

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

利用雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統成長低史托克位移氮化銦鎵薄膜之研究

InGaN Films with Low Stokes Shift Grown by  
Two-heater MOCVD System

研究生：劉蒼泯

指導教授：陳衛國 教授

中華民國一零一年十一月

利用雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統成長低史托克位移氮化

銦鎵薄膜之研究

**InGaN Films with Low Stokes Shift Grown by Two-heater  
MOCVD System**

研究生：劉蒼泯

Student : Tsang-Min Liou

指導教授：陳衛國 教授

Advisor : Prof. W. K. Chen

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fullfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

November 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零一年十一月

# 利用雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統成長低史托克位移氮化 銦鎵薄膜之研究

研究生：劉蒼泯

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

本論文以雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統成長了四個系列的樣品，分別為調變基板溫度系列、調變上蓋板溫度系列、調變五三比系列以及調變三甲基銦流量系列。我們研究了各個長晶參數對史托克位移的影響，在調變基板溫度系列，隨著基板溫度由 675°C 降至 600°C，史托克位移呈現下降的趨勢，這是因為低基板溫度降低了原子在表面的移動能力，導致銦原子不容易聚集而形成局部富銦的區域；在調變上蓋板溫度系列，上蓋板溫度 900 至 750°C 之史托克位移的變化則主要受銦組成的影響，但上蓋板溫度降至 700°C 時，史托克位移卻開始下降，此現象應和氮的裂解率降低有關，當上蓋板溫度為 950°C 時，因為高溫時原子移動能力增加或因為寄生反應導致奈米尺寸的粒子溶入，呈現較大的史托克位移；調變五三比的系列，隨著五三比降低，史托克位移跟著降低，因為高上蓋板溫度與高五三比分解出來的氮原子或是  $NH_x$  的自由基數量也增加，其界面活化效應增

加了三族原子在表面的擴散長度，增加了銦原子彼此碰觸而聚集的機會，導致銦組成更不均勻，而使史托克位移增加。最後，藉由(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 譜線半高寬的分析，發現低史托克位移的樣品，其發光來源為母體大範圍的組成波動，而非位能較低的富銦叢集。低史托克位移(低組成波動)為利用雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統成長氮化銦鎵薄膜的一大優勢。



# InGaN Films with Low Stokes Shift Grown by Two-heater MOCVD System

Student : Tsang-Min Liou

Advisor : Prof. W. K. Chen

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, four series of InGaN films were grown by two-heater Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) system. They are varying substrate temperature series, varying ceiling temperature series, varying V/III ratio series, and varying TMIn flow rate series. We investigated the effects of growth parameters on Stokes shift of InGaN films. For varying substrate temperature series, Stokes shift decreases with reducing substrate temperature from 675 to 600°C. This is attributed to reduced surface mobility of atoms at low temperature thus prevents indium accumulation and formation of In-rich region. For varying ceiling temperature series, in the range of 900 – 750°C, solid phase indium composition is the dominant factor for the variation of Stokes shift. But when ceiling temperature is reduced to 700°C, Stokes shift starts to drop. This should be associated with low ammonia cracking efficiency. Because surface mobility of atoms were enhanced or the incorporation of nanoparticles generated by parasitic reaction at high temperature, Stokes shift for the sample with ceiling temperature of 950°C is large apparently. For varying V/III ratio series, Stokes shift decreases with reducing V/III ratio. Because high ceiling temperature and high V/III ratio will increase hydrogen atoms or  $NH_x$  radicals

generated by decomposition of ammonia, the surfactant effect of them can enhance the diffusion length of group III atoms and increase the probability for indium atoms to collide with each other. Therefore, indium will accumulate and result in inhomogeneous distribution of composition, which is responsible for increasing Stokes shift. Finally, from the analysis of FWHM for (0002) XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan spectra, we found that for InGaN films with low Stokes shift, the optical emission is from long range compositional fluctuation of matrix, not from In-rich clusters. InGaN films with low Stokes shift (small compositional fluctuation) can be achieved by using two-heater MOCVD system, and this is one of the advantages of this system.



## 誌謝

辛苦了許久的碩士生涯終於要結束了，在交大六年多的生活也即將畫下句點，回首過去的日子，讓我有些感慨，也有些欣慰。這份論文得以完成，除了自己的努力以外，還要感謝許多人的支持和幫助。

首先要感謝的是指導我碩士論文的陳衛國教授，從專題開始到最後完成碩士學歷的這段過程，讓我發現並改正了許多自身的缺點，並且培養了我主動學習與思辨的能力。此外，還要感謝周武清教授、張文豪教授，以及柯文政教授在論文研究過程與畢業口試時所給予的寶貴建議，使得本論文的內容更加完整充實。

從專題開始到碩士班的生活中，感謝京玉學長、毛頭、子德學長，還有李寧學長，你們所給我的關於研究方面或是實驗室事務的幫助，確實讓我省了不少力氣，希望將來大家還能常常一起吃飯和打球；感謝少甫學姊在論文研究中所給予的鼓勵以及心靈上的調適，還好有學姊的安慰讓我很多時候可以整理好情緒繼續走下去，我會永遠記得長樣品到很晚時，還好有學姊借我的機車讓我可以趕快回到博愛校區的宿舍，祝福學姊能夠盡早畢業，未來一切順遂；感謝我們永遠的老大 dika，跟你一起奮鬥解決機台的問題，真的是畢生難忘的回憶，感謝你對實驗室的付出，讓我們這些人能夠順利長完樣品畢業；感謝永翔、玗愷、溫呆、勃亨，還有柏維，這段

時間我們彼此互相打氣，互相討論與建議，這樣的革命情感幫助我渡過了最艱辛的日子；感謝佩玟和于恬在光學量測上的幫忙，趕樣品的那段時間妳們常常忙到半夜，辛苦了；感謝峻宏幫我們分擔了不少實驗室的事務，讓我們可以專心於論文的準備。

當然，我還要感謝從小到大一直默默支持我的家人。我知道媽媽總是為我擔心，很多時候您的體諒讓我感到很窩心，您跟爸爸總是省吃儉用，犧牲了所有享樂的機會只為了能給我們更多，未來我一定會努力讓你們過好日子；爸爸辛苦工作了好多年，雖然不擅言詞但您的關心我都懂，您跟媽媽的辛苦和無私的付出是支撐我從小到大努力念書的最大動力，就算再累我也想好好回報你們讓你們享清福；感謝姊姊總是貼心且善解人意，常常注意我的情緒給予適時的安慰，謝謝妳買給我的筆電，它使我的研究所生活更加便利，妳對我和忠義真的很好；感謝姊夫把姊姊照顧得無微不至，讓我們一家人都可以很安心；也感謝忠義在假日時和我的聊天和陪伴，讓我的心情能夠放鬆不少。

最後，我還要感謝跟我在一起四年多的女友思仔，謝謝妳包容我這麼多缺點，在壓力很大時，謝謝妳安撫我的情緒。妳總是能讓我開心，不管遇到多大的挫折，都有妳相信著我，妳無疑是我最大的精神支柱，還好有妳，讓我撐過來了。我真的覺得，妳是個很偉大的女朋友。我先畢業了，這次將換我扮演妳當初扮演過的角色，我會陪著妳走過這段過程，一切都



會沒事的。

從哪裡開始，就從哪裡結束。想當初我因為對浩然圖書館有著美好的印象而一心想要考上交大，現在這個夢想達成了，回想校園各個角落所給予我的珍貴回憶，心裡覺得滿滿的。從今天開始，要朝著新的夢想邁進。

劉蒼泯 於交大光復校區浩然圖書館四樓

2012年11月22日晚上9點42分



# 目錄

中文摘要.....	i
Abstract .....	iii
誌謝 .....	v
目錄.....	viii
圖目錄.....	x
表目錄.....	xii
第一章 導論.....	1
第二章 理論背景.....	4
2-1 X-ray 繞射原理.....	4
2-2 光激螢光光譜原理.....	9
第三章 實驗方法.....	16
3-1 樣品的製備.....	16
3-2 X-ray 繞射.....	20
3-3 光激螢光光譜.....	21
第四章 結果與討論.....	23
4-1 史托克位移之定義.....	23
4-2 吸收邊緣的決定.....	29
4-3 調變基板溫度系列.....	37

4-4 調變上蓋板溫度系列 .....	41
4-5 調變五三比系列 .....	45
4-6 不同史托克位移之發光來源分析 .....	49
第五章 結論 .....	64
參考資料 .....	66



## 圖目錄

圖 1-1 III 族氮化物能隙變化圖.....	1
圖 2-1 布拉格繞射幾何示意圖 .....	5
圖 2-2 帶至帶躍遷示意圖 (a)直接能隙的帶至帶躍遷;(b)間接能隙的帶至帶躍遷.....	11
圖 2-3 自由-束縛態躍遷示意圖 .....	12
圖 2-4 施子-受子對復合示意圖 .....	13
圖 2-5 自由激子躍遷示意圖 .....	14
圖 3-1 Two-heater MOCVD 反應腔體示意圖 .....	16
圖 3-2 樣品結構圖.....	19
圖 3-3 光激螢光系統架構圖 .....	22
圖 4-1 N 型簡併半導體能帶圖.....	24
圖 4-2 氮化銦鎵材料之位能波動示意圖 .....	28
圖 4-3 存在 Urbach tail 的吸收係數譜線示意圖[21].....	29
圖 4-4 文獻上史托克位移隨銦組成的變化圖 .....	36
圖 4-5 調變基板溫度系列之(0002)面 X-ray $\theta$ -2 $\theta$ scan 譜圖 .....	39
圖 4-6 調變基板溫度系列之低溫光激螢光譜圖 .....	39
圖 4-7 調變基板溫度系列之史托克位移變化圖 .....	40

圖 4-8 調變上蓋板溫度系列之(0002)面 X-ray $\theta$ -2 $\theta$ scan 譜圖 .....	43
圖 4-9 調變上蓋板溫度系列之低溫光激螢光譜圖 .....	43
圖 4-10 調變上蓋板溫度系列之史托克位移變化圖 .....	44
圖 4-11 調變五三比系列之(0002)面 X-ray $\theta$ -2 $\theta$ scan 譜圖 .....	47
圖 4-12 調變五三比系列之低溫光激螢光譜圖 .....	47
圖 4-13 調變五三比系列之史托克位移變化圖 .....	48
圖 4-14 史托克位移比較圖 .....	50
圖 4-15 組成波動分析示意圖 .....	55
圖 4-16 $E_{\text{abs}(\text{min})}$ 、 $E_{\text{PL}}$ 與 $\Delta X$ 變化圖 .....	55
圖 4-17 調變基板溫度系列 $T_s = 625^\circ \text{C}$ 樣品之(0002)面 X-ray $\theta$ -2 $\theta$ scan 譜圖 (a)縱軸為 linear scale;(b)縱軸為 log scale .....	56
圖 4-18 調變基板溫度系列 $T_s = 625^\circ \text{C}$ 樣品之低溫光激螢光譜圖 (a)縱軸為 linear scale;(b)縱軸為 log scale .....	56
圖 4-19 本論文與文獻之史托克位移比較圖 .....	57

## 表目錄

表 3-1 各系列樣品之磊晶參數 .....	18
------------------------	----



# 第一章 導論

近幾年來，對 III 族氮化物材料的研究廣泛受到重視。如圖 1-1[1]所示，氮化銦(InN)、氮化鎵(GaN)、氮化鋁(AlN)其室溫下的能隙值分別為 0.64 eV、3.43 eV，以及 6.14 eV，將此三種化合物透過不同組成比例的混成，可得到能隙介於 0.64 eV 到 6.14 eV 的三元或四元化合物。特別在氮化銦鎵系統中，其能隙涵蓋了紫外光、可見光，以及紅外光的波段，若用其當作多接面太陽能電池(multijunction solar cell)的材料，將可吸收將近整個太陽光頻譜的光。

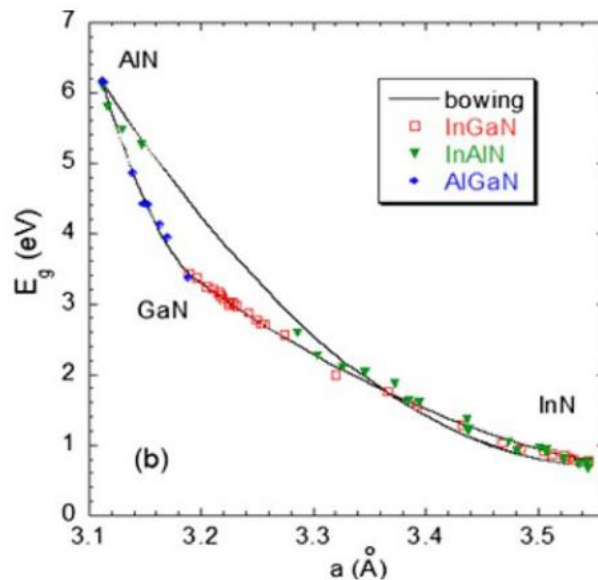


圖 0-1 III 族氮化物能隙變化圖

除了寬能隙的特點以外，對氮化銦鎵材料而言，低載子有效質量 (effective mass)、高載子遷移率(carrier mobility)以及高吸收係數(absorption coefficient)等特點[2]，也是其適合發展為太陽能電池材料的一些優勢。此外，經由理論計算，氮化銦鎵太陽能電池之能量轉換效率可高達 60%[3]。

雖然擁有上述的一些優點，但利用氮化銦鎵作為太陽能電池的材料還是面臨了不小的挑戰。因為氮化銦與氮化鎵之晶格常數( $a_{InN} = 3.540 \text{ \AA}$ ， $a_{GaN} = 3.186 \text{ \AA}$ )差異所形成之晶格不匹配高達 11.3%，導致固相氮化銦鎵的互溶(miscibility)能力相當低，G. B. Stringfellow 教授於 1996 年在熱平衡條件下計算[4]，當成長溫度為  $800^{\circ}\text{C}$  時，只能允許 6%的銦溶入氮化鎵，8%的鎵溶入氮化銦，其餘組成都不穩定而會傾向高銦組成與高鎵組成形成穩定的固相結晶，及所謂的相分離(phase separation)。就實際的實驗結果而言，目前普遍發現組成波動(compositional fluctuation)的現象存在於氮化銦鎵材料中，甚至會有一些富銦的叢集(In-rich cluster)產生，而這些組成不均勻的現象對於太陽能電池的應用上是不利的。2010 年 K. Y. Lai 等人發現，銦組成的波動使得氮化銦鎵量子井太陽能電池之填充因子(fill factor, F)只有 30%，能量轉換效率(energy conversion efficiency,  $\eta$ )也只有 0.48%[5]。他們認為銦組成的波動會使得原本的量子井中出現局部的淺層量子井(銦含量較少的局部區域)，淺層量子井因為能隙較大，對於原本欲使用的特定光源，其光子能量可能會小於該能隙而無法激發出載子；另一方面，由較深層的



量子井中激發出的載子，也可能會被淺層量子井所捕捉，而降低光電流的產生。

有鑑於此，抑制氮化銦鎵材料中組成不均勻的現象是必須的。一般而言，組成不均勻的現象也會表現在光學特性上。因為當材料內部有局部的富銦區塊，該區塊會形成局部的位能最低點，當能量高於吸收邊緣 (absorption edge) 的光子被材料吸收後，激發出的載子會鬆弛至位能最低點再復合放光，造成發光峰值的能量低於其吸收邊緣的現象。而吸收邊緣與發光峰值的能量差，即所謂的史托克位移 (Stokes shift)。在氮化銦鎵材料中，史托克位移是一般用來衡量材料內部組成均勻性的量化指標。在本論文研究中，我們研究不同磊晶參數對史托克位移的影響，並且提出降低史托克位移的相關機制。

本篇論文接下來的內容中，第二章會先針對所進行的實驗原理，以及分析的理論做介紹；第三章會敘述樣品製備的流程與磊晶參數，以及各實驗的儀器設置與量測條件；第四章會針對各系列樣品史托克位移的變化做分析與探討；最後在第五章做總結。

## 第二章 理論背景

### 2-1 X-ray 繞射原理

從電磁原理知道，帶電粒子在加速或減速的過程會產生電磁波，當此電磁波之波長在  $10^{-12}$ - $10^{-8}$  m 時則成 X-ray。一般常以經高壓加速之電子撞擊陽極金屬靶標，當其受到靶標原子的阻擋而急遽停止下來，此非彈性碰撞損失的動能會轉變為光子釋放出來。此種形式產生的 X-ray 與靶標原子的特性無關，其波長取決於損失的動能大小，故可以是連續不同波段，而最短波長取決於撞擊靶標的電子之最大動能，此種輻射光譜稱為連續光譜。然而，當高速電子撞擊原子時，也容易將能量傳遞給原子中的電子，而使原子離子化。當原子內層軌域之電子被激發後，會在原處形成電洞，而電洞又很快地被外層電子躍入填滿，由於不同軌域存在能階差，電子由高能態轉變為低能態時，相差的能量會以 X-ray 的方式釋放。由此種方式產生的 X-ray，其波長和原子中之電子軌域能階有關，所以不同種類的原子會影響其發出之波長，稱之為特性輻射。一般 X-ray 繞射儀所使用的為特性輻射光。

1913 年 W. H. Bragg 和 W. L. Bragg 父子在晶體結構分析實驗中，從散射 X-ray 的分佈情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射，此種反射遵守反射定律，入射角等於反射角。在某些特定散射角下，從相

鄰晶面散射之 X-ray 彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，會產生建設性干涉，滿足此條件便能產生繞射，稱為布拉格定律(Bragg's law)。圖 2-1 為布拉格繞射的幾何示意圖[6]，如圖中所示，若 1 和 2 兩道入射 X-ray 經過晶面反射後形成建設性干涉，則其必滿足以下的數學方程式：

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

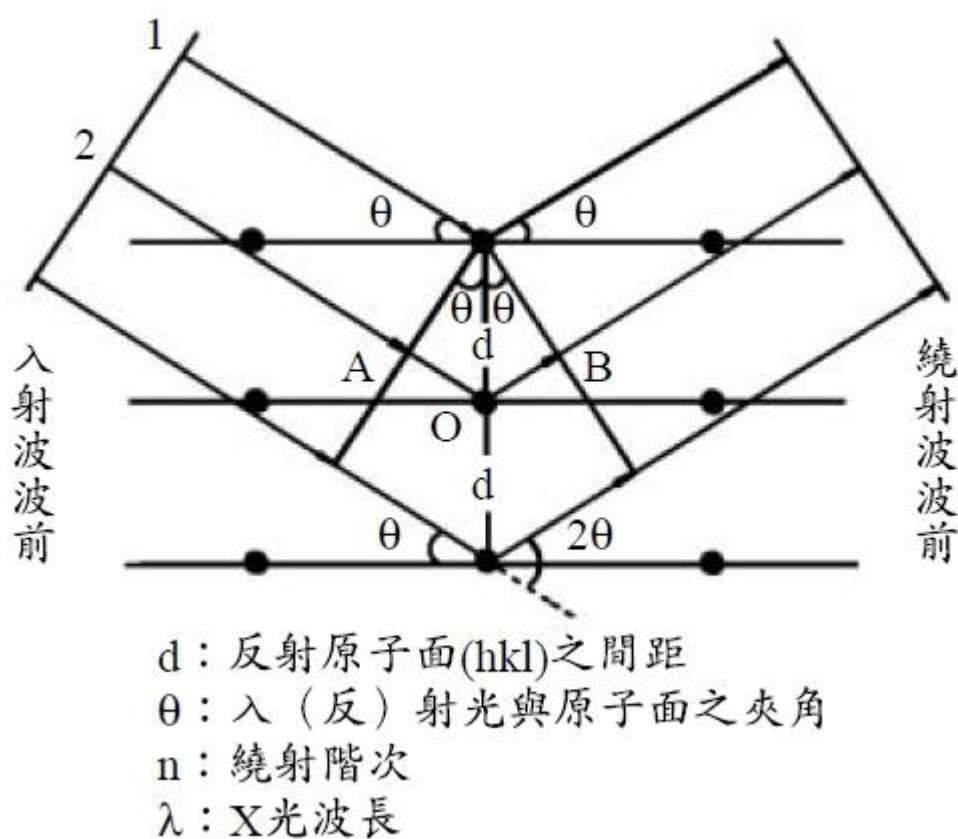


圖 2-1 布拉格繞射幾何示意圖

實際實驗時我們可獲得繞射峰位置  $2\theta$ ，以及繞射峰之強度。我們可以利用布拉格繞射公式，計算出不同繞射角  $\theta$  所對應之倒晶格晶面間距  $d_{hkl}$ ，( $hkl$ )為平面米勒指數(Miller index)，然後再依據倒晶格晶面間距和晶格常數所符合的幾何關係式，即可決定晶格常數的大小。

一般來說，常用來決定氮化銦鎵樣品銦含量的方式就是透過 X-ray 繞射實驗，其原因為知道樣品平均晶格常數大小後可間接推導計算出銦含量。然而，由 X-ray 繞射實驗所獲得的晶格常數值，不一定是樣品原本的晶格常數大小，因為氮化銦和氮化鎵擁有 11.3% 的晶格不匹配性，而通常氮化銦鎵薄膜都是成長在氮化鎵的緩衝層上，因此氮化銦鎵薄膜會受到  $a$  軸方向的壓縮應力，使得  $c$  軸晶格常數有伸長的狀況，此時由 X-ray 繞射所量到的  $c$  軸晶格常數會大於原本的數值。但當氮化銦鎵薄膜的厚度超過臨界值時，應力就會透過三維成長或產生缺陷的方式做釋放[7]。因此，要使用 X-ray 繞射結果來計算樣品的銦含量，首先需滿足的假設條件為：樣品的厚度必須超過能將應力釋放的臨界值。在本實驗中，我們的樣品厚度是介於 200-400 nm 之間，已經超過該銦組成之氮化銦鎵的臨界厚度[7]，所以我們可以假設由 X-ray 繞射實驗所算出之晶格常數值為原本的晶格常數大小。

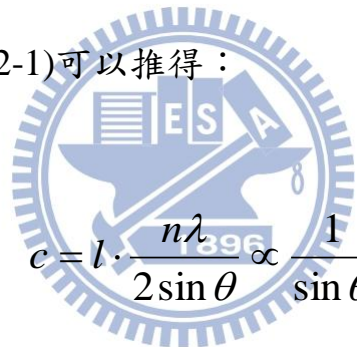
我們已知氮化銦、氮化鎵、氮化銦鎵都是六角晶格結構，所以其( $hkl$ )晶格平面間的間距  $d$  和晶格常數  $a$ 、 $c$  之間符合以下關係式：

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

而我們的樣品是沿  $c$ -plane 成長，所以 X-ray 入射的晶格面為(000 $l$ )面，故上式可以化簡為：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Eq.(2-3)}$$

利用布拉格繞射公式 Eq.(2-1)可以推得：



$$c = l \cdot \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \propto \frac{1}{\sin \theta} \quad \text{Eq.(2-4)}$$

假設纖維鋅礦(wurtzite)結構的氮化銦鎵其晶格常數  $c$  相對銦含量  $x$  的變化為線性關係，也就是遵守 Vegard's law：

$$c_{In_xGa_{1-x}N} = xc_{InN} + (1-x)c_{GaN} \quad \text{Eq.(2-5)}$$

由上式我們可以推導出：

$$x = \frac{c_{In_xGa_{1-x}N} - c_{GaN}}{c_{InN} - c_{GaN}} = \frac{(1/\sin \theta_{In_xGa_{1-x}N} - 1/\sin \theta_{GaN})}{(1/\sin \theta_{InN} - 1/\sin \theta_{GaN})} \quad \text{Eq.(2-6)}$$

我們已知(0002)面的  $2\theta_{InN}$  為  $31.34^\circ$ ，而  $2\theta_{GaN}$  為  $34.55^\circ$ ，X-ray 繞射所得到的峰值位置為  $2\theta_{In_xGa_{1-x}N}$ ，將此三項數值代入 Eq.(2-6)即可計算出樣品的銦含量。



## 2-2 光激螢光光譜原理

光激螢光光譜(photoluminescence, PL)分析可快速又可靠的得到材料中之能階結構以及載子躍遷行為，是一個有力又無破壞的分析技術。藉由分析光激螢光的資料，可以由光譜中的峰值所處的波段位置，得知材料的種類與大略的能隙大小，並且判斷摻雜雜質的種類或者是否有缺現存在；譜線的半高寬也可做為材料均勻性與品質的判斷依據。因此光激螢光光譜為奈米材料發展上的一項重要量測技術。此外，透過變溫量測光激螢光光譜(temperature dependent photoluminescence)，可進一步了解在不同溫度下，載子在材料內部所處的能階位置與復合的機制。時間解析光激螢光光譜(time-resolved photoluminescence)之量測分析也可讓我們得知載子的生命週期。

光激螢光光譜之原理是當材料接收到一能量大於或等於其本身能隙的雷射光時，在價電帶(valance band)的電子因獲得足夠的能量會被激發至導電帶(conduction band)，而在原處形成電洞。當導電帶的電子和價電帶的電洞產生復合時，變會放射出螢光。如果材料內部存在缺陷(defect)，這些缺陷可能會形成非輻射復合中心(nonradiative recombination center)，當載子被其捕捉，就不會發光。而這些發光與不發光的過程，都會呈現在譜線的變化上。

因此，載子的復合情況可分為輻射復合(radiative recombination)與非輻

射復合(nonradiative recombination)兩種。以下大至介紹常見的復合途徑：

### 一、輻射復合

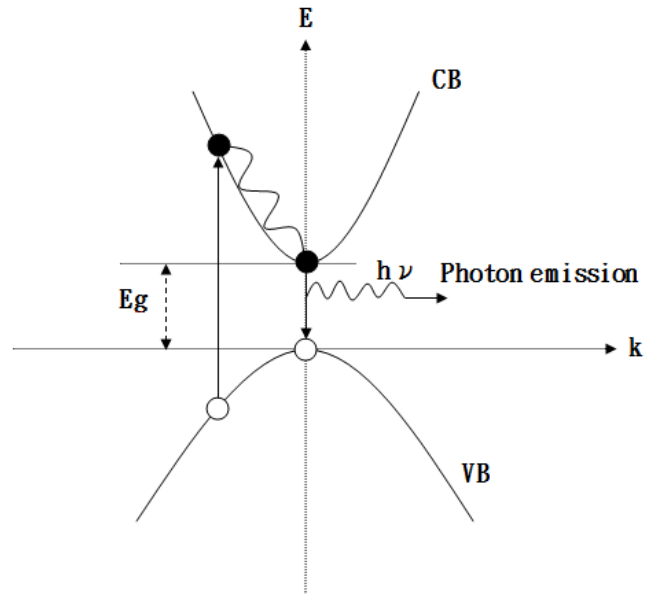
#### (1)帶至帶躍遷(band to band transition)

此類復合通常發生在直接能隙(direct bandgap)的半導體材料，如圖 2-2(a)所示，被雷射激發之電子會分佈在導電帶的最底端，而電洞則會分佈在價電帶的最頂端。此時，相較於非直接能隙(indirect bandgap)材料，電子和電洞會以較高效率的方式做復合放光反應，其復合率  $R$  的計算如 Eq.(2-7)：

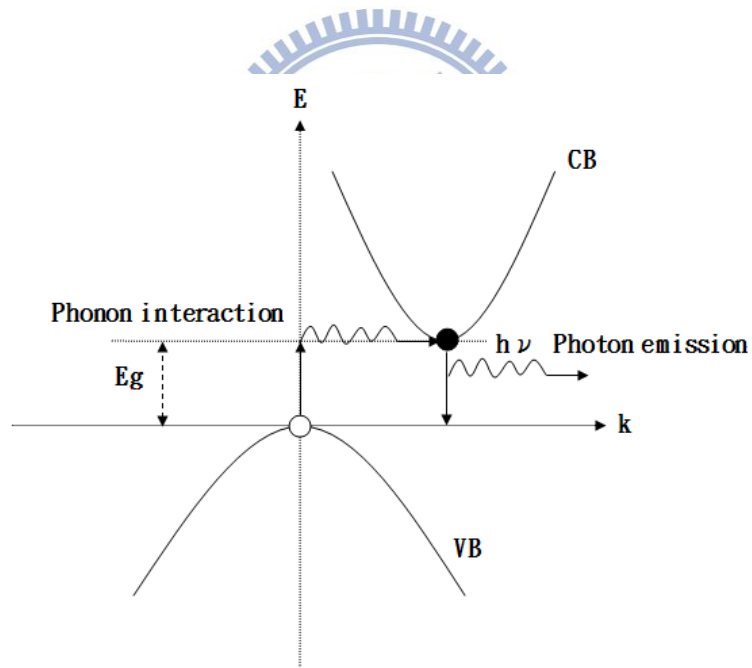
$$R = \int R(h\nu)d(h\nu) \approx np \quad \text{Eq.(2-7)}$$

其中  $n$  和  $p$  分別代表電子和電洞的濃度， $h$  是普朗克常數(Plank's constant)， $\nu$  是光子頻率， $R(h\nu)$  為光子能量是  $h\nu$  時電子電洞復合的機率密度。由上式可知復合放光的機率正比於載子濃度，故載子濃度越高就會有越高的復合率。而非直接能隙(indirect bandgap)材料其電子和電洞的復合需要與聲子(phonon)發生交互作用，以維持動量守恆，如圖 2-2(b)所示。





(a)



(b)

圖 2-2 帶至帶躍遷示意圖 (a)直接能隙的帶至帶躍遷;(b)間接能隙的帶至帶躍遷

## (2)自由束縛態躍遷(free-to-bound transition)

當材料本身存在雜質時，雜質與能帶間的電子電洞也可能發生復合放光反應。若雜質的型態為施子(donor)，存在其施子能階的電子可與價電帶的電洞發生復合；相反地，若雜質為受子(acceptor)，其受子能階上的電洞可與導電帶電子發生復合。圖 2-3 為上述反應的示意圖。

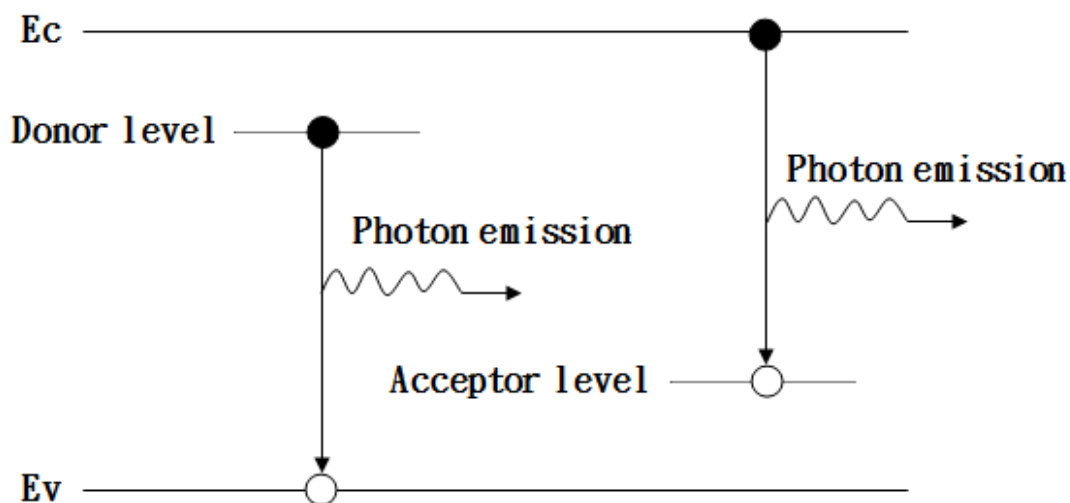


圖 2-3 自由-束縛態躍遷示意圖

## (3)施子受子對復合(donor-acceptor-pairs recombination, DAP)

除了上述的復合反應，載子也可於施子和受子能階之間做躍遷。材料經光學激發後，電子和電洞有時會分別被束縛到帶正電的施子能階( $D^+$ )和帶負電的受子能階( $A^-$ )，而使原本的施子和受子暫時形成電中性( $D^0, A^0$ )，

若此兩電中性的施子和受子發生復合反應，也會放出光子(photon)而回到原本帶電的狀態。其復合反應的過程可以用下式表示：

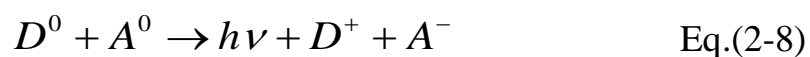


圖 2-4 為上述反應的示意圖。

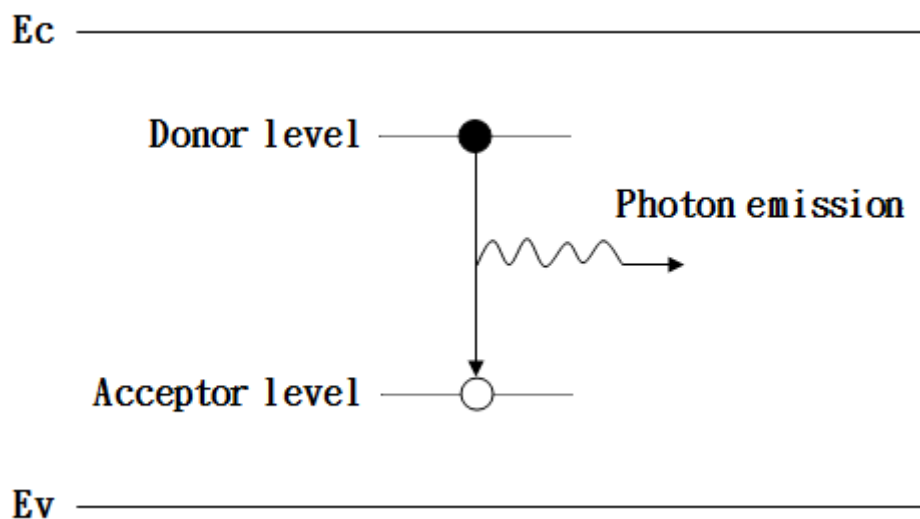


圖 2-1 施子-受子對復合示意圖

#### (4)自由激子躍遷

導電帶的電子與價電帶的電洞彼此因庫倫力的作用而聚集在一起，形成激子(excitation)，此類復合所放射出的光子能量表示如下：

$$h\nu = E_g - E_n \quad \text{Eq.(2-9)}$$

其中  $h$  為普朗克常數(Plank's constant),  $\nu$  是光子頻率,  $E_g$  為半導體能隙,  $E_n$  為激子束縛能。

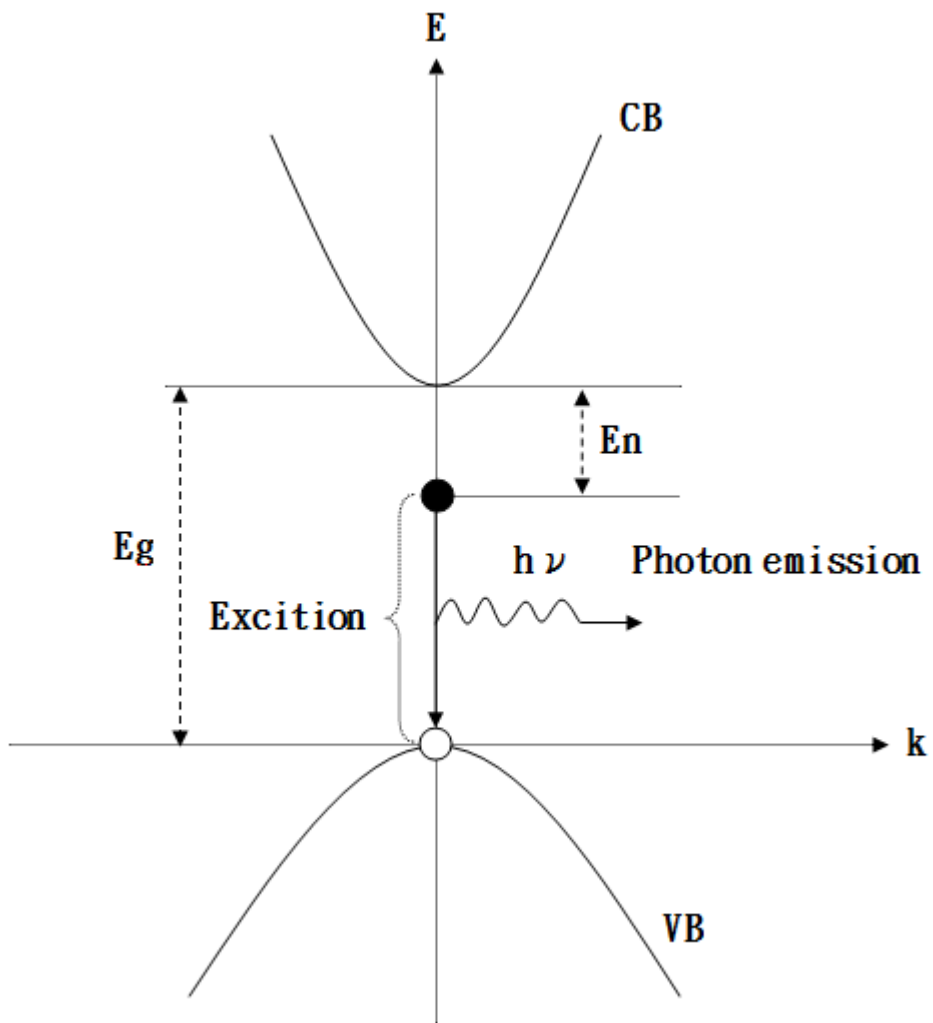


圖 2-2 自由激子躍遷示意圖

## 二、非輻射復合

### (1)載子被缺陷捕捉

載子可能會被材料內部的差排(dislocation)或其他缺陷(defect)捕捉而復合，此時復合的能量會藉由造成缺陷周圍的大量振動，而以熱能的型式釋放。

### (2)表面復合(surface recombination)

在晶體表面，理想單晶的週期性結構突然終止，會於表面形成一些懸鍵(dangling bonds)，而這些懸鍵如同上述的缺陷一樣，也會捕捉載子，使其於該處復合。

### (3)歐傑效應(Auger effect)

電子和電洞復合後，其釋放的能量立即由另一電子或電洞所吸收而不形成光子，此為三粒子碰撞的結果，常發生在高濃度摻雜的半導體或於高注入載子的情況下。



## 第三章 實驗方法

### 3-1 樣品的製備

一般而言，要成長出高品質高銦組成的氮化銦鎵薄膜是一大挑戰。因為氮化銦在高於 $500^{\circ}\text{C}$ 的情況下就會開始分解，但在低於 $1000^{\circ}\text{C}$ 的情況下，氮的分解率(cracking efficiency)又非常低，故一般氮化銦鎵的磊晶溫度大都在 $700$ 至 $800^{\circ}\text{C}$ 。本實驗室自組的雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統(two-heater Metalorganic Chemical Vapor Deposition, two-heater MOCVD)與一般系統不同的地方在於，我們在反應腔體上方增加了一塊石墨，利用高週波於石墨產生渦電流而形成一上蓋板加熱源，此熱源的目的是增加氮的分解率，使我們可以在較低的長晶溫度下成長氮化銦鎵薄膜，有利於高銦組成氮化銦鎵的發展。圖 3-1 為我們的雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統的反應腔體示意圖。

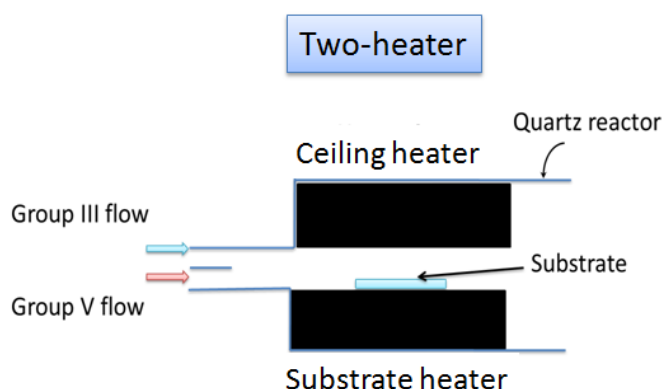


圖 3-1 Two-heater MOCVD 反應腔體示意圖

如同第一章所言，為了探討磊晶參數對樣品史托克位移的影響，我們分別成長了調變長晶溫度、調變上蓋板溫度、調變五三比與調變三甲基銦(TMIn)流量等四個系列的樣品。

以下簡述樣品成長的步驟：

- 一、以(0001)面的藍寶石(sapphire)當作基板，先於 1150°C 的溫度進行 10 分鐘退火，去除基板表面殘留的雜質。
- 二、溫度降至 530°C，成長 30 nm 厚的氮化鎵成核層(nucleation layer)，成長完此部份再將溫度升至 1175°C 進行 1 分鐘的退火。
- 三、接著溫度降至 1130°C，成長 1.2 μm 厚的氮化鎵緩衝層(buffer layer)。
- 四、最後依照上述的條件成長氮化銦鎵薄膜，成長氮化銦鎵時載流氣體會由氫氣切換為氮氣，成長完畢會用氮氣持續沖刷樣品表面待其冷卻至室溫再取出。

詳細的磊晶條件列在表 3-1，而樣品的結構則以圖 3-2 呈現。

Series	T <sub>S</sub> (°C)	T <sub>C</sub> (°C)	X <sub>In</sub> <sup>V</sup>	V/III	GR (μm/hr)
substrate temperature	600	900	0.58	15400	0.135
	625	900	0.58	15400	0.12
	650	900	0.58	15400	0.106
	675	900	0.58	15400	0.069
Ceiling temperature	625	700	0.60	17650	0.187
	625	750	0.60	17650	0.158
	625	800	0.60	17650	0.142
	625	850	0.60	17650	0.125
	625	900	0.60	17650	0.12
	625	950	0.60	17650	0.097
V/III ratio	625	800	0.60	17650	0.142
	625	800	0.60	15520	0.144
	625	800	0.60	13540	0.146
TMIn flow rate	625	800	0.74	29440	0.191
	625	800	0.78	25380	0.201

表 3-1 各系列樣品之磊晶參數



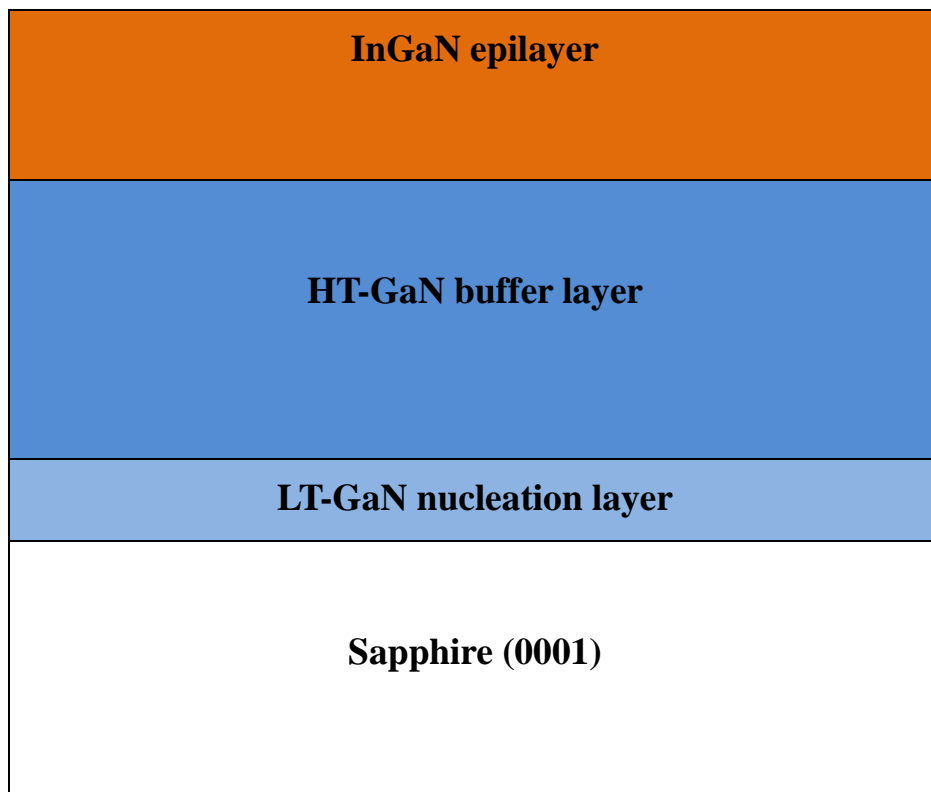


圖 3-2 樣品結構圖

### 3-2 X-ray 繞射

在本論文中，我們使用 Bruker 公司生產的 D8 DISCOVER 機台進行 X-ray 繞射(X-ray diffraction, XRD)實驗。X-ray 的產生是利用加速電子撞擊銅靶材而得，激發功率固定為 40(kV) x 40(mA)，其中  $K_{\alpha 1}$  波長為 0.154060 nm，而  $K_{\alpha 2}$  波長為 0.154439 nm，我們利用 Bruker 公司的 EVA 軟體去除  $K_{\alpha 2}$  所造成的繞射訊號。實驗進行時是以  $2\theta/\omega$  的 step scan 模式量測，掃描範圍為  $30^\circ$ - $36^\circ$ ，間距為  $0.002^\circ$ ，掃描速率為 0.2 s/step。數據處理方面，我們將所有樣品繞射譜線中的氮化鎵  $2\theta$  值校正至  $34.55^\circ$ ，再利用校正過後譜線中的氮化銦鎵繞射峰值位置計算各樣品的銦含量。



### 3-3 光激螢光光譜

圖 3-3 為本研究團隊的光激螢光系統架構圖，我們使用波長為 325 nm 的氦鎘雷射(He-Cd laser, Kimmon IK5552R-F)作為激發光源，雷射功率約為 20 mW。先讓雷射光通過 325 nm 之波段可通過之濾光鏡，以確保激發光源之純淨，接著以焦距為 15 cm 的凸透鏡將雷射光聚焦於樣品表面，聚焦的光點大小約為直徑 1 mm，樣品被激發出的螢光先經過截光器(chopper)，再由焦距為 5 cm 之凸透鏡匯聚到光譜儀(monochromator)，在收光進光譜儀前使用一片容許波長大於 325 nm 的光通過之濾光鏡，以避免雷射光訊號在樣品表面反射的部分被收進光譜儀。光譜儀之入口和出口之狹縫間距皆開成 1 mm，使用橫溝數目密度為 1200 grooves/mm 的光柵，以達到 1.6 nm 的解析度。樣品被激發出的螢光訊號經由光譜儀分光後，再經由 InGaAs 光偵測器(photodiode)接收，然後再傳到鎖相放大器(lock-in amplifier)放大後的訊號藉由一訊號轉換界面輸入電腦，最後由電腦處理成螢光光譜。

所有樣品一起在 19 K 的溫度做一次低溫的光激螢光光譜量測，利用溫度控制器來固定或調變溫度。在降至低溫時必須利用真空幫浦將樣品腔體內部抽成接近真空，以免內部水氣結冰影響量測結果或者污染到樣品。

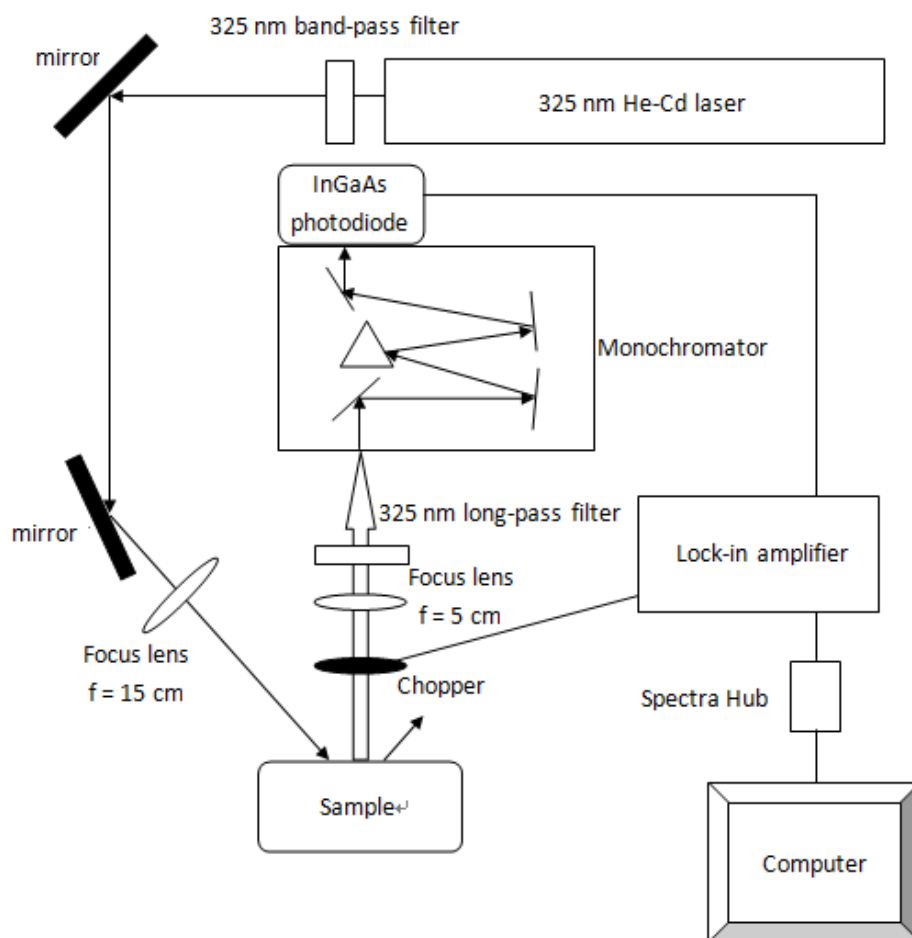


圖 3-3 光激螢光系統架構圖

## 第四章 結果與討論

### 4-1 史托克位移之定義

對某些特定材料而言其發光峰值相較於吸收邊緣(absorption edge)會產生紅移，此現象最早於 1852 年由 G. G. Stokes 所發現，此後材料的吸收邊緣與發光峰值的能量差被定義為史托克位移(Stokes shift)[13]。對氮化銦鎵材料而言，因為容易發生相分離的關係[4]造成了組成不均勻的情況，在空間上因為組成的不同對應不同的能隙進而形成了位能上的波動(potential fluctuation)，我們希望藉由史托克位移來判斷樣品中位能波動的程度，然而對氮化銦鎵材料而言，吸收邊緣並不同於能隙。在半導體物理中，當費米能量  $E_f$  等於導電帶底部的能量  $E_c$  時，導電帶被電子佔據的能態密度，稱為等效能態密度(effective density of state)，其數值可由下式計算出[14]：

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad \text{Eq.(4-1)}$$

其中， $h$ 、 $k$ 、 $T$  和  $m_n^*$  分別為普朗克常數、波茲曼常數、絕對溫度，以及電子在特定材料導電帶中的等效質量，當材料內部的自由電子濃度超過  $N_c$  時，費米能量  $E_f$  會高過於導電帶底部的能量  $E_c$ ，此時導電帶在能量介於  $E_c$  和  $E_f$  之間的能態會全部被佔據，形成 N 型簡併半導體(N-type degenerate

semiconductor)，如圖 4-1 所示。

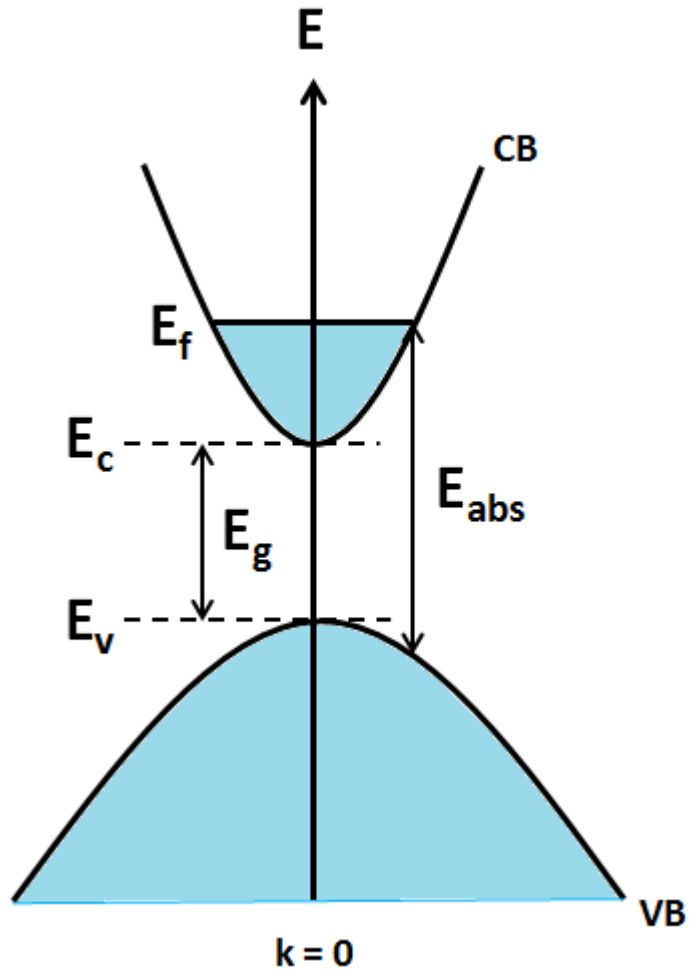


圖 4-1 N 型簡併半導體能帶圖

假設氮化銦鎵材料其電子的等效質量隨銦組成呈線性關係[15]，且由 Ref.[1] 得知電子在氮化銦和氮化鎵中的等效質量分別為  $0.068 m_0$  和  $0.21 m_0$ ，因此電子在氮化銦鎵材料中的等效質量可由下式計算出：

$$m_n^*(x) = 0.068m_0 \cdot x + 0.21m_0 \cdot (1-x) \quad \text{Eq.(4-2)}$$

以我們的樣品最低銦組成 15% 為例，由 Eq.(4-2) 計算出的等效質量約為 0.19  $m_0$ ，且本團隊的光學量測系統溫度最低可降至 19 K，將這些數值代入 Eq.(4-1) 可得到銦組成 15% 時的  $N_c$  值為  $3.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，而氮化銦鎵材料的自由電子濃度普遍在  $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  的範圍內，已經高於我們所算出的  $N_c$  值，且隨銦組成增加電子的等效質量會降低，故  $N_c$  值也會隨銦組成增加而降低，我們認為在本論文研究中的樣品應該都是 N 型簡併的情況。由圖 4-1 可發現，在 N 型簡併半導體中，光子的吸收只能發生在費米能量以上的位置，故此時量測到的吸收邊緣  $E_{abs}$  會大於能隙值  $E_g$ ，此現象稱為 Burstein-Moss effect，而  $E_{abs}$  與  $E_g$  的差值即為 Burstein-Moss shift。假設在費米能量以下的能態全部被電子佔據，我們可以藉由計算導電帶中  $E_c$  到  $E_f$  的能態總數得到電子濃度與 Burstein-Moss shift 的關係[16]。在導電帶中其能態密度如下式所示：

$$g_c(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \quad \text{Eq.(4-3)}$$

因為包立不相容原理(Pauli exclusion principle)的關係，一個能態只能讓一個電子佔據，故能量介於  $E$  到  $E+dE$  之間的總電子濃度等於其總能態密

度：

$$n(E)dE = g_c(E)dE \quad \text{Eq.(4-4)}$$

故能量介於  $E_c$  到  $E_f$  之間的總電子濃度可由下式計算：

$$N = \int_{E_c}^{E_f} n(E)dE = \int_{E_c}^{E_f} g_c(E)dE = \frac{8\pi(2m_n^*)^{3/2}}{3h^3} (E_f - E_c)^{3/2} \quad \text{Eq.(4-5)}$$

則 Burstein-Moss shift 和電子濃度的關係為：

$$\Delta E_{BM} = E_f - E_c = \frac{h^2}{8\pi^2 m_n^*} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad \text{Eq.(4-6)}$$

以電子濃度  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  為例，銦組成 20 – 30% 之氮化銦鎵薄膜其  $\Delta E_{BM}$  約為 20 meV 左右，相較於此組成範圍普遍之史托克位移為 200 – 300 meV 要小得多，因此由吸收邊緣和發光峰值的差異還是可以看出位能波動的程。如圖 4-2 所示，在進行吸收光譜的實驗時，隨著激發光源能量  $h\nu$  的不同，電子會被激發到不同的態  $E_{ex}(h\nu)$  上，因此  $E_{ex}(h\nu)$  在圖中以帶狀圖呈現且  $E_{ex}(h\nu)$  一定會在費米能量以上；而吸收邊緣  $E_{abs}$  代表了費米能量的平均值  $E_{f(ave)}$  與價電帶位能波動平均值  $E_{v(ave)}$  的差；導電帶和價電帶位能波動的平平均值差  $(E_{c(ave)} - E_{v(ave)})$  為平均能隙  $E_{g(ave)}$ ；發光峰值為導電帶和價電帶位能波



動最低點的能量差。因為費米能量的波動是伴隨著導電帶的位能波動在變化，故由吸收邊緣與發光峰值的差值(史托克位移)還是可以反應出位能波動的程度，可被視為判斷組成均勻性的依據。在氮化銦鎵樣品中，組成的波動存在尺度上的差異，K.P. O'Donnell 等人以能量散佈 X-ray 影像(energy dispersive X-ray imaging, EDX imaging)實驗來觀察氮化銦鎵薄膜其銦組成的空間分佈[17]，由該論文中可發現銦組成最高和最低點的間距約 3 – 4  $\mu\text{m}$ ; R. Fornari 等人利用 CL mapping 的方式探討氮化銦鎵樣品的發光波長隨空間分布的關係[18]，由其結果得知發光波長最長和最短的位置平均距離約 250 nm 左右，藉著上述的結果我們定義組成波動的尺度達到幾百奈米甚至幾個微米的情況為大範圍母體組成波動，當發光來自大範圍組成波動造成的位能最低點時，稱為母體發光(matrix emission)，由圖 4-2 可發現此時史托克位移較小；但若組成不均勻的情況更明顯時，會出現尺度約在幾十個奈米的局部富銦叢集[19, 20]，此時發光來源為這些局部的位能極低點，稱為叢集發光(cluster emission)，由圖 4-2 所示，此時史托克位移較大。因此雖然史托克位移的數值並非絕對的位能波動差值，但還是可以幫助我們了解此時樣品內部的位能波動狀況和發光來源。

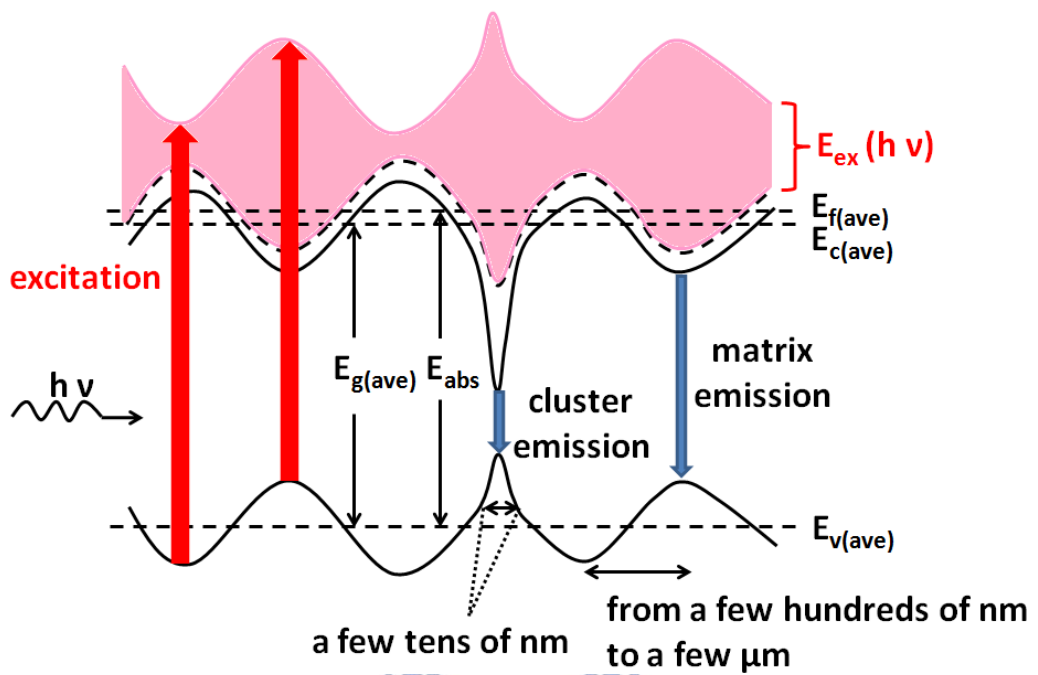


圖 4-2 氮化銦鎵材料之位能波動示意圖

## 4-2 吸收邊緣的決定

常用來量測吸收邊緣的方式有吸收光譜(absorption spectrum)、螢光激發光譜(photoluminescence excitation, PLE)，與調製光譜，而調製光譜又可分為光調製反射 (photomodulated reflectance, PR)、光調製穿透 (photomodulated transmission, PT)，以及非接觸式電場調製反射(contactless electroreflectance, CER)等。然而，對氮化銦鎵材料而言，因為組成不均勻而形成位能波動的關係會存在一些低能態的吸收，使得吸收光譜實驗所量得的吸收係數(absorption coefficient)譜線圖產生低能量的延伸尾巴，稱為 Urbach tail，如圖 4-3 所示[21]，此時很難決定出吸收邊緣的確切位置。

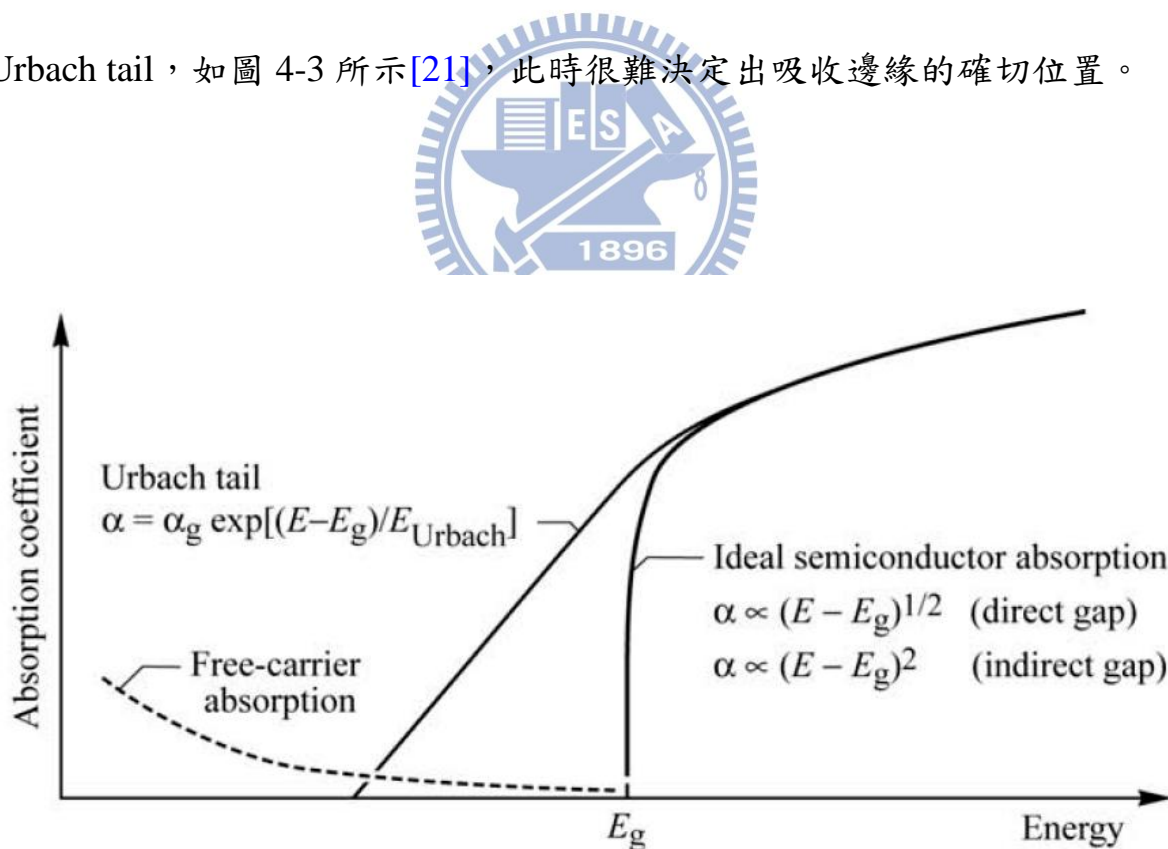


圖 4-3 存在 Urbach tail 的吸收係數譜線示意圖[21]

以螢光激發光譜而言，是將收光能量固定在樣品的發光峰值上，然後調變激發光的能量來觀察譜線的強度變化，通常以強度的最大值處[22]或是強度由上升到飽和的轉折點處[23]的能量定義為吸收邊緣，因為激發光能量大於或等於吸收邊緣時才會大幅地被樣品吸收而激發出載子。然而，影響螢光激發光譜強度的因素並非只有吸收的過程，若樣品有位能波動的情形，或是樣品中存在一些雜質或缺陷等，可能會造成不同的載子釋放機制或輻射復合的機率，而影響了吸收邊緣的判讀。

有鑑於此，我們認為獲得吸收邊緣較適當的方式是透過調製光譜量測，因為調製光譜量到的是經過光或電場的干擾下樣品反射率或穿透率相較於不受干擾時的變化( $\Delta R$  或  $\Delta T$ )，再對這些變化進行擬合而得到吸收邊緣的數值，其量測的結果主要與表面的平整度有關，較不受位能波動、雜質或缺陷的影響，從量測的結果所決定出的吸收邊緣較為準確。在本論文中，我們還未對樣品進行調製光譜的量測，因此我們先參考文獻的結果來計算樣品的吸收邊緣，計算的方式如下所述。

2002 年 J. Wu 等人成長了銦組成 50% 到 100%(InN)的氮化銦鎵薄膜，由吸收光譜的實驗獲得樣品的吸收邊緣[24]，加上 S. Pereira 等人[25]與 W. Shan 等人[26]於銦組成小於 50%的實驗結果，可得到全域組成的氮化銦鎵吸收邊緣  $E_{abs(In_xGa_{1-x}N)}$ ，其隨銦組成  $x$  的變化關係可藉由以下的彎曲方程式擬合而得：

$$E_{abs(In_xGa_{1-x}N)} = E_{abs(InN)} \cdot x + E_{abs(GaN)} \cdot (1-x) - b \cdot x \cdot (1-x) \quad \text{Eq.(4-7)}$$

上式中， $E_{abs(InN)}$  和  $E_{abs(GaN)}$  分別為氮化銦和氮化鎵的吸收邊緣值，在其論文中使用的數值分別為 0.77 eV 和 3.42 eV； $b$  為彎曲係數(bowing parameter)，由 Ref.[24] 可得其值為 1.43 eV。然而，因為氮化銦鎵薄膜和底下的氮化鎵緩衝層晶格不匹配的關係，會使氮化銦鎵薄膜受到  $a$  軸方向的壓縮應力而使吸收邊緣的值增加，因此彎曲係數的數值可能會因為應力的存在與否而有所改變。在 J. Wu 等人的論文內容中並未提及其樣品所受的應力狀況[24]；S. Pereira 等人[25] 以吸收光譜的量測得到吸收邊緣，再藉由拉塞福背向散射(Rutherford backscattering spectrometry, RBS) 實驗量測樣品的平均銦組成，因為樣品內特定原子的質量與此特定原子存在此樣品中的位置或深度會影響背向散射的  $\alpha$  粒子能量，藉由分析氮化銦鎵薄膜內的背向散射  $\alpha$  粒子能量可得知樣品的銦組成，此種量測並不會因為應力的不同而有所影響。得知樣品和應力無關的真正銦組成後，藉由 Vegard's law(Eq.(2-5)) 可得樣品不受應力時的  $c$  軸晶格常數  $c_0$ ，再由(0002)面的 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 可量得實際的  $c$  軸晶格常數  $c_{InGaN}$ ，因而得到縱向應力值：

$$\varepsilon_{zz}^{InGaN} = \frac{c_{InGaN} - c_0}{c_0} \quad \text{Eq.(4-8)}$$

他們假設三元氮化銦鎵其能隙隨應力的變化率和二元氮化鎵近似 ( $dE_g^{GaN}/d\varepsilon_{zz} = 15.4\text{eV}$ )，因而將實驗量得的吸收邊緣  $E_g^{abs}$  透過以下式子修正成不受應力時的吸收邊緣  $E_g^{rel}(InGaN)$ ：

$$E_g^{rel}(InGaN) \cong E_g^{abs} - \varepsilon_{zz}^{InGaN} \times \frac{dE_g^{GaN}}{d\varepsilon_{zz}} \quad \text{Eq.(4-9)}$$

修正過後的  $E_g^{rel}(InGaN)$  和銦組成  $x$  的變化關係藉由彎曲方程式擬合後的彎曲係數值為 Ref.[24] 所得的 1.43 eV；但 W. Shan 等人[26] 利用光調製穿透實驗量得樣品的吸收邊緣，銦組成一樣藉由拉塞福背向散射實驗獲得，他們發現吸收邊緣隨銦組成的變化曲線和 M. D. McCluskey 等人[27] 的曲線接近，而 Ref.[27] 中的樣品其量測到的  $a$  軸晶格常數等於底下的氮化鎵  $a$  軸晶格常數，顯示其應力並未釋放，故 W. Shan 等人[26] 認為他們自己的樣品是存在應力的，在未經過修正的情形下其吸收邊緣隨銦組成的變化曲線符合彎曲係數值為 1.43 eV 的結果。

另一方面，R. Kudrawiec 等人於 2009 年的研究中發現[28]，在他們成長的一系列樣品中(銦組成介於 14% 到 36%)，經由 X-ray 繞射倒置空間圖 (XRD reciprocal space map, RSM) 的量測可知其應力並沒有完全釋放。在藉由非接觸式電場調製反射實驗所測出之樣品吸收邊緣還沒有經過應力校正的狀況下，由能隙彎曲方程式擬合所得的彎曲係數為  $1.4 \pm 0.2$  eV，和

W. Shan 等人的結果[26]近似；然而，考量到吸收峰值會受到應力的影響，他們藉由以下幾個式子對吸收邊緣進行修正：

$$E_g = E_g(\varepsilon = 0) + \delta E_g(\varepsilon = \varepsilon') \quad \text{Eq.(4-10a)}$$

$$\delta E_g = \delta E_c + \delta E_A \quad \text{Eq.(4-10b)}$$

$$\delta E_c = (a_z^c - a_t^c \frac{C_{33}}{C_{13}}) \varepsilon' \quad \text{Eq.(4-10c)}$$

$$\delta E_A = (D_1 - D_2 \frac{C_{33}}{C_{13}}) \varepsilon' + (D_3 - D_4 \frac{C_{33}}{C_{13}}) \varepsilon' \quad \text{Eq.(4-10d)}$$


其中， $\delta E_c$  和  $\delta E_A$  分別為導電帶與價電帶受到應力後其能帶的偏移量， $a_z^c$  和  $a_t^c$  為等向性形變位能(hydrostatic deformation potential)，而  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$  和  $D_4$  為非等向性形變位能(shear deformation potential)， $C_{33}$  和  $C_{13}$  為彈力常數(elastic constant)， $\varepsilon'$  為縱向應力。在吸收邊緣經過應力校正後，彎曲係數的值變成  $2.1 \pm 0.3$  eV，和 S. Pereira 等人的結果[25]不符，可能的原因為吸收邊緣量測的方法不同。W. Shan 等人[26]和 R. Kudrawiec[28]等人都是以調製光譜的方式量測吸收邊緣，但 S. Pereira 等人[25]是以吸收光譜的方式量測吸收邊緣，如同先前的推論，由吸收光譜決定出的吸收邊緣含有較多的不確定性，此外，如同先前的討論，若其樣品的背景載子濃度過高，會造成導電帶底部被電子佔據，其費米能階高於導電帶底部，形成 N 型簡併半導體，只有更高的能階能夠吸收載子，此時由吸收係數譜線擬合所量到

的吸收邊緣會大於其本質能隙。因此，有可能 S. Pereira 等人[25]所得到的吸收邊緣會比其他團隊量到的還要大，當減去應力造成的吸收邊緣偏移後反而和其他團隊未修正的吸收邊緣相當，故其應力修正後的彎曲係數值還是 1.43 eV。2011 年 S. T. Liu 等人對全域組成氮化鈮鎳薄膜進行吸收光譜實驗，將量測到的吸收邊緣扣除掉應力和 Burstein-Moss effect 造成的偏移量後，修正後的吸收邊緣隨鈮組成的變化曲線由彎曲方程式擬合後得到彎曲係數值為  $1.9 \pm 0.1$  eV，而未修正時的彎曲係數值為  $1.3 \pm 0.1$  eV[29]，和 R. Kudrawiec 等人[28]的結果接近。如同先前的討論，以調製光譜量得的吸收邊緣較為準確，且 R. Kudrawiec 等人[28]的論文中有利用 X-ray 繞射倒置空間圖的實驗結果證實應力釋放的程度，因此本論文採用其結果，認為在樣品保有應力或只有部分應力釋放的情況下，其彎曲係數值為 1.4 eV；若應力已完全釋放，其彎曲係數值為 2.1 eV。然而，本論文研究中的樣品皆未進行過 X-ray 繞射倒置空間圖的量測，所以尚無法判斷其真實的應力狀態，但考慮到我們的樣品組成範圍和厚度都與 R. Kudrawiec 等人[28]或 S. T. Liu 等人[29]在鈮組成 50% 以下的樣品狀況相當，故其應力應該是處於部分釋放的情形，彎曲係數值應該用 1.4 eV。

如同 2-1 節所述，經由(0002)面的 X-ray  $\theta$ - $2\theta$  scan，我們可以獲得各系列樣品的鈮組成，但一般而言，因為氮化鈮鎳材料容易發生相分離的關係[4]，其內部組成的分佈是不均勻的，由於 X-ray 光束的直徑約為 1 mm，



穿隧的深度也超過 1  $\mu\text{m}$ ，因此一般由(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 繞射所呈現的是較巨觀且平均的結果，其繞射峰值計算出的是整個母體(matrix)之銦組成的平均值，而不是局部富銦區域的組成，而彎曲方程式(Eq.(4-7))代表的正是整個母體的平均吸收邊緣與平均組成的關係，所以我們可以將由(0002)面的 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 所獲得的銦組成代入 Eq.(4-7)，而氮化銦和氮化鎵的吸收邊緣值，由 Ref.[1]可得其在低溫下的數值分別為 0.69 eV 和 3.51 eV，彎曲係數值則代 1.4 eV，由以上參數可算出樣品的吸收邊緣  $E_{abs}$ ；而經由光激螢光光譜的量測可以獲得各系列樣品發光峰值的能量  $E_{PL}$ 。將吸收邊緣  $E_{abs}$  和發光峰值的能量  $E_{PL}$  兩者相減即得到史托克位移  $\Delta E$ ，如下式所述：



$$\Delta E = E_{abs} - E_{PL}$$

Eq.(4-11)

圖 4-4 是文獻上 MOCVD[30 - 33]和 MBE[24, 34]的樣品其史托克位移隨著銦組成的變化圖。其中 Ref.[33, 34]因為沒有吸收邊緣的實驗值，所以其吸收邊緣在此以 Eq.(4-7)計算而得，且在 Ref.[33]與 Ref.[34]中並沒有 X-ray 繞射倒置空間圖的量測結果，故我們假設其樣品的應力一樣只有部分釋放，所以彎曲係數值是以 1.4 eV 代入。由圖中可發現，不論樣品是 MOCVD 或 MBE 成長，其史托克位移的變化大致上遵循類似的曲線，其趨勢為當銦組成小於 0.5，史托克位移會隨著銦組成的增加而增加；當銦組成大於 0.5，史托克位移隨著銦組成的增加而減少。史托克位移是衡量樣品

組成均勻性的一項依據，根據 1996 年時 G. B. Stringfellow[4]教授的預測，確實越接近中間組成，相分離的情況會越顯著，因此史托克位移的變化結果是符合預期的。以下論文內容我們分析了各種磊晶參數對史托克位移的影響，並且將我們的結果與文獻的數值做比較。

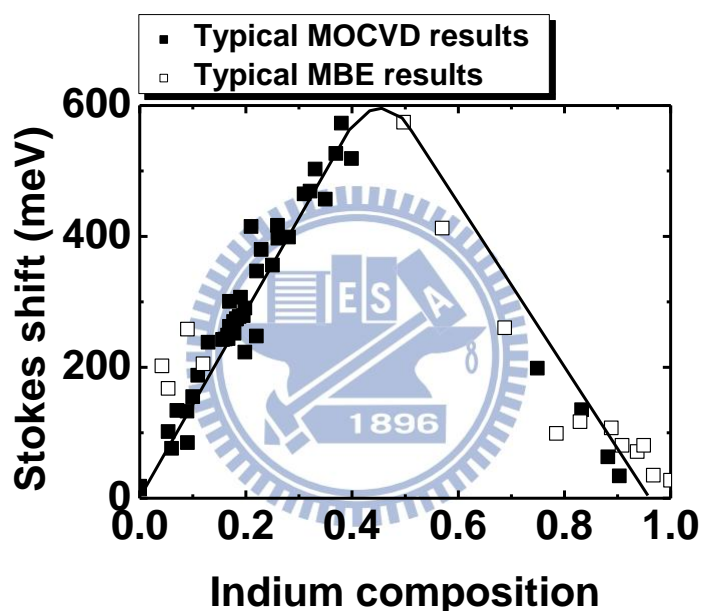


圖 4-4 文獻上史托克位移隨銦組成的變化圖

### 4-3 調變基板溫度系列

圖 4-5 為此系列樣品的(0002)面 X-ray  $\theta$ - $2\theta$  scan 譜圖，我們發現在基板溫度為 650 和 675°C 時，會出現兩個繞射峰值，其餘樣品則只有單一繞射峰值。我們推測兩個繞射峰值是來自於樣品內部的應力層(strain layer)和部分鬆弛層(partial relax layer)或完全鬆弛層(fully relax layer)，因為組成越低的情況下其應力釋放的臨界厚度會增加[7]，導致其出現殘留的應力層之繞射訊號。圖 4-6 則為此系列樣品的低溫光激螢光譜圖，基板溫度為 650 和 675°C 時分別出現低能量側的突起和兩個發光峰值，亦是因為應力層和鬆弛層所造成之訊號。因大部分樣品都只有鬆弛層的訊號，因此對於基板溫度為 650 和 675°C 的樣品，我們也以鬆弛層的鈾組成和發光峰值來和其他樣品比較史托克位移。在此系列，基板溫度分別為 600、625、650，以及 675°C 的樣品，其對應的鈾組成分別為 0.29、0.24、0.24，以及 0.18。圖 4-7 為其史托克位移隨鈾組成的變化圖。由圖中可以發現，就相近的鈾組成而言，只有基板溫度為 675°C 的樣品和文獻上的史托克位移數值接近，基板溫度 650、625，和 600°C 的樣品，其史托克位移明顯低於文獻上的數值，而一般利用有機金屬化學氣相沉積所成長的氮化鈾鎔薄膜，其基板溫度為 700-800°C，比起我們此系列樣品設定的基板溫度而言算是偏高的；此外，隨著我們的基板溫度由 675°C 降低至 600°C，史托克位移也呈現降低的趨勢，可見在低溫成長的情況可得到較低史托克位移的樣品。2006 年 E.

Iliopoulos 等人用 MBE 成長了銦組成 0.42 到 1(InN)的氮化銦鎵薄膜，由 X-ray 繞射的結果發現所有樣品都是單一繞射峰值，顯示出沒有相分離的發生[35]。他們於該論文研究中提及，沒有出現理論預測在熱平衡條件下發生相分離的原因，除了因為 MBE 長晶是偏離熱平衡的狀態以外，低長晶溫度也是一個要點。在該研究中，其長晶溫度介於 400 到 435°C，比起一般 MBE 成長銦組成 0.5 到 1 的長晶溫度為 470°C 到 570°C 而言，明顯偏低。他們認為在低溫情況下，原子的移動能力會降低，原子被凍結住 (frozen-in)的結果導致其無法聚集而形成相分離。我們認為在本論文研究中，基板溫度低於 675°C 時也會出現此凍結效應，使得其史托克位移偏低。利用低基板溫度的方法，我們可以成長出組成在 0.2 和 0.3 之間，史托克位移低於 50 meV 的氮化銦鎵薄膜。



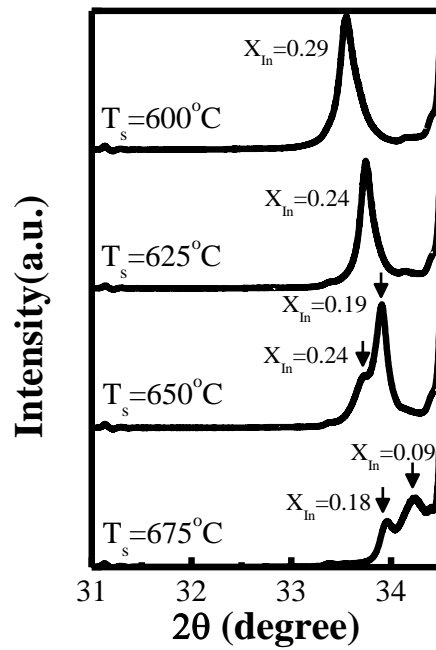


圖 4-5 調變基板溫度系列之(0002)面 X-ray  $\theta$ - $2\theta$  scan 譜圖

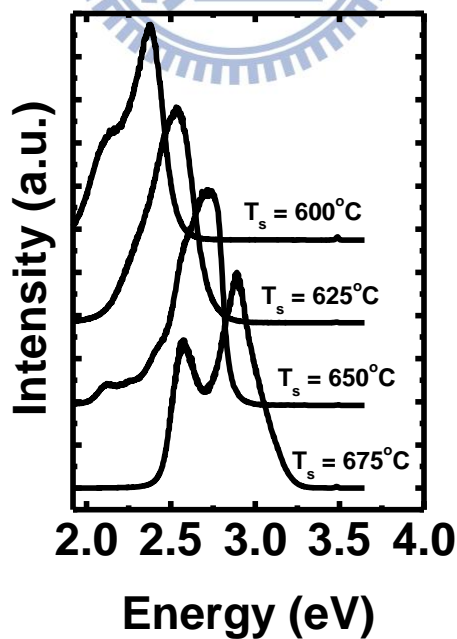


圖 4-6 調變基板溫度系列之低溫光激發光譜圖

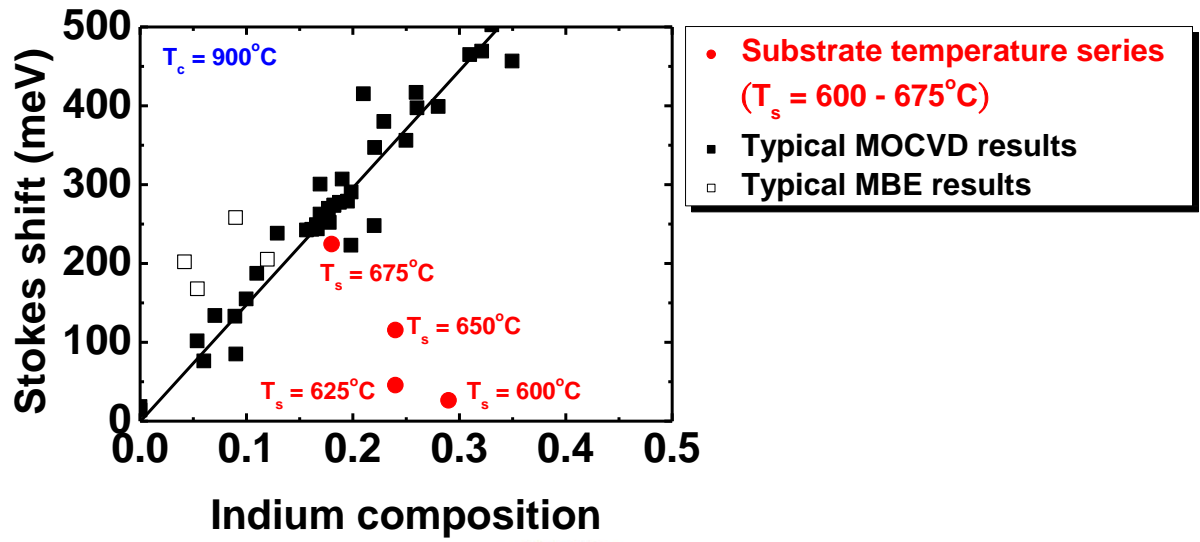


圖 4-7 調變基板溫度系列之史托克位移變化圖



#### 4-4 調變上蓋板溫度系列

3-1 節提到本研究之磊晶系統的特色為擁有雙加熱系統，除了基板的加熱源外，還有上蓋板加熱源。為了瞭解上蓋板加熱源對史托克位移的影響，我們在基板溫度固定為  $625^{\circ}\text{C}$  的情況下，調變上蓋板溫度  $700$ 、 $750$ 、 $800$ 、 $850$ 、 $900$  以及  $950^{\circ}\text{C}$ ，其對應的銦組成分別為  $0.46$ 、 $0.42$ 、 $0.43$ 、 $0.34$ 、 $0.30$  以及  $0.15$ 。圖 4-8 和圖 4-9 分別為此系列樣品的(0002)面 X-ray  $\theta$ - $2\theta$  scan 譜圖及低溫光激螢光譜圖，上蓋板溫度為  $950^{\circ}\text{C}$  的樣品其光激螢光譜線出現兩個峰值，推測亦是應力層與鬆弛層的結果，在此一樣以鬆弛層的訊號來和其餘樣品比較。圖 4-10 為此系列樣品的史托克位移變化圖。由圖中可發現，當上蓋板溫度為  $950^{\circ}\text{C}$  時，即使銦組成較低，史托克位移還是明顯偏高，推測是因為過高的上蓋板溫度也會增加原子的移動能力，使銦原子較容易聚集，或者因為高溫寄生反應(parasitic reaction)導致一些奈米尺寸的粒子(nanoparticles)溶入樣品中。而上蓋板溫度由  $900^{\circ}\text{C}$  降至  $750^{\circ}\text{C}$  時，史托克位移呈現增加的趨勢，此現象可能和銦組成的增加有關，而史托克位移隨銦組成增加的速率低於文獻的結果，應該是因為我們在較低的基板溫度成長所導致。值得注意的是，當上蓋板溫度繼續降低至  $700^{\circ}\text{C}$ ，其組成增加至  $0.46$ ，但史托克位移卻反而下降。我們推測可能的原因有三種：第一，上蓋板溫度降低可能如同基板溫度降低一樣，會降低原子在表面的移動能力，而抑制相分離的發生，因為上蓋板也是一個加熱源；第二，此

時樣品接近中間鋼組成區域，可能是史托克位移由上升轉為下降的轉折處；

第三，當上蓋板溫度降低以後，會降低氮的分解率，等於是降低了有效的五三比(effective V/III ratio)，有可能是因為有效五三比的變化而導致此結果。

然而，若是因為上蓋板溫度影響原子的移動能力，那麼從 950°C 降至 700°C 的過程，史托克位移應當一直下降，和我們的結果不符，所以第一個原因可以排除。接著，為了驗證五三比是否真的對史托克位移有所影響，我們成長了調變五三比系列的樣品，並探討其和史托克位移的關係。





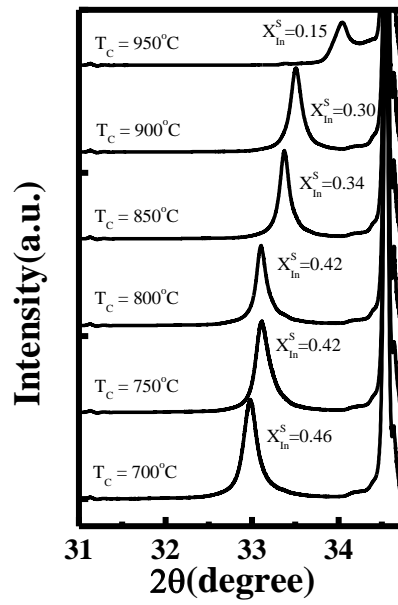


圖 4-8 調變上蓋板溫度系列之(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 譜圖

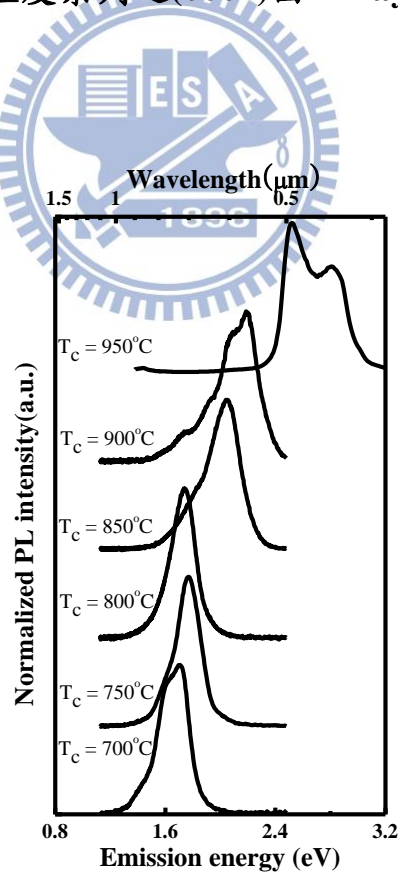


圖 4-9 調變上蓋板溫度系列之低溫光激發光譜圖

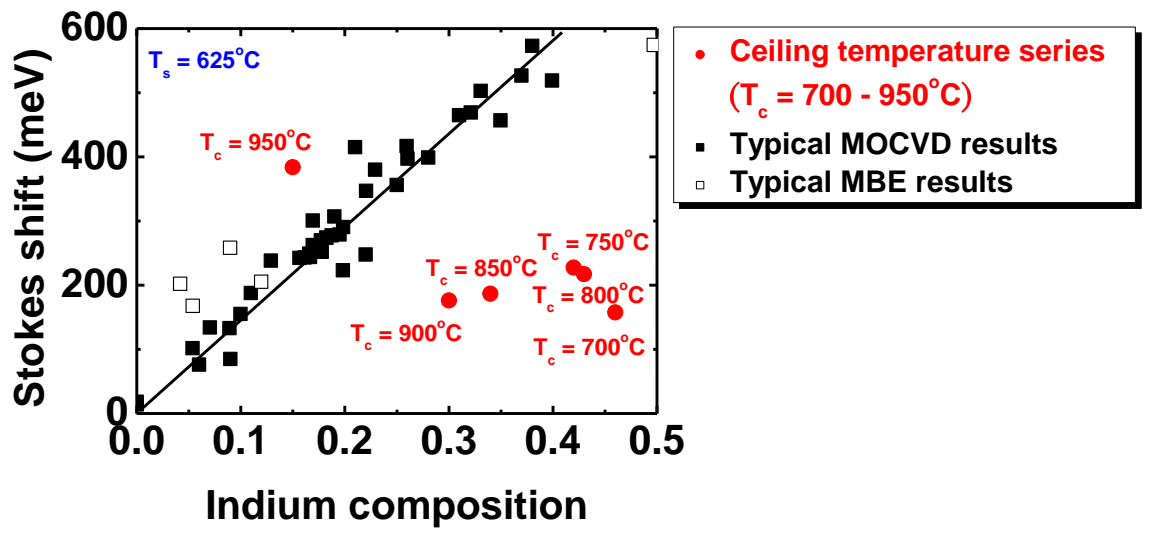


圖 4-10 調變上蓋板溫度系列之史托克位移變化圖



## 4-5 調變五三比系列

為了探討是否為五三比影響了史托克位移，我們在固定基板溫度為 625°C，上蓋板溫度為 800°C 的條件下，將五三比由 17650 調降至 15520 與 13540，其對應的銦組成為 0.42、0.40 以及 0.40。圖 4-11 和圖 4-12 分別為此系列樣品的(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 譜圖及低溫光激螢光譜圖，而圖 4-13 為本系列樣品的史托克位移變化圖。由圖 4-13 中可發現，五三比由 17650 降至 13540，史托克位移由 237 meV 降至 187 meV，其下降量為 50 meV，而上蓋板溫度從 750°C 降至 700°C，史托克位移由 227 meV 降至 157 meV，其下降量為 70 meV，兩者下降量接近，且銦組成都介於 0.40 到 0.46 之間，所以我們認為史托克位移下降的主要原因應該是因為五三比的下降。

2001 年 N. Grandjean 等人利用分子束磊晶法成長銦組成 13% 的氮化銦鎵薄膜，他們發現隨著氮流量的增加，樣品由二維成長轉為三維成長的臨界面厚度的發生會延遲，推測是氮分解產生的氮原子或是  $NH_x$  的自由基產生了界面活化的效應(surfactant effect)[36]。而 2004 年，R. A. Oliver 等人用有機金屬化學氣相沉積成長氮化銦鎵薄膜時也發現，當氮流量由 1 slm 增加至 10 slm 時，樣品表面會由螺旋狀結構(spiral mounds)漸漸轉變為階梯式結構(step-flow mode)，顯示其成長模式由三維轉為二維[37]。因此我們推測，當上蓋板溫度上升或是五三比增加時，分解出來的氮原子或是  $NH_x$  的自由基數量也增加，其界面活化效應增加了三族原子在表面的擴散長度

(diffusion length)，增加了鈮原子彼此碰觸而聚集的機會，導致鈮組成更不  
均勻，而使史托克位移增加。



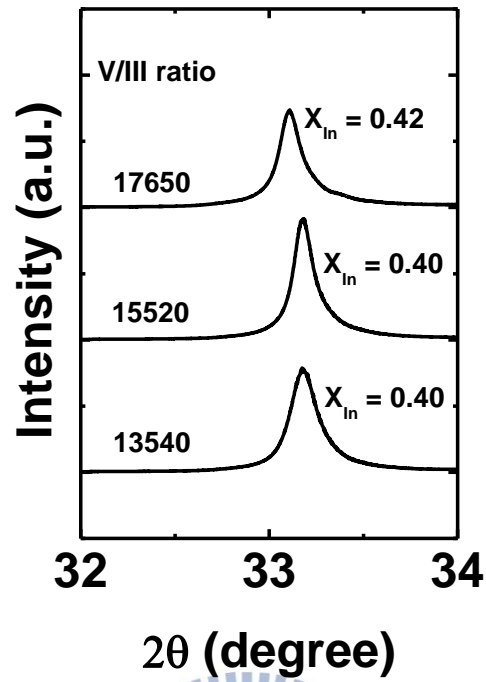


圖 4-11 調變五三比系列之(0002)面 X-ray  $\theta$ - $2\theta$  scan 譜圖

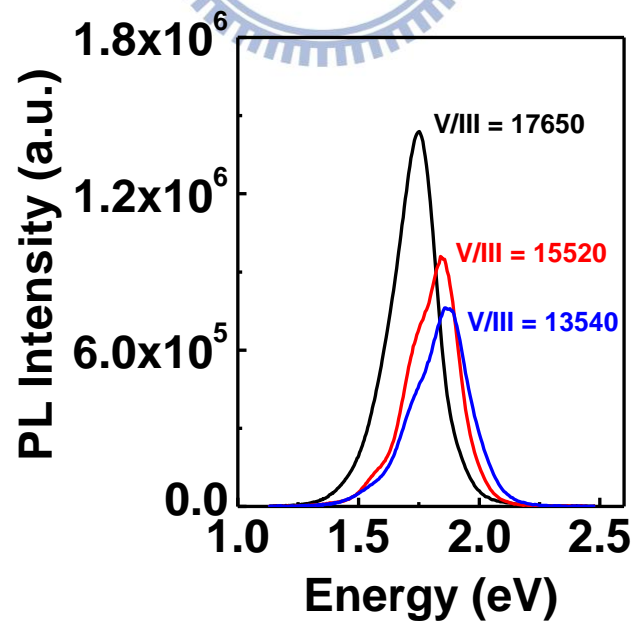


圖 4-12 調變五三比系列之低溫光激發光譜圖

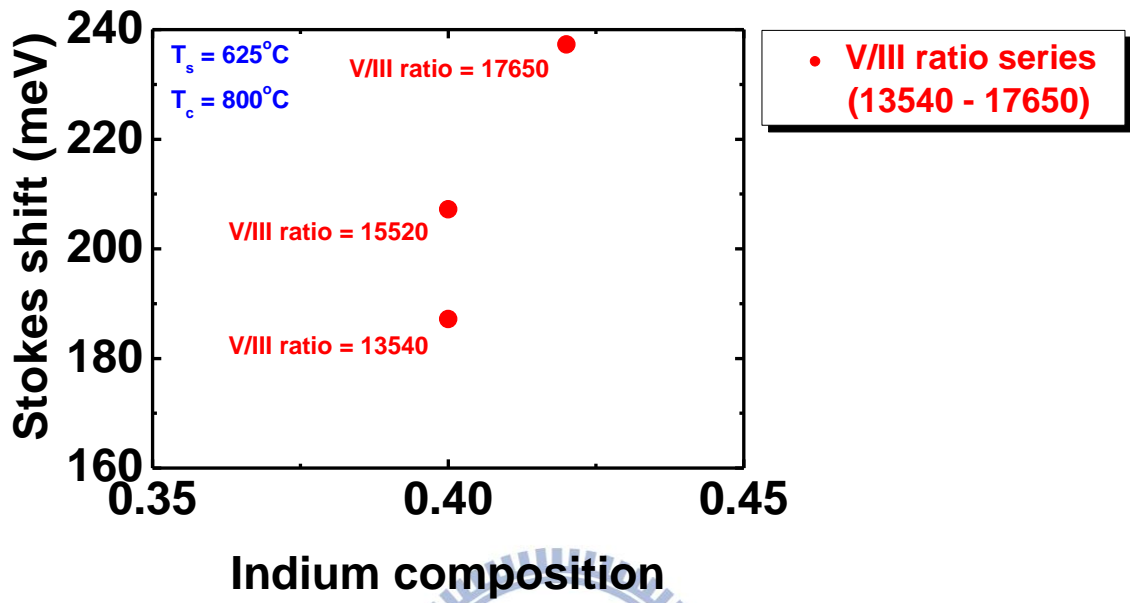


圖 4-13 調變五三比系列之史托克位移變化圖

## 4-6 不同史托克位移之發光來源分析

除了探討不同長晶參數對史托克位移的影響外，令人好奇的是，高史托克位移和低史托克位移的樣品，其發光來源是否不同？我們發現 2003 年時，F. A. Ponce 等人成長銦組成超過 0.08 的氮化銦鎵薄膜時，於陰極激發光(cathodoluminescence, CL)譜線會出現兩個峰值，低能量峰值對應的史托克位移和文獻上大多數團隊的結果相近，但高能量峰值對應的史托克位移明顯偏低，他們進一步做了 CL mapping 的實驗發現，低能量峰值主要來自富銦叢集(In-rich cluster)，而高能量的主峰值則是來自於塊材母體(matrix)的發光 [38]。我們將該篇論文研究中的數據和我們的結果做比較，如圖 4-14，由圖中可發現，對應富銦叢集發光的史托克位移和一般 MOCVD 與 MBE 的數值接近；而對應母體發光的史托克位移則是和本論文研究中的數值接近。因此我們推測，本論文中的樣品，其發光來源主要是大範圍母體的組成波動；而一般文獻上史托克位移較大的樣品，其發光源自於位能較低的富銦叢集，示意圖為圖 4-2。

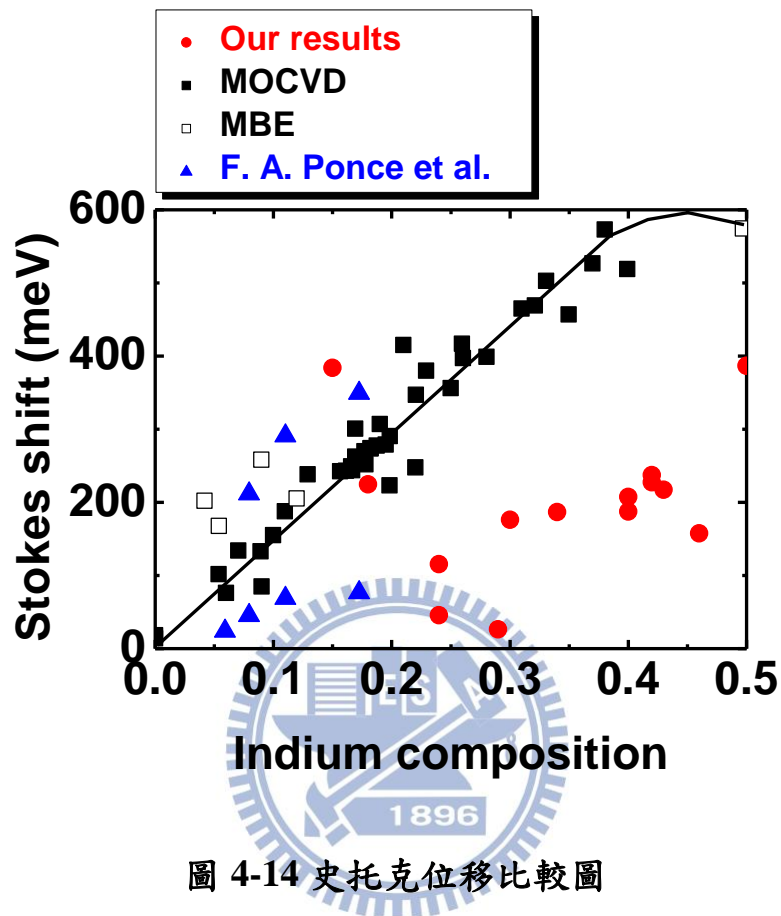


圖 4-14 史托克位移比較圖

為了驗證上述的假設，我們對樣品的(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 譜線進行分析。由於 X-ray 光束的直徑約為 1 mm，穿隧的深度也超過 1  $\mu\text{m}$ ，因此一般由(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 繞射所呈現的是較巨觀且平均的結果，其譜線半高寬(full width at half maximum, FWHM)所反映的是大範圍母體組成的波動，尺寸由原子尺度到 100 nm 的富銻叢集，其造成的組成不均勻無法由(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 解析出，即使有出現繞射峰值，其強度



也會比母體所造成的繞射峰值要弱很多。如圖 4-15 所示，由(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 的繞射峰值角度，利用 2-1 節提過的方法，我們可以計算出樣品的平均組成  $X_{ave}$ ，且由譜線半高寬兩側所對應的角度，可分別算出母體組成波動的最大值  $X_{max}$  與最小值  $X_{min}$ ，而組成波動大小的指標  $\Delta X$ ，可由下式計算出：

$$\Delta X = X_{max} - X_{min} \quad \text{Eq.(4-12)}$$

此外，將  $X_{max}$  代入彎曲方程式(Eq.(4-7))可計算出母體中因位能波動所造成的吸收邊緣最小值，如下式所述：

$$E_{abs(min)} = E_{abs(InN)} \cdot X_{max} + E_{abs(GaN)} \cdot (1 - X_{max}) - b \cdot X_{max} \cdot (1 - X_{max}) \quad \text{Eq.(4-13)}$$

Eq.(4-13)中， $E_{abs(InN)}$  和  $E_{abs(GaN)}$  分別為氮化銦和氮化鎵的吸收邊緣值，由 [Ref.\[1\]](#) 可得其在低溫下的數值分別為 0.69 eV 和 3.51 eV； $b$  為彎曲係數 (bowing parameter)，由 [Ref.\[28\]](#) 可得其值為 1.4 eV。我們將計算後的結果繪製為圖 4-16，由圖中可發現，大部分樣品的  $E_{PL}$  值都很接近  $E_{abs(min)}$  的值，有些樣品的  $E_{PL}$  值甚至幾乎與  $E_{abs(min)}$  的值重疊，顯示其發光來源確實為大範圍母體的組成波動。值得一提的是，我們以調變基板溫度系列  $T_s = 625^\circ C$  的樣品為例，圖 4-17 和圖 4-18 分別為該樣品的(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 譜

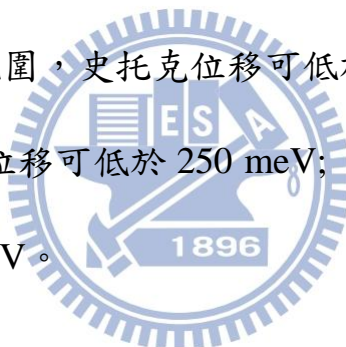
圖及低溫光激螢光譜圖，由圖 4-17(a)可發現縱軸為 linear scale 時，在  $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{N}$  繞射峰值的左側雖有些微凸起但還不明顯；然而，由圖 4-17(b)可發現將縱軸改為 log scale 時，在  $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{N}$  繞射峰值的左側約  $33.44^\circ$  附近出現較明顯的 shoulder，如圖中箭頭所示。此外，圖 4-18(a)顯示當縱軸為 linear scale 時，其光激螢光譜線只有單一繞射峰值；圖 4-18(b)顯示當縱軸改為 log scale 時，在  $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{N}$  發光峰值的低能量側約 2.3 eV 處出現 shoulder，如箭頭所示。造成這些 shoulder 的原因有可能是銦組成較高的叢集，因此有可能叢集還是存在於我們的樣品中，只是其發光強度相較於母體的發光強度要弱得多，會形成此狀況有可能的原因是大部分載子還未到達叢集以前就已經發生輻射復合的反應。以銦組成 20 - 30% 的氮化銦鎵樣品為例，在低溫時載子的擴散長度(carrier diffusion length)為 60 - 200 nm[19, 39]，而一般氮化銦鎵材料的叢集面密度大約在  $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [15, 20]，故叢集和叢集之中心點間距最多 10 nm，即使是擴散長度只有 60 nm 的情況，載子還是能夠到達叢集中心進行復合發光。假設我們的樣品中載子的擴散長度也是 60 nm，此時叢集和叢集之中心點間距應該要大於 60 nm，其主要的發光來源才不會是叢集。我們假設叢集和叢集之中心點間距為 100 nm 來估算，那麼叢集的面密度將只有  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，比起一般的情況要少得多，考慮文獻中大部分叢集尺度為幾十奈米[19, 20]，我們假設叢集為平均直徑為 50 nm 的球體，因此叢集的總體積比樣品的總體積小了約一個數

量級，而由圖 4-17(b)可發現 shoulder 的強度和  $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{N}$  主繞射峰值的強度比起來也弱了一個數量級左右，其結果是吻合的。因此，我們認為在本論文研究的樣品中，其主要發光來源不是叢集的原因是叢集密度太低的緣故。

若以圖 4-2 來說明我們的樣品之位能波動的狀況，圖 4-18(b)中  $\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{N}$  主發光峰值 (2.53 eV) 即為 matrix emission，而低能量的 shoulder (2.3 eV) 即為 cluster emission，兩者差距為 230 meV。當我們分別針對 matrix emission 或 cluster emission 的發光能量進行螢光激發光譜 (photoluminescence excitation, PLE) 實驗時，量到的吸收邊緣應該要是相同的，都是費米能量的平均值  $E_{f(ave)}$  與價電帶位能波動平均值  $E_{v(ave)}$  的差，假設此吸收邊緣和我們用 Eq.(4-7) 算出的數值吻合，以銦組成 24% 而言吸收邊緣為 2.58 eV，對 matrix emission 而言其史托克位移是 50 meV，而對 cluster emission 而言其史托克位移為 280 meV，由此可以證實當史托克位移和一般團隊接近 (幾百個 meV) 時，發光來源應該是富銦叢集；若史托克位移只有幾十個 meV 時，發光來源為大範圍母體的組成波動。

由圖 4-16 還可發現，調變基板溫度系列  $T_s = 675^\circ\text{C}$ 、調變上蓋板溫度系列  $T_c = 950^\circ\text{C}$  的樣品，其組成分別為 0.18 與 0.15， $E_{PL}$  值卻有點偏離  $E_{abs(min)}$ ，如同之前的討論，高基板溫度造成原子移動能力增加，因此銦原子較容易聚集，可能產生了較大量的富銦叢集；高上蓋板溫度除了原子移

動能力增加以外，可能還因為寄生反應導致奈米粒子溶入。而調變三甲基錒流量系列的  $X_{ave} = 0.5$  和  $0.53$  的樣品， $E_{PL}$  值明顯偏離  $E_{abs(min)}$ ，這是因為接近中間組成容易發生相分離所導致。圖 4-16 中另一個可見的現象是組成波動指標  $\Delta X$ ，和史托克位移有相對應的關係，在史托克位移較低的範圍 ( $0.2 < X_{ave} < 0.5$ )， $\Delta X$  值呈現持平的趨勢，其數值落在 0.025 到 0.075 之間，和文獻的結果比起來算是偏低的[40]，這也呼應了我們的史托克位移較一般團隊的結果低的事實。如圖 4-19 所示，利用我們的雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統，我們可以成長出史托克位移較文獻結果低的樣品，在錒組成為 0.2 - 0.3 的範圍，史托克位移可低於 50 meV；而在錒組成為 0.3 - 0.5 的範圍，史托克位移可低於 250 meV；此外，錒組成 0.5 的樣品，其史托克位移只有 387 meV。



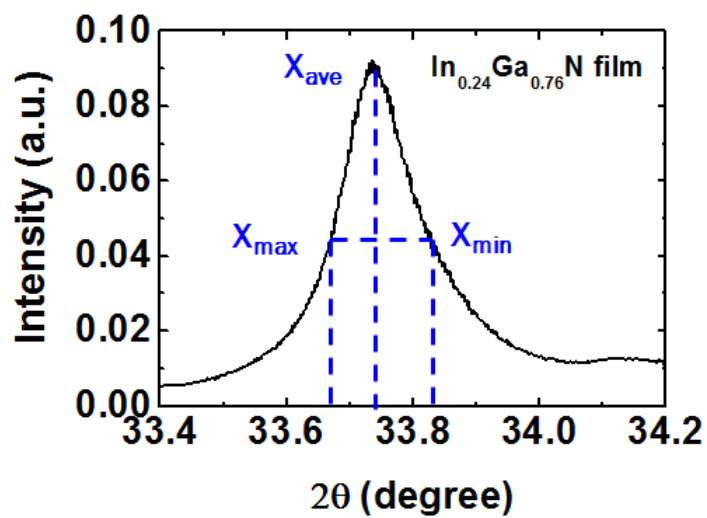


圖 4-15 組成波動分析示意圖

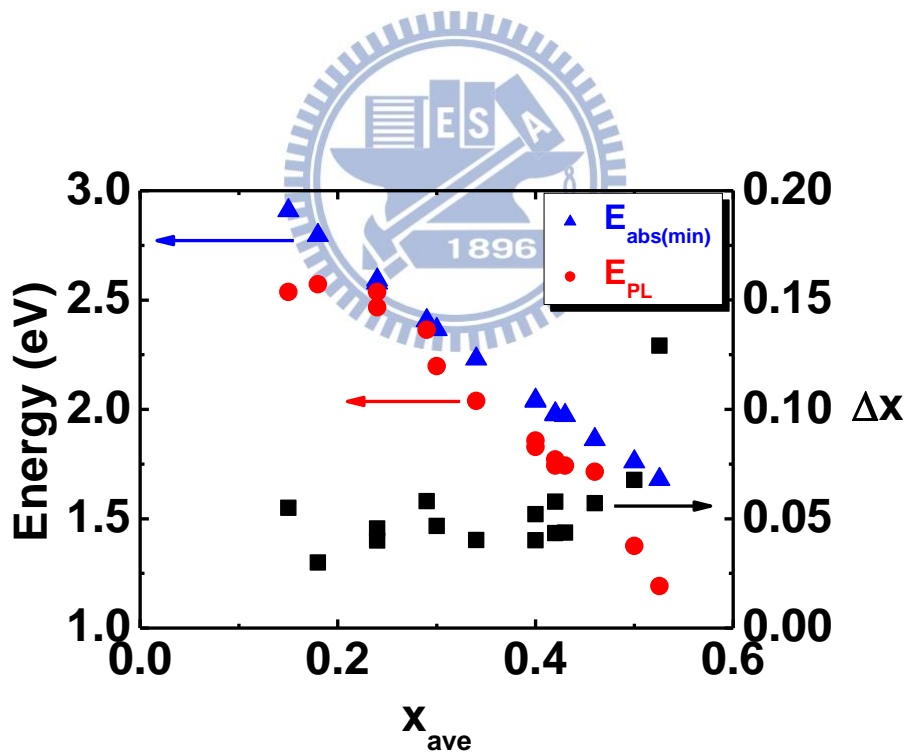
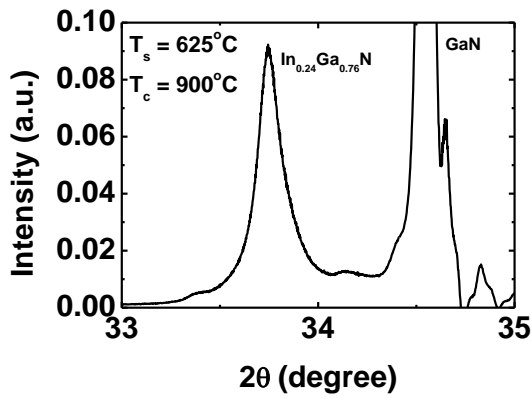
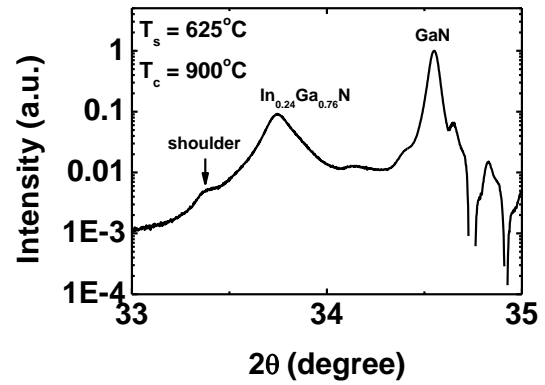


圖 4-16  $E_{\text{abs(min)}}$ 、 $E_{\text{PL}}$  與  $\Delta X$  變化圖



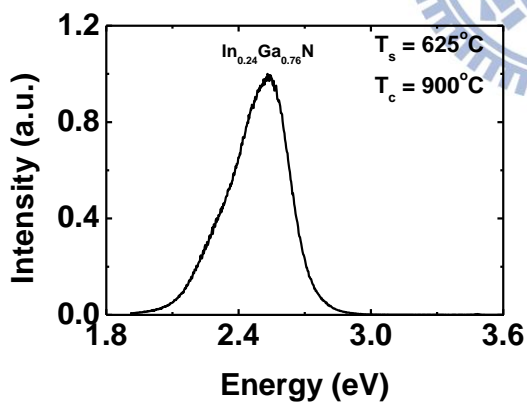
(a)



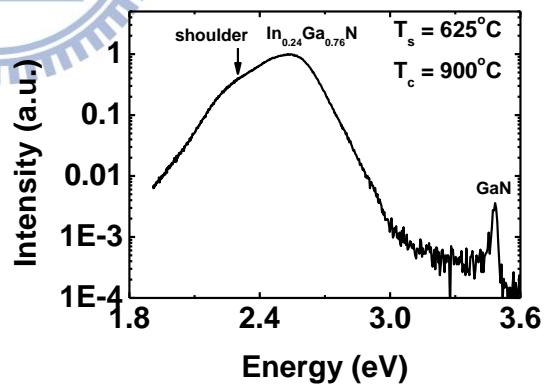
(b)

圖 4-17 調變基板溫度系列  $T_s = 625^\circ\text{C}$  樣品之(0002)面 X-ray  $\theta$ - $2\theta$  scan 譜圖

(a)縱軸為 linear scale;(b)縱軸為 log scale



(a)



(b)

圖 4-18 調變基板溫度系列  $T_s = 625^\circ\text{C}$  樣品之低溫光激發光譜圖 (a)縱軸為

linear scale;(b)縱軸為 log scale

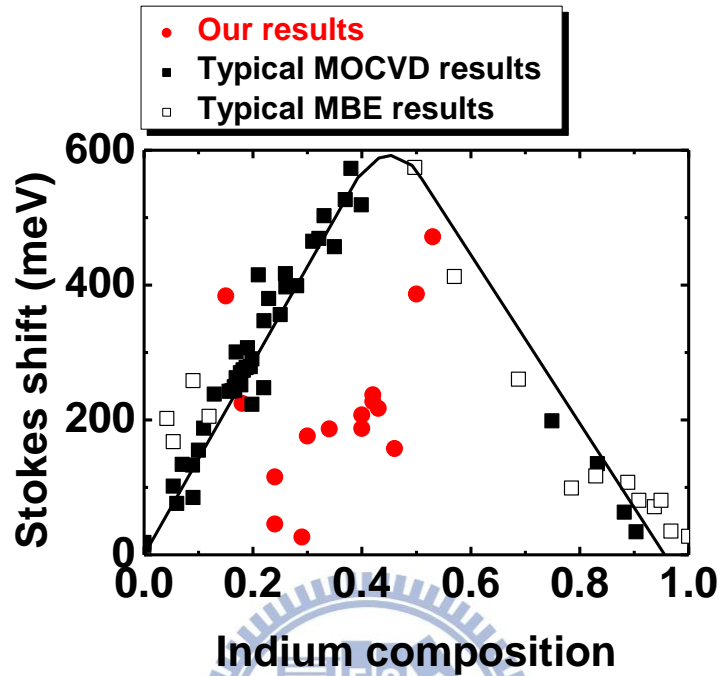


圖 4-19 本論文與文獻之史托克位移比較圖

除了上述的分析方法以外，若要直接由實驗的方法辨別我們樣品的發光來源為大範圍母體的組成波動或是富銦叢集，有以下幾種方式：

#### (一)空間解析

進行 CL mapping 實驗能夠使我們獲得樣品中發光強度與波長的空間分佈狀況，而這是最直接能證明是否有富銦叢集發光的實驗。一般而言，CL mapping 的解析度主要受到電子束的直徑、載子的產生體積(generation

volume)、少數載子的擴散長度(diffusion length)等因素的影響 [41]。電子束直徑可以小至 10 nm 左右；而載子的產生體積指的是當入射電子束打至樣品內部後，這些電子會和樣品內部的原子進行彈性散射和非彈性散射，所有電子的散射軌跡，可藉由 Monte Carlo 模擬計算出，這些軌跡的疊加會形成一特定的空間範圍，這個範圍是載子能被激發出來的最大體積，因此稱為產生體積或激發體積(excitation volume)。R. W. Martin 等人以直徑 10 nm，能量 6 keV 的電子束入射至厚度 250 nm，銦組成 20%的氮化銦鎵薄膜為條件，經由 Monte Carlo 模擬得到產生體積的平均直徑約 150 nm[42]; 另一方面，在氮化銦鎵材料中，由電子束激發出之少數載子的擴散長度，大約在幾十個奈米的數量級[19, 20]。雖然由上述內容可發現產生體積的尺寸比起電子束直徑和少數載子的擴散長度要大得多，但實際由實驗的結果可發現，CL mapping 的解析度主要還是等同於少數載子的擴散長度。S. Chichibu 等人對銦組成 20%的氮化銦鎵單一量子井進行 CL mapping 實驗，可以看到直徑介於 60 到 400 nm 的發光亮點，而其少數載子的擴散長度為 60 nm，和亮點的最小尺寸吻合[19]; 而 H. J. Chang 等人則是在銦組成 18.6%的氮化銦鎵薄膜之 CL mapping 看到直徑 10 到 100 nm 的發光亮點，和少數載子擴散長度 30 到 40 nm 的尺度相當接近[20]。CL mapping 的解析度會由少數載子擴散長度主導，可能是因為當電子束入射至樣品內部，經過不斷的散射後電子的能量會隨著遠離入射點而越來越小，所以被激發出的少



數載子濃度還是高度集中在一開始的入射點附近，這些少數載子的擴散長度決定了復合發光強度最強的區域大小。然而，因為解析度的問題，CL mapping 可以看到的是尺寸在幾十個奈米的富銦叢集，若是樣品內部有許多小至幾個奈米的富銦叢集則無法解析出，此時必須透過樣品的其他光學行為來分辨其是大範圍母體的組成波動或是富銦叢集發光。

## (二)改變激發功率的光學行為

Y. Narukawa 等人曾於銦組成 20% 的氮化銦鎵多重量子井發現其光激發光譜線出現了低能量與高能量的兩個峰值，他們認為低能量發光峰值來自量子井中的局部量子點結構，而高能量發光峰值則是量子井的訊號[43]。在改變雷射激發的能量密度( $I_{ex}$ , 0.05–5000 nJ/cm<sup>2</sup>)的光激發光實驗下，隨著激發能量密度的增加低能量峰值強度呈現  $I_{PL} \propto I_{ex}^{1.01}$  的變化關係，而高能量峰值強度則是呈現  $I_{PL} \propto I_{ex}^{1.14}$  的關係，可見低能量峰值的強度增加較為緩慢；此外，低能量峰值隨著激發能量密度的增加產生了將近 10 meV 的藍移，但高能量峰值幾乎沒有移動。會造成以上兩種現象是因為能帶填滿效應(band filling effect)比較容易在整體體積總和較小的侷限態(localized state)發生所導致。能帶填滿的效應，除了造成譜線的藍移外，也會導致譜線半高寬往高能量側不對稱地變寬[44]。而史托克位移的大小與能帶填滿效應的關係，可由 2000 年時 Y. Kawakami 等人的研究結果獲知[45]。他們

成長了矽摻雜且銦組成 10% 與未摻雜且銦組成 30% 的兩個雷射二極體結構，史托克位移分別為 10 meV 與 500 meV。兩個樣品在激發雷射的能量密度  $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  以上時都會產生受激發光(stimulated emission)，但史托克位移較大的樣品在激發的能量密度到達  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  時開始出現強度飽和的現象，並且有另一個更高能量的受激發光峰值出現，此峰值和吸收光譜實驗中的吸收邊緣相吻合，而史托克位移較小的樣品則沒有上述兩種現象，主要是因為史托克位移大的樣品一開始的受激發光峰值是來自富銦叢集，但這些叢集的體積總和遠小於整體主動層的體積，因此其能態的總數目也會小得多，激發的能量密度到達  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  時，此時所產生的載子數目已將叢集的能態都填滿，即使繼續增加激發能量密度(增加載子)，此時叢集的受激發光強度也不會再有顯著的增加，且因為過剩的載子開始往主動層的能態填補，因此出現了主動層的受激發光訊號。我們可以藉由觀察增加雷射激發功率時，樣品發光峰值是否藍移、半高寬變寬，或者強度是否飽和等現象來判斷樣品是否由富銦叢集發光。

### (三)光學吸收行為的解析

利用螢光激發光譜(photoluminescence excitation, PLE)實驗可以讓我們了解特定發光峰值的載子貢獻來源與樣品內部的吸收行為。2003 年 S. W. Feng 等人比較 200 nm 厚且銦組成 31% 的氮化銦鎳薄膜於退火前和退火後

的光學行為差異，發現退火前的史托克位移高達 1 eV，但退火後只剩 200 meV[22]。退火前後螢光激發光譜的主峰值幾乎沒有變化，顯示樣品的平均銦組成並沒有因為退火而改變，然而退火前的螢光激發光譜在能量小於主峰值時還有許多小峰值，這是因為樣品在退火前存在各種不同大小與銦組成的叢集，因位能不同而造成不同能量的吸收峰值。藉由螢光激發光譜實驗也可以幫助我們判斷是否存在各種不同位能的叢集，將載子吸收後釋放至更低位能的叢集進行輻射復合，而形成我們看到的主要螢光訊號。

#### (四)載子的時間解析

一般而言，如果有叢集的存在，載子會在三個維度上都被束縛住而形成所謂的侷限態；若是量子井則只有一個維度的束縛，而若是塊材(bulk)載子則不受束縛。這些束縛狀態的差異會反應在載子的衰退期(decay time)上。假設材料中存在低態的帶尾(band tail)，其態密度(density of state)正比於  $\exp(-E/E_0)$ ，則載子的衰退期隨著能量的變化  $\tau(E)$  可由以下式子描述[46]：

$$\tau(E) = \frac{\tau_{rad}}{1 + \exp[(E - E_{me})/E_0]} \quad \text{Eq.(4-14)}$$

其中  $\tau_{rad}$  為載子輻射復合的生命期(radiative recombination life time)， $E_0$  為

侷限能量(localization energy)，代表的是侷限態的平均位能深度， $E_{me}$  為遷移邊緣(mobility edge)，在此能量時載子輻射復合的生命期等於載子要側向傳遞到其他能態的時間。我們可以將實驗結果用 Eq.(4-14)擬合後比較  $E_{me}$  和樣品的主要發光峰值的大小關係，若發光峰值小於  $E_{me}$ ，表示載子主要是在受到三維束縛的侷限態復合發光，也就是富銦叢集的發光；若發光峰值大於  $E_{me}$ ，表示載子是以不受束縛的方式在發光，即大範圍母體的組成波動或稱塊材發光。

#### (五)量子效應的解析

如果富銦叢集的尺度小至達到量子效應(大約 3 nm)，其能態密度會是  $\delta$ -function 的型式，和量子井或塊材的連續型式是不同的。在進行時間解析光激螢光光譜(time resolved photoluminescence, TRPL)實驗且用共振激發(resonant excitation)的方式時，可看出兩者的差異[47]。對量子點發光而言，因為其能態密度是  $\delta$ -function，以等同於量子點基態復合能量的雷射脈衝激發後，隨著時間的演進，發光的譜線會維持在很窄的狀態，且強度以很緩慢的速度在減弱，發光峰值的位置也不會改變；若是量子井或是塊材發光，即使以等同於基態復合能量的雷射脈衝激發，因為其能態密度是連續的，激發出的載子會很快地往更低的能態遷移，導致譜線隨著時間而變寬，發光峰值強度變弱，峰值能量也會紅移。

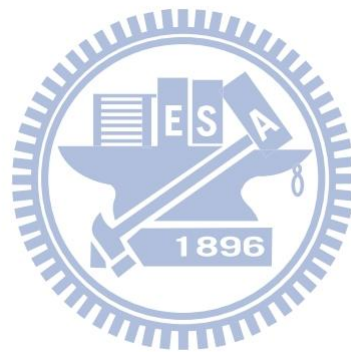
利用上述提供的幾種方法，可以幫助我們驗證樣品的主要發光來源，以確認低史托克位移的樣品其發光來源是大範圍母體的組成波動的事實。



## 第五章 結論

我們利用雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統成長了四個系列的樣品，分別為調變基板溫度系列、調變上蓋板溫度系列、調變五三比系列以及調變三甲基銦流量系列。大部分樣品的史托克位移明顯低於一般團隊的結果，在銦組成 0.2 到 0.3 之間，我們的史托克位移低於 50 meV；銦組成 0.3 到 0.5 之間，我們的史托克位移低於 250 meV；此外，銦組成 0.5 的樣品，其史托克位移只有 387 meV，相較於一般結果接近 600 meV 有很大的落差。我們發現基板溫度是影響史托克位移的一個重要參數，當其低於 675°C 時，史托克位移有明顯的下降，主要原因是低基板溫度降低了原子的移動能力，導致銦原子不容易聚集。另一方面，當上蓋板溫度上升或是五三比增加時，分解出來的氫原子或是  $NH_x$  的自由基數量也增加，其界面活化效應增加了三族原子在表面的擴散長度，增加了銦原子彼此碰觸而聚集的機會，導致銦組成更不均勻，而使史托克位移增加。最後，藉由(0002)面 X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  scan 譜線半高寬的分析，發現低史托克位移的樣品，其發光來源為大範圍母體的組成波動，而非位能較低的富銦叢集。由本論文研究可發現，雙加熱系統因為有了上蓋板加熱源，可以增加氮的裂解率，因此幫助我們能夠在比起一般團隊還要低的基板溫度下，成長出品質良好的氮化銦鎳薄膜，而低基板溫度更使得樣品的史托克位移有明顯的下降，銦組成的波動明顯較小，

這是利用本雙加熱有機金屬化學氣相沉積系統成長氮化鈮鎵薄膜的一大優勢。



## 參考資料

- [1] J. Wu, J. Appl. Phys. 106, 011101 (2009).
- [2] Y. Nanishi, Y. Saito, and T. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 42, 2549 (2003).
- [3] A. Luque and A. Martí, Phys. Rev. Lett. 78, 5014 (1997).
- [4] I-h. Ho and G. B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett. 69, 2701 (1996).
- [5] K. Y. Lai, G. J. Lin, Y. L. Lai, Y. F. Chen, and J. H. He, Appl. Phys. Lett. 96, 081103 (2010).
- [6] 鄭信民, 林麗娟 “X 光繞射應用簡介”, 工業材料雜誌 181 期 91 年 1 月
- [7] S. M. de Sousa Pereira, K. P. O'Donnell, and E. J. da Costa Alves, Adv. Funct. Mater. 17, 37 (2007).
- [8] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics – eighth edition (Wiley, 2004).
- [9] Mark Fox, Optical Properties of Solids (Oxford New York, 2001).
- [10] 楊沛雯 “Optical properties of In-rich InGaN dots grown at different temperature”, 國立交通大學電子物理學系研究所 96 年 碩士論文
- [11] 李芳葦 “Growth and Characterization of In-rich InGaN epilayers”, 國立交通大學電子物理學系研究所 99 年 碩士論文
- [12] 翁嘉駿 “LabVIEW automatic control program design for the home-made metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD) system and study on the optical and electrical properties of low-temperature grown gallium nitride(LT-GaN)”, 國立交通大學電子物理學系研究所 99 年 碩士論文



- [13] J. R. Albani, *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*, p.58 (Elsevier Science, 2005).
- [14] Donald A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles Third Edition*, p.107 (McGraw-Hill, 2002).
- [15] Y. L. Lai, C. P. Liu, and Z. Q. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 86, 121915 (2005).
- [16] J. G. Lu, S. Fujit, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He, and B. H. Zhao, *J. Appl. Phys.* **101**, 083705 (2007).
- [17] K. P. O'Donnel, R. W. Martin, P. G. Middleton, S. C. Bayliss, I. Fletcher, W. Van der Stricht, P. Demeester, and I. Moerman, *Mater. Sci. Eng., B* 59, 288 (1999).
- [18] R. Fornari, M. Bosi, M. Avella, O. Martinez, and J. Jimenez, "Assessment of the short and long range homogeneity of MOVPE-grown InGaN epilayers", 10th European Workshop on MOVPE, Lecce (Italy) 8–11 June 2003.
- [19] S. Chichibu, K. Wada, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2346 (1997).
- [20] H. J. Chang, C. H. Chen, Y. F. Chen, T. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, and Z. H. Lan, *Appl. Phys. Lett.* 86, 021911 (2005).
- [21] E. Fred Schubert, *Light-Emitting Diodes*, p.146 (Cambridge University Press, 2006).
- [22] S. W. Feng, E. C. Lin, T. Y. Tang, Y. C. Cheng, H. C. Wang, C. C. Yang, K. J. Ma, C. H. Shen, L. C. Chen, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3906 (2003).
- [23] 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).
- [24] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4741 (2002).
- [25] S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira, and N. Franco, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2137 (2001).
- [26] W. Shan, W. Walukiewicz, E. E. Haller, B. D. Little, J. J. Song, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *J. Appl. Phys.* 84, 4452 (1998).
- [27] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2725 (1998).
- [28] R. Kudrawiec, M. Siekacz, M. Kryśko, G. Cywinśki, J. Misiewicz, and C. Skierbiszewski, *J. Appl. Phys.* 106, 113517 (2009).

- [29] 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).
- [30] 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, and J. F. W. Mosselmans, *Mater. Sci. Eng., B* 82, 194 (2001).
- [31] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2822 (1997).
- [32] W. Shan, B. D. Little, J. J. Song, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3315 (1996).
- [33] M. Moret, B. Gil, S. Ruffenach, O. Briot, Ch. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, and M. Succi, *J. Cryst. Growth* 311, 2795 (2009).
- [34] P. Laukkanen, S. Lehtonen, P. Uusimaa, M. Pessa, A. Seppälä, T. Ahlgren, and E. Rauhala, *J. Cryst. Growth* 230, 503 (2001).
- [35] E. Iliopoulos, A. Georgakilas, E. Dimakis, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, and N. T. Pelekanos, *Phys. Status Solidi A* 203, 102 (2006).
- [36] N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 6945 (2001).
- [37] R.A. Oliver, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, G. Andrew, D. Briggs, *J. Cryst. Growth* 272, 393 (2004).
- [38] F. A. Ponce, S. Srinivasan, A. Bell, L. Geng, R. Liu, M. Stevens, J. Cai, H. Omiya, H. Marui, and S. Tanaka, *Phys. Status Solidi B* 240, 273 (2003).
- [39] D. Cherns, S. J. Henley, and F. A. Ponce, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2691 (2001).
- [40] T. P. Bartel, P. Specht, J. C. Ho, and C. Kisielowski, *Philosophical Magazine*, 87, 1983 (2007).
- [41] B. G. Yacobi and D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids* (Plenum, 1990).
- [42] R. W. Martin, P. R. Edwards, K. P. O'Donnell, M. D. Dawson, C. W. Jeon, G. R. Rice, and I. M. Watson, *Phys. Status Solidi A* 201, 665 (2004).
- [43] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* 55, R1938–R1941 (1997).
- [44] M. Pophristic, F. H. Long, C. Tran, I. T. Ferguson, and R. F. Karliceck, Jr., *J. Appl. Phys.* 86, 1114 (1999).

- [45] Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, and S. Fujita, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2151 (2000).
- [46] T. Bartel, M. Dworzak, M. Strassburg, A. Hoffmann, A. Strittmatter, and D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1946 (2004).
- [47] I. L. Krestnikov, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, A. V. Sakharov, W. V. Lundin, A. F. Tsatsulnikov, A. S. Usikov, Z. I. Alferov, Y. G. Musikhin, and D. Gerthsen, *Phys. Rev. B* 66, 155310 (2002).

