

國立交通大學

電機學院與資訊學院 電子與光電學程

碩士論文

中斷成長在有機金屬氣相沉積氮化銦鎵量子點時的
效應研究

Study of Growth Interruption Effect on InGaN Quantum Dots Grown
by MOCVD

研究生：陳金彥

指導教授：郭浩中 教授

中華民國九十五年七月

中斷成長在有機金屬氣相沉積氮化銦鎵量子點時的
效應研究

Study of Growth Interruption Effect on InGaN Quantum Dots
Grown by MOCVD

研究生：陳金彥

Student : Chin-Yen Chen

指導教授：郭浩中 教授

Advisor : Prof . Hao-Chung Kuo

國立交通大學

電機學院與資訊學院專班 電子與光電學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Electrical Engineering and Computer Science

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electronics and Electro-Optical Engineering

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

中斷成長在有機金屬氣相沉積成長氮化銦鎵量子點時的 效應研究

學生：陳金彥

指導教授：郭浩中教授

國立交通大學 電機學院與資訊學院 電子與光電學程（研究所）碩士班

摘 要

由於 GaN 材料擁有許多其他半導體光電材料所不及的特色，因此得以實現全彩顯示、白光照明及高密度光儲存媒體等生活上的實際應用。目前商業化所製作的 GaN 光電元件大多為量子井結構，但是由於 GaN 材料的起始電流遠大於一般半導體光電材料以及與基板晶格不匹配等問題，因此發展低維度的氮化鎵量子侷限結構，也就是所謂的量子點結構是一般認為最有效的解決方式。目前已經發展出許多量子點成長的方式，其中以自我組成為最常用的方式，例如：S-K 磊晶模式來成長高密度的量子點，並且藉由成長動力學的成長條件，像是用溫度、壓力等去控制量子點的成長，不過我們發現量子點對於長晶參數的容許度是相當嚴謹的，因此使得量子點的形成並不容易，所以本論文則是提供另一個有別於成長動力學的熱力學平衡方式：即所謂的『成長中斷』來控制量子點的成長並研究這樣的機制對

於量子點成長的影響。

在文獻上我們發現，成長中斷在 GaN 材料方面並沒有像 InAs 量子點一樣有系統性的研究，因此在本實驗我們利用 MOCVD 成功的成長出自我組成 InGaN 量子點結構，並且藉由原子力顯微鏡以及顯微光激發螢光等工具來探討 30 秒、60 秒以及 120 秒時的不同中斷成長時間對於量子點的表面形貌以及光性的影響，結果發現中斷成長時間 60 秒為最優化的時間，因為此時的量子點尺寸最小、密度最高且由於活化能為最小，因此光性品質為最好。

最後再經由模擬分析的方式，計算出不同中斷成長時間下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子點中的 In 含量。從模擬的結果可知，由於 In desorption 的發生，使得 In 含量隨著中斷成長時間的增加而減少，因此不但解釋了 PL 發光峰值隨著中斷成長時間而不斷藍移的現象，而且也顯示出 In desorption 速率大於 Ga desorption 速率。

Study of Growth Interruption Effect on InGaN Quantum Dots Grown by MOCVD

Student : Chin_Yen Chen

Advisors : Prof. Hao_Chung Kuo

Degree Program of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

ABSTRACT

Due to GaN material has more excellent characteristics compared to others, we can accomplish some practical application in our life such as full color display、white lighting and high density optical storage media etc...The most commercial GaN optoelectronic devices are quantum well structure. However, GaN material threshold current far larger than typical semiconductor optoelectronic materials and lattice mismatch to substrate issues etc...So, The development of low dimension GaN quantum confined structure i.e., so-called quantum dot (QD) structure is the most effective solution for now. For instance , growing high density QDs with S-K growth mode and controlling these QDs

growth by temperature, pressure etc...parameters of Kinetics. However, we find that the window of these growth parameters is very critical for QDs formation. So, we provide a new concept different from Kinetics: so-called 『growth interruption』 in this thesis and study its influence on QDs growth.

Unlike InAs QDs systematic research, there is few journal study on GaN material with growth interruption. So, we have grown self-assembled InGaN QDs without using any anti-surfactant by MOCVD successfully in this thesis. Then we discuss the influence on QDs morphology and optical property under different growth interruption time at 30s, 60s and 120s with AFM and μ -PL etc... We find that QDs with the smallest size and highest density and the best optical property due to the smallest activation energy are achieved at the most optimized growth interruption time of 60s.

Finally, we calculate In composition from $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QDs at different interruption growth time with Finite Element Method simulation. In composition has decreased as the increased interruption growth time due to In desorption effect from the simulated result. So, this result not only explains the PL peak blue shift as the increased interruption growth time, but also indicates In desorption rate is larger than Ga desorption rate.

誌謝

在這兩年的論文研究生活中，由於必需在課業與工作中取得一個平衡點，雖然讓我失去了一些休閒時間，但是最重要的是，在這一段所謂『玉不琢不成器』的期間，改變了我對事情處理的態度，也增進了自己的邏輯觀念，因此我很慶幸在自己的人生中能有這樣的經歷與改變。在這段成長的階段中，在論文研究方面，首先要感謝的是指導老師郭浩中教授，由於他的指導與協助，使我能夠將論文研究與實際工作運用在一起，在不耽誤工作進度的條件下，讓我更有彈性的時間與空間來完成論文研究。此外對於黃博在基礎觀念上的不吝請教，讓我受益良多，此外更要由衷感謝的是準博士班姚忻宏學長這兩年來的不斷鼓勵與指教，讓我學習到研究的精神所在，才促使我完成這一本論文的研究。在模擬軟體方面，也非常感謝游敏同學細心的指導，才讓我完成論文的這一部份。同時也感謝好友輔元、阿德、永欣、同學心鴻以及同事們的協助與鼓勵，讓我堅持了下去。最後對於家人以及女友淑芬的一路上精神陪伴，讓我心無旁騖的專心研究，在此讓我獻上我最由衷的感謝。

目錄

	Page
中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vi
圖表目錄	ix
第一章 序論	
1-1 氮化鎵材料的特性與應用	1
1-2 氮化鎵材料的瓶頸與解決方式	2
1-3 量子點的定義與特性	3
1-4 量子點的製作方式、原理與演變過程	4
1-5 研究動機	10
第二章 實驗設計與量測原理	
2-1 實驗設計	17
2-2 實驗步驟	17
2-3 測量儀器介紹	21
2-3-1 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope;AFM)	22
2-3-2 AFM 原理及設備架構介紹	22

2-3-3 顯微光激發螢光量測儀(Micro-Photoluminescence ; μ -PL)	25
2-3-4 μ -PL 原理及設備架構介紹	25
2-3-5 SPIP(Scanning Probe Image Processor)AFM 數據分析軟體	30
2-3-6 Femlab 半導體量子點的電子能態計算	31
 第三章 實驗結果與討論	
3-1 u-GaN	32
3-2 不同中斷成長時間 InGaN 量子點的 AFM 表面形貌與 SPIP 數值 分析	36
3-3 不同中斷成長時間 InGaN 量子點的光學特性分析	40
3-4 實驗結果與討論	46
 第四章 理論模擬與分析	
4-1 FEMLAB 軟體模擬的Physical Model	49
4-2 Quantum Confinement(Size)Effect 的模擬與分析	51
4-3 內建壓電場對於confinement energy的影響	53
4-4 內建壓電場的決定	56
4-5 In 含量的決定	58
4-6 模擬的結果與討論	60
 第五章 結論與展望	
5-1 結論	61

5-2 展望	63
Reference	65
自傳	68

圖表目錄

- 圖 1-1 電子的狀態密度隨著材料尺寸變化
- 圖 1-2 無沉積 TESi 在 AlGaIn
- 圖 1-3 有沉積 TESi 在 AlGaIn
- 圖 1-4 S-K growth mode 形成示意圖
- 圖 1-5 GaN QDs 密度與覆蓋厚度關係圖
- 圖 1-6 GaN QDs 尺寸與溫度關係圖
- 圖 1-7 溫度 70K 時的 PL 波峰 v. s. 不同中斷成長時間
- 圖 1-8 溫度 70K 時的 PL FWHM v. s. 中斷成長時間
- 圖 1-9 樣品 a AFM QDs 1umX1um 表面形貌
- 圖 1-10 GaN 厚度 ~12ML 開始產生 plastic relaxation
- 圖 1-11 REED 強度隨成長時間的變化
- 圖 1-12 室溫下 QDs 在不同厚度 GaN 下的 PL
- 圖 1-13 室溫下的 PL
- 圖 2-1 樣品成長流程圖
- 圖 2-2 量測儀器作業流程圖
- 圖 2-3 原子力顯微鏡的基本構造
- 圖 2-4 原子力顯微鏡的操作模式
- 圖 2-5 光致螢光示意圖
- 圖 2-6 輻射耦合躍遷機制示意圖
- 圖 2-7 μ -PL 架構圖
- 圖 2-8 一維曲線信號
- 圖 2-9 Threshold Segmentation Method
- 圖 3-1 成長 GaN on sapphire 時的反射紀錄圖
- 圖 3-2 XRD measurement on u-GaN
- 圖 3-3 PL measurement on u-GaN at RT
- 圖 3-4 $R_q(\text{rms}) = 0.14\text{nm}$ 的 GaN/sapphire 1umX1um cm^{-2} AFM 俯視圖
- 圖 3-5 不同中斷成長時間 sample A、B、C 的 AFM 俯視圖
- 圖 3-6 (a) sample A InGaIn QDs 分佈圖
- 圖 3-6 (b) sample B InGaIn QDs 分佈圖
- 圖 3-6 (c) sample C InGaIn QDs 分佈圖
- 圖 3-7 sample A、B、C 不同中斷成長時間 v. s. InGaIn QDs 平均直徑、平均高度、覆蓋率以及密度曲線分佈圖
- 表 3-8 sample A、B、C 不同中斷成長時間 v. s. InGaIn QDs 平均直徑、平均高度、覆蓋率以及密度表格
- 圖 3-9 不同中斷成長時間對 InGaIn QDs 表面型貌的影響
- 圖 3-10 InGaIn QDs PL at RT

- 圖 3-11 InGaN QDs size 對於躍遷能量的影響
- 圖 3-12 InGaN QDs 中 In 含量對於躍遷能量的影響
- 圖 3-13 QCSE 所造成能階傾斜及應力釋放示意圖
- 圖 3-14 Arrhenius plot
- 圖4-1 quantum confinement energy模擬流程圖
- 圖4-2 sample A、B、C quantum confinement energy模擬結果
- 表4-3 Sample A、B、C 量測以及模擬的PL差異
- 圖4-4 不同QDs高度對於不同內建壓電場的confinement energy變化分布圖
- 圖4-5 GaN QDs大size(4.1/17nm)以及小size(2.3/8nm)在低溫2K所量測的PL圖
- 圖4-6 負值confinement energy示意圖
- 圖4-7 不同內建壓電場對於Sample A、B、C QDs size confinement energy示意圖
- 圖4-8 外插法後Sample C QD In composition
- 圖4-9 Sample C內建壓電場修正後能階形狀示意圖

第一章

序論

1-1 氮化鎵材料的特性與應用

氮化鎵(GaN)為直接能隙之材料，因此發光效率遠比間接能隙的碳化矽(SiC)來的好，且其寬能隙(3.4eV)特性若與氮化鋁(AlN;6.3eV)或氮化銦(InN;2.0eV)做混合結晶材料時，發光波長可以涵蓋紫外光至可見光範圍(6.3eV~2.0eV)，此外氮化鎵的材料因為生長溫度高，大約為1000°C，因此與低溫成長的硒化鋅(ZnSe)相較之下，其結構具有更高穩定性，故此材料的光電元件在高溫及高功率的運轉下所表現出的穩定性，將有助於改善一般光電元件不適合在高溫環境下運作的缺失，所以氮化鎵將是未來發展光電元件中最具有潛力的材料[1-4]。

隨著磊晶技術和元件製程技術之快速發展，氮化鎵發光材料的研究也慢慢從材料特性研究轉向為元件製作技術上，在元件用途上大致可分為顯示、照明及光儲存等三方面，在顯示的應用上:由於氮化鎵發光材料可以達到高亮度、高效率的要求，諸如:戶外看板、交通號誌、汽車照明、LCD背光源等…，因此將有助於全彩顯示更廣泛的運用。在照明方面的應用上:由於氮化鎵材料所發出的光子能量較大，因此理論上可以藉由激發螢光粉而得到所有顏色的可見光，所以早在1996年，日亞公司就利用氮化銦鎵(InGaIn)

藍色發光二極體激發YAG黃光螢光粉而得到白光光源，將LED的應用正式朝白光照明的廣大市場推進，未來將有機會可以取代白熾燈泡與日光燈，成為新一代低耗電且高壽命的白光源。而在光儲存的應用方面，藍光雷射二極體(LD)是下一代高密度光儲存光碟機讀寫頭的光源。以最近SONY等多家公司共同提出的Blu-ray disc規格可知，以波長405nm藍紫光讀寫直徑120公釐的光學碟片，其儲存容量可高達27GB，將可滿足未來高畫質數位影音視訊系統高資料量的要求，未來更可以朝更短波長的LD發展，以因應未來市場的需求。

1-2 氮化鎵材料的瓶頸與解決方式

就目前已經商業化的藍光雷射二極體為例：雖然活性層中的氮化鎵/氮化鎵量子井異質結構(quantum well hetero structure)和基板藍寶石(Al_2O_3)仍然存在著許多晶格缺陷($\sim 10 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ - $\sim 10 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)，不過由於氮化鎵材料對晶體中的缺陷比較不敏感，因此依然有著非常高的發光效率表現[12, 13]。然而，由於氮化鎵的電子有效質量(electron effective = $0.23m_0$)比其他的長波段材料如：砷化鎵(GaAs)的電子有效質量(electron effective mass = $0.067m_0$)大很多，以至於雷射操作的起始電流密度約為其它發光半導體材料的10倍，因此降低氮化鎵雷射的操作電流成為許多研究探討的重點。其中，發展低維度的氮化鎵量子侷限結構，也就是所謂的

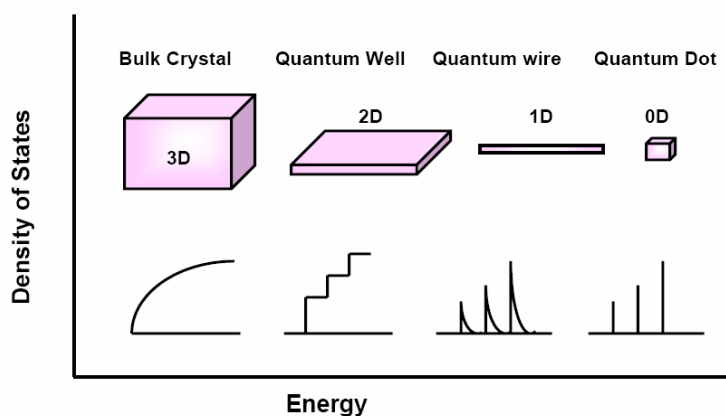
量子點 (Quantum Dot; QD) 結構是一般認為最有效的解決方式[5-7]。

1-3 量子點的定義與特性

若要嚴格定義量子點，則必須由量子力學(quantum mechanics)出發。我們知道電子具有粒子性與波動性，電子的物質波特徵取決於其費米波長 (Fermi wavelength; $\lambda_F = 2\pi/k_F$)。在一般塊材結構中(bulk structure)，電子的費米波長遠小於塊材尺寸，因此量子侷限效應不顯著。如果將某一個維度的尺寸縮到小於一個波長，若此時電子只能在另外兩個維度所構成的二維空間中自由運動，這樣的系統我們稱為量子井(quantum well)結構；如果我們再將另一個維度的尺寸也縮到小於一個費米波長，則電子只能在一維方向上自由運動，此種結構則稱為量子線(quantum wire)結構；當三個維度的尺寸都縮小到一個費米波長以下時，就成為量子點結構了。因此決定各種材料的量子侷限長度真正的關鍵在於電子在材料內的費米波長來決定。一般而言，電子費米波長在半導體內較在金屬內長得多，例如：在半導體材料砷化鎵 GaAs(100)中，費米波長約 40nm，在鋁金屬中卻只有 0.36nm，因此製作具有量子侷限效應的半導體材料結構較為容易及可行。

對半導體量子點結構而言，由於量子點體積甚小，故量子點內具有三維的能量屏障(energy barrier)，因此電子與電洞將會被侷限在此一微小晶粒內，使得復合(recombination)機率變大，發光效率變高；又因為量子

點尺寸變小後，如下圖 1-1 所示，能帶邊緣的態密度(density of state)會變小，進而得到 Delta 函數分佈的態密度，故其能隙不只會變大，使得發光波長變短，同時也會得到較窄的頻譜半高寬(Full Width at Half Max;FWHM)、低起始電流以及高特性溫度的現象[8-10]。



Alivisatos A. P. *Science* 1996,271 933

圖 1-1 電子的狀態密度隨著材料尺寸變化

1-4 量子點的製作方式、原理與演變過程

雖然已經可以從理論及實驗上推測具備半導體量子點發光層結構所製作的光電元件比量子井更加優越，但是製造量子點卻是相當困難的。在 1980 年代末期之前，最普遍及最直接的做法是用蝕刻微影曝光法在原來量子井上做圖案，這個方法最大的好處可以做任何形狀、大小及排列的量子點，但是量子點大小的解析度是由微影曝光的光源來決定，因此如果想達到奈

米級的線寬，則必須使用電子束微影曝光(e-beam lithography)，或是聚焦離子束微影曝光(focused ion beam lithography)的技術來達成[11]。然而這些技術的共同缺點是利用了較難控制的化學腐蝕或是高能量的電子與離子的撞擊，將周邊不要的材料移開，而這樣的製程將會在界面的地方留下化學殘渣或應力破壞，而產生許多的點缺陷，嚴重減低量子點的發光效率，進而影響元件的操作特性。

第二個方法則是事先將基板面做成一些圖案，例如：可以用微影蝕刻方式做成許多 V 型凹槽圖案，之後再利用磊晶時的氣體分子沿著這些圖案而形成量子點[14, 15]。這樣先做圖案再磊晶成長方法雖然可省去量子點介面被損壞的情形，但是它的成長步驟較為複雜以及量子點數目受限於用微影蝕刻所製成圖案解析度等問題。以上這些方法都存在有一些致命的缺點，導致量子點的特性都遠比理論預測值差，無法實際應用到元件內部。一直到以下的這個技術被提起之後才有突破性的發展。

這個技術稱為自我組成成長(self-assembled growth):一般可分為兩種方法，第一種方法是利用沉積表面活性劑(surfactant)，如:Ga;或是抗表面活性劑(anti-surfactant)，如:TESi 即 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 在基板上，來改變基板與成長晶體之間的表面能平衡進而形成量子點，不過要注意的是，晶體與基板的晶格常數不能相差太大，其中像是 GaN/AlGaN 以及 InGaN/AlGaN 的量子點結構都已經成功在文獻中發表[16, 17]。例如:Satoru Tanaka 等人

使用 TESi 沉積在 AlGaIn 的基板上，成功形成 GaIn 量子點，如下圖 1-2、1-3 所示：

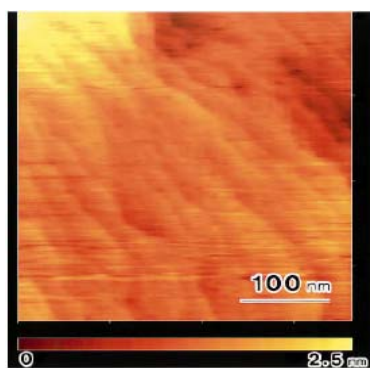


圖 1-2 無沉積 TESi 在 AlGaIn

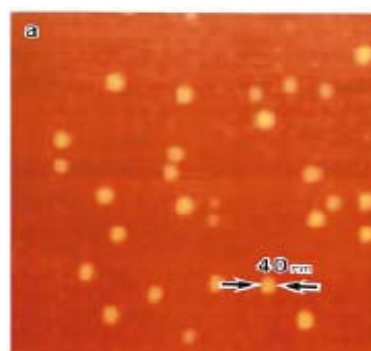


圖 1-3 有沉積 TESi 在 AlGaIn

我們可以發現，當沒有沉積 TESi 在 AlGaIn 上時，沒有任何量子點形成；但若有沉積 TESi 在 AlGaIn 上時，就有量子點形成，其中 TESi 的作用是讓 AlGaIn 基板的表面能小於 GaIn 以及 GaIn 和 AlGaIn 介面的表面能總和 (i. e., $\rho_{\text{substrate}} < \rho_{\text{film}} + \rho_{\text{interface}}$)，促使磊晶物質中吸附原子(ad-atom)的擴散長度增加，因而為了使整個系統的能量降低，ad-atom 最後便會趨向合併在一起而形成量子點。此外若又配合不同的 TESi doping 速率、磊晶物質的含量、成長的時間以及溫度等參數，我們就可以控制其量子點的尺寸及密度，例如：在一定溫度下 TESi 的 doping 速率越高，量子點的密度就會越小。

第二種方法則是不添加任何活性劑在基板上，而是運用磊晶層的表面能比基板的表面能小，而且它們之間必需有晶格不匹配的存在，因此一開始會先以二維的方式成長出一層 2 維的潤濕層(wetting layer)，等到磊晶

厚度達到一定的程度時，由於晶格不匹配越來越嚴重，使得彈性應變能 (elastic strain energy) 的增加，導致晶格會藉由彈性鬆弛 (elastic relaxation) 而形成三維的量子點，以達到降低應變能並且使整個系統的能量下降為最終目的，這就是所謂的 Stranski - Krastanov 磊晶模式 (S-K growth mode)，如下圖 1-4 所示：

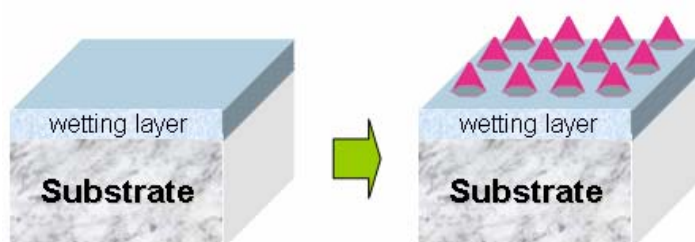


圖 1-4 S-K growth mode 形成示意圖

藉由此種 S-K 成長的量子點特色是：密度相當高 ($\sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$ - $\sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$)，因此不會因為受限於微影曝光機技術而不能繼續提升，而且沒有使用到任何蝕刻製成，所以對介面不會造成嚴重的 defect，此外也不用添加任何活性劑，讓量子點的製造更簡單、快速及便利，因此對於實際生產或應用有很大的優勢。此特性在 1990 年被提出後，像是 GaN/AlN 或是 InGaN/GaN 的氮化物量子點結構都已經成功的製造出來 [18, 19]。這種利用磊晶薄膜與基板間的晶格不匹配所造成的應力 (strain) 來形成表面能障，進而控制磊晶物質分佈的方式非常嚴格，也就是說，為了讓磊晶物質能夠聚集形成量子點，但磊晶物質又不能有太大動能越過表面能障，因此模板 (template) 表面的

平坦度、覆蓋厚度、成長溫度、沉積速率以及 V /III ratio 等參數都會非常敏感的影響到量子點的形狀以及大小分佈。在氮化鎵系的材料領域中，其中以 Yasuhko Arakawa 的研究最為深入，例如：在 GaN 量子點方面[20]，Yasuhko Arakawa 等人在非常平坦的 template AlN(Ra~0.14nm)及低 V/III ratio(~30)條件下，藉由變化不同的覆蓋厚度(3.4ML-9.2ML)和成長溫度(960 °C - 990 °C)去形成 GaN 量子點並控制其密度以及尺寸。如下圖 1-5 所示：

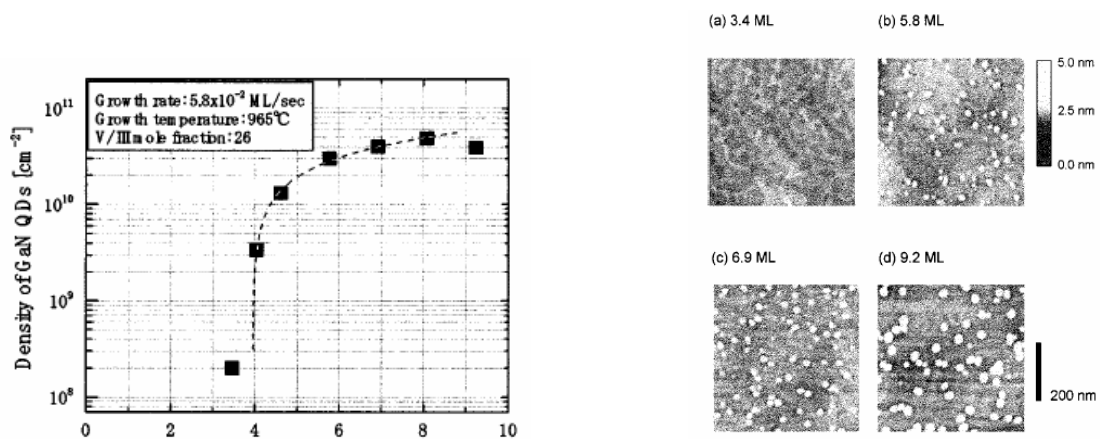


圖 1-5 GaN QDs 密度與覆蓋厚度關係圖

當覆蓋厚度 3.4ML 時，沒有任何量量子點形成，但是一但超過 4ML 的臨界厚度(critical thickness)，磊晶薄膜與基板間所產生的應力和釋放機制便會形成量子點且其密度也會隨之變高，一直到 8ML 才逐漸飽和。此外我們也可以根據“Power law of nucleation”來說明成長溫度對量子點影響 [21]：

$$\rho \propto (R/D)\xi$$

$$D = (2kT/h)a^2 \exp(-E_D/kT)$$

其中

ρ : 量子點密度

T : 溫度

R : 沉積速率

h : Plancks 常數

D : 表面擴散係數

a : 晶格常數

ξ : 1 (密度不是很高情況下)

E_D : 活化能

如下圖 1-6 所示:

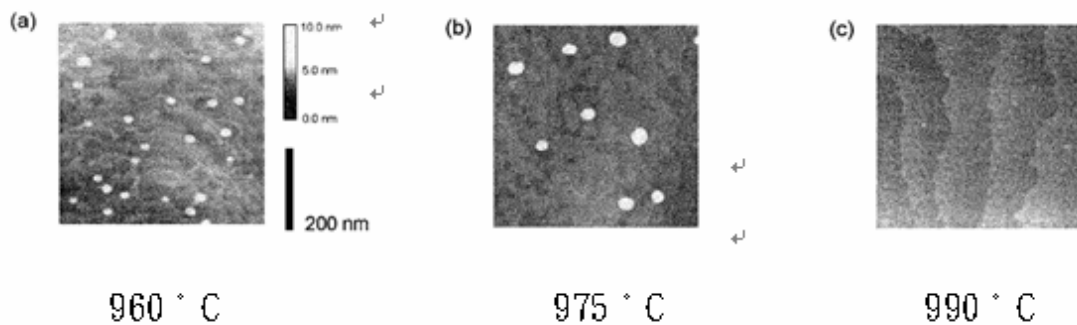


圖 1-6 GaN QDs 尺寸與溫度關係圖

若長晶溫度越低，將造成 Ga 原子動能不足，遷移長度變短，量子點的尺寸變小，密度變高;反之，長晶溫度越高，增強 Ga 原子的遷移，因此量子點的尺寸變大，密度變少，但是當高於某一溫度以上時，Ga 原子便會獲得太

多的動能而且很輕易的越過表面能障，因此表面上不會有任何的量子點形成。

成長高密度和沒有錯位缺陷(misfit dislocation)的量子點一直是光電元件製程技術中的最大挑戰，而其中上述的 S-K 自我組成成長為目前最有潛力成長高效率量子點方式，不過我們發現量子點對於長晶參數的容許度(growth window)是相當嚴謹的，就算是我們固定覆蓋厚度等成長條件，只考慮一個溫度參數條件時，就如同上述文獻中的實驗指出，GaN 量子點的成長 window 也僅僅只有 15°C ($990^{\circ}\text{C} \sim 975^{\circ}\text{C}$)，因此倘若只仰賴在這非常小差距的成長動力學(kinetics)成長條件去控制量子點的成長，其實是相當不容易。

1-5 研究動機

然而，我們發現在其他文獻中，常使用另外一個有別於成長動力學的成長參數來控制量子點大小尺寸、發光波長，以及量子點均勻性進而改善光性的品質，即所謂的『成長中斷』(Growth Interruption):其方法是在成長完量子點以後，停止成長物質在試片表面，藉此 ad-atom 便會移動到適合的位置進而趨近熱力學平衡(thermodynamic equilibrium)的狀態，這樣的一個方式不但有利於晶格彈性鬆弛形成量子點，提供了成長量子點另一項選擇，更重要的是量子點的成長品質也能獲得改善[22]。

在許多 InAs 量子點的文獻中，我們可以發現使用成長中斷來控制量子點的機制是相當普遍以及成熟，例如:Annalisa Convertinoy 等人在其文獻中[23]討論三組 InAs 量子點樣品在不同成長條件(pressure/temperature)以及不同中斷成長時間下的成長機制，最後實驗結果歸納出其中一組的成長條件在中斷成長的影響下，其量子點產生了最佳化的表面形貌以及光性表現，因此在這組最優化的成長條件下，將可以作為控制波長以及改善量子點光性品質的依據，以下我們將針對這一組的實驗條件及實驗結果來做討論：

樣品 a 成長條件:

Low As pressure (4×10^{-6} Torr)

Low InAs growth temperature (530°C)

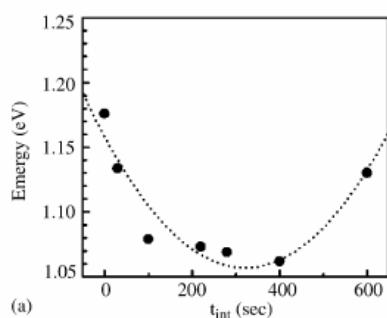


圖 1-7 溫度 70K 時的 PL 波峰 v. s. 不同中斷成長時間

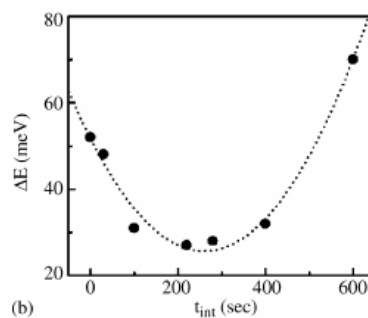


圖1-8 溫度70K時的PL FWHM v. s. 中斷成長時間

由上圖1-7、圖1-8可以推論，中斷成長在300秒時，由於量子點的尺寸變大，因此發光峰值才會紅移，而且由於 ΔE 最小，因此表示在這個時間點上，量子點的大小分布為最均勻，光性品質為最好;不過當中斷成長時間大於300

秒後，會有明顯的藍移現象，且 ΔE 變大，因此量子點的品質開始變差。從圖1-9的AFM(原子力顯微鏡)量子點的變化趨勢就可以驗證上述的行為：成長中斷的整個過程中，由於在溫度高達530 °C的影響下，導致In ad-atom diffusion的現象不斷的發生，即所謂的『Ostwald ripening』現象，也就是說，尺寸較小的量子點會經由表面擴散到較大的量子點結構上，因此使得尺寸較大的量子點逐漸變的更大，在這樣的機制下不但造成量子點密度確實變的越來越少，同時也改善了量子點尺寸的分布，而且 ΔE 變小。不過在300秒之後，尤其在600秒時，藍移現象非常明顯，研究中推論這是因為『In desorption』現象遠大於『Ostwald ripening』現象，由圖1-9的高度分佈圖，我們可以更明確的解釋，從300秒到600秒時，由於In desorption dominates over In ad-atom diffusion，因此造成了局部量子點的高度減少，所以才發生了藍移現象，同時由於In desorption，所以才導致量子點尺寸分布變的不均勻， ΔE 變大，因此造成量子點表面形貌以及光性的快速劣化。從上述的分析可知，成長中斷確實可以用來控制InAs量子點尺寸、發光波長、改善量子點均勻性以及光性品質。

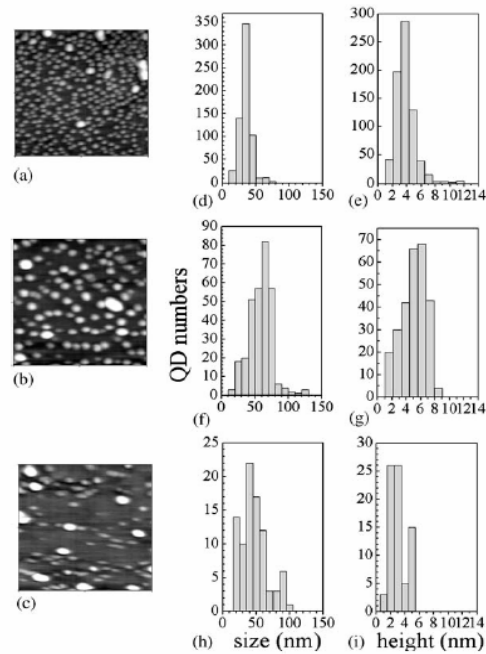


圖 1-9 樣品 a AFM QDs 1umX1um 表面形貌

(a)成長中斷 0 秒：QDs 密度 $3.05 \pm 0.49 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$

(b)成長中斷 280 秒：QDs 密度 $1.01 \pm 0.01 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$

(c)成長中斷 600 秒：QDs 密度 $0.78 \pm 0.11 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$

d 至 i 分別為所對應的 AFM QDs 尺寸和高度分佈圖

事實上，從所有文獻中我們可以發現，成長中斷實際運用在氮化鎵系量子點的例子幾乎是非常少，在GaN量子點方面[24]如:B. Damilano等人，為首次運用到成長中斷的觀念，使得原本只能在 500°C - 600°C 才能成長出低劣品質的GaN/AlN量子點有了進一步的突破。由實驗可知:最初B. Damilano等人嘗試在高溫 800°C 下成長出高品質的GaN量子點，然而磊晶成長到大約12ML時，不但以2維GaN layer的方式繼續成長，同時還釋放出plastic strain(如左下圖1-10所示)，因而形成了大量的dislocation。

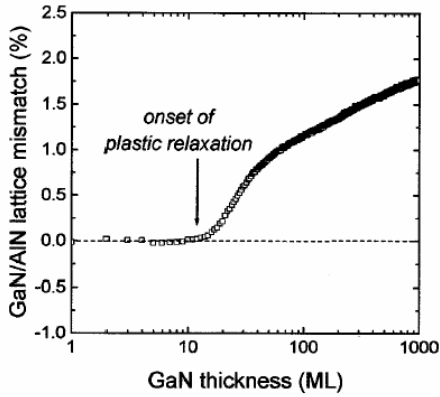


圖1-10 GaN厚度~12ML開始產生plastic relaxation

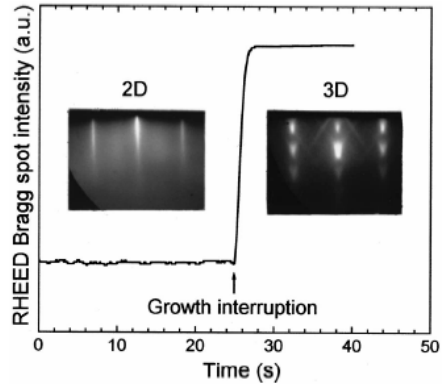


圖1-11 REED 強度隨成長時間的變化:800 °C時, GaN成長的方式一直為2D layer成長(左上方插圖亮紋為條狀表示2D成長);在中斷成長時間30秒之後,2D layer的成長轉變3D QDs成長

然而，當導入30秒的中斷成長時間，成功的在800 °C形成高品質的GaN量子點（如右上圖1-11所示），同時也藉由調整GaN厚度（7ML~12ML）來調整GaN量子點尺寸進而藉由控制發光波長來調整發光顏色，如下圖1-12所示：

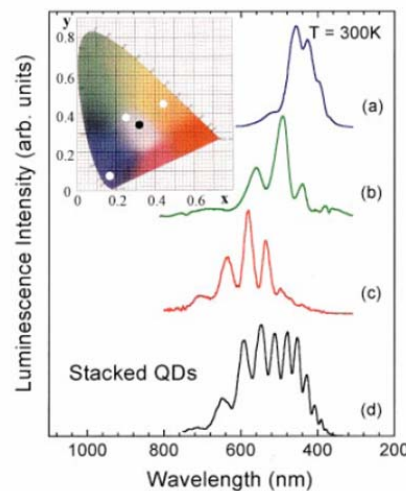


圖 1-12 室溫下 QDs 在不同厚度 GaN 下的 PL
(a)7ML(b)10ML(c)12ML(d)4層堆疊的 QDs

左上色座標圖的小白點分別為(a)(b)(c), 小黑點為(d)的色座標

由此可知，成長中斷不但能有效的利於晶格彈性鬆弛形成量子點，同時也

改善了量子點品質。這種運用成長中斷去增加 ad-atom 擴散長度並且使磊晶成長系統接近熱力學平衡的方式，雖然在此文獻中並沒有非常有系統的針對成長中斷機制作更進一步的研究，但也因而引起我們對成長中斷在 GaN 材料上的研究動機。另外在 InGaN 量子點方面，Liang Wen Ji 等人[25]使用 MOCVD 成長了兩個製程條件幾乎完全相同的 InGaN 量子點樣品，只不過 Sample 1 有中斷成長 45 秒的過程；Sample 2 則沒有。最後實驗結果出：InGaN 量子點的成長過程中，使用成長中斷的 InGaN 量子點會比沒有使用成長中斷的 InGaN 量子點產生尺寸更小(發生藍移)、光性品質更好(PL 強度更強以及 FWHM 更小)的 InGaN 量子點，如下圖 1-13 所示：

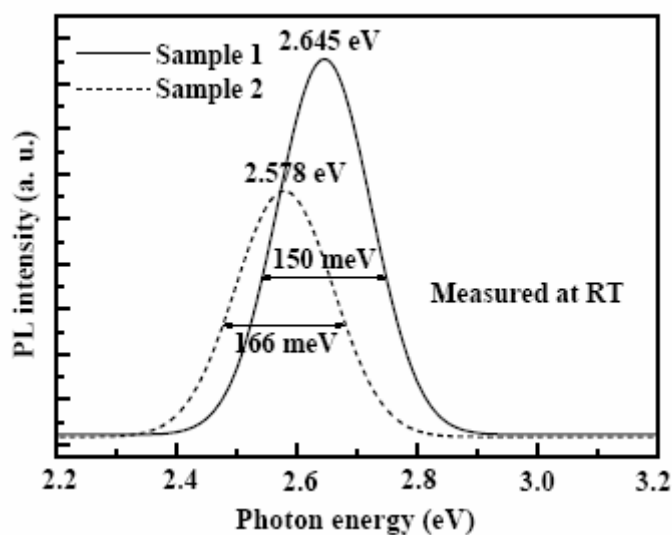


圖 1-13 室溫下的 PL

因此，從上述使用成長中斷的文獻中，讓我們了解到成長中斷不僅可以成功的運用在長波段領域的 InAs 量子點，對於短波長 GaN 材料的應用也

開啟了另外一個新的方向。但是我們可以發現，成長中斷在 GaN 材料運用方面並沒有像 InAs 量子點一樣有系統性的研究，例如：成長速率的快慢、不同的中斷成長時間或是溫度對於中斷成長所形成的量子點之間的影響。因此，本論文將率先研究不同的中斷成長時間對於 InGaN 量子點成長機制的影響，以期望能夠藉由不同中斷成長時間來控制 InGaN 量子點尺寸、發光波長以及改善光性品質。

第二章

實驗設計與量測原理

在本實驗中，我們主要的目的是在有機金屬氣相沉積(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition;MOCVD)磊晶實驗中成長 InGaN 量子點，並且使用相關量測儀器來量測不同中斷成長時間下的 InGaN 量子點，同時搭配模擬軟體模擬計算出 InGaN 量子點中的 In 含量，希望最後能藉由這些分析結果來探討 InGaN 量子點成長機制，並且有系統性的歸納這些機制，進而運用這些機制來控制 InGaN 量子點的尺寸，發射波長和改善其光學性質。

2-1 實驗設計

我們將會準備 3 片 2" (0001) 方向的 sapphire 基板，並且用相同的成長條件如：腔體內氣氛、氣體流量、成長溫度、成長時間、III/V MO (金屬有機物) 來源和 V/III ratio 等等來成長 InGaN 量子點。因為我們主要探討的成長參數是“中斷成長時間”，因此當樣品形成 InGaN 量子點後，我們將立即停止 MO 來源供應，其成長中斷時間分別是 30 秒, 60 秒以及 120 秒。

2-2 實驗步驟

此實驗成長 InGaN 量子點所使用的磊晶系統為低壓直立式的 MOCVD

(Model:EMCORE D75)，原理是利用承載氣體(carrier gas)攜帶某種微量濃度的半導體化合物原料進入裝有晶圓的腔體中，晶圓下方的石墨承座(susceptor)以某種方式加熱(高週波感應或是電阻)後，再以傳導方式晶圓及接近晶圓的氣體溫度升高，因高溫觸發單一或是數種氣體間的化學反應式，將反應物(通常為氣體)轉換為固態生成物沉積在晶圓表面的一種薄膜沉積技術，其實驗的詳細步驟和流程圖如下：

A: 清潔基板：沒有任何雜質植入的 C 面(0001) 藍寶石(Sapphire ; Al_2O_3) 將作為我們成長 InGaN 量子點的基板。為了去除基板表面的雜質如氧化物，先加熱基板底座的電阻絲加熱器至 1100°C ，讓這些雜質能夠蒸發脫離基板表面，得到乾淨的基板表面。

成長條件

氣氛： H_2

溫度： 1100°C

壓力：300 torr

時間：5 分鐘

B: 成長緩衝層：為了解決基板 Sapphire 與 GaN 基格常數不匹配($\sim 14\%$) 所造成大量錯位缺陷的問題，我們先在 Sapphire 上長一層厚度約 30nm 的

GaN 緩衝層(buffer layer;nucleation layer)。

成長條件

氣氛：H₂

溫度：530 °C

壓力：300 torr

TMG：68.4 μmol / min

NH₃：3 L / min

V/III：15000

C：成長 GaN 塊材：把溫度提高到 1100 °C，讓 Ga 原子和 N 原子有足夠的動能作合適的排列，使整個結構更為穩定，進而繼續成長成鏡面般平坦的高品質，厚度約為 3μm 的 GaN 塊材，以利於接下來 InGaN 量子點的成長。

成長條件

氣氛：H₂

溫度：1100 °C

壓力：200 torr

V/III：2000

D：InGaN 的成長：導入 TMI 作為 III 族 In 的主要來源，成長 2 維的

InGaN 層，直到 InGaN 從 2 維轉變成 3 維量子點。

成長條件

氣氛： N_2 5 L / min

溫度：660 °C

壓力：400 torr

TMG：4.92 μ mol / min

TMI：4.80 μ mol / min

NH_3 ：2 L / min

V/III：8300

時間：30 秒

E：中斷成長時間：在 InGaN 量子點形成時，停止樣品 MO 來源供應，其

時間分別是 30 秒、60 秒以及 120 秒。

成長條件

氣氛： N_2 、 NH_3

溫度：660 °C

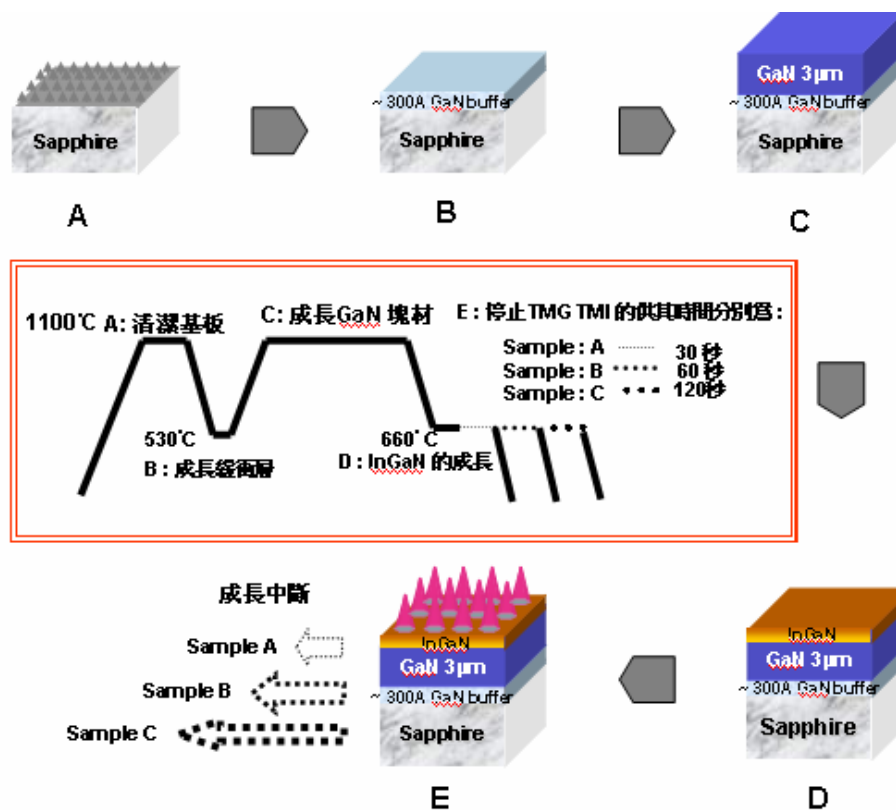


圖 2-1 樣品成長流程圖

2-3 測量儀器介紹

在本論文的樣品分析中，將利用到原子力顯微鏡(AFM)、顯微光激發螢光量測儀(μ -PL)來進行 InGaN 量子點表面形貌與光性量測，同時也會藉由 SPIP 軟體來量化統計 AFM 量測結果，最後再使用模擬軟體算出量子點中 In 的含量，流程圖如下所示：

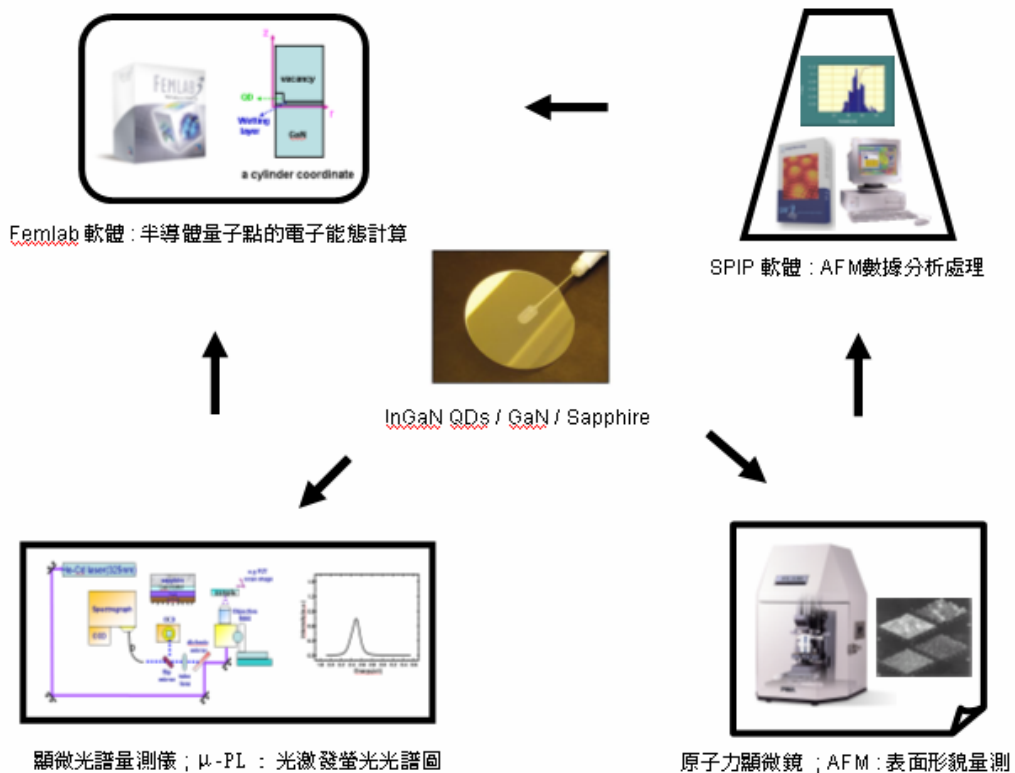


圖 2-2 量測儀器作業流程圖

2-3-1 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope;AFM)

由於量子點奈米級的顆粒大小以及分佈對於其光學特性有很大的影響，因此 AFM(Model:PSIA XE-100;側向解析度 2nm，垂直解析度 0.01nm) 不僅可以很方便在一般大氣下操作進而得到量子點的表面形貌，而且也不需要像電子顯微鏡在量測樣品前所需的繁瑣樣品備製，因此 AFM 為量測量子點表面形貌的一項非常方便儀器。

2-3-2 AFM 原理及設備架構介紹

利用微小探針(長約 2 μ m，直徑小於 10nm)，置於懸臂末端，當探針尖端與樣品表面接觸時，依其作用力作用(吸力或斥力)，使得懸臂彎曲，再以一低功率的雷射射在懸臂末端上，並藉由一組感光二極體偵測器量測入射雷射光反射角度的變化，依據變化的角度，使感光二極體上雷射光斑造成變化造成二極體電流改變，由測量電流的變化可得知懸臂彎曲程度，輸入電腦產生樣品表面三維影像，所以不論絕緣體、半導體、導體都一樣可以獲得三維空間影像。

AFM 的操作模式可大略分為以下三種：(1) 接觸式：在接觸式操作下，探針與樣品間的作用力是原子間的排斥力，這是最早被發展出來的操作模式，由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式 AFM 較容易得到原子解析度。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10} N (Newton)，但由於接觸面積極小，因此過大的作用力仍會損壞樣品表面，但較大的的作用力通常可得到較佳的解析度，因此選擇適當的作用力，以及非常乾淨的樣品表面要求，將對於接觸式的操作模式是十分重要的。

(2) 非接觸式：為了解決接觸式 AFM 可能損壞樣品的缺點，便有非接觸式 AFM 發展出來，這是利用原子間的長距離吸引力，即凡德瓦爾力(Van der Waals force)來運作。凡德瓦爾力對距離的變化非常小，因此必須使用調變技術來增強訊號對雜訊比，才能得到等作用力的圖像，也就是樣品的高度影像。在一般大氣中，操作非接觸式 AFM 時，由於樣品上水氣的影響，

使得探針必需相當遠離樣品表面，以免探針受到水氣的吸附，而有失真的現象產生，因此在這個模式下，通常只有約 50nm 的解析度；不過若在真空環境下操作，除了可避免上述問題外，探針尖端也無損壞問題，因此再掃描時，其解析度可達原子級的解析度，可說是 AFM 中解析度最佳的操作模式。

(3) 輕敲式：第三種輕敲式 AFM 則是將非接觸式加以改良，其原理係將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，便能取得高度影像，由於其模式能克服水氣問題，因此較為大眾所常用，不過在操作時須注意振幅的大小設定，以防探針在接觸樣品時，除了會刺穿樣品表面的可能性之外，亦會造成探針尖端容易磨損，進而降低所量測的影像品質。

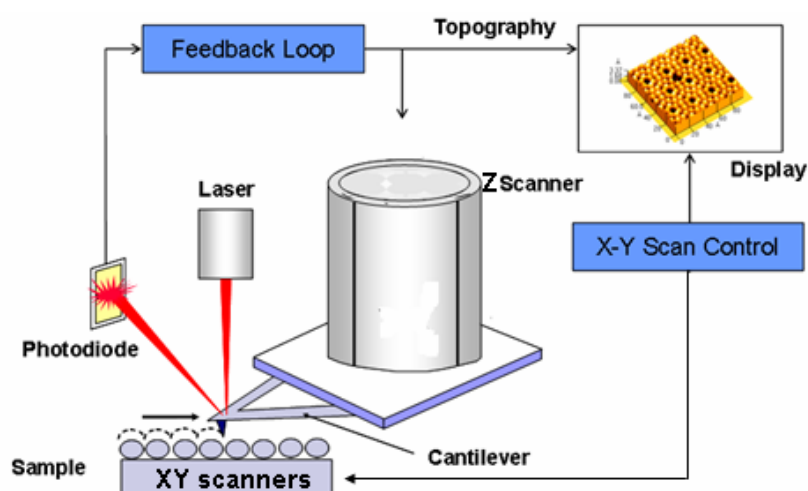


圖 2-3 原子力顯微鏡的基本構造

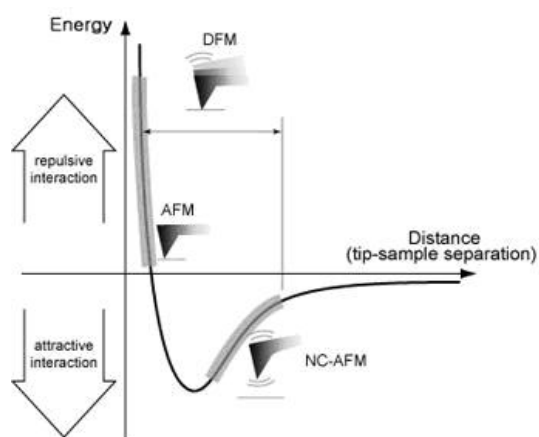


圖 2-4 原子力顯微鏡的操作模式

2-3-3 顯微光激發螢光量測儀(Micro-Photoluminescence ; μ -PL)

光電半導體材料的研究與探討最重要的就是它們的光學特性，而 μ -PL 是一種非破壞性量測的重要方法之一。含有量子點的樣品經由 μ -PL 量測後，藉由所得到的光譜其波峰所對應的波長、強度以及半高寬(Full Width at Half Maximum;FWHM)等參數，進而可以知道量子點的發光峯值以及尺寸分布等…的物理訊息。

2-3-4 μ -PL 原理及設備架構介紹

所謂的 μ -PL 是把激發光的光源縮小至 micron 等級，且照射在待測樣品上，利用入射光子能量大於半導體材料能隙，將電子由價電子帶(Valance Band;VB)激發到導電(Conduction Band;CB)。如下圖所示：

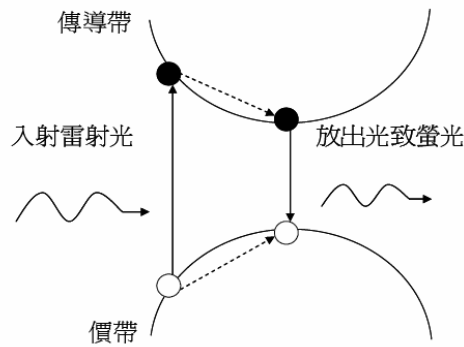


圖 2-5 光致螢光示意圖 (a) ↑ 激發 (b)▶ 蛻化 (c) ↓ 再結合

大部分的高階電子(電洞)在非常短的時間內，會藉由釋放聲子或其他過程蛻化至 CB(VB)的最低能階，之後再藉由電子電洞對再結合(electron-hole pair recombination)而發出螢光。而依照其路徑又分為：放射結合路徑(radiative recombination paths)，與非放射結合路徑(non-radiative recombination paths);而非放射路徑也有好幾種機制，並會與放射結合路徑競爭，因而對發光效率造成負面的影響。下圖為基本的輻射能態耦合示意圖：

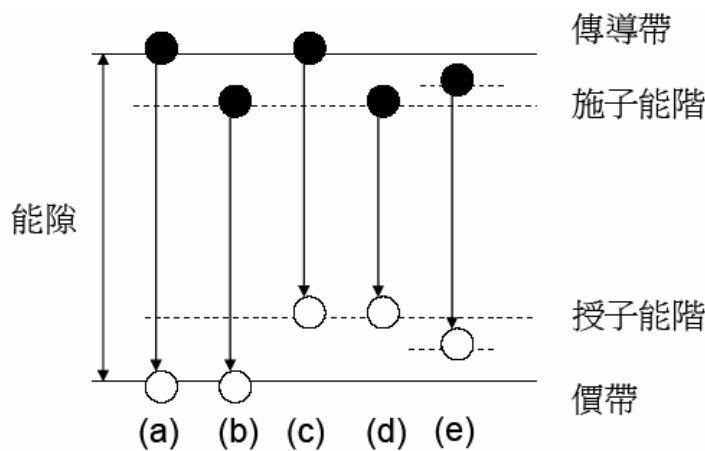


圖 2-6 輻射耦合躍遷機制示意圖

(a)帶至帶躍遷(Band to Band transition)

電子從導電帶掉進價電帶的電洞，也就是電子電洞對結合產生光子。在直接能隙(direct bandgap)的半導體中，這種帶和帶之間的躍遷是最普通的輻射釋放能量的一種過程。

(b)施子至價電帶躍遷 (Donor to Valance Band transition)

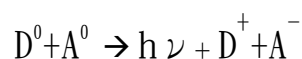
位於施子能階上的電子和價電帶上的電洞結合產生光子。

(c)導帶至受子能階躍遷(Conduction Band to Acceptor transition)

位於導電帶上的電子和受子能階上的電洞結合產生光子。

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

施子和受子能階之間的躍遷。再經過光激發後，電子和電洞會被束縛到 D^+ 和 A^- 的位置，因而產生中性的 D^0 和 A^0 中心，平衡後，一些中性施子的電子會和中性受子的電洞作輻射復合，可以用以下的關係式表示：



這樣的躍遷產生的放射能量是：

$$E_{DA} = h\nu = E_g - E_D - E_A + Q^2 / \epsilon R_{DA}$$

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， ϵ 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。

(e)自由激子躍遷(free exciton transition)

電子和電洞受到庫倫力的吸引而結合在一起，產生稱為激子的載子，之後在很短的時間內躍遷較低的能階或解離釋放出能量出來，通常在室溫下因為其束縛能(bind energy)很小，因此激子存在時間很短，較不容易存在；而在低溫下，由於激子存在時間較長，因此載子結合的機制則大多由激子所產生，這對於研究載子的發光輻射和非發光輻射的過程是很重要的。例如：當量子點吸收一個能量正好是激發能的光子時，會將一個自由電子激發到導電帶，同時在價帶上留下一個缺口，好像是帶正電的粒子，稱之為電洞，電子和電洞藉庫倫引力配對使能量降低，形成激子，激子能階能量等於半導體的能隙 E_g ，加上侷限效應的電子與電洞的束縛能 E_e 、 E_h ，再減去形成激子的束縛能 E_b ：

$$E_{ex} = E_g + E_e + E_h - E_b$$

當激子中的電子和電洞再一次結合放出輻射而回到基態，稱為「再結合」。在電子的生命期中，再結合是一種很緩慢的過程，激子的壽命可以長到一個奈秒 (10^{-9} 秒)，所以有較長的時間可以觀測。而且較長的生命期、也導致尖銳的譜線，及較窄的半高寬，這些性質使得研究激子的量子演化有較大的可能性。

另外，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：

(a)因為熱振動而產生聲子。

(b)Trap-assisted recombination：電子陷入介於能隙之間的trap level 這個能階，之後再躍遷至價電帶上。trap level 這個能階通常由外來的原子(donor or acceptor atom)或晶格缺陷(defect)所造成的，常發生在晶格的界面(interface)上，通常陷入trap level 這個過程為非發光輻射的結合。

(c)Auger recombination：這個結合雖然也是發生在價電帶和導電帶之間的過程，但是結合後的能量釋放是給另一個電子，激發另一個電子至更高的能階且放射出非輻射能量。下圖為我們 μ -PL的setup的簡介：

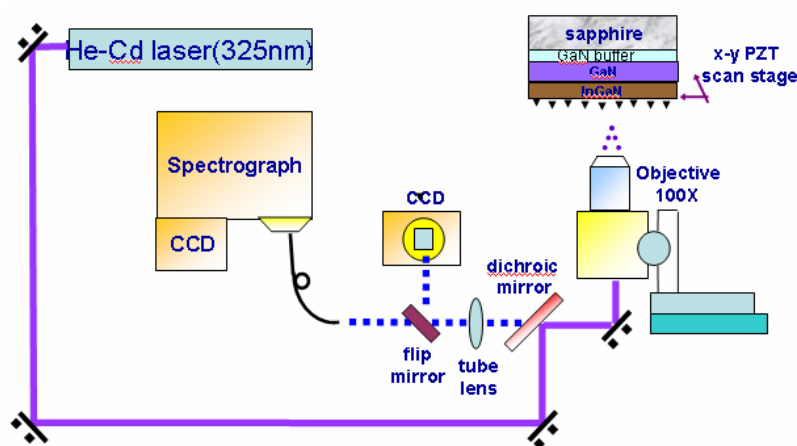


圖 2-7 μ -PL 架構圖

所使用的光源氦鎘雷射其波長為 325nm，經過面鏡反射，再經過一個 dichroic mirror，並以 100 倍 uv 物鏡聚焦在我們的 sample 上，接下來從 sample 發出的光我們同樣再一次經由 100 倍物鏡收光，且經過 dichroic

mirror(350nm-600nm)，進入 CCD 與光譜儀，最後我們便可利用光譜儀的光譜信號來分析量子點的發光峰值等訊息。

2-3-5 SPIP(Scanning Probe Image Processor)AFM 數據分析軟體

由於分佈在 AFM 影像的量子點表面形貌非常的小(\sim nm)，且密度也相當的高($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$)，因此倘若量子點數據分析的方式是採用一顆一顆的分析計算，不但會有人為的疏失造成資料的錯誤，且在客觀的分析上很容易因人而異，因此我們在 AFM 量子點數據處理方面，選用 SPIP 的分析軟體，來降低上述的問題產生。計算這些量子點參數的方法是採用所謂的『Threshold Segmentation Method』，這樣的偵測方式可以比喻成將水注入在這些量子點周圍，並藉由控制水的起始值高度(threshold level)，去定義量子點的數目、高度、大小、直徑等參數。為了簡便說明，我們就下圖一維曲線信號為例，當選擇棕色的水平線以上為基準時，程式會自動判別水平線以上的信號為 grain (i.e., 量子點)，並將之標示(藍線)；同樣的若選擇棕色水平線以下為基準，程式亦會自動判別界線以下的信號為 pore，並將之標示(紅線)。

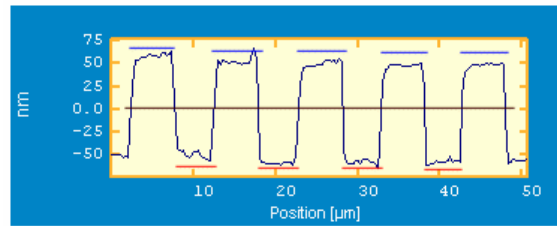


圖 2-8 一維曲線信號

下圖為一個三維 AFM 信號使用 Threshold Segmentation Method 的實例：

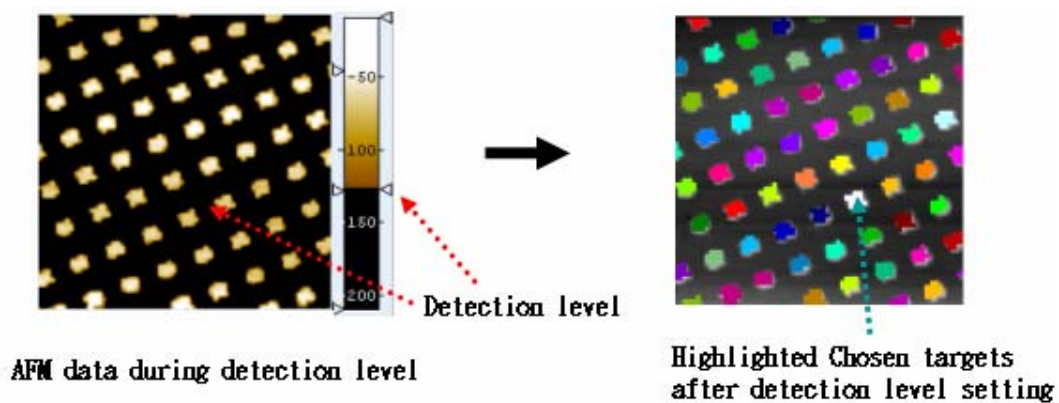


圖 2-9 Threshold Segmentation Method

再選擇適當的 Detection level 後，最後電腦便會自動計算出這些 target 數據，如量子點的平均高度以及平均值徑等參數，進而讓我們能更進一步的利用這些數據來做進一步的研究。

2-3-6 Femlab 半導體量子點的電子能態計算

我們將於第四章中詳細的說明如何使用 Femlab 的模擬方法推算出 InGaN 量子點中 In 的含量。

第三章

實驗結果與討論

本論文已經成功的藉由 MOCVD 於不同中斷成長時間下，在 GaN / sapphire template(undoped GaN;u-GaN) 上成長出自我組成 (self-assembled)InGaN 量子點。本章節中我們將針對這些樣品的表面形貌以及光學特性的量測結果作一個詳細敘述和討論。

3-1 u-GaN

由於高品質的 u-GaN template 對於自我組成量子點的形成非常重要，因此使用適當的成長參數，例如：buffer layer(緩衝層)的成長溫度、V/III ratio、成長厚度、回火溫度以及時間，或者是 bulk GaN 的成長溫度、磊晶物質沉積速度以及 V/III ratio 等…來成長高品質的 u-GaN 便為相當的重要 [26]。下圖為我們使用 in-situ(即時監測)反射儀(optical reflectance) 來監測及調整我們實驗中 u-GaN 成長時的反射記錄圖：

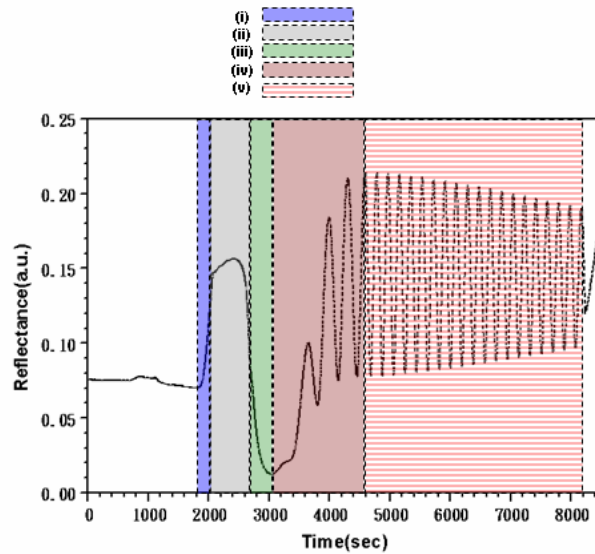


圖 3-1 成長 GaN on sapphire 時的反射紀錄圖

(i)由於 sapphire 與 III-nitride 的熱膨脹係數與晶格常數相差甚大，因此先以低溫 530°C 形成 buffer layer，以降低這樣的差異，以便有利於接下來 u-GaN 及量子點的成長。由上圖可知，反射率因為 GaN buffer layer 開始成形，因此隨著折射率增加而上升。

(ii)以適當的升溫速度($52^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 從低溫 530°C 升溫至 1050°C ，形成厚度約 200Å 的 buffer layer，且其表面越平滑，越有利於於之後高品質的 bulk GaN 形成[27]。

(iii)持續高溫 1050°C 沉積，使得 bulk GaN 晶核(nucleation)在平滑的 buffer layer 側像成長，由於所形成的晶粒非常大且表面粗糙度也增加，因此造成光散色，使得反射率急速下降，且根據文獻的實驗結果可知，所形成的晶粒越大，晶粒邊界的 dislocation 將越少，亦有助於高品質的 bulk

GaN 形成[28]。

(iv) bulk GaN 聚結合併(coalescence)，因此反射振幅和強度的震盪逐漸增強。

(v) 由於反射振幅和強度呈現均勻的週期性震盪，因此我們可以推論最後所形成的 2 維 GaN bulk layer 是非常平滑。

接下來我們使用 ex-situ (外部量測)的量測儀器：XRD、PL 以及 AFM 來驗證我們是否真的得到 optical reflectance 步驟(v)所述的高品質 u-GaN template，其中 XRD 量測結果如下圖所示：

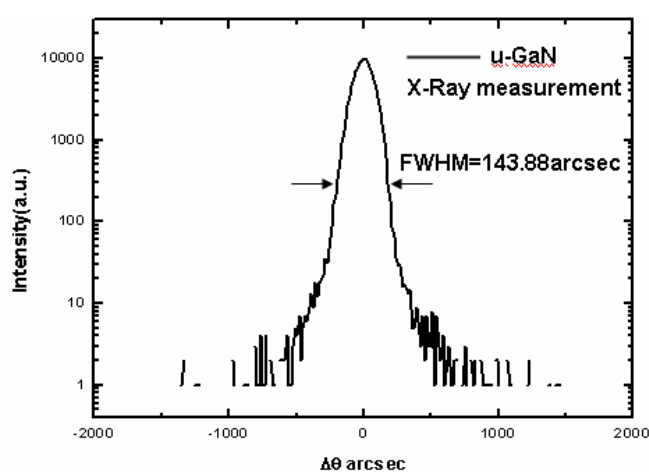


圖 3-2 XRD measurement on u-GaN

很明顯的，本實驗 u-GaN XRD FWHM 與一般文獻所記載的高品質 u-GaN XRD FWHM 相較之下，由於其值小到 143.88 arc sec，因此可得知我們的確成長出高品質的 u-GaN[28, 29]。

接下來我們亦使用室溫 PL 來驗證 u-GaN 的品質，其量測結果如下圖所示：

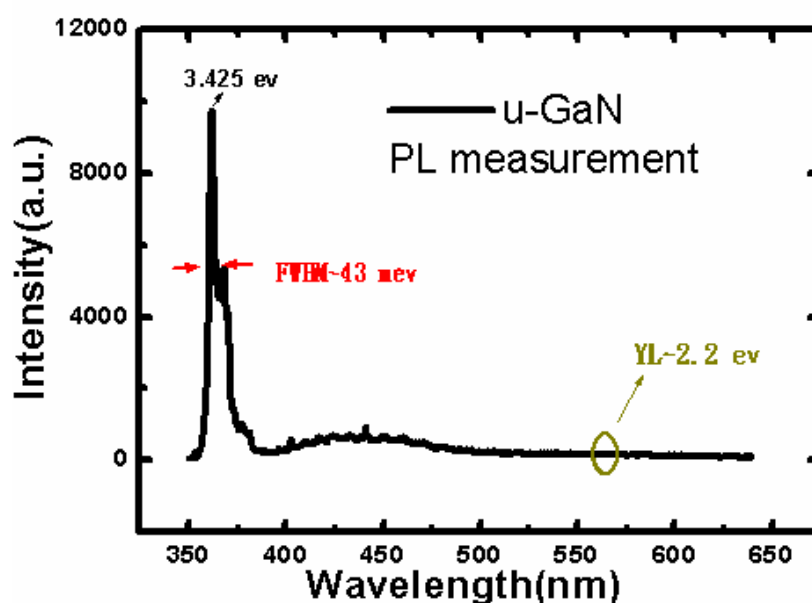


圖 3-3 PL measurement on u-GaN at RT

由上圖可知，near band edge 的發光峰值為 3.425eV，FWHM 約為 43meV，且在波長 2.2eV 附近(~565nm)也沒有因為 deep level defect 所產生的黃峰(Yellow Luminescence;YL)現象，因此由 PL 的光學檢測可證實本實驗的 u-GaN 確實為 Wurtzite(Hexagonal)的高品質結晶 [30, 31]。

最後我們再用 AFM 來確定 u-GaN template 的表面真實狀況，如下圖的量測結果所示：

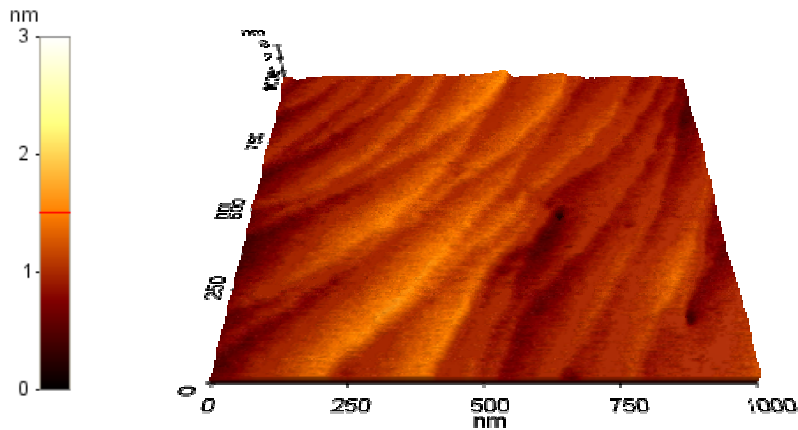


圖 3-4 $R_q(\text{rms}) = 0.14\text{nm}$ 的 GaN/sapphire $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \text{ cm}^{-2}$ AFM 俯視圖

其表面階梯高度大約為 0.3nm ，值約為 GaN C 軸 (0.5185nm) 的一半，這些階梯已經是單原子層 (monolayer; ML) 的高度，所以在本實驗中的確成長出非常平坦的 crystalline u-GaN template (其 $R_q(\text{rms}) \sim 0.14\text{nm}$)，也由於基於在這樣的一個重要的條件下，使得我們成功的成長出自我組成 InGaN 量子點。

3-2 不同中斷成長時間 InGaN 量子點的 AFM 表面形貌與 SPIP 數值分析

下圖為三組不同中斷成長時間的 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ AFM 的俯視圖，其中斷成長時間分別為 Sample A : 30 秒 ; Sample B : 60 秒 ; Sample C : 120 秒。由這三張 AFM 的圖形可以知道，在 660°C 下的中斷成長方式確實能夠影響 InGaN 量子點的表面形貌變化，且隨著中斷成長時間越長 (30 秒至 120 秒)，表面粗糙度越小 ($R_a = 0.26\text{nm}$ 到 $R_a = 0.21\text{nm}$)。

Interruption Growth

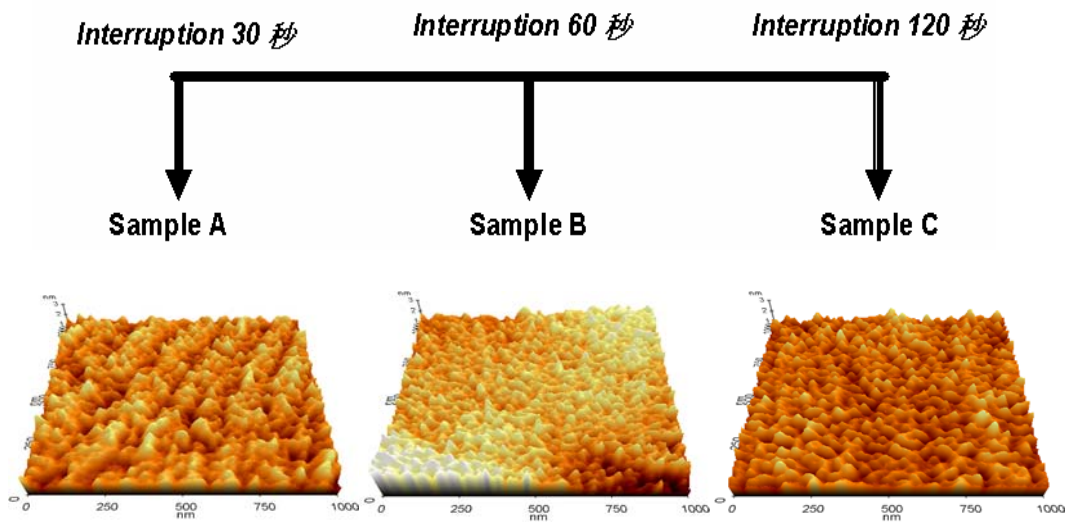


圖 3-5 不同中斷成長時間 sample A、B、C 的 AFM 俯視圖；其粗糙度分別為 A： $Ra=0.26nm$ ；B： $Ra=0.23nm$ ；C： $Ra=0.21nm$

為了分析及歸納在中斷成長時 InGaN 量子點的表面形貌變化，我們使用 SPIP 專業分析軟體來做這項分析，如下圖三個樣品所對應的 InGaN 量子點直徑 (diameter) 分佈圖以及高度 (height) 分佈圖：

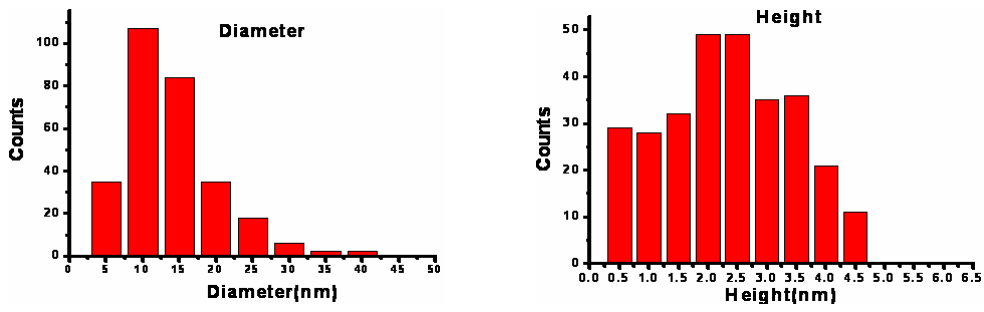


圖 3-6 (a) sample A InGaN QDs 分佈圖

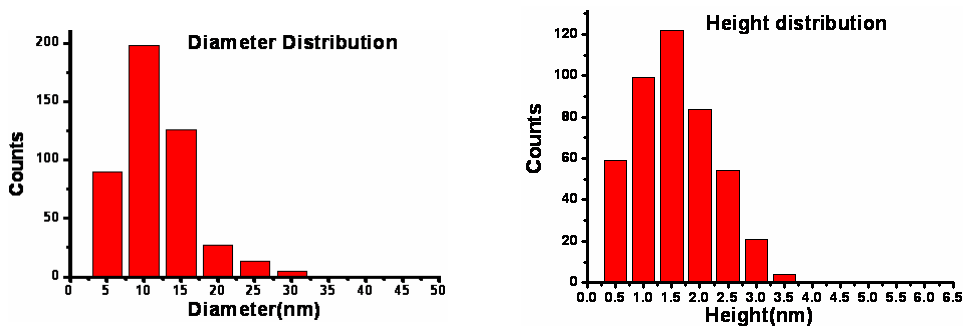


圖 3-6 (b) sample B InGaN QDs 分佈圖

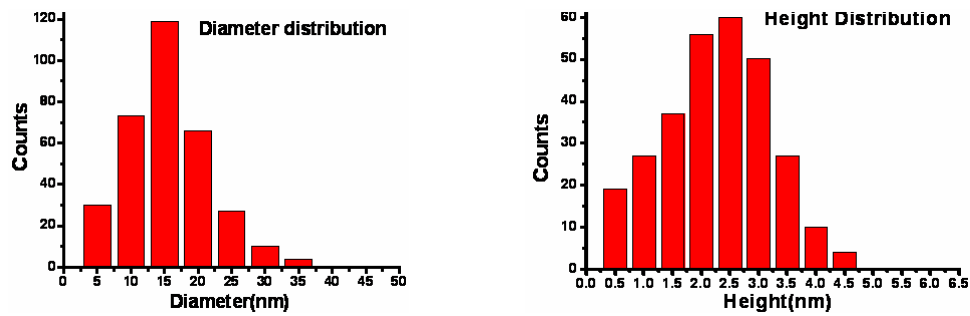


圖 3-6(C) sample C InGaN QDs 分佈圖

最後再把以上這些資料繪整成中斷成長時間為 X 軸，量子點覆蓋率 (coverage)、量子點密度(density)、平均直徑(average diameter)以及平

均高度(average height)為 Y 軸的曲線趨勢圖及其表格：

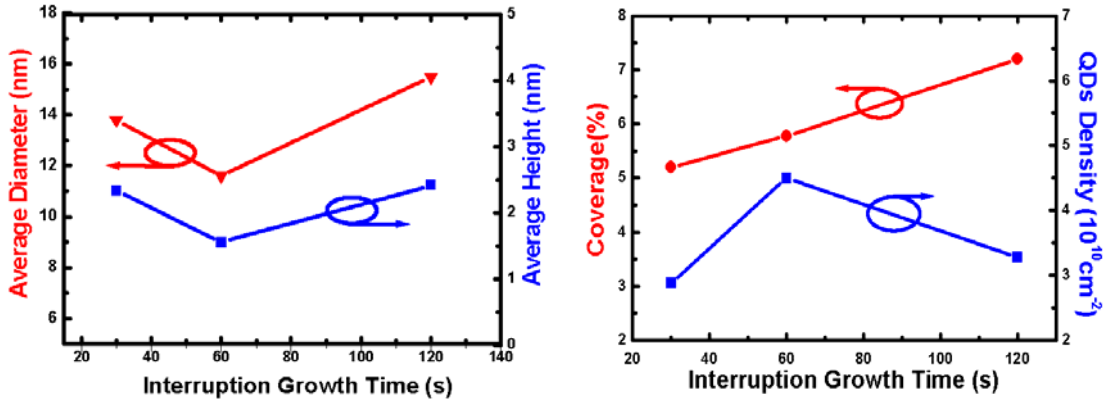


圖 3-7 sample A、B、C 不同中斷成長時間 v. s. InGaN QDs 平均直徑、平均高度、覆蓋率以及密度曲線分佈圖

Sample	t_{int} (s)	Coverage (%)	QD density ($\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)	Size (nm) (diameter / height)
A	30	5.2	2.88	14/2.4
B	60	5.8	4.50	11.5/1.5
C	120	7.2	3.28	15/2.5

表 3-8 sample A、B、C 不同中斷成長時間 v. s. InGaN QDs 平均直徑、平均高度、覆蓋率以及密度表格

由上方表格可得知，當中斷成長時間從 30 秒到 60 秒時，InGaN 量子點 density 從 $2.88 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 增加到 $4.50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，因此我們可以推論在這段中斷成長時間內，ad-atom 從 wetting layer 經由『surface diffusion』創造出『新』的 InGaN 量子點，此時我們也發現，average size 從 14/2.4(nm)

減少到 11.5/1.5(nm)，因此表示 ad-atom 有可能從『本來』的 InGaN 量子點『desorption』至 MOCVD 腔體中所造成的現象。然而，當中斷成長時間從 60 秒到 120 秒時，InGaN 量子點 density 卻從 $4.50 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 減少到 $3.28 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ，而且 average size 也從 11.5/1.5(nm) 增加至 15/2.5(nm)，這個現象可以解釋為 ad-atom 會從尺寸較小的 InGaN 量子點經由『surface diffusion』至尺寸較大的 InGaN 量子點，因此造成尺寸越大的 InGaN 量子點越來越大；尺寸越小的 InGaN 量子點越來越小，直到消失，這就是所謂的『Ostwald ripening』效應。至於 coverage(%) 也就是 InGaN 量子點在 wetting layer 面積上所佔的比例，則是隨著中斷成長時間一直增加，這也表示在整個成長中斷期間，ad-atom 從 wetting layer 經由『surface diffusion』的行為是一直不斷的在進行[32, 33]，綜合以上這整個中斷成長時間所形成的機制，我們可用下圖來簡單表示：

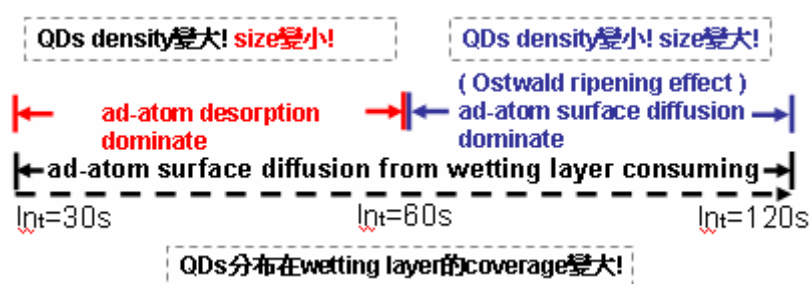
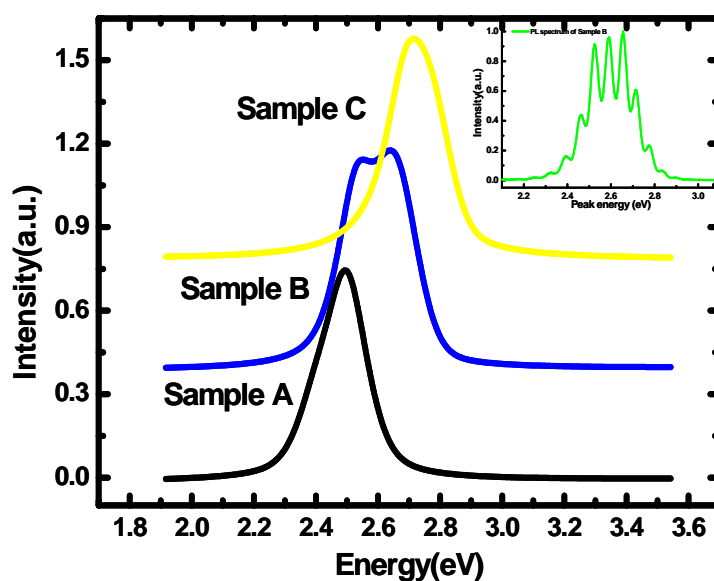


圖 3-9 不同中斷成長時間對 InGaN QDs 表面型貌的影響

3-3 不同中斷成長時間 InGaN 量子點的光學特性分析

我們使用 He-Cd Laser 的 PL 在室溫下(300K)去激發(pumping density:67.5kW/cm²)這些 sample，如下圖所示:其中在左上方的小插圖(綠色頻譜線)所表示的是 PL 量測 Sample B 時的原始頻譜，我們可以發現有很強的干涉現象，這樣的現象是因為磊晶薄膜介面之間所造成的多重干涉效應，因此我們使用 fourier transform 去除這些高頻信號，再把這些信號還原成沒有雜訊及震盪的 PL 頻譜(Sample A:黑色;Sample B:藍色;Sample C:黃色):



Sample	t_{int}	λ_0 (eV)	FWHM (meV)
A	30s	2.49	172
B	60	2.61	217
C	120	2.72	189

圖 3-10 InGaN QDs PL at RT

一般而言，由於Quantum Size Effect(Quantum Confinement Effect)，因

此量子點尺寸越小，PL peak會有藍移現象，反之則紅移[34]，如下圖所示

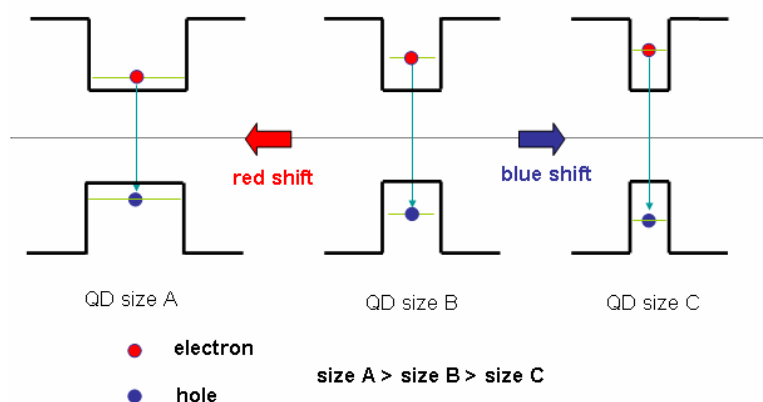


圖 3-11 InGaN QDs size 對於躍遷能量的影響

雖然從圖3-12我們發現Sample A、B、C InGaN量子點的PL發光峰值是隨著中斷成長時間的增加而不斷的藍移(從2.49ev到2.72ev)，但是由表3-10的結果我們卻發現，隨著中斷成長時間從30秒到60秒，InGaN量子點尺寸的變化卻是從14/2.4(nm)變小為11.5/1.5(nm)，從60秒到120秒時，最後再變大為15/2.5(nm)，很明顯的可以看出InGaN量子點發光峰值並未隨著量子點尺寸的變化而產生先藍移再紅移的現象，因此我們推測尚有其他因素影響PL發光峰值。由其它量子點材料使用中斷成長方式的文獻報告中可發現，會造成PL發光峰值藍移的因素可能還有量子點中的『In含量的減少』(In desorption)[35]或是『內建壓電場釋放效應』(internal piezoelectric field relaxation effect; strain relaxation effect)[36]。其中下圖表示In含量對於躍遷能量的影響：

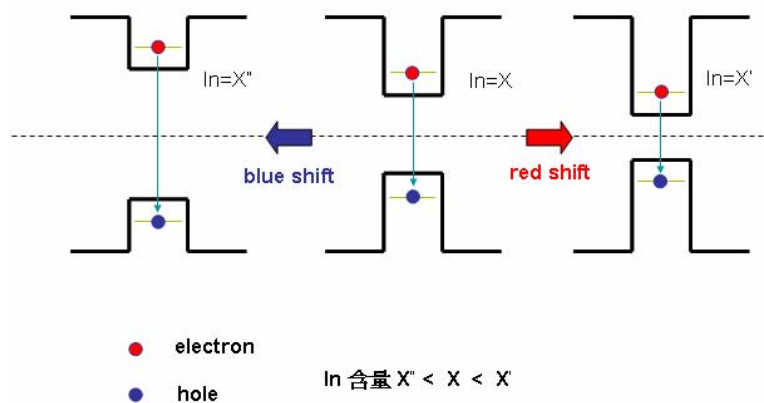


圖 3-12 InGaN QDs 中 In 含量對於躍遷能量的影響

由上圖定性分析可知，當In含量增加時，量子點內的載子躍遷能量變小，因此會有紅移現象；反之，當In含量減少時，量子點內的載子躍遷能量變大，因此會有藍移現象。

PL發光峯值隨著中斷成長時間不斷藍移現象除了上述In含量的減少因素之外，strain relaxation effect也是我們所推測的另一個因素。strain的產生是由於在InGaN/GaN異質結構中晶格之間不匹配所產生的應變效應，而此應變效應會引發內建壓電場的產生，也就是壓電效應，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(受電壓作用時能產生機械應力的現象)，因此壓電效應的壓電場不僅會讓能階形狀變得傾斜，進而影響到電子電洞的複合機率，而且會使得能階變小，造成發光波長紅移的現象，這種情形即稱為『量子侷限史達克效應』(Quantum Confined Stark Effect; QCSE)[37]，如下方插圖所示：

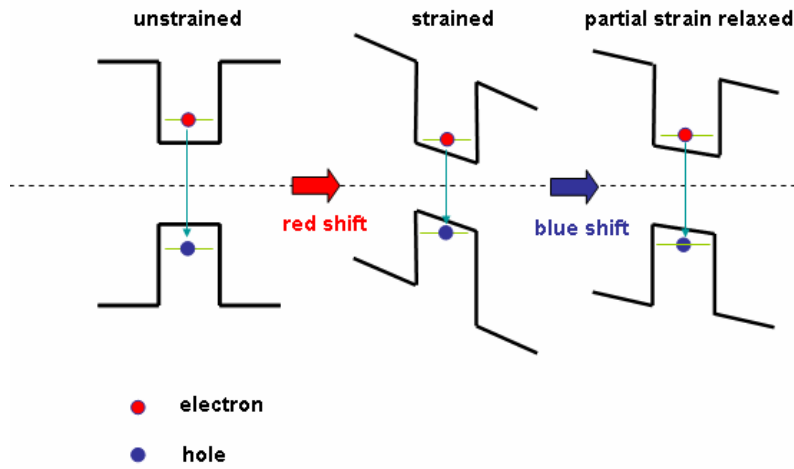


圖 3-13 QCSE 所造成能階傾斜及應力釋放示意圖

此時量子點內若有 strain relaxation 的現象發生，壓電效應的壓電場便會變小，導致能階形狀傾斜度也會變小，因此能階相對變大，此現象亦將造成發光波長藍移。一般而言，量子點 strain relaxation 所伴隨發生的形式是以 defect 行為來表現，此時若配合低溫系統的溫變 PL 實驗，以及亞罕尼斯作圖法(Arrhenius plot)的光譜數據，便可計算出電子的活化能，活化能越小，表示光激發螢光強度越容易隨溫度增加而減小，非輻射再結合的現象越明顯，而這些 defect 的形成便是非輻射再結合的主要來源 [38, 39]。其中我們的變溫 PL 實驗如下圖所示：

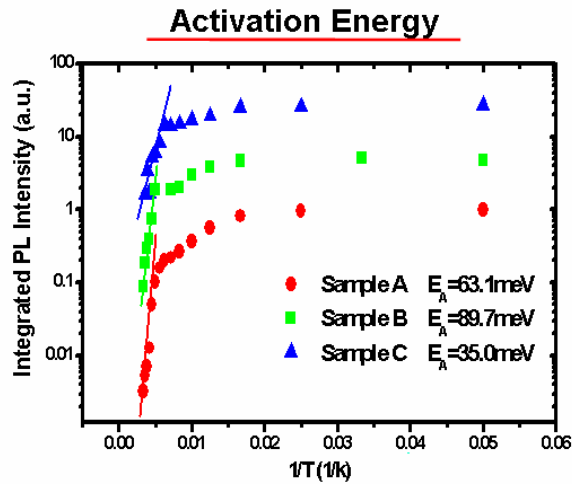


圖 3-14 Arrhenius plot

我們發現當這些樣品在低溫(<80k)時，其 PL 積分光譜的強度近乎不變，但是在溫度高於 100 K 以上時，PL 強度會與溫度呈現負相關性，主要原因是在量子點內的電子會因為得到熱能而從躍遷能帶跳脫到 defect 所產生的 non-radiative trap level，而降低電子電洞對的復合性發光機率，此機制被稱為淬滅(或稱熄滅;quench)，因此我們截取 Arrhenius plot 的高溫範圍的資料，最後再經由下方 Arrhenius equation 來計算其活化能：

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-\frac{E_a}{KT}}}$$

其中，I(T)為 PL 隨溫度 T 變化的積分光譜的強度，E_a為活化能，K 為波茲曼常數。最後分別得到：

Sample A : $E_A = 63.1\text{mev}$

Sample B : $E_A = 89.7\text{mev}$

Sample C : $E_A = 35.0\text{mev}$

由上述數據可知，在中斷成長時間為 120 秒時，Sample C 活化能為最小，因此代表在 $t_{\text{int}}=120$ 秒時，sample C 的光學性質為最差；反之，Sample B 的活化能為最大，因此表示在 $t_{\text{int}}=60$ 秒時 Sample B 的光學性質為最佳。藉由變溫 PL 積分強度對溫度的關係圖所推得活化能的結果我們可以推測：中斷成長時間由 60 秒增加到 120 秒的時候，量子點內部產生了 defect，因此造成了量子點光學特性的快速劣化，同時 defect 的產生也使得量子點內部累積的 strain relaxation，因此造成了 PL 發光峰值的藍移。

由以上的討論可知，在 660°C 的條件下，中斷成長造成 PL 發光峰值隨著中斷成長時間的增加而不斷藍移的現象，其原因除了量子點尺寸的變化以外，量子點內 In 含量的減少，或者是 strain relaxation 的發生，都有可能造成這樣的現象產生，因此我們將會在第四章利用 FEMLAB 軟體模擬的方式，來做進一步的定量分析與討論。

3-4 實驗結果與討論

在本實驗中我們利用 MOCVD 在不添加任何抗活性劑的情況下，成功的

成長出自我組成 InGaN 量子點結構。我們先用低溫 530 °C 成長 GaN buffer layer 再用高溫 1080 °C 成長 GaN bulk layer，最後成長出粗糙度僅有 0.14nm 的平坦 GaN template，並藉由此 template 在低溫 660°C、低 VIII ratio(~8300 compared to typical~30000)的條件下，成功的形成自我組成 InGaN 量子點。成長量子點之後，我們便藉由使用不同的中斷成長時間來優化 InGaN 量子點的結構及光學特性。由實驗結果發現，在 660°C 下，中斷成長會影響：

- (1) 在 QDs 的表面形貌方面:隨著中斷成長時間從 30 秒至 120 秒，表面粗糙度從 Ra=0.26nm 變小為 Ra=0.21nm，這表示隨著中斷成長時間的增加，不但能夠改變量子點的表面形貌，而且使得表面形貌越來越均勻。因此接下來我們使用 SPIP 軟體分析來量化並統計 AFM 表面形貌，結果我們發現於 $t_{\text{int}}=60\text{s}$ 時，得到了最高的量子點密度，其密度為 $4.50 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ，並且也得到最小尺寸的量子點，其尺寸為 11.5/1.5(nm)。
- (2) 在光學特性方面:隨著中斷成長時間的增加，InGaN 量子點的 PL 發光峰值會從 2.49eV 藍移到 2.72eV。此外，藉由低溫系統的變溫 PL 量測以及亞罕尼斯作圖法的光譜數據所計算出的活化能結果我們可以得知，由於 Sample B 的活化能為 89.7meV 最大，因此在 $t_{\text{int}}=60$ 秒時，Sample B 的光學性質為最佳;而在 $t_{\text{int}}=120$ 秒時，因為 defect 所產生

非輻射再結合的現象為最大，因此活化能為 35.0meV 最小，光學性質為最差。

第四章

理論模擬與分析

由第三章的實驗結果我們得知，經由 AFM 所量測到 Sample A、B、C 量子點尺寸(高度/直徑)的變化，並不能完全解釋 PL 發光峰值為何會隨著中斷成長時間的增加而不斷藍移的現象，所以我們推論尚有『In desorption』或其它的機制參與在整個量子點中斷成長的過程而導致的結果。在這一章節我們將利用有限元素法計算 InGaN 量子點的最低能階的特徵值，並搭配在實驗中所量測到的量子點尺寸、PL 發光峰值以及活化能數據來驗證我們推論的正確性。

4-1 FEMLAB 軟體模擬的Physical Model

我們所使用的模擬軟體模型是將直角座標的單粒子穩態(與時間項無關)薛丁格方程式轉換微分項與 φ 無關(假設AFM量子點size為完美的三角圓柱)的圓柱座標，並使用有限元素法(Finite Element Method)將下列薛丁格方程式對應到FEMLAB所定義的係數型偏微分方程，最後再由電腦求出 InGaN量子點 / wetting layer系統的基態(ground state)電子電洞能階 $E(ec1、hh1)$ ，整個Physical model轉換過程如下所示：

Schrödinger equation:

$$-\nabla \cdot \left(\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \nabla \Psi \right) + V\Psi = E\Psi$$

\hbar : 普朗克常數

Ψ : 特徵波函數

E : 特徵值 (能量)

M : 等效電子質量

分離變數法使整個波函數成為： $\Psi = \chi(z, r)\Theta(\varphi)$ φ 為方位角

再重新整理Schrödinger equation的圓柱座標表示為：

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m_e} \frac{\partial \chi}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \chi}{\partial r} \right) \right] \Theta - \frac{\hbar^2}{8m_e \pi^2 r} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \varphi^2} + V_e \chi \Theta = E \chi \Theta$$

將上式對應至下式的FEMLAB PDE 係數型特徵解，這些係數即為：

$$\nabla \cdot ((-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \cdot \nabla u) = d_a \lambda u$$

$$c \rightarrow \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}$$

$$\alpha \rightarrow \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e x^2} l^2 + V_e$$

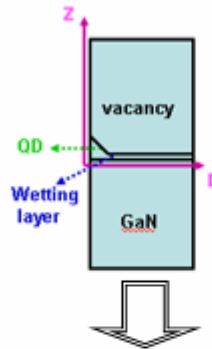
$$\beta_x \rightarrow -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e x}$$

之後我們再將這些係數項(如: c 、 a 、 β_x 等...)所對應的常數(如:effective mass、 \hbar 等...)以及純量表示式(如: $A1=\hbar^2/(2*\text{effective mass})$ 等...)輸入FEMLAB PDE 係數型特徵解,最後電腦便會模擬出最低能階(ground state)的特徵值(eigenvalues i. e., $ec1$ 、 $hh1$)。

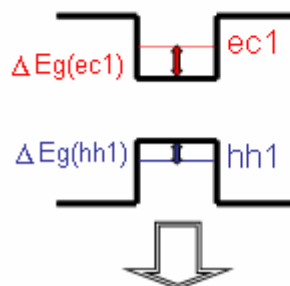
4-2 Quantum Confinement(Size)Effect 的模擬與分析

首先我們按照所量測到的AFM量子點尺寸,在考慮沒有內建壓電場下,並以Sample A、B、C InGaN量子點在含有相同In含量的情況下為base,藉由下列流程來模擬Sample A、B、C量子點ground state的confinement energy i. e., $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$:

a) 根據AFM QD size於FEMLAB
建立圓柱座標QD系統



b) 經由FEMLAB模擬出電子電洞
ground state eigenvalues



$$c) E_g(x) + \Delta E_g(ec1) + \Delta E_g(hh1) = \Delta E_g_{(ec1-hh1)} = \Delta E_g_{PL}$$

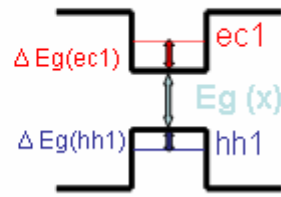


圖4-1 quantum confinement energy模擬流程圖

$$\text{其中 } E_g(x) = x E_g^{\text{InN}} + (1-x) E_g^{\text{GaN}} - bx(1-x)$$

x 為In的含量、 $E_g(x)$ 為 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能隙值、 E_g^{GaN} 和 E_g^{InN} 分別為GaN(3.42ev)以及InN(0.77ev)的能隙值、 $b(1.43)$ [44]則是在計算 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能隙值中的bowing parameter，其模擬結果繪製成下圖所示：

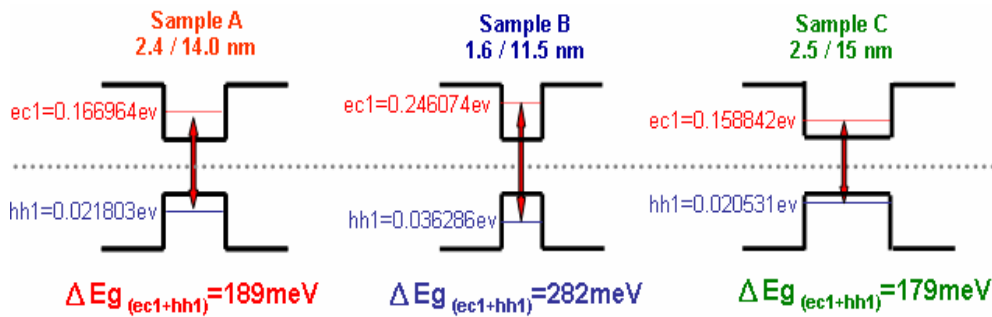


圖4-2 sample A、B、C quantum confinement energy模擬結果

由模擬結果顯示，Sample A、B、C的 $\Delta E_g_{(ec1+hh1)}$ 分別為189meV、282meV、179meV，接下來我們再以Sample A的 $\Delta E_g_{(ec1+hh1)}=189\text{meV}$ 為base，並分別計算出Sample B、C的 $\Delta E_g_{(ec1+hh1)}$ 與Sample A的 $\Delta E_g_{(ec1+hh1)}$ 之差距i. e., ΔE_s ，如下表格所示：

	PL Peak Energy (eV)	PL Peak Energy difference ΔE (meV)	Simulated PL Peak Energy difference ΔE_s (meV)
Sample A	2.49	-	-
Sample B	2.61	120	93
Sample C	2.72	230	-10

表4-3 Sample A、B、C 量測以及模擬的PL差異

結果顯示，不但 ΔE_s 沒有match ΔE ，而且Sample C的 ΔE_s 與其 ΔE 趨勢完全相反，因此在僅考慮量子點的尺寸情況下，並無法解釋PL發光峰值為何會隨著中斷成長時間的增加而不斷藍移的現象。接下來我們將探討內建壓電場對量子點confinement energy的影響，並把這樣的影響考慮在模擬的過程中。

4-3 內建壓電場對於confinement energy的影響

在模擬考慮內建壓電場對Sample A、B和C的confinement energy影響之前，首先我們必須先對內建壓電場的大小與量子點尺寸之間的關係有進一步的了解，基於InGaN/GaN量子點異質結構的壓電場主要形成方向在GaN(0001)，且量子點的高度通常小於寬度，導致內建壓電場大小dominate於量子點的Z方向(量子點的高度)，因此我們先模擬內建壓電場與量子點的

高度關係，結果如下所示：

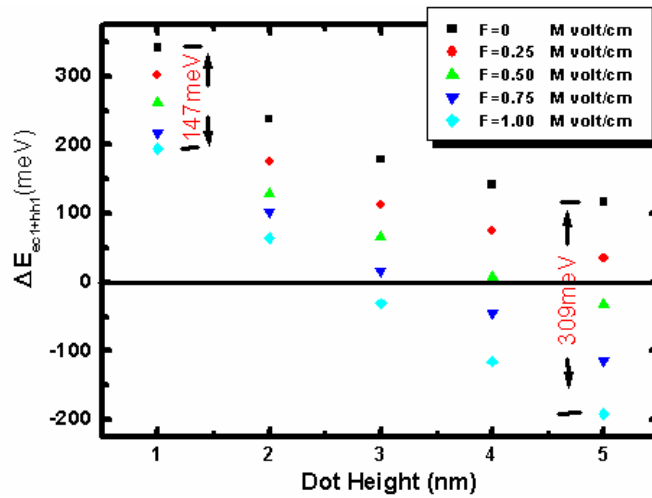


圖4-4 不同QDs高度對於不同內建壓電場的 confinement energy 變化分布圖

結果顯示，當內建壓電場從0 MV/cm增加至1MV/cm時，高度越小的量子點，由於Quantum Confinement Effect越大，對於內建壓電場越不敏感，因此Quantum Confinement Stark Effect越不明顯，confinement energy的變化也就越小。因此就5nm高度的量子點而言，內建壓電場的變化造成了 $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$ 的變化量為309meV;不過當量子點的高度減少到1nm時，變化量卻減少到147meV，因此導致藍移的現象發生。此外我們發現，在內建壓電場的影響下，在有些高度比較高的量子點中，其 $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$ 紅移至 $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$ 為0的基準線以下，也就是以負值的狀態出現，這樣的現象可以由相關GaN/AlN量子點系統的文獻[40]來說明，如下圖所示：

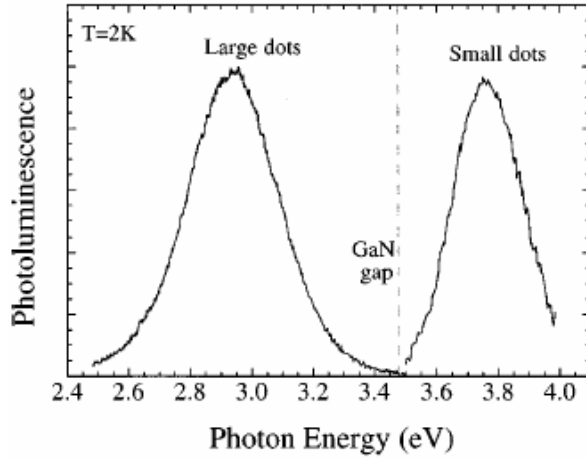


圖4-5 GaN QDs大size(4.1/17nm)以及小size(2.3/8nm)在低溫2K所量測的PL圖

所謂的『large dots』是於低溫2K時所量測到的PL發光峰值(2.95eV)，實驗結果發現其值低於Ga_N塊材能隙(~3.5eV)，這主要是由於極化(polarization)現象dominate Quantum Confinement Effect所引起的巨大紅移的現象，亦即造成負值的confinement energy，如下圖表示：

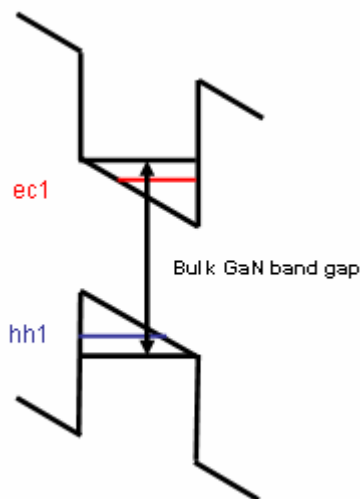


圖4-6 負值confinement energy示意圖

而所謂polarization可分為自發性(spontaneous)極化場和我們之前所提

及的內建壓電場所產生，不過在本實驗的InGaN材料中，由於GaN以及InN兩種材料的自發性極化場分別為 $-0.029\text{C}/\text{m}^2$ 和 $-0.032\text{C}/\text{m}^2$ [41]，兩者的差異並不大，也就是說，內建壓電場的貢獻遠大過於自發性極化場，因此在我們的模擬過程中，雖然只考慮內建壓電場，不過所模擬到的負值 $\Delta E_{\text{ec1+hh1}}$ ，其結果同樣亦可由文獻的實驗結果來解釋。

4-4 內建壓電場的決定

在我們了解了內建壓電場對於confinement energy的影響後，接下來我們再將不同大小的內建壓電場考慮在Sample A、B、C實際量子點尺寸變化的系統當中，模擬結果如下圖所示：

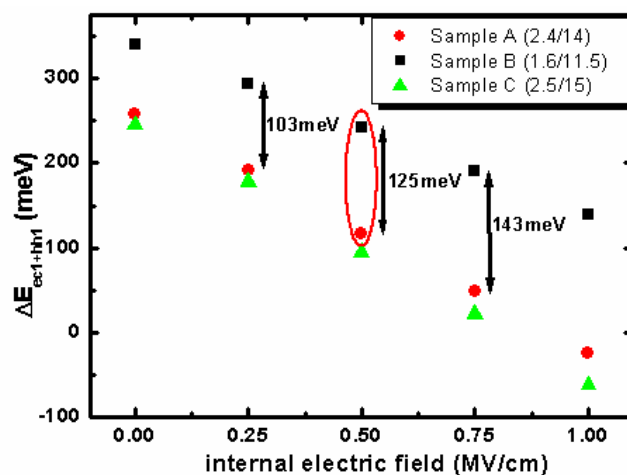


圖4-7 不同內建壓電場對於Sample A、B、C QDs size confinement energy示意圖

其結果和我們在4-3節所歸納的趨勢完全相同：以相同的內建壓電場為

base，在三組樣品中，對於量子點尺寸最大的Sample C，由於Quantum Confinement Effect最小，因此Quantum Confinement Stark Effect最明顯，造成 $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$ 值為最小。同時我們也發現，由於Sample A與Sample C的量子點尺寸相當接近，因此在相同的內建壓電場下，其confinement energy非常相近，由這樣的一個趨勢以及PL發光峰值不斷隨著中斷成長時間不斷藍移的現象，我們可以推測一個非常重要的結果，即Sample A跟Sample C之間的量子點In含量勢必有一個相當大的差距，且這樣的差距是由大變小。為了決定量子點所受的內建壓電場大小，以內建壓電場為0.75MV/cm的模擬結果來說，我們發現，在這樣的內建壓電場下，由於模擬到的Sample A、B $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$ 差距(143meV)遠大於PL實驗結果所得到的Sample A、B的 $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$ 差距(120meV)，因此Sample B的量子點In含量反而大於Sample A的量子點In含量，這樣的趨勢與我們所推論的In desorption互相矛盾，因此我們不將考慮大於0.75MV/cm的內建壓電場於我們的量子點之中。不過根據文獻的實驗結果與模擬數據可知[42]，InGaN/GaN系統的內建壓電場大多為大於1MV/cm以上，因此在這樣的趨勢下，我們仍然以比較大的內建壓電場為考量趨勢，所以當以內建壓電場0.5MV/cm為base時，我們發現所模擬的Sample A、B $\Delta E_{g(ec1+hh1)}$ 之差距(125meV)與實驗所量測到Sample A、B PL發光峰值之差距(120meV)相當匹配之外，在磊晶溫度和中斷成長溫度都為660°C不變的情況下，Sample A、B 的量子點In含量應該相差不大，

所以Sample A、B的 $\Delta E_{g(ec1=hh1)}$ 微小差距也表示與我們所預期Sample A、B量子點中In含量相差不大的趨勢一致，因此接下來我們便以內建壓電場為0.5MV/cm的情況下，來匹配Sample A、B、C的PL發光峰值之差 ΔE 。

4-5 In含量的決定

經由模擬來匹配Sample A、B、C的PL發光峰值之差 ΔE 後，所得的量子點In含量分別為：

Sample A=0.28

Sample B=0.27

Sample C=0.20

雖然模擬結果與我們所預期的推論一樣，即In desorption造成PL發光峰值隨著中斷成長時間的增加而不斷的藍移(從2.49ev到2.72ev)。但是我們發現磊晶溫度和中斷成長溫度都為660°C不變的情況下，所模擬出來Sample C的In含量不至於與Sample A、B相差太大，因此為了得到一個比較合理的In含量，當Sample C的內建壓電場向下修正至0.2MV/cm之後，不但所求得的In含量與外差法所求得的In含量一致：

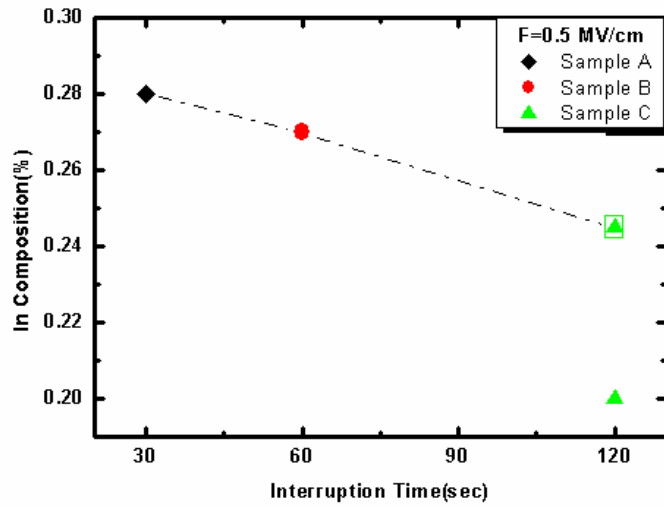


圖4-8 外插法後Sample C QD In composition

而且內建壓電場向下修改的趨勢也與中斷成長時間從60秒至120秒時所量測到的活化能由大變小的趨勢相同，因此這表示當中斷成長時間太長時，Sample C量子點內部所產生的defect不但會造成活化能的變小，而且defect所伴隨的strain relaxation effect也使得向下所修正內建壓電場的模擬方式更加合理化。

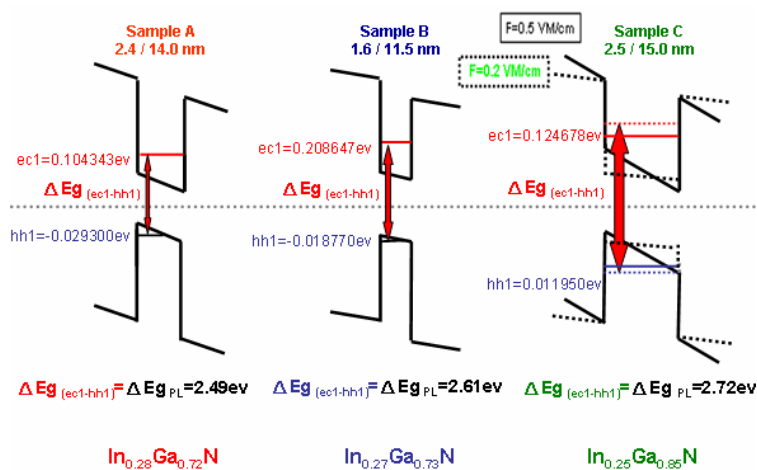


圖4-9 Sample C內建壓電場修正後能階形狀示意圖

4-6 模擬的結果與討論

在本章節中我們利用圓柱座標的薛丁格方程式，透過第三章的一些實驗數據，藉由有限元素法來模擬計算一顆量子點的In含量，模擬結果發現：

1. 當中斷成長時間從30秒、60秒增加到120秒時，由於In desorption的發生，使得In含量相對的從28%、27%減少到25%減少，因此才造成PL發光峰值不斷藍移的現象發生。
2. 雖然無法知道Ga是否在整個中斷成長的過程中發生了desorption，不過從模擬的結果可知，由於In desorption的發生，使得In含量隨著中斷成長時間的增加而減少，因此不但證實了ad-atom desorption的確隨著中斷成長時間一直發生，而且也顯示出In desorption速率大於Ga desorption速率。

第五章

結論與展望

本研究使用 MOCVD 磊晶系統成功的形成自我組成 InGaN QDs/u-GaN template/Sapphire，並且在 30 秒、60 秒以及 120 秒的不同中斷成長時間下，探討 InGaN 量子點的表面形貌以及光性的變化，最後我們利用薛丁格方程式並透過有限元素法，以模擬一顆量子點方式來計算出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子點的 In 含量，藉此解釋 InGaN 量子點的發光峰值隨著中斷成長時間的增加而不斷藍移的現象。

5-1 結論

1. 在本實驗中我們利用 MOCVD，在不添加任何抗活性劑下，成功的成長出自我組成 InGaN 量子點結構。我們先用低溫 530°C 成長 GaN buffer layer 再用高溫 1080°C 成長 GaN bulk layer，最後成長出粗糙度僅有 0.14nm 平坦的 GaN template，並且在低溫 660°C 、低 V/III ratio (~8300 compared to typical ~30000) 的條件下，於 template 上成長出自我組成 InGaN 量子點。
2. 我們藉由 30 秒、60 秒以及 120 秒不同的中斷成長時間來影響量子點的表面形貌以及光性的變化，結果如下：

A) 當中斷成長時間從 30 秒增加到 120 秒時，由於 surface diffusion，使得 wetting layer 上的量子點 coverage 從 5.2%增加到 7.2%，而且由於 In desorption，使得 In 含量從 28%減少到 25%。

B) 當中斷成長時間從30秒增加到60秒時，In含量從28%減少到27%，因此造成ad-atom desorption的發生，導致量子點尺寸的變小，也就是說，由於Quantum Size Effect，因此PL發光峰值於這段中斷成長時間從2.49eV 藍移到2.61eV。

C) 當中斷成長時間從60秒到120秒時，雖然量子點尺寸是由小變大，不過由於In desorption的發生，使得In含量從27%減少25%，所以在這段期間，In desorption的現象比Quantum Size effect還要大，因此造成PL發光峰值隨著中斷成長時間的增加從2.61eV藍移到2.72eV。

D) 在整個中斷成長期間內，最優化的中斷成長時間為 60 秒時，其量子點的密度為最密集，尺寸為最小，而且也得到最佳化的光學特性：

(1) 在量子點的表面形貌方面：得到了最高的量子點密度，其密度為 $4.50 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ，並且也得到最小的量子點尺寸，其尺寸 (diameter/height) 為 11.5/1.5(nm)。

- (2) 在量子點的光學特性方面:藉由低溫系統的變溫 PL 量測結果,以及亞罕尼斯作圖法,從所計算出來的電子活化能,我們可以得知,在 $t_{\text{int}}=60$ 秒時的活化能 89.7meV 為最大,因此,其量子點的光學性質為最佳。
3. 隨著中斷成長時間從 60 秒到 120 秒的增加,室溫下的 PL 發光鋒值會往越短的波長方向躍遷,倘若再藉由控制中斷成長的時間,在最佳化的時間點,經由 ad-atom desorption 和 surface diffusion 效應,將得到尺寸最小、密度最高和光性最佳的 InGaN 量子點,因此這樣的機制不僅提供了自我組成 InGaN 量子點成長時的另一項選擇,而且也將助於未來 GaN-based 發光元件的應用與發展。

5-2 展望

1. 本論文在中斷成長的效應研究中,不僅歸納了中斷成長時間對於量子點表面形貌和光學特性的機制以及影響,同時也發現最佳的表面形貌和光學特性的中斷成長時間為 60 秒。這樣的結論將可以作為未來更進一步的研究,例如:目前 InGaN/GaN 多層量子井(Multiple Quantum Well;MQW)發光元件已經商業化,未來我們嘗試使用中斷成長機制,來形成多層量子點(Multiple Quantum Dot;MQD),以增加量子點數目,達到更高效率以及更高亮度的多層量子點發光元件。
2. 除了變化不同的中斷成長時間外,未來可進一步於最優化的中斷成長時

間 60 秒時，改變不同成長溫度，或者是於中斷成長之前改變磊晶速率等成長條件，以期望如同中斷成長 InAs 量子點的文獻一樣，能夠更深入更廣泛的建立全方面的資料。

參考文獻

- [1]S.Nakamura et al.Jpn.J.Appl.Phys.34 (1995)L797
- [2]I.Akasaki et al.Jpn.J.Appl.Phys.36 (1997)5393
- [3]W.C. Lai et al.IEEE Photonics Technol.Lett.13(2001)559
- [4]史光國 現代半導體發光材料及雷射二極體材料技術 91年3月 第一章
- [5]K.P. O'Donnell et al.Phys.Rev.Lett.82(1999)237
- [6]B.Damilano et al. Appl.Phys.Lett.75(1999)3751
- [7]Yasuhiko Arakawa IEEE Journal of Selected Topics in Quantum
Electronics,Vol.8,No.4, July/August 2002
- [8]陳學仕 化工科技與商情No.36 2002.09
- [9]Y.Arakawa et al.Appl.Phys.Lett.40(1982)939
- [10]A. Yariv et al.Appl.Phys.Lett.53(1988)1033
- [11]A. Scherer et al. Appl. Phys. Lett.49 (19), p.1284-1286,1986
- [12]Y.Narukawa et al.Appl.Phys.Lett.70,891(1997)
- [13]H.Hirayama et al.Electron.Lett.30,142(1994)
- [14]T.Fukui et al.Appl.Phys.Lett.,vol.58,pp.2018–2020,1991
- [15]M.Lachab et al.J.Appl.Phys.87(2000)3
- [16]S.Tanaka et al.Appl.Phys.Lett.,vol.69,pp.4096–4098,1996
- [17]H.Hirayama et al.Appl.Phys.Lett.,vol.72,pp.1736–1738,1998

- [18]B.Daudin et al.Phys.Rev.B,vol.56,pp.R7069–R7072,1997
- [19]C.Adelmann et al.Phys.Stat.Sol.(a),vol.176,pp.639–642,1999
- [20]Yasuhiko Arakawa IEEE Journal of Selected Topics in Quantum
Electronics,Vol.8,No.4, July/August 2002
- [21]W.Seifert et al.Journal of Crystal Growth 197(1999)19-24
- [22]M.Meixner et al.Phys.Rev.B 67(2003)195301
- [23]Annalisa Convertino et al.Journal of Crystal Growth 261(2004)458–465
- [24]B.Damilano et al.Appl.Phys.Lett.75(1999)7
- [25]L.W.Ji et al.Journal of Crystal Growth 249(2003)144–148
- [26]O.Briot et al.Materials Science and EngineeringB43(1997)147-153
- [27]Dong-Sing Wu et al.Journal of Crystal Growth 220(2000)235-242
- [28]J.Han et al.Appl.Phys.Lett.71(1997)21
- [29]heul_Ro Lee et al.Journal of Crystal Growth 171(1997)27-31
- [30]Heng-Ching Lin et al.Jpn.J.Appl.Vol.36(1997)pp.L598-L600
- [31]M.S.Yi et al.Appl.Phys.Lett.75(1999)15
- [32]Annalisa Convertino et al.Journal of Crystal Growth 261(2004)458-465
- [33]Liang-Wen Ji et al.Journal of Crystal Growth 57(2003)4218-4221
- [34]B.Damilano et al.Appl.Phys.Lett.75(1999)24
- [35]Hideki Hirayama et al.Appl.Phys.Lett.72(1998)14

- [36]Z.D.Lu et al.Solid State Communications 109(1999)649-653
- [37]D.L.Keune et al.J.Appl.Phys.42(1971)2048
- [38]G.Saint-Girons et al.J.Appl.Phys.91(2002)12 p10115-p10118
- [39]D V Korbutyak et al.Semicon.Sci.Technol.19(2004)475-479
- [40]F.Widmann et al.Phys.Rev.B58,R15989(1998)
- [41]Fabio Bernardini et al.Phys.Rev.B57,R9427(1998)
- [42]Ursula M. E. Christmas et al.J.Appl.Phys.98,073522(2005)
- [43]Francoise Fournier et al.Journal of Crystal Growth 175/176(1997)203-210
- [44]Wu J. et al.Appl.Phys.Lett.80(2002)4741

自 傳

個人資訊

姓名：陳金彥



性別：男性

出生：1974年

Email : 481210606@yahoo.com.tw

工作經驗

公司名稱：鴻領國際有限公司

工作職稱：產品應用業務工程師

工作說明：目前所負責的產品主要是量測機台，如：原子力顯微鏡、接觸式表面輪廓儀、白光干涉儀、橢圓儀、全光譜光學參數量測儀等…

工作年資：1998/8 ~ 2006/7

教育程度

2003/9-2006/7 國立交通大學 電機資訊學院電子與光電學程碩士班畢業

1995/7-1999/7 私立淡江大學 應用物理系畢業