

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

由有機金屬化學氣相沈積成長不同長晶
溫度之氮化銦奈米點的光學與形貌特性
研究



Study of optical and structural properties
of InN nano-dots grown at various
temperature by metal organic chemical
vapor deposition

研究生：戴士凱

指導教授：陳衛國 教授

中華民國九十六年八月

由有機金屬化學氣相沈積成長不同長晶
溫度之氮化銦奈米點的光學與形貌特性
研究

Study of optical and structural properties
of InN nano-dots grown at various
temperature by metal organic chemical
vapor deposition

研究生：戴士凱

Student: Shi-Kai Tai

指導教授：陳衛國 教授

Advisor: Prof. Wei-Kuo Chen

國立交通大學電子物理研究所碩士論文



A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for The Degree of Master of Physics

in

Electrophysics

August 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年八月

索引

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
第一章 緒論.....	01
第二章 理論背景.....	06
2.1 半導體中的光激螢光光譜.....	06
2.2 Burstein-Moss 效應.....	12
第三章 實驗方法.....	16
3.1 樣品的製備.....	16
3.2 原子力顯微鏡 (AFM) 系統.....	18
3.3 光激螢光 (Photoluminescence) 系統.....	22
第四章 結果與討論.....	24
4.1 樣品形貌討論.....	24
4.2 低溫光激螢光光譜.....	34
4.3 變溫光激螢光光譜.....	42
第五章 結論.....	50
附錄.....	52
參考文獻	55

致謝

碩士的生活就要結束了，因為許多人的幫助這篇論文才能完成。首先要感謝陳衛國老師、李明知老師、周武清老師、張文豪老師們的悉心教導，讓我能瞭解自身的盲點與與必須補強的地方，在這特別要感謝指導教授陳衛國老師耐心的指導，並且讓我有機會瞭解作研究該有的嚴謹態度，並且訓練我如何思考與解決問題。再來要感謝陳京玉學長在這篇論文中的大力幫助，常常在與學長討論後，對現在的問題與解決方法又有了進一步的想法。也要感謝柯文博士、古慶順博士、李寧學長、蔡人文哲學長在研究與實驗上鼎力相助。感謝包家偵、李啟仁、羅士傑、邱泰鑫、洪維僊、張尚樺、尤書鴻、林峰毅、陳仲威、傅少甫、戴進吉、楊沛雯、翁嘉駿、陳膺中、楊子德、汪志遠、王仕銘、王聖予、林家賢、陳威宇、林偉翔陪我度過這難忘的碩士生活。也謝謝聯華電子的王秋月小姐對論文撰寫與文獻整理所提供的寶貴意見。

在煎熬與困苦的時候，感謝我的家人的體諒與陪伴。感謝我爸媽對我的鼓勵與幫助，在這人生的叉路解答我的疑惑，提醒我做人做事該有的拿捏與分寸。感謝球球對我的包容與帶給我快樂時光，這是我堅持下去的動力。

要感謝的人太多，因為有你們我才能走完這碩士的路程，也因為你們我才能有所成長。希望每個幫過我的人都能感受到我的感激。祝健康、順心

戴士凱，2007.08 新竹交大

由有機金屬化學氣相沈積成長不同長晶溫度之氮化銦奈米點的光學與形貌特性研究

研究生：戴士凱

指導教授：陳衛國博士

國立交通大學電子物理研究所

中文摘要

由流量控制法 (flow-rate modulation epitaxy, FME) 成長在 550 °C 到 725 °C 的氮化銦奈米點，利用光激螢光光譜 (PL) 與原子力顯微鏡 (AFM) 的量測，研究氮化銦奈米點的光學性質與表面形貌。由 AFM 與 X 光光譜的分析，指出在長晶溫度低於 575 °C 時，有滴狀金屬銦 (In droplet) 形成，這是被歸因為在低溫下氮的分解效率低落所致。而當長晶溫度大於 675 °C 時，氮化銦的成長率快速下降，我們認為在這長晶的區域內有銦原子的脫逸 (In desorption) 效應產生。在光學的部分，我們發現滴狀金屬銦的形成，總伴隨著光學性質的惡化。而在長晶溫度大於 600 °C 沒有形成滴狀金屬銦的樣品上，則可以看到較好的光學性質。所對應到的光譜峰值能量 (peak energy ~ 0.76eV) 幾乎不隨長晶溫度改變，而光譜的半高寬隨著溫度的上升也只有些微的從 ~71 增加到 ~74 meV。此外我們也作了變溫光激螢光光譜的量測，發現成長在 675~725 °C 的氮化銦奈米點樣品有 14~20meV 的紅移，這代表我們在高溫成長的氮化銦樣品有很好的品質。

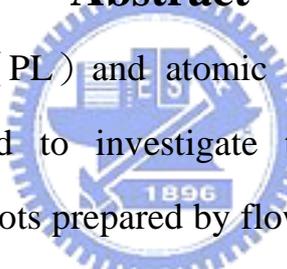
Study of optical and structural properties of InN nano-dots grown at various temperature by metal organic chemical vapor deposition

Student : Shi-Kai Tai

Advisor: Prof. Wei-Kuo Chen

**Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University**

Abstract

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem with a blue border. Inside the circle, there is a stylized representation of a building or a gear-like structure. The year '1896' is inscribed at the bottom of the emblem.

Photoluminescence (PL) and atomic force microscopy (AFM) measurements were used to investigate the optical properties and morphology of InN nanodots prepared by flow-rate modulation epitaxy at $550 \sim 725$ °C. In droplets were observed for samples grown at temperatures $<575^{\circ}\text{C}$, as confirmed by both AFM and X-ray diffraction measurements, which can be attributable to the poor cracking efficiency of ammonia at this temperature range. Nevertheless, as the growth temperature is higher than 675°C , rapid declination in growth efficiency. It suggests that desorption of In adatom occurs at such a growth region instead. Concerning the optical properties, it is found that once the In droplets are formed, the optical properties of InN dots deteriorate significantly. As for droplet-free samples grown at temperatures ≥ 600 °C, good luminescence properties are obtained. The corresponding PL peak

energy is nearly independent (~ 0.76 eV) of growth temperature, accompanied by a slight linewidth variation from 71 to 74 meV as the temperature varies from to . Furthermore, we also conducted temperature-dependent PL measurement. A clear redshift of 14~20 meV were found in InN nanodot samples prepared at 675~725 °C, suggesting good quality of our high-temperature InN samples.



第一章 緒論

氮化銦 (InN) 是這幾年積極受到重視的氮化物材料，因為近幾年的研究發現，六角晶形 (wurtzite) 的氮化銦能隙為 0.69eV^{1-4} ，而不是早先所認為的 $2.0\text{eV}^{5,6}$ 。這可能是因為早期長晶技術還未成熟所致。氮化銦的製備最早是在1938年由Juza和Hahe從 $\text{InF}_6(\text{NH}_4)_3$ 得來。70年代氮化銦合成的方式則是由含有銦的化合物與氨或含氮的復合物反應所得。但是從上述方法所得到的氮化銦不是粉末就是較小的結晶。到了1972年Hovel與Cuomo⁵利用反應式射頻濺鍍 (rf-sputtering) 的方法將多晶 (polycrystalline) 氮化銦薄膜成長在藍寶石 (sapphire) 和矽基板上。並且經由吸收光譜的量測，得知氮化銦薄膜的能隙約為 1.9eV 。然而到了90年代之後，由於分子束磊晶 (MBE) 與有機金屬化學氣相沈積 (MOCVD) 等長晶技術的成熟，可獲得結晶性較好的樣品以供研究。所以近年來對之前較大的能隙數值有了大幅的修正，現在一般公認氮化銦薄膜的能隙約在 0.69eV 。而這能隙的前後差異可能歸咎於氮化銦帶有氧化物或者是形成的多晶結構^{2,3}的關係。

由於上述對氮化銦能隙的修正，氮化物成為發展光電元件的重要材料。因為氮化銦、氮化鎵與氮化鋁的合金的能隙範圍，可以包括從氮化銦的 0.69eV ，氮化鎵的 3.4eV 到氮化鋁的 6.2eV 。因此這些氮化物合金的發光波段，能涵蓋從紅外、可見到紫外光的範圍。所以能廣泛地應用在微波通訊 ($1.3\sim 1.55\mu\text{m}$) 與發光波長從微波到紫外光的光電元件^{7,8}。特別是氮化銦鎵 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) 合金的能隙會隨銦組成的增加而從 3.4eV 下降到 0.69eV ，所以可以把不同銦組成的氮化銦鎵 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x=0\sim 1$)

合金堆疊起來，藉以吸收所處能隙的光子。而由圖 1-1 所示氮化銦鎵的寬光譜可以涵蓋太陽主要的發光波段，以高效率將光能轉換為電能，因此相當適合在太陽能電池的應用。

除了上述能隙上的特點外，氮化銦材料還有一些有趣的特性。例如氮化銦材料的電子有效質量很低，約在 $0.042\sim 0.070$ 個電子質量(m_0)⁹，所以有較高的漂移速度 ($4.2\times 10^7\text{cm/s}$)，而且氮化銦材料還有熱穩定性高的特性，使得氮化銦材料在發展高速元件與發光元件上有很好的遠景。然而在 1990 年以前，因為材料品質不佳，有關氮化物半導體的研究是與時遞減。最近在晶體品質的改進，以及 P 型摻雜的成功，導致了另一波氮化物研究的熱潮。

除了上述氮化物的薄膜外，我們可以利用長晶技術創造限制電子在半導體中運動的結構，近來有許多的團隊投入這類的研究。如果以電子在半導體中運動的維度來分，可分為零維、一維、二維與三維，其別對應到的結構為量子點、量子線（或量子柱）、量子井與塊材。由於奈米點能將電子電洞限制在很小的三維空間中，使電子電洞容易在奈米點中復合發光。並且由於奈米點中電子運動的三個維度都被侷限，使得電子能階變得不連續，所以電子能態密度成為 δ 函數，進而得到高熱穩定性與狹窄的譜線寬度¹⁰的特性。再加上奈米點具有低門檻電流密度¹¹、減少缺陷密度，與調變發光波長等特性，使得奈米點結構適合用於雷射二極體（Laser diode, LDs）與高效率光電元件的發展。

然而在成長高品質的氮化銦材料還是一個重要而困難的挑戰，這是因為氮化銦成長的溫度範圍很窄。由於氮化銦的熱分解（decomposition）約在 $520^\circ\text{C}\sim 540^\circ\text{C}$ ，而銦原子的脫逸現象（In desorption）約發生在 650

$^{\circ}\text{C}$ 以上¹²，因此限制了氮化銦的成長溫度必須在較低溫的環境下，再加上氮要在溫度大於 500°C 時才開始分解¹³，造成能夠成長氮化銦的溫度範圍很窄，也因此增加了成長高品質氮化銦的困難度。除此之外，氮化銦材料中經常被討論到的 Burstein-Moss 效應，會嚴重影響到氮化銦材料的光學特性。原因在於 Burstein-Moss 效應指的是簡併 (degenerate) 半導體中，載子濃度上升所造成的費米能階位置上升與吸收光譜起始點的藍移 (blue shift)。由於氮化銦材料的電子有效質量很低約為 $0.042\sim 0.070m_0$ ，所以傳導帶中的電子態密度較低，以致於在成長氮化銦材料時，常有高濃度非刻意添加的載子容易填到較高的能階上，而造成量測氮化銦材料能隙與光學性質上的差異。再加上氮的高蒸氣壓^{14,15}，因此成長高品質的氮化銦仍然是一個困難的議題。

截至目前為止討論氮化銦奈米點的論文仍然屬於少數，而對於氮化銦奈米點的光學性質研究更是少之又少。第一個發表氮化銦奈米點光學性質的是在 2005 年 Intartaglia¹⁶ 的文章。Intartaglia 是利用有機金屬氣相沉積 (MOVPE) 的方式在二氧化矽上成長氮化銦奈米點，其光激螢光光譜峰值能量 (PL peak energy) 並不會隨著不同量測溫度而改變。而在 2006 年柯文正博士⁹ 的論文中提及利用氮化銦奈米點大小調變其發光特性的研究，隨著奈米點的平均高度由 $\sim 32.4\text{nm}$ 下降到 $\sim 6.5\text{nm}$ ，光激螢光光譜峰值能量也明顯的從 0.78eV 藍移到 1.07eV 。然而對於氮化銦材料狹窄的長晶溫度範圍，對氮化銦奈米點光學性質的影響，到目前為止還沒有相關的研究發表。所以在這篇論文中，我們主要討論的議題是長晶溫度在 $550\sim 725^{\circ}\text{C}$ 的氮化銦奈米點，其表面形貌與光學性質隨長晶溫度的變化情形。

在這篇論文中，我們會在第二章中，簡短的介紹兩個相關的理論與實驗結果，如半導體中的光激螢光光譜與 Burstein-Moss 效應。而第三章會說明樣品的製備與實驗的儀器，包括原子力顯微鏡 (AFM) 於光激螢光 (PL) 系統。在第四章中，我們會針對不同長晶溫度的樣品形貌、低溫與變溫光激螢光光譜的實驗結果加以分析討論。而最後我們會在第五章總結這些實驗結果。



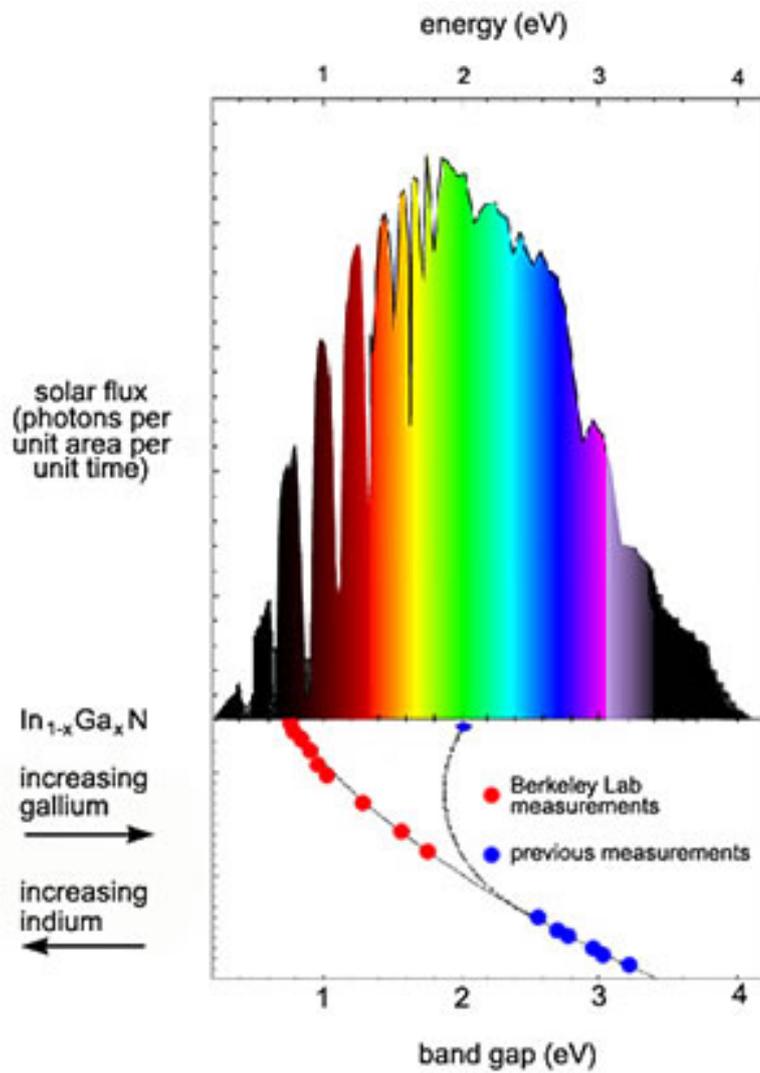


圖1-1 太陽光在各波段的發光強度與氮化銦鎵 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) 合金能隙的關係圖

第二章 理論背景

為了能分析實驗結果與深入討論，我們將在這一個章節中描述此樣品在量測時的相關理論模型及常見的特性。所以本章將就半導體中的光激螢光光譜與 Burstein-Moss 效應兩個部分個別討論：

2.1 半導體中的光激螢光光譜

當雷射光打在半導體上時，可能會發出比入射光的波長還長的光子，而這種光子是藉由雷射光子激發所得，故稱為光激螢光 (Photoluminescence, PL)。這光子的產生原因在於入射雷射光子的能量被價帶裡的電子吸收，而使得電子從價帶激發到傳導帶。而這激發態的電子會再次落到基態而放出光子這就是所謂的輻射躍遷 (radiative transitions)。這樣的光子能量可能代表的是傳導帶的底部，到價帶頂端的能量差。如果存在缺陷或雜質，則此能量就可能代表兩缺陷位階 (defect level) 的能量差。而這些差異都反映在材料發光的特性上，而從光激螢光光譜，我們能得到電子躍遷的資訊。然而電子也可能藉由非輻射的過程 (non-radiative recombinations) 與電洞復合，因為這樣的復合不伴隨著光子的產生，因此非輻射的復合會減低發光的效率。

由於光激螢光光譜的分佈與電子電洞對的結合路徑有關，因此光激螢光光譜的峰值能量 (peak energy)、強度與半高寬 (FWHM)，都受缺陷與雜質的種類與濃度影響，所以光激螢光光譜可作為樣品光學品質的量測利器。以下我們會描述一些影響光激螢光光譜的主要輻射與非輻射復合過程。

2.1.1 輻射過程

(I) 帶間躍遷 (band to band transition)

帶間躍遷通常是發生在直接能隙 (direct band gap) 的材料上，例如 III-V 族的半導體。電子由傳導帶躍遷到價帶不牽扯到動量的改變，如圖 2-1-1 所示。

而這樣的電子電洞復合率 (R) 可以表示為

$$R = \int R(h\nu)d(h\nu) \approx np$$

這裡的 n 、 p 分別代表電子與電洞的濃度， h 是蒲郎克常數 (Plank's constant)， ν 是光子頻率， $R(h\nu)$ 是光子能量在 $h\nu$ 時電子電洞復合的機率密度。所以載子濃度越高，復合率越高。

(II) 施體與受體對的再結合 (Donor acceptor pair recombination)

即是在施體位階上電子與受體位階上電洞的再復合。電子與電洞是由電中性的施體 (D^0) 與受體 (A^0) 所產生的。當電中性的施體 (D^0) 與受體 (A^0) 中的電子與電洞復合時會放出光子，而剩下帶正電的施體 (D^+) 與帶負電的受體 (A^-)。



而發出的光子能量為

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon \times R_{DAP}}$$

E_D 與 E_A 是施體與受體中載子的束縛能， ϵ 是材料的介電係數， R_{DA} 是施體與受體的距離。

2.1.2 非輻射過程

然而輻射躍遷並不是電子電洞對復合的唯一途徑，幾個造成發光效

率下降的非輻射過程列舉如下：

(I) 聲子放射 (phonon emission)

經由雷射激發產生的電子電洞對，再復合時放出的能量可能不是以光子的形式，而是以多個聲子的方式放出能量。所以傳導帶的電子與價帶的電洞復合後，能量由多個聲子帶走，並且與晶格散射使晶體發熱，這種過程稱為聲子放射

(II) 表面復合 (Surface recombination)

在長晶的過程中，表面與界面的斷鍵容易形成缺陷能階，而電子在移動時可能會被這些缺陷能階所捕捉，使得電子電洞在表面復合並且經由電子在缺陷周圍的大量振動釋放出熱能。

(III) 歐傑效應 (Auger effect)

一般歐傑效應主要分為三種，分別為：在傳導帶 (C) 裡的兩個電子與價帶 (H) 裡的一個電洞所進行的復合過程 (CCCH)，在傳導帶裡的一個電子與重電洞帶裡的兩個電洞進行復合 (CHHS)、(CHHL)。如圖2-1-2，CCCH過程主要發生在傳導帶裡的電子1 (C) 由於庫倫交互作用力撞擊另一個電子2 (C)，電子1本身因為反作用力彈向高能階處1' (C)，另一顆電子2被撞擊後跑到價帶2' (H) 與電洞進行復合 (所以稱為CCCH)。而在高能階處1'的電子由於位能高，容易在傳導帶中將能量轉換為聲子，而掉至傳導帶的基態，這釋放給聲子的能量稱之為歐傑之臨界能量(threshold energy)。而CHHL過程與CCCH相反，在價帶裡的兩個電洞1 (H) 與2 (H) 由於庫倫交互作用力，吸引傳導帶的電子1' (C) 與被撞擊的電洞進行復合，而本身帶能量的電洞2'(L)跑至輕電洞帶 (light hold band) (所以稱為CHHL)，再轉換能量回到價電帶的基

態，此轉換能量亦是歐傑臨界能量，此能量與能隙成正比；然而CHHS與CHHL相似，只是將輕電洞帶換為分離帶。而轉換過程中所放出的能量亦是歐傑臨界能量，此能量與能隙成正比，與分離帶分離能量(Δ_{SO})成反相關。



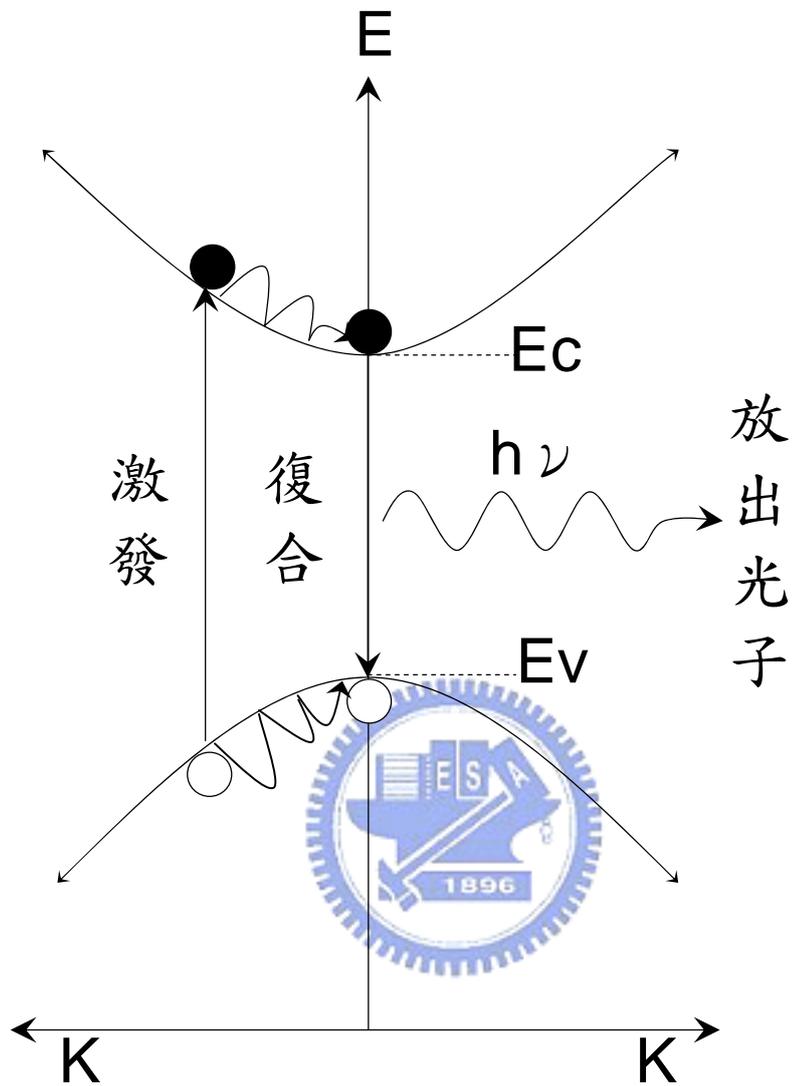


圖 2-1-1 直接能隙半導體材料的帶間躍遷示意圖

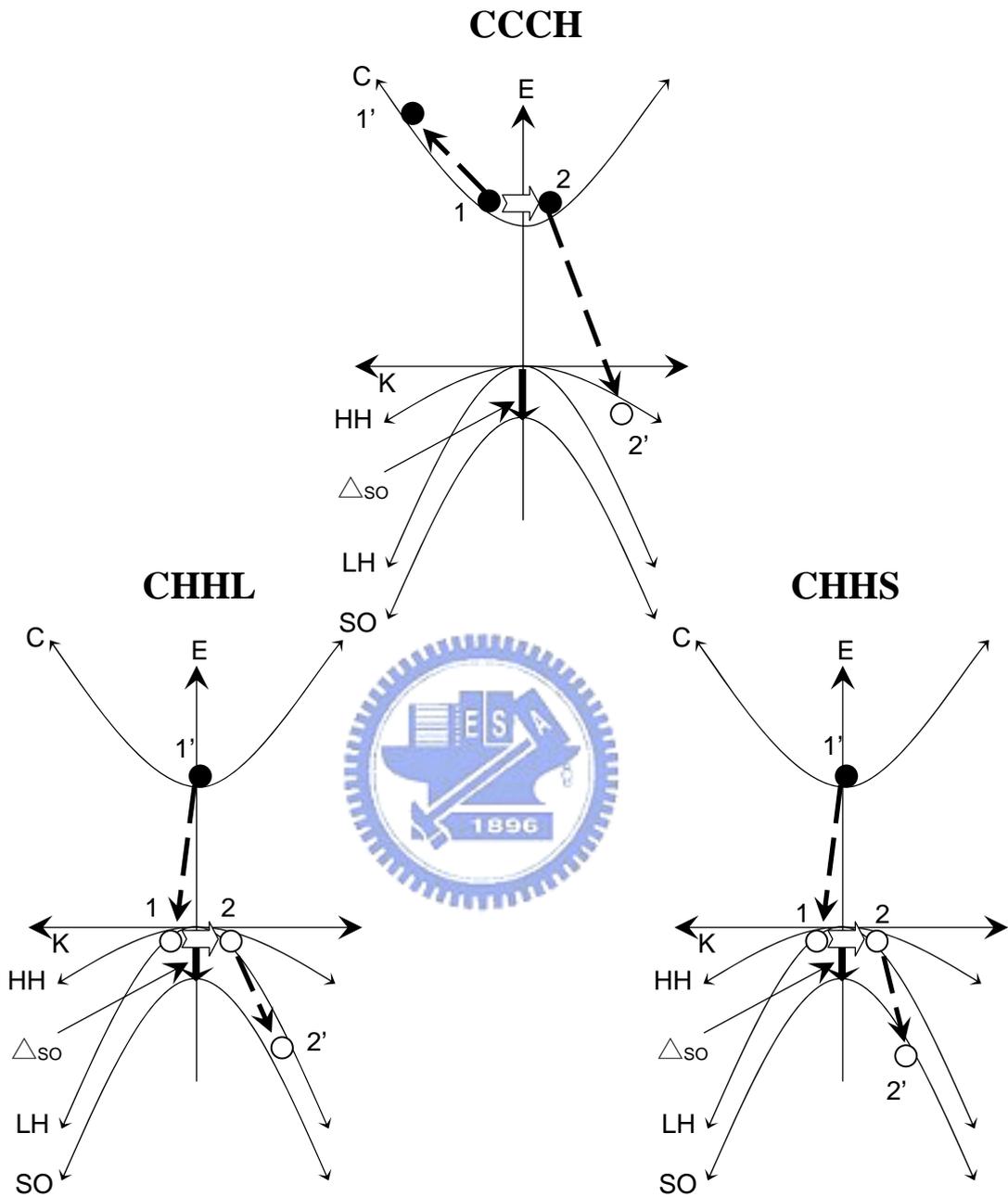


圖 2-1-2 一般 CCCH、CHHL 與 CHHS 的歐傑過程 (Auger process)。C 代表傳導帶 (conduction band)，HH 代表重電洞帶 (heavy hold band)，LH 為輕電洞帶 (light hold band)，SO 為分離帶 (split-off hold band)， Δ_{SO} 為分離帶與重電洞帶間的能量差。

2.2 Burstein-Moss 效應

簡併(degenerate)半導體是指載子濃度很高的情況下，費米能階 (Fermi level) 會離開能隙 (band gap)，而跑到傳導帶或價帶中。以 n 型簡併半導體而言，吸收光譜的起始點，會對應到在傳導帶中費米能階到價帶頂端的能量差。由於費米能階的位置會受電子濃度的影響，進而改變吸收光譜的起始點。所以 Burstein-Moss 效應指的是電子濃度增加時，所造成吸收光譜起始點的藍移 (blue shift)。

在氮化銦材料的討論中常會提及 Burstein-Moss 效應，這可能是因為在氮化銦材料的成長中，常見高濃度非刻意添加的電子，並且氮化銦材料的電子有效質量很低約為 $0.042 \sim 0.070m_0$ ⁹，所以傳導帶中的電子態密度較低，以致於電子容易填到較高的能階上，進而影響氮化銦材料在光學性質的討論上，例如光激螢光譜的分析與吸收光譜的量測。

電子濃度與費米能階之間的對應，跟傳導帶結構 (band structure, $E(k)$) 有關。以 J.Wu¹⁷ 對氮化銦材料研究的結果，認為氮化銦的傳導帶結構為一非拋物面的曲面，而對於電子濃度與吸收光譜起始點的計算與實驗的數據如圖 2-2-1。可以明顯看到當電子濃度增加時，吸收光譜起始點的藍移或費米能階位置向高能量移動。

光激螢光光譜的強度與放射光子能量的關係如下¹：

$$I(h\nu) \sim \int_0^\infty \int_0^\infty g_n(E_n) f_n(E_n - E_{Fn}) g_p(E_p) f_p(E_p - E_{Fp}) \times \delta(E_n - E_p - E_g - h\nu) dE_n dE_p \quad (2.3.1)$$

$g_n(E_n)$ 代表電子能量在 E_n 時，傳導帶電子的態密度 (density of states)， $g_p(E_p)$ 代表電洞能量在 E_p 時，價帶電洞的態密度， E_{Fn} 與 E_{Fp} 代表傳導帶與價帶的準費米能階 (quasi-Fermi levels)， f_n 與 f_p 代表

準平衡的費米-迪拉克函數 (nonequilibrium Fermi-Dirac functions), E_g 為能隙。我們將電子電洞的能態密度與濃度隨能量的分佈作圖, 並表示在圖 2-2-2。

由方程式 (2.3.1) 可知, 因為光激螢光光譜的強度極大值, 會出現在電子濃度最高的能量與電洞濃度最高的能量之間的躍遷(如圖 2-2-2 (a))。由於在氮化鈦材料中, 電子濃度遠大於電洞濃度, 所以光激螢光光譜的特徵主要受電子濃度分佈影響。當比較圖 2-2-2 (a、b) 兩圖, 可以發現當費米能階上升, 電子濃度分佈向高能量移動, 所以電子濃度最高的能量會藍移, 使光激螢光光譜的強度極大值產生藍移。也因為電子濃度分佈變寬, 所以光激螢光光譜的半高寬(FWHM) 會變大。由此可知, 當電子濃度增加, 光激螢光光譜的強度極大值會產生藍移, 而且半高寬會變大。



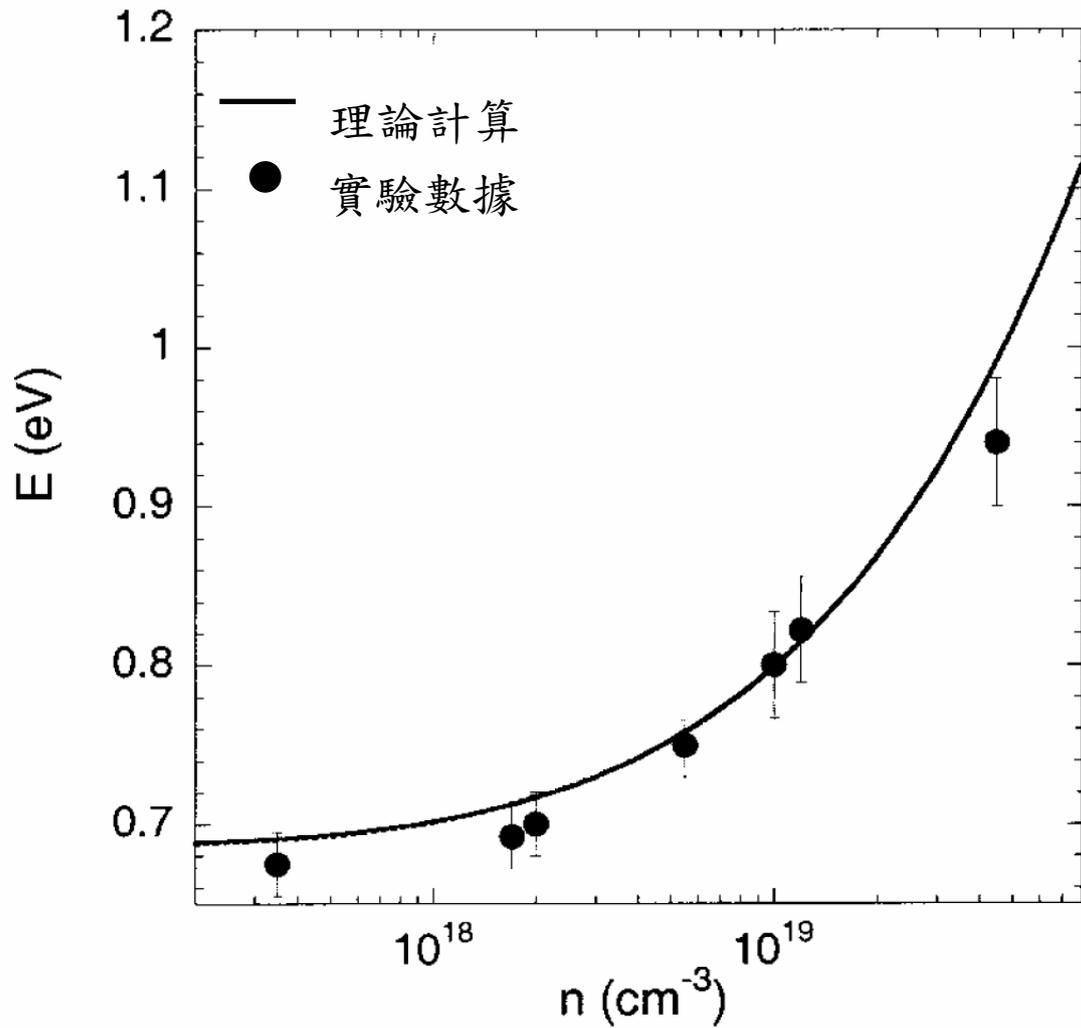


圖 2-2-1 引用 J.Wu¹⁷ 的結果，得知霍爾量測得到的電子濃度大小與吸收光譜起始點的關係。實線是非拋物面的傳導帶結構的理論計算，而實點是實驗結果。

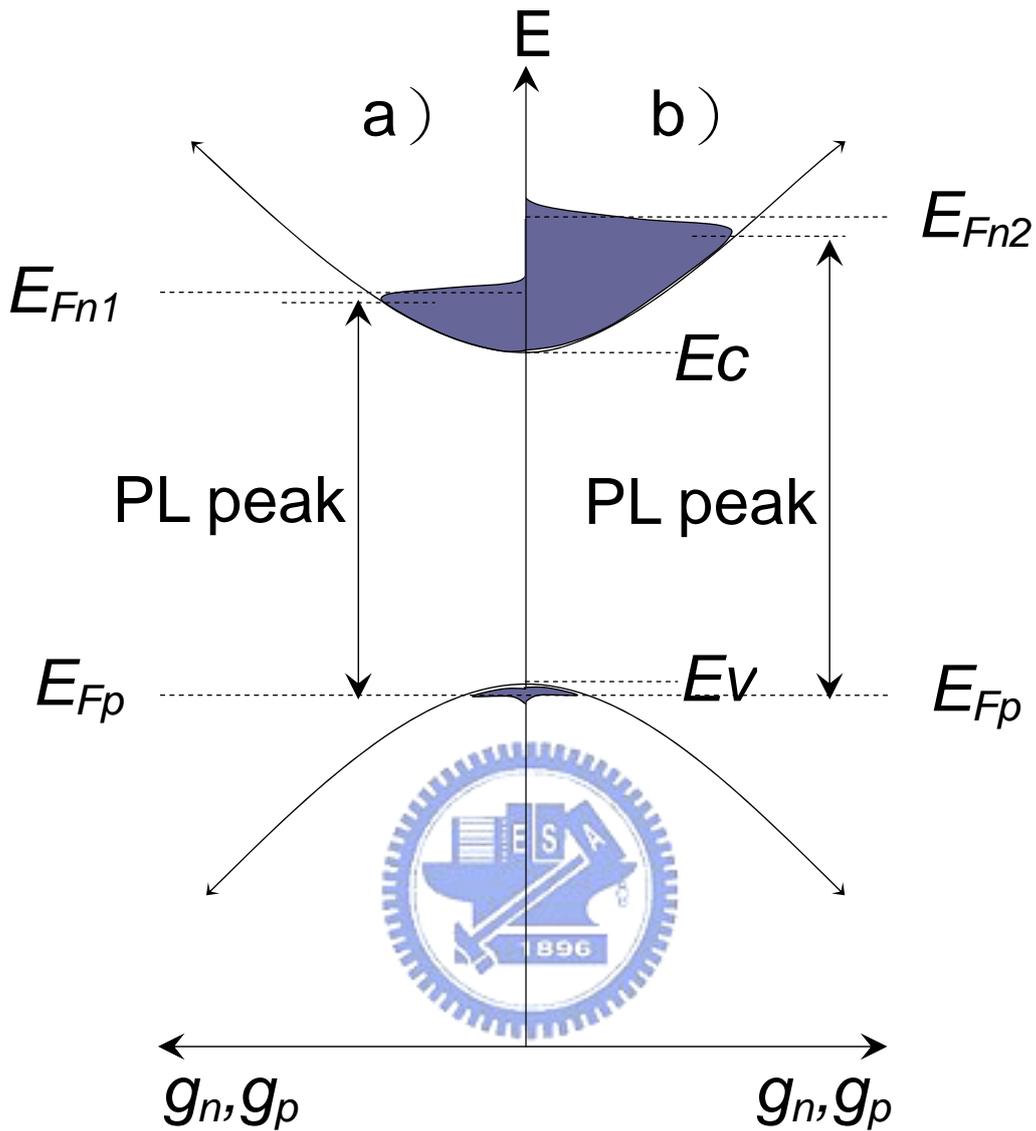


圖 2-2-2 簡併半導體的電子電洞復合簡圖。縱軸是能量，橫軸是傳導帶或價帶的狀態密度。圖中左半邊為 a)，代表費米能階較低的情況 ($E_{Fn1} < E_{Fn2}$)，而右半邊為 b)，代表費米能階較高的情形。塗滿的部分代表電子或電洞濃度隨能量的變化。而光激螢光光譜的強度極大值，會出現在電子濃度最高的能量與電洞濃度最高的能量之間的躍遷。

第三章 實驗方法

3.1 樣品的製備

我們的氮化銦量子點為 Wurtzite 結構，是由有機金屬化學氣相沈積 (MOCVD) 成長。樣品的結構簡圖如圖 3-1-1。首先在藍寶石基板 (sapphire) 的 (0001) 面上，先後成長低溫 (520°C、25nm) 與高溫 (1080°C、1 μ m) 的氮化鎵。再以流量控制 (flow-rate modulated epitaxy, FME) 的方法，在成長溫度為 550°C 到 725°C 之間，以 25°C 為間隔，成長 8 個不同成長溫度的氮化銦奈米點。五族的氮來源於氨 (NH₃)，而三族的鎵與銦分別由三甲基鎵 (TMGa) 與三甲基銦 (TMIn) 提供。

流量控制法的簡圖如圖 3-1-2。我們的氮化銦奈米點是成長 6 個週期，在一個週期中分為四個階段：20 秒讓活性氮原子與活性銦原子充分化合的氮階段 (NH₃ step) 與 20 秒讓活性銦原子成核的銦階段 (TMIn step)，而中間分別有 10 秒的緩衝階段。在氮階段中，氮的流量為 18000sccm。而在銦階段中，三甲基銦的流量為 150sccm。此外在銦階段中，我們也提供了較少流量的氮 500sccm，其目的在於抑制已沈積下來的銦再次散逸。因此在銦階段沈積下來的銦，將會在氮階段中與充足的氮化合，轉換成氮化銦。

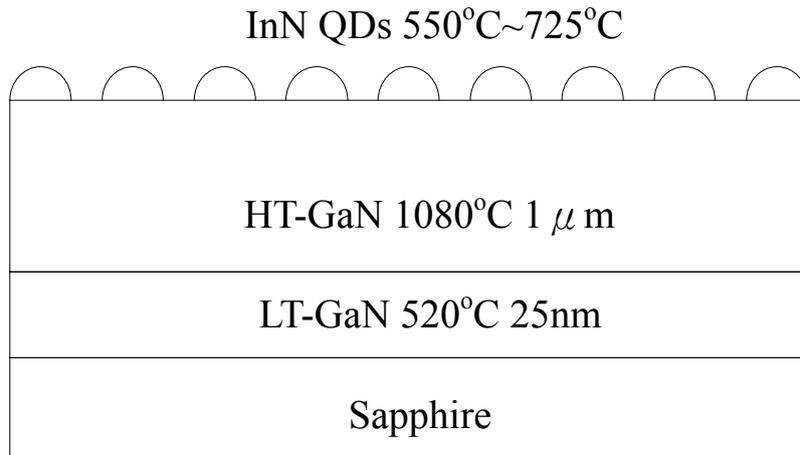


圖 3-1-1 樣品結構簡圖。8 片氮化銦量子點樣品分別成長在 550°C、575°C、600°C、625°C、650°C、675°C、700°C、725°C。

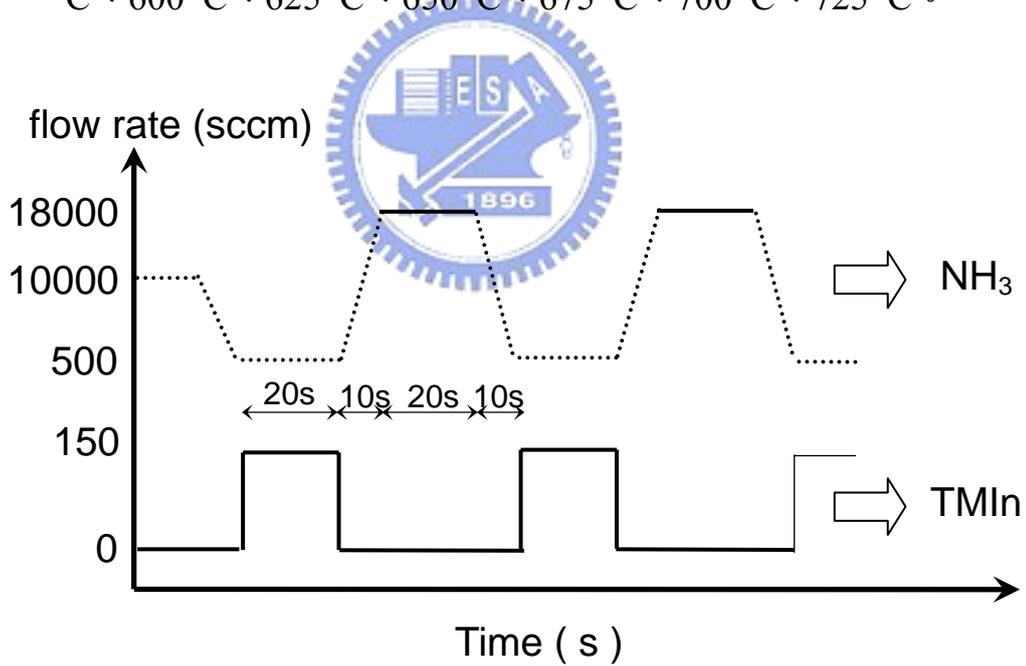


圖 3-1-2 流量控制法 (FME) 簡圖。我們的氮化銦量子點是成長 6 個週期，在一個週期中分為四個階段：20 秒的氮階段與 20 秒的銦階段，而中間分別有 10 秒的緩衝階段。

3.2 原子力顯微鏡 (AFM) 系統

NT-MDT SOLVER P47H 的原子力顯微鏡系統是用於量測氮化鈦奈米點的表面形貌。其架構簡圖如圖 3-2-1。基本原理在於利用探針懸臂上探針的尖端 (如圖 3-2-2) 靠近樣品表面, 並且利用打在探針懸臂前端的雷射被反射後打在光偵測器的位置 (如圖 3-2-1), 藉以推測懸臂的彎曲量。當探針尖端距離樣品甚遠時, 探針尚未受力, 探針懸臂不會偏折, 故打在探針懸臂前端的雷射被反射後會打在光偵測器的中心。當探針尖端接近樣品時, 因探針尖端開始受力, 探針懸臂產生偏折, 雷射打在光偵測器的位置開始偏移。所以我們可以從控制雷射打在光偵測器的位置, 來控制探針尖端與樣品表面間的作用力。當我們決定雷射打在光偵測器的位置後開始掃瞄, 樣品表面的起伏, 會改變探針尖端與樣品間的作用力, 進而改變雷射打在光偵測器的位置。經由回饋電路 (electrical feedback loop) 可以將這改變回傳給控制探針的壓電材料 (piezoelectric crystal), 此時壓電材料會在 Z 方向調整, 使得雷射打在光偵測器的位置, 回到我們一開始的設定值 (每個掃瞄點的量測時間小於 0.6ms)。所以我們能得到一個作用力固定的樣品表面形貌。

一般而言有三種方式能夠掃瞄出樣品的表面形貌, 分別是接觸式 (contact mode)、非接觸式 (non-contact mode) 與輕敲式 (tapping mode)。分別介紹如下:

(I) 接觸式 (contact mode)

顧名思義, 這種量測方法是利用探針尖端直接接觸樣品表面, 以得到較強的作用力。利用回饋電路, 使得探針尖端的作用力維持固定, 經由軟體計算壓電材料的伸長量變化, 而得到一個作用力固定的

樣品表面形貌。 NT-MDT SOLVER P47H對探針懸臂彎曲角度 ($\Delta\theta$) 的偵測可以精確到0.1秒 ($1^\circ/3600$)，探針懸臂的彈力係數 (k) 約為 5.5~11.5N/m，懸臂長度 (L) 約為100~130 μm ，所以經由下式可推得探針受力的解析度 (ΔF) 為 $2.7\sim 7.3\times 10^{-10}$ N：

$$\Delta F = k \times L \times \Delta\theta$$

(II) 非接觸式 (non-contact mode)

雖然接觸式的掃描能獲得來自樣品表面較大的作用力，但相對的也對樣品表面有較大的傷害。所以為了避免探針對樣品的破壞，可以利用非接觸的方式量測。首先樣品與探針保持一段距離 (大約是幾百奈米)，將一個交流電壓 ($\sim 0.1\text{V}$) 加在探針的懸臂上 (如圖 3-2-2)，使其在自然頻率 (ω_0 , 150~300kHz) 下震盪，藉以探測樣品與探針尖端間的遠距離凡得瓦力 (Van der Waal's force)，經由下式：

$$\Delta F \sim C \times \Delta\theta \times \omega_0$$

C 是與環境阻尼有關的常數，約為 $\sim 2.9\times 10^{-10}$ Ns，可推得探針受力的解析度 (ΔF) 為 $2.1\sim 4.2\times 10^{-11}$ N。雖然非接觸式量測對探針受力的解析度較高，但距離樣品較遠，所受樣品作用力也相對減少 ($F\sim 1/r^4$)，所以為了得到較佳的解析度，必須在真空的環境下量測。

(III) 輕敲式 (tapping mode)

輕敲式 (也稱為半接觸式) 是由非接觸式改良而來，經由增加懸臂的振幅，縮減探針與樣品的距離，以得到較大的樣品作用力，並保留非接觸式量測法，高受力解析度的優點，所以能得到比非接觸式更清晰的樣品表面圖像。而且探針尖端與樣品的接觸較接觸式來的少，所以能避免破壞樣品表面

在我們的研究中是使用輕敲式量測樣品形貌，而不使用會磨損樣

品表面的接觸式，與探針受力較小的非接觸式量測方法。

在這篇論文中，我們使用原子力顯微鏡量測氮化銦奈米點的表面形貌。而所得到的奈米點形狀、奈米點密度和奈米點大小的數據將在第四章中加以討論。



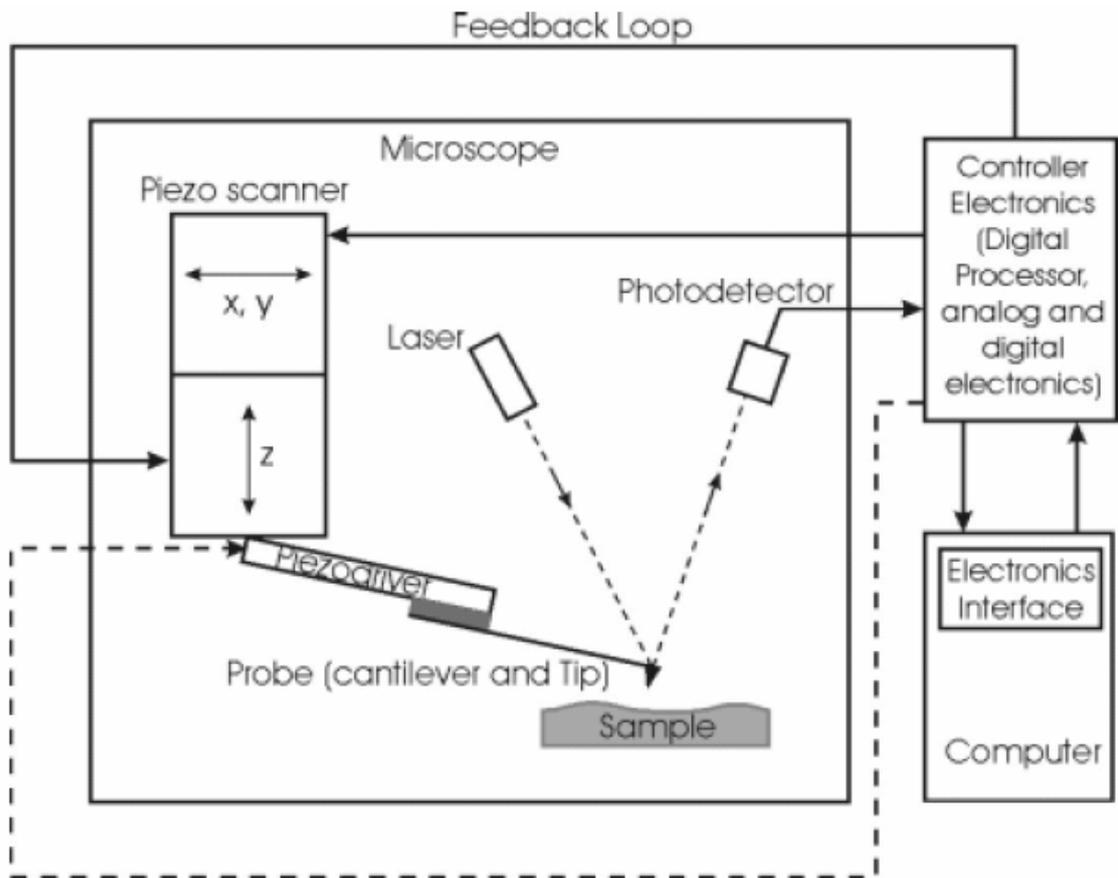
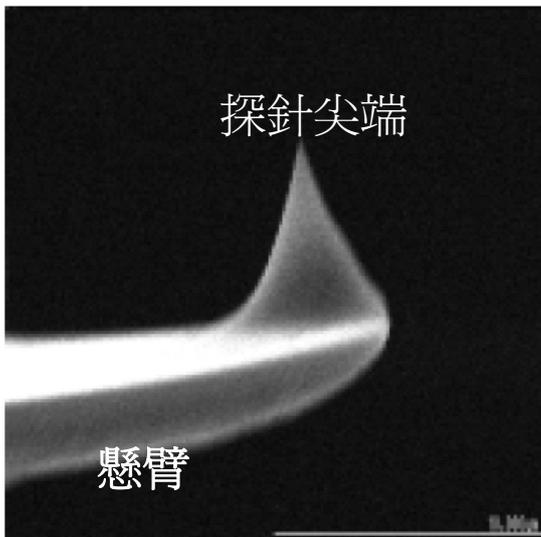


圖 3-2-1 原子力顯微鏡的架構簡圖

a)



b)

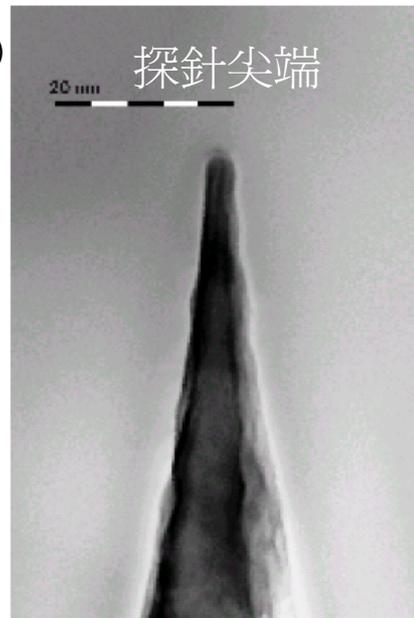


圖 3-2-2 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) 下探針的形貌 a) 為探針懸臂於探針尖端的形貌，而 b) 為探針尖端的放大圖

3.3 光激螢光 (Photoluminescence) 系統

光激螢光系統的架構簡圖如圖 3-3-1。光激螢光系統是使用工作波長為 488nm 氬離子雷射 (Argon-ion laser) 作為激發光源，雷射功率密度約為 $\sim 80\text{W}/\text{cm}^2$ 。雷射光經過一個 laser line 之後，利用反射鏡將雷射光導向樣品，並利用焦距為 15cm 的透鏡將雷射聚焦到樣品表面。此聚焦光點的直徑約為 0.5mm。而經雷射光激發的螢光，通過焦距為 5cm 的透鏡後，還會再通過一片波長大於 850nm 可過的濾光片 (Long-pass edge filter)。最後光激螢光會進入光譜儀 (mono-chromator)。這訊號是利用 InGaAs 的光子偵測器 (photo-detector) 來偵測波長從 1000nm 到 2200nm 的光子。並且經由鎖相放大器 (lock-in amplifier) 放大後，由 Spectra ACQ2 處理分析。

對於低溫與變溫的光激螢光光譜量測，樣品是放置在封閉回路的低溫恆溫器中，低溫是維持在 20K，而變溫的量測則是改變溫度從 20K 到 300K。

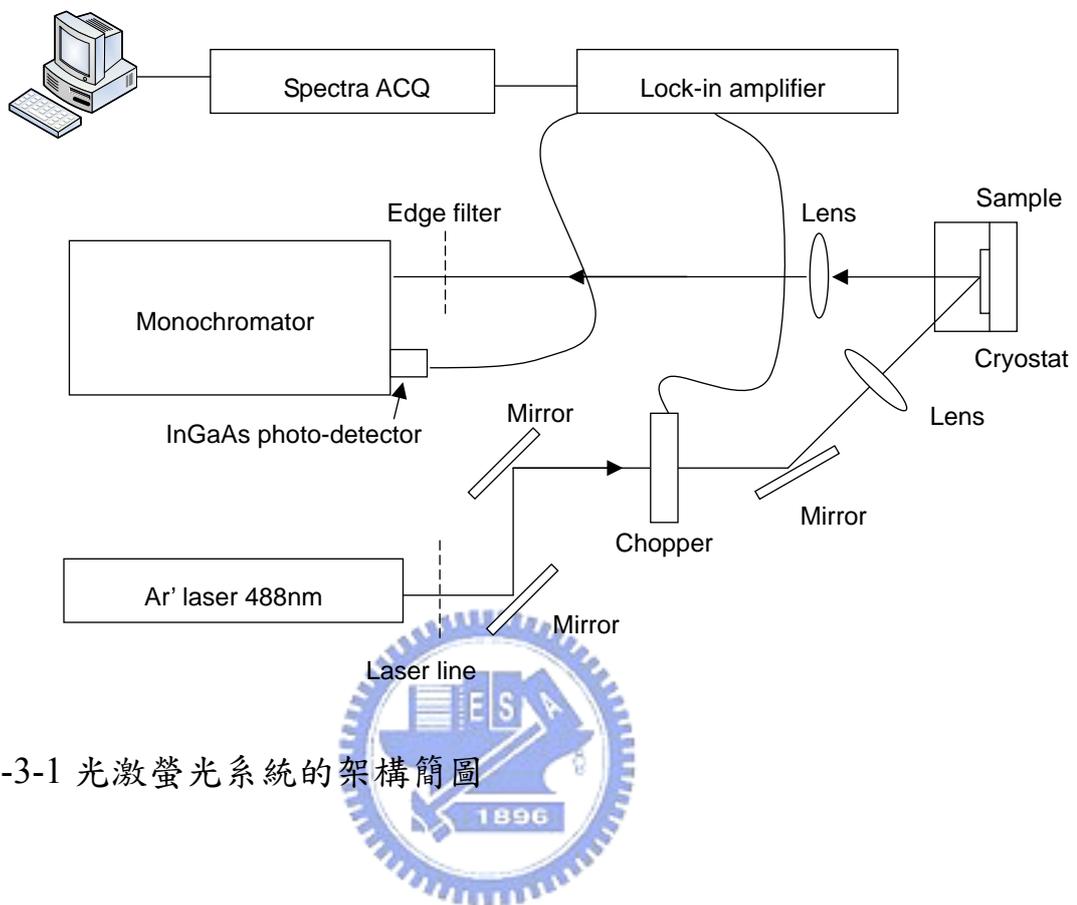


圖 3-3-1 光激螢光系統的架構簡圖

第四章 結果與討論

無庸置疑的，長晶溫度是一個相當關鍵的長晶參數，無論是成長薄膜或者是奈米點。所以我們在本章中，會就成長溫度為 550°C、575°C、600°C、625°C、650°C、675°C、700°C 與 725°C 等八片樣品，作表面形貌、低溫與變溫光激螢光光譜的實驗，並對其結果加以分析討論。在形貌上我們分析了氮化銦奈米點的密度、高寬與晶形，而在光激螢光光譜的實驗中，我們將討論不同長晶溫度下，氮化銦奈米點的光學性質。

4.1 樣品形貌討論

觀察這一系列改變成長溫度樣品的表面形貌，我們可以歸納成三種結構，分別是滴狀金屬銦 (In droplet 圖 4-1-1 a)、梯形六角錐的氮化銦奈米點 (Truncated pyramid, 如圖 4-1-1 b) 與六角平台的氮化銦奈米點 (Flat-top, 圖 4-1-1 c)。

滴狀金屬銦在形貌上的特徵為半球型結構，沒有明顯晶形，類似水滴狀的形貌，高寬比約為 ~ 0.36 。這種結構只在長晶溫度為 550°C 和 575°C 的低溫才會出現，我們認為他可能是由金屬銦組成。原因在於由圖 4-1-2 X 光光譜中，我們會看到只有在長晶溫度為 550°C 和 575°C 時，會有從金屬銦 $[1,0,1]$ 或 $[1,1,0]$ 面反射出來的訊號(在 $\theta=33.4^\circ$ or 38.7° 處)，而滴狀金屬銦的形貌也只出現在這低溫的兩個樣品，所以合理地推斷，金屬銦的訊號來自滴狀金屬銦的結構。而就長晶的觀點來說也是合理的，因為低溫成長的氮化銦奈米點通常會受限於氮的分解量不足，所以使多餘的銦形成滴狀金屬銦的形貌，這部分的論述會在之後作說明。

而梯形六角錐與六角平台的氮化銦奈米點，在形貌上的特徵分別為：

1. 從俯視圖中皆可看到明顯的六角晶形（見圖 4-1-1 b）、c）。而由截面圖則可看出，兩種結構都是平頂（見圖 4-1-1 e）、f）。
2. 斜邊晶面與底面（氮化銦 $[0,0,0,1]$ 面）的夾角在梯形六角錐為 28° ，而在六角平台則為 20° ，由此推測梯形六角錐的斜邊晶面是對應到氮化銦的 $[1,0,-1,2]$ 面，而六角平台的斜邊晶面是對應到氮化銦的 $[1,0,-1,3]$ 面。

這兩種類型的結構，可以在每一個成長溫度的樣品中看到。而在 X 光光譜(圖 4-1-2)中，而且在所有成長溫度下，都會有從氮化銦 $[0,0,0,2]$ 面反射的訊號（在 $\theta=31.86^\circ$ 處），所以可以得知這兩種類型的結構，為氮化銦奈米點。這兩種類型的氮化銦奈米點，在不同成長溫度下的高寬分佈表列在表 4-1-1。可以看到長晶溫度在 $550^\circ\text{C}\sim 725^\circ\text{C}$ 之間的樣品中，梯形六角錐氮化銦奈米點的高度約在 $\sim 35\text{nm}$ 左右，直徑約在 $\sim 210\text{nm}$ 。而六角平台氮化銦奈米點的高度則約在 $\sim 18\text{nm}$ ，直徑約為 $\sim 210\text{nm}$ 。

在圖 4-1-3 氮化銦奈米點密度對成長溫度的關係中，可以明顯分成三區：低溫區，長晶溫度在 600°C 以下，氮化銦奈米點的密度從 550°C 的 $7.2\times 10^7\text{cm}^{-2}$ 迅速增加超過一個數量級到 600°C 的 $8.6\times 10^8\text{cm}^{-2}$ 。中溫區，長晶溫度在 $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ ，可以發現隨長晶溫度的增加，氮化銦奈米點的密度幾乎沒有改變，都維持在 $\sim 1\times 10^9\text{cm}^{-2}$ 左右。高溫區，長晶溫度在 675°C 以上，氮化銦奈米點的密度從 675°C 的 $9.2\times 10^8\text{cm}^{-2}$ 快速減少將近十倍到 725°C 的 $1.0\times 10^8\text{cm}^{-2}$ 。

首先我們討論低溫區的情況。如之前所提到的，在低溫區中，長

晶溫度為 550°C 和 575°C 的樣品上發現滴狀金屬銻的形成，這是因為長晶溫度在 600°C 以下，從氨中所分解出來活性的氮原子數量較少¹³，所以沒有與氮化銻合成氮化銻的多餘銻原子，就形成滴狀金屬銻。就長晶的角度而言也是合理的，因為氨的分解量不足，造成活性氮原子與活性銻原子化合的氮階段（NH₃ step）中沒有足夠的活性氮原子從氨中分解出來，以致於在銻原子成核的銻階段（TMIn step）中沈積下來的銻，來到氮階段時，沒有足夠的活性氮原子能使銻化合成氮化銻。所以沒有化合成氮化銻的多餘銻原子，就會形成為半球型結構，沒有明顯晶形的滴狀金屬銻。

也因此的低溫區（長晶溫度小於600°C）內，隨著長晶溫度逐漸增加，活性氮原子的提供量也快速增加，化合成氮化銻的奈米點密度，從550°C的 $7.2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 迅速增加到600°C的 $8.6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ ，而滴狀金屬銻的密度也從550°C的 $9.2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 急遽減少到600°C已看不到滴狀金屬銻出現。

一般在改變溫度成長的奈米點，在底溫區中的奈米點密度會有較高的現象¹⁸，通常解釋為低溫下原子移動能力較低所造成。但是我們氮化銻奈米點在低溫區（長晶溫度為550~575°C）的情況卻是相反的，原因可能是受限於III族或V族原料熱分解量的影響。又因為上述在低溫區內有發現滴狀金屬銻的形成，故推論是受限於氨熱分解量的可能性較大。為進一步說明在低溫區中，較低的氮化銻奈米點密度並不受限於銻原子的提供，我們計算了不同長晶溫度下，單位面積內沈積下來的銻原子莫耳數，如圖4-1-4。這銻的莫耳數是包括氮化銻奈米點，與滴狀金屬銻內的銻原子莫耳總數。銻原子莫耳數的估計，是利用原子力顯微鏡作表面形貌的分析，而得到每一個氮化銻奈米點與

滴狀金屬銦的體積，再利用莫耳數=(質量密度×體積)/分子量的公式，可換算出這些體積所含有的銦原子莫耳數。在這裡我們所使用的參數為，氮化銦與金屬銦的質量密度為6.81與7.31g/cm³，而分子量分別為128.82與114.82g/mole。而對於取得氮化銦奈米點與滴狀金屬銦體積的方法，詳細描述在附錄。

由上述圖4-1-4中，我們可以清楚看到，長晶溫度從550°C~650°C之間，單位面積內沈積下來的銦原子莫耳數，都維持在 $\sim 4 \times 10^{-8}$ mole/cm²，沒有明顯改變。也就說明了在銦原子成核的銦階段(TMIn step)，沈積下來的銦原子總量是固定的，這與一般認為三甲基銦在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 就已經完全熱分解的結果是相符合的，所以在低溫區(長晶溫度在550°C與575°C)中三甲基銦應該是完全熱分解的。換句話說，在低溫區中氮化銦奈米點密度較低的現象，並不是受限於銦原子的提供。

除此之外，我們從沈積下來的銦原子莫耳數對長晶溫度倒數的關係圖(圖4-1-4)中發現，在長晶溫度550°C時，滴狀金屬銦所提供的銦莫耳數，約在 $\sim 4.22 \times 10^{-8}$ mole/cm²，到了575°C也還有 $\sim 2.98 \times 10^{-8}$ mole/cm²。但是到了長晶溫度為600°C的樣品，滴狀金屬銦卻突然消失，並且無論是從表面形貌或者是從X光的量測，都沒有看到滴狀金屬銦的形成。同時我們也發現，在成長率與長晶溫度倒數的關係圖中(圖4-1-4)，低溫區氮化銦的成長率，隨長晶溫度的倒數成指數關係(因為圖中，成長率的對數與長晶溫度的倒數，在低溫區是成線性的關係)。這就對應到V族或III族原料的熱分解效應，而如之前所討論的結果，在低溫區內的氮化銦奈米點密度變化，並不受限於三甲基銦的熱分解，較有可能是與氨的熱分解有關。所以我們認為，

滴狀金屬銦所提供的銦莫耳數，在長晶溫度從575°C到600°C之間，迅速降到零的原因，是來至於氮熱分解量在低溫區內，隨長晶溫度倒數成指數上升的結果。

在中溫區（長晶溫度在600°C~650°C）的部分，從氮化銦奈米點密度對長晶溫度關係圖（圖4-1-3）中可以看到，長晶溫度從600°C增加到650°C，氮化銦奈米點一直維持在約 $\sim 1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 左右的高密度。而在成長率對長晶溫度關係圖（圖4-1-4）中，中溫區內的成長率也是比其他兩個區域來的高，約在 $\sim 3.6 \text{nm/min}$ 左右。這是因為在中溫區內，有足夠的活性氮原子數量從氮中分解出來，能與銦化合成氮化銦。而且銦的脫逸（In desorption）效應也要在675°C以上才比較明顯。這部分的論述將在下一段的文章中詳述。

在高溫區（長晶溫度在675°C以上）的部分。我們可以從氮化銦奈米點密度對長晶溫度關係圖（圖4-1-3）中看到，氮化銦奈米點的密度從675°C的 $9.2 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 迅速減少到725°C的 $1.0 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ ，將近有一個數量級的減少。我們認為這氮化銦奈米點密度，在高溫區驟降的現象，與銦的脫逸（In desorption）效應有關。

原因在於從上圖中可以看到，氮化銦奈米點密度開始驟降的溫度，約在650°C~675°C之間，並且從氮化銦成長率對長晶溫度關係圖（圖4-1-4）中，也可以看到成長率在650°C~675°C之間開始驟降。而E. Dimakis在論文^{12,19}中，認為銦原子脫逸的溫度，約在650°C~670°C之間。這與我們的結果相近，所以推論在高溫區中，氮化銦奈米點密度與成長率，隨長晶溫度快速下降的原因，與銦的脫逸有關。

比較S.Keller的論文^{20,21}，他們的氮化銦薄膜同樣也是由有機金屬氣相沈積（MOVPE）成長，長晶溫度從400°C~700°C。其氮化銦成

長率在 620°C 開始驟降。他們將這成長率的驟降的現象，歸因於氮化銦的分解（InN decomposition），並且隨著溫度的上升，表面上會出現滴狀金屬銦。這結果與我們是不同的，因為我們氮化銦成長率開始驟降的溫度，是介在 $650\sim 675^{\circ}\text{C}$ 之間，並且從X光光譜分析得知，我們的樣品在高溫區並沒有金屬銦的訊號。這差異可能是因為我們的氮化銦奈米點在高溫成長時，銦原子的脫逸速率大於氮化銦的分解速度。氮化銦分解時氮化銦中的氮原子，會迅速的脫離出來，可能形成氮氣分子（ N_2 ）而離開表面，留下銦的原子。而銦原子的脫逸效應則是銦原子從樣品表面脫逸的現象。所以如果我們的氮化銦奈米點在高溫成長時，銦原子的脫逸速率大於氮化銦的分解速度，就有可能發生成長率急遽下降，並且沒有在樣品表面上留下滴狀金屬銦。



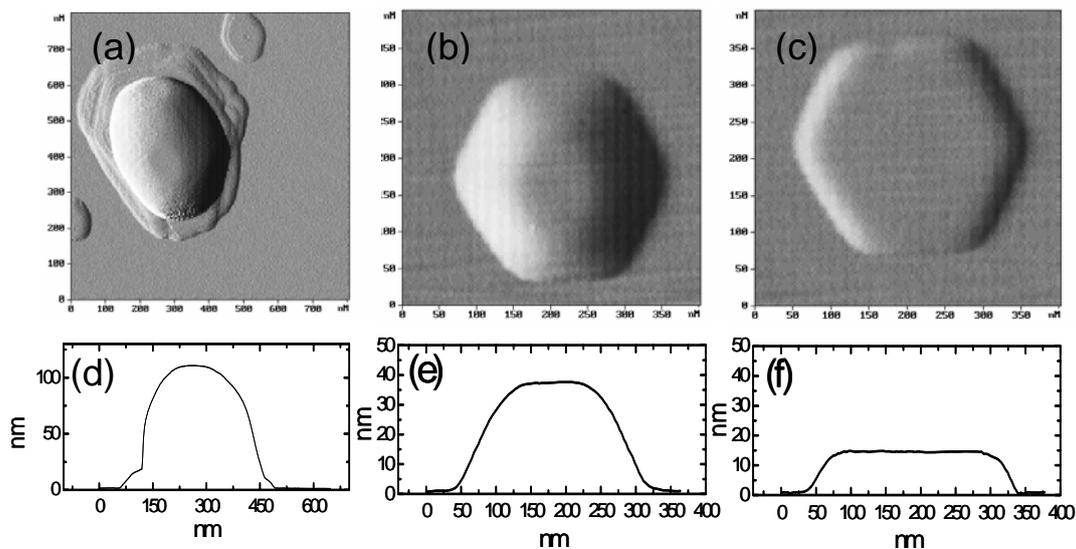


圖 4-1-1 樣品表面結構的形貌與截面圖。a)、d) 是滴狀金屬銦，b)、e) 是梯形六角錐的氮化銦奈米點，c)、f) 六角平台的氮化銦奈米點。

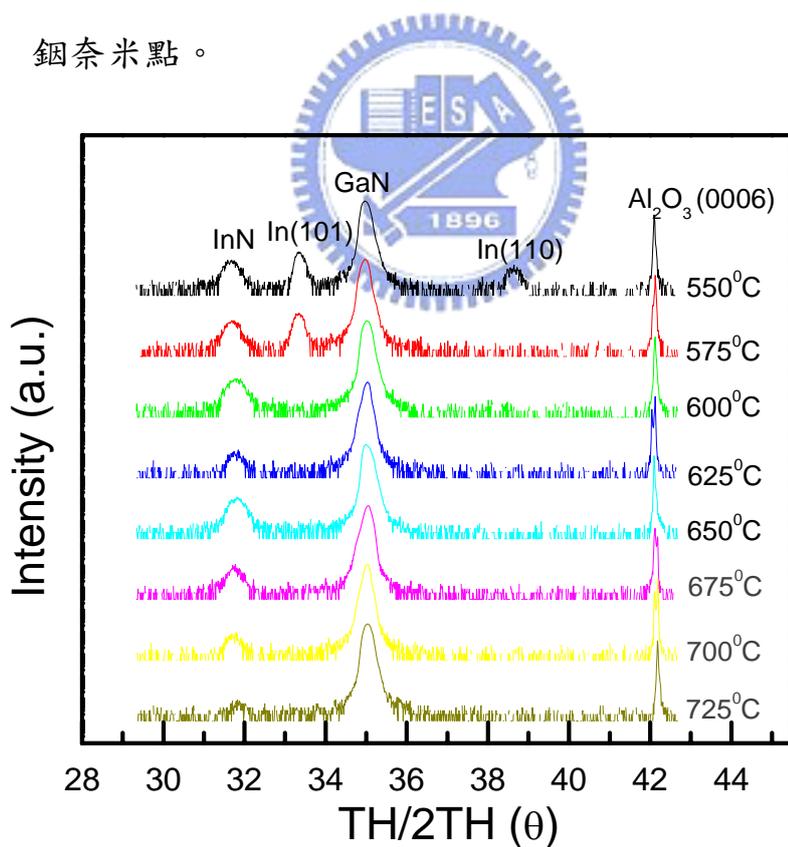


圖 4-1-2 二環 X 光光譜。由圖中可清楚看到，長晶溫度在 550°C 與 575°C 時，有金屬銦在 (101) 面的訊號。

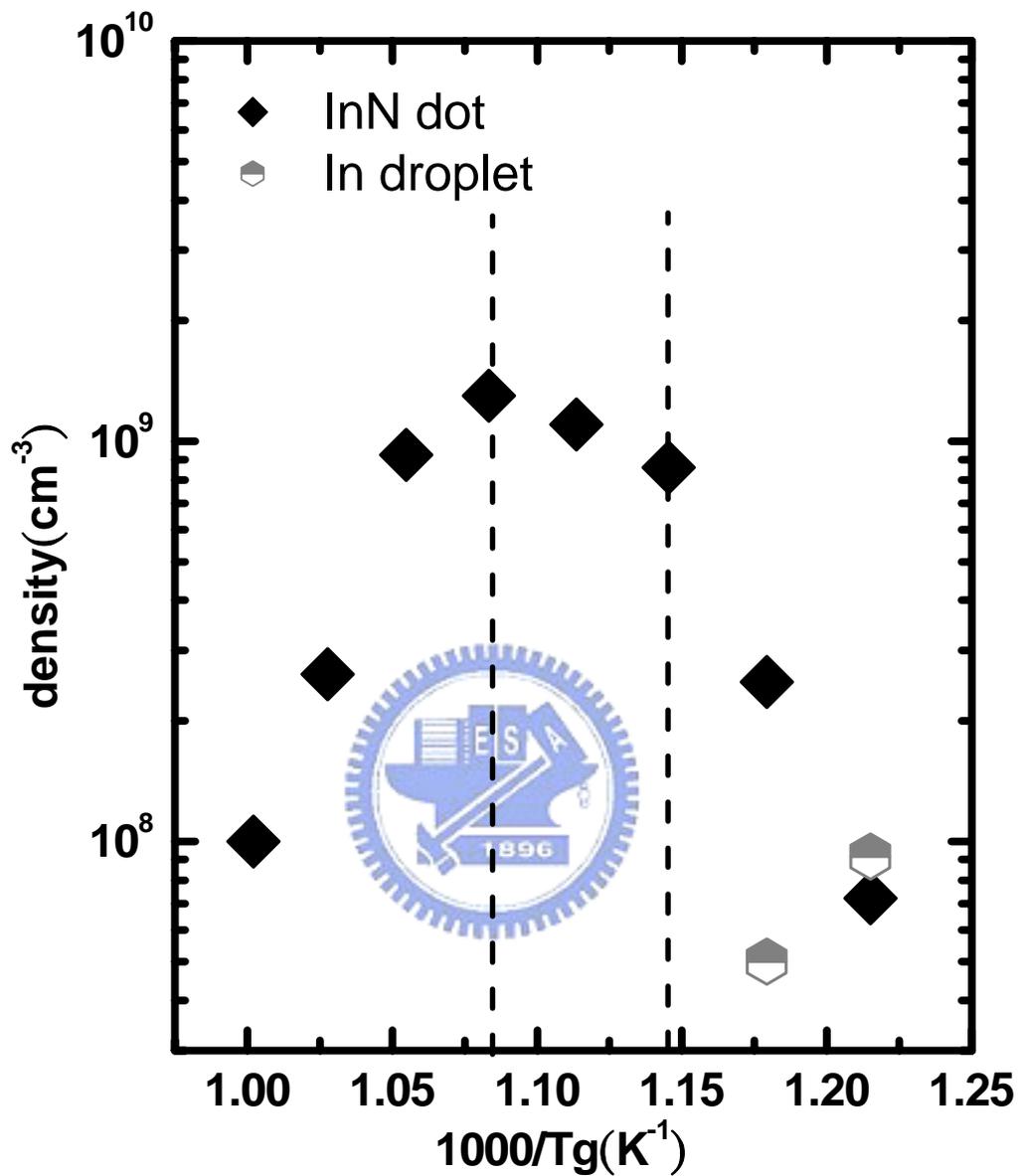


圖 4-1-3 氮化銦奈米點密度對長晶溫度倒數的關係圖。實心方塊(◆)代表氮化銦奈米點，半空心圓(◐)代表滴狀金屬銦。由圖中虛線(600°C與650°C)可分為三區。低溫區：長晶溫度為550°C~575°C；中溫區：長晶溫度為600°C~650°C；高溫區：長晶溫度為675°C~725°C

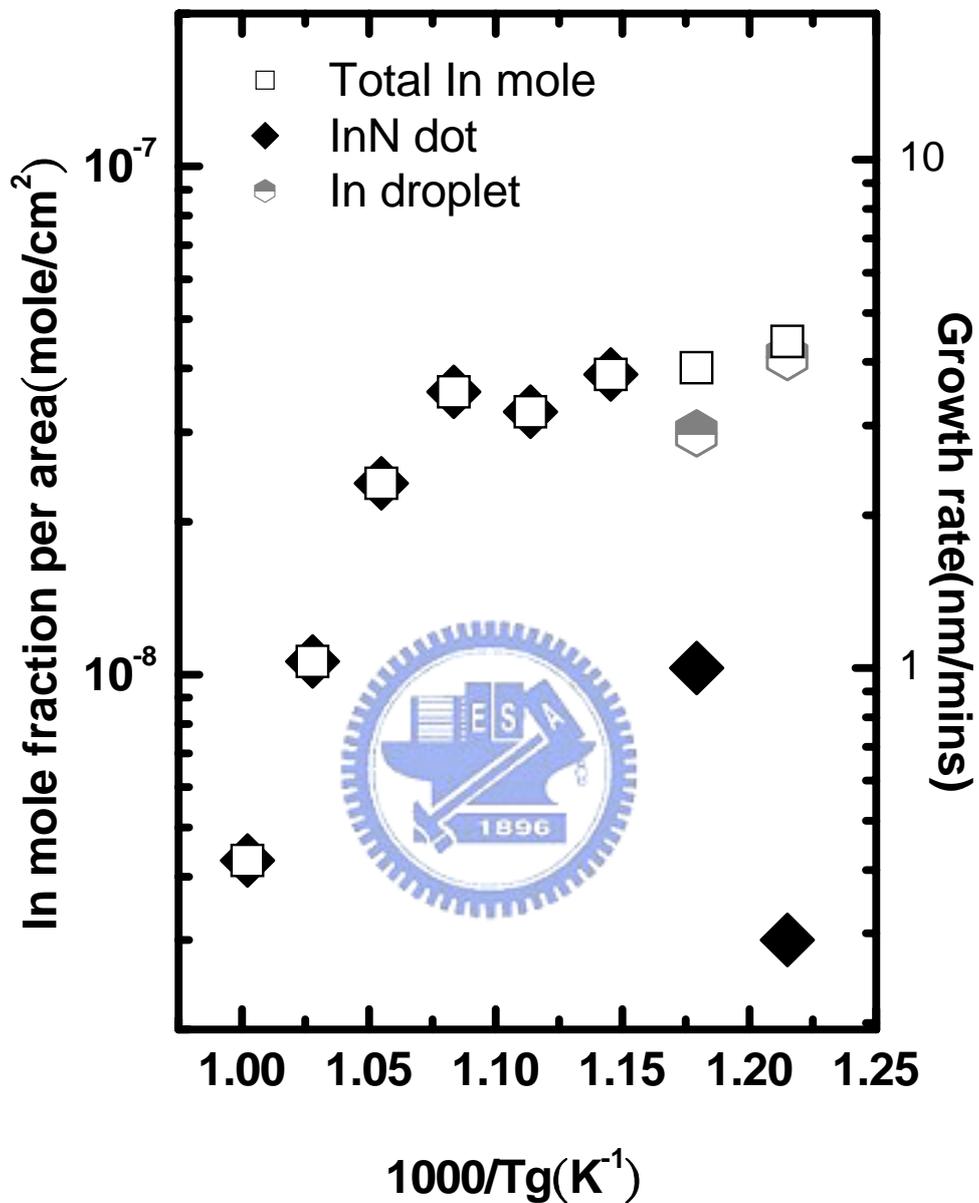


圖 4-1-4 沈積下來的銦原子莫耳數對長晶溫度倒數的關係圖。實心方塊 (◆) 代表氮化銦奈米點，半空心圓 (◐) 代表滴狀金屬銦，空心正方形 (□) 則代表銦原子的總莫耳數，包含氮化銦奈米點，與滴狀金屬銦。

梯形六角錐			六角平台			滴狀金屬鈦		
長晶溫度(°C)	高(nm)	寬(nm)	長晶溫度(°C)	高(nm)	寬(nm)	長晶溫度(°C)	高(nm)	寬(nm)
550	35.9	240.5	550	18.5	194.3	550	138	322
575	24.8	191.7	575	13.0	168.4	575	107	406
600	41.5	251.8	600	20.3	272.8			
625	33.7	197.1	625	18.1	204.7			
650	34.7	228.3	650	19.3	220.7			
675	36.3	206.8	675	18.2	213.8			
700	34.9	205.1	700	15.7	211.3			
725	39.0	196.5	725	17.4	208.0			

表 4-1-1 兩種結構的氮化鈦奈米點與滴狀金屬鈦，在不同長晶溫度下的平均高、寬。



4.2 低溫光激螢光光譜

改變長晶溫度從 $550^{\circ}\text{C}\sim 725^{\circ}\text{C}$ 的這一系列樣品，量測在低溫 (20K) 下的光激螢光光譜，其結果表示在圖 4-2-1a)，聚焦在表面的雷射功率密度 (power density) 為 $\sim 80\text{W}/\text{cm}^2$ 。每一個長晶溫度的樣品，其光譜的峰值能量 (peak energy) 與光譜的半高寬 (FWHM)，也整理在圖 4-2-1b)。其中在低溫成長的樣品 (長晶溫度為 550°C 與 575°C)，有較差的光學性質。我們可以發現光譜的半高寬 (FWHM) 是偏高的 $\sim 100\text{meV}$ ，並且光譜的峰值能量是較高的 $\sim 0.8\text{eV}$ ，這與近年來，一般公認氮化銦的能隙約在 $\sim 0.69\text{eV}^{1-4}$ 有明顯的差異，這樣的差異可能來自於嚴重的 Burstein-Moss 效應。而所謂的 Burstein-Moss 效應指的是電子濃度增加時，所造成吸收光譜起始點的藍移 (blue shift)，或費米能階向高能量移動。

Burstein-Moss 效應在氮化銦材料中，是經常被討論到的現象，原因在於氮化銦的材料中，常見非刻意摻雜的高濃度電子 ($>10^{18}\text{cm}^{-3}$)，並且氮化銦材料的電子有效質量很低約為 $0.042\sim 0.070m_0^9$ ，所以傳導帶中的電子態密度較低，以致於電子容易填到較高的能階上，以致於材料中的費米能階，被提升到傳導帶內。並且隨著電子濃度的增加，費米能階也會隨之升高，所以光譜的峰值能量，與光譜的半高寬，會隨著電子濃度的增加而增加 (不同電子濃度的簡併半導體，其電子電洞復合簡圖，表示在圖 2-2-2)。為了定量的分析樣品中的電子濃度，我們利用光激螢光光譜的譜線圖形模型 (line shape modal) 做估算。而擬合的模型，是參考自由能階到受縛能階的復合模型 (free-to-bond recombination model)¹。

首先我們可以將光激螢光光譜的強度，隨螢光能量的分佈，表示

如下：

$$I(h\nu) \sim \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} g_n(E_n) f_n(E_n - E_{Fn}) g_p(E_p) f_p(E_p - E_{Fp}) \times \delta(E_n - E_p - E_g - h\nu) dE_n dE_p \quad (1)$$

$g_n(E_n)$ 代表電子能量在 E_n 時，傳導帶內電子的能態密度 (density of states)， $g_p(E_p)$ 代表電洞能量在 E_p 時，價帶內電洞的能態密度。 E_{Fn} 與 E_{Fp} 代表傳導帶與價帶的準費米能階 (quasi-Fermi levels)， f_n 與 f_p 代表準平衡的費米-迪拉克函數 (nonequilibrium Fermi-Dirac functions)， E_g 為能隙。由於打在樣品上的雷射功率只有約 $\sim 80\text{W}/\text{cm}^2$ ，所以激發的電洞濃度約在 $\sim 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，相較於電子的濃度 ($\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$)，是相當微小的。所以在擬合的模型中，我們忽略了由雷射光激發所產生的電洞在價帶頂端的分佈。所以 (1) 式可以改寫為：

$$I(h\nu) \sim \int_0^{\infty} g_n(E_n) f_n(E_n - E_{Fn}) \times \delta(E_n - E_g - h\nu) dE_n \quad (2)$$

因此譜線圖形就近似成電子在傳導帶的分佈。

由於電子在傳導帶的分佈，在低能量半邊與傳導帶中的電子能態密度有關，而電子能態密度可以計算如下：

$$g_n(E_n) = \frac{k^2(E_n)}{\pi^2} \times \frac{dk}{dE_n} \quad (3)$$

k 是電子的波數， $E_n(k)$ 是電子能量與波數的關係，也就是傳導帶的能帶結構 (band structure)。在此我們引用J. Wu在論文¹⁷中，用以模擬氮化銦的非拋物線 (non-parabolic) 傳導帶結構，寫成：

$$E_n(k) = E_g + \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_0} + \frac{1}{2} \left(\sqrt{E_g^2 + 4E_{momentum} \times \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_0}} - E_g \right) \quad (4)$$

h 為Planck常數， m_0 為真空中的電子質量， $E_{momentum}$ 為電子動量矩陣元

素 (momentum matrix element) 所對應的能量參數，在J. Wu的論文中認為10eV是與實驗接近的數值。由上述非拋物線的傳導帶結構，可以利用下式推導出在電子濃度為零 ($k=0$ ，因為在電子濃度趨近於零時，傳導帶上的電子會在傳導帶的底部，也就是 $k=0$ 的地方) 時，氮化銦材料等效電子質量 (m^*)：

$$\frac{1}{m^*} = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \times \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (5)$$

經由計算得到氮化銦材料等效電子質量 (m^*)：為 $0.065m_0$ ，這與一般所認為的 $0.042 m_0 \sim 0.070m_0$ 是相符合的。在高能量的半邊，則是受Fermi-Dirac分佈函數主導。由於光激螢光光譜所描述的是一個非熱平衡的狀態，所以同時存在電子與電洞的準費米能階，而在此所討論的電子在高能量半邊的分佈，是受電子的準費米能階主導。所以我們可以藉由兩個擬合參數，能隙 (E_g) 與電子的準費米能階 (E_{Fn})，擬合光激螢光光譜的譜線圖形。

我們擬合的曲線與低溫光激螢光光譜的譜線，整理比較在圖4-2-2。可以看到實驗所量測到的光譜譜線 (空心圓) 與擬合曲線 (紅線) 有很好的對應，尤其在高能量的半邊，兩者是十分符合的。因此在準費米能階位置 (決定光譜譜線高能量半邊的強度分佈) 的擬合是具有代表性的。

得到電子的準費米能階 (E_{Fn}) 後，可藉由下式得到熱平衡時的電子濃度。

$$n = \int_0^{\infty} g_n(E_n) f_n(E_n - E_{Fn}) dE_n - n_{photon} \quad (6)$$

n_{photon} 代表受雷射激發的電子濃度，約在 $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。所以擬合結果所

得到的費米能階，與經由(6)式換算所得的電子濃度，表列在表4-2-1。我們可以清楚看見低溫區(長晶溫度在550°C與575°C)的電子濃度是在較高的 $4.0\sim 4.2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。相較於中溫區(長晶溫度在600°C~650°C)則是在較低的 $2.2\sim 2.3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。到了高溫區(長晶溫度在675°C~725°C)，隨著長晶溫度從675°C提升到725°C，電子濃度有微幅的下降從 $\sim 2.2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 到 $\sim 1.7\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。由此可知，低溫區中較差的光學性質(峰值能量在 $\sim 0.8\text{eV}$ ，半高寬為 $\sim 100\text{meV}$)，可能是來至於Burstein-Moss效應。

關於上述在產生滴狀金屬銦，並且有較高電子濃度的低溫區中，光學性質較差的成因，還沒有一定的論述。然而在C.Kruse²²的文章中有進一步的討論。文中在三族較充裕(Ga-rich)的環境下，成長氮化鎵(GaN)薄膜，並且在表面形成滴狀金屬鎵(Ga droplet)。他們發現在滴狀金屬鎵下方，有氮化鎵的黃光放射(yellow emission)。他們將這結果歸因於，滴狀金屬鎵所引發的缺陷，如氮的空缺(N vacancy)或點缺陷(point defects)，而其他類似的論文中，也猜測可能與堆疊錯誤(stacking faults)有關。由此推估，在我們樣品的低溫區中，光學性質較差的成因，與滴狀金屬銦引發的缺陷有關。

由低溫光激螢光光譜的結果(見圖4-2-1(a)、(b))，可以看到當長晶溫度提升到600°C以上時，氮化銦奈米點的光學性質有了明顯的提升。光激螢光光譜的強度，相較於低溫區，大幅增加了 ~ 10 倍，而且光譜的峰值能量降到較低的 $\sim 0.77\text{eV}$ ，光譜的半高寬(FWHM)也降到 $\sim 71\text{meV}$ 。在整個中溫區(長晶溫度在600°C~650°C之間)中，氮化銦奈米點都有如此好的光學性質。

然而當長晶溫度升高到高溫區(長晶溫度在675°C~725°C之間)

時，雖然如 4.1 節所討論的有明顯的銦脫逸效應，但是從低溫光激螢光光譜的結果（見圖 4-2-1 (a)、(b)），可以看到在高溫區所成長的氮化銦奈米點，仍然有相當好的光學性質。我們觀察到光譜的峰值能量，隨著長晶溫度從 675 °C 提升到 725 °C，有微幅的下降從 ~0.77eV 到 ~0.76eV。而且光譜的半高寬約為 ~75meV，也只比中溫區的光譜半高寬 (~71meV) 些微上升。即使到了我們長晶溫度的最大值 (725 °C)，光譜的峰值能量仍只有 ~0.76eV，光譜的半高寬也在 ~75meV。這樣氮化銦奈米點的光學品質，並不亞於其他也是用有機金屬氣相沈積 (MOVPE)，在低溫 (長晶溫度在 530°C~600°C 之間) 所製備的氮化銦薄膜^{23,24}。然而從低溫光激螢光光譜的結果 (見圖 4-3-1 (a)、(b))，在高溫區中所觀察到的光譜強度下降，光譜的峰值能量的微幅下降，以及光譜半高寬的些微上升，可能與氮化銦奈米點在高溫區中，所受的銦脫逸效應有關。可能在銦脫逸吸附時會留下銦的空缺 (In vacancies)，因而產生一些非輻射復合中心。這部分我們將在 4.4 節中討論。

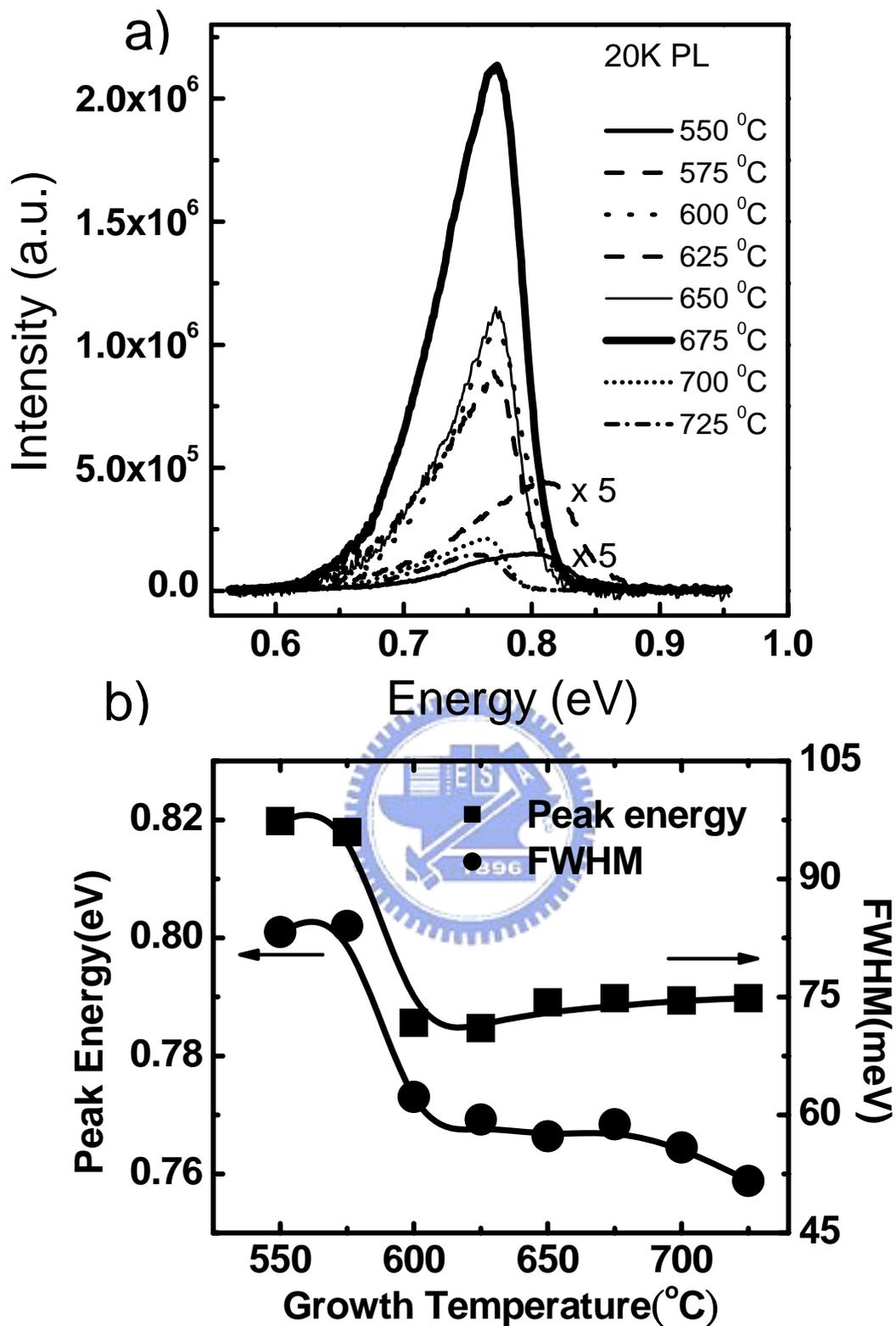


圖 4-2-1 a) 一系列長晶溫度從 550°C 到 725°C 的樣品，量測在低溫 (20K) 下的光激螢光光譜。b) 則是光譜的峰值能量 (peak energy) 與光譜的半高寬(FWHMs) 對不同長晶溫度的關係

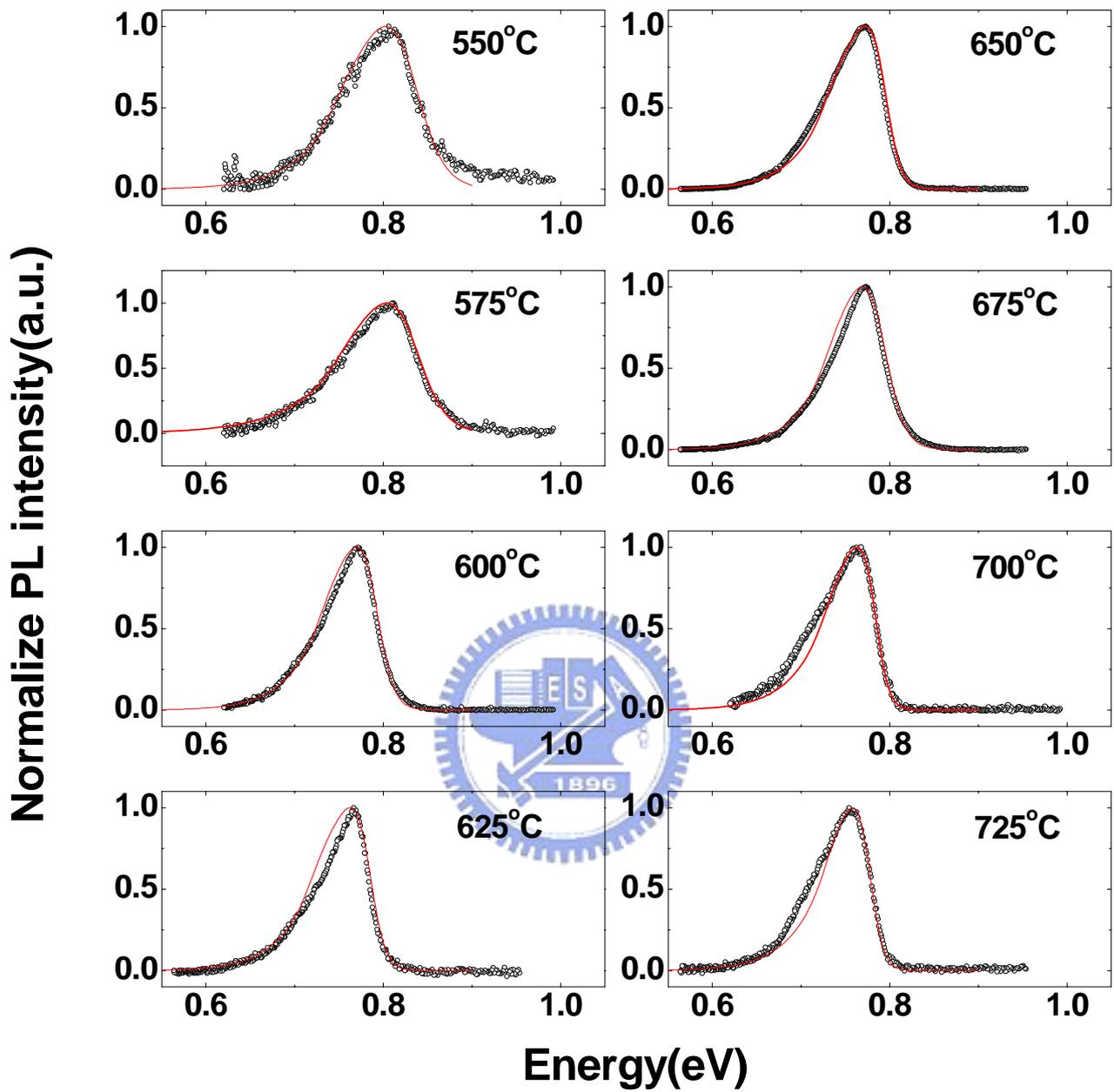


圖 4-2-2 低溫所量測的光激螢光光譜譜線（空心圓）與擬合曲線（紅線）的比較。在高能量的半邊，兩者是十分符合的。因此電子準費米能階位置的擬合是具有代表性的。

長晶溫度 (°C)	550	575	600	625	650	675	700	725
費米能階 (meV)	111	115	78	81	80	78	70	64
電子濃度 (10^{18}cm^{-3})	4.0	4.2	2.2	2.3	2.3	2.2	1.9	1.7

表 4-2-1 利用自由能階到受縛能階的復合模型，所擬合得到的電子準費米能階位置（以傳導帶底部為原點）與對應的電子濃度。



4.3 變溫光激螢光光譜

為了進一步瞭解氮化銦奈米點的光學性質，我們做了變溫光激螢光光譜的量測。量測溫度從 20K 到室溫，聚焦在表面的雷射功率密度，與之前低溫的光激螢光光譜量測一樣是 $\sim 80\text{W}/\text{cm}^2$ 。改變長晶溫度從 $550^\circ\text{C}\sim 725^\circ\text{C}$ 的這一系列樣品，光譜的峰值能量與量測溫度的關係，表示在圖 4-3-1。其中我們有一片成長溫度為 650°C ，厚度為 500nm 的氮化銦薄膜作為對照。在變溫光激螢光光譜的量測中，我們可以清楚看到，這氮化銦薄膜的光譜峰值能量，從 20K 到室溫有 $\sim 20\text{meV}$ 的紅移 (red shift)。如果討論量測溫度增加時，因為晶格常數的擴張與電子-聲子的交互作用所造成的能隙縮減效應，我們可以利用 Varshni 的經驗公式，擬合光激螢光光譜的峰值能量，與量測溫度的關係曲線：


$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

擬合的結果， $\alpha \sim 1.4 \times 10^{-4} \text{eV}/\text{K}$ ， $\beta \sim 222\text{K}$ 。然而對於我們這一系列不同長晶溫度的氮化銦奈米點而言，在包含滴狀金屬銦的低溫區（長晶溫度為 550°C 與 575°C ）內，改變量測溫度從 20K 到室溫，可以看到光激螢光光譜的峰值能量，有些微的藍移 (blue shift) 約為 $3\sim 8\text{meV}$ 。而中溫區（長晶溫度為 $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ ）的樣品，則可以看到光譜的峰值能量，不隨量測溫度的改變而移動（光譜峰值能量的移動小於 2meV ）。但是在高溫區（長晶溫度為 $675^\circ\text{C}\sim 725^\circ\text{C}$ ）中，我們看到類似氮化銦薄膜的紅移，而且可以清楚地看到紅移的量約為 $14\sim 20\text{meV}$ 。每一個長晶溫度下的氮化銦奈米點，其光譜峰值能量在 20K 與 300K 的偏移量表列在表 4-3-1。

上述在高溫區所看到的紅移現象，對於奈米尺度的氮化銦結構來說，其實是相當罕見的。到目前為止，多數的論文是在厚度大於350nm的氮化銦薄膜上，看到隨量測溫度的上升，峰值能量有紅移的現象。而與我們的氮化銦奈米點高度相近（20~40nm）的薄膜，或者是氮化銦的奈米結構，我們目前還未看到有論文提及隨量測溫度的上升，峰值能量有紅移的現象。而有關上述因為晶格常數的擴張與電子-聲子的交互作用所造成的能隙縮減效應，我們是採用A. A. Klochikhin²⁵所作的理論計算結果，認為從4.2K到室溫之間會有55-65meV的能隙縮減。以A. A. Klochikhin的結果與我們在高溫區（長晶溫度為675°C~725°C）內成長的氮化銦奈米點比較，發現在高溫區成長的氮化銦奈米點，從20K到室溫的光譜峰值紅移量（於為14~20meV），是明顯小於J.Wu的結果。這反映出在高溫區成長的氮化銦奈米點，除了上述的能隙縮減效應，造成的55-65meV的紅移量外，還有一個機制使得這奈米尺度的氮化銦奈米點產生藍移。所以對照A. A. Klochikhin的結果，假設能隙縮減效應會造成約~60meV的紅移量，由此我們可以估算在三個不同長晶溫度區間的”淨”藍移量：在包含滴狀金屬銦的低溫區（長晶溫度為550°C與575°C）內，約有62~68meV的淨藍移量。而中溫區（長晶溫度為600°C~650°C）的淨藍移量則為~61meV；到了高溫區（長晶溫度為675°C~725°C），淨藍移量則下降到40~46meV。每一個長晶溫度下的氮化銦奈米點的淨藍移量表列在表4-3-1。

一般在氮化銦鎵量子井中所觀察到的藍移，通常是歸因於侷限態（localized states）與帶尾態（band-tail states）的影響^{26,27}，或者是認為與組成不均勻，所照成的位能擾動（potential fluctuation）有關

²⁸。而在這一系列改變成長溫度的氮化銦奈米點中，我們認為還有兩個可能的原因，是與氮化銦表面的電子聚集效應有關。討論表面電子聚集效應，對氮化銦奈米點而言是相當重要的。因為經由薄膜的量測，已經測得氮化銦的表面電子密度（sheet charge density）約為 $\sim 2.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ，而且分佈的厚度約在 $\sim 6 \text{nm}$ 以內²⁹。如果將這些表面電子平均分佈到 40nm 的厚度（因為我們的氮化銦奈米點高度約在 $20 \sim 40 \text{nm}$ ）中，則可以得到體密度約為 $\sim 6.25 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，這與在4.2節中利用光譜圖形模型，所擬合得到的電子濃度約為 $1.7 \sim 4.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 是相近的。所以在我們的氮化銦奈米點中，多數的電子濃度是來自於表面電子。而關於上述兩個可能造成光譜峰值藍移的原因，其一認為跟表面電子聚集所造成的電子電洞高度空間分離有關。其二則指向表面電子密度會隨量測溫度而改變。

有關第一原因，我們是引述C.H.Shen的文章³⁰。他們認為由文章中在低溫與室溫的能帶圖（如圖4-3-2），可以看到表面電子聚集所造成的能帶彎曲（band bending），進而造成電子集中在表面，而電洞則傾向遠離邊界的結果。因為他們的樣品是n型的氮化銦奈米柱，所以電洞是少數載子，電子電洞復合主要受電洞分佈影響。故在低溫時，電洞傾向遠離邊界，所以電子電洞復合發生在遠離邊界的地方，放出的光子能量較低。而到了室溫，因為電洞的能量升高，電洞的空間分佈變寬，使得電子電洞的復合，傾向發生於電子聚集的表面，所以放出能量較高的光子。因此隨著量測溫度的上升，光激螢光光譜的峰值能量會隨之藍移。

而第二個原因，則是認為與表面電子濃度會隨量測溫度的上升而大幅增加有關。在C.H. Swartz³¹的論文中討論到，量測成長在氮化鎵

薄膜上，厚度為7.5 μm 與5.3 μm 的兩片氮化銦薄膜，發現在升高量測溫度（從25K升高到300K）時，表面電子濃度都是由約 $\sim 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 快速升高到約 $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ，有超過一個數量級的增加。而相對於薄膜的電子濃度（bulk electron concentration）則分別維持在 $2 \sim 3 \times 10^{17}$ 與 $3 \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。原因可能來自於當升高量測溫度時，許多被限制的電子，會因為熱效應而激發到傳導帶中，而這些熱激發的電子，會造成費米能階的位置往高能量移動，進而使變溫光激螢光光譜的峰值能量，隨量測溫度的上升而藍移。

C.H. Swartz所量測到的表面電子濃度變化，對我們的氮化銦奈米點可能是有影響的。因為如果將C.H. Swartz的論文中所量測到的表面電子平均分佈到40nm的厚度（因為我們的氮化銦奈米點高度約在20~40nm）中，則可以得到量測溫度從25K升高到300K時，體密度約從 $\sim 1 \times 10^{18}$ 增加到 $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，增加了將近 $\sim 1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的電子濃度，而在此所估計低溫下的電子濃度，與4.2節利用光譜圖形模型，所擬合得到的電子濃度約為 $1.7 \sim 4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 是相近的。這表示C.H. Swartz所觀察到表面電子濃度隨溫度上升而大幅增加的效應，很可能影響我們這一系列不同長晶溫度（550 $^{\circ}\text{C}$ ~725 $^{\circ}\text{C}$ ）的氮化銦奈米點，在20K與300K光譜峰值能量的藍移。

如同之前所估算的，在高溫區（長晶溫度為675 $^{\circ}\text{C}$ ~725 $^{\circ}\text{C}$ ）成長的樣品，相較於中溫區與低溫區，有較小的淨藍移量約為29~35meV。我們認為這現象與高溫區的銦脫逸效應有關。如之前4.1節所述，當長晶溫度大於675 $^{\circ}\text{C}$ 時，氮化銦奈米點的密度與氮化銦的成長率，會受銦脫逸效應的影響而減少。在銦脫逸吸附後，可能產生一些缺陷，很有可能是銦的空缺（In vacancy）³²，並且隨著長晶溫度的

增加，銦空缺的濃度也會增加。由於銦空缺屬於受體 (acceptor) 缺陷，所以在4.2節中利用光譜圖形模型，所擬合得到的電子濃度在高溫區逐漸下降的現象 (675°C時的電子濃度 $\sim 2.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，725°C時的電子濃度 $\sim 1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)，可能是銦空缺與自由電子的互補效應。

如果熱激發的表面電子，是造成氮化銦奈米點產生淨藍移的成因，則銦空缺與自由電子的互補效應，將使得自由電子的密度下降，所以這些熱激發的電子，所造成的費米能階往高能量移動的現象，將被緩和，因此造成光譜峰值能量淨藍移量的降低。

所以總結以上討論，可以推測在光譜的峰值能量與量測溫度的關係圖 (圖4-3-1) 中，這一系列長晶溫度從550°C~725 °C的氮化銦奈米點，在低溫與室溫所量測到峰值能量的偏移，是由一組紅移與藍移的機制所影響，紅移的產生可能與晶格常數的擴張與電子-聲子的相互作用所造成的能隙縮減效應有關，而紅移量約為 $\sim 49 \text{meV}$ 。藍移的原因很多，對於這一系列的氮化銦奈米點而言，可能與氮化銦表面的電子聚集效應有關。藉由計算淨藍移量，可以發現在長晶溫度為650°C以下的樣品，淨藍移量約為50~60meV，但是在高溫區 (長晶溫度為675°C~725 °C) 中，淨藍移量卻是較低的29~35meV。這淨藍移量的減少，可能與高溫區內銦脫逸吸附後，產生的銦空缺與自由電子的互補效應有關。

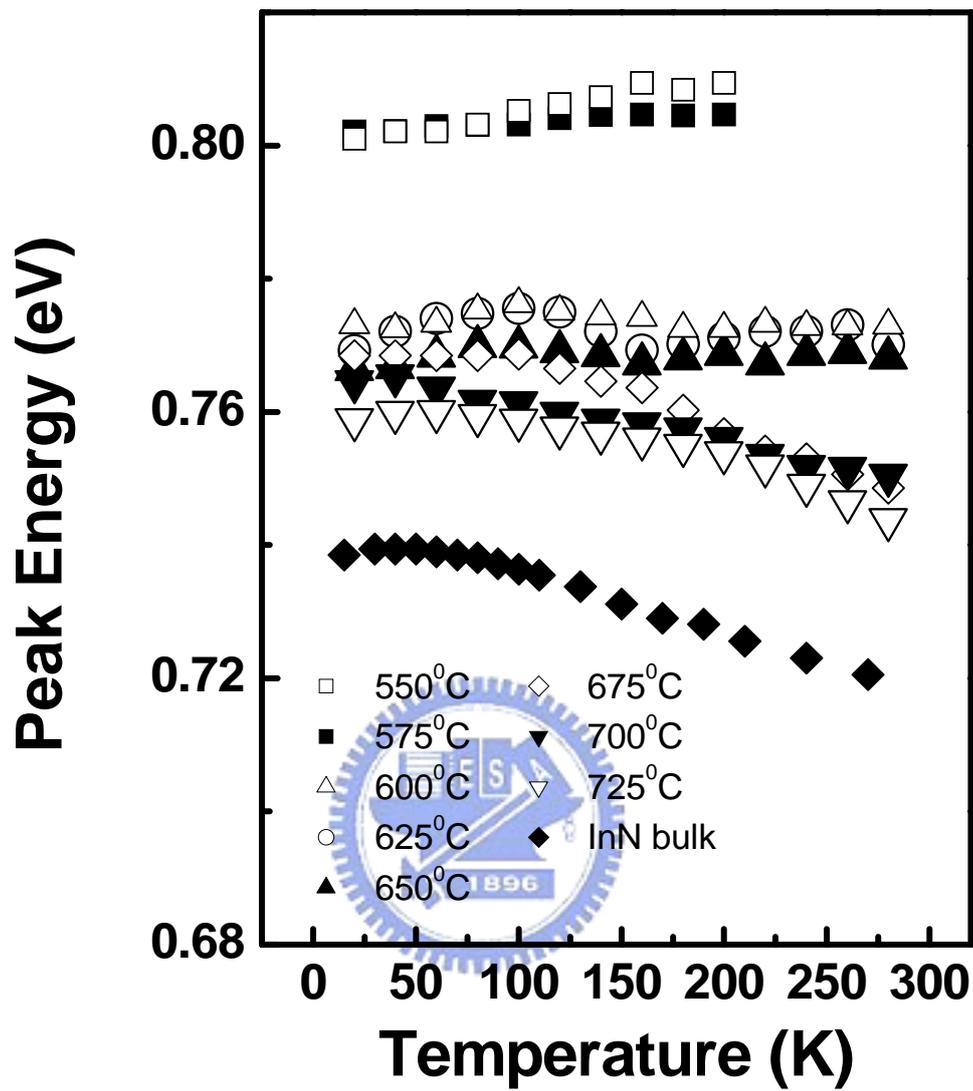


圖 4-3-1 不同長晶溫度的樣品，其光譜強度的峰值能量與量測溫度的關係。

Tg(°C)	PL peak shift (meV)	band-gap shrinkage (meV)	Blue shift (meV)
550	8.4	-60	68.4
575	2.6	-60	62.6
600	0.1	-60	60.1
625	0.9	-60	60.9
650	1.7	-60	61.7
675	-19.9	-60	40.1
700	-14.0	-60	46.0
725	-15.0	-60	45.0
bulk	-18.0	-60	42.0

表 4-3-1 第一欄 (PL peak shift) 為不同長晶溫度下的氮化銦奈米點，其光激螢光光譜峰值能量在 20K 與 300K 的偏移量；第二欄 (band-gap shrinkage) 為 A. A. Klochikhin²⁵ 由理論計算所得到的能隙縮減效應的偏移量；第三欄 (Blue shift) 為我們所推論的淨藍移量，等於第一欄與第二欄的偏移量的差。

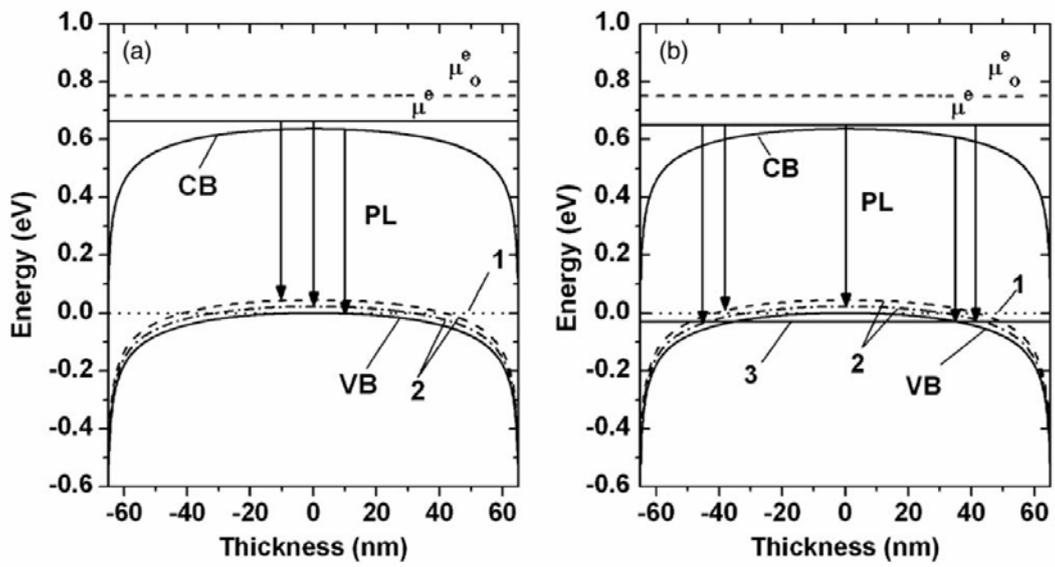


圖 4-3-2 引述 C.H.Shen 的文章³⁰中，(a) 在低溫與 (b) 室溫下的能帶圖



第五章 結論

本論文主要利用原子力顯微鏡 (AFM) 與光激螢光光譜 (PL) 來探討成長溫度對氮化銦奈米點的表面形貌與光學性質的影響。這些樣品是由有機金屬化學氣相沈積 (MOCVD) 所成長，利用流量控制法 (flow-rate modulated epitaxy) 在長晶溫度為 $550^{\circ}\text{C}\sim 725^{\circ}\text{C}$ 之間成長氮化銦的奈米點。

由氮化銦奈米點密度與成長溫度的關係，可以將長晶溫度分為三區。長晶溫度在 $550^{\circ}\text{C}\sim 575^{\circ}\text{C}$ 之間為低溫區，長晶溫度在 $600^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 之間為中溫區，當長晶溫度超過 675°C 則為高溫區。

在低溫區內，由表面形貌的分析與 X 光光譜的結果，指出有滴狀金屬銦 (In droplet) 在樣品表面形成。推測是因為在成長溫度較低時，從氮中所分解出來活性的氮原子數量較少，所以沒有與氮化銦合成氮化銦的多餘銦原子，就形成滴狀金屬銦。中溫區的部分，氮化銦奈米點一直維持在約 $\sim 1\times 10^9\text{cm}^{-2}$ 左右的高密度。成長率也是比其他兩個區域來的高，約在 $\sim 3.6\text{nm}/\text{mins}$ 左右。而在高溫區氮化銦奈米點的密度從長晶溫度為 675°C 到 725°C ，有將近一個數量級的減少。我們認為這與銦的脫逸 (In desorption) 效應有關。

三個區域中所成長的氮化銦奈米點，在光學性質上也有明顯的差異。在低溫光激螢光光譜的量測中，發現在包含滴狀金屬銦的低溫區 (長晶溫度在 $550^{\circ}\text{C}\sim 575^{\circ}\text{C}$ 之間) 內成長的樣品有較差的光學性質。光譜峰值能量 (peak energy) 為較高的 $\sim 0.8\text{eV}$ ，半高寬 (FWHM) 也是偏高的 $\sim 100\text{meV}$ ，並且經由譜線圖形模型 (line shape modal) 所擬合出的電子濃度也是偏高的 $4.0\sim 4.2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。對於滴狀金屬銦

的存在造成光學性質的降低，可能與滴狀金屬銦所引發的缺陷有關。而在沒有滴狀金屬銦的中、高溫區，則可以看到較好的光學性質。光譜峰值能量為較低的 $\sim 0.77\text{eV}$ ，半高寬下降到 $\sim 75\text{meV}$ ，電子濃度也降低到 $1.7\sim 2.3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

在變溫光激螢光光譜的量測中，低溫區與中溫區的樣品，其光譜峰值能量有些許藍移與不隨量測溫度改變的現象，但是到了高溫區（長晶溫度在 $675^{\circ}\text{C}\sim 725^{\circ}\text{C}$ 之間）卻可以明顯看到約 $\sim 17\text{meV}$ 的紅移，這在奈米尺度的氮化銦結構中是少見的。這紅移的現象被解釋為受體能階與自由電子的互補效應。



附錄

對於取得氮化銦奈米點與滴狀金屬銦體積的方法，敘述如下。我們利用圖PS-1 a) 的示意圖表示。利用原子力顯微鏡作表面形貌的分析時，會得到高度對 x 、 y 的分佈 $h(x,y)$ ，這高度的零點是設在整個掃描範圍的最低點。而氮化銦奈米點與滴狀金屬銦的體積可計算如下：

$$V_{nano-dot} + V_{In-droplet} = V_{total} - V_{plane} \quad (1)$$

$V_{nano-dot}$ 代表氮化銦奈米點的體積（圖PS-1 a）中灰色的部分）， $V_{In-droplet}$ 代表滴狀金屬銦的體積（圖PS-1 a）中斜線的部分）， V_{plane} 代表高度的零點設在最低點時平坦處的體積（圖PS-1 a）中白色的部分。因為樣品表面必然有高有低，所以在取最低點為原點時，平坦處的平均高度不為零），而 V_{total} 則是代表高度的零點設在最低點時，包含氮化銦奈米點、滴狀金屬銦與平坦處的總體體積。

總體積（ V_{total} ）可以利用 $h(x,y)$ 的面積分求得。而一般平坦處體積（ V_{plane} ）的計算，是經由取幾個平坦處的高度作平均（ h_{ave} ），再將平坦處的平均高度乘以總面積所得到。然而為了增加平坦處平均高度所具有的的代表性，採樣作為平坦處高度平均的採樣點個數是重要的指標。所以為了增加平坦處高度平均的採樣點個數，我們必須使用一個方法，分辨平坦處與氮化銦奈米點或滴狀金屬銦的不同，在此我們是利用高度作為分辨的方法。

由第四章表4-1-1可知，氮化銦奈米點的高度約比平坦處高20~40nm，而滴狀金屬銦的高度比平坦處高超過100nm，但是在 $100\mu\text{m}^2$ 的掃描範圍內，平坦處的高低落差皆小於10nm，也就是說氮化銦奈米點與滴狀金屬銦的高度，皆比平坦處的最高點來的高。所以經由NT-MDT的分析軟體NOVA，設定一個門檻高度 h_0 （如圖PS-1 b）， h

$(x,y) > h_0$ 的範圍是氮化鈮奈米點加平坦處的體積 (圖PS-1 b) 中灰色的部分), 或滴狀金屬鈮加平坦處的體積 (圖PS-1 b) 中斜線的部分), 而 $h(x,y) < h_0$ 的區域則是單純的平坦處的體積 (圖PS-1 b) 中白色的部分)。而從圖PS-1 c) 可以看到實際對長晶溫度在 575°C 的樣品所作的表面形貌分析, 左圖為樣品的表面形貌, 右圖中白色區域代表 $h(x,y) > h_0$, 黑色區域代表 $h(x,y) < h_0$ 。經由比較左右兩圖, 可以發現利用門檻高度 h_0 , 可以篩選出絕大多數氮化鈮奈米點與滴狀金屬鈮的區域 (門檻高度設定的人為誤差, 造成的體積差異在 10% 以下), 所以將 $h(x,y) < h_0$ 的區域內每個點的高度作平均, 能合理近似為掃描範圍內平坦處平均高度 (h_{ave}), 進而推算平坦處體積 (V_{plane})。

在沒有發現滴狀金屬鈮的樣品中, 利用 (1) 可以直接求出氮化鈮奈米點的總體積。然而在有滴狀金屬鈮的樣品上, 則需先利用形貌特徵分辨 $h(x,y) > h_0$ 的範圍中 (見圖PS-1 b)), 何者為氮化鈮奈米點 (明顯的六角晶形且為平頂結構) 加平坦處的體積, 何者為滴狀金屬鈮 (半球型結構, 沒有明顯晶形, 高寬比約為 ~ 0.36) 加平坦處的體積。最後扣掉平坦處的體積就得到氮化鈮奈米點與滴狀金屬鈮個別的體積。

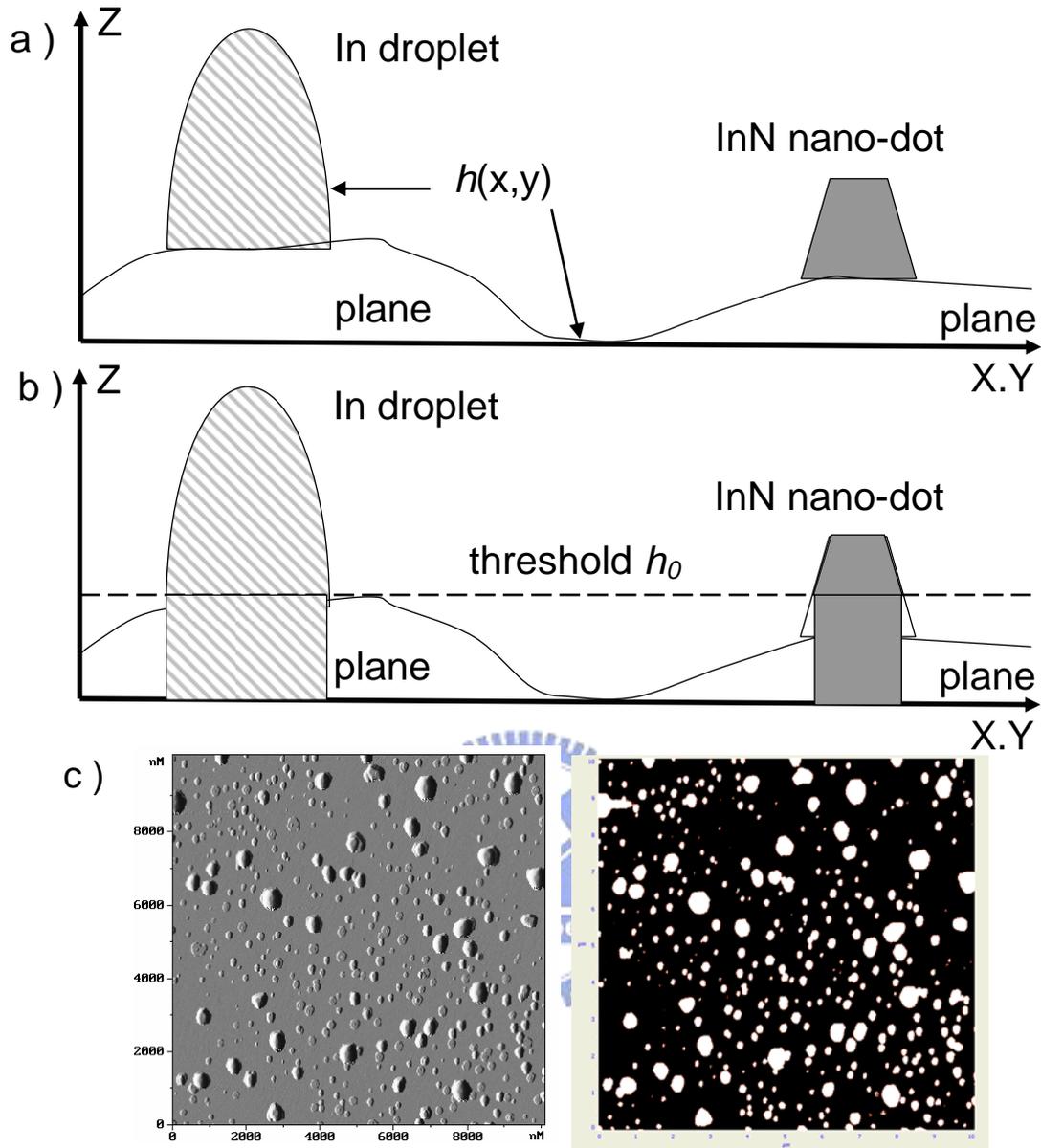


圖 PS-1 使用 NT-MDT 分析軟體 NOVA，估計氮化銦奈米點與滴狀金屬銦體積的方法示意圖。a) 表面形貌簡圖，b) 藉由設定門檻高度 h_0 ，可以分辨 $h(x,y) > h_0$ 的範圍是氮化銦奈米點加平坦處的體積（灰色的部分），或滴狀金屬銦加平坦處的體積（斜線的部分），而 $h(x,y) < h_0$ 的區域則是單純的平坦處的體積（白色的部分）。c) 左圖為長晶溫度在 575°C 樣品的表面形貌，右圖中白色區域代表 $h(x,y) > h_0$ ，黑色區域代表 $h(x,y) < h_0$ 。

參考文獻

- 1 B. Arnaudov, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, W. J. Schaff, H. Amano, and I. Akasaki, *Physical Review B* **69**, - (2004).
- 2 S. Gwo, C. L. Wu, C. H. Shen, W. H. Chang, T. M. Hsu, J. S. Wang, and J. T. Hsu, *Applied Physics Letters* **84**, 3765-3767 (2004).
- 3 T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, *Applied Physics Letters* **81**, 1246-1248 (2002).
- 4 J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Applied Physics Letters* **80**, 3967-3969 (2002).
- 5 H. J. Hovel and J. J. Cuomo, *Applied Physics Letters* **20**, 71-& (1972).
- 6 T. L. Tansley and C. P. Foley, *Journal of Applied Physics* **59**, 3241-3244 (1986).
- 7 S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **32**, L8-L11 (1993).
- 8 S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **35**, L74-L76 (1996).
- 9 W. C. Ke, C. P. Fu, C. Y. Chen, L. Lee, C. S. Ku, W. C. Chou, W. H. Chang, M. C. Lee, W. K. Chen, W. J. Lin, and Y. C. Cheng,

- Applied Physics Letters **88**, - (2006).
- 10 O. Moriwaki, T. Someya, K. Tachibana, S. Ishida, and Y. Arakawa, Applied Physics Letters **76**, 2361-2363 (2000).
 - 11 D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, Applied Physics Letters **73**, 2564-2566 (1998).
 - 12 E. Dimakis, G. Konstantinidis, K. Tsagaraki, A. Adikimenakis, E. Iliopoulos, and A. Georgakilas, Superlattices and Microstructures **36**, 497-507 (2004).
 - 13 M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, Applied Physics Letters **72**, 350-352 (1998).
 - 14 O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, and G. Dollinger, Journal of Vacuum Science & Technology B **14**, 3532-3542 (1996).
 - 15 N. Dietz, M. Strassburg, and V. Woods, Journal of Vacuum Science & Technology A **23**, 1221-1227 (2005).
 - 16 R. Intartaglia, B. Maleyre, S. Ruffenach, O. Briot, T. Taliercio, and B. Gil, Applied Physics Letters **86**, - (2005).
 - 17 J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, Physical Review B **66**, - (2002).
 - 18 J. Porsche, M. G. A. Ruf, and F. Scholz, Journal of Crystal Growth **195** 591-595 (1998).
 - 19 E. Dimakis, E. Iliopoulos, K. Tsagaraki, T. Kehagias, P. Komninou, and A. Georgakilas, Journal of Applied Physics **97**, - (2005).

- 20 A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *Journal of Applied Physics* **94**, 2779-2808 (2003).
- 21 S. Keller, I. Ben-Yaacov, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Proceedings of the International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN' 2000)*, Nagoya, Japan, September 24–27, 2000, IPAP conference series 1, p.233.
- 22 C. Kruse, S. Einfeldt, T. Bottcher, D. Hommel, D. Rudloff, and J. Christen, *Applied Physics Letters* **78**, 3827-3829 (2001).
- 23 P. Ruterana, M. Morales, F. Gourbilleau, P. Singh, M. Drago, T. Schmidting, U. W. Pohl, and W. Richter, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **202**, 781-784 (2005).
- 24 K. Sugita, H. Takatsuka, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **240**, 421-424 (2003).
- 25 A. A. Klochikhin, V. Y. Davydov, V. V. Emtsev, A. V. Sakharov, V. A. Kapitonov, B. A. Andreev, H. Lu, and W. J. Schaff, *Physical Review B* **71**, - (2005).
- 26 P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Y. Lee, and M. Osinski, *Applied Physics Letters* **71**, 569-571 (1997).
- 27 S. W. Feng, Y. C. Cheng, Y. Y. Chung, C. C. Yang, Y. S. Lin, C. Hsu, K. J. Ma, and J. I. Chyi, *Journal of Applied Physics* **92**, 4441-4448 (2002).
- 28 Y. T. Moon, D. J. Kim, J. S. Park, J. T. Oh, J. M. Lee, Y. W. Ok, H. Kim, and S. J. Park, *Applied Physics Letters* **79**, 599-601 (2001).
- 29 H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, and C. E. Stutz, *Applied*

- Physics Letters **82**, 1736-1738 (2003).
- 30 C. H. Shen, H. Y. Chen, H. W. Lin, S. Gwo, A. A. Klochikhin, and V. Y. Davydov, Applied Physics Letters **88**, - (2006).
- 31 C. H. Swartz, R. P. Tomkins, T. H. Myers, H. Lu, and W. J. Schaff, physica status solidi (c)2,2250-2253 (2005).
- 32 A. Pelli, K. Saarinen, F. Tuomisto, S. Ruffenach, and O. Briot, Applied Physics Letters **89**, - (2006).

