

# 三元氮化物能帶結構之模擬與分析

林文偉<sup>\*</sup>、郭艷光<sup>\*</sup>

(<sup>\*</sup>研究生, <sup>\*</sup>副教授)

國立彰化師範大學物理研究所

E-mail: ykuo@cc.ncue.edu.tw

## 摘 要

三五族氮化物半導體在最近已被廣泛的研究,並且應用在可見光與紫外線的發光元件上。但是,到目前為止氮化鋁鎵銻相關的物理卻仍有相當的研究空間,其中,與發光波長直接關聯的材料能帶間隙,以及其對應的彎曲係數,更是眾說紛紜莫衷一是。因此,我們使用國科會高速電腦中心所提供的CASTEP模擬軟體,來研究各種三元氮化物的能帶結構,並且探討其對應之彎曲係數值。由於目前大多數氮化鋁鎵銻發光二極體以及雷射二極體都是在藍寶石基板上磊晶,本文主要探討的對象為wurtzite結構的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、與 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ,模擬結果顯示這三種三元氮化物對應之彎曲係數值分別為1.210 eV、0.353 eV、與3.326 eV。

## 一、前言

彩色的發光二極體與短波長的雷射二極體在全彩顯示、光資訊儲存、以及其它眾多與民生相關的領域都有極為重要的應用。最近幾年,磷化鋁鎵銻( $\text{AlGaInP}$ )半導體元件為全球的光電半導體產業帶來不少商機。磷化鋁鎵銻可以有效率地發出鮮艷的紅光、黃光乃至於黃綠光,使它在發光二極體與雷射光筆兩個領域大放異彩。隨後研究人員開始將重點放在難度較高、新近崛起的氮化鎵銻( $\text{InGaN}$ )藍綠光半導體元件上。除了在數位多功能光碟(DVD)系統的廣大應用之外,藍綠光半導體元件另一個廣受重視的原因是,藍光與綠光,加上已經發展成熟的紅光,便可以湊齊可見光的三原色,全彩顯示的理想因此得以實現。雖然在過去數年間,第四族的碳化矽( $\text{SiC}$ )化合物、二六族的硒化鋅( $\text{ZnSe}$ )、與三五族的氮化鎵銻等藍綠光半導體元件均受到

相當程度的重視,但是自從日本的日亞(Nichia)公司發表高亮度的氮化鎵銻藍綠光發光二極體與雷射二極體以來,氮化鎵銻半導體元件由於性能遠勝於其它競爭者,顯然已經成為學術界與產業界研究的主流。無疑地,繼磷化鋁鎵銻紅黃光半導體元件之後,氮化鎵銻藍綠光半導體元件又將帶來另一波彩色革命。

雖然氮化鎵銻半導體元件的磊晶與製程已經越來越成熟,但是到目前為止氮化鋁鎵銻相關的物理卻仍有相當的研究空間,其中,與發光波長直接關聯的材料能帶間隙與對應之彎曲係數(bowing parameter),雖然國內外有不少學者與研究機構以實驗或理論計算的方法進行研究,但是眾說紛紜莫衷一是。因此,在本文中我們使用國科會高速電腦中心所提供的CASTEP模擬軟體,來研究各種三元氮化物的能帶結構,並且探討其對應之彎曲係數

值,希望能做為此一領域研究人員與業界設計氮化鎵半導體元件時的參考。

目前大多數的氮化鎵發光二極體以及雷射二極體,都是在藍寶石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板上磊晶。藍寶石具有相當高的能帶間隙值(8.8 eV),其穿透頻譜從145 nm一直延伸到 $5.2 \mu\text{m}^{[1]}$ ,所以對氮化鎵材料材料的發光波長而言,藍寶石是一種透明的基板。藍寶石原本是三方晶系(trigonal)的結構,但三角形的布拉維晶格只要選取適當的基底向量,就可以使它變成六方晶系(hexagonal)的結構。在本文中,我們將使用CASTEP模擬軟體取得不受應力的wurtzite結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、以及 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構圖,再經由能帶結構圖來探討彎曲係數值,以及上價電帶(top valance band)在 $\Gamma$ 點的能量寬度等特性,其中 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 與 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 中的x值(代表鋁相對於全部第三族原子所佔的比例)將介於0與1之間,但是由於 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在鎵含量較高時容易出現phase separation的問題, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中的x值(代表鎵相對於全部第三族原子所佔的比例)將介於0與0.375之間。

## 二、CASTEP模擬軟體簡介

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的一個量子力學程式,它能解出諸如固體或表面等延伸系統的電子雲密度分佈及系統總能量。CASTEP用膺勢(pseudo potential)來近似原子,並用平面波作為基底來展開波函數,多電子的交互作用則採用密度泛函理論所導出的交換相干位勢來加以近似。CASTEP是CAmbridge Serial Total Energy Package的縮寫,它是一個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便能解出此系統最穩定時電子分佈

系統的總能量,以及各原子的受力。由於量子力學足以精確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,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。CASTEP的主要特長,在於能利用合理的計算量來進行大尺度、大規模的電子結構計算。

CASTEP採用平面波作為基底來展開波函數,這種基底的特性是單純而穩定的,不像使用區域化基底那樣要經過人為選擇,而發生計算出的物理量會受到基底選擇之影響的不利情況。CASTEP並且利用膺勢的觀念與方法,把全部電子都必需處理的量子問題,基於量子散射理論作近似,簡化為只需要處理價電子。膺勢的使用,配合上以平面波作為基底,對進行延伸性、週期性系統的計算有特別好的效能。因此利用高性能的工作站或超級電腦,CASTEP即成為能在原子尺度下模擬微觀現象、並具有良好的準確性及效率的計算工具。

## 三、InGaN之能帶結構與彎曲係數

氮化物光電半導體元件大都使用 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 做為活性層量子井的材料,在不含鎵的情況下( $x=0$ ),GaN塊材在室溫時的發光波長約在365 nm左右,屬於紫外光。當鎵的含量增加時, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的發光波長也隨著變長,基本上, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的發光波長可以跨越紫外光與整個可見光區<sup>[2,3]</sup>。

在模擬條件的設定方面,我們假定wurtzite結構的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,其晶格常數與x之間成線性的比例關係

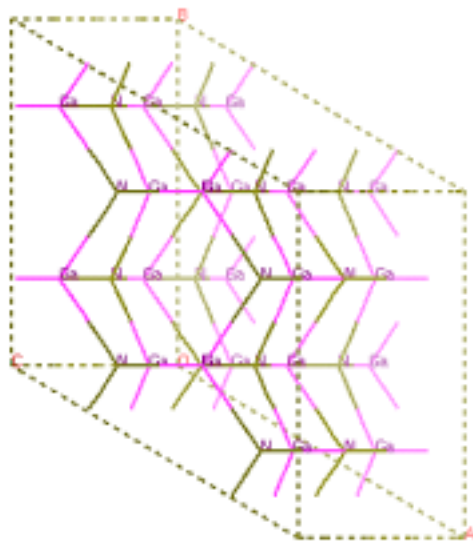
<sup>[4]</sup>，也就是遵守Vegard's law。所以三元的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料其鍵長如下式所示<sup>[5]</sup>：

$$a(x) = 3.501(x) + 3.162(1-x) \quad (1)$$

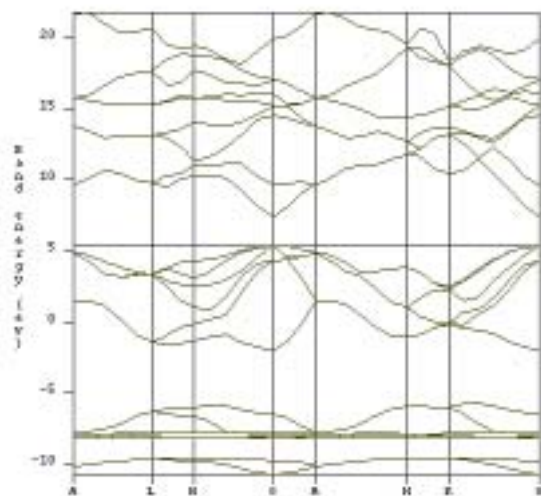
$$b(x) = 3.501(x) + 3.162(1-x) \quad (2)$$

$$c(x) = 5.669(x) + 5.142(1-x) \quad (3)$$

我們分別就 $x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.250, 0.3125, 0.375$ 等七種情況進行數值模擬，圖一與圖二分別為GaN ( $x=0$ ) 的晶體結構圖與能帶結構圖。



圖一、GaN的晶體結構圖



圖二、GaN的能帶結構圖

一般而言，使用CASTEP所得到的導電帶(conduction band)與價電帶(valance band)能帶結構圖是相當準確可信的，但是能帶間隙(band-gap energy)則傾向於被低估。為了修正此一問題，我們將模擬所得到的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值以已知的InN與GaN能帶間隙值來做校正，表一所示為校正過後的能帶間隙值與價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度。

表一、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的CASTEP模擬結果

材 料	能帶間隙 (eV)	價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度 (eV)
GaN	3.420	7.331
$\text{In}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$	3.234	7.323
$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	3.101	7.248
$\text{In}_{0.1875}\text{Ga}_{0.8125}\text{N}$	2.932	7.227
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	2.778	7.204
$\text{In}_{0.3125}\text{Ga}_{0.6875}\text{N}$	2.731	7.048
$\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	2.620	6.972

表一的模擬結果顯示，當 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中In所佔的比例(即 $x$ 值)增加時， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙隨之變小。但是，與一般三元半導體化合物不同的是， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與In所佔的比例之間並不是單純的線性關係。為了分析上的方便，我們將 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙， $E_g(x)$ ，表示如下<sup>[6,7]</sup>：

$$E_g(x) = x \cdot E_{g,\text{InN}} + (1-x) \cdot E_{g,\text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (4)$$

其中， $E_{g,\text{InN}}$ 為InN的能帶間隙， $E_{g,\text{GaN}}$ 為GaN的能帶間隙， $b$ 為彎曲係數(bowing parameter)。公式(4)中如果沒有最後一項，表示 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙， $E_g(x)$ ，可以用InN的能帶間隙， $E_{g,\text{InN}}$ ，與GaN的能帶間隙， $E_{g,\text{GaN}}$ ，的線性組合來表示；如果 $x=0$ ， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙等於GaN的能帶間隙；當 $x$ 增加時， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙隨之線性地減小；當 $x=1$ 時， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙等於InN的能帶間隙。現在，假

設公式(4)中的最後一項是不可忽略的，如果彎曲係數 $b$ 是一個正數，表示 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙會比 $\text{InN}$ 的能帶間隙與 $\text{GaN}$ 的能帶間隙的線性組合小一些，而公式(4)中的最後一項正是那減少的量。在這種情況之下， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙對 $x$ 的函數圖會是一條開口向上的二次函數，而彎曲係數 $b$ 是二次項的係數。彎曲係數 $b$ 越大，表示 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙對 $x$ 的函數圖偏離線性越厲害，反之則反是。

現在，如果我們將表一的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值以公式(4)做最佳迴歸分析(curve fit)，我們可以得到彎曲係數 $b=1.210\pm 0.030\text{ eV}^{[8]}$ ，此一數值與Nakamura等人( $b = 1.0\text{ eV}$ )及Wright等人( $b = 1.02\text{ eV}$ )<sup>[5,6]</sup>所得到的值相近。不過，也有不同的研究團體以不同的方法得到各種不同的彎曲係數值，例如： $b = 2.39^{[9]}$ 、 $2.65^{[10]}$ 、 $3.2^{[11,12]}$ 、 $3.5^{[13]}$ 、 $3.8^{[14-16]}$ 、 $4.11^{[17]}$  eV，甚至其它更大的值<sup>[18,19]</sup>，孰是孰非有賴各人自行判斷。值得一提的是，本文所得到的彎曲係數為不受應力的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 所對應的彎曲係數。在實際的氮化物光電半導體元件中，量子井中的 $\text{InGaN}$ 通常會受到一些壓縮性應力(compressive strain)，有關應力方面相關的研究目前還在進行當中，將來有機會再做報告。

表一的另外一個模擬結果顯示，當 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 $\text{In}$ 所佔的比例(即 $x$ 值)增加時，價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度隨之變小，其中 $\text{GaN}$  ( $x=0$ )的價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度的模擬結果為 $7.331\text{ eV}$ ，此一數值與其他學者所研究的結果相近<sup>[20-22]</sup>。

#### 四、AlGaIn之能帶結構與彎曲係數

AlGaIn由於具有高能帶間隙、低折射率，所以通常被拿來當作活性層的barrier、cladding、或是

DBR (distributed Bragg reflector)的材料，對短波長的紫外線氮化物光電半導體元件而言，也有可能被拿來做為活性層的量子井材料。對於AlGaIn能帶結構的研究，也已經有許多人發表過他們所認為的彎曲係數值，但是彼此之間的差異極大，有人覺得彎曲係數 $b$ 為正： $b=0.62\pm 0.45^{[23]}$ 、 $0.53^{[24]}$ 、 $0.6^{[25]}$ 、 $1.0^{[26]}$ 、 $1.3^{[27,28]}$  eV、及其它值<sup>[4,29-32]</sup>，但是也有人覺得應該是負值<sup>[33]</sup>，另外也有一些人認為AlGaIn的彎曲係數差不多為零，也就是說，AlGaIn的能帶間隙，基本上可以用AlN的能帶間隙與 $\text{GaN}$ 的能帶間隙的線性組合來表示<sup>[12,19,34-36]</sup>。

在本文中，我們同樣以理論模擬的方法，使用CASTEP模擬軟體來探索 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶結構以及其對應的彎曲係數值。在模擬條件的設定方面，我們同樣假定 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 為wurtzite結構， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數與 $x$ 之間成線性的比例關係，也就是遵守Vegard's law。所以三元的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料其鍵長如下式所示：

$$a(x) = 3.084(x) + 3.162(1-x) \quad (5)$$

$$b(x) = 3.084(x) + 3.162(1-x) \quad (6)$$

$$c(x) = 4.948(x) + 5.142(1-x) \quad (7)$$

我們分別就 $x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$ 等九種情況進行數值模擬，模擬所得的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值再以已知的AlN與 $\text{GaN}$ 能帶間隙值來做校正。表二所示為校正過後的能帶間隙值與價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度。

表二、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N的CASTEP模擬結果

材 料	能帶間隙 (eV)	價電帶在Γ點的能帶厚度 (eV)
GaN	3.420	7.331
Al <sub>0.125</sub> Ga <sub>0.875</sub> N	3.774	7.216
Al <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> N	4.158	7.053
Al <sub>0.375</sub> Ga <sub>0.625</sub> N	4.499	6.986
Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> N	4.854	6.802
Al <sub>0.625</sub> Ga <sub>0.375</sub> N	5.241	6.728
Al <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> N	5.587	6.485
Al <sub>0.875</sub> Ga <sub>0.125</sub> N	6.005	6.371
AlN	6.457	6.132

表二的模擬結果顯示，當Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N中Al所佔的比例(即x值)增加時，Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N的能帶間隙隨之變大，我們將Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N的能帶間隙，E<sub>g</sub>(x)，表示如下：

$$E_g(x) = x \cdot E_{g,AlN} + (1-x) \cdot E_{g,GaN} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (8)$$

其中，E<sub>g,AlN</sub>為AlN的能帶間隙，E<sub>g,GaN</sub>為GaN的能帶間隙，b為彎曲係數(bowing parameter)。現在，如果我們將表二的Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N能帶間隙值以公式(8)做最佳迴歸分析，我們可以得到彎曲係數b=0.353±0.024 eV<sup>[37]</sup>，此一數值與Lee等人(b = 0.62±0.45 eV)<sup>[23]</sup>所得到的值相近。

表二的另外一個模擬結果顯示，當Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N中Al所佔的比例(即x值)增加時，價電帶在Γ點的能帶厚度隨之變小，其中AlN (x=1)的價電帶在Γ點的能帶厚度的模擬結果為6.132 eV。

### 五、AlInN之能帶結構與彎曲係數

目前為止，大多數III-nitride研究人員都著重在InGaN與AlGaIn材料特性的探討，另外一個三元化合物AlInN卻較少受到注意。1981年，Starosta曾嘗試成長AlInN材料<sup>[38]</sup>，而Kubota等人也在1989年發表他們對AlInN能帶間隙值的看法<sup>[39]</sup>，此後AlInN材料相關的學術研究論文與InGaIn以及AlGaIn相較而言並不是很多。其實，AlInN的能帶間隙具有很大

的調變性，如果拿它來做為氮化物光電半導體元件的活性層，發光波長可以涵蓋很寬廣的範圍；另一方面，AlInN的晶格常數同樣也具有很大的調變性，可以使它與其他磊晶層有較好的晶格匹配<sup>[40]</sup>。因此，AlInN應該值得我們進一步探討它的材料特性，並且重新審視它在氮化物光電半導體元件中的重要性。

與InGaIn與AlGaIn一樣地，我們以理論模擬的方法，使用CASTEP模擬軟體來探索Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N的能帶結構以及其對應的彎曲係數值。在模擬條件的設定方面，我們同樣假定Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N為wurtzite結構，Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N的晶格常數與x之間成線性的比例關係，也就是遵守Vegard's law。所以三元的Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N材料其鍵長如下式所示：

$$a(x) = 3.084 (x) + 3.501 (1-x) \quad (9)$$

$$b(x) = 3.084 (x) + 3.501 (1-x) \quad (10)$$

$$c(x) = 4.948 (x) + 5.669 (1-x) \quad (11)$$

我們分別就x=0 0.125 0.25 0.375 0.5 0.625 0.75、0.875、1等九種情況進行數值模擬，模擬所得的Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N能帶間隙值再以已知的AlN與InN能帶間隙值來做校正。表三所示為校正過後的能帶間隙值與價電帶在Γ點的能帶厚度。

表三、Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N的CASTEP模擬結果

材 料	能帶間隙 (eV)	價電帶在Γ點的能帶厚度 (eV)
InN	1.950	6.117
Al <sub>0.125</sub> In <sub>0.875</sub> N	2.182	6.230
Al <sub>0.25</sub> In <sub>0.75</sub> N	2.523	6.369
Al <sub>0.375</sub> In <sub>0.625</sub> N	2.972	6.455
Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N	3.290	6.634
Al <sub>0.625</sub> In <sub>0.375</sub> N	3.983	6.578
Al <sub>0.75</sub> In <sub>0.25</sub> N	4.556	6.615
Al <sub>0.875</sub> In <sub>0.125</sub> N	5.551	6.310
AlN	6.457	6.132

表三的模擬結果顯示，當 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 中Al所佔的比例(即 $x$ 值)增加時， $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙隨之變大，我們將 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙， $E_g(x)$ ，表示如下：

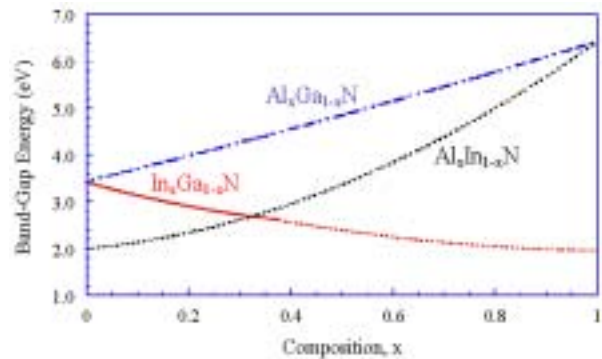
$$E_g(x) = x \cdot E_{g,\text{AlN}} + (1-x) \cdot E_{g,\text{InN}} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (12)$$

其中， $E_{g,\text{AlN}}$ 為AlN的能帶間隙， $E_{g,\text{InN}}$ 為InN的能帶間隙， $b$ 為彎曲係數(bowing parameter)。現在，如果我們將表三的 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值以公式(12)做最佳迴歸分析，我們可以得到彎曲係數 $b=3.326 \pm 0.072$  eV，此一數值與Schilfgaard等人( $b=3.6 \pm 0.2$  eV)<sup>[41]</sup>所得到的值相近；另外，近年來有一些研究人員以不同的方法得到各種不同的彎曲係數值<sup>[39,40,42-49]</sup>，但是彼此之間差異相當大。

表三的另一個模擬結果顯示， $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度在 $x=0.53$ 附近，有一個極大值(6.57 eV)，如果我們仔細審視InGa<sub>1-x</sub>N與AlGa<sub>1-x</sub>N價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度的特性(表一與表二)，就不會對 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度在 $x=0$ 與 $x=1$ 之間出現極大值的現象覺得奇怪。

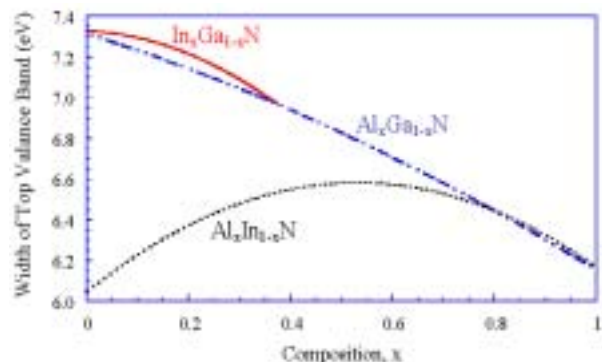
## 六、綜合討論與分析

綜合以上的模擬結果， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與 $x$ 之間的關係如圖三所示。很明顯地，從這三條最佳迴歸曲線(best-fit lines)可以發現， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 三者之中，以 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的彎曲係數為最大( $b=3.326$  eV)、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 次之( $b=1.210$  eV)、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 最接近線性( $b=0.353$  eV)。



圖三、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與 $x$ 之間的關係

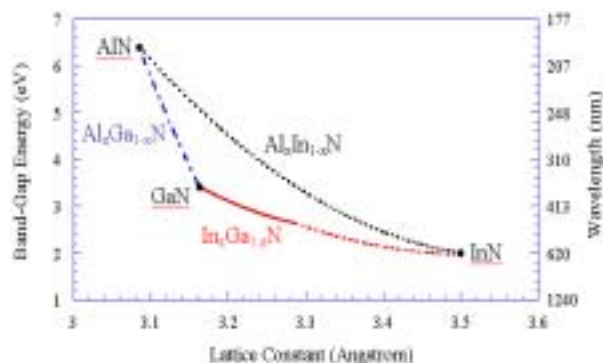
圖四所示為 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度與 $x$ 之間的關係圖。就 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 0.375$ )與 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )而言，價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度都是隨著 $x$ 的增加而減小；另一方面， $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度，則是在 $x=0.53$ 附近，有一個極大值(6.57 eV)。



圖四、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 價電帶在 $\Gamma$ 點的能帶厚度與 $x$ 之間的關係

圖五所示為 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙與晶格常數之間的關係圖，為了方便參考起見，能帶間隙所對應的發光波長也同時顯示在圖五之上( $y_2$ 軸)。這三條曲線的端點，由三元化合物退化為二元化合物(AlN、GaN、InN)。另一方面，這

三條曲線所圍住的面積，代表的是各種可能的  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  ( $x+y+z=1$ ) 四元光電半導體材料。



圖五、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的能帶間隙與晶格常數之間的關係

在此特別一提的是，為了顧慮  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在銦含量較高時容易出現 phase separation 的問題，我們針對  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的模擬分析，僅執行  $x$  值介於 0 與 0.375 之間的部份。因此，在圖 3 與圖 5 中，有關  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的模擬結果， $x$  值大於 0.375 的部份都是以虛線來表示，以示兩者之間的區別。

## 七、結論

三五族氮化物半導體材料在可見光與紫外線發光元件的應用方面越來越重要，但是到目前為止氮化鋁鎵銦相關的物理卻仍有相當的研究空間，其中，與發光波長直接關聯的材料能帶間隙，以及其對應的彎曲係數，更是眾說紛紜莫衷一是。在本文中，我們使用國科會高速電腦中心所提供的 CASTEP 模擬軟體，來研究各種三元氮化物的能帶結構，並且探討其對應之彎曲係數值。由於目前大多數氮化鋁鎵銦發光二極體以及雷射二極體都是在藍寶石基板上磊晶，本文主要探討的對象為 wurtzite 結構之  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、與  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 。

模擬結果顯示，在  $0 \leq x \leq 0.375$  的情況之下， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的彎曲係數  $b = 1.210 \pm 0.030$  eV；當  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中 In 所佔的比例(即  $x$  值)增加時，價電帶在  $\Gamma$  點的能帶厚度隨之變小，其中 GaN ( $x=0$ ) 的價電帶在  $\Gamma$  點的能帶厚度的模擬結果為 7.331 eV，此一數值與其他學者所研究的結果相近。另一方面，在  $0 \leq x \leq 1$  的情況之下， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的彎曲係數  $b = 0.353 \pm 0.024$  eV；當  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中 Al 所佔的比例(即  $x$  值)增加時，價電帶在  $\Gamma$  點的能帶厚度隨之變小，其中 AlN ( $x=1$ ) 的價電帶在  $\Gamma$  點的能帶厚度的模擬結果為 6.132 eV。最後，在  $0 \leq x \leq 1$  的情況之下， $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的彎曲係數  $b = 3.326 \pm 0.072$  eV， $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  價電帶在  $\Gamma$  點的能帶厚度在  $x=0.53$  附近，有一個極大值 6.57 eV。

為了方便參考起見，我們在本文中提供  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的能帶間隙與  $x$  之間的關係圖， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  價電帶在  $\Gamma$  點的能帶厚度與  $x$  之間的關係圖，以及  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  的能帶間隙與晶格常數之間的關係圖，希望此一研究結果可以作為氮化物相關研究人員的參考。

## 八、誌謝

本文作者衷心感謝國立彰化師範大學物理系林踐教授，以及淡江大學物理系李明憲教授所提供的協助。此外，我們感謝國科會高速電腦中心允許我們使用 CASTEP 模擬軟體。本文之研究成果由國科會專題研究計畫 NSC-90-2112-M-018-011 所資助。

## 參考文獻

1. W. J. Tropf and M. E. Thomas, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic, New York, 1998), 653-682.
2. T. Mukai, H. Narimatsu, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L479 (1998).
3. T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3976 (1999).
4. T. F. Huang and J. S. Harris, Jr., Appl. Phys. Lett. **72**, 1158 (1998).
5. A. F. Wright and J. S. Nelson, Phys. Rev. B **51**, 7866 (1995).
6. S. Nakamura and G. Fasol: *The Blue Laser Diode - GaN Based Light Emitters and Lasers*, Springer-Verlag, Heidelberg (1997).
7. K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami, J. Appl. Phys. **46**, 3432 (1975).
8. Y. K. Kuo, W. W. Lin, and J. Lin, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 3157 (2001).
9. W. Shan, W. Walukiewicz, E. E. Haller, B. D. Little, J. J. Song, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, J. Appl. Phys. **84**, 4452 (1998).
10. H. P. D. Schenk, P. de Mierry, M. Laugt, F. Omnes, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibart, Appl. Phys. Lett. **75**, 2587 (1999).
11. J. Wagner, A. Ramakrishnan, D. Behr, M. Maier, N. Herres, M. Kunzer, H. Obloh, and K.-H. Bachem, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4s1**, G2.8 (1999).
12. T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L177 (1997).
13. M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett. **72**, 2725 (1998).
14. C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **73**, 1994 (1998).
15. L. T. Romano, B. S. Krusor, M. D. McCluskey, D. P. Bour, and K. Nauka, Appl. Phys. Lett. **73**, 1757 (1998).
16. L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **74**, 1842 (1999).
17. C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, and L. H. Robins, Appl. Phys. Lett. **75**, 2566 (1999).
18. C. Wetzel, S. Nitta, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Amano, and I. Akasaki, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 31 (1998).
19. S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram, J. Appl. Phys. **86**, 3768 (1999).
20. Y. C. Yeo, T. C. Chong, and M. F. Li, J. Appl. Phys. **83**, 1429 (1998).
21. A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **48**, 11810 (1993).
22. M. Suzuki, T. Uenoyama and A. Yanase, Phys. Rev. B **52**, 8132 (1995).
23. S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, and R. M. Biefeld, Appl. Phys. Lett. **74**, 3344 (1999).
24. A. F. Wright and J. S. Nelson, Appl. Phys. Lett. **66**, 3051 (1995).
25. G. Steude, B. K. Meyer, A. Goldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **74**, 2456 (1999).

26. Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatu, N. Sawaki, and I. Akasaki, *J. Appl. Phys.* **61**, 4540 (1987).
27. H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Hopler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, and H.-J. Korner, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1504 (1997).
28. D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Hopler, R. Dimitrov, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **82**, 5090 (1997).
29. J. Hagen, R. D. Metcalfe, D. Wickenden, and W. Clark, *J. Phys. C* **11**, L143 (1978).
30. M. D. Bremser, W. G. Perry, T. Zheleva, N. V. Edwards, O. H. Nam, N. Parikh, D. E. Aspnes, and R. F. Davis, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1**, 8 (1996).
31. V. G. Deibuk, A. V. Voznyi, and M. M. Sletov, *Sov. Phys. Semicond.* **34**, 35 (2000).
32. G. Steude, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Status Solidi B* **205**, R7 (1998).
33. S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **53**, 6844 (1982).
34. T. J. Ochaliski, B. Gil, P. Lefebvre, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, S. Nakamura, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3353 (1999).
35. L.-C. Duda, C. B. Stagarescu, J. Downes, K. E. Smith, D. Korakakis, T. D. Moustakas, J. Guo, and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **58**, 1928 (1998).
36. D. K. Wickenden, C. B. Barger, W. A. Bryden, J. Miragliotta, and T. J. Kistenmacher, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2024 (1994).
37. Y. K. Kuo and W. W. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 73 (2002).
38. K. Starosta, *Phys. Status Solidi A* **68**, K55 (1981).
39. K. Kubota, Y. Kobayashi, and K. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* **66**, 2984 (1989).
40. T. Peng, J. Piprek, G. Qiu, J. O. Olowolafe, K. M. Unruh, C. P. Swann, and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2439 (1997).
41. M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth* **178**, 8 (1997).
42. K. Kim, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University (1998).
43. M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, C. Garetto, G. Ghione, and K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **88**, 6476 (2000).
44. A. F. Wright and J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3465 (1995).
45. K. S. Kim, A. Saxler, P. Kung, M. Razeghi, and K. Y. Lim, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 800 (1997).
46. M. J. Lukitsch, Y. V. Danylyuk, V. M. Naik, C. Huang, G. W. Auner, L. Rimai, and R. Naik, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 632 (2001).
47. S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 830 (1998).
48. S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 876 (2000).
49. Q. Guo, H. Ogawa, and A. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **146**, 462 (1995).