

國立彰化師範大學物理研究所

碩士論文

指導教授：郭艷光教授

氮化銦鎵單量子井結構光學特性之研究

Investigation of the Optical Properties of an InGaN

SQW Structure

研究生：洪國凱撰

中華民國八十九年

國立彰化師範大學物理研究所

碩士論文

研究生：洪國凱

氮化銦鎵單量子井結構光學特性之研究

Investigation of the Optical Properties of an InGaN

SQW Structure

本論文業經審查及口試合格特此證明

論文考試委員會主席 (黃滿芳)

委員：(林 踐) (郭艷光)

指導教授：郭艷光助理教授_____

所 長：張惠博主任_____

中華民國八十九年七月

-
1. 本授權書請以黑筆撰寫並影印裝訂於書名頁之次頁。
 2. 授權第一項者，請再交論文一本予畢業學校承辦人員或逕寄 106-36 台北市和平路二段 106 路 1702 室國科會科學技術資料中心王淑貞。(電話 02-27377746)
 3. 本授權書已於民國 85 年 4 月 10 日送請內政部著作權委員會(現為經濟部智慧財產局)修正定稿。
 4. 本案依據教育部國家圖書館 85.4.19 台(85)圖編字第 712 號函辦理。

誌謝

從東吳大學物理系畢業之後，來到彰化師大就讀物理研究所，並且有幸進入郭艷光老師的藍光雷射與光電半導體實驗室從事研究，到現在完成論文已經過兩年的時間。兩年前，實驗室裡原本沒有任何的實驗設備，而且本身對於半導體發光材料的認知不深，因此認為需要三年的時間才能完成碩士學位。但是，如今我已經完成碩士論文，在此我要感謝老師的指導和實驗室伙伴們的協助，以及家人的支持。

這兩年中，郭艷光老師不厭其煩的從最基礎的半導體原理教起，使我對於半導體的認知更上一層，並且引導我當遇到問題時，如何去解決問題；而在實驗技術上，也按步就班的細心指導，使得我能如期完成論文，令我由衷的感謝。另外謝謝實驗室的伙伴誌原、郁妮、旭晴和雅蓮等同學在實驗上與生活上帶給我諸多的協助和樂趣。對於我的家人，我要感謝他們無時無刻給予我支持與鼓勵，讓我能順利完成碩士學位。

在此，我要特別感謝國立中央大學電機工程系的綦振瀛教授，提供論文所使用的 M165 氮化銦鎵晶片。此外，感謝本系的林踐老師提供 LASTIP 模擬軟體幫助我完成論文，並且擔任我的論文口試委員，也感謝黃滿芳博士撥冗遠道而來，擔任我的論文口試委員兼論文考試委員會主席。

目 錄

目錄.....	v
中文摘要.....	vii
英文摘要.....	viii
圖表索引.....	x
第一章 緒論	1
第二章 氮化鎵材料與光學特性簡介.....	5
2.1 基板	5
2.2 磊晶法	8
2.3 氮化鎵材料與光學特性的簡介	11
第三章 光激螢光法量測	14
3.1 光激螢光法原理	15
3.2 實驗儀器的簡介.....	15
3.3 In _{0.18} Ga _{0.82} N/GaN 單一量子井結構介紹	21

	3.4 實驗結果與討論	22
第四章	$\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 元件模擬.....	35
	4.1 實驗數據與模擬結果的比較分析	37
	4.2 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井雷射 ...	43
第五章	結論	50
參考文獻	51

中文摘要

本論文主要在研究量子井結構的氮化銦鎵藍光材料的光學特性與溫度以及激發功率之間的關係，並且利用半導體模擬程式做比對分析。研究結果顯示，實驗與理論之間有很好的的一致性。

在實驗方面，我利用光激螢光法，研究以有機金屬化學氣相磊晶法成長在 C-face 藍寶石基板上的 InGaN/GaN 單一量子井結構的光學特性與溫度以及激發功率之間的關係。經過詳細的分析之後，我們發現此一 InGaN/GaN 晶片在低溫時的發光機制為輻射結合所主宰，而在高溫時非輻射結合的影響是不可忽略的。

在數值模擬與分析方面，我使用購自 Crosslight 公司的 LASTIP 模擬軟體來分析元件的各項光學與電子特性。首先，我找出適當的 Bowing Parameter 使模擬結果與實驗之間能取得良好的一致性。接下來，我以 LASTIP 模擬 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井雷射的光學與電子特性，並探討雷射性能與溫度之間的關係。此外，我也探討 InGaN/GaN 元件的臨界電流與溫度之間的關係，此一分析結果可以作為將來成長 InGaN/GaN 量子井雷射的參考。

ABSTRACT

In this thesis, I investigate the temperature-dependent optical property of a blue-light InGaN single quantum well structure. In the mean time, a commercial simulation program is used as an aid to further explore the optical and the electronic characteristics of the structure under study. Good agreement between the experimental and the simulation results is observed.

Experimentally, a photoluminescence measurement system is used to study the temperature-dependent emission spectra of the InGaN/GaN single quantum well structure, which is grown on a c-face sapphire substrate by metal-organic chemical vapor deposition. In addition, the relation between the overall emission intensity and the laser pump power at different temperatures is explored. Experimental results show that the radiative recombination process is the dominant process when the temperature is low, while the non-radiative recombination process plays an important role at elevated temperature.

On the other hand, the LASTIP simulation program purchased from the Crosslight Inc. is utilized to theoretically simulate the optical and electronic properties of the InGaN structure. First of all, I investigate the relation between the emission wavelength of the device and the temperature, from which I obtain an optimal bowing

parameter that makes the simulation results best fit to the experimental ones. The simulation program is then utilized to simulate the InGaN structure to investigate the important characteristics of the device, such as the electron and hole distribution diagrams, the relation between the emission output power and the injected current, etc. Furthermore, the relation between the threshold current of the InGaN device and the temperature is also investigated. The results of this study may be used as a reference for the fabrication of the InGaN quantum well devices.

圖表索引

Fig. 1.1	晶格常數與能帶間隙關係圖。	3
Fig. 2.1	ELOG 結構示意圖。	8
Fig. 2.2	雙流 MOCVD 系統的示意圖	10
Fig. 3.1	PL 光學量測系統架構圖。	16
Fig. 3.2	X-Y 平移台構造圖。	17
Fig. 3.3	單色分光儀及反射式光柵示意圖。	18
Fig. 3.4	CCD 的 Quantum Efficiency。	18
Fig. 3.5	InGaN/GaN 單一量子井結構	21
Fig. 3.6	均勻性分析測量點分布圖。	23
Fig. 3.7	(a)發光波長與位置關係圖(b)半波寬與位置關係圖。 ...	23
Fig. 3.8	室溫的 PL 圖(a)(0mm,0mm)(b)(2mm,2mm)	25
Fig. 3.9	測量點 A、B 和 C 點之中心波長與溫度變化圖。	26
Fig. 3.10	測量點 A、B 和 C 點之 Peak Intensity 與溫度變化圖 ...	27
Fig. 3.11	在 A 點的變溫之發光頻譜圖。	27
Fig. 3.12	A 點光子能量與溫度之間的關係圖。	29
Fig. 3.13	A 點之 Peak Intensity 與溫度之間的關係。	30
Fig. 3.14	A 點之 PL Intensity 與溫度之間的關係。	30

Fig. 3.15	溫度 19 K、100 K 及 150 K 時，測量點 A 點 Peak wavelength 與激發功率之間的關係圖。	32
Fig. 3.16	測量點 A 點之 PL Intensity 與激發功率之間的關係圖。 .	34
Fig. 4.1	InGaN/GaN 單一量子井增益檔設定結構	37
Fig. 4.2	物質增益頻譜圖。載子濃度設定在 $1.0 \times 10^{25} \sim 5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ，共畫出六條線，分別為 1.0×10^{25} 、 1.8×10^{25} 、 2.6×10^{25} 、 3.4×10^{25} 、 4.2×10^{25} 、 $5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 。	39
Fig. 4.3	自發輻射頻譜圖，載子濃度設定在 $1.0 \times 10^{25} \sim 6.6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ，共畫出六條線， 1.0×10^{25} 、 2.4×10^{25} 、 3.8×10^{25} 、 5.2×10^{25} 及 $6.6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 。	39
Fig. 4.4	中心波長隨溫度變化關係圖，Lastip 模擬和實驗值 A 比對， $b = 3.13 \text{ eV}$ ，量子井寬=2.5nm。	41
Fig. 4.5	總自發輻射速率和 PL Intensity 與溫度的關係圖。	41
Fig. 4.6	$\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井雷射。	43
Fig. 4.7	$\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井雷射能帶結構圖。	44
Fig. 4.8	摻雜濃度分佈圖(a)施體濃度(b)受體濃度。	45
Fig. 4.9	電子電洞的濃度分佈	45
Fig. 4.10	雷射輸出功率與電流關係圖。	46
Fig. 4.11	$\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井雷射的遠場分布圖。	47
Fig. 4.12	雷射輸出功率與電流的關係圖(After Nakamura)。	48
Fig. 4.13	100K、250K、300K 及 350K 時，雷射輸出功率與電流的關係圖。	49
Fig. 4.14	臨界電流(Threshold current)與溫度之間的關係圖。	49

表 2.1	GaN、InN、GaAs、AlN、6H-SiC、Sapphire 的晶格常數溫度膨脹系數和能階圖。	7
表 2.2	Al ₂ O ₃ 和 SiC 兩個基板的特性比較。	7

第一章 緒 論

紅黃光的發光二極體 (Light Emitting Diodes, 簡稱 LED) 和雷射二極體(Laser Diodes, 簡稱 LD)已經發展多年, 並且已經商業化了。然而氮化鎵藍綠光材料發展緩慢, 直到 1991 年成功的成長出 P 型材料後^[1], 才引起全世界的研究團體注意。III-V 氮化物可發出紫外線到紅光範圍的發光頻譜, 配合高亮度的 III-V 磷化物紅黃光二極體, 使得二極體的應用範圍增加, 實現了全彩的螢光幕、戶外看板及白光燈泡等應用。另外, 交通號誌的燈泡可換成紅光、黃光和綠光 LED, 因為 LED 的壽命期長、不易損害、耗電量低、和發光效率高, 所以可以節省大量的人力、維修費、和電費。

在光學記錄的應用上, 由於 1996 年 10 月 Nakamura 發表在室溫 (20) 可以連續操作 (Continuous Wave Operation) 的氮化鎵藍光雷射, 使得光學記錄在容量上有了很大的發揮空間。目前的數位多功能光碟(DVD)系統中所使用的光學讀取頭的材料為磷化鋁鎵鎵(AlGaInP), 所使用發光的波長為紅光, 而我們由光學原理得知入射光波長愈短, 經透鏡聚焦後可得到的光點愈細^[2], 因此, 使用藍光半導體材料來代替紅光半導體材料, 可以使得 DVD 光碟片單位面積上所能記錄的容量增加。

製作藍光發光二極體的材料是採用寬能隙的物質，主要有三類：碳化矽(SiC)、II-VI 族硒化鋅(ZnSe)及 III-V 族氮化鎵(GaN)系列化合物等材料。這三類物質的能階和晶格常數如 Fig. 1.1 所示。

IV 族的碳化矽(SiC)由於具有良好的熱傳導性，而且 n-type 及 p-type 摻雜方便容易形成歐姆接觸，加上操作穩定，因此是最早用於商業化的藍光半導體材料。然而其能帶屬於間接能隙型，發光效率低，而且不易製成異質結構，使碳化矽的發展受到限制。

II-VI 族的硒化鋅(ZnSe)是直接能隙型的光電半導體材料，在室溫時能帶間隙為 2.67eV ^[3]，發光的顏色為藍光，而且具有晶格匹配度良好的砷化鎵基板，但是發光性能比碳化矽及氮化鎵發光二極體差，另外，它有嚴重的載子自補償(Self-compensation)的問題^[4]，因此元件發光效率差、缺陷多、生命期相當短。

III-V 族的氮化鎵(GaN)光電半導體元件的長晶溫度(約 1050°C)比 II-VI 族的半導體元件(400°C)高很多，而且經過退火處理後原子排列緊密，使它的結構穩定而且較為堅硬，形成元件後不易損壞並且具有高融點的特性。另一方面，氮化鎵的製程與矽技術相容，易於形成異質結構，而且其能帶結構為直接能隙型，因此被視為最適合發展藍光元件的光電半導體材料。雖然氮化鎵元件沒有晶格匹配的基板，而且 p-type 摻雜不容易^[1]，但是這些問題已經被一一克服，因此，氮化鎵光電半導體材料已經凌駕碳化矽與硒化鋅，成為藍綠光與紫外線最重要的半導體材料。

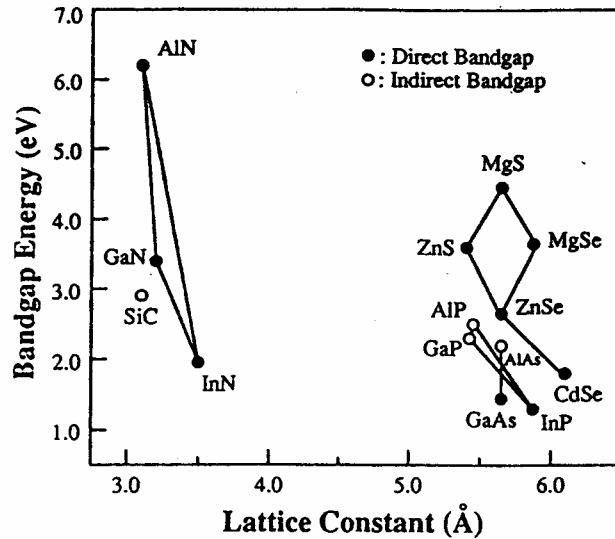


Fig. 1.1 晶格常數與能帶間隙關係圖。

III-V 族氮化鎵是氮化鋁鎵銻(AlGaInN)四元化合物的簡稱,它是由二元化合物氮化鋁(AlN)、氮化銻(InN)、與氮化鎵(GaN)混合所形成的。另外,從 Fig. 1.1 得知氮化鋁、氮化銻、與氮化鎵的能帶都是屬於直接能隙型,所以氮化鋁鎵銻的能帶也是屬於直接能隙型,因此可以預期氮化鋁鎵銻的發光效率應該很高,可以應用在 LED 和 LD 上。又因為氮化鋁的能帶間隙為 6.2 eV,氮化銻的能帶間隙為 1.95 eV,氮化鎵的能帶間隙為 3.4 eV,因此氮化鋁鎵銻可利用調整不同的成份比例,使得能帶間隙從 1.95 eV 變化到 6.2 eV。這個發光範圍涵蓋紅光、黃光、綠光、藍光和紫外光,對於製作可見光 LED 和 LD 而言是很好的光電半導體材料。

由於上述 III-V 族氮化物系列的種種好處,氮化物在光電半導

體材料是相當具有前景的，因此值得我們研究其物理性質，並且應用到日常生活中。而本篇論文研究方向只是針對氮化銦鎵 (InGaN) 的光學特性，沒有加入有關 Al 的成份，所以發光範圍僅限於 1.95 eV 至 3.4 eV。我所採用的研究方法是光激螢光法 (Photoluminescence, 簡稱 PL)，從 PL 的光譜圖中可以得到發光強度、中心波長、和頻寬，進而推得元件的發光特性和是否有深層能階存在。此外，我也同時利用購自 Crosslight 公司的半導體模擬程式 LASTIP 來執行模擬與比對分析。經由理論的模擬預估，可以事先得知元件的特性與效能，以節省長晶和製程的支出。

第二章 氮化鎵材料與光學特性簡介

由於氮化鎵具有很寬的直接能隙範圍(1.9 eV~3.4 eV)、強勁的化學結合鍵(高硬度)、與良好的熱傳導性(散熱佳)等特性，長久以來便是光電材料中最具潛力的一個系統。據一般預測，這類半導體將是在藍綠光波長操作下極具潛力的光電元件材料。我們在研究氮化鎵過程中，必須對於氮化物磊晶的結構及其磊晶的方法加以瞭解，因為成長過程和元件的結構成份影響了元件的品質和發光特性。因此，我在這一章節中針對氮化物的基板、磊晶法和材料本身的性質做一概略說明。

2.1 基板

氮化鎵和以往的半導體元件不同，並沒有晶格常數相匹配的基板(Substrate)。基板的晶格常數匹配程度決定元件的缺陷多寡，進而影響元件的發光效率和壽命。所以半導體元件在磊晶時，第一步是基板的選擇。氮化鎵是利用氮化鎵與氮化鎵所長成的，所以要考慮氮化鎵與氮化鎵的晶格常數(如表2.1所示)。本來最好的基板應該是氮化鎵，但是目前沒有氮化鎵基板，只能用其他材料替代。而一般常使用的基板材料有碳化矽(6H-SiC)、藍寶石(Sapphire, Al_2O_3)、ELOG等。

碳化矽基板有幾個優點，例如它跟氮化鎵的晶格較為匹配，膨脹係數跟氮化鎵也較為接近，而且可以摻雜其他物質使碳化矽導電，因此可以簡化整體結構。另外，碳化矽基板可以直接斷裂形成共振面，製程較簡單。但是，碳化矽的價格較為昂貴，而且其特性波長為 427 nm，會吸收在 427 nm 以下的發光波長，因此並沒有被大量的使用。

藍寶石基板與氮化鎵具有很大的晶格不匹配度(約 16.3 %),而且本身不導電,另外,n 型電極與雷射共振面的製作往往需要使用乾性化學蝕刻技術,製程較為複雜。但是藍寶石基板也有不少優點,首先,在市面上可以買到大面積、高品質的藍寶石基板,而且價格便宜、硬度高、可以耐高溫,另一方面,對於藍綠光與紫外線而言藍寶石基板是透明的。目前在藍寶石上長晶的技術已經相當成熟了,而且可以利用緩衝層技術減小晶格不匹配的缺陷問題,所以目前藍寶石基板是最被廣泛使用的基板(藍寶石和碳化矽的比較如表 2.2 所示)。

表 2.1 GaN、InN、AlN、6H-SiC、Sapphire 的晶格常數、溫度膨脹系數和能階圖。(D: Direct Bandgap, I: Indirect Bandgap)^[1]

Material	Lattice constant(Å)	$\Delta a_{\text{epi}}/\Delta a_{\text{sub}}(\%)$	Thermal expansion coefficient	$\Delta \alpha_{\text{epi}}/\Delta \alpha_{\text{sub}}(\%)$	Bandgap Energy(eV)
GaN	a=3.189	+16.1(Sapphire)	5.59×10^{-6}	-25.5 (Sapphire)	3.45(D)
	c=5.185	----	3.17×10^{-6}	-8.8 (Sapphire)	
AlN	a=3.112	+13.2(Sapphire)	4.2×10^{-6}	-29.3 (Sapphire)	6.28(D)
	c=4.980	----	5.3×10^{-6}	-50.6 (Sapphire)	
InN	a=3.54 c=5.70				1.95(D)
6H-SiC	a=3.081	-----	4.2×10^{-6}		3.03(I)
	c=15.12	-----	4.68×10^{-6}		
Sapphire	a=4.758	-----	7.5×10^{-6}	----	
	c=12.991	-----	8.5×10^{-6}	----	

2.2 Al₂O₃ 和 SiC 兩個基板的特性比較^[5]

	Al ₂ O ₃	6H-SiC
導電性	無	有
晶格不整合性	16.1%	3.5%
熱傳導率	0.46W/cm·K	4.9 W/cm·K
熱膨脹	比 GaN 小，GaN 會產生壓縮應力	比 GaN 大，GaN 會產生抗拉應力
晶元尺寸	直徑 2 吋	直徑 1.3 吋
價值	數萬日圓	10~15 日圓
製造公司	Union Carbide、京瓷	美 Cree Research

另外一種較佳的基板是 Epitaxially Laterally Overgrown GaN (ELOG)，它是從在基板上長 GaN 緩衝層的方法衍生出來的，目的在於減低由於晶格不匹配所產生的晶格錯位延伸到活性層內部。而 ELOG 的構造圖如 Fig. 2.1 所示，其製作的方法是在基板上先長一層約 2 μm 厚度的 GaN 緩衝層，再將厚 0.1 μm 寬 6 μm 的 SiO₂

做週期性排列埋藏在 GaN 中。在 SiO₂ 正上方的晶格錯位密度為 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ，而在兩個 SiO₂ 之間(稱為 Window 區)的晶格錯位密度為 $3.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ，這與直接將元件長在藍寶石基板上的晶格錯位密度 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 相比，有相當程度的改善^[6,7]。

以上所說明的三種基板是目前最常用的基板，但是也有其他的物質被用來做為基板，例如 Si^[6]、GaAs^[8]、MgAl₂O₄^[9]、Glass^[10] 等。不過目前主要的基板仍然是前述三種，因此在此不對其餘種類的基板多做說明。

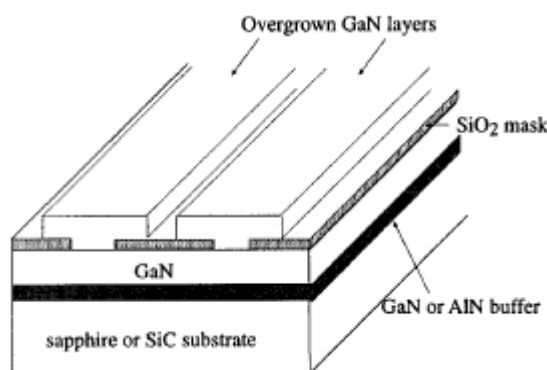


Fig. 2.1 ELOG 結構示意圖。

2.2 磊晶法

在這小節將簡單的介紹AlGaInN磊晶法，目前較常用的長晶法有：有機金屬氣態磊晶法 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition，簡稱 MOCVD)，和氣態分子束磊晶法 (Gas-Source Molecular Beam Epitaxy，簡稱GSMBE)兩種。

MOCVD長晶法是利用化學反應來達成長晶的目的，當反應物在基板上相遇時會產生化學反應而形成薄膜，其中主要的反應物有三種有機化合物，分別為三甲基鎵(Trimethyl-gallium，簡稱TMGa)提供鎵原子的來源，三甲基銦(Trimethyl-indium，簡稱TMIn)提供銦原子的來源，三甲基鋁(Trimethyl-aluminum，簡稱TMAI)提供鋁原子的來源；另外氨氣(NH₃)則提供氮原子的來源。n-type的III-V族是利用摻雜Si來製作，而用來做反應物的是Me-thy Silane (MeSiH)，而p-type的摻雜則是採用Biscyclopentadienyl (Cp₂Mg)做為提供Mg的來源。在磊晶時，可以利用薄膜干涉的現象來推算出即時的磊晶的厚度，在MOCVD中所使用的是IR Transmitted Radiation Intensity Oscillation，藉以測量磊晶薄膜的厚度。因為MOCVD的長晶速度較分子束磊晶法快，而且可以得到品質頗佳的元件，所以商業上的產品製造，主要採用MOCVD長晶法來成長InGaN晶片。

關於MOCVD反應爐的設計，值得一提的是Nakamura在*The Blue Laser Diode*^[1]書中所提到的雙流MOCVD系統，其設計的概念是利用兩個不同方向的氣流夾帶反應物到基板上作用，如Fig. 2.2所示，其中主要氣流攜帶反應物TMIn、TMAI、TMGa、NH₃和H₂從平行於基板的方向進入，另一次要氣流是從基板正上方垂直進入，組成的氣體有N₂和H₂，目的在於將反應物壓制在基板上，不會因為在高溫(1050)成長時所引起的熱對流的現象，使得

反應不均勻，因此能抑止三維島狀結晶的形成，進而減小晶格錯位、增加載子的遷移率(Mobility)，使得晶體的品質變好。 [11]

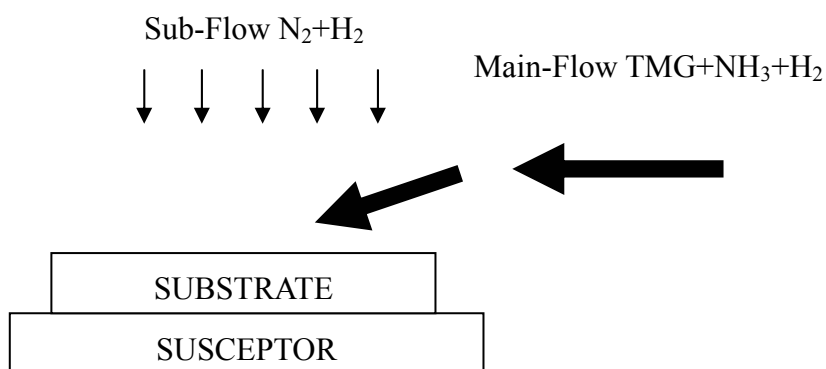


Fig. 2.2 雙流 MOCVD 系統的示意圖。

相對於 MOCVD 長晶法，MBE 長晶法則使用物理的方法，在超高真空(小於 10^{-10} torr)下，受到加熱的原子或分子在基板上反應形成單一層的磊晶層。使用在 III-V 族的 MBE 長晶法和傳統的 MBE 有所不同，其不同處在於利用氣態 NH_3 做為 N 的來源，因此被稱為氣態分子束磊晶法。然而就長晶溫度而言，GSMBE 較 MOCVD 的溫度低，而做為氮來源的 NH_3 ，在低溫下呈現穩定狀態且不易分解，使得成長薄膜的速度減小，因此造成 GSMBE 發展成為 III-V 族主要長晶法上的困難。但是 GSMBE 具有高真空長晶環境可以得到高品質的薄膜，同時也可以探討不同構造和塊材的界面特性，目前 GSMBE 主要是用來研究半導體的量子現象 [12]。

2.3 氮化鎵材料與光學特性簡介

氮化鎵是利用氮化鎵和氮化鎵所形成的三元化合物，一般表示式為 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ， x 值表示鎵的百分比，是由鎵和鎵混合的比例來決定的，可在長晶過程中利用反應物的流量來控制。而兩個物質混合之後的能帶間隙和原本物質的參數有關，所以從相關文獻^[11,13-15]中得知 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙可以表示為：

$$E_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}(x) = xE_{\text{InN}} + (1-x)E_{\text{GaN}} - bx(1-x) \quad (2-1)$$

E_{InN} 表示氮化鎵的能帶間隙，在室溫時 $E_{\text{InN}} = 1.95 \text{ eV}$ ， E_{GaN} 表示氮化鎵的能帶間隙，在室溫時 $E_{\text{GaN}} = 3.40 \text{ eV}$ ， x 值表示氮化鎵所佔有的百分比，其中 b 值稱為 Bowing Parameter。在(2-1)式中 $x(1-x)$ 項是可以理解的，當其中一個物質所佔的比例較小時，兩物質彼此之交互作用力的高次項是可以忽略的，但是對於更高濃度比例的混合會導致高次項的出現，而 Bowing Parameter 是混合的常數，可由實驗量測來推算。但是，目前對於 InGaN 的 Bowing Parameter 並沒有公認的確切的值，Nakamura 在 *High Brightness Light Emitting Diodes*^[11]一書中提到 b 值為 1.0 eV ，但是有其他的論文提到不等於 1.0 eV 的值，如 $b = 2.6 \text{ eV}$ ^[14]、 $b = 0.6 \text{ eV}$ ^[15]，甚至 S. C. Jain 等人有提到 3.8 eV 和 3.2 eV 的值^[6]，同時也說明因為成份比例和測量方法的不同，所具有的 b 值也會有所差異。

在氮化物系列的材料中，具有一種特殊的效應嚴重影響元件的應用。許多氮化鎵晶片的發光頻譜在 570 nm 左右有明顯的螢

光，並不是由氮化鎵的 Band to Band 躍遷所產生的，此一現象稱為 Yellow Luminescence。對於這種現象已有學者提出其躍遷模式、產生原因、和改進的方法。Yellow Luminescence 躍遷模式可能為 Shallow Donors Levels 到 Deep Acceptor Levels，或 Deep Donors Levels 到 Shallow Acceptor Levels^[6,16]。後來實驗證明，實際的躍遷模式應該為前者，而產生的原因則是由於 Ga 的空缺所造成。如果要改善 Yellow Luminescence 的現象，只需要將長晶物質的流速增加，使得 Ga 的空位被填滿，另外摻雜 Si 成為 n-type 氮化鎵時也會有所改善^[17]，因為在 n-type 氮化鎵中 Si 會代替 Ga 的位置，所以可以消除 Yellow Luminescence。

成長高銦含量的氮化銦鎵薄膜是一項高難度的工作，最近已經有論文發表可以成長高濃度的銦的薄膜，而且濃度高達 80%^[18,19]。另一個可能影響氮化銦鎵薄膜品質的重要因素是 Phase Separation，也就是 In 在 InGaN 薄膜中不是均勻分佈的，而且不會因為磊晶方法的不同而消失。造成 Phase Separation 的原因是由於 InN 和 GaN 的晶格常數相差相當(~11%)^[18]，使得固相融解性不佳，因此在磊晶過程中造成 InN 的島狀分布或是形成 In-rich 區域。

因為 III-V 族的材料是良好的壓電材料^[20-23]，所以如果在磊晶層中有應力存在，就會產生強大的電場。然而氮化銦和氮化鎵的晶格長度相差甚大，具有~11%的不匹配度，因此就結構為 GaN/InGaN/GaN 的雙異質結構(Double Heterostructure)而言，從

Christian Wetzel 等人^[14]所提出氮化銦鎵的晶格長度 a_{InGaN} 等於 $(1-x) a_{\text{GaN}} + x a_{\text{InN}}$, x 為氮化銦的成份比例 , $a_{\text{GaN}}=3.188 \text{ \AA}$, $a_{\text{InN}}=3.540 \text{ \AA}$, 所具有的應力型式為 Compressive Stress^[22] , 因此在氮化銦鎵和氮化鎵磊晶層的交界處產生大量的應力 , 形成壓電場 (Piezoelectric Field)。在文獻^[20-22,24]中也提到壓電場使能帶構造傾斜 , 產生 Quantum-Confined Stark Effect (QCSE) , 進而使得有效的能帶間隙變小 , 因而造成發光波長呈現紅位移現象 , 所以具有應力的氮化銦鎵比沒有應力的氮化銦鎵存在較大的 Bowing Parameter , 而位能變形的量則是由 Piezoelectric Field 大小所決定的。

第三章 光激螢光法測量

光激螢光法是研究發光二極體與雷射二極體光學特性的重要方法之一，它是一種簡單、可靠、快速以及非破壞性的量測方法，經由適當光源的照射，半導體元件之價電帶(Valance Band)的電子將會被激發，進而躍遷到導電帶(Conduction Band)，或其他較高能階，當導電帶或較高能階的電子自發的躍遷回到價電帶的時候，會釋放出光子，而這些光子的波長就是導電帶或較高能階與價電帶之間的特性波長。

經由量測半導體元件輻射光子的強度、頻譜分佈以及頻寬，我們可以知道半導體元件的製作品質與成份，以及是否有深層能階(Dep Level)存在。透過測量與分析，我們可以知道晶片品質是否良好。另外，改變雷射光照射在晶片上的位置進行測量，若得到的頻譜沒有隨著位置的不同而有顯著變化，則可以推論晶片的成長是均勻的，反之則否。

3.1 光激螢光法原理

在自然的狀態之下，半導體材料內部的電子傾向於留在較低能量的價電帶。經由適當光源照射，價電帶內的電子會被激發，進而躍遷到較高能階的導電帶或深層能階，當電子躍遷回到價電帶的時候，會釋放出光子，而這些光子的波長就是這個半導體材料的導電帶與價電帶間的特性波長。我利用氬離子雷射雷射為入射光源，選取適當的雷射波長，將樣品中的電子由價電帶激發到導電帶，這些電子便自然由導電帶跳回價電帶而放出光子，由於所發出的光很微弱，因此稱之為螢光。

3.2 實驗儀器的簡介

PL 光學測量系統架設如 Fig. 3.1 所示，可以概分為激發光源、溫控系統、光學系統、和偵測器等四大部份。主要的儀器有氬離子雷射(Ar^+ Laser)、單色分光儀(Monochromator)、光電倍增管(Photo-Multiplier Tube, 簡稱 PMT)、電耦合器(Charge-Coupled Device, 簡稱 CCD)、鎖定放大器(Lock-in Amplifier)、小反射鏡、透鏡組、及光纖等。

我們利用氬離子雷射做為激發光源，氬離子雷射輸出光源有可見光和紫外光兩部份，可見光最強的兩條輸出波長為綠光 514.5 nm 與藍光 488.0 nm，其他還有 501.7 nm、496.5 nm、476.5 nm、

472.7 nm、457.9 nm 等波長可供使用。紫外光部份的輸出波長在 333.6 nm 至 363.8 nm 的範圍之間，其中較強的輸出波長有 351.1/351.4 nm 和 363.8 nm。而紫外光輸出的共振腔鏡組和可見光適用的鏡組不同，因此在改變輸出紫外線時，必須將鏡組(輸出鏡與反射鏡)更換成紫外光適用的鏡組。

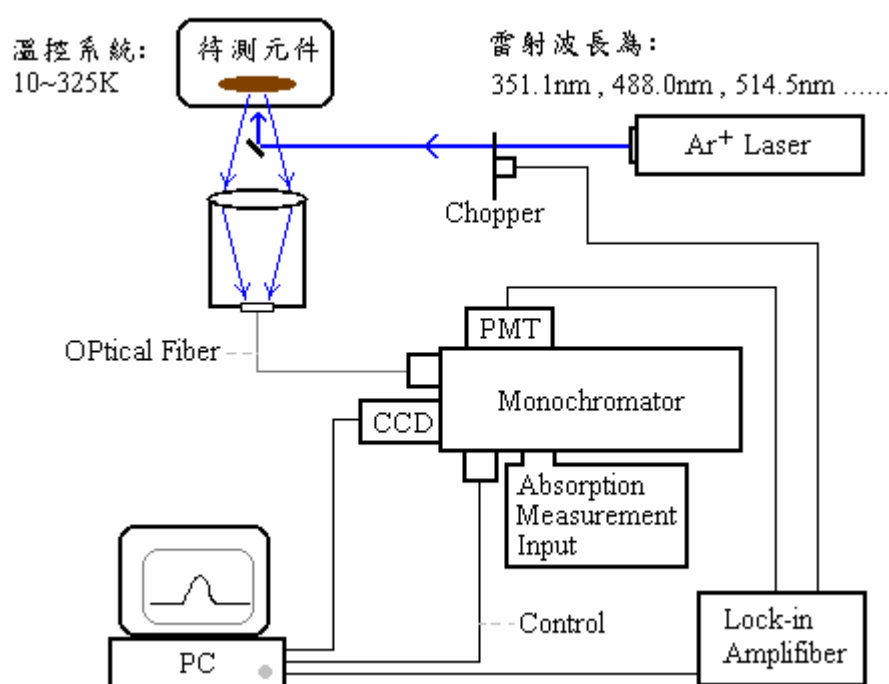


Fig. 3.1 光學量測系統架構示意圖。

待測晶片固定於圓形銅片上後，放置在圓柱形真空腔中，晶片溫度利用固定在銅片背後的溫度偵測器所測量。而元件的溫度則由溫控系統控制，溫控系統是由閉循環式氦冷卻系統與電熱器所組成，其溫控範圍為 10K 至 325K。另外，整個真空腔架設在

一個可調整的底座上，其構造如 Fig. 3.2 所示，底座上具有可以利用電腦操作的 X-Y 平移台，提供了做晶片均勻性分析的能力。

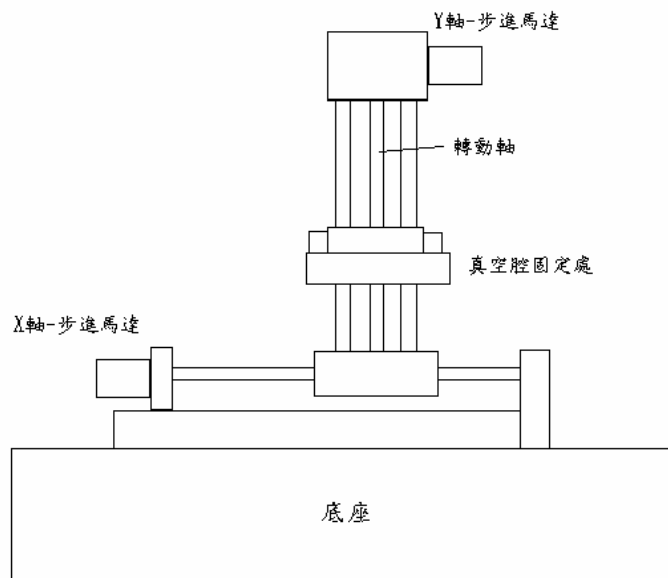


Fig. 3.2 X-Y 平移台構造圖。

單色分光儀的構造如 Fig. 3.3 (a)所示，單色分光儀內的反射式光柵示意圖如 Fig. 3.3 (b)所示，由光學原理可知建設性干涉條件為 $m\lambda = (CD - AB)$ ， m 為整數， λ 為入射光波長， $(CD - AB)$ 是光程差。從圖中知入射角 $\theta_i = \angle CAD$ ，反射角 $\theta_m = \angle BDA$ ，且 $CD = d \sin \theta_m$ ， $AB = d \sin \theta_i$ ， d 為兩反射面之間隔，所以 $m\lambda = d (\sin \theta_i + \sin \theta_m)$ 。當入射光經過光柵之後，不同的波長將會有不同的反射角，因此達到分光的效果。另外，在分光儀中具有三片反射式光柵，規格分別為中心波長在 500 nm-條紋密度 300 條/mm 中心波長 500

nm-條紋密度 1200 條/mm、以及中心波長 300 nm-條紋密度 1200 條/mm。三片反射式光柵分別適用於不同的波長，並且以條紋密度決定其解析度，以條紋密度 1200/mm 的光柵而言，其解析度為 300/mm 的四倍。

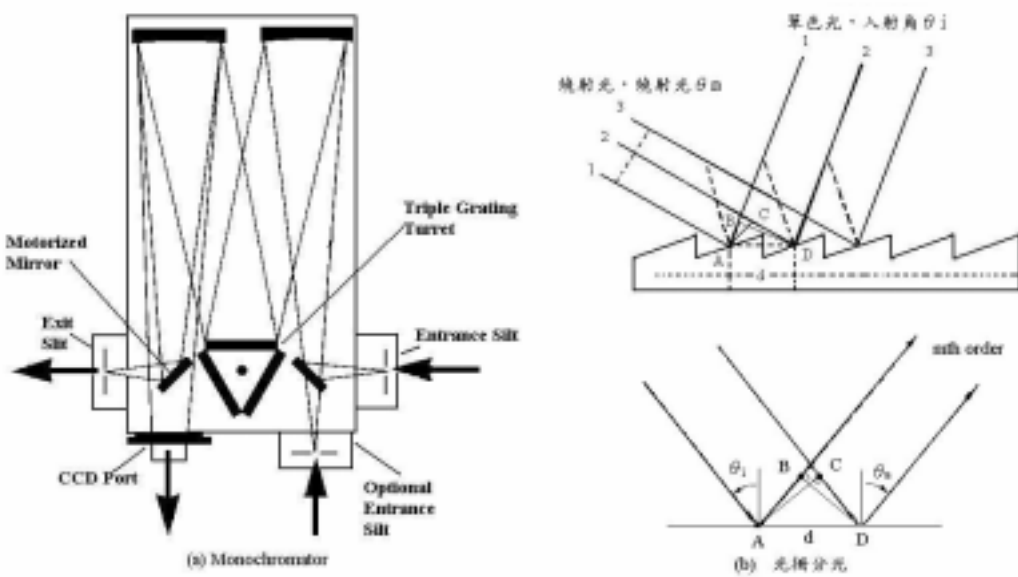


Fig. 3.3 單色分光儀及反射式光柵示意圖。

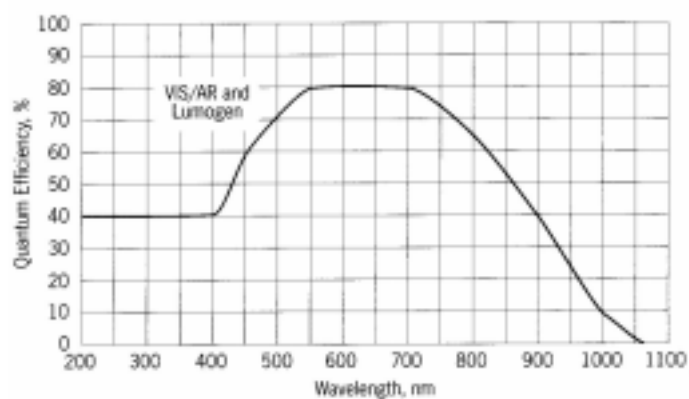


Fig. 3.4 CCD 的 Quantum efficiency.

Charge-Coupled Device (簡稱 CCD) 偵測器是由橫方向 1340 顆、縱方向 100 顆矽的光偵測器所組成，每一矽偵測器的大小為 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ ，而 Fig. 3.4 表示 CCD 對於不同的波長的 Quantum Efficiency。從圖中得知偵測器的量子效率隨波長不同而有所差別，其最佳的偵測區域在可見光 550 nm 到 700 nm 之間，具有 80% 的量子效率，另外在紫外線部份具有特別鍍膜，因此具有 40% 量子效率。而長波長的部份，在 950 nm 之後的偵測效果不佳，這是因為 Si 的能帶間隙為 1.1 eV，所以 1050 nm 以後的波長完全無法測量。

使用 CCD 測量的時候，CCD 的 pixel 數目與曝光時間必需前後一致，因為 pixel 的數目與曝光的時間會影響實驗的結果，pixel 的數目越多或曝光的時間越長，所測量到的訊號會越強，所以若要測量強度與某變數間的關係，就必需選用相同的 pixel 數目與曝光時間。但是在室溫時 CCD 雜訊大，因此需用液態氮來冷卻 CCD，以降低由系統所造成的熱雜訊。因為矽偵測器只能測得光的強度，所以波長偵測是利用單色分光儀中的光柵分光來決定，當入射光經光柵分光之後，不同波長的光線打在 CCD 上不同的位置，而不同的位置有其相對應的波長。

從 Fig. 3.1 中看到在光學路徑的設計上，氬離子雷射的正前方有一小反射鏡，可將雷射光 90° 反射後再經過一焦距為 10 cm 的平凸透鏡打到待測晶片上，如此經由晶片與光學鏡面反射的雷射光

可以被反射鏡阻擋，避免雷射光入射到 CCD 中。而待測晶片的位置恰好在凸透鏡的焦點上，待測晶片受雷射光激發的面積約為 $4,000 \mu\text{m}^2$ 。系統的收光是利用透鏡將晶片發出的螢光收集，經由另一端透鏡組聚焦進入光纖，再傳送到單色分光儀中分光之後由 CCD 偵測。

3.3 In_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN 單一量子井結構介紹

實驗上的待測晶片為 InGaN 的量子井結構，其構造如 Fig. 3.5 所示。此一晶片是利用 MOCVD 將 InGaN 磊晶在藍寶石基板上，為了減低由於基板與 InGaN 晶格不匹配所造成缺陷，因此在基板上長一層厚度約 1.5 μm 的 GaN 緩衝層，來減少晶格錯位延伸到活性層。再來是摻雜 Si 的 GaN n-type 披覆層，厚度為 10 nm，而 Si 的摻雜濃度為 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。因為 p-type 的 GaN 不易成長，所以在這晶片中活性層被夾在兩層 n-type GaN 披覆層之間，而活性層成份是 In_{0.18}Ga_{0.82}N，厚度為 2.5 nm，最後一層為 GaN 的保護層。

GaN Cap	~15 nm
GaN:Si	~10 nm, $n \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
In _{0.18} Ga _{0.82} N	~2.5 nm
GaN:Si	~10 nm, $n \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaN Buffer	~1.5 μm
Sapphire(Al ₂ O ₃)	

Fig. 3.5 InGaN/GaN 單一量子井結構。

3.4 實驗結果與討論

在實驗過程中，所使用的雷射輸出波長為 351.1/351.4 nm，而雷射的操作電流為 42.2 安培，輸出功率為 80 mW，磁場設定為高磁場。因為 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ 的發光波長大約在 455 nm 左右，所以單色分光儀的光柵是選擇適用於中心波長在 500 nm 且條紋密度為 300 條/mm 的光柵，因此一次可讀取的頻譜範圍為~120 nm，而 CCD 偵測器的數目是使用 1340×10 個，積分時間為 100 msec。

實驗系統准許我們做均勻性的分析，因此在室溫和最低溫時，從晶片上取 9 點不同的位置來做比較，藉以觀察晶片的均勻度，測量點在晶片上分佈的位置如 Fig. 3.6 所示。Fig. 3.7 (a)中橫軸為 X 的位置，可以和 Fig. 3.6 相比較，從圖中看出不同的位置具有不同的發光波長，但是在相同的 X 軸具有相近的波長，因為發光波長是和 In 的成份比例有關，因此可以推知在相同的 X 軸上具有相似的 In 比例，但是同一 Y 切面所得之發光波長有所差異，可見在 Y 軸上 In 的變化量較大，這又可以從半波寬(Full Width at Half Maximum，簡稱 FWHM)得到相同的驗證，Fig. 3.7(b)是各點的半波寬大小。

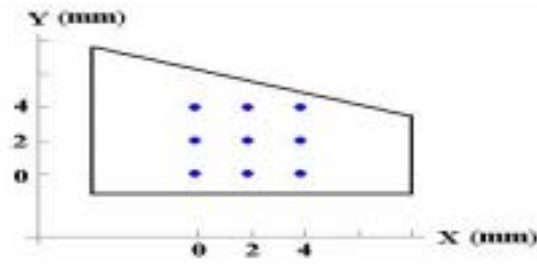


Fig. 3.6 均勻性分析測量點分佈圖。

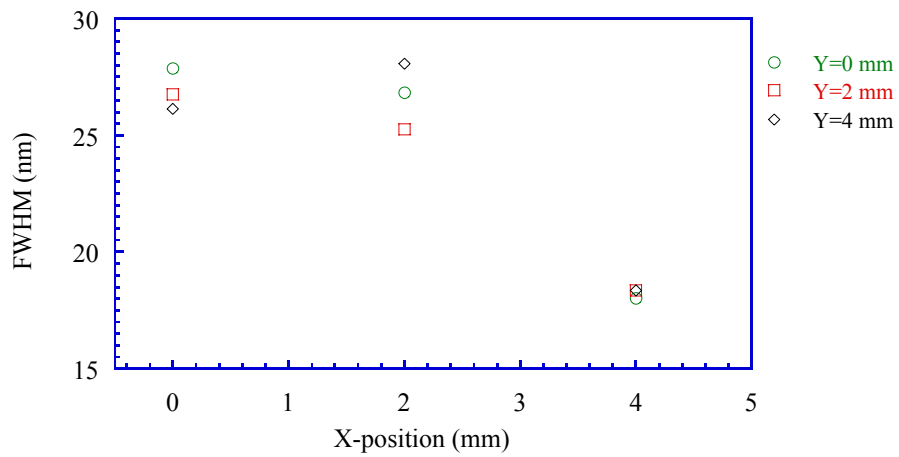
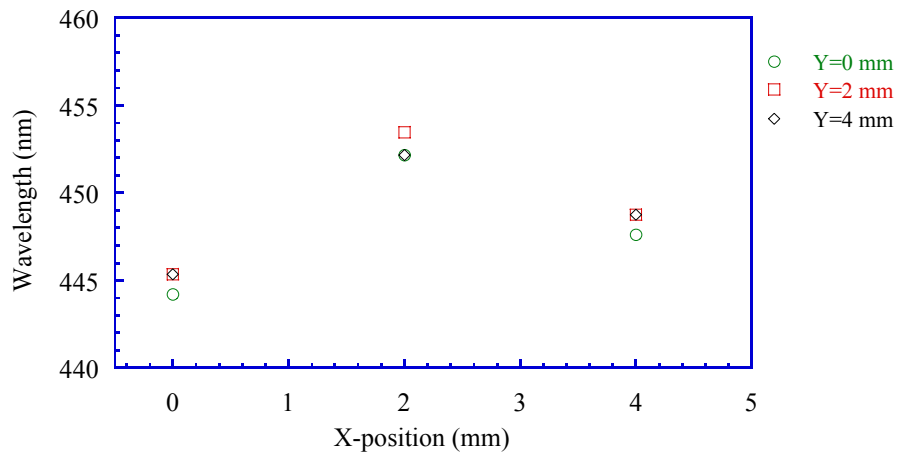


Fig. 3.7 (a)發光波長與位置關係圖(b)半波寬與位置關係圖。
(註：溫度=300 K)

因為 CCD 一次可讀取光譜的範圍為~120 nm，為了確定除了我們設定範圍外是否還有發光，因此在每一個測量點都取大範圍 PL 掃描圖，我所選的掃描範圍為 355~700 nm，在這範圍中避開了雷射波長 351.1 nm，同時也避開 351.1 nm 的二次繞射，在原始的光譜圖中有許多突起的雷射電漿(Plasma Peak)，這些 Peak 來自於氫原子在雷射腔受到高電壓作用解離成氫離子和電子，電子受到電壓加速打到氫離子產生非雷射波長的發光，這現象在紫外線輸出時會更明顯，因為此時的磁場和電流通常是高磁場和高電流。在實驗數據的處理上，我使用 KaleidaGraph 程式先除去雷射電漿產生的峰值，然後再做回歸分析，在本篇論文中，所有的頻譜圖都已經將雷射電漿的效應去除了。

在 3.3 節中我們知道晶片具有一層厚度約為 1.5 μm 的 GaN 緩衝層，從文獻上得知 GaN 的特性波長為~365 nm，而且我們所用的激發波長是 351.1 nm，應該可以看到其發光現象，但是在 Fig. 3.8 上並沒有看到 GaN 的特性波長。另外，從圖中也可得知 InGaN 的 Band to Band 跳躍的特性波長在 450 nm 左右，同時在黃光的頻譜範圍並沒有看到 Yellow Luminescence 的現象。

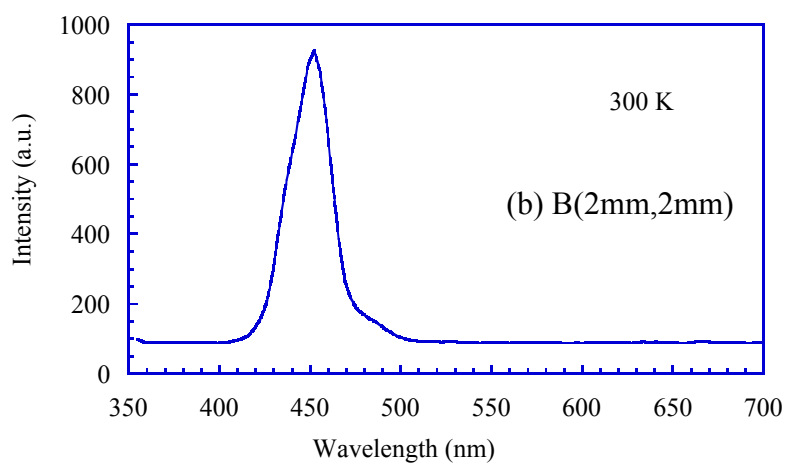
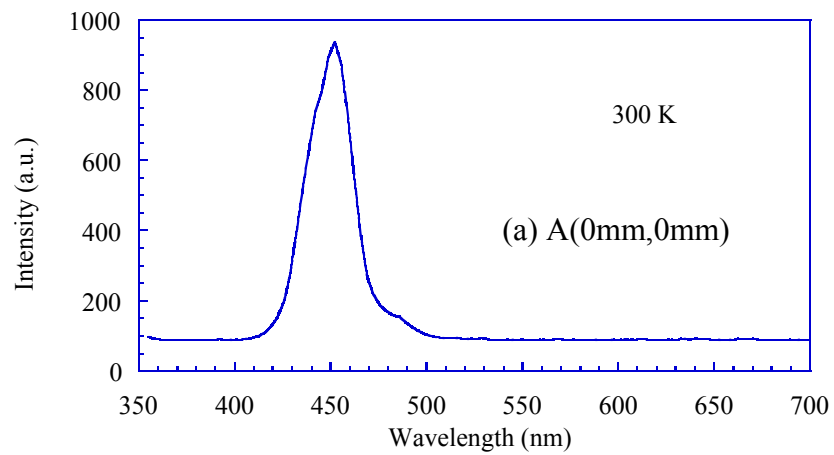


Fig. 3.8 室溫的 PL 圖(a) (0mm,0mm) (b) (2mm,2mm)。

根據上述均勻性測量的結果，我們特別選了三個發光特性不同的位置點，來進行接下來的變溫實驗，這三點的位置分別為 (2mm, 2mm)、(2mm, 4mm) 及 (0mm, 2mm)，分別以 A、B 和 C 為代號。由 Fig. 3.7 中可以知道，這三個位置點發光的中心波長均在 450 nm 附近，因此特地將實驗中所量測的中心波長固定在 455 nm，並且在溫度每隔 10 K 時各取一張 PL 光譜圖。如 Fig. 3.9 和 Fig. 3.10 所示，將三個測量點的中心波長及 Peak Intensity 與溫度之間的關係圖畫出比較，可以看出 A 和 B 點的中心波長除了在室溫和低溫時相同外，波長隨溫度變化的趨勢幾乎重合，因此這兩點的組成成份是相近的。而在 Peak Intensity 也有相同的現象，但是因為 A 與 B 兩點的周遭環境不同，所以 Peak Intensity 並不會完全的重合。因此可以與之前在室溫不同位置的波長測量相對應，說明了 C 點和 A、B 兩點的組成比例略有不同。

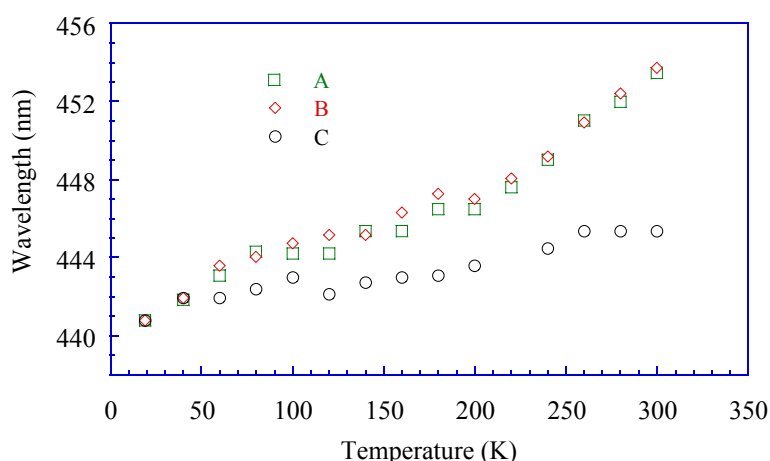


Fig. 3.9 測量點 A、B 和 C 點之中心波長與溫度變化圖。

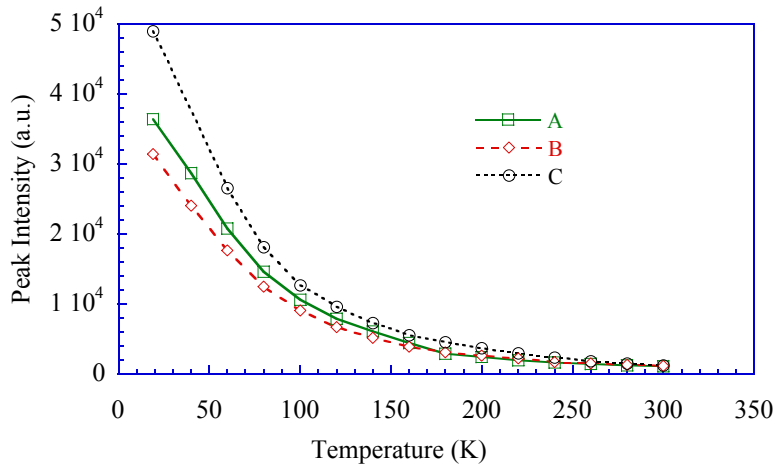


Fig. 3.10 測量點 A、B 和 C 點之 Peak Intensity 與溫度變化圖。

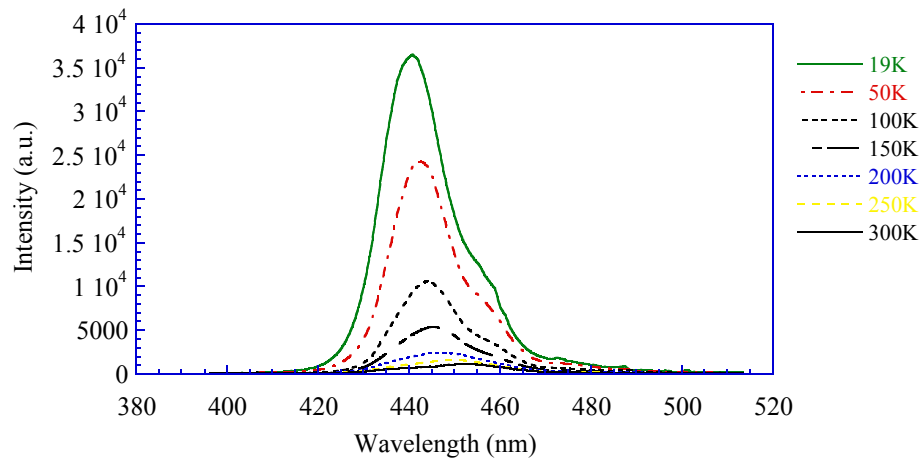


Fig. 3.11 在 A 點的變溫之發光頻譜

中心點 A 隨溫度變化的頻譜圖整理如 Fig. 3.11 所示。當溫度由高溫降至低溫過程中，PL 圖形也隨之變化，Fig. 3.11 是溫度在 300、250、200、150、100、50 以及 19 K 的 PL 圖形。圖中 PL 強

度會隨溫度降低而增強，而且整個波形半波寬變窄了，同時中心波長具有藍位移現象，也就是會往短波長移動。

從圖中可以得知在 19 K 時 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 量子井結構 Band to Band 躍遷的中心波長為 440.79 nm，而整個波形具有不對稱性，在位於長波長 458 nm 處有一突起的 Peak。產生 Peak 的可能原因有三種，第一種可能是由於 Phonon 的作用所產生的，第二種可能原因為薄膜干涉所造成的，第三種可能原因則是由於激子(Exciton)能階躍遷所產生的，因為激子能階是位於導電帶的正下方，高溫狀態下激子能階的電子容易受到熱效應的影響跳到導電帶，所以激子能階光譜在高溫時不明顯，但是低溫時由於熱效應影響較小，故激子能階所形成的發光現象其強度會比較明顯。

中心波長與溫度之間的關係整理如 Fig. 3.12 所示，當溫度下降時波長會呈現藍位移的現象，並且為了方便和能帶間隙比較，將圖中的縱軸單位定為 eV，可以看到中心波長由 2.7345 eV 變化到 2.831 eV，總共偏移 0.965 eV。而 InGaN 在溫度為 T 時的能帶間隙可以用 Varshni Equation^[13-15,20,25]表示如下：

$$E_0(T) = E_0(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad (3-1)$$

在方程式中，T 表示溫度， $E_0(0)$ 表示在 0 K 的能帶間隙， α 和 β 是 Varshni Thermal Coefficients。對於我們的 InGaN 實驗數據而言，利用(3-1)式做為迴歸公式，所得到的值為 $E_0(0)=2.8045$ eV、 $\alpha=1.37 \times 10^{-3}$ eV/K 和 $\beta=1506.9$ K。而波長的藍位移現象是因為當

溫度下降時，晶格之間的距離縮短，所以原子之間的鍵結強度增加，使得能帶間隙變寬，因此發光波長也隨之變短。

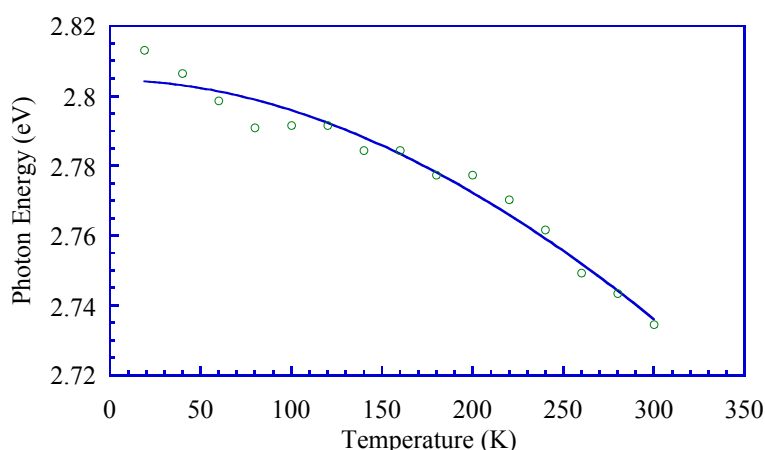


Fig. 3.12 A 點光子能量與溫度之間的關係圖。

當溫度下降時，除了中心波長往短波長移動之外，如 Fig. 3.13 所示，Peak Intensity 也會隨溫度下降而增強。Peak Intensity 的增強和半波寬變窄的原因，是因為價電帶與導電帶中存有電子和電洞的能帶厚度在低溫時因為熱效應的減低而變薄，進而導致半波寬變窄，同時在激發功率為定值的狀況下，所產生的電子電洞對數目固定，而價電帶與導電帶的能帶厚度隨溫度降低而變窄，因此有效的躍遷能量範圍減小，所以造成 Peak Intensity 變強。

從 Fig. 3.14 可以得知，總發光強度(發光頻譜積分值)也會隨著溫度下降而增加。在激發功率固定的情況下，當溫度下降時，晶體內部的非輻射結合過程的機率減小，原本被缺陷抓住並沒有產生發光的電子，在低溫時則可以和電洞結合發光，使得整體發光

強度增加。

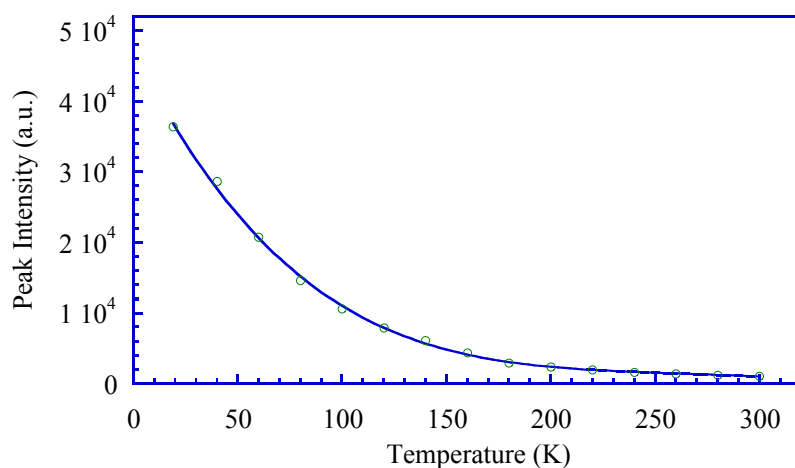


Fig. 3.13 A 點之 Peak Intensity 與溫度之間的關係。

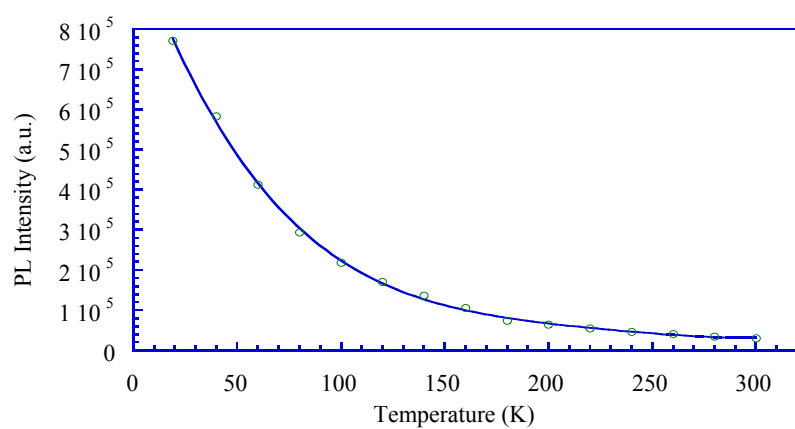


Fig. 3.14 A 點之 PL Intensity 與溫度之間的關係。

因為 A 和 B 的成份相近，所以在實驗中我利用 A、B 兩點來做變化激發功率實驗，探討光譜和激發功率之間的關係。在低溫時，如 Fig. 3.15 所表示，改變激發功率大小可以觀察到明顯的藍

位移 (Blue Shift) 現象。而導致藍位移現象的可能原因為 Band-Filling Effect^[7]以及 Piezoelectric Field 因載子屏蔽效應而減低等^[21]。

當激發功率增加時，所產生的電子電洞的數目增加，因此在導電帶和價電帶的電子電洞能帶厚度增加，使得躍遷的有效能帶間隙變大，所以隨著激發功率增加，中心波長也會往短波長移動，這種現象稱為 Band-Filling Effect。

先前第二章提到 InGaN 是良好的壓電材料，容易有 Piezoelectric Field 的存在，而 Piezoelectric Field 會引起能帶結構傾斜，使發光波長比原本沒有 Piezoelectric Field 作用下來得長。然而，經由光激載子的屏蔽作用^[24]，造成 Piezoelectric Field 效應被抵消，讓能帶傾斜現象減少，因此使得發光波長變短。而光激載子的屏蔽作用說明如下：在低功率激發時，所產生的載子(電子和電洞)數量不多，而且 Piezoelectric Field 使得能帶變形，所以看到較長的波長，但是當激發功率增加時，載子數量增加，電子電洞會因 Piezoelectric Field 的作用而排列，並形成一與 Piezoelectric Field 反向的電場，屏蔽效果增強，使得能帶結構逐漸趨近沒有電場作用的狀況，所以會產生波長往短波長移動的現象。但是在實驗中我們只有在低溫才觀測到藍位移現象，而在 150 K 以上，波長隨激發功率變化的改變量已經變成一條直線。

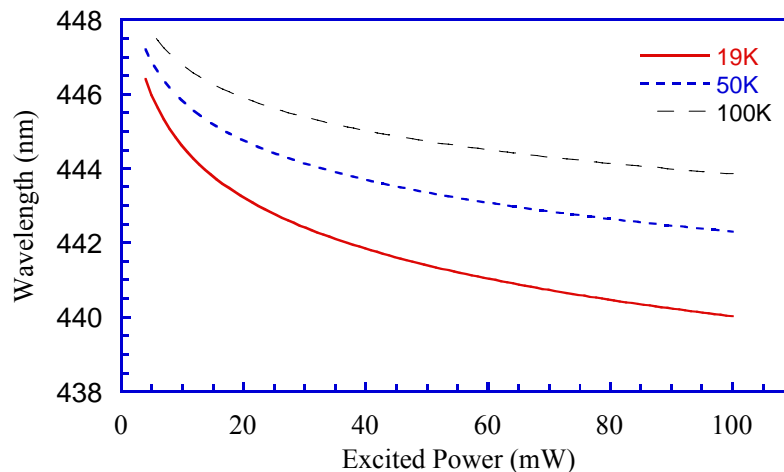


Fig. 3.15 溫度 19 K、100 K 及 150 K 時，測量點 A 點 Peak Wavelength 與激發功率之間的關係圖。

另外，Fig. 3.16 是 A 點的 PL Intensity 在不同的溫度下隨著激發功率的整理圖，當激發功率增加時 PL Intensity 也隨之增強，同時在不同溫度下各強度曲線具有不同的斜率，在 B 點也具有相同的情況。將橫軸和縱軸取對數之後，得到在 19K 時曲線的斜率為 1.03，而在室溫時的曲線的斜率增為 1.70。

在同一溫度下，激發功率增加時其 PL Intensity 也隨之加強，這可由電子電洞的數量增加來說明，從 Refs. 13 與 26 得知自發輻射速率(Spontaneous Radiative Recombination Rate) $R = B \cdot n \cdot p$ ，B 是 Radiative Recombination Coefficient，n 和 p 是電子和電洞的濃度。因為 B 在同一個溫度下是固定值，所以當 n 和 p 因為激發功率增加時，R 也會增加，也就是 PL Intensity 會增強。

在 InGaAlP 材料中，PL Intensity 與激發功率取對數之後的斜率代表著重要的物理意義^[26]。論文中提到在輻射結合過程 (Radiation Recombination Process) 為主要結合機制時，PL Intensity 和激發功率取對數之後的曲線斜率等於 1。另一方面，在非輻射結合過程 (Non-Radiation Recombination Process) 主宰時，PL Intensity 則和激發功率的二次方成正比，取對數之後斜率為 2。而實驗結果顯示在低溫時主要為輻射結合過程，而當溫度上升，PL Intensity 對溫度圖取對數之後的斜率也增加了，表示非輻射結合過程的機率也隨著溫度上昇而增加。因此，在低溫時，發光的機制主要為輻射結合過程所主宰，但是在室溫時，非輻射結合過程的效應扮演不可忽略的角色。

經由測量 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井結構的 PL 圖，得知當溫度降低時，中心波長會有藍位移現象，並且發光強度也會增加，這是因為隨溫度下降，原子鍵結增強和非輻射結合過程的機率減小。此外也對於在低溫時，波長隨著激發功率增加呈現藍位移現象提出可能的解釋。並針對不同的溫度下，因不同發光機制造成 PL Intensity 對激發功率的斜率的差異加以說明。

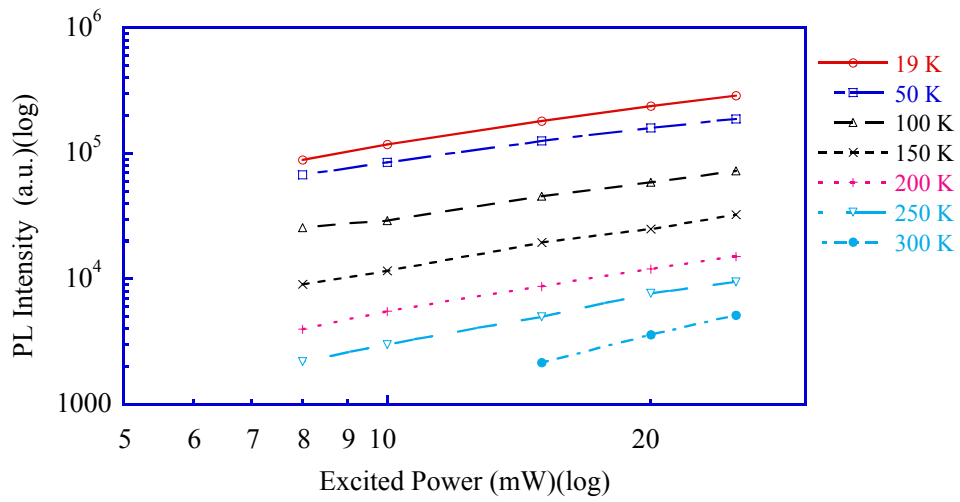


Fig. 3.16 測量點 A 點之 PL Intensity 與激發功率之間的關係圖。

第四章 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 元件模擬

本實驗室的模擬軟體是購自加拿大 Crosslight 公司的第五版 LASTIP 模擬軟體。LASTIP 全名為 LASer Technology Integrated Program，是一套具有模擬二維半導體發光元件的程式，它可模擬的元件類型有 LED 和 LD，而用在模擬發光的材料有 GaAs、InP、ZnCdSe、InGaAsP、AlGaAs、InGaAs、AlGaInP、InGaN 及 AlGaInN 等等，而且可以在結構上進行模擬如 Separate Confinement Heterojunction (SCH)和 Double-Heterostructure (DH)結構，並可採用 Gain Guide 的設計。

模擬一開始只需要經由圖形操作介面將所要模擬的元件構造逐層的畫上去，並給予各層的厚度和所使用的材料名稱即可完成元件的設計，再來只需要按部就班操作就可以得到元件的光學和電子特性，如發光波長、I-V 圖、輸出功率對電流的特性圖、電流在元件中的分佈圖及 Far-Field Pattern 等等。在模擬的過程中，LASTIP 會依據元件各層所定義的材料到物質參數資料庫中讀取所需的物質參數，而資料庫中的參數會由 Crosslight 公司不定時的更新，同時也允許使用者自行變更以得到和實際狀況吻合的模擬結果。在 1997 年時 Kay Domen 等人已經用 LASTIP 來研究 InGaN/GaN/AlGaN 多量子井雷射二極體載子溢流的現象，得到相當好的結果^[27]。

本篇論文中利用LASTIP模擬In_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN的單一量子井結構並和實驗結果比對分析，來確定是否有良好的對應。LASTIP提供指令sp.rate_wavel讓使用者可以畫出自發輻射頻譜圖^[28]，而實驗所得之頻譜圖是受激電子由導電帶自然躍遷到價電帶所放出來的光子產生的，這兩者原理是一樣，儘管兩者所用的單位不相同，但是彼此之間具有一定的對應關係，因此我們可以利用自發輻射頻譜來和PL實驗數據做比較。

在做模擬自發輻射頻譜圖時，只需使用程式中Gain檔，它的功用在於進行長時間的模擬之前，先讓使用者得到活性層波長的增益頻譜、折射率以及自發輻射頻譜等資訊，以先期預估元件的發光特性。設定Gain檔時，需輸入溫度、活性層的材料、成份比例、厚度及載子濃度以便進行模擬。原本LASTIP程式的資料庫中對於In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N量子井結構的能階方程式的描述為(4-1)和(4-2):

$$E_{GaN}(T) = 3.44 - \frac{5.08 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{(996 - T)} \quad (4-1)$$

$$E_g(x, T) = x \cdot E_{InN} + (1 - x) \cdot E_{GaN}(T) \quad (4-2)$$

其中 $E_{InN} = 1.95$ eV，並沒有隨溫度變化的參數，因此如果要做有關溫度的模擬時此方程式需要修正。由 A. V. Dmitriev 等人^[13]提出 GaN 和 InN 參數加以修正如下

$$E_g(x, T) = xE_A(T) + (1 - x)E_B(T) - bx(1 - x) \quad (4-3)$$

$E_A(T)$ 、 $E_B(T)$ 是純物質隨溫度變化的關係，而 b 則是 Bowing Parameter。 $E_A(T)$ 及 $E_B(T)$ 滿足實驗方程式 Varshni Equation：

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\gamma \cdot T^2}{\beta + T} \quad (4-4)$$

因為研究的主題為 InGaN，所以從文獻中得到有關 GaN 和 InN 的參數，對於 InN 其 $\gamma=2.45 \times 10^{-4}$ eV/K、 $\beta=624$ K、 $E_{g,InN}(0K)=1.994$ eV，而 GaN 的 $\gamma=9.39 \times 10^{-4}$ eV/K、 $\beta=772$ K、 $E_{g,GaN}(0K)=3.427$ eV。

4.1 實驗數據和模擬結果的比較分析

為了與實驗的結果做比較，Gain 檔的設定中活性層的材料選用量子井結構 $In_{xw}Ga_{1-xw}N/In_{xb}Ga_{1-xb}N$ ，其中 well 的 In 濃度比例為 $xw=0.18$ ，barrier 的 In 濃度比例為 $xb=0$ ，而量子井寬為 2.5 nm，其結構如 Fig. 4-1 所示。

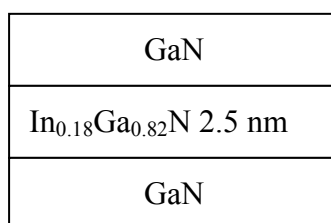


Fig.4.1 InGaN/GaN 單一量子井增益檔設定結構。

因為 LASTIP 程式的計算過程中會將量子效應考慮進去，所以不用再另外計算量子效應。至於 Bowing Parameter 的決定，從 C. Wetzel 等人^[29]的論文中得到 GaN/InGaN/GaN DH 結構，銻濃度

在 $0 < x < 0.2$ 範圍內的 PL 實驗結果對應的 Bowing Parameter $b=3.2$ eV，但是因為他們所測量的晶片結構的 barrier 是沒有摻雜 Si，所以 Bowing Parameter 會有不同，經計算後我們所適用的 b 值等於 3.35 eV。模擬檔案設定完成和資料庫經過修正之後，就可經由 LASTIP 得到有關元件的發光波長和輸出功率，並可在沒有長晶系統的情況下，預估元件的特性。

接著來看 LASTIP 的增益頻譜圖，我們將受激發的載子濃度的範圍設定在 $1.0 \times 10^{25} \sim 5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ，從增益頻譜圖 Fig. 4.2 中可以看到物質對於不同波長的增益。在載子濃度最低時，發光波長位於 453 nm 左右，也就是相當於 InGaN 量子井的第一能階躍遷。波長較短的部份，因為光子的能量大於電子與電洞準費米能階 (Quasi Fermi Level) 的間隙，因此會被活性層吸收，所以其增益為負值。當載子濃度越多，整體的躍遷機率增加，所以增益增加，同時在圖中可以看到最大的增益中心隨載子濃度增加會往短波長移動。而波長大於 460 nm 的部份，因為不吸收也不會引誘電子由導電帶跳到價電帶，因此增益值為 0。

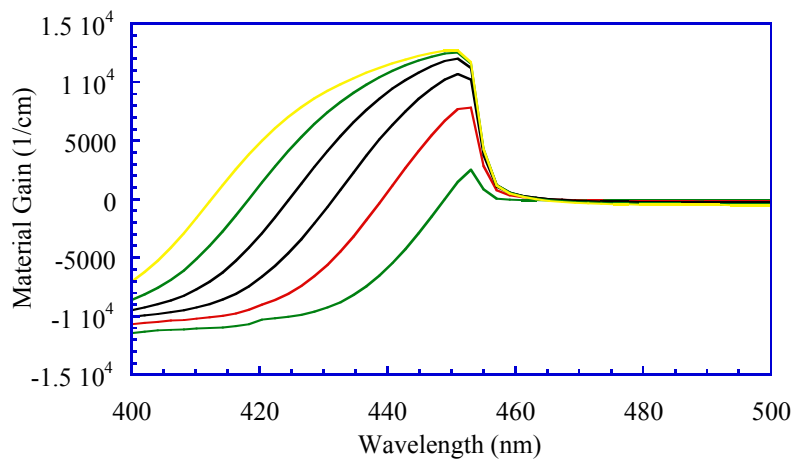


Fig.4.2 物質增益頻譜圖，載子濃度設定在 $1.0 \times 10^{25} \sim 5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ，共畫出六條線，分別為 1.0×10^{25} 、 1.8×10^{25} 、 2.6×10^{25} 、 3.4×10^{25} 、 4.2×10^{25} 及 $5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 。

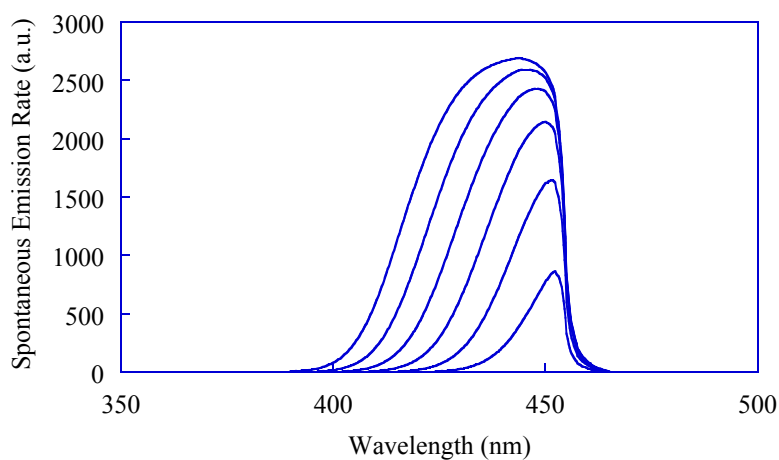


Fig. 4.3 自發輻射頻譜圖，載子濃度設定在 $1.0 \times 10^{25} \sim 5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ，共畫出六條線，分別為 1.0×10^{25} 、 1.8×10^{25} 、 2.6×10^{25} 、 3.4×10^{25} 、 4.2×10^{25} 及 $5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 。

之前提到利用自發輻射速率可以得到和實驗的頻譜圖相似的結果，將受激載子濃度設在 $1.0 \times 10^{25} \sim 5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 之間，得到的結果如 Fig. 4.3 所示。在數量少時呈現一個完整的高斯波形，此和實驗測量到的頻譜圖相似，但當載子數量增加時，發光波長會往短波長移動，而且當濃度再增加時，原本發光波長的地方會出現飽和的現象，同時半波寬會變寬。我們知道半導體雷射在長晶方向的能量是量化的，而在與長晶方向垂直的平面並未量化，所以少量載子激發時，跳躍是由導電帶的第一能階到價電帶的第一能階，所對應的發光波長為 451.7 nm，這和實驗的結果相符。但是當載子濃度增加時，會使導電帶和價電帶填滿電子電洞的區域變寬，因此躍遷的中心被拉高，所以中心波長變短，同時半波寬也變寬了，這現象稱為 Band-Filling Effect，模擬軟體具有將此效應表現出來的能力。

我也進行變化溫度的模擬，為了得到和實驗相近的圖，我將受激載子的濃度設定為 $1.0 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ，這個濃度可以表示導電帶的第一能階到價電帶的第一能階的躍遷，而模擬的溫度範圍在 20 300 K 之間，間隔是 20 K，並將所得到的結果整理和實驗點 A 比較，其結果如 Fig. 4.4 所示，在高溫部份，模擬結果和實驗值的吻合度較高，在低溫相差約 1 nm 左右。

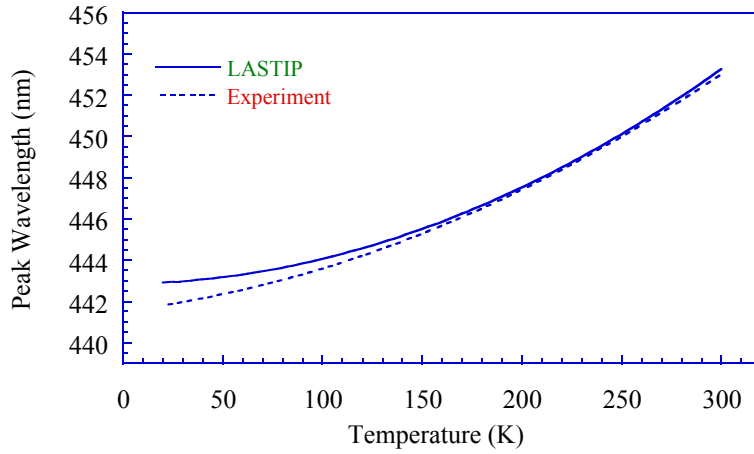


Fig.4.4 中心波長與溫度的關係圖，Lastip 模擬和實驗值 A 比較分析， $b=3.35$ eV，量子井寬=2.5 nm。

如 Fig. 4.5 所示，就發光強度而言，自發輻射速率和 PL Intensity 的單位不同，但是整體趨勢的比較是互相對應的，這可以做為實際發光強度的參考依據。

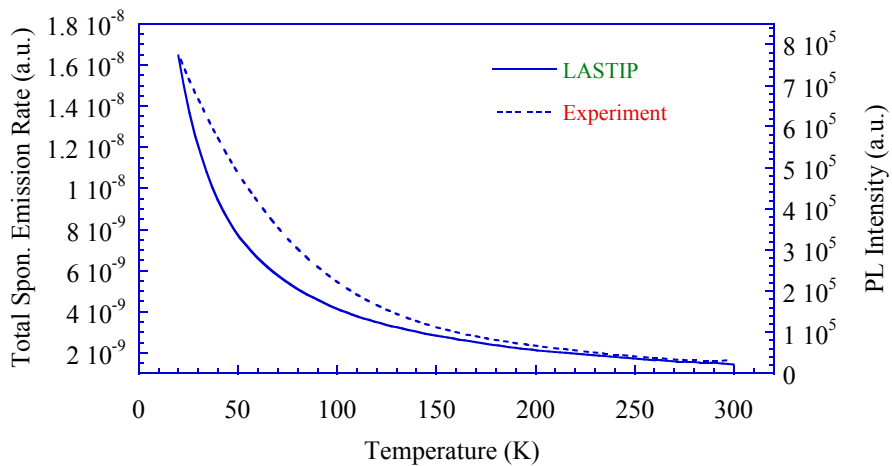


Fig. 4.5 總自發輻射速率和 PL Intensity 與溫度的關係

從 Fig. 4.4 和 Fig. 4.5，我們可以得知 LASTIP 的模擬結果和實驗結果在溫度變化上的趨勢是相近的，而且在高溫時重合性很好。所以在沒有晶片的情況下，我們依然可以利用 LASTIP 來預估在相同的長晶狀況和長晶結構下所得到的晶片的特性，藉以節省長晶所需要花費的人力、資源和時間，並探討光學特性。

4.2 In_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN 單一量子井雷射

雖然 In_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN 單一量子井結構的晶片並未經過製程加上電極，但是可經由 LASTIP 預估晶片做成雷射元件所具有的光學與電子特性，為了能利用 LASTIP 模擬雷射元件，因此將 Fig. 3.3 的結構改成如 Fig. 4.6 所表示的元件結構。

p-electrode	
GaN Cap	~15 nm, p~1×10 ¹⁸ cm ⁻³
GaN:Mg	~10 nm, p~1×10 ¹⁸ cm ⁻³
In _{0.18} Ga _{0.82} N	~2.5 nm
GaN:Si	~10 nm, n~1×10 ¹⁸ cm ⁻³
GaN Buffer	~1.5 μm, n~1×10 ¹⁸ cm ⁻³
n-electrode	

Fig.4.6 In_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN 單一量子井雷射。

在模擬的設定方面，將元件的大小定為 10μm×1.5375μm×500μm，輸入的電流最大值為 500 mA，元件的輸出面反射率為 70%，由 4.1 節的增益頻譜得知發光波長為 453 nm。另外，由於長晶的方法和結構會影響元件的內部損失，內部損失包含吸收和非放光結合等的總合，原本的內定值為 500 m⁻¹，但是對於 InGaN 系列而言可能太小，經由參考論文^[27]的實驗值與實際的雷射性能之後，將內部損失定義為 5000 m⁻¹。

因為 LASTIP 提供了有關元件的光學與電子特性，因此從 LASTIP 程式中得到能帶結構圖，如 Fig. 4.7 所示。圖中表示的範圍是在元件 Y 軸的 1.3 μm 至 1.5375 μm 處，從能帶結構圖中可以看到能帶隨著 Y 軸位置變化，位在 1.5 μm 以下的部份為 GaN，而在 1.51 μm 至 1.5125 μm 處有 InGaN/GaN 量子井形成。

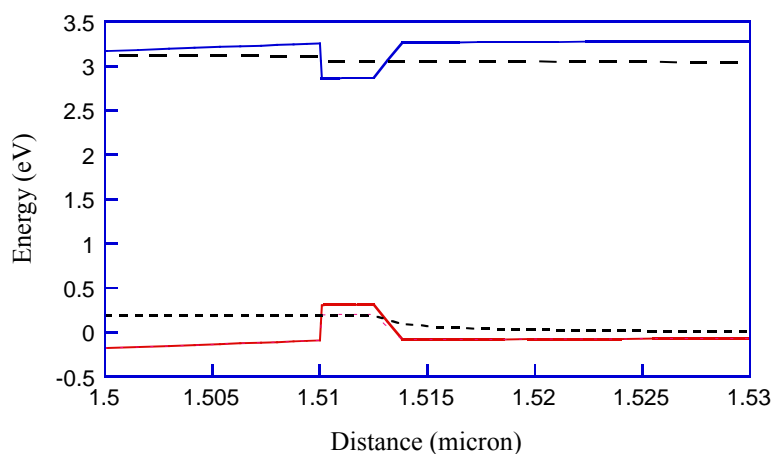


Fig.4.7 In_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN 單一量子井雷射能帶結構圖。

另外，我們可以透過 LASTIP 得知元件的電子特性，Fig. 4.8 所示為元件中施體(Donor)和受體(Acceptor)的分佈。因為在 n-type 及 p-type 各層中所設定的摻雜濃度相同，所以在 n-type 及 p-type 中並沒有看到施體和受體有所變化，只有在量子井所在的位置有明顯的變化，由圖中可以看出施體在 n-type 的濃度較高，在 p-type 則濃度較低；對於受體而言，在 p-type 具有較高的濃度，在 n-type 濃度則較低。

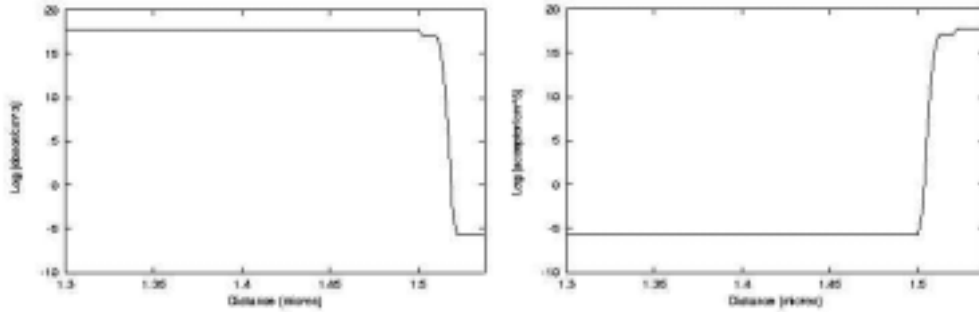


Fig.4.8 摻雜濃度分佈圖(a)施體(Donor)濃度(b)受體(Acceptor)濃度。

由 Fig. 4.9 中也可以知道在加電流之後，電子電洞在元件中的分佈情形，電子數量在 n-type 中比在 p-type 中多，而且在量子井的範圍內數目較多，這是因為電子被量子井所侷限。另外，電洞也是在量子井中的數量較多，到了 n-type 的範圍內，因為與電子的補償作用所以快速減少。

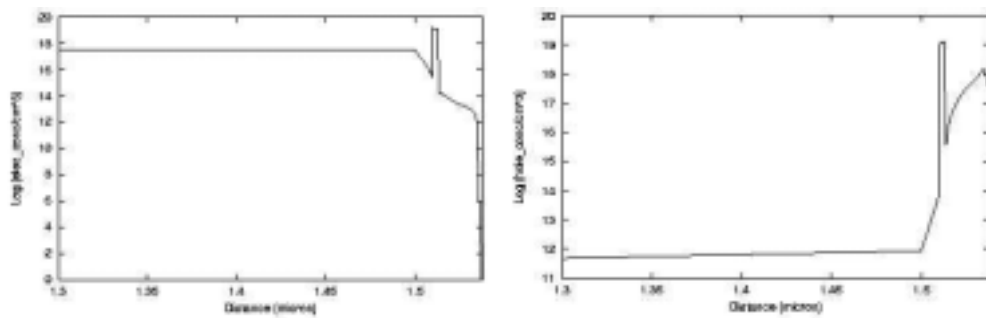


Fig.4.9 電子電洞的濃度分布。

另外，由模擬結果也可以知道輸出功率與電流之間的關係(L-I 圖)，當通入 500 mA 的電流時， $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子雷射的輸出功率與電流的關係如 Fig. 4.10 所示。由圖可知當輸入 200 mA 的電流時，雷射內部的增益大於損失，產生雷射共振，開始有雷射光輸出。Fig. 4.11 所示為雷射光點的遠場(Far-Field)分佈，因為模擬的雷射為側射型雷射，所以在 Y 軸方向(長晶方向)的寬度比 X 軸方向短，根據繞射原理，發光範圍越窄所具有的繞射角度也越大，因此使得雷射的遠場分佈成垂直的橢圓形分佈。

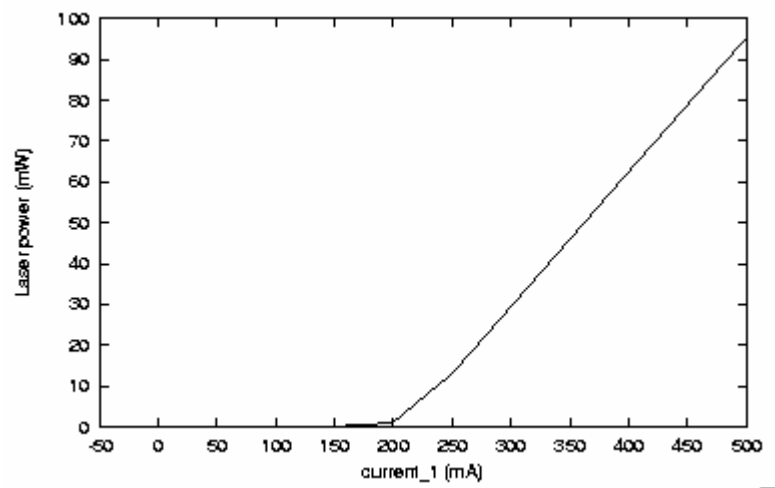


Fig.4.10 雷射輸出功率與電流關係圖。

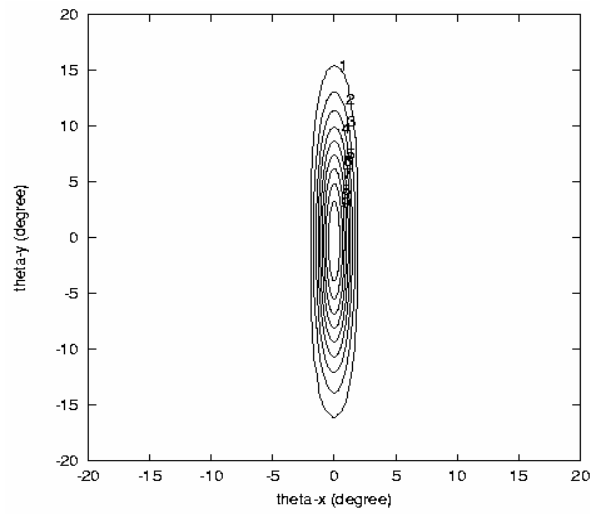


Fig.4.11 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井雷射的遠場分布圖。

當 Fig. 4.6 的結構做成雷射元件時，經由 LASTIP 的模擬可以得知其能帶的結構圖，摻雜的分佈，以及加入電流時電子電洞的分佈，並得知產生雷射的臨界電流為 200 mA 以及雷射的遠場分佈。因此 LASTIP 可在晶片未加電極做成 LED 或 LD 之前，即可模擬元件的光學和電子特性。

我們知道溫度變化會影響雷射的臨界電流和雷射性能，從 *The Blue Laser Diode* 一書中 Page 304 知道當溫度變化時，電流和輸出功率的曲線圖如 Fig. 4.12 所示。理論上，當溫度上昇時雷射的臨界電流會增大、效率會減低。因此接著模擬 InGaN/GaN 單一量子井雷射在一定的電流操作下，輸出功率隨著溫度變化的情況，在設定適當的損失下可以呈現真實元件的特性。

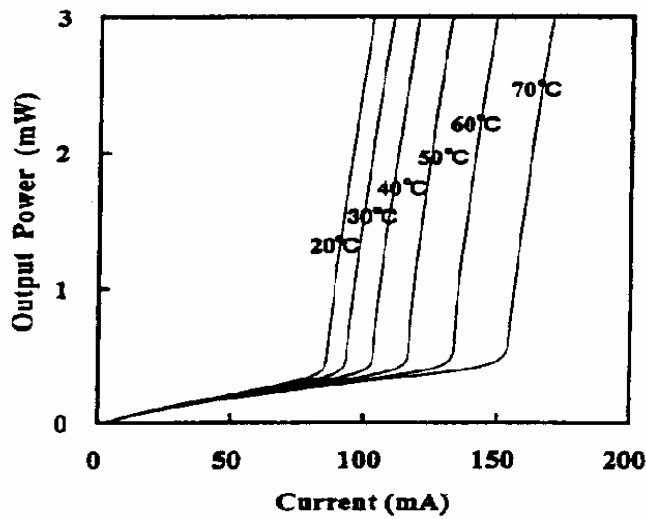


Fig. 4.12 雷射輸出功率與電流的關係圖(After

元件的內部設定和前一節相同，內部損失和鏡面反射率各為 5000 m^{-1} 和 70%，輸入的電流為 500 mA，元件的溫度設定在 350、300、250 以及 200 K 四個溫度下，我將在不同溫度下的輸出功率與輸入電流關係綜整如 Fig. 4.13 所示，從結果可以看到低溫的臨界電流會較高溫時來的低，分別為 77、125、197 及 279 mA，而且從低溫到高溫各別的斜率為 0.3436、0.3396、0.3300 及 0.304。模擬結果顯示，隨著溫度上昇臨界電流愈來愈高，而斜率愈來愈小，亦即，量子效率愈來愈差。臨界電流 I_{th} 與溫度之間的關係如 Fig. 4.14 所示。根據經驗式^{[1][3]}

$$I_{th} = I_0 e^{\frac{T}{T_0}} \quad (4-4)$$

I_0 是常數， T_0 是 Characteristic Temperature，表示與溫度的相關性。當 T_0 越大則 I_{th} 隨溫度的變化量小，反之則相反。 I_0 和 T_0 可由實驗

求得，就我的模擬數據而言， $I_0=20.863 \text{ mA}$ ， $T_0=135 \text{ K}$ 。

在這一節中，我模擬雷射的輸出功率與電流之間的關係，得到雷射的臨界電流會隨溫度上昇而增加，同時雷射的性能也會隨溫度上昇而降低，模擬的結果和理論的預期是相符的。

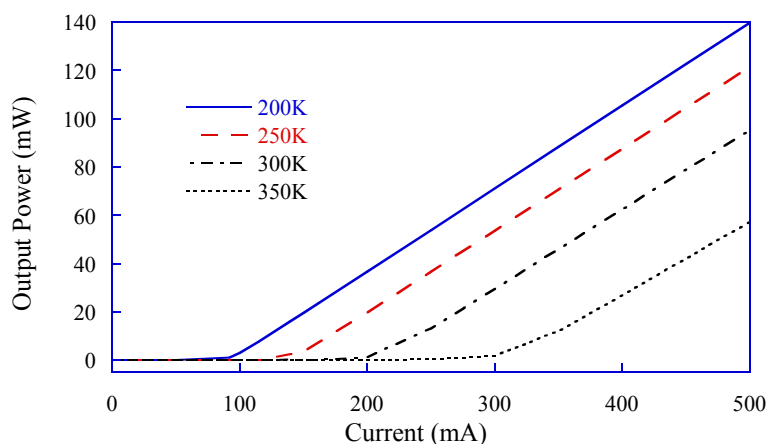


Fig. 4.13 溫度在 100、250、300 及 350 K 時，雷射輸出功率與電流的關係圖。

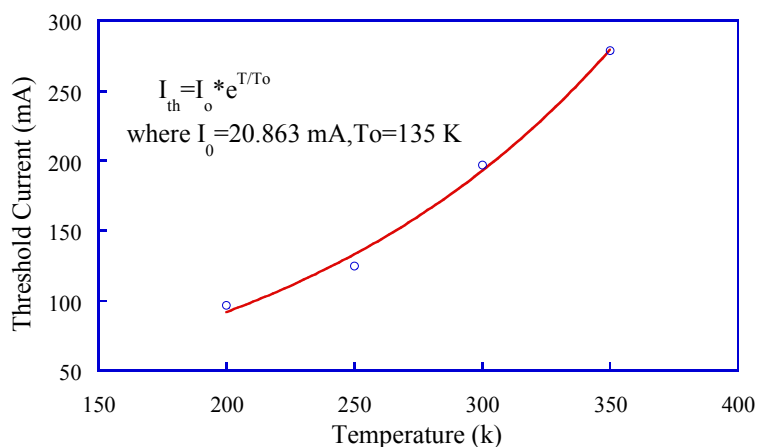


Fig. 4.14 臨界電流(Threshold Current)與溫度之間的關係圖。

第五章 結 論

在本論文中我以光激螢光法探討 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井結構的光學特性與溫度以及激發功率之間的關係，並且以 LASTIP 模擬軟體做比對分析，結果顯示實驗與理論之間有很好的的一致性。實驗結果顯示 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井結構的能帶間隙可以利用 Varshni Equation 來表示，而方程式中的 $E(0)$ 、 α 和 β 等參數已由 PL 量測所決定。實驗結果也顯示在低溫時氮化銦鎵的發光機制為輻射結合所主宰，而在高溫時非輻射結合的影響是不可忽略的。

在本論文中我亦使用 LASTIP 模擬 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 單一量子井雷射的光學與電子特性，並探討雷射性能與溫度之間的關係，此一分析結果可以作為將來成長 InGaN/GaN 雷射的參考。

Reference:

- [1] S. Nakamura, Gerhard Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1997.
- [2] Joseph T. Verdeyen, *LASER ELECTRONICS*, Prentice Hall International Editions, Chapter 3.
- [3] Govind P. Agrawal, *Semiconductor Lasers*, American Institute of Physics, Woodbury, New York. 1994.
- [4] G. F. Neumark, "Defect in wide band gap II-V crystals," *Materials Science Engineering*, R21, pp. 1-46, 1997.
- [5] 工業材料 , 1998/6 月 , p. 140。
- [6] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. Van Overstraeten, "III – nitrides Growth, characterization, and properties," *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, pp. 965-1006, 2000.
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nahama, N. Iwasa, T. Matsushita, T. Mukai, "InGaN/GaN/AlGaN-Based LEDs and Laser Diodes," *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, Vol. 3, Article 31, 1999.
- [8] Atsushi Nakadaira and Hidenao Tanaka, "Metalorganic vapor-phase epitaxy of cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy on a GaAs," *Applied Physics Letters*, Vol. 70, pp. 2720-2722, 1997.
- [9] C. J. Sun, J. W. Yang, B. W. Lim, Q. Chen, M. Zubair Anwar, M. Asif Khan, A. Osinsky, H. Temkin and J. F. Schetzina, "Mg-doped green light emitting diodes over cubic (111) MgAl_2O_4 substrates," *Applied Physics Letters*, Vol. 70, pp. 1444-1446, 1997.
- [10] Tilman Beierlein, S. Strite, A. Dommann and D. J. Smith, "Properties of InGaN deposited on Glass at Low Temperature," *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, Vol. 2, Article 29, 1997.
- [11] G. B. Stringfellow and M. G. Craford, *High Brightness Light Emitting Diodes -Semiconductors and Semimetals Volume 48*,

Academic Press, San Diego, California, USA, 1997.

- [12] Jacques I. Pankove and Theodore D. Moustakas, *Gallium Nitride(GaN) II - Semiconductors and Semimetals Volume 57*, Academic Press, San Diego, California, USA, 1999.
- [13] A. V. Dmitriev and A. L. Oruzhenikov, "The Rate of Radiative Recombination in the Nitride Semiconductors and Alloys," MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, Vol. 1, Article 46, 1996.
- [14] Christian Wetzel, Shugo Nitta, Tetsuya Takeuchi , Shigeo Yamaguchi , H. Amano and I.Akasaki, "On the band structure in GaInN/GaN Heterostructures -Strain, Band Gap and Piezoelectric Effect," MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research, Vol. 3, Article 31, 1998.
- [15] E. V. Kalashnikov and V. I. Nikolaev, "Temperature-Dependence of the Bandgap and Possible Non-complanar Structures in GaN-AlN, GaN-InN and InN-AlN Mixed Crystals," MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, Vol. 2, Article 3, 1997.
- [16] Jacques I. Pankove and Theodore D. Moustakas, *Gallium Nitride(GaN) I - Semiconductors and Semimetals Volume 50*, Academic Press, San Diego, California, USA, 1998.
- [17] Seikoh Yoshida, "Photoluminescence measurement of InGaN and GaN grown by a gas-source molecular-beam epitaxy method," Journal of Applied Physics, Vol. 81, pp. 7966 -7969, 1997.
- [18] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, "Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition," Applied Physics Letters, Vol. 70, pp. 1089-1091, 1997.
- [19] Taka Someya and Yasuhiko Arakawa, "Microplotoluminescence Intensity Images of InGaN Single Quantum Wells," Japanese Journal of Applied Physics, Part 2, Vol. 38, pp. L1216-1218,

1999.

- [20] Piotr Perlin, Christian Kisielowski, Valentin Iota, B. A. Weinstein, Laila Mattos, Noad A. Shapiro, Joachim Kruger, Eicke R. Weber, and Jinwei Yang, "InGaN/GaN quantum wells studied by high pressure, variable temperature, and excitation power spectroscopy," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp. 2778-2780, 1998.
- [21] Tetsuya Takeuchi, Shigetoshi Sota, Maki Katsuragawa, Miho Komori, Hideo Takeuchi, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki, "Quantum- Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in the GaInN Strained Quantum Wells," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2*, Vol. 36 ,pp. 382-385,1997.
- [22] Tetsuya Takeuchi, Hideo Takeuchi, Shigetoshi Sota, Hiromitsu Sakai, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki, "Optical properties of strained AlGa_N and GaInN on GaN," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2*, Vol. 36 ,pp. L177-179,1997.
- [23] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, and H. Morkoc , "Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy," *Applied Physics Letters* ,Vol. 68, pp. 2541 - 2543,1996.
- [24] Fabio Della Sala, Aldo Di Carlo, Paolo Lugli, Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini and Reinhard Scholz, and Jean-Marc Jancu, "Free-carrier screening of polarization fields in wurtzite GaN/InGa_N laser structures," *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 2002-2004, 1999.
- [25] W. Shan, B. D. Little, J. J. Song, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, "Optical transitions in In_x Ga_{1-x} N alloys grown by metal- organic chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, Vol. 69, pp. 3315-3317, 1996.
- [26] S. Naritsuka, Y. Nishikawa, H. Sugawara, M. Ishikawa and Y. Kokubun, "Photoluminescence Studies on InGaAlP Layers Grown by Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor

Deposition,” Journal of Electronic Materials, Vol.20, pp. 687-690, 1991.

- [27] Kay Domen, Reiko Soejima, Akito Kuramata and Toshiyuki Tanahashi, “Electron overflow to the AlGa_N p-cladding Layer in InGa_N/Ga_N/AlGa_N MQW Laser Diodes,” MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, Vol. 3, Article 2, 1998.
- [28] LASTIP Manual Version 5.2, Crosslight Software Inc., 1997.
- [29] C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, and I. Akasaki, ”Optical band gap in Ga_{1-x}In_xN (0<x<0.2) on GaN by photoreflection spectroscopy”, Applied Physics Letters, Vol. 73, pp. 1994-1995, 1998.