

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

氮化銦鎵/氮化鎵奈米線之光學特性及能隙  
調變之研究

**Studies of optical properties and bandgap  
tuning of InGaN/GaN nanowires**

研究生：許詠盛

指導教授：張文豪 教授

中華民國一零零年七月

氮化銦鎵/氮化鎵奈米線之光學特性及能隙調變之研究

**Studies of optical properties and bandgap tuning of InGaN/GaN  
nanowires**

研究生：許詠盛

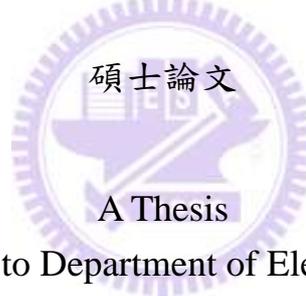
Student：Yung-Sheng Hsu

指導教授：張文豪 教授

Advisor：Prof. Wen-Hao Chang

國立交通大學

電子物理系



Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fullfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Electrophysics

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零零年七月

# 氮化銦鎵/氮化鎵奈米線之光學特性及能隙調變之研究

研究生：許詠盛

指導教授：張文豪 教授

國立交通大學電子物理研究所

## 摘要

本論文主要是討論氮化銦鎵/氮化鎵奈米線的光學特性及受應力時能隙變化的情形。根據變激發功率光激螢光和時間解析光譜觀察，我們發現奈米線中並不存在應變造成的壓電場。透過模擬結果的比對，推測其應力釋放乃是透過奈米線中的缺陷態及介面擴散效應達成。經由變溫光激螢光及時間解析光譜的分析，奈米線中存在著類量子點的侷限態中心，並主導著載子複合的情況。另外，當外加應力於奈米線時，其長軸的應變量將主導能隙變化的情況。透過應變於奈米線中分佈的關係，可推得能隙變化量隨著中心到端點將呈現遞減的情況。

# **Studies of optical properties and bandgap tuning of InGaN/GaN nanowires**

Student : Yung-Sheng Hsu

Advisor : Dr. Wen-Hao Chang

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

The optical properties and bandgap tuning of InGaN/GaN nanowires were studied. According to the power-dependent and time-resolved PL, we can not observe that the strain-induced piezoelectric field existed in nanowires. Compared with the simulation results, we suggested that the strain released through the defects and interdiffusion effect in nanowires. From temperature dependent PL and TRPL, the few quantum-like localization centers existed in nanowires and the carrier recombination process was dominated by them. Additionally, the external stress is also supplied on the nanowires and the variation of bandgap was dominated by the long-axis of nanowires. The variation of bandgap is decreasing from the center to the top of nanowires and it is also due to the strain distribution in nanowires.

## 致謝

兩年碩班轉眼之間便過去了，發現在這兩年間經歷大大小小許多事情後我也因此有所成長，因此首先我先感謝自己給自己這個就讀研究所的機會。仔細想想在碩班過程中，著實受到了許多人的幫助。最感謝的是我的指導教授張文豪教授，即使我們總是無法達到老師的期望，也犯了許多錯，但還是用心的在學術、實驗甚至生活上提供指導及協助，使我們在知識、技術或是做人處事上能有所成長。也感謝提供樣品的林麗瓊教授及陳彥廷學長，協助樣品製程的羅志偉教授實驗室，使我可以完成論文研究。感謝口試委員們，徐子民教授、周武清教授、綦政瀛教授及林麗瓊教授不辭勞遠的前來，並提供寶貴的意見。

感謝儀哲、林萱、阿賢、大雄等博班學長姐不管是在碩班生活中的照顧、指導跟建議。特別感謝儀哲學長實驗及學業上陪伴，在即使也在拼畢業之際還播出大量時間指導及修改我的論文，這段時間真是辛苦你了。

感謝和我一同畢業有著革命情感的峰菖、健家、國榮，感謝我們總是可以相互幫助、鼓勵、打屁，一起度過的每個緊張不安的星期四夜晚及最後這段拼畢業的日子。感謝詩涵、韋辰、若榕、翊瑩、柏維等學弟妹在日常生活中的幫忙，並使我實驗室生涯更加多采多姿，接下來實驗室就靠你們了，加油。

最後感謝我最親愛的家人，一直在背後默默的支持我，使我在困苦挫

折的時候隨時能尋求慰藉，並得以保持前進的動力。感謝媽媽，等到我口  
試通過的那一刻。



目錄	
摘要	i
Abstract	ii
致謝	iii
目錄	v
圖目錄	vii
第一章 前言	1
第二章 實驗原理與架設	
2-1 樣品結構	3
2-2 光激螢光光譜	5
2-3 時間解析光激螢光光譜	8
2-4 拉曼散射光譜	10
2-5 PMN-PT 工作原理	12
2-6 模擬	14
第三章 結果與討論	
3-1 奈米線基本光學特性	
3-1-1 變功率光激螢光光譜	16
3-1-2 時間解析光譜	19
3-1-3 應力及壓電場分布模擬設置與結果	22
3-1-4 不同能量的時間解析光譜	26



3-1-5 變溫光激螢光光譜	28
3-1-6 變溫時間解析光譜	30
3-2 奈米線應力調變之研究	
3-2-1 奈米線結構之應力調變	33
3-2-2 奈米線外加應力模擬設置與結果	37
3-2-3 實驗與模擬之比較	41
3-2-4 量子井結構之應力調變	43
第四章 結論	44
參考文獻	45



## 圖目錄

【圖 2-1】奈米線 (a)樣品示意圖 (b) TEM 影像 (c) SEM 影像	3
【圖 2-2】PMN-PT 樣品示意圖	4
【圖 2-3】SEM 影像 (a)單一奈米線 (b) PMN-PT 側視圖	5
【圖 2-4】直接能隙光激螢光機制示意圖	6
【圖 2-5】光激螢光光譜系統架設圖	7
【圖 2-6】時間解析光譜激發與放光示意圖	8
【圖 2-7】TCSPC 累積統計示意圖	9
【圖 2-8】時間解析光譜系統架設圖	9
【圖 2-9】微拉曼光譜量測系統架設圖	11
【圖 2-10】PMN-PT 晶體結構及工作原理示意圖	13
【圖 2-11】同電場不同溫度下 PMN-PT 形變大小比例	13
【圖 3-1】單一奈米線 (a) PL 譜圖 (b)譜線峰值能量隨激發功率變化情況	17
【圖 3-2】X 及 X*譜線 (a)隨時間抖動情況 (b)訊號相關性	19
【圖 3-3】Spectral diffusion 下訊號強度和能量關係圖	19
【圖 3-4】單一奈米線的時間解析光譜及系統解析	20
【圖 3-5】單一量子井 (a)低溫 PL 譜圖 (b) TRPL 譜圖	21
【圖 3-6】ensemble 奈米線 (a)低溫 PL 譜圖(b) TRPL 譜圖	22
【圖 3-7】氮化銦鎵/氮化鎵奈米線模擬結構示意圖	23

【圖 3-8】(a) x 方向 (b) y 方向應變分布圖 (c)z 方向壓電場分布圖	24
【圖 3-9】奈米線鈿組成分布	25
【圖 3-10】(a)奈米線端點鈿組成分布設定 (b) z 方向壓電場分布圖	25
【圖 3-11】不同能量位置的 TRPL 及載子生命期 (a)(c)量子井樣品 (b)(d) ensemble 奈米線樣品	27
【圖 3-12】變溫光激螢光光譜 (a)量子井 (b) ensemble 奈米線	28
【圖 3-13】訊號峰值能量隨溫度變化情形	29
【圖 3-14】發光強度隨溫度變化情形 (a)量子井 (b) ensemble 奈米線	30
【圖 3-15】載子生命期隨溫度變化情形 (a)量子井(b) ensemble 奈米線	32
【圖 3-16】低溫下單一奈米線 $\mu$ -PL 譜圖	34
【圖 3-17】奈米線外加應力軸向示意圖	34
【圖 3-18】奈米線外加應力下譜線能量移動示意圖 (a)未加跨壓時 PL 譜圖 (b)(c)(d)外加跨壓時譜線移動等高線圖	35
【圖 3-19】各激子訊號外加應力下對應的能量變化率	36
【圖 3-20】奈米線中各軸向應變量分布 (a)z 軸向(b)x 軸向(c)y 軸向	38
【圖 3-21】奈米線各處能隙變化分布圖 距奈米線端點 (a) 6nm(b) 11nm(c) 500nm	40
【圖 3-22】奈米線各處移動平均統計圖 距奈米線端點 (a)6 nm(b)11 nm(c)500 nm	41
【圖 3-23】量子井受應力下拉曼訊號位移狀況	43

## 第一章 簡介

近年來，三族氮化物被廣泛應用於固態照明，太陽能電池乃至於高功率電子元件中。其中氮化鎵更由於其寬波段調變範圍(近紫外至近紅外)，而成為研究上的重點。

但由於氮化鎵與氮化鎵的晶格不匹配程度及不互溶程度(miscibility gap)相當高，致使氮化鎵在成長與應用上會遇到兩大問題：(1)應力導致的壓電場(QCSE)[1]，(2)組成不均勻導致的局部位能擾動(potential fluctuation)所產生的侷限態[2]。

上述的兩個議題中，對氮化鎵的發展有著不同的影響層面。其中應力所產生的壓電場，會導致電子電洞波函數分離而降低發光效率，並造成譜線紅移的情況。然而侷限態的產生則提供載子輻射復合的途徑，進而增加其發光效率。

為了改善氮化鎵在發光應用上的瓶頸，許多方法被提出研究，包含磊晶及製程上的改善，或甚至非極性基板的選擇(non-polar substrate)。其中奈米線的應用更是近年來大家所關注的焦點。一維奈米線由於其大表面積體積比，許多研究指出其應力可透過表面有效的釋放，而大大降低極化場的影響[3]。此外更由於奈米線尺度的關係，鎵組成擾動所造成的侷限態也似乎有別於其他維度的結果[4]。

因此在本研究中，將針對現有氮化鎵/氮化鎵奈米線結構中應力導致

的壓電場 (QCSE) 及侷限態效應的存在情況進行探討。接著並以壓電材料外加應力於奈米線上，藉由實驗及模擬觀察外加應力下，奈米線應變分布 (strain distribution) 及譜線變化情形。

本論文分為兩部分，第一部分透過變功率光激螢光光譜及時間解析光譜，分析奈米線中內建電場的情況，並透過模擬一維結構所得的應力分佈，進而推論奈米線中應力所導致內建電場被抑制的原因。其次利用變溫光激螢光及時間解析光譜的觀察，分析奈米線中載子複合情形與發光強度的關係，進而討論奈米線中侷限態的存在情況。

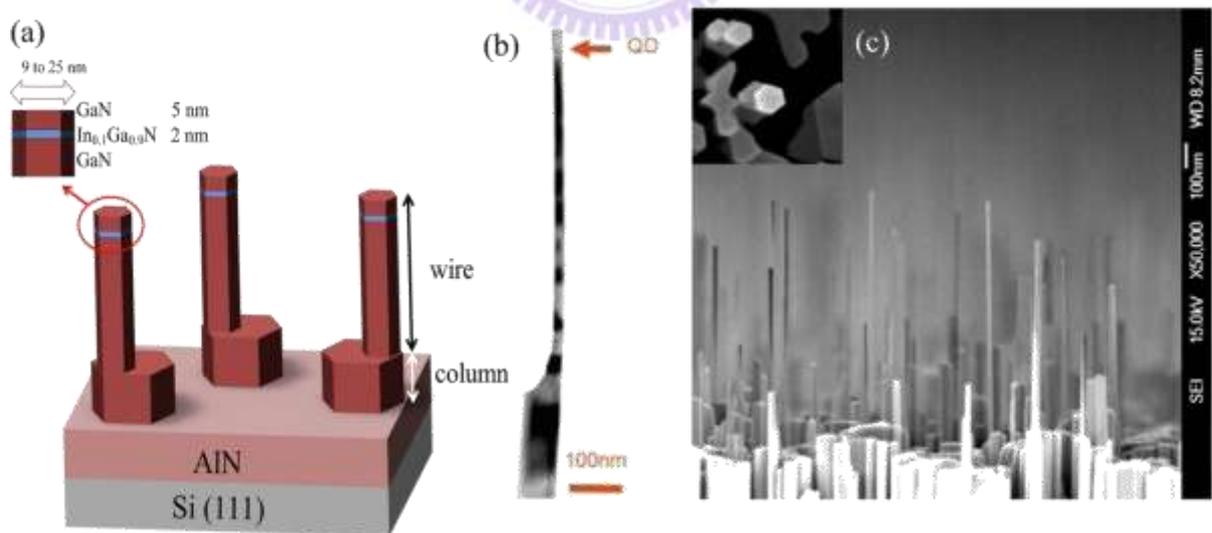
論文的第二部分主要是藉由壓電材料外加應力於奈米線上，分析發光能量與外加應力的關係，透過整理發現奈米線的長軸將主導能隙變化的情況。

## 第二章 實驗原理與架設

### 2.1 樣品結構

本論文中研究的氮化銦鎵/氮化鎵奈米線樣品，由台灣大學凝態科學中心林麗瓊教授實驗室所提供，以射頻電漿輔助式的分子束磊晶(Radio frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy)方式成長。首先在(111) Si基板上成長氮化鋁(AIN)緩衝層，並在 750 °C 下成長 1~4  $\mu\text{m}$  的氮化鎵(GaN)奈米線，接著在奈米線頂端成長 2 nm 的氮化銦鎵(InGaN)量子盤，最後在其頂端成長 5 nm 的氮化鎵。其奈米線為六角柱狀結構，線徑為 9 至 25 nm。

【圖 2-1】為樣品結構示意圖、SEM 及 TEM 影像。



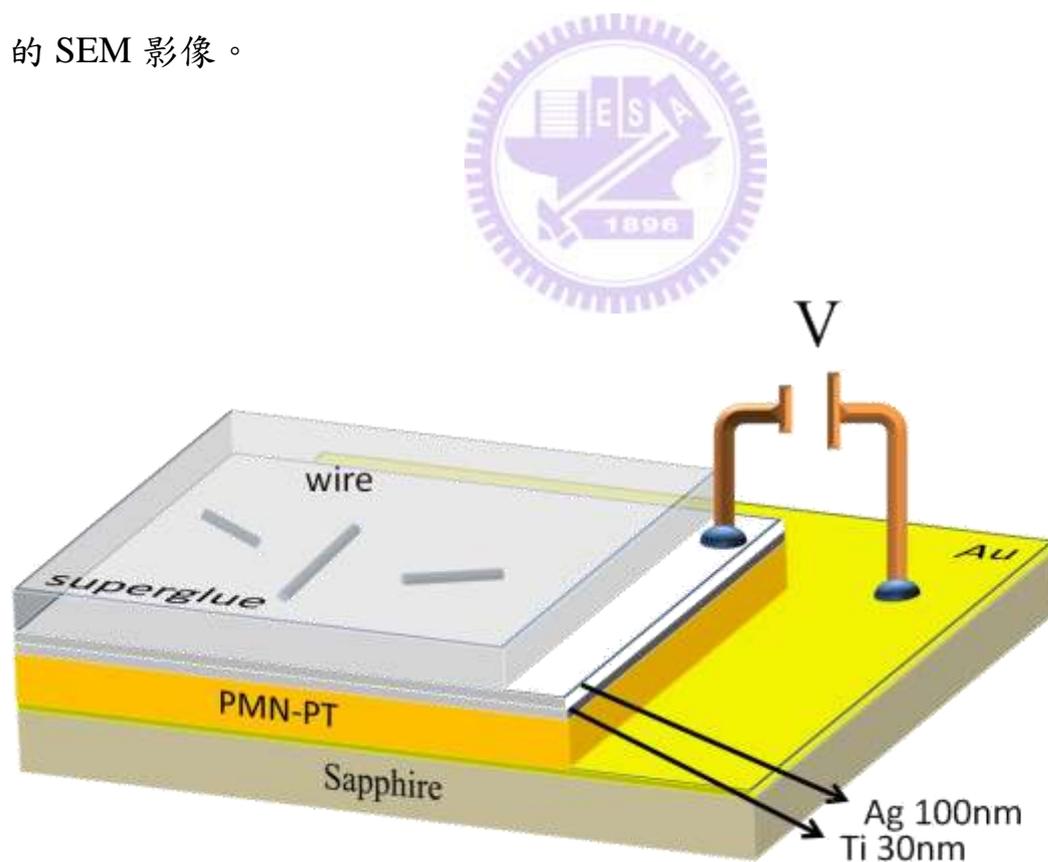
【圖 2-1】 (a)樣品示意圖 (b)奈米線 TEM 影像 (c)奈米線 SEM 影像

實驗中為了量測所需，需要對單一奈米線進行量測，故須將奈米線轉移至矽基板或壓電材料 PMN-PT 上。首先將 ensemble 的奈米線以鑷子輕刮

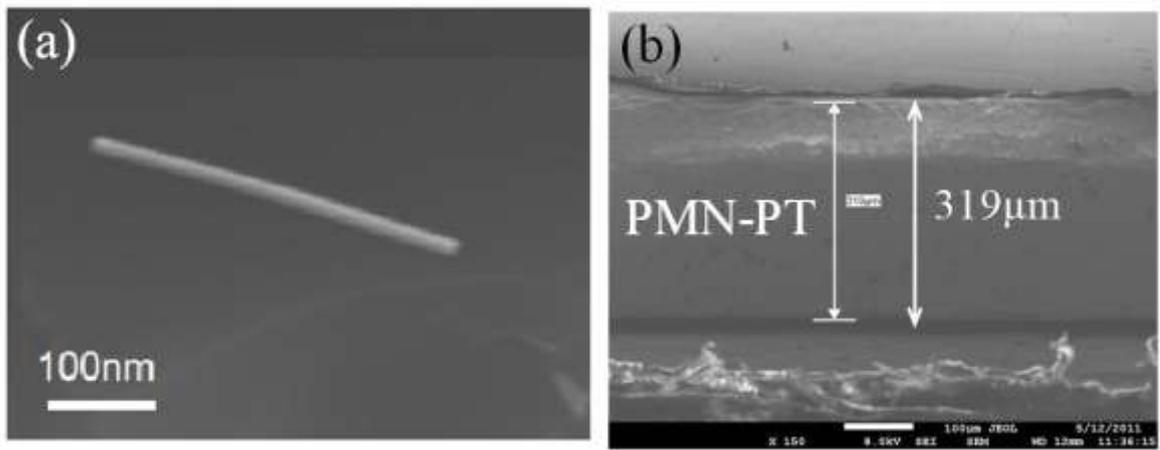
後置於少許甲醇溶液中，以超音波震盪器進行震洗約 30~60 分鐘，最後將含有奈米線的甲醇溶液滴至矽基板上，並置於烤盤上烤乾。實驗中需對奈米線外加應力部分，便再將矽基板上的奈米線轉移至 PMN-PT 上。

將奈米線轉移至 PMN-PT 的過程中，主要是透過氰基丙烯酸酯 (cyanoacrylate) 將奈米線附著於基板上。PMN-PT 表面的電極主要是以 30 nm 的鈦及 100 nm 的銀所構成。樣品結構如【圖 2-2】所示。

【圖 2-3】為轉移至矽基板的奈米線 SEM 影像及研磨後 PMN-PT 側面的 SEM 影像。



【圖 2-2】 PMN-PT 樣品示意圖



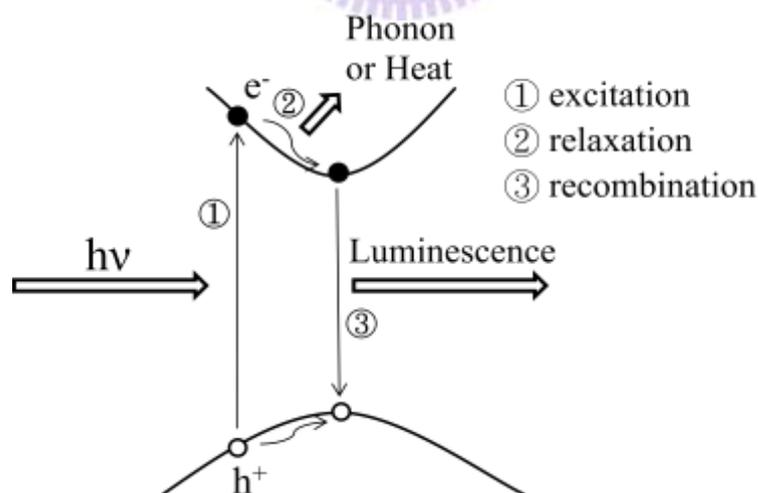
【圖 2-3】 SEM 影像 (a)矽基板上的單一奈米線 (b) PMN-PT 側視圖



## 2.2 光激螢光光譜

光激發螢光光譜是一個相當成熟的量測技術，為一種快速可靠且非破壞性的材料分析方式。主要用以偵測半導體材料內電子電洞結合時所放出的螢光。透過螢光光譜的分析，可檢測發光半導體中許多材料特徵，包含能隙大小及雜質活化能等特性，因此常見於半導體材料的量測上。

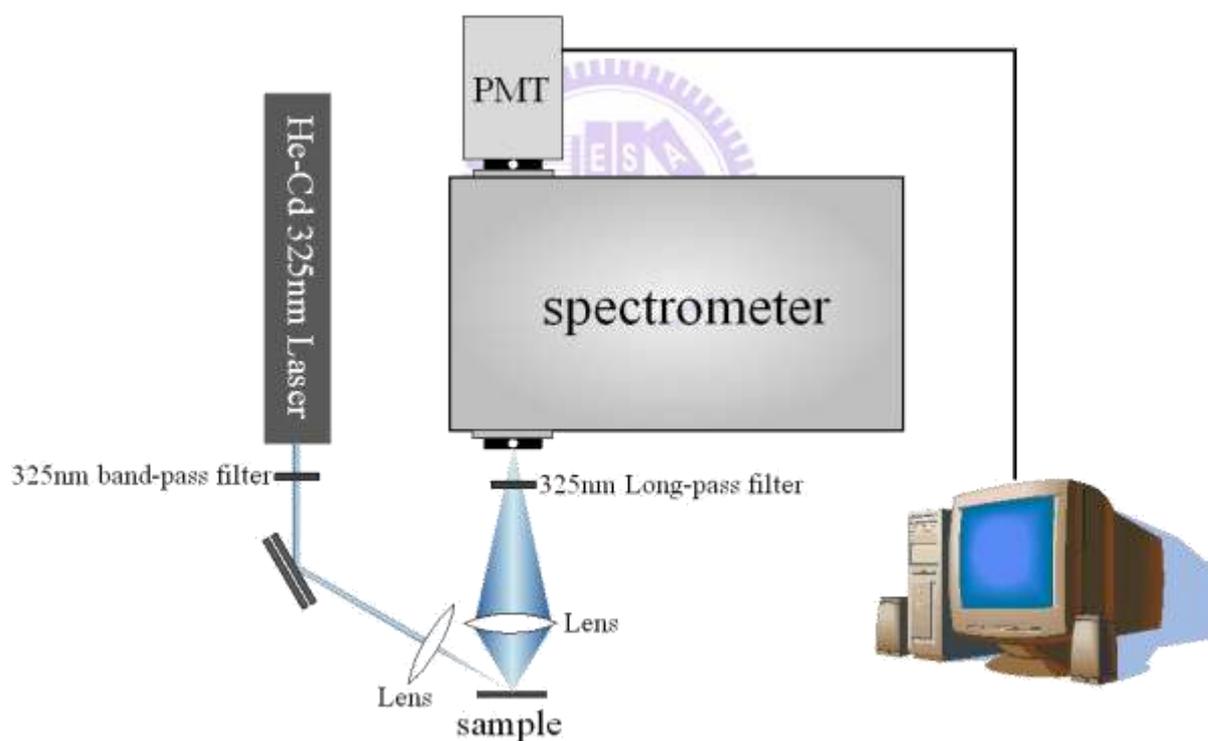
量測時以高於材料能隙的光源進行載子激發，相對於電子的動量，光子本身的動量可以忽略，因此電子不會改變其波向量。被激發後的電子由價帶垂直跳躍至導帶上，並在價帶上留下一電洞而形成電子電洞對。其導(價)帶上的電子(洞)藉由吸收、放出聲子或熱的方式鬆弛(relax)至導(價)帶最底(頂)端，並在此結合而放出光子。其激發放光過程以【圖 2-4】示意之。



【圖 2-4】 直接能隙光激螢光機制示意圖

【圖 2-5】為實驗中光激螢光系統架設圖。激發光源為 325 nm 氮鎘氣體雷射，經帶通濾波片 (band-pass filter) 後以焦距 15 cm 的透鏡將雷射聚束至

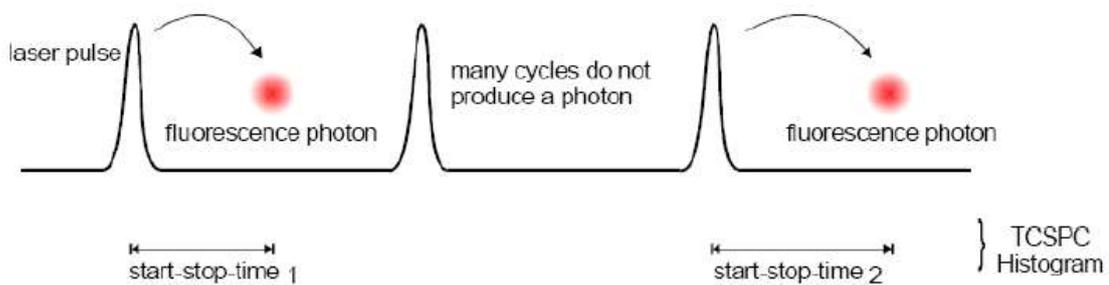
直徑約 50  $\mu\text{m}$  的大小對樣品進行激發。樣品發出的螢光訊號以焦距 5 cm 透鏡收集，經 325 nm 的高通濾波片(long-pass filter)後進入分光儀，再以光電倍增管(photo-multiplier tube, PMT)或電荷耦合偵測器(CCD)偵測訊號並透過電腦擷取訊號。實驗中我們也使用微光激螢光系統，而兩系統主要差異在於後者的雷射光經由 100x 物鏡聚至直徑約 2  $\mu\text{m}$  的大小於樣品上，並由同一物鏡進行收光。



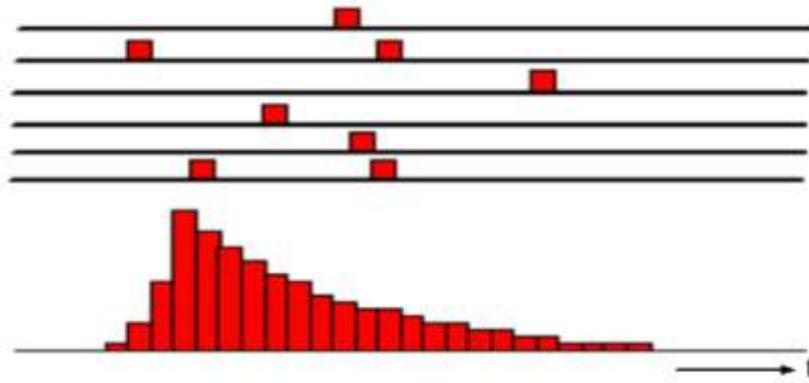
【圖 2-5】光激螢光光譜系統架設圖

## 2.3 時間解析光激螢光光譜

時間解析光譜為光激螢光光譜的進階應用，主要用途為偵測材料的載子生命期，藉由載子生命期我們可以分析材料中載子複合的程序、真實及  $k$  空間的分布情形，並進而辨別螢光的物理機制來源。實驗中我們是利用時間相關單光子計數系統(Time Correlated Single Photon Counting system, TCSPC)來量測時間解析光譜。其原理為使用脈衝雷射激發樣品，以單光子偵測器偵測特定能量光子的訊號，藉此量測脈衝激發至特定能量單光子出現的延遲時間。但單一激發周期通常只有少數光子，不足以描繪螢光衰減情形，於是便以 TCSPC 將特定時間內所有脈衝激發至放光的延遲時間加以統計，得到螢光光子出現的機率分布曲線，此曲線代表激發停止後螢光強度隨時間衰減的過程，即為時間解析光譜。以【圖 2-7】示意之。

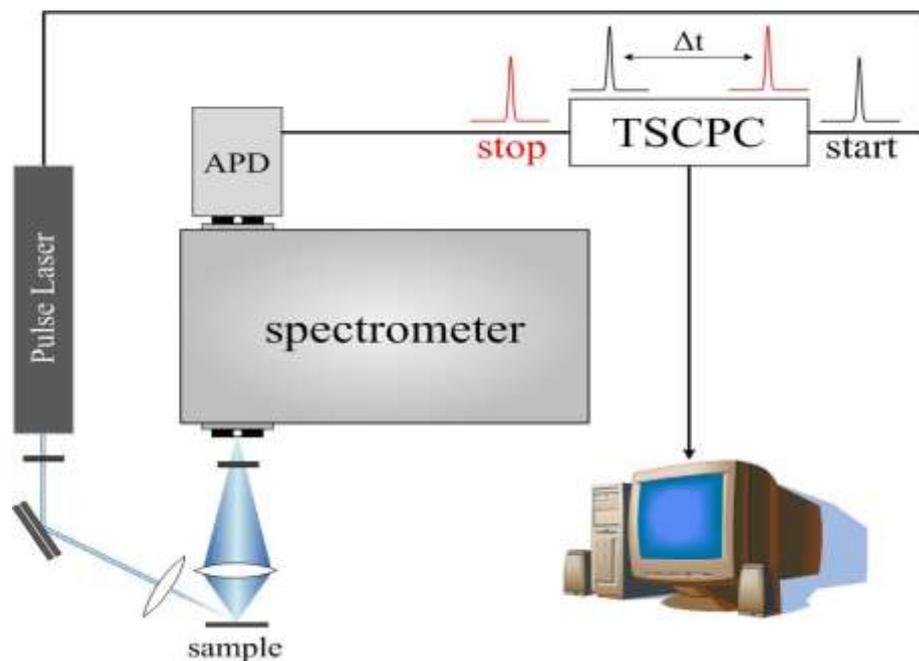


【圖 2-6】 時間解析光譜激發與放光示意圖[1]



【圖 2-7】 TCSPC 累積統計示意圖

【圖 2-8】為實驗中時間解析光譜系統設置圖。其基本架設大致與光激螢光系統相同，主要差異為雷射光源為脈衝雷射，實驗中所使用的是雷射波長為 355 nm 及 405 nm。此外由於系統解析能力受限於偵測器反應時間，為了提高系統的解析能力，選用雪崩式光電二極體(Avalanche Photodiode, APD)當偵測器。訊號由 APD 偵測再以 TCSPC 加以累計後透過電腦擷取訊號。



【圖 2-8】時間解析光譜系統架設圖

## 2.4 拉曼散射光譜

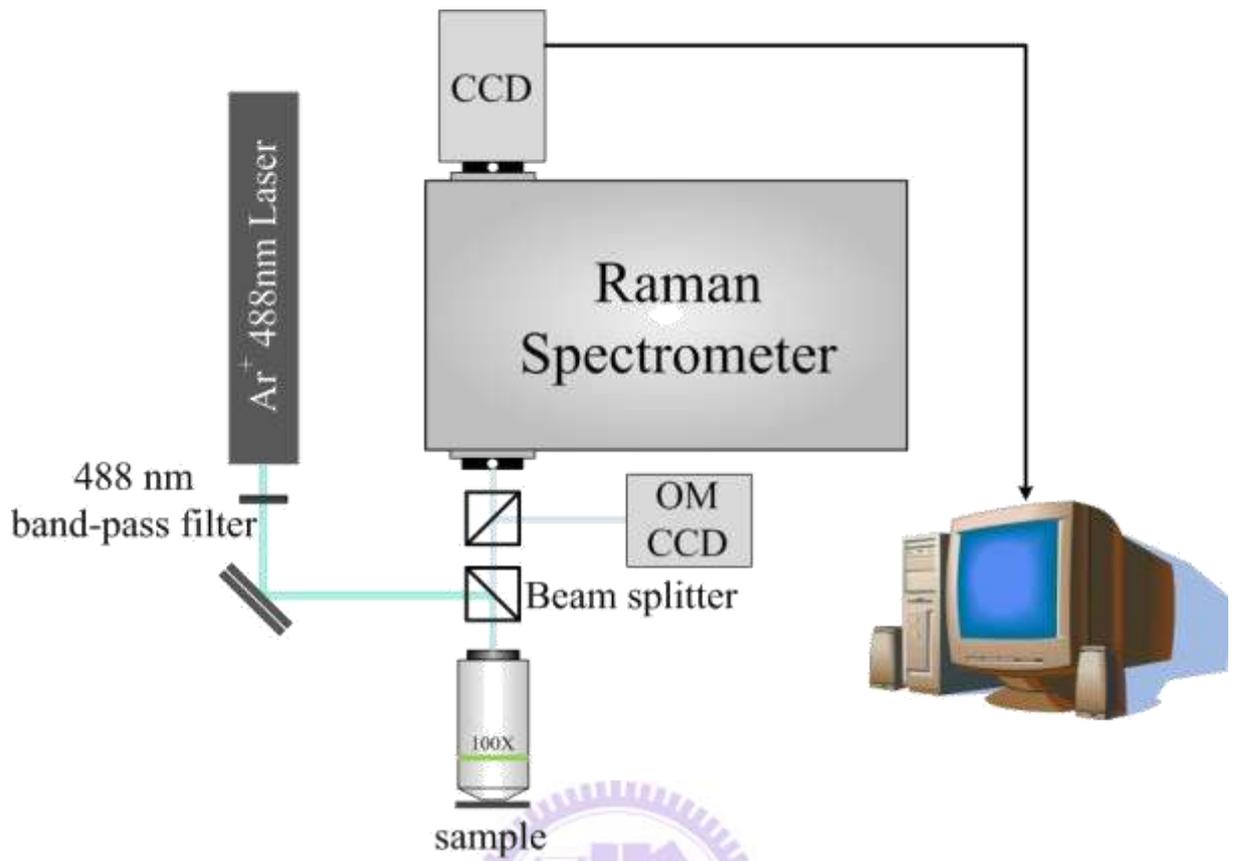
當激發光照射到物質上時會產生散射，而有散射光的產生，其散射光分為兩種：第一種是激發光與物質作彈性散射產生與原激發光相同波長的光，稱作瑞利(Rayleigh)散射。第二種為拉曼散射，其散射強度遠較瑞利散射弱，是因激發光與物質作非彈性散射產生與原激發光能量有差異的散射光，也就是拉曼散射光譜主要的量測目標。當入射光入射於物質時，晶格會因光子能量而產生震動或轉動，使入射光與晶格交換了一個晶格運動的能量量子，即所謂的聲子。拉曼散射過程皆遵守能量與動量守恆定律：

$$\omega_s = \omega_L \pm \omega_{ph} \quad (2-1)$$

$$K_s = K_L \pm q \quad (2-2)$$

其中 $\omega_s$ 及 $K_s$ 分別為入射光頻率及波向量， $\omega_L$ 及 $K_L$ 代表入射光， $\omega_{ph}$ 及 $q$ 代表散射中形成或消滅的聲子。換言之，拉曼散射受光子與聲子之間的交互作用影響，而呈現晶格層面上的資訊。本論文中主要是藉拉曼散射來觀察樣品的應變變化情形。

【圖2-8】為拉曼散射系統架設圖。激發光源選用氬離子( $Ar^+$ )雷射，其雷射波長為488 nm。經由光學顯微鏡系統，將雷射光透過物鏡聚焦至樣品上，由原路徑收集螢光後送至光譜儀分光，並透過 CCD 偵測其訊號。



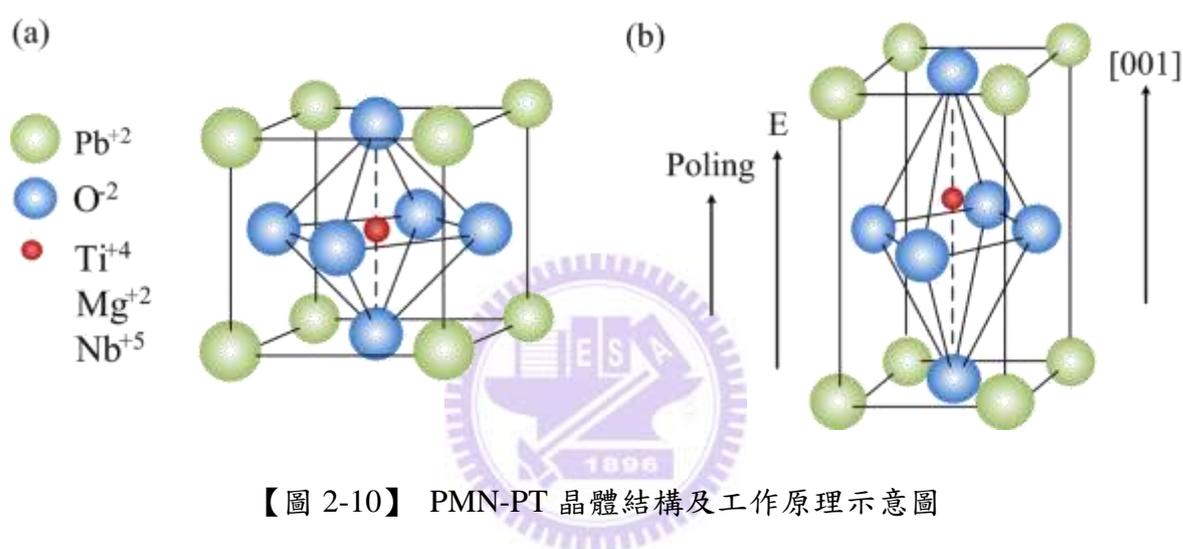
【圖 2-8】微拉曼光譜量測系統架設圖

## 2.5 PMN-PT 工作原理

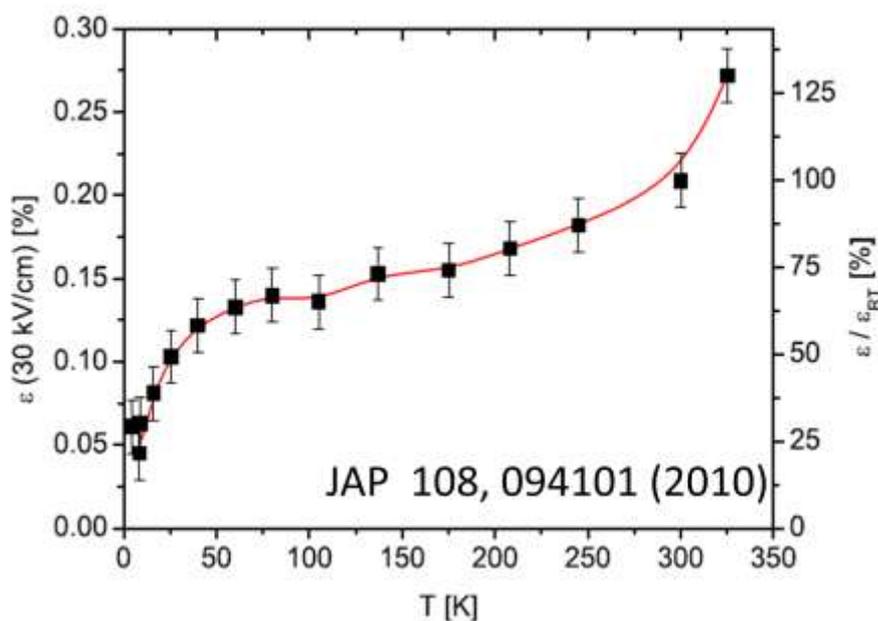
實驗中使用的壓電材料為(001)晶面的鈮鎂酸鉛晶體，以 PMN-0.28PT 表示，0.28 代表 PT 的比例，其化學式為  $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{0.72} - [PbTiO_3]_{0.28}$  為鈣鈦礦結構晶體，可以  $ABO_3$  表示，其中 A 為  $Pb^{+2}$ ，B 代表  $Ti^{+4}$ 、 $Mg^{+2}$  及  $Nb^{+5}$ ，其結構大致為面心立方，但在立方中心存在 B 離子。晶體在實際狀況下會有自極化產生，因其 B 離子稍微偏離立方正中央產生正負電荷的分離而產生電矩(electric dipole)，在無外加電場下此電矩方向呈現隨機分布。當足夠大的電場外加時，其晶體內電矩便會隨著電場方向排列，此過程稱為極化(poling)。實驗中我們將 PMN-PT 在極化狀態進行降溫，低溫時晶格被凍結於 B 離子稍微偏離立方正中央的狀態，使的無電場環境下晶體內部仍存在著同向的電矩，此時若外加和極化方向同向的電場時，B 離子會更加遠離立方中心，造成(001)晶面上的壓應變，反之外加和極化方向反向的電場，B 離子較接近立方中心，晶面上便產生張應變。【圖 2-10】為示意圖。在常溫下並無電場時並沒有極化產生，所以外加任何方向的電場均使 B 離子更加遠離立方中心，對應變化均為壓應變。

晶體應變量的大小可以藉由壓電常數  $d_{ij}$  及電場大小計算，在常溫下(001)PMN-0.28PT 的壓電常數  $d_{31}$ 、 $d_{32}$ 、 $d_{33}$  分別為  $-1000pC/N$ 、 $-1000pC/N$  及  $2000pC/N$ [6]，可藉由  $\epsilon = d \cdot E$  對應到 z 方向電場下 x、y、z 三維度應變量，

根據【圖 2-2b】PMN-PT 厚度，可得知在順向 320 V 跨壓下，x 方向形變量為  $-1 \times 10^{-3}$ 。另外由參數可以知道 PMN-PT 在(001)晶面時為雙軸向應變 (biaxial strain)，其中 z 方向形變量為 x、y 軸的兩倍。此外壓電常數會隨溫度的變化而變動，其變動情形可以由【圖 2-11】得到，由圖可知低溫下應變量僅為常溫下的 1/4。



【圖 2-10】 PMN-PT 晶體結構及工作原理示意圖



【圖 2-11】 同電場不同溫度下 PMN-PT 形變量大小比例[7]

## 2.6 模擬

本論文中模擬部分，使用的軟體為 COMSOL Multiphysics，其數值計算方法為有限元素法(finite element method, FEM)，用來求解材料應變及壓電場分布等資訊。模擬中先將樣品幾何結構建置好，並加以定義材料特性參數，本論文中材料設定分兩種：等向性材料及非等向性材料。非等向性材料各維度受應力會有不同的應變表現，以彈性常數描述之，其應力及應變的關係由纖鋅礦(Wurzite)結構的彈性張量表示[8]，其形式如下：

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}$$

其中  $C_{ij}$  為彈性常數， $\sigma$  和  $\varepsilon$  分別為正交(normal)應力和正交應變， $\tau$  和  $\gamma$  分別為剪(shear)應力和剪應變。等向性材料藉由楊氏係數(Young's modulus)及帕森比(Poisson's ratio)來描述，其應力及應變的關係形式[8]如下：

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{pmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}$$

其中  $E$  為楊氏係數， $\nu$  為帕森比。一開始將材料設定初始應力(initial stress)，

藉張量計算應力應變間影響至其收斂，便為初始應力下所產生的應變。

應變造成壓電場的計算部分，主要是透過求出的空間應變分布，以壓電張量(Piezoelectric tensor)及壓電應力常數(piezoelectric stress constant)計算 [8]，其形式如下：

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}$$

其中  $e_{ij}$  壓電應力常數， $P$  為極化率(polarization)，得到三個維度的極化。經由電磁學的定義  $\rho_b \equiv -\nabla \cdot \bar{P}$  計算求得空間中束縛電荷(bound charge)密度分布。再以空間中束縛電荷密度帶入帕森方程式(Poisson's equation)  $\nabla^2 V = -\rho/\varepsilon_r \varepsilon_0$  即可求  $V$ ，壓電場  $E = -\nabla V$ ，藉此求出應變分布造成的各維度壓電場大小。

## 第三章 結果與討論

本章節主要分為兩部分，第一部分主要是針對奈米線的基本光學特性進行探討，首先以改變激發功率及時間解析光譜確認樣品中壓電場存在情形並利用模擬探討其成因，接著以不同能量的時間解析光譜、變溫光激螢光及時間解析光譜探討發光效率與侷限態的關係。第二部分則針對奈米線在外加應力下的形變進行探討，並整理出外加應力與能隙變化的關係。

### 3.1 氮化銦鎵/氮化鎵奈米線基本光學特性

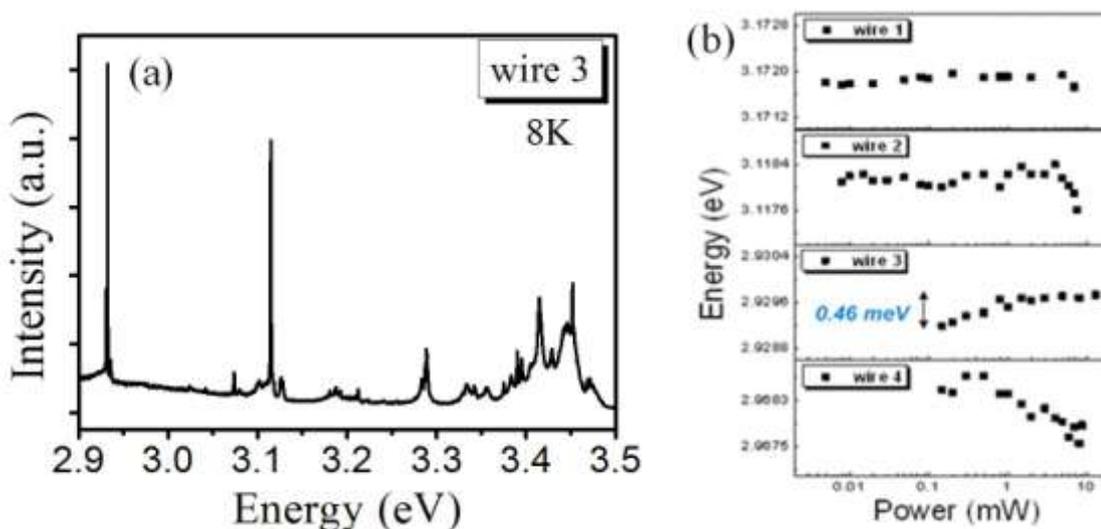
#### A. 應力導致的壓電場 (QCSE)

##### 3.1.1 變功率之光激螢光光譜

【圖 3-1(a)】為低溫下(8 K)單一奈米線的微光激螢光光譜，由圖中可觀測到除了 3.45 eV 附近的氮化鎵訊號外，更可觀測到介於 2.9-3.4 eV 間的激子訊號 (excitonic emission)，其半高寬約在 500  $\mu\text{eV}$ ，經由譜線我們可發現奈米線中的確存在著類量子點的結構。為了探討氮化銦鎵/氮化鎵是否存在應力所產生的內建電場，下面將先利用變功率之光激螢光探討載子屏蔽效應(carrier screening effect)。

【圖 3-1(b)】為四組奈米線的激子訊號峰值對雷射激發功率的關係圖。由圖中可觀察到 wire 1 和 wire 2 在激發功率提高過程中並無任何變化量。

wire 3 則在激發功率提高兩個數量級的過程中有些許藍移(0.46 meV)，而 wire 4 則有些許的紅移現象存在。



【圖 3-1】 (a)單一奈米線 PL 譜圖 (b)譜線峰值能量隨激發功率變化情況

一般有壓電場存在的異質結構中，內建壓電場會使能帶傾斜，除了複合能量降低外，更因電子電洞波函數分離，使得發光效率降低。此時雷射激發的電子電洞對，逐漸在量子井兩側累積，產生一反向於壓電場的電場，而減緩了原本的內建電場，並使複合能量隨激發功率的增加而藍移，此現象稱之為載子屏蔽效應(carriers screening effect)。透過【圖 3-1(b)】，我們發現單一奈米線在變激發功率的結果中，並沒有觀察到載子屏蔽效應造成的普遍性譜線藍移現象，因此我們推斷奈米線中沒有因為應力而產生的壓電場。

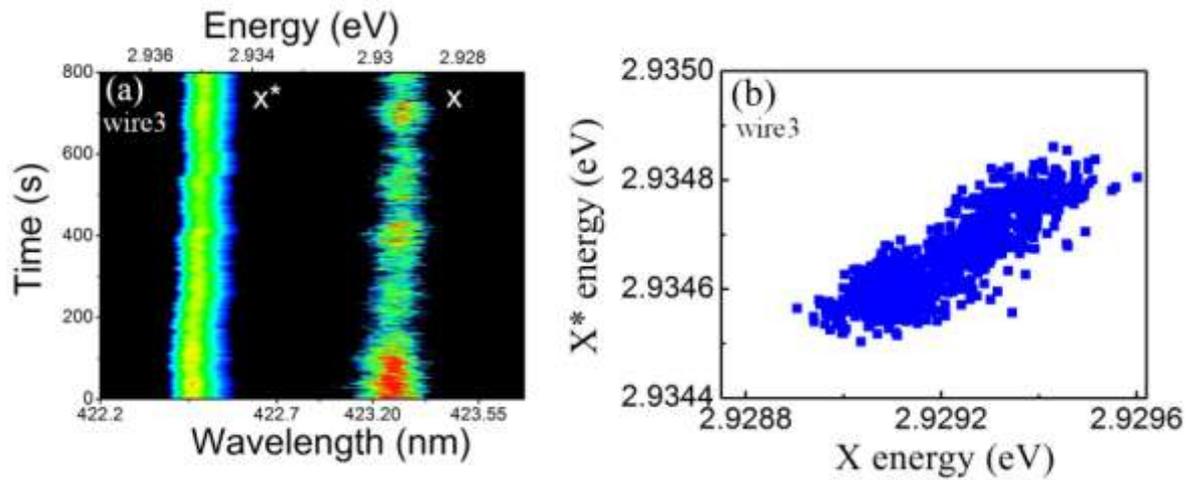
但是綜合上述四根奈米線的結果，我們發現到譜峰隨激發功率的增加，

呈現三種不同的位移方式。這隨機位移的方式主要是由於電荷被陷阱在量子盤周圍的缺陷態上，而產生的隨機擾動局部電場(randomly fluctuating local electric fields)所致。隨著激發功率的上升，產生的載子可能會屏蔽、增加或抵消原本環境電荷所產生的電場，而導致譜峰隨激發功率有不同的位移情況。

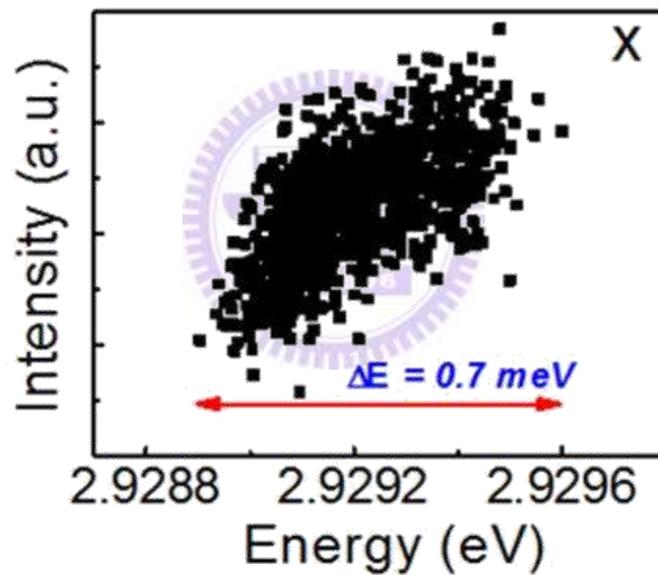
為了進一步驗證上述的情況，我們觀察譜線隨時間變化的情況，如【圖 3-2(a)】所示。由【圖 3-2(a)】，我們發現譜線隨時間有明顯的來回抖動，而這便是局部電場受到載子的陷阱與釋放呈現的擾動狀況。此外我們更可利用此抖動情況判斷激子訊號是否來自於同一根奈米線，如訊號來自於同一根奈米線，其抖動會有相關性。如【圖 3-2(b)】所示，wire 3 的 X 與 X\* 其譜峰能量有一正相關，說明了他們來自於同一根奈米線。

進一步分析 wire 3 中的 X 隨時間抖動的情況，並整理出激發強度與能量的關係圖，可發現強度隨著能量的增加而增加，如【圖 3-3】所示。經由觀察我們發現到，局部電場的方向與譜峰隨激發能量的增加而藍移一樣。此外其譜峰能量隨時間的改變量約在 0.7 meV 以下，而這與改變功率所產生的藍移量 0.46 meV 接近。透過上述的結果，我們發現氮化鎵/氮化銦鎵奈米線，存在著環境電荷所產生的電場而非應力所導致的壓電場。

為了更進一步確認奈米線中是否存在應力所導致的壓電場，我們將透過時間解析光譜來分析奈米線中的載子生命期。



【圖 3-2】 (a)X 及 X\* 譜線隨時間抖動情況 (b) X 及 X\* 訊號相關性

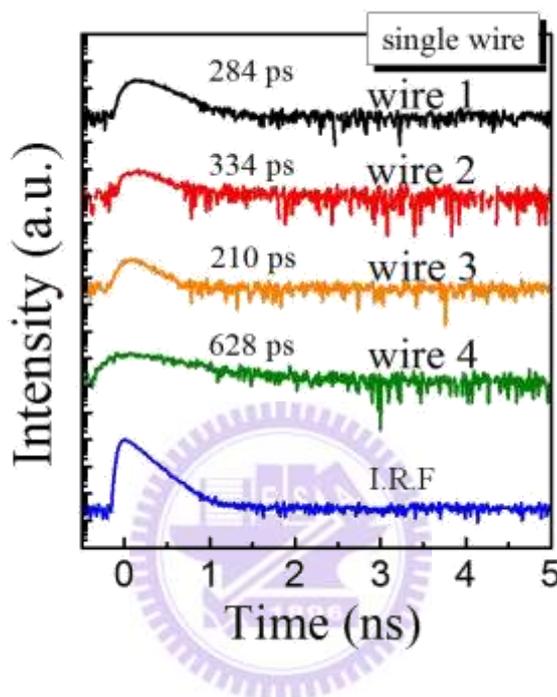


【圖 3-3】 Spectral diffusion 下訊號強度和能量關係圖

### 3.1.2 時間解析光譜

【圖 3-4】為單一奈米線中激子訊號的時間解析光譜。透過分析其載子生命期相當短，分布於 210 至 630 ps。一般因應力產生的壓電場，會使得載

子生命期因電子電洞波函數的分離，而長達數個或幾十個奈秒 (ns)，因此從單根奈米線的載子生命期，我們可推斷奈米線中並無應力產生的壓電場。



【圖 3-4】單一奈米線的時間解析光譜及系統解析

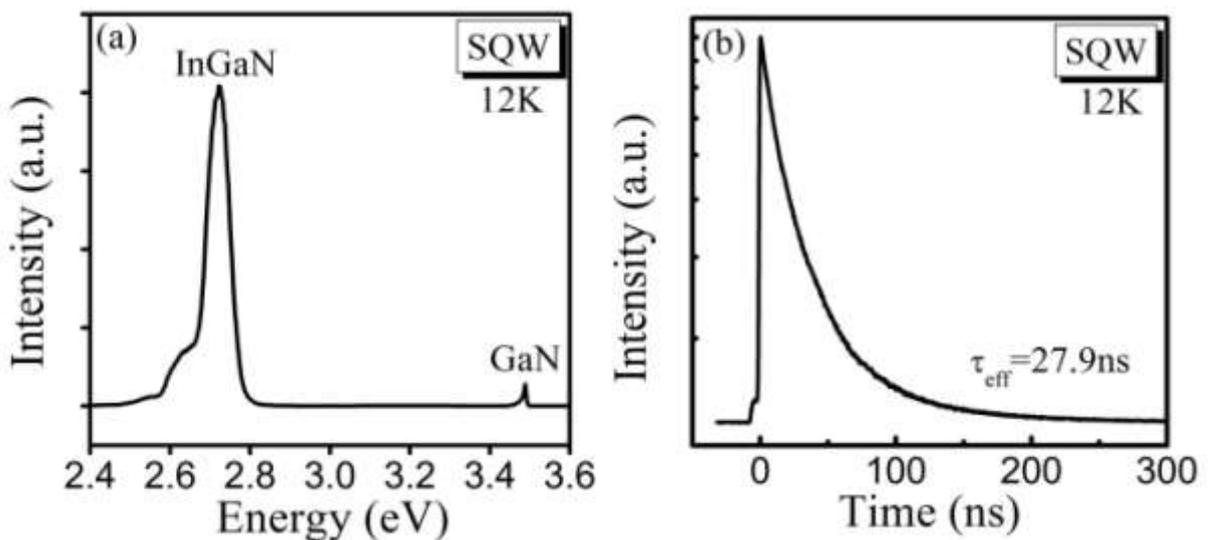
為了進一步分析載子生命期與內建壓電場的關係，我們將比較 ensemble 奈米線與氮化銦鎵單層量子井 (single quantum well) 的載子生命期，並針對其結果做一整理。

【圖 3-5(a)】為氮化銦鎵單層量子井的 PL 譜線，其發光位置在 2.72 eV，而其對應的載子生命期長達 27.9 ns，如【圖 3-5(b)】所示。接著我們針對 ensemble 的奈米線進行分析，其 PL 如【圖 3-6(a)】所示。除了氮化鎵的訊號外，我們可觀察到位於 3.22 eV 的氮化鎵相關訊號 (Y<sub>7</sub>)[9]，以及分布範

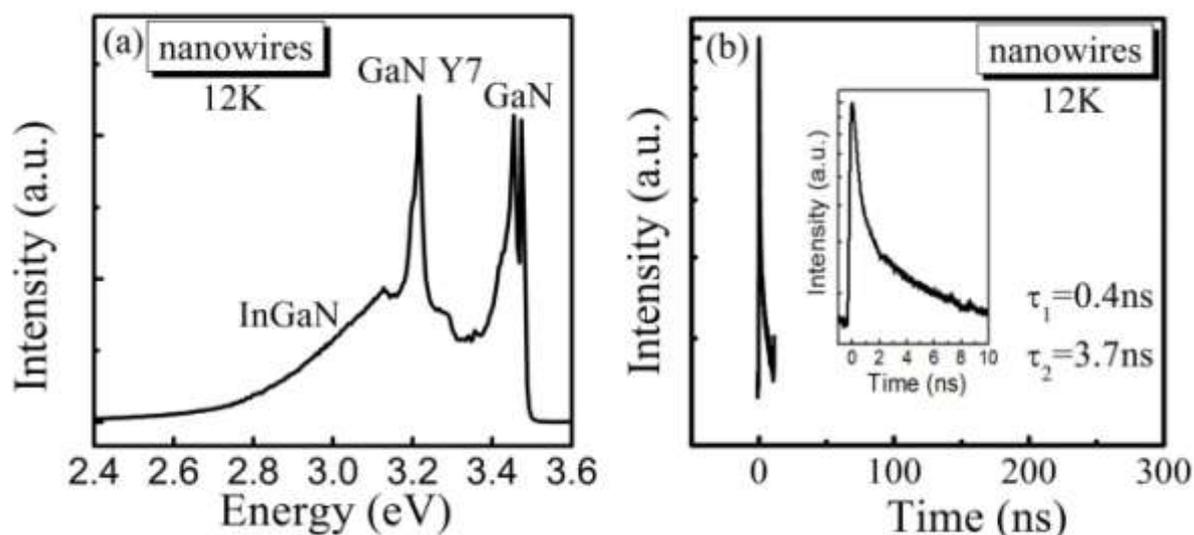
圍較廣的氮化銦鎵訊號。透過分析發現 ensemble 的奈米線其載子生命期與先前所測量的單根奈米線生命期相當接近，約在 0.4 ns。

經由載子生命期的比較，氮化銦鎵量子盤埋置氮化鎵奈米線的載子生命期明顯短於氮化銦鎵量子井。證明此結構並無應力產生的壓電場，致使電子電洞波函數分離而增加了載子複合時間。透過變功率之光激螢光光譜及時間解析光譜的結果，我們歸納出奈米線樣品並沒有因為應力而產生的壓電場。

近年來的研究指出由於奈米線的一維結構，應力可透過其表面進行釋放，而導致內建壓電場被抑制。為了確認應力釋放的原因，下面將藉由模擬觀察奈米線的一維結構是否能有效釋放應力。



【圖 3-5】單一量子井 (a)低溫 PL 譜圖 (b) TRPL 譜圖

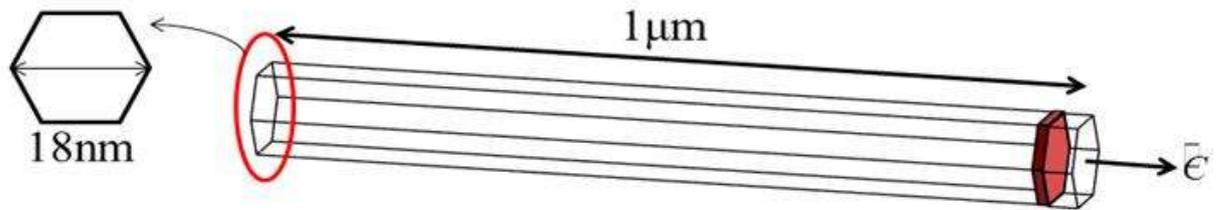


【圖 3-6】ensemble 奈米線 (a)低溫 PL 譜圖(b) TRPL 譜圖

### 3.1.3 奈米線應力及壓電場分布模擬設置及結果

此節將對奈米線結構進行模擬，以了解一維奈米線結構對應變釋放的形式及程度，並進而計算壓電場的大小。

【圖 3-7】為模擬結構的設置圖，依樣品結構設置長  $1\ \mu\text{m}$ ，線徑  $18\ \text{nm}$  的氮化鎵奈米線(圖中黑框線區域)，並在距六角柱頂端  $5\ \text{nm}$  處埋入  $2\ \text{nm}$  厚的氮化銦鎵層(圖中紅色區域)。此外將纖鋅礦結構的  $c$  軸設定沿  $z$  軸方向。材料間晶格常數的差異以初始應變設定。奈米線依材料特性設定為非等向性材料，由彈性係數  $C_{ij}$  表示，壓電場的大小藉由壓電應力常數  $e_{ij}$  計算。氮化銦鎵則由氮化銦及氮化銦參數依銦組成進行線性內插，詳細參數設定於表 3.1-1 表示。



【圖 3-7】 氮化銦鎵/氮化鎵奈米線模擬結構示意圖

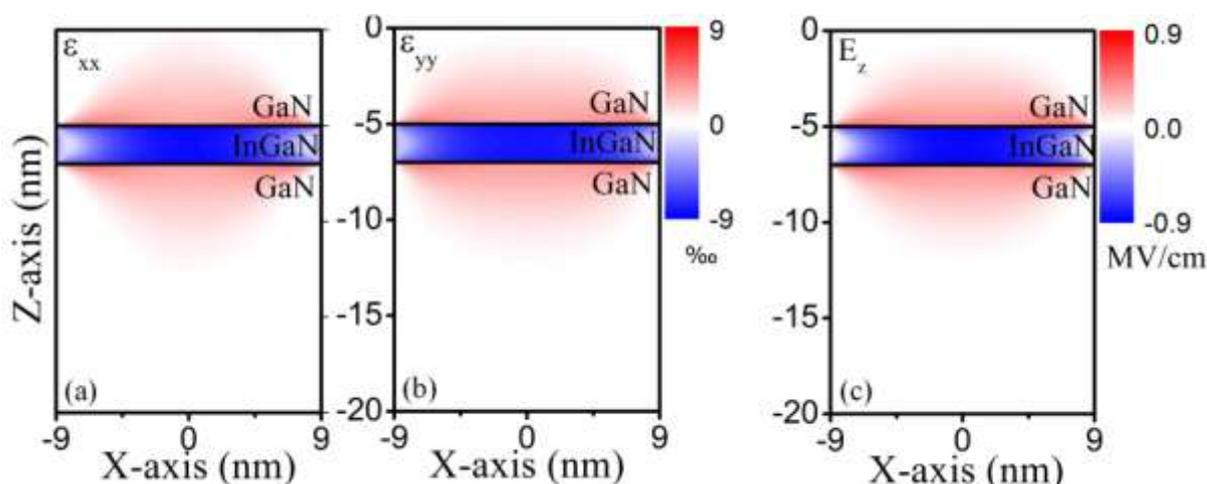
表 3-1 模擬參數及參考出處

Parameter	GaN	InN	Reference
$a_{lc}(\text{\AA})$	3.189	3.545	[10]
$C_{11}(\text{GPa})$	367	223	[11]
$C_{12}(\text{GPa})$	135	115	[11]
$C_{13}(\text{GPa})$	103	92	[11]
$C_{33}(\text{GPa})$	405	224	[11]
$C_{44}(\text{GPa})$	95	48	[11]
$e_{31}(\text{C/m}^2)$	-0.31	-0.55	[12]
$e_{33}(\text{C/m}^2)$	0.56	0.95	[12]
$e_{15}(\text{C/m}^2)$	0.19	0.26	[12]

【圖 3-8(a)】及【圖 3-8(b)】為沿著奈米線切面在異質結構區域中的應變分布結果。透過模擬我們發現到應變僅在結構邊緣處有較明顯的釋放，而其中心處的應變幾乎無法有效釋放，約等於氮化銦鎵與氮化鎵的初始晶格不匹配程度( $\sim 0.01$ )。

透過計算我們可求得內建壓電場的分布，如【圖 3-8(c)】所示。由於結構邊緣處的應變幾已釋放，故我們可觀察到邊緣處的壓電場被有效抑制。

反之中心處的壓電場則因應變無法釋放而高達 0.9 MV/cm。

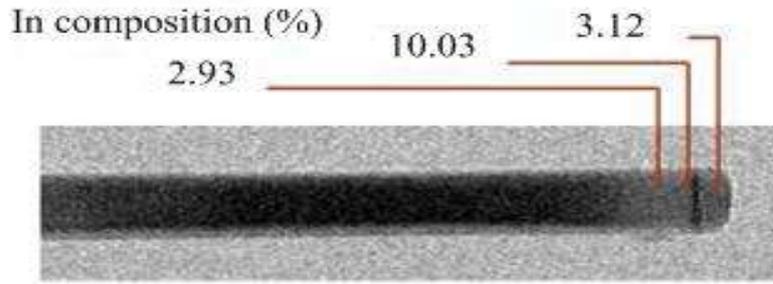


【圖 3-8】(a) x 方向 (b) y 方向應變分布圖 (c) z 方向壓電場分布圖

經由模擬的結果，可發現到一維的奈米線結構，除奈米線邊緣外，並無法有效釋放應變。但透過實驗的觀察，氮化銦鎵量子盤埋入至氮化鎵奈米線時，其應力導致的壓電場卻幾乎被抑制。於是乎我們認為有其他因素致使上述結構可有效釋放應變。

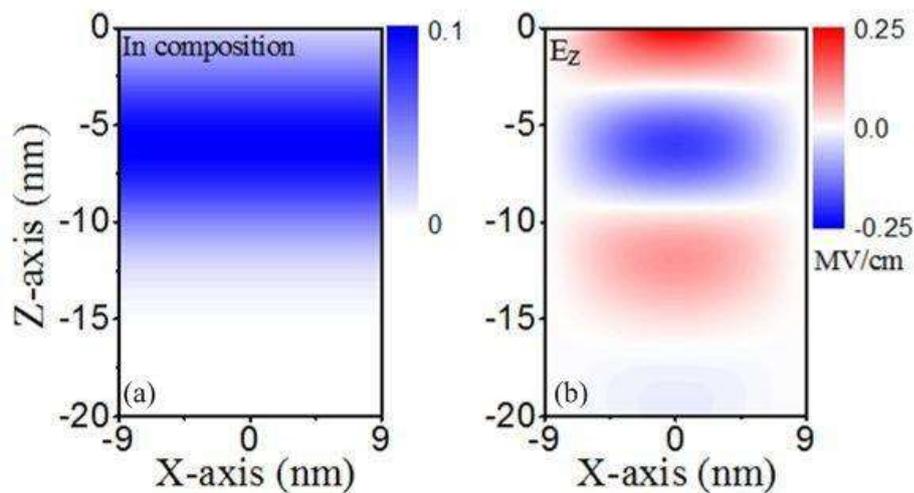
首先在本樣品中存在介面擴散(interdiffusion)效應的影響，使得奈米線中 In 並非僅存在於 InGaN 層中，而會擴散到上下 GaN 層中，這點可以由掃描穿透式電子顯微鏡-X 光能譜儀(STEM-EDX) 於奈米線中觀察到，如

【圖 3-9】所示。



【圖 3-9】奈米線銦組成分布

藉由此圖我們假設銦組成在奈米線端點呈現高斯分布並估計其半高寬為 7 nm，並觀察其模擬結果如【圖 3-10】所示。模擬結果顯示藉由介面擴散效應的影響可將壓電場降低至 0.25 MV/cm 以下。



【圖 3-10】(a)奈米線端點銦組成分布設定 (b) z 方向壓電場分布圖

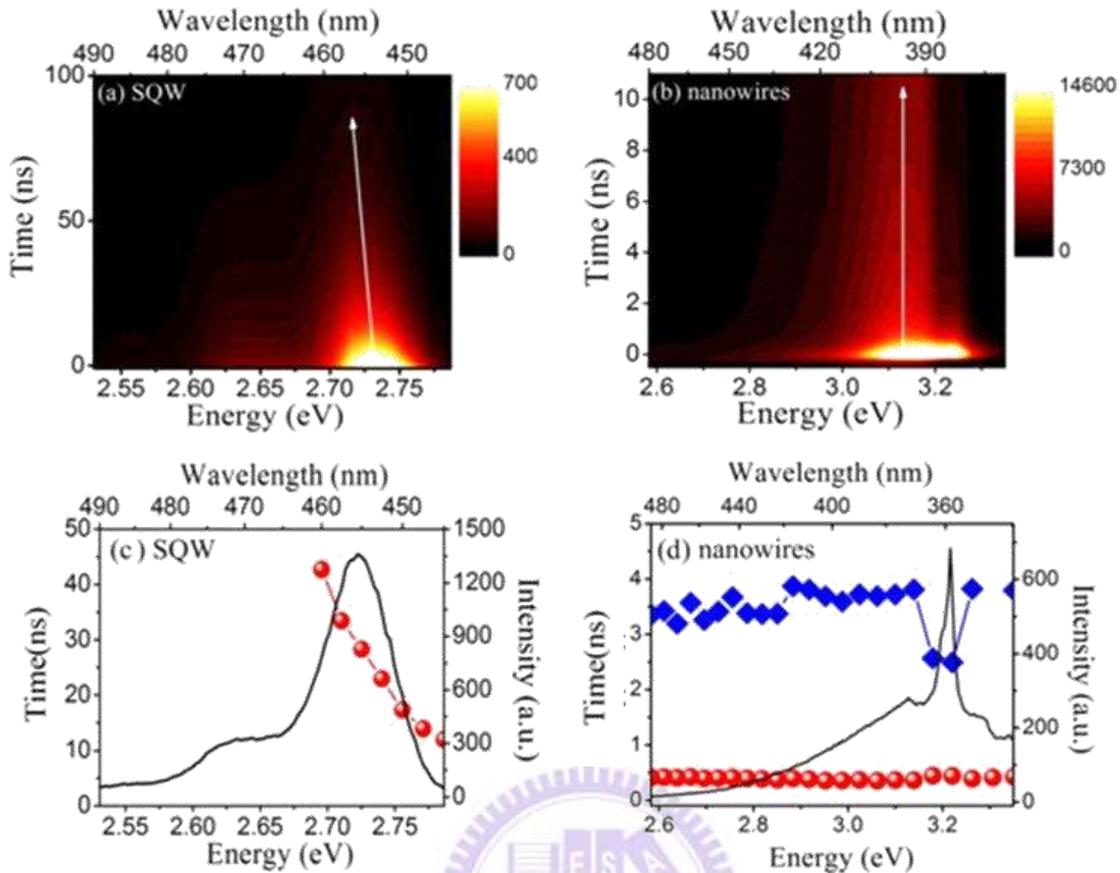
另外應變釋放還可藉由成長過程中產生的缺陷，如差排缺陷(dislocation)來釋放應變。【圖 3-6(a)】中，我們觀察到氮化鎵的缺陷訊號 ( $Y_7$ )[3]，而此訊號被認定與差排缺陷相關，於是在此我們也認為奈米線有部分是透過差排等缺陷而釋放其內部應變，進而抑制了內建壓電場。在討論完奈米線中的壓電場效應後，接下來將繼續討論另一個與氮化銦鎵息息相關的議題：

侷限態與發光效率的關係。下面將透過時間解析與變溫螢光光譜分析單層量子井與奈米線中侷限態存在的情況。

## B. 侷限態效應

### 3.1.4 不同能量的時間解析光譜

為了了解侷限態在奈米線及量子井中存在的狀況，我們首先利用不同能量的時間解析光譜針對 ensemble 奈米線及單層量子井進行討論。【圖 3-11】為不同能量的時間解析光譜，並透過彙整以等高線圖(contour plot)表示的結果。其中橫軸為我們的螢光能量，縱軸由下往上則代表的時間的推演，以顏色亮暗代表訊號的強弱。如果將圖形縱切，將會得到不同能量下的訊號強度隨時間演化的情形，即為一般的時間解析光譜。透過橫切則可以得到某個時間點的螢光譜線。如果將圖形由上至下進行疊加，便會得到隨發光波長改變的螢光強度，即為一般以積分時間量測的光激螢光光譜。



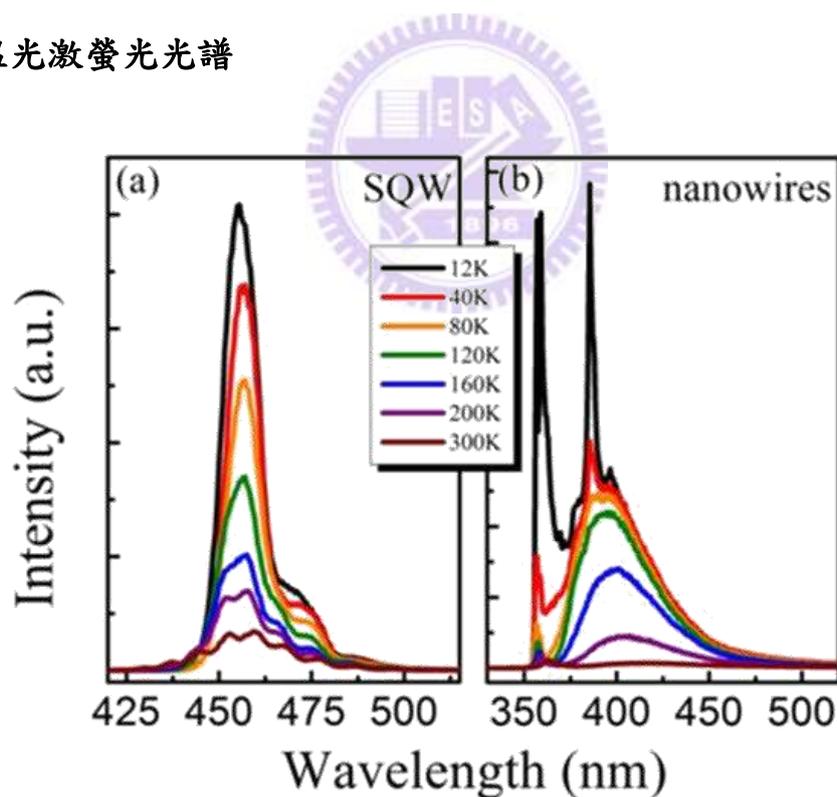
【圖 3-11】不同能量位置的 TRPL 及載子生命期 (a)(c)量子井樣品 (b)(d) ensemble 奈米線樣品

透過【圖 3-11(a)】、【圖 3-11(b)】我們可以觀察到，量子井的訊號峰值隨著時間的演化而逐漸往低能量移動，至於奈米線則不隨時間的演化而移動。進一步分析其載子生命期，如【圖 3-11(c)】、【圖 3-11(d)】所示，可以觀察到量子井中等效載子生命期隨著訊號能量的降低而變長，而奈米線則不隨訊號能量的變化而改變。

上述結果中，量子井的載子生命期隨著訊號能量的降低而變長，為一般半導體材料中載子侷限的典型發光形式[13]。由於氮化銦與氮化鎵晶格不匹配程度高達 11 %，更由於其不互溶程度相當高(miscibility gap)，使得氮

化銦鎵容易形成組成不均勻所導致的局部位能擾動(potential fluctuation)。因此當載子被激發後，會從位能較高的地方往位能較低的侷限態區域作遷移，故我們可觀察到隨著時間的演進，譜線有紅移的現象。這也使得高能量的生命期比低能量來的短，如【圖 3-11(c)】所示。但在奈米線的結構中，我們並未觀察到此現象，推測其侷限態的分布與量子井有所差別，下面將透過變溫螢光及時間解析光譜探討其載子複合機制，進而釐清侷限態在奈米線線中的分布情況。

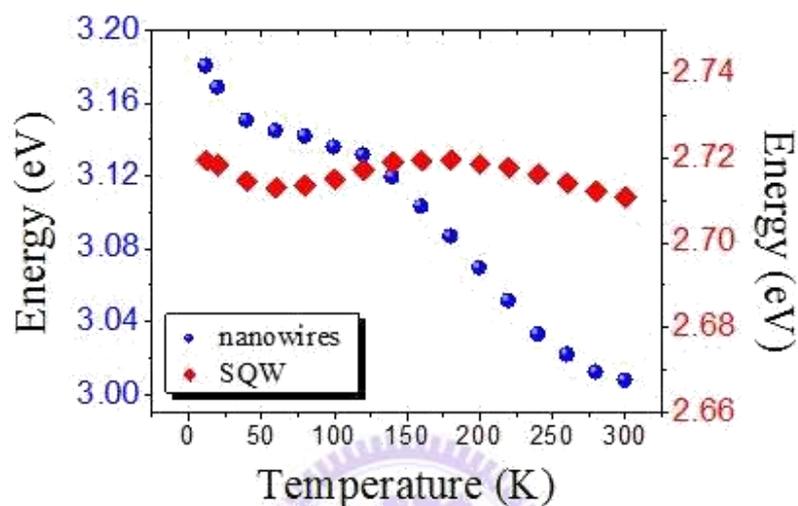
### 3.1.5 變溫光激螢光光譜



【圖 3-12】變溫光激螢光光譜 (a)量子井 (b) ensemble 奈米線

【圖3-12】為奈米線及量子井的變溫光激螢光光譜。此譜線可分兩部分

來觀察。首先兩樣品譜線隨著溫度的提高，量子井樣品的氮化銦鎵訊號峰值呈現S形的能量移動狀況，而奈米線樣品中並沒有顯著的S形能量移動情況，由【圖3-13】可以更清楚觀察到此現象。

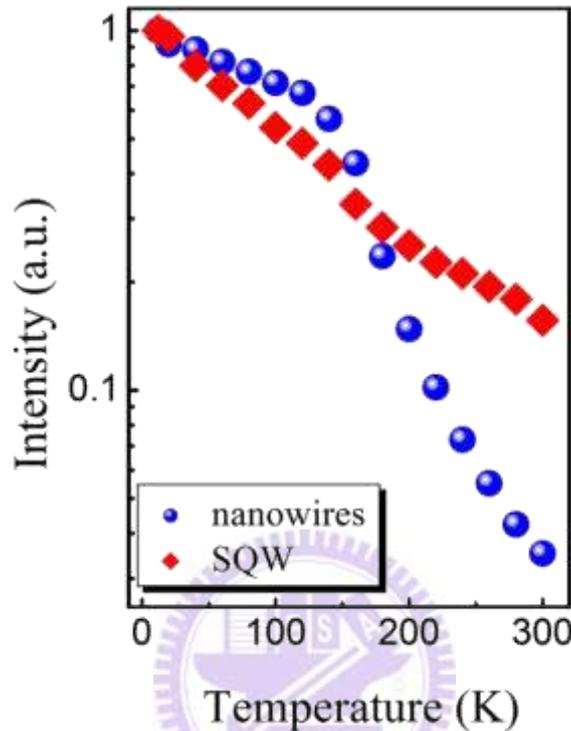


【圖 3-13】訊號峰值能量隨溫度變化情形

此光激螢光光譜峰值能量隨溫度上升呈現S形變化的現象，為半導體材料中載子侷限的典型行為，且在InGaN/GaN合金系統中發現並討論過[14]，這與我們在不同能量的時間解析光譜的觀察相互呼應。

另外也可以觀察到，量子井的訊號強度隨著溫度的增加而逐漸下降。反之奈米線的強度在低溫中，其強度沒有明顯的變化，但當溫度高於 120 K，其強度隨溫度的增加而下降的趨勢甚至比量子井來的明顯。我們可進一步從【圖3-14】中觀測到此結果。由此變化趨勢我們可以推測奈米線在低溫時的侷限效果較好，故其強度在此溫度區間並不受影響。但當溫度增加至120

K以上，載子獲得足夠的熱能以跳脫局限態的束縛，並透過非輻射複合中心複合，而使得其強度呈現劇烈的下降。



【圖 3-14】發光強度隨溫度變化情形 (a)量子井 (b) ensemble 奈米線

為了進一步驗證變溫過程中奈米線發光強度隨溫度的變化的原因，下面將透過變溫時間解析光譜量測，分析不同溫度下輻射複合(radiative lifetime)及非輻射複合(non-radiative lifetime)生命期的關係。

### 3.1.6 變溫時間解析光譜

藉由實驗量測獲得的載子生命期，同時受到輻射及非輻射複合項的影響錯誤! 找不到參照來源。，可以表示成下式

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_{rad}(T)} + \frac{1}{\tau_{nr}(T)} \quad (3-3)$$

其中  $T$  表示量測溫度， $\tau(T)$  為實驗中不同溫度下量測到的載子生命期， $\tau_{rad}(T)$  及  $\tau_{nr}(T)$  為輻射性及非輻射性載子生命期。我們通常假設在低溫時非輻射複合中心遭凍結，其載子生命期均由輻射複合生命期貢獻錯誤! 找不到參照來源。而隨著溫度的增加非輻射複合的影響將逐漸增加，其發光效率與輻射及非輻射複合的關係可表示成下式

$$\eta(T) = \frac{R_{rad}(T)}{R_{rad}(T) + R_{nr}(T)} \quad (3-4)$$

其中  $\eta(T)$  代表不同溫度點的發光效率， $R_{rad}(T)$  及  $R_{nr}(T)$  為輻射性及非輻射性複合速率，為複合生命期的倒數[15]，因此式 3-4 可以表式成下式

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + \tau_{rad}(T)/\tau_{nr}(T)} \quad (3-5)$$

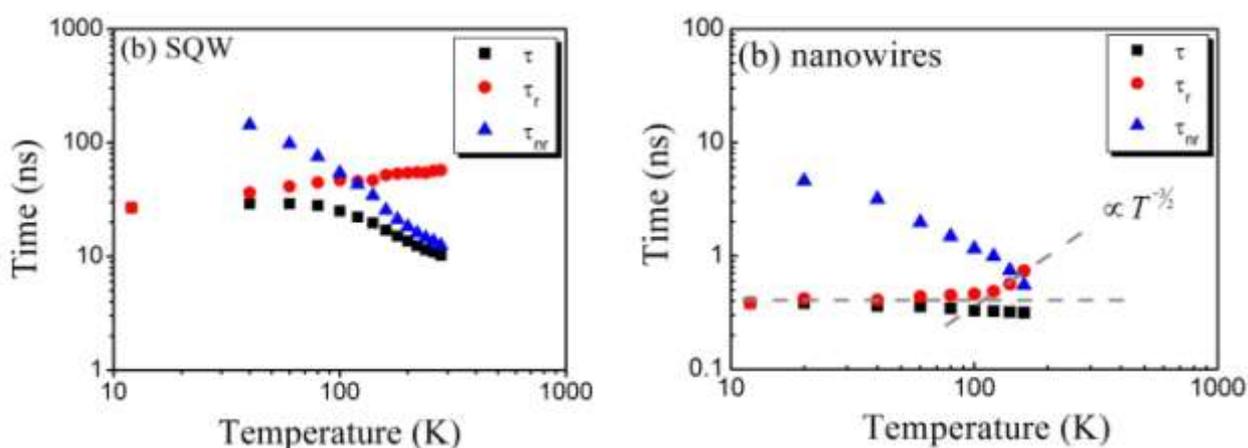
因此藉由發光效率隨溫度的變化，便可進一步求出  $\tau_{rad}(T)$  及  $\tau_{nr}(T)$ 。

【圖 3-15】為  $\tau(T)$ 、 $\tau_{rad}(T)$  及  $\tau_{nr}(T)$  隨溫度的變化。我們可以看到量子井中， $\tau_{rad}(T)$  隨著溫度的提高而變長，而奈米線中其  $\tau_{rad}(T)$  在 110 K 之前並不隨溫度而變化，當溫度高於 110 K 後便隨著  $T^{3/2}$  而增加。

依半導體理論得知， $\tau_{rad}(T)$  會正比於半導體態密度的維度，即  $\tau_{rad} \propto T^{d/2}$ ，其中  $d$  代表維度[16]。此態密度的維度也可以直接對應到材料中載子的自由度，在三維量子點的侷限中，其自由度為 0 故  $d = 0$ ，而在

塊材中載子有三個維度的自由度，故  $d = 3$ 。因此我們發現奈米線在低溫時受到一個三維的侷限效果，是故發光強度在低溫下並不隨溫度的增加而減少。當溫度高於 110 K 時，載子不受侷限態的影響而呈現塊材的複合情況。

此外由於奈米線尺度的關係，故其侷限態密度遠低於量子井的情況，致使奈米線侷限態的態密度呈現狄拉克函數的分布，而不會產生載子在侷限態間遷移的行為。因此我們發現到其譜峰並不會隨時間有一紅移現象，如【圖 3-11】所示



【圖 3-15】載子生命期隨溫度變化情形 (a)量子井樣品 (b) ensemble 奈米線樣品

另外由圖中得到的溫度轉折點在 110 K 左右，與上述變溫光激螢光光譜發光效率劇降的溫度點相同，這也證實了發光效率的下降是在侷限中心區域外的地方，由 110 K 以上時  $\tau_{rad}$  約略呈現正比於溫度  $3/2$  次方增加的現象，說明載子處於自由度維度較高的區域內，我們認為是在氮化鎵區域內，也是在 3.1-3 中推測差排等缺陷存在的區域，因此我們認為發光效率的下降確實是由於氮化鎵內差排等缺陷造成的非輻射複合中心造成。

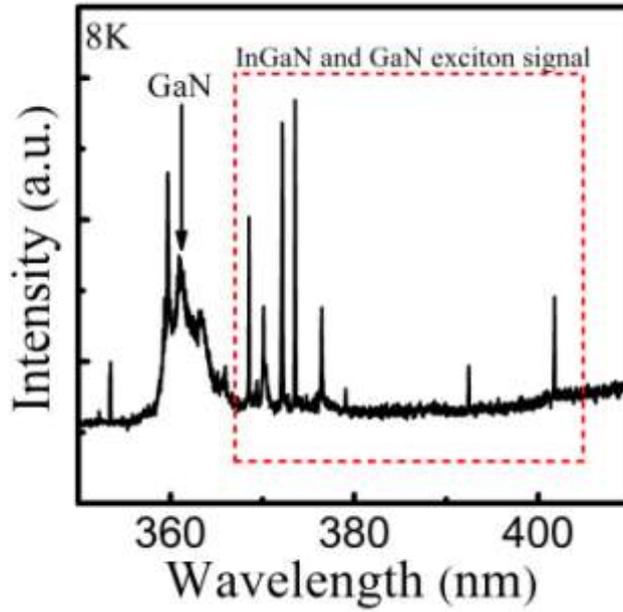
## 3.2 外加應力對奈米線應變分布及能帶結構影響

在一般氮化鎵或氮化銦鎵塊材系統中，當我們外加壓應力於 In-plane 時 (a、b-plane)，c-plane 會對應到一張應力，透過形變位能(deformation potential)的估算，其能隙會隨之增加，而使得發光能量增加。反之，外加一張應力可使能隙減少，使發光能量紅移。而近年來奈米線由於其獨特的一維結構，致使應力被有效釋放而引起眾多研究。本文在前面已針對此部分進行探討。接下來嘗試外加應力於奈米線中，企圖透過一維結構，調變其發光能量。下面將針對奈米線受到外加應力時，應力分布的情況做一討論，並整理出能隙隨外加應力的關係。



### 3.2.1 奈米線結構之應力調變

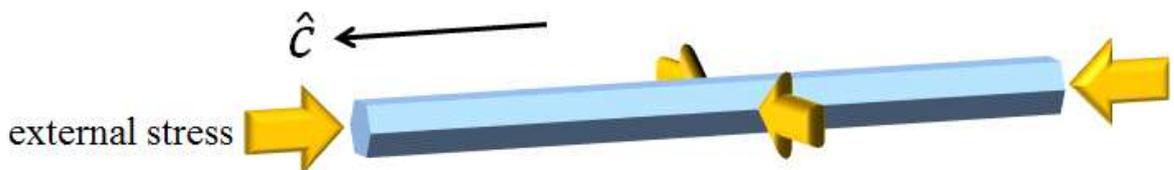
【圖 3-16】為低溫(8 K)下單一奈米線的微光激螢光光譜，可以觀察到位於 360 nm 的氮化鎵訊號，及分布於 365 至 420 nm 間的氮化鎵及氮化銦鎵的激子訊號。



【圖 3-16】低溫下單一奈米線  $\mu$ -PL 譜圖

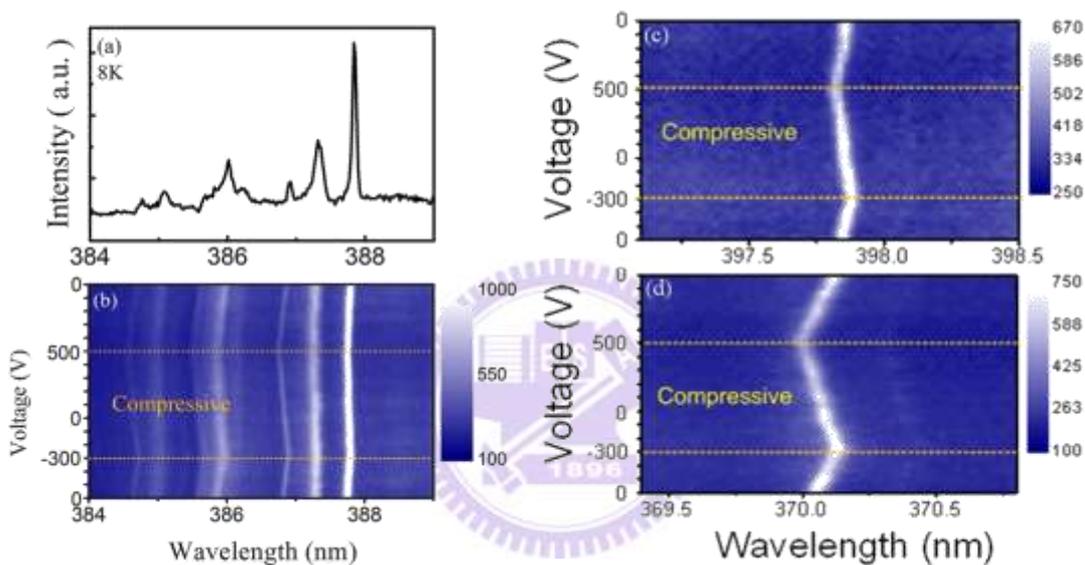
接著我們透過 PMN-PT 外加應力於奈米線的結構上，當外加偏壓與極化方向相同時會產生一壓應力(compressive)，反之則產生一張應力(tensile)。透過外加偏壓的大小，便可控制外加應力的程度。低溫下 -300 V 產生  $0.235 \times 10^{-3}$  的張應變量，500 V 時則產生  $0.390 \times 10^{-3}$  的壓應變量。

【圖 3-17】示意我們以 PMN-PT 對奈米線施加應力的軸向，為 wurtzite 結構的 c 軸(長軸)及 a、b 軸(短軸)其中一軸。



【圖 3-17】奈米線外加應力軸向示意圖

【圖 3-18(a)】為奈米線未加應力時的微光激螢光光譜，而【圖 3-18(b)】為奈米線在外加應力時激子譜線隨外加偏壓改變的等高線圖，首先可以觀察到相同奈米線的各激子訊號在外加應力時會有不同的能量位移情況。另外我們也觀察到激子訊號不論能量高低，當我們外加一壓應力時，激子均呈現藍移的情況，反之，當我們外加一張應力時，譜線隨之紅移。

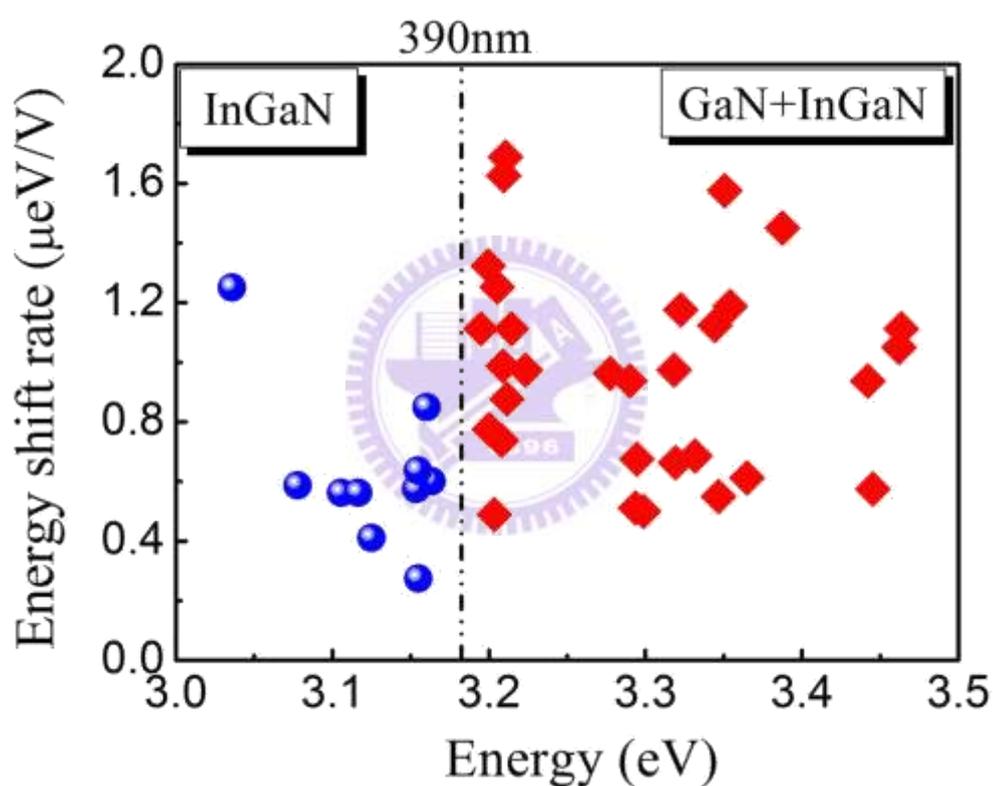


【圖 3-18】奈米線外加應力下譜線能量移動示意圖 (a)未加跨壓時 PL 譜圖 (b)(c)(d)外加跨壓時譜線移動等高線圖

透過多根奈米線的量測與統計，我們發現發光能量的確與能量位移量息息相關，如下【圖 3-19】所示。圖中我們以發光波長 390 nm 為界，分成兩部分。波長長於 390 nm 為氮化銦鎵的激子訊號，而波長短於 390 nm 為氮化鎵的激子訊號。波長的選擇主要是根據 ensemble 奈米線的螢光光譜，如圖所示。根據【圖 3-19】所示，氮化銦鎵隨外加應力的能量位移量約為

0.6  $\mu\text{eV/V}$ ，而氮化鎵的能量位移量則大於氮化銦鎵，分布範圍從 0.4-1.6  $\mu\text{eV/V}$ 。

透過上述的實驗結果，我們整理出兩個結果: (1)壓應力對應到譜線藍移  
(2)外加應力所產生的能量位移量與發光能量相關。為釐清上述結果，下面將利用模擬探討外加應力於奈米線時其應力分布，進而釐清其原因。



【圖 3-19】各激子訊號外加應力下對應的能量變化率

### 3.2.2 奈米線外加應力模擬設置與結果

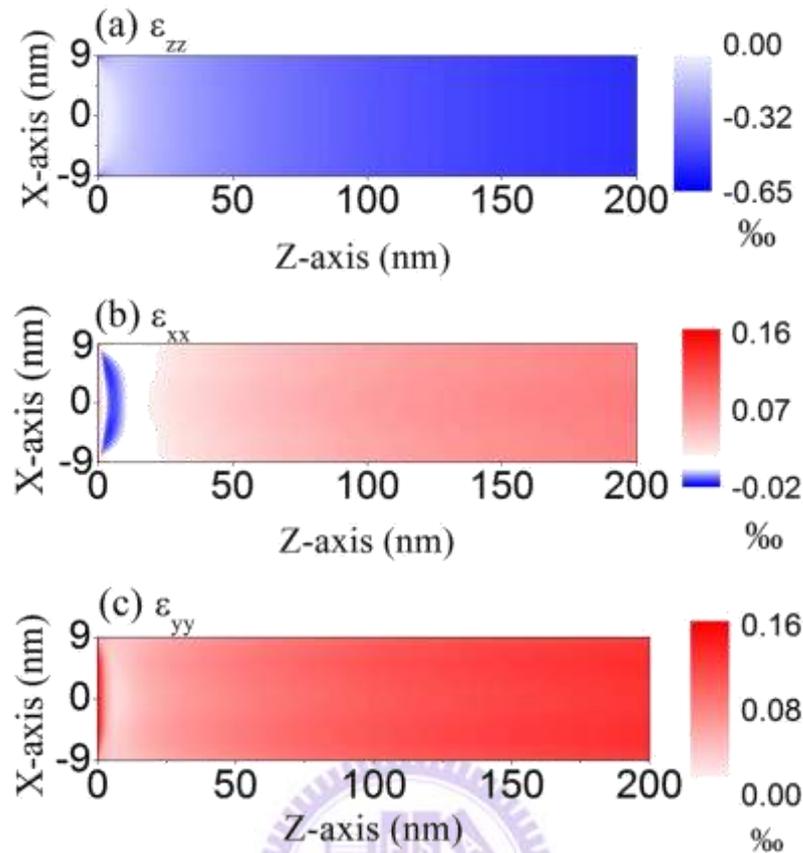
模擬的結構是將 3.1.3 節中的奈米線埋於 400 nm 瞬間膠(superglue)的中間處如【圖 2-3】所示意。瞬間膠底部藉由金屬電極與 PMN-PT 接觸，其金屬電極由 30 nm 的鈦與 100 nm 的銀所組成。材料設置除奈米線以外均為等向性材料，藉由楊氏係數及帕森比(Poisson ratio)來設定材料特性，其中 PMN-PT 在樣品中可將應力完全傳遞至金屬層，並以剛性結構近似之。其參數選用列於表 3-2。模擬中藉由使 PMN-PT 形變的方式，在奈米線的 z(c) 軸及 x 軸施加壓應力，來觀察奈米線三軸向應變分布情形

表 3-2 模擬參數及參考出處

Material	Young's modulus	Poisson's ratio	Reference
Superglue	<b>9GPa</b>	<b>0.31</b>	
Ti	<b>40GPa</b>	<b>0.36</b>	[17]
Ag	<b>83GPa</b>	<b>0.37</b>	[17]

我們首先釐清無異質結構奈米線在外加應力下所產生的應變分布情形。

【圖 3-20(a)】、【圖 3-20(b)】和【圖 3-20(c)】圖分別為奈米線沿 z 軸縱切面上，x、y、z 三個方向應變量  $\varepsilon_{xx}$ 、 $\varepsilon_{yy}$  及  $\varepsilon_{zz}$  分布。



【圖 3-20】奈米線中各軸向應變量分布 (a)z 軸向(b)x 軸向(c)y 軸向

圖中正負值分別代表張應變及壓應變。由【圖 3-20】可以觀察到同為外加壓應力的 x 及 z 軸上，其  $\varepsilon_{zz}$  為負(壓應變)，但  $\varepsilon_{xx}$  卻大於零而呈現張應變，至於  $\varepsilon_{yy}$  則是受到  $\varepsilon_{zz}$  及  $\varepsilon_{xx}$  的綜合影響而以張應變分布。從應變量的大小觀察，我們也發現到 z 方向的應變明顯比 x 或 y 方向大。此結果明確說明奈米線上外加應力的影響，會以長軸 z 方向主導。

在釐清奈米線結構受應力的影響情形後，下面將以實際結構(氮化銦鎵/氮化鎵異質結構)模擬各區域中受應力產生的應變及對應的能帶變化情形。上述的異質結構中，能帶主要會受到兩個因素所影響-應力所產生的壓電場

及應變造成的能隙改變量。下面將針對應變造成的改變量進行討論，因為應力導致的壓電場僅約改變 250 V/cm，其改變量遠小於能隙變化量，故在此不加以討論。

應變產生的能帶變化量可藉由形變位能(deformation potential)計算得到，wurtzite 結構的形變位能公式如下式 3-6 所示[17]:

$$\begin{aligned}\Delta E_C &= a_{cz}\varepsilon_{zz} + a_{ct}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\ \Delta E_V &= (D_1 + D_3)\varepsilon_{zz} + (D_2 + D_4)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})\end{aligned}\quad (3-6)$$

上式中  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$  為價帶變形位能參數， $a_{cz}$ 、 $a_{ct}$  為導帶變形位能參數，氮化銦鎵部分的參數以氮化鎵及氮化銦參數依銦含量線性內插，使用參數及出處列於下表 3-3

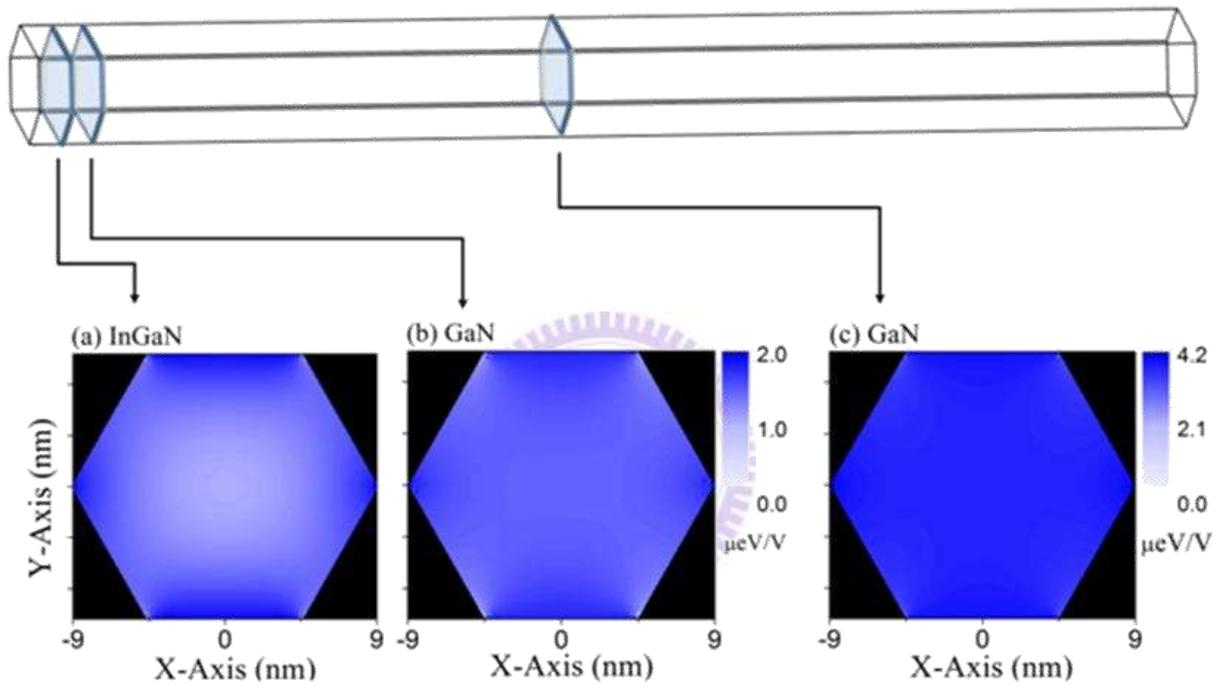
表 3-3 形變位能常數及其參考出處

Parameter	GaN	InN	Reference
$a_{cz}(\text{eV})$	-4.9	-3.5	[19]
$a_{ct}(\text{eV})$	-11.3	-3.5	[19]
$D_1(\text{eV})$	-3.7	-3.7	[19]
$D_2(\text{eV})$	4.5	4.5	[19]
$D_3(\text{eV})$	8.2	8.2	[19]
$D_4(\text{eV})$	-4.1	-4.1	[19]

能隙變化量依上式為  $\Delta E_g = \Delta E_c - \Delta E_v$ 。將表 3-3 參數帶入式中可以發現，其  $a_{cz} - (D_1 + D_3)$  及  $a_{ct} - (D_2 + D_4)$  相近且均小於 0，這代表任一維度的壓應變都會使  $\Delta E_g$  為正，因此能隙變化量就取決於各維度應變量的大小比例。奈米線

中受應力的影響以長軸為主，且應變量較 x、y 軸大上許多，因此奈米線中，長軸的應變將決定能隙變化方向(增加或減少)。

透過形變位能公式我們便可將奈米線中應力的分佈轉換成能隙改變量的分佈，【圖 3-21】是奈米線上不同位置中，所對應的能隙改變量分布情況。



【圖 3-21】奈米線各處能隙變化分布圖 距奈米線端點 (a) 6nm(b) 11nm(c) 500nm

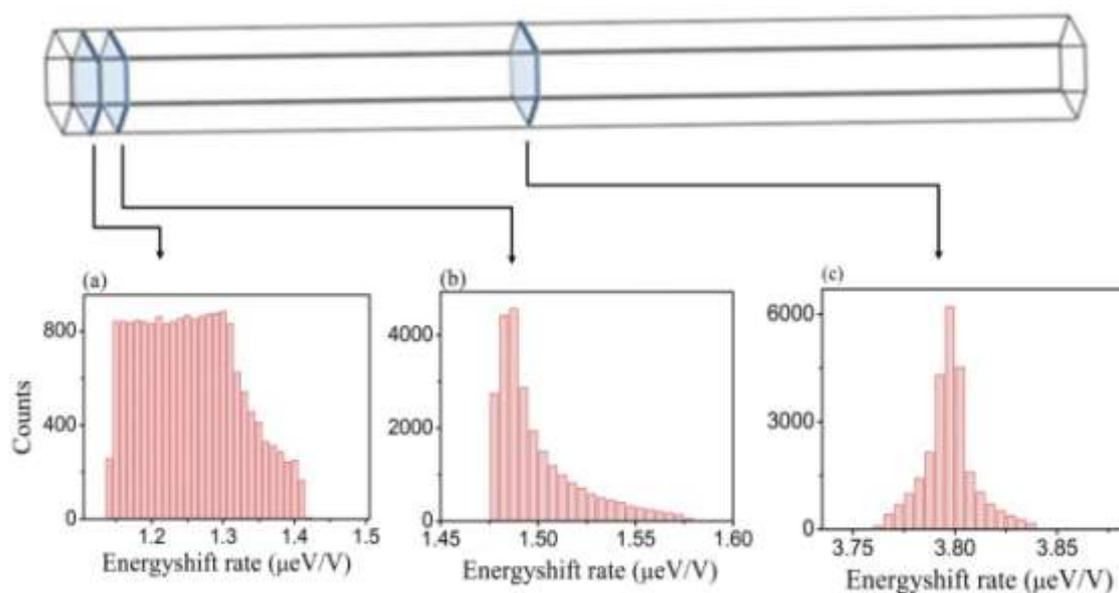
圖中正值表示該處受壓應力後能隙變大。顏色深淺則代表能隙變化量的大小。由模擬結果顯示奈米線各處受外加的壓應力後，均呈現能隙變大的情況，與我們在實驗中所觀察到的現象一致。另外圖中也可以觀察到氮化銦鎵【圖 3-21(a)】的能隙變化量較氮化鎵區域【圖 3-21(b)】、【圖 3-21(c)】小，但同為氮化鎵的部分也會因位於奈米線的不同位置，而有不同的能隙

變化量及分布。

### 3.2.3 實驗與模擬之比較

透過模擬我們可了解到外加應力對奈米線的影響，為了和實驗結果比較，下面將針對模擬的結果(能隙改變量的分佈)進一步量化。透過估算，我們發現氮化鎵和氮化銦鎵的波爾半徑(bohr radius)約 3 nm，均小於奈米線的半徑。因此我們發現奈米線在橫向中並沒有量子侷限效應(lateral confinement)，是故可以直接由能隙的變化量來對應譜線中能量的變化。

由 3.1 的章節中，我們發現載子被侷限於奈米線的侷限態中，但由於無法確認侷限態在空間中的分佈，我們將奈米線橫切面的能隙變化量【圖 3-21】以材料的波爾半徑圈選並進行移動平均，再將平均結果加以統計以量化能隙變化量的大小並進而與實驗結果比對，統計結果如【圖 3-22】所示



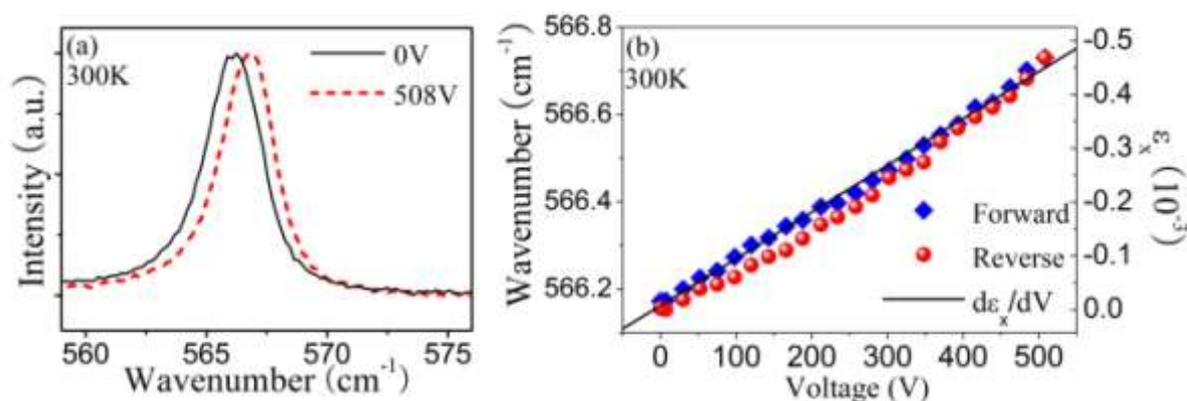
【圖 3-22】奈米線各處移動平均統計圖 距奈米線端點 (a)6 nm(b)11 nm(c)500 nm

由【圖 3-22(a)】中我們發現氮化銦鎵的能量位移量分布為  $1.25 \pm 0.3$   $\mu\text{eV}/\text{V}$  的範圍內。相對於氮化銦鎵，氮化鎵的能量位移量分佈則相對集中，但隨著在奈米線中的不同位置，其最大的能量位移量可高達  $3.85 \mu\text{eV}/\text{V}$ 。由於奈米線中除了邊緣的氮化銦鎵外幾乎為氮化鎵的部分，再加上無法得知氮化鎵的主要發光區域，故其分佈可近似為  $0 \sim 3.85 \mu\text{eV}/\text{V}$ 。透過分析我們發現氮化鎵能量位移的最大值約為氮化銦鎵的 3 倍 ( $3.85/1.25$ )。此結果與我們實驗所觀察的分布相當接近，也可解釋氮化銦鎵與氮化鎵受應變後的能量位移分布，主要是與奈米線中的發光位置息息相關。但由【圖 3-19】及【圖 3-22】中可以觀察到，實驗中訊號的能量位移率約模擬結果的 50%。在此我們認為是由 PMN-PT 的平整度、瞬間膠旋轉塗布的均勻度...等製程上的因素，造成應力在向上傳遞的過程中產生損失。為了確認應力損失的存在，下面將藉由拉曼光譜量測單層量子井所感受的應變量並進而與外加 PMN-PT 上的應變量比較，以佐證上述的猜測。

### 3.2.4 量子井結構之應力調變

量子井外加應力的方式與上述奈米線的情況一樣，唯一的差別僅在於在室溫下調變其外加應力。透過外加約 500 V 的偏壓於量子井的 a、b 軸上（產生壓應變），我們可發現氮化鎵的  $E_2$  模態藍移約  $0.56 \text{ cm}^{-1}$ ，如【圖 3-23(a)】所示。此結果也驗證外加偏壓所對應的應變方向與實驗結果一致。

透過外加電壓的連續變化，我們的確觀察到  $E_2$  模態隨電壓的增加而逐漸藍移，而其藍移量對應的應變如【圖 3-23(b)】所示。外加偏壓為 500 V 時其對應的壓應變量約  $0.45 \times 10^{-3}$ 。由 PMN-PT 的工作原理及特性，我們可得知 500 V 時其壓應變量約為  $1.58 \times 10^{-3}$  [20][21]。比較其結果，我們發現氮化鎵的應變量約為 PMN-PT 的 1/3.5，而這也證實了應力在 PMN-PT 和樣品間的傳遞會有損失。



【圖 3-23】量子井受應力下拉曼訊號位移狀況

## 第四章 結論

論文第一部分探討氮化鈮鎵量子盤埋入氮化鎵奈米線的光學特性。透過變功率光激螢光光譜及時間解析光譜，我們發現氮化鈮鎵/氮化鎵中，並無應力導致的內建電場存在，透過與模擬的結果比較，一維奈米線的結構並無法完全釋放應力，故推測一維奈米線主要是透過氮化鈮鎵/氮化鎵間的介面擴散效應及結構中的缺陷進行應力的釋放，缺陷部分的推測可與螢光光譜中觀測的氮化鎵訊號( $Y_7$ )做呼應。

另外透過變溫光激螢光及時間解析光譜的觀察，我們發現到奈米線中存在著少量且類量子點的三維侷限態中心。此三維侷限態中心，可在低溫時( $< 110\text{ K}$ )將載子侷限於侷限態內並進行輻射複合的動作。唯高溫時載子可藉由氮化鎵內的缺陷而進行非輻射複合的動作，進而導致發光強度的下降。

第二部分主要是藉由壓電材料(PMN-PT)外加應力於氮化鈮鎵/氮化鎵中，進而調變其發光能量。我們發現奈米線承受應力時，主要以長軸為主導，故譜線受壓應力而呈現藍移的狀態，便是長軸受壓應變而使能隙變寬所致。另外能隙變化量隨著位於奈米線不同的位置而有所差距，主要是奈米線承受外來應力時，其應變量分佈所導致的結果。而應變量在奈米線中心到端點間呈現遞減的狀態，是故氮化鎵受外加應力的能量位移量約為氮化鈮鎵的三倍，並具有更大的分佈範圍。

## 参考文献

- [1] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 pp. L382-L385 (1997).
- [2] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 40 (1998).
- [3] Hung-Ying Chen, Hon-Way Lin, Chang-Hong Shen, and Shangjr Gwo, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243105 (2006).
- [4] Y. Kawakami, S. Suzuki, A. Kaneta, M. Funato, A. Kikuchi and K. Kishino, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163124 (2006).
- [5] Michael Wahl and Rainer Erdmann, *Laser Focus World, Supplement: Optoelectronics World*, July 2000, p.S15-p.S18 (2000)
- [6] K.K. Rajan, M. Shanthi, W.S. Chang, J. Jin, L.C. Lim, *Sensors and Actuators A* **133** (2007) 110-116.
- [7] A. Herklotz, J. D. Plumhof, A. Rastelli, O. G. Schmidt, L. Schultz, K. Dörr, *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010)
- [8] M. Feneberg and K. Thonke, *J. Phys: Condens Matter* **19**, 403201 (2007).
- [9] M. A. Reshchikov, D. Huang, F. Yun, P. Visconti, L. He, H. Morkoç, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, R. J. Molnar, S. S. Park, and K. Y. Lee, *J. Appl. Phys.* **94**, 5623 (2003).
- [10] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [11] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff and L. F. Eastman, *J. Phys: Condens Matter* **14**, 3399 (2002).
- [12] M. Feneberg and K. Thonke, *J. Phys: Condens Matter* **19**, 403201 (2007).
- [13] M.N. Berberan-Santos et al. *Chemical Physics*. 315, 171-182 (2005).
- [14] Y. H. Cho, G. H. Gainer, and A. J. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **73**, No. 10 (1998).
- [15] S. F. Chichibu et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 2051 (2001).

- [16]H. T. Granhn, Introduction to semiconductor physics (World Scientific, Singapore; London, 1999), p.130-p.148 (1999)
- [17]COMSOL Multiphysics Materials/Coefficients Library
- [18]N. A. Shapiro, H. Feick, W. Hong, M. Cich, R. Armitage, and E. R. Weber, J. Appl. Phys. **94**, 4520 (2003).
- [19]I. Vurgaftman, and J. R. Meyer , J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).
- [20]V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and O. K. Semchinova, J. Appl. Phys. **82**, 5097 (1997).
- [21]J.M. Wagnera and F. Bechstedt, Appl. Phys. Lett. **77**, 346 (2000).

