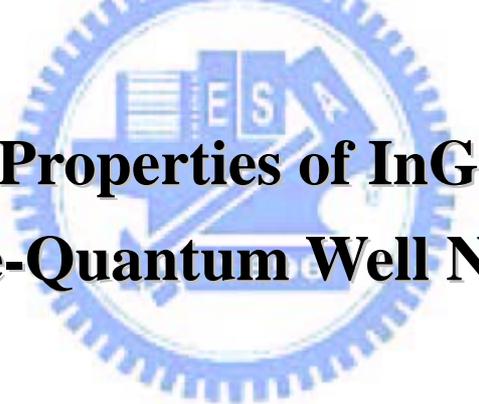


國立交通大學  
光電工程研究所

碩士論文

氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井奈米柱  
光學特性之研究



**Optical Properties of InGaN/GaN  
Multiple-Quantum Well Nanorods**

研究生：歐陽妙佳

指導教授：王興宗教授

中華民國九十三年六月

## 摘要

在本論文中，我們利用光激發螢光(PL)、螢光激發光(PLE)、顯微光激螢光( $\mu$ -PL)等光譜技術，來分析含有氮化銦鎵/氮化鎵(InGaN/GaN)多重量子井(Multiple-Quantum Well, MQW)結構奈米柱(nanorods)的光學特性。

由光譜量測可以得知，奈米柱相對於一般塊材(bulk)，會有 114 meV 的藍移(blue shift)，這是由於蝕刻成奈米柱後，材料內部會有部分的應力被釋放，導致減少了約 0.45MV/cm 的壓電場，使原本受壓電影響而傾斜的能帶變的平緩些，進而使躍遷的能量產生藍移的現象。此外，我們更發現奈米柱能夠有效的提升 17 倍的發光強度，這是由於蝕刻成奈米柱後，增加了能夠出光面積與活性層體積的比例，提高光的抽出效率；以及壓電被減小後，增加了電子與電洞再結合的機率，使光強度變強。此外，藉由化學性濕蝕刻的表面處理方式，改善了奈米柱中由乾蝕刻所帶來的傷害，降低輻射性再結合的速度，使發光強度再增加 18%。

## Abstract

In this thesis, we employed the photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE) and micro-photoluminescence ( $\mu$ -PL) techniques to investigate the optical properties of InGaN/GaN multiple-quantum well (MQW) nanorods fabricated by inductively coupled plasma (ICP) etching.

The emission peak of the nanorods showed a blue-shift of 114meV compared with the MQW bulk film, and the blue-shift could be the combined effects of reduction of piezoelectric field due to partial strain relief and quantum confinement. The amount of the piezoelectric field reduced in our nanorods can be estimated to be around 0.45MV/cm. This value describe part of piezoelectric field in the InGaN/GaN MQW is only partially relieved in nanorods. Taking into account the difference in effective emission area between the InGaN/GaN MQW nanorods and the bulk, the PL intensity density in the InGaN/GaN MQW nanorods was enhanced by a factor of about 17 times compared with that of the bulk. The enhancement is maybe due to the better overlap of electron and hole wave functions with a reduced piezoelectric field, and increasing of radiative recombination rate. In addition, the light scattering off the etched sidewalls and thinner Mg-doped GaN layer after dry etching are also the effects of increasing the PL intensity density of the InGaN/GaN MQW nanorods.

## 致謝

碩士生涯即將劃下句點，回想過去兩年多來的日子，真是點滴在心頭。在這裡，我要感謝許多人，在需要幫忙的時刻給予我協助與鼓勵，讓我能夠順利的完成碩士論文，畢業時的成果與喜悅，我要和大家分享。

首先，我要由衷地感謝指導教授王興宗老師的悉心指導，在他的啟發與殷切指導下，讓我學習到研究應有的態度以及方法，讓我獲益不少；郭浩中老師在我實驗遇到困難時，給予我意見使我能夠順利完成研究；而賴利弘、余長治、朱振甫、林佳峰、張連璧博士則在實驗上提供我寶貴的意見；在道鴻學長、亞銜老大與峻瑋學長的指導下，不僅讓我對光學量測系統有更進一步的認識，並且在於數據的處理與分析上給予我相當大的幫助；泓文學長在於樣品的製成上給予幫忙與協助；學妹敏瑛協助我順利完成實驗；感謝睿彥、忻宏、芳儀、鴻儒、詒安、小朱等學長姐在實驗上的熱情幫忙；志強、偉倫、俊毅、永龍與威佑等碩二的同學，因為你們讓我的碩士生活更加的多采多姿；還有其他碩一的學弟妹們，謝謝你們的幫忙。

最後，我要感謝我的父母與妹妹，因為你們的支持，讓我能夠順利完成學業，謝謝你們！

# 章節目錄

中文摘要

英文摘要

致謝

章節目錄

圖目錄

## 第一章 序論

- 
- 1-1 - 族半導體之應用 1
  - 1-2 半導體奈米材料的特性 1
  - 1-3 低維度 - 族氮化物半導體之研究 3
  - 1-4 研究動機 5

## 第二章 奈米柱的製作

- 2-1 簡介 6
- 2-2 感應耦合式電漿蝕刻 8
  - 2-2.1 電漿的形成 8
  - 2-2.2 電漿蝕刻的優點 9
  - 2-2.3 實驗儀器設備與蝕刻參數 10
- 2-3 感應耦合式電漿蝕刻奈米柱 13

2-3.1 直接蝕刻	13
2-3.2 利用鍍奈米光罩	16
<b>第三章 光學量測原理與儀器架構</b>	
3-1 光激發螢光光譜	18
3-1.1 光激發螢光原理	18
3-1.2 光激發螢光量測系統架構	22
3-2 螢光激發光譜	23
3-2.1 螢光激發光原理	23
3-2.2 螢光激發光量測系統架構	24
3-3 共焦顯微影像與顯微光激發螢光光譜	25
3-3.1 共焦顯微鏡的發展	25
3-3.2 共焦掃描之原理	26
3-3.3 共焦顯微影像與顯微光激發螢光光譜實驗系統架構	29
<b>第四章 氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井奈米柱之光學特性</b>	
4-1 氮化鎵材料特性	33
4-1.1 應變的產生	33
4-1.2 壓電效應	36
4-1.3 史托克位移	41
4-2 直接蝕刻的奈米柱	43

4-2.1 共焦顯微影像與顯微光激螢光譜	44
4-2.2 螢光激發光譜	47
4-2.3 隨激發光功率變化的顯微光激螢光譜	49
4-2.4 結論	52
4-3 利用奈米鎳光罩蝕刻的奈米柱	52
4-3.1 光激螢光譜	52
4-3.2 螢光激發光譜	54
4-3.3 表面處理	55
4-3.4 結論	59
第五章 結論與未來展望	
5-1 結論	61
5-2 未來展望	62
參考文獻	63



## 圖目錄

圖 1-1：維度與態密度之關係	2
圖 1-2：電流與輸出光強度之關係	5
圖 2-1：奈米線的掃描式電子顯微影像	6
圖 2-2：奈米柱的掃描式電子顯微影像	7
圖 2-3：奈米柱的原子力掃描影像	7
圖 2-4：感應耦合式電漿蝕刻系統示意圖	10
圖 2-5：線狀錯位的 TEM 與 SEM 影像	13
圖 2-6：奈米柱形成的過程	14
圖 2-7：樣品(a)結構圖與蝕刻流程	15
圖 2-8：奈米柱的 SEM 與 TEM 影像	15
圖 2-9：樣品(b)結構圖與蝕刻流程	17
圖 2-10：奈米柱的 SEM 與 TEM 影像	17
圖 3-1：光激發螢光系統示意圖	22
圖 3-2：螢光激發光系統示意圖	24
圖 3-3：共焦顯微鏡的原理	26
圖 3-4：對軸上點狀物所形成的像強度分佈	28
圖 3-5：掃描式近場光學顯微鏡實驗系統架構示意圖	30
圖 3-6：共焦顯微鏡與顯微光譜量測實驗架構	32

圖 4-1：應變的產生	34
圖 4-2：氮化銦鎵晶格常數與銦含量之關係圖	35
圖 4-3：應變與能帶結構之關係圖	36
圖 4-4：能帶結構隨壓電場變化之情形	38
圖4-5：銦含量與能隙的關係圖	39
圖 4-6：波峰位置與激發功率之關係圖	40
圖 4-7：自發性與壓電性極化場之方向圖	41
圖 4-8：壓電場與銦含量之關係圖	42
圖 4-9：史托克位移與銦含量之關係圖	42
圖 4-10：史托克位移與發光能量之關係圖	43
圖 4-11：共焦顯微影像與光譜量測	44
圖 4-12：奈米柱與塊材的顯微光激螢光譜	45
圖 4-13：應變與能帶變化之關係	46
圖 4-14：樣品(a)的螢光激發光譜	48
圖 4-15：光激螢光譜與螢光激發光譜	48
圖 4-16：隨激發光功率密度變化的顯微光激螢光譜	49
圖 4-17：單位面積發光強度與隨激發光功率密度的變化	50
圖 4-18：電子與電洞波函數的分佈圖	52
圖 4-19：奈米柱與塊材的光激螢光譜	53

圖 4-20 : 對單位面積發光強度做圖的光激螢光譜	54
圖 4-21 : 樣品(b)的螢光激發光譜	54
圖 4-22 : 光激螢光譜與螢光激發光譜	55
圖 4-23 : 蝕刻對光強度的影響	57
圖 4-24 : 不同蝕刻時間的光激螢光譜	58
圖 4-25 : 積分光強度隨溫度的關係	59



# 第一章

## 序論

### 1-1 - 族半導體之應用

近年來， $\text{III-V}$  族氮化物半導體的光電特性引起廣泛的研究與注意，因為  $\text{III-V}$  族氮化物半導體是屬於寬能隙的材料，其發光波長可從藍綠到紫外光的範圍，使得  $\text{III-V}$  族半導體產業更致力於藍光發光元件的研究，達到紅、藍、綠三基本色彩光源之齊備。 $\text{III-V}$  族半導體所製作出的發光元件可應用範圍有：高亮度藍/綠發光二極體 (Light Emitting Diodes, LED)、白光燈、全彩顯示器、或是在光學資料儲存技術的應用上，因為光學繞射極限的限制[1-2]，光學系統中可辨識出之記錄點的大小正比於波長，因此下一代高密度 DVD(Digital Versatile Disc)所用的藍光雷射讀取頭，將有助於提升資料儲存的密度。

### 1-2 半導體奈米材料的特性

半導體奈米材料依照其維度 (dimension) 與態密度關係不同 [3]，大致上分為：二維薄膜與量子井 (quantum well) 結構、一維奈米材料與零維量子點 (quantum dot)，如圖 1-1 所示。舉例來說，為何稱「一維」奈米材料？因為該材料在空間的三個維度中，有一個維

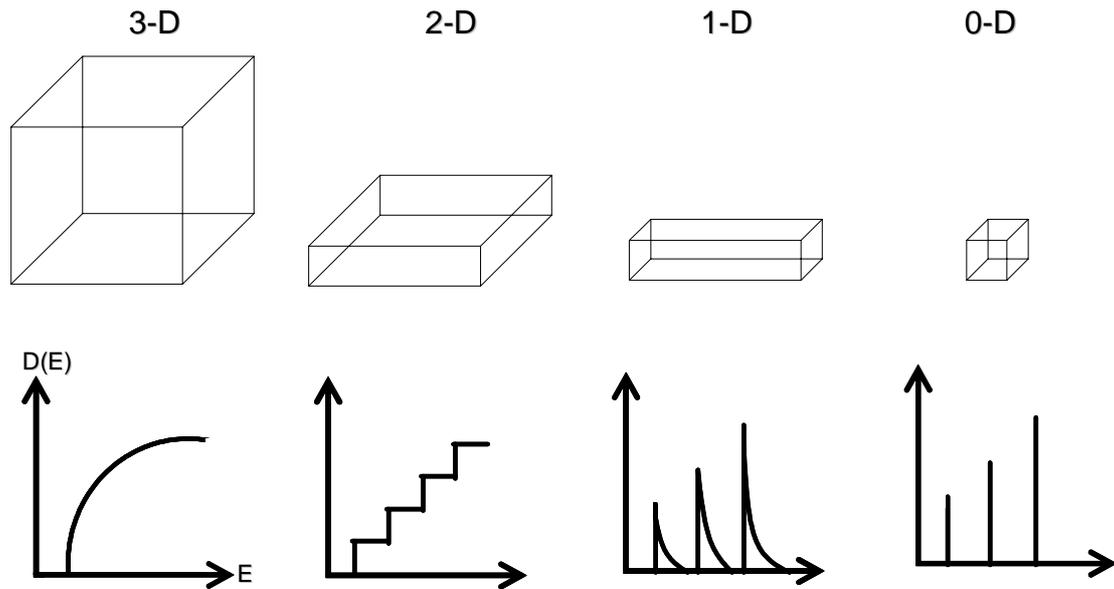


圖 1-1：維度與態密度之關係

度的長度並不一定局限於奈米尺度。同理，零維奈米材料代表其三維都受限於奈米大小。而二維奈米材料代表材料的三維尺度之中，有一維（也就是厚度）必須局限於奈米大小。因此，奈米材料就是至少一個維度是屬於奈米大小的材料。

半導體奈米材料與傳統的半導體材料有非常大的差異，有許多的特性都是因為尺度縮小所衍生出來的，比較常被討論的，就是表面積效應（Surface Effect）與量子侷限（quantum confinement）效應。

表面積效應是說材料因為體積變小而導致其表面積與體積比例增加所產生的效應，他除了凸顯出材料本身的面積特性外，也可能因表面能量不穩定而改變了材料本身的結構。當材料體積變小後，其表面的原子數目增加，而這些原子又處於嚴重的空缺狀態，所以其活性化極高且不穩定，容易與其他原子結合，從而產生新的效應。

量子侷限效應則是指物質的當粒徑減小時，粒子電子結構的能量分布出現逐漸分散的能階態，而非群聚式的能帶。因為粒徑大小降至奈米尺度時，奈米材料中的原子數有限，所含導電電子數目相對於塊材中而言是減少的，使得在費米能量附近產生不連續現象，隨著奈米晶體體積的縮小，能隙會有逐漸增大的趨勢，這與傳統塊材具有無限多個原子，導電電子數目視為無窮大，而能階呈現連續的現象是不同的。

### 1-3 低維度 - 族氮化物半導體之研究

目前世界上，已經有許多團隊致力於研究 - 族氮化物低維度的發光元件，其中最廣泛被研究的是氮化鎵(GaN)材料系列的微米發光二極體(micro-LED)，因為氮化鎵是屬於寬能隙的材料，利用摻雜氮化銦(InN)可以使其發光波長可從藍綠可見光到紫外光的範圍，所以有非常高的應用價值。

近年來,H. X. Jiang 等人研究含有氮化銦鎵/氮化鎵(InGaN/GaN)多重量子井(Multi-Quantum Well, MQW)結構的微米盤(microdisk) [4-7]，並將微米盤應用於發光二極體上。他發現微米盤結構的發光二極體與一般大面積(broad-area)的發光二極體相比較，會有較大的輸出功率，就發光效率(emission efficiency)來說，製作成微米盤

結構的發光二極體能夠增加 60%的效率。因為發光二極體的輸出功率  $P_{output}$  與內部的量子效率(internal quantum efficiency)  $\eta_{int}$  以及抽出效率(extraction efficiency)  $C_{ex}$  有關：

$$P_{output} \sim \eta_{int} C_{ex}$$

在微米盤結構的發光二極體中， $\eta_{int}$  的增加是由微米腔體 (microcavity) 效應所貢獻[8]，而  $C_{ex}$  能夠增加則是因為微米盤的幾何形狀不同，使光可以由微米盤的側壁(sidewall)出來。因為在一般大面積的發光二極體中，在與空氣的界面處會產生許多的內部全反射，導致只有 5%[9]的光能夠由表面射出，微米盤結構的發光二極體除了能夠由表面出光外，還可以藉由側壁來出光，增加能夠出光面積與活性層體積之比例，所以會有較大的抽出效率。

雖然在微米盤結構的發光二極體中，能夠發光的活性面積 (active area) 縮小，但是內部的量子效率與抽出效率卻可以同時增加，跟一般大面積的發光二極體相比較，還是改善了整體的量子效率。

在 2003 年，H. W. Choi 等人研究不同大小的氮化鎵鎳/氮化鎵多重量子井微米發光二極體(micro-LED)的特性[10-11]。他發現跟一般大面積的發光二極體相比較，微米發光二極體確實可以有效的提升光的輸出效率(light output efficiency)，此外在相同電流下，單位面積輸出的光強度會隨著尺寸的變小而增加，如圖 1-2 所示，由此

可知越小的尺寸能夠有越高的光輸出效率。

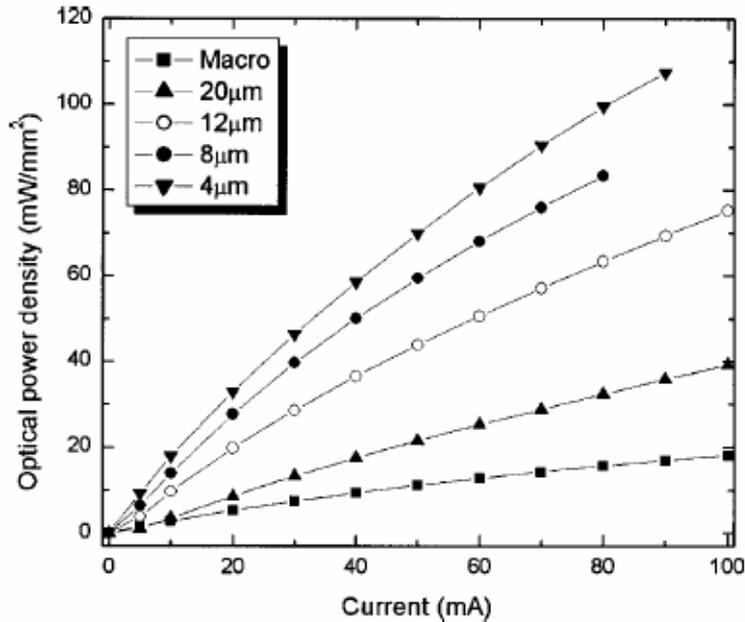


圖 1-2：電流與輸出光強度之關係

#### 1-4 研究動機

提升光的輸出效率對於應用在高效率的發光二極體上是相當重要的，我們已經由文獻知道光的輸出效率會與元件的尺寸有關係。此外，目前大家所研究的奈米柱都是同質結構，例如氮化鎵奈米柱 [12-13]，但是如果要應用於發光元件，就必須使用含有量子井的異質結構，含有量子井結構奈米柱的光學特性目前尚未被研究，所以本論文將針對含有氮化鎵鎵/氮化鎵多重量子井結構的奈米柱進行光學特性研究，利用光激發螢光 (Photoluminescence, PL)、螢光激發光 (Photoluminescence Excitation, PLE)、顯微光激螢光 ( $\mu$ -PL) 等光譜，來分析比較奈米柱與一般塊材的光學特性。

## 第二章

### 奈米柱的製作

#### 2-1 簡介

奈米材料因其低維度效應而產生許多和塊材不一樣物理特性，如：融點降低，能隙改變等，也引起研究者廣泛的興趣，所以氮化鎵奈米材料就更顯出其重要性，更因為量子侷限效應，製作和研究奈米結構在電子及光電元件中常引起人們的注意。在現今半導體製程科技的進展中，已經有許多氮化鎵奈米材料被製作出來，例如：奈米顆粒(nano-particle)、奈米線(nanowires)、奈米管(nanotube)及奈米柱(nanorods)。

在氮化鎵的奈米結構的製作方面，主要有：

#### 1. 化學合成(synthesis)之奈米線[14]

此方法大都是在爐管中通入 Ga 蒸氣與  $\text{NH}_3$  蒸氣混合來製作，其所製作出一維奈米線或奈米柱直徑約 10-50nm。化學合成方法是較易製作奈米結構的方法，最近也有發表利用此法所製作出的氮化鎵奈米線光譜研究，因此也是最常被使用在奈米結構製成中的方法。

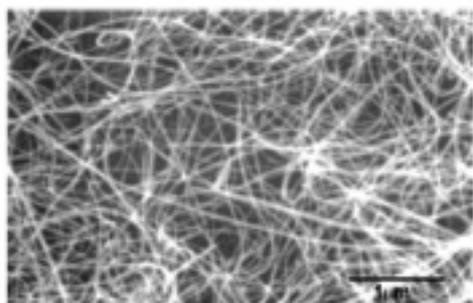


圖 2-1: 奈米線的掃描式電子顯微影像

## 2. 氮化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)成長之奈米柱[15]

利用氣相成長的方式成長出單晶結構的氮化鎵奈米柱，一般是將 Ga 蒸氣與 HCl 氣體作用形成 GaCl，接著再通入 NH<sub>3</sub> 後形成 GaN，所成長出的奈米柱直徑約為 80-120nm。

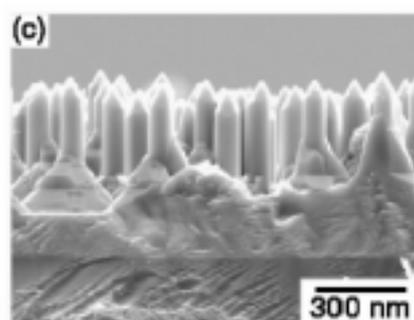


圖 2-2: 奈米柱的掃描式電子顯微影像

## 3. 活性離子束蝕刻(Reactive Ion Etching, RIE)之奈米柱[16]

活性離子蝕刻配合上電子束微影技術(e-beam lithography)，便能自由的控制奈米柱的尺寸，範圍更可以由微米到奈米尺度。但是乾蝕刻(dry etching)會對樣品表面造成傷害，所以這是目前需要被改進的地方。

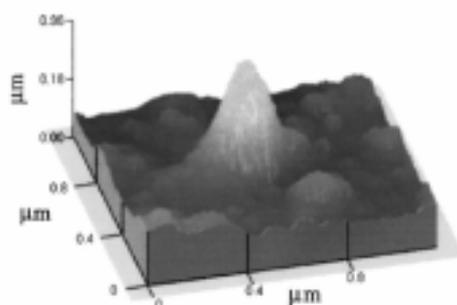


圖 2-3: 奈米柱的原子力掃描影像

本論文所研究奈米柱結構分為兩部分，第一部分則是由本實驗室

所研究出的全新方法，是利用感應耦合式電漿 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 蝕刻的方式直接蝕刻出奈米柱，此一方法最大的好處是我們可以直接利用蝕刻的方式就能獲得氮化鎵奈米柱，這是其它奈米結構製程所不易達到的，也是目前最快速與最方便的方法；第二部分是利用感應耦合式電漿蝕刻配合上奈米光罩 (nano-mask)，就能夠獲得高密度的奈米柱，所以本節將介紹這兩種奈米柱的製造流程。

## 2-2 感應耦合式電漿蝕刻

### 2-2.1 電漿的形成

電漿，即是一種由正電荷、負電荷以及中性粒子所構成的部分解離氣體 (partially ionized gas)，亦可視為是離子化的氣體，其中所含的氣體具高度的活性。使氣體離子化的能量來源通常有高能電子、高能光子以及高溫熱能，而其中最常使用的是高能電子。電子可以藉由耦合 (coupling) 的作用吸收射頻 (radio frequency, RF)，通常為 13.56MHz) 或者是微波 (microwave, 通常為 2.45GHz) 的能量而成為高能電子。若這些高能電子經由碰撞的方式，將能量轉移到氣體原子上，使氣體原子的外層電子脫離軌道形成獨立的電子，而氣體分子則成為陽離子。獨立出來的電子再吸收能量成為高能電子，如此週而

復始，以維持氣體的離子化[17]。

電漿的產生是當強大的電場加至氣體時，氣體中的電子由於光解離(photo-ionization)或場放射(field emission)的作用被釋放出來，而成為自由電子。電子藉著電場的作用力被加速來提升動能，因此電子在氣體中行進時，會產生撞擊而將能量轉移至其他的電子。隨著電子的能量逐漸增加形成高能電子，最後將具有足夠的能量可以將分子中的電子激發，並且導致氣體分子的解離稱之為解離碰撞(ionization collision)，亦即釋出自由電子。而被解離所產生的正離子則會因為電場作用的關係往陰極移動，而正離子與陰極撞擊後會產生二次電子(secondary electrons)。上述過程反覆發生解離的氣體分子以及自由電子的數量將會快速的增加。

### 2-2.2 電漿蝕刻的優點

電漿蝕刻(plasma etching)屬於乾性蝕刻，是以氣體分子產生電漿來蝕刻樣品表面的原子或分子。在蝕刻過程中並沒有使用化學的液態溶液，因此稱之為乾式蝕刻。電漿是一種部分解離的氣體，氣體被解離成電子、離子、以及活性自由基。電漿蝕刻最大的優點即是非等向性(anisotropic)蝕刻；因為乾蝕刻對蝕刻物的選擇性比濕蝕刻來得低，此乃由於乾蝕刻的蝕刻機制基本上是一種物理與化學的交互作用；因此在蝕刻的過程中，有部分蝕刻機制是利用離子轟擊

(ion-bombardment) 的方式移去表面原子或分子，以達到蝕刻的效果，此種為物理性作用，對蝕刻物的種類較無差異性，因此其蝕刻速率對蝕刻物較無選擇性。

### 2-2.3 實驗儀器設備與蝕刻參數

本實驗所用的感應耦合式電漿蝕刻系統，如圖 2-4 所示，SAMCO RIE-101iPH) 的主體是由：感應線圈室 (source chamber) 及電漿室 (plasma chamber) 所構成，感應線圈室包含 RF 功率產生器及阻抗匹配箱 (matching unit)；且附屬的系統設備尚有真空抽氣系統、氣體輸送系統、冷卻水系統與晶片輸送系統。

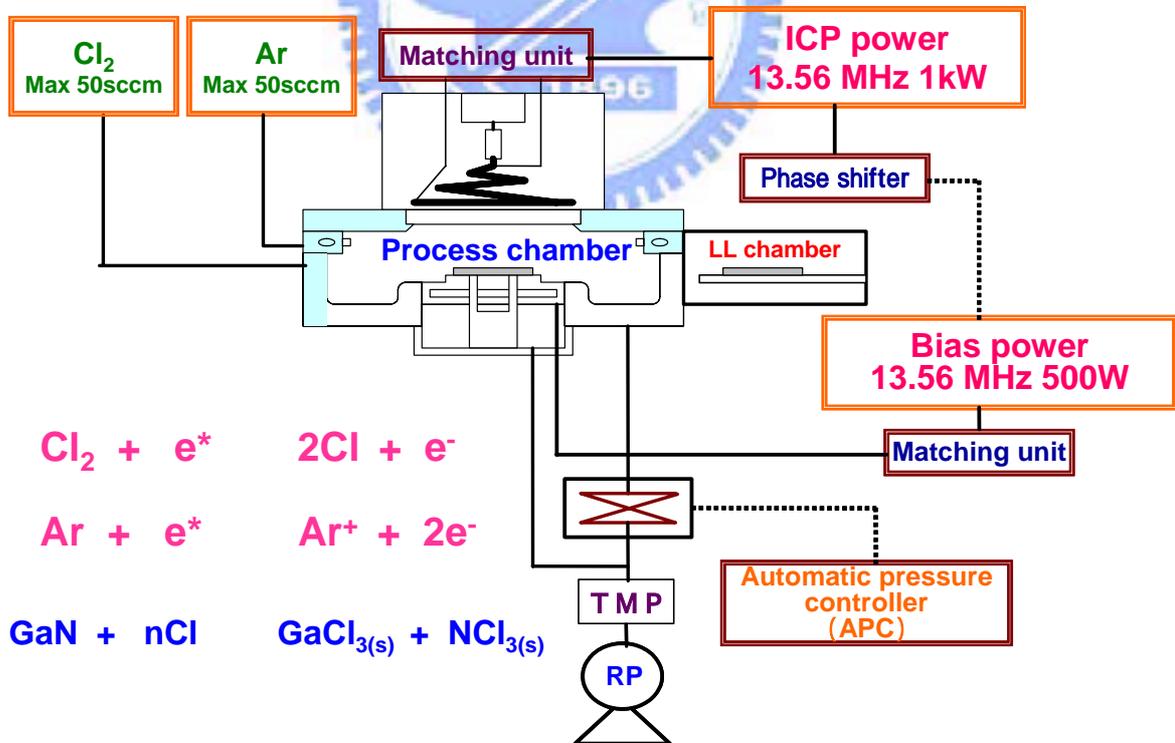


圖 2-4：感應耦合式電漿蝕刻系統示意圖

瞭解感應耦合式電漿系統參數控制上對製成的影響是需要進一步探索的，而影響半導體材料蝕刻的主要因素有：

### (一)偏壓功率(Bias power)

偏壓功率是指在試片底座所加交流射頻(radio frequency, RF)的大小;當試片底座加交流射頻腔體內會產生一自發性偏壓，所以射頻的偏壓功率大小會直接影響自發性偏壓的大小。射頻偏壓功率的大小主要與離子的能量有關，當偏壓功率越大時，則撞擊到樣品材料表面的離子能量就越高，而利用較高的離子能量來破壞晶體表面，則更易形成蝕刻的狀態，加上離子移除樣品表面殘留物的能力增強，所以蝕刻速率會因此而增加，但過大的離子能量，會造成樣品材料表面的損害。

### (二)感應耦合式電漿功率(ICP power)

感應耦合式電漿功率的大小:其功用是用來產生電漿及提供離子能量的來源，因此感應耦合式電漿功率的改變將影響電漿中離子的密度及撞擊能量而改變得蝕刻結果。一般而言，當感應耦合式電漿功率越大時，氣體的解離率就越高，形成的電漿密度就越大，所以蝕刻物種或自由活性基的濃度也就越多，蝕刻速率自然也會增加。

### (三)腔體之壓力(Chamber pressure)

腔體內壓力的改變會影響離子的密度，也會改變化學聚合的能

力，蝕刻反應物滯留在腔體的時間與腔體的壓力大小成正比，一般在延長反應物滯留的時間時，將會提高化學蝕刻機率並且提高聚合速率。腔體壓力的大小亦會影響自由平均路徑(mean-free path)的長短，當壓力越低時，則反應粒子的平均自由路徑越長，彼此間受到碰撞的機率降低，則有利於非等向性的蝕刻，影響蝕刻圖形側壁的垂直度。

#### (四) 氣體流量(Gas flow rates)

氣體流量的大小會影響反應物滯留在腔體內的時間；增加氣體流量將加速氣體的分佈並可提供更多未反應的蝕刻反應物，因此可降低負載效應(loading effect)；所以，當氣體流量增加時，蝕刻速率也會提升，但由於蝕刻氣體的充足其氣體流量的影響會漸漸趨於飽和。

#### (五) 溫度(Temperature)

溫度，指的是蝕刻晶片的溫度，蝕刻溫度的高低會影響化學反應速率及反應物的解附係數(adsorption coefficient)，提高蝕刻晶片溫度將使得聚合物的沉積速率降低，導致側壁的保護減低，但表面在蝕刻後會比較乾淨；增加腔體的溫度可減少聚合物沉積於管壁的機率，以提升蝕刻製程的再現性。在實驗中，因無法量測此 ICP 系統的溫度故不做為本實驗的可變參數[18]。

## 2-3 感應耦合式電漿蝕刻奈米柱

### 2-3.1 直接蝕刻

直接利用感應耦合式電漿蝕刻的方式就可以自然蝕刻出奈米柱，不必透過任何的光罩(mask)及微影(Lithography)技術，所以在製成上是相當方便且迅速的。在氮化鎵材料中，因為氮化鎵與氧化鋁(sapphire)基板晶格的不匹配(lattice mismatch)，所以在成長時會有線狀錯位(threading dislocation)的缺陷產生，線狀錯位在晶體的表面會形成 V 型的缺陷(V defect)如圖 2-5 所示[19]，若晶體成長的方向是(0001)，但是 V 型缺陷的斜面方向為 $(1\bar{1}01)$ ，在蝕刻的過程中，因為不同方向的蝕刻速度不同，在(0001)方向的蝕刻速率比 $(1\bar{1}01)$ 方向的快，所以自然就能蝕刻出奈米柱，如圖 2-6 所示，所以利用此方法所形成的奈米柱密度與材料本身的缺陷密度有直接且密切的關係，此種蝕刻奈米柱的方式也已經發表於 2002 年的 JJAP 期刊上[20]。

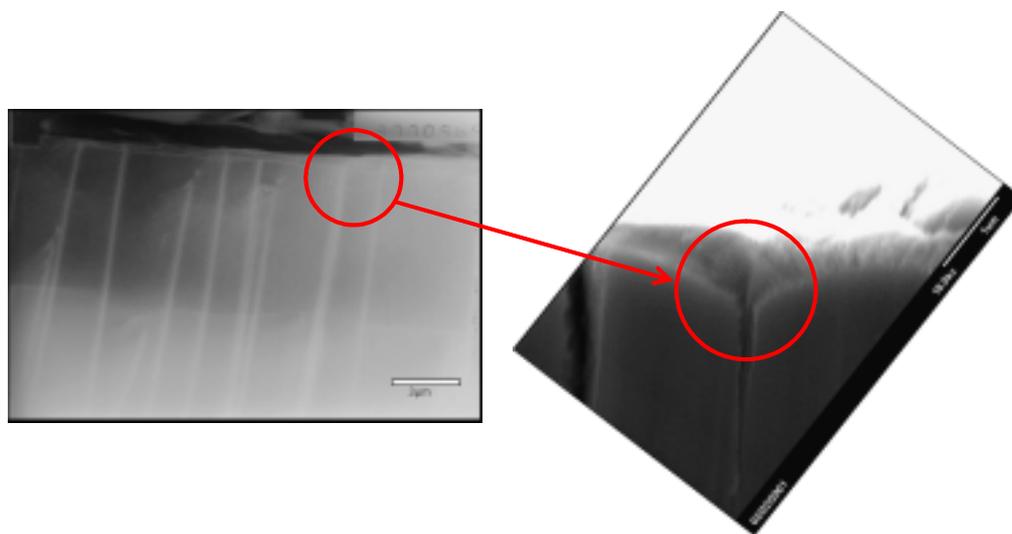


圖 2-5：線狀錯位的 TEM 與 SEM 影像

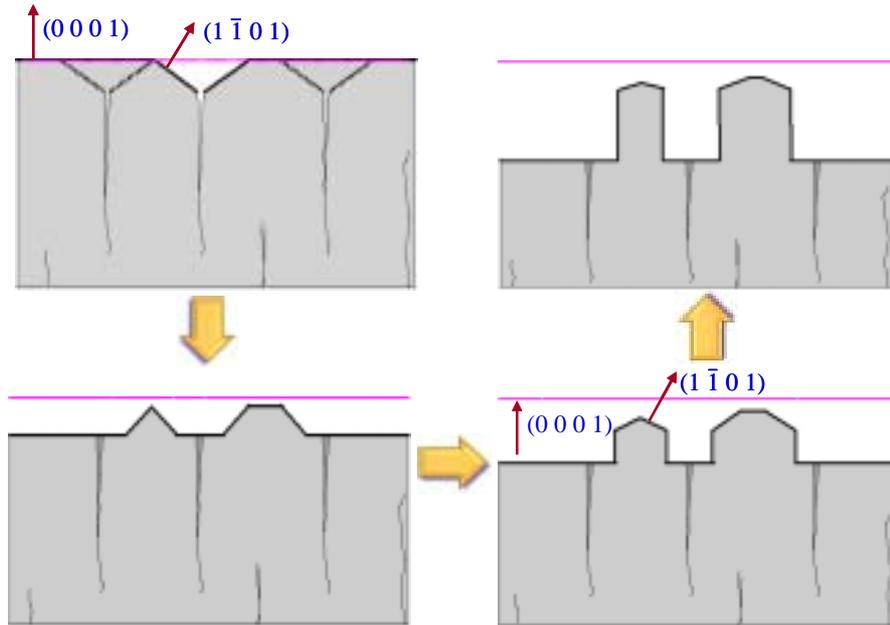


圖 2-6：奈米柱形成的過程

樣品 (a) 是利用有機金屬化學氣相沈積法 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)，沿著 (0001) 方向在藍寶石 (sapphire) 的基板上成長一個發光二極體 (LED) 結構，其中活化層 (active region) 是由 10 對的氮化銦鎵/氮化鎵 (InGaN/GaN) 量子井所組成，氮化銦鎵位能井 (well) 的厚度為 25 Å，銦的含量為 30%，氮化鎵位能障 (barrier) 厚度為 65Å。

製作奈米柱的實驗流程如圖 2-7 所示，首先先上一層鎳金屬，利用微影的技術在金屬上開出圖案 (pattern)，因為我們想要研究單一奈米柱的特性，所以此處的鎳金屬是為了要做奈米柱的定位所用，並不是拿來當作光罩所使用，之後利用感應耦合式電漿蝕刻的方式直接蝕刻出含有量子井結構的奈米柱。蝕刻的參數為：氯氣與氫氣流量分

別為 15/25sccm，腔體壓力為 30mTorr，感應耦合式電漿與偏壓功率分別為 200/200W，蝕刻時間為 45 秒。

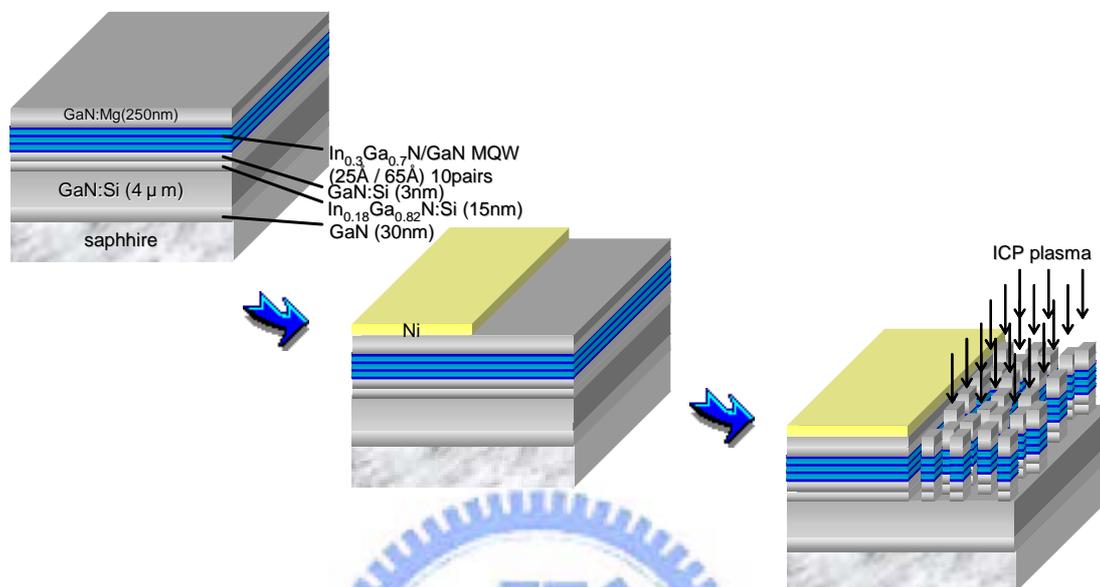


圖 2-7: 樣品(a) 結構圖與蝕刻流程

圖 2-8 為奈米柱的掃描式電子顯微影像 (Scanning Electron Microscope, SEM) 與穿透式電子顯微影像 (Transmission Electron Microscope, TEM)，由掃描式電子顯微影像可以得知奈米柱的直徑約為 100nm，高度約為 500nm，藉由穿透式電子顯微影像可以清楚的看

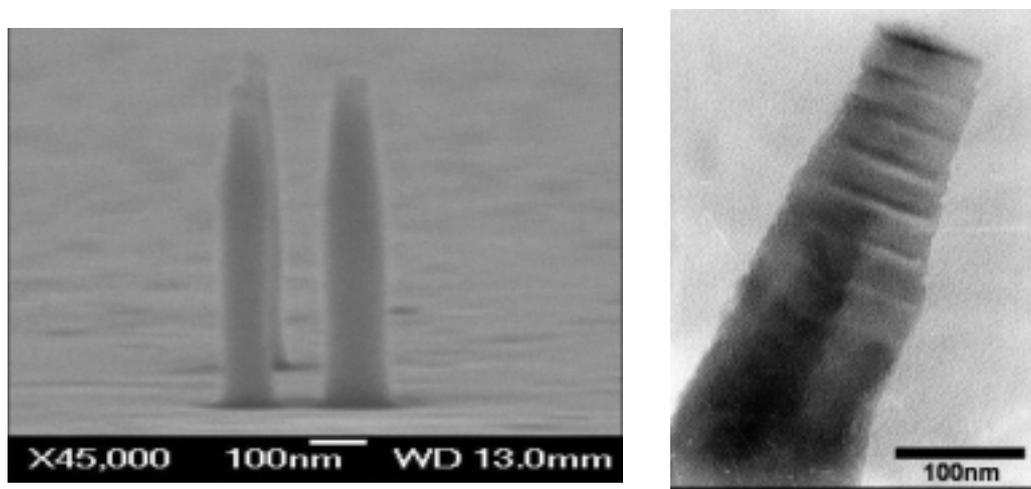


圖 2-8 : 奈米柱的 SEM 與 TEM 影像

見奈米柱中確實有量子井的結構，所以利用感應耦合式電漿直接蝕刻的方式，的確可以得到含有量子井結構的奈米柱。

### 2-3.2 利用鎳奈米光罩(Ni nano-mask)

我們無法控制利用上一個方式所製造出奈米柱的大小及密度，並且為了製造高密度的奈米柱，所以我們利用感應耦合式電漿配合上鎳奈米光罩的方式蝕刻奈米柱。樣品(b)是利用有機金屬化學氣相沈積法(MOCVD)，沿著(0001)方向在藍寶石的基板上成長一個發光二極體結構，其中活化層是由 5 對的氮化銻鎵/氮化鎵量子井所組成，氮化銻鎵位能井(well)的厚度為 5nm，銻的含量約為 25%，氮化鎵位能障(barrier)厚度為 25nm。

整個製作的實驗流程如圖 2-9 所示，首先先鍍上一層氮化矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )，再來是一層鎳金屬薄膜，接著  $850^\circ\text{C}$  的快速熱退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)1 分鐘後，鎳金屬薄膜會自我聚集成一顆顆獨立的奈米粒子，此奈米粒子將作為光罩來使用，最後利用感應耦合式電漿蝕刻的方式蝕刻出含有量子井結構的奈米柱，之後將樣品泡在蝕刻液(Buffer Oxide Etchant, BOE)中即可移除氮化矽與鎳金屬。蝕刻的參數為：氯氣與氫氣流量分別為 50/20sccm，腔體壓力為 5mTorr，感應耦合式電漿與偏壓功率分別為 400/100W，蝕刻時間為 3 分鐘。

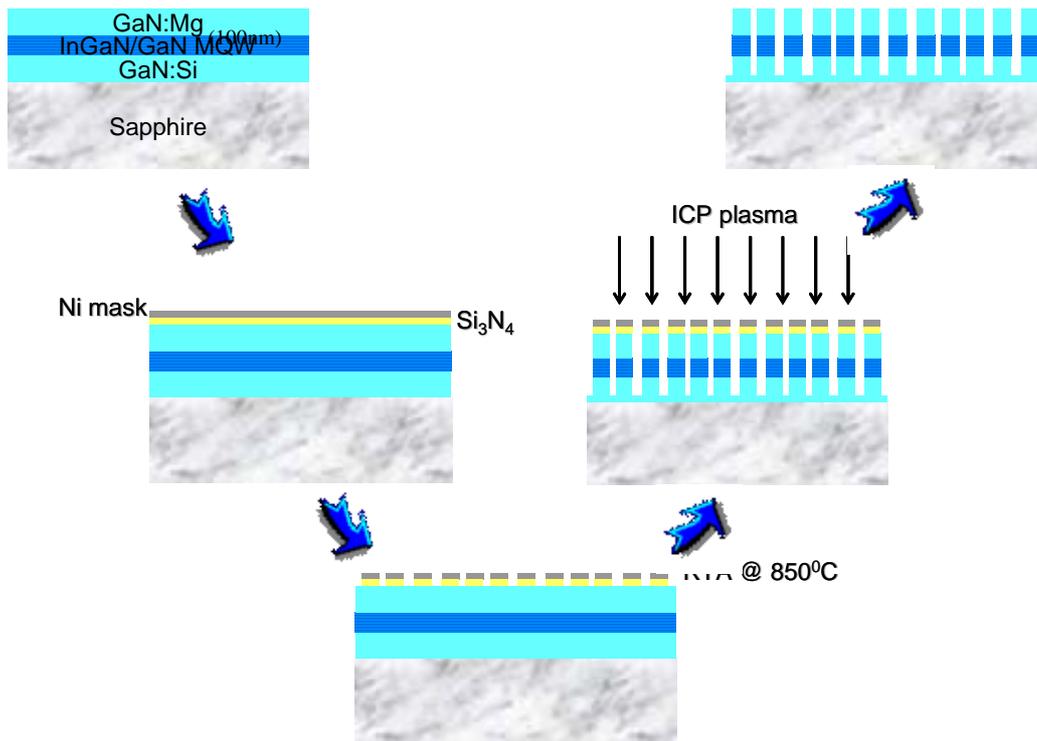


圖 2-9: 樣品(b) 結構圖與蝕刻流程

圖 2-10 為奈米柱的掃描式電子顯微影像 (SEM) 與穿透式電子顯微影像 (TEM)，由掃描式電子顯微影像可以得知奈米柱的直徑約為 60~150nm，密度約為  $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，藉由穿透式電子顯微影像可以清楚的看見奈米柱中 5 對的量子井的結構，所以利用鎳金屬當作光罩的蝕刻方式，的確可以得到高密度且含有量子井結構的奈米柱。

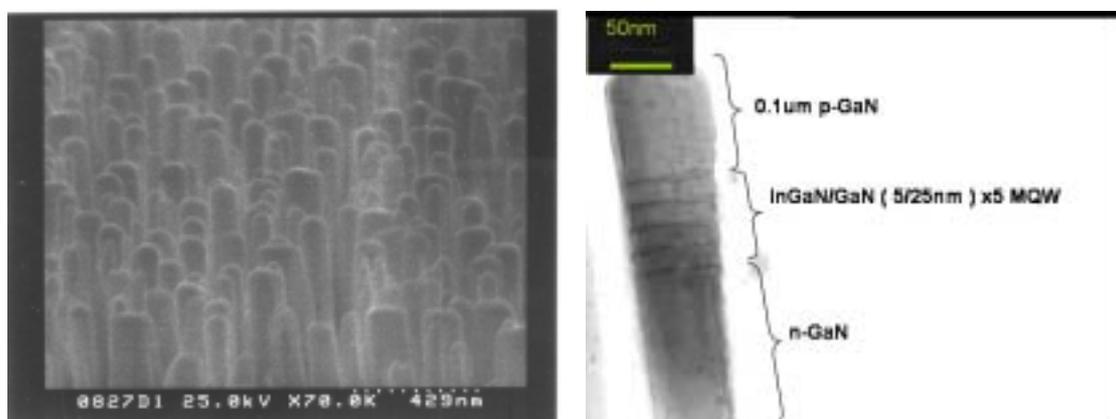


圖 2-10: 奈米柱的 SEM 與 TEM 影像

## 第三章

### 光學量測原理與儀器架構

#### 3-1 光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL)

##### 3-1.1 光激發螢光原理

螢光(Luminescence)是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高的能態，亦可從價帶躍遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。

光激發螢光光譜對於檢測發光半導體材料的光特性是一個有力又無破壞性的技術，而且藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵可以得知摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能等等。從發光譜峰能量可以估算出化合物中的組成成分。利用光激發螢光光譜的分析更可以研究對於一般物理或電性量測方法非常困難的異質結構之內層介面。

發光過程典型包含三個步驟：(1)激發，(2)熱平衡，(3)再復合。入射光產生的電子電洞對(e-h pairs)，經由熱平衡分布後會再結合

然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過程產生吸收。

半導體的發光可以分為以下幾類：

(一) 輻射躍遷(radiative transition)

當電子由較高能態掉落至較低能態，無論是本質態或是雜質形成的能態時便有可能發生輻射躍遷。所以此時的系統條件是非平衡狀態的，我們假設激發的現象會在半導體中產生電子電洞對，讓我們首先考慮一些基礎的躍遷[21-23]：

( ) 帶至帶躍遷(band-to-band transition)

能帶至能帶的躍遷是自由電子和電洞的關係，這樣的躍遷通常發生在直接能隙材料上，像III-V族化合物導帶和價帶之間的動量守恆，電子電洞會以高效率的方式作輻射復合。

( ) 自由激子躍遷(free exciton transition)

如果材料非常純的話，電子和電洞對會互相吸引而形成激子然後會有復合現象的發生會有很窄的光譜線。在III-V族半導體中，自由激子能態通常被描述成Wannier-Mott近似，也就是說載子被認定為與會彼此產生庫侖作用力的相對帶電粒子並無相關。而自由激子的能量可以寫成：

$$E_n = \frac{2\pi^2 m^* e^4}{h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (3.1-1)$$

其中 $m^*$ 是減縮質量， $h$ 是普朗克常數， $\epsilon$ 是介電常數， $n$ 是量子數。

因為激子的存在，能隙間產生的光躍遷能量表示為：

$$h\nu = E_g - E_n \quad (3.1-2)$$

然而，有數種可能的機制會導致非輻射躍遷，這些會與輻射躍遷競爭，導致發光效率的降低。

( ) 自由-束縛態躍遷 (free-to-bound transition)

材料本身能帶和雜質能階之間的躍遷是自由-束縛態躍遷，這是發生在雜質和其中一個帶之間的躍遷，即導帶到受子 (acceptor) 或是施子 (donor) 到價帶。在非零度中，雜質只被部分的佔據，以致於一些雜質中心是電中性而其他的被離子化。如果雜質的型態是施子就有兩種躍遷的可能性：

(a) 電子到離子化的施子能階 ( $e^-D^+$ )

(b) 電洞到中性施子能階 ( $h-D$ )

如果光譜是紅外光的範圍躍遷的形式便是 (a)，因為小能量的影響，聲子的放射會提供一非常有效競爭且輻射的效率便會非常低。(b) 形式的躍遷會非常接近基本的能隙能量且在許多半導體中都會觀察到。放射出光子的能量是 $E_g - E_b$ ，其中 $E_b$ 是淺層能階雜質的束縛能。

( ) 施子-受子對復合 (donor-acceptor pair recombination)

施子和受子能階之間的躍遷，經過光學激發後電子和電洞會被束縛到 $D^+$ 和 $A^-$ 的位置會產生中性的 $D^0$ 和 $A^0$ 中心。回到恆等式中一些在中性施子的電子會和在中性受子的電洞作輻射復合，可以用以下的關係式表示，

$$D_0 + A_0 \rightarrow h\nu + D^+ + A^- \quad (3.1-3)$$

這樣的躍遷產生的放射能量是

$$E_{DA} = h\nu = E_g - (E_D - E_A) + \frac{Q^2}{\epsilon R_{DA}} \quad (3.1-4)$$

其中 $E_D$ 和 $E_A$ 分別是施子和受子的束縛能， $Q$ 是價電荷量， $\epsilon$ 是物質的介電常數，而 $R_{DA}$ 是施子和受子之間的距離。越大的 $R_{DA}$ 值會造成越少機率的輻射躍遷管道。

## (二) 非輻射躍遷(non-radiative transition)

一些可能會導致非輻射躍遷的機會和輻射復合的躍遷作競爭，而且會對發光的效率有負面的影響。可以被分述如下：

- ( ) 因為熱振動而產生聲子；
- ( ) 在表面狀態做復合，包括二維錯位、結塊邊界等等經過step-wise的躍遷會損失過剩的能量，也叫作cascade過程；
- ( ) 雜質的位置大多不會扮演輻射復合的中心；
- ( ) 被捕獲的載子損失的能量以歐傑的過程激發附近其他的晶格中的載子且放出非輻射損失的能量。

### 3-1.2 光激發螢光量測系統架構

首先先介紹我們所使用的光激發螢光系統，如圖 3-1 所示，所使用的激發光源為 Melles Griot 公司所出產的 74 系列-連續藍光氦鎘雷射(HeIum-Cadmium Laser)，其主要波長為 325nm，無特殊極化方向的多模態雷射，雷射平均輸出功率為 30mW，雷射光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為 5 公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約為 0.3mm，樣品表面的功率密度可達  $21\text{W}/\text{cm}^2$ ，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前的另一個焦距為 15 公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。

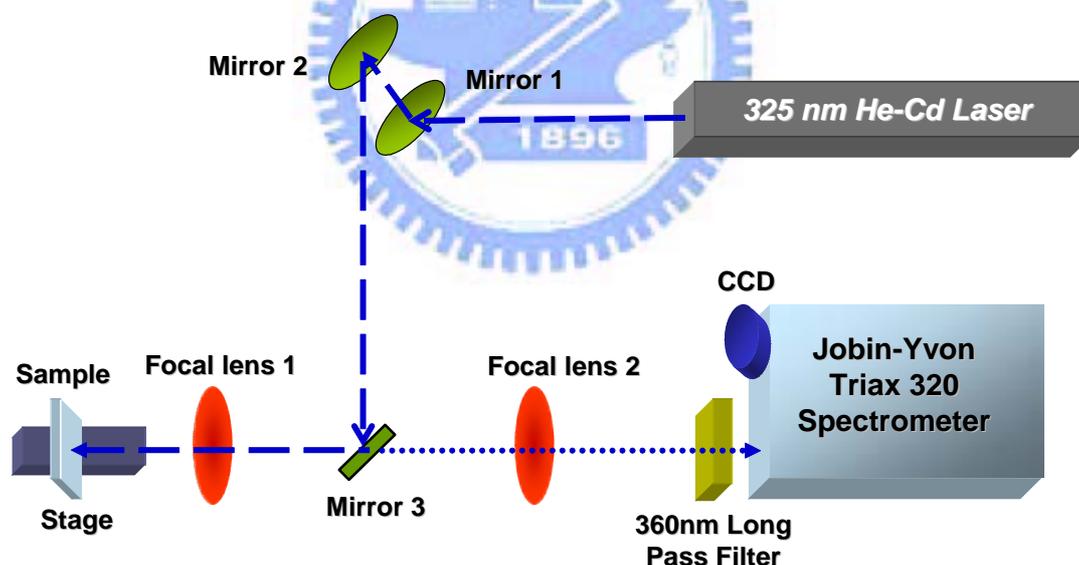


圖 3-1:光激發螢光系統示意圖

收光所使用的光譜儀的型號為 Jobin-Yvon Triax-320 單光儀，內含三種光柵，其每釐米上的條紋密度分別為 1200、1800、300 條每

單位釐米，由於條紋密度為 1200 的光柵較適用於藍光的量測範圍，所以在此採用條紋密度 1200 的光柵來量測實驗。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，我們在光譜儀入光口處放置一濾鏡，將波長為 360nm 以下的光全部濾除，而光譜儀的出光口處採用電荷耦合元件(Charge Couple Device, CCD)來當光偵測器。

系統中入光口與出光口的狹縫寬度越寬，會使得系統解析度會下降，但是狹縫寬度太窄，則光訊號太弱導致雜訊相對掩蓋了訊號的光譜圖。在實驗中將入光口的狹縫寬度設為 0.1mm，在此條件之下解析度約可達 3Å。



### 3-2 螢光激發光譜(Photoluminescence Excitation, PLE)

#### 3-2.1 螢光激發光原理

螢光激發光譜是一種與光激發螢光譜互相搭配且有用的量測方法。光激發螢光譜的譜圖代表著半導體中的能隙或雜質能階做再復合的過程所放射出的特性譜線；而螢光激發光譜是針對光激發螢光譜的某一特定譜線能量作偵測，這個方法是偵測特定的放射光能量，調變激發光的能量，類似吸收光譜的光學檢測方法。放射譜與吸收譜之間的能量差稱為史托克位移(Stokes Shift, SS)，在氮化銻鎵/氮化鎵多重量子井結構中，史托克位移會隨銻含量增加而變大[24]。藉著螢

光激發光譜的量測，我們可以偵測到與發光能帶有關的激發態及決定其躍遷的路線。

### 3-2.2 螢光激發光量測系統架構

首先先介紹我們所使用的螢光激發光系統，如圖 3-2 所示，除了激發光源之外，螢光激發光的偵測系統和光激螢光的是相同的。螢光激發光所使用的激發光源是 300W 的氙燈，將光引進 0.18 公尺的雙光柵單光儀中(Jobin-Yvon Gemini 180)，使用於條紋密度為 1200 的光柵，在實驗中將入光口的狹縫寬度設為 0.2mm，在此條件之下分光的解析度約可達 4Å，所以可以利用機械掃瞄的方式將白光分光。

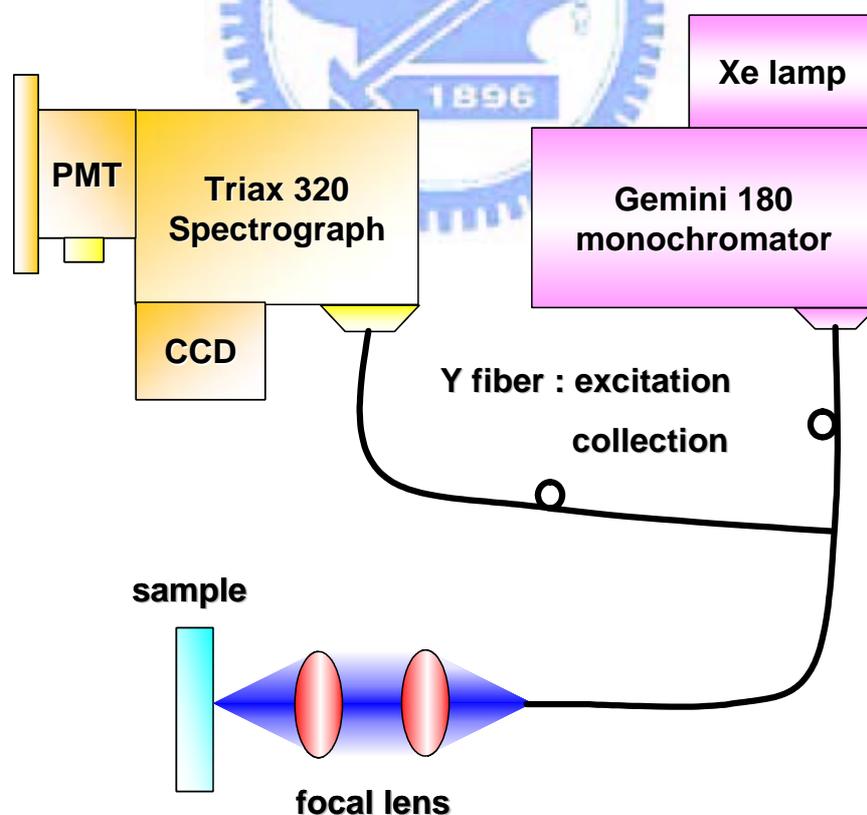


圖 3-2: 螢光激發光系統示意圖

量測螢光激發光譜之前，我們必須先利用Gemini 180單光儀分出波長為325nm的光來進行光激螢光譜的測量，當光由狹縫出來時，經過Y型的光纖後，利用擴束透鏡將光的班點大小變為3mm，然後再將光聚焦在樣品表面上，同樣的利用Y型光纖再將樣品發出的光蒐集進入Triax 320光譜儀中進行光譜分析。再來進行螢光激發光譜量測，先將Triax 320光譜儀的光柵位置固定，只收由光激螢光譜所量到的波長，接著Gemini 180單光儀將氙燈的白光利用機械掃描的方式分出我們所選定特定波段的光，即可開始進行量測。

### 3-3 共焦顯微影像(Confocal image)與顯微光激螢光譜( $\mu$ -PL)

#### 3-3.1 共焦顯微鏡的發展

由於傳統的光學顯微鏡受到光波繞射的限制，致使它無法提供無限的放大能力，其發展一度被宣告終止，且其成像方式依舊是停留在平面成像。傳統上，光激輝光染色之樣品係藉由光激螢光顯微鏡觀測，但由於景深之關係使得光激螢光顯微鏡無法僅觀察某一斷層，以致拍得之光激螢光影像常顯得一團模糊，無法區分染色的部位到底位於何處。這個難題直到共焦顯微鏡發明後才得以解決。共焦掃描顯微的原理，一般咸認在1957年時由Marvin Minsky提出，但由於當時缺乏適當的光源與數據處理的能力，使得這一原理仍停留在純理論的

階段，共焦掃描顯微技術能真正成為一個實用的顯微技術則是等到雷射與個人電腦發明以後，在 1969 年時，Paul Davidovits 與 M. David Egger 利用雷射發展了第一台共焦掃描顯微鏡[25]，而第一台商業化的共焦掃描顯微鏡則是到 1987 年才問世。十餘年來，無論是雷射技術或是個人電腦都有著驚人的發展，使得共焦顯微技術更形完備。

### 3-3.2 共焦掃描之原理

共焦一辭源至於顯微鏡的物鏡焦點與成像透鏡(即集光鏡)焦點位置相互對稱，也就是照明點與探測點在光學成像上共軛，兩鏡的焦點同時落在觀察樣品的表面，如圖 3-3 所示。共焦顯微鏡的偵測器前擁有獨特的針孔以行空間濾波，這使得它具備了傳統光學顯微鏡所沒有的光學切片能力。其所利用之原理是當光束聚焦樣品之處並不是焦

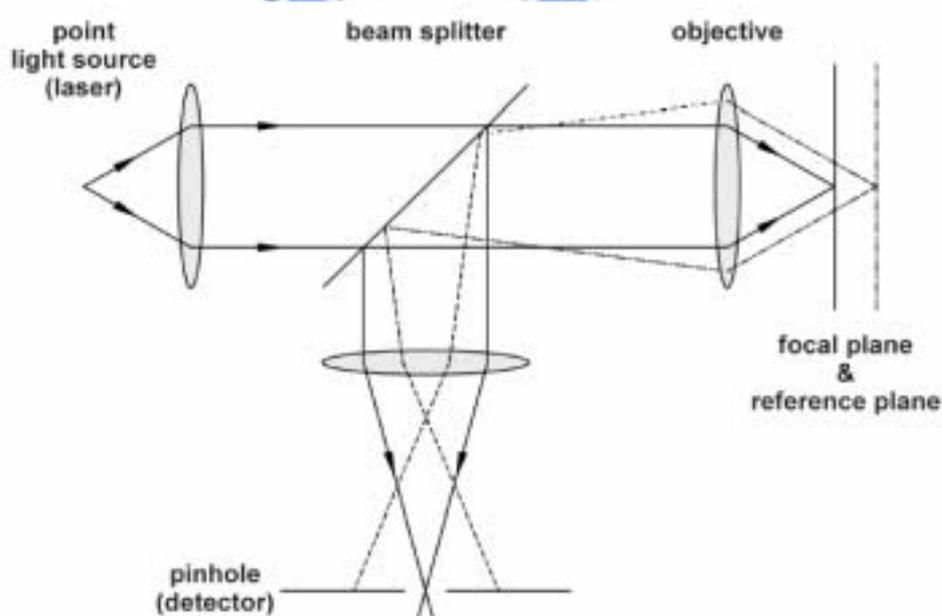


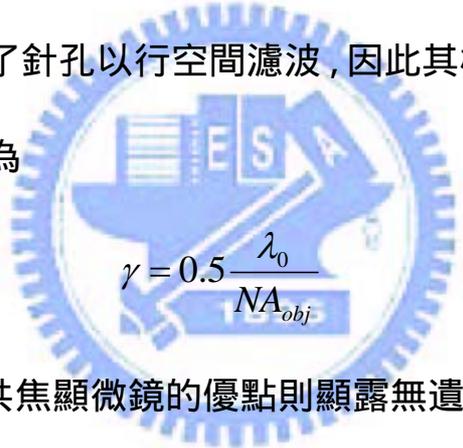
圖 3-3: 共焦顯微鏡的原理

平面時，自樣品反射後的光束，大部分將無法通過光偵測器前的針孔而無法成像；反之，則能產生極強的光訊號。其成像的原理，亦可藉由傅立葉光學做精準的敘述。

而早在 1884 年時，Ernest Abbe 已明確地指出光繞射極限決定了顯微鏡最大可能之平面解析度 [26]，且根據 Rayleigh 條件，Airy 光斑決定了可解析的距離，所以傳統的顯微鏡之橫向解析度為

$$\gamma_{\text{Airy}} = 0.61 \frac{\lambda_0}{NA_{\text{obj}}} \quad (3.3-1)$$

共焦顯微鏡由於有了針孔以行空間濾波，因此其橫向鑑別率比傳統顯微鏡稍加優越，其為


$$\gamma = 0.5 \frac{\lambda_0}{NA_{\text{obj}}} \quad (3.3-2)$$

在縱向解析度上，共焦顯微鏡的優點則顯露無遺，其縱向解析度可表示為

$$z_{\text{min}} = \frac{2\lambda_0\eta}{(NA_{\text{obj}})^2} \quad (3.3-3)$$

其中 $\eta$ 為聚焦面介質的折射係數

另從光學理論探討，依 Fraunhofer 的近似且不考慮透鏡的像差，傳統顯微鏡對光軸上一點光源所形成的像強度分佈是(即點擴散函數，point spread function)為：

$$I(v) = \left[ \frac{2J(v)}{v} \right]^2 \quad (3.3-4)$$

其中  $v = \frac{2\pi r(NA)}{\lambda}$  為正規化的光學單位， $J_1(v)$  是一階 Bessel 函數， $NA = n \sin\theta$  是物鏡數值孔徑， $r$  是像平面至光軸的距離， $\lambda$  是光波波長，聚焦面的強度分佈就是 Airy 光斑。經由上式我們可知傳統顯微鏡成像形成的光斑大小是由物鏡的數值孔徑所決定。而對於共焦掃描顯微鏡，如果物鏡和成像透鏡有相同的數值孔徑，對軸上點光源所形成的像強度分佈為

$$I(v) = \left[ \frac{2J_1(v)}{v} \right]^4 \quad (3.3-5)$$

所以由圖 3-4 可看出共焦掃描顯微鏡形成的光斑比傳統顯微鏡要小。因此，共焦掃描顯微鏡比傳統顯微鏡具較高的平面解析度，和較優越的斷層能力。

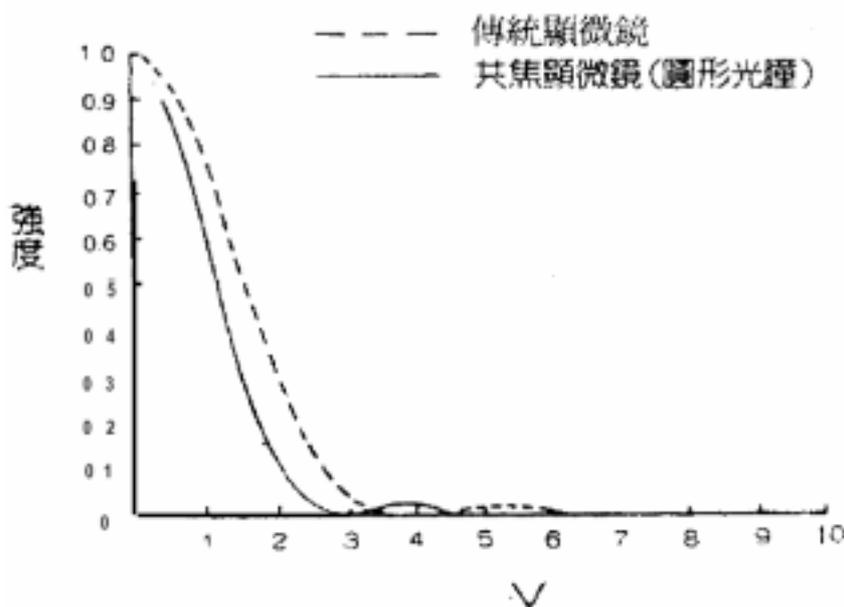
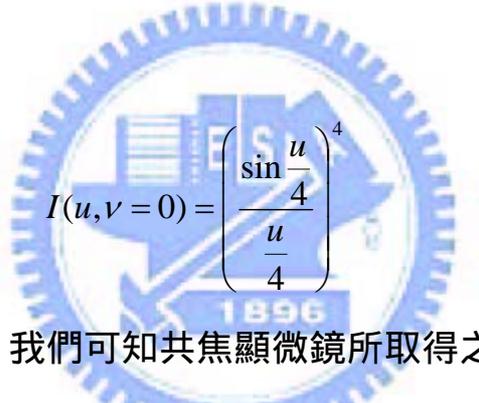


圖 3-4: 對軸上點狀物所形成的像強度分佈

共焦掃描顯微鏡的另一個重要特性是景深。以傳統顯微鏡觀測，當觀察的樣品偏離焦平面時，會產生散焦的情況，此時像中心強度也跟著降低，如不考慮其它的像差，像中心強度的變化為

$$I(u, \nu = 0) = \left( \frac{\sin \frac{u}{4}}{\frac{u}{4}} \right)^2 \quad (3.3-6)$$

其中  $u = \frac{2\pi a^2}{\lambda f^2}(\Delta z)$ ， $\Delta z$  為偏離焦平面的距離， $a$  為透鏡光瞳的半徑， $f$  為透鏡焦距， $\nu=0$  表示在光軸上。而對於共焦掃描顯微鏡，像中心強度變化為



$$I(u, \nu = 0) = \left( \frac{\sin \frac{u}{4}}{\frac{u}{4}} \right)^4 \quad (3.3-7)$$

經由上述兩個式子，我們可知共焦顯微鏡所取得之影像的強度隨散焦距離的變化則比傳統顯微鏡劇烈得多。也因此共焦掃描顯微鏡僅對在聚焦面上形成清晰的影像，若我們逐步移動聚焦面，則可取得觀測樣品其深淺有序的斷面，將這些斷面的影像經由電腦處理，即可重組出相對應的三度空間影像。但在實際運用上，共焦的成像常受限於樣品的吸收與散射，致使穿透深度與訊噪比深受影響。也因此利用雙光子激發之共焦顯微鏡，其可行性一經證明即引起風潮。

### 3-3.3 共焦顯微影像與顯微光激螢光譜 ( $\mu$ -PL) 實驗系統架構

實驗所使用的儀器為掃描式近場光學顯微鏡 (Scanning

Near-field Optical Microscopy, SNOM), 其為德國 Witec 科技儀器公司所生產, 功能包含共焦顯微鏡(confocal microscopy), 近場光學顯微鏡(near-field optical microscopy), 以及原子力顯微鏡(atomic force microscopy)。其系統以及裝置如圖 3-5 所示。由於原本的設計是為了觀察生物樣品, 因此所使用的雷射光源為 Nd:YAG 二倍頻雷射(波長為 532nm), 但是對於我們要研究氮化鎵藍光材料的樣品, 並無法使用 Nd:YAG 二倍頻雷射來激發氮化鎵材料, 進而觀察其光激螢光影像, 但是可以利用它來得到樣品之高解析度光學影像, 如共焦顯微鏡影像及近場光學影像。

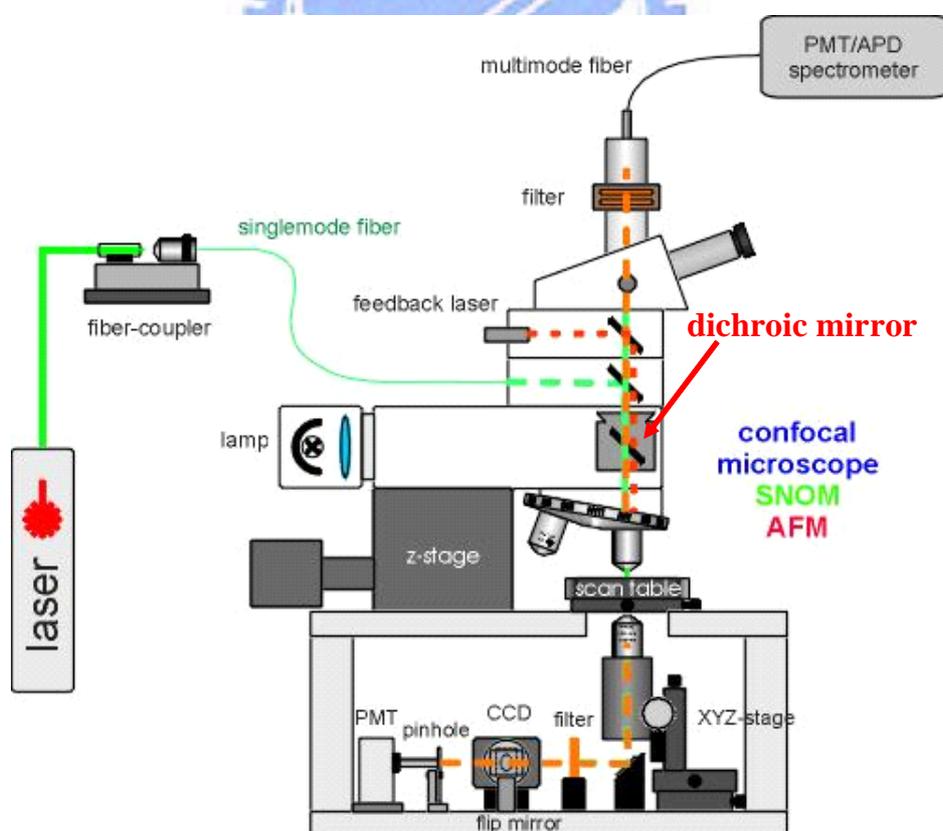


圖 3-5: 掃描式近場光學顯微鏡實驗系統架構示意圖

如圖 3-5 系統包含上下兩組顯微鏡，因此其共焦顯微鏡具有反射式及穿透式兩種模式，反射式共焦光學顯微鏡是利用 Nd:YAG 二倍頻雷射來當做照明光源，雷射光經由樣品反射後由上方物鏡收光；穿透式則為雷射光經由樣品穿透後，由下方物鏡收光，最後經由一條多模光纖(core=600 $\mu$ m)傳送到光電倍增管(PMT)以得到共焦顯微鏡影像。而樣品放置在一個二維的移動平台，它是經由壓電回饋控制系統控制樣品的位置，其位置的準確度可以控制在 3nm 之內。

為了量測氮化鎵材料之光激螢光影像，我們必須使用氬鎘雷射(波長為 325nm)為激發光光源，但是在圖 3-5 系統中有一個雙色鏡(dichroic mirror)，其材質為 BK7，其作用為反射雷射光至四象限光二極體(segmented photodiode)，藉以控制探針 Z 軸高度，但是紫外光經過它時會被吸收，所以無法將氬鎘雷射經由 Nd:YAG 二倍頻雷射的光路導入系統，所以我們必須改變激發光源的光路，才能符合我們量測氮化鎵材料的要求。實驗架構如圖 3-6 所示，系統包含兩個物鏡分別介於氮化鎵樣品之上方及下方。我們將氮化鎵樣品的正面朝下並利用氬鎘雷射(波長為 325nm)來作為激發光光源。其中下方為 15X 的 UV 物鏡(數值孔徑 NA = 0.32)，作用為將氬鎘雷射聚焦，可將雷射能量為 30mW 輸出光束聚焦至樣品上，其聚焦後之光束直徑為 2 $\mu$ m。另外，下方 15X 物鏡可以由一個三維的步進馬達(steping motor)

控制，其作用為使上下兩個物鏡同軸，以達到最好的收光效率，因此薄膜處的光激螢光光譜我們可以在相同的激發光強密度和相同的聚焦點大小下量測到。在收光方面我們同樣使用此一 15X 的 UV 物鏡，其為一個共焦顯微鏡系統，我們亦可將樣品所發出的光激螢光藉由 15X 物鏡收集訊號並經由一條多模光纖傳送到光電倍增管以得到共焦顯微鏡影像；同時並將光纖接至一解析度為 0.1nm 的 0.32m 光譜儀作為顯微光譜量測 ( $\mu$ -PL) 之用。同時上方有一個高解析度的數位攝影機，可以取得樣品發出的顯微光激螢光影像。為了避免樣品散射的雷射光經由光纖進入光電倍增管，因此在光纖之前置放一氬鎘雷射濾片。由共焦顯微鏡影像及顯微光譜量測我們可以得到樣品發出光激螢光的空間分佈情形。

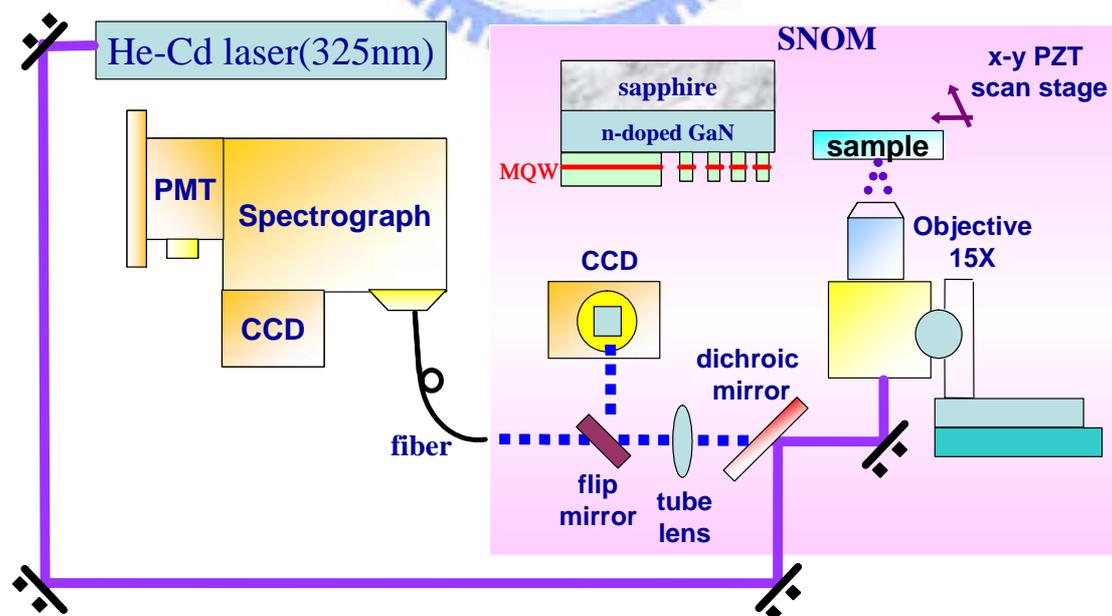


圖 3-6: 共焦顯微鏡與顯微光譜量測實驗架構

## 第四章

### 氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井奈米柱之光學特性

#### 4-1 氮化鎵材料特性

##### 4-1.1 應變(Strain)的產生

在成長異質結構 (heterostructure) 的過程中，當所成長的兩種異質結構材料的晶格常數不匹配時，在材料中就會有應力(stress)的累積，隨著成長的厚度越厚時，所累積的應力也就越大，當材料成長至超過某一個臨界厚度 (critical thickness,  $t_c$ ) 時，材料將無法再承受此應力作用，則必須以其他形式來釋放應力。如圖 4-1 (a) 所示，當上層磊晶層的晶格常數較下層來得大時，在上層磊晶層厚度尚未超過臨界厚度時，上層磊晶層會受到一個壓縮應力( compressive stress ) 作用，而有壓縮應變 ( compressive strain ) 的產生。圖 4-1 (b) 中為上層磊晶層的晶格常數比下層來得小，上層磊晶層則受一個伸張應力 ( tensile stress ) 的作用而有伸張應變 ( tensile strain ) 的產生。當磊晶層的成長厚度超過臨界厚度時，其所累積的應力就會以差排錯位 ( misfit dislocation ) 的形式來釋放能量。以氮化銦鎵 (  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ) 成長在氮化鎵上為例，其晶格常數大小與銦含量多寡有關，如圖 4-2 所示[27]，而晶格間不匹配 ( lattice mismatch )

程度亦與銦含量  $x$  有關：

$$e = e(x) = \frac{a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}} \quad (4.1-1)$$

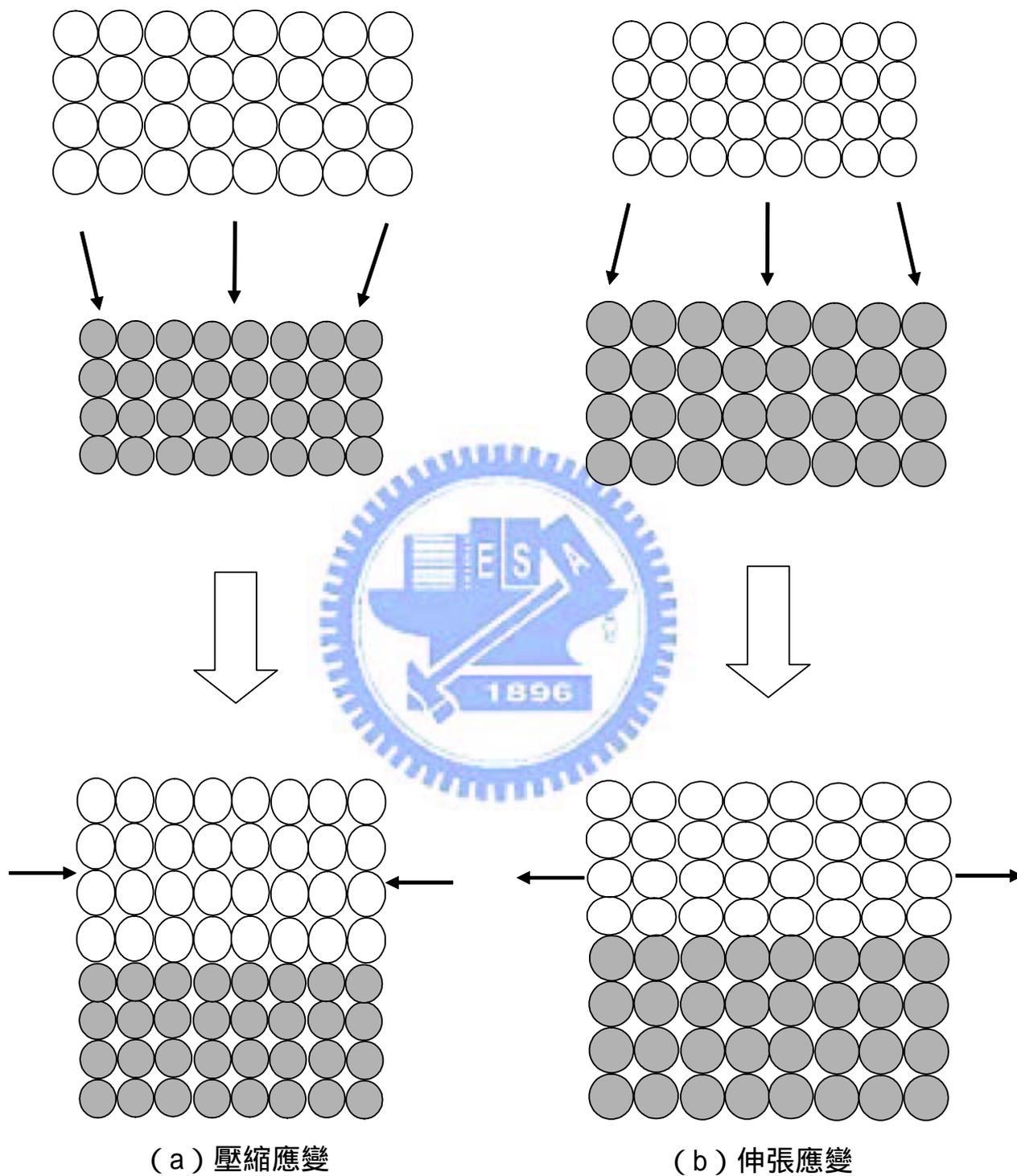


圖 4-1: 應變的產生

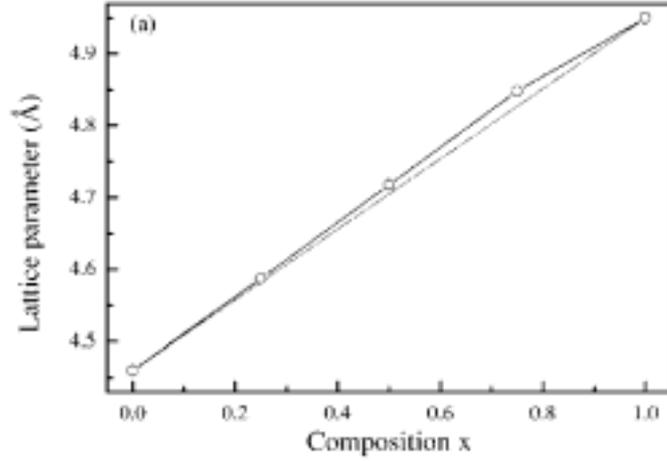


圖 4-2：氮化銦鎵晶格常數與銦含量之關係圖

$e$  為氮化銦鎵與氮化鎵晶格間的不匹配程度， $a_{GaN}$  為氮化鎵的晶格常數， $a_{In_xGa_{1-x}N}$  為氮化銦鎵的晶格常數。同平面的應變在  $x$ 、 $y$  方向的分量為  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = e(x)$ ， $\varepsilon_{xx}$  與  $\varepsilon_{yy}$  為正值時，磊晶層是受到一個壓縮應力；為負值時，磊晶層則受到一個伸張應力。根據虎克定律說：當變形很小時，應變和應力成正比，也就是說，應變的分量是應力分量的線性函數[28]。在烏採結構(wurtzite structure)中，應變與應力的關係為[29]：

$$\begin{pmatrix} \tau_{xx} \\ \tau_{yy} \\ \tau_{zz} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{13} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (4.1-2)$$

其中  $\tau_{ij}$  為應力分量， $C_{ij}$  為彈性倔強係數(elastic stiffness coefficient)， $\varepsilon_{ij}$  為應變分量。在一雙軸 (biaxial) 應變中：

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (4.1-3)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} = -\frac{c_{13}}{c_{33}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (4.1-4)$$

其中  $a$  與  $c$  為磊晶層在  $a$  軸與  $c$  軸的晶格常數， $a_0$  與  $c_0$  為基板在  $a$  軸與  $c$  軸的晶格常數。故我們可知若應變沿著(0001)面，應力分量

$\tau_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yz} = \tau_{zx} = 0$ ， $\tau_{xx} \neq 0$ ， $\tau_{yy} \neq 0$ ，則(0001)面上的應變為：

$$0 = \tau_{zz} = C_{13}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + C_{11}\varepsilon_{zz} \Rightarrow \varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} \quad (4.1-5)$$

而應變的產生會改變價帶結構，因此會使得光譜的波長有所改變，如圖4-3所示。

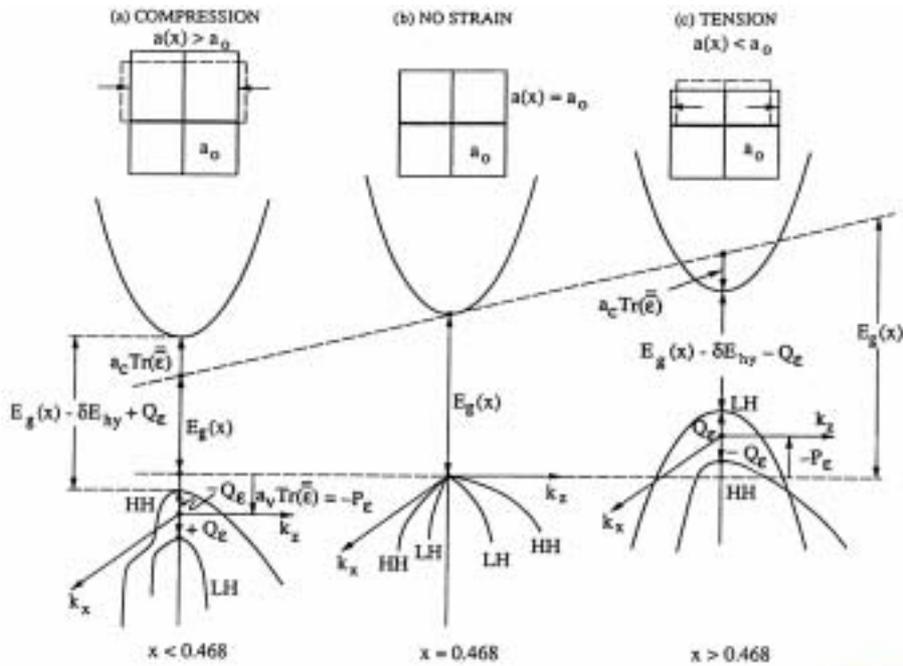


圖 4-3: 應變與能帶結構之關係圖

#### 4-1.2 壓電效應 (Piezoelectric Effect)

在 - 族烏采結構的氮化合物中，存在著一個巨觀的極化 (polarization, P) 現象。此極化現象的來源主要有二：一為自發性極化 (spontaneous polarization, P<sub>sp</sub>) 現象，不同於其他 -

族半導體的立方體結構，在烏采結構的不對稱性及沒有其他應力作用下，會有自發性極化現象的產生，使得在兩異質結構界面間會有極化電荷的累積，在晶體成長方向上（0001）形成了一個內建電場（built-in electric field），而此內建電場的存在，由於量子侷限效應，電場會對載子的波函數產生空間侷限效應，對能帶結構也會造成影響。

另一為壓電性極化（piezoelectric polarization,  $P_{pz}$ ）現象，由於晶格之間不匹配所產生的應變效應，而有壓電性極化現象的產生。在氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井中，在氮化鎵與氮化銦晶格間不匹配的程度度高達10%下[30]，壓電場對樣品有著相當大的影響。所謂壓電效應是指在某些介電晶體上施加機械應力後會產生電極化的現象，或受電壓作用時能產生機械應力的現象，此現象稱為壓電效應。此外，在多重量子井中，壓電場使原本矩形的氮化銦鎵量子井能階形變得傾斜，進而影響電子的躍遷能量，如圖 4-4 所示，這種情形稱為量子侷限史達克效應（Quantum Confined Stark Effect, QCSE）[31]。

在烏采結構中，壓電場為應變的函數，故壓電性極化為[32]：

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (4.1-6)$$

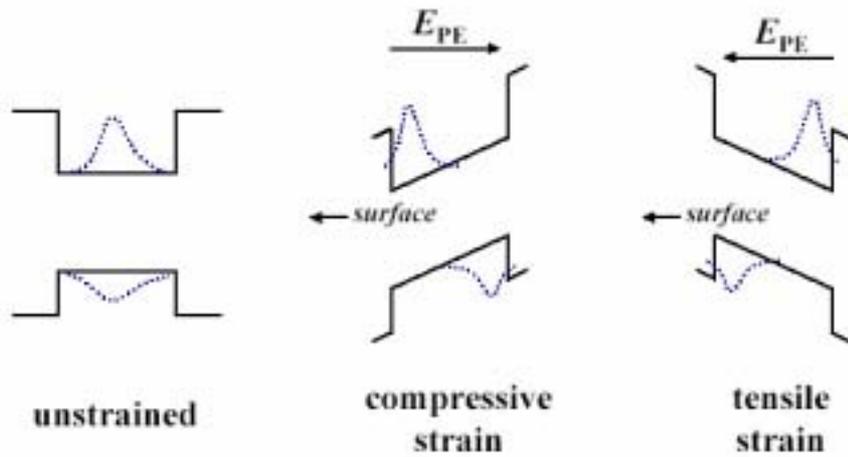


圖 4-4：能帶結構隨壓電場變化之情形

其中  $e_{ij}$  材料的壓電常數 (piezoelectric constant)，由於

$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xy} = 0$ ，故壓電性極化為  $z$  方向：

$$P_z = e_{31}\varepsilon_{xx} + e_{31}\varepsilon_{yy} + e_{33}\varepsilon_{zz} \quad (4.1-7)$$

$$z \text{ 軸上的壓電場為 } E_z = -\frac{P_z}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (4.1-8)$$

其中  $\varepsilon$  為材料的介電常數 (dielectric constant)， $\varepsilon_0$  為真空中的電容率 (permittivity)。由上兩式，我們可以將壓電場用下列式子來表示

[33]：

$$E_{pz} = -\frac{2\varepsilon_{xx}}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( \frac{C_{13}e_{33}}{C_{33}} - e_{31} \right) \quad (4.1-9)$$

氮化銦鎳的能帶寬度取決於銦含量的多寡，從晶格常數與能帶寬度關係圖 4-3 中可以知道，當銦含量越大氮化銦鎳的能帶寬度就隨之變小，且是成線性關係，因此我們可以從氮化銦鎳的發光光譜中去估

計銦的含量。由下列式子表示波峰能量：

$$E_g(x) = xE_{g,InN} + (1-x)E_{g,GaN} - bx(1-x) \quad (4.1-10)$$

$$E_{photon} = E_g(x) - eE_{pz}d \quad (4.1-11)$$

其中x為In含量，d為氮化銦鎵的厚度， $E_{g,InN}$  為0.77eV， $E_{g,GaN}$  為3.4eV，b為彎曲常數(bowing factor)定義為1.43[34]， $E_g$  為不含壓電場的能隙， $E_{photon}$  為壓電場作用下的光子躍遷能量，圖4-5為文獻中銦含量與能隙的關係[35]。

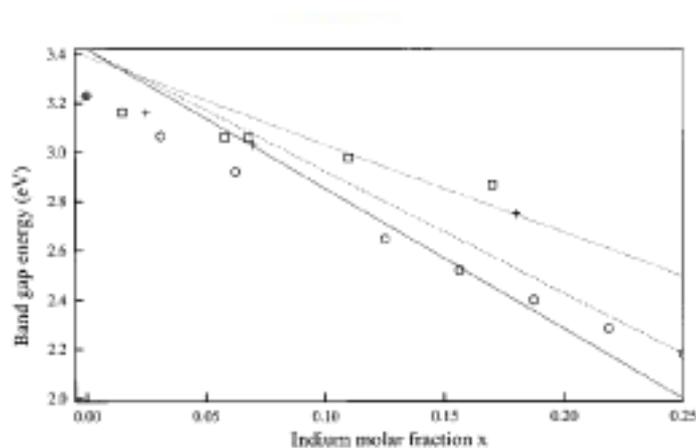


圖4-5：銦含量與能隙的關係圖

另外，壓電效應也可以由改變激發光強的光激輝光光譜來觀察[33]，圖4-6為當我們增強激發光強時，光譜波峰位置會有明顯的藍移。此藍移可解釋為當激發光強增加時，注入的載子也增加，因此產生了屏蔽效應(screening effect)把壓電場 $E_{pz}$ 屏蔽了，也造成了 $E_{photon}$ 的增加，光譜上也就出現了藍移的現象。

自發性極化( $P_{sp}$ )與壓電性極化( $P_{pz}$ )的程度會因材料而有所不同，

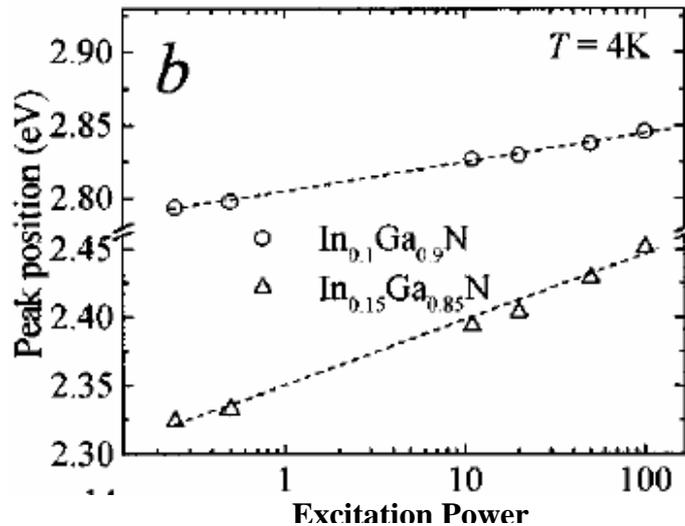


圖 4-6：波峰位置與激發功率之關係圖

在不同成分的磊晶層之中，兩者所佔的比例也會有所差異，在氮化鋁鎵 (AlGaIn) 的材料中，自發性極化場會比壓電性極化場還大，但是在氮化銻鎵的材料中，壓電性極化場的貢獻卻遠大過自發性極化場，這可以分為兩部分來解釋。首先，這是因為氮化鋁、氮化鎵、氮化銻三種材料的自發性極化場不同，場的大小分別為  $-0.081 \text{ C/m}^2$ 、 $-0.029 \text{ C/m}^2$ 、 $-0.032 \text{ C/m}^2$  [36]，氮化鎵與氮化銻的自發性極化場的差異並不大，但是氮化鋁與氮化鎵自發性極化場的差異卻很大所導致。接著因為氮化銻與氮化鎵的晶格不匹配度 (10%) 大於氮化鋁與氮化鎵的晶格不匹配度 (4%) [30]，所以氮化銻鎵的壓電性極化場會比氮化鋁鎵還要來的大。因此，在氮化銻鎵的系統中，我們可以忽略自發性極化場只考慮壓電性極化場的影響，而在氮化鋁鎵的系統中，就得同時考慮兩者所帶來的效應。

極化場的方向會因晶體成長的方向以及所受到的應變有關，如果長晶的方向為[0001]面，由圖4-7[29]可知自發性極化場的方向會與晶體成長的方向相反，壓電性極化場會因為不同的應變而有不同的方向，由晶格的不匹配引起應變與壓電效應，導致產生壓縮應變與伸張

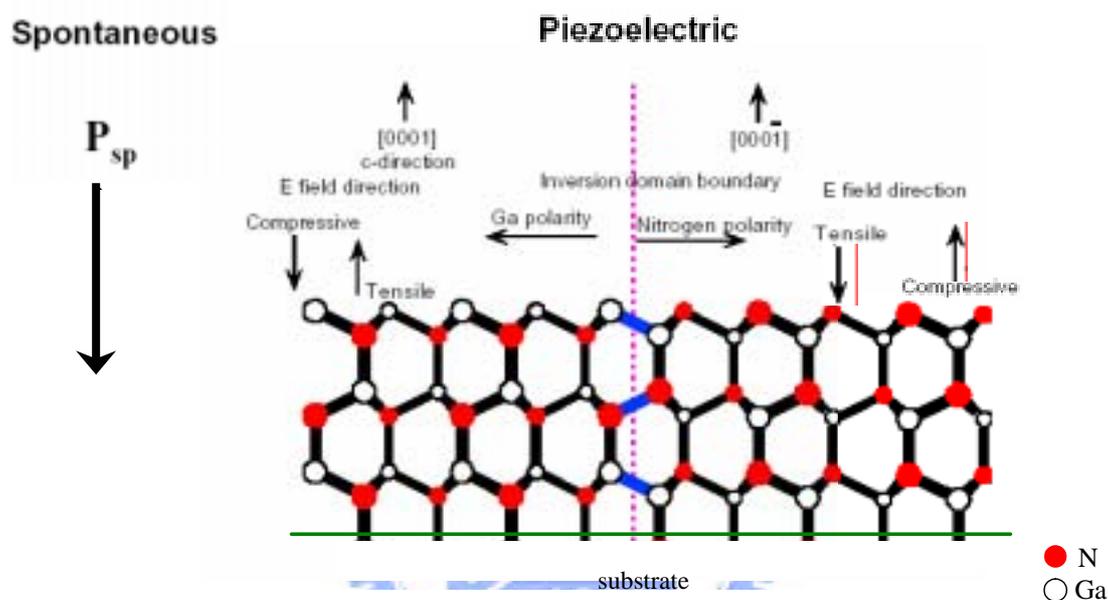


圖 4-7：自發性與壓電性極化場之方向圖

應變，壓縮應變會使壓電性極化場平行反向[0001]面，例如氮化銦鎵，而伸張應變會使壓電性極化場平行正向[0001]面，例如氮化鋁鎵。

#### 4-1.3 史托克位移(Stokes Shift)

所謂史托克位移是指光激螢光譜(PL)波峰與吸收光譜(PLE)的波峰之間的能量差。有許多人認為形成史托克位移的原因眾說紛紜，主要分為兩派，第一派說是來自於應力所引起的壓電場效應[37-39]，當銦加入氮化鎵形成氮化銦鎵，當銦成分越高時，由晶格不匹配所引

起的壓電場也越高，如圖 4-8[32]所示，壓電場增加後，量子侷限史達克效應(QCSE)也會增加，相對的量子井能階形變的傾斜會影響電

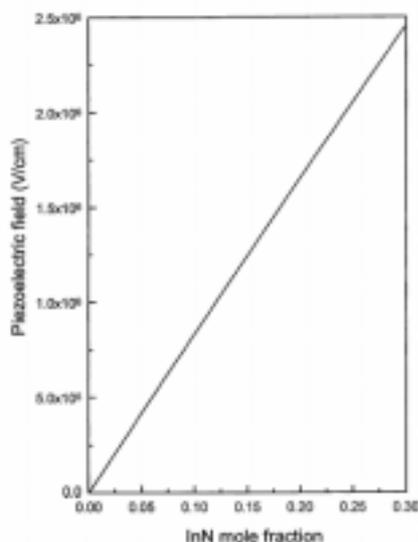


圖 4-8：壓電場與銦含量之關係圖

子與電洞波函數(wave function)在空間上分的更開，減少了波函數重疊的部分使得光強度有變弱的趨勢。應力越大的情況下壓電場會越高，受應變影響的放射能量與不受應變影響(free-strain)的吸收能量兩者的差異會增加，所以史托克位移會跟銦含量而增加著增加，如圖 4-9 所示[40]。

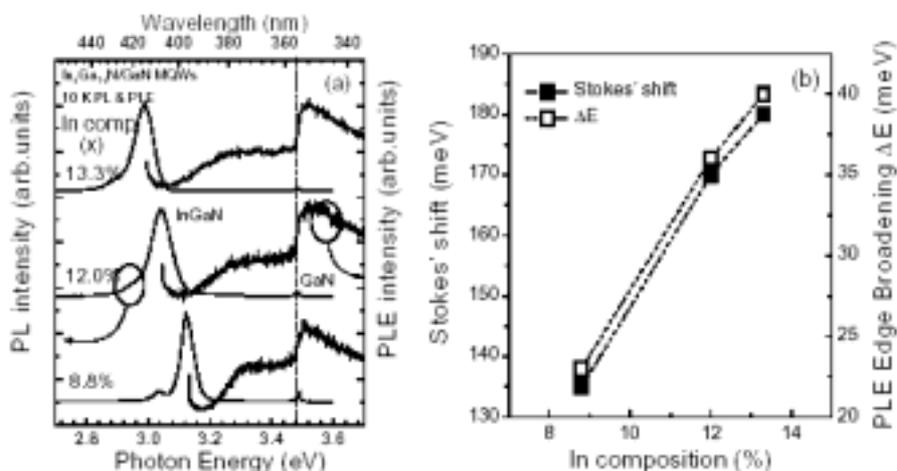


圖 4-9：史托克位移與銦含量之關係圖

第二派是說由於當銦含量高時，會使得空間上的組成成分不均勻 (composition fluctuation) 而導致能帶間隙有區域性的變動，引起局化態 (localization state) 現象[41-43]。當銦含量高時，氮化銦鎵 ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) 容易產生相位分離 (phase separation)，此時就會產生大小不同的氮化鎵、氮化銦或氮化銦鎵量子點 (quantum dot)，這種毫微結構的量子點大小將決定發光的波長，也就是說發光波長非只由銦含量之多寡來決定。圖 4-10 為史托克位移與發光能量之關係，當銦的成分增加時，所形成的量子點較大，使激子更容易被侷限在此，所以發光能量較少時，史托克位移也會增加。

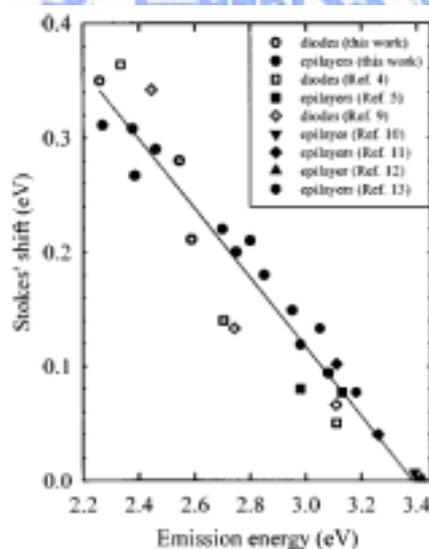


圖 4-10：史托克位移與發光能量之關係圖

#### 4-2 直接蝕刻的奈米柱

為了要比較奈米柱 (Nanorod) 與一般塊材 (bulk) 的不同，整個光學量測的流程為：先對尚未蝕刻的塊材進行量測，量測完畢後進行奈

米柱的蝕刻，蝕刻完畢後再針對奈米柱進行光學量測，以下為奈米柱與塊材光學量測結果之比較與分析。

#### 4-2.1 共焦顯微影像與顯微光激螢光譜( $\mu$ -PL)

利用波長為 325nm 的氬鐳雷射激發含有氮化銦鎵多重量子井奈米柱的樣品(a)，進行共焦顯微影像掃描與光譜量測，如圖 4-11 所示。影像掃描範圍大小為  $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ ，偵測器收光之掃描波長為 466nm，左圖為共焦顯微影像，由此圖可以看出空間上有亮點及暗點的分佈，針對暗點及亮點進行光譜量測，發現在亮點處有波長 466nm 氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井的訊號，而暗點只有 365nm 下層 N 型氮化鎵的訊號，這代表著我們的確有將塊材從最上層 P 型氮化鎵蝕刻到下層 N 型氮化鎵，是有蝕刻超過量子井結構進而形成一根根的奈米柱，所以透過光譜量測的數據，我們再一次可以證明利用感應耦合式電漿直接蝕刻的方式可以製造出含有量子井結構的奈米柱。

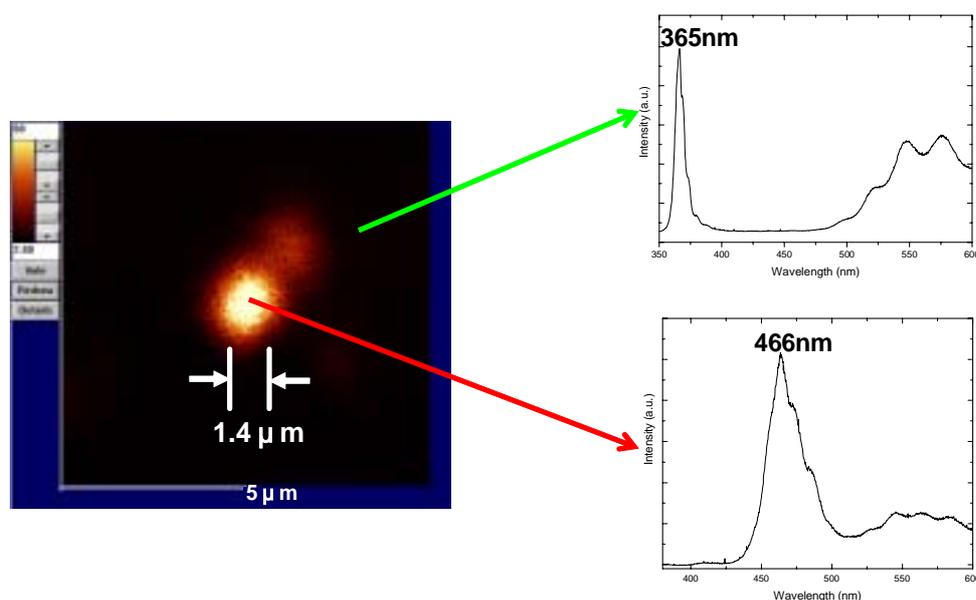


圖 4-11：共焦顯微影像與光譜量測

圖 4-12 為低溫 80K 與雷射激發光功率密度(power density)為  $80\text{W}/\text{cm}^2$  時，對奈米柱與塊材所量測的顯微光激螢光譜。奈米柱與塊材的發光波長分別為 462.2nm 與 482.8nm，奈米柱的波長相對於塊材藍移(blue shift)了 20.6nm (114meV)。

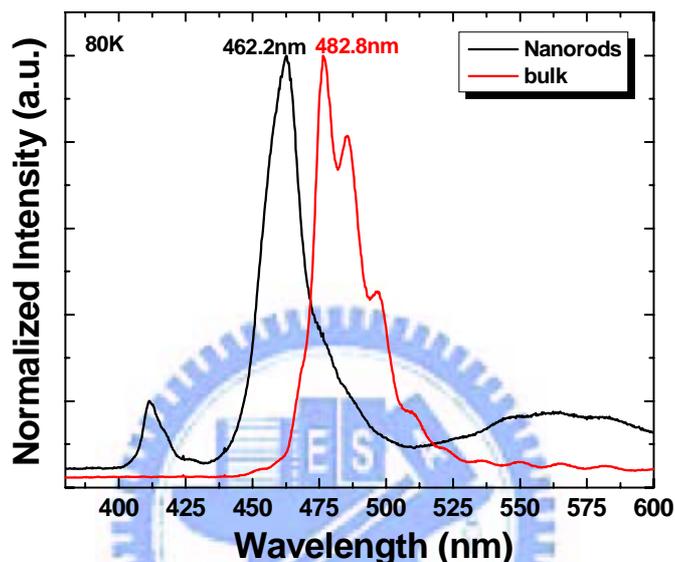


圖 4-12：奈米柱與塊材的顯微光激螢光譜

由 4-1 氮化鎵材料特性中可知：材料內部由沒有受應力到有受應力影響的情況下，電子躍遷的能量則會產生紅移(red shift)的現象，即量子侷限史達克效應 (QCSE)，但是內部的應力若有部分被釋放(partial stress relief)之後，量子并能階傾斜的程度就會變小，所以電子躍遷的能量則又會產生些許藍移的現象，如圖 4-13 所示。文獻[4]中亦有提到直徑為  $6\ \mu\text{m}$  且包含氮化鎵/氮化鎵多重量子井結構的微米盤(microdisk)，同樣也能看見當塊材變為微米盤後，部分應力被釋放所導致的藍移，而且減少的壓電場大小約為  $0.27\text{MV}/\text{cm}$ 。

所以當塊材蝕刻成奈米柱時，x 與 y 方向的應力會減小，加上因為上層的 P 型氮化鎵有部分會被蝕刻掉，所以在 z 方向的應變也會跟著變小，導致蝕刻成奈米柱後應力會有部分被釋放，因此奈米柱內部的壓電場會比塊材小。圖 4-12 中奈米柱的波長相對於塊材藍移了 114

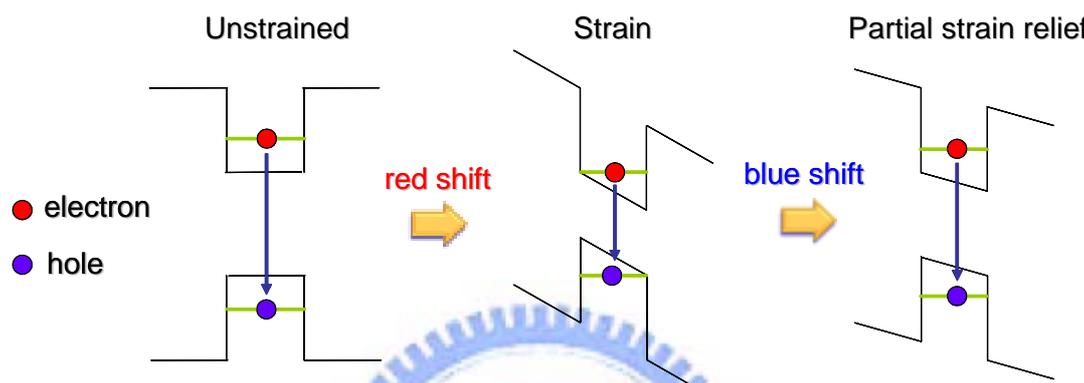


圖 4-13：應變與能帶變化之關係

meV，所以我們可以推斷此藍移主要是由於部分應力被釋放，使壓電場變小所造成的藍移，114meV 相當於有 0.45MV/cm (114mV/25Å，25Å 為位能井寬度)的壓電場被減少了，與文獻所提到 0.27MV/cm 的量是差不多等級的大小。更有許多人為了證明氮化鎵/氮化鎵多重量子井內部的壓電場大小，所以加上逆向偏壓 (reverse bias) 後去量測光譜，發現光譜的波峰會隨著偏壓加大而呈現藍移的現象 [44]，而內部也存在著幾個 MV/cm 等級的壓電場。由此可知，壓電場的效應在氮化鎵/氮化鎵多重量子井材料中確實扮演著極重要的角色。此外，塊材蝕刻成奈米柱所造成藍移的原因除了可能部分應力被釋放所導致之外，亦可能為低維度尺寸所導致的量子侷限 (quantum

confinement)[15,45]。

#### 4-2.2 螢光激發光譜(PLE)

根據理論的計算，在氮化銾鎵/氮化鎵多重量子井中，當銾含量為 30%時，內部存在 2.45MV/cm 的壓電場[32]，我們也可藉由螢光激發光譜的量測來推算出內部實際壓電場的大小。

圖 4-14 為低溫 10K 樣品(a)塊材結構的螢光激發光譜。為了要定義出吸收能隙的位置，所以利用 Sigmoidal function[46]來擬合(fit)出吸收能隙的位置。Sigmoidal function 如下式：

$$y(E) = \frac{\alpha_0}{1 + \exp\left(\frac{E_g - E}{\Delta E}\right)} \quad (4.2-1)$$

$y(E)$  為激發能量所對應的強度， $\alpha_0$  為常數， $E$  為激發能量， $E_g$  為吸收能隙， $\Delta E$  為擴展參數(broadening parameter)，所擬合出的擴展參數為 57meV，吸收能隙為 2.910eV。

將螢光激發光與光激螢光譜畫在一起，如圖 4-15 所示，在低溫 10K 時，光激螢光譜的波峰在 2.577eV，擬合出的吸收能隙位置在 2.910eV，而放射能隙與吸收能隙的差為 333meV。因為材料本身因晶格不匹配引起應變而使躍遷的能量產生改變，所以放射能隙是受應變(strained)影響下所量測到的，而由吸收譜所擬合出的能隙則是對應

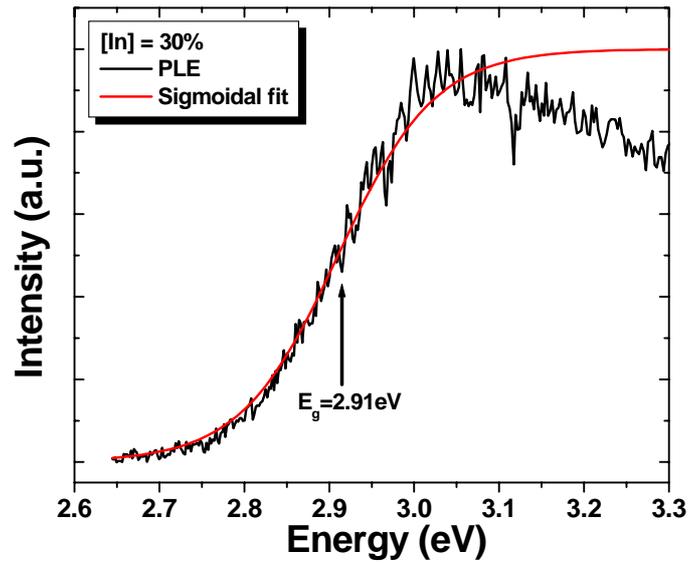


圖 4-14：樣品(a)的螢光激發光譜

內部無應變 (free-strain) 的情況，兩者的差即稱為史托克位移 (Stokes Shift)，而且史托克位移與壓電場成正比，所以史托克位移也會跟著增加。圖 4-15 中 333meV 的史托克位移，換算成壓電場後，可得知內部實際存在的壓電場約為 1.33MV/cm (333mV/25A，25A 為位能井寬度)。

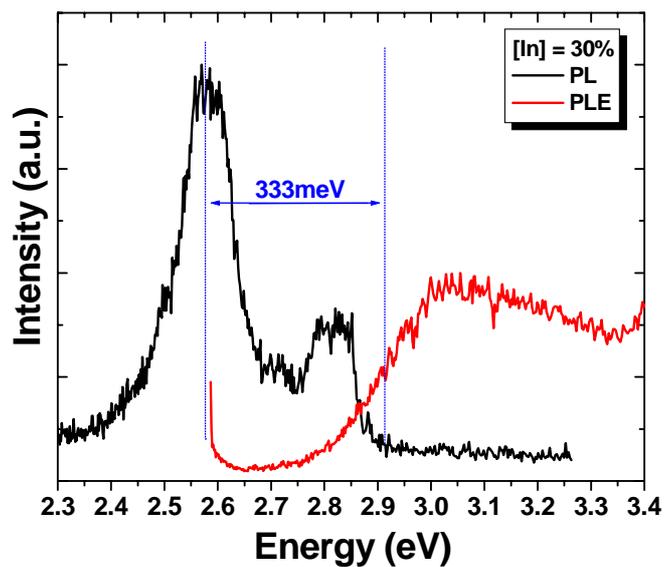


圖 4-15：光激螢光譜與螢光激發光譜

### 4-2.3 隨激發光功率變化的顯微光激螢光譜

圖 4-16 為低溫 80K 時，奈米柱和塊材的發光能量隨激發光功率密度變化的顯微光激螢光譜 (power-dependent  $\mu$ -PL)。當激發光功率密度增加時，奈米柱與塊材的發光能量會跟著增加，出現了 108meV

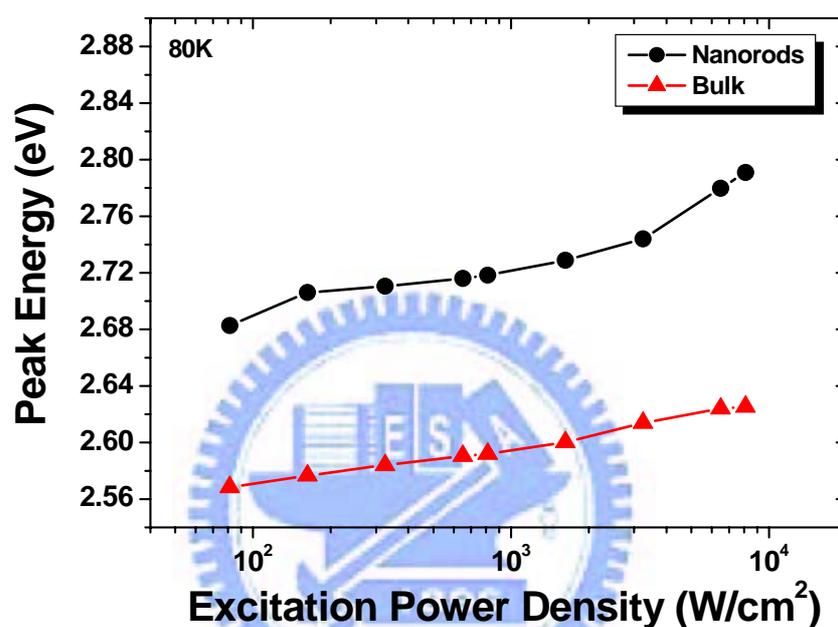


圖 4-16：隨激發光功率密度變化的顯微光激螢光譜

的藍移現象。此藍移之現象可能是由下列幾點原因所造成：第一是因為當注入的載子(carrier)變多時，會有能帶被填滿(band filling)的情形；第二是當注入的載子屏蔽(carrier screening)部分由應變所產生的壓電場，使原本傾斜的能帶變的平緩些，自然能帶的躍遷就會產生藍移的現象[47]。

我們將單位面積的發光強度對激發光功率密度做圖，如圖 4-17 所示。當功率密度增加時，奈米柱與塊材的強度都會跟著增加，但是

奈米柱的發光強度會比塊材來的大，在低功率密度下，奈米棒單位面積的發光強度約是塊材的 17 倍，所以製作成奈米棒之後，能夠有效的提升光強度。

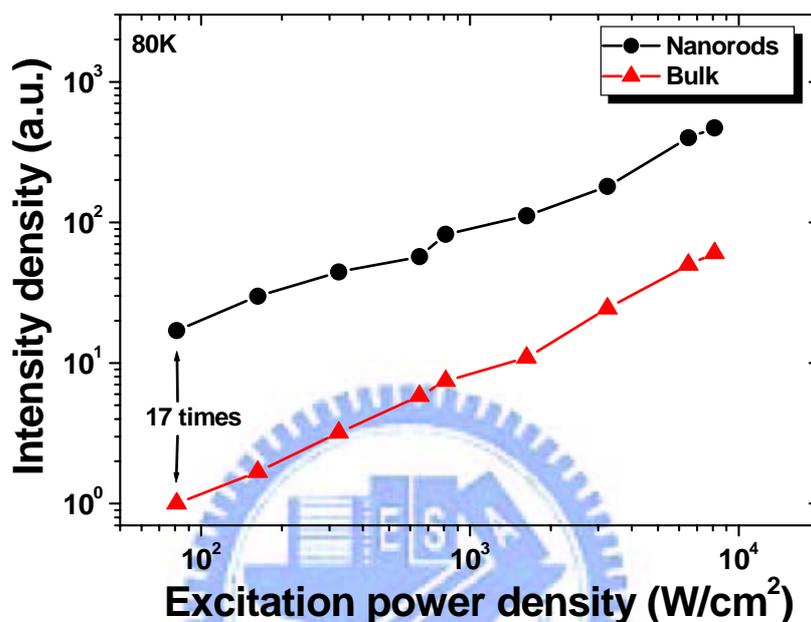


圖 4-17：單位面積發光強度與隨激發光功率密度的變化

奈米柱能夠提升光強度的主要原因有二：第一是因為一般的塊材只能由表面出光，其餘內部的光（大約為 95%）[48]都會因全反射而損失掉，而奈米柱除了由表面出光外，還可以由側壁(sidewall)來出光，使光的抽出量子效率(extraction quantum efficiency)增加 [49-50]，自然奈米柱能夠得到較強的光。根據文獻[51]記載，我們可以算出一個因子(factor)，此因子是表面面積(包括側壁)對能夠產生光的面積(light-generation-area)的比例( )，例如直徑為 10 μm 且高度為 1 μm 的微米盤(micro-disk)，其 為：

$$\frac{\pi \times 5^2 + 2 \times \pi \times 5 \times 1}{\pi \times 5^2} = 1.4$$

若是外環直徑為 10  $\mu\text{m}$  且內環直徑 5  $\mu\text{m}$ , 高度為 1  $\mu\text{m}$  的微米環 (micro-ring), 其  $\beta$  為 1.8。經由電性的量測, 可知在相同電流下, 微米盤結構的發光二極體, 其輸出功率比一般大面積 (broad area) 的發光二極體還要高出 30%, 而微米環可高出 100%, 所以可知  $\beta$  越大就能夠獲得越大的輸出功率。在直徑為 100nm 且高度為 500nm 的奈米柱中,  $\beta$  為 21 左右, 更是遠遠大於微米級的結構, 所以奈米柱確實能夠提升許多倍的光強度。

第二是蝕刻成奈米柱後, 內部壓電場會有部分被釋放, 導致能帶傾斜的程度變小, 所以電子與電洞在空間上的機率分佈會越靠近, 使電子與電洞波函數重疊的部分會增加, 也就是電子與電洞再結合的機率 (recombination probability) 會增加 [4], 所以發出的光就會更多。

根據理論模擬計算 [52] 之結果, 電子與電洞波函數分佈如圖 4-18 所示, 圖 (a) 與 (b) 分別為受 1.33MV/cm 的壓電場下與無壓電影響下電子與電洞波函數的分佈, 藉由計算波函數的重疊, 可知在受壓電影響的情形下, 電子與電洞再結合的機率為 17%, 但是在壓電完全被釋放後, 電子與電洞再結合的機率卻增加為 86%, 變為原本的 5 倍, 所以蝕刻成奈米柱後, 發光強度能夠有效的被提升 5 倍以上。

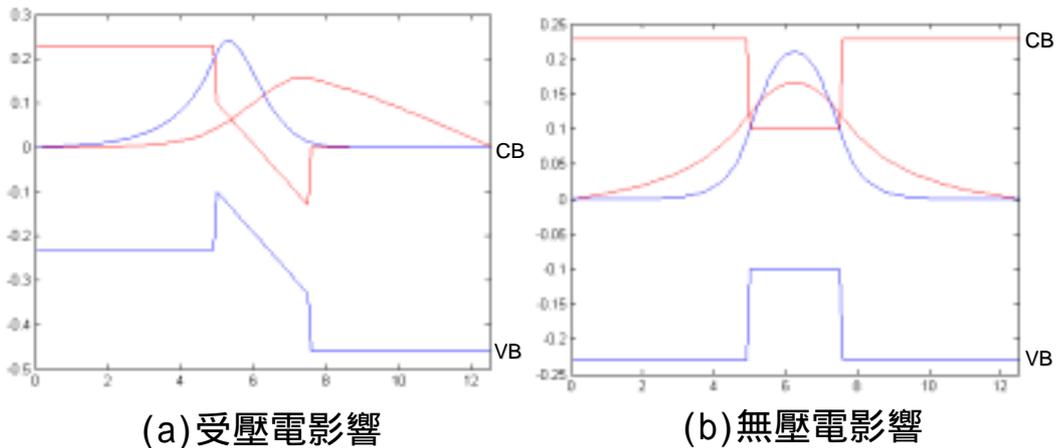


圖 4-18：電子與電洞波函數的分佈圖

#### 4-2.4 結論

在相同的激發光強度下，從氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井奈米柱結構的螢光光譜來分析，奈米柱的發光波長相對於一般塊材結構有約 114meV 的藍移量，可能由於部分的應力被釋放，經由計算估計能夠釋放約 0.45MV/cm 的壓電場。跟一般塊材相比較，奈米柱因為側壁能夠出光並且蝕刻後電子與電洞再結合的機率會增加，能夠所以有效的提高 17 倍的光強度，這對於往後在元件上的應用，會是相當重要的一個關鍵。

#### 4-3 利用鎳奈米光罩蝕刻的奈米柱

瞭解奈米柱的特性之後，我們將針對高密度的奈米柱進行光學量測，整個光學量測的流程與上一節相同。

##### 4-3.1 光激螢光譜(PL)

利用波長為 325nm 的氬鐳雷射激發含有氮化銦鎵多重量子井奈

米柱的樣品(b)，圖 4-19 為室溫 300K 與雷射激發光功率密度(power density)為  $20\text{W}/\text{cm}^2$  時，對奈米柱與塊材所量測的光激螢光譜。奈米柱與塊材的發光波長分別為  $446.8\text{nm}$  與  $451.9\text{nm}$ ，奈米柱的波長相對於塊材藍移(blue shift)了  $5.1\text{nm}$  ( $31\text{meV}$ )。

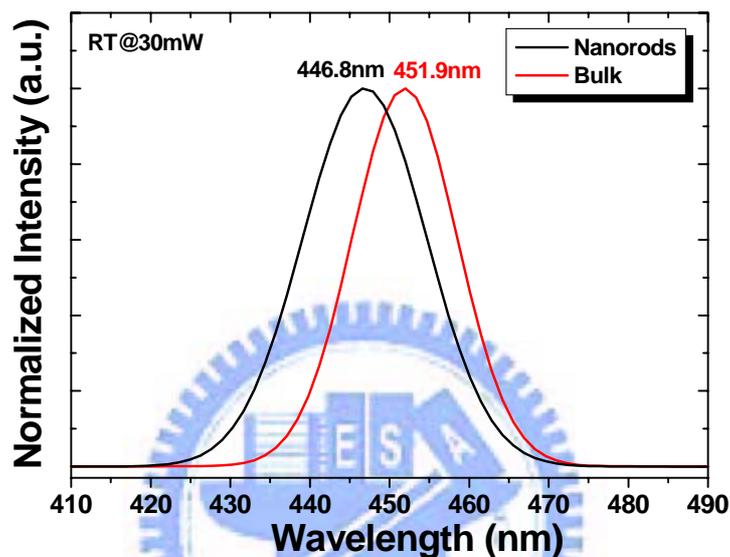


圖 4-19：奈米柱與塊材的光激螢光譜

同樣的當塊材蝕刻成奈米柱時，x 與 y 方向的應力會減小，所以仍舊會有部分應力被釋， $31\text{meV}$  換算成壓電場，大約為  $0.06\text{MV}/\text{cm}$  ( $31\text{mV}/5\text{nm}$ ， $5\text{nm}$  為位能井寬度)，所以蝕刻成奈米柱後所減少掉的壓電場約為  $0.06\text{MV}/\text{cm}$ 。

在此時，對單位面積的發光強度做圖，可以得到圖 4-20。就單位面積奈米柱來說，奈米柱因為側壁能夠出光並且蝕刻後電子與電洞再結合的機率會增加，所以在高密度的奈米柱中，確實可以發現奈米柱能夠有效的提升 8 倍的光強度。

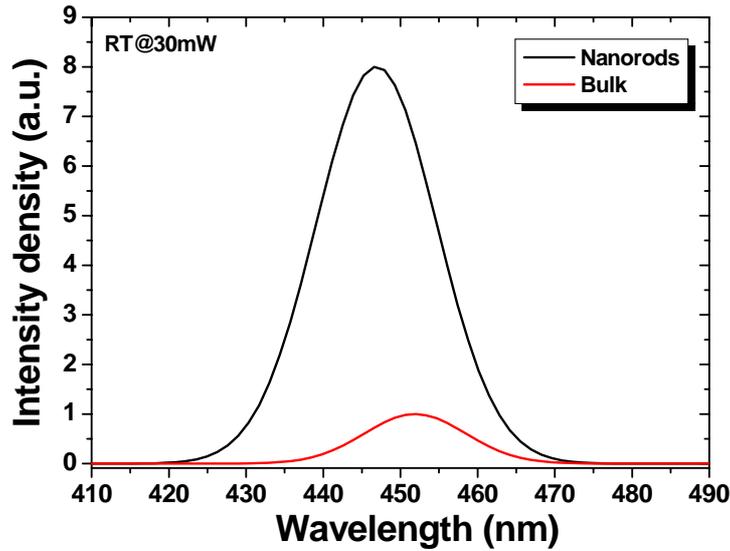


圖 4-20：對單位面積發光強度做圖的光激螢光譜

#### 4-3.2 螢光激發光譜 (PLE)

為了要推算出內部實際壓電場的大小，同樣的我們對塊材結構的樣品(b)進行螢光激發光譜量測。圖 4-21 為低溫 10K 時的螢光激發光譜。為了要定義出吸收能隙的位置，所以利用上一節(4.2-1)式的 Sigmoidal function 來擬合 (fit) 出吸收能隙 ( $E_g$ ) 的位置，所擬合出的擴展參數 ( $\Gamma$ ) 為 35meV，吸收能隙為 2.936eV。

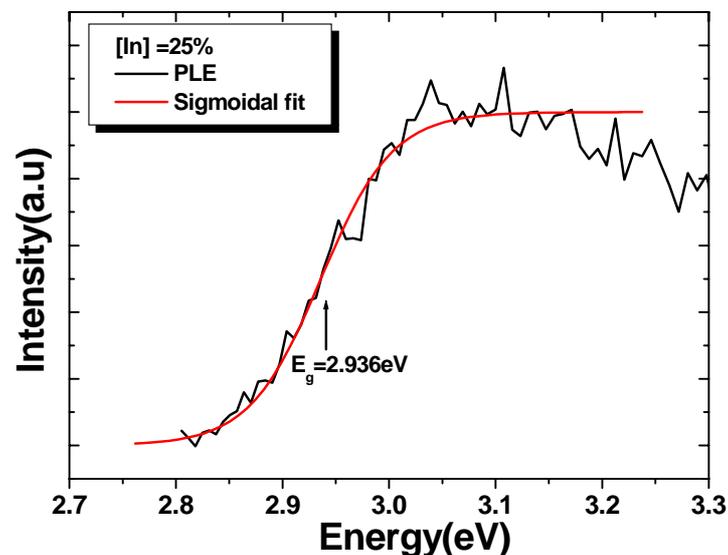


圖 4-21：樣品(b)的螢光激發光譜

將螢光激發光與光激螢光譜畫在一起，如圖 4-22 所示，在低溫 10K 時，光激螢光譜的波峰在 2.636eV，擬合出的吸收能隙位置在 2.936eV，而放射能隙與吸收能隙的差為 300meV。300meV 的史托克位移，換算成壓電場後，可得知內部實際存在的壓電場約為 0.6MV/cm (300mV/5nm，5nm 為位能井寬度)。

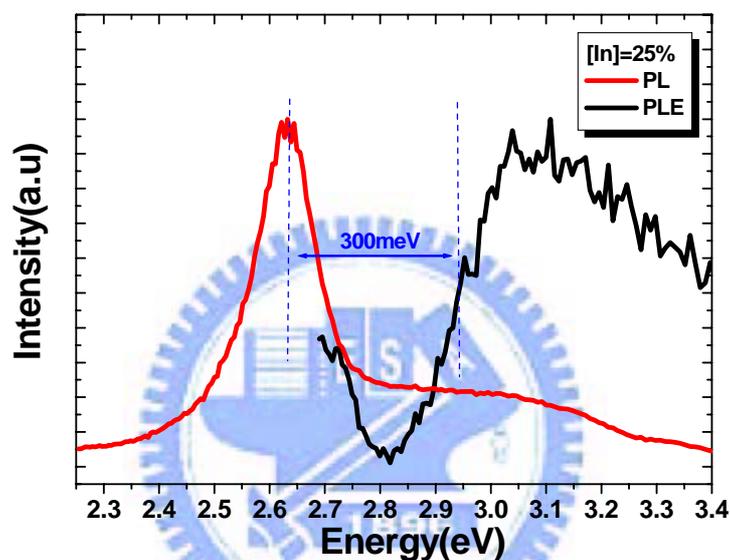


圖 4-22：光激螢光譜與螢光激發光譜

並由圖 4-15 與 4-22 可以得知，當銦含量增加時，放射能量與吸收能隙的差異會更大，所以史托克位移會隨著材料內部的壓電場會跟著增加。

#### 4-3.3 表面處理(Surface treatment)

在乾蝕刻過程中，材料暴露在高能量粒子的電漿下，使材料表面的晶格(lattice)被破壞，所以會對樣品產生表面損傷(surface damage)，表面損傷將會對於元件的光性與電性造成影響[53-55]。

使用乾蝕刻的方式來製造低維度(low dimension)的結構是目前最常見的[56-59]，但是在經過乾蝕刻後，往往會對材料的側壁(sidewall)造成傷害，在側壁會存在許多表面態(surface state)，表面態容易產生許多非輻射性的再結合(nonradiative recombination)，導致電子與電洞對(Electro-Hole Pair, EHP)的密度降低，使發光強度變弱，所以如何改善乾蝕刻所造成的傷害是非常重要的。

利用表面處理就可以來修復蝕刻所造成的傷害，一般常見的處理方式有：快速熱退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)[60-61]與化學濕蝕刻(chemical wet etching)[62-66]。利用乾蝕刻來製作低維度的結構時，常用的修復方式為化學濕蝕刻，因為濕蝕刻可以直接將表面由乾蝕刻所造成的缺陷移除，所以是目前普遍所使用的方式。

為了瞭解表面非輻射性再結合與蝕刻之間的關係，曾經有人針對表面再結合的速度(surface recombination rate)進行量測與計算[65]。他將尚未乾蝕刻之前的表面再結合速度訂為 1，當樣品經過乾蝕刻後，表面再結合速度變為 3.5，可知經過乾蝕刻後確大大的提高了表面再結合的速度，導致光強變弱，但是當經過化學濕蝕刻的表面處理後，表面再結合速度又恢復到了 1，所以經過濕蝕刻後確實能夠有效的降低表面再結合速度，促使發光的強度增強，如圖 4-23 所

示，所以表面再結合對於發光效率的影響的確很大。

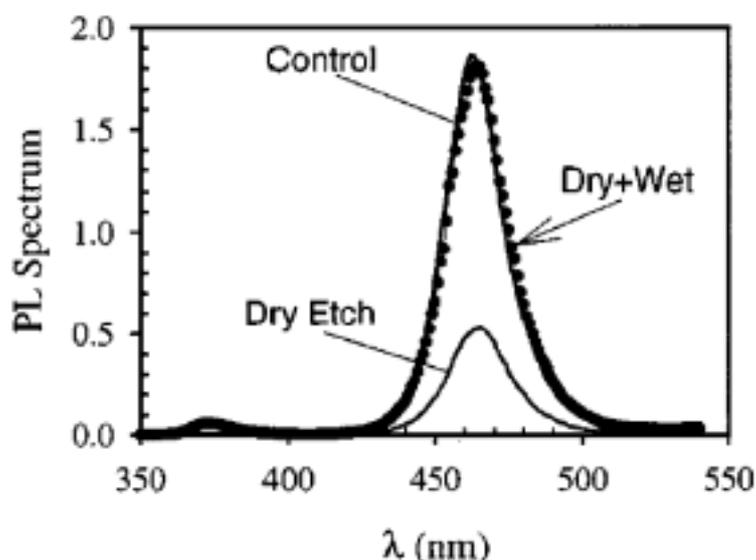


圖 4-23：蝕刻對光強度的影響

在本次實驗中，我們選用化學濕蝕刻的方式來處理奈米柱表面的缺陷，所使用的溶液是利用氫氧化鉀 (KOH) 與水調配而成，氫氧化鉀 2.25 克加上水 1000 克調配成 0.04M 的氫氧化鉀溶液，蝕刻的時間從 2 秒、6 秒、10 秒加到 20 秒，圖 4-24 為濕蝕刻後奈米柱的室溫光激螢光譜。將尚未濕蝕刻前的強度定義為 1，當濕蝕刻的時間增加到 6 秒時，光強度已經由原本的 1 提高到 1.06，蝕刻時間繼續加長至 10 秒後，光強度已經增強為 1.11，最後當時間增加至 20 秒時，光強度已經變為 1.18，也就是說在蝕刻 20 秒後，光強度已經增加了 18%，由光激螢光譜測量的結果，我們知道奈米柱的表面缺陷確實能夠藉由濕蝕刻所移除掉，修復過後的表面其電子與電洞對的密度會增加，使發光強度變強，所以能夠修復乾蝕刻所帶來的傷害。

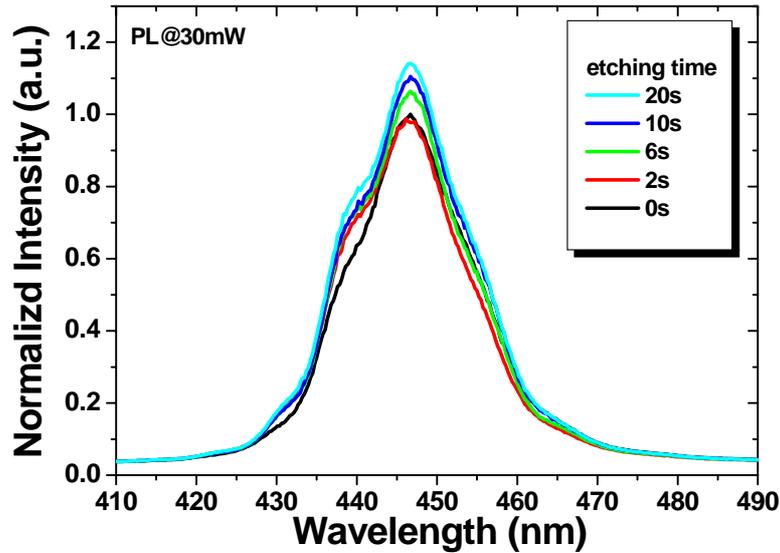


圖 4-24：不同蝕刻時間的光激螢光譜

另一方面，本實驗室之前藉由氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井塊材與奈米柱的變溫光激螢光譜，計算出塊材與奈米柱的活化能 (activation energy,  $E_a$ )。活化能的大小表示非輻射性再結合與溫度的關係，量測出奈米柱的活化能會比塊材小，因為活化能越小，就代表光激螢光強度越容易隨溫度增加而減小，非輻射再結合的現象也越明顯，而奈米柱因乾蝕刻後表面缺陷增加再加上表面積相對提高，所以表面再結合的速度會比塊材大，所以活化能才會比較小。

我們將做過濕蝕刻處理的奈米柱進行變溫光激螢光譜，並且與塊材做比較，圖 4-25 分別為奈米柱與塊材不同溫度與積分強度的關係，藉由 Arrhenius 函數擬合出活化能：

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{1}{1 + A e^{\frac{-E_a}{kT}}} \quad (4.2-2)$$

其中  $I_T$  為溫度  $T$  時光激螢光的積分光強度， $A$  為常數， $E_a$  為活化能， $k$  為波茲曼常數 ( $8.65 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ )， $T$  為溫度。我們得到奈米柱與塊材的活化能分別為 25meV 與 24meV，經過修復後的奈米柱，活化能大小會與塊材差不多，由此可知修復後的奈米柱，其表面非輻射性再結合的速率會跟塊材差不多，而不再是比塊材大，所以可以間接證明了濕蝕刻確實能夠修復乾蝕刻所造成的表面傷害。

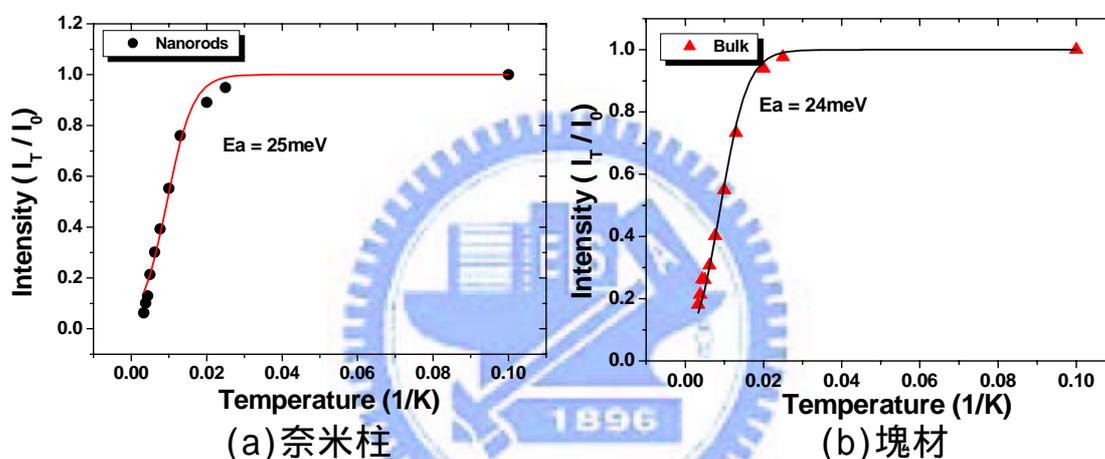


圖 4-25: 積分光強度隨溫度的關係

#### 4-3.4 結論

在本節的討論中，我們比較了利用自我聚集之奈米鎳光罩所製作出高密度的氮化鎵鎳/氮化鎵多重量子井奈米柱結構，藉由光譜量測可以得知相對於塊材結構會有 31meV 的藍移量，這是由於部分的應力被釋放，並且釋放的壓電場約為 0.12MV/cm。跟一般塊材相比較，奈米柱除了有效的提高 8 倍的光強度之外，經由 0.04M 氫氧化鉀溶液的濕蝕刻表面處理後，改善了乾蝕刻所造成的表面傷害，能夠使光強度

再增加 18%左右，所以可以提高光的抽出效率(light extraction efficiency)。



## 第五章

### 結論與未來展望

#### 5-1 結論

在本論文中，我們利用光激發螢光(PL)、螢光激發光(PLE)、顯微光激螢光( $\mu$ -PL)等光譜技術，來分析含有氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井結構奈米柱的光學特性。

運用感應耦合式電漿蝕刻(ICP)直接蝕刻以及配合上奈米鎳光罩蝕刻等兩種方式，皆可蝕刻出含有量子井結構的奈米柱，奈米柱的直徑約為 100nm。藉由光譜的測量，我們可以很清楚的發現奈米柱相對於一般塊材，會有 114meV 的藍移量，這是由於蝕刻成奈米柱後，材料內部會有部分的應力被釋放，導致減少了約 0.45MV/cm 的壓電場，使原本受壓電影響而傾斜的能帶變的平緩些，進而使躍遷的波長產生藍移的現象。此外，我們更發現奈米柱單位面積的發光強度會比塊材大 17 倍，這是由於蝕刻成奈米柱後，會有表面積增加效應的產生，增加了能夠出光面積與活性層體積的比例；以及壓電被減小後，增加了電子與電洞再結合的機率，因此製作成奈米柱後，能夠有效的提升發光強度，增加光的抽出效率。

另一方面，使用乾蝕刻來製造奈米柱，會破壞材料表面的晶格，對奈米柱的側壁造成傷害，會增加非輻射性再結合的速度，所以我們

使用氫氧化鉀溶液來進行化學性濕蝕刻，移除表面晶格因乾蝕刻所造成之斷裂鍵結。隨著濕蝕刻時間的增加，由奈米柱的光譜可以看見發光強度有明顯的增強趨勢，大約可以增加 18% 的光強度。除此之外，量測塊材與表面處理後奈米柱的活化能，發現兩者的大小差不多，所以濕蝕刻後的奈米柱，其非輻射性再結合速度也會跟塊材一樣。因為發光強度的增加以及活化能的回復，我們可以間接證明化學性濕蝕刻奈米柱的表面處理方式，可以移除蝕刻面之懸鍵，進而降低輻射性再結合的速度，而使發光強度增進。

本論文研究了氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井結構奈米柱的光學特性，分別能夠讓我們觀察到氮化銦鎵奈米柱的光學特性以及製造出高密度的奈米柱，經由氫氧化鉀濕蝕刻表面處理的過程，更能夠使奈米柱有較高的光輸出效率。

## 5-2 未來展望

從氮化銦鎵/氮化鎵多重量子井結構奈米柱的研究中，我們已經分析並建立了氮化銦鎵奈米柱光學特性及製造技術。基於此研究成果，對於未來製作氮化鎵系列的發光二極體，有很大的瞭解及助益，搭配量子點及布拉格反射膜(DBR)的成長技術之提升，可發展含有量子點結構之奈米柱，進而開發出單一光子(signal photon)發光二極體。

## 參考文獻

- [1] G. Fasol: *Science* **272**, 1751(1996)
- [2] F. A. Ponce and D. P. Bour: *Nature* **386**, 351(1997)
- [3] A. P. Alivisatos: *Science* **271**, 933(1996)
- [4] Lun Dai, Bei Zhang, J. Y. Lin, and H. X. Jiang: *J. Appl. Phys.* **89**, 4591(2002)
- [5] S. X. Jin, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3236(2000)
- [6] H. X. Jiang, S. X. Jin, J. Li, J. Shakya, and J. Y. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1303(2001)
- [7] S. X. Jin, J. Shakya, J. Y. Lin, and H. X. Jiang: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3532(2001)
- [8] S. X. Jin, J. Li, J. Z. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 631(2000)
- [9] T. N. Oder, J. Shakya, J. Y. Lin, and H. X. Jiang: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1231(2003)
- [10] H. W. Choi, C. W. Jeon, M. D. Dawson, P. R. Edwards, R. W. Martin, and S. Tripathy: *J. Appl. Phys.* **93**, 5978(2003)
- [11] H. W. Choi, C. W. Jeon, M. D. Dawson, P. R. Edwards, and R. W. Martin: *IEEE Photonic Tech. L.* **15**, 510(2003)
- [12] Yu Huang, Xiangfeng Duan, Yi Cui, and Charles M. Lieber: *Nano Lett.* **2**, 101(2002)
- [13] Hwa-Mok Kim, T.W. Kang, K.S. Chung, J.P. Hong, and W.B. Choi: *Chem. Phys. Lett.* **377**,491(2003)
- [14] M. W. Lee, H. Z. Twu, C.-C. Chen, and C.-H. Chen: *Appl. Phys. Lett.*

- 79, 3693(2001)
- [15] Hwa-Mok Kim, D. S. Kim, D. Y. Kim, T. W. Kang, Yong-Hoon Cho, and K. S. Chung: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2193(2002)
- [16] F. Demangeot, J. Gleize, J. Frandon, M. A. Renucci, M. Kuball, D. Peyrade, L. Manin-Ferlazzo, Y. Chen, and N. Grandjean: *J. Appl. Phys.* **91**, 6520(2002)
- [17] 莊達人: *VLSI製造技術*
- [18] 陳美戎: *電感耦合電漿蝕刻系統對氮化鎵蝕刻之研究*, 國立交通大學電子物理研究所, 碩士論文
- [19] 余長治: *氮化鎵相關材料發光元件製程技術之研究*, 國立交通大學光電工程研究所研究所, 博士論文
- [20] Chang-Chin YU, Chen-Fu CHU, Juen-Yen TSAI, Hung Wen HUANG, Tao-Hung HSUEH, Chia-Feng LIN, and Shing-Chung WANG: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L910, (2002)
- [21] Joseph H. Simmons and Kelly S. Potter: *Optical Materials*
- [22] A. H. Kitai: *Solid State Luminescence*
- [23] Klaus D. Mielenz: *Optical Radiation Measurements, Vol 3*
- [24] H. C. Yang, P. F. Kuo, T. Y. Lin, Y. F. Chen, K. H. Chen, L. C. Chen, and Jen-Inn Chyi: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3712(2000)
- [25] T. Wilson et alibi: *Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy* (Academic, New York, 1954)
- [26] M. Born et alibi: *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 1980)
- [27] M. Ferhat and F. Bechstedt: *Phys. Rev. B* **65**, 075213(2002)

- [28] Kittel: *Introduction to Solid State Physics*
- [29] Hadis Morkoç: *Nitride Semiconductors and Devices*
- [30] Su-Huai Wei: *NCPV and Dolar Program Review Meeting 2003*, p.713
- [31] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y. Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, and N. Yamada: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1691(1998)
- [32] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L382, (1997)
- [33] Piotr Perlin, Christian Kisielowski, Valentin Iota, B. A. Weinstein, Laila Mattos, Noad A. Shapiro, Joachim Kruger, Eicke R. Weber, and Jinwei Yang: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2778(1998)
- [34] K. S. Ramaiah, Y. K. Su, S. J. Chang, B. Kerr, H. P. Liu, and I. G. Chen: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3307(2004)
- [35] M. Ferhat, J. Furthmüller, and F. Bechstedt: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1394(2002)
- [36] Fabio Bernardini and Vincenzo Fiorentini: *Phys. Rev. B* **57**, R9427 (1998)
- [37] Philippe Riblet, Hideki Hirayama, Atsuhiko Kinoshita, Akira Hirata, Takuo Sugano, and Yoshinobu Aoyagi: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2241(1999)
- [38] S. F. Chichibu, A. C. Abare, M. S. Minsky, S. Keller, S. B. Fleischer, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, and S. P. DenBaars: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2006(1998)
- [39] E. Berkowicz, D. Gershoni, G. Bahir, A.C. Abare, S.P. DenBaars, and L.A. Coldren: *phys. stat. sol. (b)* **216**,291(1999)
- [40] Yong-Hwan Kwon, G. H. Gainer, S. Bidnyk, Y. H. Cho, J. J. Song, M.

- Hansen, and S. P. DenBaars: *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research* **5S1**, W12.7(2000)
- [41] D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, and K.-H. Bachem, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 241 (1998)
- [42] Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* **59**, 10283 (1999)
- [43] R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, and W. Van der Stricht: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 263 (1999)
- [44] C. H. Chen, W. H. Chen, Y. F. Chen, and T. Y. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1770 (2003)
- [45] R. Steffen, Th. Koch, J. Oshinowo, F. Faller, and A. Forchel: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 223(1996)
- [46] M.E. White, K.P. O'Donnell, R.W. Martin, S. Pereira, C.J. Deatcher, I.M. Watson: *Mat. Sci. Eng. B* **93**, 147(2002)
- [47] H. Gotoh, T. Tawara, Y. Kobayashi, N. Kobayashi, and T. Saitoh: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4719(2003)
- [48] T. N. Oder, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 466(2004)
- [49] H. X. Jiang, S. X. Jin, J. Li, J. Shakya, and J. Y. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1303(2001)
- [50] S. X. Jin, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3236(2000)
- [51] H. W. Choi, M. D. Dawson, P. R. Edwards, and R. W. Martin: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4483(2003)
- [52] 薛道鴻: 熱處理對氮化銦鎵量子井雷射結構之影響與壓電效應

之分析,國立中央大學物理研究所,碩士論文

- [53] Ji-Myon Lee, Ki-Myung Chang, Sang-Woo Kim, Chul Huh, In-Hwan Lee, and Seong-Ju Park: *J. Appl. Phys.* **87**, 7667(2000)
- [54] José Ramón Sendra and José Anguita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L390 (1994)
- [55] D Misra, W Zhong, R A Bartynski, V Patel and B Singh: *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 816(1996)
- [56] Hideki Yagi, Kengo Muranushi, Nobuhiro Nunoya, Takuya Sano, Shigeo Tamura and Shigehisa Arai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L186 (2002)
- [57] T. Kümmell, G. Bacher, A. Forchel J. Nürnberger, W. Faschinger, G. Landwehr, B. Jobst, and D. Hommel: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 344 (1997)
- [58] S. Q. Gu, X. Liu, M. Covington, E. Reuter, H. Chang, R. Panepucci, I. Adesida, S. G. Bishop, C. Caneau and R. Bhat: *J. Appl. Phys.* **75**, 8071(1994)
- [59] Kyoji Inoshita and Toshihiko Baba, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **9**, 1347(2003)
- [60] Byueng-Su Yoo, Seong-Ju Park and Kyung-Ho Park: *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(1995)
- [61] Ji-Myon Lee, Chul Huh, Dong-Joon Kim and Seong-Ju Park: *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 530(2003)
- [62] Nobuhiro Nunoya, Madoka Nakamura, Hideo Yasumoto, Shigeo Tamura and Shigehisa Arai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3410(2000)
- [63] C. Gourgon, Le Si Dang, H. Mariette, C. Vieu, and F. Muller: *Appl.*

*Phys. Lett.* **66**, 1635(1995)

[64] Hiroyuki Ichikawa, Kyoji Inoshita, and Toshihiko Baba: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2119(2001)

[65] M. Boroditsky, I. Gontijo, M. Jackson, R. Vrijen, E. Yablonovitch, T. Krauss, Chuan-Cheng Cheng, A. Scherer, R. Bhat, and M. Krames: *J. Appl. Phys.* **87**, 3497(2000)

[66] X. A. Cao, H. Cho, S. J. Pearton, G. T. Dang, A. P. Zhang, F. Ren, R. J. Shul, L. Zhang, R. Hickman and J. M. Van Hove: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 232(1999)

