

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

利用氮化矽插入層成長低差排密度氮化鎵磊晶層及
物理特性之研究

Growth and characterization of low-dislocation GaN epilayers using
SiN interlayer

研究生：戴文傑

指導教授：陳衛國 教授

中華民國一零一年三月

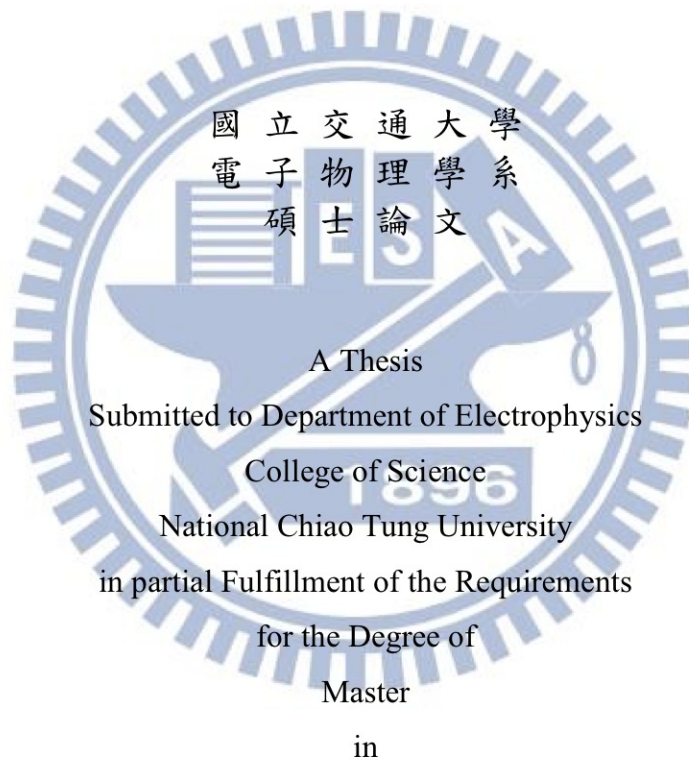
利用氮化矽插入層成長低差排密度氮化鎵磊晶層及物理特性之研究
Growth and characterization of low-dislocation GaN epilayers using
SiN interlayer

研究生：戴文傑

Student : Wen-Chieh Tai

指導教授：陳衛國 教授

Advisor : Prof. Wei-Kuo Chen



Electrophysics

March 2014

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零一年三月

利用氮化矽插入層成長低差排密度氮化鎵磊晶層及物理特性之研究

學生：戴文傑

指導教授：陳衛國 教授

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘 要

本論文中，我們使用有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)系統成長氮化鎵(GaN)薄膜，並藉由調整氮化矽插入層成長時矽甲烷的流量來控制氮化矽的覆蓋面積以及氮化矽上方氮化鎵的成長模式。接著進行掃描電子顯微鏡、X光繞射以及光激螢光等量測。

由掃描電子顯微鏡的結果可以推測出氮化矽的覆蓋面積會影響到其上方成長氮化鎵的島狀物密度。隨著矽甲烷濃度增加，氮化鎵磊晶層由三維成長轉換成二維成長所需的厚度增加，使得80nmol/min氮化鎵表面尚未完全聚結。而從X光繞射的結果可以計算出薄膜中的差排密度，隨著矽甲烷的濃度增加，a-type差排密度也持續下降(由 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 降低至 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$)，直到薄膜表面無法聚結時再度開始增加。此差排下降的機制為差排在三維成長時會彎折，使得原本垂直傳遞、不會相遇的差排能夠互相接近而消除，但是當薄膜無法聚結時此機制受到限制，因此密度再度上升。最後由光激螢光的結果可以證明隨著差排密度下降，發光的強度也會增加，當a-type差排由 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 降低至 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 時，發光強度增加了四倍。

Growth and characterization of low-dislocation GaN epilayers using SiN interlayer.

Student : Wen-Chieh Tai

Advisor : Prof. Wei-Kuo Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, we use Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) reactor to growth GaN epilayer. We insert SiN layer before main eplayer, and by varying SiH₄ flow rate, we can control SiN coverage condition and the growth mode of GaN on top of it. We then perform Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Photoluminescence (PL) experiments.

From SEM result, we know that the SiN coverage condition will affect GaN island density on top of SiN, which led to uncoalescence surface when flow rate as high as 80nmol/min. We calculate dislocation density from XRD result, and **a**-type dislocation density decrease with increasing SiH₄ flow rate until the film can't coalescence (From $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ to $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$), then it increase again. The reason is dislocation bending during 3D growth, it increase the probability of dislocation reaction and annihilation, but when the film fail to coalescence, this mechanism is hindered, so the dislocation density rise again. In the end, the PL result shows up to 4x intensity increase by reducing dislocation density from $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ to $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

致謝

經過了好多年，研究所的生活已經接近尾聲。從決定加入我們實驗室開始到現在，一直以來都受到許多人的照顧和幫忙，今天要對所有幫助過我的人說聲謝謝，沒有你們，這段路會更辛苦。

陳衛國老師，謝謝老師一直以來對我的肯定和懷疑，讓我在實驗和論文上總是能夠對自己有信心卻又不輕易妄下定論；在與廠商的應對中能夠堅定我們的立場卻不咄咄逼人。這些經驗很痛苦卻很有趣，是求學階段中最令人印象深刻的。

傅少甫學姊，謝謝學姊這些年來的指導和照顧。在學姊指導下做過的一些題目雖然沒有寫進論文，但是在報告的時候學姊總是不厭其煩地幫我們做紀錄，在結束之後也會幫我們分析投影片的盲點。在這裡也先恭喜學姐博班順利畢業。

李芳葦學長，謝謝 Dika 這段日子的幫助和支持。跟著學長從 PSS 開始，以降低差排為目標做了許多系列的實驗。這段時間中輪班長樣品到半夜、開車去宇傑修蓋板、去台中修 RF、買銅管。還有很多寫不完的機台突發狀況，要是沒有學長的幫忙，這些事情真的很難完成。

碩班的學長們，翁嘉駿、陳珣愷、郭勃亨(按筆畫排列)。謝謝毛哥在系統程式上的協助和建議，讓 WK2008 的系統在學長畢業後仍然能更臻完美。謝謝珣愷總是出力幫我們撐住沒有人抬得動的下蓋板，帶著我們一起調整測試硬體的設定、儀器的走線，一起去台大參觀 RF。謝謝勃亨不論是在系統的維護、採購、甚至是報告的內容，總是不放過任何可能出錯的小細節，細心且扎實的要求，讓 DI water 和其他勃亨經手過的機台不但穩定，且手冊詳實，學弟妹維護也更事半功倍。

所有的同學們，陳永翔、陳思仔、劉蒼泯、廖柏維(按筆畫排列)。謝謝永翔總是默默幫忙處理實驗室中大大小小不為人知的雜事、謝謝思仔必要時刻在 Meeting 先報告擋子彈、謝謝毛毛已經畢業之後還回來幫我們做 X 光實驗、謝謝廖拍在 PL 實驗上的幫忙和處理實驗室很多很棘手的事。

所有學弟妹們，01 級的陳佩玟、程峻宏，02 級的林智偉、郭敏寬，03 級的洪廷偉。謝謝佩玟完成本論文中的 PL 量測，還不時去 Costco 幫我們添購糧食，讓大家度過挨餓的夜晚、謝謝峻宏完成本論文中的 X 光量測，還提供免費又高檔的咖啡機、咖啡豆讓大家度過難熬的早晨。謝謝郭寬小白在移機的時候隨傳隨到，協助搬移許多重物，以及在大家忙的不可開交時幫大家打理伙食，實驗室未來一年就要靠你們了。謝謝茶茶幫忙承接維護系統程式的工作，雖然不需要天天維護，但是一旦要修改就得在最短時間做完以減少停機時間，是需要全心投入的工作。

這些日子中也有未來規劃不同的夥伴，張道偉、曾國陞、黃于恬。雖然沒有機會一起從這個實驗室離開，相處的這段時光中我們也一起修過課、清理過機台的漏水、爬過幾座小山，都是大家共同的回憶。

爸爸媽媽，這段時間中總是默默支持我，並且予以我在新竹求學所需的一切，謝謝你們。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	v
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
符號說明.....	ix
一、 序論.....	1
二、 理論背景.....	4
2.1 X光繞射原理.....	4
2.2 光激螢光原理.....	6
2.3 掃描式電子顯微鏡.....	9
三、 實驗方法.....	11
3.1 樣品製備.....	11
3.2 X光繞射實驗.....	13
3.3 光激螢光實驗.....	19
3.4 掃描式電子顯微鏡.....	20
四、 結果與討論.....	21
4.1 矽甲烷流量對氮化鎵薄膜成長的影響.....	21
4.2 矽甲烷流量對氮化鎵薄膜中差排密度的影響.....	27
4.3 矽甲烷流量對氮化鎵薄膜光性的影響.....	37
五、 結論.....	45
參考文獻.....	46

表目錄

表 1 - 1 降低差排密度方式整理表.....	3
表 3 - 1 磊晶參數表.....	12



圖目錄

圖 2 - 1 X 光繞射與晶格示意圖.....	4
圖 2 - 2 搖擺曲線角度示意圖.....	5
圖 2 - 3 帶間躍遷能帶圖.....	6
圖 2 - 4 自由激子躍遷能帶圖.....	7
圖 2 - 5 掃描式電子顯微鏡示意圖.....	9
圖 3 - 1 樣品結構示意圖.....	12
圖 3 - 2 X 光繞射儀.....	13
圖 3 - 3 X 光繞射儀可調整角度示意圖.....	13
圖 3 - 4 線缺陷及周圍晶格示意圖.....	15
圖 3 - 5 布格迴圈示意圖.....	16
圖 3 - 6 氮化鎵中差排示意圖.....	17
圖 3 - 7 X 光搖擺曲線量測示意圖.....	18
圖 3 - 8 光激螢光量測系統示意圖.....	19
圖 3 - 9 掃描式電子顯微鏡機台.....	20
圖 4 - 1 掃描式電子顯微鏡俯視圖及截面圖	22
圖 4 - 2 {10-11} 平面族示意圖	23
圖 4 - 3 氮化矽覆蓋示意圖.....	24
圖 4 - 4 氮化矽覆蓋位置及氮化鎵成長示意圖	26
圖 4 - 5 搖擺曲線半寬與矽甲烷流量關係圖	27
圖 4 - 6 X 光量測角度示意圖.....	28
圖 4 - 7 差排密度與矽甲烷流量關係圖	29
圖 4 - 8 差排偏折角度關係圖.....	31

圖 4 - 9 假想力與 a-type 差排偏折關係圖	32
圖 4 - 10 假想力與 c-type 差排偏折關係圖	32
圖 4 - 11 布格向量疊加示意圖	34
圖 4 - 12 差排反應示意圖	34
圖 4 - 13 差排傳遞示意圖	36
圖 4 - 14 完整光激螢光譜線圖	37
圖 4 - 15 流量 0-50 nmol/min 光激螢光譜線圖	39
圖 4 - 16 流量 60-80 nmol/min 光激螢光譜線圖	40
圖 4 - 17 應力形成示意圖	41
圖 4 - 18 光激螢光強度與矽甲烷流量關係圖	41
圖 4 - 19 光激螢光強度與差排密度關係圖	42
圖 4 - 20 光激螢光峰值位置及半寬與矽甲烷流量關係圖	44



符號說明

λ : 波長

d : 原子層間距

S : 樣品法向量

ω : 樣品法向量與X光夾角

E_g : 能隙

h : 普朗克常數

ν : 光子頻率

CB: 導電帶

VB: 價電帶

ϵ : 介電常數

E_n : 自由電子間束縛能

E_b : 雜質束縛能

χ : 樣品傾斜角度

\mathbf{b} : 布格向量

D_B : 差排密度

Γ : X光繞射譜線半寬

q : 電子電量

V : 加速電壓

α : 差排與平面夾角

β : 差排與布格向量夾角



一、序論

三族氮化物材料是近幾年LED產業中相當熱門的研究對象，其中又以氮化鎵(GaN)、氮化銦(InN)為主。此兩者可製成三元的合金材料氮化銦鎵(InGaN)，並藉由調整合金中鎵與銦的比例，將常溫下能隙由氮化鎵(3.4eV)調變至氮化銦(0.7 eV)，使發光波長覆蓋完整的可見光波段。目前氮化物LED主要的發光波長範圍在紫外光以及可見光的藍、綠光波段，而其瞄準的目標應用就是照明市場。目前最常見的白光LED就是利用藍光LED激發黃色或是綠色加紅色的螢光粉來混成白光，因此提高藍光LED的效率便能提升白光LED整體的效率。

以照明市場而言，包含了日常生活的照明、路燈乃至汽機車的大燈。而相較於傳統的燈泡或省電燈泡，LED會如此受到重視是因其具有更低功耗、更環保(無汞)、更安全(非玻璃燈管)等優點。其中最大的優勢就是更低的功耗，傳統省電燈泡的發光效率(Luminous Efficacy)大約只有60lm/W，而LED所製成的燈泡目前已超過100 lm/W，且預估在2020年以前即可超過200 lm/W。若能以LED取代所有的省電燈泡及傳統燈泡，能夠降低能源的消耗，也因此各國皆非常重視LED產業的發展，並且投入大量的資金支持研發。

由於氮化物不若砷化物材料具有能夠匹配的基板，因此必須在晶格常數、膨脹係數不匹配的基板上進行異質磊晶。最廣泛使用的基板為藍寶石基板(Sapphire, Al_2O_3)，而藍寶石與氮化鎵之間具有15%的晶格常數差異，因此直接在藍寶石基板上成長的氮化鎵磊晶層將會產生密度高達 10^{10} cm^{-2} 的貫穿式差排(Threading Dislocation)。貫穿式差排又可分成刃狀差排(Edge Dislocation)、螺旋差排(Screw Dislocation)及混合差排(Mix Dislocation)，其中刃狀差排加混合差排佔了所有貫穿式差排的90%。

2008年 M. Albrecht 團隊〔1〕從陰極螢光實驗(Cathodo-Luminescence)中發現刃狀差排及混合差排並不發光，形成局部暗點，證實其在氮化鎵磊晶層中為非輻射復合中心(Nonradiative Recombination Center)，而其密度將會直接影響磊晶層的光性。

由氮化鎵製成的藍光LED同樣也受到差排密度的影響。2009年 Dai團隊的結果〔2〕顯示，當刃狀及混合差排密度為 10^9 cm^{-2} 時藍光LED量子效率僅有30%，當差排密度由 10^9 cm^{-2} 降至 $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 時，量子效率從30%提升至65%，足見降低差排密度對於增加量子效率有明顯的影響。但是以美國能源局所提出的固態照明計劃，在2020年藍光及綠光LED目標量子效率皆為90%，尚有改進的空間。在2012年Toshiba研究團隊〔3〕的結果也顯示，當進一步將刃狀差排密度由 $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 降至 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 時，LED的輸出功率(Output Power)仍然有增加，符合理論預期的趨勢。代表降低差排密度對氮化鎵磊晶層及氮化鎵LED的光性影響至少尚未在 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 時飽和，因此降低差排密度至 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 將能進一步改善氮化物的光學特性。

表1 - 1整理了常見的降低差排密度方式及其效果和缺點。第一種主要是利用降低長晶初期的五三族莫爾數比或是提高長晶壓力，使氮化鎵三維成長的時間增加，島狀物聚結的時間延遲，減少差排的形成。此方法僅能夠降低差排至大約 $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 左右〔4〕。第二種是側向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth, ELOG)，先成長一層氮化鎵以及二氧化矽遮罩之後利用光罩及蝕刻技術將二氧化矽製作成寬數微米的條狀遮罩，再重新成長一層氮化鎵，強迫氮化鎵以側向成長的方式越過二氧化矽遮罩使差排因此轉向而消除〔5〕。此方式雖然可以得到較低的差排密度($6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$)，但是需要較厚的磊晶層($\sim 10 \mu\text{m}$)才能鋪平表面，且需要

將樣品取出再重新成長，耗時而不利大量製作。第三種是圖型化的藍寶石基板，利用類似ELOG的技術，直接對藍寶石基板作圖形化處理，具有能夠大量生產且不需取出樣品作圖型化的優點。隨著微影技術的進步，奈米等級的圖型化藍寶石基板能夠將差排降低至 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ [6]。最後一種是氮化矽差入層，利用長晶時通入矽甲烷形成的氮化矽薄膜作為遮罩，不需光罩以及複雜的蝕刻手續，也可以得到類似ELOG的效果，能夠將差排降低至約 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ [7]。由此方式只需要在長晶過程中額外加上一個五分鐘的步驟，即可達到降低差排的效果，因此本論文將以氮化矽差入層作為主要降低差排的方式。

表 1 - 1 降低差排密度方式整理表

	Methods	TDs Density	Final GaN Thickness	Cons
1. Delay Coalescence [4]	Initial GaN low V/III ratio or high pressure	$\sim 7 \times 10^8$	1 μm	
2. Epitaxial Lateral Overgrowth (ELOG) [5]	Cover GaN surface with SiO ₂ stripes ($\sim \mu\text{m}$ wide) and regrowth	$10^6 \sim 10^7$	10 μm	Lithography Needed
3. Patterned Sapphire Substrate [6]	Growth GaN on Pattern Sapphire	$\sim 5 \times 10^7$	$\sim 3\mu\text{m}$	Lithography Needed
4. SiN Insertion Layer [7]	Insert SiN layer before HT-GaN	$\sim 10^8$	$\sim 3\mu\text{m}$	Si Doping

本論文將在第二章闡述進行的實驗之原理及數據分析的理論、第三章介紹樣品的製備流程及各實驗所使用的儀器和量測方法、第四章針對結果作可能的原因探討，最後在第五章提出我們的結論。

二、理論背景

2.1 X光繞射原理

X光繞射在材料分析中是非常重要的工具，他提供了一個非破壞性的檢測方式能夠分析薄膜的厚度、晶格常數、應力、組成以及缺陷密度等。如圖 2-1 所示，當入射的 X 光被晶格上的原子散射時，若不同原子層造成的散射波前路徑差 $AB(n\lambda)$ 等於 $2d\sin\theta$ 時，將會形成建設性干涉。如下公式所示。

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

此關係式即為布拉格定律(Bragg's Law)。利用此定律即可將原子層之間的間距(d)與偵測建設性干涉的角度(θ)建立一對一的關係。

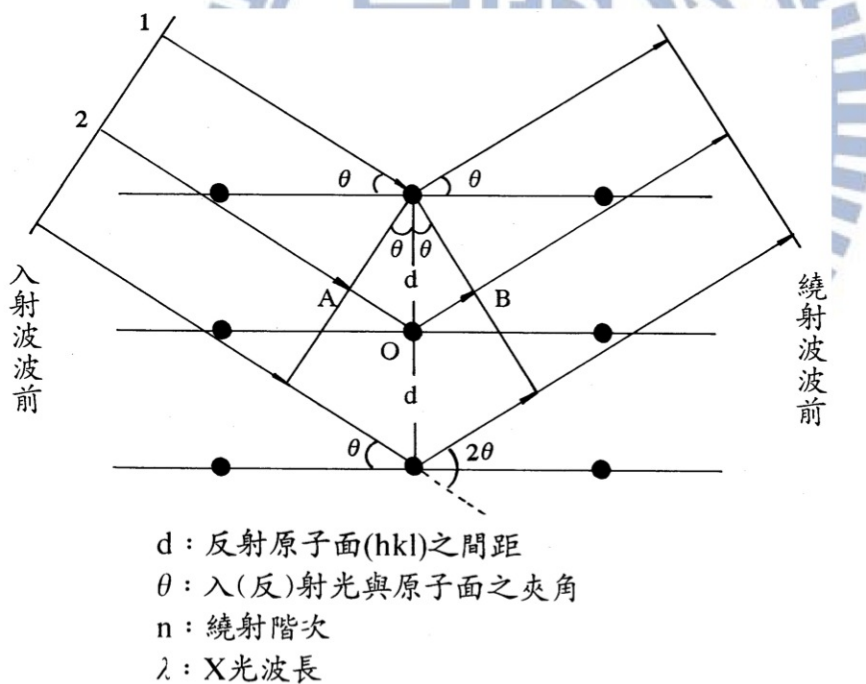


圖 2-1 X 光繞射與晶格示意圖

本論文中所使用的量測方式為 X 光搖擺曲線，也稱為 X 光 ω 掃描 (X-ray ω Scan)，示意圖如下圖 2-2。

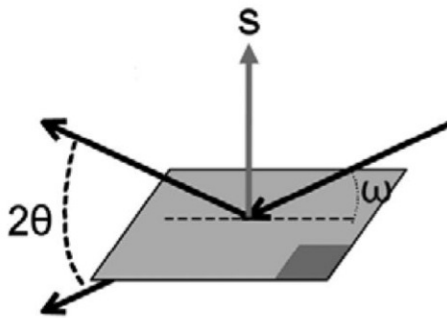


圖 2 - 2 搖擺曲線角度示意圖

其中 ω 是樣品與入射X光的夾角、 2θ 是入射X光與偵測器的夾角。當進行 ω 掃描時，入射X光與偵測器的位置皆固定，而 ω 角在 $2d \sin \theta = n\lambda$ 峰值上作小角度 ($\pm 1 \sim 2^\circ$) 的掃描。在實驗的進行上，僅有試片本身做搖擺，因此稱為搖擺曲線。



2.2 光激螢光原理

光激螢光(Photoluminescence)量測，顧名思義就是以能量大於樣品的能隙的雷射光源去激發待測的樣品，使樣品中原本位於價電帶 (Valance Band)的電子獲得能量後躍遷至導電帶(Conduction Band)，而電子原本在價電帶的位置則形成一個電洞。當導電帶中的電子與價電帶的電洞複合時，將會放出螢光。

其中被激發至導電帶的電子將會經過與聲子的碰撞釋放能量，由激發態回到基態，分布在導電帶的底部，其與價電帶頂部的電洞複合發光的途徑可細分為以下三種。

1. 帶間躍遷 (Band-to-Band Transition)

參與帶間躍遷的是導電帶底部的自由電子與價電帶頂部的自由電洞，一般常見於直接能隙的半導體中。帶間躍遷發生時動量是守恆的，其放出的光子能量理論上即為材料能隙的大小，示意圖如下圖2-3，其中 h 是普朗克常數 (Planck's Constant)、 ν 代表光子的頻率、因此 $h\nu$ 即為復合放出的光子能量，而 E_g 為材料的能隙。

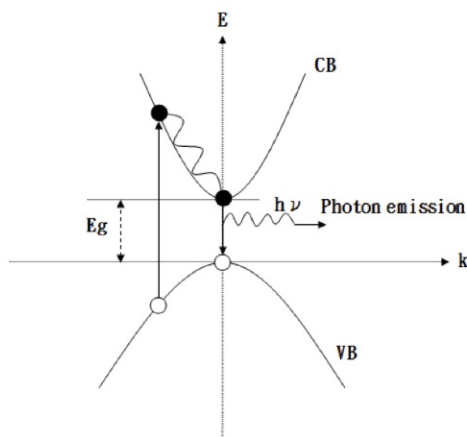


圖 2-3 帶間躍遷能帶圖

2. 自由激子躍遷 (Free Exciton Transition)

導電帶中的自由電子和價電帶中的自由電洞之間若因受到庫侖力吸引作用形成一組電子電洞對即稱為自由激子。自由激子間的束縛能為 E_n ，如下式所列：

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

其中 m^* 是縮減質量(Reduced Mass)、 ϵ 為介電常數(Dielectric Constant)、 n 代表的是量子數(Quantum Number)。自由激子躍遷所放出的光子能量為

$$h\nu = E_g - E_n$$

示意圖如下圖2-4所示。

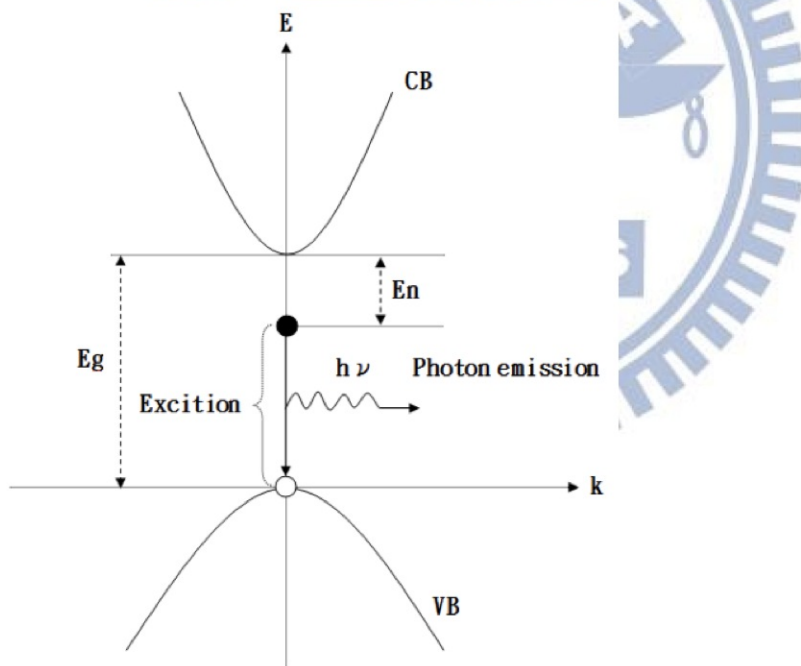


圖 2-4 自由激子躍遷能帶圖

3. 自由-束縛態躍遷 (Free-to-Bound Transition)

材料中的載子於材料本身的能帶和雜質所造成的能階間的躍遷即為自由-束縛態躍遷。例如由自由電子至受子能接或自由電洞至施子能階間的躍遷。自由激子也能和雜質能階形成自由-束縛態躍遷，例如由自由激子和電洞復合(D^0X)，此時所放出的光子能量為

$$h\nu = E_g - E_n - E_b$$

其中 E_b 為雜質的束縛能。



2.3 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡最早是由德國物理學家Manfred von Ardenne於1937年所製造。之後在1950、1960年間，劍橋的研究團隊發表了許多關於改進掃描式電子顯微鏡的文章，並在1965年製作出第一台商用的掃描式電子顯微鏡。

掃描式電子顯微鏡的結構示意圖如下圖2-5，由上而下分別是電子槍(Electron Gun)、電磁透鏡 (Electron Gun)、遮蔽孔徑 (Condenser Aperture 或 Spray Aperture)、掃描線圈 (Scan Coils)。

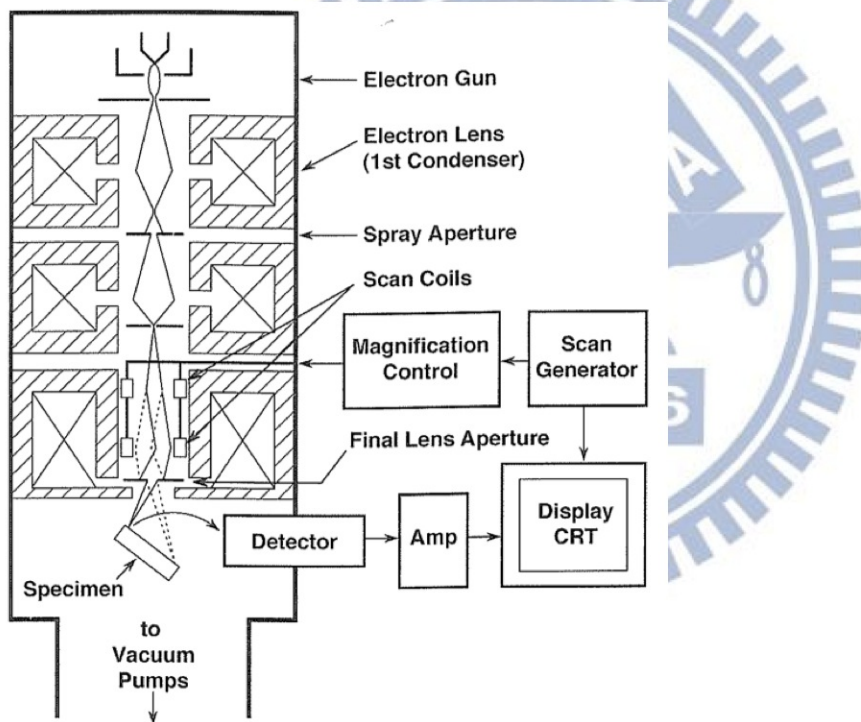


圖 2 - 5 掃描式電子顯微鏡示意圖

入射的電子數是由電子槍所產生，常使用的有三種，鎢絲 (W)、六硼化鏷 (LaB_6)以及場發射 (Field Emission)。其中鎢絲及六硼化鏷兩種是屬於熱游離式 (Thermionization)，利用加熱燈絲至高溫 ($\sim 2700\text{K}$)，使燈絲中的電子克服材料的功函數(Work Function)而逃離。逃離的電子

經由電磁透鏡聚焦，其功能就像是一般的透鏡會聚光線一般，將電子聚集成電子束，再由遮蔽孔徑調整電子束的尺寸 (Beam Size)。最後利用調整線圈控制電子束打在樣品上的位置。

電子束和樣品作用後會產生許多不同的訊號如二次電子(Secondary Electrons)、背向散射電子 (Backscattered Electrons)、X光、陰極螢光 (Cathodoluminescence)等。二次電子是來自於試片的導電帶，受到電子束的撞擊而放出。由於二次電子產生的數量會受到試片表面起伏的影響，因此分析二次電子的分佈強度影像可得知試片的表面形貌。背向散射電子即是原本入射電子束的電子，與試片中的原子發生彈性碰撞，形成大角度的散射。由於相較於二次電子，背向散射電子幾乎沒有動能損失、能量較高，因此較不受試片表面微結構影響強度。主要影響背向散射電子強度的因素為試片表面原子的原子序，因為當原子序越大時，越容易散射入射的電子束，因此背向散射電子的強度也就越強。由於此項特色，分析背向散射電子的強度分佈即可得知不同元素在材料表面分佈的情形。

三、實驗方法

3.1 樣品製備

此論文中所探討的所有樣品皆使用本實驗室自組式的WK2008 有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD) 系統，成長在兩寸c面(0001)的藍寶石 (Sapphire) 基板上。為了瞭解氮化矽 (SiN) 插入層對氮化鎵磊晶層差排密度的影響，以改變成長氮化矽時矽甲烷不同流量製作一系列的樣品。氮化鎵的前驅物使用三甲基鎵(Trimethylgallium, TMGa)以及氨氣，載流氣體 (Carrier Gas)為氫氣。

樣品結構如圖3 - 1所示，底層氮化鎵使用常見的兩階段法，也就是在藍寶石基板上首先成長約 25 nm較低溫 (530 °C)的氮化鎵緩衝層 (GaN Buffer Layer)，再升溫至1175 °C進行90秒的緩衝層退火，接著將溫度降至1070 °C成長100nm的氮化鎵。完成底層的氮化鎵二階段成長後，溫度維持在1070 °C，開始進行氮化矽插入層的成長。氮化矽成長使用的原料為矽甲烷以及氨氣，本實驗改變通入的矽甲烷流量，氨氣流量以及氮化矽成長時間皆固定 (4分鐘)。最後將溫度升高至1120 °C，再成長一層氮化鎵磊晶層 (Top GaN)，厚度約為2.9 μ m。個別詳細的磊晶參數見表3 - 1。

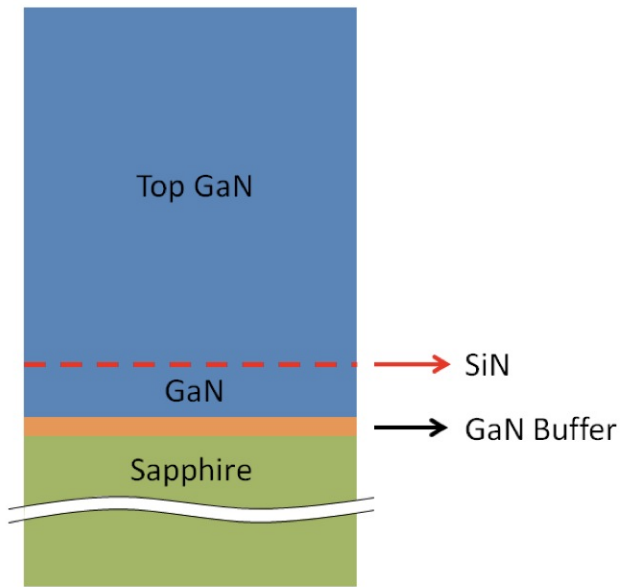


圖 3 - 1 樣品結構示意圖

表 3 - 1 磊晶參數表

Layer	Time (min)	T _g (°C)	P (mbar)	NH ₃ (slm)	TMGa or SiH ₄ (/min)	V/III	Thickness
Top GaN	180	1130	200	2.8	29.8 μmol TMGa	4250	2.9 μm
SiN Layer	4	1070	200	2.8	0 - 80 nmol SiH ₄		
Bottom GaN	7	1070	200	2.8	29.8 μmol TMGa	4250	100 nm
GaN Buffer	1.5	530	500	2.7	47.7 μmol TMGa	2500	25 nm

3.2 X 光繞射實驗

本論文中使用的X光繞射儀型號為德國 Bruker 公司的AXS D8 ADVANCE。此機台使用的X光光源為銅的 K_{α_1} (波長為1.5406 nm) 及 K_{α_2} (波長為1.5444 nm)特性X光，其中 K_{α_2} 的訊號由機台內建的軟體對訊號擬合後做濾除。機台的示意圖如圖3 - 2

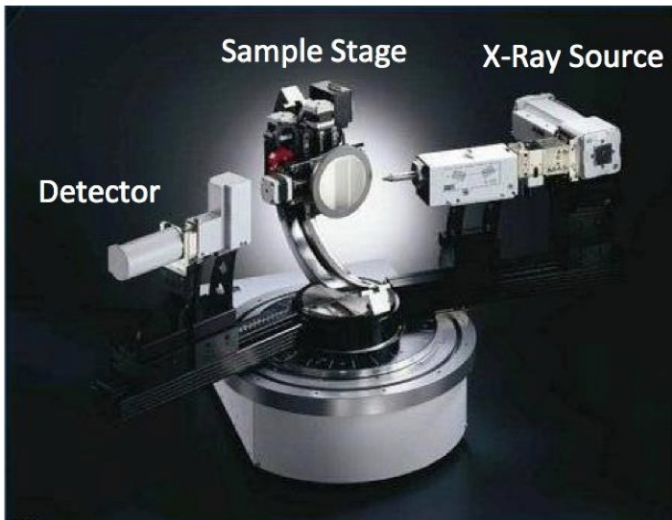


圖 3 - 2 X 光繞射儀

X光源由右側入射，打在樣品上後反射，由左側的偵測器接收訊號。而本機台所能調整的角度有 ω 、 χ 以及 ϕ ，相關位置如圖3 - 3所示。

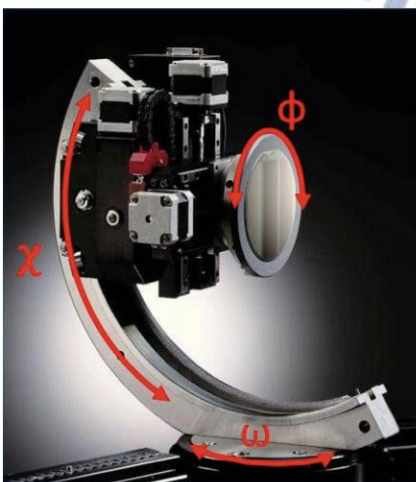


圖 3 - 3 X 光繞射儀可調整角度示意圖

其中 ω 的自由度能調整樣品與入射X光和偵測器的夾角、 χ 調整的是樣品傾斜的角度，如當進行(10-12)面的搖擺曲線量測時， χ 角需要調整至 43.1° ，此角度為(10-12)面與C面法向量的夾角。最後一個能夠調整的角度是 ϕ ， ϕ 角度為樣品在所處平面以樣品法向量為軸做旋轉，由於不同晶體結構有不同數量的等效平面，因此可用來區分六角晶格及立方晶系。

而利用X光繞射來分析薄膜中的差排密度(Dislocation Density)最早是在1953年由 P. Gay 等人提出〔8〕，1956年 A. D. Kurtz 修正〔9〕，公式如下所列。

$$D_B = \frac{\Gamma^2}{9b^2}$$

其中 β 是X光繞射搖擺曲線(X-Ray Rocking Curve)的半高寬、 b 為差排的布格向量(Burgers Vector)，代表的是差排晶格畸變的大小和方向、而 D_B 即為磊晶層中的差排密度。

差排(Dislocation)是一種線缺陷(Line Defect)，線缺陷定義為在晶體中沿著晶格畸變最大的晶格點所連成的線。圖3 - 4 a. b.分別為常見的兩個例子，從圖a中可以看到在線缺陷(藍色實心箭頭)的上方多了一層原子層，可以看成是上方的原子層朝[010]的方向橫移、而圖b則是沿著線缺陷的方向，晶格具有一個旋轉的扭曲。

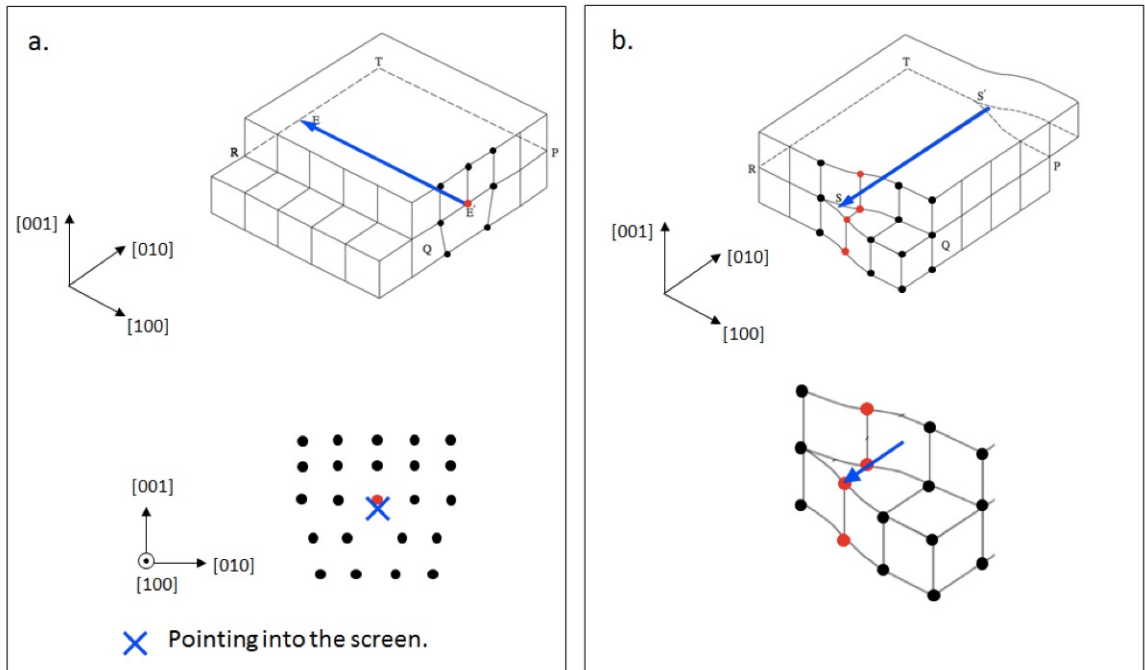


圖 3 - 4 線缺陷及周圍晶格示意圖

要定義此兩種線缺陷為何種差排、需要知道布格向量(Burgers Vector)的方向。確認布格向量時要利用布格迴路(Burgers Circuit)來定義，布格迴路如圖 3 - 5 a,b.兩圖上半部中的黑色粗體箭頭所示，其定義為在無缺陷的晶體中由任一晶格點為起點(Starting Point)，指向鄰近的晶格點，最後回到最初的晶格，形成一個封閉的迴路，這樣稱作一個布格迴路。而當我們將布格迴路對應的晶格排列把線缺陷包圍起來時，如圖 3 - 5 a. b. 中的下半部，會發現布格迴路無法封閉，最後結束的晶格點與起點間差了一個晶格常數的間距，這個大小即為布格向量的大小，而布格向量的方向定義為由起始點指向終點的方向，如圖 3 - 5 a. b.中的紅色箭頭，即分別為兩個不同線缺陷的布格向量。

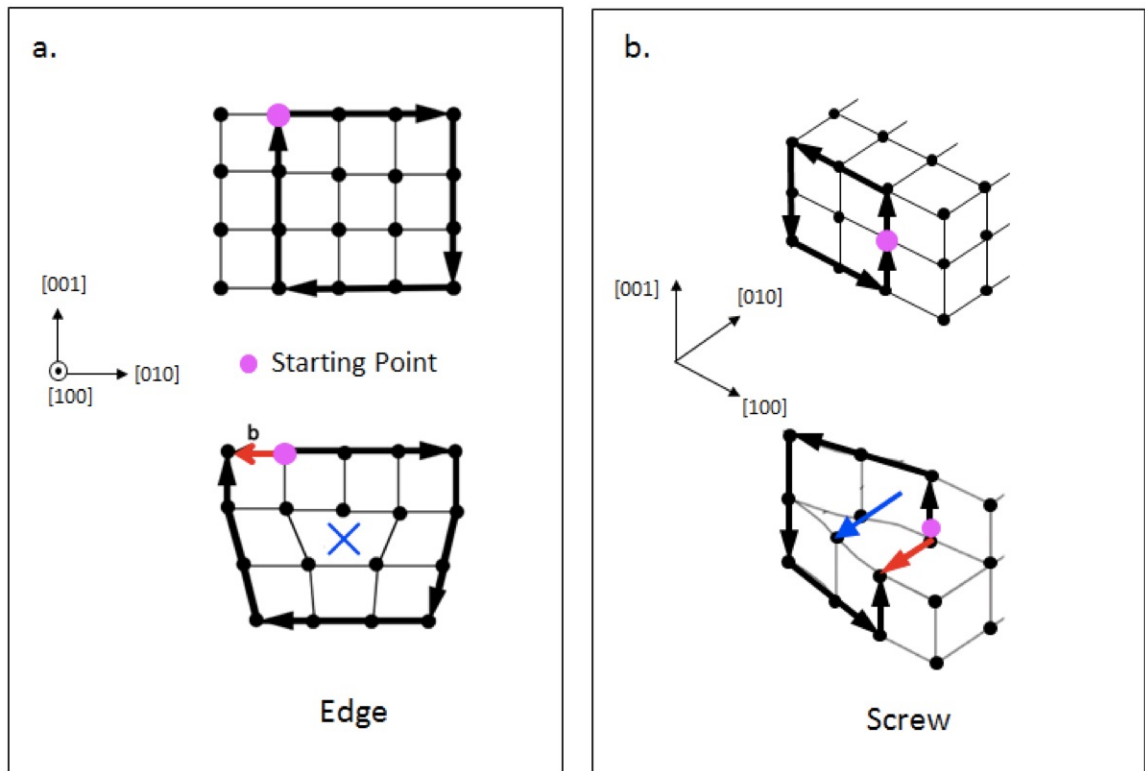


圖 3 - 5 布格迴圈示意圖

得到布格向量即可定義不同的差排，圖 3 - 4 a、圖 3 - 5 a. 中的布格向量與差排傳遞的方向互相垂直，稱作刃狀差排(Edge Dislocation)。觀察圖 3 - 5 a 下方圖可以發現在差排線上多了一層(010)晶面，但是差排線以下並沒有這層額外的晶面，因此差排線所在的線便是此晶面的邊緣，故得名為刃狀(Edge)差排。另一方面，在圖 3 - 4 b、圖 3 - 5 b. 中的布格向量與差排傳遞的方向相同，稱作螺旋差排(Screw Dislocation)。從圖 3 - 5 b. 中可以看出布格迴路沿著差排前進的方向形成螺旋的形狀，因此被稱作為螺旋差排。

差排密度與X光搖擺曲線半高寬的關係與差排對晶格的影響有關，以氮化鎵磊晶層為例，當貫穿式差排產生並向[0001]方向傳遞時，其造成的晶格畸變方向，依差排類型的不同，可分為三種。刃狀差排的布格向量與傳遞方向垂直，因此當差排向[0001]傳遞時，布格向量為a軸的方

向 $1/3\langle 11-20 \rangle$ ，也稱為**a-type**差排。螺旋差排的布格向量與傳遞方向平行，因此當差排向 $[0001]$ 傳遞時，布格向量也在c軸的方向 $\langle 0001 \rangle$ ，故也稱為**c-type**差排。最後一種稱作混合差排，其布格向量為刀狀差排和螺旋差排的疊加，因此也稱為**a+c-type**差排。圖3 - 6是在氮化鎵晶體中差排傳遞方向與布格向量的示意圖。

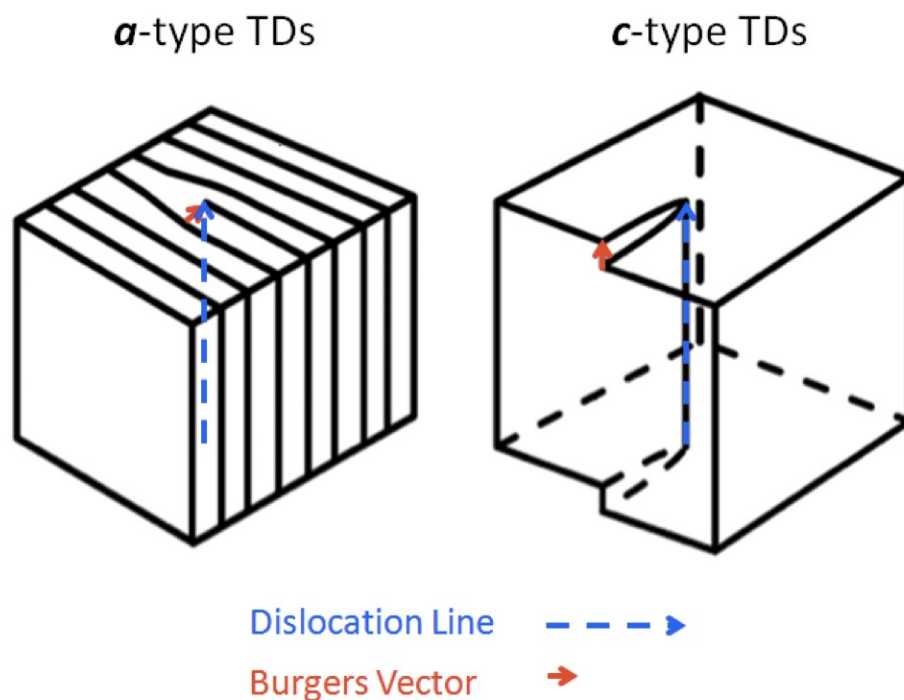


圖 3 - 6 氮化鎵中差排示意圖

其中藍色虛線箭頭表示差排傳遞的方向 (0001) ，而紅色實線箭頭表示不同差排的布格向量方向及大小。以**a-type**差排而言，在差排中心附近的晶面具有 $(11-20)$ 方向上的晶格畸變，造成晶格結構在水平面上有扭曲(Twist)的情形。而對**c-type**差排而言，在差排中心附近的晶面具有 (0001) 方向上的晶格畸變，造成晶面的傾斜 (Tilt)。

以**c-type**差排為例，當試片進行搖擺曲線的量測時，會先以 $2\theta/\omega$ 掃描模式將X光光源及偵測器調至 $[0002]$ 面極值的位置，再進行試片的小角度搖擺。理論上當試片的角度一有變化，由於入射角及繞射角會不

符合 $2d \sin \theta = n\lambda$ 公式，強度會快速下降，如下圖3-7 中1至2的情形。但是當有差排存在時，會造成晶面有局部的傾斜，如3中所示，因此當樣品的角度有變化時，傾斜的晶面會因為符合 $2d \sin \theta = n\lambda$ 而貢獻在強度上，如4所示，使得峰值下降的速度趨緩，造成半寬變寬。

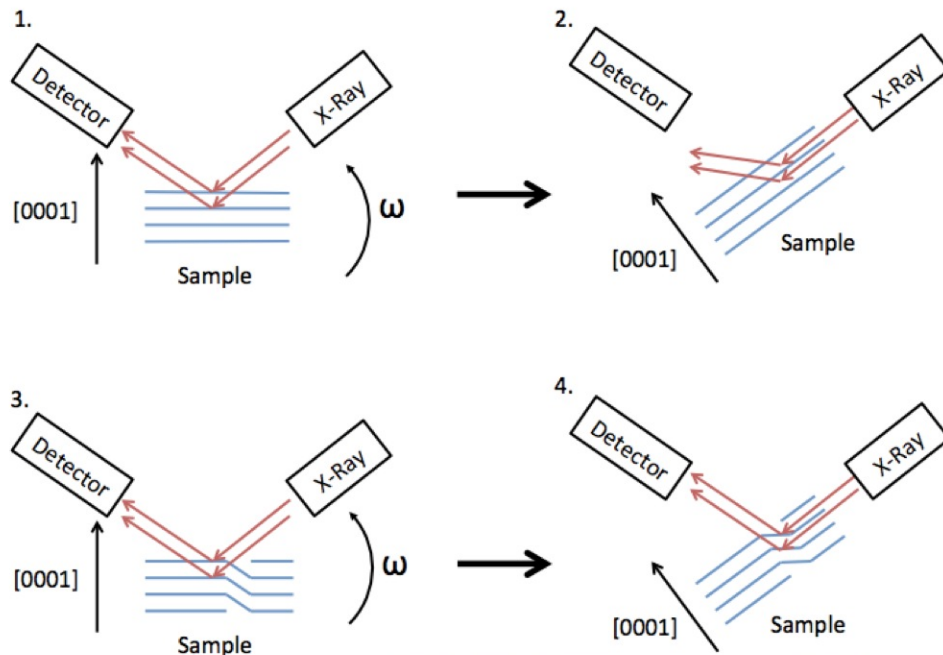


圖 3 - 7 X 光搖擺曲線量測示意圖

當進行(0002)面的搖擺曲線量測時，由於a-type差排的晶格畸變是在水平面上以傳遞方向(0001)為軸心，具有一個扭曲(Twist)的形變，對於(0001)方向上一層一層的原子層並沒有造成任何影響，因此a-type差排的密度並不會影響(0002)面搖擺曲線之半寬。同理可證，若進行(10-10)面的搖擺曲線之量測，由於量測面的法向量與c-type差排的布格向與其垂直，c-type差排並不會影響(10-10)面的半寬。

3.3 光激螢光實驗

本論文所使用的光激螢光量測系統的簡圖如圖3 - 8

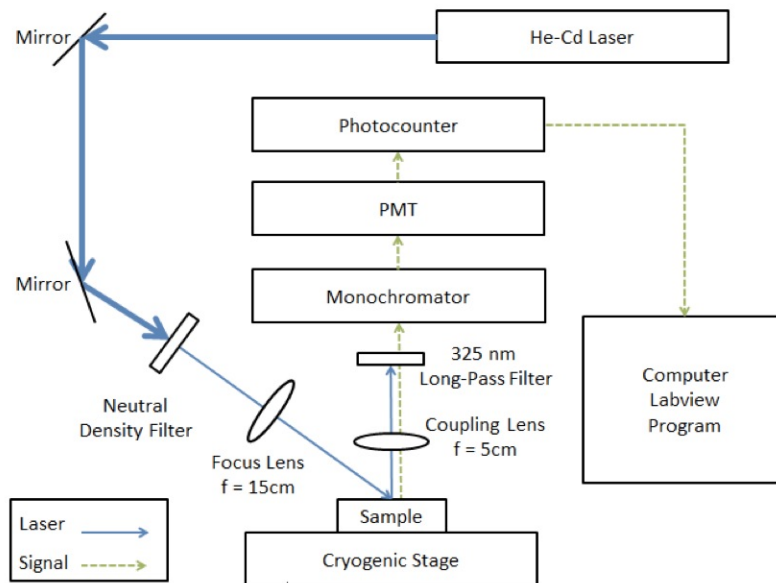


圖 3 - 8 光激螢光量測系統示意圖

激發的雷射光源使用的是波長325nm的氦鎘雷射 (He-Cd Laser)，雷射功率密度約為 $35\text{mW}/\text{m}^2$ 。雷射會經由兩面反射鏡導引至主要量測的光路，首先會先經過一片衰減片 (Neutral Density Filter)，將強度降至 10mW 。接著由一片焦距為15公分的透鏡將雷射聚焦至樣品的表面，激發樣品發出螢光訊號。再由一片焦距為5公分的透鏡聚焦。聚焦後的雷射及螢光訊號會再經由一片325nm的長波長濾光片 (Long-Pass Filter)將雷射的訊號過濾掉，留下樣品的螢光訊號。訊號接著會進入單光儀

(Monochromator) 進行分光，取出我們所要分析的波長，再由光電倍增管放大訊號。最後由光子計數器 (Photocounter) 將偵測到的訊號轉換為光子的數目(Count)，輸入至電腦的 LabView 擷取軟體，繪製成最終的數據圖。

3.4 掃描式電子顯微鏡

本實驗所使用的掃描式電子顯微鏡為日本JEOL的 JSM-7100F 型，示意圖如圖3 - 9



圖 3 - 9 掃描式電子顯微鏡機台

，此機台屬於熱場發式中的蕭基發射式 (Schottky Emission)、放大倍率可從10倍至100萬倍、加速電壓範圍在0.2kV到30kV之間。由德布羅意 (de Broglie) 的波動理論可知，加速電壓的選擇會影響電子的物質波波長，因此將會決定電子顯微鏡的最高解析度。公式如下

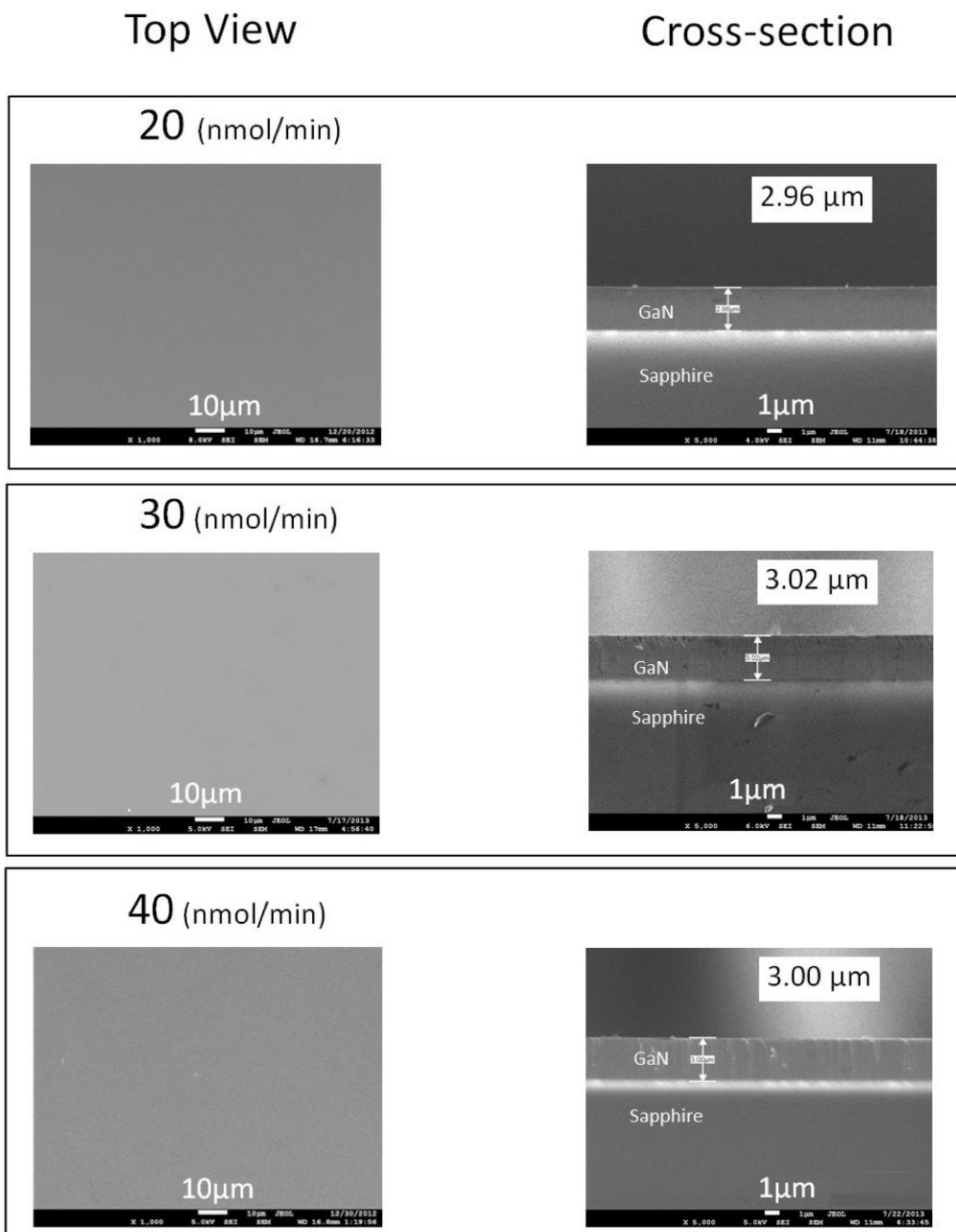
$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2qmV)^{1/2}}$$

其中h 是普朗克常數、m為電子質量、V為加速電壓、q代表電子電量，由此式作估計，當加速電壓為10kV時，電子的波長僅為0.12Å。而此機台所配備的偵測器的形式為二次電子，適用於分析表面微結構形貌。

四、結果與討論

4.1 矽甲烷流量對氮化鎵薄膜成長的影響

為了瞭解氮化矽成長時矽甲烷流量如何影響氮化鎵薄膜成長的機制，我們首先對各樣品進行掃瞄式電子顯微鏡的觀測，分別拍攝俯視圖 (Top View) 及截面圖 (Cross Section)。放大倍率分別為 1000 及 5000 倍。



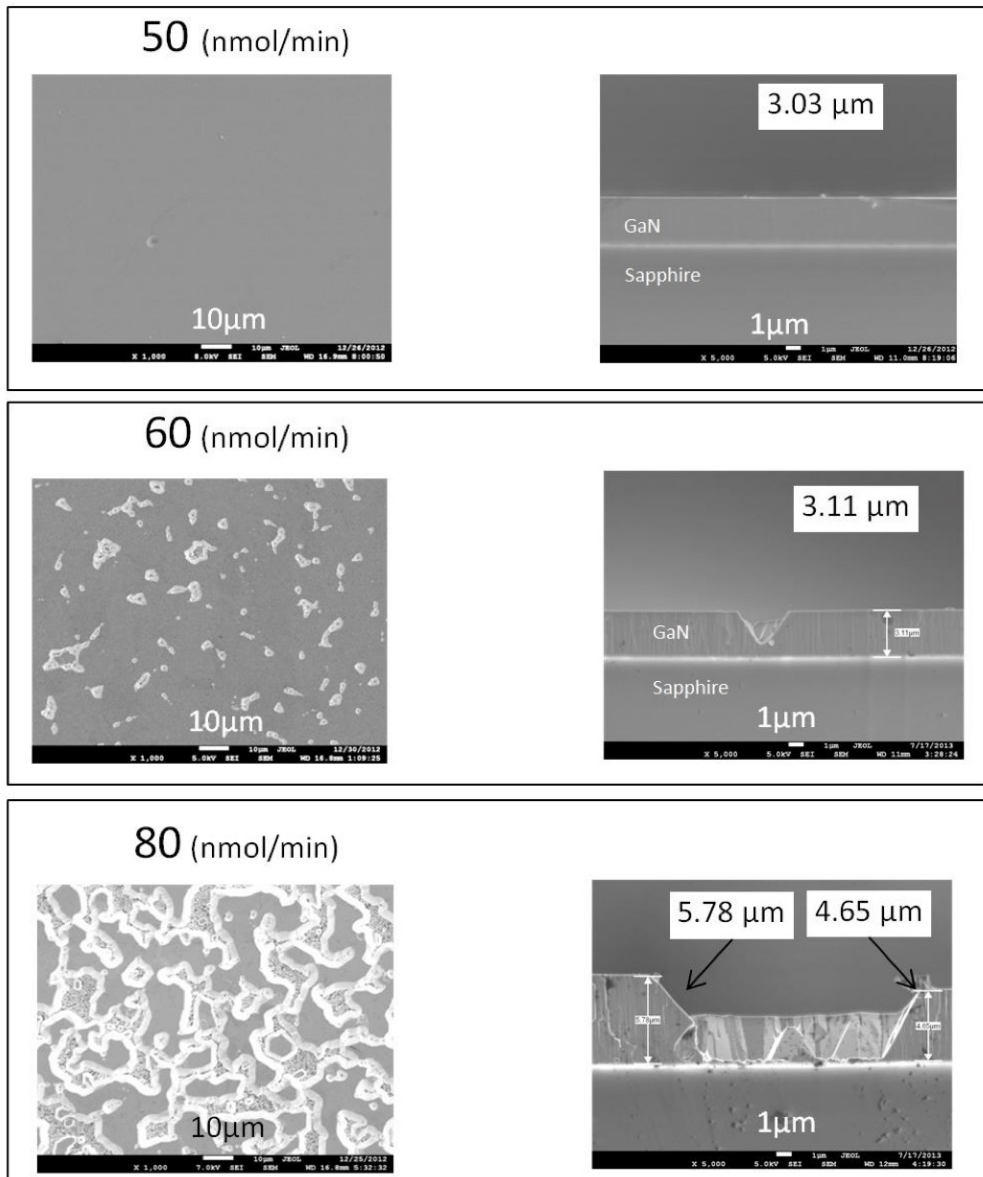


圖 4 - 1 掃描式電子顯微鏡俯視圖及截面圖

從圖4-1 掃描式電子顯微鏡俯視圖及截面圖可以發現到，當矽甲烷的流量由20nmol/min增加到50nmol/min 時，磊晶層表面形貌及厚度尚無明顯的變化，但是當繼續增加矽甲烷流量至60nmol/min 時，表面無法完全聚結 (Coalescence) 而在表面形成白色的坑洞 (Pits)，從斷面圖中也能清楚的看到這樣的結構。而當矽甲烷流量到達80nmol/min 時，坑洞變的更寬，且互相連結形成山谷(Valley)的形貌以及許多獨立的島狀結構 (Island)，其中白色的部分是斜面、相連的深灰色部分是島狀物

頂部較平坦的位置，而雜亂的灰色小點則是裸露出的底層氮化鎵。除此之外，從截面圖可以觀察到島狀物的結構主要為平頂且斜面與基板夾角接近 60° 。

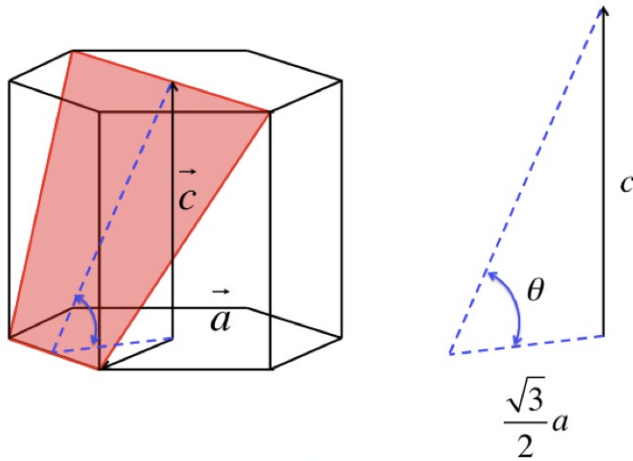


圖 4 - 2 {10-11} 平面族示意圖

而在六方晶系中，如圖4-2所示，{10-11} 平面族 (Family of Planes) 與基板夾角 θ 由下式計算

$$\theta = \tan^{-1} \frac{c}{\frac{\sqrt{3}}{2} a}$$

，其中氮化鎵c軸長度為0.5185 nm、a軸長度是0.3189 nm，計算得 θ 為 62° ，因此推論此裸露的斜面屬於 {10-11} 平面族。1999年時K. Hiramatsu 等人 [10] 指出{10-11}面為氮化鎵在三維成長模式時會出現的面，且當長晶條件 (溫度、壓力、三五族莫爾數比) 不變時，氮化鎵會維持一定的側向/垂直成長速率 (Lateral to Vertical Growth Rate)，以平頂金字塔的形狀成長，直到彼此互相接合在一起。此時由三維成長模式轉換成二維成長模式。

可能造成此變化的原因是，當矽甲烷流量提高時，相同時間內所成長的氮化矽等效厚度造成的影響。1999年 S. Tanaka等人〔11〕的研究即指出隨著氮化矽插入層成長時間增加時，在氮化矽層上方重新成長之氮化鎵島狀物初期的大小變小且密度也降低。Tanaka團隊提出的解釋是氮化矽上方較不易成長氮化鎵，因此當氮化矽成長時間增加但尚未完全覆蓋底層的氮化鎵時，隨著覆蓋的面積增加，氮化鎵能開始成長的區域受限，因此密度降低，大小也變得更小。2000年時Sakai團隊〔12〕利用AFM清楚的拍到未形成完全覆蓋的氮化矽形貌，是多孔性的結構，示意圖如圖4-1所示。而由圖4-3中也可以看到，由於孔洞中未覆蓋氮化矽的位置底層的氮化鎵將會裸露，因此上方成長的氮化鎵將會傾向由孔洞內開始生長。這樣的機制使得氮化矽覆蓋的面積將會影響上方氮化鎵初期成長的分布狀況。其他團隊如R. Datta〔13〕也利用在氮化矽薄膜上成長等效厚度500 nm的氮化鎵，再由電子顯微鏡觀察氮化鎵晶體分佈的密度及大小後得到相似的結論，即增加氮化矽的等效厚度時，重新成長的氮化鎵密度及面積將會下降。

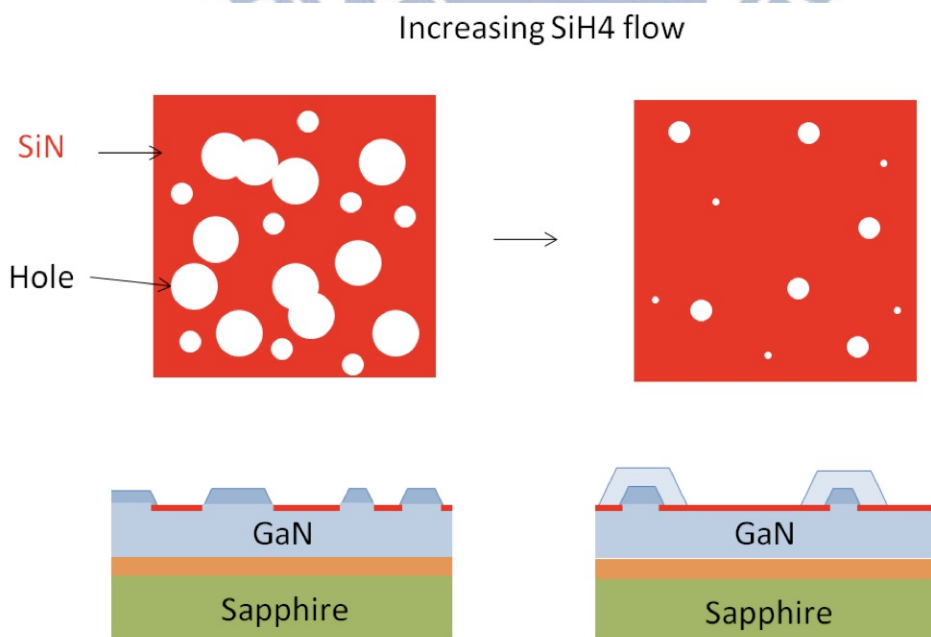


圖 4 - 3 氮化矽覆蓋示意圖

因此在本實驗中，當矽甲烷濃度上升時、氮化矽覆蓋底層氮化鎳的面積提高，使得氮化鎳能夠重新成長的孔洞也越來越少、越來越小。在流量小於50nmol/min時以及未通入矽甲烷時，如圖4-4所示，氮化矽(紅色區域)覆蓋的面積較小，尚足以使重新成長的氮化鎳島狀物互相密合，形成二維成長。當流量增加到60 nmol/min時，孔洞密度降低至氮化鎳島狀物無法完全互相密合，在表面留下V型的坑洞，從圖4-4中的SEM結果也可以看到表面上的確有許多白色的結構，從截面圖中能夠確定是為V型的坑洞。而流量高至80nmol/min時，氮化矽覆蓋的面積最高，孔洞的密度低至重新成長的氮化鎳島狀物成長了等效厚度3 μ m之後，無法與其他的島狀物接合，因此仍然在三維成長的階段，裸露出許多的{1 0 -1}斜面，由對應的SEM截面圖中也能觀察到較大(>5 μ m)的島狀物和底層裸露的氮化鎳。



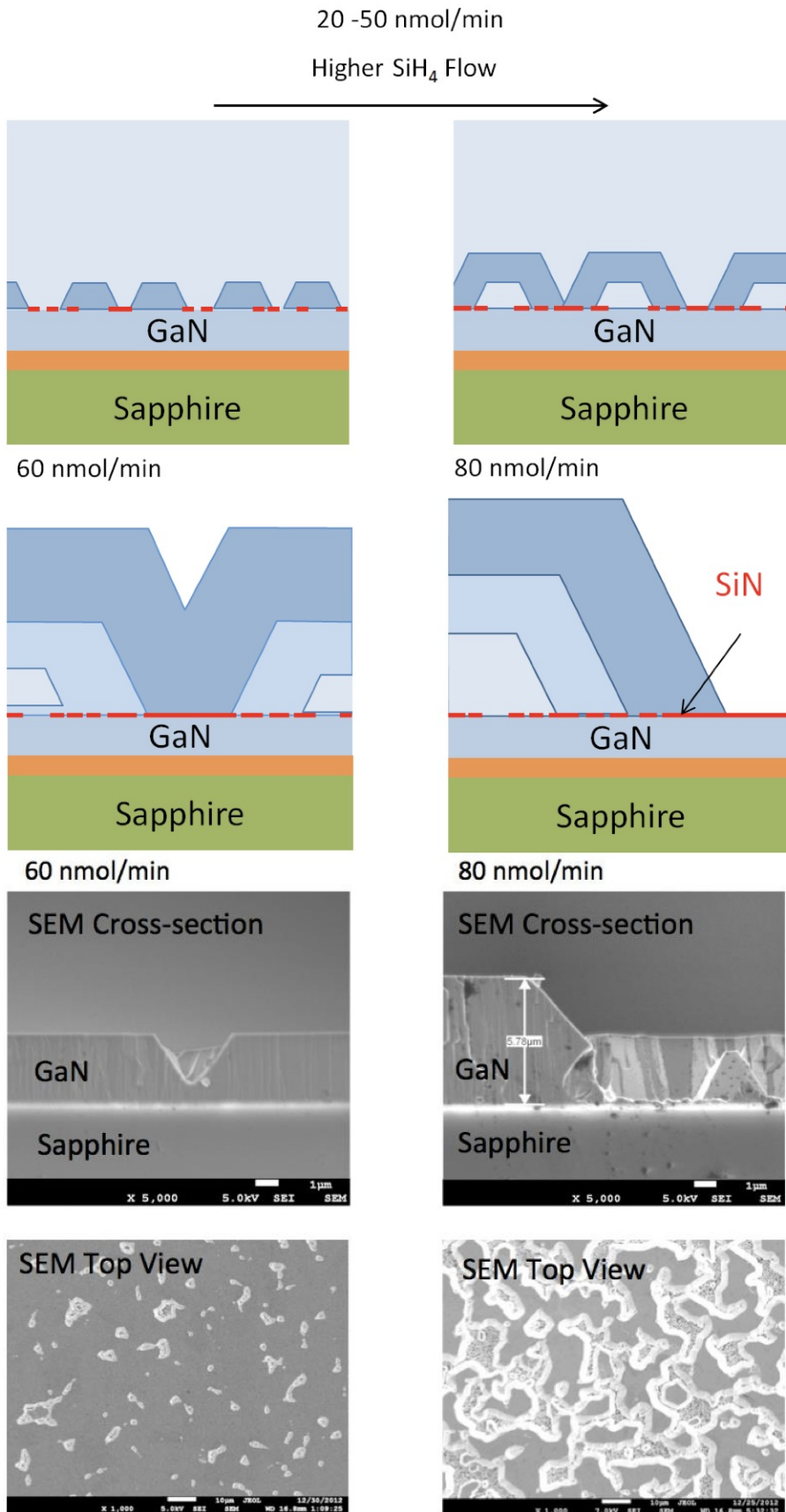


圖 4 - 4 氮化矽覆蓋位置及氮化鎵成長示意圖

4.2 矽甲烷流量對氮化鎵薄膜中差排密度的影響

由不同平面的X光搖擺曲線半寬結果可分析薄膜中差排密度變化的情形，本實驗分別針對(10-12)面以及(0002)面搖擺曲線作量測，其結果如圖4-5所示。

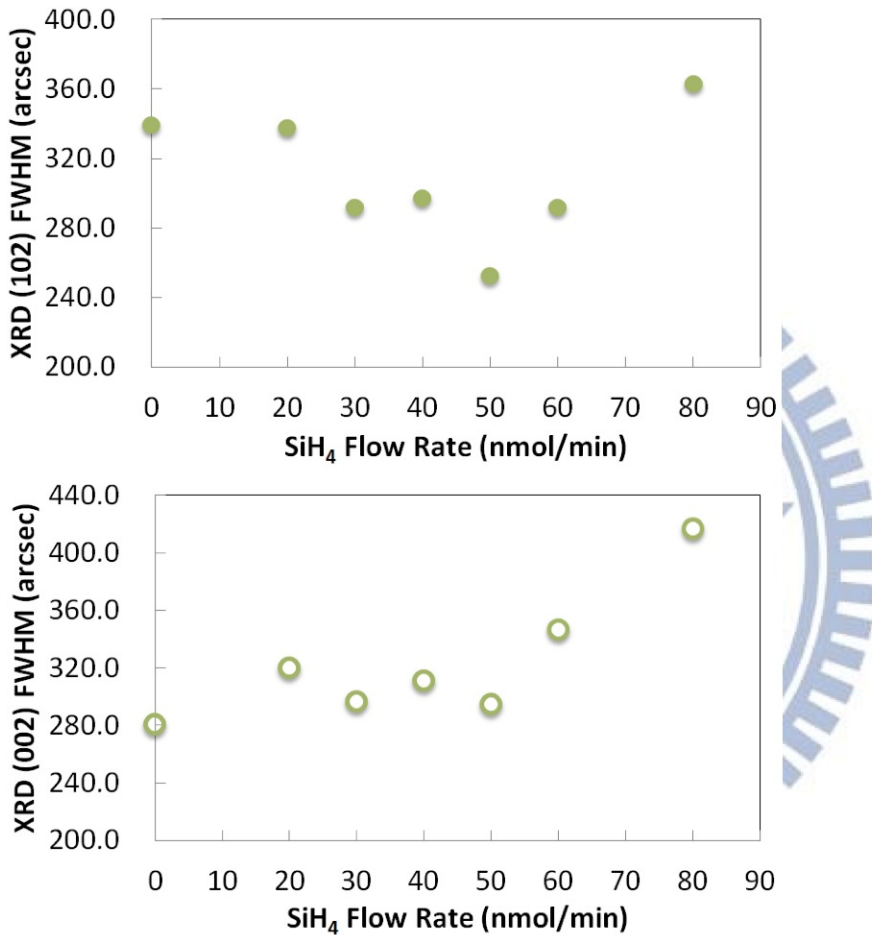


圖 4-5 搖擺曲線半寬與矽甲烷流量關係圖

理論上若要估計a-type差排及c-type差排需要量測(10-10)面以及(0002)面的半寬，但是在實驗進行上，無法直接對(10-10)進行量測，因為藍寶石基板以及氮化鎵晶體皆是往(0002)方向成長，(10-10)面為完全垂直的面，需要把量測時樣品的法向量調整至與入射面的法向量平行($\chi=90^\circ$)，但是此時X光將會直接打在樣品的邊緣，受到儀器可調整角度

的限制，實驗進行較為困難甚至無法進行。因此早期文獻中〔14〕〔15〕多以量測(10-12)面來作為計算a-type差排的依據。但是實際上由於進行(10-12)面的量測時， χ 的角度為 43.1° ，如圖4-6所示。不但無法真實反映量測(10-10)面的半寬($\chi=90^\circ$)，還會受到來自(0002)面上的c-type差排之影響。因此量測所得的結果將會同時受到a-type以及c-type密度的影響，僅能做為磊晶品質的參考，無法代表a-type差排的密度。

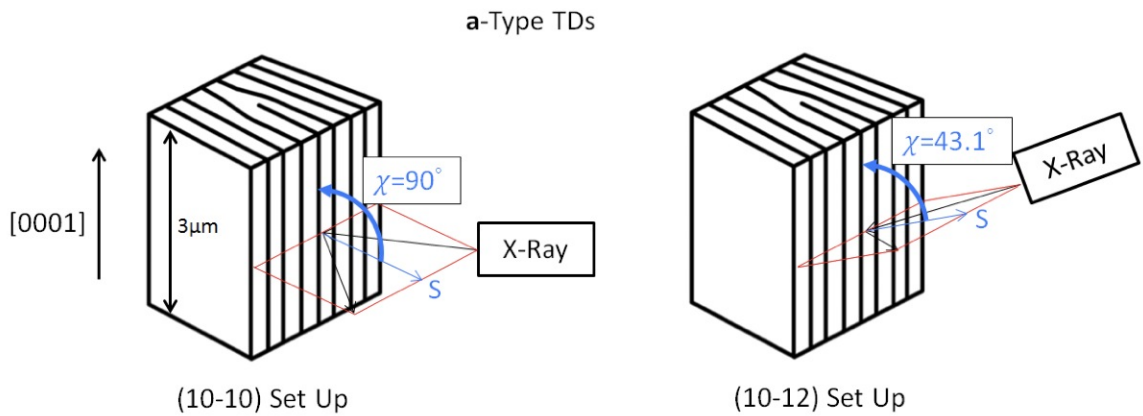


圖 4-6 X 光量測角度示意圖

直到2005年S. R. Lee〔16〕等人對氮化物進行了一系列的X光搖擺曲線量測後提出了式4-1，才修正了此問題。

$$\Gamma_{hkl}^n = \left(\Gamma_y \cos \chi \right)^n + \left(\Gamma_z \sin \chi \right)^n + \frac{\left(\frac{2\pi}{L} \right)^n}{K_{hkl}^n} \quad \text{式 4-1}$$

其中 Γ_{hkl} 為(hkl)面的搖擺曲線半寬、 Γ_y 則是(000l)面的搖擺曲線半寬、而 Γ_z 為(hki0)面的半寬。在經過了與數據的擬合之後，將式4-1修正並簡化成式4-2

$$\Gamma_{hkl}^2 = \left(\Gamma_y \cos \chi \right)^2 + \left(\Gamma_z \sin \chi \right)^2 \quad \text{式 4-2}$$

利用此公式，可由各一組對稱(0002)及非對稱(10-12)的搖擺曲線的半寬來計算出(10-10)面的半寬。得到此半寬再代入式4-3，計算出正確的a-type差排密度。

$$D_B = \frac{\Gamma^2}{9b^2} \quad \text{式 4-3}$$

其中b為差排的布格向量大小。對a-type差排而言，布格向量在a軸上的三個方向，大小為a軸的晶格常數0.3189 nm。而c-type差排其布格向量的是在[0002]方向，大小則是c軸的晶格常數0.5185nm。

利用式4-3代入量測所得(0002)面以及(10-12)面的半寬，計算出a-type及c-type的差排密度隨著矽甲烷的濃度變化如圖4-7。

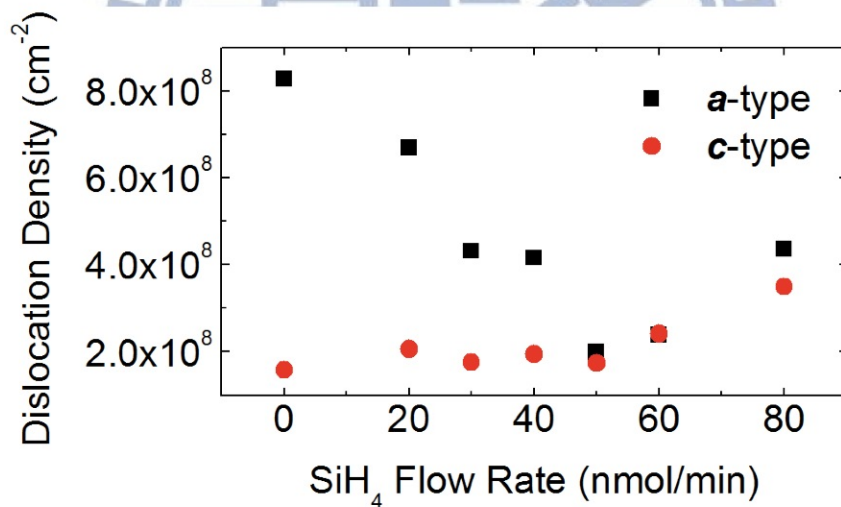


圖 4-7 差排密度與矽甲烷流量關係圖

從圖4-7中可以發現到a-type的差排密度隨著矽甲烷的流量增加而有減少的趨勢，在流量為50nmol/min時差排密度最低為 $1.98 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。接著隨著流量增加，a-type差排的密度也開始增加，當流量到達80 nmol/min時密度增加為 $4.35 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。另一方面，c-type差排的密度則是

在矽甲烷流量50 nmol/min以內時，幾乎不隨濃度變化，大約都在 $1.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 左右。之後隨著流量增加，c-type差排的密度也開始上昇，在80nmol/min時為 $3.49 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

造成a-type差排密度下降的因素可能有兩個，其一可能是由於氮化矽薄膜形成遮罩，直接阻擋底層氮化鎵中的差排向上竄升，使得重新成長的氮化鎵薄膜差排密度下降。而隨著矽甲烷的流量增加，氮化矽薄膜的孔洞越來越少，能夠藉由遮罩來抵擋掉差排的能力提升，因此半寬會隨著矽甲烷流量增加而減少，符合流量由0至50 nmol/min時的變化趨勢。但是當流量繼續增加時，密度卻開始上昇，不符合第一種推論的結果。另一方面，觀察c-type差排密度變化情形可以發現，若遮罩效果為主要降低差排的機制，則c-type的差排密度也應當會隨著矽甲烷的濃度增加而減少。但是在流量介於20nmol/min與50nmol/min之間時，c-type差排的密度是幾乎不受影響，且在流量大於60nmol/min時開始增加，皆不符合第一種推測的變化趨勢，因此可以推測此機制在這系列樣品中並不是主導插牌密度變化的主要因素。

第二個因素便是由於氮化鎵進行三維成長，造成原本向[0002]方向貫穿的差排由於遇到了{10-11}面而轉向，使得差排轉向(10-11)的方向傳遞之後抵消，以下就此機制先介紹轉向的機制再分析變化的趨勢。

關於轉向機制的部分，一般使用二階段成長法(2-step Growth)成長的氮化鎵中，幾乎所有的的差排都是向[0002]方向傳遞。這是由於差排在磊晶初期(<500 nm)產生後，氮化鎵島狀物已經聚結，由三維成長轉換為二維的成長模式，因此所有的差排都繼續往磊晶方向[0002]傳遞。當進行三維成長的時候，由於側面也有自由面(Free Surface)存在，對向[0002]方向傳遞的差排會產生一個吸引力 \vec{F}_α [17]，將差排的傳遞方向

彎折往斜面的方向，使差排的長度變短。但是於此同時，有另一個力 \vec{F}_β 也會對差排產生影響，就是布格向量所造成的，也就是差排會傾向和布格向量的方向對齊，此兩個作用力的方向如圖4-8中所示。

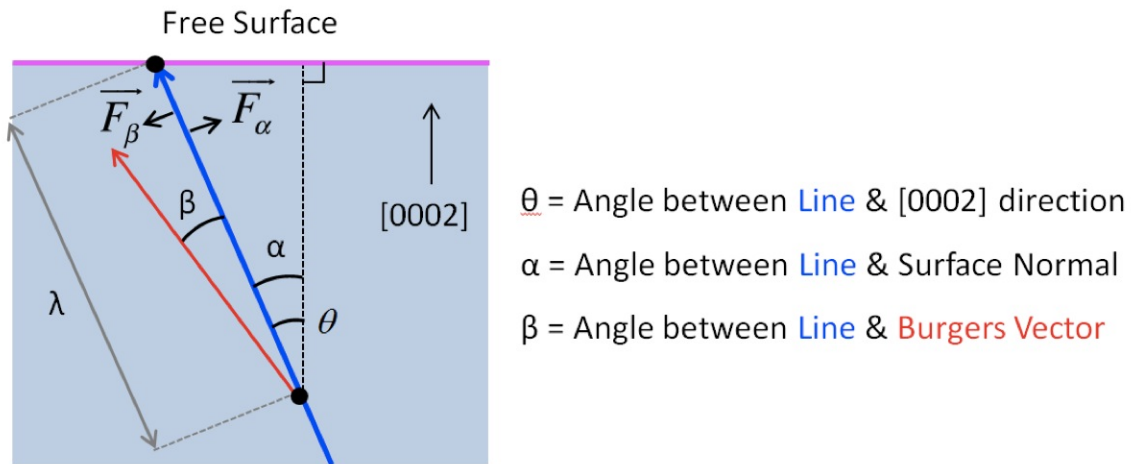


圖 4 - 8 差排偏折角度關係圖

其合力大小等於

$$\bar{F}_{image} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)\lambda} \left(\bar{n}_\alpha \left| (1-\nu \cos^2 \beta) \tan \alpha \right| + \bar{n}_\beta \left| \nu \sin 2\beta \right| \right) \quad \text{式4-4}$$

其中 \bar{n}_α 、 \bar{n}_β 代表的是在 \vec{F}_α 和 \vec{F}_β 方向的單位向量。利用式4-4先分析a-type差排的情形。結果如圖4-8所示，其中 θ 代表的是差排傳遞方向與[0002]的夾角， $\theta=0$ 時即代表差排向c軸方向傳遞。 Φ 代表的是斜面與基板的夾角，在我們的實驗中 $\Phi=60^\circ$ 。

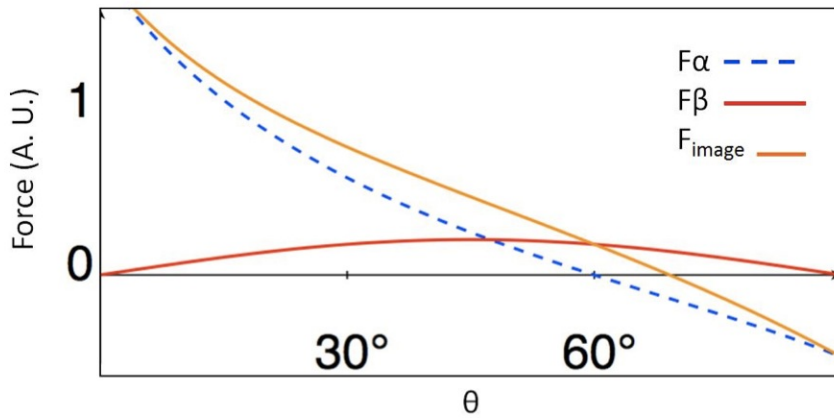


圖 4 - 9 假想力與 **a-type** 差排偏折關係圖

從圖4-9中可以看到在大部分角度 \vec{F}_α 都大於 \vec{F}_β ，而 \vec{F}_α 的最小值出現在 $\theta = \Phi(60^\circ)$ 的時候。這樣的變化代表當斜面存在時，差排會被轉向斜面，但是當差排的角度接近斜面時，布格向量造成的 \vec{F}_β 影響將會主導差排的轉折角度。對**a-type**差排而言，由於布格向量在a軸的方向，因此傳遞角度接近斜面的**a-type**的差排會被拉向a軸的方向，使得平衡的 $\theta > \Phi(60^\circ)$ 。也就是總合力 F_{image} 等於0時， $\theta = 75^\circ$ ，這樣的結果代表當進行三維成長、有斜面存在時，**a-type**差排偏折的角度會比斜面更斜。

另一方面，對**c-type**差排模擬可得到圖4-10。

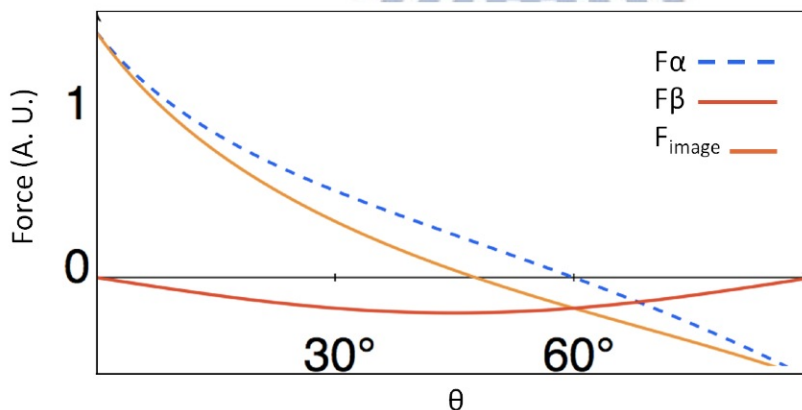


圖 4 - 10 假想力與 **c-type** 差排偏折關係圖

其中 \vec{F}_α 的部分趨勢和 **a**-type 的情形相同，因此差排一樣會被轉向至斜面，但是 \vec{F}_β 的部分的影響剛好相反。因為 **c**-type 差排的布格向量在 **c** 軸的方向，因此當差排受到 \vec{F}_α 的影響，傳遞方向接近斜面時(θ 接近 Φ 時)，反而會受到 \vec{F}_β 的影響被拉向 **c** 軸，使得最後平衡的角度 $\theta < \Phi(60^\circ)$ 。這樣的結果使總合力 F_{image} 等於 0 時， $\theta = 47^\circ$ 。相較於 **a**-type 差排，**c**-type 差排再三維成長時偏折的角度較小，比較傾向維持原本垂直的傳遞方向。

由於差排具有這樣的偏折特性，使得三維成長的氮化鎵可以讓原本二維成長時傳直傳遞、不會相遇的差排，能夠在島狀物互相接合時互相靠近而相遇。當兩個差排相遇的時候，若符合以下條件，將能夠進行反應。分別是 $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$ 以及 $E_1 + E_2 > E_3$ 。條件一 $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$ 可以看成是單純的布格向量做疊加，如圖 4-11 所示。條件二 $E_1 + E_2 > E_3$ 為決定反應是否發生的主要條件，也就是兩個差排若發生反應，反應完的總能量會下降。而差排的能量和布格向量的平方成正比，也就是條件二可以簡化成一個更簡單的判斷式即 $\mathbf{b}_1^2 + \mathbf{b}_2^2 > \mathbf{b}_3^2$ 。在這樣的條件限制下，兩個差排相遇會發生狀況的有三種，如圖 4-12 所示。第一是互相消除(Annihilation)例如 **c** 和 $-\mathbf{c}$ 、 \mathbf{a}_2 和 $-\mathbf{a}_2$ 等。第二是互相融合(Fusion)，像是當 \mathbf{a}_2 遇到 \mathbf{a}_1 ，會互相反應形成 $-\mathbf{a}_3$ -type 的差排，降低總 **a**-type 差排的密度(2 個反應形成 1 個)。第三種狀況是不反應的相斥(Repel)，這是當相同布格向量的差排相遇時，例如 \mathbf{a}_2 遇到 \mathbf{a}_2 ，由於差排的能量和布格向量的大小呈平方的關係，若是形成布格向量為 $2\mathbf{a}_2$ 的 **a**-type 差排，則能量會增加成 4 倍，因此不會發生反應。

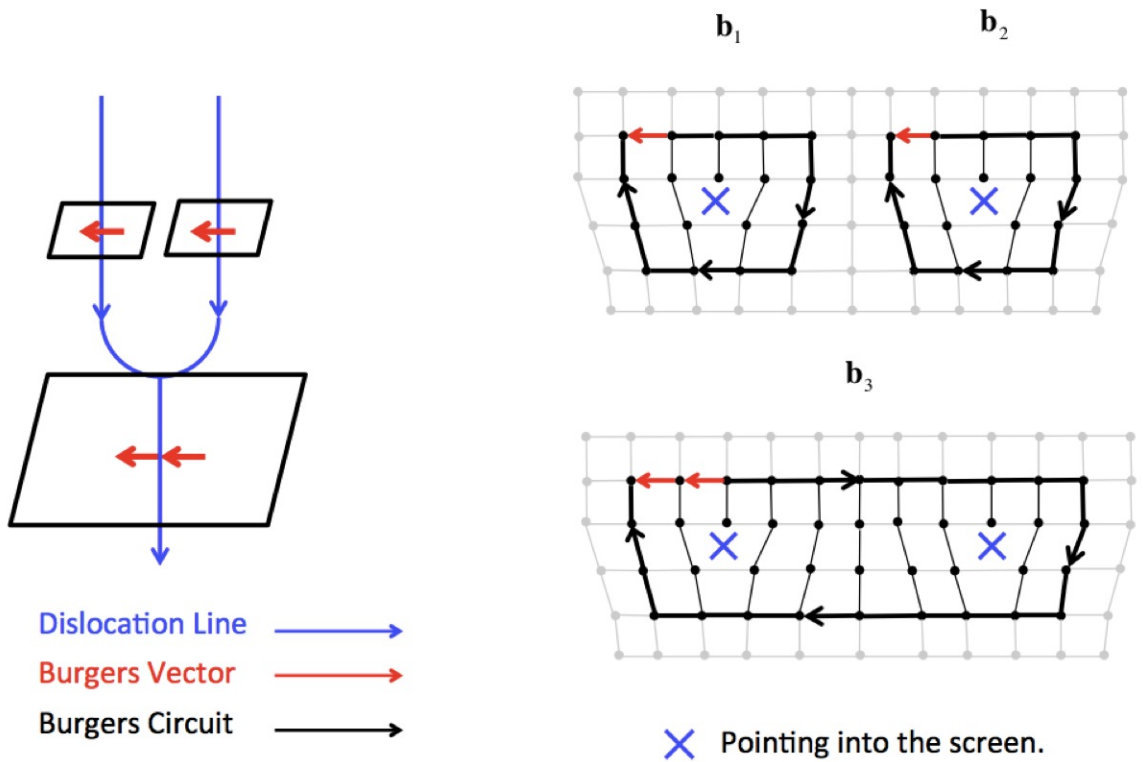


圖 4 - 11 布格向量疊加示意圖

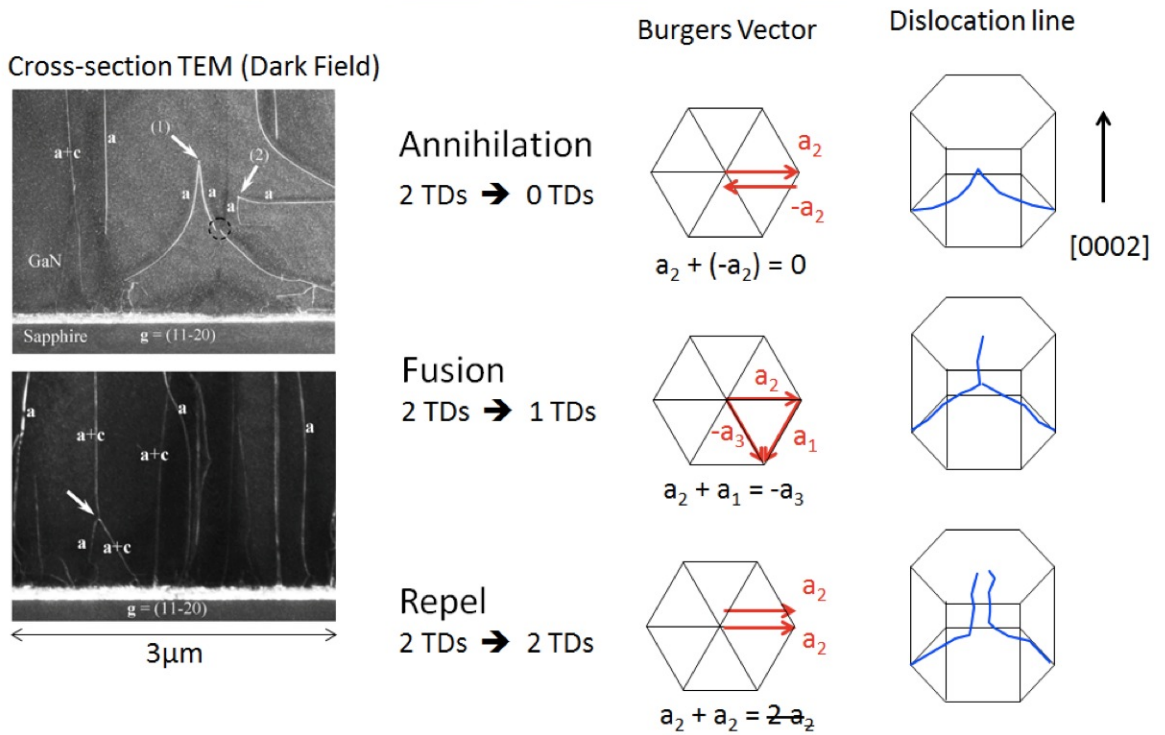


圖 4 - 12 差排反應示意圖

而差排密度隨矽甲烷濃度變化的趨勢主要影響的原因是氮化鎵初期成長的島狀物密度，示意圖如圖4-13。隨著矽甲烷流量上升時，由於重新成長的氮化鎵密度受到氮化矽孔洞密度限制而下降，各個從孔洞中重新成長的氮化鎵島狀物之間的距離也越遠，造成氮化鎵三維成長所需的時間更長，各個分離的島狀物才能互相接合、轉換成二維成長模式。因此使得更多的差排能在三維成長時被轉向，進而在相接時互相反應而減少。所以當流量上升時，a-type差排的密度持續減少，到50nmol/min有最低值。但是當流量繼續增加至60nmol/min時，由於三維成長的晶粒聚結(coalescence)轉換成二維成長所需的厚度太厚，大於我們所成長的3 μ m，因此尚無法使所有的氮化鎵島狀物完整聚結，而在表面留下坑洞，也造成彎折往斜面傳遞的的差排無法相遇而抵消，使得密度開始上昇。隨著流量再增加至80nmol/min時，由前一部分表面形貌的結果可以明顯發現由於氮化鎵幾乎都還在三維成長的階段，使得更多的差排無法互相抵消，密度較60nmol/min時更高。

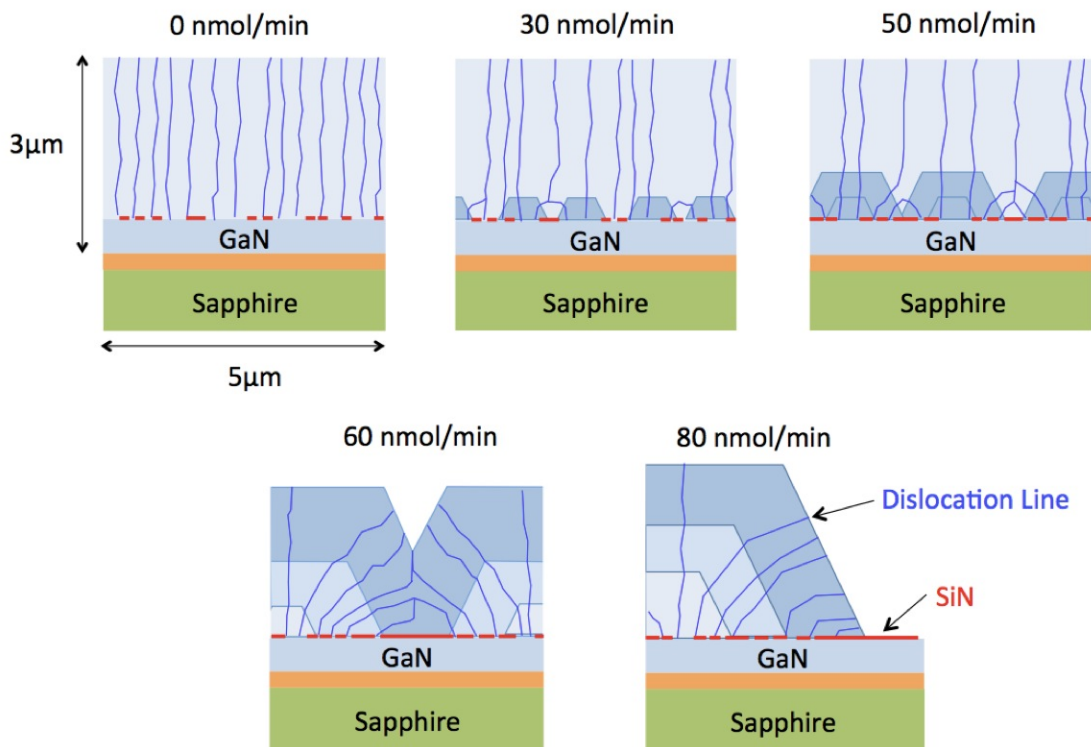


圖 4 - 13 差排傳遞示意圖

而對c-type差排的變化而言，由未插入氮化矽層中的結果可以發現原始的c-type密度就較a-type低接近一個數量級，因此在相同的氮化鎵島狀物密度的條件下，c-type比a-type間互相相遇的機率更低。另外再加上從前一部份偏折機制的討論也發現c-type受到布格向量在c軸方向上的影響，偏折的角度較a-type更小，較傾向往c軸方向傳遞，也將一步降低c-type差排由偏折而相遇的機率。因此使得c-type差排密度在濃度 < 50nmol/min 時幾乎都沒有變化。當濃度超過50 nmol/min之後，c-type差排的濃度開始上昇。這部分的原因為當a-type差排傳遞方向轉向時，將會對(0002)面的X光半寬造成變寬的效果。因此在計算c-type密度的時候會受到偏折的a-type差排之影響而增加。在濃度小於50 nmol/min時，偏折的a-type差排由於互相消除而降低密度，因此並沒有對c-type的估計造成影響，但是當濃度增加至60 nmol/min以上時，偏折的a-type差排無法消除，造成c-type差排的密度因此上昇。

4.3 矽甲烷流量對氮化鎵薄膜光性的影響

我們對此系列的樣品進行了光激螢光的實驗，以分析氮化矽插入層對氮化鎵磊晶層的發光特性之影響。圖4-14是光激螢光譜線，可以發現除了80nmol/min的譜線有較明顯的紅移，其他譜線的發光位置較為接近，主要有三個較強的近能帶發光的譜線，分別是位在3.490 eV的D⁰X、3.496 eV的FX_A以及3.502 eV FX_B。

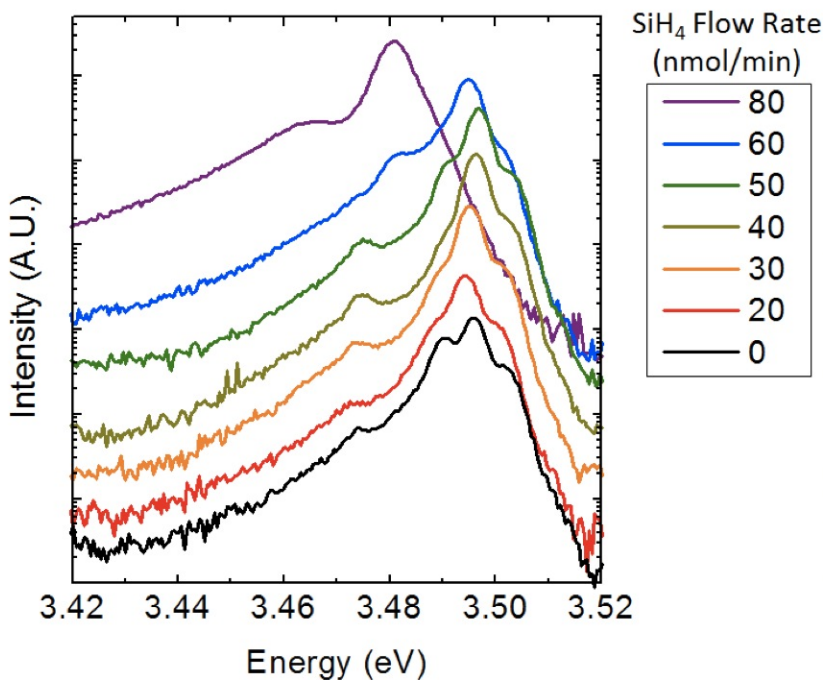


圖 4 - 14 完整光激螢光譜線圖

為了詳細討論各個譜線的變化，先觀察0 - 50 nmol/min六組的結果，由圖4-15中可以發現，最強的峰值皆為FX_A，而其峰值位置在剛通入矽甲烷時(0-20nmol/min)稍微紅移1.6meV(3.4960meV 至 3.4944 meV)，接著隨著流量增加峰值持續藍移，FX_A由 20 nmol的3.4944 meV 藍移至 50 nmol/min 的3.4968 meV。

造成0 nmol/min 至20 nmol/min這兩組間波長紅移的可能原因是

通入矽甲烷造成的矽參雜所引起，Yoshikawa團隊〔18〕的結果顯示隨著矽參雜濃度的提升，薄膜中的伸張應力增加將導致發光波長紅移。但是接下來隨著濃度由20nmol/min增加至50nmol/min發光位置持續藍移，造成如此變化的可能原因則可由T. Bottcher團隊〔19〕在2001年提出的模型來解釋。此模型預測在長晶溫度下島狀物互相接合時，將會在接合的區域形成局部的伸張應力(Tensile Strain)。因此當島狀物的大小變大時，接合區域的體積相對較小，因此整面磊晶層平均的伸張應力也減小。之後樣品降溫至室溫時由於藍寶石基板和氮化鎵之間熱膨脹係數差異，將會形成一個較大的壓縮應力(Compressive Strain \sim -0.7GPa)，使得最終薄膜內部殘留的應力為壓縮應力，並且造成發光波長藍移。由前一章的結論得知隨著樣品中矽甲烷濃度增加，氮化鎵重新成長的密度下降，因此島狀物需要更大的體積才能互相接合，造成晶體中的伸張應力變小，在降溫之後剩餘的壓縮應力就會越多，將會造成波長持續藍移。由Kisielowski團隊〔20〕所提出的數據做估計，每1GPa的應力將會造成光激螢光峰值27meV的偏移，可以得到晶體中的應力隨著矽甲烷濃度的變化如下圖4-16所示，可以看到隨著濃度由20nmol/min增加至50nmol/min時，薄膜內的應力越來越接近-0.7GPa，也就是熱膨脹係數差異所造成的壓縮應力，代表在長晶溫度下形成伸張應力越來越小。

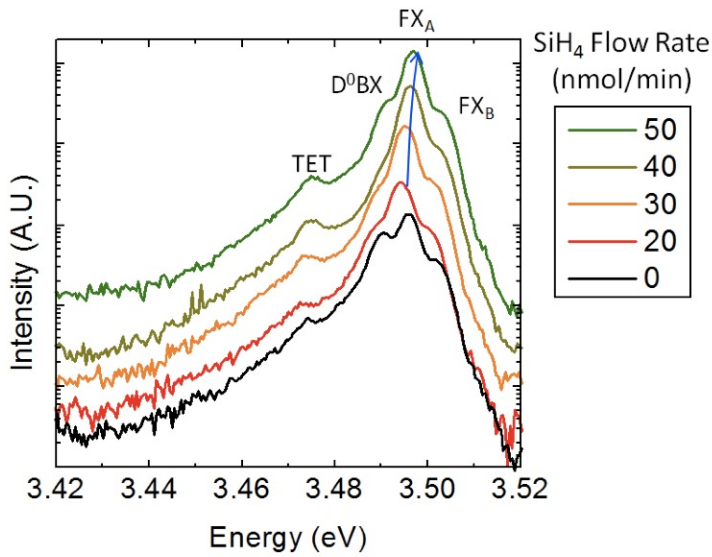


圖 4 - 15 矽甲烷流量 0-50 nmol/min 光激螢光譜線圖

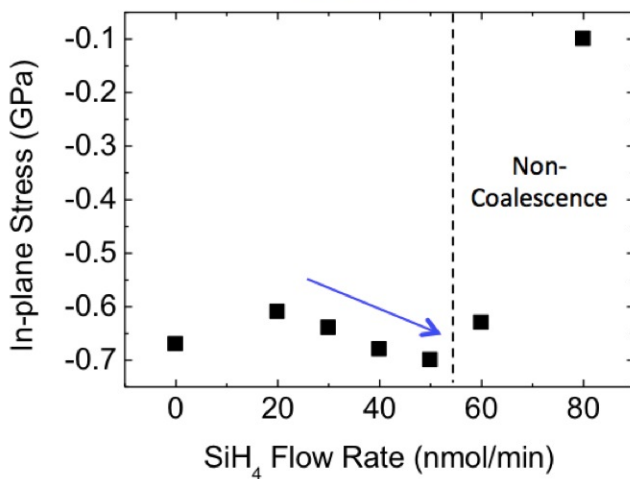


圖 4 - 16 薄膜中應力與矽甲烷流量關係圖

接著觀察 60-80 nmol/min 這兩組的變化，由圖 4 - 17 中可以發現 80 nmol/min 這組的譜線與 60 nmol/min 的譜線形狀幾乎相同，但是紅移了大約 13 meV。

可能造成這樣結果的原因是由於 80 nmol/min 這片樣品的氮化鎵薄膜並未聚結，尚在三維成長的模式下，且島狀物之間都有空隙(見圖 4 - 18)，因此當薄膜由長晶溫度降至室溫時，壓縮應力並沒有形成，使得島狀物較接近無應力(Strain Free)的狀態。這樣的現象最早由 Einfeldt 團

隊提出解釋 [21]。Einfeldt 等人在藍寶石基板上成長氮化鎵，並在不同的長晶階段將樣品取出並進行光學量測。從發光峰值位置的變化可以發現，隨著薄膜中島狀物聚結程度上升，成長模式由三維轉換成二維，發光的位置也逐漸藍移，原因是由於當島狀物開始聚結後，島狀物間的空隙減少，因此當溫度由長晶溫度降低至室溫時，由於藍寶石熱膨脹係數較氮化鎵大(藍寶石： $7.5 \times 10^{-6}/K$ 、氮化鎵： $5.59 \times 10^{-6}/K$)，藍寶石基板縮小的幅度也較大，會對氮化鎵磊晶層施加壓縮應力，如圖4 - 18所示。

由前述的討論可以推測此系列樣品隨著矽甲烷濃度超過 50nmol/min 之後，由於表面尚未完全聚結，島狀物之間的空隙將會使得降溫時的壓縮應力不會形成，因此 FX_A 峰值能量位置也紅移至幾乎無應力的 FX_A 峰值位置(3.480meV)。

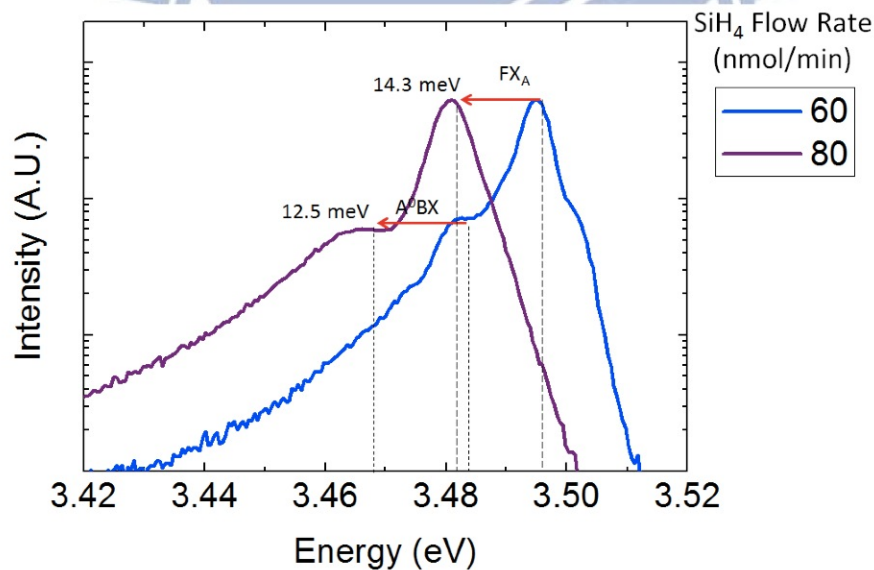


圖 4 - 17 矽甲烷流量 60-80 nmol/min 光激螢光譜線圖

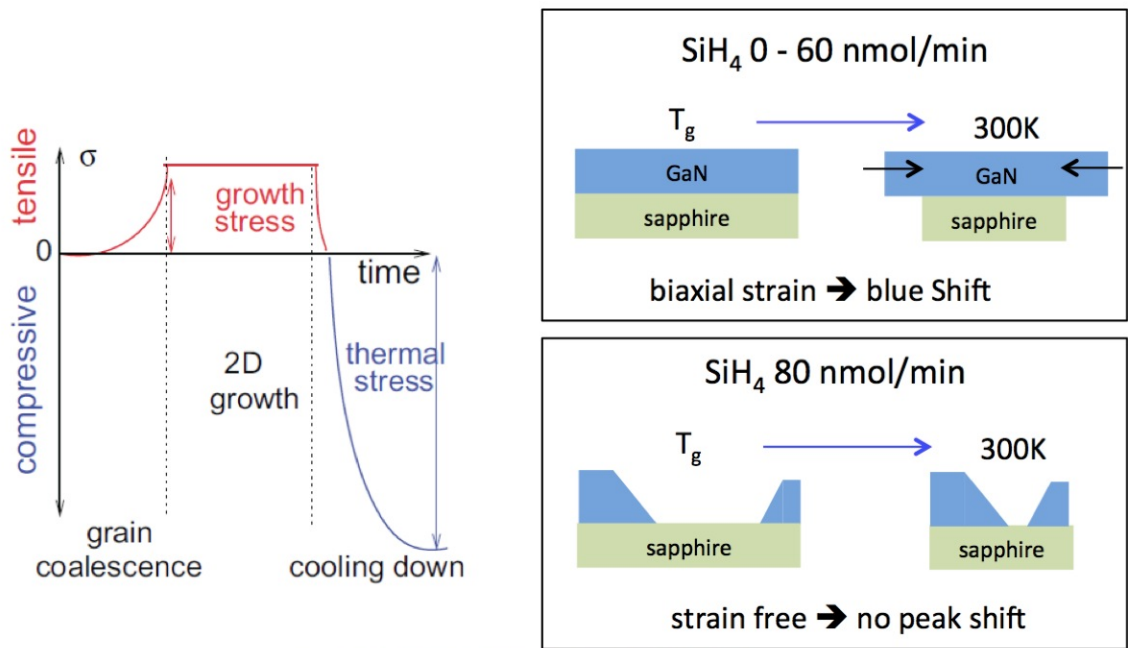


圖 4 - 18 應力形成示意圖

而從強度的變化(圖4-19)來看的話，剛通入矽甲烷時，強度變化並不明顯，大約只增加了一成左右。但是隨著流量繼續增加，發光強度也隨之增加，直到超過50nmol/min之後開始飽和，維持在大約4倍的強度，其中發光強度最強的樣品是50nmol/min，其強度約為無氮化矽插入層時的5倍。

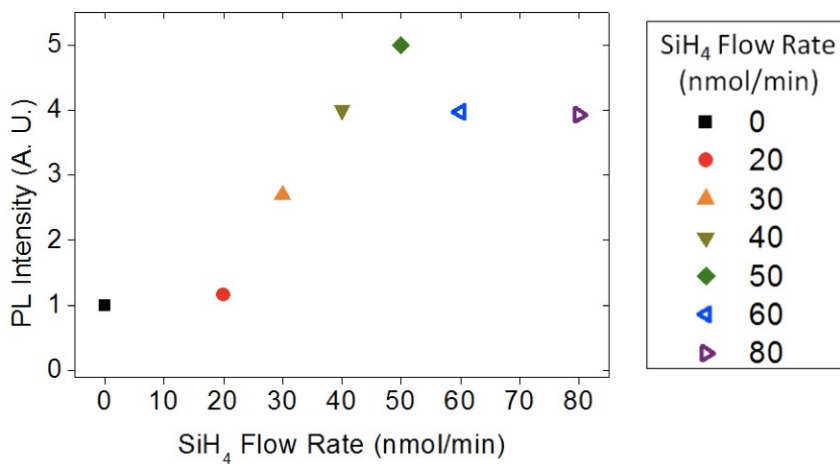


圖 4 - 19 光激螢光強度與矽甲烷流量關係圖

影響氮化鎵光激螢光強度的原因最常見的為磊晶層的差排密度，因此我們將上一節中所計算出的 **a-type** 差排及 **c-type** 差排的密度分別對光激螢光的強度作圖如圖 4 - 20。

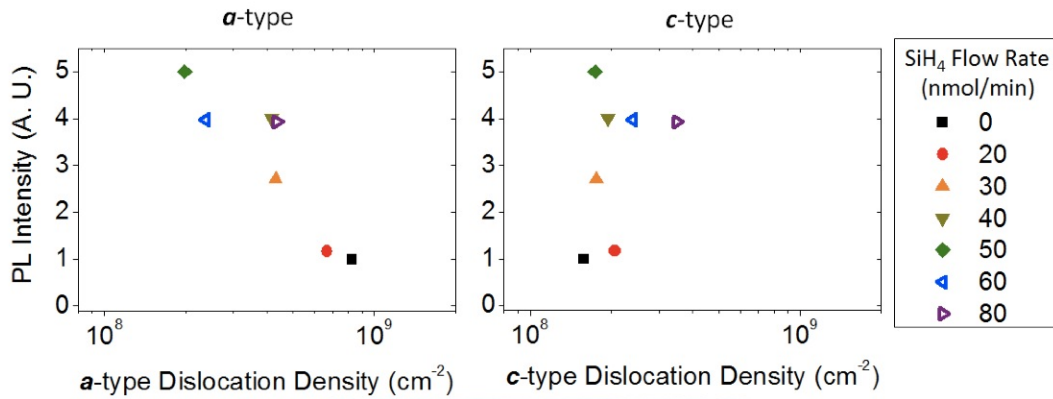


圖 4 - 20 光激螢光強度與差排密度關係圖

可以發現當 **a-type** 差排的密度下降時，強度也隨之上升，當 **a-type** 差排密度最低降至 $1.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 而此時強度也是極值。而 **c-type** 差排的密度變化，與光激螢光的強度的關係並不明顯，且其變化的範圍較小，除了 80 nmol/min 這組樣品之外，幾乎都在 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 左右，而在 X 光繞射實驗的部分已經說明 80 nmol/min 密度增加的來源並不是 **c-type** 差排本身。因此實際的 **c-type** 差排密度不到 $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。也就是說，相較於 **a-type** 差排變化的幅度將近有一個數量級，**c-type** 差排在不同樣品中造成的影響是可以忽略的。從這樣的變化可以明顯的看出，**a-type** 差排是此系列樣品中影響發光強度最主要的因素，隨著 **a-type** 差排密度由 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 降低至 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，發光強度增強為原本的五倍。

類似的結果有幾個團隊提出，例如 2008 年 K. X. Chen 團隊 [22] 在氮化鋁鎵磊晶層、以及 2005 年 J. C. Zheng 等人 [23] 在氮化銻鎵量子井中皆有觀察到相同的結果，即磊晶層發光的強度會隨著 **a-type** 差排密度增加而下降。可能的原因 J. Elsner 團隊 [24] 有提出，是由於 **a-type**

差排附近晶格畸變所形成局部的應力場，使得點缺陷如鎵空缺(V_{Ga})和氧置換氮(O_N)在差排周圍形成所需的能量較低因此容易形成，促使**a-type**差排形成非輻射復合中心。M. Albrecht團隊〔25〕也從陰極螢光(Cathodoluminescence, CL)實驗結果中看到**a-type**差排形成局部的暗點，也就是不發光。這些結果再再的顯示了**a-type**差排是非輻射復合的中心。另一方面，M. Albrecht團隊的結果顯示**c-type**差排並沒有形成局部的暗點，意味著**c-type**差排不是非輻射復合中心，但是E. Meissnerw團隊〔26〕的結果卻不盡相同。E. Meissner等人同樣進行陰極螢光實驗，結果卻發現所有種類的差排，包含**c-type**差排都會形成局部的暗點，代表**c-type**差排也是非輻射復合的中心。

綜合以上文獻中各類型差排對發光強度的影響，可以得到的結論是**a-type**差排的確是非輻射復合的中心，其密度將直接影響發光的強度。而**c-type**差排則可能在不同的實驗條件下對光性的影響也不同，不是所有的**c-type**差排都會影響光性。因此實驗結果發光強度變化主導的因素是**a-type**差排，**c-type**差排所造成的影響在此系列樣品中並不明顯。

最後分析兩個次要的峰值 D^0X 和 FX_B 位置和半寬變化，從圖4-21中的各峰值位置的變化可以看到不同矽甲烷流量的樣品中兩個次要的峰值偏移的量和主峰值幾乎完全吻合，皆在通入矽甲烷時(0-20 nmol/min)紅移約2meV，之後開始藍移大約3meV，在50nmol/min時有最高的能量，流量再增加時能量轉變成紅移且幅度較大，流量由50增加到80nmol/min時紅移約13meV，其中 D^0X 在80nmol/min這組由於強度降低，無法與 FX_A 區別，因此並沒有峰值位置數據。而半寬變化的部分，次要兩峰值 D^0X 和 FX_B 的半寬幾乎都是隨機分布的，沒有明顯而特定的趨勢，範圍大約介於4-6meV。而主要峰值 FX_A 的半寬變化則較明顯與能量紅移

的量有關，同樣是通入矽甲烷時(0-20 nmol/min)稍微增加，之後隨著矽甲烷濃度增加半寬開始下降，超過50nmol/min之後有較明顯的變寬，由左右圖中圓形紅點可以看出皆有這樣的趨勢變化。

造成峰值位置變化的原因，由於三個峰值的趨勢幾乎完全相同，可以推斷造成偏移的原因也與前面 FX_A 的結論相同，都是來自薄膜中應力的變化。而譜線半寬變化部分，次要峰值的半寬沒有特定的趨勢。且在19K進行實驗時，溫度所造成的能量 $K_B T$ 已占1.6meV，兩個次要峰值的變化量皆小於此值，所呈現之差異可能僅為實驗誤差，因此僅分析造成主要峰值 FX_A 半寬變化的可能原因。造成變化的原因可以分成兩部分，其一是當流量由0nmol/min增加至20nmol/min時，由於通入矽甲烷，可能造成矽參雜，而從Cremades等人的研究中顯示，矽參雜會使光激螢光的半寬增加〔27〕。其二是差排密度所造成的影響。Wuu團隊〔28〕的實驗結果顯示當差排密度增加時，光激螢光的半寬也會受影響而增加。因此20nmol-50nmol的半寬變化主要來源應是差排密度的減少提高晶體的品質造成半寬減少，此原因也使得超過50nmol/min之後因差排密度增加而半寬較明顯上升。在80nmol時半寬最高，其來源應為未聚結的島狀物間裸露出底層缺陷較多光性也較差的氮化鎵所造成之半寬變寬。

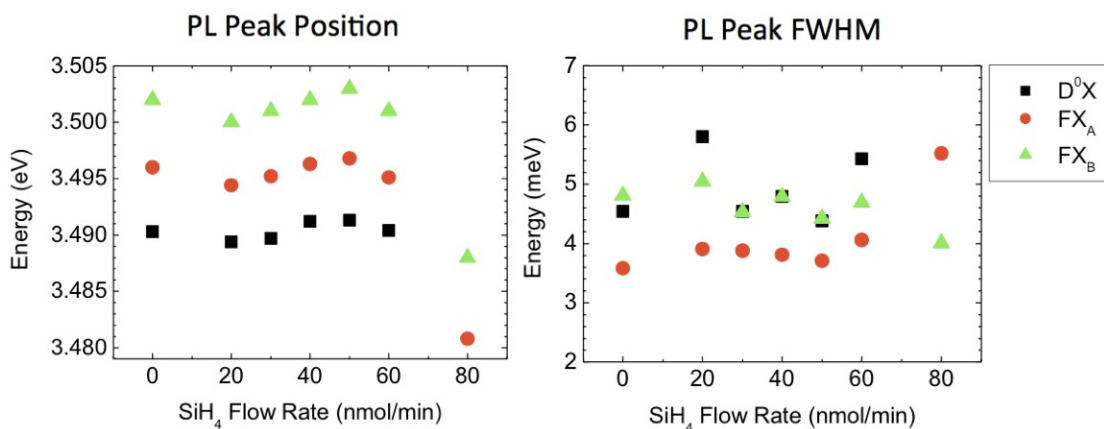


圖 4 - 21 光激螢光峰值位置及半寬與矽甲烷流量關係圖

五、結論

本實驗利用氮化矽插入層成功將氮化鎵薄膜中的 **a-type** 差排密度由 $8.27 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 降低至 $1.98 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。其主要原因可歸因於氮化矽覆蓋表面的遮罩效果，使得重新成長的氮化鎵薄膜長晶模式被強迫進行三維成長。因此原先向長晶方向成長的差排能夠遇到斜面而轉換傳遞方向，在島狀物互相接合處與其他的差排互相抵銷，使總密度下降。

同時從光學量測的結果也證實隨著 **a-type** 差排密度的降低，發光的強度會上升，**a-type** 差排最低 $1.98 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 的樣品發光強度是差排密度為 $8.27 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 時的五倍。由此結果可以確認 **a-type** 差排是非輻射復合中心，降低其密度將能有效改善磊晶層的發光強度。

最後，氮化矽的插入層對於 LED 的應用上，將能夠在不需要改變其他長晶參數下，提供一個簡單的製程即可降低主動層中的差排密度，藉此提高發光的強度，是非常具有潛力的。

参考文献

1. Albrecht, M, et al. "Nonradiative Recombination at Threading Dislocations in N-Type Gan: Studied by Cathodoluminescence and Defect Selective Etching", Applied Physics Letters, 92,pp. 231909-09-3, 2008
2. Dai, Q. et al., "Internal Quantum Efficiency and Nonradiative Recombination Coefficient of Gainn/Gan Multiple Quantum Wells with Different Dislocation Densities", Applied Physics Letters, 94, 11, pp. 111109, 2009
3. Harada, Y., et al. "Effect of Dislocation Density on Efficiency Curves in InGaN/GaN Multiple Quantum Well Light-Emitting Diodes", Proc. Of SPIE, 8278,pp. 82780J-1, 2012
4. Fini, P. et al., "The Effect of Growth Environment on the Morphological and Extended Defect Evolution in Gan Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese journal of applied physics, 37, part 1, pp. 4460-66, 1998
5. Sakai, A. et al., "Defect Structure in Selectively Grown Gan Films with Low Threading Dislocation Density", Applied Physics Letters, 71, 16, pp. 2259-61, 1997
6. Gao, H. et al., "Fabrication of Nano-Patterned Sapphire Substrates and Their Application to the Improvement of the Performance of Gan-Based Leds", Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 11, pp. 115106, 2008
7. Hertkorn, J. et al., "Process Optimization for the Effective Reduction of Threading Dislocations in Movpe Grown Gan Using in Situ Deposited Sinx Masks", Journal of Crystal Growth, 310, 23, pp. 4867-70, 2008
8. Gay, P. et al., "The Estimation of Dislocation Densities in Metals from X-Ray Data", Acta metallurgica, 1, 3, pp. 315-19, 1953
9. Kurtz, A. et al., "Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime

- in Semiconductors", *Physical Review*, 101, 4, pp. 1285, 1956
10. Hiramatsu, K, et al. "Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of Iii-Nitrides: Effects of Reactor Pressure in Movpe Growth", *physica status solidi (a)*, 176,pp. 535-43, 1999
 11. Tanaka, S, et al. "Gan Quantum Structures with Fractional Dimension—from Quantum Well to Quantum Dot", *physica status solidi (b)*, 216,pp. 431-34, 1999
 12. Sakai, S., et al. "A New Method of Reducing Dislocation Density in Gan Layer Grown on Sapphire Substrate by Movpe", *Journal of crystal growth*, 221,pp. 334-37, 2000
 13. Datta, R, et al. "Growth and Characterisation of Gan with Reduced Dislocation Density", *Superlattices and Microstructures*, 36,pp. 393-401, 2004
 14. Zheng, XH, et al. "Determination of Twist Angle of in-Plane Mosaic Spread of Gan Films by High-Resolution X-Ray Diffraction", *Journal of crystal growth*, 255,pp. 63-67, 2003
 15. Ide, T, et al. "Improvement of Film Quality Using Si-Doping in Algan/Gan Heterostructure Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy", *Journal of crystal growth*, 245,pp. 15-20, 2002
 16. Lee, SR, et al. "Effect of Threading Dislocations on the Bragg Peakwidths of Gan, Algan, and Aln Heterolayers", *Applied Physics Letters*, 86,pp. 241904-04-3, 2005
 17. Liu, XH, and KW Schwarz. "Modelling of Dislocations Intersecting a Free Surface", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13,pp. 1233, 2005
 18. Yoshikawa, M. et al., "Band-Gap Renormalization and Band Filling in Si-Doped Gan Films Studied by Photoluminescence Spectroscopy", *Journal of applied physics*, 86, 8, pp. 4400-02, 1999
 19. Bottcher, T, et al. "The Role of High-Temperature Island Coalescence in

- the Development of Stresses in Gan Films", Applied Physics Letters, 78,pp. 1976-78, 2001
20. Kisielowski, C. et al., "Strain-Related Phenomena in Gan Thin Films", Physical Review B, 54, 24, pp. 17745, 1996
21. Einfeldt, S. et al., "Thermally Induced Stress in Gan Layers with Regard to Film Coalescence", Journal of crystal growth, 230, 3, pp. 357-60, 2001
22. Chen, K. et al., "Effect of Dislocations on Electrical and Optical Properties of N-Type Al 0.34 Ga 0.66 N", Applied Physics Letters, 93, 19, pp. 192108-08-3, 2008
23. Zhang, J. et al., "Influence of Dislocations on Photoluminescence of Ingan/Gan Multiple Quantum Wells", Applied Physics Letters, 87, 7, pp. 071908-08-3, 2005
24. Elsner, J. et al., "Deep Acceptors Trapped at Threading-Edge Dislocations in Gan", Physical Review B, 58, 19, pp. 12571, 1998
25. Albrecht, M. et al., "Nonradiative Recombination at Threading Dislocations in N Type Gan: Studied by Cathodoluminescence and Defect Selective Etching", Applied Physics Letters, 92, 23, pp. 231909-09-3, 2008
26. Meissner, E. et al., "Cathodoluminescence Imaging for the Determination of Dislocation Density in Differently Doped Hype Gan", Journal of Crystal Growth, 340, 1, pp. 78-82, 2012
27. Cremades, A, et al. "Structural and Optical Properties of Si-Doped Gan", Physical Review B, 61,pp. 2812, 2000
28. Wu, DS, et al. "Defect Reduction and Efficiency Improvement of near-Ultraviolet Emitters Via Laterally Overgrown Gan on a Gan/Patterned Sapphire Template", Applied physics letters, 89,pp. 161105, 2006