

國立彰化師範大學光電工程技術研究所

碩士論文

指導教授：郭艷光 教授

藍紫光雷射與氮化物材料特性之分析

Analysis of Blue-Violet Lasers and Nitride Materials

研究生：林正洋 撰

中華民國九十三年六月

國立彰化師範大學光電工程技術研究所

碩士論文

研究生：林正洋

藍紫光雷射與氮化物材料特性之分析

Analysis of Blue-Violet Lasers and Nitride Materials

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_____

委員：_____

指導教授：郭艷光博士_____

所 長：吳仲卿主任_____

中華民國九十三年六月

國立彰化師範大學

博碩士論文電子檔案上網授權書

(提供授權人裝釘於紙本論文審定頁之次頁用)

本授權書所授權之論文為授權人在 國立彰化師範 大學 光電工程技術 研究所
92 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文題目：藍紫光雷射與氮化物材料特性之分析

指導教授：郭艷光 教授

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，授權本校圖書館及國家圖書館，不限地域、時間與次數，以電子檔上載網路等數位化方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文電子全文上載網路公開時間：

一、校內區域網路：

立刻公開 1年後公開 2年後公開 3年後公開
 4年後公開 5年後公開 不公開

二、校外網際網路：

立刻公開 1年後公開 2年後公開 3年後公開
 4年後公開 5年後公開 不公開

指導教授：郭艷光 教授

研究生(授權人)簽名：林正洋

(請親筆正楷簽名)

學號：91252004

中華民國 93 年 07 月 05 日

誌 謝

我能完成本篇論文,第一個要感謝我的指導教授郭艷光老師與共同指導教授劉柏挺老師。這兩年來郭老師與劉老師對於我專業知識上的指導與生活處世上的教誨,讓我獲益良多。郭老師在文書方面上小心謹慎的態度以及要具藝術美感的要求,使得我在處理事情時都會以一個嚴謹積極的態度去面對。劉老師在一些待人處世上讓我可以更加地成熟穩重,在此致上我最深的感謝。

再來要感謝奶奶、老爸、老媽、阿 hen 以及小妹,在研究所求學中持續不斷地給支持與勉勵,讓我有充足的活力完成學業,也謝謝家人在我遇到挫折灰心時都會陪我一起走下去,即使我一個人在外無論是求學或是即將就業,我也不會覺得孤單,因為這一路上有你們。

接下來感謝一起打拼的實驗室伙伴們:陳美玲老師、詒安學長、志康學長的指導與協助,使我在研究的路上能夠及早進入狀況同時也幫助我解決許多問題。在此也謝謝同學勝宏、漢義、孟倫、育驊,對於我在課業上、研究上以及生活上的幫助與照顧,讓我能順順利利。最後謝謝學弟妹:佩璇、秀芬、尚衛、嫻琳、依萍、俊榮、永政,從他們身上讓我學到不少東西,也因為他們的存在讓我的生活充滿陽光與歡樂。我相信這些咱們一起度過的日子將是令人難以忘懷,在此僅以此論文獻給他們。最後,再次感謝所有曾經幫助過我的人。

目 錄

目錄	iv
中文摘要	vii
英文摘要	ix
圖表索引	xi
第一章 光電半導體發展之簡介	1
1.1 前言	1
1.2 光電半導體發展與其應用之簡介	1
1.3 III-V 族化合物	5
1.4 III-V 族氮化物發光二極體	6
1.5 III-V 族氮化物雷射二極體	9
1.6 結論	17
參考文獻	18
第二章 Band-offset ratio 對分析藍紫光雷射特性之影響	20
2.1 前言	20

2.2	Band-offset ratio	21
2.3	模擬結構與參數設定	22
2.4	模擬結果與分析	27
2.4.1	BOR 對電子溢流現象之探討.....	27
2.4.2	BOR 對分析藍光雷射特性之影響	32
2.4.3	BOR 對分析紫光雷射特性之影響.....	44
2.5	最佳量子井個數設計	55
2.6	結論	59
	參考文獻	61
第三章	III-V 氮化鋁鎵銻材料特性之探討.....	67
3.1	Wurtzite 結構之氮化銻鎵材料.....	67
3.1.1	前言	67
3.1.2	模擬結構與參數設定	69
3.1.3	模擬結果與分析	70
3.1.4	結論	78
3.2	Zincblende 結構之氮化鋁鎵材料.....	79

3.2.1	前言	79
3.2.2	模擬結構與參數設定	81
3.2.3	模擬結果與分析	82
3.2.4	結論	94
	參考文獻	96
第四章	結論.....	101
附錄A	論文發表清單	I
	A.1 SCI 認定英文雜誌論文：1 篇	I
	A.2 中文雜誌論文：1 篇	I
	A.3 研討會論文：5 篇	II

中文摘要

我的碩士論文主要分成藍紫光雷射特性之分析與氮化物材料之探討兩個部份，其中第一個部份是分析 band-offset ratio 對量子井雷射特性的影響。此章節以早期最常被使用的比值 3/7 與最近被共同認知的比值 7/3，來探討此比值在分析藍紫光氮化銦鎵量子井雷射特性上的差異，包括電子溢流、受激再結合速率及電子和電洞濃度分佈等，並且探討量子井個數與臨界電流的關係。結果顯示多量子井結構在較長發光波長時，比值 7/3 的電子濃度分佈不均勻；而比值 3/7 的電洞濃度分佈極不均勻。此外，比值 3/7 時，波長小於 426 nm 以兩個量子井的臨界電流較小，而大於 426 nm 時則是一個量子井的臨界電流較小。當比值 7/3 時，分界點波長則移至 450 nm。

第二部份是我們使用最低能量法求出 wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 與 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 等兩個結構的晶格常數，並且分別與 Vegard's law 所計算出的晶格常數比較，進而就兩個結構分別去探討上述兩種方法所得知晶格常數對 wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 與 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之能帶間隙與彎曲係數的影響。研究顯示，wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，使用最低能量法所得之晶格常數 a 小於由 Vegard's law 所得之 a 值，偏異係數是 0.046 Å；而使用最低能量法所得之晶格常數 c 大於由 Vegard's law 所得之 c 值，偏異係數是 -0.117 Å；以最低能量法計算所得能帶間隙之彎曲係數為 1.780 eV，而由 Vegard's law 得到能帶間

隙之彎曲係數為 1.915 eV。

Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，使用最低能量法所得之晶格常數 a 大於由 Vegard's law 所得之 a 值，偏異係數是 -0.082 \AA ；最低能量法計算所得能帶間隙之彎曲係數為 1.860 eV，遵守 Vegard's law 所得到能帶間隙之彎曲係數為 1.547 eV；而最低能量法計算所得 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙與間接能隙之轉換點 Al 濃度為 0.622，當 Al 濃度小於 0.622 時為直接能隙材料，Al 濃度大於 0.622 時為間接能隙材料。

ABSTRACT

In this thesis, I mainly study the characteristics of the blue-violet lasers and the characteristics of the nitride materials. In the first part of this thesis, the characteristics of the blue-violet InGaN quantum-well lasers with an emission wavelength of 400–480 nm when the band-offset ratio of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ heterojunction is $3/7$, which was most frequently used before, and $7/3$, which is accepted recently by most researchers, are studied numerically. Specifically, the characteristics of the electronic current overflow, stimulated recombination rate, and laser performance are discussed. Meanwhile, the relationship between the threshold current and the number of quantum wells in the InGaN quantum-well laser is investigated. Simulation results suggest that, when the band-offset ratio is $7/3$, the lowest threshold current of the violet-blue InGaN quantum-well lasers is obtained when the number of InGaN well layers is two if the emission wavelength is shorter than 450 nm, and one if the emission wavelength is longer than 450 nm.

In the second part of this thesis, numerical simulation based on first-principles calculations is applied to study the structural characteristics and the band energy properties of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. The lattice constants a and c of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ are found to have some deviation from the linear Vegard's law. The deviation parameter is 0.047 \AA for a lattice constant and -0.117 \AA for c lattice constant. A band gap energy bowing parameter of 1.782 eV is obtained using the lattice

constants by means of the minimized equilibrium energy, and 1.916 eV is obtained using the lattice constants derived from Vegard's law.

Similarly, the lattice constant a of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ is also found to have some deviation from the linear Vegard's law. The deviation parameter of the lattice constant is determined to be -0.082 \AA . A band gap bowing parameter of 1.860 eV is obtained using the lattice constants by means of the minimized equilibrium energy, and 1.547 eV is obtained with the lattice constant derived from Vegard's law. For zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, there is a direct-indirect crossover near $x = 0.622$ using the lattice constants by means of the minimized equilibrium energy. The zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ is a direct band-gap semiconductor when the aluminum composition is smaller than 0.622, and becomes an indirect band-gap semiconductor when the aluminum composition is larger than 0.622.

圖表索引

圖1.1	光電半導體常用的材料與頻譜。	2
圖1.2	半導體發光二極體的發展概況。	3
圖1.3	InGaN/AlGaN 雙異質藍光發光二極體之結構圖。	7
圖1.4	單量子井高亮度藍紫光發光二極體之結構圖。	8
圖1.5	藍寶石基板上的雷射結構。	11
圖1.6	MD-SLS 披覆層成在藍寶石 ELOG 氮化鎵基板上的雷射結構。	12
圖1.7	ELOG 氮化鎵基板之截面圖。(b)為(a)之示意圖,如雷射成長在 SiO ₂ 之中心缺陷上,雷射效能不佳	13
圖1.8	ELOG 氮化鎵基板上成長雷射結構	14
圖1.9	雷射在 20 °C 及 3 mW 時所需的電流與雷射壽命圖。曲線(a)是雷射結構長在 10 μm 厚 ELOG 氮化鎵和藍寶石基板,曲線(b)是雷射結構長在 80 μm 厚的 ELOG 氮化鎵基板。	14
圖1.10	波長約為 408 nm 時 InGaN 雷射量子井個數與臨界電流之關係圖。	15
圖1.11	波長為 435 nm 時 InGaN 雷射量子井個數與臨界電流之關係圖。	16
圖2.1	Band-offset ratio = $\Delta E_c/\Delta E_v$ 。其中圖 2.1 (b)為導電帶井深較小的結構,電子溢流比較嚴重。	21
圖2.2	藍紫光氮化鎵量子井雷射模擬結構圖 (a)藍光,(b)紫光 ...	23
圖2.3	In _{0.12} Ga _{0.88} N/In _{0.02} Ga _{0.98} N 三量子井雷射結構,變化不同鋁濃度	

	之氮化鋁鎵阻礙層時，電子溢流對總電流之關係圖。BOR 為 (a)3/7, (b)7/3。	28
圖2.4	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構，變化不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時，活性區電流對總電流之關係圖。BOR 為 (a)3/7, (b)7/3。	29
圖2.5	$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 雙量子井藍光雷射結構的能帶圖 BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	34
圖2.6	$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 雙量子井藍光雷射結構的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	36
圖2.7	$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井藍光雷射結構，不同量子井個數情況下的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	37
圖2.8	$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 五量子井藍光雷射結構的電子濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	39
圖2.9	$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 五量子井藍光雷射結構的電洞濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	40
圖2.10	$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井藍光雷射結構，不同量子井個數情況下輸出功率對輸入電流關係圖。BOR 為 (a)3/7, (b)7/3。	41
圖2.11	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 雙量子井紫光雷射結構的能帶圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	44
圖2.12	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 雙量子井紫光雷射結構的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	45
圖2.13	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 量子井紫光雷射結構，不同量子井個數情況下的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	47
圖2.14	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 五量子井紫光雷射結構的電子濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。	49

圖2.15	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 五量子井紫光雷射結構的電洞濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。	50
圖2.16	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 五量子井紫光雷射結構, y 軸中的"log" 去掉, BOR 為 7/3。 (a) 電子濃度分佈圖, (b)電洞濃度分佈圖。	51
圖2.17	$\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 量子井紫光雷射結構, 不同量子井個數情況下輸出功率對輸入電流關係圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。	53
圖2.18	單量子井與雙量子井雷射結構的臨界電流對波長關係圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。	56
圖3.1	Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數 a 對銟濃度之關係圖。 ...	71
圖3.2	Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數 c 對銟濃度之關係圖。 ...	71
圖3.3	Wurtzite 結構 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 的能帶結構圖。	75
圖3.4	Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與銟濃度之關係圖。	76
圖3.5	立方晶系的 zincblende 結構圖。	80
圖3.6	Zincblende 結構 AlN 晶體結構圖。	83
圖3.7	Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數對鋁濃度之關係圖。 ...	85
圖3.8	Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構圖。	89
圖3.9	Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接和間接能隙與鋁濃度之關係圖。	91
表1.1	日亞公司發光二極體之發展。	9
表1.2	日亞公司雷射二極體之發展。	10
表2.1	雷射結構的寬度會影響輸出之雷射光的震盪情形。	25

表2.2	相關參數設定值與參考文獻。	26
表2.3	BOR 為 3/7 , $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構, 在不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時, 輸入不同電流值下電子溢流百分比。	30
表2.4	BOR 為 7/3 , $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構, 在不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時, 輸入不同電流值下電子溢流百分比。	31
表2.5	BOR 為 3/7 與 7/3 時, $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井藍光雷射結構, 不同量子井個數情況下之臨界電流值與雷射效能。	42
表2.6	BOR 為 3/7 與 7/3 時, $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 量子井紫光雷射結構, 不同量子井個數情況下之臨界電流值與雷射效能。	54
表2.7	BOR 為 3/7 時, 單量子井與雙量子井雷射結構, 在不同波長下之臨界電流值。	57
表2.8	BOR 為 7/3 時, 單量子井與雙量子井雷射結構, 在不同波長下之臨界電流值。	58
表3.1	Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的晶格常數 a ...	73
表3.2	Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的晶格常數 c ...	74
表3.3	Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的能帶間隙 ...	76
表3.4	Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的單位晶格體積。	77
表3.5	最低能量法求得 zincblende 結構 GaN 的晶格常數 a 值與其他學者比較。	84
表3.6	最低能量法求得 zincblende 結構 AlN 的晶格常數 a 值與其他學	

	者比較。	85
表3.7	Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的晶格常數 a_0	87
表3.8	Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 直接能隙	92
表3.9	Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 間接能隙	92
表3.10	Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 單位晶格體積。	92

第一章 光電半導體發展之簡介

1.1 前言

光源對於人類的日常生活影響非常大，19 世紀初，人們開始使用煤氣燈，因為燃料是煤氣，所以一但堵塞或漏氣，就很容易出事。直到 1880 年愛迪生發明電燈，對於照明有了重大的改變，大大改善人們的生活品質，這也讓光源的使用更加安全，而電力的時代也從這一刻開始。電燈的發明影響人們生活至今已超過一百年，雖然今日的主要照明設備還是以日光燈或傳統燈泡為主，但是隨著每年全球人口的快速增加，使得生活空間與能源變的愈來愈不足。所以為了減少資源的浪費與提高人類的生活品質，人們在三十多年前就展開光電半導體的研究，這是另一個照明革命的開始。光電半導體發光二極體(light emitting diode, LED)與雷射二極體(laser diode, LD)具有省電、高亮度、高效率、體積小、重量輕和元件壽命較長等優點，由於如上述之優點使得光電半導體有逐漸取代傳統照明光源的趨勢。

1.2 光電半導體發展與其應用之簡介

從光電半導體材料的發展歷史中可以得知，早期光電半導體材料是以成長砷化鎵(GaAs)的技術比較成熟。所以在 60 年代與 70 年代間便已經有發光二極體及雷射二極體製成而且最先被使用到光纖通信系統上，其發光波長為 850 nm。80 年代因為有機金屬氣相磊晶技術(metal organic chemical

vapor deposition, MOCVD)可以成功的成長光電半導體材料，所以對於整個光電元件發展有了很大的幫助。因為光纖通信傳輸系統在 1300 nm 與 1550 nm 分別有最小色散窗(dispersion)與最低損失窗(loss)，而且 850 nm 在光纖傳輸中會有高能量的擴散和低傳輸速率等缺點，所以在長程光纖通信傳輸系統逐漸被取代，使得全球的光纖傳輸系統能普及化與世界化，造就了我們在網路無國界並奠定高速資訊網際網路的基礎。

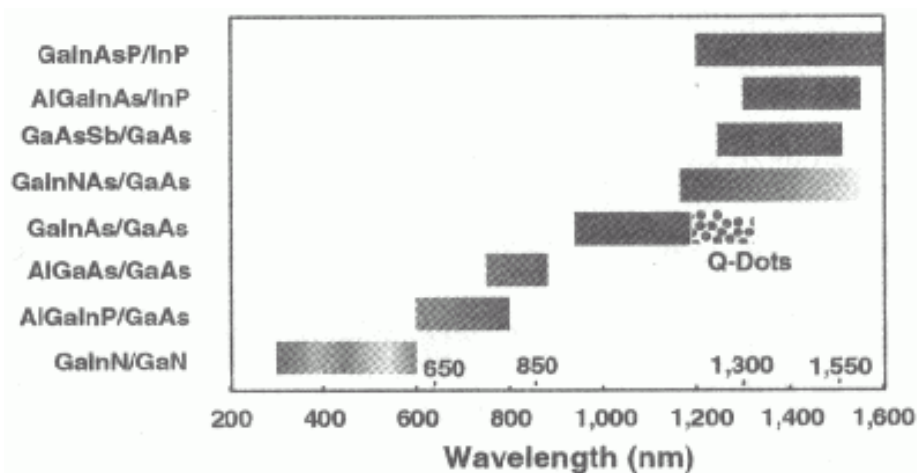


圖 1.1：光電半導體常用的材料與頻譜。

光電半導體除了在光纖通信傳輸系統的應用外，光電半導體在照明方面的應用非常有前景。尤其在可見光發光範圍，目前研究學者已成功地開發出光電半導體有綠光、黃光以及紅光，其材料如三元的砷化鋁鎵(AlGaAs)及四元的磷化鋁鎵銻(AlGaInP)化合物材料等。而藍紫光的部份就以三元的氮化鎵鎵(InGaN)材料特別重要，主要是因為氮化鎵鎵與磷化鋁鎵銻化合物都屬直接能隙，光電量子轉換效率較佳，所以是屬於高亮度的發光材料。

上述這兩種材料可以完全包涵紫外線及所有可見光的範圍如圖 1.1 所示，圖中的 GaInN 可產生藍綠光至紫外領域的光線；AlGaInP/GaAs 可產生波長 670 nm 之紅光；AlGaAs/GaAs 適合應用於波長 780 nm 的光儲存與光資訊處理；AlGaAs/GaAs 適合應用於波長 850 nm 的 gigabit ethernet；GaInAs/GaAs 適合應用於波長 980 nm 之光 inter-connector；GaInAsP/InP 適合應用於波長 1300 nm 和 1550 nm 等高速網際網路通信。

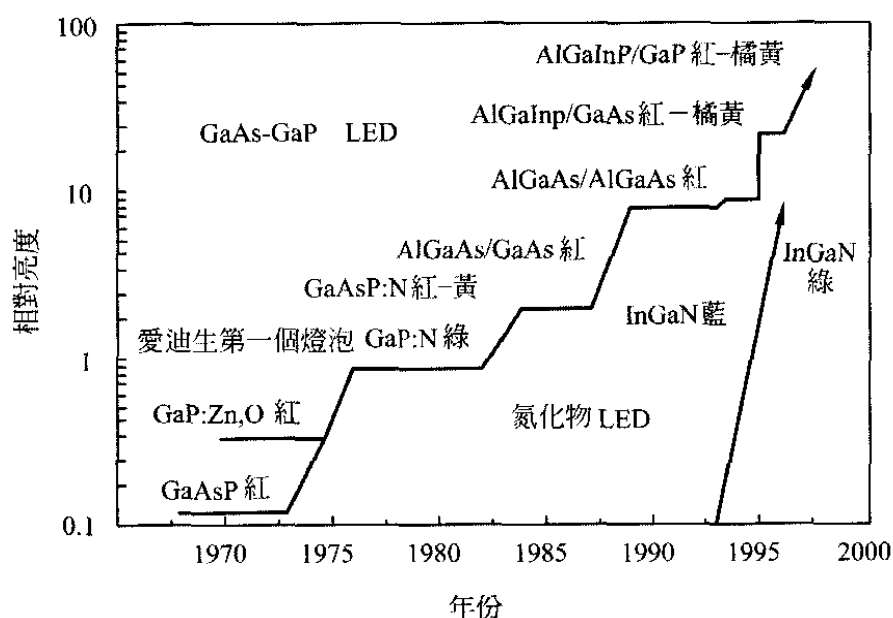


圖 1.2：半導體發光二極體的發展概況。

氮化銦鎵與磷化鋁鎵銦材料的發光波長以綠光，約 550 nm，作為分界，而這波長也剛好是人類眼睛最靈敏的綠光。所以我們大約可以分成長波長（波長大於 550 nm）之黃光、紅光以四元化合物為主要發光材料，而短波長（波長小於 550 nm）之綠光、藍光到紫外線則必須依賴三元氮化鎵材料。圖 1.2

為半導體發光二極體的發展概況，發光強度是以愛迪生第一個燈泡為標準的相對比值。我們可以由圖得知，氮化銦鎵與磷化鋁鎵銦材料的發光強度皆是愛迪生第一個燈泡的好幾倍。因為這些材料是屬於直接能隙材料、高亮度發光二極體，所以它們可以使用在室內與室外，如此有較廣泛的用途，如室內的照明、汽機車的煞車燈尾燈、街道上的廣告電子顯示看板和高速公路上的顯示看板等。

目前發光二極體已具備紅、綠、藍三種基本色系，所以光電半導體燈泡取代傳統光源的速度會逐漸的加快。最明顯的地方是交通號誌燈，不僅在亮度上或用電方面皆比之前的傳統光源亮且省電，可以大幅降低用電量，而且光電半導體燈泡的壽命約在數萬小時以上，壽命比傳統光源長，這可以省去交通號誌維修的成本。光電半導體燈泡也會逐漸的取代傳統光源的照明設備，因為光電半導體燈泡的光電轉換效率甚佳，和傳統白熾燈泡相較，5 W 功率的光電半導體燈泡具有相當於 100 W 傳統白熾燈泡之照明效果。由節約能源來說，光電半導體燈泡若能普遍使用，可以達到節約能源之效果，也是一項不折不扣的環保產品。

不僅如此，現今多媒體系統中，光碟資訊儲存系統的需求因為影像資訊的品質愈來愈高，高解析、高畫質，常需要較多的儲存空間，所以往往一片光碟片不敷使用，而氮化鎵材料的開發成功使得藍光科技成為今日光碟機雷射讀寫頭的寵兒。氮化鎵材料除了在可見光之波段外，其發光波長還可以短至紫外光，現在利用氮化鎵材料的紫光雷射，其波長為 405 nm，第三代 DVD (digital video disc)的記憶體容量可擴充至 20 30 GB，這顯示

家庭劇院與網際網路社會的時代已來臨了。今日很熱的產品數位照相機，因為受限於記憶體容量的限制，所以解析度往往欠佳，可以儲存的照片張數不多，而第三代 DVD 的出現，可以克服記憶體容量不足的窘境。我們知道早期的雷射讀寫頭為紅光，波長 780 nm，可說是第一代 CD (compact disc) 影碟，其影碟之資訊儲存量不到 1 GB，一部好萊塢電影，需二張影碟片才得以儲存。到 1997 年 11 月第二代 DVD 數位影音光碟系統問世，則進一步採用 650 nm 波長讀寫頭，因雷射讀寫頭的波長平方與資訊儲存密度約成反比，波長愈短者，光碟資訊儲存密度也愈高。除此之外，第二代 DVD 系統使用雙面、雙層技術，使得儲存容量可由 4.7 GB 擴充至 17 GB。雖然第二代 DVD 系統才推出沒多久，但第三代 DVD 已經在量產了。

由此觀之，氮化物藍光科技之崛起，不但提高人們的生活享受也帶給全球龐大的商機，從小至個人使用的燈泡照明，一般家庭用之多媒體數位影音光碟系統，到室外大型全彩色電子看板，甚至光纖網路效能的提昇，都與氮化物材料息息相關，這也是全球光電半導體產業欣欣向榮、高速成長的主要原因之一。

1.3 III-V 族化合物

III-V 族化合物半導體材料是由 III A 族元素中的硼(B)、鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)和 V A 族元素中的氮(N)、磷(P)、砷(As)、銻(Sb)相互化合而成。因此可能的二元 III-V 族化合物半導體材料共有十六種，但是硼的四種化合物的熔點相當高，使得製程不易。鋁的三種化合物比較不穩定，AlSb、AlAs、

AIP 在室溫下就會與空氣中的水份發生反應而分解，所以對於這些材料的研究與應用比較少。目前在可見光區域的光電半導體材料中，是以氮化物，氮化鋁鎵銦（AlGaInN）系列材料、與磷化物，磷化鋁鎵銦(AlGaInP)為大多數的研究人員所研究。其中藍綠光材料主要以氮化鎵鎵半導體材料，紅黃光材料是由磷化鋁鎵銦來主導地位。

1.4 III-V 族氮化物發光二極體

光電半導體材料在發展的過程中，因為 III-V 族氮化物剛發展時，就面臨兩大問題：無適合的基板與其匹配和 p-type 摻雜不易，所以發展腳步很緩慢。在 1983 年由 S. Yoshida 等人，第一個以藍寶石(sapphire, Al_2O_3)作為基板，來成長 III-V 族氮化物，其優點為藍寶石具有與纖鋅礦(wurtzite)結構的氮化物相同的對稱性、可長大直徑材料、高溫下穩定性好、很高的能帶間隙值($E_g = 8.8 \text{ eV}$)，其穿透頻譜從 145 nm 一直延伸到 5200 nm，所以對 III-V 族氮化物的發光波長而言，藍寶石是一種不吸光的透明基板。但是藍寶石不導電、解離困難、晶格常數與氮化鎵(GaN)有 15%的差異而且熱膨脹係數也相差較大，一般常使用藍寶石的 C (1000)-面或 A (2110)-面。

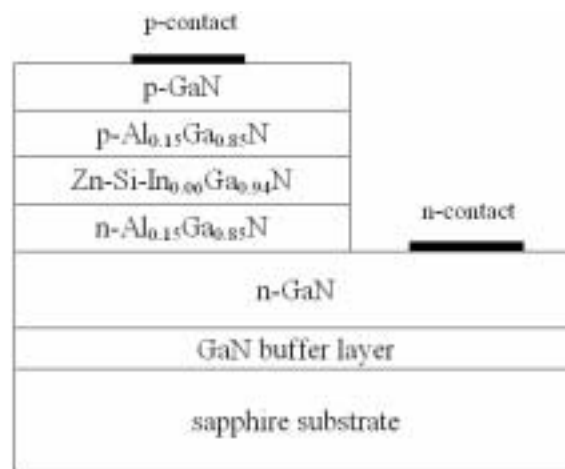


圖 1.3：InGaN/AlGaN 雙異質藍光發光二極體之結構圖。

1989 年 I. Akasaki 等人第一個將鎂(Mg)摻雜在氮化鎵中使其成長，成長後再以電子束照射而得到 p-type 的氮化鎵。在 1991 年日本日亞(nichia)公司的 S. Nakamura 等人，先以低溫成長氮化鎵在藍寶石上，作為一緩衝層(buffer layer)，然後再以高溫成長氮化鎵，以此獲得鏡面般平坦的膜，還利用高溫退火來活化鎂(Mg)把氫(H)趕走而完成 p-type 的工作，其發光二極體結構如圖 1.3^[1]。因為這兩大問題的突破，III-V 族氮化物才得以被廣泛的發展與應用。日亞公司在 1993 年成功的開發出光度為 1 燭光(cd)的氮化鎵藍光發光二極體，其壽命可達數萬小時。

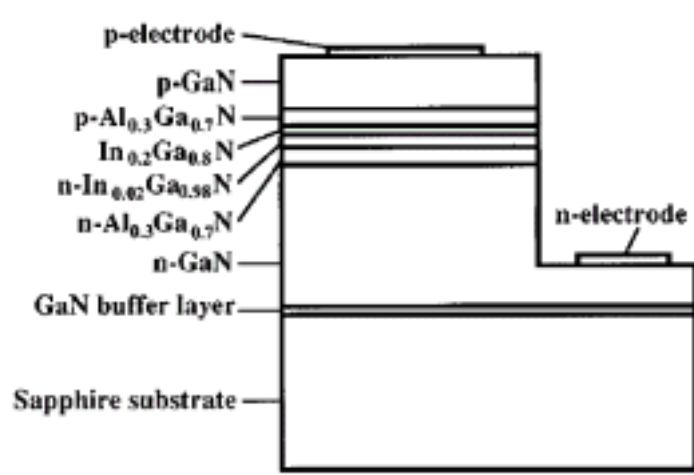


圖 1.4：單量子井高亮度藍紫光發光二極體之結構圖。

1995 年 S. Nakamura 等人^[2]，利用量子井(quantum well)成長出氮化銦鎵(InGaN)如圖 1.4，其發光效能比雙異質結構製成者為佳(圖 1.3)。這兩種結構最主要的差別為活性層中厚的氮化銦鎵(圖 1.3)以量子井氮化銦鎵(圖 1.4)來取代，利用這種量子井，可以改變量子井氮化銦鎵的銦濃度來得到不同的發光波長，可由紫光變化到綠光，而且發光功率也比較佳。但是不同顏色光的發光功率會有差別，因為當銦濃度增加時其氮化銦鎵材料會越不易製作，結晶較差，所以綠光的發光功率比藍光的發光功率低。因為人類的眼睛對於不同顏色光的敏感不一樣，其中以綠光最為敏感，所以即時綠光的發光功率比藍光的發光功率低，但看起來綠光反而會比藍光亮。表 1.1 為日亞公司發光二極體的發展過程^[1]。以上是有關氮化物發光二極體的發展情形，接下來要談氮化物雷射二極體的進展。

表 1.1：日亞公司發光二極體之發展

日期	波長(nm)	結構	光度 (mcd)	量子效率 (%)
Dec. 1991	430	p-GaN/n-GaN	80	0.18
Jan. 1993	440	p-GaN/Si-InGaN/n-GaN		0.22
Jan. 1994	380	p-AlGaN/Si-InGaN/n-AlGaN		1.5
Mar. 1994	450	p-AlGaN/Zn-InGaN/n-AlGaN	1200	2.7
Dec. 1994	500	p-AlGaN/Zn-Si-InGaN/n-AlGaN	2000	2.4
May 1995	500	p-AlGaN/Si-InGaN/n-AlGaN	2000	5.4
July 1995	450			
	525	p-AlGaN/SQW/n-AlGaN	4000	2.1
	590			
Sep. 1995	405	p-AlGaN/SQW/n-AlGaN		9.2
	450			8.7
Oct. 1995	450	p-AlGaN/SQW/n-GaN	2500	9.1
	520		12000	6.3

1.5 III-V 族氮化物雷射二極體

1996 年已經有很多人在研究氮化物雷射二極體可是大多是以光激發 (optical pumping) 的系統，在同年 S. Nakamura 等人是第一個成功做出可以在室溫操作的雷射二極體，但是需要很大的臨界電壓(threshold voltage)，約 20~30 V，而造成元件產生大量的熱，所以不容易得到連續性(continuous wave)震盪的雷射二極體，而是脈衝(pulse)震盪。我們可以由表 1.2 得知^[1]，早期的雷射二極體是成長在藍寶石的 C-面基板上如圖 1.5^[3]，其長晶的程

表 1.2 : 日亞公司雷射二極體之發展

日期	基板	波長 (nm)	量子 井數	寬×長 ($\mu\text{m}\times\mu\text{m}$)	臨界電流 (kA/cm^2)	鏡面 製造	室溫壽命
Jan. 1996	C-Sapphire	417	26	30×1500	4	蝕刻	
Feb. 1996	A-Sapphire	415.6	20	20×1200	9.6	劈開	
April 1996	(111)- MgAl_2O_4	410	20	20×500	8	拋光	
June 1996	(111)- MgAl_2O_4	419	10	10×500	13	拋光	
Sep. 1996	A-Sapphire	411.3	5	10×60	3	劈開	
Dec. 1996	C-Sapphire	400	3	2×700	9	蝕刻	1 秒@1 mW
Feb. 1997	C-Sapphire	400.2	3	4×300	7	蝕刻	20~40 分鐘@1 mW
Feb. 1997	C-Sapphire	405.8	4	4×550	3.6	蝕刻	35 小時@1 mW
June 1997	C-Sapphire	400.2	3	4×300	8.8	蝕刻	100 小時@1.5 mW
July 1997	C-Sapphire	416.3	4	4×450	4.2	蝕刻	300 小時@2 mW
Aug. 1997	C-Sapphire	403.7	4	4×450	4	蝕刻	1150 小時@2 mW
Oct. 1997	C-Sapphire	401.4	4	4×450	4	蝕刻	3000 小時@2 mW
				4×550	3		10000 小時@1 mW

序與成長發光二極體大致上相同，除了活性層使用多量子井(multiple quantum well)，約有二十幾層。因為藍寶石的 C-面不容易做較好的共振腔，因為需使用蝕刻(etching)的方法，所以會得到粗造的鏡面，為了得到可以劈開(cleave)的鏡面，所以他們有成長在(111)面的尖晶石(sprinel, $MgAl_2O_4$)或選擇藍寶石的 A-面基板。

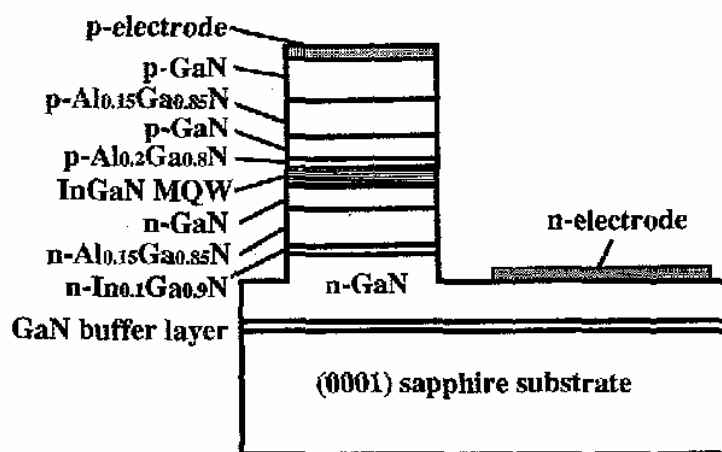


圖 1.5：藍寶石基板上的雷射結構。

1997 年初，S. Nakamura 等人宣布可以在室溫下運作連續性震盪的雷射二極體，而壽命為 1 秒，同年的 10 月 30 日再度發表可以在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下運作連續性震盪的雷射二極體，推測在室溫下其壽命可達一萬小時，其臨界電壓降到 5.5 V 左右，而量子井數減到只有三層到四層。日亞公司對於雷射主要有兩個重要改進，第一是使用 MD-SLS (modulation-doped strained-layer super lattices) 的披覆層(cladding layer)來代替之前雷射結構單一層的披覆層如圖 1.6 ^[4]。因為使用調變摻雜(modulation-doped)可以用來做高移動率

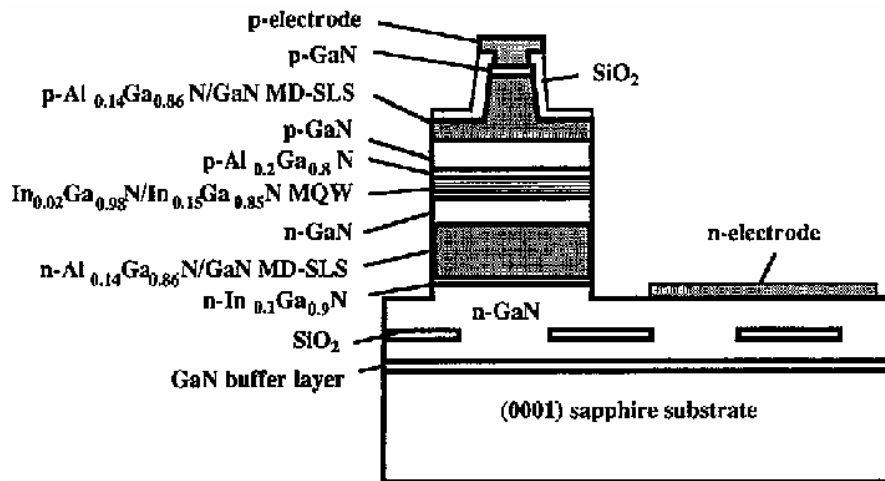


圖 1.6：MD-SLS 披覆層成在藍寶石 ELOG 氮化鎵基板上的雷射結構。

(mobility)材料之用，如果一次長太厚會因晶格不匹配，產生過大的應力而造成薄膜斷裂(crack)。所以藉由摻雜雜質的超晶格層，可以降低晶格不匹配所造成的應力與減少電流經過的電阻。125 層 $p\text{-Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ (25 \AA)/GaN (25 \AA)與 125 層 $n\text{-Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ (25 \AA)/GaN (25 \AA)的披覆層，其 p-type 披覆層中 $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 是鎂(Mg)摻雜，GaN 則無摻雜；n-type 披覆層中 $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 是矽(Si)摻雜，GaN 一樣無摻雜。如此一方面可以達到減少薄膜斷裂，另一方面可以降低串聯電阻，減小操作電壓，增加光子的侷限。

第二是使用 ELOG (epitaxial laterally overgrowth GaN)氮化鎵基板如圖 1.7 [8]，此基板可以減少穿透位錯(threading dislocation)的缺陷，而缺陷也比較能集中，由原本的缺陷 $10^9\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 減少到 $10^6\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，這是因為穿透位錯缺陷在二氧化矽(SiO_2)上方會被彎曲(bend)使結晶表面可以減少穿透錯位

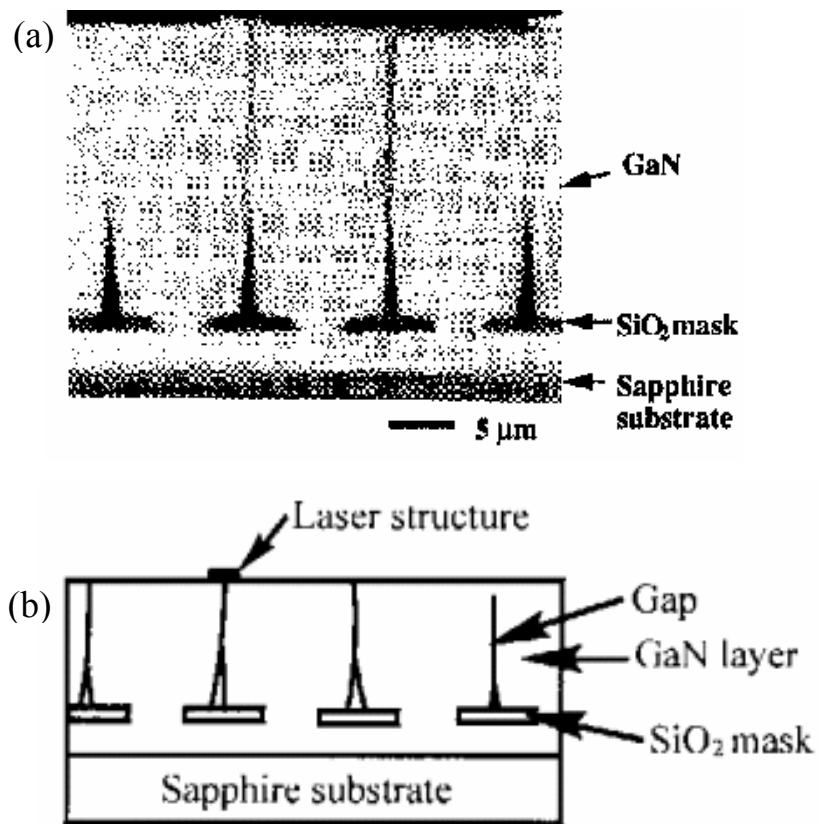


圖 1.7 : ELOG 氮化鎵基板之截面圖。(b)為(a)之示意圖，如雷射成長在 SiO₂ 之中心缺陷上，雷射效能不佳。

的缺陷。做法是先在藍寶石的 C-面基板成長 1~2 mm 厚的氮化鎵緩衝層，然後長一層約 0.1 μm 厚的二氧化矽後再蝕刻掉在氮化鎵(1100)的方向的二氧化矽，讓二氧化矽形成寬 7 μm，間距 4 μm 之條紋(stripe)，然後再成長 10 μm 厚的氮化鎵形成一平坦的面，所以可以將雷射結構成長在缺陷較少的地方。

日亞公司的 S. Nakamura 等人成功的在藍寶石基板上長出 ELOG 氮化鎵，將穿透位錯缺陷減少，雷射之壽命可達一萬小時。1998 年 S. Nakamura

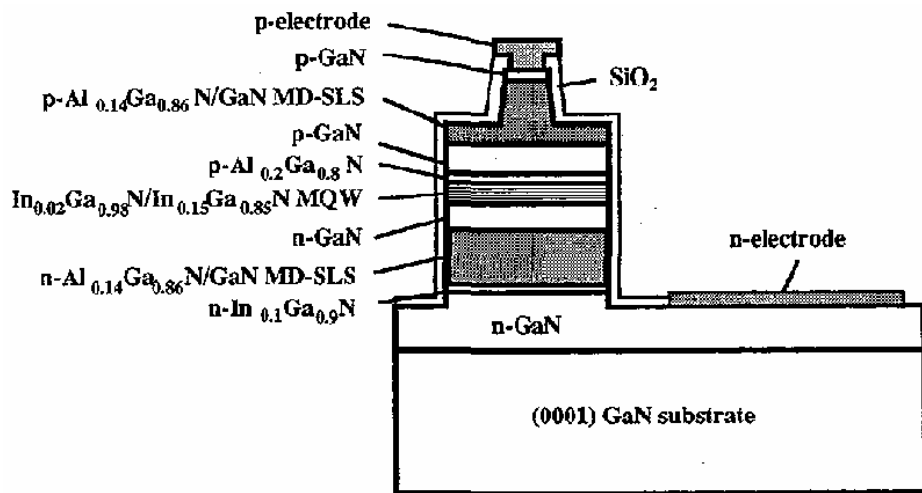


圖 1.8 : ELOG 氮化鎵基板上成長雷射結構。

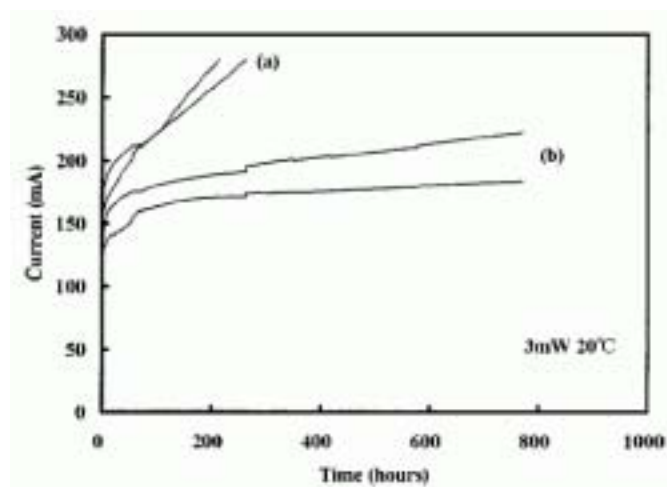


圖 1.9 : 雷射在 20 °C 及 3 mW 時所需的電流與雷射壽命圖。曲線(a)是雷射結構長在 10 μm 厚 ELOG 氮化鎵和藍寶石基板, 曲線(b)是雷射結構長在 80 μm 厚的 ELOG 氮化鎵基板。

等人繼續研發 MOCVD 的長晶技術，他們成長厚約 100 μm 的 ELOG 氮化鎵於藍寶石基板上，然後再磨掉藍寶石基板，剩下約 80 μm 的 ELOG 氮化鎵來做成長雷射結構的基板。如圖 1.8 所示 [5]，此雷射結構的活性層用四個量子井，厚 2 nm。圖 1.9 為此雷射在 20 $^{\circ}\text{C}$ 及 3 mW 時所需的電流與雷射壽命圖 [5]，由圖可以得知，曲線(a)是雷射結構長在 10 μm 厚 ELOG 氮化鎵和藍寶石基板，曲線(b)是雷射結構長在 80 μm 厚的 ELOG 氮化鎵基板，其中曲線(b)的電流值比曲線(a)小而且曲線(b)雷射壽命較曲線(a)長，這是因為 ELOG 氮化鎵基板之導電及導熱皆比 ELOG 氮化鎵和藍寶石基板佳，所以可以得到較長的雷射壽命。

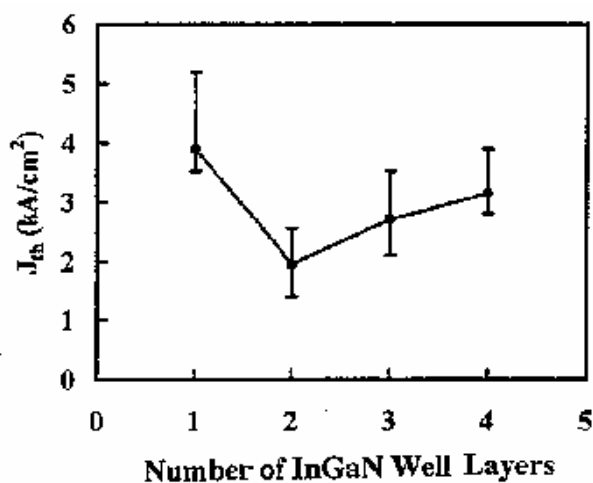


圖 1.10：波長約為 408 nm 時 InGaN 雷射量子井個數與臨界電流之關係圖。

1998 年中，S. Nakamura 等人發表有關量子井個數與臨界電流的關係，其結果可以由圖 1.10 得知 [6]，當量子井個數為兩個時，有最低的臨界電流，所以從此之後發光在短波長時的雷射結構，多採用兩個量子井。期間

S. Nakamura 等人也嘗試用 HVPE (hydride vapor phase epitaxy)法 ELOG 氮化鎵基板去成長雷射，首次將脊狀(ridge)寬度改為 $2\ \mu\text{m}$ ，這使得光在輸出 $30\ \text{mW}$ 時可以得到較穩定的橫向模式(transverse mode)但是臨界電流較高，雷射壽命變短。

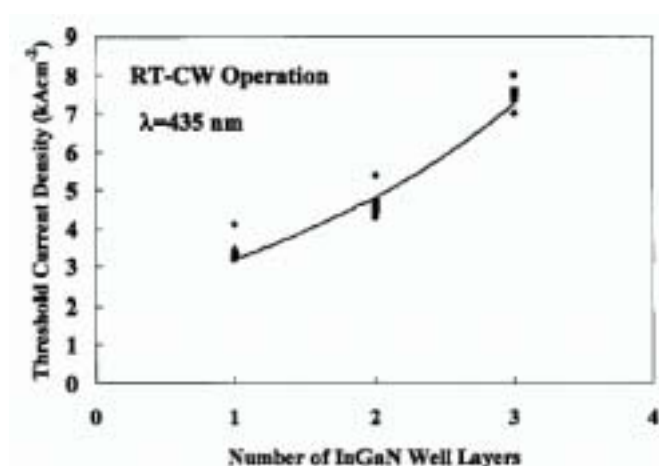


圖 1.11: 波長為 $435\ \text{nm}$ 時 InGaN 雷射量子井個數與臨界電流之關係圖

1999 年初，S. Nakamura 等人用類似懸空磊晶(pendo-epitaxy)法成長 ELOG 氮化鎵。此方法為先在藍寶石的 C-面與基板之面差為 0.2° 上成長約 $4\ \mu\text{m}$ 的氮化鎵，利用二氧化矽面罩(mask)和蝕刻法得到 $3\ \mu\text{m}$ 寬， $10\ \mu\text{m}$ 的氮化鎵長條，然後把二氧化矽去除，再用 MOCVD 法成長 ELOG 層，脊狀寬度為 $2\ \mu\text{m}$ ，如此可以得到穩定的橫向模式而且還可以降低臨界電流與提高雷射壽命。2000 年初，S. Nakamura 等人提高雷射氮化鎵的鎵濃度，來增長雷射發光波長。由圖 1.11 可以得知 [7]，雷射發光波長為 $435\ \text{nm}$ 室溫下，單量子井有最低的臨界電流，量子井個數越多臨界電流越高，所以當

雷射氮化銦鎵的銦濃度增加到 0.3 時，他們可以成功做出雷射發光波長為 450 nm 之藍光雷射。此雷射結構之活性層只用單量子井，但是 450 nm 波長之藍光雷射的壽命跟在短波長 400 nm 左右之紫光雷射相距甚遠，其主要原因是銦在量子井中之含量增加時，雷射氮化銦鎵晶體的品質劣化之故。

1.6 結論

日本日亞公司的 S. Nakamura 等人在改良成功的藍寶石基板上長出可在室溫及 2 mW 連續操作超過一萬小時的 InGaN/AlGaIn 量子井雷射，奠定了 III-V 族氮化物在藍光發光材料上不可動搖的地位。因此，許多研究人員以及業界皆以藍寶石為基板來成長纖鋅礦結構的氮化物發光元件，使得氮化銦鎵藍綠光發光二極體、藍光雷射推向商業量產的重要里程碑。但閃鋅礦 (zincblende) 結構也有不容被忽視的優點，例如以砷化鎵(GaAs)為基板的 zincblende 結構更容易得到平整鏡面，以及 zincblende 結構具有較小的有效質量，因此能夠獲得較佳的雷射性能輸出，並且可以降低雷射二極體的臨界電流密度。

參考文獻

- [1] 史光國編著“現代半導體發光及雷射二極體材料技術”全華科技圖書股份有限公司(2002)。
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. I. Nagahama, “High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.* **67**, pp. 1868–1870 (1995).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, “InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, pp. L74–L76 (1996).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, “InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation-doped strain-layer superlattices,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, pp. L1568–L1571 (1997).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, M. Sano, H. Umemoto, and K. Chocho, “Continuous-wave operation of InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes grown on GaN substrates,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, pp. 2014–2016 (1998).
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, “InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes grown on GaN

substrates with a fundamental transverse mode,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, pp. L1020–L1022 (1998).

- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, and T. Mukai, “Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, pp. 22–24 (2000).

第二章 Band-offset ratio 對分析藍紫光雷射特性之影響

2.1 前言

氮化銦鎵(InGaN)半導體雷射在光學儲存、高密度 DVD、全彩顯示器、以及醫學上等方面的應用，相當具有潛力。1997 年，Nakamura 等人將氮化銦鎵量子井雷射長在 ELOG (epitaxially laterally overgrown GaN)基板上，其生命期超過 10,000 小時^[1]。由於氮化銦鎵量子井雷射存在著電子溢流、以及銦在高溫長晶過程中解離而造成元件性能不佳等問題，因此，研究人員在 p-type 薄膜長一層氮化鋁鎵(AlGaIn)阻礙層(blocking layer)，以防止銦的解離，同時也解決了電子溢流的問題。但是，加上氮化鋁鎵阻礙層雖然有助於電子的侷限，卻也阻礙電洞進入活性層，並且使得量子井中電洞分佈不均勻的現象更加惡化^[2]。Band-offset ratio 對於研究氮化銦鎵量子井雷射特性是一個很重要的參數，而電子溢流和電洞分佈不均勻都與 band-offset ratio 有關，然而大家對氮化銦鎵量子井雷射的 band-offset ratio 看法不一致。在此以早期最常被使用的 band-offset ratio 為 3/7，與最近被多數人認同的 band-offset ratio 為 7/3，來探討不同 band-offset ratio 在分析藍紫光雷射特性之影響。研究內容包括電子溢流、受激再結合速率、電子與電洞濃度分佈以及不同量子井個數的 L-I 圖(輸出功率對輸入電流關係圖)等。同時，我們也將探討，在不同量子井個數下，臨界電流(threshold current)與發光波長之間的關係。並且將模擬結果與其他學者的實驗結果進行比較分析，進

一步我們會歸納出藍紫光氮化銦鎵量子井雷射在不同發光波長下，如何設計最佳的量子井個數而有最低的臨界電流的法則。

2.2 Band-offset ratio

導電帶井深對價電帶井深的比值稱為 band-offset ratio (BOR), 也就是說 $BOR = \Delta E_c / \Delta E_v$ 如圖 2.1 所示。

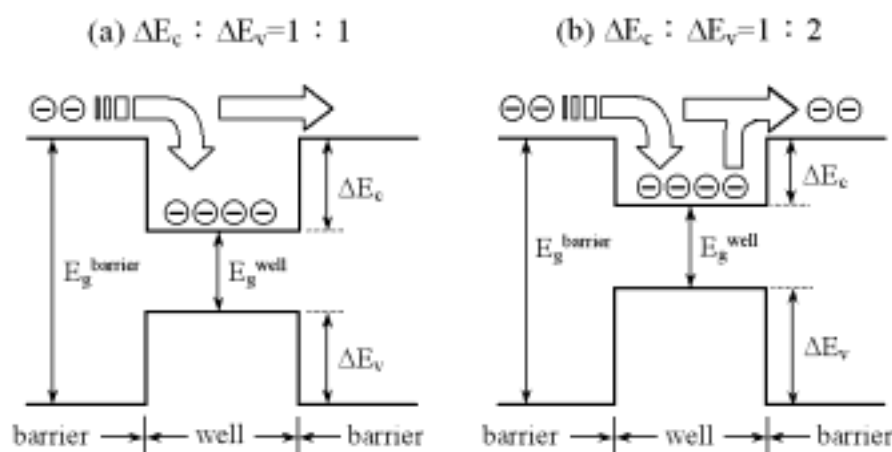


圖 2.1 Band-offset ratio = $\Delta E_c / \Delta E_v$ 。其中圖 2.1 (b) 為導電帶井深較小的結構，電子溢流比較嚴重。

BOR 的大小不但會對於電子溢流情形有相當大的影響，也會影響到量子井中的電子電洞濃度分佈的均不均勻和量子井中的能階高低。當導電帶井深相對於價電帶井深來的小時，導電帶的量子井有較差的電子侷限。此時有可能會造成電子的溢流，而對於價電帶的量子井則有較好的電洞侷限，但這會使得電洞濃度的分佈變的比較不均勻；反之，當導電帶井深相

對於價電帶井深來的大時，導電帶的量子井有較佳的電子侷限。此時有可能會減少電子溢流的情形，而對於價電帶的量子井則有較差的電洞侷限，但這會使得電洞濃度的分佈反而變的比較均勻。元件發光的機制是電子在於導電帶與價電帶間的能階躍遷；能階的高低與所能存在的能階多寡會影響到雷射的發光波長與雷射光的強弱，能階的高低與所能存在的能階多寡和量子井深的大小有密切的關係，當量子井深較小時，則有較少的能階及較高能量的能階存在；當量子井深較大時，則有較多的能階和較低能量的能階存在。因此我們綜合許多的研究後發現，在 2002 年以前多數研究者認為活性層的導電帶井深小於價電帶井深^[3-7]，大部分的研究人員認為其比值為 3/7^[3-5]或約 4/6^{[6], [7]}；2002 年之後，大部分的研究人員認為其實導電帶井深應該大於價電帶井深^[8-18]，其比值為 8/2^{[8], [9]}、7.5/2.5^[10-12]、約 7/3^[13-16]、或約 6/4^{[17], [18]}。其中，被多數人認同的比值為平均值 7/3。

2.3 模擬結構與參數設定

本章節所使用的模擬軟體是加拿大 Crosslight 公司所出版的套裝軟體 LASTIP，全名為 LAsEr Technology Integrated Program，是一套可以模擬二維半導體發光元件的程式。LASTIP 所能模擬的材料包括 AlGaInAs、GaInAsP、AlGaInP、InGaN、AlGaIn、等材料系統，必要的話也可以自行輸入參數來設定新的材料系統；至於它能模擬的元件結構包括 Fabry-Perot (FP)雷射、Distributed Feedback (DFB)雷射、Distributed Bragg Reflector (DBR) 雷射、Multielectrode Distributed Feedback (MEDFB) 雷射、

Semiconductor Optical Amplifiers 等。在輸入所要模擬的材料系統與結構後，我們可以經由圖形的呈現瞭解元件的各項光學與電子性質。我們使用 LASTIP 模擬軟體，來探討 BOR 對藍紫光氮化銦鎵量子井雷射特性的影響，(其中我們研究的發光波長介於 400 nm 與 480 nm 之間)我們分別就 2002 年前後大家所認為的氮化銦鎵的 BOR 為 3/7 與 7/3 來做一個定性與定量的分析比較，在雷射特性上有何差異性。

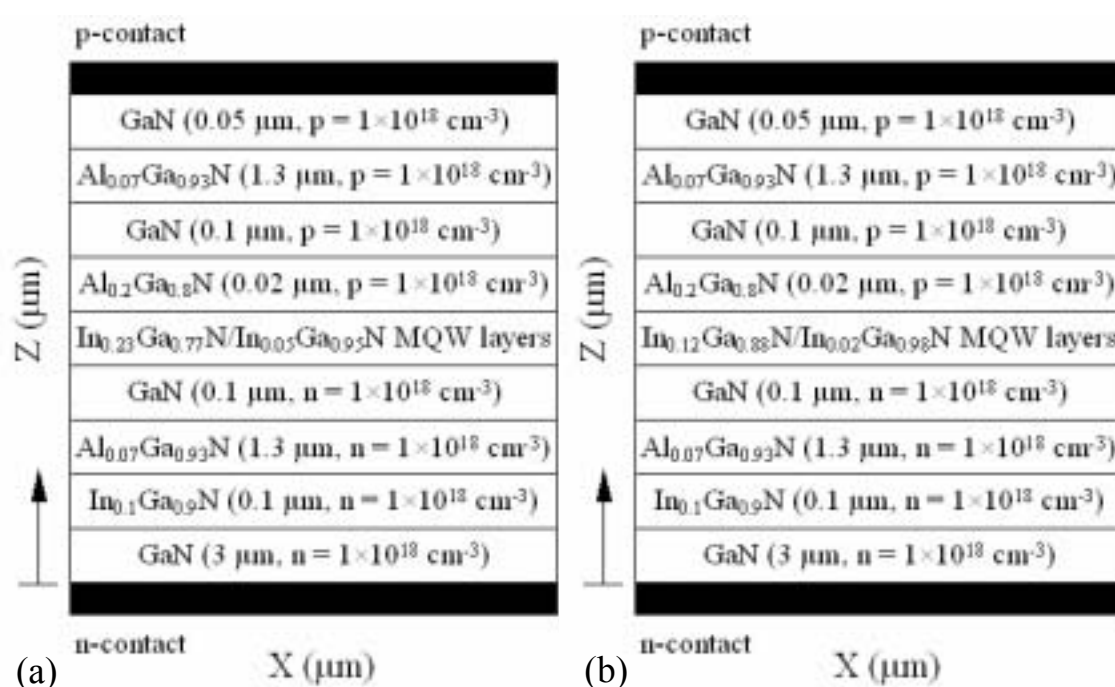


圖 2.2：藍紫光氮化銦鎵量子井雷射模擬結構圖。(a)藍光，(b)紫光。

本文模擬的雷射元件結構如圖 2.2 所示，其中 Z 方向為長晶方向，總厚度為 5.987 μm ，X 是雷射結構的寬度，總寬度為 10 μm ，而雷射結構的共振腔長度為 500 μm ；根據參考文獻^[19]發現，雷射結構的寬度會影響輸出之雷射光是否為脈衝震盪或者為連續性震盪，由表 2.1 可以得知，當雷射

結構的寬度超過 $10\ \mu\text{m}$ ，其雷射光為脈衝震盪，雷射結構的寬度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，其雷射光為連續性震盪。所以我們所設計的雷射為一連續波雷射，雷射結構我們分別參考 S. Nakamura 等人在 2000 年發表於 Appl. Phys. Lett. 與 SONY 公司 2003 年發表於 IEEE J. Quantum Electron. 的實際長晶 [20-22]。元件的最底層是厚度為 $3\ \mu\text{m}$ 的 n-type GaN，上面一層是厚度為 $0.1\ \mu\text{m}$ 的 n-type $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 披覆層(cladding layer)，接著長一層厚度為 $1.3\ \mu\text{m}$ 的 n-type $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ 披覆層(cladding layer)，上面再長一層厚度為 $0.1\ \mu\text{m}$ 的 n-type GaN guiding layer。接著是不摻雜的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 量子井結構的活性層，well 及 barrier 的厚度分別為 $3\ \text{nm}$ 及 $7\ \text{nm}$ ，活性層之上為一層厚度 $0.02\ \mu\text{m}$ 的 p-type $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阻礙層(blocking layer)，上面再長一層厚度為 $0.1\ \mu\text{m}$ 的 p-type GaN guiding layer，接著長一層厚度為 $1.3\ \mu\text{m}$ 的 p-type $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ 披覆層，最上面是厚度為 $0.05\ \mu\text{m}$ 的 p-type GaN 覆蓋層(cap layer)。

表 2.1：雷射結構的寬度會影響輸出之雷射光的震盪情形

基板	波長(nm)	寬×長 ($\mu\text{m}\times\mu\text{m}$)	臨界電流(mA)
脈衝震盪雷射光			
C-Sapphire	417	30×1500	1800
A-Sapphire	415.6	20×1200	2304
(111)-MgAl ₂ O ₄	410	20×500	800
連續性震盪雷射光			
C-Sapphire	400	2×700	126
C-Sapphire	400.23	4×300	84
C-Sapphire	405.83	4×550	79.2
C-Sapphire	400.2	4×300	105.6
C-Sapphire	416.3	4×450	75.6

本文主要探討上述結構在藍紫光波長範圍的氮化銦鎵量子井雷射特性。我們藉由調變活性層中 well 的銦濃度($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)，來得到不同的發光波長。當 well 的銦濃度低於 0.2 時，barrier 的銦濃度($\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$)均為 0.02；如果 well 的銦濃度大於 0.2 時，barrier 的銦濃度則設為 0.05^[23-27]。而我們模擬時所使用的相關參數設定值與參考文獻，如表 2.2 所示。

表 2.2：相關參數設定值與參考文獻

參考文獻	參數名稱	材料	設定值
[5]	Internal Loss		42 m^{-1}
[28]	共振腔鍍膜後的前後反射率		70% , 90%
[29]	Bowing 值	InGaN	1.4 eV
[29]	能隙	InN	0.77 eV
[30]	電子生命期	InGaN	30 ns
[30]		GaN	0.5 ns
[14]		AlGaN	6 ns
[32]	電子移動率	InGaN (min.)	$300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
[32]		InGaN (max.)	$850 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
[32]		GaN	$550 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
[32]	電洞移動率	GaN	$15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
[32]		InGaN	$8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
[14]		AlGaN	$10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
[32]	電子有效質量	AlN	$0.25 m_0$
[32]		GaN	$0.151 m_0$
[32]		InN	$0.1 m_0$
[32]	輕電洞有效質量	AlN	$0.287 m_0$
[32]		GaN	$0.261 m_0$
[32]		InN	$0.157 m_0$
[32]	重電洞有效質量	AlN	$3.04 m_0$
[32]		GaN	$1.595 m_0$
[32]		InN	$1.449 m_0$

2.4 模擬結果與分析

2.4.1 BOR 對電子溢流現象之探討

本文首先針對 BOR 對電子溢流現象的影響來做探討，我們知道雷射結構中的 p-type $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 氮化鋁鎵阻礙層(blocking layer)，不但可以防止銻的解離還可以有效的抑制電子溢流的功用，在此我們以紫光(短波長) $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井(Triple-Quantum Well, TQW)雷射結構，分別就 BOR 為 $3/7$ 與 $7/3$ 時，我們改變氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)，來分析電子溢流與活性區電流的影響。當 BOR 為 $3/7$ 時，元件的發光波長為 413 nm；而 BOR 為 $7/3$ 時，元件發光波長會有 4 nm 的藍位移(blue shift)，其發光波長為 409 nm。這是由於主導發光特性的導電帶井深變大，因此電子的量子能階會變高，所以電子躍遷時可以釋放出較高能量的光子，造成發光波長變短。

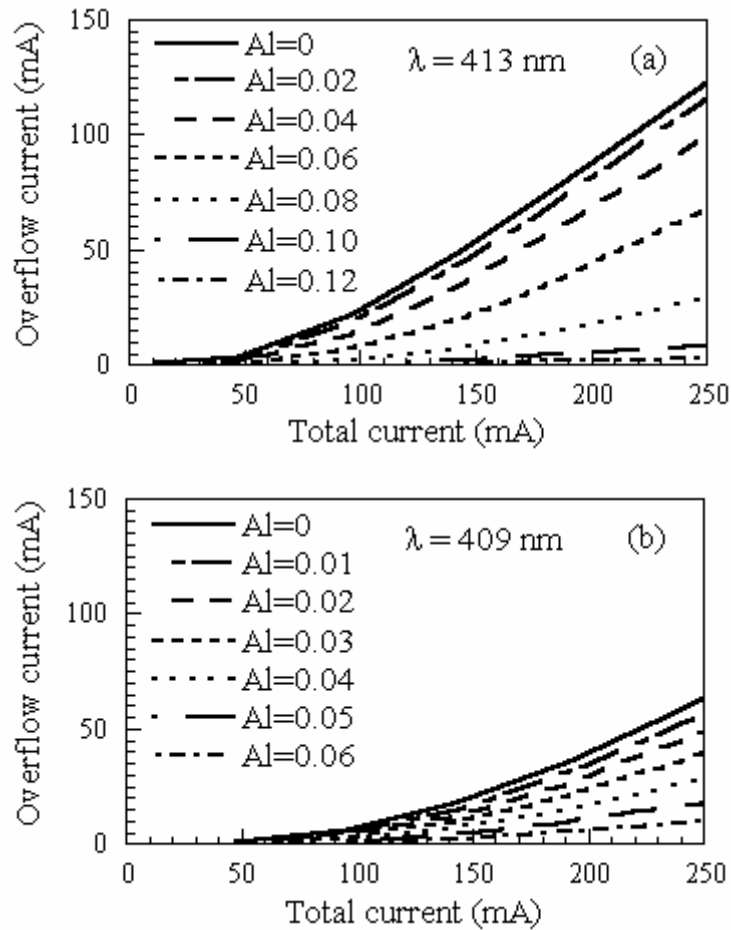


圖 2.3： $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構，變化不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時，電子溢流對總電流之關係圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

圖 2.4 分別為 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構，變化不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時，電子溢流對總電流之關係圖。其中電子溢流是輸入之總電流減去活性區電流，而灌入之總電流中有一部份會停留在活性層的電流稱為活性區電流。

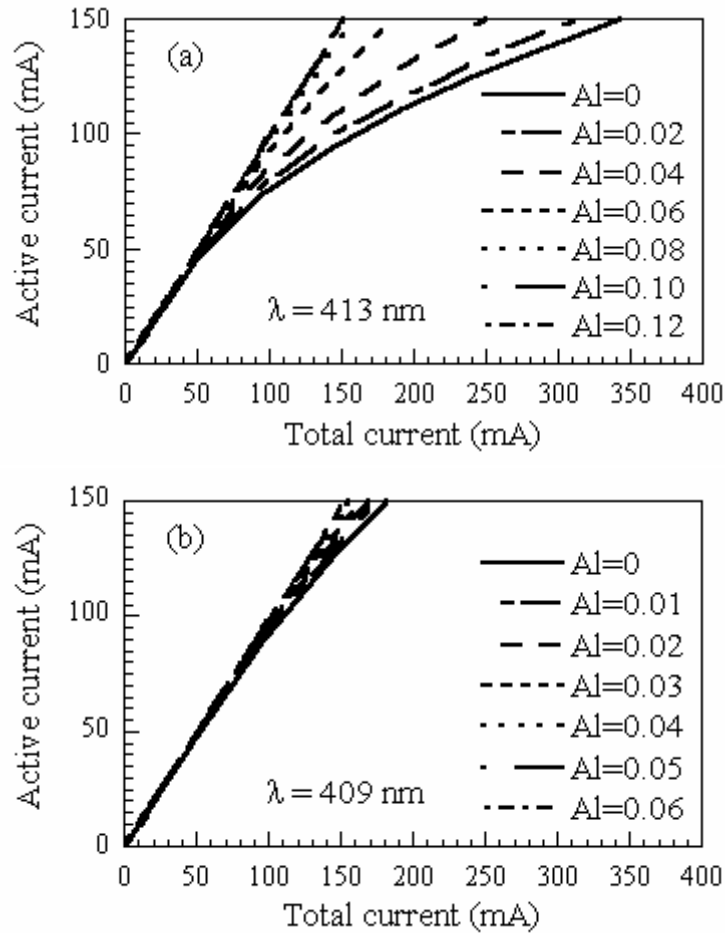


圖 2.4： $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構，變化不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時，活性區電流對總電流之關係圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

圖 2.4 為 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構，變化不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時，電子溢流對總電流之關係圖。由圖 2.3 與 2.4 可以看出，不管 BOR 為 3/7 或者為 7/3 時，氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度固定在某一值時，隨著總電流的增加，電子溢流會越嚴重，相對的

在活性區的電流會減少。當輸入電流固定在某一值時，隨著氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度增加，電子溢流的情形會有明顯的改善，相對的在活性區的電流會增加。我們由表 2.3 與表 2.4 可以得知，當輸入電流為 48 mA，阻礙層的鋁濃度由 0 增加到 0.06；當 BOR 為 3/7 時，電子溢流的百分比從 22.94% 降到 7.20%，BOR 為 7/3 時，電子溢流的百分比從 6.92% 降到 0.95%。隨著輸入電流增加到 384 mA 時，鋁濃度較高的阻礙層，其電子溢流百分比的變化較小，也就是說即使輸入較大的電流，電子溢流的情形已經不明顯。我們可以由表 2.3 得知，BOR 為 3/7 時隨著輸入電流增加，鋁濃度為 0.12，電子溢流百分比的變化約為 0.2%。當 BOR

表 2.3：BOR 為 3/7， $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構，在不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時，輸入不同電流值下電子溢流百分比。

Total current (mA)	Aluminum composition of blocking layer						
	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12
	Overflow current percentage (%)						
48	7.42	5.40	3.42	1.63	0.62	0.32	0.26
96	22.94	19.35	14.00	7.20	2.41	0.83	0.48
144	34.59	31.19	24.66	14.31	5.17	1.56	0.69
192	42.54	39.48	32.63	20.75	8.38	2.49	0.94
240	48.13	45.52	38.84	26.29	11.52	3.50	1.21
288	52.42	50.19	43.79	30.90	14.27	4.42	1.46
336	55.84	53.93	47.80	34.74	16.58	5.21	1.69
384	58.63	56.99	50.47	37.95	18.54	5.90	1.89

表 2.4 : BOR 為 7/3 , $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井雷射結構 , 在不同鋁濃度之氮化鋁鎵阻礙層時 , 輸入不同電流值下電子溢流百分比。

Total current (mA)	Aluminum composition of blocking layer						
	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
	Overflow current percentage (%)						
48	2.48	2.02	1.63	1.29	0.98	0.70	0.46
96	6.92	5.64	4.50	3.45	2.47	1.61	0.95
144	12.78	10.79	8.80	6.82	4.87	3.11	1.76
192	18.84	16.43	13.80	10.93	7.91	5.05	2.83
240	24.35	21.78	18.73	15.14	11.07	7.08	3.95
288	29.15	26.54	23.21	19.01	14.00	8.92	4.96
336	33.24	30.63	27.11	22.42	16.56	10.54	5.85
384	36.73	34.16	30.49	25.38	18.80	11.98	6.67

為 3/7 , 氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度需增加到 0.1 時才能有效的抑制電子溢流 , 而電子溢流百分比為 5.90% , 但 BOR 為 7/3 時 , 阻礙層的鋁濃度只需要 0.06 就可以將電子溢流百分比降到 6.67%。這是因為 BOR 為 7/3 時 , 導電帶井深比價電帶井深大 , 對於電子有較佳的侷限性 , 而相對的活性區的電流則較大。當 BOR 為 7/3 時 , 即使沒有阻礙層 , 其電子溢流百分比也約等於 BOR 為 3/7 , 阻礙層鋁濃度為 0.06 時的電子溢流百分比。

在此必須作一個說明 , 本文在 2.3.2 節以後所分析的不同量子井個數的雷射特性時 , 阻礙層的鋁濃度皆設定為 0.2 , 以模擬大多數人實際長晶的結構。另一方面 , 藍光 (長波長) 雷射元件的模擬由

$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ (wells/barriers)來組成活性層，其輸入電流為 500 mA，而紫光(短波長)雷射元件的模擬由 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 來組成活性層，其輸入電流為 384 mA。

2.4.2 BOR 對分析藍光雷射特性之影響

接下來我將分成兩個部分探討，第一部份為 BOR 對藍光(長波長)雷射特性之影響，將在此節(2.3.2)來做分析；第二部份為 BOR 對紫光(短波長)雷射特性之影響，我會在下一節(2.3.3)來做分析。研究內容包能帶結構、受激再結合速率、電子與電洞濃度分佈以及不同量子井個數的 L-I 圖(輸出功率對輸入電流關係圖)。

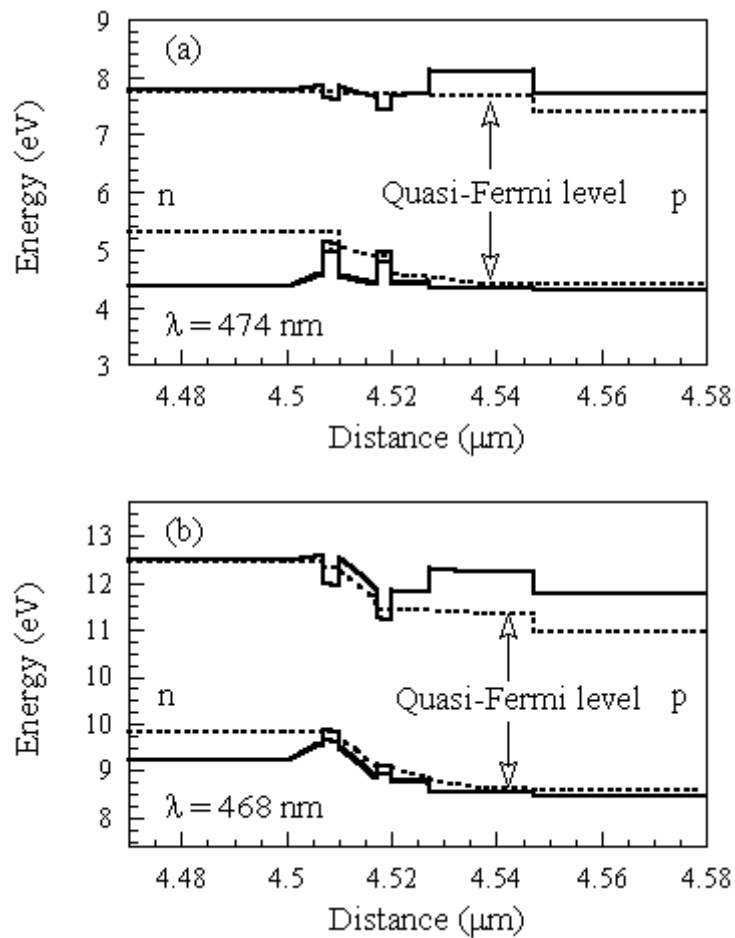


圖 2.5 : $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 雙量子井藍光雷射結構的能帶圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。

首先是第一部份 BOR 對藍光雷射特性之影響，圖 2.5 為 $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 雙量子井藍光雷射結構 (Double-Quantum Well, DQW) 的能帶圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。其中 x 軸為長晶軸方向。當 BOR 為 3/7 時，元件的發光波長為 474 nm；而 BOR 為 7/3 時，元件發光波長會有 6 nm 的藍位移(blue shift)，其發光波長為 468 nm，這

是由於主導發光特性的導電帶井深變大，再加上長波長的導電帶本身的井深大，因為 well 錒濃度($\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$)高。因此導致電子的量子能階變更高，所以電子躍遷時可以釋放出更高能量的光子，造成發光波長變的更短。從圖 2.5 (a)可以看出 BOR 為 3/7 時，活性區附近的準費米能階(quasi-Fermi level)在導電帶是呈現連續性的分佈，這代表電子的傳輸效能良好。但是在價電帶的準費米能階是不連續的分佈，這意味電洞分佈不均勻。由圖可以看出，靠近 n-type 的量子井沒有電洞的分佈，這是因為氮化鋁鎵阻礙層的位能障可以有效阻隔電子溢流，但同時也阻礙電洞往活性層移動。電洞本身的有效質量(effective mass)大，移動率(mobility)小，再加上價電帶的 ΔE_v 大，且長波長的 well 錒濃度($\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$)高，使得價電帶井深變更大。造成電洞愈不容易越過重重高位能障，所以電洞幾乎都集中在靠近 p-type 的量子井。從圖 2.5 (b)可以看出 BOR 為 7/3 時，活性區附近的準費米能階成不連續性分佈，尤其以導電帶準費米能階分佈有較明顯的起伏，這意味電子的不均勻性較為嚴重。由圖可以看出，靠近 p-type 的量子井內的電子較少，這是因為導電帶的 ΔE_c 大，長波長的導電帶本身的井深大，造成電子不容易越過位能障。圖 2.5 (b)的價電帶電洞分佈比圖 2.5 (a)均勻，因為價電帶的 ΔE_v 較小，所以電洞比較容易傳輸。

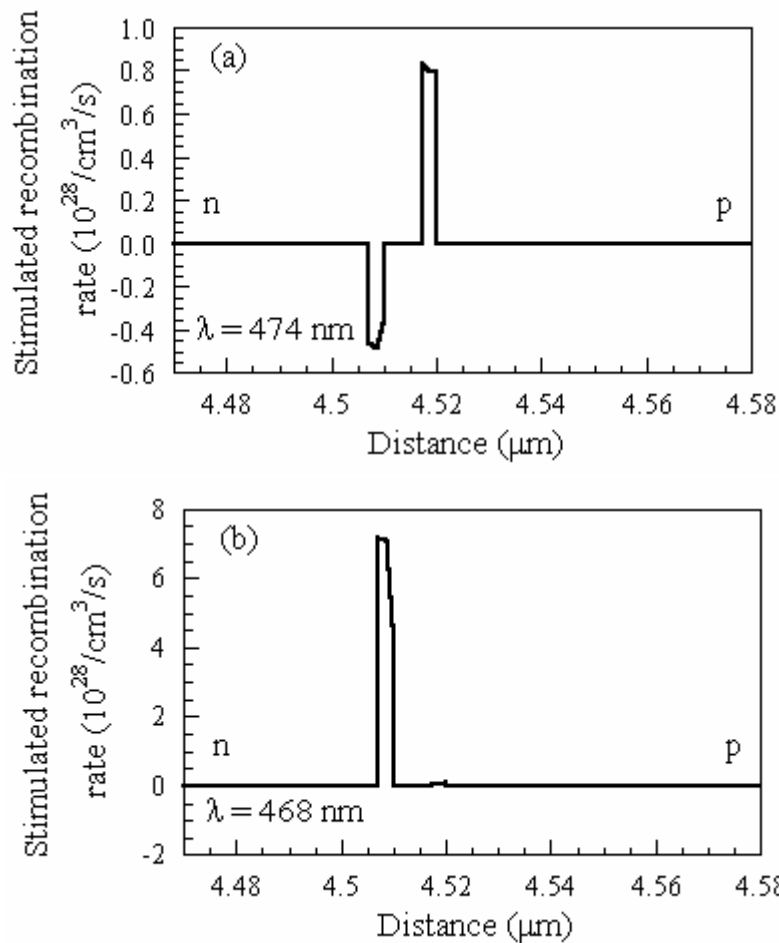


圖 2.6：In_{0.23}Ga_{0.77}N/In_{0.05}Ga_{0.95}N 雙量子井藍光雷射結構的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

由圖 2.6 (a)可得知，靠近 p-type 的量子井其受激再結合速率為正值。但另一個靠近 n-type 的量子井，因為沒有電洞存在，導致價電帶不能提供能階給電子躍遷。而造成此量子井無法對雷射光產生正面的貢獻，使得受激再結合速率為負值，且靠近 n-type 的量子井甚至還會吸收另一個量子井的自發輻射光或受激放射光。從圖 2.6 (b)可以看出

兩個量子井內的受激再結合速率皆為正值，這說明此時具有較佳的雷射效能。但是靠近 p-type 的量子井內的電子較少，能貢獻的受激放射光有限，所以此量子井受激再結合速率值較小。綜合以上初步的結果我們更進一步去探討不同量子井個數情況下的受激再結合速率圖。

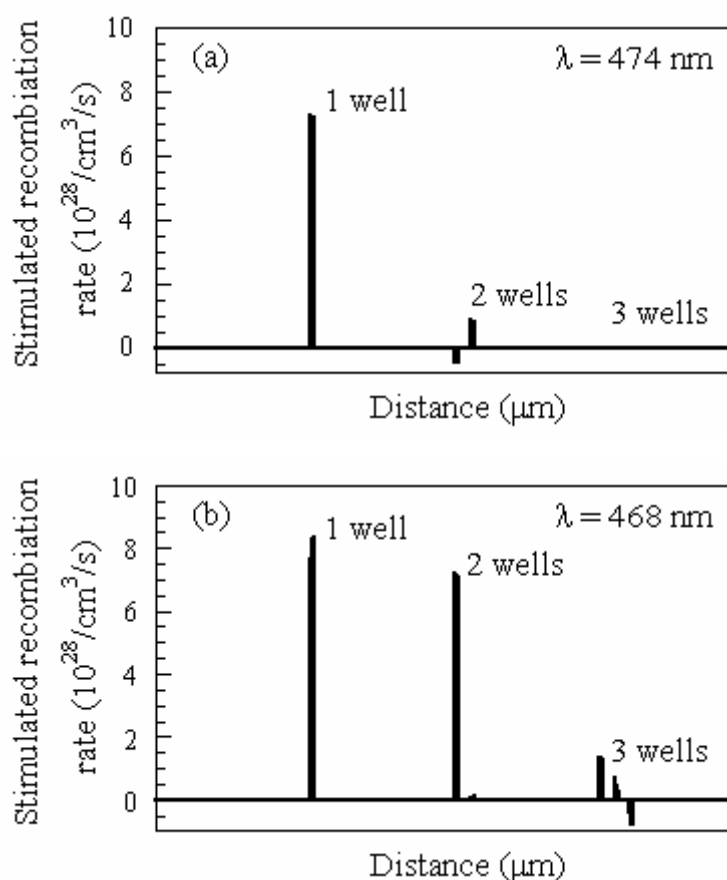


圖 2.7： $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井藍光雷射結構，不同量子井個數情況下的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

由圖 2.7 可以發現，BOR 為 3/7 時，單量子井結構的受激再結合速率為正值。雙量子井結構中，靠近 n-type 的量子井的受激再結合速率

為負值，三量子井結構的受激再結合速率幾乎為零。BOR 為 $7/3$ 時，單量子井及雙量子井結構的受激再結合速率皆為正值。並且單量子井結構的受激再結合速率大於雙量子井結構的總受激再結合速率，而三量子井結構中，靠近 p-type 的量子井的受激再結合速率為負值。這意味著，不管 BOR 為 $3/7$ 或 BOR 為 $7/3$ ，接近 480 nm 的長波長氮化銦鎵量子井雷射而言，單量子井結構的雷射效能會優於多量子井結構。

再來，我們使用五個量子井的雷射結構，分別從電子和電洞濃度的分佈，進一步探討多量子井結構的雷射特性。其中我們使用五個量子井的雷射結構，是為了方便得知電子和電洞濃度分佈的情形。圖 2.8 及圖 2.9 分別為長波長 $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 藍光雷射結構的電子及電洞濃度分佈圖。圖中顯示，BOR 為 $3/7$ 時的電洞濃度分佈有嚴重不均勻的現象；BOR 為 $7/3$ 時的電子濃度分佈有不均勻的現象。

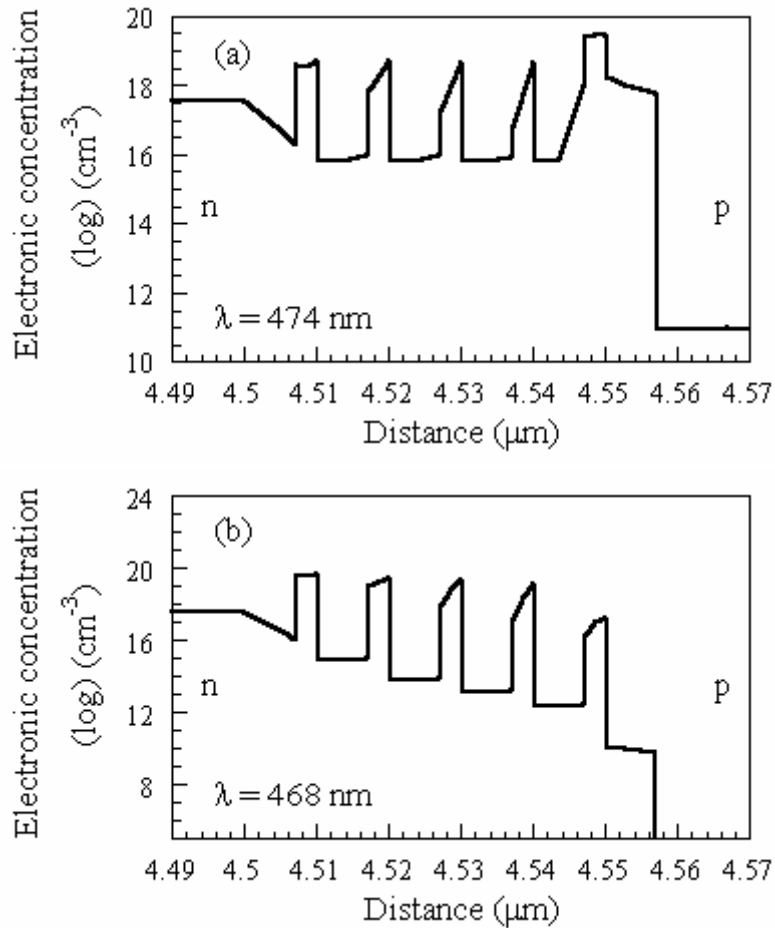


圖 2.8：In_{0.23}Ga_{0.77}N/In_{0.05}Ga_{0.95}N 五量子井藍光雷射結構的電子濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

從圖 2.8 可以發現，BOR 為 3/7 時，電子濃度的分佈還算均勻。除了活性層中靠近 p-type 量子井，因為有一層氮化鋁鎵阻礙層位能障，電子不易越過而造成電子在此堆積，所以電子濃度略高一點。但 BOR 為 7/3 時，電子濃度的分佈較不均勻。其原因如之前所述，因為導電帶的 ΔE_c 大，長波長的導電帶本身的井深大，造成電子不容易越過位能

障，進而影響電子的移動，以致於活性層中靠近 p-type 量子井的電子濃度較低，而造成電子濃度不均勻的現象。

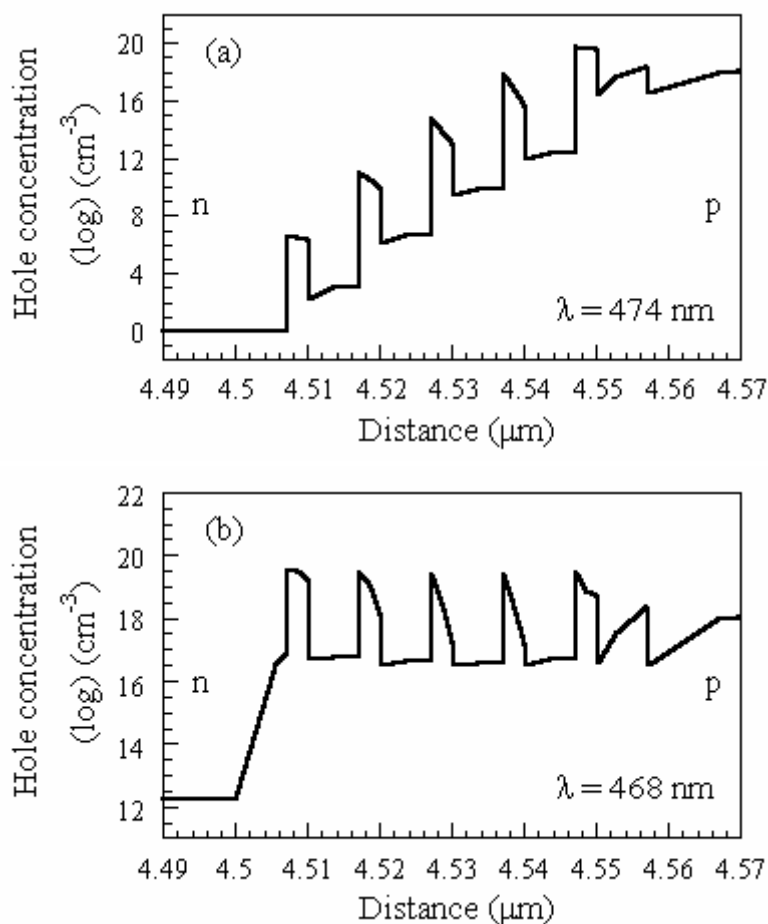


圖 2.9：In_{0.23}Ga_{0.77}N/In_{0.05}Ga_{0.95}N 五量子井藍光雷射結構的電洞濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

從圖 2.9 可以發現，BOR 為 3/7 時，電洞濃度分佈不均勻的情形較為嚴重。但 BOR 為 7/3 時，電洞濃度的分佈相當均勻。這是因為氮化鋁鎵阻礙層的位能障阻礙電洞往活性層移動，加上電洞的有效質量較

大、移動率較小，價電帶的 ΔE_v 大，且長波長的 well 錳濃度($\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$)高，使得價電帶井深變更深，造成電洞愈不易越過較高位能障到達靠近 n-type 的量子井。因此靠近 p-type 量子井的電洞濃度相當高，而 n-type 這一端的量子井其電洞濃度就相對的較低，造成電洞濃度嚴重分佈不均勻的現象。

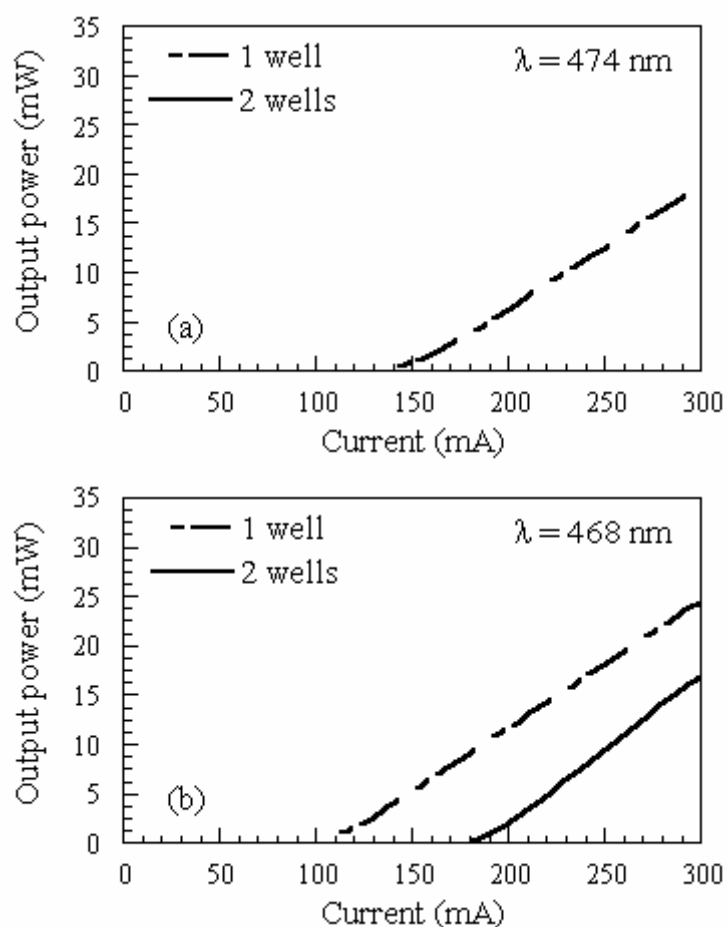


圖 2.10： $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井藍光雷射結構，不同量子井個數情況下輸出功率對輸入電流關係圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

在討論完能帶結構、受激再結合速率、以及電子與電洞濃度分佈之後，接著我們要來討論不同量子井個數的 L-I (輸出功率對輸入電流關係圖)關係圖。圖 2.10 為 $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井藍光雷射結構的輸出功率對輸入電流關係圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。由圖中可以看出圖(a)與圖(b)，單量子井雷射結構的臨界電流最小，雙量子井雷射結構的臨界電流較大。三量子井以上的雷射結構因為臨界電流過大，所以在此並沒有顯示。BOR 為 7/3 時的臨界電流都偏小，雷射效能也比較好。其中 BOR 為 3/7 時單量子井雷射結構之臨界電流值為 148.8 mA，雷射效能為 0.124 mW/mA；BOR 為 7/3 時，單量子井與雙量子井雷射結構之臨界電流值分別為 109.7 mA 與 187.5 mA，雷射效能分別為 0.129 mW/mA 與 0.151 mW/mA，可以由表 2.5 得知。會造成上述的結

表 2.5：BOR 為 3/7 與 7/3 時， $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井藍光雷射結構，不同量子井個數情況下之臨界電流值與雷射效能。

BOR = 3/7	Number of well layers	
	1	2
Threshold current (mA)	148.8	-
Slope efficiency (mW/mA)	0.124	-
BOR = 7/3	Number of well layers	
	1	2
Threshold current (mA)	109.7	187.5
Slope efficiency (mW/mA)	0.129	0.151

果是因為電洞濃度分佈不均勻(BOR 為 $3/7$)或電子濃度分佈不均勻(BOR 為 $7/3$)，而影響電子與電洞的結合效率不佳，使得靠近 n-type 量子井受激再結合速率為負值(BOR 為 $3/7$)或使得靠近 p-type 量子井受激再結合速率為負值(BOR 為 $7/3$)。我們可以從受激再結合速率的關係圖(圖 2.7)得知，以單量子井雷射結構有較好的總受激再結合速率。量子井個數愈多，則總受激再結合速率會變小甚至為零。而就不同量子井個數而言，總受激再結合速率以 BOR 為 $7/3$ 為佳。這意味著，不管 BOR 為 $3/7$ 或 $7/3$ ，接近 480 nm 的長波長氮化銦鎵量子井雷射，單量子井結構的雷射效能會優於多量子井結構。

2.4.3 BOR 對分析紫光雷射特性之影響

接下來我將探討第二部份 BOR 對紫光(短波長)雷射特性之影響。研究內容包能帶結構、受激再結合速率、電子與電洞濃度分佈以及不同量子井個數的 L-I 圖(輸出功率對輸入電流關係圖)等。

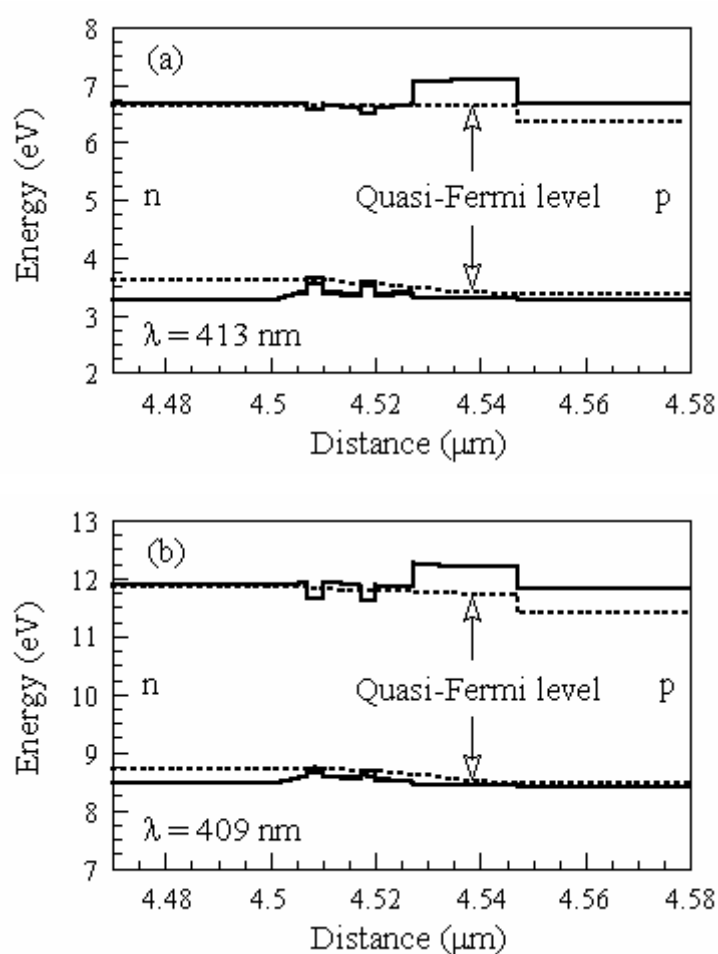


圖 2.11: $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 雙量子井紫光雷射結構的能帶圖 BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。

一開始我們先探討能帶結構，圖 2.11 為 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 雙量子井紫光雷射結構的能帶圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。從圖中可以看出，活性區附近的導電帶與價電帶的準費米能階分佈成連續性，表示該區的載子傳輸良好。

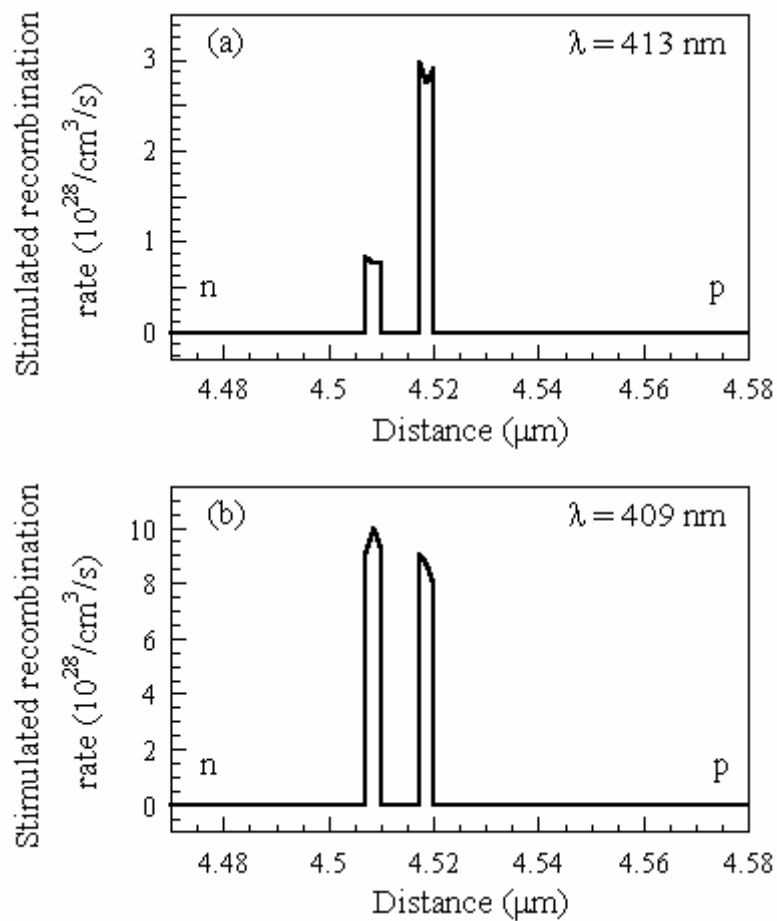


圖 2.12： $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 雙量子井紫光雷射結構的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

圖 2.12 為 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 雙量子井紫光雷射結構的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7, (b)7/3。由圖 2.12 (a)可以發現，兩個量子井內的受激再結合速率均為正值，亦即具有較佳的雷射效能。由於氮化鋁鎵阻礙層的位能障可以有效阻隔電子溢流，但同時也阻礙電洞往活性層移動，電洞本身的有效質量大，移動率小，再加上價電帶的 ΔE_v 大，造成電洞不容易越過位能障，以致電洞在靠近 p-type 的量子井內比較多。而電子因為本身的有效質量小，移動率大，導電帶的 ΔE_c 又小，再加上短波長的 well 銻濃度($\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$)低，使得導電帶井深較小，所以在每一個量子井的電子濃度都比較均勻。而氮化鋁鎵阻礙層的位能障可以有效阻隔電子溢流，在靠近 p-type 的量子井內有比較多的電子。因此在靠近 p-type 的量子井的粒子反轉數(population inversion)較大，造成受激再結合速率較大。由圖 2.12 (b)可以發現，靠近 n-type 的量子井的受激再結合速率較大，這是因為導電帶的 ΔE_c 大，造成電子較不容易越過位能障，靠近 n-type 的量子井有較多的電子，所以受激再結合速率略大。

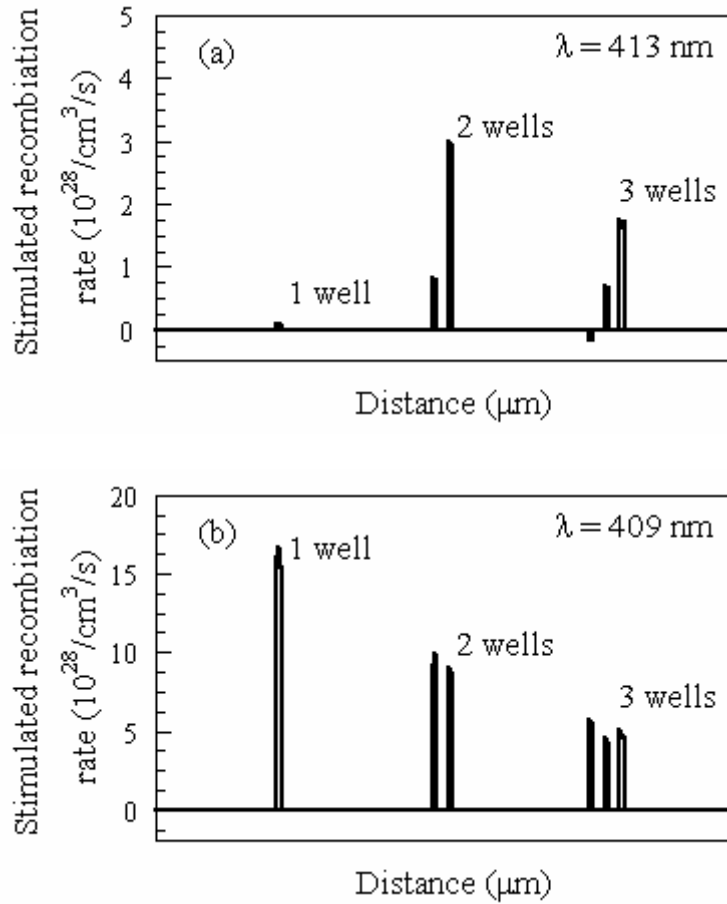


圖 2.13：In_{0.12}Ga_{0.88}N/In_{0.02}Ga_{0.98}N 量子井紫光雷射結構，不同量子井個數情況下的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

圖 2.13 為 In_{0.12}Ga_{0.88}N/In_{0.02}Ga_{0.98}N 量子井紫光雷射結構不同量子井個數情況下的受激再結合速率圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。由圖可以看出，當 BOR 為 3/7 或 BOR 為 7/3 時，皆以多量子井結構的總受激再結合速率較大。BOR 為 3/7 時，單量子井結構的受激再結合速率幾乎為零。在多量子井中，靠近 n-type 的量子井的受激再結合速率會隨著量

子井個數的增加而漸漸變小甚至成負值。BOR 為 $7/3$ 時，單量子井、雙量子井以及三量子井結構的受激再結合速率皆為正值，而且多量子井結構的總受激再結合速率也較單量子井結構大。當量子井的個數增加時，靠近 p-type 的量子井的受激再結合速率有隨著變小的趨勢。這表示，不管 BOR 為 $3/7$ 或 $7/3$ ，對接近 400 nm 的短波長氮化銦鎵量子井雷射而言，雙量子井以及三量子井結構的雷射效能，會優於單量子井結構。

接下來，我們一樣使用五個量子井的雷射結構，分別從電子和電洞濃度的分佈，來做進一步多量子井結構雷射特性之探討。圖 2.14 與圖 2.15 分別是 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 五量子井紫光雷射結構的電子濃度分佈圖與電洞濃度分佈圖。BOR 為(a) $3/7$ ，(b) $7/3$ 。圖中顯示，BOR 為 $3/7$ 時的電子濃度與電洞濃度的分佈有些微不均勻的現象；BOR 為 $7/3$ 時的電子濃度與電洞濃度的分佈較均勻。

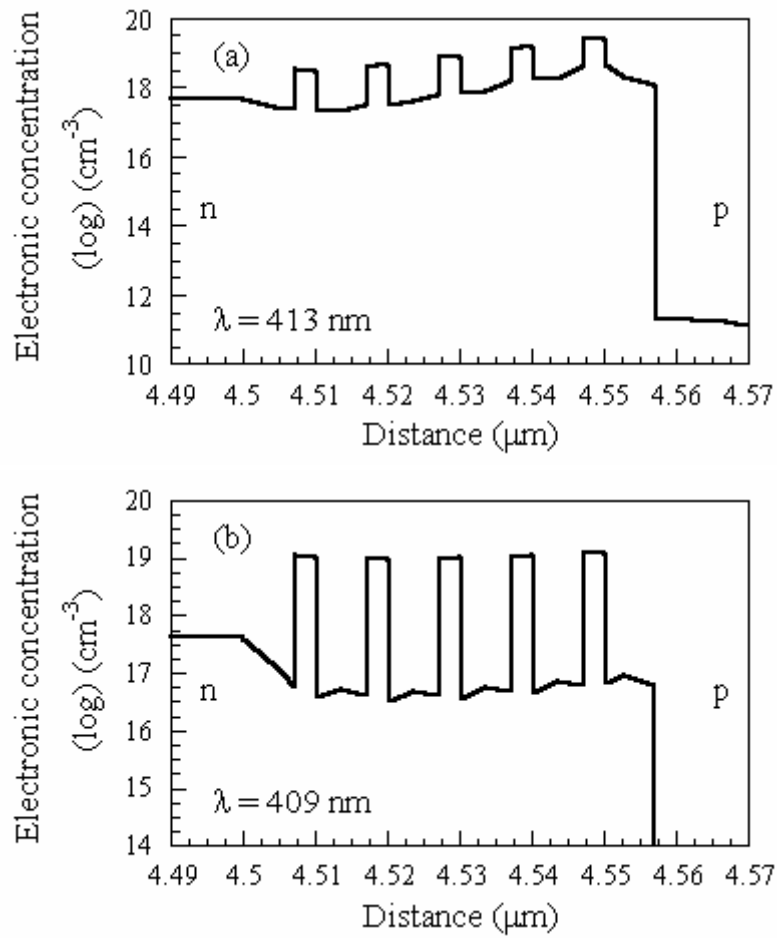


圖 2.14 : $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 五量子井紫光雷射結構的電子濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。

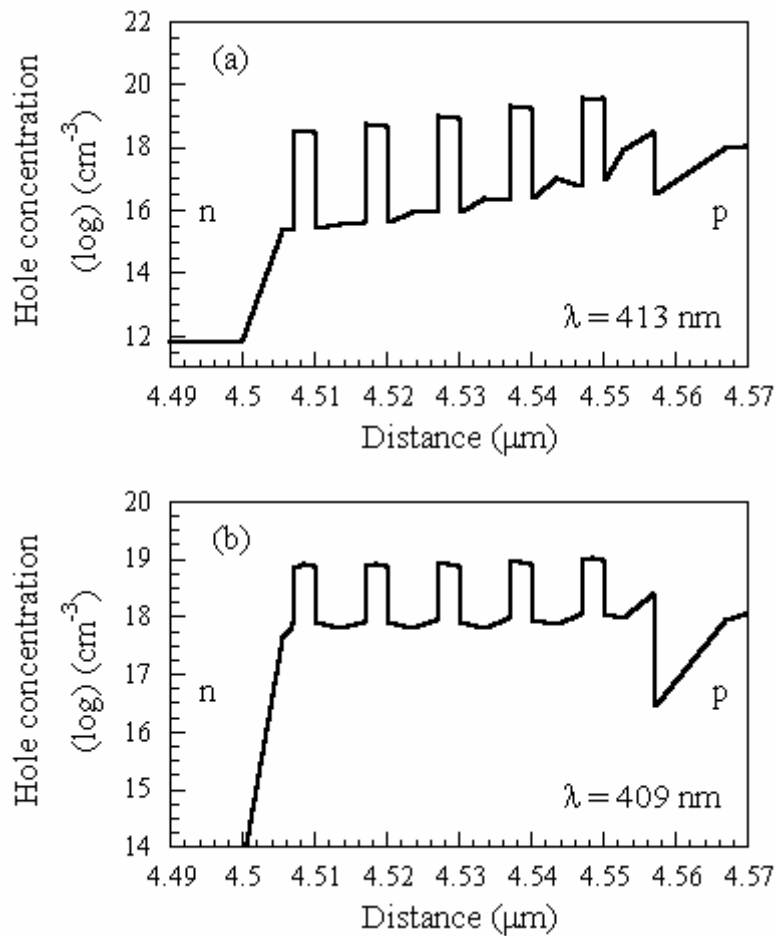


圖 2.15 : $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 五量子井紫光雷射結構的電洞濃度分佈圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。

從圖 2.14 與圖 2.15 可以發現，BOR 為 3/7 時，電子濃度的分佈以靠近 p-type 的量子井較多。這是因為量子井的井深小，電子比較容易越過活性層中的位能障。而靠近 p-type 的量子井有一層氮化鋁鎵阻礙層位能障，電子不易越過造成電子會在此堆積，所以電子濃度略高一點。電洞濃度的分佈也是以靠近 p-type 的量子井較多，這是因為量子

井的井深大，電洞不容易越過活性層中的位能障。而且靠近 p-type 的量子井有一層氮化鋁鎵阻礙層位能障，越過此位能障的電洞數量會比較少，造成電洞濃度在靠近 p-type 的量子井高一點。由圖 2.14 與圖 2.15 可以發現，BOR 為 7/3 時，電子濃度與電洞濃度的分佈較均勻。

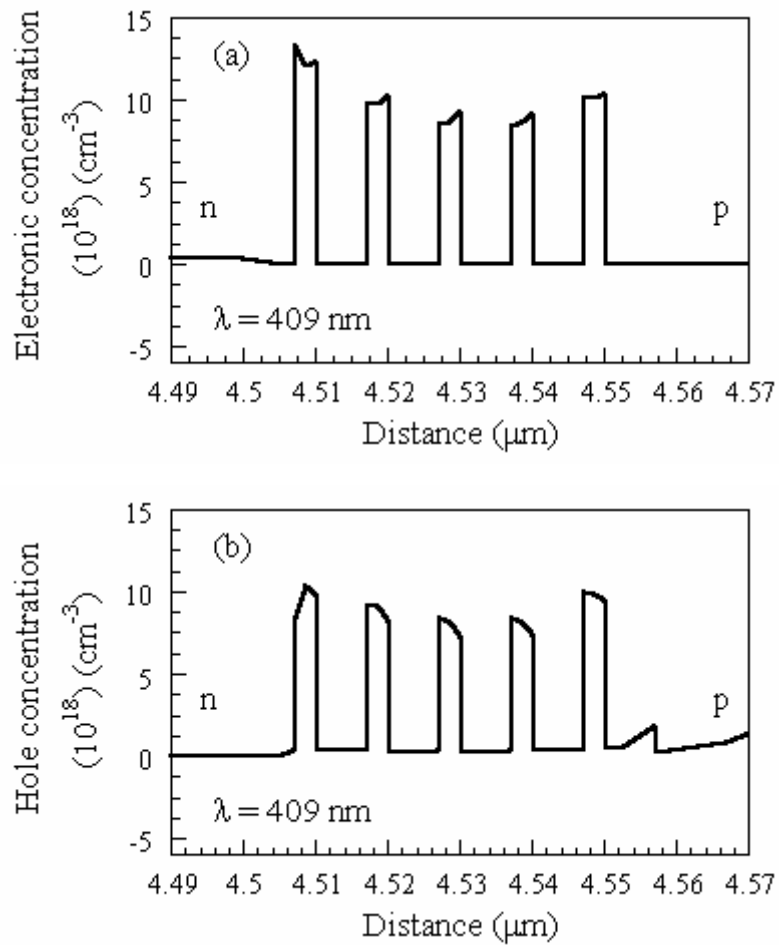


圖 2.16: $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 五量子井紫光雷射結構, y 軸中的 "log" 去掉, BOR 為 7/3。 (a) 電子濃度分佈圖, (b) 電洞濃度分佈圖。

但是我們分別將圖 2.14 與圖 2.15，BOR 為 $7/3$ 時，電子濃度與電洞濃度分佈圖之 y 軸中的 "log" 去掉，如圖 2.16 所示。從圖 2.16 (a) 可以看出電子濃度分佈圖之 y 軸範圍經由放大後，呈現些微的不均勻。其原因如之前所述，短波長的導電帶本身的井深小，造成電子可以輕易地越過活性層中的位能障，以致於活性層中的量子井電子濃度分佈較 BOR 為 $3/7$ 時的電子濃度分佈均勻。而靠近 n-type 與靠近 p-type 量子井的電子濃度都比較高，造成此一結果分別是因為導電帶的 ΔE_c 大，電子越過位能障時比較困難所以 n-type 量子井有較多的電子。如果電子越過位能障後在靠近 p-type 的量子井有一層氮化鋁鎵阻礙層位能障，電子不易越過造成電子會在此堆積，所以靠近 p-type 的量子井的電子濃度會比中間的量子井高一點。由圖 2.16 (b) 可以看出電洞濃度也是一樣有些微的不均勻。這是因為價電帶的 ΔE_v 小，且短波長的價電帶本身的井深小，使得價電帶井深變更小，造成電洞能較容易越過位能障到達靠近 n-type 的量子井，所以活性層中的量子井電洞濃度分佈較 BOR 為 $3/7$ 時的電洞濃度分佈均勻。而靠近 n-type 與靠近 p-type 量子井的電洞濃度都比較高，這分別是電洞本身的有效質量大，移動率小使得靠近 p-type 的量子井有較多電洞；如果電洞越過位能障後受到靠近 n-type 量子井中的電子吸引而往 n-type 移動，造成電洞會往靠近 n-type 量子井堆積，所以靠近 n-type 量子井的電洞濃度高一點。綜合上述來做一個小結論：當 BOR 為 $7/3$ 時的短波長，電子與電洞濃度皆以靠近 n-type 與靠近 p-type 量子井為高，其中電子濃度以靠近 n-type 量

子井為最高，而電洞濃度則以靠近 p-type 量子井為最高。

在討論完能帶結構、受激再結合速率、以及電子與電洞濃度分佈之後，接著我們來討論不同量子井個數的 L-I (輸出功率對輸入電流關係圖)關係圖。圖 2.17 為 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 量子井紫光雷射結構的輸出功率對輸入電流關係圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。由圖可以得知，

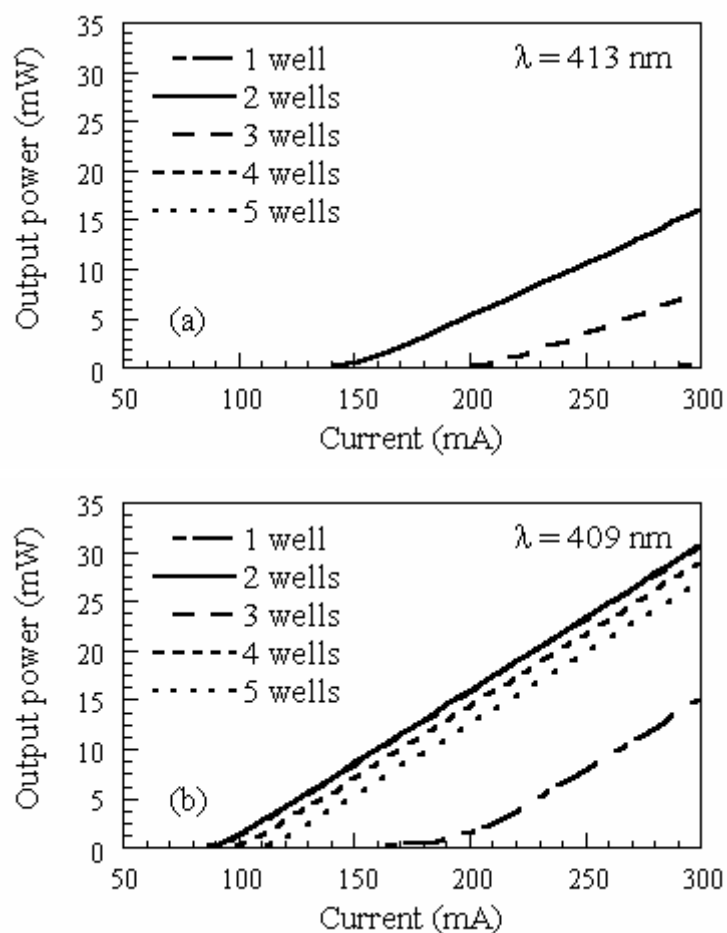


圖 2.17： $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 量子井紫光雷射結構，不同量子井個數情況下輸出功率對輸入電流關係圖。BOR 為(a)3/7，(b)7/3。

表 2.6 : BOR 為 3/7 與 7/3 時, $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 量子井紫光雷射結構, 不同量子井個數情況下之臨界電流值與雷射效能。

BOR = 3/7	Number of well layers				
	1	2	3	4	5
Threshold current (mA)	-	150.3	209.3	-	-
Slope efficiency (mW/mA)	-	0.106	0.085	-	-
BOR = 7/3	Number of well layers				
	1	2	3	4	5
Threshold current (mA)	194.0	91.6	92.1	101.5	113.7
Slope efficiency (mW/mA)	0.142	0.147	0.146	0.145	0.144

單量子井雷射結構的臨界電流最大, 多量子井雷射結構的臨界電流都偏小。BOR 為 3/7 時, 多量子井雷射結構的臨界電流都偏大, 所以在此只看到雙量子井與三量子井雷射結構。其中雙量子井與三量子井雷射結構之臨界電流值分別為 150.3 mA 與 209.3 mA, 雷射效能分別為 0.106 mW/mA 與 0.085 mW/mA, 可以由表 2.5 得知; BOR 為 7/3 時的臨界電流都比 BOR 為 3/7 時小, 而且雷射效能也比較好, 其中 BOR 為 7/3 時, 單量子井到五量子井之臨界電流值分別為 194.0 mA、91.6 mA、92.1 mA、101.5 mA、113.7 mA, 雷射效能分別為 0.142 mW/mA、0.147 mW/mA、0.146 mW/mA、0.145 mW/mA、0.144 mW/mA。會造成上述的結果是因為 BOR 為 7/3 時, 不管電子濃度還是電洞濃度的分佈都比 BOR 為 3/7 時均勻, 所以電子與電洞的結合效率佳, 使得 BOR

為 $7/3$ 時的總受激再結合速率較大。我們可以由受激再結合速率圖(圖 2.13)得知，當 BOR 為 $3/7$ 或 BOR 為 $7/3$ ，皆以多量子井結構的總受激再結合速率較大，但量子井個數愈多則總受激再結合速率會變小。而就不同量子井個數而言，總受激再結合速率以 BOR 為 $7/3$ 為佳。這意味著不管 BOR 為 $3/7$ 或 $7/3$ ，就接近 400 nm 的短波長氮化鎵量子井雷射而言，多量子井結構的雷射效能會優於單量子井結構。

2.5 最佳量子井個數設計

綜合上述，無論 BOR 為 $3/7$ 或 BOR 為 $7/3$ 時，短波長的多量子井雷射結構，其電子與電洞濃度分佈皆比在長波長的多量子井雷射結構均勻。因此，短波長氮化鎵量子井雷射結構的雷射效能以多量子井(雙量子井)結構較佳。在長波長的多量子井雷射結構方面，以 BOR 為 $3/7$ 時來分析，電洞濃度分佈的不均勻的程度會隨量子井個數的增加而惡化；而以 BOR 為 $7/3$ 來分析，則是電子濃度分佈隨量子井個數的增加而變的愈不均勻，但是情況沒有比 BOR 為 $3/7$ 時的電洞濃度分佈那麼嚴重不均勻。因此，長波長氮化鎵量子井雷射結構的雷射效能以單量子井結構較佳。

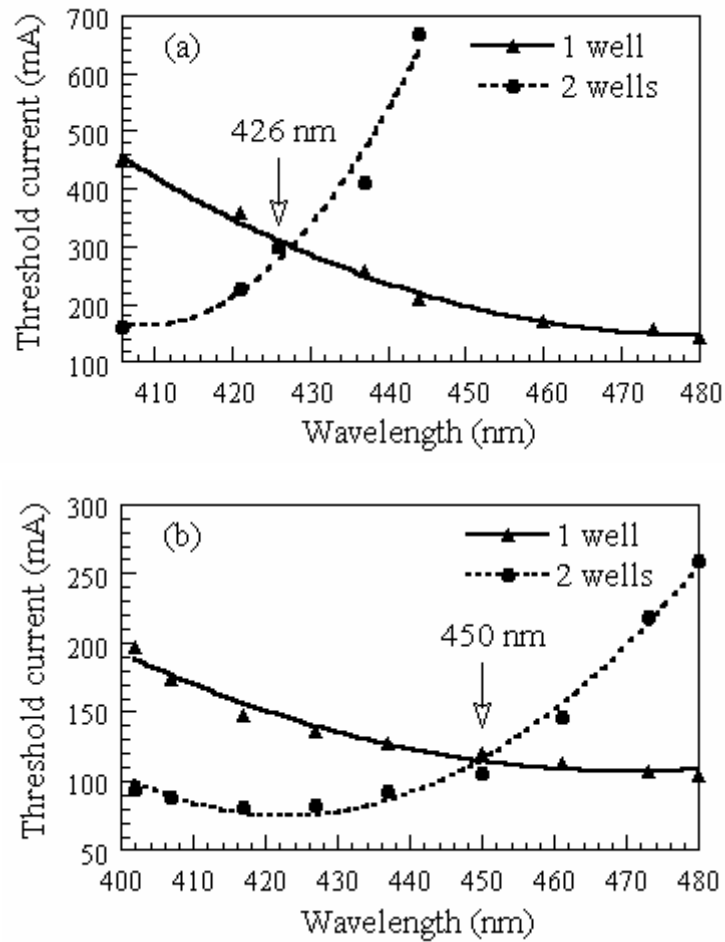


圖 2.18: 單量子井與雙量子井雷射結構的臨界電流對波長關係圖。BOR 為(a)3/7 , (b)7/3。

最後，本文以 BOR 為 $3/7$ 及 BOR 為 $7/3$ 來分析比較不同波長時，單量子井雷射與雙量子井雷射的臨界電流值。圖 2.18 (a)所示為 BOR 為 $3/7$ 時，單量子井與雙量子井雷射結構的臨界電流對波長關係圖。從圖中可以看出，當比值為 $3/7$ 時，波長小於 426 nm 的量子井結構以雙量子井的臨界電流較小；當波長大於 426 nm 時，則是以單量子井的臨

界電流為最小。此外，當波長大於 444 nm 時，雙量子井雷射將因臨界電流過大而幾乎無法發光，所以在此沒有顯示。這些結果與 Nakamura 等人以實驗發現^[20]，波長在 390-420 nm，以雙量子井雷射結構的雷射效能最好，而波長大於 435 nm 時，則以單量子井雷射最好的結論是吻合的，由表 2.7 可以得知單量子井與雙量子井雷射結構，在不同波長下之臨界電流值。

表 2.7：BOR 為 3/7 時，單量子井與雙量子井雷射結構，在不同波長下之臨界電流值。

BOR = 3/7		Wavelength (nm)							
		406	421	426	437	444	460	474	480
Threshold current (mA)	SQW	450.4	359.4	298.5	257.5	208.7	170.4	155.7	142.1
	DQW	159.3	228.1	299.4	412.5	668.3	-	-	-
Slope efficiency (mW/mA)	SQW	0.130	0.140	0.130	0.135	0.134	0.129	0.126	0.123
	DQW	0.114	0.115	0.104	0.133	0.081	-	-	-

表 2.8 : BOR 為 7/3 時，單量子井與雙量子井雷射結構，在不同波長下之臨界電流值。

BOR = 7/3		Wavelength (nm)								
		402	407	417	427	437	450	461	473	480
Threshold current (mA)	(SQW)	175.6	197.9	147.7	136.0	127.4	120.6	112.8	106.9	104.5
	(DQW)	91.9	94.0	80.4	83.1	93.6	105.5	145.7	217.9	259.1
Slope efficiency (mW/mA)	(SQW)	0.151	0.149	0.144	0.141	0.138	0.134	0.131	0.128	0.126
	(DQW)	0.152	0.150	0.141	0.135	0.130	0.127	0.128	0.147	0.156

圖 2.18 (b)所示為 BOR 為 7/3 時，單量子井與雙量子井雷射結構的臨界電流對波長關係圖。從圖中可以看出，當比值為 7/3 時，波長小於 450 nm 的量子井結構以雙量子井的臨界電流較小；當波長大於 450 nm 時，則是以單量子井的臨界電流為最小。由表 2.8 可以得知單量子井與雙量子井雷射結構，在不同波長下之臨界電流值。這些結果雖然與 Nakamura 等人以實驗所得到的結論並不是完全吻合，亦即，模擬所得的波長分界點比實驗所得到的結論要長一些，但是，如果考量銦在高溫長晶過程中解離而造成元件性能不佳的因素，此一結論應該是合理的。

純粹就理論模擬的觀點而言，現在多數人認同的 BOR 為 7/3，波長小於 450 nm 的量子井結構，應該以雙量子井的臨界電流最小。但是，在 400-450 nm 波長範圍操作的氮化銦鎵量子井雷射結構，波長越長，

量子井中的銦濃度含量越高，在高溫(約 780 °C)長晶時，銦產生揮發的問題就越嚴重(銦的揮發點低於 700 °C)。因此，在 430-450 nm 波長範圍操作的氮化銦鎵量子井雷射結構，在實際的長晶環境中，其臨界電流還是有可能以單量子井雷射結構為最低。

2.6 結論

就三五族量子井雷射結構而言，BOR 在設計及分析雷射元件的特性上，是一個很重要的參數。在氮化銦鎵量子井雷射結構的發展過程中，不同的 BOR 陸續被提出與引用，比值大於 1.0 是最近三年來被多數人認同的結論。本文首先對氮化銦鎵的 BOR 做詳細的文獻回顧，接著以早期最常被使用的 BOR 為 3/7 與最近被多數人認同的 BOR 為 7/3，來探討不同的 band-offset ratio，對分析藍紫光氮化銦鎵量子井雷射特性的影響，並且將模擬結果與其他學者的實驗結果進行比較分析。我們進一步歸納出藍紫光氮化銦鎵量子井雷射在不同發光波長下，如何設計最佳的量子井個數而有最低的臨界電流的法則。

我們得到的結論如下：(1)氮化銦鎵多量子井雷射結構在藍光(長波長)時，BOR 為 7/3 時的電子濃度分佈不均勻，而 BOR 為 3/7 時的電洞濃度分佈極不均勻；(2)氮化銦鎵多量子井雷射結構在紫光(短波長)時，BOR 為 3/7 或 BOR 為 7/3 時，電子及電洞濃度分佈都比在藍光(長波長)時均勻；(3)藍光(長波長)的雷射效能以單量子井結構較佳，而紫光(短波長)的雷射效能以多量子井結構較佳，在多量子井結構中大部分情況

是以雙量子井結構為佳；(4)在單量子井與雙量子井結構的最佳量子井個數設計，當 BOR 為 $3/7$ 時，如果波長小於 426 nm，雙量子井雷射結構的臨界電流比單量子井雷射結構低；當波長大於 426 nm 時，單量子井雷射結構的臨界電流比雙量子井雷射結構低；(5)當 BOR 為 $7/3$ 時，如果波長小於 450 nm，雙量子井雷射結構的臨界電流比單量子井雷射結構低；當波長大於 450 nm 時，單量子井雷射結構的臨界電流比雙量子井雷射結構低。

參考文獻

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, “InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, pp. L1568–L1571 (1997).
- [2] M. Hansen, J. Piprek, P. M. Pattison, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. Denbaars, “Higher efficiency InGaN laser diodes with an improved quantum well capping configuration,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp. 4275–4277 (2002).
- [3] 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,” *Appl. Phys. Lett.* **68**, pp. 2541–2543 (1996).
- [4] K. Domen, R. Soejima, A. Kuramata, and T. Tanahashi, “Electron overflow to the AlGaN p-cladding layer in InGaN/GaN/AlGaN MQW laser diodes,” *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, pp. 2 (1998).
- [5] J. Piprek, R. K. Sink, M. A. Hansen, J. E. Bowers, and S. P. Denbaars, “Simulation and optimization of 420-nm InGaN/GaN laser diodes,” *Proc. SPIE* **3944** (*Physics and Simulation of Optoelectronic Devices VIII*; Rolf H. Binder, Peter Blood, Marek Osinski; Eds.), pp. 28–39 (2000).
- [6] C. C. Chen, H. W. Chung, G. C. Chi, C. C. Chuo, and J. I. Chyi,

- “Stimulated-emission spectra of high-indium-content InGaN/GaN multiple-quantum-well structures,” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3758–3760 (2000).
- [7] H. Ünlü and A. Asenov, “Band offsets in III-nitride heterostructures,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, pp. 591–594 (2002).
- [8] T. Deguchi, A. Shikanai, K. Torii, T. Sota, S. Chichibu, and S. Nakamura, “Luminescence spectra from InGaN multiquantum wells heavily doped with Si,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, pp. 3329–3331 (1998).
- [9] Y. D. Jho, J. S. Yahng, E. Oh, and D. S. Kim, “Field-dependent carrier decay dynamics in strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells,” *Phys. Rev. B* **66**, pp. 035334-1–035334-11 (2002).
- [10] J. Dalfors, J. P. Bergman, P. O. Holtz, B. E. Semelius, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki, “Optical properties of doped InGaN/GaN multiquantum-well structures,” *Appl. Phys. Lett.* **74**, pp. 3299–3301 (1999).
- [11] R. M. Chu, Y. D. Zheng, Y. G. Zhou, S. L. Gu, B. Shen, R. Zhang, R. L. Jiang, P. Han, and Y. Shi, “Strong quantum confinement and high carrier concentration in AlGaN/InGaN/GaN heterostructure field-effect transistors,” *Appl. Phys. A* **75**, pp. 1–3 (2002).
- [12] M. H. Lee, K. J. Kim, and E. Oh, “Spectroscopic ellipsometry investigation of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{GaN}$ single and double quantum well structures,” *Solid State Commun.* **123**, pp. 395–398 (2002).
- [13] M. S. Minsky, S. B. Fleischer, A. C. Abare, J. E. Bowers, E. L. Hu, S. Keller, and S. P. Denbaars, “Characterization of high-quality

- InGaN/GaN multiquantum wells with time-resolved photoluminescence,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, pp. 1066–1068 (1998).
- [14] J. Piprek and S. Nakamura, “Physics of high-power InGaN/GaN lasers,” *IEE Proc.-Optoelectron* **149**, pp. 145-151 (2002).
- [15] C. Y. Lai, T. M. Hsu, W. H. Chang, K. U. Tseng, C. M. Lee, C. C. Chuo, and J. I. Chyi, “Direct measurement of piezoelectric field in $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{GaN}$ multiple quantum wells by electrotransmission spectroscopy,” *J. Appl. Phys.* **91**, pp. 531-533 (2002).
- [16] A. Kunold and P. Pereyra, “Photoluminescence transitions in semiconductor superlattices. Theoretical calculations for InGaN blue laser device,” *J. Appl. Phys.* **93**, pp. 5018-5024 (2003).
- [17] Ch. Manz, M. Kunzer, H. Obloh, A. Ramakrishnan, and U. Kaufmann, “ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ band offsets as inferred from the deep, yellow-red emission band in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” *Appl. Phys. Lett.* **74**, pp. 3993–3995 (1999).
- [18] Y. D. Jho, J. S. Yahng, E. Oh, and D. S. Kim, “Measurement of piezoelectric field and tunneling times in strongly biased InGaN/GaN quantum wells,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, pp. 1130–1132 (2001).
- [19] 史光國編著“現代半導體發光及雷射二極體材料技術”全華科技圖書股份有限公司(2002)。
- [20] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, and T. Mukai, “Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, pp. 22–24 (2000).

- [21] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, “Continuous-wave operation of InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes grown on GaN substrates,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, pp. 2014–2016 (1998).
- [22] T. Asano, T. Tojyo, T. Mizuno, M. Takeya, S. Ikeda, K. Shibuya, T. Hino, S. Uchida, and M. Ikeda, “100-mW kink-free blue-violet laser diodes with low aspect ratio,” *IEEE J. Quantum Electron.* **39**, pp. 135–140 (2003).
- [23] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsuhita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, “Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes,” *Appl. Phys. Lett.* **69**, pp. 4056–4058 (1996).
- [24] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, “Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm,” *Appl. Phys. Lett.* **70**, pp. 981–983 (1997).
- [25] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, “Optical gain and carrier lifetime of InGaN multi-quantum well structure laser diodes,” *Appl. Phys. Lett.* **69**, pp. 1568–1570 (1996).
- [26] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, “Subband emissions of

InGaN multi-quantum-well laser diodes under room-temperature continuous wave operation,” *Appl. Phys. Lett.* **70**, pp. 2753–2755 (1997).

- [27] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, “InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes grown on GaN substrates with a fundamental transverse mode,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, pp. L1020–L1022 (1998).
- [28] M. Kneissl, W. S. Wong, D. W. Treat, M. Teepe, N. Miyashita, and N. M. Johnson, “Continuous-wave operation of InGaN multiple-quantum-well laser diodes on copper substrates obtained by laser liftoff,” *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **7**, pp. 188–191 (2001).
- [29] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, “Small band gap bowing in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 4741–4743 (2002).
- [30] I. A. Pope, P. M. Smowton, P. Blood, J. D. Thomson, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, “Carrier leakage in InGaN quantum well light-emitting diodes emitting at 480 nm,” *Appl. Phys. Lett.* **82**, pp. 2755–2757 (2003).
- [31] A. Reale, G. Massari, A. D. Carlo, P. Lugli, A. Vinattieri, D. Alderighi, M. Colocci, F. Semond, N. Grandjean, and J. Massies, “Comprehensive description of the dynamical screening of the internal electric fields of AlGaN/GaN quantum wells in time-resolved

photoluminescence experiments,” *J. Appl. Phys.* **93**, pp. 400–409 (2003).

- [32] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann, “Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN,” *Phys. Rev. B* **67**, pp. 235205 1–13 (2003).

第三章 III-V 氮化鋁鎵銻材料特性之探討

3.1 Wurtzite 結構之氮化銻鎵材料

3.1.1 前言

三元氮化物半導體材料在光電領域上被視為最有前景的材料之一的原因，除了有極佳的物理特性，如高熔點、硬度、以及高熱傳導率等優點之外，同時也擁有良好的光學特性，如低介電常數、以及較寬廣的能隙可調範圍。氮化銻鎵被廣泛應用於綠、藍、紫光 LED (light emitting diode)，以及半導體雷射的活性層材料，我們可以藉由調整銻及鎵的組成比例來達到所要的雷射發光波長。由於大部分的氮化物晶體為直接能隙材料，因此都擁有良好的發光性能，而一些氮化物晶體雖然是屬於間接能隙材料，發光性能差，但可以做為不錯的光偵測器。早期由於找不到適當的晶格匹配之基板，導致氮化物在長晶的過程中會產生過多的缺陷，造成雷射元件的臨界電流大，雷射效能差。然而，ELOG (epitaxial laterally overgrown GaN)基板的產生，晶體缺陷過多的問題可以獲得有效的改善^[1]。從此之後，氮化物的發光性能改善很多，如今三元氮化物已成為不可或缺的發光材料。

三元氮化物半導體材料大概可以歸納成兩種不同的晶體結構，分別為六方晶系的 wurtzite 結構與立方晶系的 zinblende 結構。wurtzite 結構的三元氮化物皆是直接能隙材料，而 zinblende 結構的三元氮化物有

一些是屬於間接能隙材料，所以 wurtzite 結構的氮化物應用於發光元件的範圍大於 zincblende 結構。就 wurtzite 結構氮化物而言，二元 GaN 的能帶間隙為 3.42 eV，現今大家對於二元 InN 的能帶間隙認知為 0.77 eV，但在 2002 年之前大家的認知為 1.9 eV 左右，約為 0.77 eV 的三倍，這是因為近年來由於長晶技術的進步，可以到的到高品質 InN 薄膜，室溫下具較低電子濃度(低於 10^{18} cm^{-3})以及較高電子移動率(大於 $1300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [2]，而且也有不少研究團隊經實驗證實，0.77 eV 才是合理的 InN 能帶間隙值 [2-6]。根據其他學者的研究，用兩個二元氮化物的能帶間隙去線性組合來表示該三元氮化物的能帶間隙，也就是遵守 Vegard's law，是無法正確的表示該三元氮化物的能帶間隙。而是必須另外再加上一個二次項，該二次項的係數稱為彎曲係數(bowing parameter, b)。材料的發光波長取決於能帶間隙的大小，因此彎曲係數在計算 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的能帶間隙是極為重要的。但是在學術界上大家對於 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的彎曲係數仍然未達成一致的共識，尤其是在 2002 年之後，二元 InN 的能帶間隙(0.77 eV)與先前大家所認知的值(1.9 eV)之間的差距實在太大(約三倍)。因為三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙是由兩個二元氮化物，分別是 InN 的能帶間隙(0.77 eV)與 GaN 的能帶間隙(3.42 eV) 組合而成，所以三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙是否也會跟二元 InN 的能帶間隙一樣，在 2002 年之前與之後的能帶間隙值差距很大，值得我們來探討的。對於 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的彎曲係數已經有不少的研究人員以實驗或模擬的方式取得，但所得到的結果差異性相當大。2002 年之前：如 $b = 1.21$

[6]、2.39 [7]、3.5 eV [8]以及其他更大的值 [2]；2002 年之後： $b = 1.4 \text{ eV}$ [2]。

3.1.2 模擬結構與參數設定理論

本節使用的模擬軟體 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package 的縮寫) [9]，是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來的一個量子力學方程式。本實驗室的學長也曾利用模擬軟體 CASTEP 探討過三元氮化物的材料特性，而本文以物理基本原理(ab initio)來做理論計算模擬 [6]、[10-12]。一開始我們先探討 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 為 wurtzite 結構的晶格常數與 In 濃度 x 之間的關係。晶格常數時常被假設與 x 之間成線性的比例關係，也就是遵守 Vegard's law。我們覺得用兩個二元氮化物的晶格常數去線性組合來表示三元氮化物的晶格常數，是比較不恰當。我們用最低能量法定量的計算出三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的晶格常數與 x 之間是一個非線性比例關係，同時我們也會提出線性與非線性比例關係間的偏異(deviation)。再來我們會使用前述計算所得到的晶格常數值來模擬在不同 In 成分濃度下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構、能帶間隙、以及能帶間隙的彎曲係數，然後去探討晶格常數與 x 之間線性與非線性比例關係間的偏異，對能帶間隙與彎曲係數的影響。

本節的計算理論架構，是以電子密度泛函數理論(density functional theory, DFT)為基礎的 Kohn-Sham 構式(formation)為根據 [13]。電子交換 - 相干位能(exchange-correlation potential)以區域電子密度近似(local density approximation, LDA)來處理，而所有電子所產生的庫倫位能以最

佳化非區域虛位能 (optimized nonlocal pseudopotential) 之 ultrasoft scheme^[14]來處理，其中 In ($4d^{10}5s^25p^1$)、Ga ($3d^{10}4s^24p^1$)、及 N ($2s^22p^3$) 被當作價電子來處理。在電子數守恆的前提下，虛位能所對應的虛波函數 (pseudo-wave function) 必須與截止能量 (cutoff energy) 以 Kohn-Sham 構式展開的平面波函數吻合。高的截止能量雖然可以得到高的精準度，但是相對就要付出較多的時間，截止能量使用特殊的 k 點採樣來進行布里淵區 (Brillouin zone) 的積分。本文在布里淵區的能量計算使用等間隔的 Monkhorst-Pack scheme^[15]的 k 點積分。理論的計算使用「國家高速網路與計算中心」所提供的 CASTEP 模擬軟體。

3.1.3 模擬結果與分析

三元半導體的組成濃度對於其特性的分析上是很重要的因素，因為隨著三元半導體的組成濃度的不同，不僅該合金的物理特性會有差異，而且該三元半導體磊晶時與基板或其他薄膜的晶格匹配的問題息息相關。三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數時常用兩個二元氮化物的晶格常數時去線性組合來表示，也就是遵守 Vegard's law，但我們覺得這無法正確的表示該三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數。首先，我們使用最低能量法來計算基態 wurtzite 結構的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數，並且去探討 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數與銦濃度 x 之間的關係。我們模擬所使用的銦濃度分別為 0、0.125、0.25、0.375、0.5、0.625、0.75、0.875、和 1。圖 3.1 及圖 3.2 是由最低能量法所求得，分別為 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a 及晶格常數 c

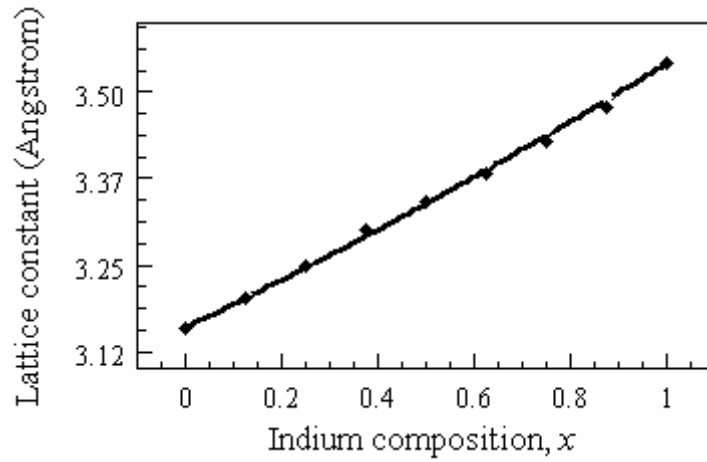


圖 3.1：Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數 a 對銟濃度之關係圖。

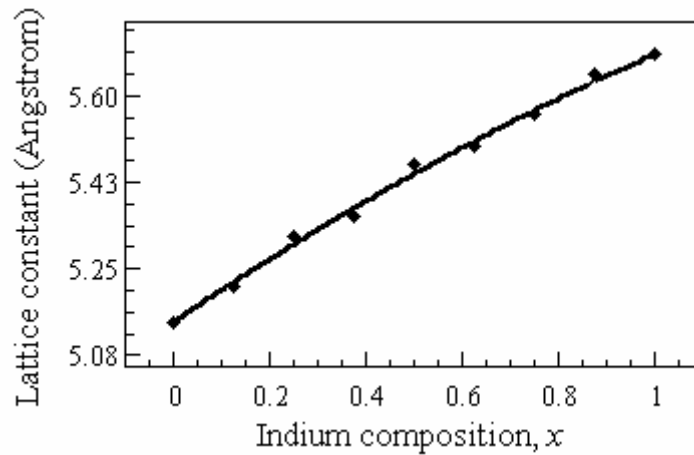


圖 3.2：Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數 c 對銟濃度之關係圖。

對銟濃度的關係圖。根據模擬結果，我們發現晶格常數 a 和晶格常數 c 隨著銟濃度增加而增加，這是因為銟原子比鎵原子大，所以當銟濃度增加時，其晶格常數 a 和晶格常數 c 會隨之變大。圖 3.1 顯示，我們所計算出來的晶格常數 a 與銟濃度是呈現非線性關係；而晶格常數 c 與

銦濃度也是呈現非線性的關係，如圖 3.2 所示。既然模擬結果是一非線性關係，為了更進一步分析銦成份濃度與晶格常數的變化趨勢，所以我們提出在線性的關係式當中另外再加上一個二次方的修正項，並且以 $- \delta \cdot x \cdot (1-x)$ 表示，其中 δ 稱為晶格常數的偏異係數，如式(1)與式(2)所示。

$$a(x) = x \cdot a_{\text{InN}} + (1-x) \cdot a_{\text{GaN}} - \delta_a \cdot x \cdot (1-x) \quad (1)$$

$$c(x) = x \cdot c_{\text{InN}} + (1-x) \cdot c_{\text{GaN}} - \delta_c \cdot x \cdot (1-x) \quad (2)$$

式(1)與式(2)分別表示在不同的銦濃度下的晶格常數 a 和晶格常數 c ，而 δ 的絕對值越大表示偏離 Vegard's law 越厲害。我們分別利用式(1)與式(2)來對所求出的晶格常數值做迴歸分析(curve fitting)，圖 3.1 所示，晶格常數 a 其偏異係數為 $0.046 \pm 0.011 \text{ \AA}$ ，正的偏異係數值表示由最低能量法求得的晶格常數比遵守 Vegard's law 所計算的值小；另一方面，圖 3.2 所示之晶格常數 c 其偏異係數為 $-0.117 \pm 0.026 \text{ \AA}$ ，負的偏異係數值表示由最低能量法求得的晶格常數比由遵守 Vegard's law 所計算的值大。研究結果顯示，無論是晶格常數 a 或晶格常數 c 皆有偏異，而晶格常數 c 的偏異程度大於晶格常數 a 。我們進一步對不同銦濃度下，分析晶格常數的變化，表 3.1 與表 3.2 分別是 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a 與晶格常數 c 在不同銦濃度下，linear 和 nonlinear 的晶格常數。

表 3.1：Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的晶格常數 a 。

Lattice constant a of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Indium composition, x								
		0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Lattice constant (Å)	Linear	3.160	3.208	3.255	3.303	3.351	3.398	3.446	3.493	3.541
	Nonlinear	3.160	3.203	3.247	3.292	3.339	3.387	3.437	3.488	3.541
(N-L)/L (%)		-	-0.16	-0.27	-0.34	-0.35	-0.32	-0.26	-0.15	-

其中“Linear (L)”表示其晶格常數是經由 Vegard’s law 所求得，而“Nonlinear (N)”表示其晶格常數是經由最低能量法求得，再經由迴歸分析後所得之值，而“(N-L)/L (%)”為最低能量法求得之值與 Vegard’s law 所求得之值比較的變化百分比，正號表示最低能量法求得之值比 Vegard’s law 所求得之值大，反之負號表示最低能量法求得之值比 Vegard’s law 所求得之值小。由表 3.1 可以得知，在不同銦濃度下，nonlinear 的晶格常數 a 都比 linear 小，而 nonlinear 晶格常數 a 對 linear 的晶格常數 a 變化百分比範圍由-0.15%到-0.35%。在銦濃度或鎵濃度較高時，nonlinear 晶格常數 a 對 linear 的晶格常數 a 的變化百分比較小，而銦濃度與鎵濃度相當時，nonlinear 晶格常數 a 對 linear 的晶格常數 a 的變化百分比較大。這是因為晶格常數的大小是由濃度高的材料所主宰，要改變晶格常數值較不容易，因此晶格常數的變化程度較小。而當兩材料的濃度差不多時，則彼此都不會占到便宜，兩者材料會相互拉扯，造成晶格常數的變化程度會較大。由表 3.2 可以得知，在不同

表 3.2 : Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的晶格常數 c 。

Lattice constant c of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Indium composition, x								
		0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Lattice constant (Å)	Linear	5.142	5.210	5.277	5.345	5.413	5.480	5.548	5.615	5.683
	Nonlinear	5.142	5.222	5.299	5.372	5.442	5.508	5.570	5.628	5.683
(N-L)/L (%)		-	0.24	0.41	0.51	0.54	0.50	0.39	0.23	-

銦濃度下, nonlinear 的晶格常數 c 都比 linear 的晶格常數大, 而 nonlinear 晶格常數 c 對 linear 的晶格常數 c 變化百分比範圍由 0.23% 到 0.54%。在銦濃度或鎵濃度較高時, nonlinear 晶格常數 c 對 linear 的晶格常數 c 的變化百分比較小。而銦濃度與鎵濃度相當時, nonlinear 晶格常數 c 對 linear 的晶格常數 c 的變化百分比較大, 其原因誠如之前所述。在此我們就晶格常數 c 變化百分比的絕對值比晶格常數 a 大, 作一個說明。因為晶格常數 c 本身就比晶格常數 a 大, 約 1.62 倍, 所以晶格常數 c 的變化程度本來就會偏大, 由表 3.1 與表 3.2 可以得知。

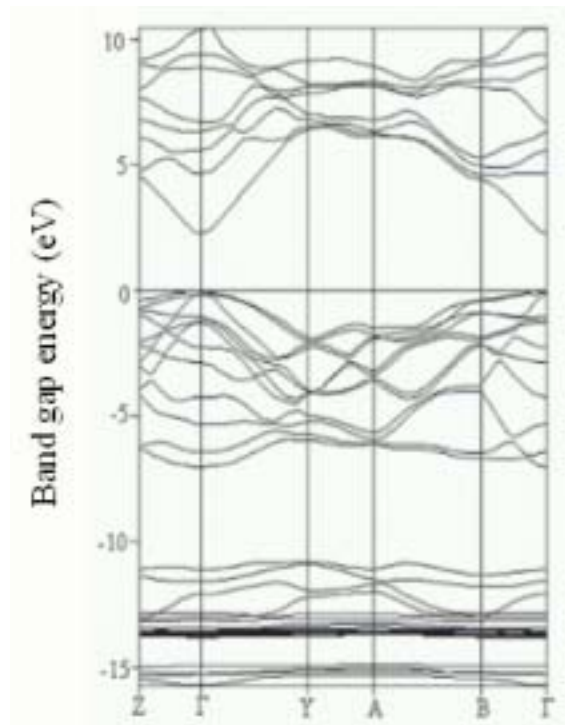


圖 3.3：Wurtzite 結構 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 的能帶結構圖。

緊接著我們來探討 wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構，圖 3.3 是 wurtzite 結構 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 的能帶圖。圖中顯示，在 Γ 點時導電帶與上價電帶有最低的電位，因此 wurtzite 結構 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 是屬於直接能隙的材料。價電帶主要分成兩個部分，0 至 -7 eV 的部分為上價電帶，主要由 N-2p 軌域所造成；而 -11 至 -16 eV 的部分為下價電帶，主要由 N-2p、In-4d、及 Ga-3d 軌域所造成。

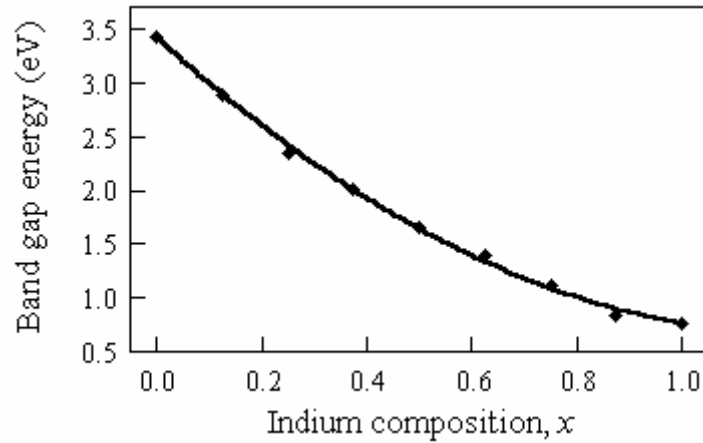


圖 3.4：Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與銦濃度之關係圖。

表 3.3：Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的能帶間隙。

Band gap energy of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Indium composition, x								
		0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Band gap energy (eV)	Linear	3.42	2.879	2.398	1.977	1.616	1.315	1.073	0.892	0.77
	Nonlinear	3.42	2.894	2.424	2.009	1.650	1.346	1.099	0.906	0.77
(N-L)/L (%)		-	0.51	1.05	1.59	2.07	2.39	2.34	1.64	-

圖 3.4 為 wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙，此為最低能量法所求得之晶格常數再去計算 wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙。根據模擬結果，我們發現能帶間隙隨著銦濃度增加而變小。我們可以由表 3.3 得知，nonlinear 的能帶間隙與 linear 的能帶間隙皆隨著銦濃度增加而變小。這是因為銦原子比鎵原子大顆，原子與原子之間的距離較大，原子與原子之間的作用力較小，所以銦濃度增加時能帶間隙會變小。而

nonlinear 的能帶間隙會稍大於 linear 的能帶間隙，是因為最低能量法求得之晶格常數 a (=晶格常數 b) 小於由 Vegard's law 所得之晶格常數。所以原子間的距離變小，交互作用力變大。雖然最低能量法求得之晶格常數 c 大於由 Vegard's law 所得之晶格常數，但是就單位晶格體積而言，體積是變小的(由表 3.4 可以得知)，所以能帶間隙稍大於 Vegard's

表 3.4 : Wurtzite 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的單位晶格體積。

Volume of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Indium composition, x								
		0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Volume (\AA^3)	Linear	44.47	46.43	48.42	50.50	52.64	54.80	57.06	59.33	61.71
	Nonlinear	44.47	46.40	48.38	50.42	52.54	54.72	56.98	59.30	61.71
(N-L)/L (%)		-	-0.08	-0.08	-0.16	-0.18	-0.14	-0.13	-0.06	-

law 所得的能帶間隙，因此能隙大小的變化由單位晶格體積的大小所主宰。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與銦濃度 x 之間並不是線性關係，因此，將 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙， $E_g(x)$ ，以下式表示：

$$E_g(x) = x \cdot E_{g, \text{InN}} + (1-x) \cdot E_{g, \text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (3)$$

其中 $E_{g, \text{InN}}$ 是 InN 的能帶間隙值、 $E_{g, \text{GaN}}$ 是 GaN 的能帶間隙值、 b 是彎曲係數。將圖 3.4 所得之結果用公式(3)做迴歸分析，所得之 b 值 1.780 ± 0.076 eV，而遵守 Vegard's law 所得到的 b 值為 1.915 ± 0.067 eV，我們由所求出之 b 值可以得知，最低能量法所得 b 值較小，對於公式(3)

而言 $E_g(x)$ 較大。本文模擬所得的彎曲係數，與最近 Wu 等人由實驗所得的 $b = 1.4 \text{ eV}$ [2] 是相當吻合的。

3.1.4 結論

本節以物理基本原理為基礎，利用 DFT 理論與 LDA 近似法，來模擬具 wurtzite 結構之 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶結構特性。模擬結果顯示，使用最低能量法所得之晶格常數 a 小於由 Vegard's law 所得之 a 值，偏異係數是 $0.046 \pm 0.011 \text{ \AA}$ ；而使用最低能量法所得之晶格常數 c 大於由 Vegard's law 所得之 c 值，偏異係數是 $-0.117 \pm 0.026 \text{ \AA}$ 。利用最低能量法所得之 b 值為 $1.780 \pm 0.076 \text{ eV}$ ，而利用 Vegard's law 所得之 b 值為 $1.915 \pm 0.067 \text{ eV}$ 。本文模擬所得的彎曲係數，與最近 Wu 等人由實驗所得的結果是相當吻合的。

3.2 Zincblende 結構之氮化鋁鎵材料

3.2.1 前言

隨著時代的進步，科技可是說日新月異，這不但提高了我們的生活水準也提昇我們的休閒享受。如果沒有 III-V 族光電半導體的發展，那我們的光電科技的發展就不會那麼的迅速與順利，而我們的生活也將不再那麼的舒適。所以 III-V 族光電半導體在我們日常生活中佔有舉足輕重的地位，而其相關的產品不勝枚舉，例如：發光二極體、全彩顯示器、高亮度白光光源、高密度 DVD、雷射光筆、驗鈔筆 等。III-V 族光電半導體的優點是可藉由改變半導體化合物的成份及濃度，而得到各種不同的發光波長，其可調的範圍很廣，涵蓋了整個可見光區及部分的紫外光，這也使得 III-V 族半導體為什麼會成為今日最有發展潛力的光電半導體材料的原因之一。

氮化物光電半導體發展當中，以立方晶系的 zincblende 結構與六方晶系的 wurtzite 結構，為最常使用的兩種晶體結構。本文只針對 zincblende 結構的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 來做探討，如圖 3.5 所示^[16]。

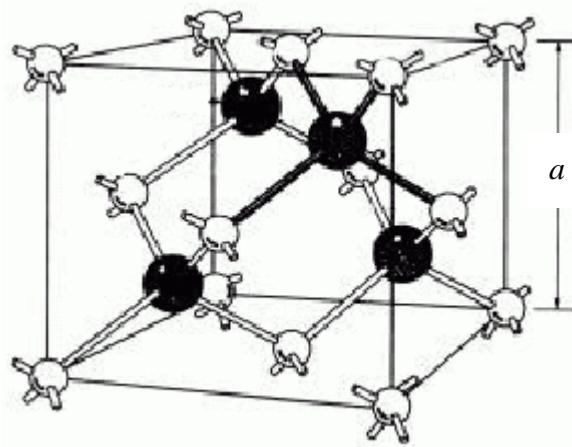


圖 3.5：立方晶系的 zincblende 結構圖。

因為 III-V 族氮化物剛發展時，有兩大瓶頸：無適合的基板與其匹配以及 p-type 摻雜不易，所以發展腳步很緩慢。在 1983 年由 S. Yoshida 等人找到較適合的基板，藍寶石，來成長 III-V 族氮化物。在 1991 年 S. Nakamura 等人先以低溫成長 GaN 在 Sapphire 上，作為一緩衝層 (buffer layer)，然後再以高溫成長 GaN，以此獲得鏡面般平坦的薄膜，還利用高溫退火來活化鎂(Mg)把氫(H)趕走而完成 p-type 的工作。這兩個發展克服了上述兩大問題，使 III-V 族氮化物才得以被廣泛的發展與應用。但 zincblende 結構也不容被忽視的優點，例如以砷化鎵(GaAs)為基板的 zincblende 結構更容易得到平整鏡面，以及 zincblende 結構具有較小的有效質量^[17]，因此能夠獲得較佳的雷射性能輸出，並且可以降低雷射二極體的臨界電流。

3.2.2 模擬結構與參數設定理論

本節使用的模擬軟體 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package 的縮寫), 是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來的一個量子力學方程式。只要給定一個初始的原子排列, CASTEP 便能解出此系統最穩定時(基態)的電子分佈、系統的總能量以及各原子的受力。由於量子力學足以精確的描述原子間的交互作用, CASTEP 便能根據此一受力的情形來移動原子, 進行分子動力學的模擬。

本文以物理基本原理(ab initio)來做理論計算模擬。如同模擬 wurtzite 結構之氮化鎵鎵材料(3.1.2 節)。首先我們會去探討 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 為 zincblende 結構的晶格常數與 Al 濃度 x 之間的關係。我們覺得用兩個二元氮化物的晶格常數去線性組合表示三元氮化物的晶格常數, 也就是遵守 Vegard's law 是不適當的。我們用最低能量法定量的計算出三元 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的晶格常數與 x 之間是一個非線性比例關係, 同時我們也會提出線性與非線性比例關係間的偏異(deviation)。再來我們會使用前述計算所得到的晶格常數值來模擬在不同 Al 成分濃度下 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構、能帶間隙、以及能帶間隙的彎曲係數, 然後去探討晶格常數與 x 之間線性與非線性比例關係間的偏異, 對能帶間隙與彎曲係數的影響。

本文的計算理論架構, 是以電子密度泛函數理論(density functional theory, DFT)為基礎的 Kohn-Sham 構式 (formation)為根據。電子交換 -

相干位能(exchange-correlation potential)以區域電子密度近似(local density approximation, LDA)來處理,而所有電子所產生的庫倫位能以最佳化非區域虛位能(optimized nonlocal pseudopotential)之 ultrasoft scheme 來處理,其中 Al ($3s^23p^1$)、 Ga ($3d^{10}4s^24p^1$)、 及 N ($2s^22p^3$)被當作價電子來處理。在電子數守恆的前提下,虛位能所對應的虛波函數(pseudo-wave function)必須與截止能量(cutoff energy)以 Kohn-Sham 構式展開的平面波函數吻合。高的截止能量雖然可以得到高的精準度,但是相對就要付出較多的時間,截止能量是使用特殊的 k 點採樣來進行布里淵區(Brillouin zone)的積分。本文在布里淵區的能量計算使用等間隔的 Monkhorst-Pack scheme 的 k 點積分。理論的計算使用「國家高速網路與計算中心」所提供的 CASTEP 模擬軟體。

3.2.3 模擬結果與分析

三元半導體的組成濃度對於其特性分析上是很重要的因素,因為隨著三元半導體的組成濃度的不同,不僅該合金的物理特性會有差異,而且該三元半導體磊晶時與基板或其他薄膜的晶格匹配的問題息息相關。在模擬的設定上,由於 zincblende 結構屬於等軸晶系($a = b = c$),其鍵角皆為 90° 。三元氮化物的晶格常數與成份濃度之間的關係時常被假設成線性比例關係,也就是遵守 Vegard's law,則 $Al_xGa_{1-x}N$ 的晶格常數如下式所示:

$$a(x) = x \cdot a_{AlN} + (1-x) \cdot a_{GaN} \quad (4)$$

其中 a_{AlN} 為二元半導體 AlN 的晶格常數， a_{GaN} 為 GaN 的晶格常數。但我們覺得公式(4)無法正確的表示該三元 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數。

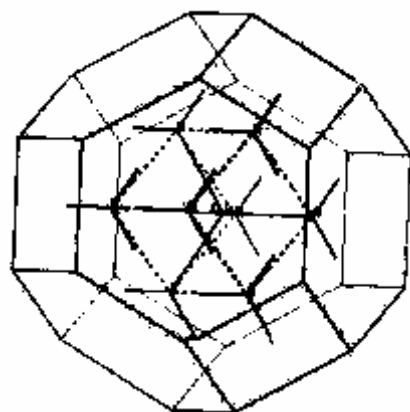


圖 3.6：Zincblende 結構 AlN 晶體結構圖。

圖 3.6 為 zincblende 結構 AlN 的晶體結構圖，其虛線所構成的結構為 AlN 晶體，而實線所圍成之區域為布里淵區(Brillouin zone)。因為三元氮化物的晶格常數是由兩個二元氮化物的晶格常數去組合表示，所以我們先就兩個二元氮化物的晶格常數來做一個探討。首先，我們使用最低能量法來計算基態 zincblende 結構 GaN 與 AlN 的晶格常數 a ，而所得之值分別為 $a_{\text{GaN}} = 4.463 \text{ \AA}$ 與 $a_{\text{AlN}} = 4.312 \text{ \AA}$ ，我們分別跟其他學者的理論值與實驗值做比較，如表 3.5 與表 3.6 所示。

表 3.5: 最低能量法求得 zincblende 結構 GaN 的晶格常數 a 值與其他學者比較。

GaN		
Method	a (Å)	Error (%)
This work	4.463	-
FLMTO ^[18]	4.46	-0.07
FLMTO ^[19]	4.464	0.02
PWPP ^{[20], [21]}	4.46	-0.07
LMTO-ASA ^[22]	4.43	-0.74
Experiment	4.5 ^[23]	0.82

由表 3.5 可以看出，我們利用最低能量法求得的 GaN 晶格常數 a 值與其他學者所求出之理論值比較，最大誤差值為-0.74%，最小誤差值可以達到 0.02%，與實驗值比較，誤差值為 0.82%，其絕對誤差值皆在 1%以下，所以我們所模擬的值可信度滿高的。由表 3.6 得知，與其他學者的理論值比較，雖然誤差值比 GaN 的誤差值略大，但誤差值也約在 1%以下。但跟實驗值比較誤差值大一些，約為 1.55%。這是因為鋁原子比鎵原子小，原子與原子間的距離較小，原子與原子間的作用力較大。使用最低能量法是使得系統的電子分佈、系統的總能量以及各原子的受力達到最穩定的狀態，當達某一容許晶格常數的調變範圍內，晶格常數愈大，原子間的交互作用會愈小，所以 AlN 晶格常數 a 的誤差值會略大 GaN 晶格常數 a 的誤差值。

表 3.6 : 最低能量法求得 zincblende 結構 AlN 的晶格常數 a 值與其他學者比較。

AlN		
Method	a (Å)	Error (%)
This work	4.312	-
FLMTO [18]	4.32	0.19
FLMTO [19]	4.345	0.76
PWPP [20,21]	4.34	0.65
LMTO-ASA [22]	4.36	1.10
Experiment	4.38 [24]	1.55

再來，我們去計算基態 zincblende 結構的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數，並且去探討 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數與鋁濃度 x 之間的關係。我們模擬所使用的鋁濃度分別為 0、0.25、0.5、0.75、和 1。圖 3.7 是由最低能量法所

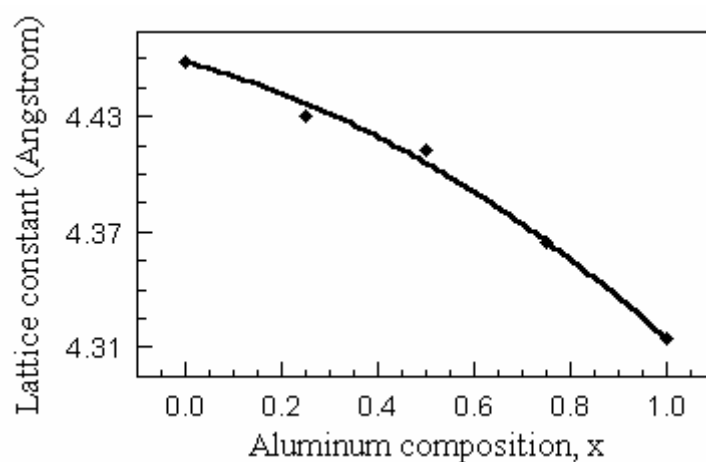


圖 3.7 : Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數對鋁濃度之關係圖。

求得，為 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數對鋁濃度的關係圖。根據模擬結果，我們發現晶格常數隨著鋁濃度增加而減少，這是因為鋁原子比鎵原子小，所以當鋁濃度增加時，其晶格常數會隨之變小。圖 3.7 顯示，我們所計算出來的晶格常數與鋁濃度是呈非線性關係。為了更進一步分析銦成份濃度與晶格常數的變化趨勢，我們在公式(4)當中另外再加上一個二次方的修正項，並且以 $-\delta_a \cdot x \cdot (1-x)$ 表示，其中 δ_a 稱為晶格常數的偏異係數，如公式(5)所示：

$$a(x) = x \cdot a_{\text{AlN}} + (1-x) \cdot a_{\text{GaN}} - \delta_a \cdot x \cdot (1-x) \quad (5)$$

公式(5)表示在不同的鋁濃度下的晶格常數 a ，而 δ_a 的絕對值越大表示偏離 Vegard's law 越厲害。我們利用公式(5)來對所求出的晶格常數值做迴歸分析，圖 3.7 所示，晶格常數 a 其偏異係數為 $-0.082 \pm 0.014 \text{ \AA}$ ，負的偏異係數值表示由最低能量法求得的晶格常數比遵守 Vegard's law 所計算的值大。表 3.7 是 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同鋁濃度下，linear 和 nonlinear 的晶格常數 a 。由表 3.7 可以得知，在不同鋁濃度下，nonlinear 的晶格常數 a 都比 linear 大，而 nonlinear 晶格常數 a 對 linear 的晶格常數 a 變化百分比範圍由 0.35% 到 0.47%。在鋁濃度或鎵濃度較高時，nonlinear 晶格常數 a 對 linear 的晶格常數 a 的變化百分比較小；而鋁濃度與鎵濃度相當時，nonlinear 晶格常數 a 對 linear 的晶格常數 a 的變化百分比較大。這是因為要改變濃度較高的材料的晶格常數值較不容易，所以濃

度較高的材料會主宰晶格常數的大小，因此晶格常數的變化程度較小。而當兩材料的濃度差不多時，則彼此互不相讓占不到便宜，兩者材料相互拉扯，導致晶格常數的變化程度較大。

表 3.7: Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 的晶格常數 a 。

Lattice constant a of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Aluminum composition, x				
		0	0.25	0.5	0.75	1
Lattice constant (\AA)	Linear	4.463	4.425	4.387	4.349	4.312
	Nonlinear	4.463	4.441	4.408	4.365	4.312
(N-L)/L (%)		-	0.35	0.47	0.36	-

接著我們來探討 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構，圖 3.8 是 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構圖。(a) GaN, (b) $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$, (c) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, (d) $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$, (e) AlN。在 G () 點時，導電帶(conduction band)最低點和價電帶(valance band)最高點稱為直接能隙(direct band gap energy)，任意位置(除了 G 點)導電帶最低點與 G 點價電帶最高點的差值稱為間接能隙(indirect band gap energy)。從圖 3.8 (a)可以看出，GaN 的直接能隙值比間接能隙值小，因此，zincblende 結構的 GaN 是屬於直接能隙的材料。由圖 3.8 (e)得知，zincblende 結構的 AlN 是屬於間接能隙的材料，因為間接能隙值小於直接能隙值。

因為三元氮化物 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 是由兩個二元氮化物 GaN 與 AlN 來化合而成，從模擬結果顯示，zincblende 結構的 GaN 是直接能隙材料，

zincblende 結構的 AlN 是間接能隙材料，所以 zincblende 結構的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 兼具直接能隙和間接能隙的性質。這表示 zincblende 結構的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 當 Al 濃度達到某一值(轉換點)時，直接能隙與間接能隙會相等，也就是說在 G ()點和某點的導電帶能隙值會相同。由此可知，當 Al 濃度小於轉換點時， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 是屬於直接能隙材料，當 Al 濃度高於轉換點時， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 會轉變成間接能隙材料。由圖 3.8 可以看出，隨著 Al 濃度變大時，直接能隙有逐漸變大的情形，但間接能隙的變化不大，所以當 Al 濃度到某一值時，間接能隙會小於直接能隙。圖 3.8 (b) 顯示，在 G 點時導電帶與價電帶之間有最小的能帶間隙，因此 zincblende 結構 $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 是屬於直接能隙材料。當 Al 濃度與 Ga 濃度相等時，間接能隙還略大於直接能隙，此刻 zincblende 結構 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 仍屬於直接能隙材料，可以由圖 3.8 (c)得知。我們由圖 3.8 (d)可以發現，間接能隙已經小於直接能隙，所以 zincblende 結構 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 是屬於間接能隙材料。

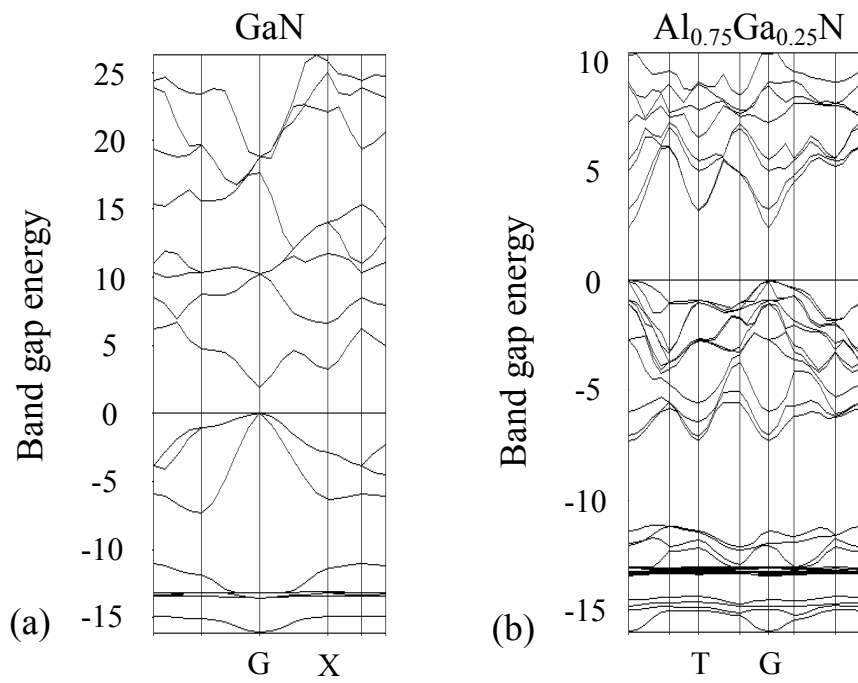


圖 3.8 : Zincblend 結構 $Al_xGa_{1-x}N$ 的能帶結構圖。

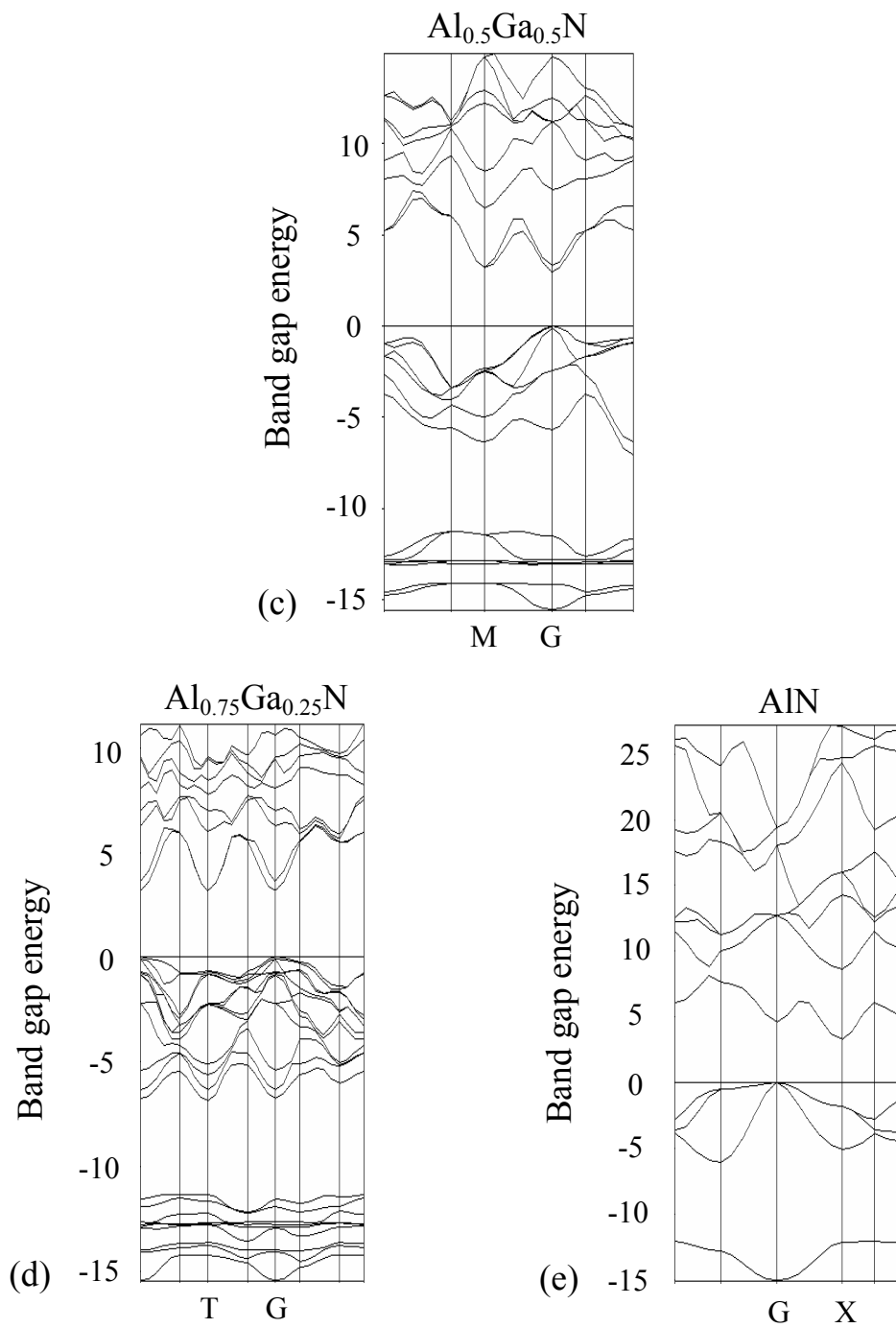


圖 3.8 : Znblend 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構圖。

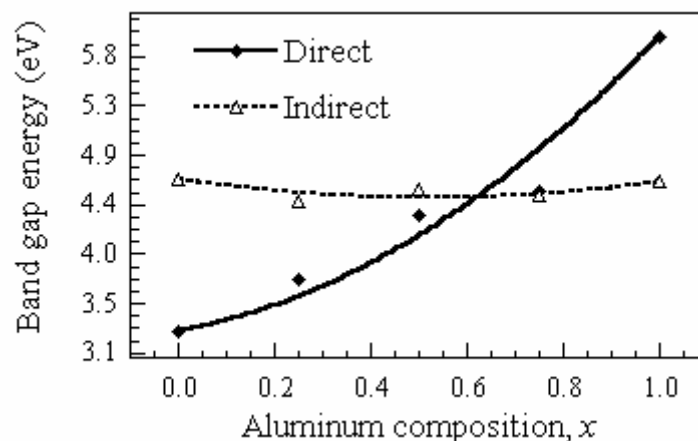


圖 3.9 : Znblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接和間接能隙與鋁濃度之關係圖。

圖 3.9 為 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙和間接能隙與鋁濃度之關係圖,此為最低能量法所求得之晶格常數再去計算 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙。根據模擬結果,我們發現 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的直接能隙隨著鋁濃度增加而變大,但間接能隙的變化不大。表 3.8 為 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 直接能隙。在此研究中, GaN 與 AlN 的直接能隙分別取 3.3 eV 與 5.94 eV [25]。Nonlinear 的直接能隙與 linear 的直接能隙皆隨著鋁濃度增加而變大,這是因為鋁原子比鎵原子大,原子與原子之間的距離較大,作用力較小,所以鋁濃度增加時能帶間隙會變大。在不同的鋁濃度下, nonlinear 的直接能隙略小於 linear 的直接能隙。對於 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之間接能隙情形,可以由表 3.9 得知, AlN 的間接能隙 4.633 eV 與 N. E. Christensen 等人所得到的值 4.9 eV 滿接近的 [22]。在不同的鋁濃度下,間接能隙的變化皆不大,間接能隙約維持在 4.56 eV 左右,而 nonlinear

表 3.8 : Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 直接能隙。

Direct band gap energy of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Aluminum composition, x				
		0	0.25	0.5	0.75	1
Band gap energy (eV)	Linear	3.3	3.670	4.233	4.990	5.94
	Nonlinear	3.3	3.611	4.155	4.931	5.94
(N-L)/L (%)		-	-1.60	-1.85	-1.18	-

表 3.9 : Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 間接能隙。

Indirect band gap energy of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Aluminum composition, x				
		0	0.25	0.5	0.75	1
Band gap energy (eV)	Linear	4.658	4.568	4.534	4.556	4.633
	Nonlinear	4.658	4.536	4.492	4.524	4.633
(N-L)/L (%)		-	-0.69	-0.94	-0.70	-

表 3.10: Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之 linear 與 nonlinear 單位晶格體積

Volume of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$		Aluminum composition, x				
		0	0.25	0.5	0.75	1
Volume (\AA^3)	Linear	88.9	86.7	84.5	82.3	80.1
	Nonlinear	88.9	87.6	85.6	83.2	80.1
(N-L)/L (%)		-	1.05	1.42	1.07	-

的間接能隙還是一樣略小於 linear 的間接能隙，這是因為由最低能量法求得之晶格常數 a 值大於遵守 Vegard's law 所得之晶格常數 a 值，所以原子間的距離變大、交互作用力變小。而且就單位晶格體積而言，體積是變大的。由表 3.10 可以得知，所以能帶間隙會小於 Vegard's law 所得的能帶間隙，因此單位晶格體積的大小會影響能帶間隙的大小。圖 3.9 可以看出， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與鋁濃度 x 之間並不是線性關係，因此，將 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙， $E_g(x)$ ，以下式表示：

$$E_g(x) = x \cdot E_{g, \text{AlN}} + (1-x) \cdot E_{g, \text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (6)$$

其中， $E_{g, \text{AlN}}$ 為 AlN 的能帶間隙， $E_{g, \text{GaN}}$ 為 GaN 的能帶間隙， b 為彎曲係數。我們將圖 3.9 的結果以公式(6)做最佳迴歸分析，可以得到 zincblende 結構的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙之 b 值為 1.860 ± 0.617 eV，而間接能隙 b 值為 0.616 ± 0.158 eV，遵守 Vegard's law 所得到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙 b 值為 1.547 ± 0.706 eV，間接能隙 b 值為 0.446 ± 0.086 eV。我們由所求出之 b 值可以得知，由最低能量法所得 b 值較大，對於公式(6)而言 $E_g(x)$ 會較小，這與之前的分析結果是一致的。直接能隙與間接能隙的轉換點在鋁濃度為 0.622，此時能帶間隙值為 4.50 eV。Zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的彎曲係數在學術界上，大家的認知並沒有一致。有些人認為 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙彎曲係數幾乎為零，有些人認為 b 值應該小於 1^[26-32] 甚至為負值 其中某研究群得到的直接能隙 b 值為 0.53 eV，

但是他們所得到的間接能隙 b 值卻是 -0.1 eV [26]；而 W. J. Fan 等人得到間接能隙的 b 值為 0.61 eV [31]。此外，也有人認為直接能隙和間接能隙的 b 值都是負值 [32]。雖然我們所模擬出的 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙之 b 值較大，但間接能隙 b 值 $0.616 \pm 0.158 \text{ eV}$ 與 W. J. Fan 等人得到的 b 值 0.61 eV 相當吻合。而我們所求的轉換點鋁濃度為 0.622 與 W. J. Fan 等人，所得到鋁濃度為 0.52 、能帶間隙值為 4.700 eV [31] 以及 S. K. Pugh 等人，所得到鋁濃度為 0.57 、能帶間隙值為 4.787 eV [2]，也都滿接近的，所以我們的所模擬的結果是相當有參考價值的。

3.2.4 結論

本節使用 CASTEP 模擬軟體來探討 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶特性。模擬結果顯示，zincblende 結構的 GaN 二元半導體為直接能隙材料，而 AlN 二元半導體為間接能隙材料。Zincblende 結構的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙之 b 值為 $1.860 \pm 0.617 \text{ eV}$ ，而間接能隙 b 值為 $0.616 \pm 0.158 \text{ eV}$ ，遵守 Vegard's law 所得到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙 b 值為 $1.547 \pm 0.706 \text{ eV}$ ，間接能隙 b 值為 $0.446 \pm 0.086 \text{ eV}$ ，其中間接能隙 b 值與 W. J. Fan 等人得到的 b 值 0.61 eV 相當吻合。而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在 Al 濃度小於 0.622 時為直接能隙材料，Al 濃度大於 0.622 時為間接能隙材。我們所求的轉換點與 W. J. Fan 等人，所得到鋁濃度為 0.52 、能帶間隙值為 4.700 eV 以及 S. K. Pugh 等人，所得到鋁濃度為 0.57 、能帶間隙值為 4.787 eV 蠻接近的。

III-V 族光電半導體的優點是可藉由改變半導體化合物的成份及濃度，而得到各種不同的發光波長，其可調的範圍很廣，涵蓋了整個可見光區及部分的紫外光，這也使得 III-V 族半導體為什麼會成為今日最有發展潛力的光電半導體材料的原因之一。而且因為磊晶技術的進步得以克服兩大瓶頸，所以氮化物自然而然成為光電半導體材料的主流。但是，氮化鋁鎵銻相關的物理尚未完備，還有很大的發展及研究空間，有待大家共同來努力。

參考文獻

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, “InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation-doped strain-layer superlattices,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, pp. L1568–L1571 (1997).
- [2] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, “Small band gap bowing in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 4741–4743 (2002).
- [3] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, “Absorption and emission of hexagonal InN evidence of narrow fundamental band gap,” *Phys. Status Solidi B* **229**, pp. R1–R3 (2002).
- [4] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, “Unusual properties of the fundamental band gap of InN,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 3967–3969 (2002).
- [5] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, “Optical bandgap energy of wurtzite InN,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp.1246–1248 (2002).
- [6] Y. K. Kuo, W. W. Lin, and J. Lin, “Band-gap bowing parameter of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ derived from theoretical simulation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**,

pp. 3157–3158 (2001).

- [7] 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, “Optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *J. Appl. Phys.* **84**, pp. 4452–4458 (1998).
- [8] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, “Large band gap bowing of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, pp. 2725–2726 (1998).
- [9] M. Ferhat, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Gap bowing and Stokes shift in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: First-principles studies,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 1394–1396 (2002).
- [10] Y. K. Kuo, and W. W. Lin, “Band-gap bowing parameter of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ derived from theoretical simulation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, pp. 73–74 (2002).
- [11] Y. K. Kuo, and W. W. Lin, “Band-gap bowing parameter of the $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ derived from theoretical simulation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, pp. 5557–5558 (2002).
- [12] W. W. Lin, Y. K. Kuo, and B. T. Liou, “Band-gap bowing parameters of the zincblende ternary III-nitrides derived from theoretical simulation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, pp. 113–114 (2004).
- [13] W. Kohn, and L. J. Sham, “Self-consistent equation including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev. A* **140**, pp. A1133–A1138 (1965).
- [14] J. Furthmüller, P. Käckell, and F. Bechstedt, “Extreme softening of

- Vanderbilt pseudopotentials: General rules and case studies of first-row and d-electron elements,” *Phys. Rev. B* **61**, pp. 4576–4587 (2000).
- [15] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B* **13**, pp. 5188-5192 (1976).
- [16] T. Ito, “Simple Criterion for Wurtzite-Zinc-Blende Polytypism in Semiconductors,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, pp. L1217–L1220 (1998).
- [17] S. H. Park, and S.L. Chuang, “Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects,” *J. Appl. Phys.* **87**, pp. 353–364 (2000).
- [18] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, “Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN,” *Phys. Rev. B* **53**, pp. 16310–16326 (1996).
- [19] M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A. B. Chen, “Theory of AlN, GaN, InN and their alloys,” *J. Cryst. Growth* **178**, pp. 8–31 (1997).
- [20] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium $3d$ electron in GaN using the plane-wave pseudopotential method,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 2159–2165 (1994).
- [21] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN,” *Phys. Rev. B* **51**, pp. 7866–7869 (1995).
- [22] N. E. Christensen and I. Gorczyca, “Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 4397–4415 (1994).

- [23] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, “Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon,” *J. Appl. Phys.* **71**, pp. 4933–4943 (1992).
- [24] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman, and J. E. Sundgren, “Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction,” *Appl. Phys. Lett.* **60**, pp. 2491–2493 (1992).
- [25] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa, and J. R. Leite, “Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds,” *Phys. Rev. B* **63**, pp. 165210-1–165210-10 (2001)
- [26] A. F. Wright, and J. S. Nelson, “Bowling parameters for zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$,” *Appl. Phys. Lett.* **66**, pp. 3051–3053 (1995).
- [27] A. Nakadaira, and H. Tanaka, “Metalorganic vapor-phase epitaxy of cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy on a GaAs (100) substrate,” *Appl. Phys. Lett.* **70**, pp. 2720–2722 (1997).
- [28] M. A. Khan, R. A. Skogman, R. G. Schulze, and M. Gershenson, “Properties and ion implantation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial single crystal films prepared by low pressure metalorganic chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.* **43**, pp. 492–494 (1983).
- [29] M. R. H. Khan, Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki, and I. Akasaki, “Edge emission of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” *Solid State Commun.* **60**, pp. 509–512

(1986).

- [30] Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatu, N. Sawaki, and I. Akasaki, “Energy band-gap bowing parameter in an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy,” *J Appl. Phys.* **61**, pp. 4540–4543 (1987).
- [31] W. J. Fan, M. F. Li, T. C. Chong, and J. B. Xia, “Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$,” *J. Appl. Phys.* **79**, pp. 188–194 (1996).
- [32] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, “Electronic structure and equilibrium properties of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys,” *Phys. Rev. B* **48**, pp. 17841–17847 (1993).

第四章 結論

就三五族量子井雷射結構而言，BOR 在設計及分析雷射元件的特性上，是一個很重要的參數。在氮化銦鎵量子井雷射結構的發展過程中，不同的 BOR 陸續被提出與引用，比值大於 1.0 是最近三年來被多數人認同的結論。本文首先對氮化銦鎵的 BOR 做詳細的文獻回顧，接著以早期最常被使用的 BOR 為 $3/7$ 與最近被多數人認同的 BOR 為 $7/3$ ，來探討不同的 band-offset ratio 對分析藍紫光氮化銦鎵量子井雷射特性的影響，並且將模擬結果與其他學者的實驗結果進行比較分析。我們並且進一步歸納出藍紫光氮化銦鎵量子井雷射在不同發光波長下，如何設計最佳的量子井個數而有最低的臨界電流的法則。

我們得到的結論如下：(1)氮化銦鎵多量子井雷射結構在藍光(長波長)時，BOR 為 $7/3$ 時的電子濃度分佈不均勻，而 BOR 為 $3/7$ 時的電洞濃度分佈極不均勻；(2)氮化銦鎵多量子井雷射結構在紫光(短波長)時，BOR 為 $3/7$ 或 BOR 為 $7/3$ 時，電子及電洞濃度分佈都比在藍光(長波長)時均勻；(3)藍光(長波長)的雷射效能以單量子井結構較佳，而紫光(短波長)的雷射效能以多量子井結構較佳，在多量子井結構中大部分情況是以雙量子井結構為佳；(4)在單量子井與雙量子井結構的最佳量子井個數設計，當 BOR 為 $3/7$ 時，如果波長小於 426 nm，雙量子井雷射結構的臨界電流比單量子井雷射結構低；當波長大於 426 nm 時，單量子井雷射結構的臨界電流比雙量子井雷射結構低；(5)當 BOR 為 $7/3$ 時，

如果波長小於 450 nm，雙量子井雷射結構的臨界電流比單量子井雷射結構低；當波長大於 450 nm 時，單量子井雷射結構的臨界電流比雙量子井雷射結構低。

此外，我使用 CASTEP 模擬軟體來模擬具 wurtzite 結構之 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶結構特性。模擬結果顯示，使用最低能量法所得之晶格常數 a 大於由 Vegard's law 所得之 a 值，偏異係數是 $0.046 \pm 0.011 \text{ \AA}$ ；而使用最低能量法所得之晶格常數 c 小於由 Vegard's law 所得之 c 值，偏異係數是 $-0.117 \pm 0.026 \text{ \AA}$ 。利用最低能量法所得之 b 值為 $1.780 \pm 0.076 \text{ eV}$ ，而利用 Vegard's law 所得之 b 值為 $1.915 \pm 0.067 \text{ eV}$ 。本文模擬所得的彎曲係數，與最近 Wu 等人由實驗所得的結果是相當吻合的。

同樣我也使用 CASTEP 模擬軟體來 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶特性。模擬結果顯示，zincblende 結構的 GaN 二元半導體為直接能隙材料，而 AlN 二元半導體為間接能隙材料。Zincblende 結構的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙之 b 值為 $1.860 \pm 0.617 \text{ eV}$ ，而間接能隙 b 值為 $0.616 \pm 0.158 \text{ eV}$ ，遵守 Vegard's law 所得到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 直接能隙 b 值為 $1.547 \pm 0.706 \text{ eV}$ ，間接能隙 b 值為 $0.446 \pm 0.086 \text{ eV}$ ，其中間接能隙 b 值與 W. J. Fan 等人得到的 b 值 0.61 eV 相當吻合。而 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在 Al 濃度小於 0.622 時為直接能隙材料，Al 濃度大於 0.622 時為間接能隙材料。我們所求得的轉換點與 W. J. Fan 等人所得到鋁濃度為 0.52、能帶間隙值為 4.700 eV ，以及 S. K. Pugh 等人所得到鋁濃度為 0.57、能帶間隙值為 4.787 eV 相當接近。

III-V 族光電半導體的優點是可藉由改變半導體化合物的成份及濃度，而得到各種不同的發光波長，其可調的範圍很廣，涵蓋了整個可見光區及部分的紫外光，這也使得 III-V 族半導體為什麼會成為今日最有發展潛力的光電半導體材料的原因之一。而且，因為磊晶技術的進步得以克服基板以及 p-type 摻雜兩大瓶頸，所以氮化物自然而然成為光電半導體材料的主流。但是，氮化鋁鎵銻相關的物理尚未完備，還有很大的發展及研究空間，有待大家共同來努力。

附錄 A 論文發表清單

A.1、SCI 認定英文雜誌論文：5 篇（1 篇已發表、4 篇即將投稿）

- (1) Yen-Kuang Kuo, Bo-Ting Liou, Mei-Ling Chen, Sheng-Horng Yen, and **Cheng-Yang Lin**, 2004, “Effect of band-offset ratio on analysis of violet-blue InGaN laser characteristics,” Optics Communications **231**, pp. 395-402. (SCI, EI)
- (2) Bo-Ting Liou, **Cheng-Yang Lin**, Sheng-Horng Yen, and Yen-Kuang Kuo, “Vegard’s law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” to be submitted.
- (3) Bo-Ting Liou, **Cheng-Yang Lin**, and Yen-Kuang Kuo, “Vegard’s law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” to be submitted.
- (4) Yen-Kuang Kuo, Bo-Ting Liou, Sheng-Horng Yen, and **Cheng-Yang Lin**, “Analysis of 460-nm InGaN quantum-well lasers”, to be submitted.
- (5) Bo-Ting Liou, Sheng-Horng Yen, **Cheng-Yang Lin**, and Yen-Kuang Kuo, “Analysis of 405-nm InGaN quantum-well lasers,” to be submitted.

A.2、中文雜誌論文：1 篇（已發表）

- (1) 顏勝宏 **林正洋** 陳美玲 劉柏挺 郭艷光, 2003 年 10 月, “Band-offset

ratio 對分析藍紫光氮化銦鎵量子井雷射特性之影響,” 物理雙月刊, 第 25 卷, 第 5 期, 第 740 至 752 頁.

A.3、研討會論文：5 篇（已發表）

- (1) **Cheng-Yang Lin**, Sheng-Horng Yen, Bo-Ting Liou, and Yen-Kuang Kuo, “Effect of band-offset ratio on analysis of 405-nm InGaN laser characteristics,” 2004 年中華民國物理年會, paper PD-27.
- (2) 劉柏挺、**林正洋**、顏勝宏、張永政、郭艷光, “Vegard's law 的偏異對 Wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能隙與彎曲係數的影響,” 2003 年台灣光電科技研討會, paper FA3-8, OPT'03 Proceedings II, pp. 66-68.
- (3) 顏勝宏、**林正洋**、何依萍、陳美玲、郭艷光、劉柏挺, “藍紫光氮化銦鎵量子井雷射特性之模擬與分析,” 2003 年台灣光電科技研討會, paper FA3-6, OPT'03 Proceedings II, pp. 60-62.
- (4) Man-Lin Tu, Sheng-Horng Yen, **Cheng-Yang Lin**, Han-Yi Chu, and Yen-Kuang Kuo, “Numerical study on the optical properties of a 655-nm AlGaInP vertical-cavity surface-emitting laser for PMMA-d8 optical fiber communication,” 2003 年中華民國物理年會, paper PD28.
- (5) 顏勝宏、林文偉、**林正洋**、朱漢義、郭艷光、劉柏挺, “應力對 zinc-blende 氮化鋁銦 bowing parameter 的影響,” 2002 年台灣光電科技研討會, paper PA-31, OPT'02 Proceedings III, pp. 91-93.