

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

應力調變下氮化銦鎵/氮化鎵量子井  
之光學特性研究

Optical properties of InGaN/GaN  
quantum wells under an external stress

研究生:黃若榕

指導教授:張文豪 教授

中華民國一百零一年七月

應力調變下氮化銦鎵/氮化鎵量子井之光學特性研究

**Optical properties of InGaN/GaN quantum wells  
under an external stress**

研究生：黃若榕

Student : Ruo-Rung Huang

指導教授：張文豪 教授

Advisor : Prof. Wen-Hao Chang



July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

# 應力調變下氮化銦鎵/氮化鎵量子井之光學特性研究

Optical properties of InGaN/GaN quantum wells under an external stress

學生:黃若榕

指導教授:張文豪 博士

國立交通大學電子物理所

## 摘要

大部份的研究都認為壓電極化現象對氮化銦鎵材料的發光行為有著重大的影響，所以在討論氮化銦鎵/氮化鎵結構的發光機制時，必須仔細考慮到極化場的影響。因此本研究將利用壓電材料外加應力於量子井上，藉由拉曼光譜、光致激發螢光光譜來觀察樣品在外加應力下，壓電場變化情況。由實驗結果顯示，當量子井晶格受到擠壓，氮化鎵和氮化銦鎵隨應力的變化，峰質能量產生相反方向的移動，且壓電場對能帶造成的影響大於能帶間隙的改變量。利用薛丁格方程式的理論計算，分析載子在量子井中波函數的分布及基態能量。並透過理論分析之結果，針對各種可能造成本研究中實驗值和理論計算差異的變異情形進行討論。

# **Optical properties of InGaN/GaN quantum wells under an external stress**

Student: Ruo-Rung Huang

Advisor: Prof. Wen-Hao Chang

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

The strain-induced piezoelectric polarization in InGaN materials system causes the significant influence in the optical transition energy through much scientific research. This is the essential study of polarization effect in InGaN/GaN heterostructures. In our work, we demonstrate the strain tuning devices to study the polarization fields in InGaN/GaN quantum wells (QWs) heterostructures by applying an external stress using piezoelectric materials. It is necessary to calibrate the strain induced by a piezoelectric actuator with the observed shift of the luminescence and Raman signal. The luminescence peak energy of GaN and InGaN show opposite shift with the applied compressive stress, and the shift in the InGaN PL peak energy under external biaxial compressive stress can be mainly attributed to the increasing in the piezoelectric field. The wavefunctions and transition energy were calculated by solving the one-dimensional Schrödinger equation. We have also compared and discussed the structural parameters or piezoelectric constants of QWs.

# 致謝

首先最感謝的是我的指導教授張文豪老師，指引我研究的方向，並給予我許多鼓勵，雖然最後可能沒有達到老師的期望，也感謝老師的包容與耐心。謝謝儀哲、家賢、大雄、衍均學長、林萱學姊在我碩班兩年的照顧與指導。特別感謝儀哲學長在實驗和生活上的引導與關心，在畢業忙碌之際抽空與我討論，幫我修改論文和投影片。謝謝衍均經常熬夜陪伴我做實驗，還有大雄學長的拔刀相助，讓我超級感動。也感謝同屆的詩涵、韋辰、翊瑩，一起互相鼓勵、成長。雅菱、梓瑜、冠宇、承晏、廷晏、鑫封等學弟妹，在日常生活中的幫忙。

碩士班的過程中，因為實驗的機緣，認識了許多其他實驗室的學長和同學，受到許多人的幫助，像是翔思、老王、坤民以及朝成學長，由其是受了坤民和朝成學長的諸多照顧，沒有你們的幫助，很多事情我無法獨立完成。另外，感謝李威儀教授以及簡紋濱教授實驗室的學生。總是在你們的實驗室做事到很晚，真的很不好意思，感謝你們的耐心等待與陪伴。特別感謝彥甫、常臨和 Lido，幫我研磨樣品、教我機台，與我討論實驗上的問題。

最後，感謝倪澤恩老師以及王人正學長的鼓勵和關心，並特別將此論文獻給我的家人、朋友，謝謝你們的關心與包容，讓我有勇氣去面對挑戰。你們的支持，是我持續前進的動力。

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
第二章 理論背景.....	
2.1 氮化物之晶格結構.....	3
2.2 極化電場.....	6
2.3 量子侷限史塔克效應.....	8
2.4 量子井結構之波函數解析.....	9
第三章 實驗原理與架設.....	
3.1 樣品結構與製備.....	11
3.2 壓電材料 PMN-PT 的介紹.....	13
3.3 雷射剝離技術.....	17
3.4 金屬接合技術.....	21
3.5 拉曼光譜量測系統.....	24

3.6 顯微光激螢光量測系統 .....	26
第四章 光譜分析與討論	
4.1 量子井拉曼散射光譜 .....	28
4.2 量子井顯微光激螢光光譜 .....	30
4.3 壓電場對能帶影響之計算 .....	34
4.4 參數變異之分析 .....	38
4.4.1 銦含量減少的理論計算 .....	38
4.4.2 不同量子井寬度的理論計算 .....	39
4.4.3 晶格內部應力釋放後的理論計算 .....	41
4.4.4 壓電係數之調變 .....	42
第五章 結論 .....	45
參考文獻 .....	46

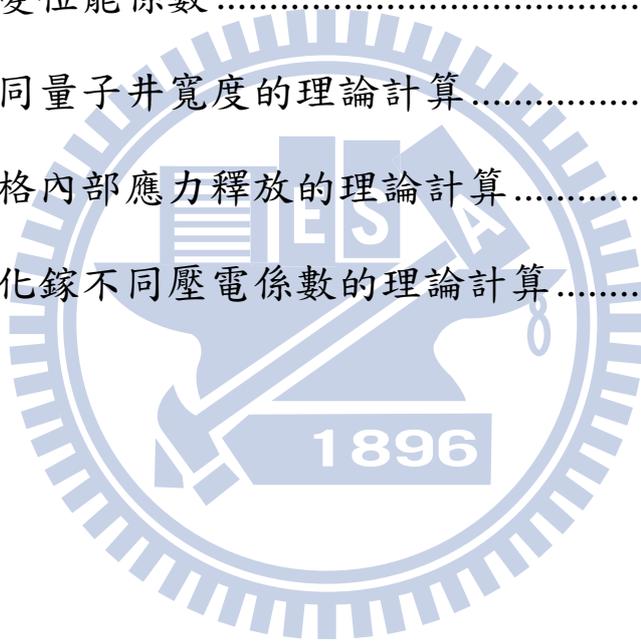
# 圖目錄

【圖 2-1】	氮化物晶格結構 (a) Zincblende (b) Wurtzite.....	3
【圖 2-2】	氮化銦鎵成長於氮化鎵上時，晶格形變示意圖.....	5
【圖 2-3】	量子侷限史塔克效應示意圖 .....	8
【圖 2-4】	波函數在量子井結構中的分佈情形.....	10
【圖 3-1】	氮化銦鎵/氮化鎵量子井樣品結構圖.....	11
【圖 3-2】	可外加應力之氮化銦鎵量子井元件結構圖.....	12
【圖 3-3】	ABO <sub>3</sub> 型化合物結構示意圖 .....	13
【圖 3-4】	壓電材料在不同偏壓時的形變方式示意圖.....	14
【圖 3-5】	不同晶面的 PMN-PT 在順向偏下的示意圖 .....	15
【圖 3-6】	PMN-PT 由 SEM 圖來觀察材料的厚度.....	16
【圖 3-7】	雷射剝離(Laser lift-off)示意圖.....	18
【圖 3-8】	使用不同接著劑下，雷射剝離後的 OM 影像.....	19
【圖 3-9】	使用不同接著劑下，浸泡鹽酸後的 OM 影像.....	19
【圖 3-10】	樣品黏貼不平整的 OM 影像 .....	20
【圖 3-11】	晶片壓合的示意圖 .....	21
【圖 3-12】	PMN-PT 壓合後的 OM 影像.....	22
【圖 3-13】	雷射剝離基板後，金屬接合樣品的 OM 影像 ....	23

【圖 3-14】拉曼散射量測系統實驗裝置 .....	25
【圖 3-15】顯微光激螢光量測系統實驗裝置 .....	27
【圖 4-1】氮化鎵受應力調變下的拉曼譜圖 .....	29
【圖 4-2】量子井顯微光激螢光光譜圖 .....	30
【圖 4-3】氮化鎵隨應力調變之顯微光激螢光光譜圖 .....	31
【圖 4-4】氮化銦鎵隨應力調變之顯微光激螢光光譜圖 .....	31
【圖 4-5】氮化銦鎵隨應力調變之 PL 與能帶間隙變化 .....	33
【圖 4-6】極化電場與外加應變的關係 .....	35
【圖 4-7】波函數在量子井結構中的分布情形 .....	36
【圖 4-8】實驗和理論計算之對應 .....	36
【圖 4-9】銦含量減少的理論計算 .....	39
【圖 4-10】不同量子井寬度的理論計算 .....	40
【圖 4-11】晶格內部應力釋放的理論計算 .....	41
【圖 4-12】不同氮化鎵的壓電係數之理論計算 .....	43

# 表目錄

【表 2-1】 Wurtzite 結構中，氮化物晶格常數.....	4
【表 2-2】 自發極化參數.....	6
【表 2-3】 壓電參數.....	7
【表 3-1】 壓電係數.....	16
【表 4-1】 形變位能係數.....	32
【表 4-2】 不同量子井寬度的理論計算.....	40
【表 4-3】 晶格內部應力釋放的理論計算.....	42
【表 4-4】 氮化鎵不同壓電係數的理論計算.....	43



# 第一章 緒論

隨著半導體科技的發展至今，半導體量子井結構應用在發光二極體 (Light-emitting diode, LED) 上，已成為一個主要的研究範疇。典型藍光與綠光 LED 為氮化銦鎵/氮化鎵量子井(InGaN/GaN quantum wells)結構。然而這樣子的成長方式與結構，會因為異質結構(Heterostructure)之間的晶格不匹配(Lattice mismatch)，導致內部應力產生，進而產生壓電場(Piezoelectric field)的效應。

由於應力所引起的壓電極化場，將造成能帶嚴重的彎曲變形，除了降低電子與電洞波函數在空間上的重疊率(Wavefunction overlap)，造成發光效率減弱外，更使得基態複合能量減少。

近年來有許多學者陸續提出有關極化效應的研究，目的在於了解極化電荷對於元件所造成的不良影響，並提出降低極化效應的方法，以提升 LED 元件的內部量子效率。例如，使用 Si-doped 之量子井[1]，可藉著摻雜矽原子的游離以屏蔽量子井中之極化電場，將極化電場補償。或是沿著非極性方向磊晶[2]，避免元件內部沿長晶方向具有極化效應存在。更甚至以漸變式量子井能帶形狀來降低極化電場對載子分佈之影響[3]等。

另外，為了直接瞭解應力對量子井結構的光學特性影響，2003 年 Shapiro 等人提出外加應力的實驗裝置[4]，將樣品放置在一個挖有孔洞的腔體中，利用油壓的方式對量子井結構進行應力的調變。但應力調變的實驗必須克服外加應力裝置的穩定度，另外如何得知實際傳遞上樣品的應力變化也是實驗的關鍵。

因此本研究利用回復性高且操作方便的壓電材料，外加應力於量子井上，藉由拉曼光譜(Raman)來觀察 PMN-PT 所外加於樣品的應變量。並透過光致激發螢光光譜(Photoluminescence, PL)來探討能帶結構與內建電場隨應力的改變。希望透過此方式對量子井結構進行應力的調變，將有助於我們理解對外加應力對壓電場之影響。

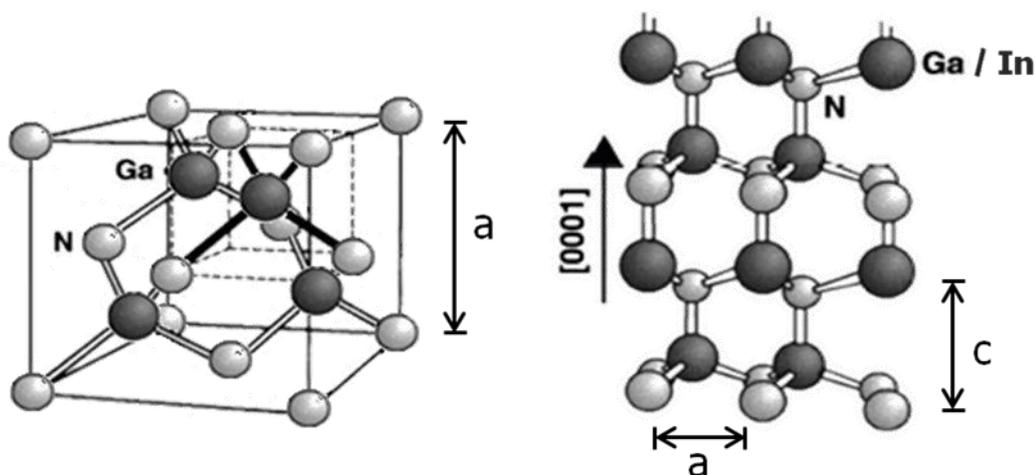
## 第二章 理論背景

### 2.1 氮化物之晶格結構

III-V 族氮化物系列的化合物半導體材料(氮化鎵、氮化鋁、氮化銦及其組成的三元化合物)中，存在著兩種晶體結構：

一種為閃鋅礦 (Zincblende) 結構，是鑽石(Diamond)結構的延伸類似，為兩個面心立方(Face-Centered Cubic, FCC)結構以對角線的1/4相互交錯貫穿而組成，差別在於閃鋅礦晶格中包含有兩種不同的原子，如【圖2-1(a)】。

另一種為纖鋅礦 (Wurtzite) 結構，屬於六方最密堆積晶系(Hexagonal crystal)。一般自然的狀態下，成長於藍寶石 (Sapphire) 基板(0001)方向的大多是屬於 Wurtzite 結構。以氮化鎵為例，氮與鎵兩種不同的原子沿著c軸方向位移交錯而成，其結構如【圖2-1(b)】所示。



【圖 2-1】氮化物晶格結構 (a) Zincblende 結構 (b) Wurtzite 結構

理想的六方晶格結構由兩種晶格常數比例所組成( $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ )，

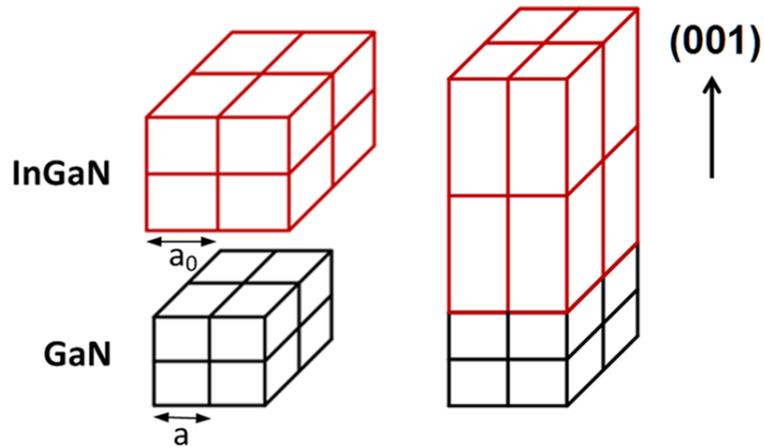
每個三族(五族)原子均被四個相鄰的五族(三族)原子所包圍，形成正四面體，III-V族原子在晶格裡呈對稱分布。但是在氮化物的 Wurtzite 結構中，由於氮化鎵、氮化鋁、氮化銦本身的晶格比例常數，並非理想對稱之比例值，如【表2-1】所示。

【表 2-1】 Wurtzite 結構中，氮化鎵、氮化鋁、氮化銦晶格常數[5]

	GaN	AlN	InN
Lattice constant (Å)	a=3.189	a=3.112	a=3.545
	c=5.185	c=4.982	c=5.720
c/a	1.625	1.6	1.614

這樣特性造成晶格內部產生相對於理想 Wurtzite 結構中的原子位移，失去原本正四面體的對稱分布，因而導致極化(Polarization)現象的產生。

此外，在成長異質結構的過程中，當所成長的兩種異質結構材料的晶格常數不匹配時，材料中就會有應力的累積。以氮化銦鎵薄膜(Film)成長於氮化鎵塊材(Bulk)上為例，因氮化銦鎵的晶格常數較氮化鎵大，若想要成長在氮化鎵上，晶格將會受到壓縮應力，並且在縱向方向會跟著伸長；如【圖2-2】。



【圖 2-2】氮化銦鎵成長於氮化鎵上時，晶格形變示意圖

此時晶格間的不匹配度定義為：

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}}{a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}} \quad (2-1)$$

其中  $a_0$ 、 $a$  分別為原來的晶格常數和形變後的晶格常數。且由晶格間的不匹配度的定義可知：當  $\varepsilon < 0$  時，是形變後長度較原來的短，代表晶格壓縮(Compression)；當  $\varepsilon > 0$  時，是形變後長度較原來的長，代表晶格伸長(Tension)。

## 2.2 極化電場

在 III-V 族 Wurtzite 結構的氮化物中，存在著內建極化電場 (Polarization field) 的效應現象，此極化場的來源有兩種[6]：

### (1) 自發極化 (Spontaneous polarization, $P_{sp}$ )

在 Zincblend 結構中，陽離子與陰離子的排列都在對稱位置上，所以材料中沒有極化的產生。但是在氮化物的 Wurtzite 結構中，由於 III-V 族原子在晶格裡非對稱分布，使得在不考慮其它應力的作用下，總極化電荷不為零，材料本身就帶有極性，此為自發極化現象。以文獻所提供的自發極化參數做計算，如【表2-2】。可經由線性內插的方式來求得三元化合物的自發極化，並透過彎曲參數 (Bowling parameter) 做非線性項的修正[7]，其公式表示如下：

$$P_{sp}^{Al_xGa_{1-x}N} = -0.090x - 0.034(1-x) + 0.019x(1-x)$$

$$P_{sp}^{In_xGa_{1-x}N} = -0.042x - 0.034(1-x) + 0.037x(1-x)$$

$$P_{sp}^{Al_xIn_{1-x}N} = -0.090x - 0.034(1-x) + 0.071x(1-x) \quad (2-2)$$

【表 2-2】自發極化參數

	GaN	AlN	InN
$P_{sp}$ (C/m <sup>2</sup> )	-0.034	-0.09	-0.042

(2) 壓電極化 (Piezoelectric polarization,  $P_{pz}$ )

在成長半導體材料奈米薄膜時，由於異質結構之間晶格不匹配，造成晶格結構內部應力的產生。此應力將導致原子之間的鍵結彎曲，兩個異質結構界面間會有極化電荷的累積，而有壓電極化現象的產生。其應力作用在成長方向上所產生的之壓電極化可表示為：

$$P_{pz} = e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz} \quad (2-3)$$

$\varepsilon$  代表各個方向的應變量， $e_{31}$  和  $e_{33}$  為壓電參數 (Piezoelectric coefficients)。氮化銦鎵的壓電參數以氮化鎵及氮化銦參數，依銦含量線性內插，使用之參數與出處列於下面【表 2-3】。

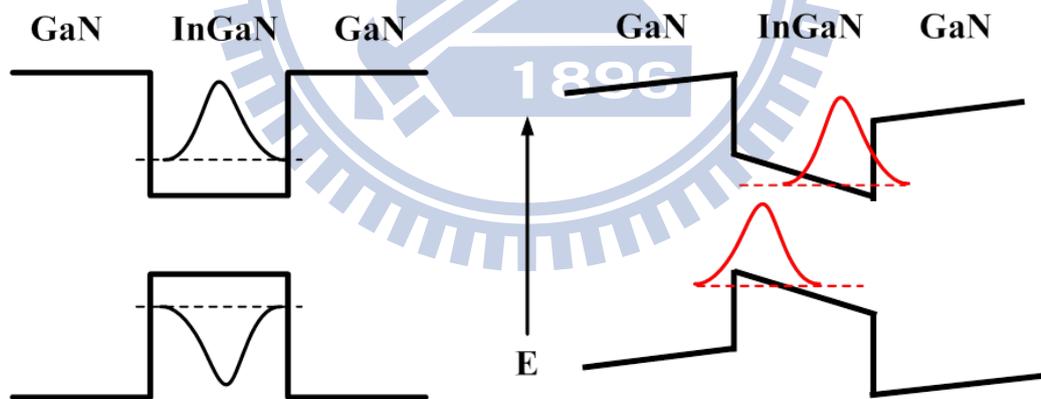
【表 2-3】壓電參數

	$e_{13}$ (eV)	$e_{33}$ (eV)	Reference
GaN	-0.32	0.63	[8]
InN	-0.48	1.1	[9]

其中，總極化電荷就是自發極化和壓電極化電荷的總和，由於氮化銦鎵/氮化鎵量子井的自發極化所造成之極化電荷較小，內建電場主要來自壓電極化電荷的貢獻。而這些電荷產生的電場將造成能帶的彎折，產生量子侷限史塔克效應(Quantum Confine Stark Effect, QCSE)。

## 2.3 量子侷限史塔克效應

在晶格內部沒有應力的情況下，電子在量子井系統中的波函數是對稱的。以氮化銦鎵量子井為例，當晶格不匹配而造成應力時，量子井內部會產生一壓電場，使原本的能帶結構產生傾斜，電子和電洞波函數各自被移動至位能井的兩旁，導電帶(Conduction band)裡最低的電子能階稍微往右下角偏移，而價電帶(Valence band)裡的電洞也往左上角移動，能帶間隙縮小，發光能量產生紅移(redshift)。此特性稱之為量子侷限史塔克效應(Quantum Confine Stark Effect, QCSE) [10]。【圖2-3】為量子侷限史塔克效應示意圖。



【圖 2-3】量子侷限史塔克效應示意圖

透過二次微擾 (Second-order perturbation) 的理論計算可知，基態能階的能階變化量與電場的大小呈現平方的關係。且在小電場下，史塔克效應的能階位移與電場呈線性關係。

## 2.4 量子井結構之波函數解析

描述載子在半導體量子井的行為可以用與時間無關的薛丁格方程式(Time-dependent Schrödinger Equation)：

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0 - eFx] \Psi(x) = 0 \quad (2-4)$$

$eFx$  為成長方向(z-axis)電場造成的位能差(Band Offset)。

其中方程式(2-4)的本徵波函數  $\Psi(x)$  可以利用 Airy 函數的的線性疊加來表示[11]：

$$\Psi(x) = C_1 Ai(x) + C_2 Bi(x) ; -a < x < a$$

$$x = (2meF / \hbar^2)^{1/3} (x - E / eF) \quad (2-5)$$

$a$  為量子井寬度的一半， $Ai(x)$  和  $Bi(x)$  分別為 Airy 函數的第一類型和第二類型，可分別表示為

$$Ai(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} z^{-1/4} e^{-u}$$

$$Ai(-z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1/4} \sin(u + \pi/4) \quad (2-6)$$

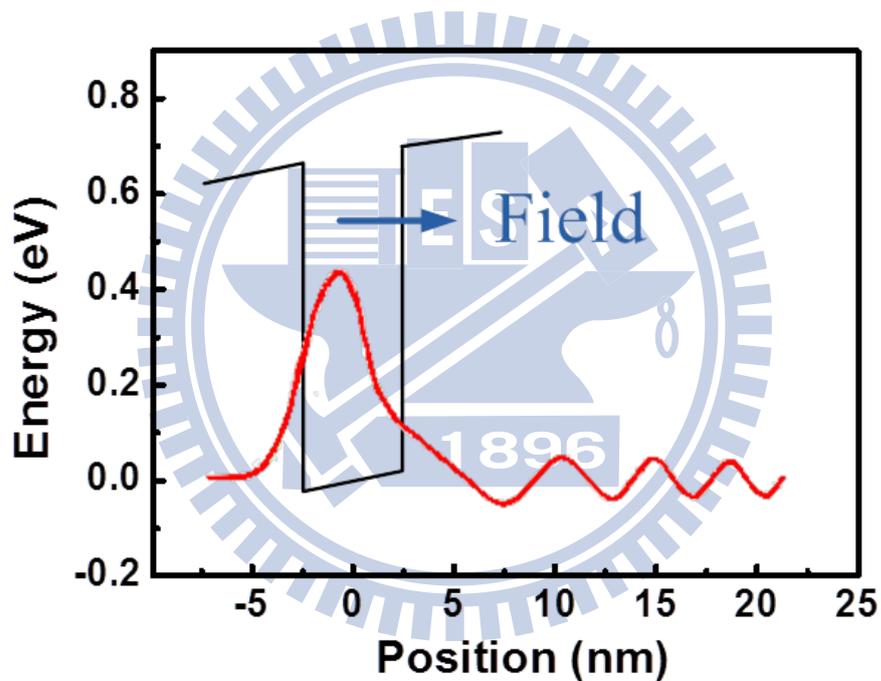
$$Bi(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1/4} e^u$$

$$Bi(-z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1/4} \cos(u + \pi/4) \quad (2-7)$$

在 (2-6)、(2-7) 式中  $u = \frac{2}{3} z^{3/2}$ 。

透過 Airy 函數的計算可得知量子井中波函數的分布及基態能量。

為了觀察 Airy 函數的分布，我們利用公式(2-6)、(2-7)繪出波函數在量子井結構中的圖形。由【圖 2-4】可以看出，在外加電場下時量子井內波函數會偏向電場反方向，且在量子井的外面( $x > a$ )會有週期振盪的現象，這是因為電子在電場作用下穿隧到量子井外時，沒有量子侷限效應的束縛而呈現平面波的形式。

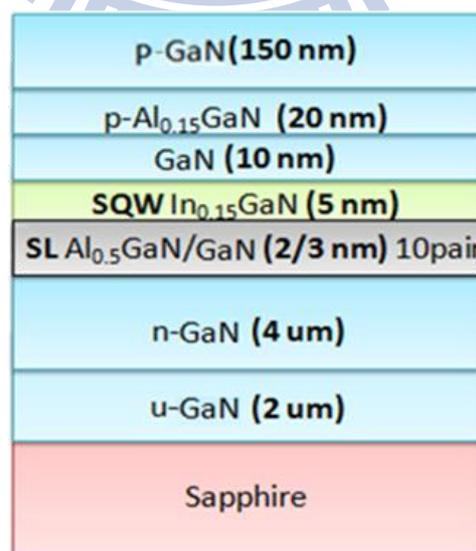


【圖 2-4】波函數在量子井結構中的分佈情形

# 第三章 實驗原理與架設

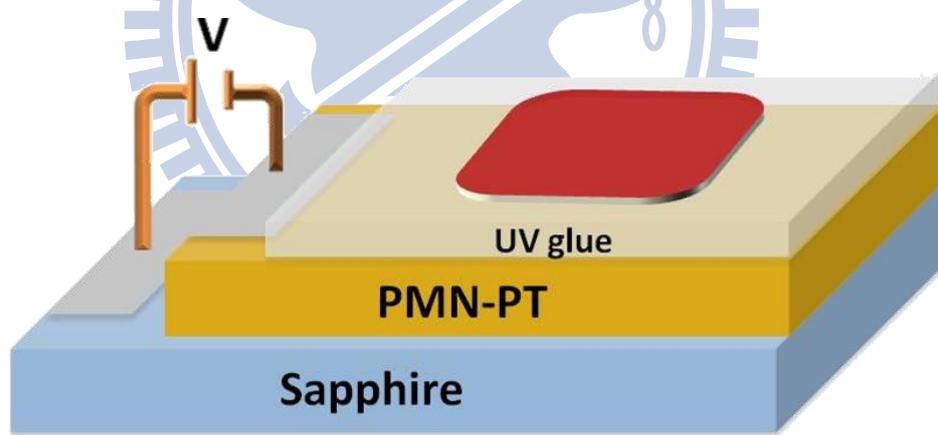
## 3.1 樣品結構與製備

本研究所使用的樣品為氮化銦鎵/氮化鎵(InGaN/GaN)的量子井結構，是由交通大學光電工程學系郭浩中教授所提供。樣品採用有機金屬化學氣相沉積法(Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)成長，其結構如【圖 3-1】所示。在樣品的成長過程中，首先在藍寶石基板上成長一層氮化鎵當緩衝層，可使磊晶的表面層平坦且減少基板表面的缺陷。接著成長 4  $\mu\text{m}$  的 n 型氮化鎵(n-GaN)，再成長由氮化鋁鎵/氮化鎵(AlGaIn/GaN)所構成的超晶格 (Super Lattice) 多層薄膜，減少因晶格不匹配產生應力而發生的裂痕。中間為銦含量摻雜 0.15 的氮化銦鎵/氮化鎵(InGaIn/GaN)單量子井結構，最後在量子井上覆蓋 20 nm 的 p 型氮化鋁鎵(p-AlGaIn)及 150 nm 的 p 型氮化鎵(p-GaN)當披覆層。



【圖 3-1】氮化銦鎵/氮化鎵量子井樣品結構圖

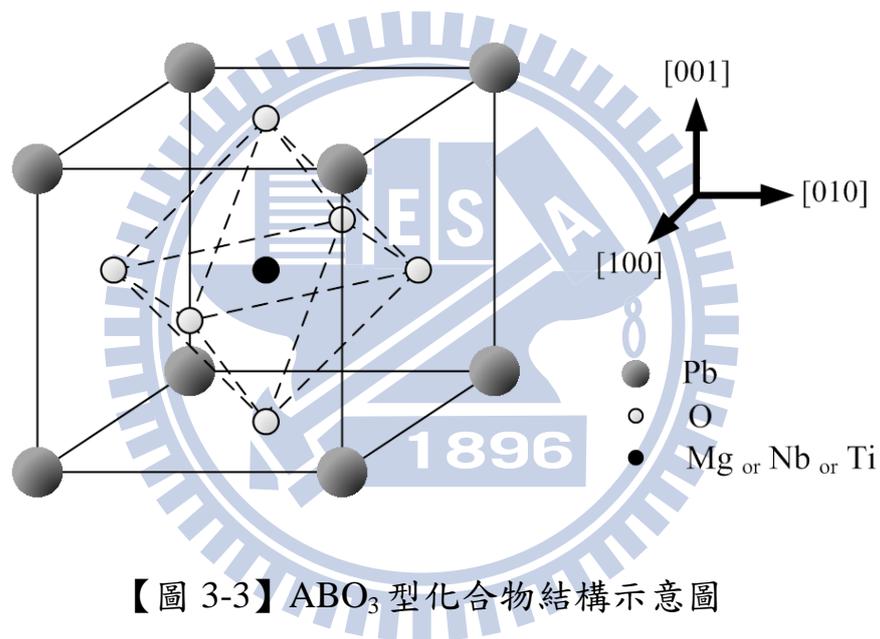
實驗時為了使量子井能夠被施加額外的應力，我們使用了壓電材料。當壓電材料被施加電場時，表面將會伸張或壓縮應變，是為壓電效應。我們將壓電材料 PMN-PT，以旋轉塗佈方式塗上一層接著劑，並把樣品倒過來覆蓋於 PMN-PT 上，便可將量子井樣品黏貼在 PMN-PT 上頭。接著再將 PMN-PT 上下兩端黏上電極，即可產生電場使壓電材料壓縮或伸張，如【圖 3-2】。在此我們選用的接著劑有：俗稱快乾膠(Super-glue)的氰基丙烯酸酯(Cyanoacrylate)，或需經由紫外光(Ultraviolet Light)照射以達成硬化效果的紫外線光硬化樹脂(Ultraviolet Light Curing Adhesive)，簡稱 UV 膠(UV glue)。



【圖 3-2】 可外加應力之氮化銦鎵量子井元件結構圖

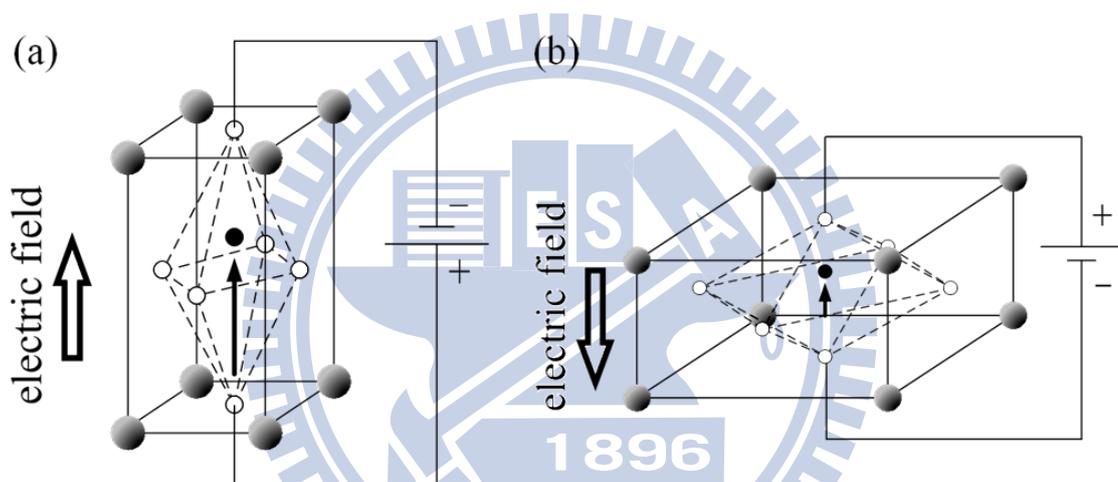
### 3.2 壓電材料 PMN-PT 的介紹

本論文所使用的壓電材料為 5 mm × 5 mm 大小的鈰鎂酸鉛-鈦酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.72}-[\text{PbTiO}_3]_{0.28}$ ，以下簡稱 PMN-PT[12]。是人工壓電陶瓷的一種，為  $\text{ABO}_3$  型化合物，又稱鈣鈦礦(Perovskite)結構，如【圖 3-3】。PMN-PT 是指  $\frac{1}{3}\text{PbMgO}_3$  和  $\frac{2}{3}\text{PbNbO}_3$  的固溶相所構成的雙成分系統，再與  $\text{PbTiO}_3$  依比例混和。本論文所使用的比例是 72:28。



當壓電材料受到外界應力作用後，晶體結構會發生形變，而產生電偶極矩(Electric dipole moment)，使相應晶體表面產生極化電荷；也可由電表來量得材料的電位差。若施加相反的應力，則電位差方向變為反向。反之，若是將壓電材料施加電場，材料本身的電偶極矩將會變大，導致材料被拉長，如【圖 3-4(a)】。這種使機械能和電能互相轉換的特徵，即為壓電效應。

當所施加的電場和內建電偶極矩方向同向時，電偶極矩將隨著電壓而變大，而材料相應電場的方向將會被拉長，並且垂直此方向的平面會受到壓縮的應力；定義所加的電壓為順向偏壓。反之，當電場為反向時，電偶極矩將隨著電壓而變小，材料相應電場的方向將會被壓縮，並且垂直此方向的平面會受到伸張的應力；定義所加的電壓為逆向偏壓，如【圖 3-4(b)】。



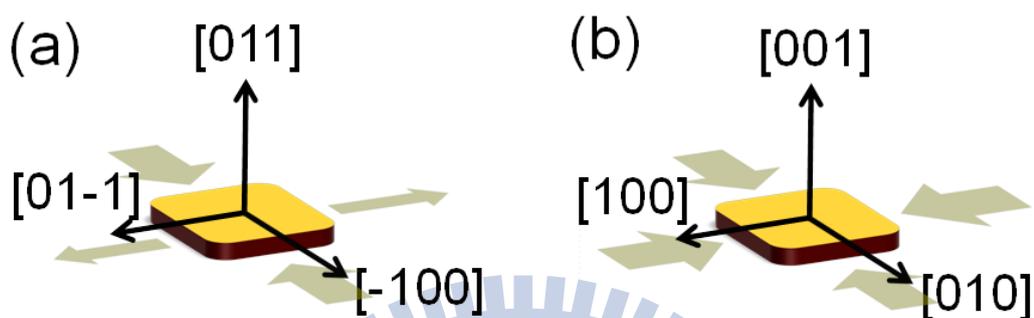
【圖 3-4】壓電材料在不同偏壓時的形變方式示意圖

(a)順偏壓下，晶體在電場方向被伸長，側邊壓縮

(b)逆偏壓下，晶體在電場方向被壓縮，側邊伸張

此外，對不同的 PMN-PT 晶面施加電場的話，材料的應變量也會有所不同。對於 PMN-PT(011)晶面，當施加順向偏壓在[011]方向，晶體除了會在[011]伸長外，在[-100]會有個較大的壓縮應力，以及在[01-1]會有個較小的伸張應力；這種應變方式稱呼為單軸應變(Uniaxial strain)。而本論文所使用的是(001)晶面的 PMN-PT，當施加順向偏壓在[001]方

向，晶體除了會在[001]伸長外，還會在[100]和[010]受到壓縮的應力；這種應變方式稱呼為雙軸應變(biaxial strain)。【圖 3-5】為單軸應變和雙軸應變的示意圖。



【圖 3-5】不同晶面的 PMN-PT 在順向偏下的示意圖。

(a) 單軸應變和(b) 雙軸應變

壓電材料所產生的應變量，和所施加的電場成正比，其關係式為：

$$\varepsilon_{\alpha} = E_z \times d_{\alpha} \quad (\alpha = x, y, z)$$

其中， $\varepsilon_{\alpha}$  代表各個方向的應變量， $E_z$  代表施加在 z 方向的電場大小， $d_{\alpha}$  代表各個方向的壓電係數(Piezoelectric constants)。不同晶面各個方向的壓電係數如【表 3-1】。

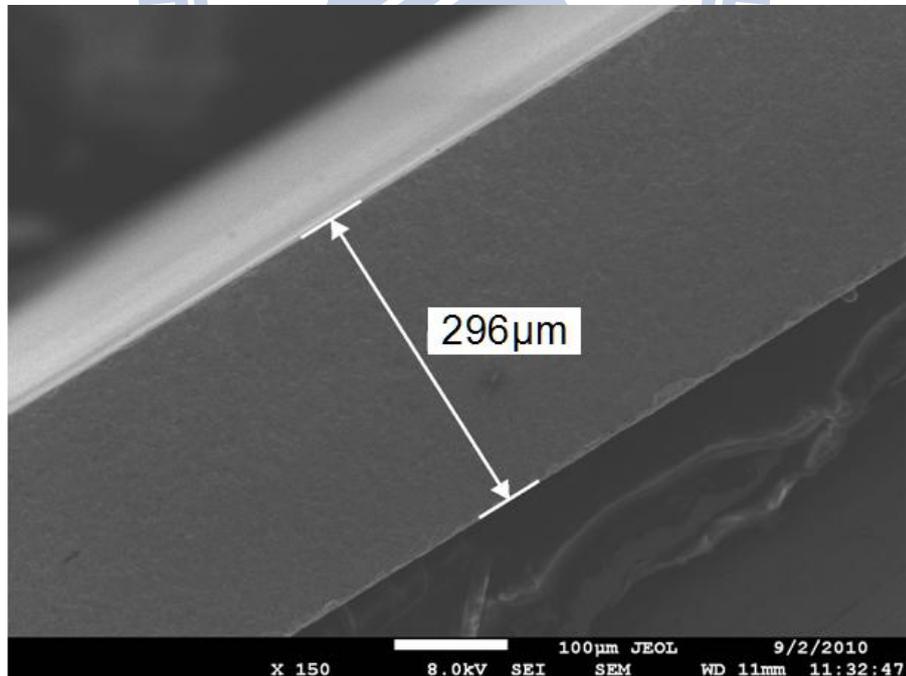
z 方向的電場大小，可由施加在壓電材料上的電位差，再除以材料的厚度來求得。本論文所使用的 PMN-PT 厚度如【圖 3-6】，約為 300 $\mu\text{m}$ 。以晶面(001)雙軸應變的 PMN-PT 為例，材料在 x 方向的壓電常數是 -1000 (pC/N)，假設對材料所加的偏壓是 300V，則在 x 方向的應變量為：

$$\varepsilon_{xx} = \frac{300V}{300\mu m} \times (-1000 \frac{pC}{N}) = -1\%$$

計算出 x 方向的應變量為負千分之一；也就是原本晶體在 x 方向的長度是  $l$ ，施加電場後長度則變成  $l \times \left(1 - \frac{1}{1000}\right)$ 。

【表 3-1】壓電係數[13] [14]

晶面方向	$d_{31}$ (pC/N)	$d_{32}$ (pC/N)	$d_{33}$ (pC/N)
PMN-0.28PT [001]	-1000	-1000	2000
PMN-0.28PT [011]	723	-1761	1766



【圖 3-6】PMN-PT 由 SEM 圖來觀察材料的厚度

### 3.3 雷射剝離技術

透過壓電材料的壓縮或伸張可外加應力於量子井上，但量子井樣品的厚度將影響並限制 PMN-PT 應力的傳遞。為了使量子井結構隨壓電材料而產生較大的形變，我們將利用雷射剝離(Laser lift-off)技術移除藍寶石(Sapphire)基板，減小樣品厚度，外加應力於殘餘的氮化銦鎵量子井薄膜上。

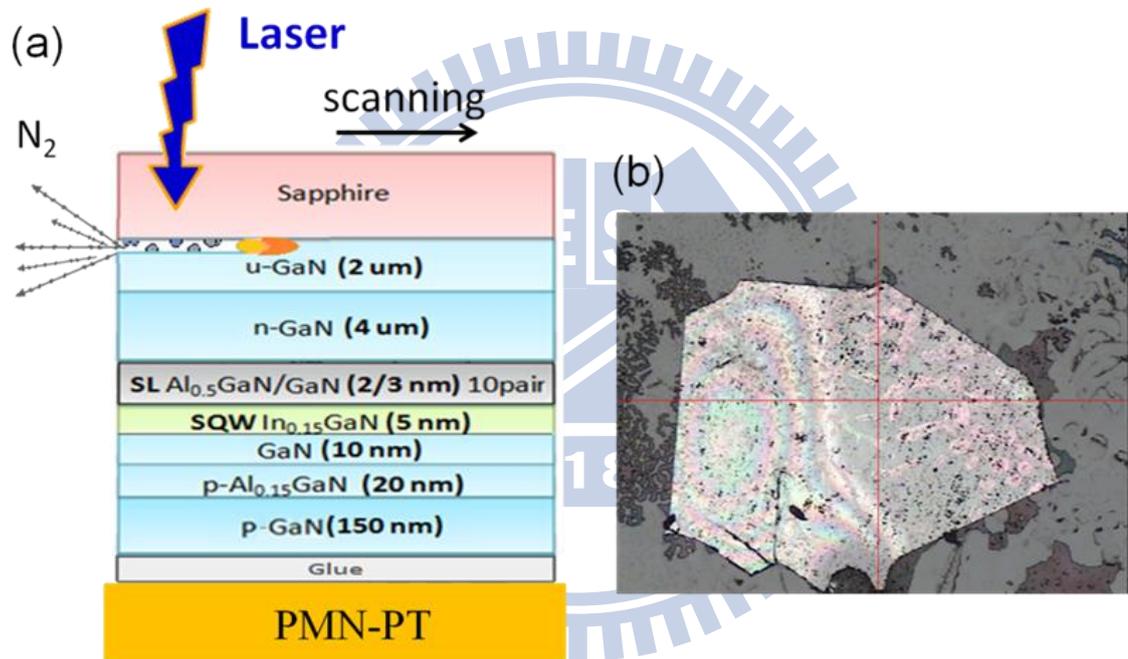
利用雷射剝離藍寶石基板的應用概念是由 W.S. Wang 等人在 1998 年所提出[15]。因為氮化鎵塊材難以製作，導致沒有氮化鎵基板可供磊晶，異質磊晶是成長氮化鎵薄膜的必要手段。但是一般使用的藍寶石為電的絕緣體，加上散熱性質差使元件的製作與設計有很大限制。因此透過高能量雷射，以高溫破壞氮化鎵的鍵結，可以將氮化鎵薄膜轉移到其它電性或導熱性較佳的材料上做基板。

一般應用於雷射剝離技術的雷射光主要有兩種：一種是氣態的準分子雷射(Excimer Laser)，例如 KrF、ArF、KrCl 等，易激發出高功率的紫外光。另一種是 Nd：YAG 雷射，其波長在 1064nm，利用倍頻技術可將頻率做整數倍轉換，將原本的發光波段轉換成 355 nm 的紫外光。

高能量的雷射光穿透過藍寶石基板遇到氮化鎵材料，氮化鎵吸收光能量後產生快速的熱分解，使得界面的氮化鎵分解為鎵金屬以及氮氣，進而成功地將藍寶石基板從樣品上剝離。其化學式為：



經雷射分解後，殘留在氮化鎵薄膜上的鎵金屬則以稀釋的鹽酸溶液 (HCl : H<sub>2</sub>O=1 : 1) 去除。其中【圖 3-7(a)】為雷射剝離技術的示意圖；而雷射剝離後，在光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM)下觀測殘留量子井薄膜的影像，薄膜區塊約可達 1mm<sup>2</sup> 的大小，如【圖 3-7(b)】。

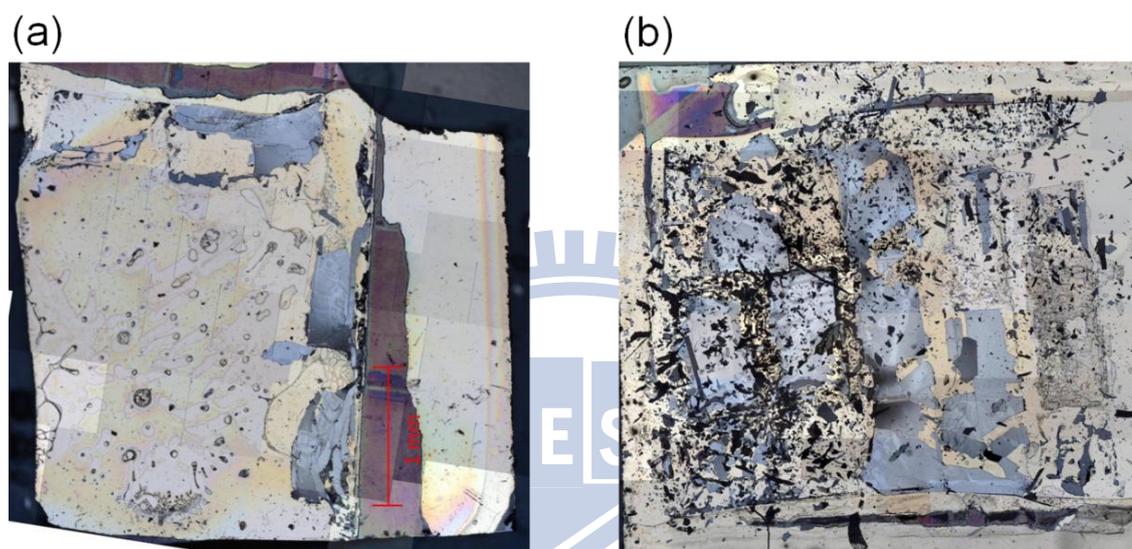


【圖 3-7】(a)雷射剝離(Laser lift-off)技術示意圖

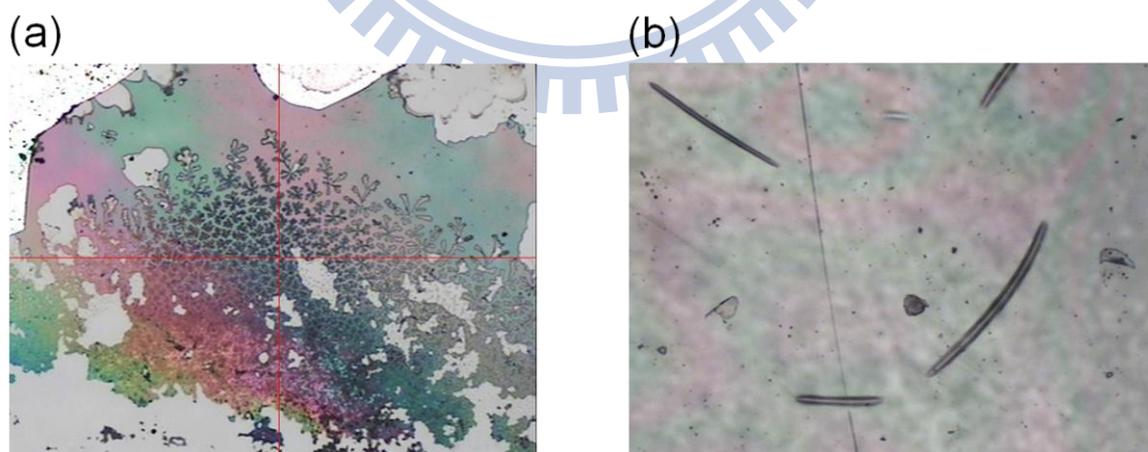
(b)雷射剝離後，光學顯微鏡下的影像

雷射剝離基板技術成功的關鍵與樣品選用的接著劑有關。在此我們選用的接著劑有快乾膠或UV膠。由光學顯微鏡觀測殘留量子井薄膜的影像可發現，使用快乾膠黏著的樣品經由雷射剝離後，殘留下來的量子井薄膜區域較少，如【圖3-8】。且在去除殘留的鎵金屬的過程中，發

現快乾膠表面出現許多被鹽酸溶液蝕刻的小孔洞，如【圖3-9】。推論是因為快乾膠相對於UV膠，較無法承受高能量雷射的轟擊以及鹽酸溶液的侵蝕。

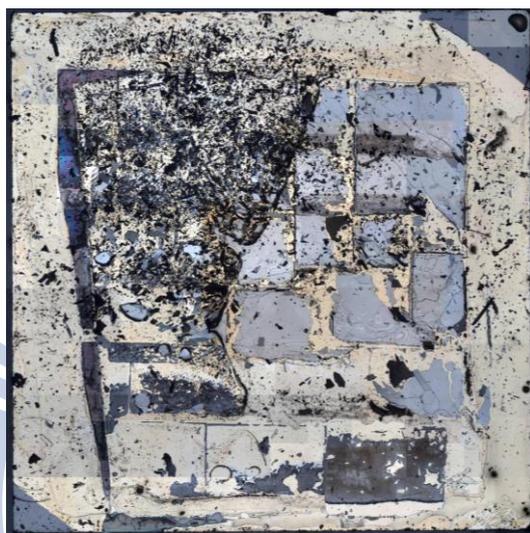


【圖 3-8】使用不同接著劑下，雷射剝離後的 OM 影像  
(a) Super-glue (b) UV glue



【圖 3-9】使用不同接著劑下，浸泡鹽酸後的 OM 影像  
(a) Super-glue (b) UV glue

此外，我們亦觀察到在雷射剝離基板製程時因應而生的巨大熱應力和壓應力，讓薄膜轉移的均勻性和完整度受到很大的考驗。如【圖 3-10】，樣品左右半邊的完整度有很大的差異。推論是因為樣品黏貼的平整度不同，造成接合較差的部分產生嚴重碎裂。

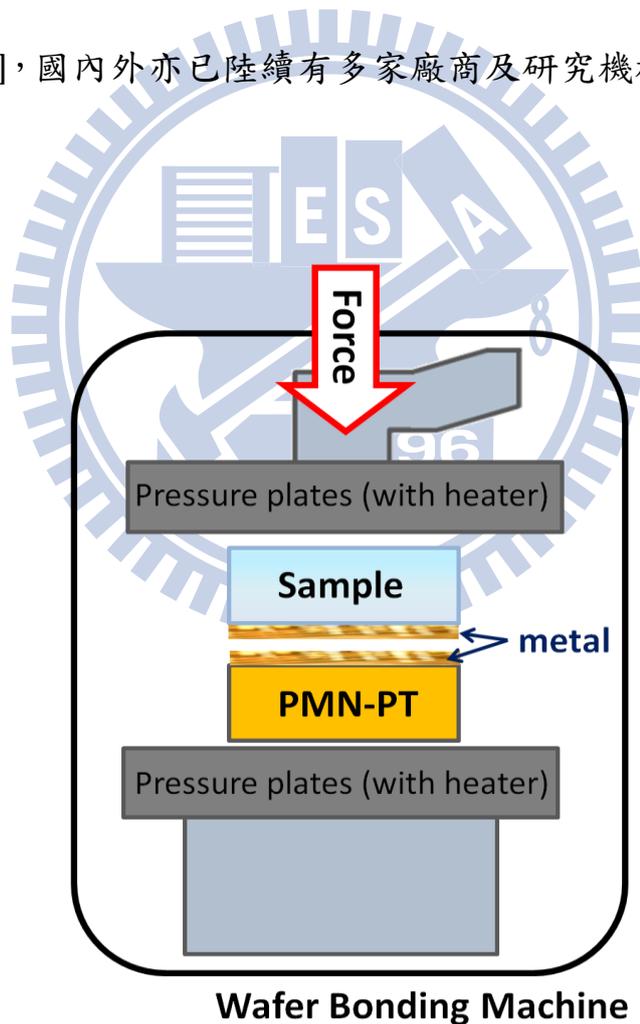


【圖 3-10】樣品黏貼不平整的 OM 影像

因此雷射剝離技術成功的重點在於加強接合界面的強度，於是本研究將使用金屬接合（Metal Bonding）的技術，希望能透過此技術，成功的將氮化鎵薄膜均勻而完整的轉移 PMN-PT 上。

### 3.4 晶圓接合技術

目前晶圓接合 (Wafer Bonding) 的技術發展主要應用於垂直型發光二極體。其中金屬接合是指透過在兩晶圓表面附上較低熔點的金屬材料，藉由外加的溫度使接合介面的金屬熔融，黏著形成一體，並外加壓力以達到所需之接合強度，【圖 3-11】為晶片壓合的示意圖。目前國內外已有許多研究報告指出晶圓接合對於 LED 亮度提升及散熱改善會有很大幫助[16]，國內外亦已陸續有多家廠商及研究機構投入相關技術開發。



【圖 3-11】晶片壓合的示意圖

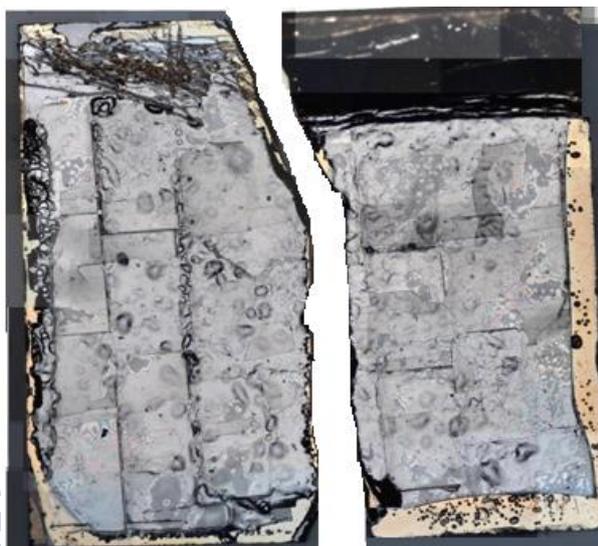
接合使用的金屬材料，我們選用硬度低且延展性高的金(Au)，但由於金在樣品表面的附著度較差，故先鍍上鈦(Ti)、鉻(Cr)或鉑(Pt)等金屬，以增加金的附著。分別在量子井樣品及壓電材料 PMN-PT 上鍍上選用的金屬後，我們嘗試了各種不同的壓合重量與溫度條件。

由測試的結果可知，過高的溫度將造成金屬溢流出接面，黏著在承載的載具上，導致樣品在取出時破裂。而壓力決定接面的鍵結強度，但由於我們使用的樣品面積較小(5 mm × 5 mm)，再加上 PMN-PT 十分易碎裂，故選擇較小的壓合重量。因機台壓力設定有其極限，最後我們選用外加 300 °C 和 1500 kgw 的重量進行壓合。【圖 3-12】為 PMN-PT 壓合後的 OM 圖，由圖可發現此壓合條件下，PMN-PT 依然產生部分裂痕。



【圖 3-12】PMN-PT 壓合後的 OM 影像

完成金屬接合後，再利用雷射剝離技術移除藍寶石基板。由光學顯微鏡下觀測的影像，發現利用金屬接合技術黏著的樣品，其薄膜的完整度有很大的提升，如【圖 3-13】。



【圖 3-13】雷射剝離基板後，金屬接合樣品的 OM 影像

由 OM 圖以及後續測試結果發現，雖金屬接合對薄膜的完整度有很大的提升，但接合界面的縫隙、空孔非常多，造成應力在 PMNPT 向上傳遞於樣品的過程中產生損失。因為瞬間變形作用的接合效果其實並不好，若要提高接合效果，則必須透過增加接合時間，以增加界面擴散效應，使接合強度提升。由於金屬接合技術的改善並未成功，因此本論文並未對金屬接合製成的樣品做後續討論。

### 3.5 拉曼光譜量測系統

當激發光照射到物質上時會產生散射光的現象，其中散射光分為兩種：(1)當光子與物質作用之後，做彈性散射，僅動量交換而無能量的交換，即散射後光子的頻率不變，此種散射稱為瑞利散射(Rayleigh scattering)。(2)若散射過程中有能量的交換，產生非彈性散射，散射後光子的頻率改變，稱為拉曼散射(Raman scattering)，其散射強度遠小於瑞利散射。

拉曼散射過程皆遵守能量與動量守恆定率：

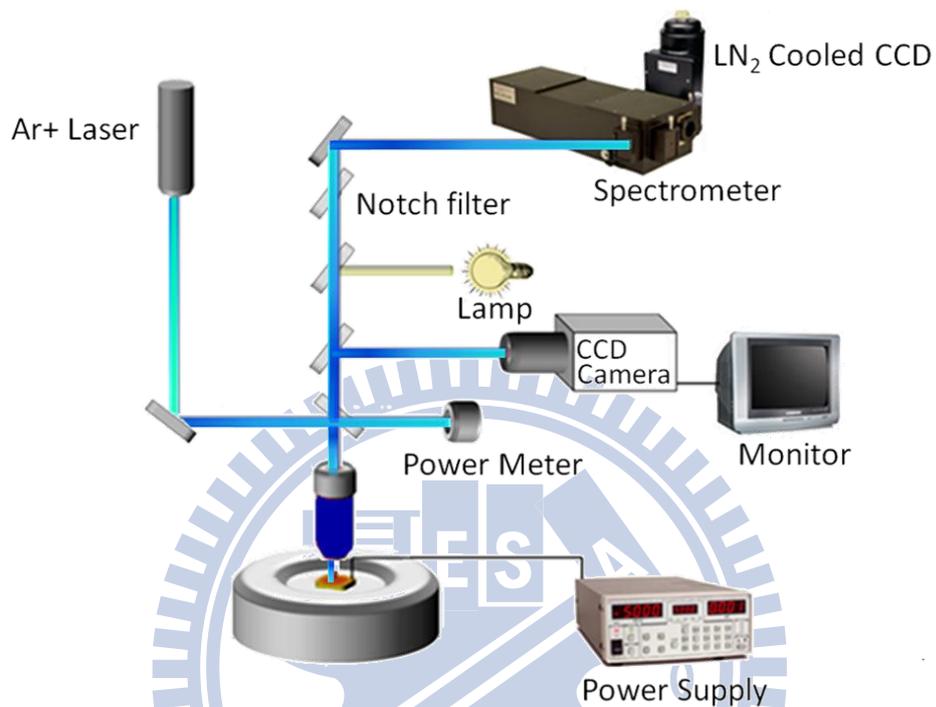
$$\begin{aligned}\omega_S &= \omega_L \pm \omega_{\text{Phonon}} \\ k_S &= k_L \pm q\end{aligned}\quad (3-2)$$

其中  $\omega_S$  及  $k_S$  分別為入射光頻率及波向量， $\omega_L$  及  $k_L$  為晶格的頻率及波向量， $\omega_{\text{Phonon}}$  和  $q$  為聲子的頻率及波向量。

當光入射於物質時，晶格會因光子能量而產生震動或轉動，使入射光與晶格交換了一個晶格運動的能量量子，即聲子(Phonon)。換言之，亦可利用晶格扭曲變化造成的頻率差，來觀察應力的變化情形。本論文主要是藉拉曼散射來觀察 PMN-PT 外加應力於樣品上的變化情形。

【圖 3-14】為拉曼散射系統架設圖。激發光源選用氬離子( $\text{Ar}^+$ )雷射，其雷射波長為 488nm。經由光學顯微鏡系統，將雷射光透過 100 倍物鏡聚焦至樣品上，由原路徑收集螢光後送至光譜儀分光，中間使用陷

波濾光片(Notch filter)濾除靠近雷射光的波段，並透過電荷耦合元件 (CCD)偵測其訊號。



【圖 3-14】拉曼散射量測系統實驗裝置

### 3.6 顯微光激螢光量測系統

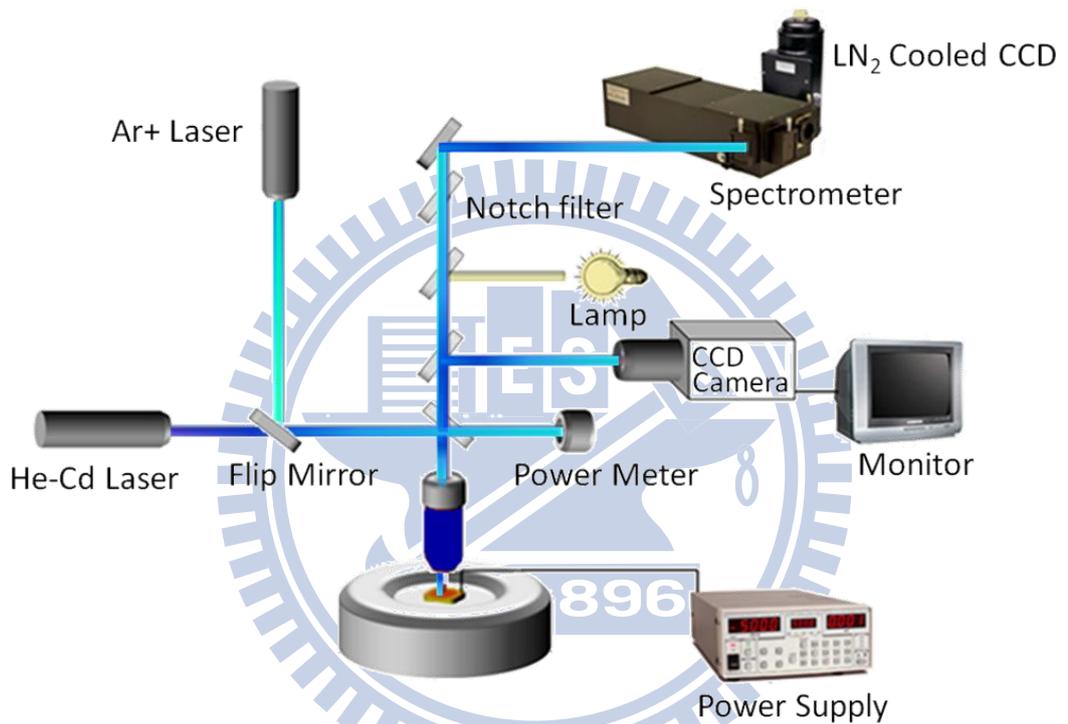
本論文是使用顯微光激發螢光光譜量測系統，來量測量子井的譜線。系統架設如【圖 3-15】。由於氮化鎵的能隙約為 3.51eV，所以我們選擇了波長為 325nm 的氦鎘雷射(He-Cd Laser)，來當作實驗的激發光源。

藉由帶通濾波片(Band-pass filter)、15cm 的焦距透鏡和 100 倍物鏡，將雷射聚焦於樣品表面。位在價電帶的電子吸收了光子能量，而躍遷到導電帶上，並留下一個電洞。高能量的電子和電洞，會因晶格碰撞而釋放能量，最後分別掉到導電帶底部與價電帶頂部，然後兩者複合而放出光子，為光激螢光。利用反射鏡將螢光引入光譜儀中進行分光，而後由電荷耦合元件(CCD)來偵測不同波長的螢光強度。

量測系統中還包含了顯微成像裝置，即時觀察雷射的激發位上。利用分光鏡將白光(Lamp)引入物鏡中，聚焦照在樣品上，樣品反射出的白光將由另一面分光鏡使其引入 CCD 攝影機當中，再透過螢幕(Monitor)可成現出樣品表面的影像、和雷射聚焦的位置。成像所用的分光鏡是可動式，想要量測光譜時再移開即可。

在本實驗中，為了確定雷射是在激發樣品的同一位置，我們必須同時進行微拉曼光譜和微光激螢光量測，並透過可反折的分光鏡即時切換激發光源。

在實驗前必須先對元件施加電壓，將壓電材料 PMN-PT 給極化。使用電源供應器(Power supply)，把 PMN-PT 的上端當作接地端，在下端輸入正電壓，如此一來將產生向上的電場，也成為了極化方向。爾後就將正電壓當作順向偏壓，負電壓當作逆向偏壓。



【圖 3-15】顯微光激螢光量測系統實驗裝置

## 第四章 光譜分析與討論

本章節中將透過上述樣本製備的方式，將氮化銦鎵/氮化鎵量子井轉移至壓電材料 PMN-PT 上，並透過外加電壓進行應力的調變，最後利用微拉曼散射及微光激螢光光譜來觀察樣品在外加應力下，內建壓電場變化情況。

### 4.1 量子井拉曼散射光譜

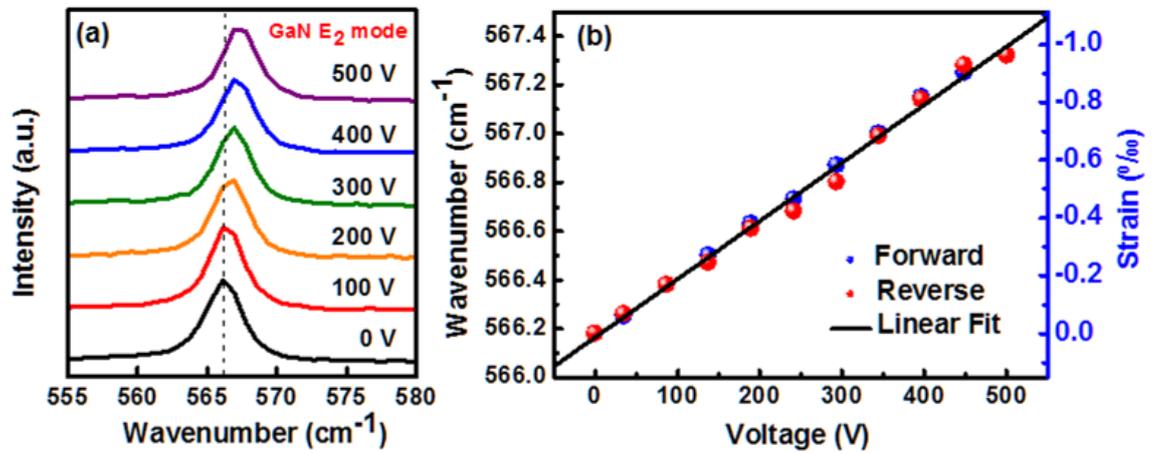
由於纖鋅礦(Wurtzite)結構中， $E_2^{high}$  模態的晶格震盪方向與外加雙軸應變(Biaxial strain) 平行，因此  $E_2^{high}$  模態在外加應力下的變化會比其它模態靈敏。另外因為氮化銦鎵量子井厚度過薄，導致其拉曼散射訊號不易取得，所以在本論文中將藉由氮化鎵  $E_2^{high}$  的變化量觀察透過 PMN-PT 所外加的應變量。

【圖 4-1(a)】為氮化鎵在室溫下的拉曼散射光譜。經由觀察我們發現  $E_2^{high}$  模態隨電壓的增加而逐漸藍移。在外加 500V 的偏壓下，產生約  $1.14 \text{ cm}^{-1}$  的藍移量。而此藍移量透過形變位能的估算(Deformation potential) [17]，約對應 0.94 ‰ 的壓應變量，如【圖 4-1(b)】所示。

$$\Delta\omega = 2a_\lambda \varepsilon_{xx} + b_\lambda \varepsilon_{zz} \quad (4-1)$$

其中  $\Delta\omega$  為  $E_2^{high}$  模態的位移量。 $\varepsilon_{xx}$  和  $\varepsilon_{zz}$  分別為平行及垂直 a-b 軸的應變， $a_\lambda$ 、 $b_\lambda$  為氮化鎵  $E_2^{high}$  模態的形變位能常數(Deformation potential

constant)。

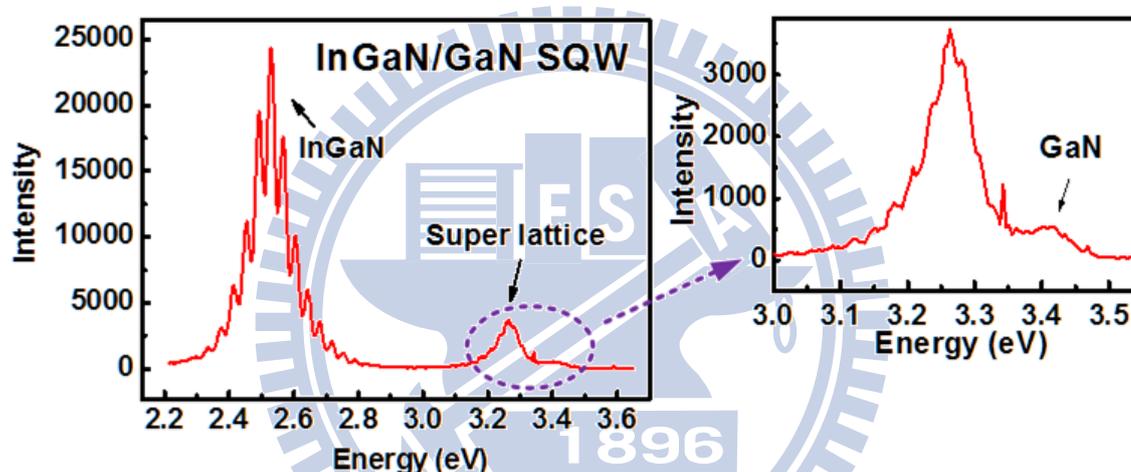


【圖 4-1】氮化鎵受應力調變下的拉曼譜圖

透過拉曼散射光譜的觀察，我們發現的確可利用 PMN-PT 成功將 0.94 ‰ 的壓應變傳遞至氮化鎵/氮化鎵量子井中。而為了探討應變所產生的內建壓電場的影響，下面將透過微光激螢光光譜，針對發光譜峰與外加應力的關係進行更進一步的分析與探討。

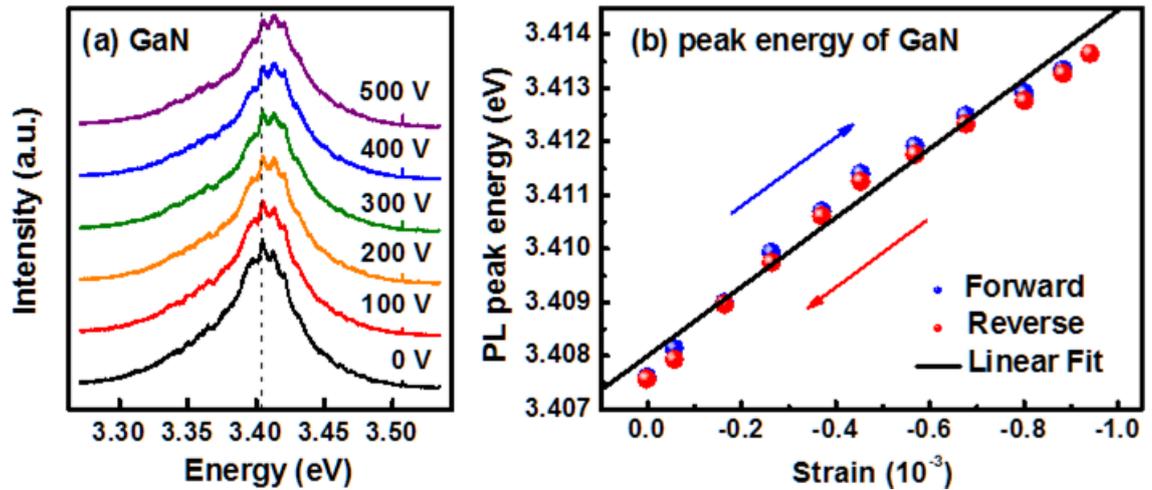
## 4.2 量子井顯微光激螢光光譜

【圖 4-2】為室溫下，量子井在未轉移至 PMN-PT 上的微光激螢光光譜。圖中除了位於 3.4 及 2.52 eV 的氮化鎵及氮化銦鎵訊號外，更可以觀察到位於 3.26 eV 由氮化鋁鎵/氮化鎵所貢獻的超晶格訊號。為了探討量子井能帶結構與內建電場隨應力的改變，在接下來的實驗結果中，將以觀察氮化鎵及氮化銦鎵螢光訊號為主。



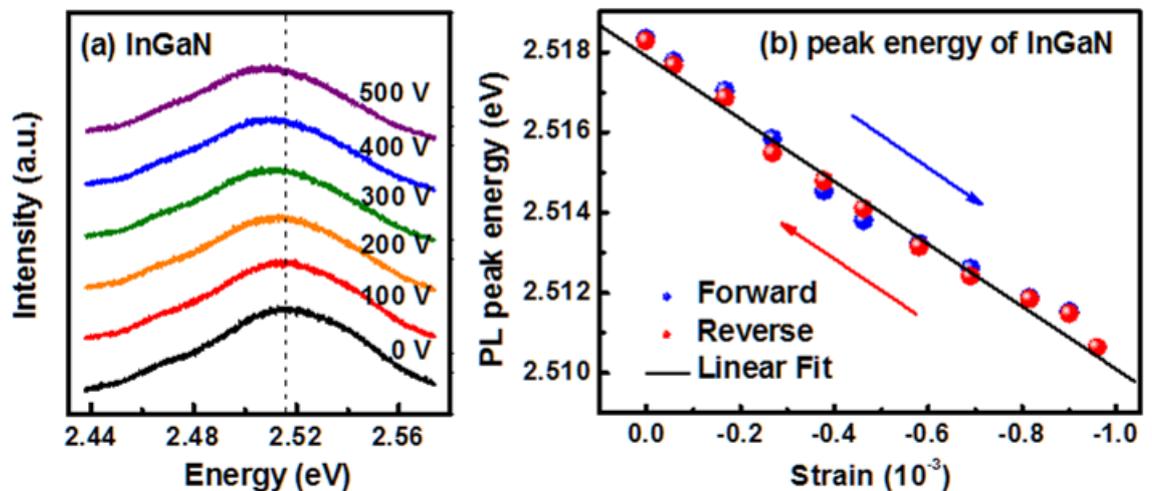
【圖 4-2】量子井顯微光激螢光光譜圖

【圖 4-3 (a)】為氮化銦鎵/氮化鎵量子井轉移至 PMN-PT 後，氮化鎵螢光訊號隨外加電壓的變化情況。透過觀察發現在外加 0.94 ‰ 的壓應變下，其發光能量藍移約 6 meV，如【圖 4-3 (b)】。在一般 c 軸排向的異質結構中，能帶主要會受到兩個因素所影響—應變造成的能隙改變量及應變所產生的壓電場 (QCSE)。由於在氮化鎵中，外加壓應變所產生的內建壓電場可忽略，因此實驗中所觀察到的藍移量歸因於壓應變造成能隙增加的結果。



【圖 4-3】氮化鎵隨應力調變之顯微光激螢光光譜圖

在了解氮化鎵螢光訊號隨外加壓應變的變化情況後，我們亦針對氮化銦鎵螢光光譜隨外加應變的位移情況進行分析。如【圖 4-4(a)】所示，氮化銦鎵的螢光光譜隨外加電壓的增加，而呈現一紅移狀態。透過分析，當外加 0.94 ‰ 的壓應變時其紅移量約 8.7 meV，如【圖 4-4(b)】。然而此現象與氮化鎵的結果呈現一相反趨勢，因而證明在氮化銦鎵中，能帶被上述另一項因素(應變所導致的壓電場)所主導。



【圖 4-4】氮化銦鎵隨應力調變之顯微光激螢光光譜圖

為了進一步探討量子井中內建電場的影響，如何得知壓電場所導致的螢光譜峰紅移量便成為一重要課題。由於在上一節中，我們已透過拉曼光譜觀察到 PMN-PT 所外加的應變量，透過此應變量，我們便可計算氮化銦鎵中能隙的變化量。

當 Wurtzite 結構受應力調變後，導電帶 ( $E_c$ ) 與價電帶 ( $E_v$ ) 能帶的修正量如下[18]:

$$\begin{aligned}\Delta E_c &= a_{cz} \varepsilon_{zz} + a_{ct} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\ \Delta E_v &= (D_1 + D_3) \varepsilon_{zz} + (D_2 + D_4) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})\end{aligned}\quad (4-2)$$

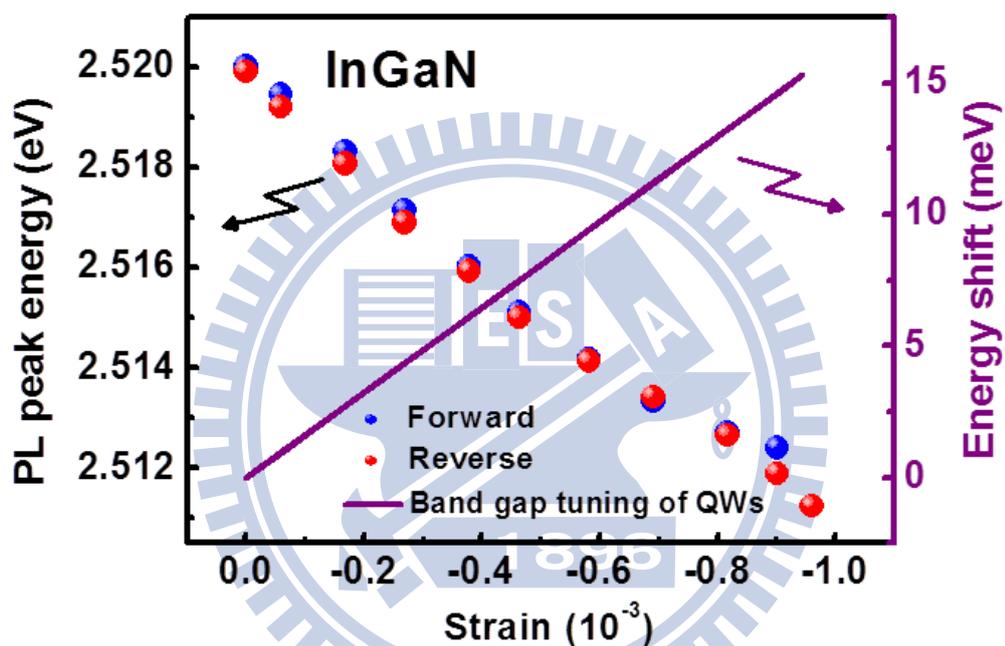
$a_{cz}$ 、 $a_{ct}$  為導電帶的形變位能係數 (Potential constant of the conduction band)， $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$  為價電帶的形變位能係數 (Potential constant of the valence band)，各形變位能選用之參數列於【表 4-1】，其中氮化銦鎵形變位能參數依銦含量由線性內插求得。

【表 4-1】形變位能係數[7]

	$a_{cz}$ (eV)	$a_{ct}$ (eV)	$D_1$ (eV)	$D_2$ (eV)	$D_3$ (eV)	$D_4$ (eV)
GaN	-4.9	-11.3	-3.7	4.5	8.2	-4.1
InN	-3.5	-3.5	-3.7	4.5	8.2	-4.1

在(4-2)式的計算下，我們發現在外加 0.94% 的壓應變下，氮化銦鎵的能隙將藍移約 15.3 meV。然而【圖 4-4(b)】中，螢光譜峰在 0.94% 的

壓應變下卻紅移了 8.8 meV。因此可知氮化銦鎵螢光光譜的變化為能隙與壓電場改變量互相補償的合成結果，且外加應力對於壓電場的效應大於能隙的變化量[4]，即應力所造成壓電場應導致能量紅移約 24 meV，如【圖 4-5】所示。



【圖 4-5】氮化銦鎵隨應力調變之螢光光譜與能帶間隙變化圖

### 4.3 壓電場對能帶影響之計算

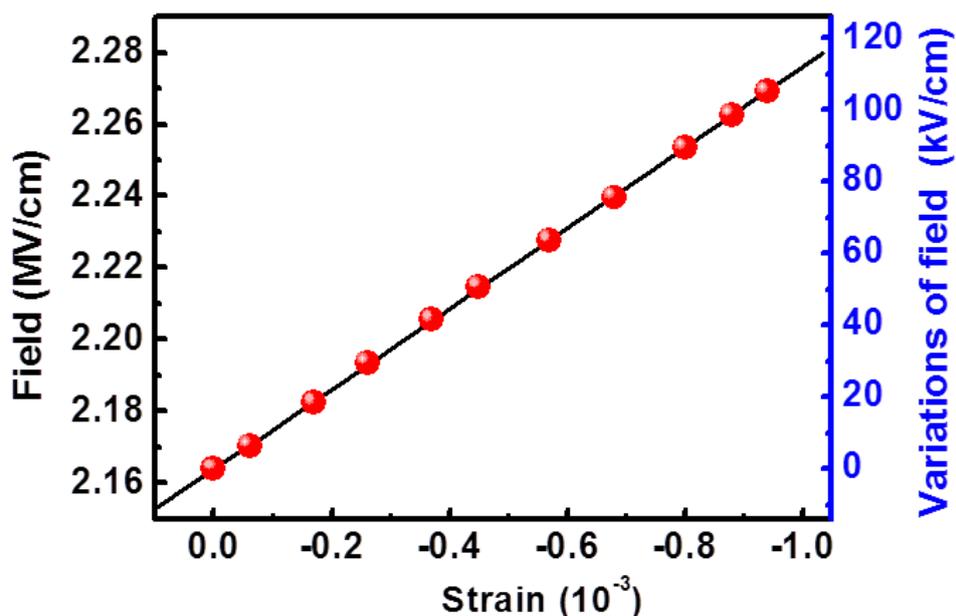
透過螢光譜峰隨外加應變的變化情況，我們觀察到在外加 0.94 % 的壓應變下可使譜峰紅移約 24 meV。而為了確認實驗中所觀察到的內建壓電場大小，本章節將透過 Airy 函數計算氮化銦鎳/氮化鎳量子井中的波函數及基態能量。

本研究中所使用的樣品為銦含量 0.15 的氮化銦鎳/氮化鎳的量子井結構，透過估算可得知量子井中的自發性極化(Spontaneous polarization) 及壓電性極化(Piezoelectric polarization)分別為 0.004 及 0.017 C/m<sup>2</sup>。由於總極化效應是自發極化和壓電極化的總和，故整體的極化場效應為

$$F_{pol} = \frac{-(P_{sp} + P_{pz})}{\epsilon} = 2.16 \text{ (MV/cm)} \quad (4-3)$$

其中  $\epsilon$  為介電係數(Permittivity)。

透過前面的拉曼光譜，得知在外加 500 V 的偏壓下，PMN-PT 產生的應變大約有 -0.94 %。此外加應變量將會導致壓電性極化產生 0.001 C/m<sup>2</sup> 的變化量，對應約 105 kV/cm 的電場變化量。【圖 4-6】為極化電場隨 PMN-PT 外加應變的變化。

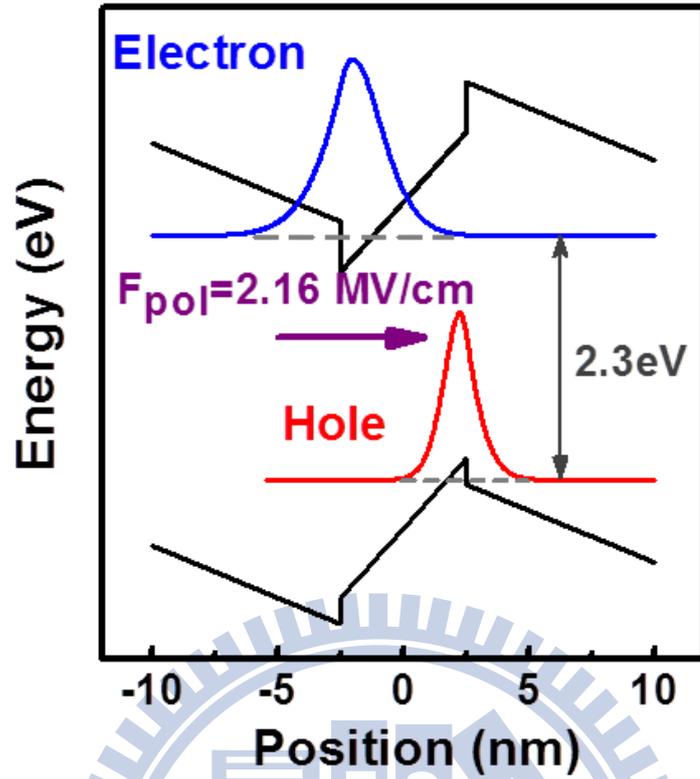


【圖 4-6】極化電場與外加應變的關係

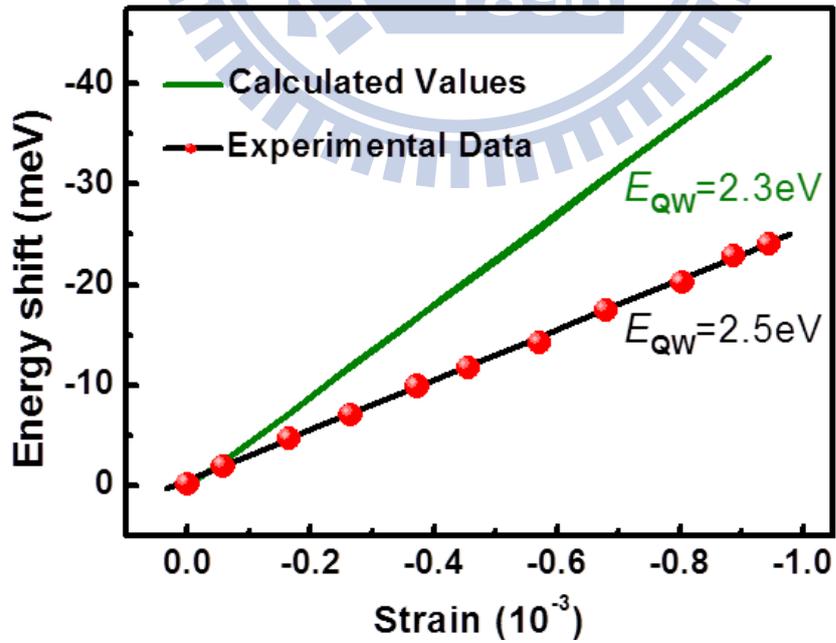
在了解外加應變與極化電場的關係後，我們將透過 Airy 函數來計算量子井中波函數的分布及基態能量。計算中，我們將導電帶和價電帶中能帶不連續的差值(Band offset)設為 2:1 [19]，並使用郭浩中老師實驗團隊提供的磊晶參數，將銻含量設為 0.15 及量子井寬度設為 5 nm。

計算結果如【圖 4-7】所示，能帶嚴重傾斜，導致電子與電洞分別侷限在量子井的兩側，除了降低電子與電洞波函數在空間上的重疊率外，更使得基態複合能量隨電場的增加而減少。

其中  $F_{pol}$  是尚未外加應力時量子井產生的極化電場，其值為 2.16 MV/cm。在此電場下我們發現基態躍遷能量(Transition energy)為 2.34 eV。由計算結果可知外加 0.94% 的壓應變下，壓電場應導致能量紅移 42.6 meV。

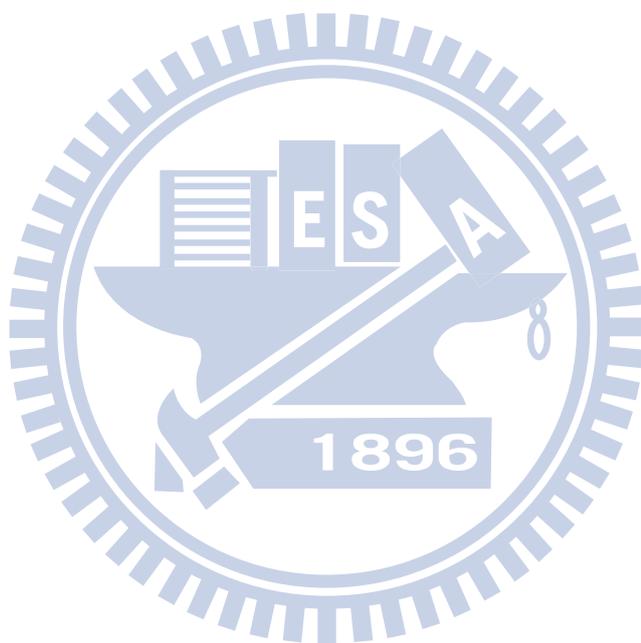


【圖 4-7】波函數在量子井結構中的分布情形



【圖 4-8】實驗和理論計算之對應

由於理論計算值和實驗值不相符合，推論也許是樣品結構的實際參數產生部分改變。但因為單量子井的氮化銦鎵薄膜厚度過薄，無法透過 X 射線繞射分析(X-Ray diffraction, XRD)偵測到繞射峰，因此接下來我們將考慮各種參數可能造成的變異。



## 4.4 參數變異之分析

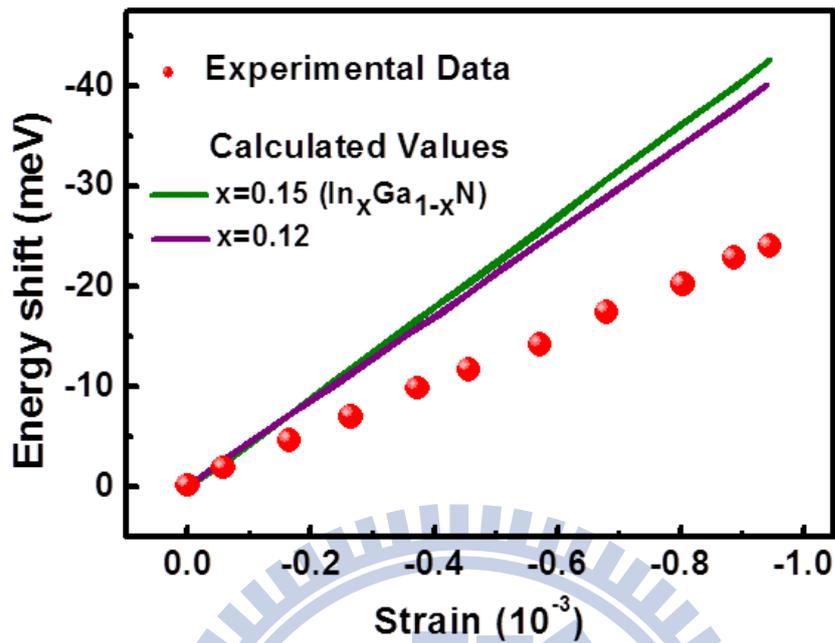
因為在磊晶過程中的不穩定性，造成樣品結構的實際參數產生部分改變。下面我們將分別針對銦含量、量子井寬度以及內部應力釋放的情況進行討論。

此外，在相同的外加應力情況下，不同壓電係數(Piezoelectric coefficients)  $e_{31}$  和  $e_{33}$  將決定異質結構中壓電場的大小。因此除了對不同的量子井結構參數進行理論分析外，我們亦討論壓電係數  $e_{31}$  和  $e_{33}$  對理論計算結果之影響。

### 4.4.1 銦含量減少的理論計算

為了維持氮化物薄膜晶體之品質，磊晶成長溫度一般超過 1000 °C 以上，但在高溫成長氮化銦鎵薄膜時，會使銦原子不易融入，產生銦含量減少的情形。因此下面將對銦含量減少造成之影響進行探討。在此我們假設銦產生 20 % 的解離現象，即樣品的銦含量僅 0.12。

在銦含量設為 0.12 及量子井寬度為 5 nm 的條件下，量子井產生極化電場為 1.74 MV/cm。與銦含量 0.15 的計算比較下，其壓電場造成能量紅移的變化量差異不大，如【圖 4-9】所示。推論磊晶成長時雖可能有銦含量減少的現象，但並非最主要的因素，須討論其他變異產生的影響。

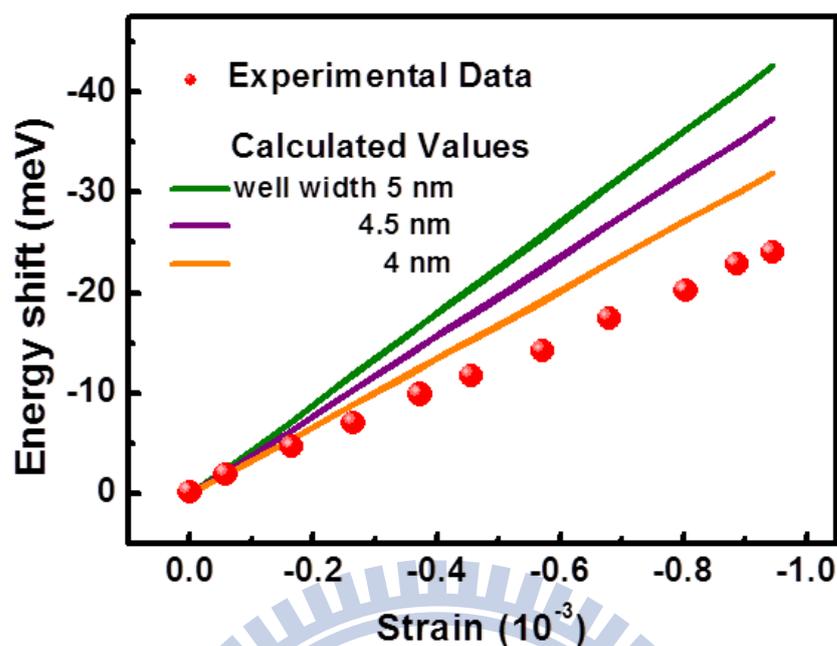


【圖 4-9】銦含量減少的理論計算

#### 4.4.2 不同量子井寬度的理論計算

高溫成長下除了會使銦原子不易融入，而造成銦含量的減少外，銦化物的解離亦導致氮化銦鎵薄膜的厚度減少。因此接下來將針對不同量子井的寬度進行理論計算。

【圖 4-10】及【表 4-2】為固定銦含量為 0.15，在不同量子井寬度的計算結果。由【表 4-2】可知，當量子井變窄，其理論計算得到的基態躍遷能量以及壓電場造成能量的紅移量，皆大幅接近實驗值。



【圖 4-10】不同量子井寬度的理論計算

【表 4-2】不同量子井寬度的理論計算

Well width	5 nm	4.5 nm	4 nm
energy shift (meV)	-42.5	-37.2	-31.8
transition energy (eV)	2.34	2.45	2.56

與改變銻含量相比，改變寬度將造成量子井在光學特性上產生較大的差異。造成此現象的原因是在比較窄的量子井中，受到量子侷限史塔克效應(QCSE)較不顯著，波函數被推移至位能井兩旁的移動變化量較小。

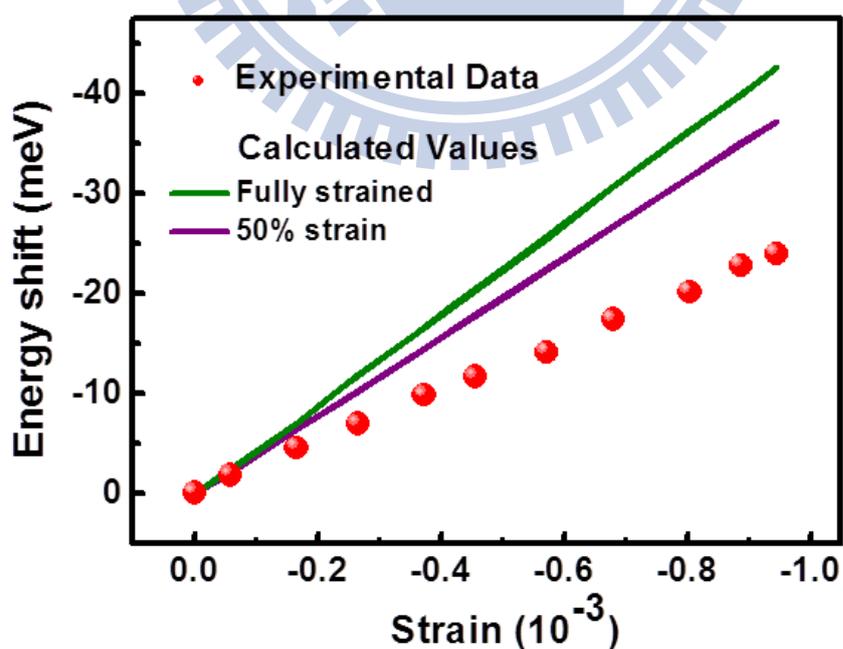
藉由基態躍遷能量的計算，我們推論樣品實際的量子井寬度可能接近 4 nm。透過修正量子井寬度為 4 nm，且在銻含量設為 0.15 的條件下，

其壓電場造成能量的紅移量為 31.8 meV。

#### 4.4.3 晶格內部應力釋放後的理論計算

一般氮化銦鎵/氮化鎵異質結構的應力是由兩者的晶格常數不匹配計算。但此樣品因為在氮化銦鎵和氮化鎵之間，再成長一層由氮化鋁鎵/氮化鎵所構成的超晶格結構，減少了因晶格不匹配而產生的應力 (Strain released)。

在銦含量設為 0.15 及量子井寬度為 5 nm 的條件下，假設晶格殘留應力剩下原本的 50 % 進行理論計算，計算結果列於下面【圖 4-11】及【表 4-3】。



【圖 4-11】晶格內部應力釋放後的理論計算

【表 4-3】晶格內部應力釋放的理論計算

	Exp.	Fully strained	50% strain
Field (MV/cm)		2.16	1.26
Energy shift (meV)	-24	-42.5	-36.4
Transition energy (eV)	2.52	2.34	2.68

因為晶格內部應力釋放 50%，造成極化場只有原本理論值之 60% 左右。且在外加 0.94‰ 的壓應變下，壓電場造成能量紅移的理論值約 36.4 meV。

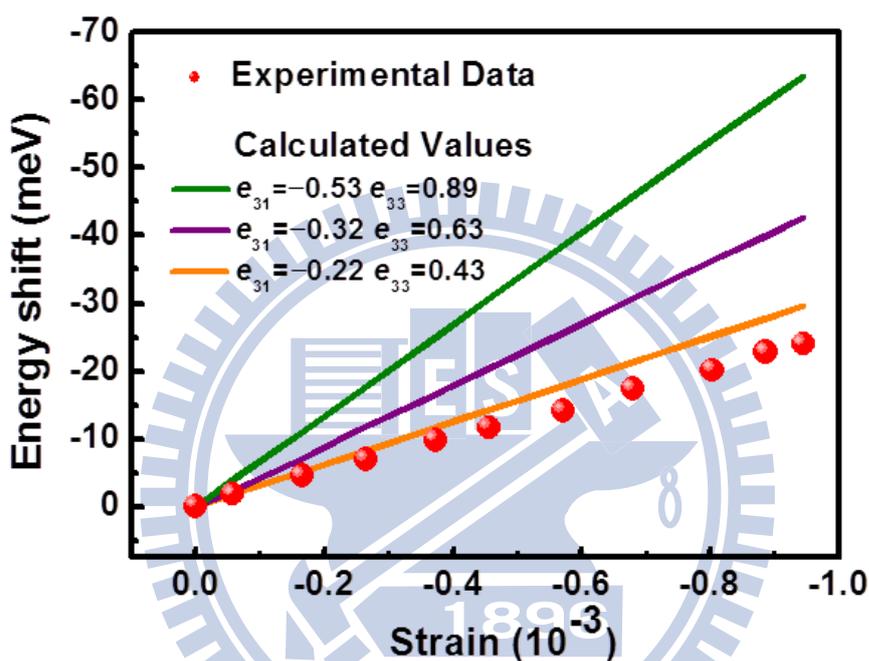
#### 4.4.4 壓電係數之調變

由於壓電場的大小對量子井中波函數的分布具有很大的影響，故選用不同的壓電係數將造成計算上差異。下面我們將參考不同文獻提供的壓電係數來進行理論計算。由於樣品結構中的銦含量僅 0.15，在此我們以氮化鎵為主，並不特別探討氮化銦之壓電係數的影響。

對於氮化鎵之壓電係數的相關研究已有諸多討論，其中各種  $e_{31}$  和  $e_{33}$  的數值範圍皆有學者提出[20]。在前面的理論計算中，我們參考的是 K. Shimada *et al.* 於 1998 年提出，被廣泛引用的數值[8]。

在銦含量設為 0.15、量子井寬度為 5 nm 的條件下，【圖 4-12】與【表 4-4】為不同的氮化鎵壓電係數經由計算後，求得的各项理論值。

經由上述計算結果，我們觀察到引用較小的壓電係數，將求得較接近實驗的基態躍遷能量以及能量的改變量。推論可能是因為實際存在於異質結構內部的壓電場低於理論值，因此實驗中能量隨壓電場的紅移量偏小。

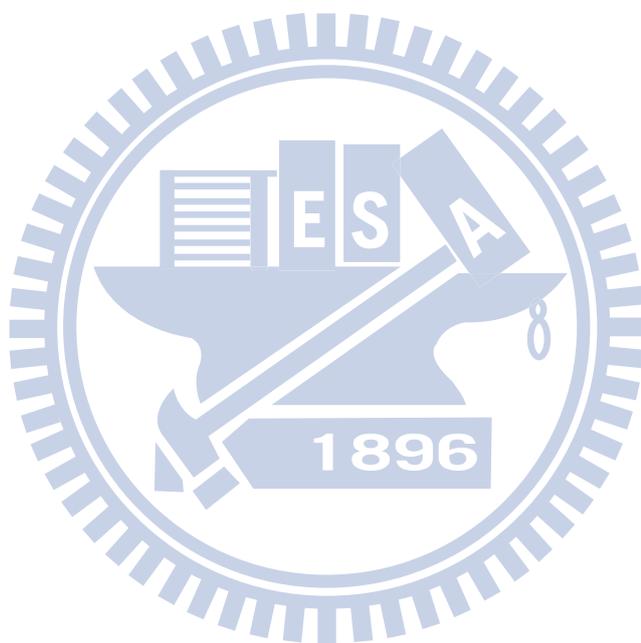


【圖 4-12】氮化鎵不同壓電係數的理論計算

【表 4-4】氮化鎵不同壓電係數的理論計算

Reference	$e_{13}$ ( $C/m^2$ )	$e_{33}$ ( $C/m^2$ )	Field (MV/cm)	Energy shift (meV)	Transition energy (eV)
[7]	-0.52	0.89	2.94	63.5	2.13
[8]	-0.32	0.63	2.16	-42.5	2.34
[21]	-0.22	0.43	1.72	-29.7	2.61

透過這些參數的修正，我們認為實際存在於量子井結構內部的壓電場較小，可能是造成本研究中實驗值和理論計算差異的主要原因。此外，由於應力的傳遞方向是透過 PMN-PT、p 型披覆層(p 型氮化鋁鎵及 p 型氮化鎵)，再傳遞至氮化銦鎵量子井。應力隨著傳遞距離而產生衰減，導致氮化銦鎵感受到的應力變化可能比拉曼光譜下觀察到的氮化鎵變化量小。



## 第五章 結論

藉由元件製程的改善，我們成功的利用可調控的外加應力裝置來探討 QW 內部的極化場效應。並且透過拉曼散射光譜的觀察，得知實際傳遞上氮化銦鎵/氮化鎵量子井的應力變化。此實驗裝置將有助於理解對應力對壓電場之影響。

另外透過光激螢光光譜分析，觀察到在 0.94 ‰ 壓應變下，其氮化鎵的峰值能量藍移約 6 meV，而氮化銦鎵紅移約 8.8 meV。進而發現在應力的調變下，氮化銦鎵量子井中能帶結構的改變主要來自量子侷限效應(QCSE)將主導。

經由 Airy 函數來計算量子井中波函數的分布及基態能量，發現理論計算下壓電場對能帶造成的影響大於實驗所觀察到的值。

為了進一步了解量子井內部的發光機制，我們針對各種可能造成本研究中實驗值和理論計算差異的變異情形進行討論。透過樣品的結構參數或壓電係數的討論與修正，我們認為實際存在於結構內部的量子侷限效應較理論計算小，可能是造成本研究中實驗值和理論計算差異的主要原因。此外，由於應力隨著傳遞距離而產生衰減，導致氮化銦鎵感受到的應力變化可能比拉曼光譜下觀察到的氮化鎵變化量小。

## 參考文獻

- [1] S. Chichibu, D. A. Cohen, M. P. Mack, A. C. Abare, P. Kozodoy, M. Minsky, S. Fleischer, S. Keller, J. E. Bowers, U. K. Mishra, L. A. Coldren, D. R. Clarke, and S. P. DenBaars, “Effects of Si-doping in the barriers of InGaN multiquantum well purplish-blue laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 496 (1998).
- [2] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, “Nitride semiconductors free of electrostatic field for efficient white light-emitting diodes”, *Nature* **406**, 865 (2000).
- [3] R. J. Choi, Y. B. Hahn, H. W. Shim, M. S. Han, E. K. Suh, and H. J. Lee, “Efficient blue light-emitting diodes with InGaN/GaN triangular shaped multiple quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2764 (2003).
- [4] N. A. Shapiro, H. Feick, W. Hong, M. Cich, R. Armitage, and E. R. Weberb, “Luminescence energy and carrier lifetime in InGaN/GaN quantum wells as a function of applied biaxial strain”, *J. Appl. Phys.* **94**, 4520 (2003).
- [5] W. Paszkowicz, “X-ray powder diffraction data for indium nitride”, *Powder Diffr.* **14**, 258 (1999).
- [6] F. Bernardini, “Spontaneous and Piezoelectric Polarization: Basic theory vs. Practical Recipes”, Ch.3 in: *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*, ed. J. Piprek, 49-67, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
- [7] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors”, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003).
- [8] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, “First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN”, *J. Appl. Phys.* **84**, 4951 (1998).
- [9] F. Bernardini and V. Fiorentini, “First-principles calculation of the piezoelectric tensor of III–V nitrides”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4145 (2002).
- [10] Tetsuya Takeuchi, Shigetoshi Sota, Maki Katsuragawa, Miho Komori, Hideo Takeuchi, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki, “Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in InGaN Strained Quantum Wells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L382 (1997).

- [11] A.K. Ghatak, I.C. Goyal, , R.L. Gallawa, “Mean lifetime calculations of quantum well structures: a rigorous analysis”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **26**, 305 (1990).
- [12] Andreas Herklotz, Johannes D. Plumhof, Armando Rastelli, Oliver G. Schmidt, Ludwig Schultz, and Kathrin Dörr “Electrical characterization of PMN–28%PT(001) crystals used as thin-film substrates”, *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010).
- [13] K. K. Rajan, M. Shanthi, W. S. Chang, J. Jin, L. C. Lim, “Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN–PT and PMN–PT single crystals”, *Sens. Actuators A : Physical* **133**, 110 (2007).
- [14] M. Shanthi, L. C. Lim, K. K. Rajan, and J. Jin, “Electromechanical properties and anisotropy of single- and multi-domain  $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.28\text{PbTiO}_3$  single crystals“, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 142906 (2008).
- [15] W.S. Wang *et al.*, “Damage-free separation of GaN thin films from sapphire substrates,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, 599 (1998).
- [16] K. D. Hobart, S. Bengtsson, H. Baumgart, T. Suga, C. E. Hunt, “Semiconductor wafer bonding VIII : science, technology, and applications : proceedings of the International Symposium”, Pennington, N.J. : Electrochemical Society (c2005).
- [17] V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and O. K. Semchinova, ” Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H–SiC”, *J. Appl. Phys.* **82**, 5097 (1997).
- [18] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten, “III–nitrides: Growth, characterization, and properties”, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- [19] Fabio Bernardini and Vincenzo Fiorentini, “Macroscopic polarization and band offsets at nitride heterojunctions”, *Phys. Rev. B* **57**, R9427 (1998).
- [20] Ursula M. Christmas, A. D. Andreev, and D. A. Faux, “ Calculation of electric field and optical transitions in InGaN/GaN quantum wells”, *J. Appl. Phys.* **98**, 073522 (2005).
- [21] A. D. Bykhovski, V. V. Kaminski, M. S. Shur, Q. C. Chen, and M. A. Khan, “Piezoresistive effect in wurtzite n-type GaN”, *Appl. Phys.* **68**, 818 (1996).