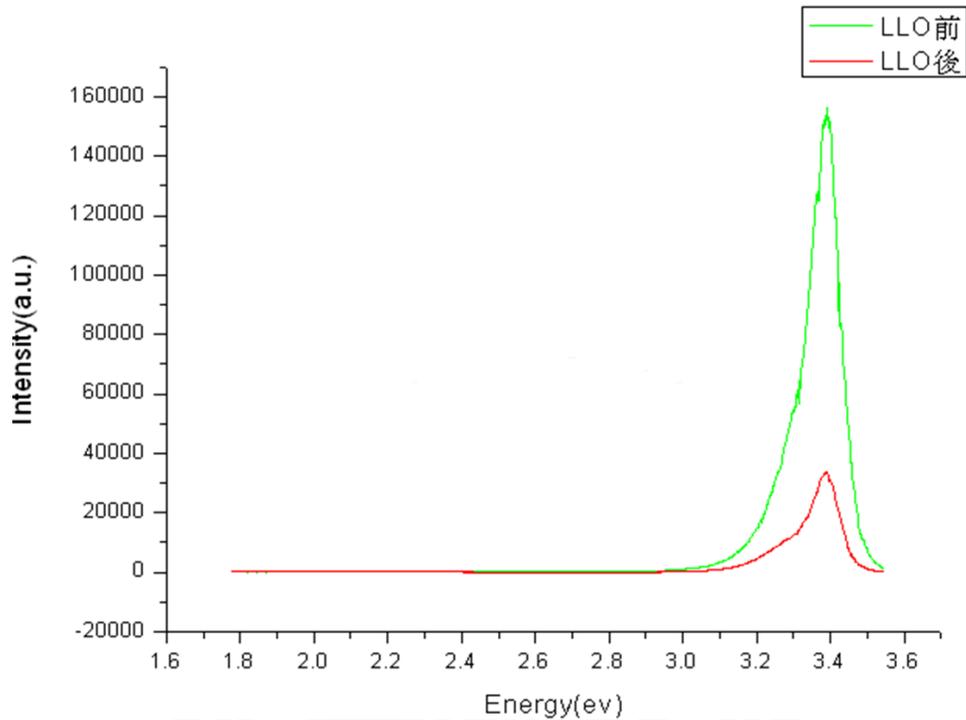


圖 4-2-1. Laser Lift Off 前後比較之常溫 PL 圖

	On sapphire	freestanding
PL peak (ev)	3.39074	3.38753
PL 半高寬 (ev)	0.10113	0.10301

表 4-2-1. Laser Lift Off 前後之 PL peak 以及 PL 半高寬比較

由常溫 PL 的量測中，可發現 Laser Lift Off 前的 PL intensity 比 Laser Lift Off 後還大許多，主要原因是在雷射剝離系統中，由於腔體是開放式，雖然實驗中通入大量氮氣，但仍然無法避免阻止空氣中的氧氣與高溫的 a-plane GaN 反應生成氧化物，這層氧化物可能會阻擋出光，造成 PL intensity 降低許多。從 PL peak 來看，經過 Laser Lift Off 後，有紅移的現象產生，代表原本氮化鎵厚膜在 r-sapphir 的壓應力明顯被釋放。

	On sapphire	freestanding	Stress free
E2 peak (cm <sup>-1</sup> )	568.26528	566.97957	567

表 4-2-2. Laser Lift Off 前後之 Raman peak 比較

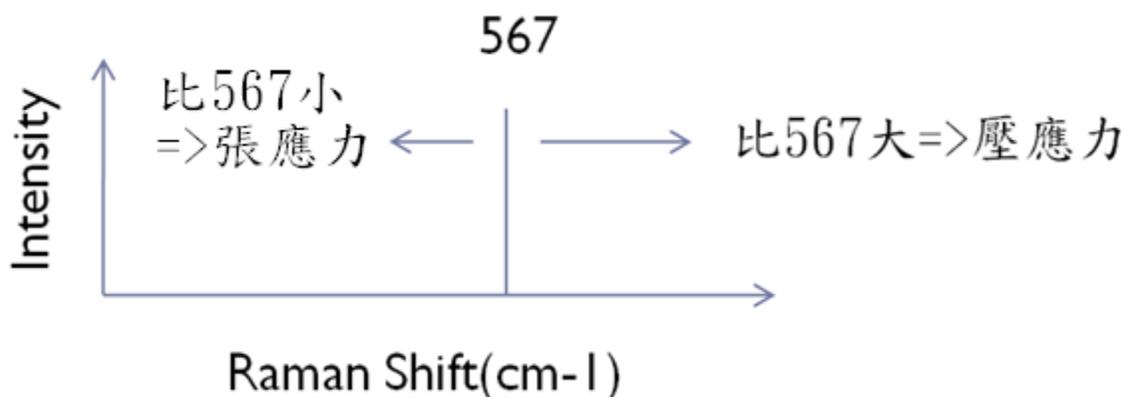


圖 4-2-2. Raman Shift 示意圖

Raman 是先把一束雷射光送入 GaN 晶體中，這束雷射光會受到聲子的影響，我們再收集射出的雷射光，接著把收集到雷射光的能量換算成圖 4-2-2， $567\text{cm}^{-1}$  是 stress free 的 GaN E<sub>2</sub> peak 值，主要是跟 567 這個值做比較，比 567 大代表 GaN 受到的應力是壓應力，反之則是張應力。從 Raman 量測結果，可發現經過 Laser Lift Off 後，壓應力明顯釋放，釋放約 0.299GPa，結果與常溫 PL 一致。

	LLO前	LLO後
m方向 FWHM	673.1	1288
c方向 FWHM	2083	2187

表 4-2-3. Laser Lift Off 前後之 XRD 比較

因為 a-plane GaN 的成長中，受到生長異向性的影響很大，所以在 XRD 的量測中，我們分為 c 與 m 這兩個方向來討論。首先，從 m 方向的半高寬中，看到經過 Laser Lift Off 後，差了快一倍，但是由文獻中[18]可知，XRD 的半高寬主要由晶體品質以及晶體翹曲度這兩個變因貢獻，由於經過 Laser Lift Off 後，品質並不會有太大的改變，所以我們懷疑造成 m 方向的半高寬變寬是晶體翹曲度所造成。於是我們做

了以下的實驗驗證。C方向則是沒有太大的差異，代表c方向的翹曲度並無太大的改變。

X-ray示意圖

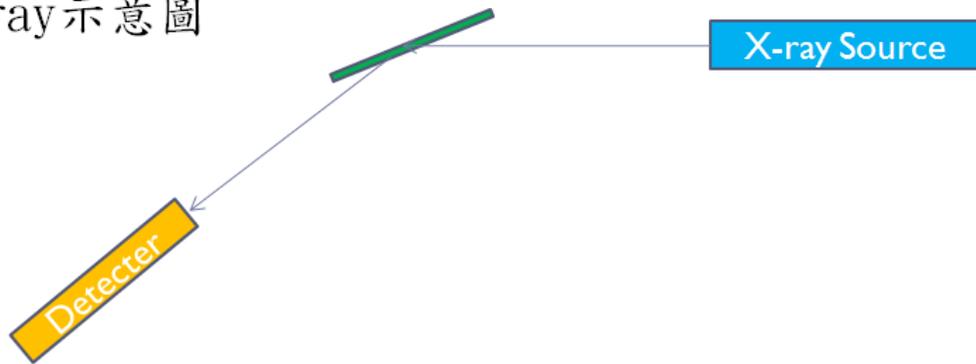


圖 4-2-3. 使用 XRD 測量翹曲度示意圖 part1

X-ray示意圖



圖 4-2-4. 使用 XRD 測量翹曲度示意圖 part2

	LL0前	LL0後
m方向 $\omega$ 改變量	-0.2034	+1.159
c方向 $\omega$ 改變量	-0.0253	+0.1289

表 4-2-4. XRD 之  $\omega$  分量改變量

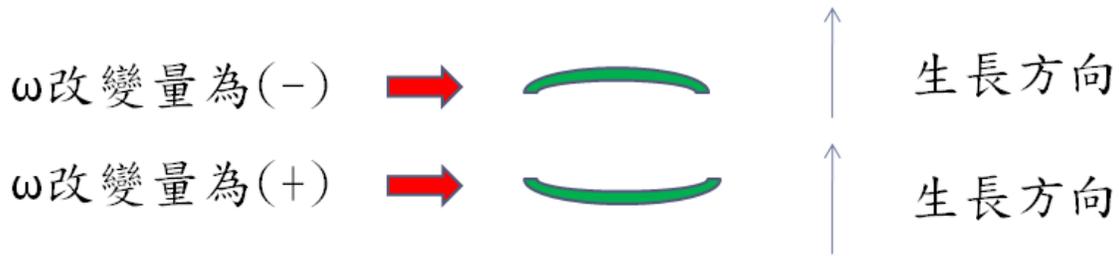


圖 4-2-5. XRD  $\omega$  分量改變量對應基板翹曲之方向

圖 4-2-3 中是 XRD 示意圖，它的 X、Y、Z 三個位置分別位於  $X=0$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0$ ，a-plane GaN 的  $\omega$  位置大概在  $28^\circ \sim 30^\circ$ ，接著，把樣品的中心位置從  $X=0$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0$  移到  $X=2\text{mm}$ 、 $Y=0$ 、 $Z=0$ ，如圖 4-2-4，如果 GaN 基板的翹曲度等於 0，它的  $\omega$  位置當然不會有變化。如果 GaN 基板是往下翹曲， $\omega$  位置改變量為負，反之，則為正，如圖 4-2-5。從表 4-2-4 中，可發現 m 方向不僅經過 Laser Lift Off 後，翹曲方向改變，而且翹曲度也比 Laser Lift Off 前還大許多，代表 m 方向的 XRD 半高寬的確主要是受到翹曲度影響。C 方向的翹曲方向也跟 m 方向一樣從向下彎變為向上彎，但翹曲程度卻比 m 方向少很多。這跟文獻[18]上所提到的結果剛好相反，文獻上提及不管 a-plane GaN 厚度多少，c 方向的翹曲度總是比 m 方向大，可能原因是表面形貌的影響，因為文獻中翹曲度的測量，都是在表面是平整的情形下量測，但是此小節所用的樣品表面則類似圖 4-1-1-1，m 方向接乎接平，但是 c 方向幾乎沒接平。

### 4-3. 非極性氮化鎵基板再成長參數之探討

#### 4-3-1. 厚度對非極性氮化鎵再成長之影響

實驗設計：

在這章節的再成長實驗，用來再成長的 a-plane GaN 基板，一開始是成長於 r-sapphire 上，生長條件固定在溫度為  $1000^\circ\text{C}$ 、壓力為 100mbar、HCl 流量為 40sccm、五三比為 50、純氫氣、厚度為 76 $\mu\text{m}$ ，大小約 12mm x 12mm，接著進行 Laser Lift Off 將 a-plane GaN 與 r-sapphire 分離，最終得到 a-plane GaN 基板。用此種生長參數成長出的 a-plane GaN 形貌如圖 4-3-1-1，雖然用上面生長條件所成長出的表面(我們在這章節稱為正面)形貌很粗糙，但是經過 Laser Lift Off 後，a-plane GaN 與

r-sapphire 分離的那面(我們在這章節稱為背面)卻是十分平坦,最大高度與最小高度相差不超過 100nm,示意圖如表 4-3-1-1。因此,我分別選擇正面以及背面再成長,比較之間的優劣。

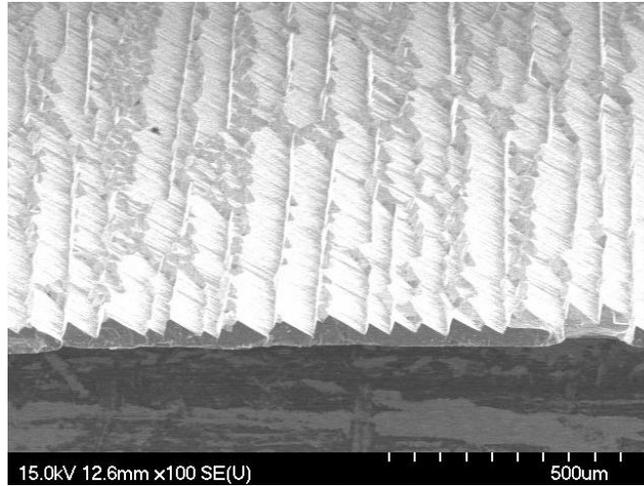


圖 4-3-1-1. 用來再成長的 a-plane GaN 基板之 SEM 圖

	背面再成長	正面再成長
是否為a-GaN? (XRD)	是	是
表面是否接平?	接平	幾乎接平
Sample是否完整?	否	是
厚度(um)	130	230

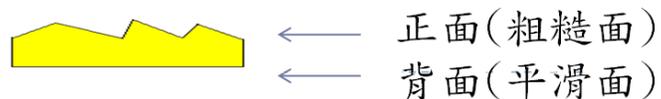


表 4-3-1-1. 正面及背面再成長比較表

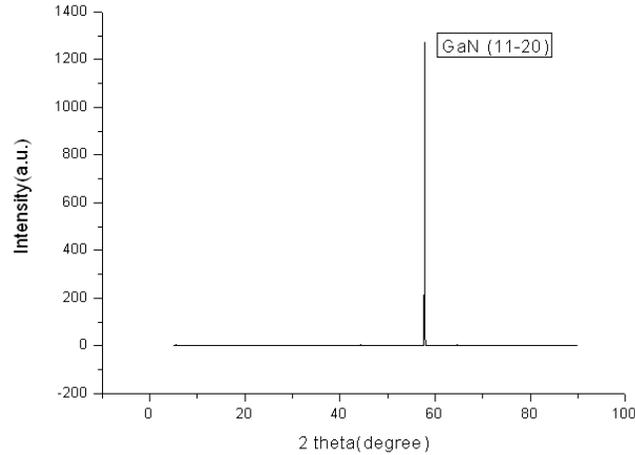


圖 4-3-1-2. 背面再成長之 XRD theta 2 theta 圖

實驗結果：

因為裝載樣品的 holder 可以一次裝載兩個樣品，所以我同時進行背面再成長與正面再成長兩個實驗，生長條件固定在溫度為 1100°C、壓力為 100mbar、HCl 流量為 20sccm、五三比為 50、純氫氣、總厚度為 130um，實驗結果如表 4-3-1-1。由於在 c-plane GaN 中，由 Ga 面或是 N 面再成長，因為都是極性面的關係，成長出的 GaN 形貌差異過大，因此，一開始有背面再成長所得到的 GaN 是否為 a-plane GaN 晶體的疑慮。圖 4-3-1-2 是背面再成長之 XRD theta 2 theta 圖，a-plane GaN 的 peak 值為 57°，從圖中可發現 peak 值的確在 57°，代表背面再成長所得到的 GaN 是 a-plane GaN。背面再成長與正面再成長兩個實驗中，發現由背面再成長所得到的 a-plane GaN，表面是平整的，但是樣品有破裂，如果由正面再成長所得到的 a-plane GaN，表面幾乎接平，有數條 m 方向的深溝，深度大約 50um，可是樣品是完整的，並無破裂。主要原因是雖然由背面再成長得到的是接平的 a-plane GaN，但是應力過大，導致樣品容易碎裂，相反的，雖然由正面再成長所得到的表面部分沒接平，但目前最大高度長至 230um 仍未破裂，所以接下來的實驗選擇是正面再成長。

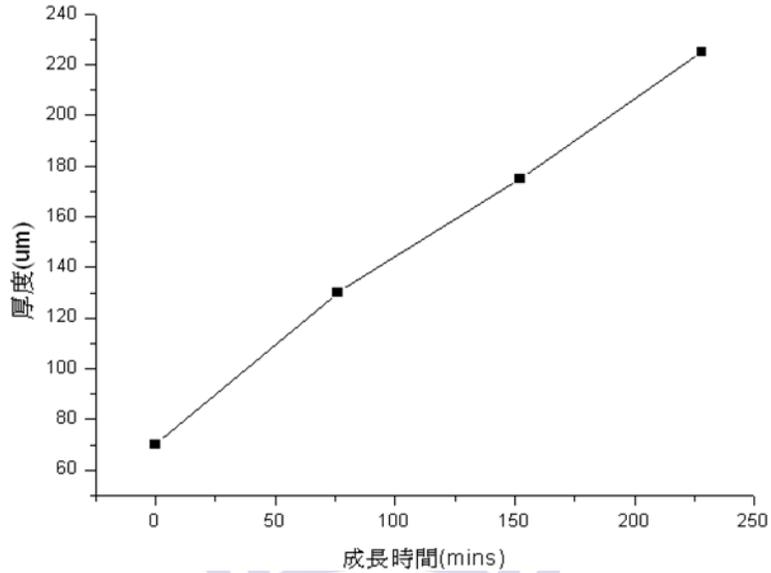


圖 4-3-1-3. 厚度對成長時間關係圖

	Time=0 (mins)	Time=76 (mins)	Time=152 (mins)	Time=228 (mins)
freestanding高點厚度(um)	60~80	120~140	170~180	220~230
freestanding低點厚度(um)	20~30	70~80	120~130	170~180

表 4-3-1-2. 厚度與成長時間關係表

正面的表面起伏非常的大，在未再成長前(T=0)，最大高度與最小厚度可相差約 50um，可從圖 4-3-1-3 中發現厚度幾乎跟時間成線性關係，以約 41um/hr 的速度增加厚度，但是可發現不管厚度為多少，最大高度與最小厚度都是差大概 50um。

- ▶ 厚度=70um
- ▶ 主要形貌：

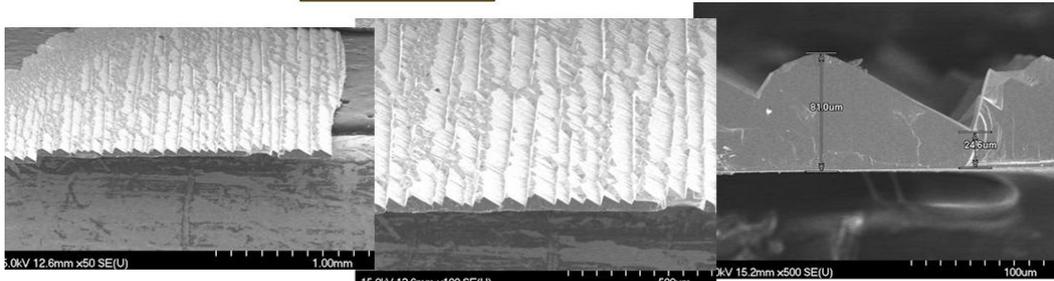
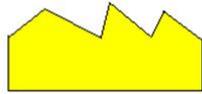


圖 4-3-1-4. a-plane GaN(厚度=70um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖

- ▶ 厚度=130um
- ▶ 主要形貌：

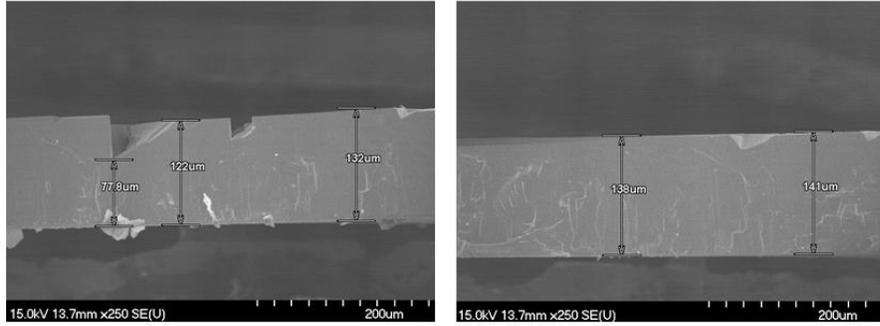
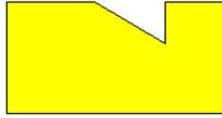
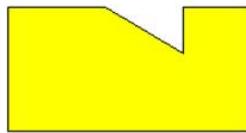


圖 4-3-1-5. a-plane GaN(厚度=130um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖

- ▶ 厚度=175um
- ▶ 主要形貌：



或是

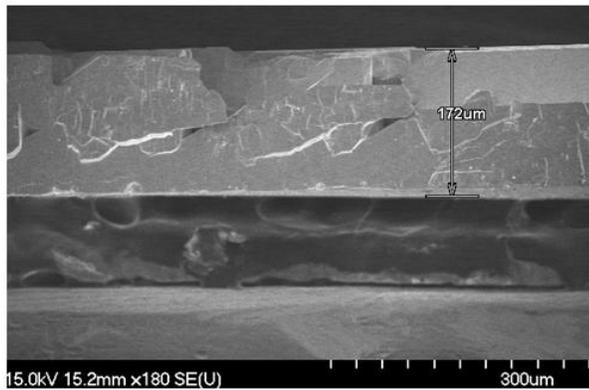
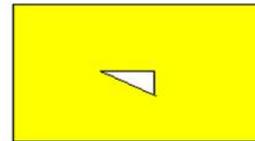


圖 4-3-1-6. a-plane GaN(厚度=175um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖

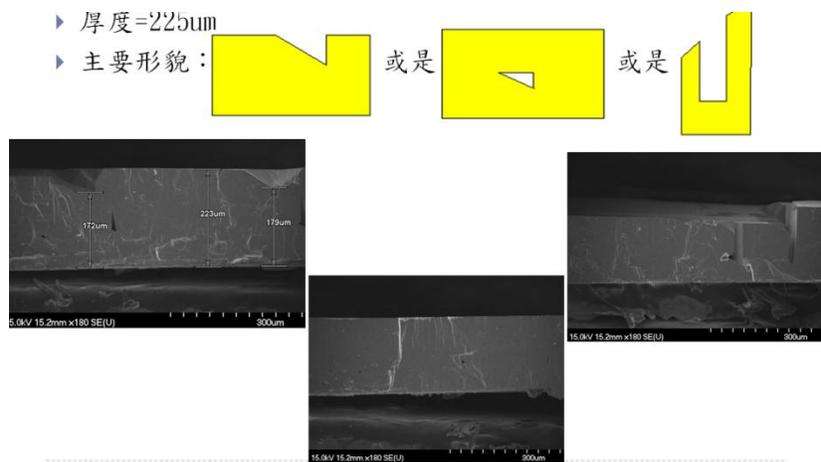


圖 4-3-1-7. a-plane GaN(厚度=225um)表面形貌之 SEM 圖及示意圖

在 a-plane GaN 厚度=70um(T=0)的 SEM 圖中，可看到表面形貌像是先在 a-plane GaN 上，製造 m 方向的 mask，再成長出的形貌，最大高度與最小高度相差約 50um。在 a-plane GaN 厚度=130um(T=76mins)的 SEM 圖中，因為在溫度為 1100°C、壓力為 100mbar、HCl 流量為 20sccm、純氫氣的生長環境中成長(偏 2D 成長)，側向成長速度較快，因此，可以發現表面有接平的現象，沒接平的部分像圖 4-3-1-5 中的示意圖所示，從 cross section 來看，像是三角形，這種三角形的形貌跟厚度=70um(T=0)的三角形的形貌很像，原因是三角形的形貌主要是由(000-1)面以及斜坡組成，這兩種面的成長速率遠比其他成長面慢許多，導致總厚度雖然增厚，但是此種三角形的形貌仍然存在。在 a-plane GaN 厚度=175um(T=152mins)的 SEM 圖中，可發現隨著厚度的增加，部分沒接平的部分開始慢慢接平，形成一個個三角形的孔洞留在 a-plane GaN 基板中，這些孔洞有助於釋放應力，這是能把 a-plane GaN 基板長厚的主要原因。在此章節一開始，分別做了背面再成長以及正面再成長兩個實驗，實驗結果顯示如果使用背面再成長 a-plane GaN，厚度長至約 130um 就會碎裂，主要原因是背面很平整，最大與最小高度相差不過 100nm，加上再成長的生長條件傾向於 2D 成長，因此，長出的基板內，幾乎沒孔洞幫助釋放應力，如果使用正面再成長 a-plane GaN，由於初始成長形貌中，有著成長速率比其他面慢很多的斜坡面，當厚度開始增厚，有助於釋放應力的孔洞就會形成，這是我選擇使用正面再成長的原因。在 a-plane GaN 厚度=225um(T=228mins)的 SEM 圖中，可發現到孔洞的形成越來越多，換句話說，表面接平的部分也越來越多，未接平的區域仍然是三角形的形貌，在圖 4-3-1-7 得

最右邊的 SEM 圖中，可看到正在接合但未接合的孔洞，因此，我推測 a-plane GaN 可以增長至更大的厚度，同時表面也會完全接平。雖然沒有使用黃光製程，但這種非極性氮化鎵基板的成長機制，非常類似在 m 方向開直線圖樣的 ELOG 成長方式；而這種 ELOG 的成長方式容易形成孔洞，這些孔洞可以幫助釋放應力，使基板不容易破裂。

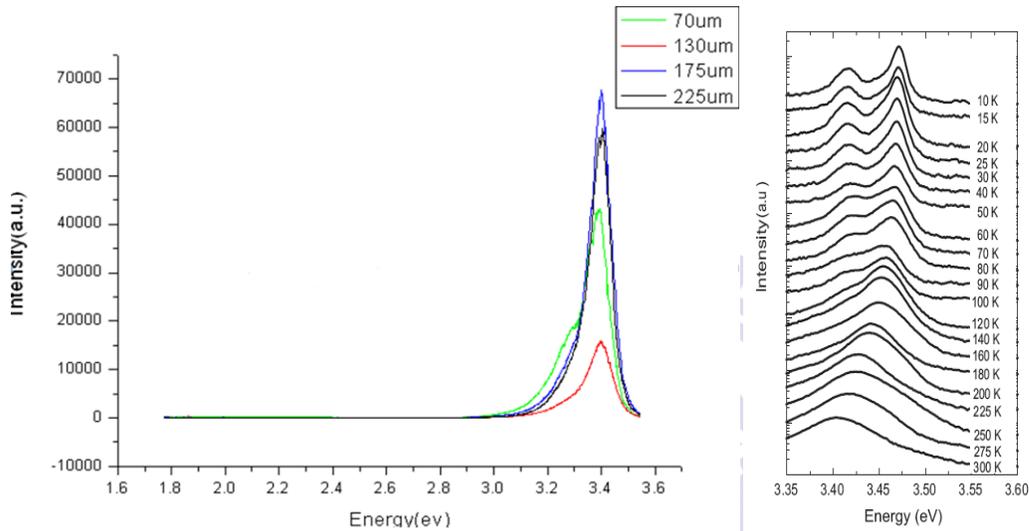


圖 4-3-1-8. a-plane GaN 不同厚度之常溫 PL 圖

圖 4-3-1-9. 文獻之變溫 PL 圖

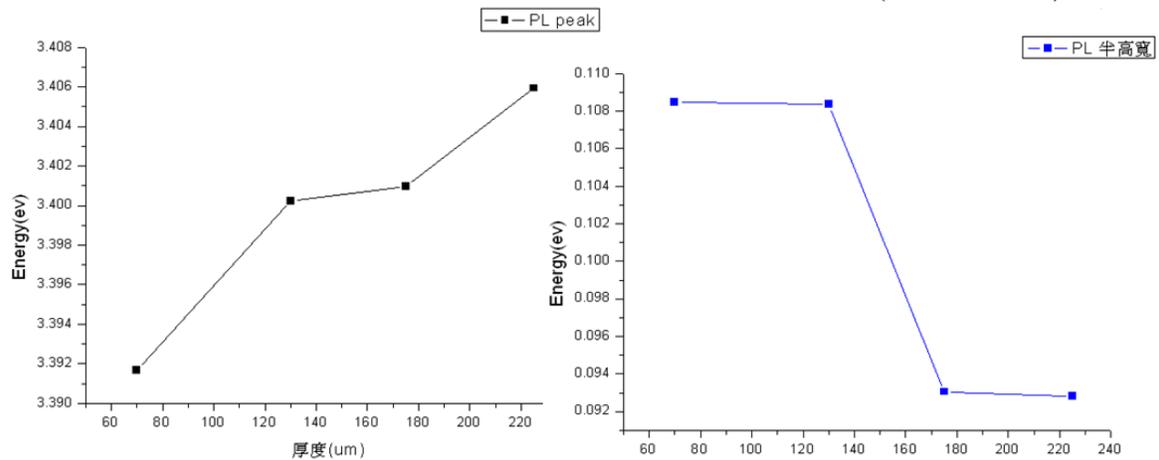


圖 4-3-1-10. PL peak 以及半高寬對厚度之關係圖

	70um	130um	175um	225um
PL peak(ev)	3.39169	3.40022	3.40098	3.40594
PL 半高寬(ev)	0.10849	0.10837	0.09305	0.09283

表 4-3-1-3. a-plane GaN 不同厚度之常溫 PL peak 表

在文獻[14]中指出，在圖 4-3-1-9 的變溫 PL 圖中，在 10K 的溫度下，3.47ev 的 peak 代表是 Near Band Edge(NBE)，3.42ev 的 peak 代表是 Basal Stacking Faults(BSFs)，可看到隨著溫度增加，BSFs 的強度越來越小，在 120K 以上，幾乎看不到 BSFs 的 peak，但是卻把 NBE 的半高寬拉寬，代表在常溫 PL 中，NBE 的半高寬與 BSFs 有關。實驗結果顯示，厚度越大，PL 發光強度越強，PL 半高寬越小，表示晶體品質有變佳的趨勢，同時缺陷密度也越來越小。在 70um 的樣品中，peak 強度高於 130um 的樣品，可能原因是 70um 的表面非常粗糙，所以出光率會比 130um 好。在表 4-3-1-3 中，可看到 PL peak 位置隨著厚度變厚，有藍移的現象，代表壓應力變大，原因是晶格排列變好，伴隨的是晶體表面應力的累積，如未解決應力累積過大的問題，樣品容易碎裂。

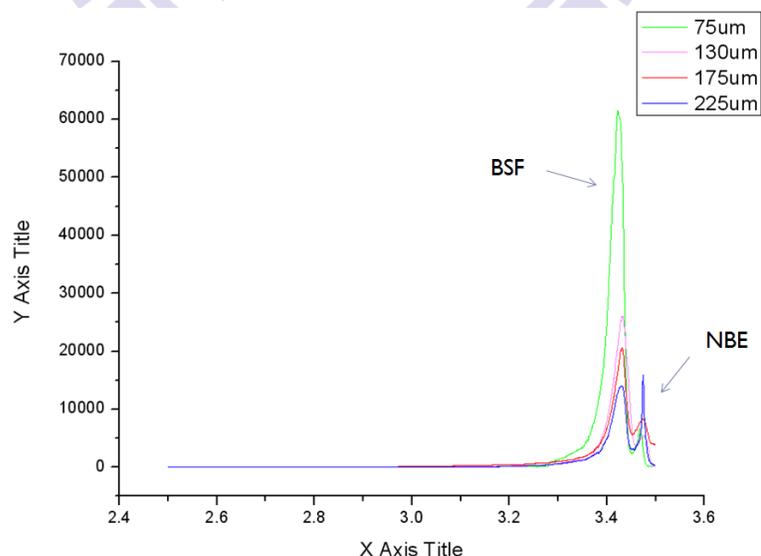


圖 4-3-1-11. a-plane GaN 不同厚度之低溫 PL 圖(10K)

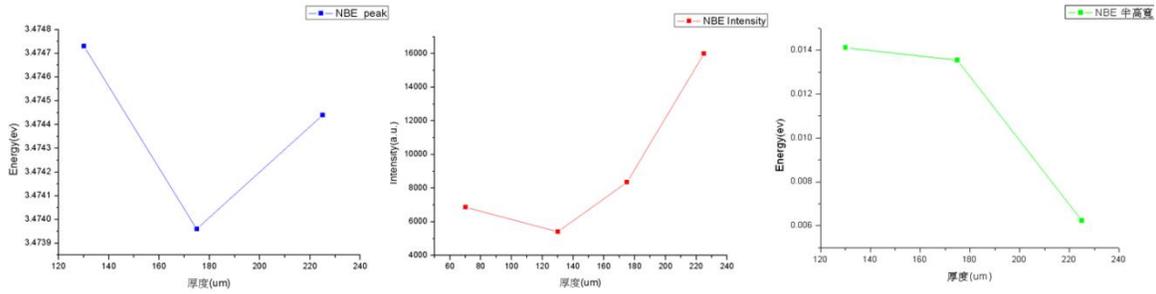


圖 4-3-1-12. NBE peak、半高寬、Intensity 對厚度之關係圖

	70um	130um	175um	225um
NBE peak(eV)	3.47283/3.47622	3.47473	3.47396	3.47444
NBE 半高寬(eV)	0.00367/0.00274	0.01412	0.01354	0.00624
NBE Intensity(a.u.)	6875.89697	5410.83936	8364.98438	15998.22949

表 4-3-1-4. a-plane GaN 不同厚度之低溫 PL NBE peak、半高寬、Intensity 表

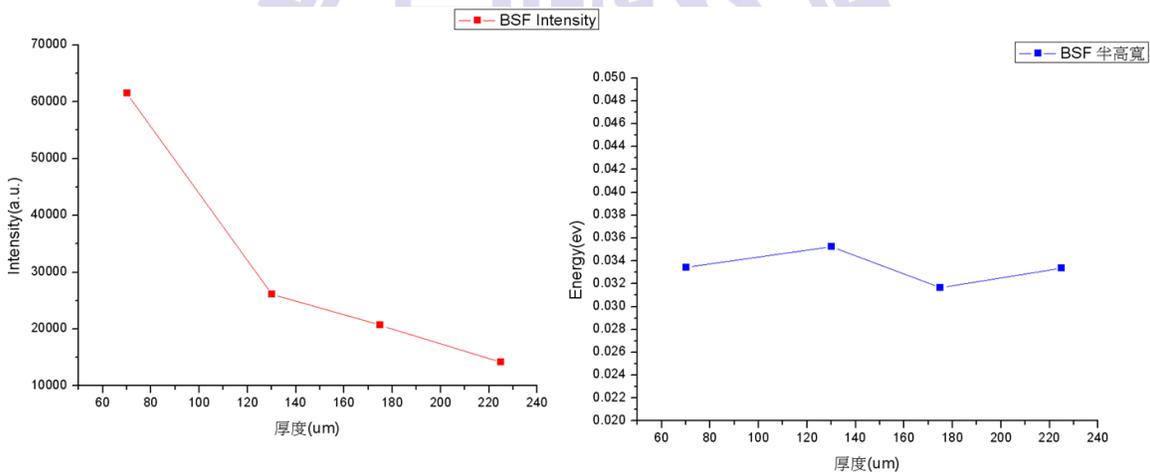


圖 4-3-1-13. BSF 半高寬、Intensity 對厚度之關係圖

	70um	130um	175um	225um
BSF Intensity(a.u.)	61537.05469	26171.51953	20680.07227	14151.99805
BSF 半高寬(eV)	0.03344	0.03525	0.03166	0.03337

表 4-3-1-5. a-plane GaN 不同厚度之低溫 PL BSF 半高寬、Intensity 表

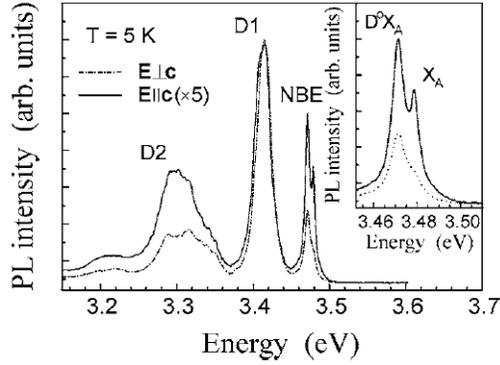


圖 4-3-1-14.  $E \perp c$  與  $E \parallel c$  之低溫 PL 圖[15]

首先，先討論NBE的部分，根據P. P. Paskov等人在2005年JAP期刊上發表的文獻[15]，發現使用有偏振方向的雷射光量測低溫PL，量測出的圖形會因為 $E$ 是否與a-plane GaN的c軸垂直而有所不同，在圖4-3-1-14中，可發現在NBE的部分，如果是 $E \parallel c$ ，會出現兩個peak，分別位於3.472和3.478eV，較高能量的peak是由自由激子( $X_A$ , A free excitons)所貢獻，較低能量的peak是由那些被束縛在淺層受體能階的激子( $D^{\circ}X_A$ , A excitons bound to a shallow neutral donor)所貢獻，如果是 $E \perp c$ ，只會有3.472eV這個peak，根據其他文獻[16]，在wurtzite GaN中，自由激子(A free excitons)的存在只允許在 $E \perp c$ 的情況下，可是在圖4-3-1-14中，卻發現有3.478eV這個peak的存在，原因是因為壓應力導致。因此，在70um的量測中，在NBE的位置有兩個相鄰的peak，而其他三種厚度卻只量測到一個peak，可能原因是因為樣品的c軸方向與 $E$ 夾一個角度。在圖4-3-1-14中，可發現在 $E \perp c$ 的條件下，雖然只出現一個peak，但是半高寬卻被另一個未顯現的peak拉寬，因此在比較PL半高寬方面，只拿130um、175um與225um相比較。由NBE半高寬以及強度來看，可發現厚度越大，半高寬越小，發光強度越大，在225um的樣品中，NBE的發光強度甚至高於BSF的發光強度，發光強度變強的可能原因有二，一是受到表面平整度影響，表面越粗糙，出光率會越好，發光強度會變強，另一個是受到晶格排列的影響，晶格排列越好，dislocation數量越少，發光強度會越強，dislocation減少的可能原因是一開始所選用成長面的形貌是像是先在a-plane GaN上，製造m方向的mask，再成長出的形貌，之後再選用偏2D成長的方式將freestanding的表面接平，剛開始所形成的3D島狀結構中，dislocation因為受到應力影響，原本垂直於生長面的方向會轉變為平行生長

面的方向，也就是兩個dislocation會變為一個，有些dislocation甚至會terminate在島狀結構中，隨著厚度的增加，有些dislocation也會terminate。Dislocation可看成是非輻射復合中心，它會降低激子的發光效率。因此，NBE發光強度變強的原因是因為晶格品質變佳的緣故。在70um的樣品中，NBE的強度略高於130um的樣品，可能原因是70um的表面非常粗糙，所以出光率會比130um好。

再來討論BSF的部分，成長a-plane GaN時，由於生長面的非等向性，容易產生高密度的BSF( $\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ )，即使使用ELOG技術(lateral epitaxial overgrowth technique)生長，BSF的密度還是高達 $\sim 10^3 \text{cm}^{-1}$ 。在許多文獻裡，可發現a-plane GaN的低溫PL圖中，BSF的發光強度往往都比NBE的發光強度大上許多，甚至在有些文獻的低溫PL圖，因為成長機台以及機制得不同，幾乎沒有NBE的peak，為什麼在低溫時，BSF的發光強度會如此的強大呢？在P. P. Paskov等人的2006年文獻[17]中提到，BSF可視為非常薄的zinc-blende (ZB)量子井(quantum well, QW)，3.42eV的peak是由在ZB QW中的電子以及受到電子的電磁力所吸引而束縛在三角形barrier的電洞結合所產生，所以在低溫PL圖中，BSF的發光強度非常強。從表4-3-1-4可發現BSF的強度隨著厚度的增加，有明顯的減少，主要原因是因為有孔洞的形成，能有效的阻擋BSF延伸至表面。如圖4-3-1-7所示，之所以會形成這些孔洞，是由於初始成長形貌如圖4-3-1-1，像是在有開m方向的mask pattern的a-plane GaN上成長，因為成長環境的影響，+c方向與-c方向均側向成長，最後表面會慢慢接平，形成孔洞，在圖4-3-1-7最右邊的SEM圖中可看到正在接平的表面。這種成長方是有點類似ELOG，在文獻中[19]指出在+c wing的區域，BSF會從 $\sim 10^5$ 降至 $\sim 10^3$ ，這是BSF會明顯減少的原因。BSF半高寬則是跟厚度大小沒有關係。

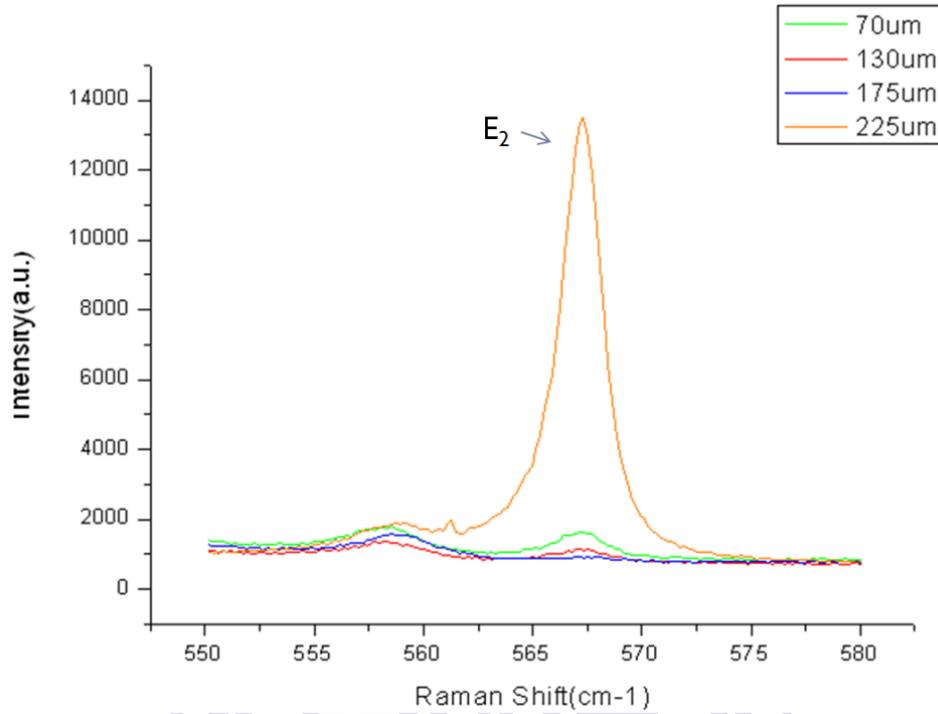


圖 4-3-1-15. a-plane GaN 不同厚度之 Raman 圖

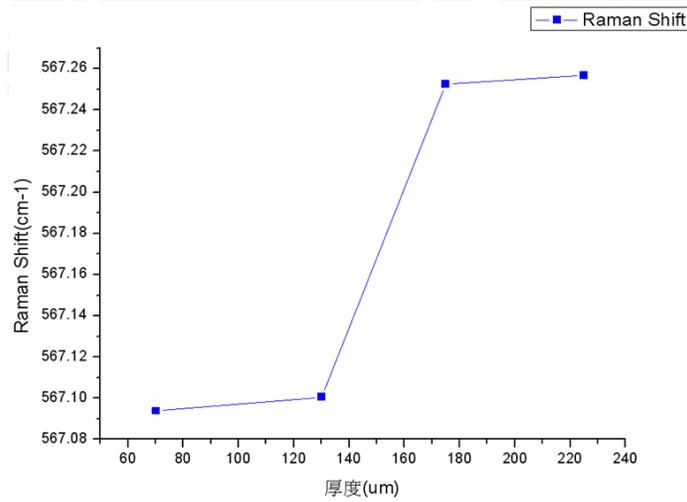


圖 4-3-1-16.  $E_2$  peak 對厚度之關係圖

	Stress free	70um	130um	175um	225um
$E_2$ peak (cm-1)	567	567.09382	567.10048	567.25241	567.25661

表 4-3-1-6. a-plane GaN 不同厚度之  $E_2$  peak 表

從 Raman 的量測結果來看，根據文獻，我們得知 stress free GaN 的  $E_2$  peak 是在  $567\text{ cm}^{-1}$ ，在表 4-3-1-5 中，可以發現厚度越厚， $E_2$  peak 越大，代表晶體所受的壓應力越大，這跟前面常溫 PL 所得到的趨勢是一樣的。在圖 4-3-1-15，可看到 225um 的  $E_2$  peak 強度遠大於其他厚度，可能原因是晶體品質有明顯的變佳，導致強度變大許多。

## 4-3-2. 溫度對非極性氮化鎵再成長之影響

實驗設計：

在此小節中，為了了解不同的溫度對 a-plane GaN 成長的影響，因此，固定生長條件為壓力為 100mbar、五三比為 50、HCl 流量為 20sccm、純氫氣、厚度為 175um，調變的溫度分別為  $1100^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ ，成長完的樣品以常溫 PL、低溫 L 以及 Raman 量測，觀察樣品的光學特性與晶體品質

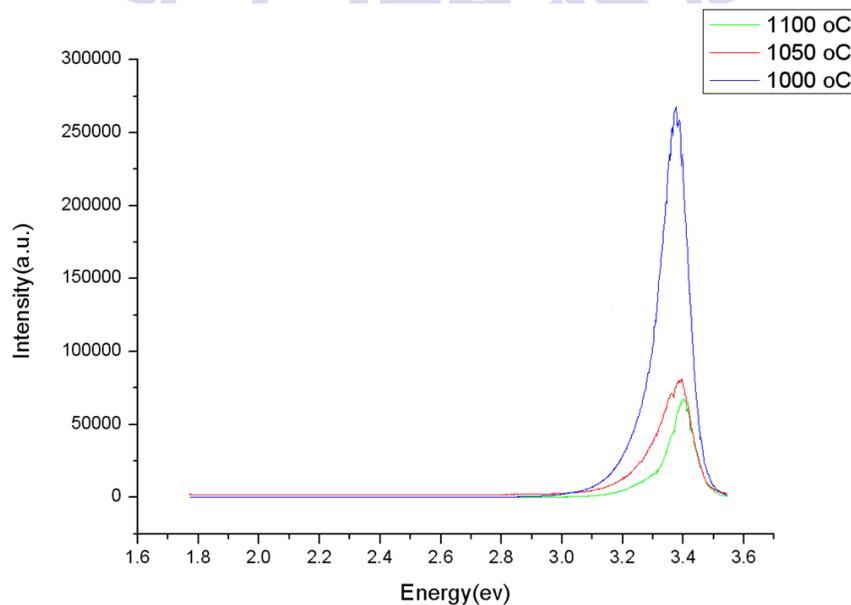


圖 4-3-2-1. a-plane GaN 不同溫度之常溫 PL 圖

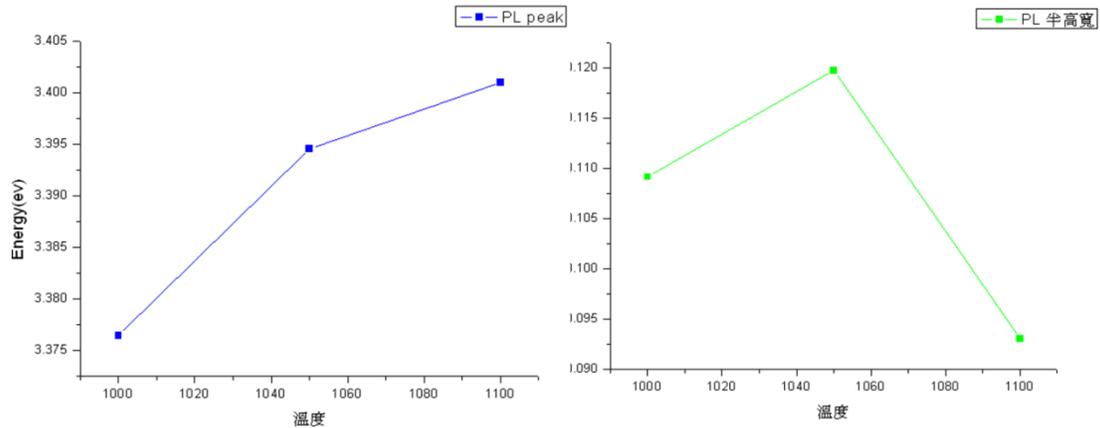


圖 4-3-2-2. PL peak 以及半高寬對溫度之關係圖

	1000°C	1050°C	1100°C
PL peak	3.37644	3.39453	3.40098
PL 半高寬	0.10913	0.11972	0.09305

表 4-3-2-1. a-plane GaN 不同溫度之常溫 PL peak 表

#### 實驗結果：

從常溫 PL 圖中，可發現 PL peak 隨著溫度增加，有藍移的現象，換句話說，就是壓應力變大，在 1100°C 時，PL 半高寬是最小的，代表晶體品質有變佳的趨勢，而且缺陷密度也越來越小，可能原因是隨著溫度的增加，原子的擴散長度(diffusion length)較大，造成側向成長速率較快，使得原子排列較完美，缺陷比較少。根據文獻指出，a-plane GaN 基板翹曲可能原因是由於在上層與下層的缺陷密度不同，缺陷會把晶格間的距離拉開，造成缺陷多的區域晶格間距離較缺陷少的區域大。因此，隨著溫度增加，a-plane GaN 基板翹曲程度越嚴重，使得上層原子受到的壓應力越大。圖 4-3-1-17 中，1000°C 樣品的發光強度是最大的，主要因為溫度較低，側向成長速率較慢，容易形成如圖 4-1-1-2 的表面，相對於其他溫度所成長出的表面是非常粗糙的，使得出光率提高，造成發光強度變強。

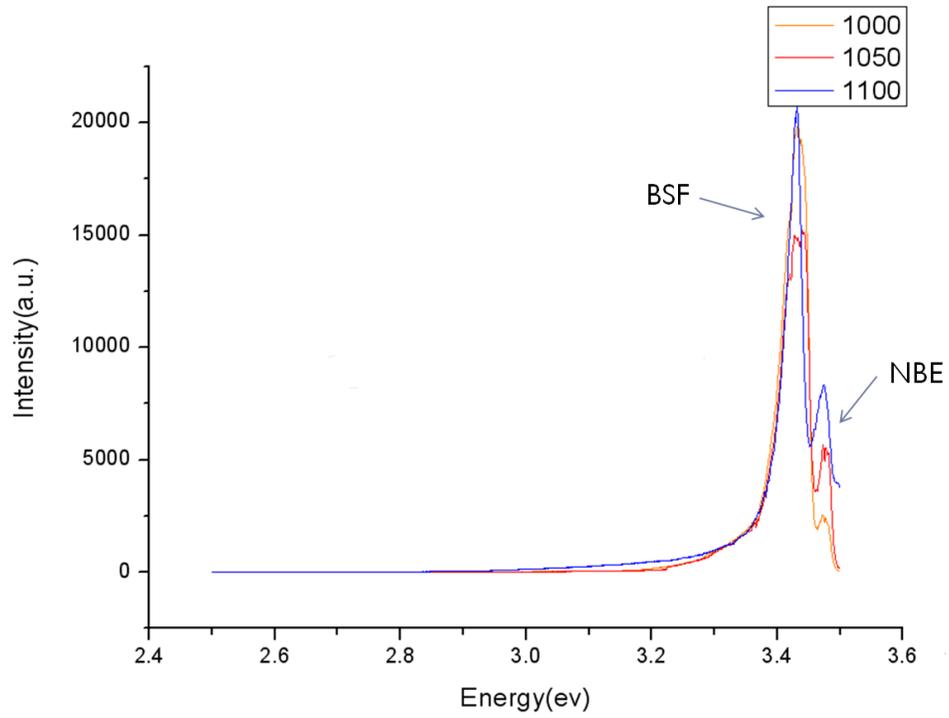


圖 4-3-2-3. a-plane GaN 不同溫度之低溫 PL 圖(10K)

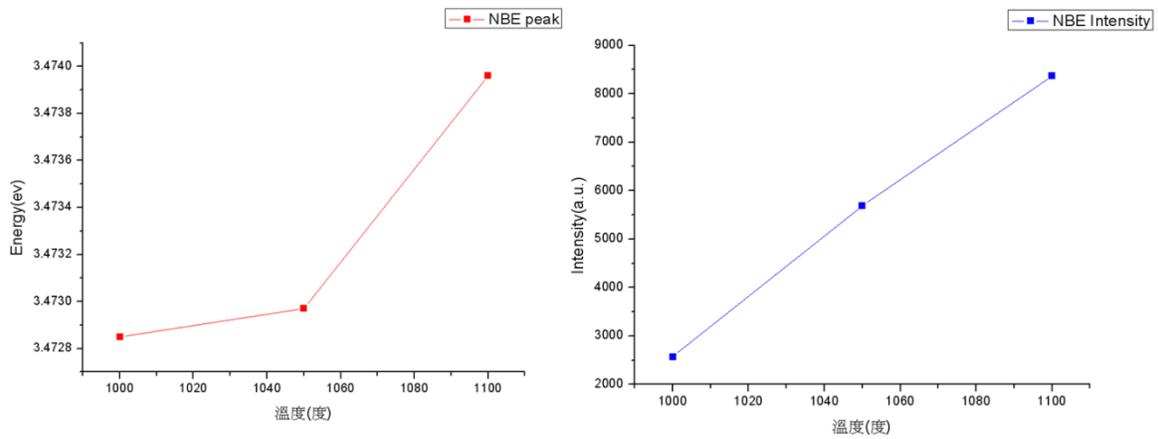


圖 4-3-2-4. NBE peak、Intensity 對溫度之關係圖

	1000°C	1050°C	1100°C
NBE peak(ev)	3.47285/3.47687	3.47297/3.477	3.47396
NBE 半高寬(ev)	0.00853/0.00851	0.00717/0.00782	0.01354
NBE Intensity(a. u.)	2571.79517	5692.45654	8364.98438

表 4-3-2-2. a-plane GaN 不同溫度之低溫 PL NBE peak、半高寬、Intensity 表

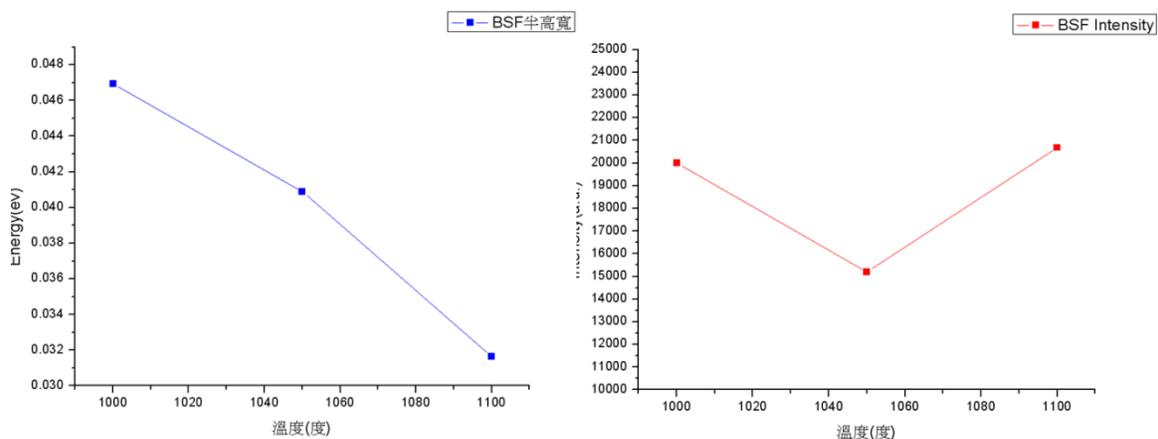


圖 4-3-2-5. BSF 半高寬、Intensity 對溫度之關係圖

	1000°C	1050°C	1100°C
BSF 半高寬(ev)	0.04694	0.04089	0.03166
BSF Intensity(a. u.)	20010.91211	15198.29102	20680.07227

表 4-3-2-3. a-plane GaN 不同溫度之低溫 PL BSF 半高寬、Intensity 表

先討論 NBE 的部分，在 1000°C 的樣品，peak 位置有兩個，可能是量測時，樣品的 c 軸方向與  $\mathbf{E}$  夾一個角度，因為不管在  $\mathbf{E} \perp c$  或是  $\mathbf{E} \parallel c$ ， $D^{\circ}X_{\lambda}$  peak 都會存在，因此，我們只探討  $D^{\circ}X_{\lambda}$  peak 的位置變化，可看到溫度越高， $D^{\circ}X_{\lambda}$  peak 越大，晶格所受壓應力越大，發光強度越強，原因同常溫 PL 所說，也就是隨著溫度的增加，原子的擴散長度(diffusion length)較大，造成側向成長速率較快，晶格排列變佳。在圖 4-3-1-14 中，可發現在  $\mathbf{E} \perp c$  的條件下，雖然只出現一個 peak，但是半高寬卻被另一個未顯現的 peak 拉寬，因此在比較 PL 半高寬方面，只拿 1000°C 與 1050°C 相比較，可看到半高寬隨溫度增加而下降，也是由於原子獲得的能量提高，使得原子的

擴散長度(diffusion length)變長，造成側向成長速率較低溫快，晶體品質相對提升。在表 4-3-2-3 中，BSF 半高寬隨著溫度增加而減少，但強度並沒有減少，光是改變溫度，BSF 密度並沒有改變很多。

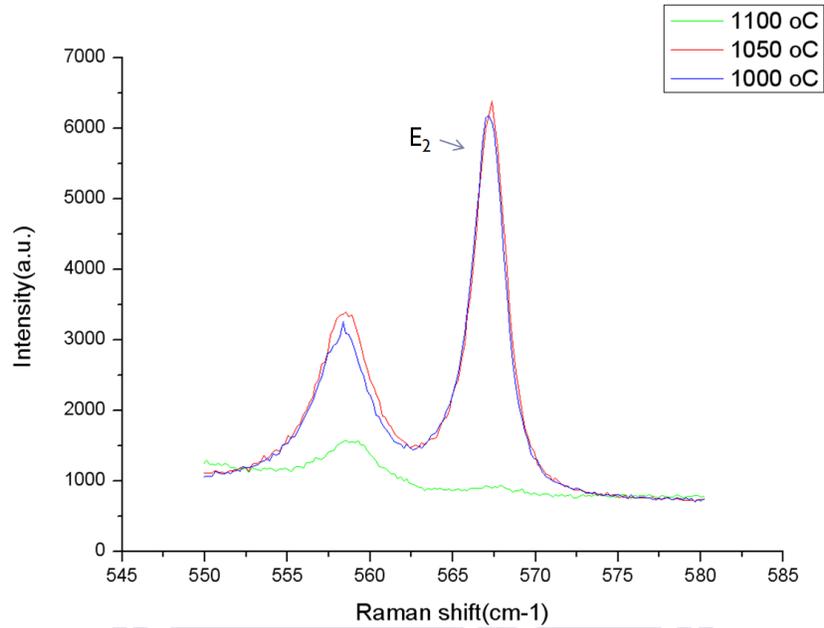


圖 4-3-2-6. a-plane GaN 不同溫度之 Raman 圖

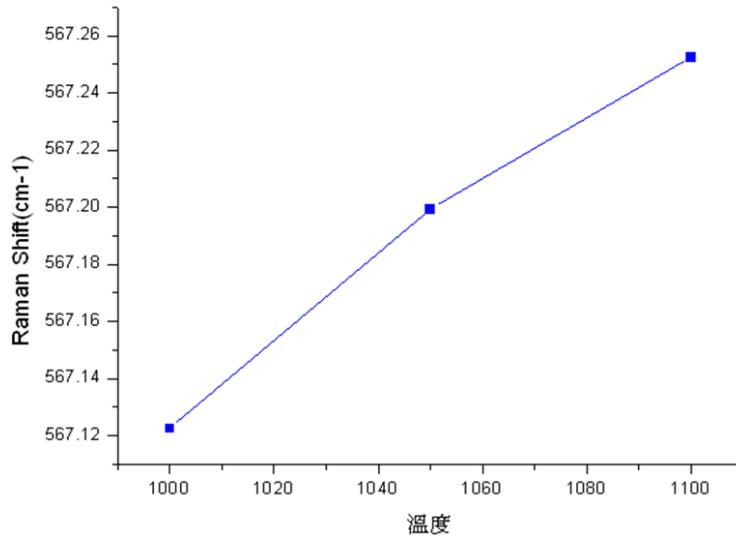


圖 4-3-2-7. E<sub>2</sub> peak 對溫度之關係圖

	Stress free	1000°C	1050°C	1100°C
E <sub>2</sub> peak (cm <sup>-1</sup> )	567	567.12242	567.19929	567.25241

表 4-3-2-4. a-plane GaN 不同溫度之 E<sub>2</sub> peak 表

從 Raman 量測結果來看，跟 stress free 的 E<sub>2</sub> peak 567 cm<sup>-1</sup> 比較，發現溫度越高，E<sub>2</sub> peak 越大，表示晶格所受壓應力越大，趨勢跟前面的常溫 PL 與低溫 PL 是一樣的。綜合所有結果來看，選擇溫度方面，在 1100°C 成長 a-plane GaN 是最適合的生長參數。

### 4-3-3. 五三比對非極性氮化鎵再成長之影響

實驗設計：

在前節的實驗結果中，選擇 1100°C 是最適合的溫度參數。接下來調變五三比，看看五三比對成長 a-plane GaN 的影響，成長參數固定在溫度為 1100°C、壓力為 100mbar、HCl 流量為 20sccm、純氫氣、總厚度為 175um，由於已經固定 HCl 流量為 20sccm，此節實驗在測試 NH<sub>3</sub> 多寡對長晶之影響，調變得五三比分別為 25、50、100。成長完的樣品是以低溫 PL 以及 Raman 測量光性以及晶體品質好壞。

實驗結果：

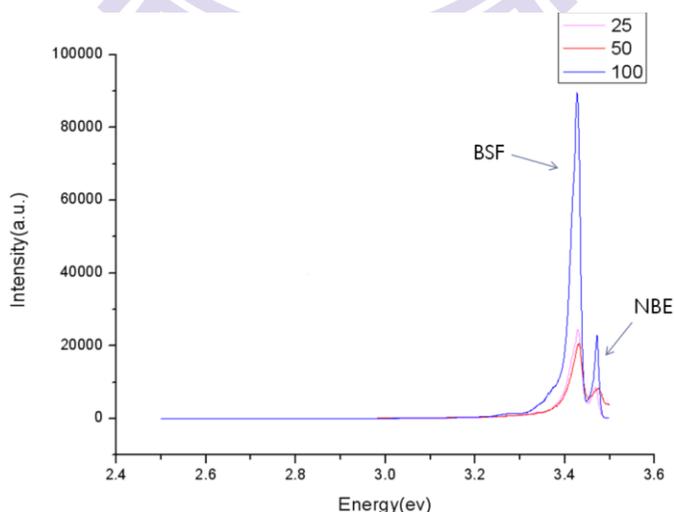


圖 4-3-3-1. a-plane GaN 不同五三比之低溫 PL 圖(10K)

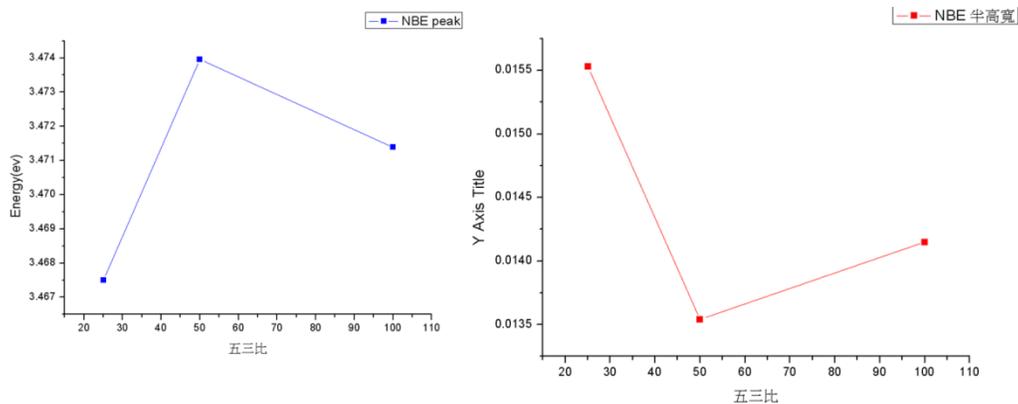


圖 4-3-3-2. NBE peak、Intensity 對五三比之關係圖

	25	50	100
NBE peak(ev)	3.4675	3.47396	3.47139
NBE 半高寬(ev)	0.01553	0.01354	0.01415
NBE Intensity(a. u.)	8633.61328	8364.98438	11491.76953

表 4-3-3-1. a-plane GaN 不同五三比之低溫 PL NBE peak、半高寬、Intensity 表

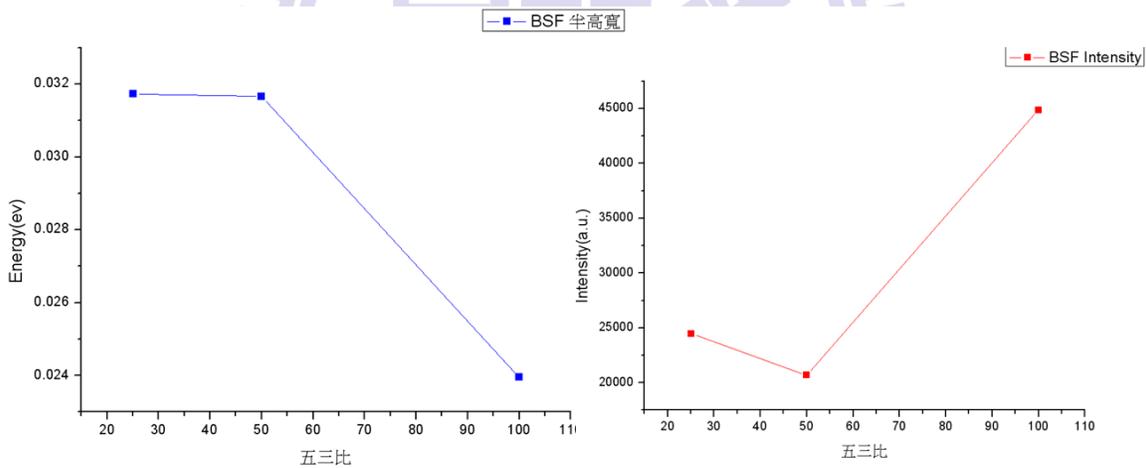


圖 4-3-3-3. BSF 半高寬、Intensity 對五三比之關係圖

	25	50	100
BSF 半高寬(ev)	0.03173	0.03166	0.02395
BSF Intensity(a. u.)	24482.13672	20680.07227	44873.26172

表 4-3-3-2. a-plane GaN 不同五三比之低溫 PL BSF 半高寬、Intensity 表

NBE 的部分，當五三比等於 50 的時候，PL 半高寬最小，peak 位置最大，表示晶體品質最佳，所受到的壓應力最大，可能原因是實驗主要調變的是  $\text{NH}_3$ ， $\text{NH}_3$  對縱向成長速率沒有很大的影響，在文獻中提到 N 原子在表面的遷移長度遠小於 Ga 原子，在五三比較高的時候，也就是  $\text{NH}_3$  比較多的情形下，容易使得表面的遷移長度變短，造成偏 3D 成長，相對的，如果  $\text{NH}_3$  比較少，成長 a-plane GaN 時，會偏向 2D 成長，晶格排列會比較好，晶格受到的壓縮應力會比較大。因為  $\text{NH}_3$  對 GaN 表面具有保護的作用，如果  $\text{NH}_3$  量過少，又是在純氫氣的環境下做實驗，可能會受到氫氣蝕刻的影響。BSF 方面，半高寬都差不多，但是五三比為 50 的強度最小，五三比為 100 的 NBE 以及 BSF 發光強度均比其他五三比大上許多，可能是在五三比條件為 100 時，偏向 3D 成長，表面粗糙度較粗糙，造成出光率大增。

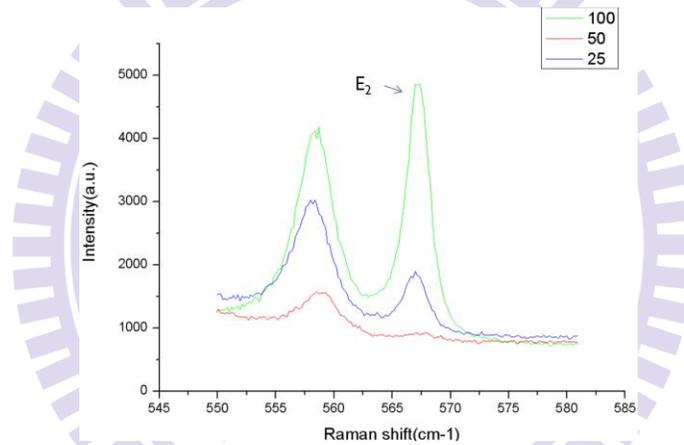


圖 4-3-3-4. a-plane GaN 不同五三比之 Raman 圖

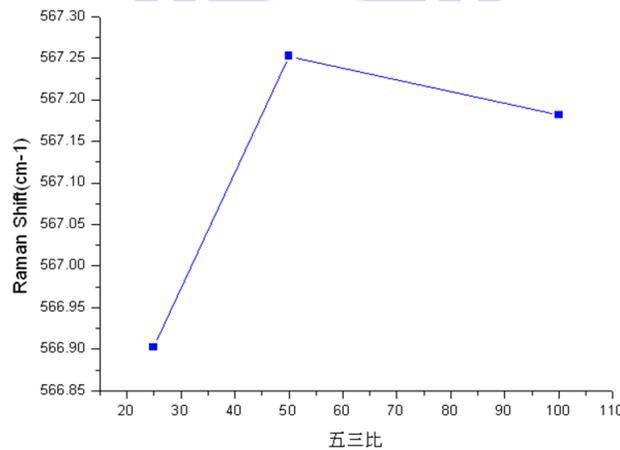


圖 4-3-3-5.  $E_2$  peak 對五三比之關係圖

	Stress free	25	50	100
E <sub>2</sub> peak (cm <sup>-1</sup> )	567	566.90247	567.25241	567.18187

表 4-3-3-3. a-plane GaN 不同五三比之 E<sub>2</sub> peak 表

從 Raman 量測結果來看，跟 stress free 的 E<sub>2</sub> peak 567 cm<sup>-1</sup> 比較，跟 PL 的趨勢是相同的，一樣是五三比等於 50 的時候壓應力最大。改變五三比所造成的影響比起改變溫度及厚度來的小許多。



## 結論

本論文首先研究利用不同的溫度、壓力、HCl 流量等生長參數，改變 a-plane GaN 表面形貌，實驗結果發現在溫度越高、壓力越低、HCl 流量越小的條件下，表面越容易接平，特別的是，雖然 HCl 流量越大，表面越粗糙，但是卻形成 m 方向條紋形貌，甚至在某些條件下，像是溫度為 1000°C、壓力為 100mbar、HCl 流量為 40sccm、五三比為 50、純氫氣，所形成的形貌像是先在 a-plane GaN 上，製造 m 方向的 mask，再成長出的形貌，如圖 4-3-1-4，這種特殊形貌可應用在之後的再成長實驗，可以有效降低大量缺陷密度。

本論文第二個是探討雷射剝離技術方面，主要因為直接在 sapphire 上成長 a-plane GaN，容易因為熱膨脹係數的問題，在降溫時破裂，因此，如果使用雷射剝離技術將 a-plane GaN 與 sapphire 分離，之後進行再成長實驗，將可解決熱膨脹係數差異的問題。利用雷射剝離技術剝離的樣品，生長條件為溫度為 1000°C、壓力為 100mbar、HCl 流量為 40sccm、五三比為 50、純氫氣、厚度為 76um，大小約 12mm x 12mm。

本論文最重要的實驗是再成長實驗，利用粗糙面上再成長，以及最佳長晶參數，溫度為 1100°C、壓力為 100mbar、HCl 流量為 20sccm、五三比為 50、純氫氣，目前 a-plane GaN 基板最大厚度可達 225um，從 SEM 圖中分析，最大厚度有相當大的機會可以繼續增厚，並且表面也可以接平，從低溫 PL 圖中分析，NBE 的發光強度甚至比 BSF 還大，代表晶格排列有相當程度的改善。目前 a-plane GaN 基板的尺寸約 12mm x 12mm，希望實驗室未來能做出更大尺寸、品質更好的 a-plane GaN 基板。

## 参考文献

- [1] S. Nakamura , S.P.DenBaars, and J.S. Speck, Appl. Phys. Lett., 81, 469, 2002
- [2] B. A. Haskell et al. (2003) Applied Physics Letters, 83, 1554
- [3] Feng Wu et al. (2003) Journal of Applied Physics, 94, 942
- [4] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, Appl. Phys. Lett. 81(7), 1201 , 2002
- [5] B. A. Haskell et al. (2003) Applied Physics Letters, 83 , 644
- [6] Bilge Imer, Feng Wu, James S. Speck, Steven P. DenBaars, Journal of Crystal Growth 306 , 330 - 338 , 2007
- [7] K Kawaguchi, A Kuramata , Japanese Journal of Applied Physics, Volume 44, Issue 46, pp. L1400-L1402 (2005)
- [8] D. Doppalapudi, E. Iliopoulos, S. N. Basu, and T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. 85, 3582 (1999)
- [9] D. Hanser et al. Journal of Crystal Growth 310 (2008) 3953 - 3956
- [10] T, Paskova et al. (2008) Physica Status Solidi B, 245, 1011
- [11] T, Paskova et al. (2005) phys. stat. sol, 7, 2027
- [12] J. S. Speck et al. (2003) Applied Physics Letters, 84, 8
- [13] P.P. Paskova et al. (2006) phys. stat. sol. (c), 3, 1499
- [14] P. Corfdir et al. (2009) JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 105, 043102
- [15] P. P. Paskov et al. (2005) JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98, 093519
- [16] B. Gil, in *Gallium Nitride II*, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas \_Academic, San Diego, 1999\_, p. 209.
- [17] P. P. Paskov et al. (2006) phys. stat. sol, 10, 1002
- [18] C. Roder et al. (2006) JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 103511
- [19] X. Ni, et al. (2006) APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 262105
- [20] T.S. Ko et al. (2007) Journal of Crystal Growth 300 308 - 313