

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

雙加熱器有機金屬化學氣相沉積系統上、下
加熱板溫度對氮化銦鎵薄膜成長之研究



**Influences of ceiling and substrate
temperatures on growth of InGaN films using
two-heater MOCVD reactor**

研究生：郭勃亨

指導教授：陳衛國 教授

中華民國一零一年十月

雙加熱器有機金屬化學氣相沉積系統上、下加熱板溫度

對氮化銦鎵薄膜成長之研究

Influences of ceiling and substrate temperatures on growth of

InGaN films using two-heater MOCVD reactor

研究生：郭勃亨

Student : Bo-Heng Kuo

指導教授：陳衛國 教授

Advisor : Prof. Wei-Kuo Chen

國立交通大學



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

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零一年十月

雙加熱器有機金屬化學氣相沉積系統上、下加熱板溫度 對氮化銦鎵薄膜成長之研究

研究生：郭勃亨

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

本論文中我們探討雙加熱器有機金屬化學氣相沉積系統上加熱板及成長溫度對氮化銦鎵(InGaN)薄膜的成長差異。利用 X 光繞射及光激螢光系統探討其材料及光學特性。

在提升上加熱板溫度系列中，InGaN 薄膜銦組成從 0.5 降至 0.15，X 光峰值繞射半寬從 1300 arcsec 降至約 600arcsec。此外亦透過 SEM 俯視圖我們觀察到表面並無銦液滴形成。在成長效率分析上，比對上加熱板系列與下加熱板系列的結果，顯示出上加熱板溫度提高對成長表面溫度影響較大，主要是來自上加熱板的熱輻射效應，提高表面等效溫度，使銦組成鎔入率降低。光學特性方面，提高上加熱板溫度可提升紅光波段 InGaN 薄膜光學品質，在光強度上可比擬藍綠光波段，且半高寬達 200meV。我們認為適度調整上加熱板溫度可改善活性氮供應不足，降低缺陷形成及組成不均勻。

Influences of ceiling and substrate temperatures on growth of InGaN films using two-heater MOCVD reactor

Student : Bo-Heng Kuo

Advisor : Prof. Wei-Kuo Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we study the ceiling and substrate temperatures on growth of InGaN films using the two-heater MOCVD reactor. The structural and optical properties were investigated by X-ray diffraction and Photo-luminescence(PL) measurements.

In the series of samples growing at different ceiling temperatures, the indium content in InGaN films decrease as raising ceiling temperatures, and the full-width of half maximum of the θ - 2θ curves decrease from 1300 arc-sec to about 600 arc-sec. In addition, the top-view scanning electron microscope image show no evidence of indium droplets on the growth surface. Growth efficiency analysis indicate that the effective surface temperature maybe increasing by thermal radiation of the ceiling heater, reducing the In incorporation in epilayer. The integrated PL intensity shows significant increasing at Red emission region. This suggest that the formation of defect due to insufficient of active nitrogen at low growth temperature could be improved by raising ceiling temperature to an optimized value.

誌謝

短暫的碩士生涯終於告一段落，從碩一到碩二大部分的時間都在採購，甚至到碩三下5月初還毫無方向，到7月就趕出論文及口試。現在回想起來，能在這麼短時間內寫出論文，真的很不可思議。過程中學到許多作事應有的態度與規畫，還有撰寫報告的條理，這些都要感謝我的指導教授陳衛國老師，雖然我常常被自己的思想所侷限，但是老師仍不厭其煩的開導我直到開竅，如今論文能告一段落，真的很感謝有陳老師的幫忙。此外，也感謝周武清老師、張文豪老師以及柯文政老師對論文內容給予建議，讓內容變得較充實。

也感謝實驗的學長姊與學弟妹們熱情相助，感謝少甫學姊幫忙長樣品和聽我訴苦；感謝芳葦哥哥，沒有你辛苦照顧毛病眾多的WK2008，我們大概都不用長樣品了；感謝柏維、佩玟、于恬學弟妹在光學量測上的幫忙；感謝永翔、蒼泯學弟在XRD量測上的幫忙；感謝辣椒哥哥(玘愷)在實驗室娛樂上幫忙出主意，感謝峻宏學弟提供義式咖啡機，讓我有機會自己動手泡。感謝這一路上有你們的陪伴，讓我渡過這沉悶的日子，祝福你們將來也都能順利畢業。

還有我的女朋友靜宜，謝謝你對我的支持，還帶領我重新認識上帝，讓我在沮喪與悲傷中有心靈的寄託。陪你看了這麼久的聖經，「I sought the LORD, and he answered me; he delivered me from all my fears.」(Psalm 34:4)這段話最感動我，讓我得以從悲傷中重新站起來。最後，我要感謝爸媽對我的照顧，讓我在求學生涯中沒有經濟上的憂慮，得以專注在研究上；如今終於完成學業，今後將盡心盡力為你們付出與照顧。

目錄

中文摘要	i
Abstract	ii
第一章 緒論	1
第二章 理論背景	4
2.1 氮化物晶體結構	4
2.2 光激螢光光譜(Photoluminescence)	7
2.3 X 光繞射(X-ray diffraction)	11
2.4 能隙(Band gap)量測及氮化銦鎵能隙	14
第三章 實驗方法	35
3.1 樣品製備	35
3.2 光激螢光系統	37
3.3 X 光繞射(X-Ray diffraction)	39
第四章 上蓋板溫度對氮化銦鎵薄膜之成長及光特性影響	41
4.1 上蓋板溫度對氮化銦鎵薄膜成長特性	43
4.2 上蓋板溫度對氮化銦鎵薄膜光學特性影響	53
第五章 結論	68
參考文獻：	69

圖目錄

圖 2-1(a)六方最密堆積晶體結構 (b) 纖維鋅礦結構.....	4
圖 2-2 Miller index.....	5
圖 2-3 Bravais-Miller index.....	6
圖 2-4 半導體材料中輻射復合躍遷示意圖.....	9
圖 2-5 布拉格 X 光繞射示意圖.....	12
圖 2-6 2θ - ω scan 示意圖.....	12
圖 2-7 ω scan 示意圖.....	13
圖 2-8 直接能隙半導體吸收躍遷.....	15
圖 2-9 能隙為 E_g 的半導體之吸收係數二次方譜線.....	17
圖 2-10 能隙為 E_g 的半導體之理想及含有 Urbach tail 的吸收譜線.....	18
圖 2-11 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 薄膜的吸收譜線及理論曲線.....	19
圖 2-12 (a)理論吸收微分譜線 (b) $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 吸收譜線及其微分譜線.....	19
圖 2-13 載子受激發後不同躍遷輻射路徑.....	20
圖 2-14 氮化銦鎵低溫 PL 及 PLE 譜線[20].....	21
圖 2-15 (左) $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 低溫 PL (右) $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 低溫 PLE.....	22
圖 2-16 理論計算結構紊亂氮化銦鎵隨收光能量變化的 PLE 譜線.....	22
圖 2-18(左)類施子表面態造成能帶彎曲 (右)類受子表面態造成能帶彎曲.....	24
圖 2-19 氮化銦鎵組成 $X_{\text{In}}=0.01\sim 0.13$ 室溫 PR 譜線.....	26

圖 2-20 由 $k \cdot p$ model 計算的 InN 導電帶及價電帶，EF 為載子濃度 $n=10^{20} \text{cm}^{-3}$ 時的費米能量[32]。	32
圖 3-1 氮化物薄膜磊晶結構圖	36
圖 3.2 光激螢光系統架構圖	38
圖 3-3 <i>Bruker D8 high resolution X-ray diffraction system</i>	40
圖 4-1 不同上蓋板溫度成長之氮化銦鎵薄膜的 X 光繞射圖譜	43
圖 4-2 上蓋板溫度成長之氮化銦鎵薄膜 SEM 上視圖	44
圖 4-3 不同銦組成氮化銦鎵薄膜對應的 X 光繞射波峰半高寬	45
圖 4-4 氮化銦及氮化鎵成長效率對應上蓋板溫度關係圖	47
圖 4-5 不同成長溫度成長之氮化銦鎵薄膜的 X 光繞射圖譜	49
圖 4-6 氮化銦及氮化鎵成長效率對應成長溫度關係圖	50
圖 4-7 隨上蓋板溫度增加傳遞至基板表面的熱能估計	52
圖 4-8 不同上蓋板溫度成長氮化銦鎵薄膜的低溫(19K)光激螢光光譜	53
圖 4-9 光激螢光峰值能量及預測吸收能隙對應固相組成	56
圖 4-10 光激螢光積分強度與峰值能量對應不同上蓋板溫度圖	57
圖 4-11 PL 積分強度對應峰質能量圖	58
圖 4-12 差排密度對應氮化銦鎵薄膜固相銦組成	60
圖 4-13 PL 發光能量對應半高寬	63
圖 4-14 氮化銦鎵化合物在組成均勻分布下隨銦組成變化的激子半高寬	65

圖 4-15 氮化銦鎂化合物在不同雜質濃度下的能隙躍遷半高寬..... 66



第一章 緒論

近幾年來，全球面臨能源危機的議題，各界迫切開發綠能產業以增進能源使用效率，三族氮化物即為熱門研究主題之一。由於氮化鋁(6.2 eV)、氮化鎵(3.49 eV)、氮化銦(0.69 eV)的合金系統調變能隙從 0.69 eV 延伸至 6.2 eV，可廣泛應在發光元件、光電元件甚至是太陽能電池。其中氮化銦與氮化鎵組成的三元合金，發光波長調變可從 340nm 提高至 1800nm 的特性，已廣泛被為作為光源的研究材料。目前氮化物主要產品為較低銦組成的藍、綠光波段氮化銦鎵發光二極體 LED，應用於液晶顯示器、交通號誌、看板及固態照明等，藍光 LED 的內部量子效率已達 70% 以上，然而製備組成高於 30% 以上仍面臨薄膜品質不佳的問題。

高銦組成氮化銦鎵不易成長的困難處，其中之一是氮化銦與氮化鎵晶格不匹配，1996 年 G. B. Stringfellow 教授[1]以理論方式計算發現，在熱平衡條件下氮化銦與氮化鎵合金成長存在成長禁制區(miscibility gap)，在此區域內的組成處於不穩定狀態，易發生逆向擴散(up hill diffusion)而傾向於高銦及高鎵組成的相分離現象。此外，氮化銦的化學鍵結 1.93eV[2]，低於氮化鎵的 2.24eV[3]，使氮化銦的起始裂解溫度 435°C，低於氮化鎵的 800°C，因此在成長過程中易受成長溫度影響造成銦脫附(indium desorption)，使組成不易提高。近幾年來，MOCVD[4]系統已成功在禁制區內成長出單相薄膜，

甚至 MBE[5]系統已可成長出全域組成，他們認為在低成長溫度下，能使三族原子的表面移動力降低，來抑制相分離的產生。Pantha et al.[6]發現成長速率的提升讓成長環境遠離熱平衡，可延緩相分離發生。截至目前為止雖有方法克服相分離問題，但高銦組成薄膜的光學性質討論仍然相當稀少。

相較於 MBE 的電漿輔助分解系統，傳統 MOCVD 使用氨氣作五族源，分解率受低成長溫度而降低，易形成氮空缺甚至是銦液滴，影響其薄膜品質及光學特性。近年來有一些提高 NH_3 分解的方式，如預先加熱(pre-heater)[6]、光照輻射(Light irradiation)[7,8,9]等方式，甚至發現 NH_3 高度分解出來的氮反而會抑制 InN 成長而形成銦液滴[8]。B. Maleyre 等人[10]認為成長所需的活性氮來自氨氣熱分解量太少，大部分都分解成氮氣及氫氣，因此推論活性氮可能是來自與三族反應物的表面反應，而 V/III 比也不宜過高，否則在氣相中分解的氮氣會抑制 InN 的成長。

有鑑於此我們改良 MOCVD 的加熱機制，在承載基板的石墨載台正上方處架設一組獨立控制的石墨加熱器，期望在低成長溫度條件下，能夠提高反應物在氣相中分解率以及提供反應前驅物在到達成長表面前到足夠的熱能，改善低溫成長的薄膜品質。

為研究上蓋板溫對氮化銦鎵化合物成長的潛在優勢，我們成長一系列改變上蓋板溫度成長氮化銦鎵薄膜，並針對成長、結構及光特性作探討。此外，亦有一系列上蓋板溫度不變的傳統式改變成長溫度成長的氮化銦鎵

薄膜作為對照組，本論文的第一部分將針對上升溫系統對磊晶成長特性的影響作分析，並與傳統是對照組作比較，探討上升溫系統在氣相及表面反應上與傳統式的差異。第二部分則針對上升溫系統對磊晶片品質的影響，利用光學及結構特性分析作探討。



第二章 理論背景

2.1 氮化物晶體結構

氮化物的晶格結構有：六方晶系(hexagonal)的纖維鋅礦(wurtzite)、立方晶系(cubic)的閃鋅礦(zinc-blende)以及岩鹽結構(rock salt)，前兩種以共價鍵方式存在，而第三種則為離子鍵。在 MOCVD 及 MBE 成長的氮化物中，纖維鋅礦結構是最穩定的，擁有較好的光電特性，也是目前商業化氮化物產品普遍使用的結構。如圖 2-1 所示，纖維鋅礦結構為兩個六方最密堆積(hexagonal close-packed)晶體結構，以 C 軸方向偏移 $3c/8$ 交錯堆疊而成。

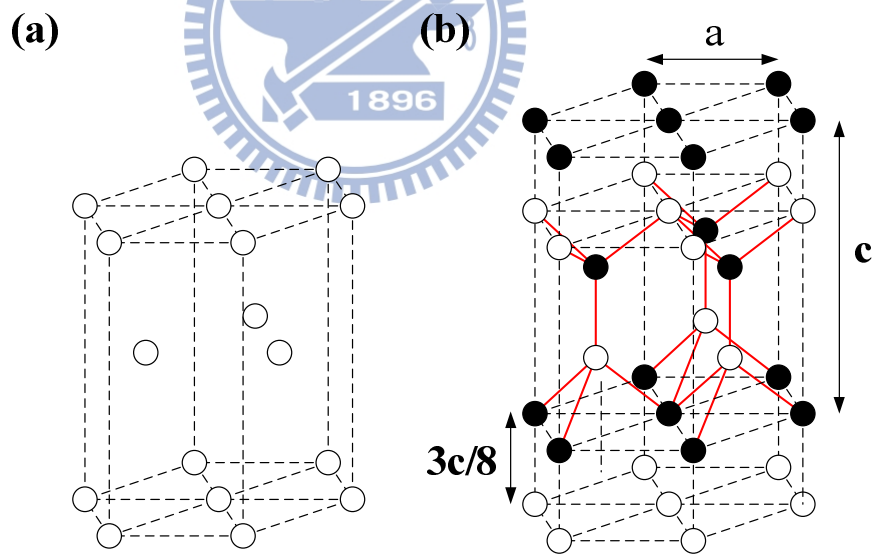


圖 2-1(a)六方最密堆積晶體結構 (b) 纖維鋅礦結構

為了描述晶體中的方向及平面，我們會使用密勒指數(Miller index)作定義。如圖 2-2 所示，一平面在三軸向量的截距為 p 、 q 、 r ，假設該平面向量為 \vec{g} ，則該平面法向量可表示為：

$$\vec{g} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (1)$$

從平面在三個軸上的截距可得三個向量 \vec{l}_1 、 \vec{l}_2 、 \vec{l}_3 ，利用向量正交可求得平面法向量的係數與截距之間的關係：

$$h:k:l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} \quad (2)$$

而這三個平面法向量的係數就稱為密勒指數，可用表示一個平面 $(h k l)$ ，或是一平面向量 $[h k l]$ 。

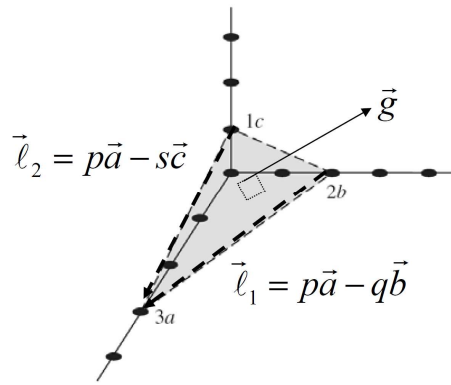


圖 2-2 Miller index

然而在六方晶系中，若繼續使用的 miller index，其平面指標將出現差異，為了修正這個問題，須引進第四個指數 i ，表示如下：

$$(h k i l) = \left(\frac{1}{p} \quad \frac{1}{q} \quad \frac{1}{r} \quad \frac{1}{s} \right) \quad (3)$$

此即為布拉維-米勒指數(Bravais-Miller index)。如圖 2-3 所示， \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 、 \vec{c} 為布拉維-米勒晶軸， p 、 q 、 r 、 s 分別為平面與晶軸的截距。

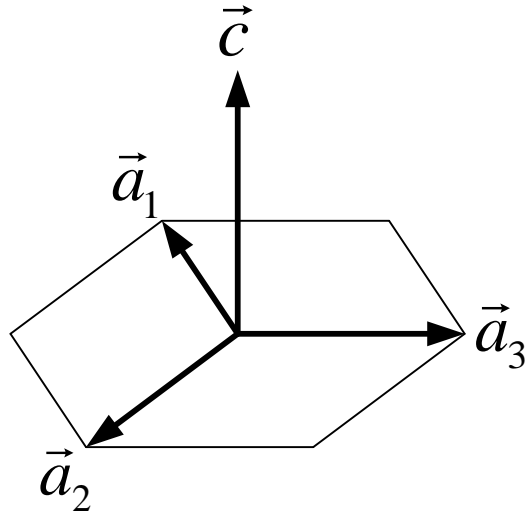


圖 2-3 Bravais-Miller index



2.2 光激螢光光譜(Photoluminescence)

光激螢光光譜是一種非接觸、非破壞性的方式，量測載子在材料內的躍遷行為。當入射光能量大於材料的能隙時，會將價帶(valence band)內的電子激發至傳導帶(conduction band)，被激發的電子透過輻射復合(Radiative recombination)或非輻射復合(Non-radiative recombination)過程釋放能量回到基態，而輻射過程中所釋放出來的光被稱為光激螢光。

由於光激螢光光譜為電子電洞對復合的途徑有關，光譜的峰值能量(Peak energy)、強度(Intensity)及半高寬(Full width at half maximum)，都會受材料內的雜質、缺陷所影響，透過光激螢光光譜便可檢測材料光學品質的優劣。受激發的電子與電洞復合會依循輻射與非輻射復合過程，以下將詳細描述[11]。

2.2.1 輻射復合(Radiative recombination)

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：

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

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：

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

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：

$$h\nu = E_g - E_n \quad (3)$$

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[12]。

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：

$$E_{DAP} = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R_{DAP}} \quad (5)$$

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。

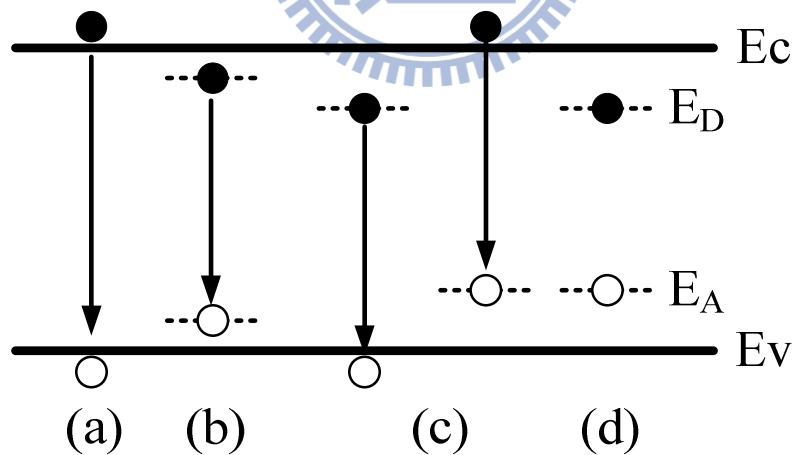


圖 2-4 半導體材料中輻射復合躍遷示意圖

2.2.2 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。



2.3 X 光繞射(X-ray diffraction)

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 2-5，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：

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

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

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

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[13]。

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：

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

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

由此便可藉由測量(002)面的繞射角度來求得氮化鈮鎳的合金組成。

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 常用來作為判斷結晶品質好壞的依據。

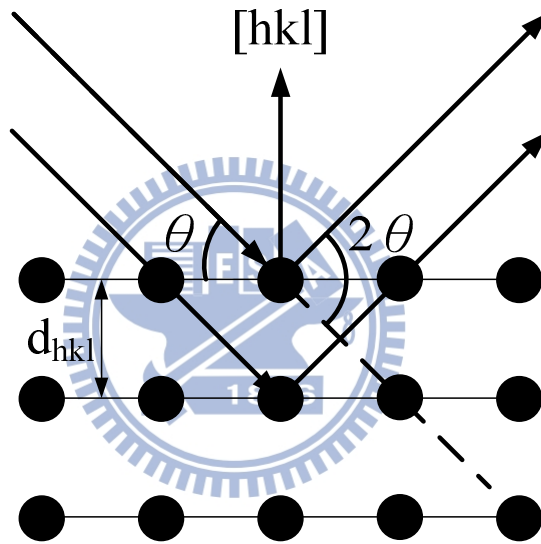


圖 2-5 布拉格 X 光繞射示意圖

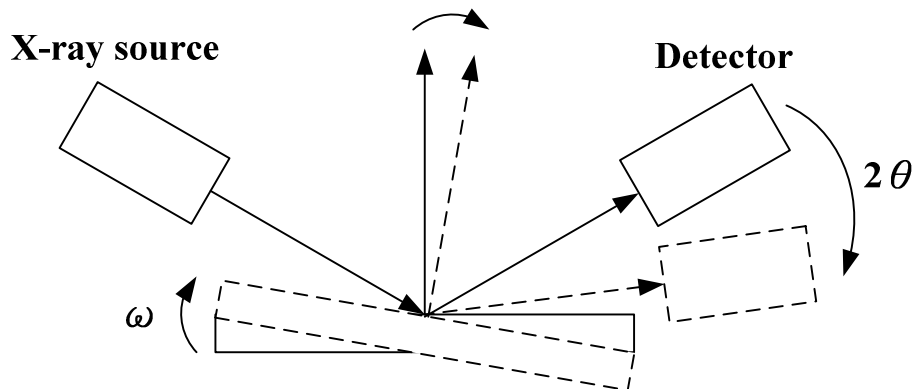


圖 2-6 2θ - ω scan 示意圖

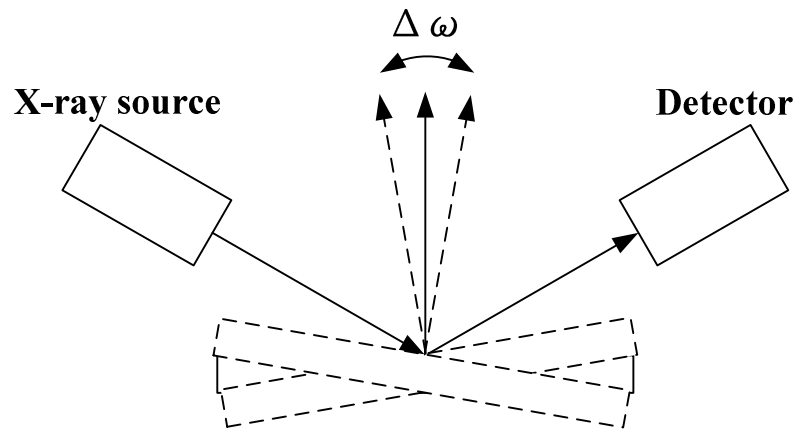


圖 2-7 ω scan 示意圖



2.4 能隙(Band gap)量測及氮化銦鎵能隙

由於能隙值會影響其吸收及螢光特性，對於可調整能隙的材料，若能找出各組成所對應的能隙值，將有助於成長參數上的調整。三元化合物 $A_xB_{1-x}C$ 物理量隨組成 x 的變化，通常可由拋物線公式來描述，如下：

$$\Omega(x) = x\Omega_{AC} + (1-x)\Omega_{BC} + bx(1-x) \quad (1)$$

其中 x 為三元化合物中 A 的組成， Ω_{AC} 為 AC 化合物的 Ω 物理量值， Ω_{BC} 為 BC 化合物的 Ω 物理量值， b 為彎曲係數(bowing factor)，用來描述物理量隨組成變化時與線性內插值的偏差。根據(1)式，可將 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 化合物的能隙描述可表示如下：

$$E_{g, \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}(x) = x \cdot E_{g, \text{InN}} + (1-x) \cdot E_{g, \text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (2)$$

其中 x 為銦組成， $E_{g, \text{InN}}$ 為氮化銦的能隙， $E_{g, \text{GaN}}$ 為氮化鎵的能隙， b 為彎曲係數(bowing factor)。利用(2)式來擬合實驗得到能隙值，就可推測出能隙隨組成的趨勢變化。

實驗上常見用於量測能隙的方法有吸收光譜(absorption spectra)、螢光激發光譜(photoluminescence excitation, PLE)及調制光譜(Modulation Spectroscopy)，這些量測方式的理論基礎均建立在載子吸收能量在能隙邊緣產生躍遷。然而氮化物表面粗糙、高載子濃度以及組成不均勻等特性，影響這些實驗所量測的數據，且擬合數值也需要進一步作修正，以下依序介紹這些實驗以及修正項。

2.4.1 吸收光譜(absorption spectra)

在吸收躍遷中，價帶電子吸收光子能量發生躍遷且在價帶形成電洞，而電子則躍遷進駐到導帶中的空態，這對電子-電洞經由多次能帶內釋放(intraband relaxation)將能量傳遞給晶格達到準熱平衡(quasi-thermal equilibrium)，最後電子回到價帶與電洞復合並產生螢光。對於直接能隙半導體而言，在動量守恆的條件下，電子從價帶躍遷至導帶的過程中，動量空間的位置並不會改變，在 $E-k$ 圖上為垂直躍遷途徑，如下圖。

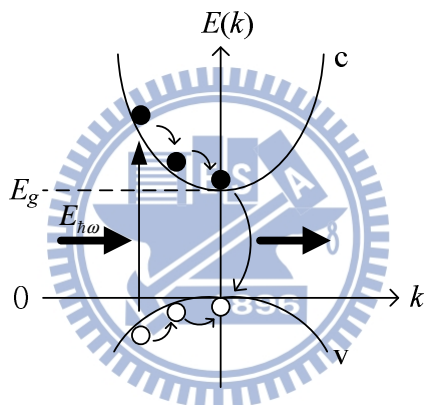


圖 2-8 直接能隙半導體吸收躍遷

從費米黃金(Fermi's golden rule)可知躍遷頻率與電子電洞的結合狀態密度(joint density of state)有關，而光子能量所對應的吸收係數與躍遷頻率有關，因此從不同能量的吸收係數變將反映出能帶結構特性。若考慮一個未摻雜且背景電子很低的半導體，當溫度 $T=0\text{ K}$ 時，依據費米迪拉克分佈可知，導帶上的狀態為空缺，而價帶上的狀態被電子填滿，若靠近動量空間 $k=0$ 處的能帶結構可近似為拋物線，則受光激發產生的電子電洞在導帶與價帶上的能量可表示成[14]：

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3)$$

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (4)$$

在能量守恆的條件下，入射光子能量 $\hbar\omega$ 會等於產生的電子與電洞能量

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5)$$

透過上述拋物線能帶假設，我們可求出光子能量對應的電子電洞結合狀態密度為：

$$g(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

其中 $g(\hbar\omega)$ 為結合狀態密度， $\mu = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}$ 為減縮質量， $\hbar\omega$ 為入射光子能量。

由(6)式可知，當入射光能量低於能隙時，不存在結合狀態密度；當入射光能量高於能隙時，結合狀態密度隨入射光子能量提高而增加。根據費米黃金定律可知，躍遷頻率與光子能量對應的結合狀態密度成正比，而躍遷頻率將決定該光子能量的吸收係數，因此吸收係數 α 與光子能量 $\hbar\omega$ 的關係可表示如下：

$$\begin{aligned} \text{For } \hbar\omega < E_g, \quad \alpha(\hbar\omega) &= 0 \\ \text{For } \hbar\omega \geq E_g, \quad \alpha(\hbar\omega) &\propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

由(7)式可知在能隙會有吸收係數的轉折點，透過此關係式對吸收係數平方值作線性擬合如下圖所示，實線為吸收係數平方曲線，虛線為線性擬合，

理論上利用外推法可以得到該材料能隙 E_g 。

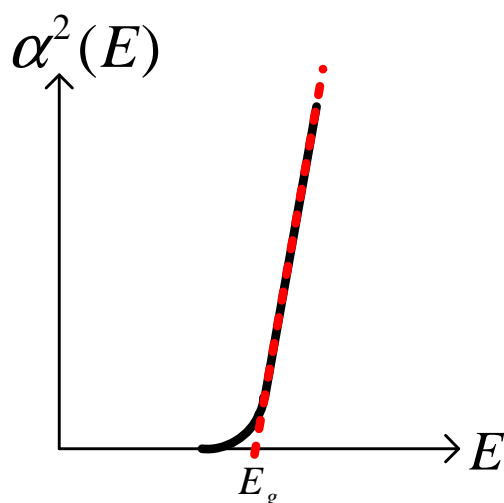


圖 2-9 能隙為 E_g 的半導體之吸收係數二次方譜線

然而半導體往往存在一些缺陷能階，例如雜質鎔入形成深能階(deep-level)或是結構缺陷，造成能隙邊緣以下產生額外吸收，此時吸收譜線的轉折點將不會明顯呈現。1953年，Urbach發現在一個結構紊亂的半導體中，當入射光能量低於材料能隙時，吸收係數與入射光能量可用指數關係來表示[15]：

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left[\frac{(E - E_g)}{E_{Urbach}}\right], \text{ (for } E < E_g \text{)} \quad (8)$$

其中 E 為入射光子能量， E_{Urbach} 為一個增寬參數。下圖為吸收係數取自然對數後的吸收譜線，含有 Urbach tail 的吸收譜線比理想半導體的吸收譜線多了低於能隙以下的吸收，爾後這種低於能隙以下的吸收特性被稱為 Urbach tail。

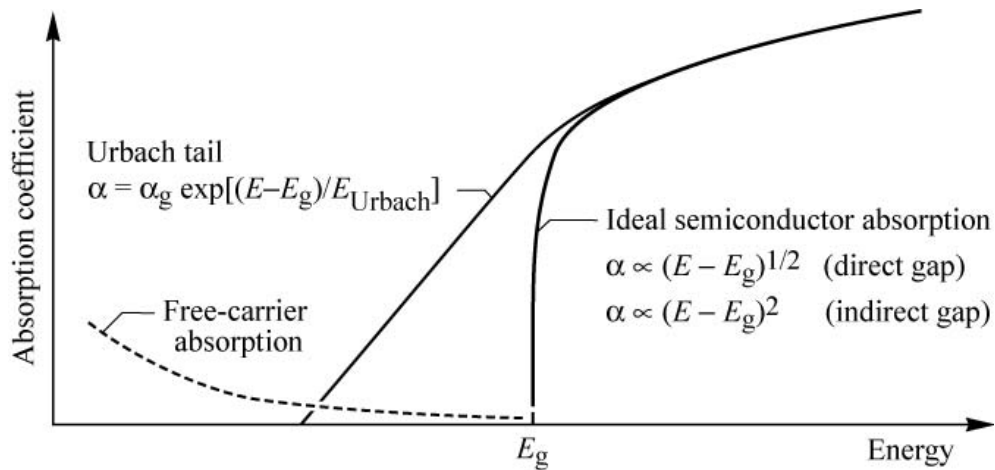


圖 2-10 能隙為 E_g 的半導體之理想及含有 Urbach tail 的吸收譜線[16]

造成 Urbach tail 的原因主要是位能波動，其類型像是結構紊亂 (structure disorder)、電子-聲子交互作用 (electron-phonon interaction)、電子-雜質交互作用 (carrier-impurity interaction) 或是合金波動 (alloy fluctuation)。在氮化物合金材料中，由於不互溶特性使合金波動更加凸顯出態尾吸收，導致吸收係數平方關係式擬合的能隙誤差極大。在 1999 年 K.P. O'Donnell 等人即利用 sigmoidal formula 描述吸收譜線[17]：

$$\alpha(E) = \frac{\alpha_0}{1 + \exp\left[\frac{(E_g - E)}{\Delta E}\right]} \quad (9)$$

E 為入射光子能量， E_g 為有效能隙，當 $E < E_g$ 且 $E_g - E \gg \Delta E$ 時，(9) 式將會近似於(8)式，因此可描述來自態尾造成的吸收，然而這個 modal 的物理意義並不明確。在 2002 年 S. Srinivasan 等人提出另一種解釋[18]，他們將吸收譜線分為兩部分，並分別以不同的方程式來描述，表示如下圖：

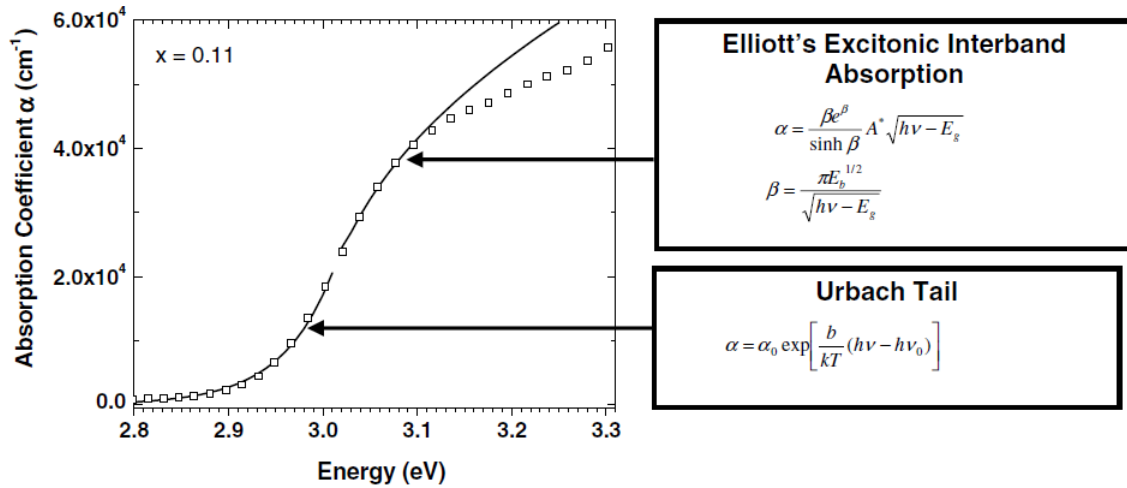


圖 2-11 In_{0.11}Ga_{0.89}N 薄膜的吸收譜線及理論曲線[18]

在低於能隙的吸收係數可依據 Urbach tail 來描述；而對於高於能隙以上吸收係數的描述，則是依據 1957 年 R.J. Elliott 對傳統狀態密度模型加入電子電洞交互作用修正項後的帶間躍遷模型。

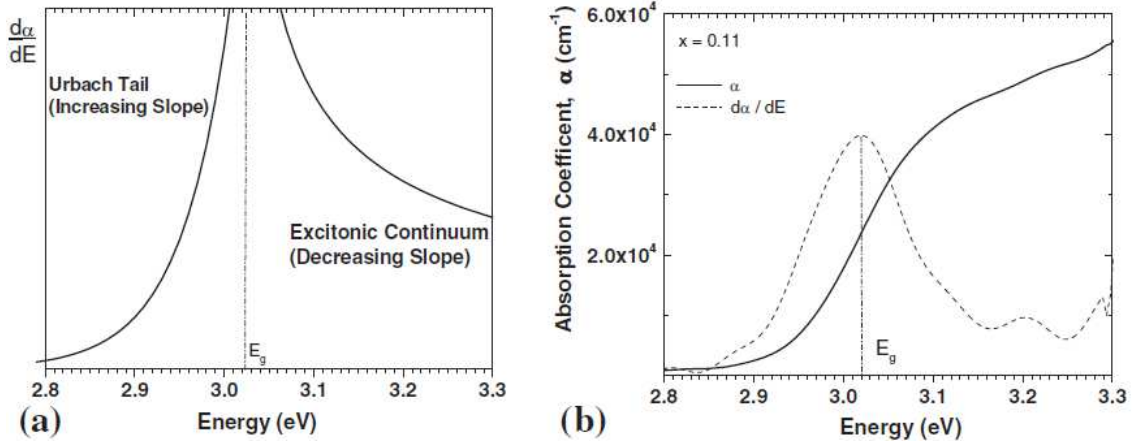


圖 2-12 (a)理論吸收微分譜線 (b) In_{0.11}Ga_{0.89}N 吸收譜線及其微分譜線[18]

這兩個方程式對能量微分，如上圖(a)所示，可以發現 Urbach tail 與 Elliott 修正模型描述的吸收係數變化曲率越靠近能隙值越高。因此，將吸收譜線取一次微分後，上如圖(b)所示，可以得到曲率變化的存在一個最高點，此點即可訂為能隙。

2.4.2 螢光激發光譜(photoluminescence excitation, PLE)

另一種量測材料能隙的方法是螢光激發光譜(PLC)。我們知道光激發是電子電洞對歷經能帶內釋放最後復合產生螢光的特性，如下圖所示。藉由測量在不同光子能量的激發下，樣品某一特定螢光能量的光強度變化，就可瞭解該螢光的躍遷路徑。

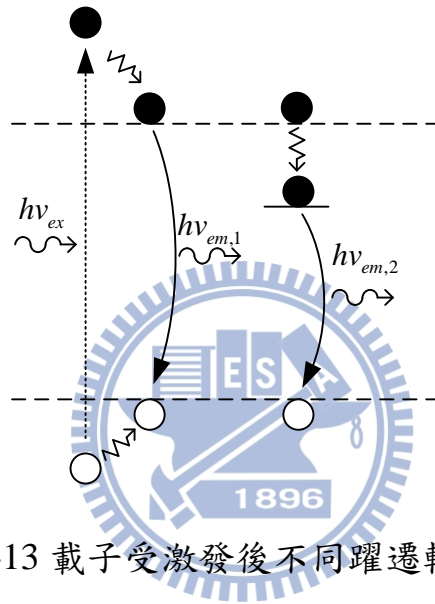


圖 2-13 載子受激發後不同躍遷輻射路徑

由 Lambert-Beer law 可知，穿過樣品的激發光源強度可表示成[19]：

$$I(h\nu_{ex}) = I_0(h\nu_{ex}) \cdot \exp[-\alpha(h\nu_{ex}) \cdot d] \quad (10)$$

其中 $I_0(h\nu_{ex})$ 與 $I(h\nu_{ex})$ 分別為穿透樣品前後的激發光強度， $\alpha(h\nu_{ex})$ 為樣品對光子能量 $E = h\nu_{ex}$ 的吸收係數， d 為樣品厚度。將入射光的反射與發光效率納入考量，則特定螢光能量的光強度隨激發光能量的變化可表示如下：

$$I_{PL}(h\nu_{em}) \cong \eta I_0(h\nu_{ex}) \cdot (1 - R) \cdot \{1 - \exp[-\alpha(h\nu_{ex}) \cdot d]\} \quad (11)$$

其中 $I_{PL}(h\nu_{em})$ 為螢光能量 $E = h\nu_{em}$ 時的螢光強度， R 為入射光反射率， η 為量子轉換效率，與受激載子釋放過程有關。對於薄膜或是量子結構而言

$\alpha(h\nu_{ex}) \cdot d$ 的值很小，因此(11)中的指數函數 $\exp[-\alpha(h\nu_{ex}) \cdot d]$ 可近似為

$1 - \alpha(h\nu_{ex}) \cdot d$ ，將(11)式稍作整理可得出：

$$\frac{I_{PL}(h\nu_{em})}{I_0(h\nu_{ex})} \approx \eta \cdot (1-R) \cdot \alpha(h\nu_{ex}) \cdot d \quad (12)$$

假如不考慮反射率變化，由(12)可看出螢光強度的變化將會受轉換效率與吸收係數影響，也因此 PLE 譜線可反映出能帶邊緣吸收特徵。下圖為氮化銦鎵在溫度為 77K 時的 PL 及 PLE 譜線[20]，當激發光源能量從 PL 峰值能量開始增加，PL 光強度也隨之提高，最後達到飽和，這代表大部分的入射光都產生輻射復合，因此可以將接近飽和的點視為有效能隙。

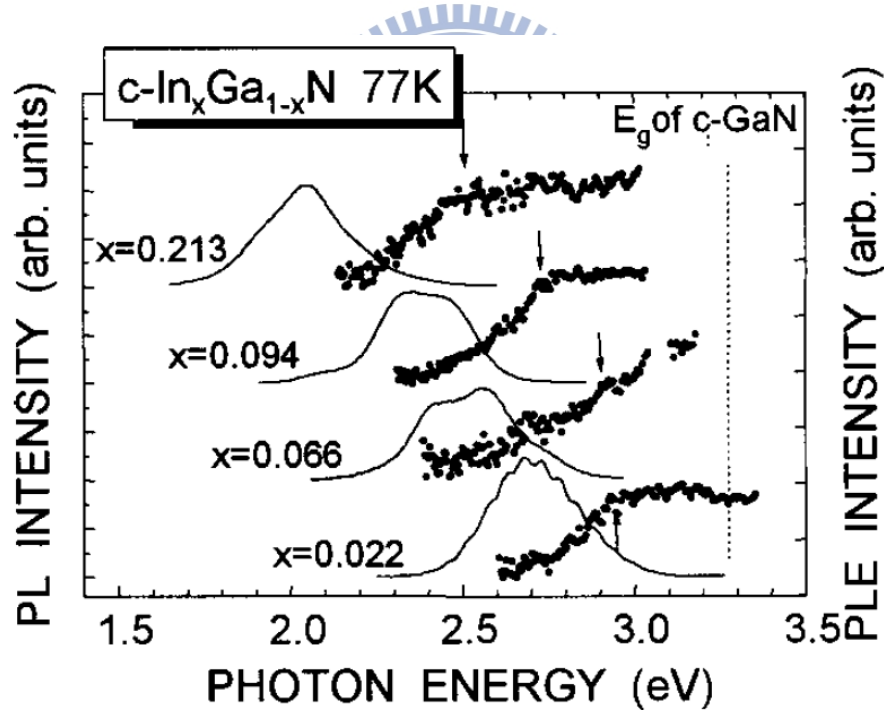


圖 2-14 氮化銦鎵低溫 PL 及 PLE 譜線[20]

假如樣品厚度較薄時，光源可能穿透磊晶層，激發底層塊材螢光訊號，使 PLE 譜線改變。2006 年 M.R. Correia 等人[21]即利用不同峰質能量繪製的 PLE 譜線探討躍遷路徑，如下圖所示。

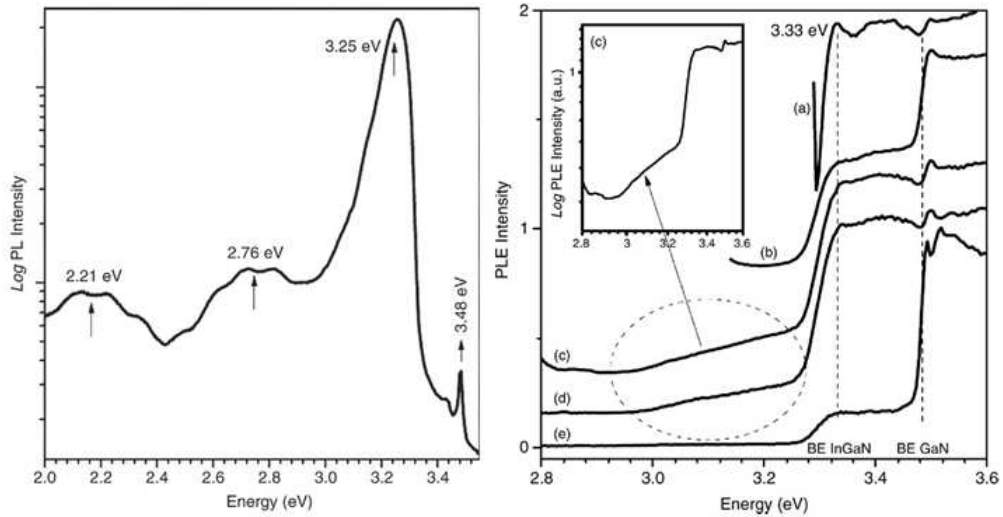


圖 2-15 (左) $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 低溫 PL (右) $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 低溫 PLE[21]

當收光能量定在 3.25 eV 時，PLE 譜線在 3.33 eV 達飽和，代表此峰質訊號來自氮化銦鎵層的吸收躍遷。此外，當收光能量定在 2.21 eV 時，PLE 譜線在 3.5 eV 以上吸收躍遷明顯高出許多，被認為是氮化鎵內部缺陷的黃光帶。因此，若要使用 PLE 量測能隙，首先要確定收光的能量是來自預計要量測的對象，而不是來自其他層的螢光。

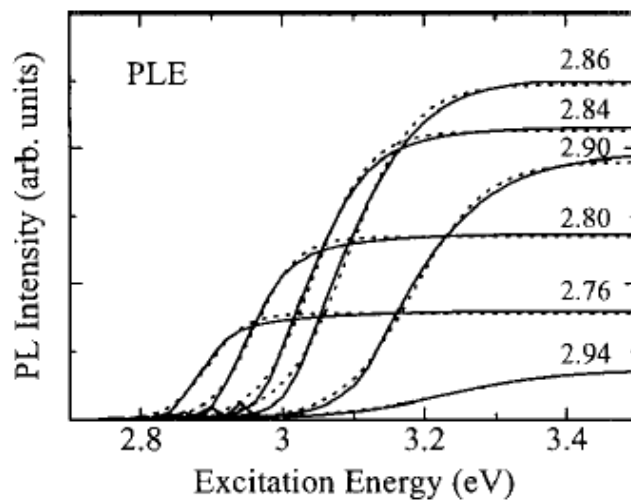


圖 2-16 理論計算結構紊亂氮化銦鎵隨收光能量變化的 PLE 譜線[22]

除了缺陷的螢光影響之外，氮化銦鎵的組成不均勻特性也反映在 PLE 譜線上。2001 年 R. Zheng 等人以理論計算氮化銦鎵晶層存在結構紊亂時的 PLE 譜線[22]，如圖 2-16，發現 PLE 譜線隨收光能量而改變；並嘗試以 K.P. O'Donnell 等人提出的 sigmoidal formula 來計算有效能隙，當收光能量為 2.84 eV 時，有效能隙為 3.04 eV；但收光能量為 2.90 eV 時，有效能隙變為 3.18 eV。2002 年 M.E. White 等人也發現在同一樣品中，不同收光能量的 PLE 譜線所得出的有效能隙不同，如下圖 2-17 所示[23]。不同發光峰值來自不同的吸收能隙，驗證了氮化銦鎵組成不均勻性。此外，他們也比對吸收光譜與 PLE 光譜量測的能隙值，發現收光能量在 PL 峰值時，PLE 譜線擬合得出的有效能隙接近吸收光譜的結果。由前面(11)式我們知道 PLE 譜線中的螢光強度會受轉換效率影響，而氮化物由於存在較多非輻射復合中心和組成不均勻，使受激載子釋放過程中的機制變得更為複雜，讓 PLE 在氮化銦鎵的能隙界定上增添更多變數。

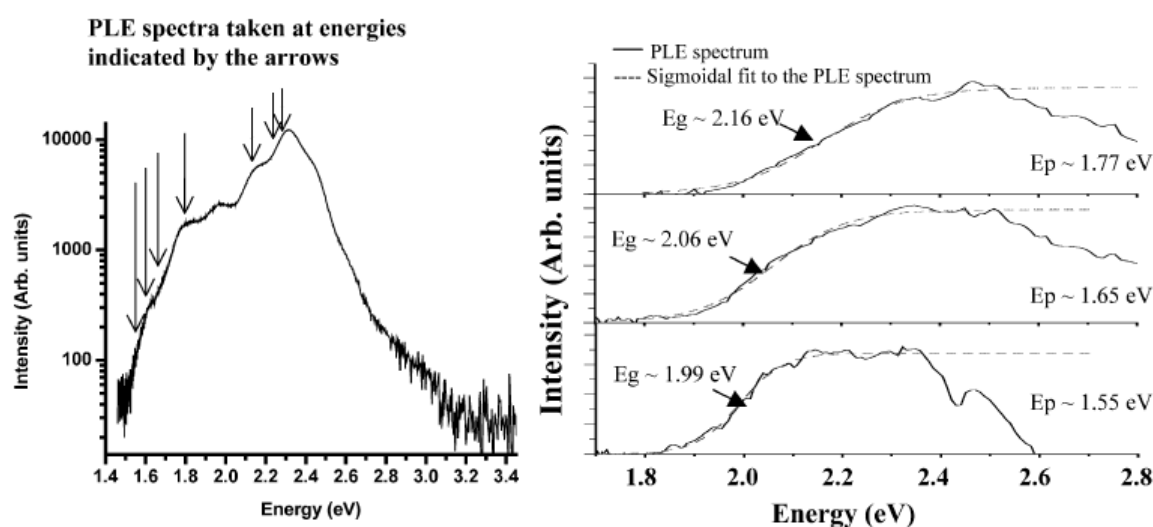


圖 2-17(左)氮化銦鎵低溫 PL 譜線 (右)不同收光能量的 PLE 譜線[23]

2.4.3 調制光譜(Modulation Spectroscopy)

調制光譜是透過外加週期性微擾(例如:電場), 改變樣品的光學特性(例如: 反射或穿透率)。半導體表面由於結晶週期性終止, 使得表面留下許多懸鍵而形成表面態。若表面態為類受子形態(acceptor-like), 則導帶內的電子將被吸引並進駐到表面, 此時表面變成帶負電, 而表面以下形成正電荷層(positive space-charge layer); 若表面態為類施子形態(donor-like), 則電子將進駐到導帶, 使得表面帶正電, 而表面以下形成負電荷層。由於這些電荷累積的特性, 使表面附近形成內建電場, 並造成能帶彎曲現象(band bending)[24]。若此時以能量高於能隙的光源入射, 則產生的電子(電洞)會受內建電場影響而移動並中和內建電場, 此即為光調制。下圖為N型半導體因類受子及類施子表面態造成的能帶彎曲在光調制前(實線)與光調制後(虛線)的變化。

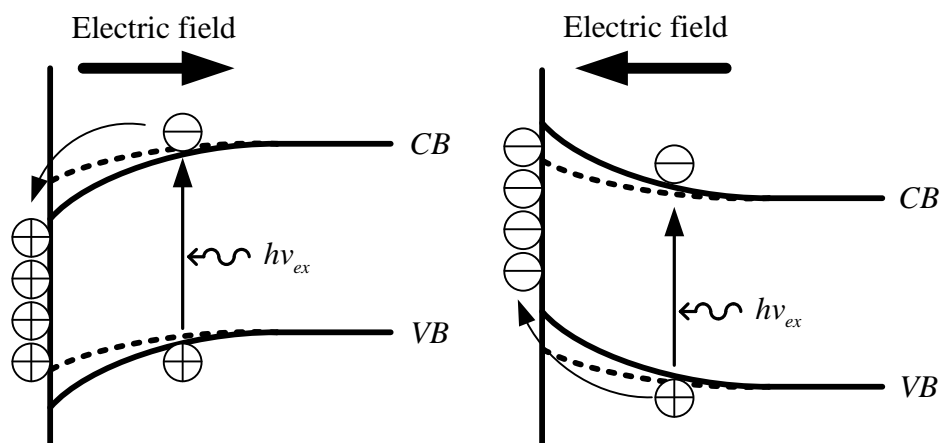


圖 2-18(左)類施子表面態造成能帶彎曲 (右)類受子表面態造成能帶彎曲

在電場調制下，晶體內的電子電洞被外加電場加速，使電子電洞的波函數混合，而破壞能帶結構的平移對稱性。若調制的電場不大，則變化僅限制於能帶邊緣，所以遠離能帶邊緣的部分將不受調制。假設入射光以接近垂直樣品表面的角度入射，則垂直反射率 R 可由 Fresnel's 方程式得知：

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = R(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \quad (12)$$

由於介電係數與折射率的關係為 $\varepsilon = N^2$ ，因此反射率也可表示成介電係數的函數 $R(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ ，將反射率取全微分可表示如下[25]：

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_1 + \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_2 \quad (13)$$

其中 α 、 β 稱為 Seraphin 係數，與未施加微擾時的介電函數有關，而 $\Delta \varepsilon_1$ 、 $\Delta \varepsilon_2$ 為施加微擾後的介電函數變化，對塊材(Bulk)而言，通常能隙附近 $\beta \approx 0$ ，因此 $\Delta \varepsilon_1$ 將會是影響反射率變化譜線的重要角色。由電磁波在物質內傳遞的振福成指數衰減的概念，我們得出吸收係數 α 與消散係數 κ 的關係：

$$\alpha = \frac{4\pi\nu\kappa}{c} \quad (14)$$

其中消散係數 κ 為折射率的虛部， ν 為光子頻率。從前述吸收躍遷的描述我們知道吸收係數反映躍遷頻率，因此利用(14)式我們可以將弱電場作用下，能隙邊緣的介電函數變化表示成[26]：

$$\Delta \varepsilon = \frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2\mu_{ij}} \left(\frac{d^3}{dE^3} \right) \varepsilon(E - E_g, \Gamma) \quad (15)$$

由(15)式可以明顯看出在弱電場調制下，介電函數的變化為對能量的三次微

分形式，且變化形貌與調制場的大小無關。若考慮介電函數為勞倫茲分佈，將(13)與(15)式作結合並簡化，則反射率的變化可表示如下：

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[C e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-m} \right] \quad (16)$$

其中 ΔR 為電場調制下產生的反射率變化， R 為樣品對不同光子能量的反射率， C 為譜型振幅， θ 為相位因子， E_g 為躍遷能量， Γ 為增寬係數， m 與躍遷形式有關，帶間(band to band)躍遷為 $m=2.5$ 。由上述可知，調制光譜並非直接量測物理量，而是量測物理量所對應的微分特性，可以剔除非調制對象造成的背景值的影響。

然而調制光譜在氮化物材料上的研究可能會遭遇一些問題，使得反射特性無法凸顯。2006年，E. Kawano 等人發現氮化銦鎵薄膜隨銦組成提高，PR 譜線強度降低，變得模糊不清且帶有許多雜訊，使得銦組成 0.13 以上的樣品難以透過擬合計算能隙值，如下圖所示[27]。

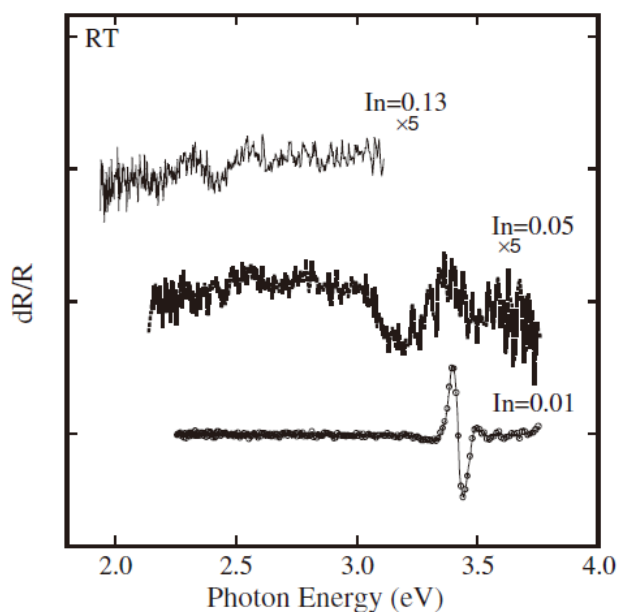


圖 2-19 氮化銦鎵組成 $X_{\text{In}}=0.01\sim 0.13$ 室溫 PR 譜線[27]

他們以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測發現，隨銦組成提高變為多孔表面，推測可能是阻礙表面電場調制的原因。由於氮化銦鎵與底層氮化鎵的晶格常數隨銦組成提高而增大，當薄膜厚度達應力釋放時，成長模式將從階梯流動(step-flow)轉變為三維，使表面粗糙度提高而易形成漫反射(diffuse reflection)，降低調制反射(ΔR)的訊號強度。

在摻雜濃度影響方面，1991年 C. R. Lu 等人發現當砷化鎵的砷摻雜濃度提高至 $4.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 時，調制反射強度降低且變寬，當摻雜超過 10^{18}cm^{-3} 則無法測得調制反射[28]。1993年 Z. Wang 等人也發現只要砷化鎵樣品的摻雜濃度大於 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，不論是 N-type 還是 P-type 摻雜都沒有調制反射譜線[29]，他們認為是表面空乏區的寬度隨摻雜濃度提高而變窄所致。依據半導體物理的空間電荷區近似，空間電荷的寬度可表示如下：

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{bi}}{qN}} \quad (17)$$

其中 ϵ 為靜態介電常數， ϵ_0 為真空介電係數， V_{bi} 為內建電位， N 為雜質濃度，由上式可知，摻雜濃度提高空間電荷區的寬度會減少。若空間電荷區寬度接近摻入雜質的平均分布距離時，由於雜質在半導體內為隨機分布，將導致空間電荷區寬度波動，使得內建電場值不穩定，因此調制反射譜線將無法清楚呈現。而氮化物的受子形態的缺陷雜質普遍高於 10^{18}cm^{-3} ，因此我們推測這也是氮化物調制反射譜線變模糊的原因之一。

總結前述幾項實驗討論，對於吸收光譜及螢光激發光譜而言，組成不均勻或是雜質能階會造成能隙邊緣吸收，影響譜線擬合準確性；而調制反射透過反射率變化特性呈現能隙邊緣，相較之下擁有較好的準確性，但卻會受表面粗糙度與表面電場穩定性影響，使譜線強度減弱而難以作擬合，這些問題在高錒組成的樣品將會更加明顯。因此，要準確獲得氮化錒的能隙值並不容易，我們僅能針對樣品具有的特性，選擇較適用的方式。此外，擬合所得到的能隙並非本質(intrinsic)能隙，還需要考量應力及載子濃度造成的偏移，這將在下一節作說明。



2.4.4 能隙值修正項

前幾節我們提到的三種能隙量測工具，都是透過擬合在能隙邊緣的光學特性變化來間接獲得能隙值，然而這些數值並非材料的本質(intrinsic)能隙，實際上材料的能隙量測值還會受到許多因素而改變，例如：應力、載子濃度等，這將會影響到我們對於史托克位移(Stokes shift)的數值計算，以下我們依序介紹這些影響。

1. 應力造成能帶偏移

由於氮化銦鎵晶格常數隨銦組成提高而增加，成長在氮化鎵基底上便會承受壓縮應力，將使能帶產生偏移。1996年 S. L. Chuang[30]等人以 $k \cdot p$ model 計算 wurtzite 結構半導體在受應力下的能帶偏移。假設薄膜承受雙軸應力(biaxial strain)，依據虎克定律可得出六角晶體結構在三軸所承受的應力如下：

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \left[\frac{a - a_0}{a_0} \right] \quad (18)$$

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \epsilon_{xx} \quad (19)$$

$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$ 為薄膜在三軸方向承受的應力， a_0 為薄膜未受應力時的晶格常數， a 為薄膜承受應力後的晶格常數， C_{31} 及 C_{33} 為彈性係數(elastic constants)。

而應力造成的導帶及價帶偏移可表示如下：

$$E_c(\epsilon) = E_c(\epsilon=0) + a_{cz} \epsilon_{zz} + a_{ct} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (19)$$

$$E_v(\epsilon) = E_v(\epsilon=0) + (D_1 + D_3) \epsilon_{zz} + (D_2 + D_4) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (20)$$

上式中， ΔE_c 及 ΔE_v 分別為應力影響下的導帶及價帶偏移， a_{cz} 及 a_{ct} 為等向性形變位能(hydrostatic deformation potential)， D_1, D_2, D_3 及 D_4 為非等向性形變位能(shear deformation potential)，氮化銦與氮化鎵的參數如附表，不同銦組成對應的係數可由線性內插法獲得，詳細數值參照表 2-1。故承受應力的薄膜能隙可表示如下：

$$E_g(\varepsilon) = E_g(\varepsilon = 0) + \Delta E_g(\varepsilon) \quad (21)$$

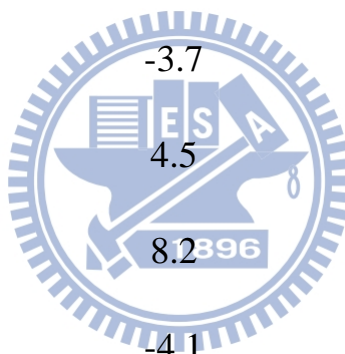
$$\Delta E_g(\varepsilon) = a_{cz}\varepsilon_{zz} + a_{ct}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - (D_1 + D_3)\varepsilon_{zz} - (D_2 + D_4)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (22)$$

其中 $E_g(\varepsilon = 0)$ 為薄膜未承受應力時的能隙， $\Delta E_g(\varepsilon)$ 為薄膜承受應力後的能隙變化值。因此透過量測薄膜內的殘餘應力(ex: Reciprocal space mapping)，便可計算出能隙變化值。



表 2-1 氮化銦與氮化鎵物理特性參數[31]

Parameters	GaN	InN
晶格常數 a (nm)	0.3189	0.3545
晶格常數 c (nm)	0.5185	0.5703
彈性係數 C_{31} (GPa)	106	92
彈性係數 C_{33} (GPa)	398	224
a_{cz} (eV)	-4.9	-3.5
a_{ct} (eV)	-11.3	-3.5
D_1 (eV)	-3.7	-3.7
D_2 (eV)	4.5	4.5
D_3 (eV)	8.2396	8.2
D_4 (eV)	-4.1	-4.1



2. Burstein-Moss effect

除了應力造成的能帶偏移之外，隨著樣品內電子濃度不同，吸收躍遷的行為也會發生改變。以 N-type 摻雜的半導體為例，在熱平衡條件下雜質游離提供的電子將佔據導帶底部的空態。若摻雜濃度持續提升，導帶底部的空態大部分被佔據，將使能帶底部的吸收躍遷機率降低，因此由吸收譜線擬合得到的能隙值會大於本質能隙，此稱為 Burstein-Moss effect，如圖 4-9 所示。

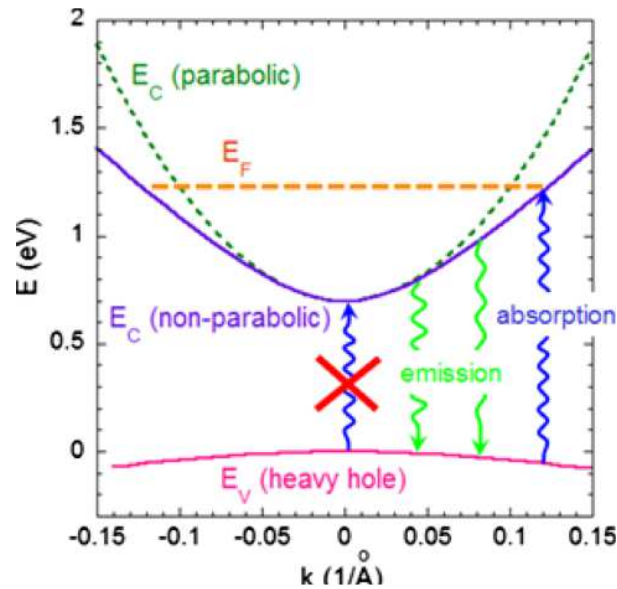


圖 2-20 由 $k \cdot p$ model 計算的 InN 導電帶及價電帶， E_F 為載子濃度 $n=10^{20} \text{cm}^{-3}$ 時的費米能量[32]。

由於費米迪拉克分佈可知大部分的電子傾向於進駐費米能量以下的態，因此只要計算出費米能量，我們就可以找出導帶中尚未被佔據的態位置，藉此推測出吸收譜線擬合的能隙值可能產生的偏移量。假設能帶為拋物線結構，則單位能量 $E \rightarrow E+dE$ 內存在的狀態密度 $N(E)$ 可表示成：

$$N(E)dE = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m^*)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (24)$$

其中 m^* 為電子有效質量， \hbar 為迪拉克常數

而能量從 $0 \rightarrow E$ 所存在的總狀態密度則為：

$$N = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} (2m^*E)^{3/2} \quad (25)$$

依據費米迪拉克分佈可知，電子大部分進駐在費米能量以下的能態，且一個狀態只進駐一個電子，因此由(25)式我們可以得出電子濃度與費米能量的關係表示如下：

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (26)$$

透過計算費米能量的位置，我們就可推得隨電子濃度提升所造成的吸收能隙偏移。



2.4.5 氮化銦鎵能隙

回顧過去幾年氮化銦鎵的能隙研究，2002 年 J. Wu 等人[33,34]利用 MBE 成長氮化銦及高銦組成氮化銦鎵，並以吸收光譜量測氮化銦室溫下能隙約為 0.77 eV，且依據拋物線公式擬合氮化銦鎵的吸收能隙，得到彎曲係數 $b=1.43$ 。然而氮化銦及高銦組成氮化銦鎵的高電子濃度特性，Burstein-Moss effect 使得吸收譜線估計的能隙值提高，V. Yu. Davydov 等人[35]將此效應納入考量並擬合銦組成 0.36~1 的氮化銦鎵樣品能隙，得到彎曲係數 $b=2.5$ 。此外，2003 年 M. D. McCluskey 等人將應力造成的能隙偏移納入考量，發現若為修正後能隙擬合所需的彎曲係數為 2.6，他們認為 J. Wu 等人[34]所引用的低銦組成氮化銦鎵能係數據並未將應力加入考量，因此擬合的彎曲係數較低。近年來 R. Kudrawiec 等人[36]利用調制光譜量測樣品銦組成 0.14 至 0.36 的能隙，若未考慮應力修正，擬合的彎曲係數 $b=1.4\pm 0.2$ ；而修正應力影響後，擬合的彎曲係數變為 $b=2.1\pm 0.3$ 。此外 S. T. Liu 等人[37]以吸收光譜量測 MBE 成長的全域組成氮化銦鎵樣品能隙值，並將應力及電子濃度影響納入考量，擬合的彎曲係數為 $b=1.9\pm 0.1$ ，與 R. Kudrawiec 等人[36]相近。由於 S. T. Liu 等人[37]的實驗數據較為詳盡，因此我們將採用彎曲係數 $b=1.9$ 所計算的能隙值，作為後續螢光峰值位置得比較性探討依據。

第三章 實驗方法

3.1 樣品製備

我們使用自製的水平式有機金屬化學氣相沉積系統(MOCVD)在 c 面 (0001) 藍寶石基板(sapphire)上成長氮化物薄膜。為了解自製系統與傳統式 MOCVD 的差異，我們以固定成長溫度調變上蓋板溫度系列，分析上蓋板溫度對於氮化銦鎵磊晶機制的影響，並以固定上蓋板溫度並調變成長溫度系列作為傳統式成長的對照。實驗中使用 5N 氨氣(NH_3)為五族源，三甲基鎵(Trimethylgallium, TMGa)、三甲基銦(Trimethylindium, TMIIn)為三族源，氫氣(H_2)及氮氣(N_2)為載流氣體。

我們以兩階段法在藍寶石基板上先以 530°C 成長厚度約 29nm 的氮化鎵結核層(nucleation layer)後，升溫至 1175°C 作 90 秒熱退火，再降至 1130°C 成長厚度約 $1\mu\text{m}$ 的氮化鎵作為成長氮化銦鎵薄膜前的緩衝層，結構如圖 3-1。第一系列調變上蓋板溫度由未開(370°C)至 950°C ，固定成長溫度為 625°C ， NH_3 流量 4.8SLM，TMGa 及 TMIIn 莫耳流率分別為 5.89 及 $7.98\mu\text{mol}/\text{min}$ ，詳細磊晶參數如表 3-1。第二系列調變成長溫度由 600°C 至 675°C ，固定上蓋板溫度為 900°C ， NH_3 流量 4.8SLM，TMGa 及 TMIIn 莫耳流率分別為 5.89 及 $7.98\mu\text{mol}/\text{min}$ ，詳細磊晶參數如表 3-2。

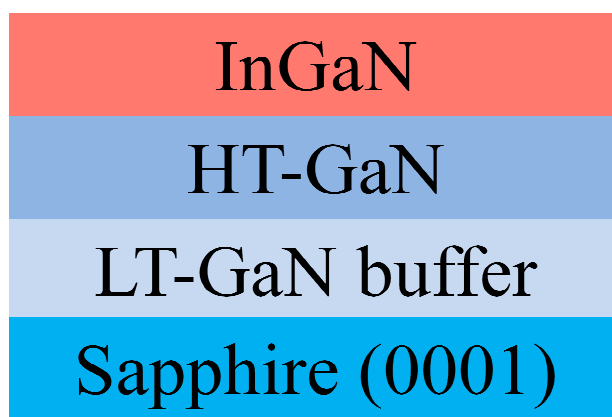


圖 3-1 氮化物薄膜磊晶結構圖

表 3-1 調變上蓋板溫度系列磊晶條件

Process	Time (min)	Press. (mbar)	Substrate Temp.(°C)	Ceiling Temp(°C)	TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	TMIn ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	NH ₃ (mol/min)
Nucleation	1.5	500	530	0	47.1	-	0.121
Annealing	1	500	1175	0	-	-	0.121
HT-GaN	120	200	1130	0	29.5	-	0.089
InGaN	120	200	625	370-950	5.89	8.78	0.259

表 3-2 調變成長溫度系列磊晶條件

Process	Time (min)	Press. (mbar)	Substrate Temp.(°C)	Ceiling Temp(°C)	TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	TMIn ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	NH ₃ (mol/min)
Nucleation	1.5	500	530	0	47.1	-	0.121
Annealing	1	500	1175	0	-	-	0.121
HT-GaN	120	200	1130	0	29.5	-	0.089
InGaN	120	200	600-675	900	5.89	7.98	0.214

3.2 光激螢光系統

如圖 3.2 所示，光激系統使用的是波長 325nm 的氦-鎘(He-Cd)雷射作為激發光源，功率約 20mW。利用反射鏡將雷射光導向樣品，通過截光器(chopper)後，以焦距 15cm 透鏡將雷射光聚焦在樣品表面，光點直徑約 500 μ m。樣品的螢光訊號由焦距 10cm 透鏡聚焦，通過 325nm 濾光片(Long-pass filter)後進入單光儀(monochromator)，分光後由砷化銦鎵偵測器接收，接著由鎖相放大器放大後輸入至電腦。

樣品載台使用液氮封閉循環式低溫系統作冷卻，溫度範圍可從 11K 到 300K，而本次實驗固定在 19K 作螢光量測。



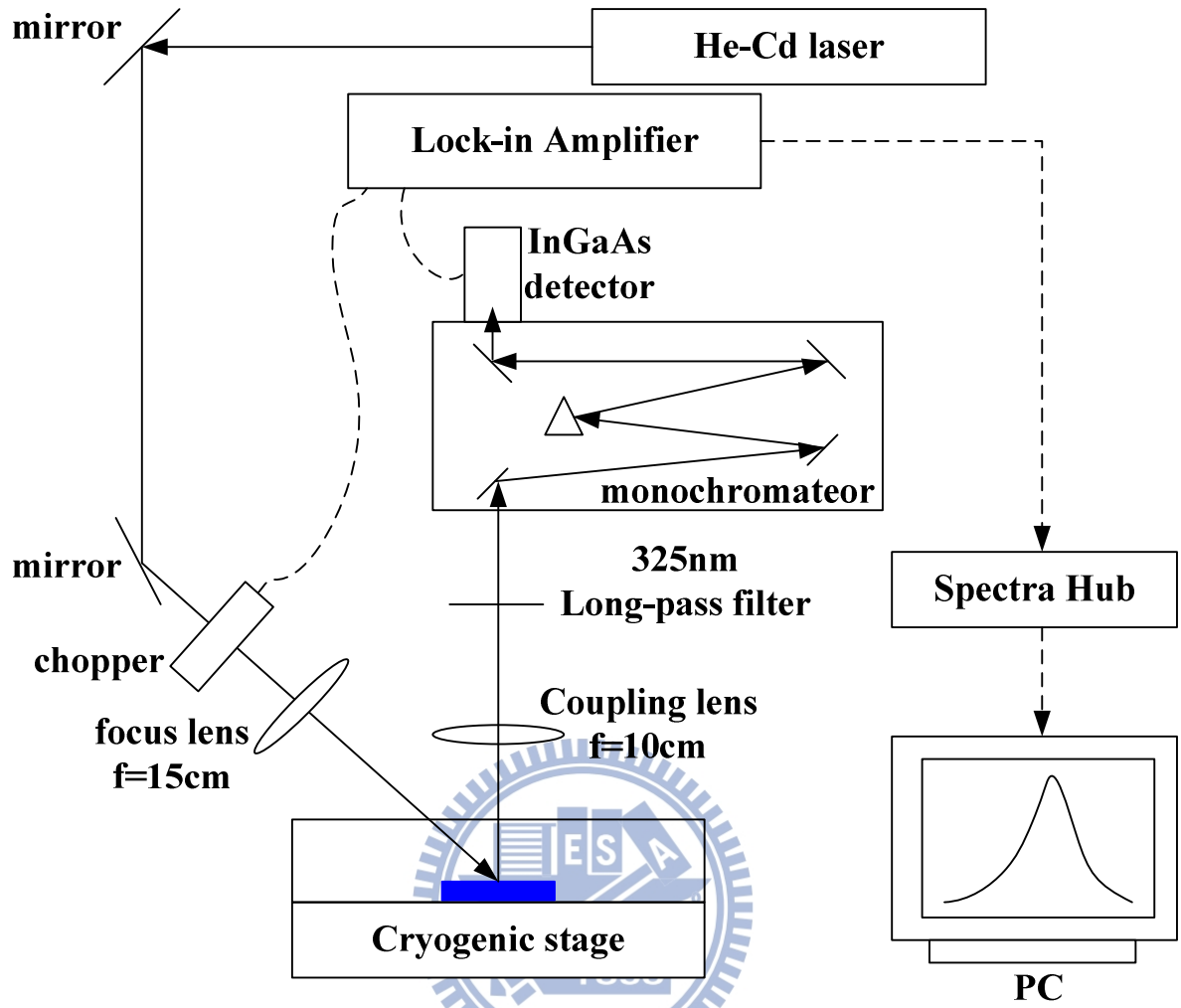


圖 3.2 光激螢光系統架構圖

3.3 X 光繞射(X-Ray diffraction)

X 光繞射在氮化物材料的研究中，可用來測定合金組成及結晶品質。

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_{α} 射線($\lambda=0.154056\text{nm}$)，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 2θ - ω scan，我們的樣品式成長在 c 面藍寶石上，因此樣品表面與(002)面平行，因此只需轉動 χ 角到 X 光入射面與樣品表面正交即可進行 2θ - ω scan，再依據 2.3 節的布拉格定律及 Vegard's law 來推算峰值角度的鈦組成。

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 2θ - ω 的峰值角度截取及 ω scan。

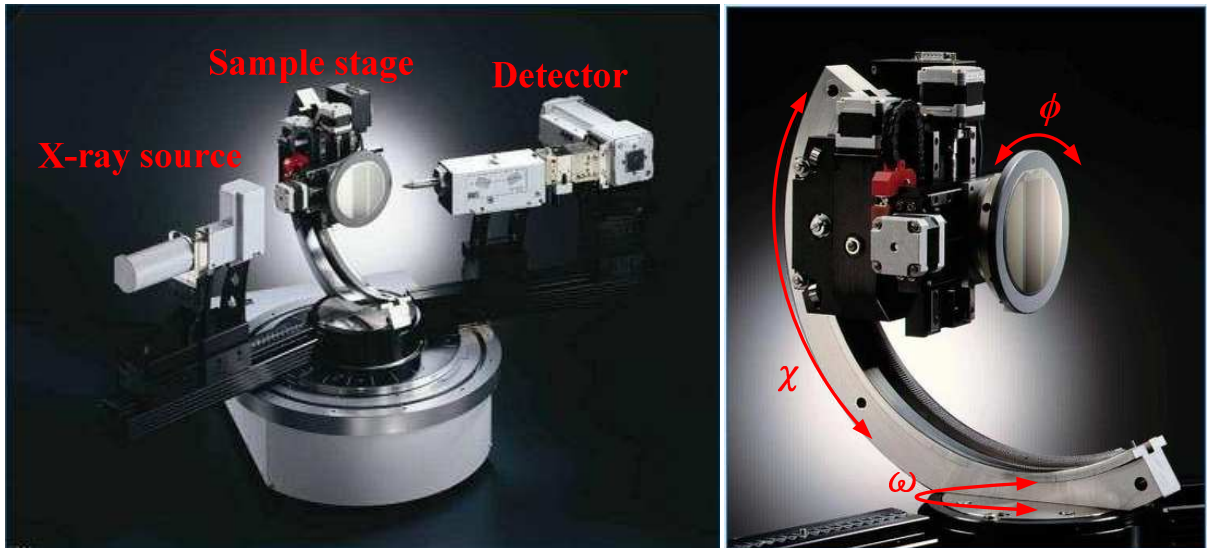


圖 3-3 *Bruker D8* high resolution X-ray diffraction system



第四章 上蓋板溫度對氮化銦鎵薄膜之成長及光特性影響

傳統 MOCVD 在成長高銦組成(>30%)時，為克服銦脫附(In desorption)及相分離問題會降低成長溫度，然而卻導致活性氮提供不足及薄膜品質低落。至今已有許多團隊以理論及實驗[38,39]的方式試圖解釋 MOCVD 的氮化物磊晶反應過程。2006 年 R. P. Parikh, R. A. Adomaitis 歸類出氣相及表面反應[38]。在氣相反應中有機金屬分子與五族源先形成加合物(adduct)，經過甲基排除(methane elimination)、三聚合物形成(trimer formation)，最後三聚合物分解(trimer)形成的 Ga-N 分子吸附於表面構成氮化鎵成長。

有鑑於此我們改良 MOCVD 的加熱機制，在上蓋板增設一組石墨加熱器，提高氣相中的溫度，一來可改變溫度梯度分佈，減少副產物附著於低溫腔壁，二來較高的氣相溫度可增加反應源的分解率，此外亦可提高反應物碰撞機率以提高反應速率。2011 年 D. Fahle et al.[40]同樣以增設上蓋板加熱的方式改良行星反應腔體(planetary reactor)MOCVD 系統成長氮化鎵，他們發現當成長溫度固定時，隨上蓋板溫度提高，氣相溫度也隨之提高，此外在成長速率上的變化上，靠近氣體輸入(Gas inject)端的成長速率提升，認為是在較高的氣相溫度提升擴散速率所致，且成長速率對應反應腔半徑的分佈曲線並無明顯變化，代表寄生反應(parasitic reaction)在 830°C 已達質傳限制，不會隨上蓋板溫度而改變。

上蓋板溫度對氮化銦及氮化銦鎵成長的特性至今並無發表，因此本論文將針對改變上蓋板溫度對氮化銦鎵薄膜成長及光特性作探討。我們固定TMIn、TMGa及NH₃的莫耳流率，分別為9μmol/min、6μmol/min及0.259 mol/min，成長溫度固定為625°C以利於成長高銦組成薄膜，而上蓋板溫度則由未加熱的370°C提高到700至950°C。此外，為了瞭解上蓋板溫度是否影響表面反應，我們成長另一系列固定上蓋板溫度，改變成長溫度從600至675°C作對比。我們將以X光繞射及光激螢光光譜來分析不同上蓋板溫度對磊晶效率、品質及發光特性的影響，以尋求適當的上蓋板溫度條件，幫助改善中間組成薄膜成長品質。



4.1 上蓋板溫度對氮化銦鎵薄膜成長特性

首先我們針對改變上蓋板溫度系列樣品進行 X 光 2θ - ω 繞射頻譜量測，掃描範圍從 31° 至 35° 。圖 4-1 為改變上蓋板溫度系列樣品的 X 光 2θ - ω 繞射頻譜，譜線皆為單一繞射波峰，並相分離發生。本系列樣品厚度約在 200 至 400nm，遠大於理論的應力釋放的厚度，因此在不考慮應力的條件下，(002)InN 與(002)GaN 角度分別為 31.4° 及 34.56° ，依據布拉格繞射定律及維軋定律(Vegard's law)估算其組成，以傳統 MOCVD 所成長的氮化銦鎵薄膜之銦組成 x_{In} 約在 0.50 的位置，而利用雙加熱 MOCVD 系統成長的銦組成分別為 0.46、0.42、0.42、0.34、0.3、0.15，對應上蓋板溫度 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C 、 900°C 、 950°C 。

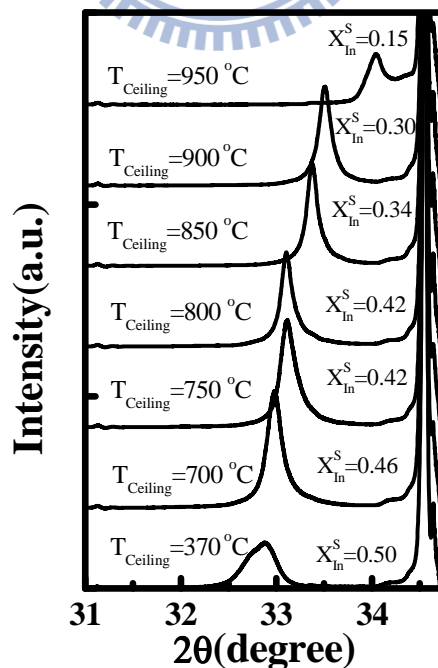


圖 4-1 不同上蓋板溫度成長之氮化銦鎵薄膜的 X 光繞射圖譜

但由於銻組成為 0.5 的樣品其 XRD 繞射峰值($2\theta = 32.9^\circ$)與金屬 In(101) 面之繞射波峰位置接近。且在氮化銻鎔成長過程中，可能因活性氮供應不足而在表面形成銻液滴(Indium droplet)或嵌入式金屬銻簇(metallic Indium cluster)，結構為四方(tetragonal)晶格，晶格常數分別為 $a=b=0.325\text{nm}$ ， $c=0.495\text{nm}$ ，它的(101)面近似六角形原子排列且與氮化物的(00l)面平行，其繞射峰位置恰好與組成 0.50($2\theta=32.9^\circ$)的重合。為進一步解析樣品是否含有金屬銻析出，透過 SEM 上視圖 4-2 可確定，本系列樣品表面並無明顯銻液滴存在。

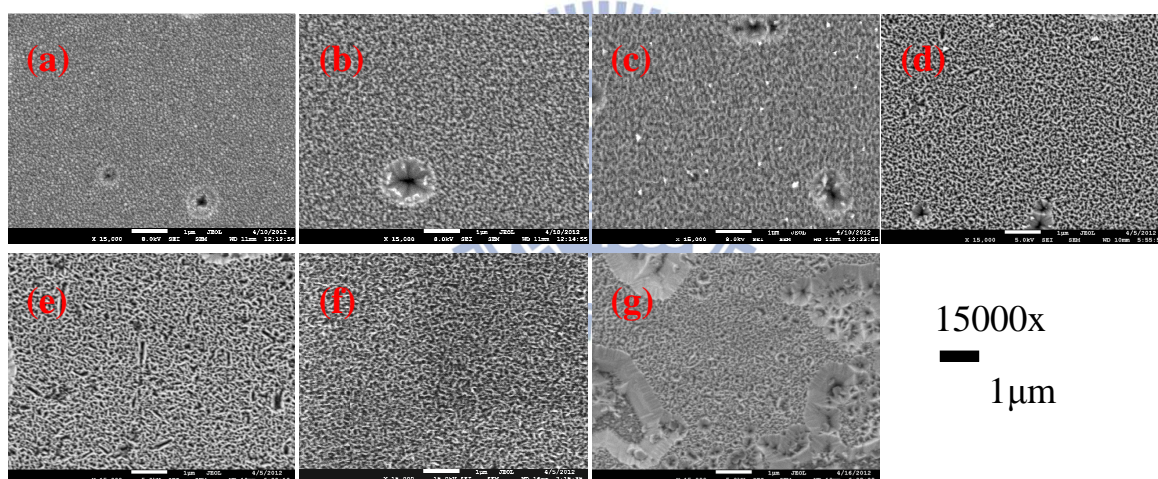


圖 4-2 上蓋板溫度成長之氮化銻鎔薄膜 SEM 上視圖

(a) $T_c=370^\circ\text{C}$ (b) $T_c=700^\circ\text{C}$ (c) $T_c=750^\circ\text{C}$ (d) $T_c=800^\circ\text{C}$ (e) $T_c=850^\circ\text{C}$
 (f) $T_c=900^\circ\text{C}$ (g) $T_c=950^\circ\text{C}$

(002)面的 X 光繞射代表薄膜的 C 軸晶格常數，因此可透過繞射波峰半高寬來瞭解固相組成均勻性。如圖 4-3 所示，空心及實心圓分別為傳統[4]及雙加熱 MOCVD 成長不同銻組成所對應的繞射半高寬。未使用上蓋板加

熱器的半高寬約 1300 arc-sec，與傳統 MOCVD(約 1500 arc-sec)結果相近；使用上蓋板加熱器成長的樣品，組成半高寬約在 600arc-sec，與傳統 MOCVD 結果相比，在銦組成為 40%附近之氮化銦鎵有明顯改善。根據 G. B. Stringfellow 教授的熱力學平衡分析[1]，氮化銦鎵之組成越靠近 0.5，不互溶現象會更顯著，組成不均勻性會提高。然而 E. Iliopoulos[5]等人利用 MBE 在 400~435 °C 成長出全域組成，他們認為在低成長溫度下，能使三族原子的表面移動力降低，來抑制相分離的產生。因此我們推測此系列樣品的繞射半高寬窄，可能是使用的成長溫度(625 °C)比傳統 MOCVD(670 °C 以上)低，使表面原子有效被凍結(freezed-in)在成長表面，此外上蓋板加熱器可提供額外的熱能，提高氮氣與三族有機物在氣相中反應動力學(reaction kinetics)而增加活性氮供給率，使成長環境趨向於氮充足，這兩項因素都可能使整體成長環境推向非熱力學平衡。

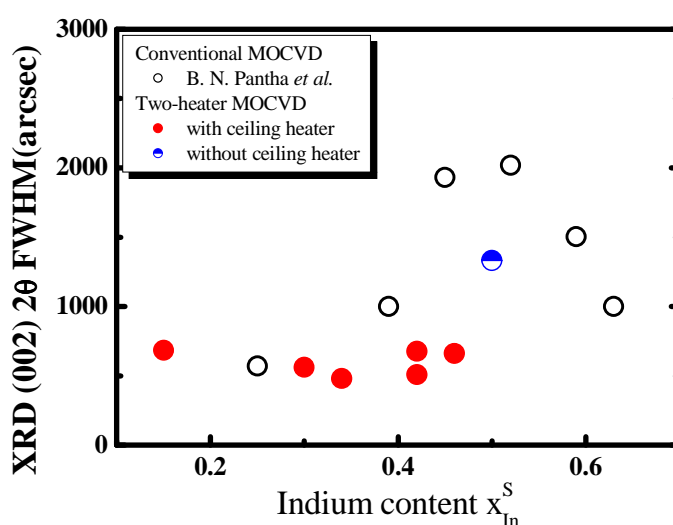


圖 4-3 不同銦組成氮化銦鎵薄膜對應的 X 光繞射波峰半高寬

由 XRD 的結果顯示當上蓋板溫度增加時，銦組成有下降的趨勢。傳統 MOCVD 的成長溫度由承載基板的石墨載台提供，因此銦組成隨成長溫度提高而下降，一般認為此一現象為是銦脫附(In desorption)效應所至。然而本系列樣品成長的成長溫度皆固定為 625°C，僅上蓋板溫度改變，以直觀角度成長溫度較直接影響表面溫度，而上蓋板溫度則是影響氣相溫度，故單從組成上的變化以及銦脫附的效應作解釋證據似乎不足，且銦組成降低除了銦的固相鎔入率降低，也可能是鎵的固相鎔入率增高所致。為了研究上蓋板溫度對組成鎔入率的影響，我們引入成長效率(growth efficiency)作討論 [41]。成長效率定義為成長速率($\mu\text{m/hr}$)與通入的三族莫耳流率(mol/min)比值，假設氮化銦鎵薄膜的成長速率為氮化銦與氮化鎵成長速率的線性組合，則氮化銦與氮化鎵個別的成長速率與輸入的莫耳流率比就定義為氮化銦與氮化鎵的成長效率，分別為 γ_{InN} 及 γ_{GaN} ，表示如下：

$$\gamma_{\text{InN}} = \frac{GR_{\text{InGaN}} \cdot x_{\text{In}}}{f_{\text{TMIn}}} \quad (1)$$

$$\gamma_{\text{GaN}} = \frac{GR_{\text{InGaN}} \cdot x_{\text{Ga}}}{f_{\text{TMGa}}} \quad (2)$$

其中 GR 為成長速率(growth rate)， f_{TMGa} 及 f_{TMIn} 為三族有機物莫耳流率， x_{In} 及 x_{Ga} 為銦與鎵的固相組成。

透過成長效率分析，可瞭解反應物鎔入的可能性變化，藉此釐清上蓋板溫度對固相組成的影響。如圖 4-4 所示，隨上蓋板溫度提高，樣品的氮化

鎵成長效率並無明顯變化；當上蓋板溫度增加至 700 °C 時，樣品的氮化鎵成長效率與未使用上蓋板加熱的結果相近。隨上蓋板溫度從 700 增加到 900 °C，樣品的氮化鎵成長效率呈現下降趨勢，活化能約 0.18 eV。當上蓋板溫度增加到 950 °C 時，樣品的氮化鎵成長效率下降更顯著，由此可推論鎵組成減少來自於氮化鎵鎵化合物中氮化鎵的鎔入率降低。

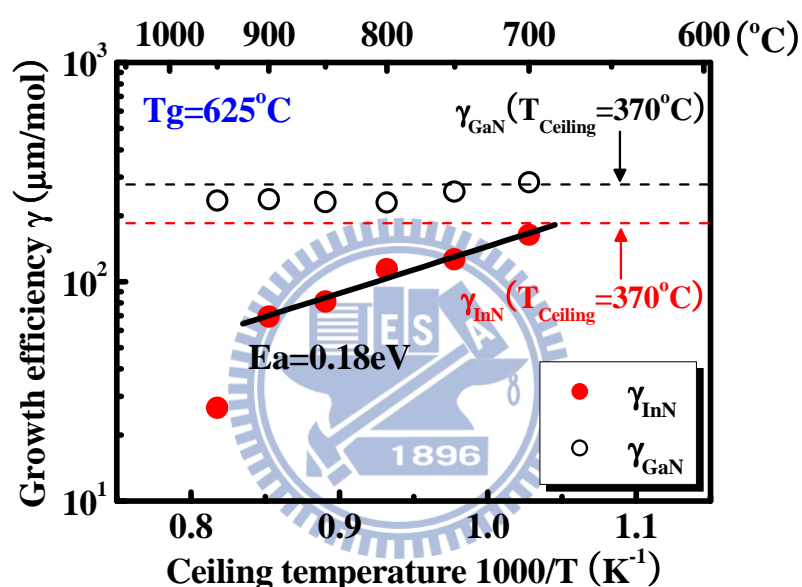


圖 4-4 氮化鎵及氮化鎵成長效率對應上蓋板溫度關係圖

針對提高上蓋板溫度使樣品的氮化鎵成長效率降低，從過去幾年的研究可歸類出以下幾項可能因素：

- (1) 成長溫度提高造成的鎵脫附[42]
- (2) 氫氣抑制鎵原子鎔入[43]
- (3) 高溫寄生反應(parasitic reaction)[44]

當成長溫度提高時，由於 In-N 鍵(1.93 eV)較弱，易被打斷而發生銦脫附現象。2007 年 C. S. Gallinat 等人在真空環境下測量氮化銦隨成長溫度變化時的銦脫附量，發現當成長溫度提高於 595°C 時，銦脫附量開始明顯增加，變化趨勢的活化能約 1.15 eV，與氮化銦成長速率隨溫度變化的活化能(1.2eV)相近。此外他們也量測從液態銦的脫附銦原子的活化能為 2.49eV[42]，代表氮化銦成長速率隨成長溫度提高而下降，是來自氮化銦分解過程中的銦脫附所致。

上蓋板溫度使氮化銦成長效率降低的另一個可能性是氫氣的影響。1997 年 E. L. Piner 等人[43]發現當成長氮化銦鎵通入的氫氣達 20sccm 時，氮化銦鎵薄膜內的銦組成會明顯降低，在 1990 年 Y. Horikoshi 等人指出氫氣會降低表面銦原子停留的生命期[45]，故隨氫氣流量增加會減少可鎔入銦含量。此外，也發現隨氫氣流量提高，樣品的銦組成並沒有改變，這代表從氫氣分解的氫氣所佔分壓低，對樣品的銦鎔入率影響不顯著。所以我們可以排除隨上蓋板溫度增加，氫氣分解出氫氣的影響。

在 MOCVD 系統中需考慮在高溫環境下發生的寄生反應(parasitic reaction)。2008 年，美國 Sandia 國家實驗室[44]將氫離子雷射光束透過視窗入射通過 MOCVD 成長表面，研究由寄生反應形成的奈米粒子造成的雷射光散射，發現散射峰值發生在距離成長表面約 2mm 處，且隨成長溫度提高，奈米粒子造成的散射光強度增加。此外他們也透過散射光強度隨散射角度

變化關係，計算出奈米粒子大小約 24~45 nm，密度則隨成長溫度提高而增加，在 800 °C 時約 $1-2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 。利用這些數據他們計算出隨溫度變化鈾轉換成奈米粒子的比例，發現在接近 800 °C 時，大部分輸入的鈾都轉換成奈米粒子，因此在高溫不易成長高鈾組成氮化鈾鎳。

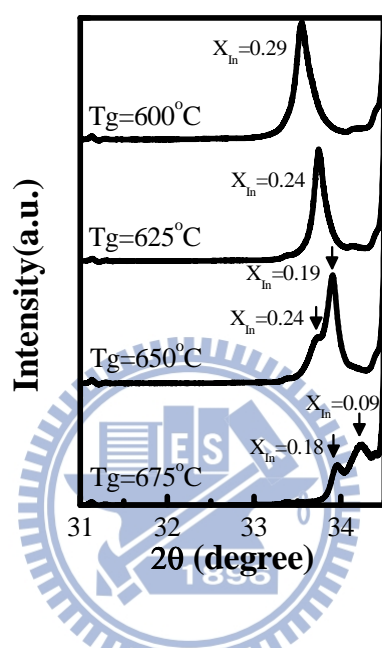


圖 4-5 不同成長溫度成長之氮化鈾鎳薄膜的 X 光繞射圖譜

已知溫度提高有助於氨氣分解，故我們可以先排除上蓋板溫度對 NH_3 分解出 H_2 的影響。而本系列成長溫度皆固定在 625 °C，若不考慮表面溫度變化，則形成奈米鈾粒子可能就是主要影響，然而上蓋板溫度從 700 到 900 °C 中的氮化鈾成長效率下降，並不如 Michael E. Coltrin 等人[44]發現奈米粒子的數量變化，顯然形成鈾奈米粒的消耗方式在這套系統並不嚴重。為釐清上蓋板溫度在 MOCVD 系統成長氮化物上造成的差異，我們成長另一系列改變成長溫度從 600~675 °C 的樣品作比較，在這系列中我們固定上蓋板溫

度為 900°C。圖 4-5 為不同成長溫度成長之氮化銦鎵薄膜的 X 光繞射圖譜，隨成長溫度提高組成下降，此結果與傳統 MOCVD 之結果相似。

為了更了解組成變化的原因，我們同樣也利用成長效率分析在雙加熱系統中改變成長溫度對成長效率的影響。如圖 4-6 所示，氮化鎵的成長效率隨成長溫度並無改變，而氮化銦成長效率隨成長溫度提高而下降，活化能約 1.12eV，這些結果與過去我們團隊曾經分析傳統 MOCVD 的成長溫度對氮化銦成長效率的影響[41]並無太大差異，代表在這個溫度範圍內氮化鎵的成長為質傳限制區(mass-transport region)，不受成長溫度改變；而氮化銦則是受到銦脫附效應影響導致成長效率下降。

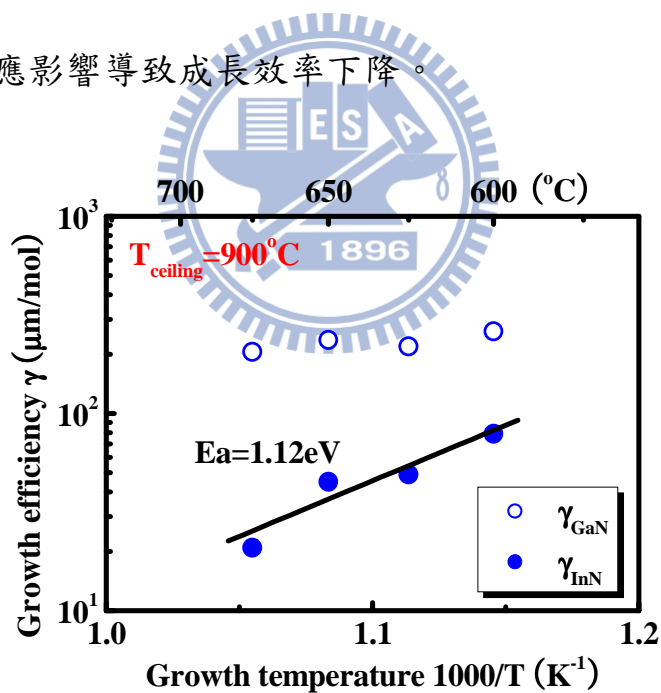


圖 4-6 氮化銦及氮化鎵成長效率對應成長溫度關係圖

然而這兩系列相比會發現，有使用上蓋板加熱時，即便成長溫度在 600 °C，氮化銦成長效率卻低於成長溫度 625 °C 未開上蓋板加熱的樣品。假若奈米粒不是主因，那就很可能是銦脫附效應，為此需對表面溫度作評估。

在氣墊旋轉(gas foil rotation)式石墨載台的設計中，磊晶片承載碟盤與石墨載台之間有通入作為推動碟盤旋轉的氣體(rotation gas)間隔，溫度控制是由熱電偶量測石墨載台作回授控制，因此實際磊晶片表面溫度與載台溫度會有差異。H. Hardtdegen 等人[46]利用光測溫(light-pipe pyrometers)發現在載台溫度 1090 °C 的條件下，rotation gas 增加會使承載盤表面溫度下降 15 °C，且表面溫度也會受環境氣體的冷卻效應(cooling effect)影響而降溫，使成長表面溫度與載台溫度產生差距，此效應與 ambient gas 的熱傳率(thermal conductivity)有關，熱導率越高溫差越小[47]。2011 年 D. Fahle et al.[40]以增設上蓋板加熱的方式改良行星反應腔體(planetary reactor)MOCVD 系統成長氮化鎵，固定表面溫度在 1050 °C 的條件下增加上蓋板溫度至 1100 °C 時，載台溫度會低於表面溫度達 130 °C，代表此時表面受熱來源主要來自上加熱器。然而上述兩案例都是在 1000 °C 以上，而我們則是在 625 °C，為了驗證上蓋板加熱對承載盤加熱是否在低成長溫度下也有相同效果，我們以熱傳導及熱傳遞來作簡單估計。

由輻射熱能公式：

$$Q_{emitted} = \varepsilon \sigma A T^4 \quad (1)$$

其中 $Q_{emitted}$ 為輻射功率， ε 為放射率， σ 為史蒂芬-波茲曼常數(5.67×10^{-8} W/m²*K⁴)， A 為輻射表面積， T 為物體溫度。假設上蓋板與載台都是黑體，且放射率都為 1，則兩黑體間的輻射熱能交換可表示如下：

$$Q_{emitted} = \sigma A(T_1^4 - T_2^4) \quad (2)$$

而熱傳導須考量到中間傳遞介質的熱導率，公式如下：

$$Q_{conducted} = kA(T_1 - T_2) / d \quad (3)$$

其中 $Q_{conducted}$ 為熱傳遞功率， A 為熱傳遞的橫截面， k 為中間介質的熱導率(假設為氮氣， $0.02566 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)， T 為物體溫度， d 為兩截面距離。

在此我們假設熱傳遞的橫截面及輻射表面積同基板承載盤面積(半徑 3.3cm 的圓)， T_1 、 T_2 分別為上蓋板及載台，利用(2)(3)式可算出單位時間傳遞到基板承載盤的能量如圖 4-7，從上蓋板沒加熱為負值(放熱)，提高溫度會增加傳遞至基板表面的熱能，表面溫度可能因此上升。雖然目前尚未架設表面溫度量測系統作驗證，但我們推測鈦組成的下降，相較於副反應引起鈦原子大量消耗($E_a=5 \text{ eV}$)，較可能是來自表面升溫而提高鈦脫附效應。

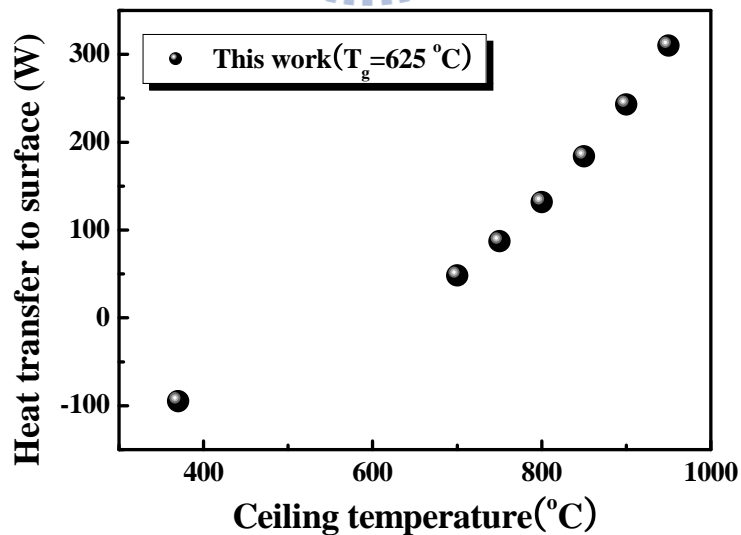


圖 4-7 隨上蓋板溫度增加傳遞至基板表面的熱能估計

4.2 上蓋板溫度對氮化銦鎵薄膜光學特性影響

氮化物的發光特性為目前較主要的應用，為了瞭解上蓋板溫度對成長氮化銦鎵薄膜的影響，我們利用低溫光激螢光(PL)系統檢測樣品的發光峰值、半高寬以及光強度特性。圖 4-8 為樣品 PL 峰值強度規一化的光譜，隨成長樣品使用的上蓋板溫度從 950 °C 降至 700 °C，發光峰值波長從 492nm 增加到 730nm，而使用傳統 MOCVD 成長的樣品，在低溫下無光訊號。

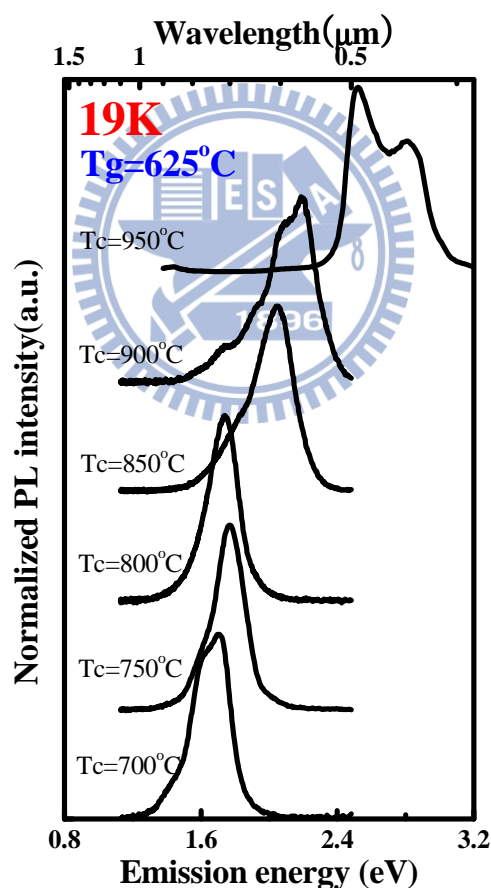


圖 4-8 不同上蓋板溫度成長氮化銦鎵薄膜的低溫(19K)光激螢光光譜

以上蓋板溫度 950 °C 成長的樣品，在 PL 譜線中有兩個峰值，我們認為較高能量的峰值訊號可能是來自底部受應力層的發光。氮化銦鎵隨銦組成增高，晶格常數大於氮化鎵基底，因此氮化銦鎵磊晶層會受到應力擠壓產生應變能，當應變能超過可承受的極限時就會以晶格排列錯位(dislocation)的形式來釋放，就會形成上下磊晶層應力不同的情況，而最大可承受的厚度稱為臨界厚度。2002 年 S. Pereira 等人[48]以 People and Bean 的模型計算出不同銦組成氮化銦鎵薄膜成長在氮化鎵上的臨界厚度，銦組成 0.15 的臨界厚度約 70nm。而本系列樣品厚度為 200~300 nm，明顯已高於臨界厚度，因此會同時存在應力層與鬆弛層(relaxed layer)，推測 PL 譜線中較高能量的峰值是來自底部應力層的發光。後續的光學討論我們將針對低能量的鬆弛層發光峰值作討論。

過去 S. Chichibu 等人[49]利用調制光譜及電致螢光(electroluminescence, EL)研究氮化銦鎵單層量子井的發光機制。調制光譜藉由外加微擾改變樣品的介電係數，以凸顯能帶邊緣(band edge)特性，而他們發現透過調制光譜量測的能帶邊緣能量，高於 EL 峰值發光能量，且 EL 光衰減時間為 2~4 ns，比氮化鎵(<100 ps)還長，推測發光是來自激子在位能低點的侷限態(localized state)復合。1997 年 Y. Narukawa 等人[50]就以穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy)及能量發散 X 光(energy-dispersive x-ray, EDX)分析量子井，發現存在點狀的微結構，直徑約 2~5 nm，密度約 $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ，

占據量子井 2% 體積，用 EDX 分析可發現這些區域的銦組成相對較高，推測侷限的 exciton 發光可能來自這些 In-rich 區域。1997 年 S. Chichibu[51] 等人利用空間解析冷陰極螢光光譜 (Spatially resolved cathode-luminescence spectrum) 研究氮化銦鎵單層量子井，發現大面積的積分光譜是由許多發光能量不同的光譜組合而成，代表量子井內存在被 GaN-rich 所包圍的局部 InN-rich 區，這種結構被認為是組成波動所致，如同組成或大小不均勻的量子點或量子碟，然而 CL 空間解析度受限於電子擴散長度 (3kV 約 60nm)，無法解析發源正確尺寸。這些證據皆指出不互鎔所引發的組成不均勻，會形成富銦簇 (In-rich cluster) 來侷限載子，因此發光峰值能量與平均能隙之間會有一段差距，稱之為斯托克斯位移 (Stokes shift)，當銦組成越接近 0.5 時，斯托克斯位移越大，代表組成不均勻性越劇烈 [52,53]。

為了探究上蓋板溫度是否對發光峰值與能隙之間的關係有影響，首先我們需求出銦組成所為對應的能隙。近年來 R. Kudrawiec 等人 [36] 及 S. T. Liu 等人 [37] 分別以吸收與調制光譜並依據應力及載子濃度的能隙偏移修正來取得氮化銦鎵能隙，以拋物線公式擬合的彎曲係數 $b=1.9\pm 0.1$ 與 $b=2.1\pm 0.3$ ，且 S. T. Liu 等人 [37] 在樣品資料上也較齊全，因此我們認為彎曲係數 $b=1.9$ 可大略呈現氮化銦鎵能隙在無應力及低載子濃度時，隨組成變化的趨勢。而改變上蓋板溫度系列樣品的銦組成較高，且厚度在 200 nm 以上，我們推測大部分的應力已釋放。此外，在低溫 (19K) 下大部分的雜質尚未游離，背

景電子濃度較低，因此我們可利用彎曲係數 $b=1.9$ 計算組成對應能隙值，來探討改變上蓋板溫度系列樣品的 PL 發光峰值特性。其餘參數分別為低溫下氮化鎵的能隙 3.49 eV、氮化銦的能隙 0.64 eV。然而，從 2.4 節可知，受到氮化銦鎵的組成不均勻、表面粗糙、高密度缺陷等影響，難以準確獲得能隙，因此我們僅能將能隙值作為參考，並著重在探討磊晶參數對 PL 峰值產生的偏移變化。

將樣品的 PL 譜線峰值能量及利用彎曲係數 $b=1.9$ 計算的能隙值對應固相組成作圖如 4-9，實心圓為不同上蓋板溫度成長的樣品發光峰值，空心方框及三角為傳統 MOCVD 成長的樣品[53,54]發光峰值，實心曲線為能隙的計算值。

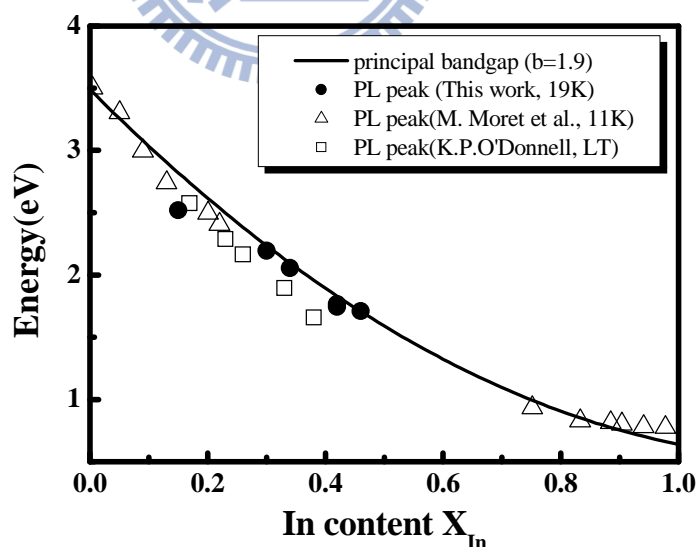


圖 4-9 光激螢光峰值能量及預測吸收能隙對應固相組成

由圖可看出傳統 MOCVD 成長的樣品[53,54]，在銦組成接近 0.40 時的發光峰值能量與能隙計算值差距約 300 meV；而雙加熱系統成長的樣品，發光峰值相當接近能隙計算值，差距約 100 meV，推測是成長溫度(625 °C)比傳統 MOCVD 使用的 700~800 °C 低，可降低表面原子移動能力，銦原子較不易聚集，因此富銦區的組成與平均組成差異較小。

藉由分析 PL 積分強度即可瞭解薄膜內的載子輻射復合率的變化。以上蓋板 950°C 成長的樣品之 PL 積分強度值作為比較基準，我們分析不同上蓋板溫度成長的樣品在 PL 積分強度上的差異。如圖 4-10，實心與空心圓分別為不同上蓋板溫度成長樣品的 PL 積分強度與峰值能量。

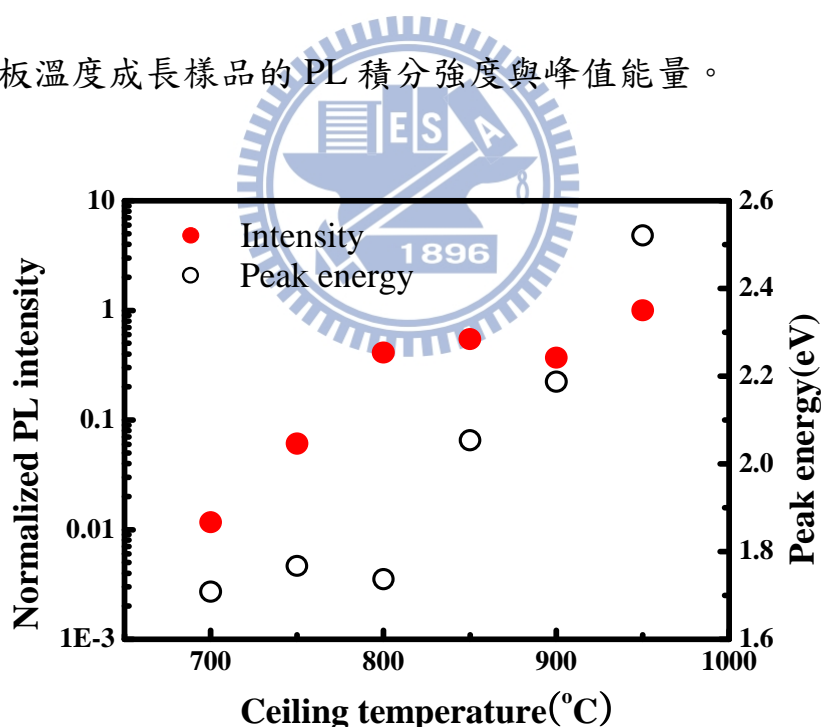


圖 4-10 光激螢光積分強度與峰值能量對應不同上蓋板溫度圖

當樣品成長所使用的上蓋板溫度從 700 °C 提高至 800 °C 時，樣品的 PL 積分強度提升近 2 個數量級，而發光峰值無明顯變化，約在 1.7 eV($\lambda=700$ nm)，

深紅光波段)；上蓋板溫度從 800°C 增加至 950°C 時，樣品的 PL 積分強度增加較不明顯，而發光峰值能量藍移到 2.52 eV($\lambda=492$ nm，藍綠光波段)。由此可見，增加上蓋板溫度至 800 °C 時，可提高在 625 °C 成長銦組成 0.42 氮化銦鎵薄膜的發光效率，有不遜色於低銦組成的品質。

傳統 MOCVD 為了成長出低發光峰質能量的氮化銦鎵薄膜，會降低成長溫度，但發光效率也會變差[55]。為了瞭解上蓋板溫度對發光效率的影響與傳統 MOCVD 的差異，我們將樣品 PL 發光峰值能量對應積分強度作圖，並以較高發光峰值能量的積分強度作為比較基準。

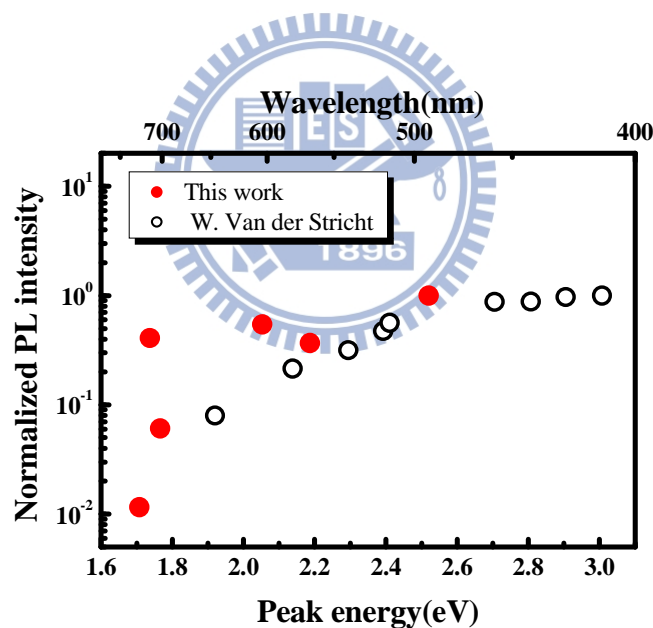


圖 4-11 PL 積分強度對應峰質能量圖

如圖 4-11 所示，空心圓為傳統 MOCVD 成長的樣品[55]，實心圓為雙加熱系統以不同上蓋板溫度成長的樣品。從積分強度隨峰值變化的趨勢來看，傳統 MOCVD 以降低成長溫度，使樣品 PL 發光峰值能量從 3.0 eV 降

到 1.9 eV (650nm)，而積分強度衰減約 1 個數量級；雙加熱系統提高上蓋板溫度，樣品 PL 發光峰值能量維持在 1.7 eV (700 nm)，而積分強度可提高到與樣品發光峰值能量 2.52 eV 的積分強度相近，顯然上蓋板溫度有助於提升低溫成長氮化銦鎵薄膜的光學品質。

若不考慮歐傑效應(Auger recombination)，造成光強度下降的原因可能是載子在非輻射復合中心復合。而非輻射復合中心的來源通常是成長過程中形成的結構缺陷，像是貫穿型差排(threading dislocation)、點缺陷(point defect)。對一般三族化合物來說，通常差排密度到 10^5 cm^{-2} 就會對發光效率造成顯著影響，而氮化物與藍寶石基板晶格常數差異甚大(16%)，其差排密度高達 10^8 至 10^9 cm^{-2} 。在如此高的差排密度缺陷下卻仍有高的發光效率，因此一般認為這是由於在氮化物中少數載子擴散長度(minority carrier diffusion lengths)相對於其他三族化合物短(50-250nm)[56]，可在載子擴散至缺陷前發生輻射復合，且氮化銦鎵化合物存在侷限態，亦被認為是能限制少數載子擴散長度的原因。

為了解上蓋板溫度對光性的改善是差排降低亦或點缺陷減少，我們首先針對普遍認為最具影響的差排密度作分析。當差排出現在晶格內時會造成晶面傾斜(tilt)或扭曲(twist)，這些現象會反映在 XRD 搖擺曲線半高寬增大。(002)面的搖擺曲線通常用來量測混合(mixed)或螺旋差排(screw dislocation)所造成的晶面傾斜(tilt)；而(102)面的搖擺曲線通常用來量測混合

及刃形差排(edge dislocation)。(002)及(102)面的搖擺曲線半高寬對應差排的關係式如下：

$$N_{screw} = \frac{FWHM_{(002)}^2}{9 \cdot b_s^2} \quad (4)$$

$$N_{edge} = \frac{FWHM_{(102)}^2}{9 \cdot b_e^2} \quad (5)$$

其中 N_{screw} 、 N_{edge} 為螺旋及刃形差排密度， $FWHM_{(002)}$ 、 $FWHM_{(102)}$ 為(002)及(102)面的搖擺曲線半高寬， b_s 、 b_e 為柏格斯向量長度，分別為 c 及 a 軸晶格長度。將不同上蓋板溫度成長樣品的 XRD 搖擺曲線半高寬計算成差排密度，並對應樣品的固相銦組成作圖，如圖 4-12。

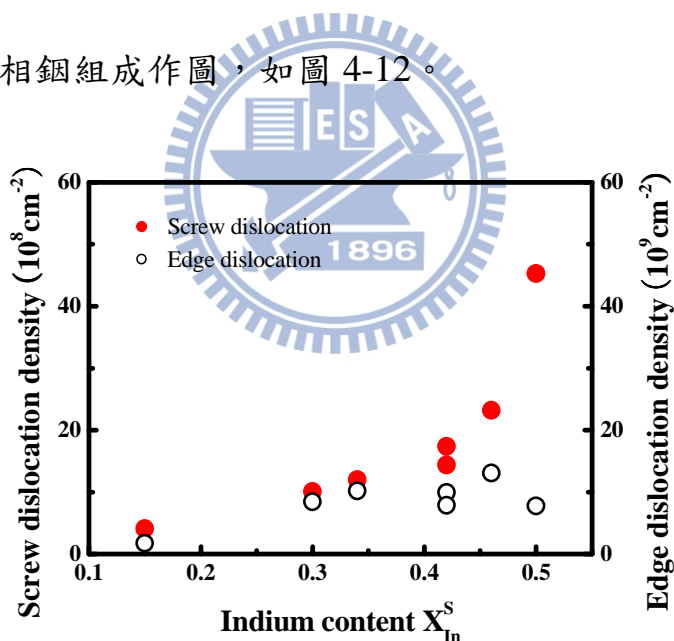


圖 4-12 差排密度對應氮化銦鎵薄膜固相銦組成

除了銦組成 0.15 的樣品的刃形差排密度較低之外，銦組成 0.30 以上的樣品幾乎在 10^{10} cm^{-2} ，而螺旋差排密度則是隨銦組成提高密度從 $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 增加至 $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。由圖 4-10 我們知道在銦組成從 0.42 提高至 0.46 時，PL

發光峰值能量不變，但積分光強度衰減 1 個數量級，然而從圖 4-12 來看，樣品內的刃形和螺旋差排的密度變化都不顯著，因此改變上蓋板溫度對樣品的 PL 積分強度變化不完全是來自差排密度影響。

點缺陷也可能非輻射復合中心，S. F. Chichibu 等人[57]以正電子湮滅實驗量測不同成長方向氮化鎵的點缺陷與光性的關係，發現當鎵空缺(Ga vacancy)相關缺陷(ex: V_{Ga} , V_{Ga-O})的大小或密度降低，PL 的非輻射復合生命期(nonradiative lifetime)會增加，代表載子較不易產生非輻射復合。在氮化銦材料上，Fei Chen 等人[58]以時間解析光譜來研究載子復合行為，發現光激發載子的復合生命期是由缺陷相關的非輻射復合機制所主導，且與背景自由電子濃度提高有關，而造成氮化銦背景電子濃度提升通常是氮空缺(N vacancy)、氮對位缺陷(N antisite)或氧及矽雜質。傳統 MOCVD 為成長高銦組成氮化銦鎵而降低成長溫度，會面臨氨氣分解率低造成活性氮提供不足，易形成氮空缺相關缺陷，再加上高銦組成薄膜與底層氮化鎵的晶格常數差異增加，在氮化銦鎵薄膜內形成新的差排，使輻射復合率降低。然而我們發現樣品 PL 積分光強度隨上蓋板溫度提高至 800 °C 時有顯著提升，但差排密度並無顯著變化，透過這些特性我們推測提高上蓋板溫度可降低活性氮不足所引起得雜質及氮空缺相關點缺陷，提高載子輻射復合率。

在白光固態照明應用上，流明效率(Luminous efficacy, LE)及演色性(color-rendering indices, CRI)是考量的重點，因此發光頻譜的半高寬對他們

的影響就更顯重要。在 2005 年 S. Chhajed 等人[59]模擬不同半高寬的紅藍綠三色光所組成白光在 CRI 及 LE 值的變化。若以 LE 為考量重點，當半高寬為 130meV 時，LE 可達 318 lm/W，CRI 為 86；而半高寬為 200meV 時，LE 為 300lm/W，CRI 為 93。2007 年 Julia M. Phillips 等人[60]也針對紅藍綠三色白光源的流明效率作探討，發現紅色光源的波長及半高寬是影響流明效率的關鍵，因人眼對光的感知從紅光波段開始急遽下降，峰值波長或半高寬延伸到深紅光波段都會使流明效率下降，估計對整體效率的下降約為 0.15%/nm，20nm 的半寬就會有 3%的效率損耗。他們認為紅光最佳波長範圍在 615-625nm，而半高寬最好小於 20nm。

為了瞭解雙加熱系統對樣品的 PL 半高寬影響以及半高寬對應峰值能量的趨勢，我們將樣品的 PL 峰值能量對應其半高寬作圖，如圖 4-13 所示。圓點為改變上蓋板溫度系列，方框為傳統 MOCVD 的結果[53,61,62]。在傳統 MOCVD 成長的樣品中，隨發光能量降低半高寬逐漸增加，被認為是銻組成增加所導致的組成不均勻現象。雙加熱系統以改變上蓋板溫度成長的樣品，在上蓋板溫度從 700 提高至 800 °C 時，峰值發光能量約在 1.7 eV，而半高寬從 250 meV 下降到 200 meV。繼續提高上蓋板溫度到 900 °C 時，峰值發光能量藍移到 2.19 eV，而半高寬增加到 300 meV。上蓋板溫度為 950 °C 時，發光峰值能量為 2.52 eV，半高寬為 120 meV。

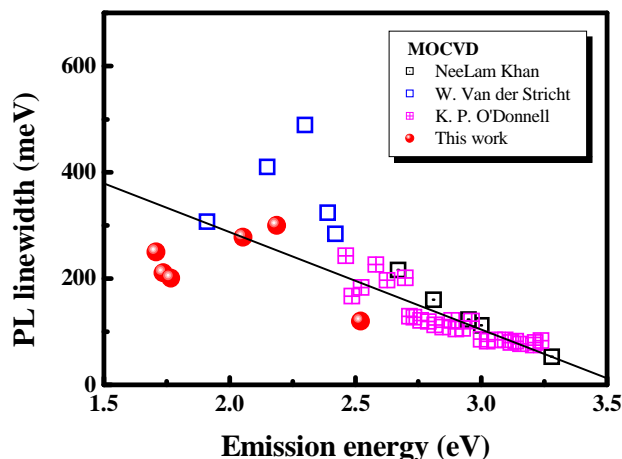


圖 4-13 PL 發光能量對應半高寬

光譜半高寬的來源有很多種，大致上分為溫度依賴性與非溫度依賴性兩類。溫度依賴性的主要為聲子散射(phonon scattering)，其中又細分成聲學聲子散射(Acoustic phonon scattering)及光學聲子散射(Polar optical phonon scattering)；非溫度依賴性的有離子化雜質散射(Ionized impurity scattering)及不均勻波動(Inhomogeneous fluctuation)，離子化雜質來源為摻雜或是缺陷，而不均勻波動來源有合金組成不均勻或是像量子井結構的井寬波動[63]。因此發光頻譜半高寬隨溫度的變化可表示如下式：

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{AC}T + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\Theta_{LO}}{kT}\right) - 1} \quad (6)$$

其中第一項 Γ_0 來自非溫度依賴性機制，第二項來自聲學聲子散射， γ_{AC} 為聲學聲子耦合常數，第三項來自光學聲子散射， Γ_{LO} 為激子與縱向光學聲子(LO phonon)交互作用的強度， Θ_{LO} 為縱向光學聲子能量， k 為普朗克常數。由於

本系列樣品均為低溫(19K)量測，因此可以忽略來自聲子的影響性，雜質散射與不均匀波動為本論文討論項目。

過去 W. Shan 等人[64]曾探討氮化銦鎵發光光譜半高寬可能來源，他們引用在立方晶系砷化物中所討論的合金組成隨機分布(random fluctuation) [65]，計算氮化銦鎵在銦組成隨機分佈下的發光半高寬。假設發光譜線為高斯分布且載子不受侷限態影響情況下，激子(exciton)譜線半寬在銦組成 0.25 約 30 meV，明顯低於實際 PL 的量測值。此外他們也利用光調制反射 (photoreflectance)量測樣品的能隙及波動半高寬，發現隨量測溫度提升，銦組成 0.08 的樣品 PL 半高寬會越來越接近能隙波動半高寬，因此推論氮化銦鎵的半高寬主要來自於組成不均匀。1993 年美國埃默里大學的 K. K. Bajaj 教授將合金組成隨機分布計算加入量子統計近似修正 [66]，激子的譜線半高寬將表示如下式：

$$\text{Exciton linewidth} = 0.41 \cdot \frac{dE_g(x)}{dx} \left[8 \ln(2) x(1-x) \frac{V_c(x)}{4\pi a_{ex}^2(x)/3} \right]^{1/2} \quad (7)$$

其中， dE_g/dx 為能係隨組成的變化量， $V_c(x) = a_0^3/\sqrt{2}$ 為六方晶系單位晶格體積， $a_{ex} = \epsilon\hbar^2/\mu e^2$ 為激子的波爾半徑，0.41 是由激子波函數的量子平均值統計得來。他們利用(7)式成功擬合氮化鋁鎵的激子半高寬[67]，代表激子的波函數並不會受到侷限態干擾而改變。因此我們利用(7)式來計算氮化銦鎵在組成均勻分布下隨銦組成變化的激子半高寬，如圖 4-14，在銦組成約 0.2 附近有最大值約 20 meV。

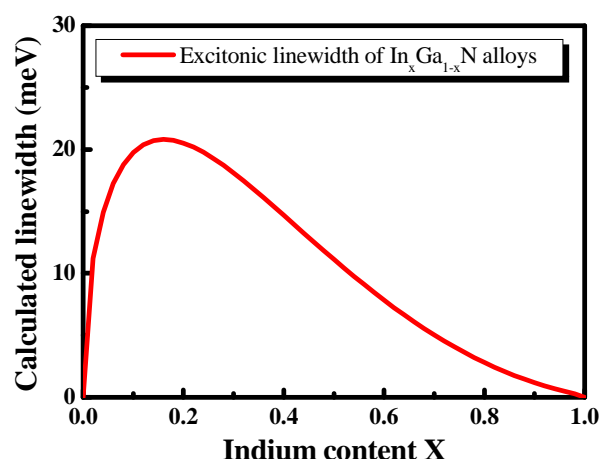


圖 4-14 氮化銦鎵化合物在組成均勻分布下隨銦組成變化的激子半高寬

雜質造成的載子散射也是導致半寬增加的一項因素，在高摻雜或高載子的半導體中，因雜質的不均勻分布導致導帶與價帶邊緣在空間產生差異，使其狀態密度出現能帶尾(band tail)。1997年 E. F. Schubert 教授以此現象分析氮化鎵在不同摻雜濃度下的 PL 半高寬[68]，為了計算雜質不均勻分布所造成位能波動(potential fluctuation)，先假設此現象被限制在半徑為托瑪斯-費米屏蔽半徑(Thomas-Fermi screening radius)的圓球內，且雜質為波以松分佈(Poisson distributed)，依此條件計算雜質波動分佈下的庫倫位能波動，將位能波動置於球心，則球內平均位置的受位能波動造成的半寬可表示成：

$$\Delta E_{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \frac{2e^2}{3\pi\epsilon} \sqrt{(N_D + N_A) \frac{\pi R_S}{3}} \exp^{-(3/4)} \quad (8)$$

其中， $N_D + N_A$ 為雜質濃度， R_S 為托瑪斯-費米屏蔽半徑， ϵ 為介電常數。

我們利用(8)式來計算不同銦組成隨雜質濃度不均勻分布所引起的半高寬增加，如圖 4-15 所示，可以看出從雜質濃度達 10^{19}cm^{-2} 以上，半高寬明

顯增加。2011 年 B. N. Pantha 等人[69]研究發現當銦元素的加入，會使背景濃度快速增加，銦組成 0.4 約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 。而調變上蓋板溫度成長的樣品銦組成為 0.15~0.5，若考慮雜質在 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ 的範圍內，位能波動引起的半高寬最高能到 70 meV。

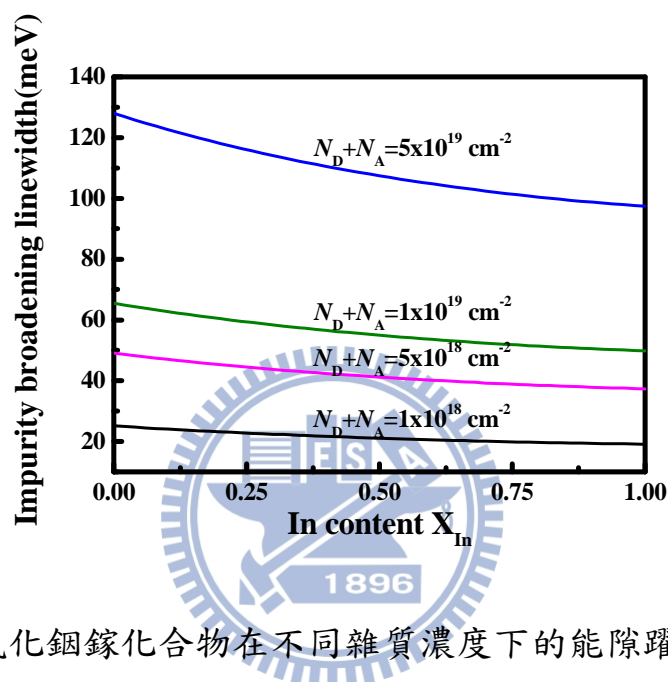


圖 4-15 氮化銦鎵化合物在不同雜質濃度下的能隙躍遷半高寬

由(7)(8)式的計算是建立在在不同銦組成下的結果，然而受限於現有空間解析光譜量測系統的解析極限，無法準確量測出發光源的銦組成，因此我們只能透過 XRD 量測樣品的平均銦組成來討論。將(7)(8)式計算所得到半高寬值與樣品 PL 半高寬值對應銦組成作圖，如圖 4-16。實心圓點為不同上蓋板溫度成長的樣品，方框為傳統 MOCVD 成長的樣品[53,61]，4 條曲線分別為不同雜質濃度形成的半高寬與組成均勻分布形成的半高寬對應不同銦組成的加總值。

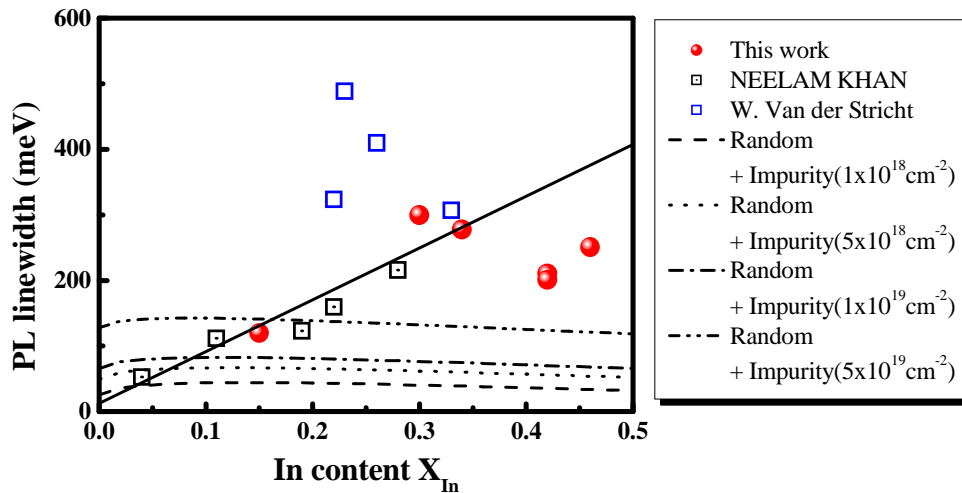


圖 4-16 不同銦組成對應 PL 半高寬與預期半高寬

若考量一般氮化銦鎵的缺陷或雜質濃度為 $10^{18}\sim 10^{19}\text{cm}^{-2}$ ，均勻分布與雜質散射所形成的半高寬約為 50~150 meV，而銦組成 0.3 以上的樣品 PL 半高寬都在 200 meV 以上，顯然組成不均勻才是造成半高寬變大的主因。若從傳統 MOCVD 成長樣品的趨勢來看，銦組成越靠近 0.5 的 PL 半高寬越大。在雙加熱系統中，樣品銦組成 0.34 以下的 PL 半高寬相當符合傳統 MOCVD 的趨勢，而銦組成 0.42 以上的半高寬似乎比預期趨勢小，我們推測可能是低銦組成樣品所使用的上蓋板溫度 ($T_{\text{ceiling}} > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) 較高，使成長表面溫度增加，雖然在 XRD 的繞射半高寬並無明顯變化，但對較微觀的銦組成波動已產生影響，半高寬分佈較接近傳統 MOCVD 的趨勢。我們認為低成長溫度可改善銦組成波動所造成的發光光譜半高寬增加，而空缺相關缺陷造成光強度衰減可以透過適當的上蓋板溫度加強反應源分解率的方法獲得提升。

第五章 結論

我們以雙加熱器有機金屬氣相沉積系統調變上加熱板及成長溫度磊晶成長氮化銦鎵薄膜。在調變上加熱板溫度從無加熱到加熱 700 至 950 °C 成長的樣品系列中，銦組成隨上加熱板溫度提高而降低，以成長效率分析得知銦組成降低主要來自氮化銦的成長效率下降，比對調變下加熱板溫度造成的氮化銦成長效率變化，我們認為上加熱板溫度從 700 增加到 900°C 時，氣相溫度提高所引發的寄生反應影響較低，表面溫度提高引起的銦脫附可能才是氮化銦的成長效率下降的主要原因。(002)面對稱繞射半高寬降低，我們認為是低成長溫度(625 °C)下，降低表面原子移動能力，減少銦原子聚集效應，進而改善組成均勻性。利用上加熱板溫度的提升至 800°C，我們改善了以往較低成長溫度造成發光強度衰減問題，將深紅光(700nm)波長氮化銦鎵薄膜推展至不遜色於藍綠光波段(490nm)的光學品質，我們認為是在低成長溫度成長下易伴隨形成的氮空缺相關缺陷及雜質鎔入，可透過提高上加熱板溫度來抑制。

參考文獻：

- [1] I-hsiu Ho and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996)
- [2] J. H Edgar, *Group-III Nitrides* (INSPEC, London, 1994)
- [3] Frank F. Shi, Kuo-lih Chang, K. C. Hsieh, Louis Guido, and Bill Hoke, *J. Appl. Phys.* **95**,909 (2004)
- [4] B. N. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 182107 (2008)
- [5] E. Iliopoulos, A. Georgakilas, E. Dimakis, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, and N. T. Pelekanos, *Phys. stat. sol. (a)* **203**, 102 (2006)
- [6] Sunwoon Kim, Kyuhan Lee, Haeseok Lee, Keunseop Park, Chang-Soo Kim, Seok-Jae Son, Kyung-Woo Yi, *J. Crystal Growth* **247**, 55 (2003)
- [7] A. Yamamoto, K. Kasashima, K. Sugita, M. Yasuda, C. Kuroda, and A. Hashimoto, *Phys. stat. sol. (c)* **2**, 2285(2005)
- [8] Yoshihiro Kangawa, Norihito Kawaguchi, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, *J. Crystal Growth* **272**, 444 (2004)
- [9] Bing Zhou, Xin Li, T.L. Tansley, K.S.A. Butcher, *J. Crystal Growth* **160**, 201 (1996)
- [10] B'en'edicte Maleyre, Olivier Briot, Sandra Ruffenach *J. Crystal Growth* **269**, 15 (2004)
- [11] 李芳葦 國立交通大學電子物理學系研究所 98 年 碩士論文
- [12] 尤書鴻 國立交通大學電子物理學系研究所 95 年 碩士論文
- [13] M A Moram and M E Vickers, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 036502 (2009)
- [14] Mark Fox, *Optical Properties of solids*, Oxford University Press Inc. New York, 2001, p. 56
- [15] F. URBACH, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953)
- [16] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2006), p. 145
- [17] R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell and W. Van der Stricht, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 263 (1999)
- [18] S. Srinivasan, F. Bertram, A. Bell, F. A. Ponce, S. Tanaka, H. Omiya, and Y. Nakagawa, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 550 (2002)
- [19] I. Pelant, J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*,

- Oxford University Press, 2012, p. 12
- [20] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Kuroda, A. Tackeuchi, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Sota, S. P. DenBaars, S. Nakamura, Y. Ishida, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3600 (2001)
 - [21] M. R. Correia, S. Pereira, E. Alves and B. Arnaudov, *Superlattices Microstruct.* **40**, 452 (2006)
 - [22] R. Zheng, T. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **90**, 5183(2001)
 - [23] M. E. White, K.P. O'Donnell, R.W. Martin, S. Pereira, C. J. Deatcher, I. M. Watson, *Mater. Sci. Eng. B* **93**, 147(2002)
 - [24] A. Many, Y. Goldstein, NB Grover, *Semiconductor Surfaces*. North-Holland, Amsterdam (1965), Ch. 4
 - [25] B. O. Seraphin and N. Bottka, *PhysRev.***145**, 628 (1966)
 - [26] F. H. Pollak, O. J. Glembocki, *Proc. SPIE* 946, 2 (1988)
 - [27] E. Kawano, Y. Uchibori, T. Shimohara, H. Komaki, R. Katayama, K. Onabe, A. Fukuyama, T. Ikari, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 4601(2006)
 - [28] C. R. Lu, J. R. Anderson, D. R. Stone, W. T. Beard, R. A. Wilson, T. F. Kuech, and S. L. Wright, *Phys. Rev. B* 43, 11791 (1991)
 - [29] Z Wang, S Pan, S Mu, *Phys. Status Solidi A* **140**, 135 (1993)
 - [30] S. L. Chuang and C. S. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 2491(1996)
 - [31] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94, 3675(2003)
 - [32] J. Wu, *J. Appl. Phys.* **106**, 011101 (2009)
 - [33] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, and J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, Yoshiki Saito and Yasushi Nanishi, *Appl. Phys. Lett.***80** 3967 (2002)
 - [34] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, and J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4741 (2002)
 - [35] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, L. T. Romano, B. S. Krusor, and N. M. Johnson, *J. Appl. Phys.* **93**, 4340 (2003)
 - [36] R. Kudrawiec, M. Siekacz, M. Kryśko, G. Cywiński, J. Misiewicz, and C. Skierbiszewski, *J. Appl. Phys.* **106**, 113517 (2009)
 - [37] S. T. Liu, X. Q. Wang, G. Chen, Y. W. Zhang, L. Feng, C. C. Huang, F. J. Xu, N. Tang, L. W. Sang, M. Sumiya, and B. Shen, *J. Appl. Phys.* **110**, 113514 (2011)
 - [38] R. P. Parikh, R. A. Adomaitis, *J. Crystal Growth* **286**, 259 (2006)
 - [39] Akira HIRAKO, Kazuhide KUSAKABE and Kazuhiro OHKAWA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 874(2005)
 - [40] D. Fahle, H. Behmenburg, C. Mauder, H. Kalisch, R. H. Jansen, H. Kitahata, D. Brien, G. Strauch, D. Schmitz, M. Heuken, and A. Vescan,

- Phys. Status Solidi C **8**, 2041(2011)
- [41] Jehn OU, Wei-Kuo CHEN, Heng-Ching LIN, Yung-Chung PAN and Ming-Chih LEE, Jpn. J. Appl. Phys. **37** L633(1998)
- [42] G. Koblmüller, C. S. Gallinat, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. **101**, 083516 (2007)
- [43] E. L. Piner, M. K. Behbehani, and N. A. El-Masry, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, K. S. Boutros, and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **70**, 461 (1997)
- [44] J. Randall Creighton, Michael E. Coltrin, and Jeffrey J. Figiel, Appl. Phys. Lett. **97** 171906 (2008)
- [45] Yoshiji Horikoshi, Hiroshi Yamaguchi, Fernando Briones, Minoru Kawashima, J. Crystal Growth **105**, 326 (1990)
- [46] H. Hardtdegen, N. Kaluza, R. Schmidt, R. Steins, E. V. Yakovlev, R. A. Talalaev, Yu. N. Makarov, and J.-T. Zettler, Phys. Status Solidi (a) **201** 312 (2004)
- [47] H. Hardtdegen, N. Kaluza, R. Steins, Y. S. Cho, Z. Sofer, M. Zorn, K. Haberland, and J.-T. Zettler, Phys. Status Solidi (b) **242**, 2581 (2005)
- [48] S. Pereira, M. R. Correia and E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, and K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco, and A. D. Sequeira, Appl. Phys. Lett. **81**, 1207 (2002)
- [49] S. Chichibu, T. Azuhata and T. Sota, S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **69**, 4188 (1996)
- [50] Yukio Narukawa, Yoichi Kawakami, Mitsuru Funato, Shizuo Fujita, and Shigeo Fujita, Shuji Nakamura, Appl. Phys. Lett. **70**, 981 (1997)
- [51] S. Chichibu, K. Wada, S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **71**, 2346 (1997)
- [52] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton, Phys. Rev. Lett. **82**, 237(1999)
- [53] K.P. O'Donnell, R.W. Martin, C. Trager-Cowan, M.E. White, K. Esona, C. Deatcher, P.G. Middleton, K. Jacobs, W. Van der Stricht, C. Merlet, B. Gil, A. Vantomme, J.F.W. Mosselmans, Mater. Sci. Eng., B **82**, 194 (2001)
- [54] M. Moret, B. Gil, S. Ruffenach, O. Briot, Ch. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, M. Succi, J. Crystal Growth **311**, 2795 (2009)
- [55] K. P. O'Donnell, P. G. Middleton, C. Trager-Cowan, and C. Young, S. C. Bayliss and I. Fletcher, W. Van der Stricht, I. Moerman, and P. Demeester, Appl. Phys. Lett. **73**, 3273(1998)
- [56] K. Kumakura, T. Makimoto, N. Kobayashi, T. Hashizume, T. Fukui, and H. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. **86**, 52105 (2005)

- [57] S. F. Chichibu, A. Uedono, and T. Onuma, T. Sota, B. A. Haskell, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 021914 (2005)
- [58] Fei Chen, A.N. Cartwright, Hai Lu, William J. Schaff, *Physica E* **20**, 308 (2004)
- [59] S. Chhajed, Y. Xi, Y.-L. Li and Th. Gessmann, E. F. Schubert, *J. Appl. Phys.* **97**, 054506 (2005)
- [60] Julia M. Phillips, Michael E. Coltrin , Mary H. Crawford , Arthur J. Fischer , Michael R. Krames , Regina Mueller-Mach , Gerd O. Mueller , Yoshi Ohno , Lauren E. S. Rohwer , Jerry A. Simmons , and Jeffrey Y. Tsao, *Laser & Photon. Rev.* **1**, 307 (2007)
- [61] NEELAM KHAN, PhD thesis, KANSAS STATE UNIVERSITY, 2009
- [62] K. P. O'Donnell, T. Breikopf, H. Kalt, W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, and P. G. Middleton, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1843 (1997)
- [63] Johnson Lee, Emil S. Koteles, and M. O. Vassell, *Phys. Rev. B* **33**, 5512 (1986)
- [64] W. Shan, W. Walukiewicz, E. E. Haller, B. D. Little and J. J. Song, M. D. McCluskey and N. M. Johnson, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *J. Appl. Phys.* **84**, 4452 (1998)
- [65] E. F. Schubert, E. O. Gobel, Y. Horikoshi, K. Ploog, and H. J. Queisser, *Phys. Rev. B* **30**, 813 (1984)
- [66] S. M. Lee and K. K. Bajaj, *J. Appl. Phys.* **73**, 1788(1993)
- [67] Giuliano Coli, K. K. Bajaj, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2907 (2002)
- [68] E. F. Schubert, I. D. Goepfert, and W. Grieshaber, J. M. Redwing, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 921(1997)
- [69] B. N. Pantha, H. Wang, N. Khan, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Phys. Rev. B* **84** 075327(2011)