

# 新穎單晶生長技術之開發

## Research and Development of Growth Technology of Novel Crystalline Materials

李居安、陳晨龍、王欽輝、周明奇

Chu-An Li, Chenlong Chen, Cin-Huei Wang, Mitch M.C. Chou

新穎單晶材料之開發為提升國內基礎物理研究水準、開創產業經濟價值，以期達到國際領先地位之重要發展方向，在國家長程發展目標中為不可或缺之關鍵指標。在國科會自然處及中山大學奈米研究中心的支持下，中山大學成立了尖端晶體材料聯合實驗室 (Taiwan Consortium of Emergent Crystalline Materials, TCECM)，建置了各類晶體生長方法，所開發的各式新穎晶體可應用在雷射、光學、高溫超導、磁性單晶、生醫科技、高能物理、壓電晶體及發光二極體等不同領域，不但提供了學術研究上所需要的單晶材料，亦進一步技術移轉給工業界，提升其競爭力。未來，本實驗室希望能成為對內具領導性，對外具競爭力之國家級材料實驗中心。

Growth of single crystals is an important approach to explore the novel materials. With the strong supports of National Science Council and National Sun Yat-sen University, Taiwan Consortium of Emergent Crystalline Materials (TCECM) was built on campus. Different growth furnaces are built to grow crystals which can be used in laser, optics, high-temperature superconductivity, magnetic single crystal, biomedical science and technology, high energy physics, piezoelectric crystal, and light emitting diode, etc. We do not only provide the single crystals for academic researches but also transfer the technology to the industry. In the future, it is hoped that our laboratory becomes one of the most well-known crystal growth institutes in the world and bring up the international popularity of the crystal growth researches of Taiwan.

### 一、前言

單晶材料一直是每個國家的重要戰略物資，同時也是發掘新穎材料的重要途徑。晶體生長是一項科學與藝術結合的學科，欲生長出高品質的單晶，除了需要晶體生長的經驗之外，包含物理、化學、熱力學、結晶學及材料科學等各個學科的相關知識都必須包含其中。由於單晶生長是一項曠日費

時的研究工作，沒有 turn-key solution，且不易發表論文，因此過去台灣在單晶材料的研究多仰賴國外提供的樣品，國內並無專門生長單晶的研究機構。自 2008 年起，在國科會自然處及中山大學的支持下，中山大學已建立一新穎單晶生長方法的研究平台，包含柴氏提拉法 (Czochralski method, Cz) (如圖 1)、電阻式加熱浮區法 (resistance heating floating zone, RHFZ) 及助溶劑生長法 (flux growth)



圖 1.  
柴式提拉爐 (Czochralski, Cz)。

(如圖 2)、五段式坩鍋下降法 (bridgman method with five heating zones)、微拉法 (micro-pulling method)、氫化物汽相磊晶法 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE) (如圖 3)、分子束磊晶法 (molecular beam epitaxy, MBE) 以及六台專門生長奈米材料的化學氣相沉積爐與紅外線高溫生長爐 (如圖 4)。

新穎單晶可分為兩大類：第一是從無到有，創造一種新的單晶材料；第二是此類晶體已存在，但若能夠生長出比其他研究單位品質更佳的晶體，也是一項重要成就及指標。本實驗室在晶體生長的研究主要分為幾個方向：

- (1) III-V 族 (GaN、InN and AlN)、II-VI 族 (ZnO) 化合物半導體的單晶基板：LiAlO<sub>2</sub>、LiGaO<sub>2</sub>、

LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 及 ScAlMgO<sub>4</sub> 等。

- (2) Perovskite 及 spinel 結構的單晶基板：LaAlO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、(La<sub>0.3</sub>, Sr<sub>0.7</sub>) (Al<sub>0.65</sub>, Ta<sub>0.35</sub>) O<sub>3</sub> (LSAT) 等。
- (3) 雷射晶體：Nd:Gd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub>、Ho:YLiF<sub>4</sub> (YLF) 及 Cr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG)。
- (4) 非線性光學晶體：Nd and Yb:YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (YCOB)、GdCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (GdCOB) 等。
- (5) 壓電晶體：La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>、Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>、La<sub>3</sub>Ga<sub>5.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>14</sub> 等。
- (6) 閃爍晶體：高能物理及生醫科技。
- (7) 離子導體 (ion conductor)：La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM)、La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>GaO<sub>3</sub>。



圖 2.  
電阻式加熱浮區法及助溶劑生長法。

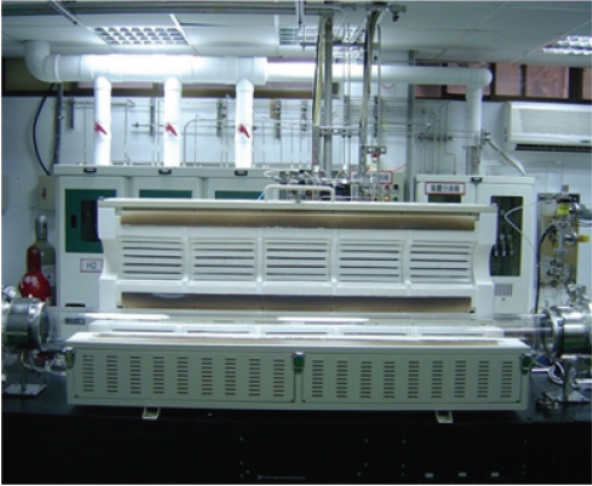


圖 3. 氮化物汽相磊晶爐 HVPE。

- (8) 非極性 (nonpolar) InN、GaN 及 ZnO 單晶。
- (9) 多孔隙 (porous) GaN 單晶。

此外，因為每種單晶都有其獨特性，若只是購買國外的設備，不僅價格昂貴，且較難生長出新穎且特別的單晶材料。因此本研究團隊的另一個特色是能夠針對不同用途的晶體，自行設計開發長晶爐體，並可自由地調整爐體結構，以生長各類不同用途的晶體。

## 二、研究成果

### 1. 柴氏提拉法

柴氏提拉法 (Cz) 屬於熔體生長法，是一種在單成分物質的熔點 (melting point) 或者多成分物質的共熔點 (congruent point) 下，將物質進行分子重新排列形成單晶的晶體生長方法，可以在短時間內生長出大尺寸且高品質的單晶體。因此 Cz 法廣泛地被應用工業界上生產單晶，亦是本實驗室目前主要的生長方法。目前的開發成果包含藍寶石 (sapphire,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、鋁酸鋰 ( $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , LAO)、鎵酸鋰 ( $\beta\text{-LiGaO}_2$ , LGO) 以及閃爍晶體 (scintillator) 等單晶生長技術。

#### (1) 藍寶石單晶

藍寶石單晶普遍應用在發光二極體 (light emitting diode, LED) 產業。過去台灣藍寶石多仰

賴國外進口，或者自俄羅斯技術轉移。自 2010 年初，LED 電視製造技術突破，藍寶石單晶基板的市場需求量劇增，國內許多機構便開始發展藍寶石單晶的量產技術，如 Cz 法、泡生法 (Kyropoulos, KY) 以及熱交換法 (heat exchange method, HEM) 等，其中 KY 及 HEM 法的良率皆不及柴氏提拉法高。且 HEM 生長的藍寶石在降溫過程中，常因坩鍋的擠壓，易產生內應力。此外，KY 及 HEM 法所生長的藍寶石方向為 A 軸，需先沿著 C 軸鑽成晶棒再行加工，所以成本較高。而 Cz 法可直接生長高品質之 C 軸藍寶石，省去此段加工製程。在 Cz 法的生長過程中，晶體不與坩鍋接觸，因此較無內應力問題。圖 5(a) 及 (b) 分別為實驗室以 Cz 法所生長的 2 吋和 3.5 吋 C 軸藍寶石單晶。未來將持續發展 4–6 吋，甚至更大尺寸藍寶石單晶生長技術，以期滿足 LED 照明產業的市場需求。

#### (2) 鋁酸鋰及鎵酸鋰單晶

鋁酸鋰及鎵酸鋰單晶皆是目前被看好做為 III-V 族化合物半導體 (AlN、GaN、InN) 以及氧化鋅 (ZnO) 磊晶基板的材料之一<sup>(1-2)</sup>。目前在光電領域，特別是 LED，GaN 的磊晶基板是以藍寶石為主流。相較於 LAO 及 LGO 單晶，藍寶石晶體的成分簡單且化學穩定性較高，因此普遍地被業界採用。但由於藍寶石基板與 GaN 的晶格失配率相當高 (15%)<sup>(1)</sup>，造成 GaN 的磊晶製程中需先藉由圖案化藍寶石基板 (pattern sapphire substrate, PSS) 以



圖 4. 化學汽相沉積及紅外線高溫生長爐。



(a)



(b)

圖 5. (a) Cz 法生長的 2 英吋 C 軸藍寶石單晶。(b) Cz 法生長 3.5 英吋的 C 軸藍寶石單晶。

及緩衝層 (buffer layer) 等製程來降低 GaN 磊晶層的缺陷密度<sup>(3)</sup>，且降低的幅度有限。此外，目前從 C 軸藍寶石基板上磊晶的 GaN 為極性 (polar) C 方向，此極性和晶格失配產生的應力會導致 GaN 元件產生量子侷限史塔克效應 (quantum confined Stark effect, QCSE)<sup>(4)</sup>，導致發光波長產生紅位移並降低 LED 的發光效率。為了解決此問題，尋找替代基板成為一解決之道。

LAO 及 LGO 單晶與 GaN 的晶格失配率遠小於藍寶石 (LAO < 2%，LGO < 4%)<sup>(2, 5, 6)</sup>，加上在 LAO 及 LGO 單晶基板上生長的 GaN 能控制在非極性 (nonpolar) 方向，因此理論上不需藉由 PSS 以及緩衝層製程即可降低 GaN 磊晶層內的缺陷密

度，並去除量子侷限史塔克效應。此外，LAO 單晶的原料成本、生長成本以及基板加工成本皆低於藍寶石 30–40%，有潛力可成為藍寶石基板的替代品，或做為非極性高效率之 GaN 元件的磊晶基板。

LAO 單晶的生長難度在於 Li 成分的易揮發性，造成 LAO 單晶在生長過程中成分易偏移，導致晶體包覆了大量的第二相 (second phase)。而 LGO 單晶生長的困難點除了螺旋生長 (spiral growth) 以外，晶體熱膨脹係數的異向性較大，造成晶體容易龜裂。以上生長問題使國際間能夠提供 LAO 及 LGO 單晶基板的單位鮮少。本實驗室藉由生長爐內坩鍋設計之改良、添加少量特殊元素以及調整生長環境中的溫度梯度等方法，已能克服這些問題，使得本研究團隊具有提供該兩種新穎單晶基板的能力<sup>(7, 8)</sup>，並進一步提供國內外的學者進行磊晶研究技術的開發<sup>(5, 6, 9-13)</sup>。圖 6(a) 及 (b) 分別為 LAO 及 LGO 單晶。

### (3) 正子斷層顯影術 (Positron Emission Tomography, PET) 的接收器－閃爍晶體

閃爍晶體 (scintillator, Ce:Lu<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>SiO<sub>5</sub>, L(Y)SO) (如圖 7) 可應用在影像類臨床診斷儀器、藥物臨床前研發、農業生技、工業檢測、保安檢查與高能物理量測等輻射影像探頭相關技術的產業，而這當中最主要是做成正子斷層顯影術的接收器，PET 為醫界診斷癌症及神經精神疾病的重要工具。閃爍晶體由於生長溫度非常接近坩鍋的工作溫度，而且組成的元素較為複雜，需精確地控制其成分配比，方能順利生長閃爍晶體。因此目前僅美、日、澳及中等四國具此晶體的生長技術。

針對以上生長問題，本研究團隊開發出由三層不同類型保溫材料所組成的隔熱場，用以生長閃爍晶體，同時也降低了坩鍋在生長過程中的氧化速率及電力成本。此外，Ce 離子在晶體中的價數控制為 PET 探頭性能優劣的關鍵。我們開發了雙摻雜 (double doping) 的方法來控制 Ce 離子的價數，並已獲得美國專利。閃爍晶體的開發補足了原先國內缺乏的晶體材料，國內的相關研究包含正子斷層顯影術及高能物理將不需依賴國外進口之上游晶體，可帶動本土高階影像醫療器材的發展。



(a)



(b)

圖 6. (a) Cz 法生長的 2 吋  $\text{LiAlO}_2$  單晶，(b) Cz 法生長的直徑 2.5 吋  $\text{LiGaO}_2$  單晶。

## 2. 氮化物汽相磊晶法

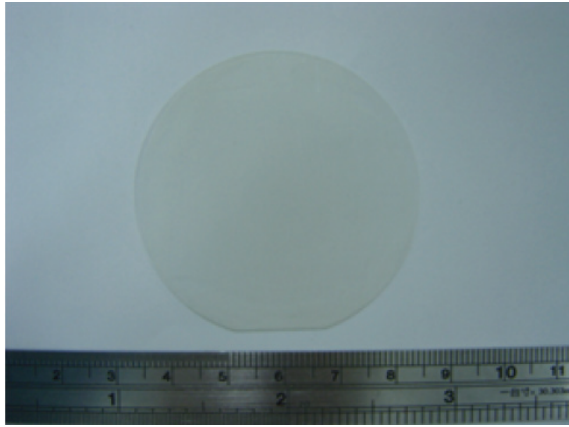
氮化物汽相磊晶法是 III-V 族化合物半導體 ( $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InN}$ ) 的磊晶方法。由於 III-V 族半導體皆具有高熔點和極大的裂解壓 (dissociation pressure) 特性<sup>(14)</sup>，因此難以使用熔體生長法加以生長。國際間普遍使用磊晶的方法生長 III-V 族半導體單晶薄膜。相較於其他生長方法 (如： $\text{MBE}$ 、 $\text{MOCVD}$ )， $\text{HVPE}$  磊晶兼具高生長速率以及低缺陷密度的特色<sup>(15)</sup>，但技術門檻較高。本實驗室利用自行開發生長的  $\text{LAO}$  及  $\text{LGO}$  單晶，加工成表面達原子級平整的磊晶基板，以  $\text{HVPE}$  方法進行  $\text{GaN}$  以及  $\text{InN}$  磊晶生長的研究。

### (1) 非極性氮化鎵單晶生長

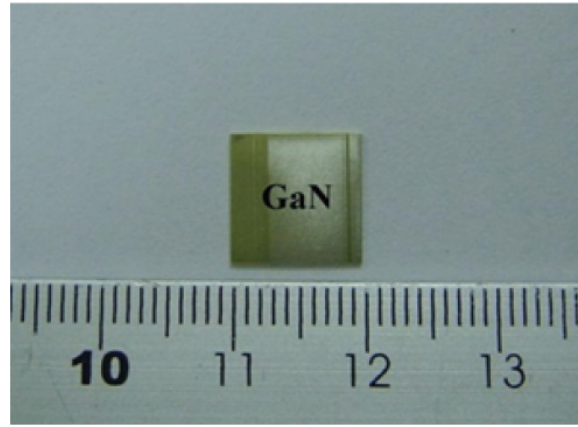
$\text{GaN}$  單晶在光電領域扮演了非常重要的角色，特別是應用在發光二極體及高效能電子元件<sup>(16-20)</sup>。而提升  $\text{GaN}$  單晶品質以及克服量子侷限史塔克效應更是目前改善  $\text{GaN}$  元件性能的有效方法。我們自行開發出具有五段式加熱區的  $\text{HVPE}$  磊晶爐，並針對  $\text{GaN}$  薄膜特性，在  $\text{HVPE}$  爐心設計出不同幾何結構之石英管，做為磊晶時氣體反應的混合腔體。我們成功在  $\text{LAO}$  及  $\text{LGO}$  單晶基板上生長低缺陷密度的獨立式 (free standing) 非極性  $\text{GaN}$  單晶 (如圖 8(a) 及 (b))，是目前國內少數同時能夠生長單晶基板及非極性  $\text{GaN}$  單晶的單位<sup>(13, 21)</sup>。



圖 7.  
Cz 法生長的閃爍晶體。



(a)



(b)

圖 8. (a) 非極性  $m$  面 (10-10) 氮化鎵 GaN 單晶圖，(b) 非極性  $a$  面 (11-20) 氮化鎵 GaN 單晶。

## (2) 非極性氮化鎵單晶生長

在所有 III-V 族半導體中，InN 具有最小有效電子質量 (effective mass)、高電子遷移率 (electron drift velocity) 以及最小能帶 (band gap)，因此在高頻、長波長電子元件的應用上，具有很大的發展潛力<sup>(22-24)</sup>。但是高品質的 InN 單晶不易獲得，除了因為 InN 裂解壓力極高<sup>(25-26)</sup>，難以用傳統拉晶技術生長之外，InN 本身的熱穩定性亦不佳，容易在長晶過程中開始分解<sup>(27)</sup>。使用 HVPE 方法生長 InN 的技術與生長化學穩定性較佳的 GaN 截然不同。除了需大幅減少氫氣等高還原性氣體的使用量，以

避免長出的 InN 薄膜快速被還原分解之外<sup>(28)</sup>，在 III 族磊晶源的選擇上，具有較高磊晶速率的  $\text{InCl}_3$  ( $18.5 \mu\text{m/hr}$ )<sup>(29-30)</sup> 會比  $\text{InCl}$  ( $< 0.1 \mu\text{m/hr}$ )<sup>(31)</sup> 還適合。

在磊晶基板的選擇上，目前國際間主要依然是藍寶石基板，其與 InN 的晶格失配率高達 25%<sup>(32)</sup>。而 LGO 其晶格結構類似 III-V 族半導體的纖鋅礦結構<sup>(1)</sup>，如圖 9，因此理論上 (100) LGO 以及 (010) LGO 基板皆可用以生長出非極性 InN。其晶格失配率經計算 (100) LGO // (10-10) InN 為 13.9%，(100) LGO // (10-10) InN 亦為 13.9%，皆

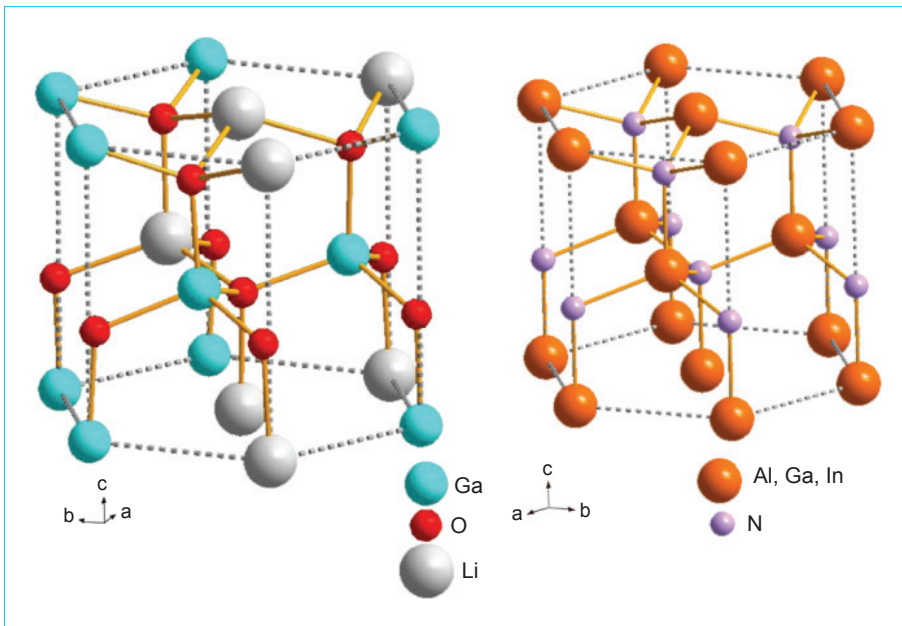
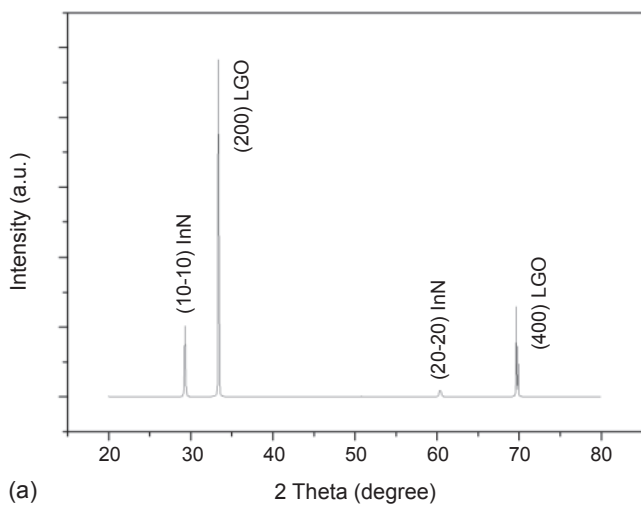
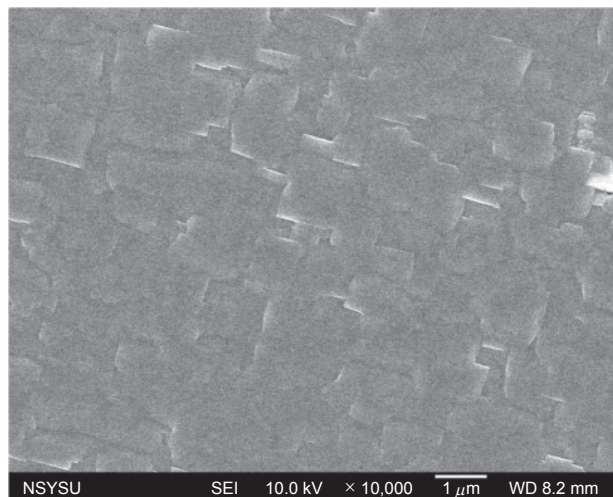


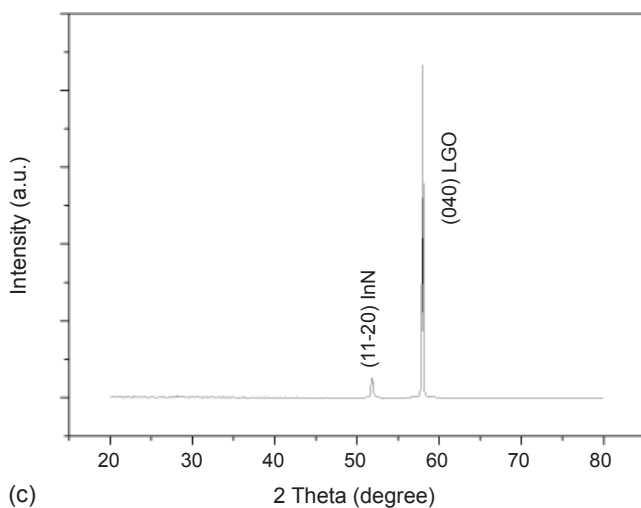
圖 9. LGO 結構和纖鋅礦結構示意圖。



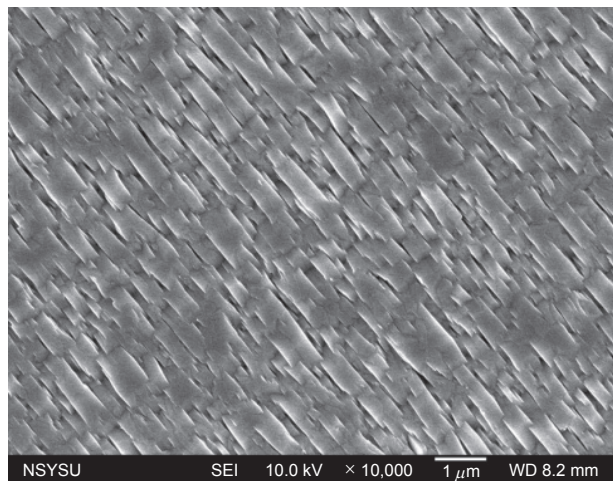
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 10. (a) 在 (100) LGO 基板上生長的非極性  $m$  面 InN (10-10) 單晶 XRD 繞射圖。(b) 在 (100) LGO 基板上生長的非極性  $m$  面 InN (10-10) 單晶 SEM 影像。(c) 在 (010) LGO 基板上生長的非極性  $a$  面 InN (11-20) 單晶 XRD 繞射圖。(d) 在 (010) LGO 基板上生長的非極性  $a$  面 InN (11-20) 單晶 SEM 影像

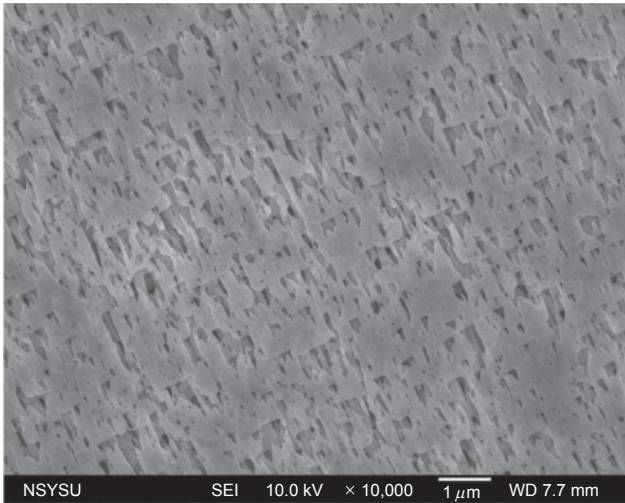
小於藍寶石。目前國際間尚未有使用 (100) 以及 (010) LGO 生長非極性 InN 的文獻。圖 10(a)–(d) 為利用 HVPE 方法分別在 (100) LGO 以及 (010) LGO 基板上磊晶生長 InN 的 X 光繞射分析 (X-ray diffraction, XRD) 以及掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 分析。其結果皆顯示在 LGO 基板上生長出的 InN 薄膜為非極性，且磊晶晶向與理論推測結果一致。

### (3) 多孔氮化鎵單晶

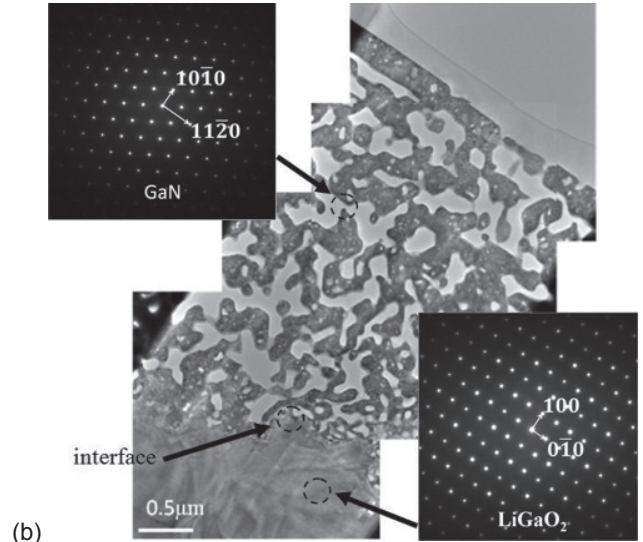
多孔氮化鎵的接觸表面積大，適合做為光電、

化學等偵測器，做為磊晶的基板時可降低磊晶的差排密度與應力，形成高品質的磊晶層。在 LED 中，多孔氮化鎵的孔洞結構釋放了因晶格失配造成的應力，使其減少壓電場效應，進而提高內部量子效應。孔洞結構也使得其表面粗化，造成光的全反射機率降低，進而提升發光效率<sup>(33-34)</sup>。我們利用不同方向的 LiGaO<sub>2</sub> (LGO) 基板與氨氣 (NH<sub>3</sub>) 在高溫下進行氮化及擴散反應，而形成極性與非極性的多孔隙 GaN，化學反應式如下：

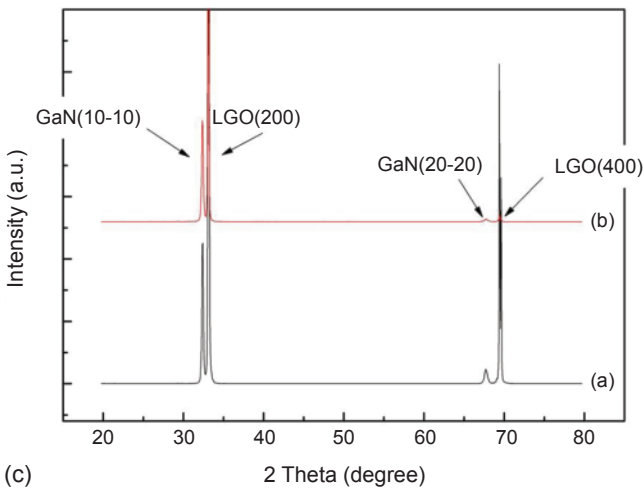




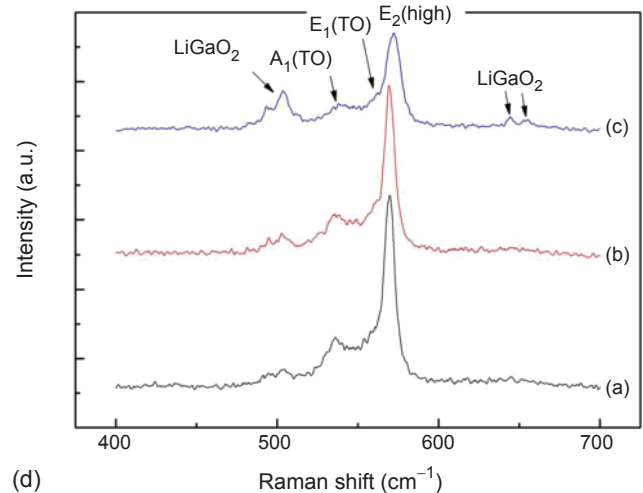
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 11. (a) 多孔氮化鎵的 SEM 影像圖，(b) 多孔氮化鎵的 TEM 影像圖，(c) 多孔氮化鎵的 XRD 分析，(d) 多孔氮化鎵的拉曼光譜，樣品 (a)、(b) 及 (c) 的反應壓力分別是 50 Torr、200 Torr 及 400 Torr。

圖 11(a) 是多孔隙 GaN 樣品的 SEM 圖，與傳統  $c$  面的六角形結構不同，樣品表面多呈現三角形孔洞，且朝同一方向。圖 11(b) 是樣品橫截面的 TEM 影像，從 SAD 繞射圖中得知，當 zone axis = (0001) 時，GaN 與 LGO 基板有 (100) LGO // (10-10) GaN 與 (010) LGO // (11-20) GaN 的晶向關係。我們計算出 GaN 的晶面間距 ( $d$ -spacing) 為： $d$  (10-10) GaN = 0.28 nm 與  $d$  (11-20) GaN = 0.16 nm；LGO 基板的晶面間距為： $d$  (100) LGO = 0.54 nm 與  $d$  (010) LGO = 0.64 nm，均與理論值相符合。圖 11(c) 是 X-ray 繞射光譜，也指出所合成的 GaN 為非極性  $m$  面 (10-10)。

圖 11(d) 是在不同生長壓力下的拉曼光譜，共有  $A_1$  (TO)、 $E_1$  (TO) 與  $E_2$  (high) 三種模式<sup>(35)</sup>。 $E_1$  (TO) 的峰位並不明顯，與  $E_2$  (high) 重疊，這是因為樣品是直接從 LGO 基板轉變為多孔 GaN，而非透過磊晶過程。從低壓到高压 (樣品 a 至 c) 可看出三個峰值皆變強，LGO 基板的峰值強度隨之下降， $E_2$  (high) 的半高寬也變小。以此趨勢來說，在低壓的生成條件是較好的。 $E_2$  (high) 通常用以判斷樣品內部應力。以上三個試片的  $E_2$  (high) 峰值皆大於  $567 \text{ cm}^{-1}$ ，說明樣品內部存在壓縮應力，尤其以 C2 試片的位移量最大，故在高压條件下，試片容易存在壓縮應力。

### 三、結語

由於國科會及中山大學的支持，我們已建立一多功能性的單晶生長實驗室。我們的理念是希望國內的單晶生長自主化，不需仰賴國外研究單位。我們的願景則是希望成為國際上最著名的單晶生長研究單位，提升台灣在各式新穎單晶研究領域的知名度，並進一步將研究成果技術移轉至產業界。未來，也將持續開發新穎單晶，以提供學界及業界使用，進一步提高國內的競爭力。

### 誌謝

感謝國科會、中山大學及奈米中心的經費支持與實驗室研究生的協助。

### 參考文獻

1. L. Liu and J. H. Edgar, *Materials Science and Engineering R*, **37**, 61 (2002).
2. Mitch M. C. Chou, D. R. Hang, H. Kalisch, R. H. Jansen, Y. Dikme, Michael Heuken, and G. P. Yablonskii, *J. Appl. Phys.*, **101**, 103106 (2007).
3. H. Shin, S. K. Kwon, Y. I. Chang, M. J. Cho, and K. H. Park, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4167 (2009).
4. T. Wang, J. Bai, S. Sakai, and J. K. Ho, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2617 (2001).
5. R. Schuber, Mitch M. C. Chou, P. Vincze, Th. Schimmel, and D.M. Schaadt, *J. Cryst. Growth*, **312**, 1665 (2010).
6. C. Shih, I. Lo, Y. Wang, C. Yang, and Mitch M. C. Chou, *J. Cryst. Growth*, **340**, 61 (2012).
7. Mitch M. C. Chou, D. R. Hang, L. W. Chang, C. L. Chen, W. F. Yang, C. A. Li, and J. J. Wu, *J. Appl. Phys.*, **107**, 013502 (2010).
8. Mitch M. C. Chou, C. L. Chen, D. R. Hang, and W. T. Yang, *Thin Solid Film*, **519**, 3627 (2011).
9. Mitch M. C. Chou, L. Chang, C. L. Chen, W. Yang, C. A. Li, and J. J. Wu, *J. Cryst. Growth*, **311**, 448 (2009).
10. C. L. Hsiao, J. T. Chen, H. C. Hsu, Y. C. Liao, P. H. Tseng, Y. T. Chen, Z. C. Feng, L. W. Tu, Mitch M. C. Chou, L. C. Chen, and K. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **107**, 073502 (2010).
11. D. R. Hang, Mitch M. C. Chou, L. Chang, Y. Dikme, and M. Heuken, *J. Cryst. Growth*, **311**, 452 (2009).
12. C. J. Tun, C. H. Kuo, Y. K. Fu, C. W. Kuo, Mitch M. C. Chou, and G. C. Chi, *J. Cryst. Growth*, **311**, 3726 (2009).
13. Mitch M. C. Chou, C. L. Chen, J. W. Lu, C. A. Li, C. W. C. Hsu, and C. Liu, *J. Crystal Growth*, **316**, 6 (2011).
14. S. Porowski and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, **178**, 174 (1997).
15. A. L. Syrkin, V. Ivantsov, A. Usikov, V. A. Dmitriev, G. Chambard, P. Ruterana, A. V. Davydov, S. G. Sundaresan, E. Lutsenko, A. V. Mudryi, E. D. Readinger, G. D. Chern-Metcalf, and M. Wraback, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **5**, 1792 (2008).
16. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, and H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1417 (1997).
17. C. Rivera, P. Misra, J. L. Pau, E. Munoz, O. Brandt, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 213507 (2006).
18. A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5143 (2004).
19. S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, 2nd ed. Springer, Berlin (2000).
20. I. Lo, M. H. Gau, J. K. Tsai, Y. L. Chen, Z. J. Chang, W. T. Wang, J. C. Chiang, T. Aggerstam, and S. Lourduoss, *Phys. Rev. B*, **75**, 245307 (2007).
21. Mitch M. C. Chou, D. R. Hang, C. L. Chen, C. A. Li, J. W. Lu, C. Y. Lee, J. D. Tsay, C. W. C. Hsu, and Calvin Liu, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **7**, 1764 (2010).
22. S. P. Fu and Y. F. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1523 (2004).
23. B. E. Foutz, S. K. O'Leary, M. S. Shur, and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.*, **85**, 7727 (1999).
24. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3967 (2002).
25. J. B. MacChesney, P. M. Bridenbaugh, and P. B. O'Connor, *Mater. Res. Bull.*, **5**, 783 (1970).
26. R. D. Jones and K. Rose, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 587 (1987).
27. H. Miwa, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **3**, 1536 (2006).
28. R. Togashi, T. Kamoshita, Y. Nishizawa, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **5**, 1518 (2008).
29. N. Takahashi, R. Matsumoto, A. Koukitu, H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L743 (1997).
30. K. Takemoto, N. Takahashi, and T. Nakamura, *Sol. St. Comm.*, **134**, 617 (2005).
31. N. Takahashi, J. Ogasawara, and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **172**, 298 (1997).
32. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2779 (2003).
33. M. G. Mynbaeva and D. V. Tsvetkov, *in Compound Semiconductors 1996*, Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 365 (1997).
34. S. H. Fan, R.V. Pierre, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3294 (1997).
35. O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook* (2003).



李居安先生現為國立中山大學材料與光電科學研究所博士班學生。

Chu-An Li is currently a Ph.D. candidate in the Department of Materials and Optoelectronic Science at National San Yat-sen University.



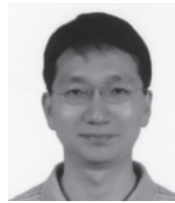
陳晨龍先生為中國科學院博士，現任國立中山大學材料與光電科學學系博士後研究員。

Chenlong Chen received his Ph.D. in the Institute of Semiconductors from Chinese Academy of Sciences. He is currently a postdoctoral researcher in the Department of Materials and Optoelectronic Science at National San Yat-Sen University.



王欽輝先生為國立中山大學材料與光電科學碩士，現任國立中山大學材料與光電科學學系研究助理。

Cin-Huei Wang received his M.S. in materials and optoelectronic science from National San Yat-Sen University. He is currently a research assistant in the Department of Materials and Optoelectronic Science at National San Yat-Sen University.



周明奇先生為美國中佛羅里達大學光學與光子學學院博士，現任國立中山大學材料與光電科學學系教授。

Mitch M.C. Chou received his Ph.D. in optics & photonics from the University of Central Florida, USA. He is currently a professor in the Department of Materials and Optoelectronic Science at National San Yat-Sen University.