

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

三五族氮化物能帶結構與藍紫光氮化鎵雷射特性之  
研究

Investigation on Band Structures of III-V Nitrides and  
Characteristics of Blue-Violet InGaN Lasers

研究生：顏勝宏撰

中華民國九十三年

國立彰化師範大學物理研究所

碩士論文

研究生：顏勝宏

三五族氮化物能帶結構與藍紫光氮化鎵雷射特性之  
研究

Investigation on Band Structures of III-V Nitrides and  
Characteristics of Blue-Violet InGaN Lasers

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

## 誌 謝

我能夠在就讀碩士期間完成我的碩士論文要感謝許多人的幫忙與協助。首先感謝郭艷光教授在就讀碩士期間給予我的教導，除了專業上的訓練之外，老師在待人處世的態度也有許多值得我學習的地方。在這兩年的時間，我覺得自己成長了許多也學到了許多，同時更深刻的體會到自己不足的地方更多。因此在我下一階段的博士生生涯我將以更認真的態度跟隨老師繼續學習，以期能加強自己不足之處。

感謝修平技術學院劉柏挺教授在研究方面給予我的指導，讓我能夠對於研究方法及研究內容有更深入的認知。除了研究之外，劉柏挺教授對於各方面的知識都相當廣泛，尤其是他對於新事物喜歡自己動手嘗試的精神更是值得學習。另外，感謝黃滿芳教授在論文口試時所給予我的指導以及提供論文修改的建議，讓我的論文能更加完善；也感謝陳美玲老師一年來所給我的指導。

同時要感謝實驗室的學長姐：誌原、文偉、郁妮、詒安、志康，由於學長姐在研究與課業上的表現都相當優異，因此在研究與課業上都給予我許多的指導，讓我可以很快的進入狀況。還有要感謝正洋、孟倫、育驊、漢義，這兩年在研究上的合作以及一起聊天、打球、修課的陪伴。很開心能跟你們待在同一個實驗室。當然，我也很感謝實驗室的學弟妹在各方面的協助，也要謝謝榮銓學長對於我的疑問都能耐心的指導。

最後感謝我的家人對於我的支持，他們是我可以安心唸書並完成我的學位的最大支柱，雖然不常在家陪伴我的家人，但是他們總是給我最大的支持，真的很感謝他們。還要感謝彩華的陪伴，和妳相處的這段時間真的很開心，我們互相支持打氣、彼此照顧，也因為有妳，我的生活才會這麼豐富。真的很感謝所有給予我幫助的人，謝謝大家。

# 目 錄

目錄 .....	I
中文摘要 .....	IV
英文摘要 .....	VI
圖表索引 .....	VIII
第一章 - 氮化物之應用與結構特性簡介 .....	1
1.1 - 氮化物之應用.....	2
1.1.1 GaN 有關發光及雷射二極體之發展近況 .....	2
1.1.2 藍光雷射之特性與問題探討 .....	5
1.1.3 下一代 DVD 及白光 LED 的發展現況 .....	9
1.2 Wurtzite 與 Zincblende 結構特性簡介 .....	13
1.2.1 Wurtzite 結構 .....	13
1.2.2 Zincblende 結構 .....	15
參考文獻 .....	17
第二章 Wurtzite 結構之氮化鋁鎵銻晶格常數與能帶特性 .....	18

2.1	CASTEP 模擬軟體簡介 .....	19
2.2	氮化鋁鎵之晶格常數與能帶特性 .....	21
2.2.1	結果與討論 .....	22
2.2.2	結論 .....	32
2.3	氮化鋁銦之晶格常數與能帶特性 .....	32
2.3.1	結果與討論 .....	33
2.3.2	結論 .....	43
2.4	氮化銦鎵之晶格常數與能帶特性 .....	43
2.4.1	結果與討論 .....	44
2.4.2	結論 .....	54
2.5	結論 .....	54
	參考文獻 .....	56
第三章	Zincblende 結構之氮化銦鎵晶格常數與能帶特性 .....	64
3.1	結果與討論 .....	64
3.2	結論與未來展望 .....	73
	參考文獻 .....	76

第四章	藍紫光氮化銦鎵雷射特性之探討 .....	79
4.1	LASTIP 模擬軟體之簡介 .....	79
4.2	Band-offset ratio 對分析藍紫光雷射性能之影響 ..	83
4.2.1	前言 .....	83
4.2.2	模擬結構與參數設定 .....	84
4.2.3	模擬結果與分析討論 .....	87
4.2.3.1	電子溢流現象 .....	87
4.2.3.2	受激再結合速率之分析 .....	89
4.2.3.3	雷射效能之探討 .....	93
4.2.4	結論與未來展望 .....	96
參考文獻	.....	98
第五章	結論 .....	104
附錄一	已發表之相關論文 .....	107

## 中文摘要

三五族氮化物半導體材料是目前發光元件的主流材料，由於其優異的材料特性，因此被廣泛的應用在全彩顯示器、發光二極體、半導體雷射等方面，特別是最近相當熱門的白光 LED 及下一代 DVD。然而氮化物之材料特性仍然有許多有待研究之處，因此在本論文中我利用理論計算的方法，使用國科會高速電腦中心的 CASTEP 模擬軟體來分析其材料特性，希望能夠提供給長晶者作為參考之用。除了結構特性之外，我亦搜集最新的氮化物材料參數，使用 LASTIP 模擬軟體來研究藍紫光氮化銦鎵雷射之發光特性，並且分析其發光機制。

在第一章中我首先對影響元件發光性能之因素做簡介，接著對於目前材料的發展現況以及未來的展望做概括性的描述。在這一章的最後介紹 Wurtzite 及 Zincblende 的晶體結構及相關的結構參數，而在之後的章節中即開始進入主要研究內容。

在第二章中，我使用 CASTEP 軟體計算 Wurtzite 結構之 AlGa<sub>N</sub>、AlIn<sub>N</sub>、InGa<sub>N</sub> 之晶格常數與能帶間隙。其中對於 CASTEP 軟體、理論基礎、以及計算結果都有詳細的介紹。第三章則是探討 Zincblende 結構之 InGa<sub>N</sub> 之晶格常數與能帶間隙，由於 Zincblende 結構之 AlIn<sub>N</sub> 及 AlGa<sub>N</sub> 之研究尚未完成，因此在此並沒有一併介紹。



最後在第四章中我研究藍紫光氮化銦鎵量子井雷射在波長為 400–480 nm 之雷射效能，探討 Band-offset ratio 對於分析雷射性能所造成之影響，並與實驗之結果做比對。結果發現，除了實際長晶時造成之結構內部缺陷會影響氮化銦鎵的雷射性能之外，活性層量子井中的載子分佈對於氮化銦鎵的雷射性能而言，也是一項相當重要的因素。希望我的研究，不論是長晶前的結構參數設定，或者長晶後的發光效能分析，都能提供長晶者完整而有系統的參考資訊。

## ABSTRACT

III–V nitride semiconductors are the major materials for optical devices due to their excellent characteristics. They are applied to the full-color display, light emitting diodes and semiconductor lasers extensively, and especially white LED and next-generation DVD. However, the physical and structural properties of the III–V nitrides have not been well developed. There are still some characteristics that need to be further clarified at present. In this thesis, the characteristics of the III–V nitrides are studied numerically with the CASTEP simulation program provided by the National Center for High-Performance Computing. Moreover, the characteristics and light-emission mechanism of the blue-violet InGaN lasers are also investigated. Hopefully, the results of this research could be useful for the real growth process.

In chapter 1, I first introduce the factors that affect the light emission efficiency. Then, the material development status and future prospect are reviewed and described. In the last part of this chapter, the wurtzite and zincblende crystal structures and their related parameters are discussed. After this chapter, the major part of my investigation is provided.

In chapter 2, I calculate the lattice constants and band gap energies of the wurtzite AlGaN, AlInN and InGaN with the CASTEP simulation program. The CASTEP simulation program, the numerical methods used in this study, and the calculated results are described in detail in this chapter.

Similarly, in chapter 3, I study the lattice constants and band gap energies of the zincblende InGaN. Because the investigations of the zincblende AlInN and InGaN have not been completed, I do not include these two semiconductor materials in this thesis.

Finally, in chapter 4, the effect of band-offset ratio on the analysis of the laser performance of blue-violet InGaN multiple quantum-well lasers with a wavelength of 400-480 nm is studied. In the meantime, the results obtained numerically in this work are compared to the experimental results obtained by other researchers. It is noteworthy that, in addition to the internal loss produced during growth process, the uniformity of the carrier distribution in the active region is also an important factor that affects the InGaN laser performance. It is my hope that, for both structure parameters and laser performance, my research would offer systematic and useful information for the crystal growers.

## 圖表索引

圖1.1	ELOG 基板。 .....	5
圖1.2	量子井結構之 XRD 頻譜圖。 .....	8
圖1.3	Hexagonal 之晶體結構與俯視圖。 .....	14
圖1.4	Hexagonal Wurtzite 之晶體結構與其單位晶包。 .....	15
圖1.5	Diamond 與 Zinblende 之晶體結構 .....	16
圖2.1	氮化鋁鎵的(a)晶格常數 $a$ ; (b)晶格常數 $c$ 對鋁濃度的關係圖。 .....	27
圖2.2	$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 之能帶結構圖。 .....	29
圖2.3	(a)線性能帶間隙 ; (b)非線性能帶間隙對氮化鋁鎵的鋁濃度的關係圖。 .....	31
圖2.4	氮化鋁銻的(a)晶格常數 $a$ ; (b)晶格常數 $c$ 對鋁濃度的關係圖。 .....	38
圖2.5	$\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$ 之能帶結構圖。 .....	40
圖2.6	(a)線性能帶間隙 ; (b)非線性能帶間隙對氮化鋁銻的鋁濃度的關係圖。 .....	42
圖2.7	氮化銻鎵的(a)晶格常數 $a$ ; (b)晶格常數 $c$ 對銻濃度的關係圖。 .....	49
圖2.8	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 之能帶結構圖。 .....	51
圖2.9	(a)線性能帶間隙 ; (b)非線性能帶間隙對氮化銻鎵的銻濃度的關係圖。 .....	

關係圖。 .....	53
圖2.10 Wurtzite 結構 AlGaN、AlInN、InGaN 之能帶間隙及發光波長對 濃度關係圖。 .....	55
圖3.1 氮化銦鎵的晶格常數對銦濃度的關係圖 .....	68
圖3.2 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 之能帶結構圖 .....	70
圖3.3 (a)線性能帶間隙；(b)非線性能帶間隙對氮化銦鎵的銦濃度的 關係圖。 .....	72
圖3.4 氮化鋁銦的晶格常數對鋁濃度的關係圖 .....	74
圖3.5 氮化鋁鎵的晶格常數對鋁濃度的關係圖 .....	75
圖4.1 模擬所使用 InGaN 雷射結構圖 .....	85
圖4.2 (a) band-offset ratio 為 3/7、(b) band-offset ratio 為 7/3 時， $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 三量子井結構，氮化鋁鎵阻礙層在不 同鋁濃度的情況下，注入電流與電子溢流的關係 圖 .....	88
圖4.3 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 雙量子井結構，ratio 為 3/7 時的受激 再結合速率圖 .....	89
圖4.4 $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 雙量子井結構，ratio 為 3/7 時的受激 再結合速率圖 .....	90
圖4.5 ratio 為 7/3 時， $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 量子井雷射( $\lambda = 409 \text{ nm}$ ) 不同量子井個數的受激再結合速率圖 .....	91
圖4.6 ratio 為 7/3 時， $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 量子井雷射( $\lambda = 468 \text{ nm}$ )	

	不同量子井個數的受激再結合速率圖。 .....	92
圖4.7	In <sub>0.12</sub> Ga <sub>0.88</sub> N/In <sub>0.02</sub> Ga <sub>0.98</sub> N 量子井雷射( $\lambda = 409 \text{ nm}$ ) , ratio 為 7/3 時不同量子井結構的 L-I 圖 .....	93
圖4.8	單量子井與雙量子井結構在 ratio 為 3/7 時, 臨界電流對發光波 長的關係圖 .....	95
圖4.9	單量子井與雙量子井結構在 ratio 為 7/3 時, 臨界電流對發光波 長的關係圖 .....	96
表1.1	日亞公司有關 GaN 發光二極體的發展史。 .....	3
表1.2	日亞公司有關 GaN 雷射二極體的發展史 .....	4
表1.3	Bluray Disk 與 AOD 之 HD-DVD 規格表。 .....	10
表1.4	日本各廠商所發表之藍光雷射有關產品現況。 .....	11
表1.5	目前較常使用的生產白光 LED 方式 .....	12
表2.1	氮化鋁及氮化鎵在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚 度 .....	23
表2.2	不同計算方法所得之氮化鋁及氮化鎵的晶格常數值 .....	24
表2.3	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 的晶格常數 $a$ 及 $c$ .....	26
表2.4	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 在不同鋁濃度時, $\Gamma$ 點之上價電帶厚度與能帶間隙 值。 .....	30
表2.5	氮化鋁及氮化銮在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚 度 .....	34
表2.6	不同計算方法所得之氮化鋁及氮化銮的晶格常數值 .....	35

表2.7	$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 $a$ 及 $c$ .....	37
表2.8	$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 在不同鋁濃度時， $\Gamma$ 點之上價電帶厚度與能帶間隙值 .....	41
表2.9	氮化銦及氮化鎵在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度 .....	45
表2.10	不同計算方法所得之氮化鎵及氮化銦的晶格常數值 .....	46
表2.11	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 $a$ 及 $c$ .....	48
表2.12	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同銦濃度時， $\Gamma$ 點之上價電帶厚度與能帶間隙值 .....	52
表3.1	氮化銦及氮化鎵在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度 .....	65
表3.2	不同計算方法所得之氮化鎵及氮化銦的晶格常數值 .....	66
表3.3	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 $a$ .....	67
表3.4	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同銦濃度時， $\Gamma$ 點之上價電帶厚度與能帶間隙值 .....	71

## 第一章 – 氮化物之應用與結構特性簡介

在光電領域發展過程中，尋找高效能的發光材料一直是大家努力的目標之一，由於化合物半導體材料本身具有相當多的優點：如發光效率高、操作生命期長、能隙調變範圍大、元件結構小、價格低廉等優點，因此能在許多發光材料中脫穎而出成為最主要的發光材料。其中在藍光至紫光的發光波段更是由 – 氮化物所主宰。 – 氮化物發光材料在藍光至紫光波段(480–400 nm)的應用相當廣泛，如DVD 的雷射讀取頭、紅綠燈的發光光源、手機及音響的顯示面板、甚至是戶外的大型全彩顯示器等等。特別是目前正在積極發展的下一代 DVD 雷射讀取頭及白光 LED 都將使得氮化物的應用及發展大大的提升。本章前半段將對 – 氮化物材料的應用及其發展現況做一個簡介，特別是雷射二極體及發光二極體，在目前及未來會有什麼突破性的應用與發展以及可能遭遇的問題，也會做一個概括性的介紹。

本章的後半段將介紹 – 氮化物的材料結構與其特性，由於結構特性對其發光效能的影響非常大，而長晶時使用的基板的不同將使得氮化物長成不同的晶體結構，不同晶體結構之材料其發光能力差異性相當明顯。因此我針對氮化物的兩大晶體結構：Hexagonal Wurtzite 與 Cubic Zinblende 結構做簡介。



## 1.1 – 氮化物之應用

半導體發光材料的研發過程中，紅黃光發光二極體的發展相當順利，並且都能得到相當高的效能。而藍光發光二極體的發展則是相當的有限，早期所使用的材料有 SiC 及 ZnSe。SiC 為間接能隙材料，因此亮度太低；而 ZnSe 則是操作生命期過短，並不實用。直到 1990 年之後，由於氮化鎵材料的使用才使得藍光的發光材料得以快速發展。

### 1.1.1 GaN 有關發光及雷射二極體之發展近況

早期有關 GaN 材料的研究進度相當遲緩，原因為沒有晶格匹配的基板與 *p*-type 的 GaN 不易長成。直到 1983 年日本的 Yoshida 等人在藍寶石(sapphire)上成長 AlN 緩衝層(buffer layer)，藉此抵銷晶格不匹配所造成的應力作用。於 AlN 之後再長上一層 GaN 時，即得到結晶較佳的結構。自此之後，有關 GaN 相關材料便得以快速發展。然而，不論是發光二極體或雷射二極體，其發展過程中，日本的日亞(Nichia)公司一直大幅度的領先其他團體及機構。因此，在此我將簡介日亞公司在發光二極體及雷射二極體的發展史及現況。

除了 Yoshida 之外，1991 年日亞公司研究員 Nakamura 使用非晶系的 GaN 以低溫長成緩衝層，並於其上以高溫成長 GaN 亦得到高品質的薄膜。後來 Nakamura 發現，使用 700 的熱退火方式可以使得 Mg-H 中的 H 原子分離，而 Mg 原子可以被大量的活化而得到低電阻的 *p*-type GaN。基於以上兩項技術，日亞公司成功發展出長生命期及高效率的

發光二極體。表 1.1 [1]為日亞公司有關 GaN 發光二極體的發展史，由表中可以看出，1991 年之後所發展出之發光二極體其亮度及效率都有長足的進步。

表 1.1、日亞公司有關 GaN 發光二極體的發展史。

日期	波長 (nm)	結構	功率(mw) (20 mA)	光度 (mcd)
Dec. 1991	430	p-GaN/n-GaN	0.04	80
Jan. 1993	440	p-GaN/Si-InGaN/n-GaN	0.125	
Jan. 1994	380	p-AlGaN/Si-InGaN/n-AlGaN	1	
Mar. 1994	450	p-AlGaN/Zn-InGaN/n-AlGaN	1.5	1200
Dec. 1994	500	p-AlGaN/Zn-Si-InGaN/n-AlGaN		2000
May. 1995	500	p-AlGaN/Zn-Si-InGaN/n-AlGaN	3	2000
July. 1995	450		4	
	525	p-AlGaN/SQW/n-AlGaN	1	4000
	590		0.5	
Sep. 1995	405	p-AlGaN/SQW/n-AlGaN	5.6	
	450		4.8	
Oct. 1995	450	p-AlGaN/SQW/n-GaN	5	2500
	520		3	12000

另外，有關日亞公司在氮化銦鎵雷射二極體的發展史如表 1.2 所示 [1]。由表可知，雖然 AlN 緩衝層以及熱退火的方式使得發光二極體的效能大大提升，就雷射而言其生命期還不足以商業化。

表 1.2、日亞公司有關 GaN 雷射二極體的發展史。

日期	波長 (nm)	寬×長(μm)	$I_{th}$ (mA)	功率 (mW)	鏡面 製造	壽命
Jan. 1996	417	30×1500	4	215	蝕刻	
Feb. 1996	415.6	20×1200	9.6	76	劈開	
Apr. 1996	410	20×500	8	44	拋光	
June 1996	419	10×500	13	33	拋光	
Sep. 1996	411.3	10×60(脊狀)	3	35	劈開	
(以上為脈衝電流，以下為連續波電流)						
Dec. 1996	400	2×700(脊狀)	9	5	蝕刻	1 秒
Feb. 1997	400.23	4×300(脊狀)	7	5	蝕刻	20-40 分
Feb. 1997	405.83	4×550(脊狀)	3.6	1.5	蝕刻	27 小時

直到 1997 年，日亞公司提出 Epitaxial Laterally Overgrown GaN (ELOG) 基板配合 AlGaIn/GaN Modulation-Doped Strained-Layer Superlattice (MD-SLS) 披覆層的結構，使得雷射壽命提高至一萬小時 [2]。ELOG 基板如圖 1.1 所示 [1]，其做法是先在 Sapphire 基板上先長一層 GaN，接著在 GaN 上埋入 SiO<sub>2</sub>，而 SiO<sub>2</sub> 能夠使得結構缺陷往 SiO<sub>2</sub> 的垂直方向集中，因此若將雷射結構長在 SiO<sub>2</sub> 之間的區域將可使得缺陷密度降到最低。

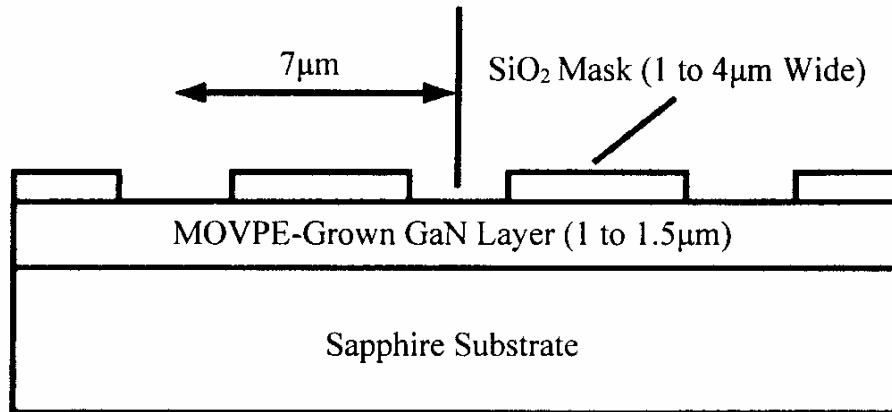


圖 1.1、ELOG 基板。

使用 AlGaIn/GaN 超晶格披覆層則是可以抵銷晶格不匹配所造成的應力作用。日亞公司使用 120 對 AlGaIn/GaN，結果發現界面結構相當良好。由於 AlGaIn 與 GaN 的能帶間隙不同，因此載子移動容易受到高位能障阻擋而使得外加電壓需增加至 6–7 V。在 AlGaIn 摻雜雜質能有效的將階梯狀的位能障轉化成漸變式的位能障，使用此一方法將可使得元件串聯電阻減少一半。由於此技術之應用使得藍光雷射的發展正式邁向商業化，也使得氮化鎵材料的應用更加遍及我們的日常生活中。

### 1.1.2 藍光雷射之特性與問題探討

儘管日本日亞公司已經成功發展出氮化鎵雷射，但是對於其效能及發展仍然有許多問題存在，這裡我將針對這些問題及解決方法做一個簡介。氮化鎵雷射的發光機制為電子電洞傳輸至活性區結合而

放出光，因此發光效能主要受到活性層的控制，目前氮化鎵雷射於發光層主要使用的結構為量子井侷限異質結構(Multiple Quantum Well-Separate Confinement Heterostructure MQW-SCH)。然而，實際上活性區的增益值與理論所得之值相差極大，因此如何提昇活性區的增益值是相當重要的。在此我介紹造成氮化鎵雷射效能不佳的原因以及其可能的解決方法：

(1) 量子井載子分佈不均勻：

在半導體材料中，電洞具有比較大的有效質量以及較低的移動率(Mobility)，電洞在量子井結構中不容易越過具有較高位能障的 barrier，因此電洞傾向於集中在靠近  $p$ -type 的量子井中而造成不均勻的現象。導致活性區中電子電洞的重疊性不高，使得能夠結合的電子電洞數相當有限而限制了光子的增益。相反地，沒有結合而發光的載子除了無法貢獻增益之外，更會吸光而造成內部的損失。而此一情況在多量子井結構更是明顯。所以不論是實際長晶的經驗或是模擬計算的結果，都是認為單量子井及雙量子井結構具有較佳的發光效能。

(2) 電子溢流現象與活性區解離之問題：

電子溢流即電子越過活性區而溢流至  $p$ -type 之現象。造成原因有二：第一、由於電子具有較低的有效質量及較大的移動率，因此其具有較高的動能越過 barrier 而產生溢流；第二、由於電洞主要集中在靠近  $p$ -type 的量子井，因此靠近  $n$ -type 的電子同時受到外加偏壓的驅動以及電洞的庫倫力吸引而越過活性區形成溢流。結構內部溢流現象過

高會導致臨界電流(Threshold Current)增加及特性溫度  $T_0$  (Characteristic Temperature)的降低，將使得雷射在高溫操作時產生不穩定的現象。

成長氮化銦鎵量子井結構其長晶溫度需高至 750，此一高溫會造長活性區之銦原子受熱解離。因此長完第一層量子井要長第二層時，前面的量子井裡的銦原子會受熱解離，銦原子解離容易造成缺陷密度增加而影響元件的發光效能。量子井個數越多銦原子解離的情形越嚴重。

為了解決上述的兩個情形，長晶時會在活性層之後長一層  $p$ -type 的氮化鋁鎵阻礙層，由於氮化鋁鎵具有較高的位能障，所以可以阻擋溢流的電子以及防止銦原子的解離。然而隨著鋁濃度的增加，其位能障亦跟著提升，但是鋁原子的濃度過高會使得其串聯電阻過高，因此目前長晶時氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度都控制在 0.2。

### (3) 活性區能隙不均勻：

由於氮化銦鎵量子井結構長晶時錯位缺陷密度相當高，因此會使得量子井的能隙呈現不均勻的現象。此一現象容易導致發光頻譜的頻寬變寬，使得其發光之增益頻譜的頻寬隨著增加，則雷射光之增益將不再集中於單一波長。以致於氮化銦鎵量子井之發光效率減少。嚴重之能隙不均勻現象將會使得增益值減少一半以上，因此成長高品質的結構是相當重要的。

### (4) 壓電效應：

由於活性層中氮化銦與氮化鎵的晶格常數不同，因此會產生應力

造成結構的形變，並在界面處累積極化電荷。極化電荷會於活性層內部產生感應電場而使得量子井的能帶呈現傾斜的現象，此即為壓電效應。當氮化銦的成分越高時，感應電場越強，所造成的能帶傾斜情形也隨之嚴重。由於能帶傾斜使得量子井中的電子及電洞在空間中的重疊性減少，亦即電子電洞結合的機率減少而造成發光效能降低。

Cho 等學者在其研究中 [3], 嘗試在氮化銦鎵量子井的 barrier 摻雜矽，目的在於遮蔽壓電場而降低其效應。如圖 1.2 所示，由圖可知，摻雜矽的量子井其 XRD 頻譜圖產生 High Order Statellite Peak 的現象。因此可知 barrier 摻雜了矽之後其量子井結構界面處成長品質較佳。同時其 PL 強度亦較強。

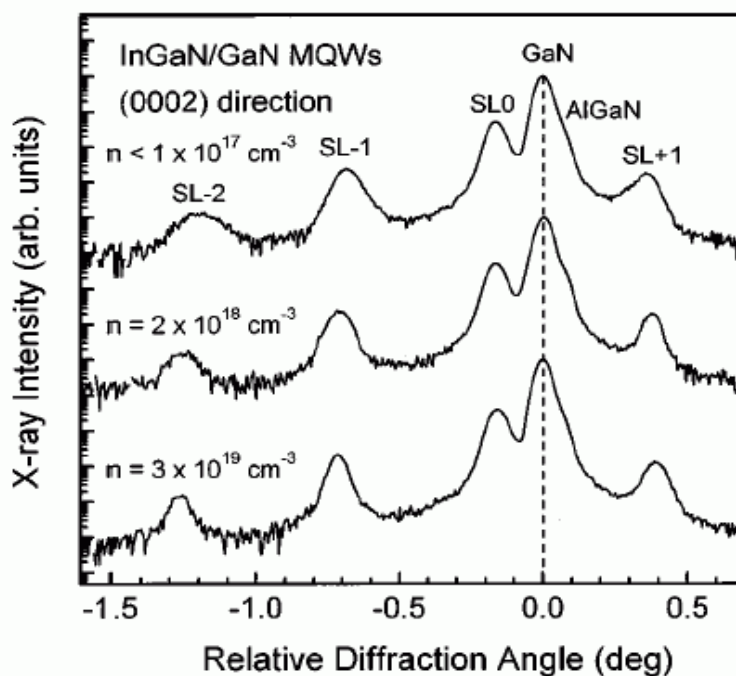


圖 1.2、量子井結構之 XRD 頻譜圖。

儘管氮化銦鎵雷射仍然存在相當多的困難待解決，憑藉著眾多學者的努力與研發，已經漸漸的利用技術克服材料天生的缺陷。目前的技術已經成功氮化銦鎵雷射延伸至紫外光波段，此一重大突破對於開發下一代高密度光儲存系統(HD-DVD)及高亮度白光 LED 將不再是夢想。因此氮化銦鎵材料後續的發展將著重在高密度儲存系統、全彩顯示與照明之應用。接下來我將介紹目前氮化銦鎵材料於這方面的發展現況。

### 1.1.3 下一代 DVD 及白光 LED 的發展現況

#### (1) 下一代 DVD 的發展現況：

目前光儲存市場發展的主流大致可看出由 CD 系列產品進入 DVD 系列產品，DVD 系列產品這一兩年將會明顯成長，而 DVD 的下一代產品 HD-DVD 也成為世界最先進公司目前積極研發的重點，以一片 12 公分的光碟片而言，CD 的儲存容量的 650 MB，DVD 單面單層的儲存容量為 4.7 GB，而 HD-DVD 單面單層的儲存容量將可達到 20 GB 以上。以光儲存的觀點來看，光點 ( Spot Size ) 的大小決定儲存容量的大小，也就是較小的光點才能讀寫較小的訊號點，也才能有較大儲存容量。以 CD 而言，其用紅外光 780 nm 的訊號點約 0.8  $\mu\text{m}$ ，DVD 用紅光 650 nm 的最小訊號點約為 0.4  $\mu\text{m}$ 。

長久以來，藍光 HD-DVD 產品一直給人「未來性產品」的印象。以光儲存產品 12 年替換週期而言，藍光 HD-DVD 成熟點在 2006 年左



右。但日本各光儲存設備大廠為搶得市場先機，已有多款藍光 HD-DVD 產品問世。如 Sony 的藍光 HD-DVD 錄放影機、Maxell 與 TDK 的藍光 HD-DVD 光碟片，其目的在於宣示其技術領先性、試探市場接受度居多。藍光 HD-DVD 規格現有二大陣營較受注目，如表 1.3 所示：

表 1.3、Bluray Disk 與 AOD 之 HD-DVD 規格表。

	Bluray Disk	AOD
光碟片直徑/厚度	12 cm/1.2 mm	12 cm/1.2 mm (兩片 0.6 mm 基板貼合)
容量	23.3/25/27 GB	單層 20 GB、雙層 40 GB
讀取頭波長	405 nm	405 nm
數值孔徑(NA)	0.85	0.65
軌跡間距	0.32 $\mu\text{m}$	0.34 $\mu\text{m}$
資料點長度	0.12 $\mu\text{m}/\text{bit}$	0.13 $\mu\text{m}/\text{bit}$
傳輸率	32 Mbps	36 Mbps

然而，不論是 Bluray Disk、AOD 或是工研院的 HD-DVD 規格，真正商品化販售的產品仍在少數。因此我將目前日本各廠商所發表之產品現況整理於表 1.4。相信在不久的將來以藍光雷射為光源之錄放影機、DVD 等產品將成功量產及商業化。

表 1.4、日本各廠商所發表之藍光雷射有關產品現況。

廠商	產品現況
Sony	BDZ-S77 播放機(發售日：2003/03)
	BF23G 光碟片(容量：單面單層 23 GB)
TDK	BD-RE120N 光碟片(容量：23 GB)
Maxell	BDF120 光碟片(容量：23 GB)

(2) 白光 LED 的發展現況：

早期的 LED 結構以磷砷化鎵( $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ )的三元結構為主，並以控制砷與磷比例的方式，使 LED 發光波長涵蓋紅外光譜至可見綠光的範圍，惟波長最短的磷化鎵(GaP)亦只能達到綠光，欠缺藍光，使 LED 產業無法順利突破全彩顯示技術，到了 1990 年左右，業界以磷化鋁鎵銻( $\text{AlGaInP}$ )的四元結構，研發出高亮度可見光 LED，其波長包含了 570 nm 的黃綠光、590 nm 的黃光以及 620 nm 的琥珀光，1995 年業界又研發出高亮度藍光 LED 結構氮化鎵 GaN，波長包含 450 nm 的藍光、525 nm 的藍綠光。後續更有業者以 GaN 藍光 LED 為基礎藉由佈上發光磷粉的方式，將藍光轉成白色光源。值得注意的是白光 LED 的出現，使得高亮度 LED 應用領域跨足至全彩背光源市場，以及高效率的照明光源市場。然而 LED 朝照明用途發展之趨勢十分明顯。根據工研院經資中心資料顯示，公元 2000 年全球光源市場規模約 84.4 億美元，平均成長率約維持在 5% - 6%，其中白熾燈佔 30%、鹵素燈佔 15%、螢光

燈佔 20%、精緻型螢光燈佔 19%，而白熾燈和螢光燈為市場之主流。

表 1.5 為目前較常使用的生產白光 LED 方式。

表 1.5、目前較常使用的生產白光 LED 方式。

	激發光源	發光元素與材料	發光原理
單晶型	藍光 LED	InGaN 晶片+YAG 螢光粉	藍光激發黃光之螢光體
	UV LED	InGaN 晶片+RGB3 波長螢光粉	以 UV 激發三原色之螢光體
	白光 LED	CdZnSe (ZnSe 基板)	直接發白光
多晶型	(紅綠藍)3 晶片 LED	AlInGaP、InGaN、AlGaAs	三原色互補
	藍綠/琥珀色 2 晶片 LED	InGaN、AlInGaP、GaP	互補 2 原色

白光 LED 後續最為看好的是全球照明光源替換市場，目前白光 LED 發光效率已可達 30 lm/W (白熾燈泡發光效率為 15 lm/W)，但真正具有取代傳統照明市場實力仍需待白光 LED 發光效率提升到日光燈 60-100 lm/W 時方有機會，從發光效率來看，白光 LED 一旦超過 60 lm/W 後(相當於 20 W 日光燈)，在照明市場便可開始普及化，若能將效率提升至 80 lm/W，則將普及到一般家庭各式燈具，除了發光效率及功率仍有極大的改善空間外，未來如何能快速降低成本也是關鍵，在發光成本上，2001 年白光 LED 的成本約 1 美元/lm，2002 年降至 0.1

美元/lm，未來若能將成本降至 0.01 美元/lm 則預計將可完全取代現有照明市場。

目前全球高亮度 LED 主要廠商：Nichia、Orsam、Matsushita、Lumileds、Toyota Gosei、Stanley、Toshiba、Citizen。在市場競爭力與定位方面，Nichia、Toyota Gosei、Cree 在藍光、白光等高階技術領先，而歐美大廠 Lumileds、Osram，則在垂直整合上最完備，由於 LED 具有在照明、大型看板、車用等多方面應用的發展，因此市場趨勢、行銷通路及上游原材料的掌握將是廠商致勝的關鍵。值得注意的是，近期台灣廠商也已陸續取得國外有關白光 LED 正式授權，後續國際大廠對外授權白光 LED 的腳步將會開始加快，未來國內 LED 廠商將會陸續取得，有助台灣廠商進軍白光 LED 市場。

## 1.2 Wurtzite 與 Zincblende 結構特性簡介

### 1.2.1 Wurtzite 結構

Wurtzite 是屬於六方晶系的 Hexagonal Close-packed (hcp) 結構，不同在於 Hexagonal 結構是由單一種類原子組成，而 Wurtzite 則是由兩種原子分別以 Hexagonal 結構交錯而成。在此先介紹 Hexagonal 結構：圖 1.3 是 Hexagonal 結構圖及俯視圖。圖中 Hexagonal 結構的晶格常數  $a = b \neq c$ ；而晶格常數之夾角分別為  $90^\circ$  ( $a$  與  $c$  之夾角)、 $90^\circ$  ( $b$  與  $c$  之夾角) 及  $120^\circ$  ( $a$  與  $b$  之夾角)。

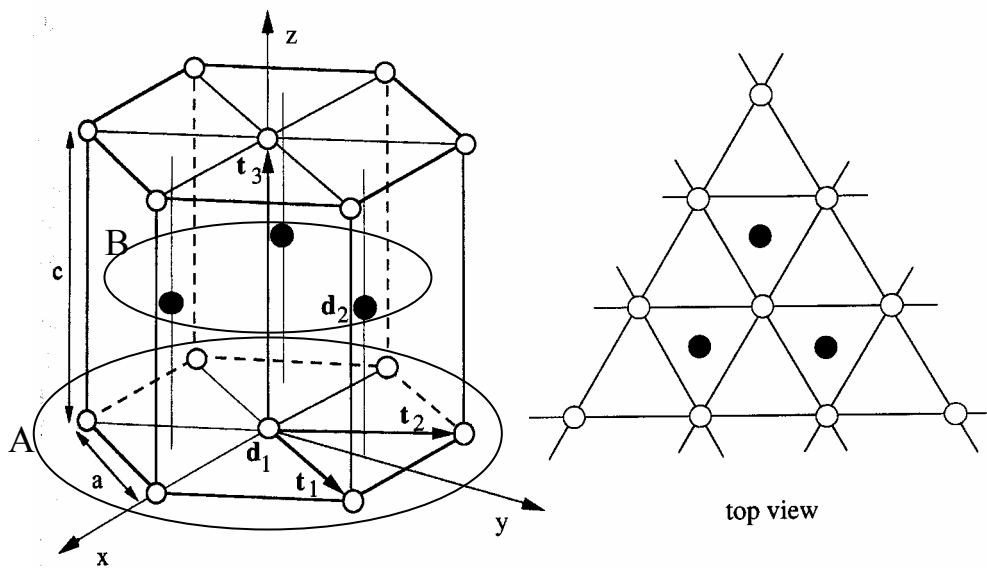


圖 1.3、Hexagonal 之晶體結構與俯視圖。

由圖中可知，Hexagonal 結構是由平面 A 之原子群上再排列平面 B 之原子群，而以 ABABAB...重復排列形成六方晶系晶體結構。由俯視圖可以清楚看出平面 B 之原子的位置介於平面 A 之原子的中間。而在整個重復排列的結構中，第二個甚至之後的平面 A 之原子群只是由第一個平面 A 之原子群往 Z 方向垂直移動；同理，平面 B 的原子群排列方式亦相同。為了能完整描述整個結構，需要使用基底向量及橫移向量來描述圖 1.3，如下所示：

$$\begin{aligned}
 t_1 &= a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) & t_2 &= a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) & t_3 &= c(0, 0, 1) \\
 d_1 &= 0 & d_2 &= \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}, 0\right) & d_3 &= \left(0, 0, \frac{c}{2}\right) & d_4 &= \left(0, \frac{2a}{\sqrt{3}}, \frac{c}{2}\right)
 \end{aligned}$$

而Hexagonal Wurtzite結構則是由兩種不同種類之原子分別以Hexagonal結構交錯所組成，如圖1.4所示。圖1.4只取整個六方晶系的三分之一的部分。圖中黑色及白色表示不同種類之原子，而白色之原子交錯於黑色原子往Z方向位移 $uc$ 之位置， $u$ 為3：8的比值，0.375。圖1.4之右邊即為組成此一Wurtzite結構的最小單位晶包。

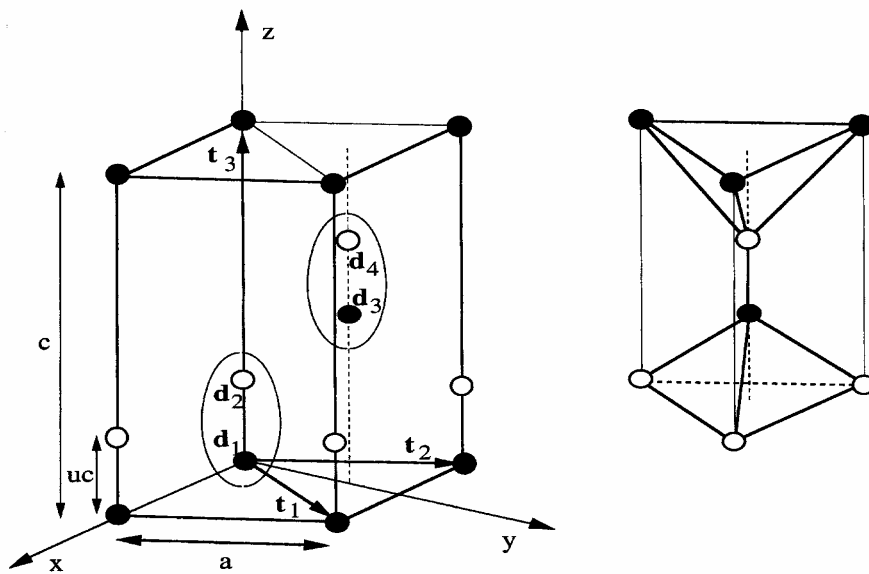


圖 1.4、Hexagonal Wurtzite 之晶體結構與其單位晶包。

### 1.2.2 Zincblende 結構

Zincblende 結構為兩個 Face-centered cubic (fcc) 結構交錯於  $(a/4)(1,1,1)$  的位置所組成。如圖 1.5 所示。

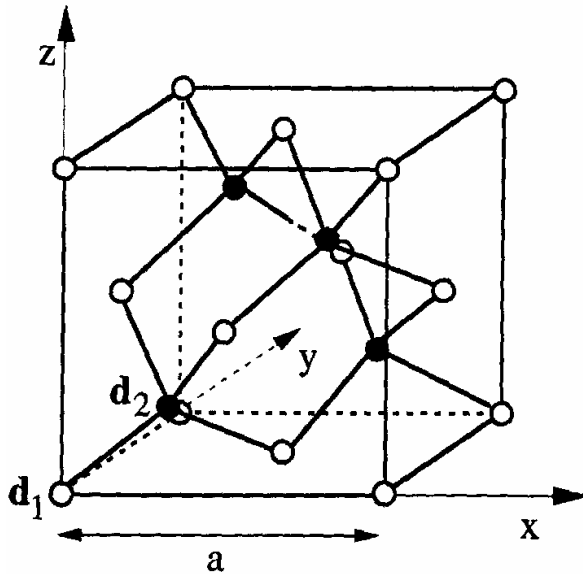


圖 1.5、Diamond 與 Zincblende 之晶體結構。

圖 1.5 中白色原子及黑色原子表示不同 fcc 結構之原子，若兩種原子相同則稱此結構為 Diamond 結構；若兩種原子種類不同則稱此結構為 Zincblende 結構。此一結構之晶格常數  $a = b = c$ ；而晶格常數之夾角分別為  $90^\circ$  ( $a$  與  $c$  之夾角)  $90^\circ$  ( $b$  與  $c$  之夾角) 及  $90^\circ$  ( $a$  與  $b$  之夾角)。為了能完整描述整個結構，需要使用基底向量及橫移向量來描述圖 1.5，如下所示：

$$\begin{aligned}
 \mathbf{t}_1 &= \frac{a}{2} \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) & \mathbf{t}_2 &= \frac{a}{2} (1, 0, 1) & \mathbf{t}_3 &= \frac{a}{2} (1, 1, 0) \\
 \mathbf{d}_1 &= 0 & \mathbf{d}_2 &= \frac{a}{4} (1, 1, 1)
 \end{aligned}$$

## 參考文獻：

- [1] 史光國 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出版, 90年5月初版。
- [2] 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** (1997) L1568–L1571.
- [3] Y. H. Cho, J. J. Song, S. Keller, M. S. Minsky, E. Hu, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, “Influence of Si doping on characteristics of InGaN/GaN multiple quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1128–1130.
- [4] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, seventh edition, John Wiley & Sons Inc. (1996).
- [5] G. Grosso and G. P. Parravicini, “Solid State Physics”, A Harcourt Science and Technology Company (2000).



## 第二章 Wurtzite 結構之氮化鋁鎵銦晶格常數與能帶特性

三五族氮化物半導體材料之所以為目前最熱門之光電元件發光材料是由於其本身所具有之相當優越的物理及光學特性。如高熔點、高硬度、高熱導率、低介電常數與相當寬的能隙調變範圍等。因此其發光範圍可涵蓋紫外光到近紅外光。同時大多數的氮化物晶體結構為直接能隙材料(特別是 Wurtzite 結構), 因此其發光效能相當高。所以在過去的幾年中, 此材料在發光二極體及短波長雷射二極體之應用發展相當快速。然而三五氮化物材料並沒有可與其晶格匹配之基板, 導致其長晶過程中結構內部會形成相當高密度的缺陷。使得載子非自發輻射速率增加而降低其發光效能。這對於早期的研究而言是一個相當嚴重的缺點。為了克服這些問題, 日本日亞公司公發展出 Epitaxially Laterally Overgrown GaN (ELOG) 基板。成功使得氮化鎵量子井雷射能夠在室溫下, 以連續波的形式連續操作超過一萬小時 [1]。同時隨著長晶技術的提升, 高品質 Wurtzite 結構氮化鎵成功長出之後, 氮化鎵的能帶間隙普遍認為應為 0.8 eV 左右 [2-5], 而非原本公認的 1.9 eV。使得三元氮化物所能涵蓋的發光波長更廣泛, 而其應用也更多元化。

目前三五族氮化物材料最基本的晶體結構有兩種: 六方晶系的 Wurtzite 結構以及立方晶系的 Zincblende 結構。Wurtzite 結構由於皆為

直接能隙材料因此其應用最廣泛。在這一章我先針對 Wurtzite 結構的 AlGaN、AlInN 及 InGaN 的結構與能帶特性做分析。

一般而言，三元化合物的物理特性都遵守 Vegard's law，即三元化合物的晶格常數可以視為兩個二元材料的線性組合。在此章節中，使用第一原理(First Principle)計算 Wurtzite 結構 AlGaN、AlInN 及 InGaN 材料在基態下的晶格常數相對於 Vegard's law 的偏異與能帶間隙的彎曲參數(bowing parameter,  $b$ )，並探討分別以幾何結構最佳化方法與遵守 Vegard's law 所得之晶格常數的差異。接著以此兩種方法所得之晶格常數求能帶間隙，並且比較其能帶間隙的彎曲參數值。

## 2.1 CASTEP 模擬軟體簡介

本文使用國科會高速電腦中心的 CASTEP (abbreviation of Cambridge Serial Total Energy Package)模擬軟體來做理論的計算 [6]，CASTEP 是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來解量子力學問題的程式。具體地說，凡給定一初始的原子排列，CASTEP 就能解出此系統最穩定時的(基態)電子的分佈、系統的總能量、以及各原子的受力。由於量子力學足以精確地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。因此，CASTEP 這個計算工具結合了量子力學和分子動力學這兩種基礎理論，因此對於因為在原子尺度發生了變化而造成的物理或化學現象具有極佳的預測能力。

本文以 16 顆原子所組成之  $A_nB_{8-n}C_8$  supercell 來建立 Wurtzite 及 Zincblende 結構的模型。此軟體以 Kohn–Sham 公式來處理計算過程 [7]，此公式依據 Density Functional Theory (DFT)來處理多電子系統的問題。而對於電子交互作用位能則是以 Local Density Approximation (LDA)做近似。同時，電子離子間的庫倫交互作用以虛位能方式來描述。根據能量守恆條件，以 Kohn–Sham 公式在足夠的波函數動能之下展開與虛位能相符合之波函數。然而，使用較高的波函數動能會花費較多的計算時間卻能得到更精確的解。

對於不同濃度的  $A_nB_{8-n}C_8$  supercell，當 A 以及 B 原子的比率決定之後，CASTEP 軟體將會以隨機的排列方式排列 A 及 B 原子。接著取  $A_nB_{8-n}C_8$  supercell 之對稱結構 P1 作幾何最佳化的計算。幾何最佳化的計算使用 Density Mixing Scheme [8]及 Conjugate–Gradient (CG) [9]運算方法來得到原子在空間中排列之最小的能量本徵值。此一運算過程不斷地重複直到每個原子之能量小於 0.002 meV/atom 以及所受之 RMS 應力作用小於 0.1 Gpa 才會停止。使用 DFT 理論計算總能量及電荷密度需要對整個布里淵區(Brillouin zone)做積分，此一積分被近似於對有限個  $k$  點做積分之總合。而在不同  $k$  點之間以 Monkhorst–Pack Scheme [10]取相同間隔之 mesh 點做計算。

根據 Bloch’s 理論，在不同  $k$  點之電子波函數可以以不連續的平面波函數基底展開。原則上，電子波函數可以無限延伸，因此需要無限多項的平面波函數來展開。然而，以多項式展開之平面波函數而言，

較低幕次的展開項大致上以足夠描述整個波函數，展開的幕次項越高越能詳細描述整個波函數。以較低動能展開之波函數的幕次項較少，而以較高動能展開之波函數的幕次項較多。因此，使用較小的動能展開之波函數亦能有效的描述電子的波函數。所以平面波函數基底通常都給定一個適當的截止動能。此一波函數的截止動能越高，則計算基態電子密度之值越準確，所得之結構與光學特性也越準確。由於高截止動能所需展開之波函數基底越多，則所需花費的計算時間也會增加。所以，適當的選擇波函數之截止動可以得到相當精確的運算結果而又能節省運算時間是相當重要的工作。

平面波虛位能(plane-wave-pseudopotential, PWPP)法已被廣泛用在探討 III-V 族結構性質的計算，很多的研究者試著以不同的位能處理方式來改善計算模擬結果。例如：Wigner 內插的方式 [11, 12]、平面波和高斯函數的混合基底 [13]、將 Al 在 3s 軌域的電子當成價電子、將 Ga 在 3d 軌域的電子當成價電子、將 In 在 4d 軌域的電子當成價電子、將 N 在 2p 軌域的電子當成價電子、使用非線性核相干(nonlinear core correction, NLCC)之 Troullier-Martins 格子 [14, 16]。

## 2.2 氮化鋁鎵之晶格常數與能帶特性

在半導體量子井雷射的發展過程中，氮化鋁鎵材料目前都已被廣泛的研究當中。氮化鋁鎵材料則主要應用於barrier layer、cladding layer 及發光二極體與半導體雷射的布拉格反射鏡(distributed Bragg reflector,

DBR)。在本章節中，根據第一原理的理論基礎來探討Wurtzite結構氮化鋁鎵的結構與能帶間隙特性。特別是有關晶格常數對Vegard's law的偏異與能帶間隙的彎曲參數。然而，氮化鋁鎵能帶間隙彎曲參數仍然是一個未被明確定義的變數。所以目前仍有許多學者嘗試以實驗及理論的方式求得氮化鋁鎵能帶間隙彎曲參數。儘管如此，不同研究團體所提出的值卻不盡相同。分別為：0.353 ± 0.024 eV [17]、0.6 eV [18]、0.69 eV [19]、1.0 eV [20]、1.3 eV [21]及其它的值 [22–27]。

### 2.2.1 結果與討論

由於氮化鎵的晶格常數比氮化鋁大，而且鎵 3d 軌域上之電子被視為價電子，所以氮化鎵需要較大的截止動能才足以詳細描述鎵原子的 3d 軌域。首先，為了提升計算結果之準確性與可信度，我以 Wurtzite 結構之氮化鎵作測試。以氮化鎵在不同截止動能下所計算得到之 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度(N 2p 軌域為起點)。測試結果如表 2.1 所示，隨著截止動能的增加，測試值並非趨近於一個穩定值，而是在某一個範圍內變動。過低的截止動能將導致平面波無法適當的描述完整的波函數，因此造成測試結果會呈現相當大的變動。表 2.1 所示 $\Gamma$ 點之上價電帶厚度在截止動能由 350 eV 增加至 650 eV 時，其值變化相當大，尤其是在 500 eV 以下的部分更加明顯。值得注意的是高截止動能時，其變化程度相當小，在 600 eV 及 650 eV 之上價電帶厚度的差值只有 0.034 eV。

表 2.1、氮化鋁及氮化鎵在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度。

Cutoff energy (eV), AlN	150	200	250	300	350	400	450
Width of top valence band (eV)	8.745	7.563	7.484	7.133	6.821	6.834	6.839
Cutoff energy (eV), GaN	350	400	450	500	550	600	650
Width of top valence band (eV)	8.049	7.949	7.261	7.378	7.314	7.337	7.371

不同的研究團體嘗試使用不同的 scheme 來計算半導體材料的能帶結構，然而選用不同的 scheme 需要的截止動能亦不同 [28]：如處理最佳化非局部虛位能所使用的 scheme 為 Lin 等學者所提出 [29]，此亦為本文所計算 Wurtzite 結構之 AlGaN 使用之 scheme；本章節所使用之 Lin scheme 是由 RRKJ scheme 所修正而得 [30]，此一方法是由 Lin 等學者於 1993 年所提出；而 RRKJ scheme 則是由 Rappe 等學者於 1990 年所提出。Lin scheme 被認為比 Troullier 與 Martins 在 1991 年提出之 Troullier–Martins scheme [31] 更精確；不同運算所使用的 scheme 所使用的截止動能並不相同。根據與本文相類似的研究，不同的 scheme 用來計算氮化鎵的能帶結構需要不同的截止動能：Neugebauer 及 Walle 使用 Troullier–Martins scheme 計算氮化鎵的能帶結構所使用的截止動能值為 810 eV (60 Ry) [32]。在 2000 年時 Furthmuller 等學者使用的 Ultrasoft scheme 計算氮化鎵的能帶結構得到令人滿意的結果，其所需要的截止動能值只有 218 eV (16.2 Ry) [33]，因此，對於  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料，使用截止動能值為 600 eV 是相當足夠的。其所使用的 Grid mesh 為

40×40×30。另外，對布里淵區的積分之  $k$  點的個數設為 8。

本文所得之氮化鎵與氮化鋁的晶格常數與其他學者所得結果之比較整理於表 2.2。

表 2.2、不同計算方法所得之氮化鋁及氮化鎵的晶格常數值。

	$a$ (Å)	$c$ (Å)
GaN		
This work	3.183	5.178
PWPP [12]	3.126	5.119
MBPP [13]	3.146	5.125
PWPP [34]	3.162	5.142
NLCC [16]	3.20	5.22
EXPT. [35]	3.190	5.189
AlN		
This work	3.076	4.935
PWPP [11]	3.129	4.988
FP-LMTO [36]	3.073	4.904
MBPP [13]	3.144	5.046
PWPP [37]	3.084	4.948
NLCC [16]	3.10	5.01
EXPT. [35]	3.110	4.980

表中氮化鋁的部分，所得之結果與 FP-LMTO 方法所得之結果相近，FP-LMTO 方法由於做了最少的近似，因此其結果可被視為最具有準確性之計算方法。同時本文所得之結果亦相當接近由 Schulz 等學者所得之實驗值 [35]。氮化鋁的晶格常數  $a$  與實驗值(3.110 Å)之誤差為

-1.09%；晶格常數  $c$  與實驗值(4.980 Å)之誤差為-0.90%。氮化鎵的部分，所得之結果比其他學者所得之結果更接近 Schulz 等學者所得之實驗值。氮化鎵的晶格常數  $a$  與實驗值(3.190 Å)之誤差為-0.22%；晶格常數  $c$  與實驗值(5.189 Å)之誤差為-0.21%。從以上所做之比較可以證明本文之計算結果具有相當高的可信度與精確性。

氮化鋁鎵材料原子的濃度不僅對於物理特性是一項很重要的因素，對於長晶過程也有相當程度的影響。一般而言， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數一般被視為隨著鋁濃度而呈現線性的變化，此即 Vegard's law 的關係式。本文即要探討 Wurtzite 結構  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數在基態狀態下相對於 Vegard's law 的偏異性。分別探討當鋁濃度分別為 0、0.125、0.25、0.375、0.5、0.625、0.75、0.875 及 1。所得之晶格常數值列於表 2.3，由表中的資料可以看出晶格常數  $a$  及  $c$  的值隨著鋁濃度的增加而減少。因為鋁原子的體積小於鎵原子，因此當鋁濃度增加時，氮化鋁鎵的晶格常數會變的較小。



表 2.3、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數  $a$  及  $c$ 。

Material	$a$ (Å)	$c$ (Å)
GaN	3.183	5.178
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	3.170	5.165
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	3.163	5.137
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	3.151	5.112
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	3.139	5.085
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	3.125	5.055
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	3.113	5.022
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	3.089	4.990
AlN	3.076	4.935

接著分析晶格常數  $a$  及  $c$  相對於 Vegard's law 的偏異值。晶格常數對鋁濃度的關係如圖 2.1(a)與 1(b)所示：圖 2.1(a)與 1(b)之曲線以式(1)及式(2)做回歸分析：

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

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

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數  $a$  及  $c$  以  $a(x)$ 與  $c(x)$ 表示， $a_{\text{AlN}}$ 與  $c_{\text{AlN}}$  為 AlN 的晶格常數  $a$  及  $c$ ； $a_{\text{GaN}}$ 與  $c_{\text{GaN}}$  為 GaN 的晶格常數  $a$  及  $c$ ； $\delta_a$ 與  $\delta_c$  為

晶格常數  $a$  及  $c$  相對於 Vegard's law 的偏異係數。以式(1)及式(2)做回歸分析所得之偏異係數  $\delta_a$  與  $\delta_c$  分別為  $-0.040 \pm 0.005 \text{ \AA}$  與  $-0.125 \pm 0.009 \text{ \AA}$ 。由所得之偏異結果可知，晶格常數  $c$  偏離線性關係的程度大於晶格常數  $a$ 。

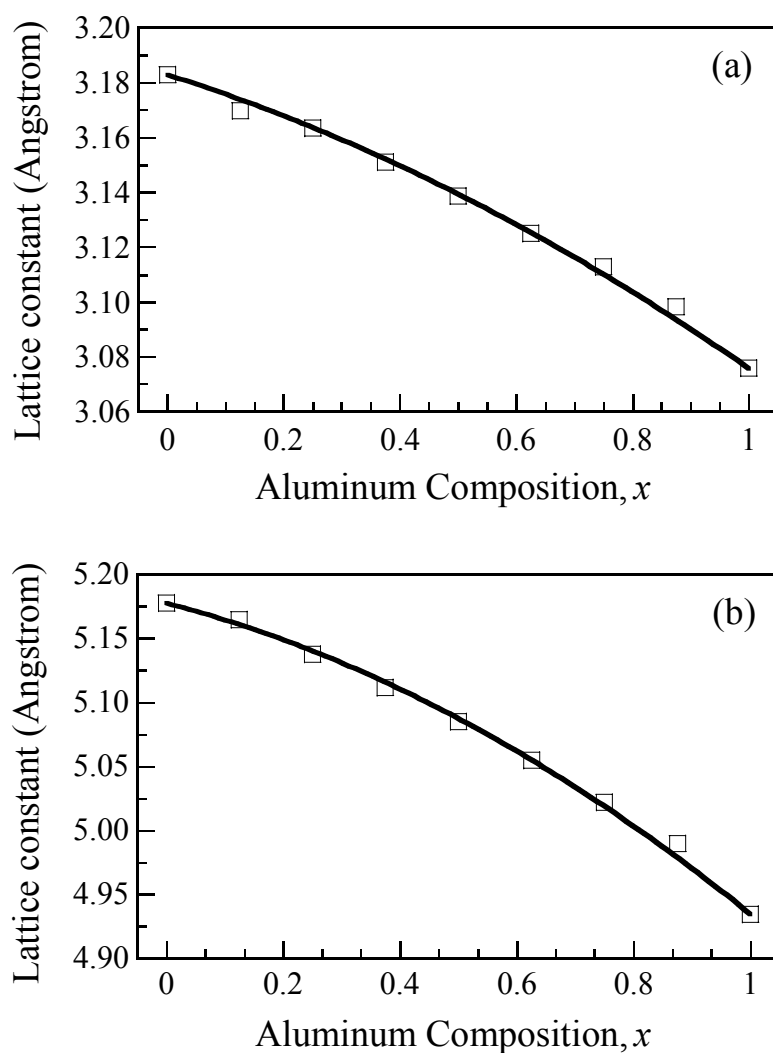


圖 2.1、氮化鋁鎵的(a)晶格常數  $a$  ; (b)晶格常數  $c$  對鋁濃度的關係圖。

接著探討  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在不同鋁濃度下之能帶結構，圖 2.2 所示為  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  之能帶結構圖。使用 LDA 虛位能的計算方式對於價電帶的部分相當準確，而對於導電帶的部分則會低估是眾所皆知的情形。因此會導致能帶間隙被低估。為了修正此一能帶間隙低估之情形，我將整個導電帶的能帶向上平移，使得氮化鎵及氮化鋁之能帶間隙修正至與實驗值相符合的(3.42 eV)與(6.25 eV)而介於氮化鋁及氮化鎵之間的不同鋁濃度的三元化合物，則是根據氮化鋁及氮化鎵的修正值做線性的修正。而圖 2.2 中所示之能帶間隙值為 4.049 eV，此為修正後之結果。圖中所示之能帶圖中價電帶的部分分成上下兩個主要的次能帶，上價電帶的部分介於 0 到-7.25 eV 之間，此部分之能帶主要由 N 2p 軌域所組成。而下價電帶的部分介於-11.75 到-16.14 eV 之間主要由 N 2s 軌域所組成。其中在-14.2 eV 附近有著相當高密度的能帶重疊部分，是由 Ga 3d 軌域所組成。由此可知 Ga 3d 及 N 2s 軌域具有相當程度的糾纏現象。此一結果與 Wright 與 Nelson 所得到之結果相似 [34]。

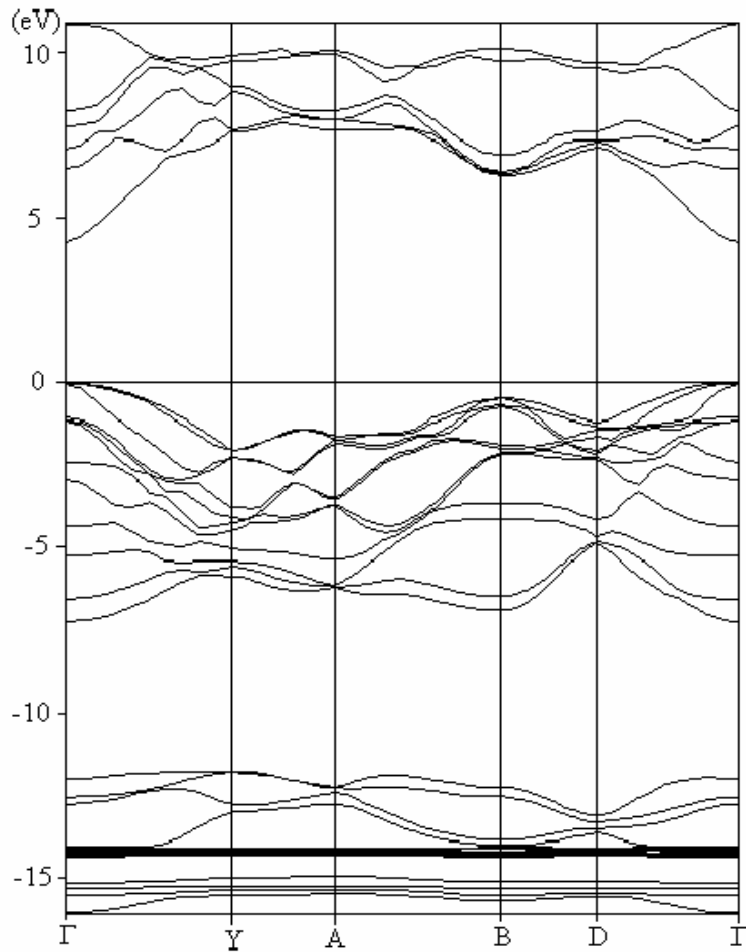


圖 2.2、Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N 之能帶結構圖。

表 2.4 所示為 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 在不同鋁濃度時， $\Gamma$  點之上價電帶厚度與能帶間隙值。標示“Nonlinear”為藉由本文所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度；標示“Linear”為藉由 Vegard’s law 所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度。

表 2.4  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在不同鋁濃度時,  $\Gamma$  點之上價電帶厚度與能帶間隙值。

Material	Width of top valence band (eV)		Band gap energy (eV)	
	Linear	Nonlinear	Linear	Nonlinear
GaN	7.337	7.337	3.420	3.420
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	7.290	7.274	3.778	3.746
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	7.238	7.160	4.125	4.049
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	7.143	7.087	4.526	4.447
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	7.058	6.997	4.824	4.704
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	6.972	6.927	5.213	5.144
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	6.905	6.766	5.616	5.538
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	6.814	6.699	6.032	5.944
AlN	6.685	6.685	6.25	6.25

氮化鎵在 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度為 7.337 eV, 此結果與其他學者所得之結果相近 [17, 38–40]; 而氮化鋁的上價電帶厚度為 6.685 eV, 此結果與 Rubio 等學者所得之結果相符合。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的上價電帶厚度在“Nonlinear”以及“Linear”情形之下, 皆隨著鋁濃度的增加而減少。值得注意的是, 就 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度以及能帶間隙值來看, 在“Nonlinear”的情形下所得之結果都比較小。主要原因是非線性的晶格常數  $a$  及  $c$  的值皆大於遵守 Vegard's law 的晶格常數。使得兩者之能帶間隙與上價電帶厚度的值產生了差異。

表 2.4 所列之能帶間隙值示於圖 2.3 為線性與非線性的能帶間隙與  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  鋁濃度的關係圖。

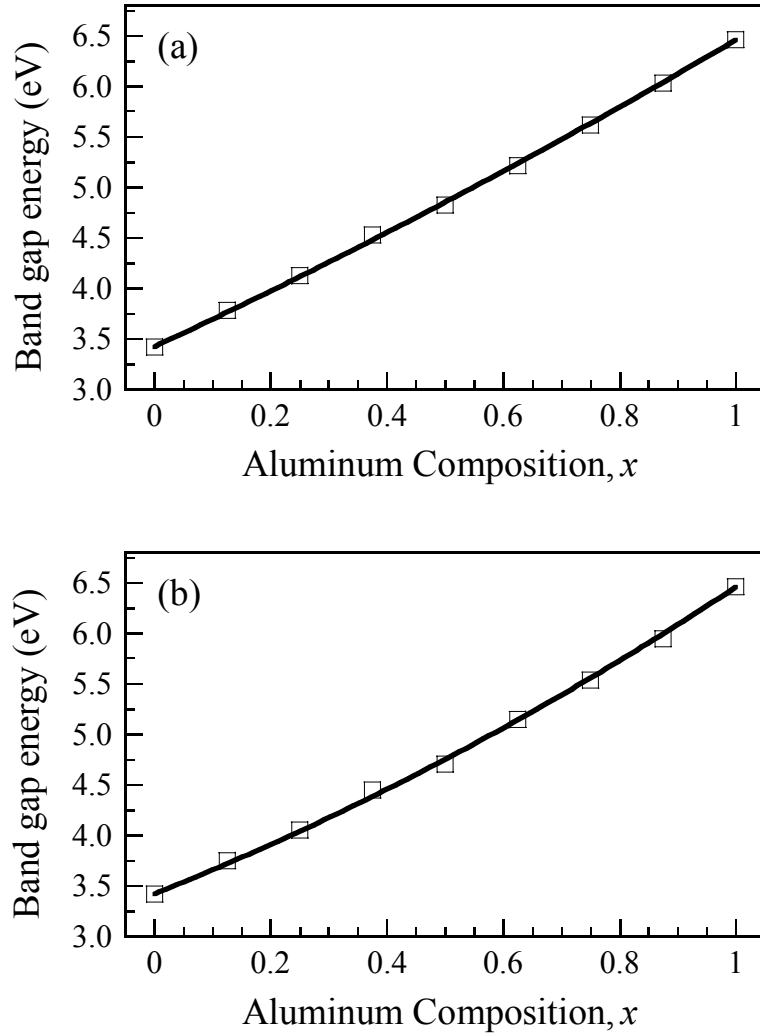


圖 2.3、(a)線性能帶間隙；(b)非線性能帶間隙對氮化鋁鎵的鋁濃度的關係圖。

氮化鋁鎵的能帶間隙與鋁濃度的關係可以由式(3)來表示 [41]：

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

$Al_xGa_{1-x}N$  的能帶間隙值以  $E_{g(x)}$  表示， $E_{g,AlN}$  表示氮化鋁的能帶間隙值，

$E_{g,GaN}$  表示氮化鎵的能帶間隙值， $b$  為  $Al_xGa_{1-x}N$  的能帶間隙彎曲參數。以式(3)做回歸得到能帶間隙的彎曲參數值如下所示：使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $0.752 \pm 0.069$  eV，這跟 Steude 等學者所得值為 0.69 eV 相近 [19]；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $0.352 \pm 0.046$  eV，這跟 Kuo 等學者所得值為  $0.353 \pm 0.024$  eV 相近 [17]。

### 2.2.2 結論

本文根據第一原理來計算 Wurtzite 氮化鋁鎵的結構與能帶間隙特性。根據所得之計算結果發現晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $-0.040 \pm 0.005$  Å，而晶格常數  $c$  的偏異係數為  $-0.125 \pm 0.009$  Å。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得上價電帶厚度與能帶間隙值皆有些微的差異。對於能帶間隙值得探討我得到能帶間隙的彎曲參數如以下所示：使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $0.752 \pm 0.069$  eV，這跟 Steude 等學者所得值為 0.69 eV 相近；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $0.352 \pm 0.046$  eV，這跟 Kuo 等學者所得值為  $0.353 \pm 0.024$  eV 相近。

## 2.3 氮化鋁銻之晶格常數與能帶特性

與氮化銻鎵與氮化鋁鎵比較之下，氮化鋁銻由於長晶時較易形成

Phase Separation 的問題 [42]，因而比較少被研究。然而，此一材料具有相當大的能隙調變範圍以及晶格匹配等優點。因此，隨著長晶技術的提升，氮化鋁銻材料也越來越受到注目。在本文中，根據第一原理的理論基礎來探討 Wurtzite 結構氮化鋁銻的結構與能帶間隙特性。特別是有關晶格常數對於 Vegard's law 的偏異與能帶間隙的彎曲係數。然而，由於氮化鋁銻的銻濃度過高時，結構會有 Phase Separation 現象產生。因此高品質的氮化鋁銻直到目前尚未被成功長出。因此氮化鋁銻能帶間隙彎曲參數仍然是一項值得探討的變數。因此，這方面的資料可供參考的數據相當少，Schilfgaard 等學者所求得之  $b$  值為  $3.6 \pm 0.2$  eV [43]；Goano 等學者所得之  $b$  值為 2.384 eV [44]。

### 2.3.1 結果與討論

首先，為了提升計算結果之準確性與可信度，我以 Wurtzite 結構之氮化鋁與氮化銻作測試。以氮化鋁及氮化銻在不同截止動能下所計算得到之  $\Gamma$  點的上價電帶厚度(N 2p 軌域為起點)做收斂測試。測試結果如表 2.5 所示，隨著截止動能的增加，氮化鋁及氮化銻的上價電帶厚度並非趨近於一個穩定值，而是在某一個範圍內變動。過低的截止動能將導致平面波無法適當的描述完整的波函數，因此上價電帶厚度的結果會呈現相當大的變動，如氮化銻在 200 eV 及氮化鋁在 150 eV 時所得到之結果。而隨著截止動能增加，變動的幅度會隨之變小。就表 2.5 中所示氮化鋁的部分，當截止動能在 300 至 450 eV 間，在  $\Gamma$  點之上價



電帶厚度的變動值小於 0.001 eV。氮化銻的部分，當截止動能在 350 至 500 eV 之間，在 $\Gamma$ 點之上價電帶厚度的變動值小於 0.003 eV。由於氮化銻的晶格常數大於氮化鋁，而且銻的 4d 軌域上之電子被視為價電子處理，所以氮化銻需要較大的截止動能使得上價電帶厚度有較佳的收斂結果。同理，研究結果也顯示氮化鎵的收斂條件需要比氮化鋁更大的截止動能。基於以上的測試結果，可發現對 Wurtzite 結構的三元氮化物而言，晶格常數越大的化合物需要越大的截止動能以獲得更準確的結果。

表 2.5、氮化鋁及氮化銻在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度。

Cutoff energy (eV), AlN	150	200	250	300	350	400	450
Width of top valence band (eV)	6.634	6.152	6.170	6.176	6.176	6.175	6.175
Cutoff energy (eV), InN	200	250	300	350	400	450	500
Width of top valence band (eV)	6.243	5.957	5.990	5.993	5.995	5.994	5.992

不同運算所使用的 scheme 所使用的截止動能並不相同。根據與本文相類似的研究，不同的 scheme 用來計算氮化鎵的能帶結構需要不同的截止動能：BHS scheme 所使用的值為 3200 eV (240 Ry) [34]，Troullier–Martins scheme 所使用的值為 810 eV (60 Ry) [32]，至於探討 Wurtzite 結構氮化鋁銻所使用的 Ultrasoft scheme 所需要的值只有 218 eV (16.2 Ry) [33]。因此，對於  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  材料，使用截止動能值為 350 eV

是相當足夠的。其所使用的 Grid mesh 為  $36 \times 36 \times 30$ 。另外，對布里淵區的積分之  $k$  點的個數設為 5。本文所得之氮化銮與氮化鋁的晶格常數與其他學者所得結果之比較整理於表 2.6。

表 2.6、不同計算方法所得之氮化鋁及氮化銮的晶格常數值。

	$a$ (Å)	$c$ (Å)
InN		
This work	3.541	5.683
PWPP [37]	3.501	5.669
NLCC [16]	3.55	5.79
EXPT. [45]	3.5365	5.7039
AlN		
This work	3.065	4.910
PWPP [37]	3.084	4.948
PWPP [11]	3.129	4.988
NLCC [16]	3.10	5.01
FP-LMTO [36]	3.073	4.904
MBPP [13]	3.144	5.046
EXPT. [35]	3.11	4.98

本文所得之氮化銮的晶格常數值比其他學者所得之結果更接近實驗值 [45]。而本文所得之氮化銮的晶格常數  $a$  與實驗值(3.5365 Å)的誤差為 0.13%；晶格常數  $c$  與實驗值(5.7039 Å)的誤差為-0.37%。而氮化鋁的部分，我將計算所得之結果與 FP-LMTO 方法所得之結果做比較 [36]，此一方法由於做了最少的近似，因此其結果可被視為最具有準確性之計算方法。然而本文所得之結果比其他學者所得之結果更接近此

一方法所得之結果。氮化鋁的晶格常數  $a$  與 FP-LMTO 方法所得結果之誤差為 0.26%；晶格常數  $c$  與 FP-LMTO 方法所得結果之誤差為 0.12%。而本文計算結果之晶格常數  $a$  與  $c$  與實驗值(3.11 Å 與 4.98 Å) [35]之間的誤差分別為-1.45%與-1.41%。從以上所做之比較可以證明本文之計算結果具有相當高的可信度與精確性。

一般而言,  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數可被視為隨著鋁濃度而呈現線性的變化, 此即 Vegard's law 的關係式。此章節即要探討 Wurtzite 結構  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數在基態狀態下遵守 Vegard's law 的偏異性。分別探討當鋁濃度分別為 0、0.125、0.25、0.375、0.5、0.625、0.75、0.875 及 1。所得之晶格常數值列於表 2.7, 由表中的資料可以看出晶格常數  $a$  及  $c$  的值隨著鋁濃度的增加而減少。因為鋁原子的體積小於銦原子, 因此當鋁濃度增加時, 氮化鋁銦的晶格常數會變的較小。

表 2.7、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數  $a$  及  $c$ 。

Material	$a$ (Å)	$c$ (Å)
InN	3.541	5.683
$\text{Al}_{0.125}\text{In}_{0.875}\text{N}$	3.467	5.612
$\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	3.395	5.529
$\text{Al}_{0.375}\text{In}_{0.625}\text{N}$	3.351	5.421
$\text{Al}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$	3.284	5.336
$\text{Al}_{0.625}\text{In}_{0.375}\text{N}$	3.236	5.220
$\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	3.170	5.132
$\text{Al}_{0.875}\text{In}_{0.125}\text{N}$	3.122	5.014
AlN	3.065	4.910

接著分析晶格常數  $a$  及  $c$  相對於 Vegard's law 的偏異值。晶格常數對鋁濃度的關係如圖 2.4(a)與(b)所示：圖 2.4(a)與(b)之曲線以式(4)及式(5)做回歸分析：

$$a(x) = x \cdot a_{\text{AlN}} + (1-x) \cdot a_{\text{InN}} - \delta_a \cdot x \cdot (1-x) \quad , \quad (4)$$

$$c(x) = x \cdot c_{\text{AlN}} + (1-x) \cdot c_{\text{InN}} - \delta_c \cdot x \cdot (1-x) \quad , \quad (5)$$

$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數  $a$  及  $c$  以  $a(x)$ 與  $c(x)$ 標示， $a_{\text{AlN}}$ 與  $c_{\text{AlN}}$  為 AlN 的晶格常數  $a$  及  $c$ ； $a_{\text{InN}}$ 與  $c_{\text{InN}}$  為 InN 的晶格常數  $a$  及  $c$ ； $\delta_a$ 與  $\delta_c$  為晶

格常數  $a$  及  $c$  相對於 Vegard's law 的偏異係數。以式(4)及式(5)做回歸分析所得之偏異係數  $\delta_a$  與  $\delta_c$  分別為  $0.063 \pm 0.014 \text{ \AA}$  與  $-0.160 \pm 0.015 \text{ \AA}$ 。由所得之偏異結果可知，晶格常數  $c$  偏離線性關係的程度大於晶格常數  $a$ 。

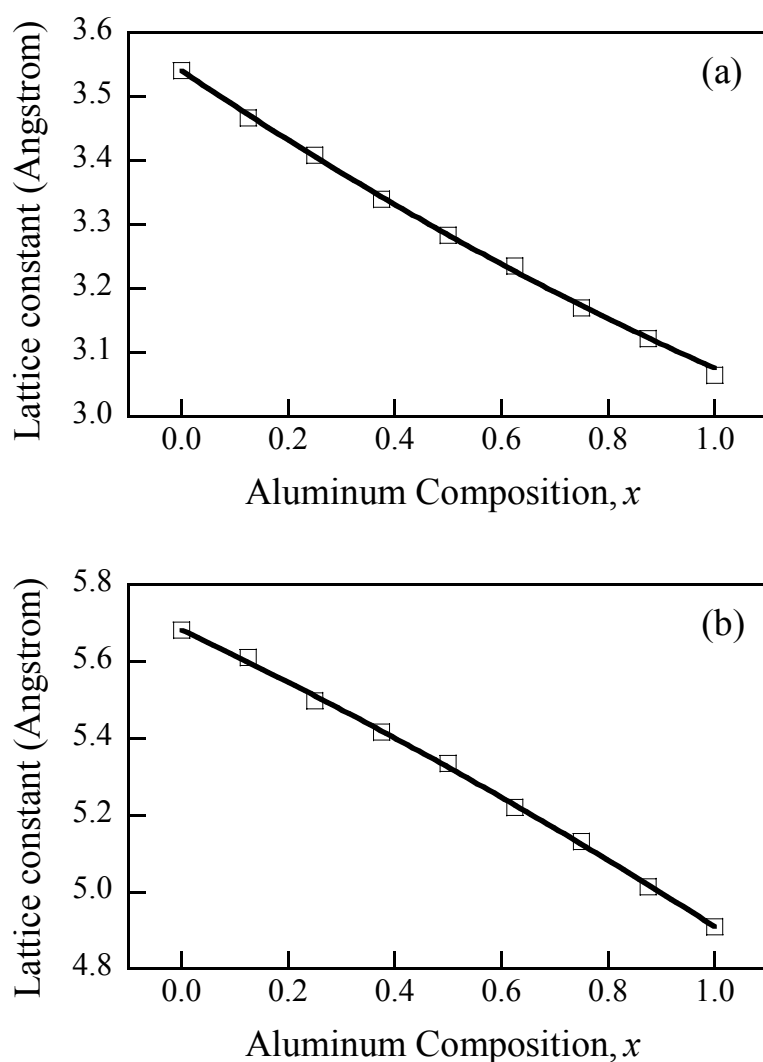


圖 2.4、氮化鋁鋼的(a)晶格常數  $a$  ; (b)晶格常數  $c$  對鋁濃度的關係圖。

接著，經由計算結果所得之能帶結構如圖 2.5 所示，圖中為  $\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$  之能帶結構圖。我同樣將導電帶的能帶向上平移，使得氮化銻及氮化鋁之能帶間隙修正至與實驗值相符合的(0.77 eV) [2]與(6.25 eV) [46]，而介於氮化鋁及氮化銻之間的不同鋁濃度的三元化合物，則是根據氮化鋁及氮化銻的修正值做線性的修正。圖 2.5 所示之能帶圖中價電帶的部分分成上下兩個主要的次能帶，上價電帶的部分介於 0 到-6.34 eV 之間，此部分之能帶主要由 N 2p 軌域所組成。而下價電帶的部分介於-12.90 到-13.53 eV 之間主要由 N 2s 軌域所組成。其中在-12.90 到-13.53 eV 有著相當高密度的能帶重疊部分，是由 In 4d 軌域所組成。由此可知 In 4d 及 N 2s 軌域具有相當程度的糾纏現象。

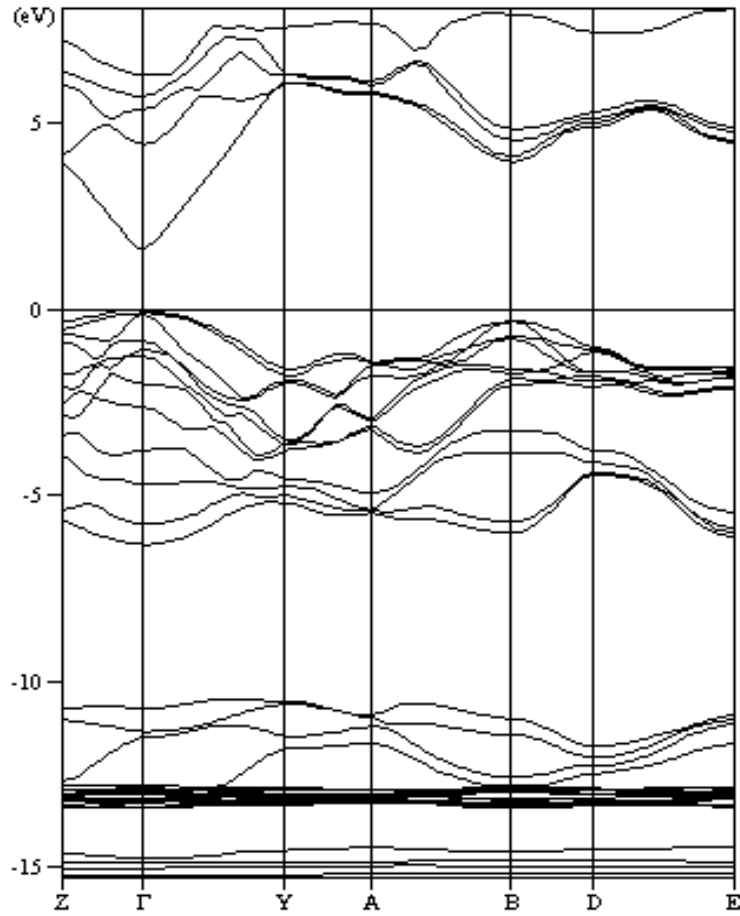


圖 2.5、Al<sub>0.25</sub>In<sub>0.75</sub>N 之能帶結構圖。

表 2.8 所示為 Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N 在不同鋁濃度時，Γ 點之上價電帶厚度與能帶間隙值。標示“Nonlinear”為藉由本文所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度；標示“Linear”為藉由 Vegard’s law 所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度。

表 2.8.  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  在不同鋁濃度時， $\Gamma$ 點之上價電帶厚度與能帶間隙值。

Material	Width of top valence band (eV)		Band-gap energy (eV)	
	Linear	Nonlinear	Linear	Nonlinear
InN	5.993	5.993	0.77	0.77
$\text{Al}_{0.125}\text{In}_{0.875}\text{N}$	6.082	6.122	1.071	1.068
$\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	6.252	6.342	1.533	1.531
$\text{Al}_{0.375}\text{In}_{0.625}\text{N}$	6.337	6.374	2.109	2.072
$\text{Al}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$	6.414	6.499	2.712	2.576
$\text{Al}_{0.625}\text{In}_{0.375}\text{N}$	6.565	6.579	3.335	3.316
$\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	6.635	6.685	4.054	4.026
$\text{Al}_{0.875}\text{In}_{0.125}\text{N}$	6.367	6.374	5.179	5.152
AlN	6.176	6.176	6.25	6.25

氮化銦在 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度為 5.993 eV；而氮化鋁的上價電帶厚度為 6.176 eV。皆與 Schilfgaard 等學者所得之結果相符合 [43]。 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的上價電帶厚度在“Nonlinear”情形之下在鋁濃度為 0.73 時有最大值，6.65 eV；在“Linear”情況下在鋁濃度為 0.71 時有最大值，6.61 eV。值得注意的是，儘管“Nonlinear”及“Linear”下所得之晶格常數具有相當明顯的差異，但是就 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度以及能帶間隙值來看其差異並不明顯。主要原因是非線性的晶格常數  $a$  的值皆小於遵守 Vegard's law 的晶格常數  $a$ ，而非線性的晶格常數  $c$  的值皆大於遵守 Vegard's law 的晶格常數  $c$ 。因此就晶格常數  $a$  及  $c$  的平均值來看，非線性與遵守 Vegard's law 的值差異並不大，使得其能帶間隙與上價電帶厚度的值差



異亦不大。

表 2.8 所列之能帶間隙值示於圖 2.6(a)及(b)分別為線性與非線性的能帶間隙與  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  鋁濃度的關係圖。

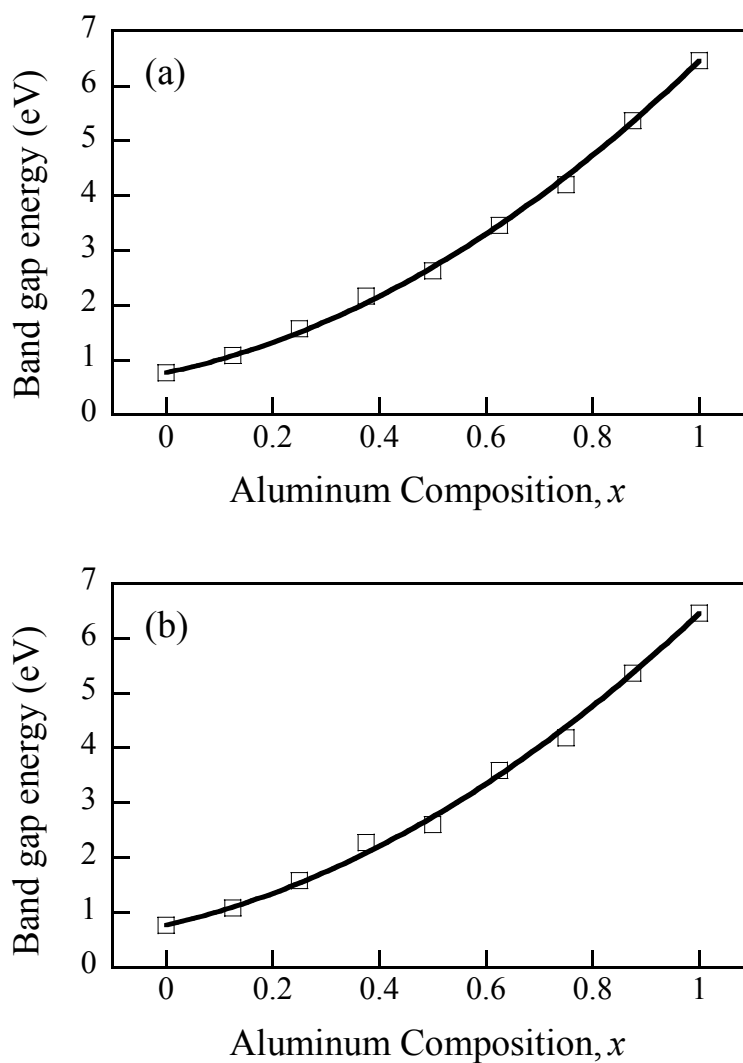


圖 2.6 (a)線性能帶間隙；(b)非線性能帶間隙對氮化鋁銻的鋁濃度的關係圖。

氮化鋁銦能帶間隙與鋁濃度的關係以式(6)來表示 [41]：

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

$Al_xIn_{1-x}N$  的能帶間隙值以  $E_{g(x)}$  表示， $E_{g,AlN}$  表示氮化鋁的能帶間隙值， $E_{g,InN}$  表示氮化銦的能帶間隙值， $b$  為  $Al_xIn_{1-x}N$  的能帶間隙彎曲參數。以式(6)做回歸得到能帶間隙的彎曲參數值如下所示：使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $3.668 \pm 0.147$  eV；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $3.457 \pm 0.152$  eV。

### 2.3.2 結論

這一章節根據第一原理來計算 Wurtzite 氮化鋁銦的結構與能帶間隙特性。根據所得之計算結果發現晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $0.063 \pm 0.014$  Å，而晶格常數  $c$  的偏異係數為  $-0.160 \pm 0.015$  Å。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得上價電帶厚度與能帶間隙值皆有些微的差異。對於能帶間隙值的探討所得到能帶間隙的彎曲參數如以下所示：使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $3.668 \pm 0.147$  eV；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $3.457 \pm 0.152$  eV。

## 2.4 氮化銦鎵之晶格常數與能帶特性

氮化銦鎵材料對於光電元件的發展扮演相當重要的角色，尤其是應用於活性層的部分。早期這一類的材料遭遇到一些問題，如沒有晶格相匹配的基板、內部缺陷密度高、長晶品質不佳等問題。然而，隨著長晶技術的進步，高品質的 Wurtzite 結構氮化銦已經成功長出。此一進展將使得氮化銦鎵材料的應用範圍更大。此一材料主要作為發光元件的活性區材料。這一章節我使用第一原理理論來研究 Wurtzite 結構氮化銦鎵的結構與能帶特性。

目前仍然有相當多的學者以實驗及理論方式嘗試求得氮化銦鎵之能帶間隙的彎曲參數。而不同研究團體所得之結果差異性相當大。在氮化銦的能帶間隙被公認為 1.9 eV 時，氮化銦鎵材料的應用主要集中在鎵原子濃度較高的情況。此時的能帶間隙彎曲參數大多在銦原子濃度小於 0.25 所求得，由不同學者所求得的值從 2.39 到 4.11 eV [47–52]，而氮化銦的能帶間隙被公認為 0.8 eV 左右時，氮化銦鎵材料的銦原子濃度較高的情況開始受到重視。當銦濃度範圍由 0 到 0.5 時所得之彎曲參數為 1.4 eV [2]、銦濃度範圍由 0 到 1 時所得之彎曲參數有 1.115 eV [44]及 2.5 eV [53]。

#### 2.4.1 結果與討論

首先，為了提升計算結果之準確性與可信度，我以 Wurtzite 結構之氮化鎵與氮化銦作測試。以氮化鎵及氮化銦在不同截止動能下所計算得到之 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度(N 2p 軌域為起點)做收斂測試。測試結果

如表一所示，隨著截止動能的增加，氮化鎵及氮化銦的上價電帶厚度並非趨近於一個穩定值，而是在某一個範圍內變動。過低的截止動能將導致平面波無法適當的描述完整的波函數，因此上價電帶厚度的結果會呈現相當大的變動。而隨著截止動能增加，變動的幅度會隨之變小。就表 2.9 中所示氮化鎵的部分，當截止動能在 250 至 500 eV 間，在 $\Gamma$ 點之上價電帶厚度的變動值小於 0.009 eV。而氮化銦的部分，當截止動能在 350 至 500 eV 之間，在 $\Gamma$ 點之上價電帶厚度的變動值小於 0.003 eV。由於氮化銦的晶格常數大於氮化鎵，而且銦的 4d 軌域上之電子被視為價電子處理，所以氮化銦需要較大的截止動能使得上價電帶厚度有較佳的收斂結果。同理，研究結果也顯示氮化鎵的收斂條件需要比氮化鋁更大的截止動能。基於以上的測試結果，可發現對 Wurtzite 結構的三元氮化物而言，晶格常數越大的化合物需要越大的截止動能以獲得更準確的結果。

表 2.9、氮化銦及氮化鎵在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度。

Cutoff energy (eV), InN	200	250	300	350	400	450	500
Width of top valence band (eV)	6.243	5.957	5.990	5.993	5.995	5.994	5.992
Cutoff energy (eV), GaN	200	250	300	350	400	450	500
Width of top valence band (eV)	7.223	7.332	7.339	7.343	7.341	7.339	7.339

不同運算方式所使用的 scheme 所需要的截止動能並不相同。根據與本文相類似的研究，不同的 scheme 用來計算氮化鎵的能帶結構需要

不同的截止動能：BHS scheme 所使用的值為 3200 eV (240 Ry) [34]，Troullier–Martins scheme 所使用的值為 810 eV (60 Ry) [32]，至於我所使用的 Ultrasoft scheme 所需要的值只有 218 eV (16.2 Ry) [33]。因此，對於  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料，使用截止動能值為 350 eV 是相當足夠的。其所使用的 Grid mesh 為  $36 \times 36 \times 30$ 。另外，對布里淵區的積分之  $k$  點個數設為 5。所得之氮化銦與氮化鎵的晶格常數與其他學者所得結果之比較整理於表 2.10。

表 2.10、不同計算方法所得之氮化鎵及氮化銦的晶格常數值。

	$a$ (Å)	$c$ (Å)
InN		
This work	3.541	5.683
PWPP [37]	3.501	5.669
NLCC [16]	3.55	5.79
EXPT. [45]	3.5365	5.7039
GaN		
This work	3.160	5.142
MBPP [13]	3.146	5.125
PWPP [34]	3.162	5.142
NLCC [16]	3.20	5.22
EXPT. [35]	3.190	5.189

所得之氮化銦的晶格常數值比其他學者所得之結果更接近實驗值 [45]。氮化銦的晶格常數  $a$  與實驗值(3.5365 Å)的誤差為 0.13%；晶格常數  $c$  與實驗值(5.7039 Å)的誤差為-0.37%。而氮化鎵的部分，所得之

結果與 Wright 及 Nelson 等學者所得之結果幾乎相同 [34]，同時跟實驗值亦相當接近。氮化鎵的晶格常數  $a$  與實驗值(3.190 Å) [35]之誤差為-0.94%；晶格常數  $c$  與實驗值(5.189 Å)之結果之誤差為-0.91%。

氮化銦鎵材料原子間的濃度不僅對於物理特性是一項很重要的因素，對於長晶過程也有相當程度的影響。一般而言， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數可被視為隨著銦濃度而呈現線性的變化，此即 Vegard's law 的關係式。這一章節即要探討 Wurtzite 結構  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數在基態狀態下遵守 Vegard's law 的正確性。分別探討當銦濃度分別為 0、0.125、0.25、0.375、0.5、0.625、0.75、0.875 及 1。所得之晶格常數值列於表 2.11，由表中的資料可以看出晶格常數  $a$  及  $c$  的值隨著銦濃度的增加而增加。因為銦原子的體積大於鎵原子，因此當銦濃度增加時，氮化銦鎵的晶格常數會變的較大。

表 2.11、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數  $a$  及  $c$ 。

Material	$a$ (Å)	$c$ (Å)
GaN	3.160	5.142
$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	3.204	5.213
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	3.250	5.316
$\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	3.300	5.354
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	3.342	5.460
$\text{In}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	3.382	5.496
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	3.430	5.563
$\text{In}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	3.479	5.642
InN	3.541	5.683

接著分析晶格常數  $a$  及  $c$  相對於 Vegard's law 的偏異值。晶格常數對銦濃度的關係如圖 2.7(a)與(b)所示：圖 2.7(a)與(b)之曲線是以式(7)及式(8)做回歸分析：

$$a(x) = x \cdot a_{\text{InN}} + (1-x) \cdot a_{\text{GaN}} - \delta_a \cdot x \cdot (1-x) \quad , \quad (7)$$

$$c(x) = x \cdot c_{\text{InN}} + (1-x) \cdot c_{\text{GaN}} - \delta_c \cdot x \cdot (1-x) \quad , \quad (8)$$

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數  $a$  及  $c$  以  $a(x)$ 與  $c(x)$ 標示,  $a_{\text{GaN}}$ 與  $c_{\text{GaN}}$  為 GaN 的晶格常數  $a$  及  $c$ ;  $a_{\text{InN}}$ 與  $c_{\text{InN}}$  為 InN 的晶格常數  $a$  及  $c$ ;  $\delta_a$  與  $\delta_c$  為晶

格常數  $a$  及  $c$  相對於 Vegard's law 的偏異係數。以式(7)及式(8)做回歸分析所得之偏異係數  $\delta_a$  與  $\delta_c$  分別為  $0.047 \pm 0.011 \text{ \AA}$  與  $-0.117 \pm 0.026 \text{ \AA}$ 。由所得之偏異結果可知，晶格常數  $c$  偏離線性關係的程度大於晶格常數  $a$ 。

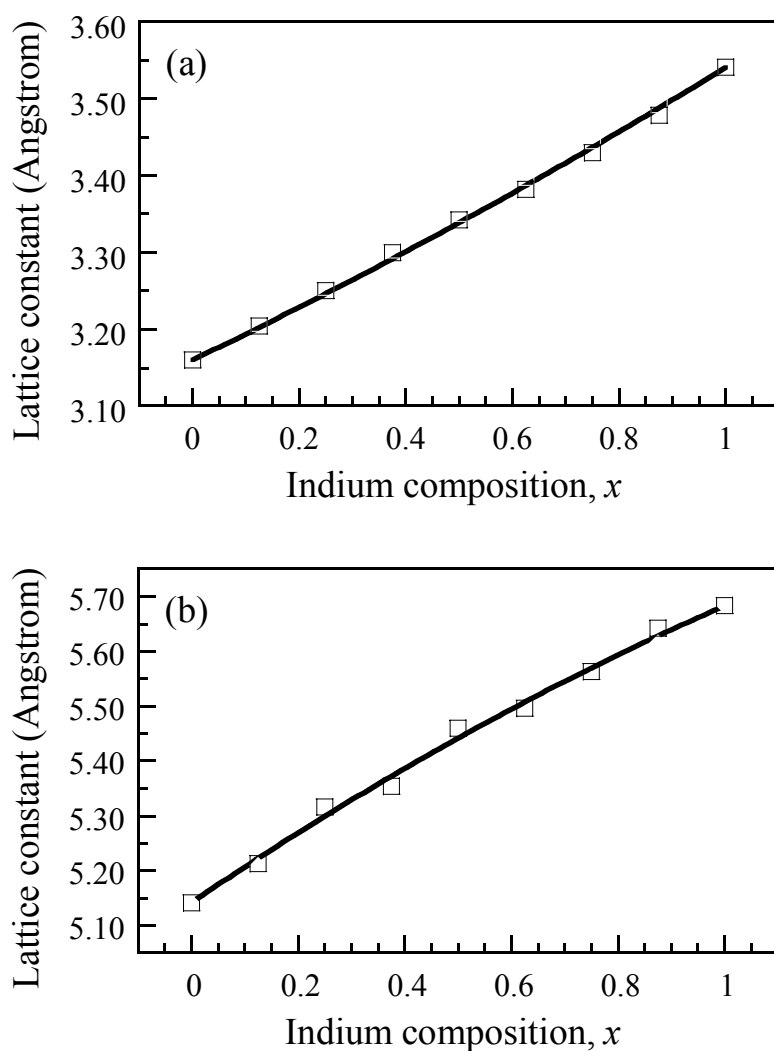


圖 2.7、氮化銦鎵的(a)晶格常數  $a$  ; (b)晶格常數  $c$  對銦濃度的關係圖。



接著，經由計算結果所得之能帶結構如圖 2.8 所示，圖中為  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  之能帶結構圖。我將整個導電帶的能帶向上平移，使得氮化銻及氮化鎵之能帶間隙修正至與實驗值相符合的(0.77 eV)與(3.42 eV)而介於氮化鎵及氮化銻之間的不同銻濃度的三元化合物，則是根據氮化鎵及氮化銻的修正值做線性的修正。圖二所示 $\Gamma$ 點的能帶間隙值為 1.66 eV，與實驗所得之值 1.75 eV [44]相當接近。圖二所示之能帶圖中價電帶的部分分成上下兩個主要的次能帶，上價電帶的部分介於 0 到-6.78 eV 之間，此部分之能帶主要由 N 2p 軌域所組成。而下價電帶的部分介於-10.86 到-15.40 eV 之間主要由 N 2s 軌域所組成。其中在-12.73 到-13.84 eV 有著相當高密度的能帶重疊部分，是由 In 4d 及 Ga 3d 軌域所組成。由此可知 In 4d、N 2s 及 Ga 3d 軌域具有相當程度的糾纏現象。

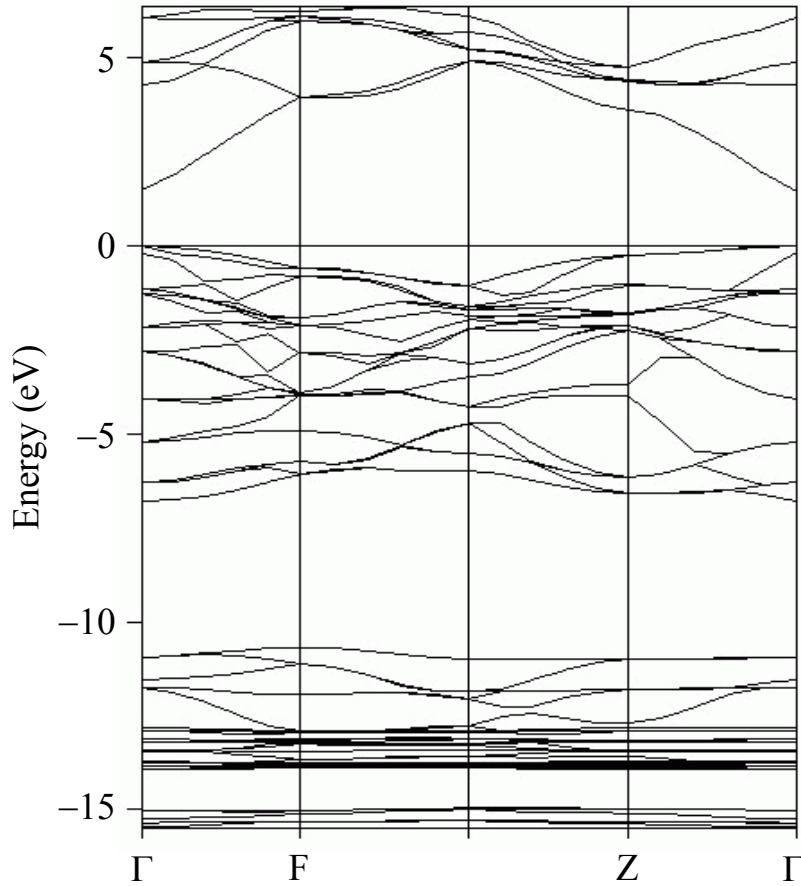


圖 2.8、 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  之能帶結構圖。

表 2.12 所示為  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在不同銟濃度時， $\Gamma$  點之上價電帶厚度與能帶間隙值。標示“Nonlinear”為藉由本文所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度；標示“Linear”為藉由 Vegard’s law 所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度。

表 2.12  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在不同銟濃度時,  $\Gamma$  點之上價電帶厚度與能帶間隙值

Material	Width of top valence band (eV)		Band-gap energy (eV)	
	Linear	Nonlinear	Linear	Nonlinear
GaN	7.343	7.343	3.42	3.42
$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	7.230	7.248	2.882	2.887
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	7.073	7.144	2.356	2.350
$\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	6.866	6.928	1.950	2.018
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	6.690	6.704	1.643	1.660
$\text{In}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	6.533	6.639	1.382	1.398
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	6.366	6.393	1.051	1.121
$\text{In}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	6.158	6.197	0.853	0.846
InN	5.993	5.993	0.77	0.77

氮化銟在 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度為 5.993 eV，與 Schilfgaard 等學者所得之結果相符合 [43]；而氮化鎵的上價電帶厚度為 7.343 eV，與其他學者所得之結果相近 [17, 38, 40, 43]。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的上價電帶厚度在“Nonlinear”情形之下隨著銟濃度的增加而減少；在“Linear”情況下亦隨著銟濃度增加而減少。值得注意的是，儘管“Nonlinear”及“Linear”下所得之晶格常數具有相當明顯的差異，但是就 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度以及能帶間隙值來看其差異並不明顯。主要原因是非線性的晶格常數  $a$  的值皆小於遵守 Vegard’s law 的晶格常數  $a$ ，而非線性的晶格常數  $c$  的值皆大於遵守 Vegard’s law 的晶格常數  $c$ 。因此就晶格常數  $a$  及  $c$  的平均值來看，非線性與遵守 Vegard’s law 的值差異並不大，使得其能帶間隙

與上價電帶厚度的值差異亦不大。

表 2.12 所列之能帶間隙值示於圖 2.9 為線性與非線性之能帶間隙與  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  銻濃度的關係圖。

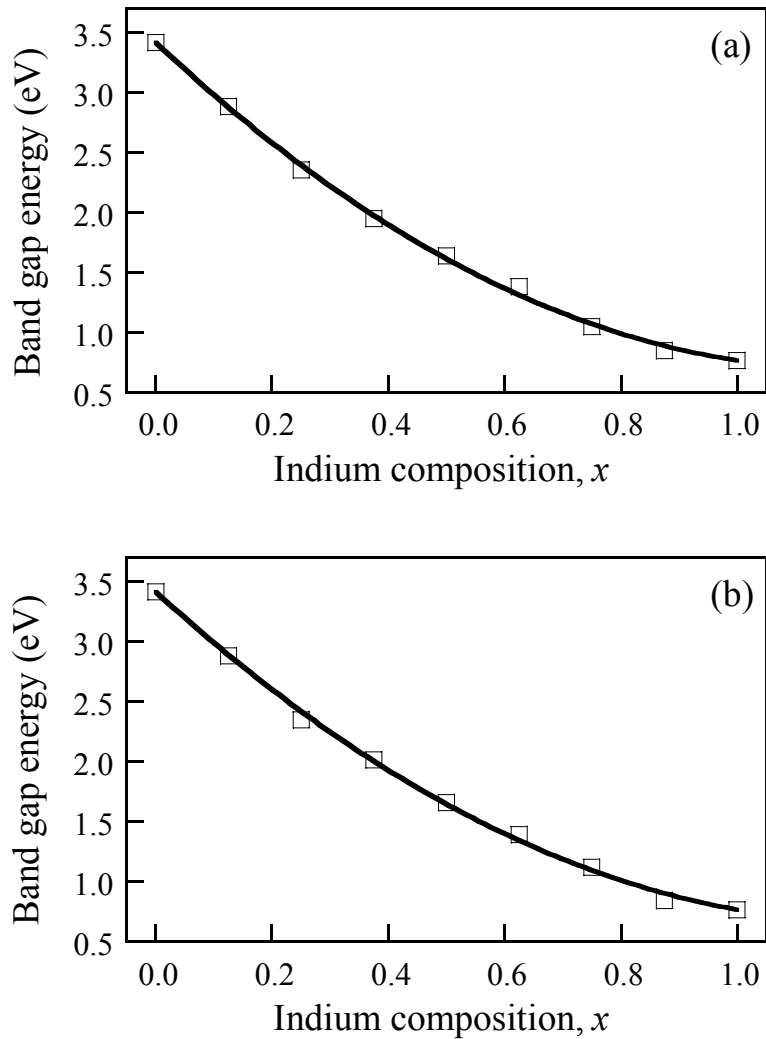


圖 2.9、(a)線性能帶間隙；(b)非線性能帶間隙對氮化銻鎵的銻濃度的關係圖。

氮化銻鎵能帶間隙與銻濃度的關係以式(9)來表示 [41]：

$$E_g(x) = x \cdot E_{g,InN} + (1-x) \cdot E_{g,GaN} - b \cdot x \cdot (1-x) , \quad (9)$$

$In_xGa_{1-x}N$  的能帶間隙值以  $E_g(x)$  表示,  $E_{g,GaN}$  表示氮化鎵的能帶間隙值,  $E_{g,InN}$  表示氮化銦的能帶間隙值,  $b$  為  $In_xGa_{1-x}N$  的能帶間隙彎曲參數。以式(9)做回歸得到能帶間隙的彎曲參數值如下所示：使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.782 \pm 0.076$  eV；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.916 \pm 0.068$  eV。

#### 2.4.2 結論

本文根據第一原理來計算 Wurtzite 氮化銦鎵的結構與能帶間隙特性。根據所得之計算結果發現晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $0.047 \pm 0.011$  Å, 而晶格常數  $c$  的偏異係數為  $-0.117 \pm 0.026$  Å。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得上價電帶厚度與能帶間隙值皆有些微的差異。對於能帶間隙值得探討我得到能帶間隙的彎曲參數如以下所示：使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.782 \pm 0.076$  eV；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.916 \pm 0.068$  eV。

#### 2.5 結論

本章節我使用 CASTEP 軟體計算 Wurtzite 結構 AlGaN、AlInN、

InGaN 之晶格常數與能帶間隙值。所得之結果顯示此三個材料之晶格常數皆有偏離 Vegard's law 之現象。而以 AlInN 偏離 Vegard's law 之程度最明顯。AlInN 晶格常數  $a$  與  $c$  之偏異值分別為  $0.063 \pm 0.014 \text{ \AA}$  與  $-0.160 \pm 0.015 \text{ \AA}$ 。使用計算所得之晶格常數求能帶間隙值如圖 2.10 所示，由圖可知材料能帶間隙隨濃度的變化呈現彎曲的曲線。其彎曲參數值亦以 AlInN 之值最大，其值為  $3.668 \pm 0.147 \text{ eV}$ 。右邊為能帶間隙值所對應的發光波長。儘管目前對於能帶間隙彎曲參數之物理解釋尚未相當清楚，但是對於實際長晶上的應用或雷射之模擬設計，相信我所提供之資訊可以給予相當程度的幫助。

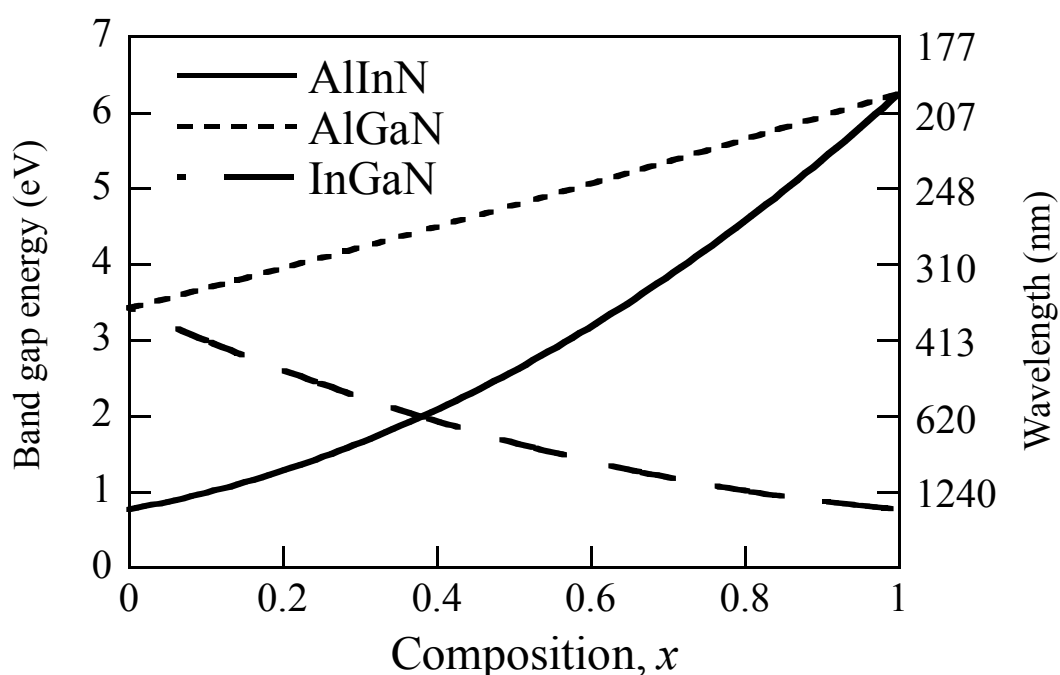


圖 2.10、Wurtzite 結構 AlGaIn、AlInN、InGaIn 之能帶間隙及發光波長對濃度關係圖。

## 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** (1997) L1568–L1571.
- [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  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  alloys”, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4741–4743.
- [3] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, 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** (2002) R1–R3.
- [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** (2002) 3967–3969.
- [5] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima and E. Kurimoto, “Optical bandgap energy of wurtzite InN”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1246–1248.
- [6] CASTEP 4.6 program developed by Accelrys Inc., 2001.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, “Self–Consistent Equations Including

- Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev. **140** (1965) A1133–A1138.
- [8] G. Kresse and J. Furthmuller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total–energy calculations using a plane–wave basis set”, Phys. Rev. B **54** (1996) 11169–11186.
- [9] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias and J. D. Joannopolous, “Iterative minimization techniques for *ab initio* total–energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”, Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045–1097.
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin–zone integrations”, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188–5192.
- [11] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren and J. T. Devreese, “High–pressure properties of wurtzite– and rocksalt–type aluminum nitride”, Phys. Rev. B **44** (1991) 9056–9059.
- [12] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren and J. T. Devreese, “High pressure structural phase transformation in gallium nitride”, Solid State Commun. **81** (1992) 23–26.
- [13] K. Miwa and A. Fukumoto, “First–principles calculations of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride”, Phys. Rev. B **48** (1993) 7897–7902.
- [14] K. Karch and F. Bechstedt, “*Ab initio* lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces”, Phys. Rev. B **56** (1997) 7404–7415.



- [15] K. Karch, J.-M. Wagner and F. Bechstedt, “*Ab initio* study of structural, dielectric, and dynamics properties of GaN”, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7043–7049.
- [16] C. Bungaro, K. Rapcewicz and J. Bernholc, “*Ab initio* phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN”, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6720–6725.
- [17] 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** (2002) 73–74.
- [18] G. Steude, B. K. Meyer, A. Goldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano and I. Akasaki, “Optical investigations of AlGaN on GaN epitaxial films”, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2456–2458.
- [19] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han and R. M. Biefeld, “The band–gap bowing of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys”, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3344–3346.
- [20] 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** (1987) 4540–4543.
- [21] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Hopler, R. Dimitrov, O. Ambacher and M. Stutzmann, “Optical constants of epitaxial AlGaN films and their temperature dependence”, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 5090–5096.

- [22] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, “Properties of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films prepared by reactive molecular beam epitaxy”, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 6844–6848.
- [23] D. K. Wickenden, C. B. Barger, W. A. Bryden, J. Miragliotta and T. J. Kistenmacher, “High quality self-nucleated  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers on (00.1) sapphire by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2024–2026.
- [24] T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano and I. Akasaki, “Optical Properties of Strained  $\text{AlGaN}$  and  $\text{GaInN}$  on  $\text{GaN}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L177–L179.
- [25] L.-C. Duda, C. B. Stagarescu, J. Downes, K. E. Smith, D. Korakakis, T. D. Moustakas, J. Guo and J. Nordgren, “Density of states, hybridization, and band-gap evolution in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys”, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1928–1933.
- [26] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand and R. A. Abram, “Band-gap and k.p. parameters for  $\text{GaAlN}$  and  $\text{GaInN}$  alloys”, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 3768–3772.
- [27] T. J. Ochalski, B. Gil, P. Lefebvre, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, S. Nakamura and H. Morkoc, “Photoreflectance investigations of the bowing parameter in  $\text{AlGaN}$  alloys lattice-matched to  $\text{GaN}$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3353–3355.
- [28] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, “Pseudopotentials that work: From H to Pu”, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4199–4228.

- [29] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne and V. Heine, “Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials”, Phys. Rev. B **47** (1993) 4174–4180.
- [30] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. K. Joannopoulos, “Optimized pseudopotentials”, Phys. Rev. B **41** (1990) 1227–1230.
- [31] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotential for plane–wave calculations”, Phys. Rev. B **43** (1991) 1993–2006.
- [32] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN”, Phys. Rev. B **50** (1994) 8067–8070.
- [33] 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** (2000) 4576–4587.
- [34] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium *3d* electrons in GaN using the plane–wave pseudopotential method”, Phys. Rev. B **50** (1994) 2159–2165.
- [35] H. Schulz and K. H. Thiemann, “Crystal structure refinement of AlN and GaN”, Solid State Commun. **23** (1977) 815–819.
- [36] N. E. Christensen and I. Gorczyca, “Calculated structural phase transitions of aluminum nitride under pressure”, Phys. Rev. B **47** (1993) 4307–4314.
- [37] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Consistent structural properties for

- AlN, GaN, and InN”, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 7866–7869.
- [38] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley and S. G. Louie, “Quasiparticle band structure of AlN and GaN”, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11810–11816.
- [39] M. Suzuki, T. Uenoyama and A. Yanase, “First–principles calculations of effective–mass parameters of AlN and GaN”, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 8132–8139.
- [40] T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost and W. Schattke, “Valence–band photoemission from the GaN (0001) surface”, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11577–11585.
- [41] K. Osamura, S. Naka and Y. Murakami, “Preparation and optical properties of  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  thin films”, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3432–3437.
- [42] T. Matsuoka, “Calculation of unstable mixing region in wurtzite  $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 105–106.
- [43] M. Van Schilfgaarde, A. Sher and A.–B. Chen, “Theory of AlN, GaN, InN and their alloys”, *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 8–31.
- [44] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, C. Garetto, G. Ghione and K. F. Brennan, “Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III–nitride wurtzite phase materials system. Part II. Ternary alloys  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , and  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ”, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6476–6482.
- [45] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov,

- S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto and E. E. Haller, “Band Gap of Hexagonal InN and InGaN Alloys”, *Phys. Status Solidi B* **234** (2002) 787–795.
- [46] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors”, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3675–3696.
- [47] 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** (1998) 4452–4458.
- [48] 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** (1998) 2725–2726.
- [49] C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano and I. Akasaki, “Optical band gap in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 0.2$ ) on GaN by photoreflection spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1994–1996.
- [50] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry and L. H. Robins, “Optical band gap dependence on composition and thickness of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 0.2$ ) grown on GaN”, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2566–2568.
- [51] H. P. D. Schenk, P. de Mierry, M. Laügt, F. Omnès, M. Leroux, B.

- Beaumont and P. Gibart, “Indium incorporation above 800 °C during metalorganic vapor phase epitaxy of InGaN”, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2587–2589.
- [52] S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira and N. Franco, “Compositional dependence of the strain-free optical band gap in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers”, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2137–2139.
- [53] F. Bechstedt, J. Furthmüller, M. Ferhat, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Yu. Davydov, O. Ambacher, and R. Goldhahn, “Energy gap and optical properties of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ”, *Phys. Status Solidi A* **195** (2003) 628–633.

## 第三章 Zincblende 結構之氮化銻鎵晶格常數與能帶特性

儘管目前成長三五氮化物主要以 Wurtzite 結構為主，Zincblende 結構仍然比 Wurtzite 結構擁有相當不錯的優點。如其具有相當高的光增益以及由於其內部之載子具有較低的有效質量因此能夠得到較低的臨界電流密度。然而，對於成長高品質的氮化銻鎵一直遭遇許多困難，因此有關高銻含量氮化銻鎵的  $b$  值的參考值相當少。而不同的研究團體所得到的  $b$  值差異性相當大。如銻濃度介於 0 到 0.2 之間所得到的值為 1.4 eV [1]、銻濃度介於 0 到 0.25 之間所得到的值為 1.5 eV [2]與 1.6 eV [3]、銻濃度介於 0 到 0.5 之間所得到的值為 1.02 eV [4]、銻濃度介於 0 到 0.75 之間所得到的值為 1.26 eV [3]、銻濃度介於 0 到 1 之間所得到的值為 1.3 eV [5]。由於最近幾年氮化銻的能帶間隙值被認為應該在 0.8 eV 左右，因此高銻濃度的氮化銻鎵仍然受到相當的重視。

### 3.1 結果與討論

首先，為了提升計算結果之準確性與可信度，以 Zincblende 結構之氮化鎵及氮化銻作測試。以氮化鎵及氮化銻在不同截止動能下所計算得到之  $\Gamma$  點的上價電帶厚度(N 2p 軌域為起點)做收斂測試。測試結果如表 3.1 所示，隨著截止動能的增加，氮化鎵及氮化銻的上價電帶厚度

並非趨近於一個穩定值，而是在某一個範圍內變動。過低的截止動能將導致平面波無法適當的描述完整的波函數，因此上價電帶厚度的結果會呈現相當大的變動。而隨著截止動能增加，變動的幅度會隨之變小。就表 3.1 中所示氮化鎵的部分，當截止動能在 300 至 350 eV 間，在 $\Gamma$ 點之上價電帶厚度的變動值小於 0.002 eV。而氮化銦的部分，當截止動能在 300 至 400 eV 之間，在 $\Gamma$ 點之上價電帶厚度的變動值小於 0.002 eV。由於氮化銦的晶格常數大於氮化鎵，而且銦的 4d 軌域上之電子被視為價電子處理，所以氮化銦需要較大的截止動能使得上價電帶厚度有較佳的收斂結果。同理，研究結果也顯示氮化鎵的收斂條件需要比氮化鋁更大的截止動能。基於以上的測試結果，可發現對 Zincblende 結構的三元氮化物而言，晶格常數越大的化合物需要越大的截止動能以獲得更準確的結果。

表 3.1、氮化銦及氮化鎵在不同截止動能下所得 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度。

Cutoff energy (eV), InN	150	200	250	300	350	400
Width of top valence band (eV)	9.197	5.658	5.165	5.188	5.190	5.189
Cutoff energy (eV), GaN	100	150	200	250	300	350
Width of top valence band (eV)	6.093	6.935	6.375	6.338	6.324	6.326

不同運算所使用的 scheme 所使用的截止動能並不相同。根據與本文類似的研究，不同的 scheme 用來計算氮化鎵的能帶結構需要不同的截止動能：BHS scheme 所使用的值為 3200 eV (240 Ry) [6]，



Troullier–Martins scheme 所使用的值為 810 eV (60 Ry) [7]，至於本文所使用的 Ultrasoft scheme 所需要的值只有 218 eV (16.2 Ry) [8]。因此，對於  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料，使用截止動能值為 300 eV 是相當足夠的。其所使用的 Grid mesh 為  $48 \times 24 \times 24$ 。另外，對布里淵區的積分之  $k$  點個數設為 5。

本文所得之氮化銻與氮化鎵的晶格常數與其他學者所得結果之比較整理於表 3.2。

表 3.2、不同計算方法所得之氮化鎵及氮化銻的晶格常數值。

	InN, $a$ (Å)	GaN, $a$ (Å)
This work	4.974	4.469
FP–LMTO [8]	4.92	4.46
PWPP [9]	5.004	4.518
PWPP [10]	4.964	4.446
FP–LAPW [11]	5.03	4.552
FP–LAPW [12]	4.94	4.46
EXPT.	4.986 [13]	4.52 [14]

本文所得之氮化銻的晶格常數值比其他學者所得之結果更接近實驗值 [13]。氮化銻的晶格常數  $a$  與實驗值(4.986 Å)的誤差為-0.24%；而氮化鎵的部分，本文所得之結果與實驗值 [14]亦相當接近。氮化鎵的晶格常數  $a$  與實驗值(4.52 Å)之誤差為-1.13%。

氮化銻鎵材料原子間的濃度不僅對於物理特性是一項很重要的因

素，對於長晶過程也有相當程度的影響。一般而言， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數可被視為隨著銦濃度而呈現線性的變化，此即 Vegard's law 的關係式。本文即要探討 Zincblende 結構  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數在基態狀態下遵守 Vegard's law 的正確性。分別探討銦濃度分別為 0、0.125、0.25、0.375、0.5、0.625、0.75、0.875 及 1。所得之晶格常數值列於表 3.3，由表中的資料可以看出晶格常數  $a$  的值隨著銦濃度的增加而增加。因為銦原子的體積大於鎵原子，因此當銦濃度增加時，氮化銦鎵的晶格常數會變的較大。

表 3.3、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的晶格常數  $a$ 。

Material	$A$ (Å)
GaN	4.469
$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	4.533
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	4.597
$\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	4.660
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	4.717
$\text{In}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	4.788
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	4.854
$\text{In}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	4.906
InN	4.974

接著分析晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異值。晶格常數對銦濃度的關係如圖 3.1(a)與(b)所示：圖 3.1(a)與(b)之曲線是以式(1)做回歸分析：

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

$In_xGa_{1-x}N$  的晶格常數  $a$  以  $a(x)$  標示,  $a_{GaN}$  為 GaN 的晶格常數  $a$ ;  $a_{InN}$  為 InN 的晶格常數  $a$ ;  $\delta_a$  為晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數。以式(1)做回歸分析所得之偏異係數  $\delta_a$  分別為  $-0.004 \text{ \AA}$ 。

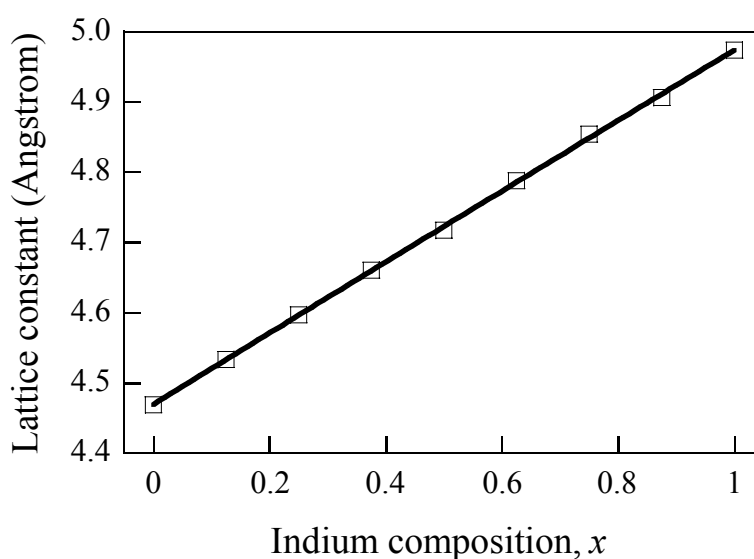


圖 3.1、氮化銦鎵的晶格常數對銦濃度的關係圖。

接著，經由計算結果所得之能帶結構如圖 3.2 所示，圖中為  $In_{0.5}Ga_{0.5}N$  之能帶結構圖。使用 LDA 虛位能的計算方式對於價電帶的部分相當準確，而對於導電帶的部分則會低估是眾所皆知的情形。因此會導致能帶間隙被低估。為了修正此一能帶間隙低估之情形，我將

導電帶的能帶向上平移，使得氮化銻及氮化鎵之能帶間隙修正至與實驗值相符合的(0.78 eV)與(3.3 eV)而介於氮化鎵及氮化銻之間的不同銻濃度的三元化合物，則是根據氮化鎵及氮化銻的修正值做線性的修正。圖 3.2 所示 $\Gamma$ 點的能帶間隙值為 1.60 eV。圖 3.2 所示之能帶圖中價電帶的部分分成上下兩個主要的次能帶，上價電帶的部分介於 0 到-6.85 eV 之間，此部分之能帶主要由 N 2p 軌域所組成。而下價電帶的部分介於-10.59 到-13.10 eV 之間主要由 N 2s 軌域所組成。其中在-12.90 eV 有著相當高密度的能帶重疊部分，是由 In 4d 及 Ga 3d 軌域所組成。由此可知 In 4d、N 2s 及 Ga 3d 軌域具有相當程度的糾纏現象。

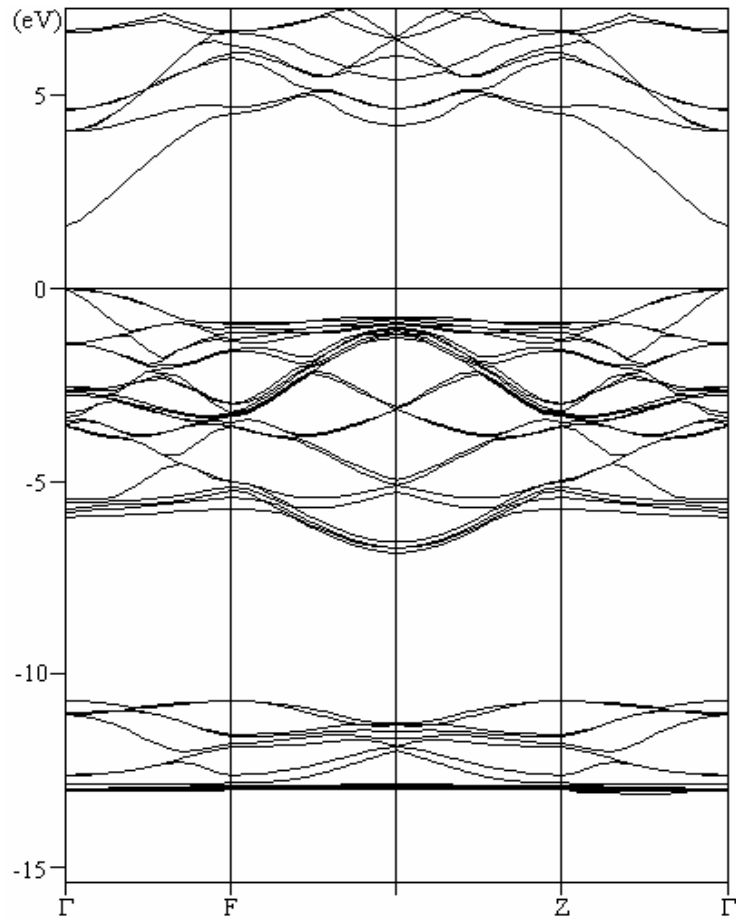


圖 3.2、 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  之能帶結構圖。

表 3.4 所示為  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在不同銻濃度時， $\Gamma$  點之上價電帶厚度與能帶間隙值。標示“Nonlinear”為藉由本文所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度；標示“Linear”為藉由 Vegard’s law 所得之晶格常數而得之能帶間隙與上價電帶厚度。

表 3.4  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在不同銦濃度時， $\Gamma$ 點之上價電帶厚度與能帶間隙值。

Material	Width of top valence band (eV)		Band-gap energy (eV)	
	Linear	Nonlinear	Linear	Nonlinear
GaN	6.324	6.324	3.3	3.3
$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	6.233	6.230	2.798	2.794
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	6.123	6.118	2.381	2.373
$\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	6.048	6.042	1.951	1.945
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	5.915	5.931	1.607	1.603
$\text{In}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	5.802	5.795	1.270	1.262
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	5.698	5.683	0.956	0.942
$\text{In}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	5.484	5.499	0.860	0.860
InN	5.188	5.188	0.78	0.78

氮化銦在 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度為 5.188 eV；而氮化鎵的上價電帶厚度為 6.324 eV，此結果與其他學者所得之結果所得之氮化銦的上價電帶厚度為 5.1–5.3 eV 及氮化鎵的上價電帶厚度為 6.2–6.5 eV 之結果相近 [5]。  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的上價電帶厚度在“Nonlinear”情形之下隨著銦濃度的增加而減少；在“Linear”情況下亦隨著銦濃度增加而減少。值得注意的是，儘管“Nonlinear”及“Linear”下所得之晶格常數具有相當明顯的差異，但是就 $\Gamma$ 點的上價電帶厚度以及能帶間隙值來看其差異並不明顯。表 3.4 所列之能帶間隙值示於圖 3.3 為線性與非線性之能帶間隙與  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  銦濃度的關係圖。

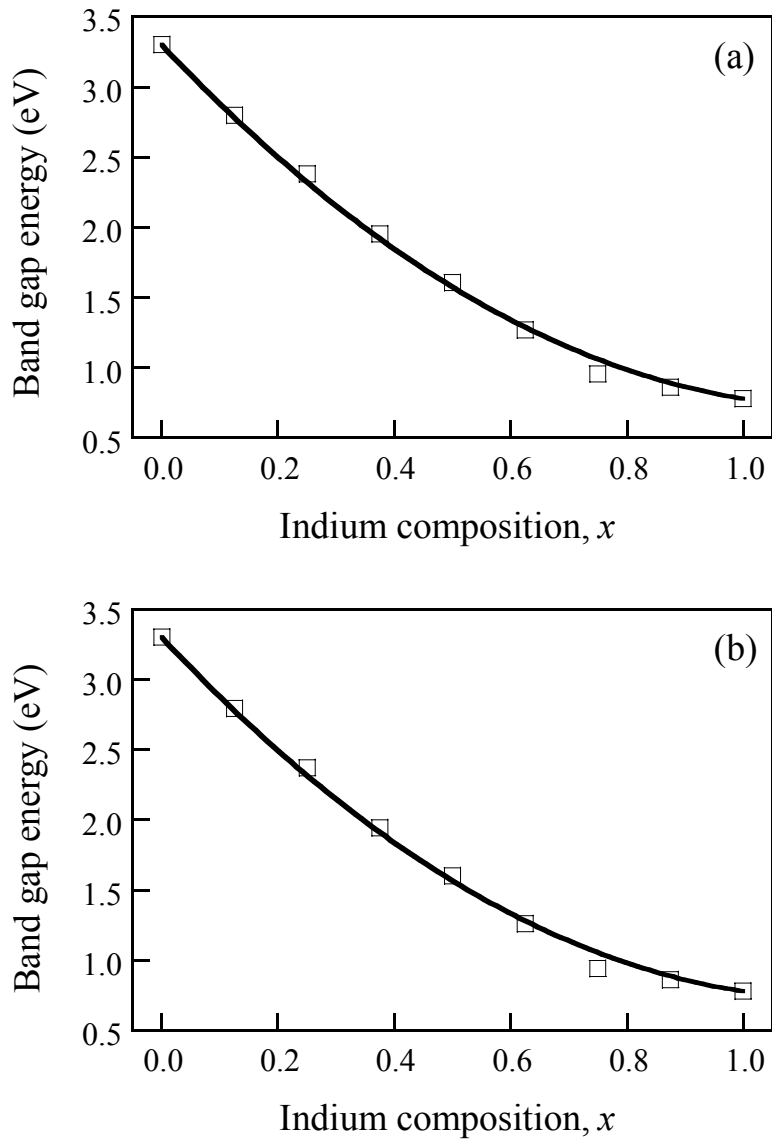


圖 3.3、(a)線性能帶間隙；(b)非線性能帶間隙對氮化銦鎵的銦濃度的關係圖。

圖中能帶間隙與銦濃度的關係以式(2)來做線性回歸 [15]：

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

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的能帶間隙值以  $E_g(x)$  表示,  $E_{g,\text{GaN}}$  表示氮化鎵的能帶間隙值,  $E_{g,\text{InN}}$  表示氮化銦的能帶間隙值,  $b$  為  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的能帶間隙彎曲參數。以式(2)做回歸得到能帶間隙的彎曲參數值如下所示: 使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.890 \pm 0.097$  eV; 由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.857 \pm 0.093$  eV。

### 3.2 結論與未來展望

本文根據第一原理來計算 Zincblende 氮化銦鎵的結構與能帶間隙特性。根據所得之計算結果發現晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $-0.004$  Å。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得上價電帶厚度與能帶間隙值皆有些微的差異。對於能帶間隙值得探討我得到能帶間隙的彎曲參數如以下所示: 使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.890 \pm 0.097$  eV; 由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.857 \pm 0.093$  eV。

有關 Zincblende 氮化鋁銦及氮化鋁鎵之研究目前仍然持續進行中, 所以目前並沒有包含在我的碩士論文中。由於 Zincblende 氮化鋁是間接能隙材料, 意即價電帶的最高點以及導電帶的最低點並沒有在同一個  $k$  點。而 Zincblende 氮化鎵及氮化銦則是直接能隙材料, 因此這兩



種材料與氮化鋁化合之後的三元化合物會包含直接能隙與間接能隙。當鋁濃度少時，氮化鋁鎵及氮化鋁銻會是直接能隙材料；當鋁濃度增加至一定濃度時，氮化鋁鎵及氮化鋁銻會轉變成間接能隙材料。圖 3.4 與圖 3.5 分別為氮化鋁銻與氮化鋁鎵的晶格常數對鋁濃度的關係圖。

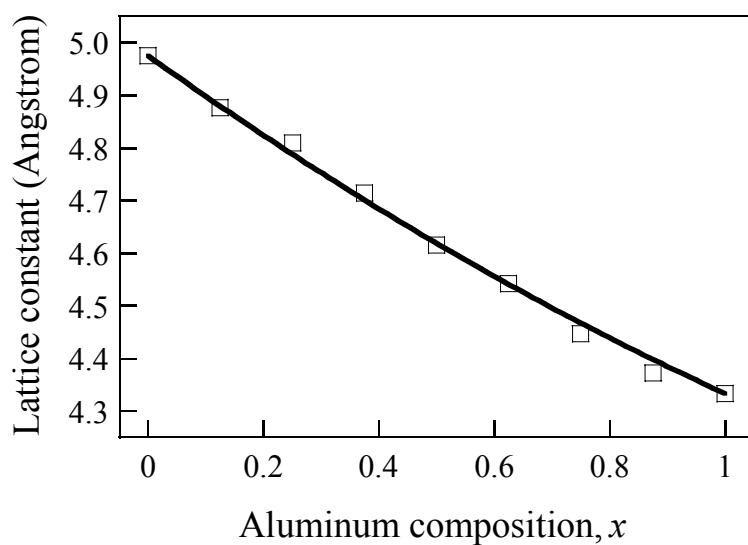


圖 3.4、氮化鋁銻的晶格常數對鋁濃度的關係圖。

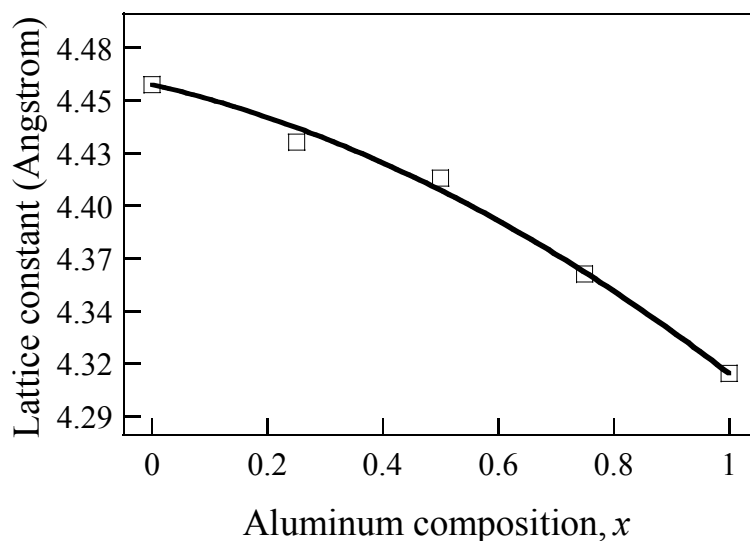


圖 3.5、氮化鋁鎵的晶格常數對鋁濃度的關係圖。

此二圖為目前我對於氮化鋁銻及氮化鋁鎵的晶格常數所做之研究。其相對於 Vegard's law 之偏異係數分別為  $0.141 \pm 0.029 \text{ \AA}$  與  $-0.081 \pm 0.013 \text{ \AA}$ 。因此接下來的研究我將探討氮化鋁銻與氮化鋁鎵之直接能隙與間接能隙對鋁濃度的關係圖，並分別求出直接能隙與間接能隙的彎曲參數。

## 參考文獻：

- [1] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As and K. Lischka, “Refractive index and gap energy of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 291–293.
- [2] T. Miyajima, Y. Kudo, K.-L. Liu, T. Uruga, T. Honma, Y. Saito, M. Hori, Y. Nanishi, T. Kobayashi and S. Hirata, “Structure Analysis of InN Film Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Method”, *Phys. Status Solidi b* **234** (2002) 801–804.
- [3] 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** (2002) 1394–1396.
- [4] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Bowing parameters for zinc-blende  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3051–3053.
- [5] M. Van Schilfgaarde, A. Sher and A.-B. Chen, “Theory of AlN, InN and their alloys”, *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 8–31.
- [6] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium  $3d$  electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method”, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 2159–2165.
- [7] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN”, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 8067–8070.

- [8] 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** (1996) 16310–16326.
- [9] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, “Density–functional calculations for III–V nitrides using the local–density approximation and the generalized gradient approximation”, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5521–5535.
- [10] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone and V. Fiorentini, “First–principle prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient–corrected density–functional theory”, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 045208-1–045208-6.
- [11] 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** (2001) 165210-1–165210-10.
- [12] M. Fuchs and X. Gonze, “Accurate density functions: Approaches using the adiabatic–connection fluctuation–dissipation theorem”, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 235109-1–235109-4.

- [13] V. Cimalla, J. Pezoldt, G. Ecke, R. Kosiba, O. Ambacher, L. Spieß, G. Teichert, H. Lu and W. J. Schaff, “Growth of cubic InN on *r*-plane sapphire”, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3468–3470.
- [14] 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** (1992) 4933–4943.
- [15] K. Osamura, S. Naka and Y. Murakami, “Preparation and optical properties of  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  thin films”, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3432–3437.

## 第四章 藍紫光氮化銦鎵雷射特性之探討

### 4.1 LASTIP 模擬軟體之簡介

LASTIP 軟體的全名為 LASer Technology Integrated Program , 是一套能夠模擬二維半導體發光元件的模擬軟體 , 其出品公司為加拿大的 Crosslight 公司。軟體的操作相當簡單 , 經由輸入已知的材料參數及結構 , 就可以獲得各項關於雷射特性的資料。因此只要建立足夠且適當的物理模式 ( physical models ) , 並且輸入正確的材料參數 , 這一套軟體將可以作為最佳化已知雷射元件或者是評估新穎的系統結構相當有用的一套工具。簡單地說 , LASTIP 可以模擬任何半導體材料之雷射結構的電性及光學行為。接下來將針對此一模擬軟體的各項功能及特性作一些基本的說明。

#### 1、材料系統與參數設定

模擬中所使用的各項材料參數 ( 包含塊材與量子井結構 ) 均設定在 Crosslight.mac 檔案中 , 並且開放給使用者進行更正。雖然軟體本身內建的材料參數已經相當完整 , 但是在有需要的情況下仍然可以經由自行修改或線上下載的方式對其進行更新。軟體內建的材料系統包括 : AlGaInAs、GaInAsP ( 長在 GaAs 或 InP 基板上 )、AlGaInP、InGaN、AlGaN 等常用的材料系統 , 使用者只需在軟體已經建構好的架構下進行修改即可。此外 , 對於 Crosslight.mac 檔案所沒有包含的材料 , 只要

能收集到足夠並且可靠的材料參數，使用者也可以利用自行輸入的方式建立軟體所沒有包含的材料系統。

## 2、程式所能模擬的系統、結構

LASTIP 所能模擬的系統結構相當開放，使用者可以利用圖形操作介面（Graphic user interface）或者是直接撰寫程式的方式建立所需要模擬的結構，再利用程式內建的轉檔功能將建立好的結構轉換成程式的內部語言；只要利用上述兩種方法所能夠設定的各種結構，都可以經由此一軟體來加以模擬。原則上 LASTIP 所能模擬的系統結構如下（不限波長與材料）：

- (1) Fabry-Perot (FP) 雷射；
- (2) Bulk Heterostructure 雷射；
- (3) MQW Ridge waveguide 雷射；
- (4) Distributed Feedback (DFB) 雷射；
- (5) Gain-Coupled DFB 雷射；
- (6) Distributed Bragg Reflector (DBR) 雷射；
- (7) Multielectrode Distributed Feedback (MEDFB) 雷射；
- (8) Semiconductor Optical Amplifiers；

另外，對於所能模擬不同類型的雷射結構在使用手冊中皆有範例說明。使用時可將範例中之程式直接修改即可模擬。然而對於使用不同雷射結構或材料所需考慮之效應，手冊中亦有個別說明及指令的使用示範。如氮化物材料需特別考慮之壓電效應(Piezoelectric effect)與價

電帶混合模式(Valence mixing model), 以及熱效應之問題等等。

### 3、模擬所能獲得的結果與資料

在輸入合適的材料參數與結構設定, 並且經由上述的理論計算過程後, 可以獲得下列的模擬結果與資料:

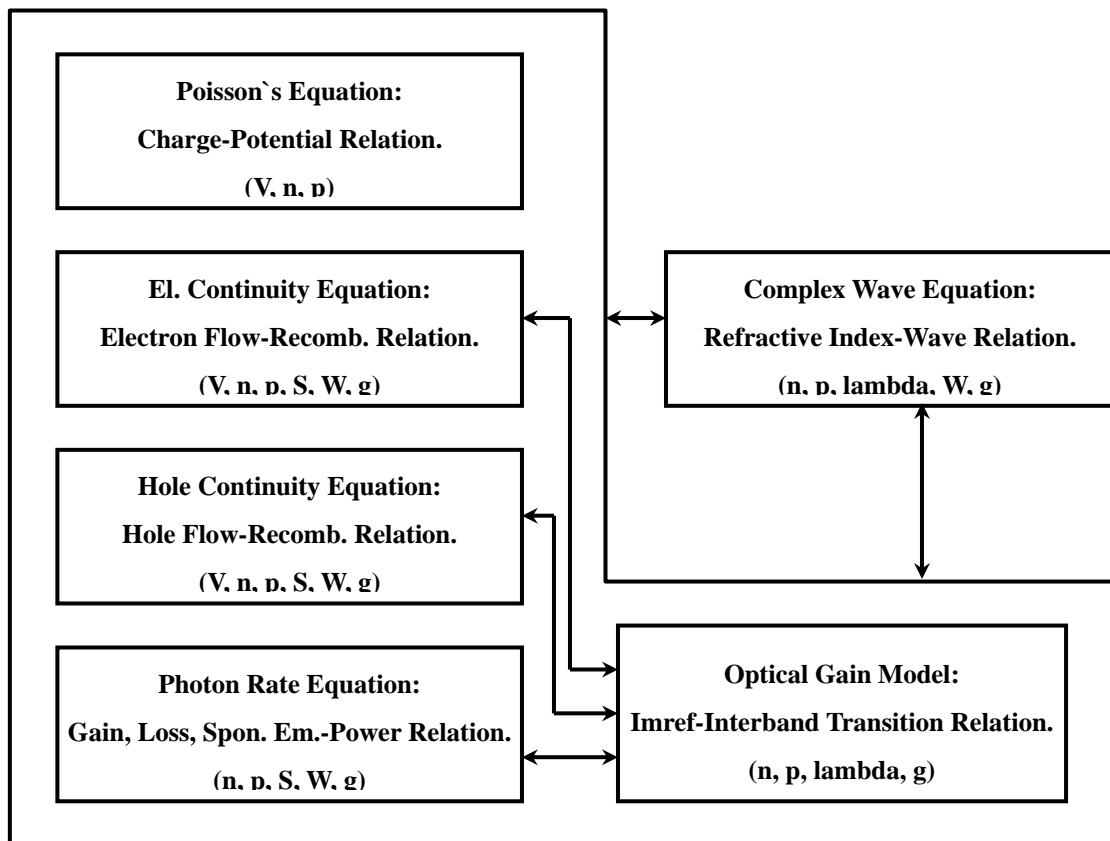
- (1) 輸出能量與電流之關係(L-I Curve);
- (2) 電流與電壓之關係(I-V Curve);
- (3) 二維的電位、電場與電流分佈;
- (4) 二維的電子與電洞濃度分佈;
- (5) 不同操作電壓下之能帶結構;
- (6) 價電帶混合模式下之量子井次能帶結構;
- (7) 半導體之二維的深層能階所捕獲載子之分佈;
- (8) 二維的光場分佈;
- (9) 二維的區域性光增益分佈;
- (10) 不同電流輸入下之增益頻譜;
- (11) 不同電流輸入下之自發輻射頻譜;
- (12) 遠場分佈(Far-field);
- (13) 上述所有資料隨時間之變化(Transient model);
- (14) 上述所有資料在不同溫度下之變化;

以上所有的模擬結果均可以利用圖檔或純文字檔案的方式輸出, 以利於更一步的分析、處理。

### 4、理論計算與原理



LASTIP 軟體的計算方式是利用各種的特性方程式 ( 物理模型 ) 來架構出模擬的各項特性與結果 ; 所包含的式子包括基本的 Poisson 方程式、連續方程式、光場分佈方程式以及雷射腔內的光子分佈等等 , 以及一些描述載子特性、邊界特性... 等的理論公式。上述的理論公式與模型在使用手冊中均有概略的介紹 , 但是由於其內容敘述的不夠詳盡 , 因此尚需搭配半導體物理相關書籍一併閱讀。各方程式彼此之間的關聯及其相關的參數系統如下圖所示。



其中  $V$  代表電位 ,  $n$  與  $p$  則代表電子與電洞之濃度。光子數目與光場強度分別以  $S$  與  $W$  來表示 ,  $\lambda$  代表波長 , 增益值則表示為  $g$ 。

## 4.2 Band-offset ratio 對分析藍紫光雷射性能之影響

### 4.2.1 前言

由於三元氮化物應用在發光二極體(LED)、高密度儲存系統的雷射讀取頭及全彩顯示器上具有相當高的潛力。因此在近幾年受到了極為廣泛的注意。此一材料在發展初期遭遇到許多問題，如高缺陷密度，沒有晶格匹配的基板及無法成長出高品質的晶體等問題。為了克服這些問題，一開始使用碳化矽(SiC)以及藍寶石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )作為氮化物的基板。雖然碳化矽與氮化鎵鎵材料的匹配性比藍寶石好，但是其價格則比藍寶石高出好幾倍。直到 Nakamura 發展出以 ELOG (epitaxially laterally overgrown GaN 的縮寫)做為氮化鎵鎵多量子井結構的基板，使得雷射效能大大的提升 [1]。此一結構的雷射依然存在電子溢流以及高溫長晶達到  $750\text{ }^\circ\text{C}$  時活性層中的鎵原子會解離的問題。然而在活性層之後靠近 *p*-type 的地方長一層較高能隙的氮化鋁鎵阻礙層能夠有效的改善上述的問題。值得注意的是氮化鋁鎵阻礙層除了能有助於電子的侷限之外，同時也阻礙了 *p*-type 的電洞往活性層移動。而使得活性層中的電洞分佈呈現不均勻的現象 [2]。

電子溢流與電洞不均勻性跟量子井的 Band-offset ratio 有極密切的關係 [3–7]。在 2002 年以前， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  異質結構較為人所接受的 Band-offset ratio 值小於一，不同的研究團體分別指出 Band-offset ratio 為  $3/7$  [3, 8, 9]，以及  $4/6$  [10, 11]。當 Band-offset ratio 小於一時，由於導電帶有較小的能隙差，因此電子溢流的情形是可以預期的。然

而電洞不均勻性的則是由於較大的價電帶能隙差以及較大的有效質量所造成。然而在 2002 年之後，大多數人認為較大的 Band-offset ratio 值才是合理的。不同的研究團體分別指出 Band-offset ratio 為  $8/2$  [12, 13]、 $7.5/2.5$  [14–16]、 $7/3$  [17–20]以及  $6/4$  [21, 22]。這些值的平均值約為  $7/3$ 。當 Band-offset ratio 大於一時，氮化銦鎵量子井結構的雷射與光學特性和 Band-offset ratio 小於一時是極為不同的。

此一章節使用 LASTIP (LASer Technology Integrated Program 的縮寫)模擬軟體探討藍紫光(400 nm – 480 nm)氮化銦鎵量子井雷射在 Band-offset ratio 分別為  $3/7$  以及  $7/3$  時雷射特性的差異。電子溢流的特性、受激再結合速率以及雷射效能在此將會被討論。同時，臨界電流與量子井個數的關係在此也有做詳細的探討。氮化銦鎵量子井雷射在不同波長時不同量子井個數的雷射效能比較亦跟其他研究團體做比較 [23]。

#### 4.2.2 雷射結構與參數設定

我所模擬的雷射結構是參考實際長晶之結構 [23–25]，如圖 4.1 所示。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  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ，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  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  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，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)。摻雜濃度在  $p$ -type 以及  $n$ -type 皆為  $1\times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 。元件寬度為  $10\ \mu\text{m}$ 、共振腔長為  $500\ \mu\text{m}$ 。共振腔前後反射鏡的反射率為 70% 及 90% [26]。

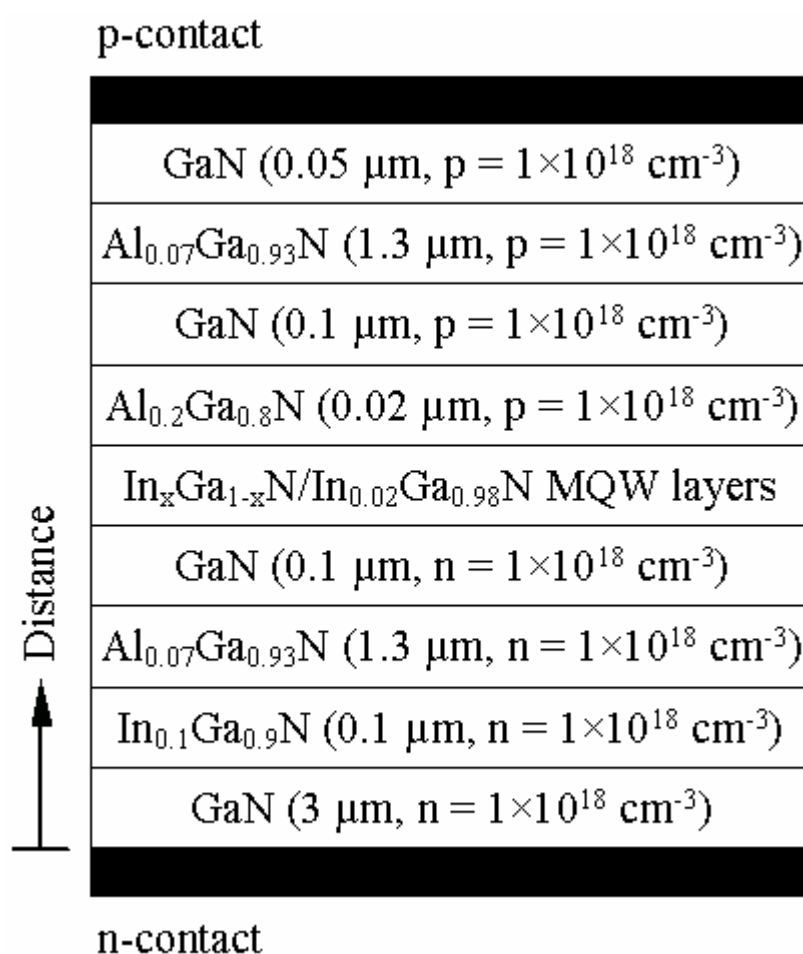


圖 4.1、模擬所使用 InGaN 雷射結構圖。

由於活性區部分 well 以及 barrier 的厚度固定為 3 nm 與 7 nm，因此雷射元件的發光波長只跟 well 及 barrier 的銦濃度有關。在本文中當 well 的銦濃度在 0.2 以下，barrier 的濃度設為 0.2；當 well 的銦濃度在 0.2 以上，barrier 的濃度設為 0.5 [27–31]。因此，本文主要利用調整 well 的銦濃度得到不同的發光波長。以下將介紹模擬所使用的參數。氮化銦鎵材料的能帶間隙值可由式(1)表示

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

$E_g(x)$ 是氮化銦鎵的能帶間隙值， $E_{InN}$ 是氮化銦的能帶間隙值，0.77 eV。 $E_{GaN}$ 是氮化鎵的能帶間隙值，3.42 eV。 $b$ 是氮化銦鎵的能帶間隙彎曲參數，1.4 eV [32]。電子及電洞的有效質量與銦濃度的關係如式(2)至式(4)所示：

$$m_{e,In_xGa_{1-x}N} = m_{e,GaN} + x(m_{e,InN} - m_{e,GaN}) , \quad (2)$$

$$m_{hh,In_xGa_{1-x}N} = m_{hh,GaN} + x(m_{hh,InN} - m_{hh,GaN}) , \quad (3)$$

$$m_{lh,In_xGa_{1-x}N} = m_{lh,GaN} + x(m_{lh,InN} - m_{lh,GaN}) , \quad (4)$$

$m_{e,In_xGa_{1-x}N}$ 是氮化銦鎵的電子有效質量， $m_{hh,In_xGa_{1-x}N}$ 及  $m_{lh,In_xGa_{1-x}N}$ 是氮化銦鎵的重電洞與輕電洞有效質量。 $m_{e,InN}$  ( $= 0.1 \times m_0$ )及  $m_{e,GaN}$  ( $= 0.151 \times m_0$ )是氮化銦與氮化鎵的電子有效質量， $m_{hh,InN}$  ( $= 1.449 \times m_0$ )及  $m_{hh,GaN}$  ( $= 1.595 \times m_0$ )是氮化銦與氮化鎵的重電洞有效質量， $m_{lh,InN}$  ( $= 0.157 \times m_0$ )及  $m_{lh,GaN}$  ( $= 0.261 \times m_0$ )是氮化銦與氮化鎵的輕電洞有效質

量， $m_0$  是真空中的電子質量 [33]。

### 4.2.3 模擬結果與分析討論

#### 4.2.3.1 電子溢流現象

在活性層之上長一層氮化鋁鎵主要是為了防止電子溢流以及高溫長晶時造成活性區銻解離的問題。因此我先探討氮化鋁鎵三量子井雷射的 Band-offset ratio 分別為 3/7 及 7/3 時，不同鋁濃度的氮化鋁鎵阻礙層對元件的電子溢流所造成的影響。當活性區的 Band-offset ratio 由 3/7 變為 7/3 時，由於導電帶能隙差值變大，因此會造成發光頻譜的藍位移現象。所以活性區中 well 的銻濃度為 0.02 時，隨著 Band-offset ratio 由 3/7 變為 7/3，發光波長會由 413 nm 變化為 409 nm。

圖 4.2(a)及(b)是  $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  三量子井結構，氮化鋁鎵阻礙層在不同鋁濃度的情況下，注入電流與電子溢流的關係圖。圖 4.2(a)及(b)分別為 Band-offset ratio 是 3/7 以及 7/3 所得之結果。從圖中可以明顯看出隨著氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度增加，由於其位能障也隨之增加，因此電子溢流被大量的抑制使得留在活性區的電流增加。當 Band-offset ratio 為 7/3，由於導電帶具有較高的能帶間隙值有利於電子的侷限，所以電子不容易越過活性區而造成溢流。如 4.2(a)所示，當 ratio 為 3/7 時，電子溢流在氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度增加到 0.1 時已經幾乎可以忽略。而 4.2(b)所示，當 ratio 為 7/3 時，電子溢流在氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度增加到 0.01 時即可忽略。然而，為了讓模擬更接近實際的情況，在接下來的分析討論中，氮化鋁鎵阻礙層的鋁濃度設定在 0.2。

除此之外，在短波長的分析中，輸入電流設定為 384 mA；在長波長的分析中，輸入電流設定為 500 mA。

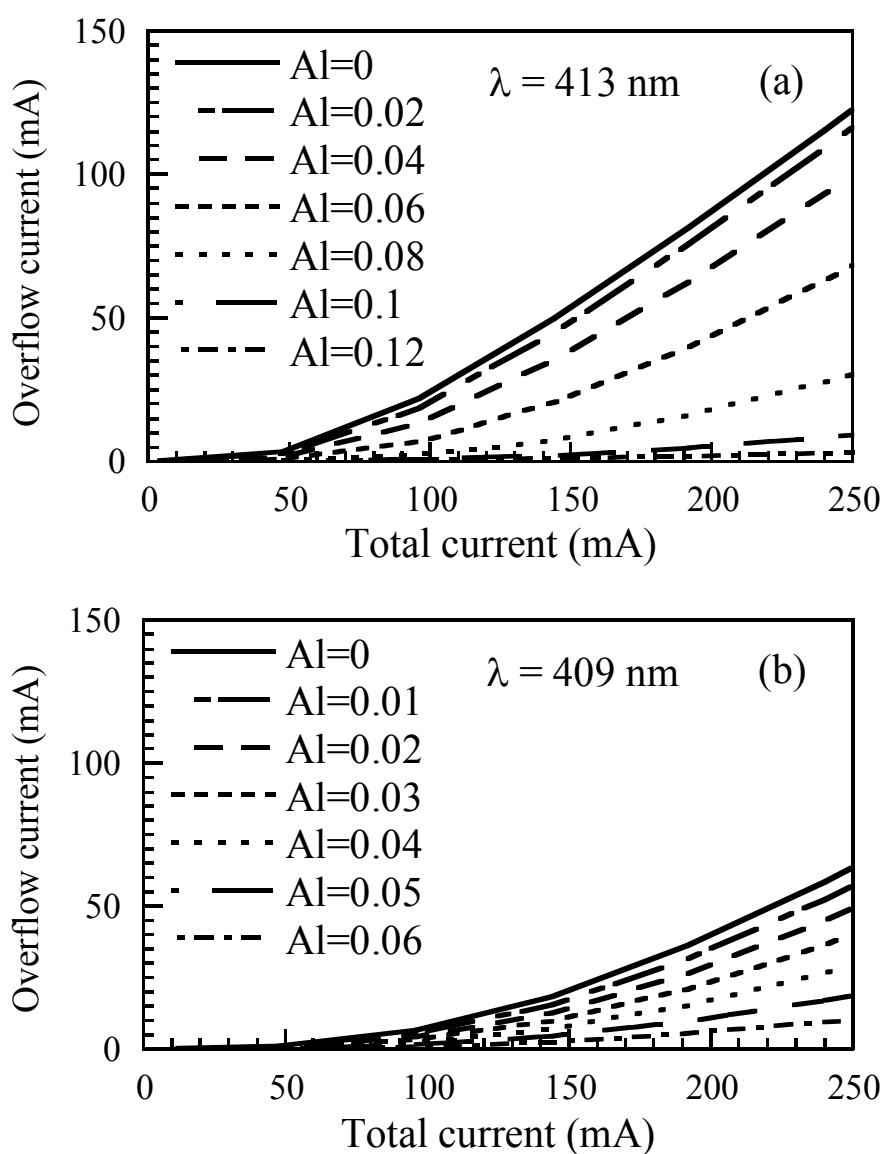


圖 4.2、(a) Band-offset ratio 為 3/7、(b) Band-offset ratio 為 7/3 時， $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  三量子井結構，氮化鋁鎵阻礙層在不同鋁濃度的情況下，注入電流與電子溢流的關係圖。

### 4.2.3.2 受激再結合速率之分析

圖 4.3 是  $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  雙量子井結構，ratio 為 3/7 時的受激再結合速率圖，發光波長為 413 nm。圖中左邊表示雷射結構的  $p$ -side，右邊表示  $n$ -side。水平軸向是沿著長晶方向的距離。如圖中所示，兩個量子井結構的受激再結合速率皆為正值。由於  $p$ -side AlGaIn 阻礙層的阻擋，使得電子聚集在靠近  $p$ -side 的量子井。因此靠近  $p$ -side 的量子井具有較高的受激再結合速率。然而，由於電洞具有較大的有效質量、及較大的價電帶 Band-offset，因此不易由靠近  $p$ -side 的量子井移動到靠近  $n$ -side 的量子井。所以靠近  $p$ -side 的量子井會聚集較多的電洞，導致其具有較高的受激再結合速率。

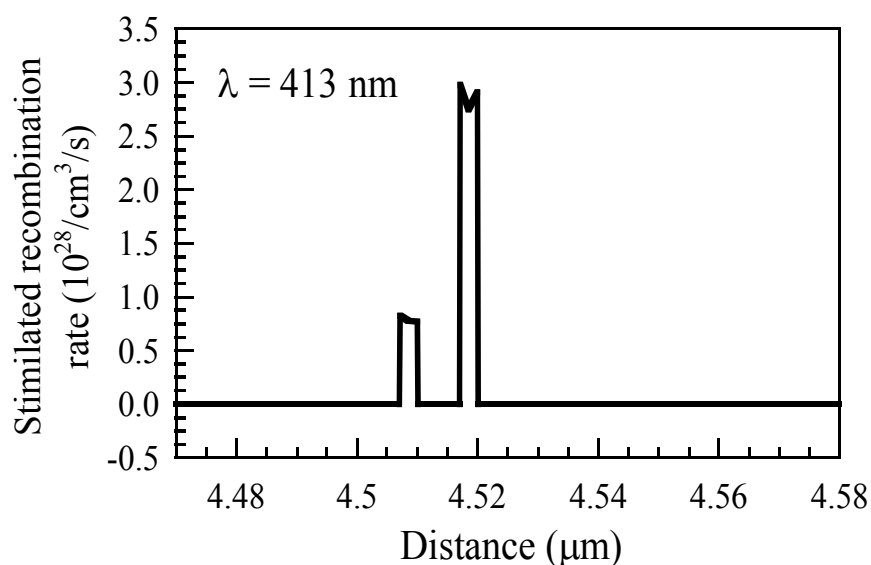


圖 4.3、 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  雙量子井結構，ratio 為 3/7 時的受激再結合速率圖。



同樣地，圖 4.4 為  $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  雙量子井結構，ratio 為 3/7 時的受激再結合速率圖，發光波長為 474 nm。儘管靠近右邊的量子井的受激再結合速率為正值，然而隨著波長變長使得量子井價電帶的 Band-offset 變大，造成電洞更不易移動至靠近  $n$ -side 的量子井。導致靠近  $n$ -side 的量子井的受激再結合速率為負值。換句話說其不僅無法貢獻發光反而會造成吸光。因此當 ratio 為 3/7 時，電洞分佈不均勻是造成多量子井結構的臨界電流增加的主要原因之一。

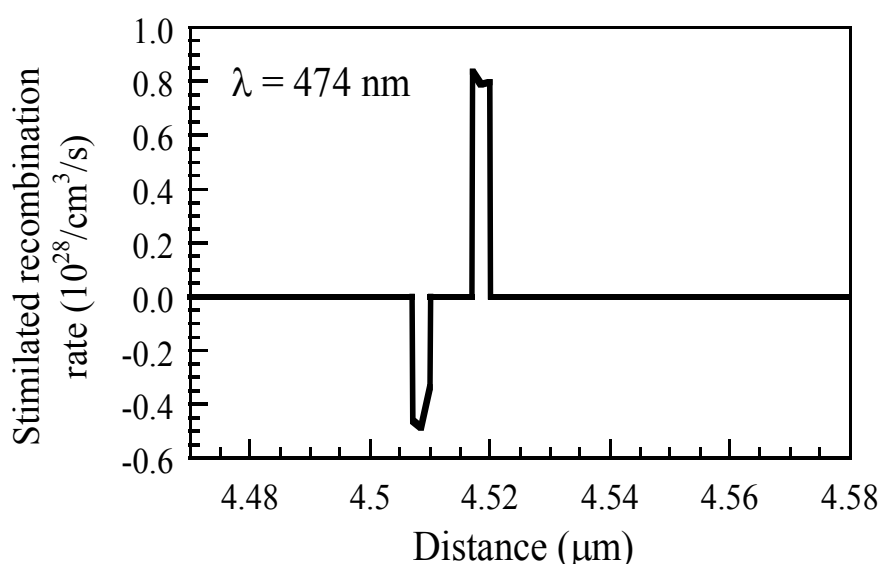


圖 4.4.  $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  雙量子井結構，ratio 為 3/7 時的受激再結合速率圖。

圖 4.5 及圖 4.6 是 ratio 為 7/3 時，短波長及長波長時不同量子井結構的受激再結合速率圖。圖 4.5 所示， $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  量子井雷射( $\lambda = 409$  nm)的受激再結合速率皆為正值。而雙量子井及三量子井

結構的總受激再結合速率皆大於單量子井結構。意即氮化銦鎵量子井雷射的發光波長在 400 nm 附近，雙量子井及三量子井結構的雷射效能優於單量子井結構。然而如圖 4.6 所示， $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  量子井雷射( $\lambda = 468 \text{ nm}$ ) 的單量子井及雙量子井結構的受激再結合速率皆為正值。而單量子井結構的受激再結合速率略大於雙量子井結構。三量子井結構靠近  $p$ -side 的受激再結合速率為負值。由此可知，氮化銦鎵量子井雷射的發光波長在 480 nm 附近，單量子井結構的雷射效能優於多量子井結構。

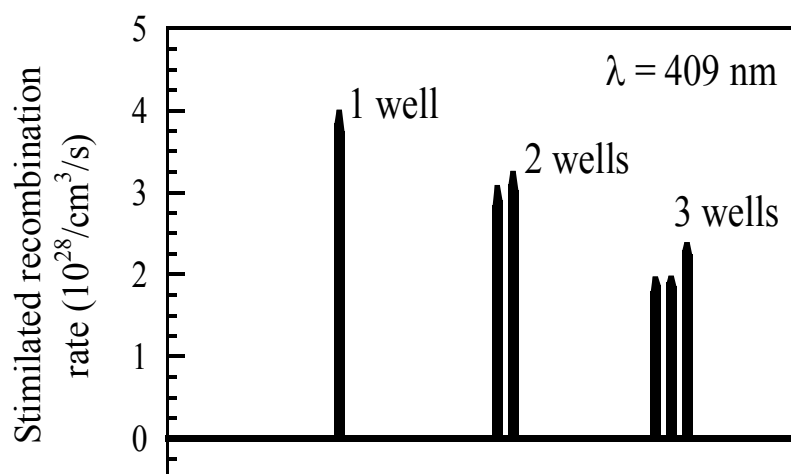


圖 4.5 ratio 為 7/3 時， $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  量子井雷射( $\lambda = 409 \text{ nm}$ ) 不同量子井個數的受激再結合速率圖。

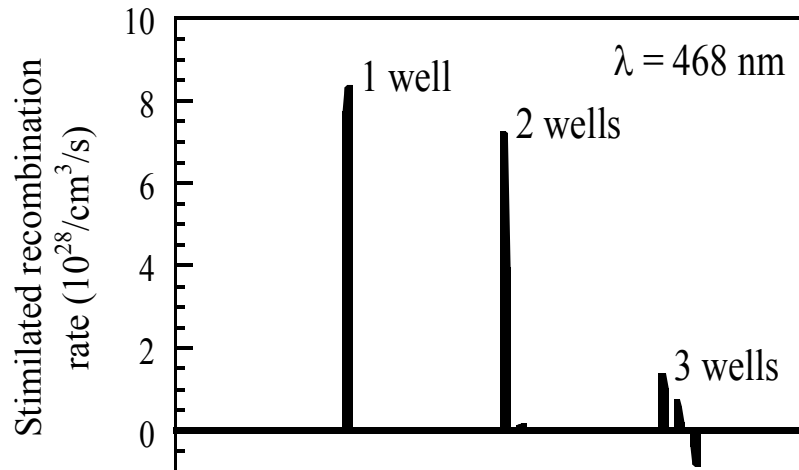


圖 4.6 ratio 為 7/3 時,  $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  量子井雷射( $\lambda = 468 \text{ nm}$ ) 不同量子井個數的受激再結合速率圖。

根據模擬結果顯示，當 ratio 為 7/3 時，多量子井結構雷射在靠近  $n$ -side 的量子井具有較多的電子及電洞，此一量子井則具有較高的粒子反轉數。而其餘之量子井由於較少的電子電洞數，不僅無法貢獻發光甚至產生吸光的反效果。反之，當 ratio 為 3/7 時，除了靠近  $p$ -side 的量子井則具有較多的電子及電洞而足以貢獻發光之外，其餘量子井亦會造成內部光子的損失。此原因即造成氮化鎵量子井雷射發光波長在長波長時，單量子井結構具有最低的臨界電流密度的原因之一。值得注意的是當 ratio 為 3/7 時，由於導電帶的 Band-offset 較小，因此電子溢流的情形相當嚴重；但是當 ratio 為 7/3 時，即使價電帶的 Band-offset 較小，由於電洞的有效質量較大，所以幾乎沒有電洞溢流

的現象。

#### 4.2.3.3 雷射效能之探討

基於前一段探討對於電子溢流與受激再結合速率對雷射效能所造成的影響，這裡開始討論雷射發光特性。圖 4.7 為  $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  量子井雷射( $\lambda = 409 \text{ nm}$ ), ratio 為 7/3 時不同量子井結構的 L-I 圖。圖中所示，雙量子井結構具有最低的臨界電流，而單量子井結構具有最高的臨界電流。圖 4.8 為單量子井與雙量子井結構在 ratio 為 3/7 時，臨界電流對發光波長的關係圖。當發光波長在 426 nm 以下，兩個量子井結構具有最低的臨界電流；426 nm 以上則是一個量子井結構具有最低的臨界電流。就雙量子井結構而言，發光波長在 443 nm 以上，其臨界電流高達 700 mA，甚至無法產生雷射。

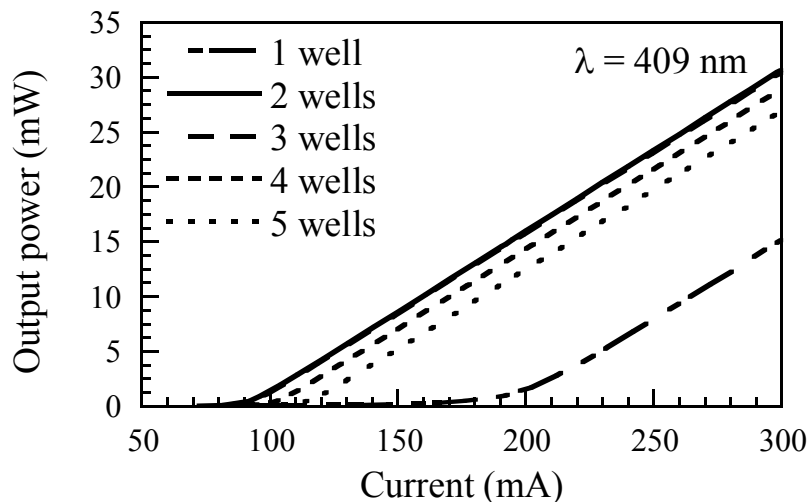


圖 4.7、 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  量子井雷射( $\lambda = 409 \text{ nm}$ )，ratio 為 7/3 時不同量子井結構的 L-I 圖。

圖 4.8 所得之結果與 Nakamura 等學者以實驗探討氮化銦鎵雷射效能所得之結果相近 [23, 31]。其實驗結果顯示發光波長在 390–420 nm 之間以兩個量子井結構具有最低的臨界電流 [31]；而當發光波長大於 435 nm 時，一個量子井結構具有最低的臨界電流，隨著量子井個數的增加其臨界電流亦跟著增加 [23]。此一現象是由於氮化銦鎵量子井內部之銦原子在長晶溫到高達 750 °C 時，易產生解離而導致內部產生相當高密度的缺陷 [23, 34]。進而造成多量子井結構效能的降低。而隨著發光波長的變長，量子井內部之銦原子隨著增加，則此一現象越明顯。然而，由於高溫長晶造成活性層中的銦原子產生解離現象在我的研究中並沒有被考慮，但是隨著量子井個數的增加雷射效能亦隨著變差的現象依然存在。所以我認為高溫長晶造成銦原子解離並非造成多量子井結構效能變差的唯一原因，活性層中載子分佈不均勻對於多量子井結構的雷射效能而言也是一個相當重要的因素。

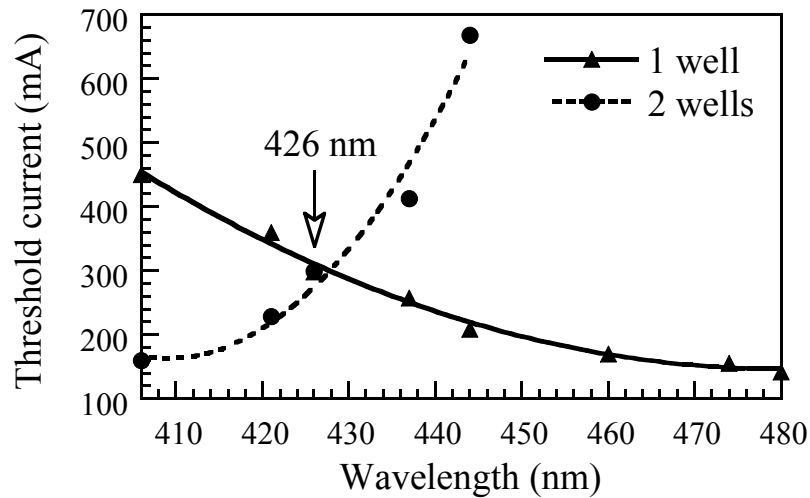


圖 4.8、單量子井與雙量子井結構在 ratio 為 3/7 時，臨界電流對發光波長的關係圖。

圖 4.9 為單量子井與雙量子井結構在 ratio 為 7/3 時，臨界電流對發光波長的關係圖。與圖 4.8 之結果相似，存在著單量子井與雙量子井結構雷射效能的轉換點。當 ratio 由 3/7 轉換至 7/3 時，其雷射效能的轉換點由 426 nm 移至 450 nm。與 ratio 為 3/7 時不同的是發光波長在 443 nm 以上，雙量子井結構的臨界電流低於 700 mA。圖 4.9 所示，當 ratio 為 7/3 時，單量子井與雙量子井結構之效能轉換點為 450 nm，略大於 Nakamura 等人做實驗所得之結果。當發光波長在 400–480 nm 之間，波長越長，其內部之銻原子濃度越多，高溫長晶造成銻原子解離的情形越嚴重。因此若考慮實際長晶時銻原子解離對雷射效能所造成的影響，則單量子井與雙量子井結構的效能轉換點將會由我所模擬的 450 nm 藍位移至 426–450 nm 之間。則模擬結果將會更符合實際情況。

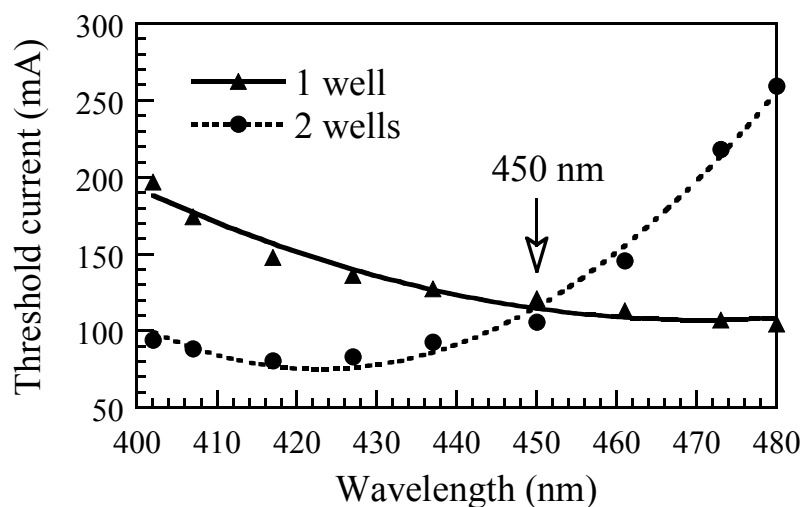


圖 4.9、單量子井與雙量子井結構在 ratio 為 7/3 時，臨界電流對發光波長的關係圖。

#### 4.2.4 結論與未來展望

對三五族量子井雷射而言，Band-offset ratio 對於結構設計與雷射的特性分析是一項很重要的參數。在氮化鎵量子井雷射的發展歷程中，不同的 Band-offset ratio 陸續的被提出以及使用。而在過去的幾年裡，大於一的 Band-offset ratio 值似乎被大多數的研究者所肯定。在這一個章節中，先對 Band-offset ratio 做一個文獻的探討。接著分別使用早期所公認小於一的 Band-offset ratio 與最近所公認大於一的 Band-offset ratio，對於藍紫光氮化鎵量子井雷射效能的影響做分析比較。最後將模擬結果與實驗結果做比較，並且提出在不同發光波長時雷射的最佳設計。

根據模擬結果，在短波長時，雙量子井結構具有最低的臨界電流；

而在長波長時，單量子井結構具有最低的臨界電流。當 Band-offset ratio 為  $7/3$ ，發光波長在 450 nm 以下，雙量子井結構具有最低的臨界電流；發光波長在 450 nm 以上，單量子井結構具有最低的臨界電流。此一結果若考慮實際長晶時銻原子解離所造成的影響，則會與 Nakamura 等學者所做之實驗結果相當吻合 [31]。

氮化物材料由於晶格不匹配的緣故，因此結構自然會具有相當大的壓電效應。然而本文並沒有考慮壓電效應，因此接下來我將會針對壓電效應作更深入的探討。由於壓電效應會造成能帶的傾斜而使得電子及電洞的重疊性變差，造成發光效能的負面影響。而且量子井個數越多，此種現象越嚴重。因此我預期若考慮壓電效應的影響，將會使單量子井與雙量子井結構發光效能的交接點由 450 nm 往短波長移動。此結果將更接近 Nakamura 等學者所得之實驗結果 [31]。



## 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** (1997) L1568–L1571.
- [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** (2002) 4275–4277.
- [3] 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** (1998) 1–5.
- [4] S. Nakamura and G. Fasol, in: *The Blue Laser Diode*, Springer–Verlag, Heidelberg, 1997.
- [5] G. B. Stringfellow and M. G. Craford, in: *High Brightness Light Emitting Diodes*, Academic Press, San Diego, 1997.
- [6] J. I. Pankove and T. D. Moustakas, in: *Gallium Nitride (GaN) I*, Academic Press, San Diego, 1998.
- [7] J. I. Pankove and T. D. Moustakas, in: *Gallium Nitride (GaN) II*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [8] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett and H. Morkoc,

- “Valence-band discontinuous of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2541–2543.
- [9] J. Piprek, R. K. Sink, M. A. Hansen, J. E. Bowers, S. P. Denbaars, in: R. H. Binder, P. Blood, M. Osinski (Ed.), “Simulation and optimization of 420-nm InGaN/GaN laser diodes”, *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices VIII*, Proc. SPIE. **3944** (2000) 28–39.
- [10] 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** (2000) 3758–3760.
- [11] H. Ünlü and A. Asenov, “Band offsets in III-nitride heterostructures”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) 591–594.
- [12] 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** (1998) 3329–3331.
- [13] 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** (2002) 035334-1–035334-11.
- [14] 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** (1999)

3299–3301.

- [15] 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 AlGa<sub>N</sub>/InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field-effect transistors”, *Appl. Phys. A* **75** (2002) 1–3.
- [16] M. H. Lee, K. J. Kim and E. Oh, “Spectroscopic ellipsometry investigation of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N/GaN single and double quantum well structures”, *Solid State Commun.* **123** (2002) 395–398.
- [17] 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 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> multiquantum wells with time-resolved photoluminescence”, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1066–1068.
- [18] J. Piprek and S. Nakamura, “Physics of high-power InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> lasers”, *IEE Proc.–Optoelectron* **149** (2002) 145–151.
- [19] 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 In<sub>0.23</sub>Ga<sub>0.77</sub>N/GaN multiple quantum wells by electrotransmission spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 531–533.
- [20] A. Kunold and P. Pereyra, “Photoluminescence transition in semiconductor superlattices. Theoretical calculations for InGa<sub>N</sub> blue laser device”, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 5018–5024.
- [21] Ch. Manz, M. Kunzer, H. Obloh, A. Ramakrishnan and U. Kaufmann, “In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/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** (1999) 3993–3995.
- [22] 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** (2001) 1130–1132.
- [23] 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** (2000) 22–24.
- [24] 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/AlGaIn–based laser diodes grown on GaN substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2014–2016.
- [25] 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** (2003) 135–140.
- [26] 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 Substrate Obtained by Laser Liftoff”, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **7** (2001) 188–191.

- [27] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsuhita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, “Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4056–4058.
- [28] 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 diodes emitting at 420 nm”, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 981–983.
- [29] 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** (1996) 1568–1570.
- [30] 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** (1997) 2753–2755.
- [31] 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** (1998) L1020–L1022.
- [32] 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** (2002) 4741–4743.
- [33] D. Fritsch, H. Schmidt and M. Grundmann, “Band–structure pseudopotential calculation of zinc–blende and wurtzite AlN, GaN, and InN”, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 235205-1–235205-13.
- [34] I. Ho and G. B. Stringfellow, “Solid phase immiscibility in GaInN”, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2701–2703.

## 第五章 結論

三五族氮化物半導體材料目前是發光光源以及雷射材料的主流，然而其物理與結構特性尚未發展完備。在本論文中，我使用 CASTEP 與 LASTIP 模擬軟體，以數值模擬的方法探討三五族氮化物的晶格常數與能帶結構，以及藍紫光氮化銦鎵雷射的光學特性，並且與其他研究人員的理論與實驗結果進行比較分析。

研究結果顯示，Wurtzite 氮化鋁銦的晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $0.063 \pm 0.014 \text{ \AA}$ ，而晶格常數  $c$  的偏異係數為  $-0.160 \pm 0.015 \text{ \AA}$ 。使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $3.668 \pm 0.147 \text{ eV}$ ；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $3.457 \pm 0.152 \text{ eV}$ 。此一研究成果已經於 2004 年 2 月 10 日被 Applied Physics A: Materials Science & Processing 所接受，並且於 2004 年 4 月 16 日在該雜誌網站線上發表(Published Online)，即將於近日內正式出刊。

此外，Wurtzite 氮化鋁鎵的晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $-0.040 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ，而晶格常數  $c$  的偏異係數為  $-0.125 \pm 0.009 \text{ \AA}$ 。使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $0.752 \pm 0.069 \text{ eV}$ ；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $0.352 \pm 0.046 \text{ eV}$ 。Wurtzite 氮化銦鎵的晶格常數  $a$

相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $0.047 \pm 0.011 \text{ \AA}$ ，而晶格常數  $c$  的偏異係數為  $-0.117 \pm 0.026 \text{ \AA}$ 。使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.782 \pm 0.076 \text{ eV}$ ；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.916 \pm 0.068 \text{ eV}$ 。

在 Zincblende 晶體結構方面，研究結果顯示，氮化鋁鎵的晶格常數  $a$  相對於 Vegard's law 的偏異係數為  $-0.004 \text{ \AA}$ 。使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.890 \pm 0.097 \text{ eV}$ ；由遵守 Vegard's law 之晶格常數所求得之能帶間隙的彎曲參數為  $1.857 \pm 0.093 \text{ eV}$ 。此一研究成果已經於 2004 年 7 月發表於 *Optics Communications*, Vol. 237, pp. 363–369。

有關 Zincblende 氮化鋁鎵及氮化鋁鎵的研究尚未完成，目前還在持續進行中，所以沒有在我的碩士論文中詳加說明。由於 Zincblende 氮化鋁是間接能隙材料，意即價電帶的最高點與導電帶的最低點並沒有在同一個  $k$  點，而 Zincblende 氮化鎵及氮化鎵則是直接能隙材料，因此這兩種材料與氮化鋁化合之後的三元化合物可能是直接能隙材料，也可能是間接能隙材料。當鋁濃度少時，氮化鋁鎵及氮化鋁鎵會是直接能隙材料；當鋁濃度增加至一定濃度時，氮化鋁鎵及氮化鋁鎵會轉變成間接能隙材料。氮化鋁鎵及氮化鋁鎵的晶格常數與能帶間隙彎曲參數相對於 Vegard's law 的偏異，以及直接能隙與間接能隙的轉折位置，是我接下來要完成的研究重點。

最後，我針對發光波長為 400-480 nm 之藍紫光氮化鋁鎵雷射性能



做一個完整的探討。研究結果顯示，除了實際長晶時造成之結構內部缺陷會影響氮化鎵的雷射性能之外，活性層量子井中的載子分佈對於氮化鎵的雷射性能而言，也是一項相當重要的因素。此外，對三五族量子井雷射而言，Band-offset ratio 對於結構設計與雷射的特性分析是一項很重要的參數。根據模擬結果，當 Band-offset ratio 為 7/3 時，發光波長在 450 nm 以下，雙量子井結構具有最低的臨界電流；發光波長在 450 nm 以上，單量子井結構具有最低的臨界電流。若考慮實際長晶時鎵原子解離所造成的影響，此一結果與 Nakamura 等學者所做的實驗結果相當吻合。希望此一研究成果，在氮化鎵雷射結構最佳化方面，可以提供長晶者一個參考的方向。此一研究成果已經於 2004 年 2 月發表於 Optics Communications, Vol. 231, Issues 1-6, pp. 395-402。

## 附錄一 已發表之相關論文

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, Vol. 231, Issues 1-6, pp. 395-402. (SCI, EI)
2. Bo-Ting Liou, **Sheng-Horng Yen**, and Yen-Kuang Kuo, 2004, “Vegard's law deviation in band gap and bowing parameter of  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ”, accepted 2004/02/10, published online 2004/04/16, to be published in Applied Physics A: Materials Science & Processing. (預定於 2004 年刊登) (SCI, EI)
3. Yen-Kuang Kuo, Bo-Ting Liou, **Sheng-Horng Yen**, and Han-Yi Chu, 2004, “Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ”, Optics Communications, Vol. 237, Issues 4-6, pp. 363-369. (SCI, EI)
4. **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.
5. 劉柏挺、**顏勝宏**、郭艷光, 2003 年 6 月, “Wurtzite 結構之  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的結構特性及能帶性質的模擬分析”, 光學工程, 第 82 期, 第 150 至 158 頁.
6. **顏勝宏**、林文偉、楊勝州、李榮銓、林 踐、郭艷光、劉柏挺, 2002,

“應力對 wurtzite 氮化鋁銻 bowing parameter 的影響”, 2002 年台灣光電科技研討會, paper PA-30, OPT’02 Proceedings III, pp. 88-90.

[註：本論文榮獲 2002 年台灣光電科技研討會最佳壁報論文獎]

7. 顏勝宏、林文偉、林正洋、朱漢義、郭艷光、劉柏挺, 2002, “應力對 zinc-blende 氮化鋁銻 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.
8. 楊勝州、張詒安、顏勝宏、黃詩瑋、蔡孟倫、劉冠良、陳俊榮、林漢威、何依萍、郭艷光, 2002, “紫光氮化銻鎵面射型半導體雷射之設計與分析”, 2002 年台灣光電科技研討會, paper PA-33, OPT’02 Proceedings III, pp. 97-99.
9. 顏勝宏、林文偉、謝尚衛、陳秀芬、吳育驊、郭艷光、劉柏挺, 2002, “Zinc-blende 氮化硼鎵 bowing parameter 的研究”, 2002 年台灣光電科技研討會, paper PA-34, OPT’02 Proceedings III, pp. 100-102.
10. Bo-Ting Liou, Sheng-Horng Yen, and Yen-Kuang Kuo, 2003, “Vegard’s law deviation in band gaps and bowing parameters of the III-nitride ternary compound semiconductors”, 2003 年中華民國物理年會, paper Dd4.
11. Man-Lin Tu, Sheng-Horng Yen, Cheng-Yang Lin, Han-Yi Chu, and Yen-Kuang Kuo, 2003, “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.

12. **Sheng-Horng Yen**, Wen-Wei Lin, Sheng-Joue Young, Rong-Quan Lee, Jiann Lin, and Yen-Kuang Kuo, 2003, “Numerical study on band structures and bandgap bowing parameters of the zincblende BAlN, BGaN, and BInN ternary semiconductors”, 2003 年中華民國物理年會, paper PD35.
13. Meng-Lun Tsai, Sheng-Joue Young, Yi-An Chang, **Sheng-Horng Yen**, Shih-Wei Huang, and Yen-Kuang Kuo, 2003, “Numerical study of a violet InGaN vertical-cavity surface-emitting laser”, 2003 年中華民國物理年會, paper PD36.
14. **顏勝宏**、林正洋、何依萍、陳美玲、郭艷光、劉柏挺, 2003, “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.
15. 劉柏挺、林正洋、**顏勝宏**、張永政、郭艷光, 2003, “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.
16. Cheng-Yang Lin, **Sheng-Horng Yen**, Bo-Ting Liou, and Yen-Kuang Kuo, 2004, “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.