

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

以激發相干技術研究氮化銦之載子動力學



**Carrier Dynamics in InN Investigated by Time-Resolved
Excitation Correlation Spectroscopy**

研究生：劉鴻璋

指導教授：張文豪 教授

中華民國九十八年八月

以激發相干技術研究氮化銦之載子動力學

Carrier dynamics in InN investigated by
time-resolved excitation correlation spectroscopy

研 究 生：劉鴻璋

Student : Horng-Chang Liu

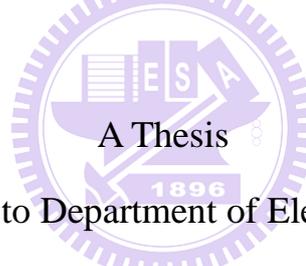
指導教授：張文豪

Advisor : Wen-Hao Chang

國 立 交 通 大 學

電 子 物 理 學 系

碩 士 論 文



Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Electrophysics

August 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年八月

以激發相干技術研究氮化銦之載子動力學

研究生：劉鴻璋

指導教授：張文豪 教授

國立交通大學電子物理學系

摘要

本論文以激發相干技術研究載子濃度對氮化銦薄膜載子動力學的影響。我們利用激發相干技術量測不同退火溫度之氮化銦樣品，並分析譜線受填充態效應與交互複合非線性效應的影響。由低溫激發相干譜線得知在低載子濃度樣品中，其交互複合效應比高載子濃度樣品明顯。藉由變功率量測不同載子濃度樣品之低溫激發相干光譜，可辨認出在低載子濃度樣品中，其交互複合項受熱載子效應影響而寬化。藉由量測不同發光能量之低溫激發相干時間解析光譜，可得知高(低)載子濃度在價電帶尾形成較高(低)的局限能量。透過變溫螢光光譜及時間解析實驗，可分析出各溫度輻射及非輻射性生命期對複合機制的貢獻。觀察實驗結果並以帶間躍遷複合理論模擬輻射性生命期隨溫度的關係，得知輻射性生命期在低溫中受局限能影響而變慢，並隨著溫度增加脫離束縛而轉換成帶間躍遷複合發光。

Carrier dynamics in InN investigated by time-resolved excitation correlation spectroscopy

Student : Horng-Chang Liu

Advisor : Dr. Wen-Hao Chang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

The effects of carrier concentration on the carrier dynamics in InN is investigated by time-resolved excitation correlation. We know that the band-filling and cross-correlation contribute to the excitation correlation spectrum. We observe the cross-correlation effect in low carrier concentration which is obvious than high carrier concentration. With the varying excitation power, the hot carrier effect affects the broadening of cross-recombination in low carrier concentration. We obtain the high/low localized energy due to high/low concentration which is studied by the energy-dependent time-resolved excitation correlation (TREC) spectra. With temperature-dependent PL and TREC, we can analyze the radiative and non-radiative lifetime at different temperature. The carrier localization at low temperature retards the radiative lifetime which is compared with the simulation of band-to-band recombination theory. And the increasing temperature will transform radiative lifetime into band-to-band recombination.

誌謝

在此十分感謝我的指導教授 張文豪老師和 李明知老師。在碩士班的求學過程中，老師並不在意原本的求學經歷，而不厭其煩的教導、培養著，讓我了解做科學所需抱持的意念。在這學習過程中，提升我處理問題的能力及做事的自信心。

感謝實驗室的大學長姐們的指導與鼓勵。仗哲、昱安學長，謝謝你們在研究上給予我很多的建議及想法；感謝林萱、家賢學長姐，學習過程不順遂時，總是給予我鼓勵；謝謝李寧、京玉、少甫學長姐們的鼓勵及建議。

瑋廷、威宇、大志豪，人生寒暑幾合，有緣相聚首。在這段相處過程中，謝謝有你們的討論及鼓勵，常要包容我幾近瘋狂的一面真不好意思，能認識你們真好；還有家和、士興、小志豪、阿龐、小周、小橘，感謝你們的幫助。在你們之中，感謝家和的鼎力相助，常跟我一起熬夜。還有你的傻勁及你的故事，為我在這簡單的生活中增添趣味。

最後，感謝我的家人。回想至今，你們從不過度干預我們的求學過程，讓我們自由成長，並給予我最溫暖的關心。親愛的小筑，謝謝妳能支持我遠離高雄到新竹念書，陪伴並給予我越過 300 公里的勇氣及鼓勵。

目錄

摘要	I
Abstract	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	V
第一章 簡介	1
第二章 實驗原理	3
第三章 實驗架構	7
3.1 樣品準備	7
3.2 激發相關實驗設置	8
第四章 結果與討論	9
4.1 不同退火溫度氮化銦薄膜光譜	9
4.1.1 光激螢光光譜及激發相干光譜之比較	9
4.1.2 變功率激發相關光譜	12
4.2 激發相關時間解析光譜	16
4.2.1 TRPL 與 TREC 比較	16
4.2.2 不同發光能量之時間解析光譜	19
4.2.3 變溫時間解析量測	25
第五章 結論	36
附錄 A	38
參考文獻	41

圖目錄

圖 2-1 兩道具有光程差 γ 脈衝雷射激發樣品及其光激螢光訊號	4
圖 2-2 不同延遲時間差兩螢光訊號受到填態效應影響	5
圖 2-3 輸入鎖相放大器的螢光訊號。(a)和(b)為個別阻擋住另外一道脈衝雷射的訊號。(c)為兩脈衝雷射同時激發樣品的訊號	6
圖 3-1 樣品結構圖	7
圖 3-2 激發相干實驗架構圖	8
圖 4.1-1 不同退火溫度氮化銦樣品與室溫霍爾量測載子濃度的關係圖	10
圖 4.1-2 不同熱退火溫度(a)PL 光譜，(b)EC 光譜	11
圖 4.1-3 650°C 退火後低溫不同功率激發(a)PL 光譜，(b)EC 光譜	13
圖 4.1-4 激發功率與熱載子溫度關係圖	14
圖 4.1-5 退火前低溫不同功率激發(a)PL 光譜，(b)EC 光譜	15
圖 4.2-1 為退火前樣品在 0.74 eV 量測到的(a)TRPL 時間解析光譜，(b)TREC 低溫時間解析光譜	18
圖 4.2-2 TRPL 及 TREC 規一化比較	19
圖 4.2-3 退火前不同發光能量低溫 TREC 光譜	20
圖 4.2-4 模擬正負訊號自然指數衰減	21
圖 4.2-5 退火前樣品不同發光能量時間解析光譜	23
圖 4.2-6 650°C 退火樣品不同發光能量時間解析光譜	24
圖 4.2-7 退火前(a)變溫 PL 光譜，(b)變溫 PL 峰值能量	26
圖 4.2-8 退火前(a)變溫 EC 光譜，(b)EC 谷值複合生命期。	27
圖 4.2-9 退火前 PL 光譜發光效率	28
圖 4.2-10 退火前複合生命期、輻射性及非輻射性複合生命期隨溫度變化。虛線為利用帶間躍遷模型模擬輻射性生命期。	29
圖 4.2-11 650°C 退火後(a)變溫 PL 光譜，(b)變溫 PL 光譜峰值能量	33
圖 4.2-12 650°C 退火複合生命期，輻射性及非輻射性複合生命期隨溫度變化	35

第一章 簡介

近年來三族氮化物半導體(氮化銦，氮化鎵，及氮化鋁)已經成為熱門重要的光電材料，其中又以氮化銦最受矚目。由於氮化銦具有最小的等效電子質量，且在室溫下擁有高電子遷移率及高電子飄移速率，其傳輸性質優於其他三族-氮半導體，代表著其具有發展高速電子元件的潛力[1]。

氮化銦有許多種成長方式，但近年研究結果利用有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)及分子束磊晶(MBE)可成長出高品質的氮化銦薄膜。因此氮化銦磊晶品質提升，許多研究群指出氮化銦的能隙為 0.65 eV 至 0.9 eV[2, 3] 非先前研究指出的能隙為 1.9 eV[4]。所以純氮化銦薄膜之發光及吸收頻譜位於紅外波段，配合位於紫外波段的氮化鎵形成氮化銦鎵之三元化合物，將可以完全涵蓋可見光，以及太陽光頻譜的範圍，因此非常適合發展白光發光二極體和太陽能電池。

由於氮化銦樣品為 n 型簡併半導體，及其發光在紅外波段，在研究該載子動力學過程中，時常會受到偵測器時間解析極限及可接收光譜範圍影響。而在 1981 年，D. Rosen 等人提出一種的時間解析技術，稱之為載子混合技術(population mixing)或激發相干技術(excitation correlation, EC)[5]。

此技術優點在於可以利用反應時間緩慢的偵測器量測載子生命期，其時間解析限制由脈衝雷射的脈衝寬度所決定。而我們首次利用此些優點解決在研究氮化銦載子動力學中，所遇到的時間解析極限及偵測器在長波長響應極限問題。

在本論文中，我們首先辨認出退火後不同載子濃度的氮化銦樣品對於激發相干光譜影響；接著改變脈衝雷射激發功率，研究光激載子對於載子濃度其激發相干光譜變化的關係。另外，在低溫實驗下，利用量測不同發光能量的時間解析光譜，分析氮化銦材料侷限態的成因；而透過變溫實驗量測，亦可分析出輻射性及非輻射性生命期隨著溫度的變化。由此兩時間解析實驗，我們分析得到氮化銦樣品在高溫區受到輻射性複合機制決定於帶間躍遷複合(band-to-band recombination)，而在低溫區時則受到價電帶尾侷限態的影響，而非理論預測氮化銦的複合機制皆為帶間躍遷複合[6]。

第二章 實驗原理

激發相干技術主要是透過具有延遲時間差的兩道脈衝雷射激發樣品，並偵測其螢光強度隨激發功率非線性變化之訊號，稱為激發相干訊號 (excitation correlation, EC)。假設螢光訊號隨激發強度成線性變化，若以相同雷射功率激發樣品，總訊號將為其中一螢光訊號的兩倍($2 \times I_{PL_1}$)；當兩雷射同時激發樣品，而螢光強度隨激發功率呈非線性變化，則螢光訊號將會不等於 $2 \times I_{PL_1}$ ，我們將此時訊號強度定義成 I_{PL_2} ，而激發相干訊號定義為 $S_{EC} \equiv I_{PL_2} - 2I_{PL_1}$ [7]。

激發相干訊號主要由兩效應所貢獻[8]，第一項為填態效應 (band filling)：當第一道光激載子填充有限的能態空缺，將減少第二道光所能激發的載子數，造成 $I_{PL_2} < 2I_{PL_1}$ ，因此 $S_{EC} < 0$ 。圖 2-1 為延遲時間差為 γ 的兩道脈衝雷射，經由相同功率激發後，螢光訊號隨時間以自然指數型式衰減的示意圖。假設延遲時間間隔無限長，激發間隔前後兩螢光訊號便無交互相干，故 $I_{PL_2}(\infty) = 2I_{PL_1}$ ；因此激發相干訊號為 $S_{EC}(\infty) = 0$ 。

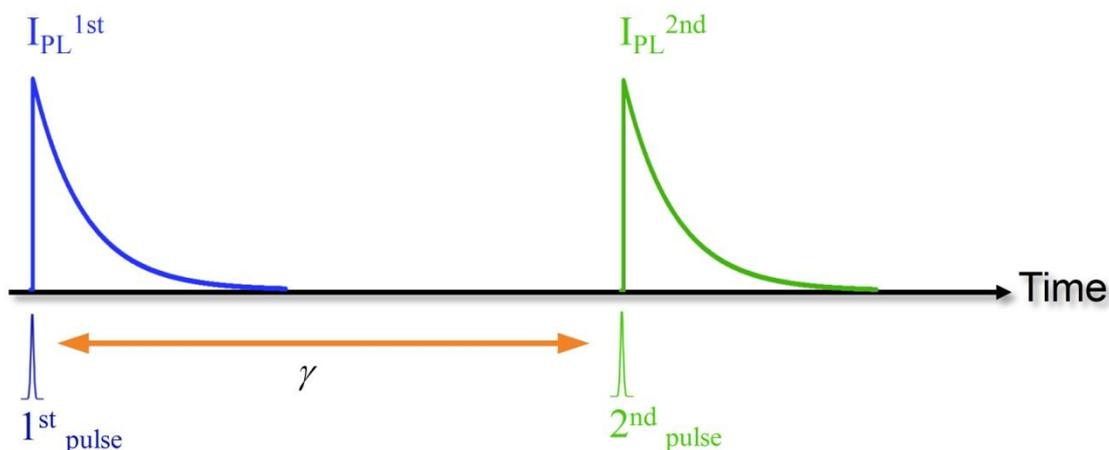


圖2-1 兩道具有光程差 γ 脈衝雷射激發樣品及其光激螢光訊號

圖 2-2 為填態效應在不同延遲時間間隔二道螢光訊號的變化示意圖。由於逐漸縮短延遲時間差，第二道光所激發的載子數隨延遲時間縮短而減少，所以總螢光強度將隨延遲時間呈指數衰減。因此，藉由偵測不同延遲時間的總螢光強度，我們可以得到光激載子生命期。

影響激發相干訊號的第二個效應為交互複合(cross-recombination)：第一道受激載子的電子或電洞，與第二道的電洞或電子交互複合，故 $I_{PL_2} > 2I_{PL_1}$ ，因此 $S_{EC} > 0$ 。交互複合也與填態效應相同，螢光強度隨延遲時間增加而指數衰減。

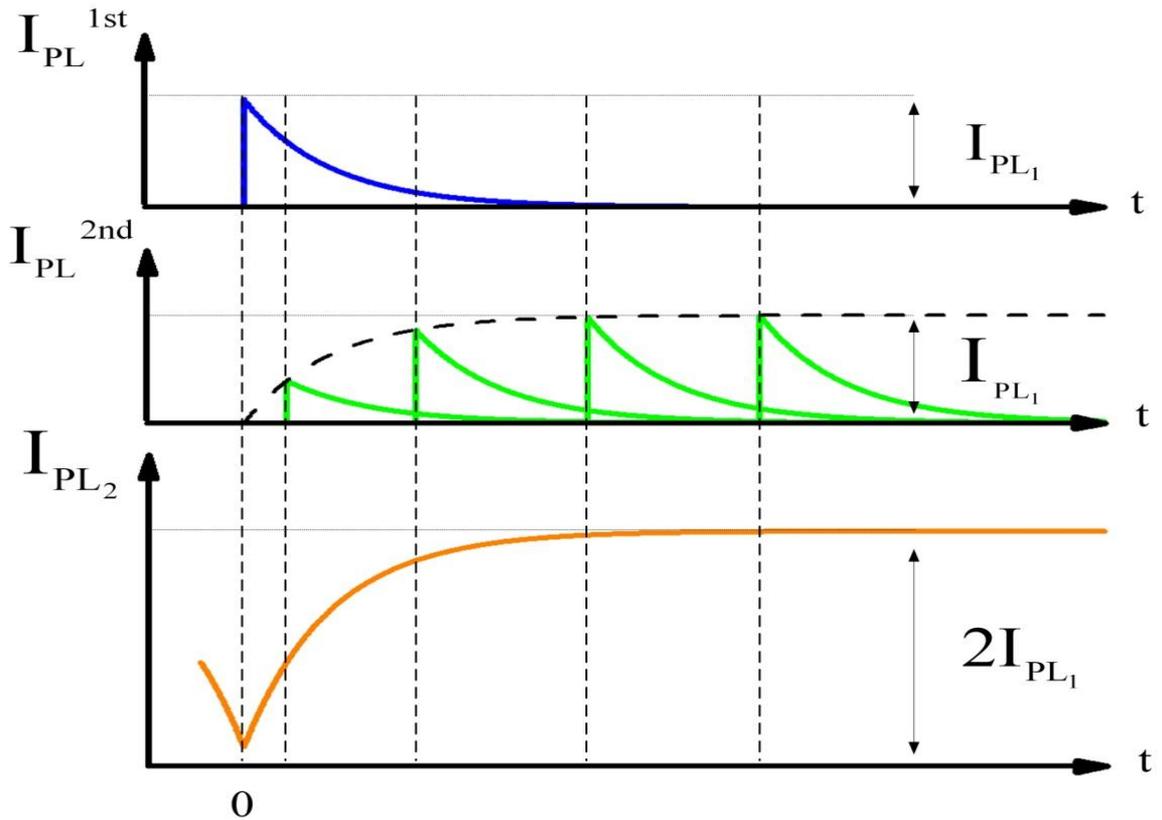


圖2-2 不同延遲時間差兩螢光訊號受到填態效應影響

圖 2-3(a)代表僅被一道脈衝雷射激發而輸入鎖相放大器的螢光訊號。可

將該訊號表示成

$$S_1(t) = I_{PL_1} c(f_1), \quad (2-1)$$

該輸入鎖相放大器訊號強度為 I_{PL_1} ，且受到光學截波器調製具有 f_1 的頻率，

而 $c(f_x)$ 為截波器所調製的方波波形。

而圖 2-3(b)為另一道脈衝雷射激發而輸入鎖相放大器的螢光訊號。而該

訊號由截波器調製成 f_2 的頻率表示成

$$S_2(t) = I_{PL_1} c(f_2), \quad (2-2)$$

圖 2-3(c)為兩脈衝雷射同時激發樣品產生的螢光訊號。該訊號強度由一線性疊加項，加上兩雷射同時激發樣品時所產生的非線性項組成，

$$S_{12} = I_{PL_1} [c(f_1) + c(f_2)] + [I_{PL_2} - 2 \times I_{PL_1}] c(f_1) c(f_2) \quad (2-3)$$

當鎖相放大器輸入參考頻率為 f_1 或 f_2 時，其輸出為 I_{PL_1} 線性訊號；選擇和頻 ($f_1 + f_2$) 或差頻 ($f_1 - f_2$) 時，鎖相放大器訊號輸出便僅有正比於 $I_{PL_2} - 2 \times I_{PL_1}$ 的激發相干訊號。

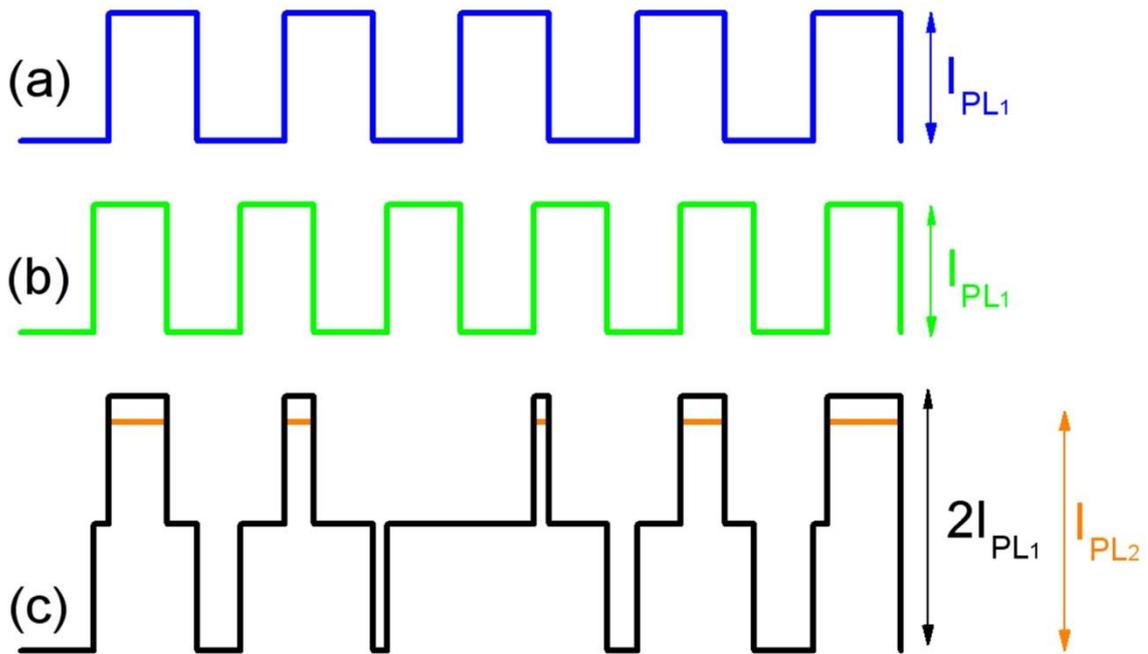


圖2-3 輸入鎖相放大器的螢光訊號。(a)和(b)為個別阻擋住另外一道脈衝雷射的訊號。(c)為兩脈衝雷射同時激發樣品的訊號

第三章 實驗架構

3.1 樣品準備

本論文所研究之氮化銦薄膜樣品，其磊晶結構如圖 3-1 所示。樣品基板為(0001)藍寶石(sapphire);首先在基板溫度 520°C 成長一層氮化鎵(GaN)，接著將溫度升高至 1120°C 成長厚度為 1 μm 氮化鎵緩衝層，最後在 625°C 成長氮化銦薄膜。成長氮化銦時，通入的三甲基銦(TMIn)與氨(NH₃)的流率則分別為 360 sccm 與 15000 sccm。此外，為了研究不同載子濃度之載子動力學，我們也將此氮化銦薄膜樣品在氮氣環境下進行快速熱退火(rapid thermal annealing, RTA)，退火溫度為 450°C~650°C 且時間為 30 秒。

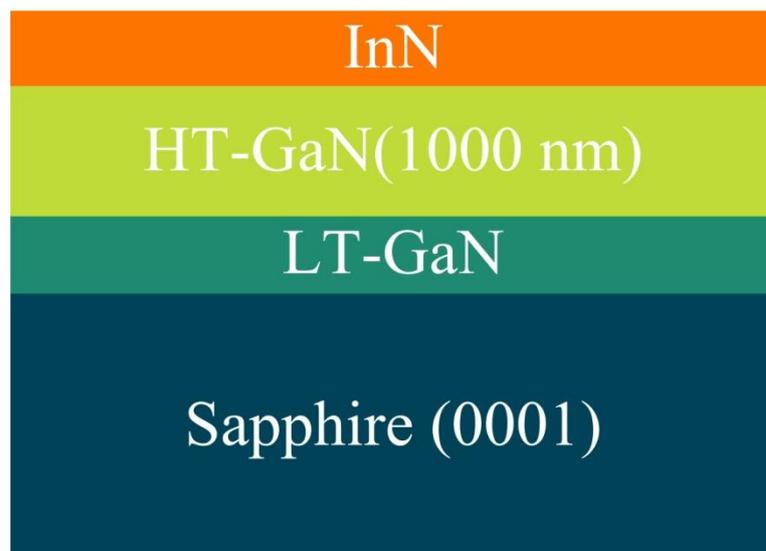


圖3-1 樣品結構圖

3.2 激發相關實驗設置

如圖 3-2 所示，利用分光鏡將入射的 Ti-sapphire 脈衝雷射分成兩道，第一道脈衝雷射直接通過透鏡激發樣品；第二道脈衝雷射則經過電腦控制的機械式移動平台，藉由移動平台改變兩道脈衝雷射彼此之間光程差，在經過透鏡直接激發樣品。在將兩道具有延遲時間差的脈衝雷射以光學截波器分別調製不同的頻率。透過光譜儀分光以偵測器收集樣品激發出來的螢光訊號，最後訊號輸入鎖相放大器輸出至電腦得到光譜。

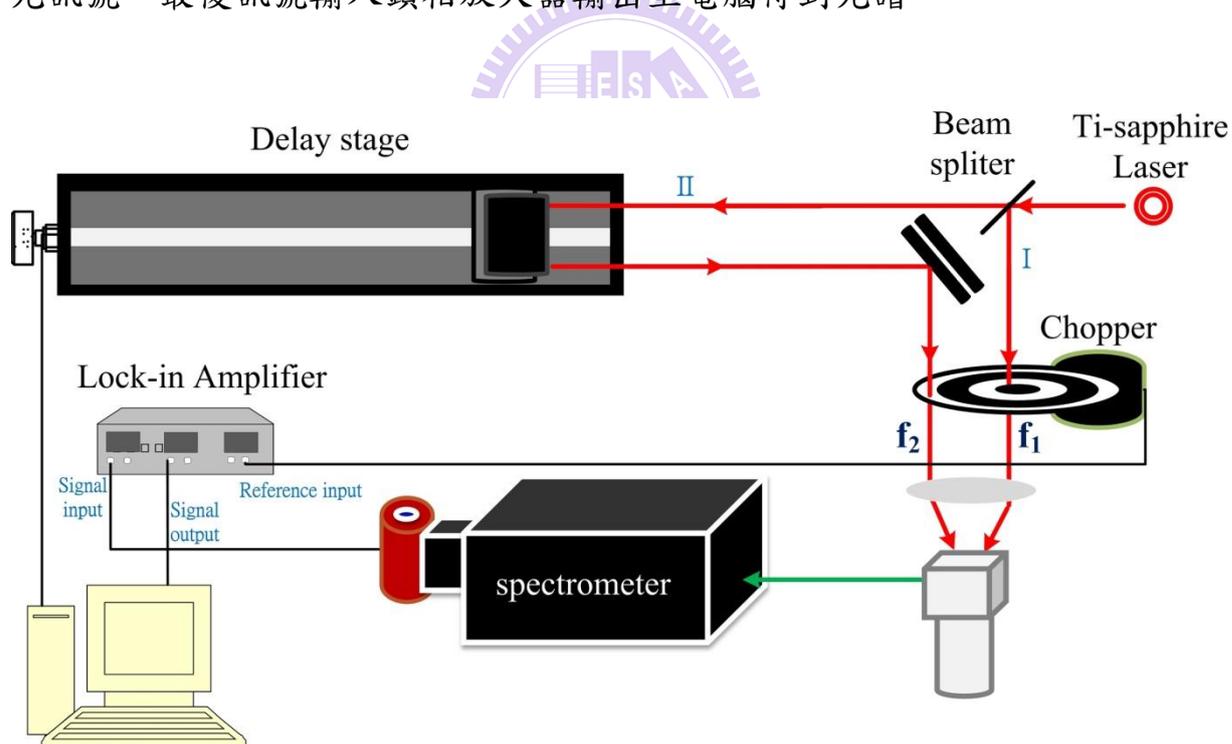


圖3-2 激發相干實驗架構圖

第四章 結果與討論

本研究將先討論不同載子濃度之氮化銦薄膜的 PL 及 EC 光譜。再藉由改變不同偵測能量及量測溫度，分析不同載子濃度的樣品中的載子侷限效應對載子動力學的影響。

4.1 不同退火溫度氮化銦薄膜光譜

4.1.1 光激螢光光譜及激發相干光譜之比較



圖 4.1-1 是樣品經由不同熱退火溫度退火後，在室溫下以霍爾量測所測得之電子濃度與退火溫度的關係。由圖中可發現，隨著退火溫度由 450°C 升高至 650°C，電子濃度逐漸由 $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 降低到 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。由於氮化銦樣品為 n 型簡併半導體，而形成其高電子濃度的可能因素為：(1) 氮空位或氮原子占據銦的晶格位置而形成的先天性缺陷 (native defect)；(2) 氧原子占據氮或矽原子替換銦的晶格位置而形成的雜質；(3) 氮原子間隙缺陷 (interstitial H)。由文獻得知，形成高電子濃度最主要的因素為先天性缺陷的氮空位及氧原子替換銦的晶格位置而形成的雜質[4]。而經由快速熱退火可降低缺陷及雜質濃度。霍爾量測提供了載子濃度隨退火溫度變化關係，

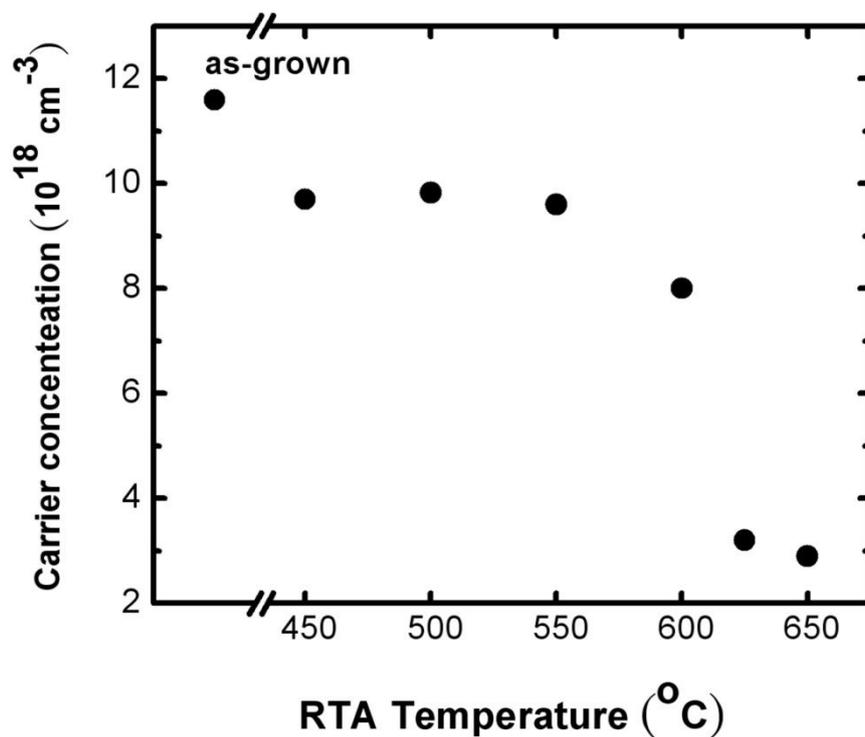


圖4.1-1 不同退火溫度氮化銦樣品與室溫霍爾量測載子濃度的關係圖

同時我們也利用對樣品非破壞性的光學量測技術，研究其光譜譜線隨載子濃度變化。

圖 4.1-2(a)為低溫(13K)下所量測到不同退火溫度樣品之 PL 光譜。如圖所示，光譜隨退火溫度增加而由 0.76 eV 紅移至 0.68 eV，且 PL 光譜半高寬從 80 meV 減少至 62 meV。而 PL 光譜隨載子濃度上升逐漸藍移，此現象即為 Burstein-Moss shift 效應。接著我們觀察對這些不同載子濃度樣品其激發相干光譜的關係。

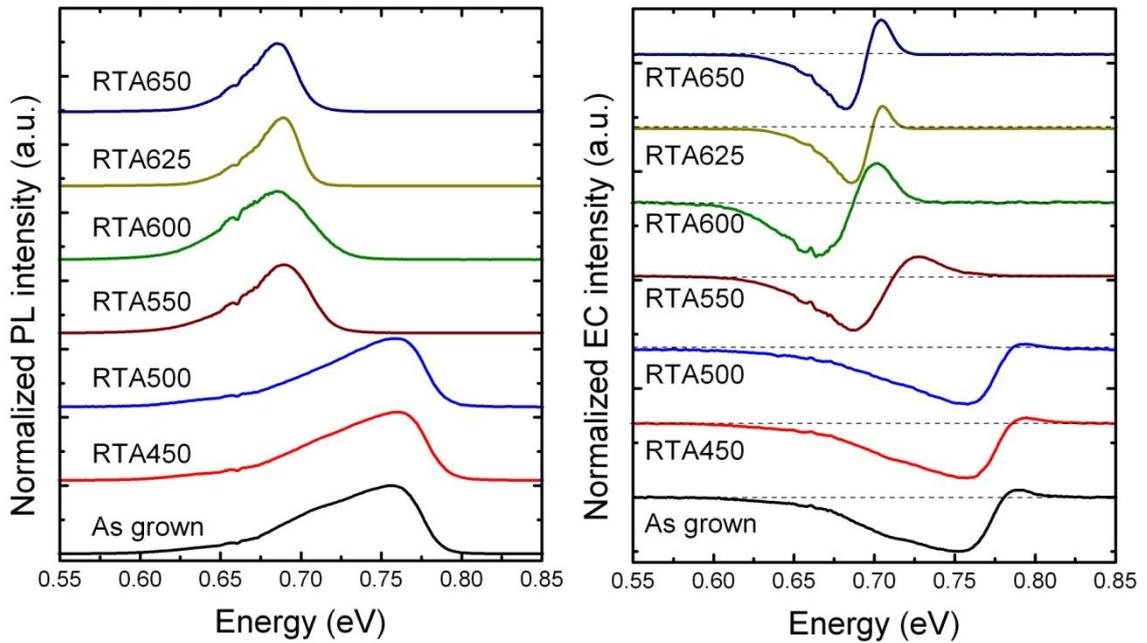


圖4.1-2 不同熱退火溫度(a)PL光譜，(b)EC光譜



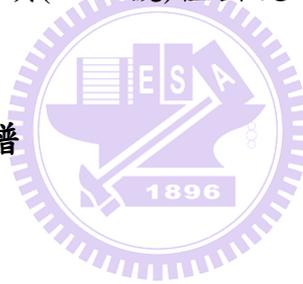
圖 4.1-2(b)為低溫(13K)下各樣品的激發相干光譜(EC)。這些光譜皆是在兩脈衝雷射在沒有延遲時間差($\gamma=0$)下所量測。與 PL 光譜比較可發現 EC 光譜主要為負訊號，其 EC 谷值與 PL 峰值能量接近，且隨退火溫度上升而紅移。另外在退火溫度大於 500°C 的樣品，EC 光譜有明顯正訊號出現。此差異是由於背景載子濃度不同所造成。在 n 型簡併的氮化銦樣品中，電子濃度遠大於電洞濃度， $n_0 \gg p_0$ 。若將第一道雷射與第二道延遲 γ 時間的雷射所激發電子與電洞濃度分別表示成 $\Delta n_1(t)$ 、 $\Delta p_1(t)$ 和 $\Delta n_2(t, \gamma)$ 、 $\Delta p_2(t, \gamma)$ ，則 EC 訊號可表示成[9]

$$S_{EC}(E, \gamma) = I_{PL_2}(E, \gamma) - 2I_{PL_1}(E)$$

$$\propto \int_0^{\infty} \{n_0[\Delta p_2(t, \gamma) - \Delta p_1(t)] + [\Delta n_1(t)\Delta p_2(t, \gamma) + \Delta n_2(t, \gamma)\Delta p_1(t)]\} dt \quad (4-1)$$

其中第一項即為填態效應，第二項則為交互複合項[8]。正負訊號比重決定於載子濃度 n_0 與光激載子之間的差異。當載子濃度高，EC 訊號由填態效應所主導，交互複合項變得不明顯；相反地，當載子濃度較低，交互複合項佔的比重變高，所以 EC 光譜有明顯正訊號出現。由於光激電子皆分佈於費米能量以上，所以交互複合項(正訊號)僅出現於高於費米能階的位置。

4.1.2 變功率激發相關光譜



為了進一步瞭解載子濃度 n_0 與光激載子濃度 Δn 、 Δp 對 EC 譜線正負訊號的影響，我們選擇退火前(as grown)、及 650°C 退火兩個樣品，觀察改變不同激發功率 EC 光譜的變化。

圖 4.1-3(a)、(b)為 650°C 退火樣品在低溫(13K)以不同激發功率量測的 PL 光譜，及 $\gamma=0$ 的 EC 光譜。首先，在不同激發功率下，EC 光譜只有負訊號。隨著激發功率增加達 1 mW 時，EC 光譜較高能量處開始出現正訊號。隨著激發功率增加到 20 mW，皆可清楚觀察到正訊號。當激發功率高於 10

mW 後，正訊號逐漸寬化直到 50 mW 而消逝。由於 650°C 退火後，樣品有較低的背景電子濃度($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)，所以較低激發功率時，僅有填態效應的負訊號。激發功率增加到 1 mW 時，功率密度約為 $6.4 \times 10^{-7} \mu\text{J cm}^{-2}$ ，而光激載子濃度約為 $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 此時出現正訊號。由 4-1 式可知當光激載子數與載子濃度相近便有正訊號產生，因此當激發功率逐漸增加，正訊號越趨明顯。而在高激發功率下，正訊號的寬化現象與最後消失則是由於雷射對樣品局部加熱所形成熱載子效應所造成。

典型 PL 光譜在低於能隙能量光譜譜線由能態密度所決定，而高於能隙能量光譜譜線部分，則受到熱載子溫度影響[10]，可表示成

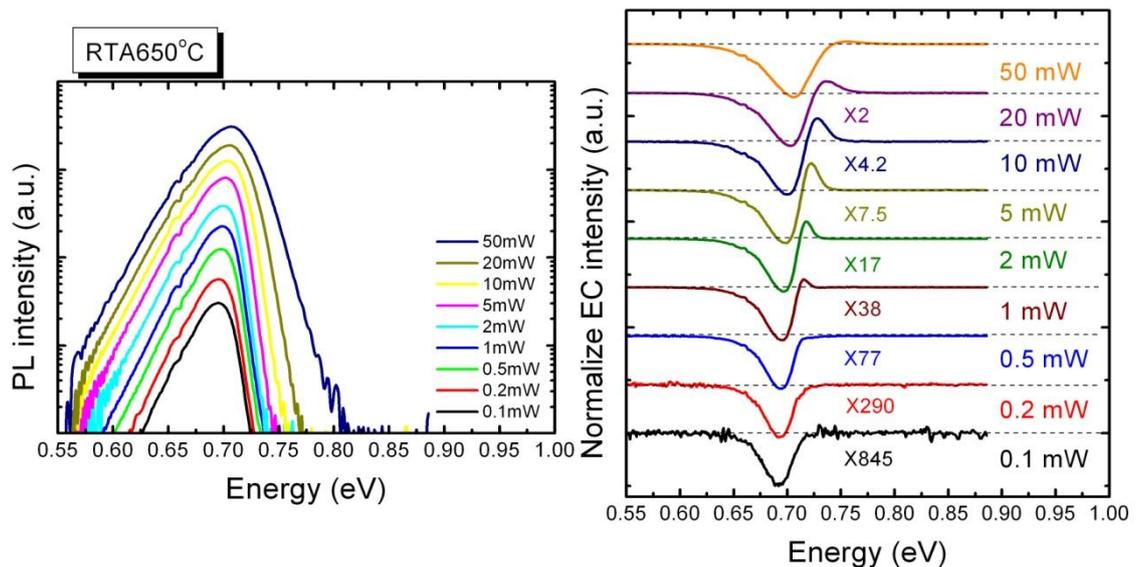


圖4.1-3 650°C退火後低溫不同功率激發(a)PL光譜，(b)EC光譜

$$I(\hbar\omega) \propto \exp[-(\hbar\omega - E_g)/k_B T], \hbar\omega > E_g. \quad (4-2)$$

雷射加熱效應會造成熱載子溫度高於晶格溫度，而熱載子冷卻至晶格溫度所需時間則為數皮秒至數百皮秒不等。所以零延遲時間所量測的 EC 光譜，會受到熱載子分佈的影響。圖 4.1-4 為利用 4-2 式分析擬合各激發功率 PL 光譜高於能隙能量譜線，可分析得到熱載子溫度，而該溫度正是影響 EC 正訊號譜線寬化的主要原因。

圖 4.1-5(a)、(b)為退火前樣品在低溫(13K)以不同激發功率所量測的 PL 光譜及零延遲時間的 EC 光譜。各 EC 光譜主要為負訊號，在激發功率由 0.1

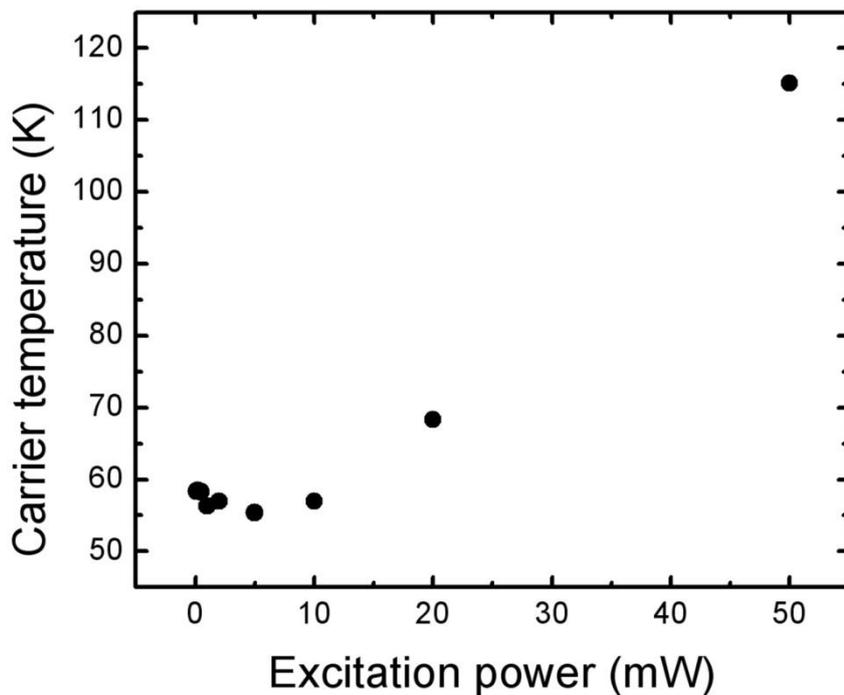


圖4.1-4 激發功率與熱載子溫度關係圖

mW 增加到 50 mW 時，正訊號皆不明顯。由於此樣品背景電子濃度較高 ($1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)，在較低的激發功率下，光激載子很快就填入位於價電帶尾處的能態中。這使得 EC 譜線在高能量處，於低激發功率時便出現微弱的正訊號。但相較於 650°C 退火樣品，正訊號並不顯著。

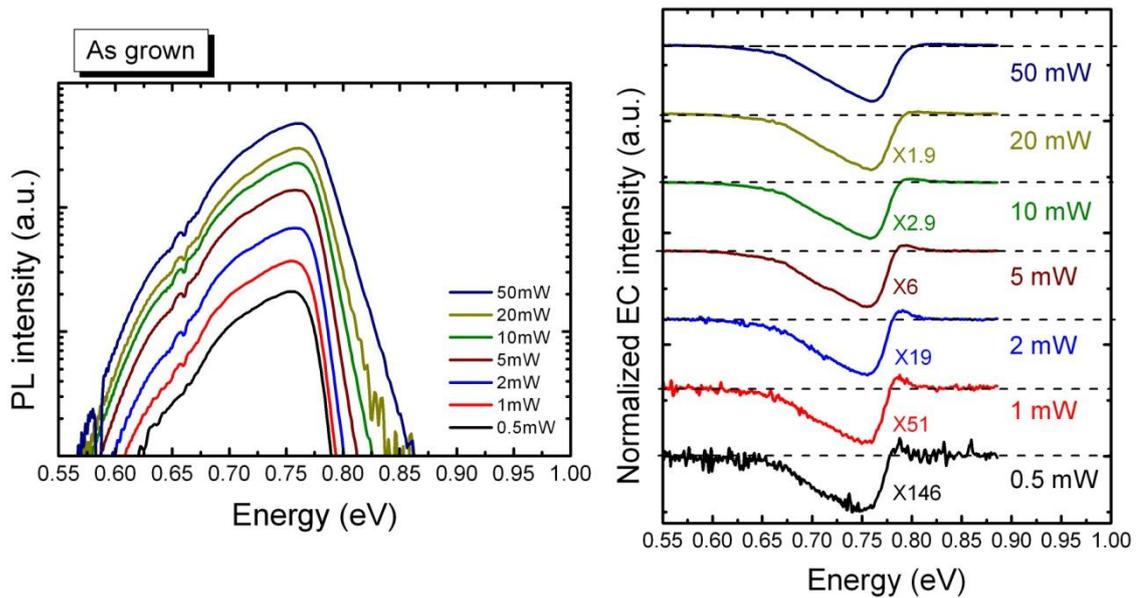


圖4.1-5 退火前低溫不同功率激發(a)PL光譜，(b)EC光譜

4.2 激發相關時間解析光譜

4.2.1 TRPL 與 TREC 比較

首先由 4-1 式來推導激發相干時間解析光譜(Time-resolved excitation correlation, TREC)。在此處先考慮第一項填態效應的貢獻，假設價電帶尾有限電洞空缺濃度為 p_T ，而第一道的光激電洞濃度為

$$\Delta p_1(t) = \beta p_T \exp(-t / \tau_p), \quad (4-3)$$

其中 τ_p 為少數載子電洞生命期， β 為填態效應係數。而第二道光激電洞能填入剩餘的空缺濃度為

$$\Delta p_2(t, \gamma) = \beta p_T (1 - \beta e^{-\gamma / \tau_p}) \exp[-(t - \gamma) / \tau_p]。 \quad (4-4)$$

另外，將偵測器接收到的單一道螢光訊號對時間積分後，即為螢光訊號強度，故

$$I_{PL_1} = \beta \int_0^{\infty} n_0 p_T e^{-t / \tau_p} dt = \beta n_0 p_T \tau_p。 \quad (4-5)$$

將上列 4-3，4-4，及 4-5 代入 4-1 化簡可得

$$S_{EC}(\gamma) = \int n_0[\Delta p_2(t, \gamma) - \Delta p_1(t)]dt = -\beta I_{PL} e^{-\gamma/\tau_P} \quad (4-6)$$

故藉由改變脈衝雷射間光程時間差，可以得到正比於隨著少數載子複合發光的生命期。而交互複合項所貢獻的正訊號，也會隨著延遲時間差變化，但因為發光能量高於準費米能階，包含多數載子、少數載子及熱載子冷卻等物理機制，分析載子半衰期較複雜，而我們僅需要透過分析少數載子的半衰期，來釐清影響成長氮化銦樣品品質的因素，故此處不討論交互複合項。

圖 4.2-1(a)、(b)為退火前樣品在 13K 且發光能量為 0.74 eV 所量測到的 TRPL 與 TREC 時間解析光譜。由於 TREC 受填態效應影響而產生負訊號，故隨延遲時間 γ 變化，EC 訊號 S_{EC} 可以一個強度為負的自然指數擬合，

$$S_{EC}(\gamma) = -A \exp(-\gamma / \tau), \quad (4-7)$$

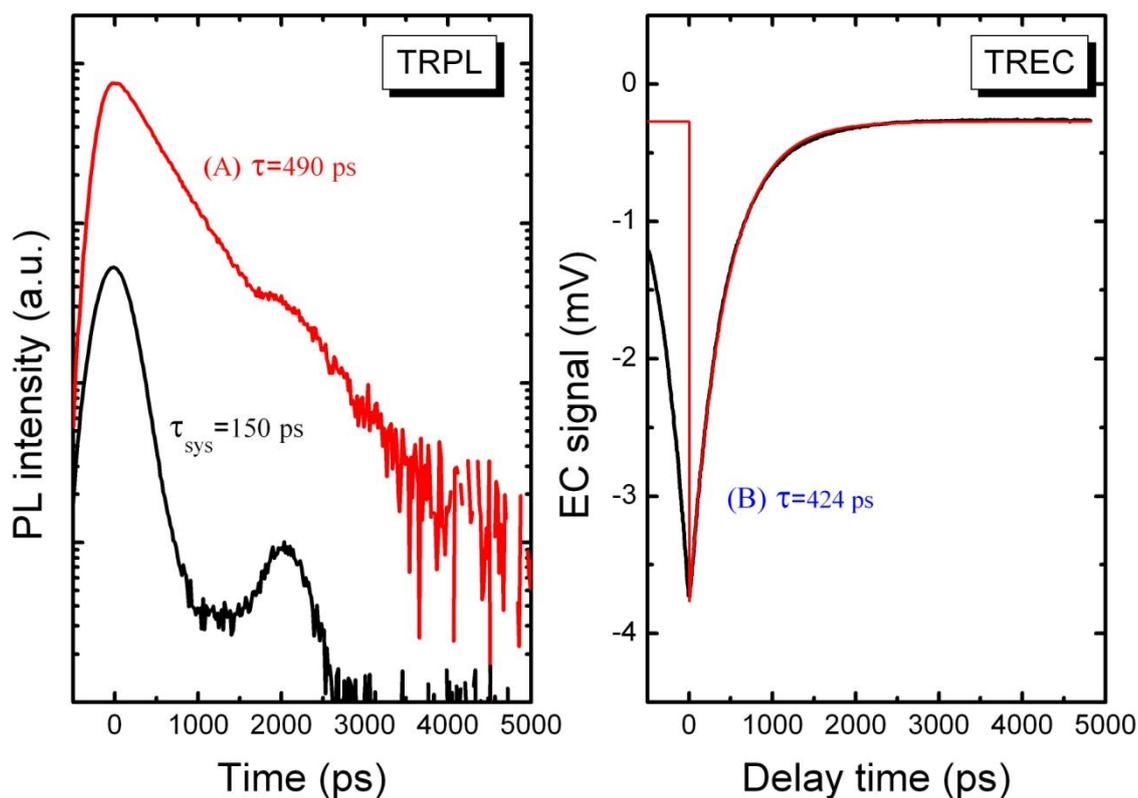


圖4.2-1 為退火前樣品在0.74 eV量測到的(a)TRPL時間解析光譜，(b)TREC低溫時間解析光譜

其中 τ 為生命期。分析後 TRPL 及 TREC 的生命期各為 490 ps 及 424 ps。此差異主要來自於兩實驗的系統解析不同。TRPL 光譜是利用時間相關單一光子計數 (TCSPC) 技術來量測載子生命期，而系統時間解析受限於光電倍增管 (PMT) 的反應時間，其極限為 150 ps。TREC 的時間解析能力則決定於脈衝雷射的寬度，約為 150 fs。所以 TRPL 所量測的數值會略大於 TREC。

另外圖 4.2-2 將 TREC 及 TRPL 規一化更能表達兩實驗技術量測到約略相同的載子生命期。

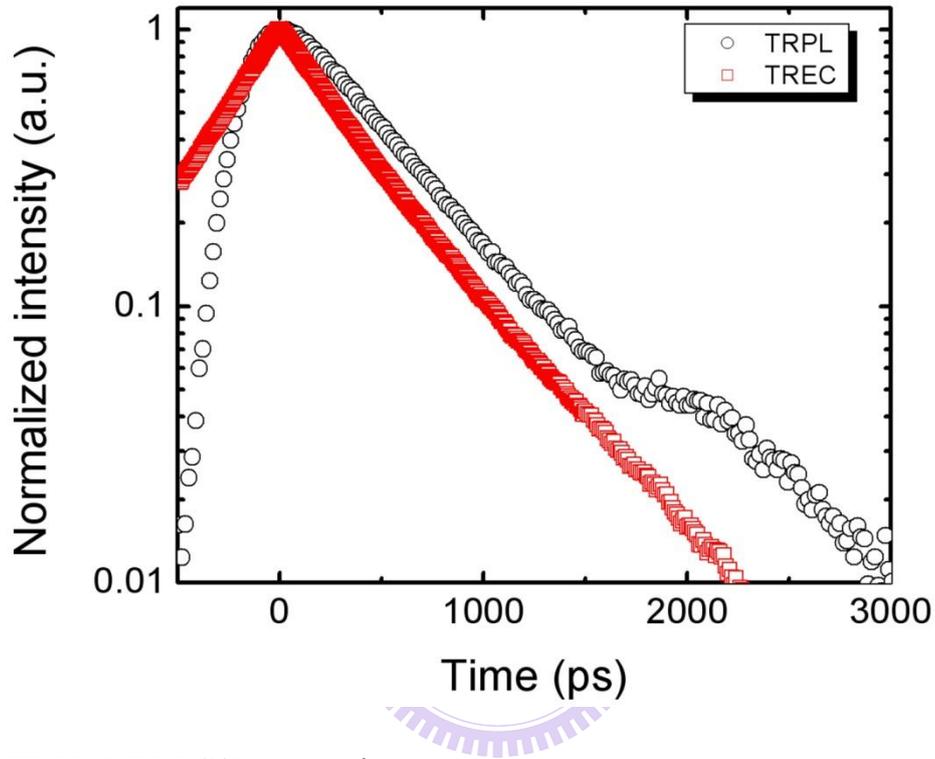


圖4.2-2 TRPL及TREC規一化比較

4.2.2 不同發光能量之時間解析光譜

由前節可知利用 TREC 技術可以量測少數載子生命期，接下來我們利用此技術來研究不同載子濃度的氮化銦薄膜載子動力學。

圖 4.2-3 為低溫(13K)下量測退火前樣品不同發光能量的時間解析光譜。

由波長 1580 nm 至 2000 nm 僅有負衰減曲線，而 1430 nm 至 1570 nm 間，則出現正及負的衰減曲線。

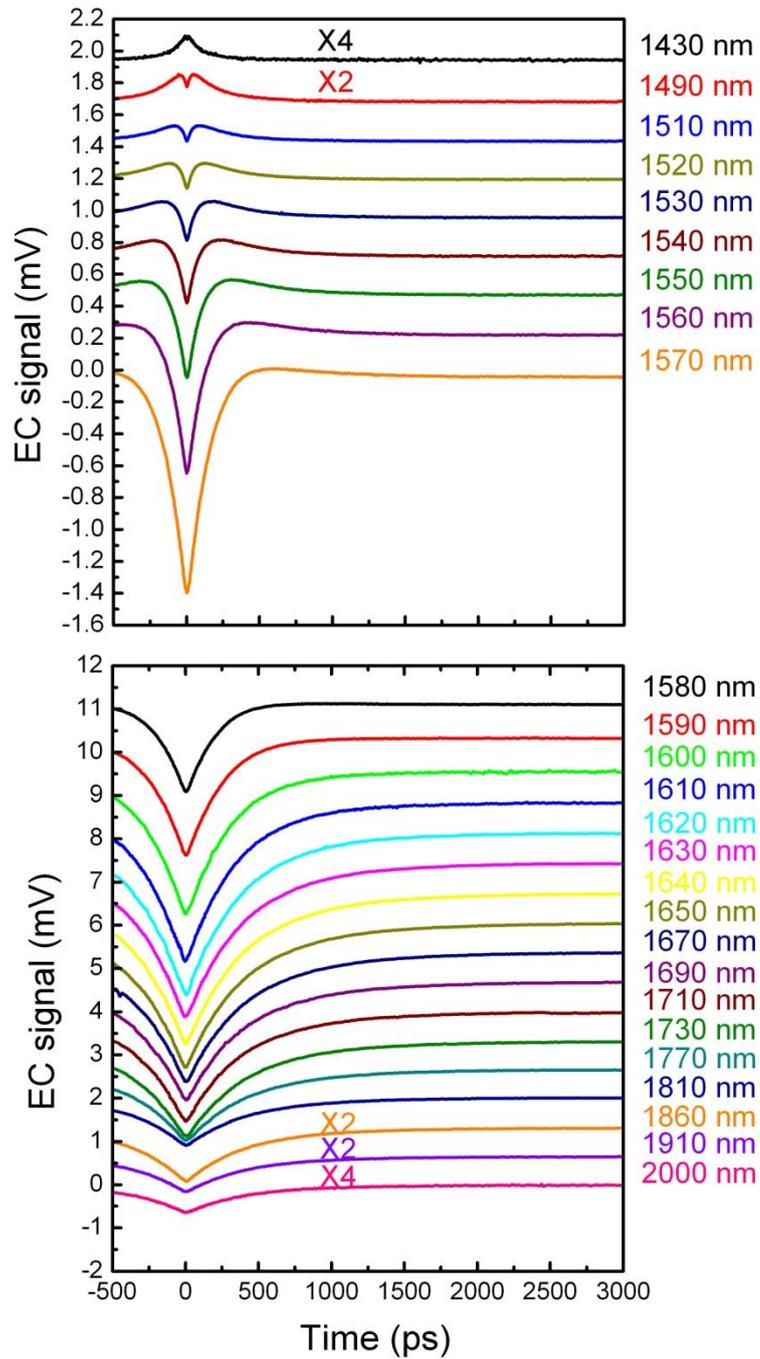


圖4.2-3 退火前不同發光能量低溫TREC光譜

在低能量(長波長)區，主要由填態效應主導，所以可以 4-7 式擬合，其少數載子電洞復合半衰期大約在 430 皮秒。在高能量區，TREC 曲線同時包含少數載子能態填充效應及交互複合項與熱載子效應影響。在圖 4.2-4 中，我們考慮此時間解析曲線由能態填充效應貢獻一個負的指數衰減項，與一個由交互複合所貢獻的正指數衰減疊加，表示成

$$S_{EC}(\gamma) = -A_1 \exp(-\gamma / \tau_1) + A_2 \exp(-\gamma / \tau_2), \quad (4-8)$$

其中 τ_1 為少數載子生命期， τ_2 則包含光激多數載子的衰減及熱效應的影響。

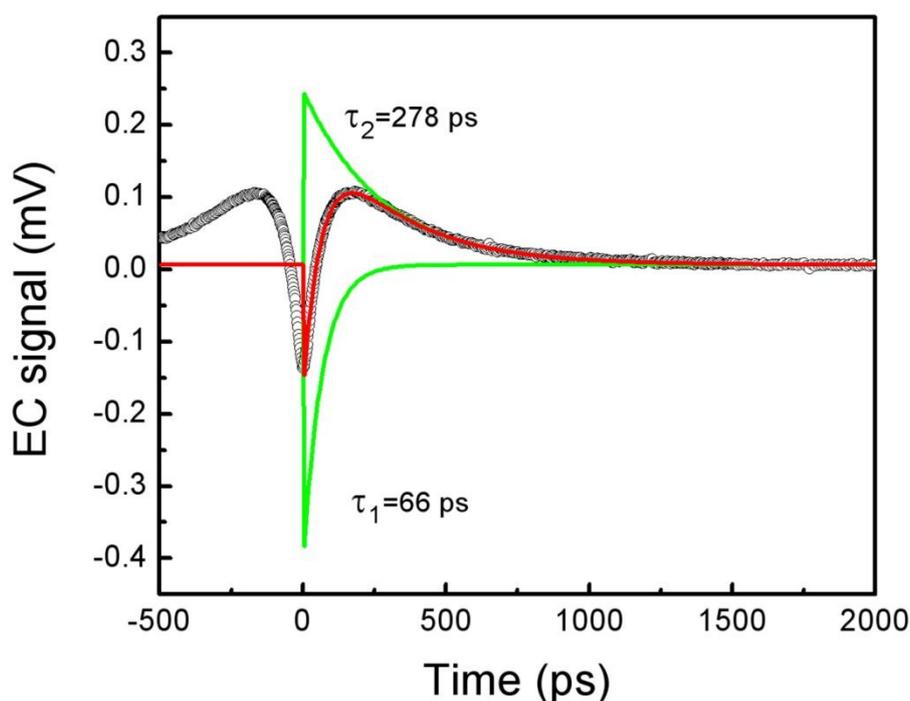


圖4.2-4 模擬正負訊號自然指數衰減

圖 4.2-5 將擬合所得到的少數載子生命期隨著不同發光能量作圖。隨著發光能量增加其生命期越來越短，顯示此樣品具有載子侷限效應。由於氮化銦為 n 型簡併態的半導體材料，在價電帶頂端態密度分佈受高濃度的 n 型雜質影響，產生 $\exp(-E/E_0)$ 的帶尾分佈，所以 PL 複合發光也受到其態密度分佈所變化[11, 12]，如式

$$\tau(E) = \tau / \{1 + \exp[(E - E_{me})/E_0]\} , \quad (4-9)$$

其中 E 表示發光能量、 E_0 為侷限能量 (localization energy)、 τ 為複合生命期，而 E_{me} 為複合生命期與轉換期 (transfer time) 相等時的能量，稱為遷移邊緣 (mobility edge)。由 4-9 式可以擬合得到未退火樣品的侷限能量 E_0 為 12 meV、 τ_{PL} 為 432 ps 和 E_{me} 為 0.79 eV。

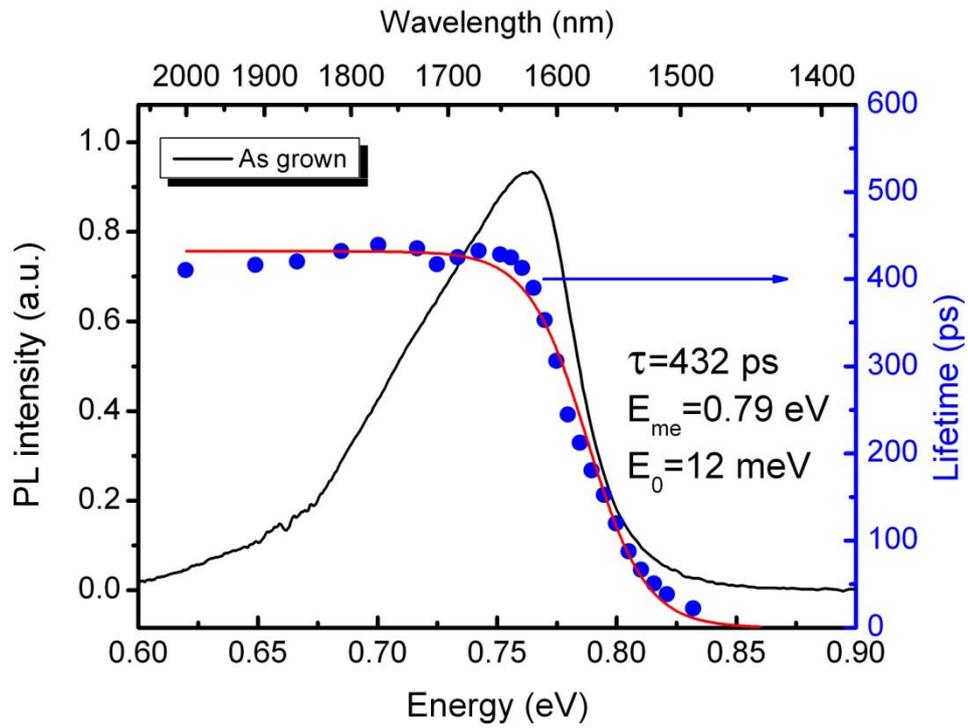


圖4.2-5 退火前樣品不同發光能量時間解析光譜



圖 4.2-6 為同樣 TREC 技術量測 650°C 退火樣品在低溫下不同發光能量的時間解析曲線，經擬合所得到的少數載子生命期隨著不同發光能量的關係。由 4-9 式可以擬合得到退火後樣品的侷限能量 E_0 降為為 8 meV、 τ_{PL} 增長為為 2430 ps 且 E_{me} 降低至 0.70 eV。

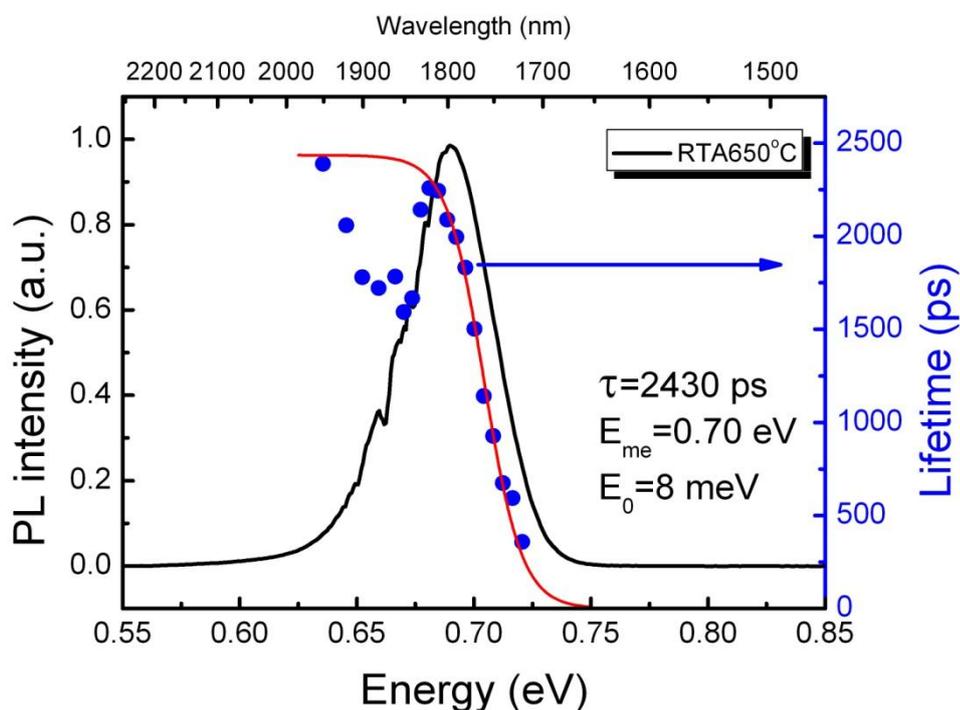


圖4.2-6 650°C退火樣品不同發光能量時間解析光譜



氮化銦樣品內載子侷限效應是由於空間中大量雜質所造成的位能漲落 (fluctuation) [13, 14]，使價電帶頂部形成了帶尾狀的態密度分佈。這些解離雜質所形成的位能漲落，其方均根值可以下式表示，

$$V_{rms} = (e^2/\epsilon)[2\pi(N_D^+ + N_A^-)R_s]^{1/2}, \quad (4-10)$$

其中 $N_D^+ + N_A^- \approx n_0$ ， R_s 為托瑪斯 - 費米屏蔽長度，可表示為

$$R_s \approx \frac{a_{Be}}{2} (na_{Be}^3)^{-1/6}, \quad (4-11)$$

其中 $a_{Be} = \frac{\epsilon}{4\pi e^2} \frac{\hbar^2}{m_h^*}$ 為等效玻爾半徑 (effect Bohr radius), m_h^* 為等效電洞質量。考慮在氮化鎵中, $m_h^* = 0.3m_0$, n 為主要載子濃度。且侷限能量也正比於位能漲落的方均根值, $E_0 \approx \sqrt{2}V_{rms}$ [13], 所以估計退火前侷限能量 E_0 約為 10 meV, 而 650°C 退火樣品其 E_0 約為 6 meV。故理論計算的 E_0 與實驗結果量測的侷限能量接近。

4.2.3 變溫時間解析量測

由上節結果我們得知退火前與 650°C 退火後, 不同載子濃度在價電帶尾形成侷限態。為了驗證, 我們在不同溫度下進行時間解析量測。

圖 4.2-7(a)、(b)分別為退火前樣品在不同溫度量測的 PL 光譜, 及其 PL 峰值能量隨溫度的變化。隨著溫度上升, PL 峰值在 100 K 以下並沒有明顯改變; 當溫度高於 100 K 一直到室溫, PL 峰值紅移量約 45 meV。這是因為在低溫時光激電洞均填入價電帶尾態而受束縛, 因電洞無法獲得足夠熱能而無法重新分佈, 造成在低溫區 PL 峰值不變。在高溫區(大於 100 K)紅移現象, 是因為能隙大小隨著溫度而縮減, 可由 Varshni 經驗公式來描述。

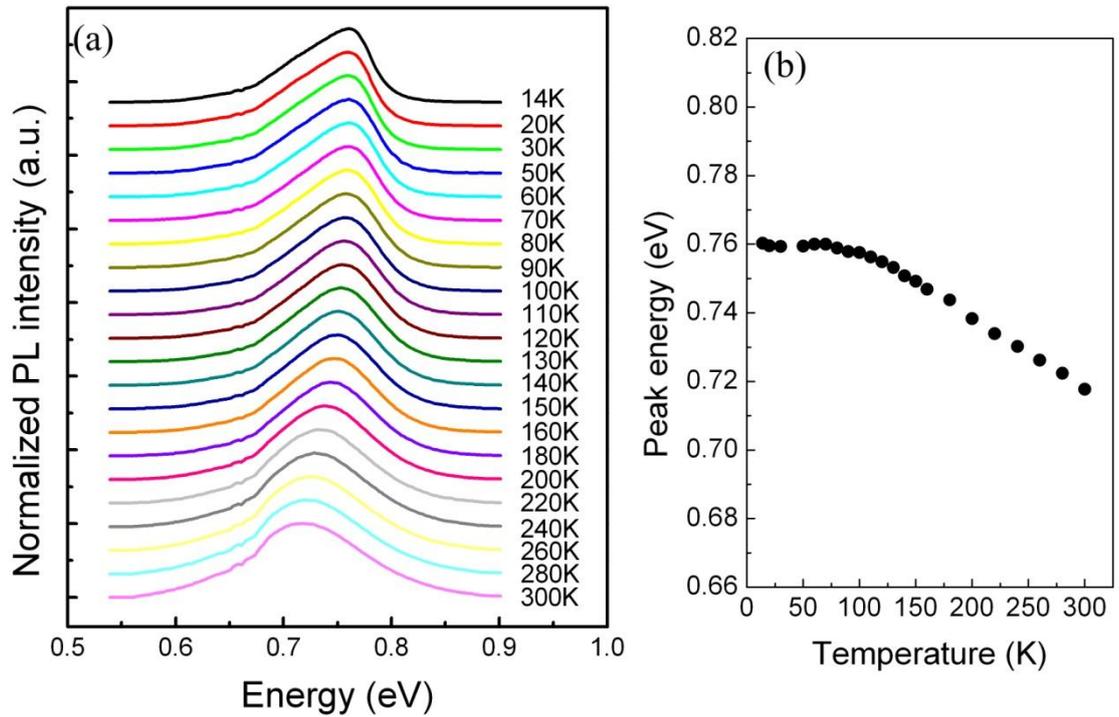


圖4.2-7 退火前(a)變溫PL光譜，(b)變溫PL峰值能量



圖 4.2-8 (a)、(b)分別為不同溫度下所量測的 EC 光譜及由谷值發光能量 TREC 曲線所得到的衰減生命期。我們也觀察到 EC 谷值能量隨溫度增加而紅移。由於複合生命期同時受到輻射性及非輻射性衰減影響[12]，可表示為

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_{rad}(T)} + \frac{1}{\tau_{nr}(T)}, \quad (4-12)$$

其中 $\tau(T)$ 代表實驗量測到載子複合生命期， $\tau_{rad}(T)$ 與 $\tau_{nr}(T)$ 則分別代表輻射性與非輻射性生命期對溫度的變化。為了進一步瞭解溫度對輻射性及非輻

射性生命期的影響，我們假設在最低溫度，非輻射性中心受到凍結，所以在最低溫度下，非輻射性生命期可忽略。由變溫實驗量測的 PL 光譜，不同溫度的積分 PL 強度除上最低溫的強度可定義為發光效率為 $\eta(T)$ [15]，亦即

$$\eta(T) = \frac{I_{PL}(T)}{I_{PL}(13\text{ K})} \quad (4-13)$$

實驗量測之 $\eta(T)$ 如圖 4.2-9 所示。發光效率 $\eta(T)$ 受輻射性及非輻射性複合速率 (recombination rate) 所決定，

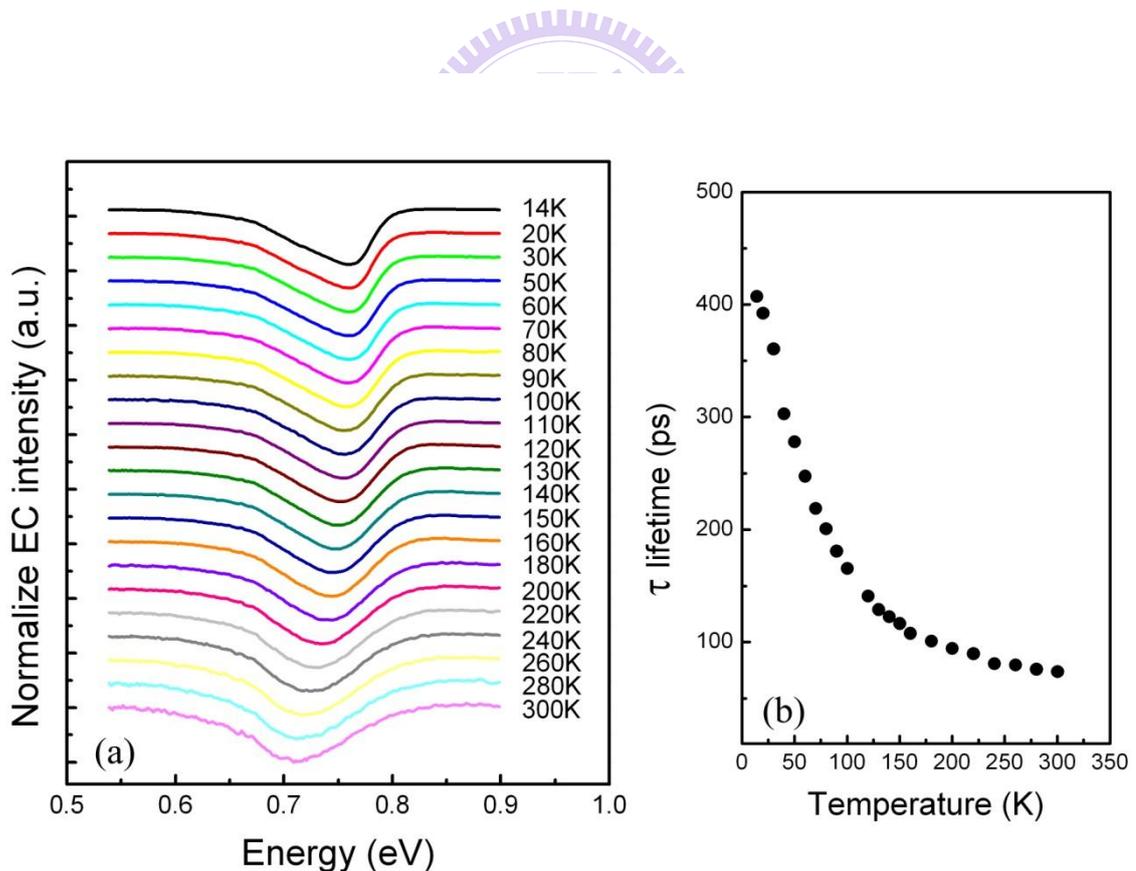


圖4.2-8 退火前(a)變溫EC光譜，(b)EC谷值複合生命期。

$$\eta(T) = \frac{R_{rad}}{R_{rad} + R_{nr}} , \quad (4-14)$$

其中 $R_{rad} = \tau_{rad}^{-1}$ 為輻射性複合速率、 $R_{non-rad} = \tau_{nr}^{-1}$ 為非輻射性複合速率[10]。

所以 4-14 式可改寫成

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \tau_{rad}(T)/\tau_{nr}(T)} , \quad (4-15)$$

將谷值的 TREC 得到 $\tau(T)$ ，及不同溫度量測的 $\eta(T)$ ，代入 4-12 及 4-15 可計

算得到 $\tau_{rad}(T)$ 及 $\tau_{nr}(T)$ 隨著溫度變化。

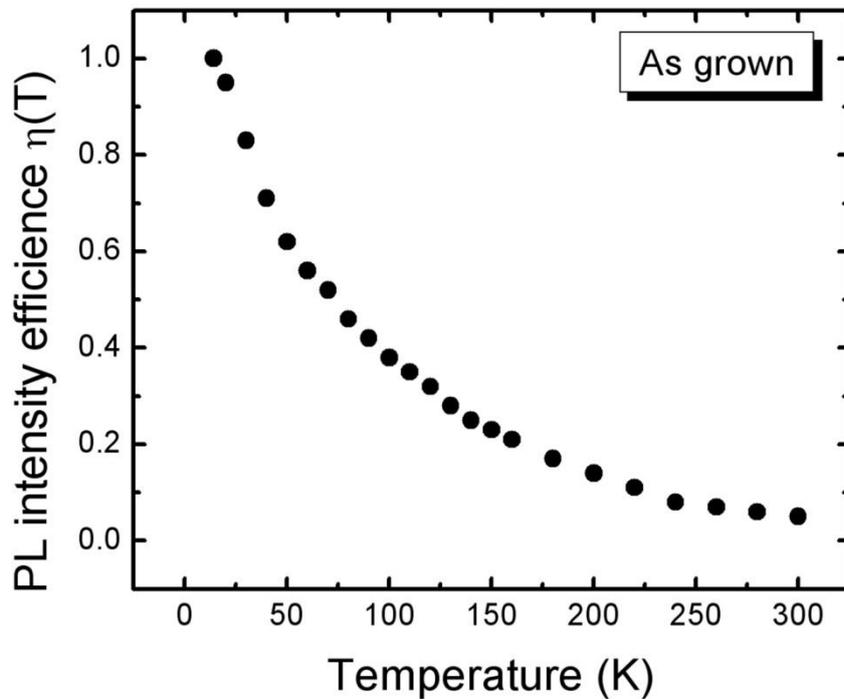


圖4.2-9 退火前PL光譜發光效率

圖 4.2-10 為 $\tau(T)$ 、 $\tau_{rad}(T)$ 及 $\tau_{nr}(T)$ 隨著溫度變化的關係圖。由圖我們得知在最低溫度時 $\tau(13\text{K}) \approx \tau_{rad}(13\text{K})$ ；室溫 $\tau(300\text{K}) \approx \tau_{nr}(300)$ 。且 $\tau_{rad}(T)$ 在 150 K 以下，生命期幾乎不隨著溫度變化；高於 150 K 後，約略正比於 $T^{3/2}$ 增加；而 $\tau_{nr}(T)$ 則是隨溫度一直變快。由於最低溫下非輻射性中心受到凍結，光激載子主要由輻射性中心複合發光。隨著溫度增加，非輻射性中心逐漸主導複合發光機制，使得在室溫環境下變成由非輻射性中心複合。

由半導體中輻射理論得知，帶間躍遷輻射性複合速率隨溫度變化主要受到兩重要因素主導：第一個為在導電帶受到溫度影響的電子 n ，與在價電

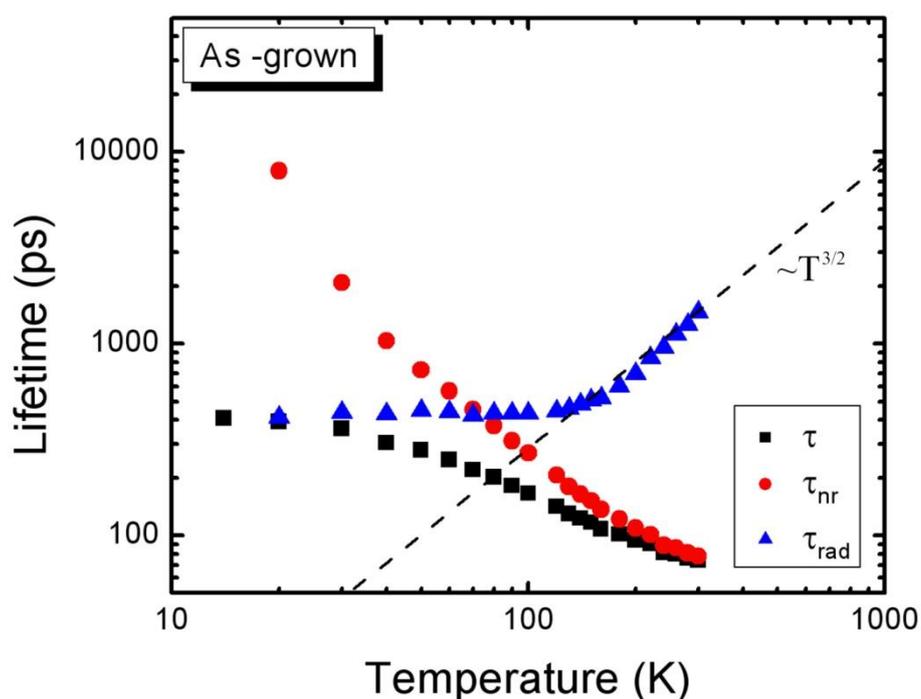


圖4.2-10 退火前複合生命期、輻射性及非輻射性複合生命期隨溫度變化。虛線為利用帶間躍遷模型模擬輻射性生命期。

帶的電洞 p 的分佈有關；另外一個為自發性放射機率，其機率分佈與能態密度隨能量分佈有關，即

$$R(T) = B(T)n(T)p(T), \quad (4-16)$$

其中 $B(T)$ 為複合速率係數隨溫度變化。Garbuzov 在 1982 年提出一個簡單的模型，可計算出 III-V 族直接能隙半導體的複合速率係數[16]，

$$B(T) = 3.0 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \left(\frac{300\text{K}}{T} \right)^{3/2} \left(\frac{E_g}{1.5\text{eV}} \right)^2, \quad (4-17)$$

其理論計算結果分佈於 10^{-9} 至 $10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 之間。假設氮化鎢室溫中能隙代入 $E_g = 0.65 \text{eV}$ [3]，可得到理論模擬複合速率係數隨溫度變化的數值。另外，氮化鎢樣品為 n 型簡併半導體，所以載子複合速率主要決定於電子濃度多寡。假設光激載子濃度少於樣品載子濃度，所以複合速率隨時間變化可表示成

$$\frac{d\Delta p(t)}{dt} = -B\Delta p(t)[n_0 + \Delta n] \approx -Bn_0\Delta p(t), \quad (4-18)$$

而其解為指數衰減函數

$$\Delta p(t) = \Delta p(0) \exp[-tBn_0]. \quad (4-19)$$

故氮化銦樣品中，輻射性複合生命期與複合速率係數及電子濃度的乘積成反比，

$$\tau_{rad} = 1 / Bn_0 \quad (4-20)$$

將 4-17 理論模擬結果 $B(T)$ 與霍爾量測載子濃度 $n_0 = 1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 代入 4-20 式模擬輻射性複合生命期隨溫度的變化關係，如圖 4.2-10 中的虛線所示。該虛線為退火前輻射性複合生命期的實驗結果與理論模擬比較，可以觀察到高溫區實驗結果與理論模擬數值相近；而低溫區的 $\tau_{rad}(T)$ 與理論模擬結果比較後，在 150 K 後實驗結果不隨溫度改變且逐漸比理論數值 $\tau_{rad}(T)$ 慢。由於 $\tau_{rad}(T)$ 正比於半導體能態密度的維度，即 $\tau_{rad} \propto T^{d/2}$ ，其中 d 代表維度[6]，可參考附錄 A。故塊材半導體其三維能態密度正比於能量的平方根，即 $D.O.S. \propto \sqrt{E - E_0}$ ，所以其 $\tau_{rad} \propto T^{3/2}$ ；而三維受限的量子點零維能態密度正比於狄拉克函數，即 $D.O.S. \propto \delta(E - E_0)$ ，其 $\tau_{rad} \propto T^0$ 。而退火前樣品載子濃度高，空間中雜質不均勻分佈造成位能漲落形成侷限態，侷限能量也相對較高。因此在低溫下，載子被侷限態所束縛，就像三維受限的量子點，使 τ_{rad} 在低溫區幾乎不隨著溫度變化，影響 τ_{rad} 不符合帶間躍遷模型而比理論模擬數值慢。當溫度高於 150 K 後，載子獲得熱能而脫離侷限態，其能態密度由零維變化成三維，所

以在高溫區實驗結果 $\tau_{rad}(T)$ 符合帶間躍遷模型而正比於 $T^{3/2}$ 。另外， τ_{rad} 由零維至三維的轉折溫度點為 150K，相當於 12.9 meV 的侷限能。比較不同發光能量所量測的 TREC 曲線所擬合得到的侷限能量為 12 meV，該侷限能與變溫實驗結果侷限能接近，我們可以得知 $\tau_{rad}(T)$ 會受到價電帶尾侷限能量的影響。

圖 4.2-11 為 650°C 退火後在不同溫度量測的 PL 光譜，及其 PL 光譜峰值能量隨溫度變化。首先溫度增加到 50K，PL 光譜峰值有些許藍移約 5 meV；隨著溫度在增加至室溫，PL 峰值則紅移約 30 meV。由於退火後樣品的背景電子濃度較低，光激電洞所受的侷限能較小，因而光激電洞容易獲得熱能



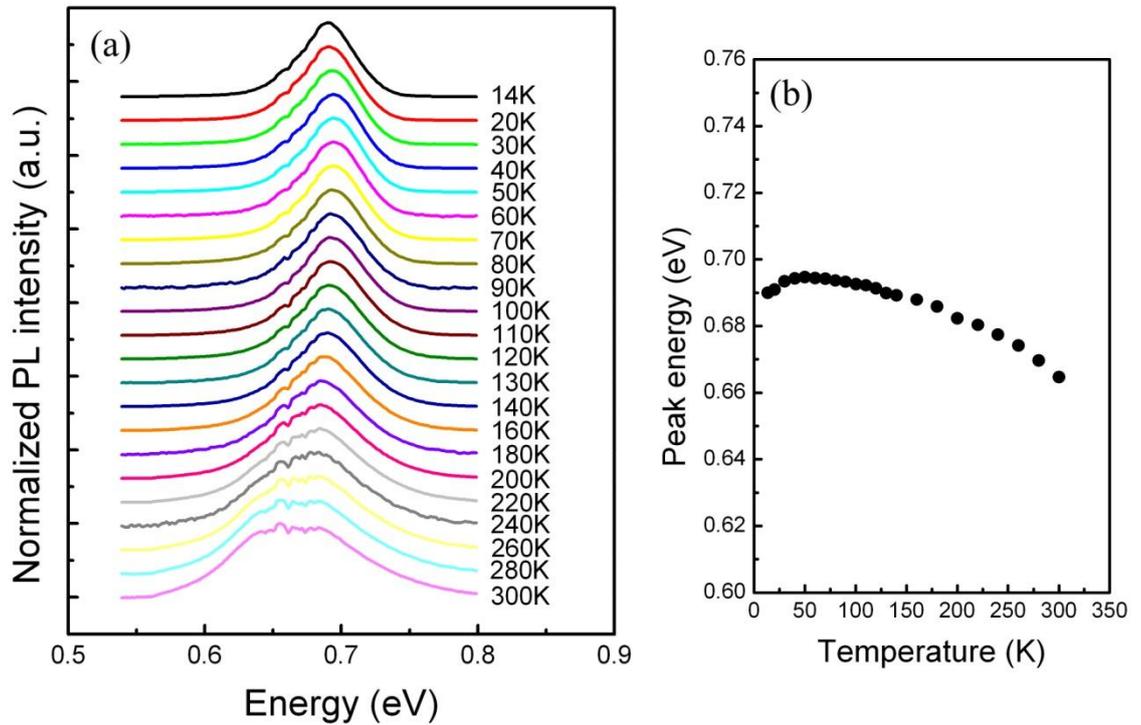


圖4.2-11 650°C退火後(a)變溫PL光譜，(b)變溫PL光譜峰值能量

而脫離束縛。

我們同樣利用變溫的 TREC 量測得到 650°C 退火後載子複合生命期 $\tau(T)$ ，並將不同溫度的 PL 強度代入 4-10 得到 $\eta(T)$ ，且假設 $\eta(13\text{ K})=1$ 。將結果代入 4-12 及 4-15 式後，可得 $\tau(T)$ 、 $\tau_{rad}(T)$ 及 $\tau_{nr}(T)$ 隨溫度的關係，如圖 4.2-13 所示。實驗結果與退火前樣品類似，在最低溫度與室溫下分別為輻射性與非輻射性複合中心所主導。在高溫區輻射性複合發光符合帶間躍

遷理論，其正比於 $T^{3/2}$ ；但在低溫區中，由於退火後載子濃度較低，其侷限能量約只有 8 meV，所以光激載子受到的侷限能束縛也較弱，沒有像退火前樣品有明顯的載子侷限效應使得 $\tau_{rad}(T)$ 不隨溫度變化。另外，我們分析 $\tau_{rad}(T)$ 逐漸由 T^0 變化到 $T^{3/2}$ ，其轉折溫度約 80K，相當約為 6.9 meV 的侷限能。比較變溫實驗得到的侷限能與改變發光能量實驗所估計的侷限能量，可知其侷限能量相近。另外，我們將 4-17 理論模擬結果 $B(T)$ 與霍爾量測載子濃度 $n_0=3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 代入 4-20 式中，模擬輻射性複合生命期隨溫度的變化關係，如圖 4.2-12 虛線所示。發現室溫下 τ_{rad} 模擬結果比實驗結果小 5.35 倍。由於霍爾量測氮化銦載子濃度會有電子表面聚集效應，對於本身載子濃度低的樣品，實際量測結果會高於原本載子濃度，所以帶入霍爾量測結果模擬會小於 τ_{rad} 的實驗結果。因此我們改變代入火 4-20 式載子濃度 n_0 的參數，由 $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 變化到 $6.5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 後，我們得到在高溫區中， τ_{rad} 模擬結果趨近實驗結果的曲線。

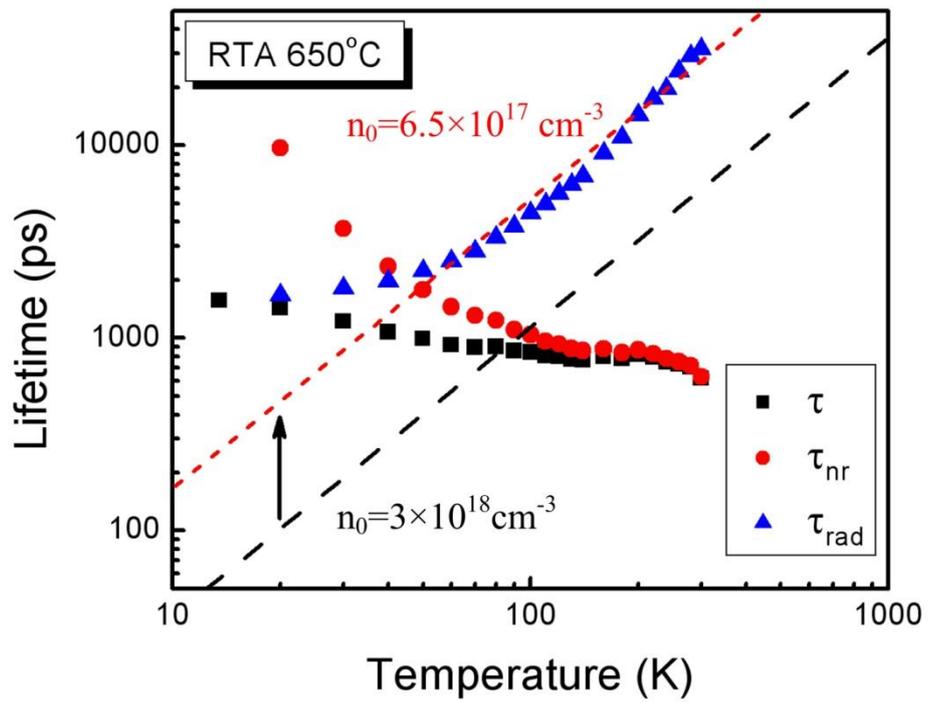


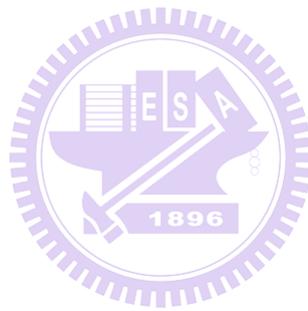
圖4.2-12 650°C退火複合生命期，輻射性及非輻射性複合生命期隨溫度變化



第五章 結論

我們比較不同退火溫度氮化銦樣品的激發相干光譜，而該光譜主要皆為填態效應提供的負訊號。觀察實驗結果得到正訊號隨載子濃度多寡產生變化，當背景載子濃度較低的樣品，其交互複合項貢獻的交互複合正訊號會比高載子濃度的樣品明顯；另外，我們將退火前後不同載子濃度的樣品，利用不同脈衝雷射功率激發樣品，觀察光激載子濃度對於樣品載子濃度激發相干光譜的關係。實驗結果顯示在低載子濃度樣品中，正負訊號的比例隨激發功率逐漸增加，且高激發功率具有雷射加熱效應，產生熱載子效應導致正訊號逐漸寬化。而高載子濃度樣品中，其正訊號在不同激發功率中皆不明顯。在時間解析實驗中，我們量測不同載子濃度樣品之不同發光能量的時間解析激發相干譜線。擬合實驗結果發現複合生命期隨發光能量越高而越快，即有侷限效應。而侷限效應是因為 n 型簡併氮化銦樣品載子濃度的不均勻分佈，其位能漲落形成價電帶尾的侷限態；另外，利用變溫實驗量測擬合谷值的複合生命期，及不同溫度螢光光譜強度的發光效率，可分析出輻射及非輻射性生命期隨溫度變化關係。我們利用半導體帶間躍遷複合模型模擬隨溫度變化的輻射生命期，同時比較實驗結果數值。結果觀察得到在最高與最低載子濃度樣品，高溫區輻射生命期皆符合帶間躍遷理

論而正比於 $T^{3/2}$ 。由於低溫區輻射生命期受到載子侷限效應影響而慢於理論模擬的生命期，所以氮化銦樣品複合機制在低溫下會受到侷限態的影響，複合生命期隨溫度而小於 $T^{3/2}$ 變化。另外，在低載子濃度的樣品中，氮化銦樣品會有明顯的表面電子聚集效應，所以室溫霍爾量測的載子濃度會高於半導體材料本身載子濃度，所以在理論模擬複合生命期需要修正載子濃度的參數才符合實驗結果。



附錄 A

影響熱活化的電子電洞對的輻射性複合發光，主要須考量兩種因素。

第一個為占據在導電帶中的電子態密度，與價電帶中的未被占據的電子態密度，即電洞的態密度。另一個為自發性輻射機率。所以其單位體積、時間和單位能量的複合速率可表示成

$$R_{cv}(\hbar\omega) = A_{cv}(\hbar\omega)n_c n'_v, \quad (\text{A-1})$$

其中 R_{cv} 為複合速率， A_{cv} 為愛因斯坦自發性輻射係數， n_c 為導電帶中所占據的電子態密度，而 n'_v 為價電帶中未被占據的電子態密度。而愛因斯坦自發性輻射係數 $A_{cv}(\hbar\omega)$ 與受激輻射係數 $B_{cv}(\hbar\omega)$ 的關係為

$$A_{cv}(\hbar\omega) = \frac{n_r^3 \omega^3}{\pi^2 c^3} B_{cv}(\hbar\omega). \quad (\text{A-2})$$

已知 $B_{cv}(\hbar\omega)$ 等於愛因斯坦吸收係數 $B_{vc}(\hbar\omega)$ ，所以可將複合速率改寫成與吸收係數相關的關係式，故

$$R(\hbar\omega) = B_{vc}(\hbar\omega) \frac{n_r}{c} I(n_v n'_c - n_c n'_v). \quad (\text{A-3})$$

其第一項為吸收項，第二項為受激輻射項。而複合速率與吸收係數的關係為 $R(\hbar\omega) = I\alpha(\hbar\omega) / \hbar\omega$ ，所以可將 A-3 改寫成

$$\alpha(\hbar\omega) = B_{vc}(\hbar\omega) \frac{n_r \hbar\omega}{c} (n_v n'_c - n_c n'_v) \circ \quad (\text{A-4})$$

我們可利用已知 Van Roosbroeck-Schocky 的關係式，將複合速率與上式吸收係數結合可得到

$$R_{cv}(\hbar\omega) = \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\hbar} \left(\frac{n_r \omega}{\pi c} \right)^2 \frac{n_c n'_v}{n_v n'_c - n_c n'_v} \circ \quad (\text{A-5})$$

而考慮帶間躍遷的平衡態本質半導體，可將 A-5 式以費米-狄拉克分佈函數替換，並考慮光子複合而化簡成伯思-愛因斯坦分佈函數

$$R_{cv}(\hbar\omega) = \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\hbar} \left(\frac{n_r \omega}{\pi c} \right)^2 \frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} \circ \quad (\text{A-6})$$

所以對 A-6 式能量積分後，便可以得到單位體積、時間的複合速率，即

$$R_{cv} = \frac{1}{\hbar^3 \pi^2 c^2} \int_0^\infty \frac{n_r^2 (\hbar\omega)^2 \alpha(\hbar\omega)}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} d(\hbar\omega) \circ \quad (\text{A-6})$$

考慮本質半導體的載子帶間躍遷行為即同時考慮電子電洞 (bimolecular)，如果討論外質半導體的帶間躍遷複合，便可簡化討論單一載子 (mono-molecular)。對任一平衡狀態的輻射性生命期通式可寫成，

$$\tau_r^{-1} = B[n_0 + p_0 + \Delta n(t)] \circ \quad (\text{A-7})$$

其中 $\Delta n(t)$ 為光激電子。

$$\tau_R = \frac{np}{R_{cv}[n_0 + p_0 + \Delta n(t)]} \quad (A-8)$$

當考慮 $\Delta n(t) = 0$ 時，可得到輻射性生命期的最大值。而 $\frac{n_0 p_0}{R_{cv}^0} = \frac{np}{R_{cv}}$ ，代入

A-8 式中可得

$$\tau_R = \frac{n_0 p_0}{R_{cv}^0 (n_0 + p_0)} \quad (A-9)$$

由於氮化銦樣品為 n 型簡併半導體，所以

$$\tau_R = \frac{n_i^2}{R_{cv}^0 n_0} \quad (A-10)$$

將 A-6 不同能態密度對能量積分所得到的複合速率，代入 A-10，即可得到隨溫度變化的輻射性生命期。因此考慮不同能態密度維度(d)，其輻射性生命期便與溫度的 $T^{d/2}$ 成正比。量子點結構即零維能態密度， $\tau_{rad}(T)$ 不隨溫度變化；一維能態密度， $\tau_{rad}(T) \propto T^{1/2}$ ；二維能態密度， $\tau_{rad}(T) \propto T$ ；三維能態密度， $\tau_{rad}(T) \propto T^{3/2}$ [6]。

參考文獻

- [1] V. W. L. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).
- [2] V.Yu. Davydov *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, r1 (2002).
- [3] V.Yu. Davydov *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **230**, R4 (2002).
- [4] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
- [5] D. Rosen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 935 (1981).
- [6] H. T. Grahn, *Introduction to semiconductor physics* (World Scientific, Singapore ; London, 1999), pp. xii.
- [7] J. L. A. Chilla, O. Buccafusca, and J. J. Rocca, *Phys. Rev. B* **48**, 14347 (1993).
- [8] D. K. Young *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 081307 (2002).
- [9] M. B. Johnson, T. C. McGill, and A. T. Hunter, *J. Appl. Phys.* **63**, 2077 (1988).
- [10] M. Fox, *Optical properties of solids* (Oxford University Press, Oxford ; New York, 2001), pp. xii.
- [11] S. F. Chichibu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **93**, 2051 (2003).
- [12] S. F. Chichibu *et al.*, in *Papers from the 30th Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces* (AVS, Salt Lake City, Utah (USA), 2003), pp. 1856.
- [13] B. Arnaudov *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 115216 (2004).
- [14] A. A. Klochikhin *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 195207 (2005).
- [15] Fei Chen *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **202**, 768 (2005).
- [16] E. F. Schubert, *Light-emitting diodes* (Cambridge University Press,

Cambridge ; New York, 2003), pp. xii.

