

國立交通大學
顯示科技研究所

碩士論文

奈米矽晶於光子晶體發光元件之應用



**Applications of Nanocrystalline Silicon on
Photonic Crystal Light Sources**

研究生：林義淵

指導教授：余沛慈教授

中華民國九十七年三月

奈米矽晶於光子晶體發光元件之應用

Applications of Nanocrystalline Silicon on Photonic Crystal

Light Sources

研究生:林義淵

Student: Yi-Yuan Lin

指導教授:余沛慈 教授

Advisor: Prof. Pei-Chen Yu

國立交通大學

顯示科技研究所



A Thesis

Submitted to Display Institute

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Display

March 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年三月

奈米矽晶於光子晶體發光元件之應用

研究生:林義淵

指導教授:余沛慈 教授

交通大學顯示科技研究所

摘要

矽基光源整合在光通訊以及光電系統中是非常吸引人的應用，主要是因為它能利用現有廉價成熟的 CMOS 製程來實現，在矽基板上整合 CMOS 電路與光電主動元件成為光電系統晶片已是未來的潮流。但受限於矽本身為間接能隙的材料，作為發光光源並沒有效率，然而發展光波導與光偵測器元件仍可獲得極佳的效率。為發展矽基半導體光源，我們以兩方面來著手，一材料本質利用鍺奈米微晶材料作為發光主動層，因為其具有可調的激發頻譜以及高於矽塊材的內部量子效率；外部結構上，因為光子晶體具有優異控制光的能力，可以利用來提昇外部出光效率。而且，因為光子晶體，元件的維度得以大量縮小以整合在晶片上。光子晶體用來增加外部出光效率的方式有二，一為利用光子晶體能隙；二為利用光子晶體光錐上不受侷限的出光膜態，在此我們利用的是第二種方式，光因為相位連續會耦合到不受侷限的出光膜態。在此我們也利用第二種方式，以在元件上方量測的室溫微光致激發螢光以探討其垂直方向出光增益。

我們主題分為兩部分，在第一部份我們利用文獻的資料以驗證模擬，其利用光子晶體增加外部出光強度的方式為能帶邊緣近 Γ 點低群速的膜態。我們利用光子晶體出光態密度的觀念模擬預測出光頻譜，模擬的出光頻譜與文獻上的量測頻譜有非常高的相似度，除了特定頻譜區域深谷差異，我們利用此差異將在後續對模擬有詳細探討。在第二部份我們以實驗加以佐證，我們選用內嵌鍺奈米微晶的奈米孔洞二氧化矽當作塊材，製作直角方形孔洞二維光子晶體於上以嘗試製作矽基光源，使峰值出光強度增加了一點五到三倍。我們利用之前模擬出光態密度的方式以實驗量測頻譜驗證，結果預測頻譜與量測頻譜相似度非常高。

Applications of Nanocrystalline Silicon on Photonic Crystal Light Sources

Student: Yi-Yuan Lin

Advisors: Prof. Pei-chen Yu

Institute of Display, National Chiao Tung University

Abstract

Silicon-based light sources are attractive components in optical communication and optoelectronic systems, since one can take advantage on widely-available CMOS technology; however bulk silicon fails for light source applications in optoelectronics due to an indirect band gap of 1.1 eV. Here, we employ two approaches to overcome the drawbacks. Internally, germanium (Ge) nanocrystals were employed in the matrix for optical applications because of tunable spontaneous emission and better internal quantum efficiency compared to bulk Silicon. Externally, due to good capability to modify light extraction, photonic crystals were employed to enhance light extraction efficiency. Moreover with photonic crystals, dimension of devices can be scaled down much to integrate electronic devices on a chip. Enhancement of light extraction from photonic crystals can be distinguished into two ways. One is carried out by the vertical modes of photonic band gap. The other is performed by Bloch modes above light cone. In the work, we investigate the Bloch modes above light cone. The emitted light couples to radiation modes in accordance with phase match. We investigate the spectra of vertical radiation on samples by micro-photoluminescence experiments measured normal to the surface at room temperature.

We separate the subject into two parts. In the first part, we make use of data from paper for simulation. The way to enhance external light extraction efficiency is by low group velocity flat band modes near Γ point. We employ the concept about photonic density of states (DOS) to simulate light extraction spectrum. The simulated spectrum

resembles the measured one on paper well besides a dip. By the difference between them, detail discussion about DOS simulation was as follow in context.

In the second part, We investigate light extraction characteristics from two-dimensional photonic crystals with a square lattice of air box. The photonic crystals are fabricated on mesoporous silica film with embedded Ge quantum dots for potential applications in Silicon-based light sources. The peak emission from photonic crystals exhibit 1.5- to 3-fold enhancement. Moreover, the spectral features are well explained by the calculations of photonic density of states near the in-plane wavevector of zero magnitude.



誌 謝

感謝!!! 數十個月的碩士生活，終要隨著這本論文劃下句點，心情很複雜。一路上許多的人伸出援手，就像心的碼頭，讓我累了可以不再漂流;感謝的人好多，第一個是余老師，我知道我被混血了，但我更要戰戰兢兢，如同被視為黑掉一般，那時老師適時伸出援手，還記得老師不帶一絲猶豫，好酷! 接著謝謝實驗室的人，講半句話就可以讓我笑的昌哥，真強者我學長的晉哥，羽球魔人的安哥，與我奮戰的同袍以及實驗室真一哥的華爺，完美鄉民與腦域隨時縮小的桌球高手阿生哥，熱愛足球的網哥，有你們實驗室才有歡樂的氣氛。當然還有故人們，戰友宅男老楊，深愛老楊的球友老劉，還有 CP 朱，你這神奇的傢伙。還要感謝郭浩中老師，謝嘉民老師，小賴學長實驗上的指導與幫忙。最重要的得感謝家人無私的付出與關懷，讓我盡力完成學業。或許要離開新竹了，總覺得風城的風特別怡人，雖然新竹颯仔深夜依然精力充沛，郊區房租還是好貴，交大餐廳談不上美味，但我卻似乎還是有點不捨，是的，是因為大家! 不過，我將帶走的是數十個月的滿滿回憶，感謝!!!

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	x
第一章 緒論	1
1-1 奈米矽晶之光子晶體發光元件簡介.....	1
1-2 動機.....	4
第二章 實驗原理及樣品介紹	6
2-1 實驗原理.....	6
2-1-1 電漿原理.....	6
2-1-2 沈積薄膜的成長模式.....	9
2-1-3 薄膜成核沈積理論.....	10
2-2 樣品介紹:矽(鍺)奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜.....	12
2-3 樣品介紹:矽奈米微晶於氮化矽薄膜.....	18
2-3-1 文獻回顧.....	20
2-3-2 實驗結果.....	29
2-4 HDPCVD系統.....	40
2-4-1 HDPCVD系統簡介.....	40
2-4-2 HDPCVD參數.....	43
第三章 光子晶體與製程相關分析方法	53
3-1 光子晶體.....	53
3-1-1 光子晶體簡介.....	53

3-1-2 光子晶體理論基礎(波動方程式).....	57
3-2 元件設計.....	60
3-3 光子晶體製程與分析方法.....	64
3-3-1 光子晶體製程.....	64
3-3-2 光激發螢光發光(Photoluminescence)&微光激發螢光發光 (Micro- Photoluminescence)	65
3-3-3 掃描電子顯微鏡(scanning electron microscope(SEM))	70
第四章 分析與實驗結果討論.....	78
4-1 文獻模擬分析.....	78
4-2 實驗模擬分析.....	88
第五章 未來展望及期許.....	95



圖 目 錄

圖 1-1 矽光電晶片示意圖.....	1
圖 1-2 近年二維光子晶體 Q 值成長統計圖.....	3
圖 1-3 文獻上利用光子晶體增強 PL 強度的量測結果.....	4
圖 2-1-1-1 電漿化學氣相沈積系統結構示意圖.....	9
圖 2-1-2-1 三種薄膜成長模型示意圖.....	10
圖 2-1-3-1 化學氣相沈積薄膜過程示意圖.....	12
圖 2-2-1 不同結構之奈米規則孔洞二氧化矽 SEM 圖.....	15
圖 2-2-2 Silylation reaction 保護薄膜防止水氣入侵鍵結圖.....	15
圖 2-2-3 矽奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜 TEM 圖.....	17
圖 2-2-4 矽奈米微晶嵌入之奈米孔洞二氧化矽薄膜流程圖.....	18
圖 2-3-1 氮化矽薄膜相關發光缺陷能階圖.....	24
圖 2-3-2 氮化矽晶相結構圖.....	25
圖 2-3-3 表 2-3-2 變溫參數室溫 PL 量測圖.....	30
圖 2-3-4 表 2-3-3 變溫參數室溫 PL 量測圖.....	31
圖 2-3-5 圖 2-3-3 300°C 室溫 PL 圖.....	31
圖 2-3-6 文獻上量測氮化矽薄膜室溫 PL 圖.....	32
圖 2-3-7 文獻上氮化矽缺陷能階圖.....	32
圖 2-3-8 表 2-3-4 變厚度參數室溫 PL 圖.....	33
圖 2-3-9 量子點於薄膜內造成多重干擾示意圖.....	34
圖 2-3-10 表 2-3-5 變基板直流偏壓功率室溫 PL 圖.....	34
圖 2-3-11 表 2-3-7 室溫 PL 量測圖.....	37
圖 2-3-12 氮化矽相關缺陷簡圖.....	37
圖 2-3-13 表 2-3-8 室溫 PL 量測圖.....	38
圖 2-3-14 表 2-3-8 退火後室溫 PL 量測圖.....	38

圖2-3-15 氮化矽相關缺陷簡圖.....	39
圖 2-4-1 高密度化學氣相沈積系統結構示意圖.....	40
圖2-4-2 黏滯力關於邊界層在反應室壁間的過渡區示意圖.....	45
圖2-4-3 氣相沈積反應速率對溫度典型關係圖.....	45
圖3-1-1-1 一,二,三維光子晶體結構示意圖.....	54
圖3-1-1-2 文獻中布拉格反射鏡側面SEM圖.....	54
圖3-1-1-3 文獻中布拉格反射鏡的反射率圖.....	55
圖3-1-1-4 文獻中光子晶體光波導SEM圖.....	55
圖3-1-1-5 文獻中光子晶體光纖SEM剖面圖.....	56
圖3-1-1-6 文獻中微腔半導體雷射共振腔示意圖.....	57
圖3-2-1 文獻中利用二維光子晶體增強PL強度的量測結果.....	60
圖3-2-2 文獻中利用能帶圖與出光頻譜對照圖.....	61
圖3-2-3 光子晶體三維波向量空間示意圖.....	62
圖3-3-2-1 光激發螢光發光架構示意圖.....	67
圖3-3-2-2 微光激發螢光系統架構示意圖.....	67
圖3-3-2-3 輻射復合可能路徑之能帶圖.....	68
圖3-3-3-1 電子束入射介質之後的各種行為圖.....	71
圖3-3-3-2 電子顯微鏡系統示意圖.....	71
圖3-3-3-3 TEM架構示意圖.....	74
圖4-1-1 文獻上量測的出光PL圖與SEM側面圖.....	79
圖4-1-2 模擬的矽直角方形柱能帶圖.....	79
圖4-1-3 能帶圖與出光頻譜峰值對照圖.....	80
圖4-1-4 Γ M方向模擬的出光態密度圖.....	81
圖4-1-5 Γ M方向模擬的出光頻譜圖.....	82
圖4-1-6 各方向模擬的出光態密度圖.....	82
圖4-1-7 各方向模擬的出光頻譜圖.....	83
圖4-1-8 標準差1整個倒晶格空間模擬的出光態密度圖.....	84
圖4-1-9 標準差1整個倒晶格空間模擬的出光頻譜圖.....	84

圖4-1-10 標準差5整個倒晶格空間模擬的出光態密度圖.....	85
圖4-1-11 標準差5整個倒晶格空間模擬的出光頻譜圖.....	85
圖4-1-12 近 Γ 點倒晶格空間模擬的出光態密度圖.....	86
圖4-1-13 近 Γ 點倒晶格空間模擬的出光頻譜圖.....	87
圖4-1-14 量測光於晶體中傳播之距離分佈圖.....	88
圖4-2-1 三種光子晶體掃瞄式電子顯微鏡圖與結構示意圖.....	89
圖4-2-2 製程實驗流程圖.....	90
圖4-2-3 Γ M方向能帶圖與近 Γ 點出光態密度圖.....	91
圖4-2-4 量測的微光激發螢光頻譜圖.....	92
圖4-2-5 倒晶格空間近 Γ 點的模擬出頻譜圖.....	92



表 目 錄

表 2-2-1 成長奈米孔洞二氧化矽薄膜之準備溶膠凝膠流程圖.....	16
表 2-3-1 氮化矽等相關晶格參數表.....	26
表 2-3-2 變溫實驗參數.....	30
表 2-3-3 另一變溫實驗參數.....	30
表 2-3-4 變薄膜成長時間參數.....	33
表 2-3-5 變基板直流偏壓功率實驗參數.....	35
表 2-3-6 變感應式耦合電漿功率實驗參數.....	35
表 2-3-7 變矽烷流量實驗參數.....	36
表 2-3-8 變矽烷流量實驗參數.....	37
表 4-2-1 三種光子晶體規格表.....	90



第一章 緒論

1-1 奈米矽晶之光子晶體發光元件簡介

現今科技發展中，光電科技應用涵蓋各重要範疇，如光纖通訊、光顯示、光資訊儲存、高效率照明及生物醫學等方面的應用。隨著科技的進步，在矽基板上整合CMOS電路與光電主被動元件成為光電系統晶片已是未來的潮流，如圖1-1所示，此類的晶片可應用在通訊、生醫偵測、環境監控等領域。現行的光電系統晶片約略可分成三部分：光源、光波導及光偵測元件。因為矽本身為間接能隙的材料，作為發光光源並沒有效率，然而發展光波導與光偵測器元件仍可獲得極佳的效率。文獻上也可見許多報導，因此大部分的半導體光源多是採用如砷化鎵（GaAs）等III-V族化合物作為材料。

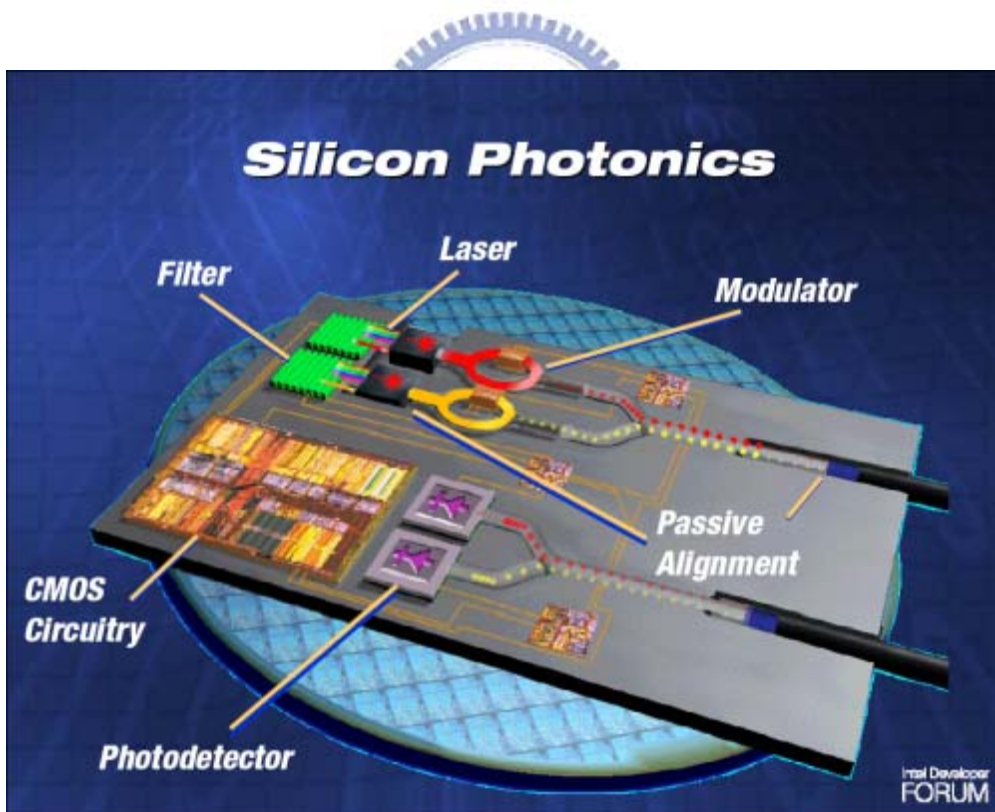


圖1-1 當雷射發射與接收電路都與CPU等矽晶片光子元件整合在一般的矽晶片上，如此一顆晶片便可應用在通訊、生醫偵測、環境監控等許多領域[1]

試圖讓矽發光一直是長遠的目標，2004年秋天，UCLA 教授Bahram Jalali的團隊拔全球頭籌首次讓矽發出雷射；2005年二月，英特爾光子科技實驗室利用拉曼效應使矽雷射從脈衝雷射成為連續雷射，突破了以往受制矽基雷射光源的不穩定性，但離矽光子晶片整合的目標還需克服許多問題，如能發展矽基為主的半導體光源，即可利用現有價廉的CMOS製造技術，取代III-V族發光元件與矽基板wafer bonding的製程，節省量產成本，另一方面，當光子及微電子元件整合在同一個矽基底上，光電系統晶片在訊號的運算處理上將更快更有效率。

過去關於利用光子晶體以增加出光效率的研究已累積相當大量而臻於成熟，由於電磁波相位週期性的本質，使得週期性結構成為關鍵要素，經由微觀的材料成長與製程，製作幾何尺寸與波長相近之元件結構，來達到控制調變光訊號的目標。一維的光子晶體早已廣泛地用在許多光電元件上，例如光纖中的布拉格光柵，垂直共振腔面射型雷射中的布拉格反射鏡(DBR)，及分布回授雷射(DFB Laser)等，如果光子晶體週期性的排列中有一些瑕疵，會對原本被阻擋的電磁波波段產生一些可穿透的通道，二維光子晶體中的點缺陷可以侷限光子以形成高Q值的共振腔或濾波器，進一步線缺陷則可用以做光波導用，整合這些以二維光子晶體為主的主動及被動元件可形成極小且多功能的光子電路，近幾年來文獻中可見二維光子晶體的奈米共振腔已可達到極高的Q值，而這些量測到的Q值(單位光週期所儲存之能量與消耗之功率之比值)顯示出光子晶體共振腔可提供極佳且三維的光子侷限，為前瞻性光電元件的基礎，圖1-2為近年來二維光子晶體發展的簡圖[2]，上下由空氣包圍發光層，在發光層上的光子晶體，藉由不具空氣孔洞的缺陷區域來形成光子晶體雷射的微共振腔，平面方向的侷限主要是由光子晶體光能隙的效應所提供，在垂直方向的侷限則是由發光材料層與空氣間折射率差所造成的全反射作用所提供，其Q值已達到數百萬等級。光子晶體可以針對不同光波長以及所需的光能帶關係來個別設計製作，因此具有非常大的彈性與無限的可能性可應用於許多

光電元件，包括：微小化低電流的半導體雷射、可調放射波長且高效率的發光二極體、高效率光放大器、低耗損的彎曲波導、微腔振盪器、可調式窄波通光柵等等。以光波導來說，傳統積體光學所製作之波導，其彎曲的角度通常很小，但光子晶體組成的光波導利用光子能隙使光過不去，如果引入缺陷，破壞晶體結構的週期性，造成在光子能帶隙中產生了光缺陷模態帶，可以控制光波在缺陷模態能帶的傳輸，能以 90° （甚至可達 120° 以上）大轉彎的光學波導中轉彎，在極短距離內控制光進行的方向，亦能在空氣中傳播，也可以做分光、轉彎、耦合等動作，而且只有少量的能量損失於光波導中。

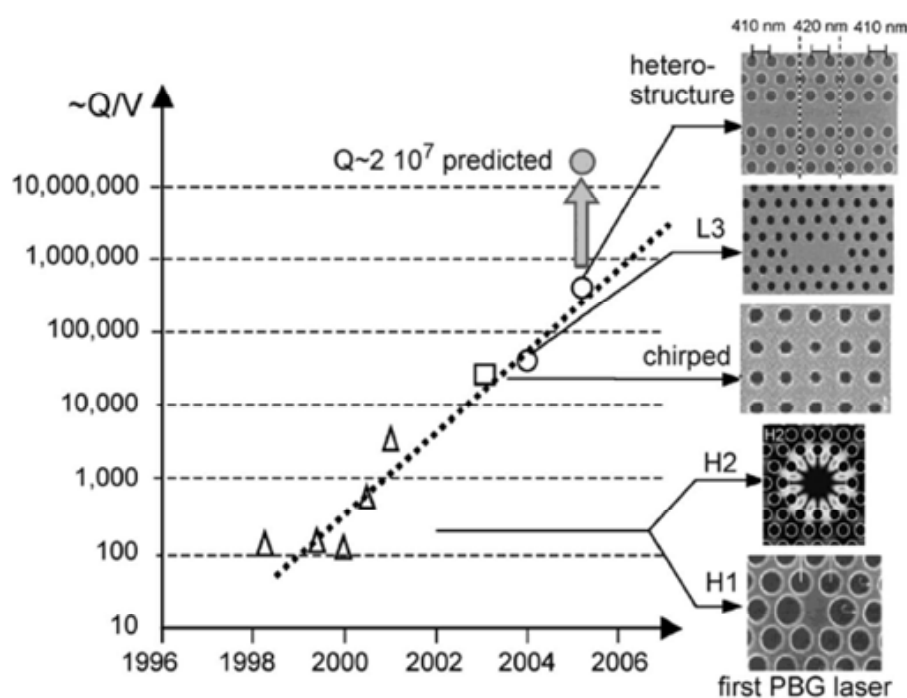


圖1-2 二維光子晶體共振腔的Q值在過去7年中有穩定的成長，插圖為奈米腔的SEM照片

為了實現矽基半導體光源，可以從兩方面來著手，一. 利用高內部量子效率的奈米矽晶材料作為發光層，如奈米矽晶結構或量子侷限效應可以增加內部量子效率並控制出光頻譜範圍，藉由高度均勻的量子點來增加特定發光波長效率，也可以利用對量子點的操控性，調整工作的波長，二為利用光子晶體優異控制光的能力來提昇出光效率。

近年來受到世界上研究者矚目的光子晶體可以提供新型光電元件的製作，尤其重要的是可以大幅縮小元件的體積，並密集的積成、降低製作成本避免昂貴的元件成本成為阻礙，在這方面光子晶體將對光電技術發展產生革命性的影響。

1-2 動機

文獻方面利用光子晶體結構設計搭配量子點結構發展矽光源，2006年Stanford University發表一篇以富矽氮化矽當發光材料，如圖1-3所示，單純利用二維光子晶體點缺陷結構使得光激發螢光發光強度達到4.5倍的改善，證實矽半導體光源的可行性[3]。為發展矽基半導體光源，我們將利用矽基奈米微晶搭配光子晶體來改善內外部的出光效率，利用實驗量測出光頻譜來歸納光子晶體影響出光的眾多因素，搭配模擬的假設利用出光頻譜以驗證，進而增加模擬對於出光頻譜預測的可靠性，幫助對於發展矽基半導體光源出光做進一步探討。

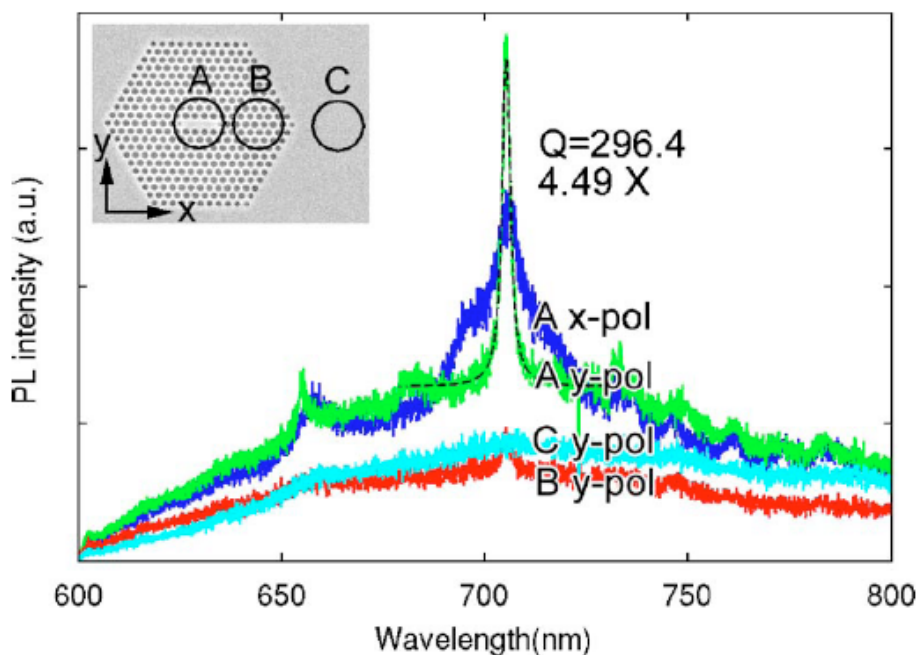


圖1-3 2006年Stanford University發表利用富矽氮化矽發光材料搭配二維光子晶體結構達到光激發螢光發光強度7倍的改善

參考文獻

- [1] Digitalhome月刊95年8月號(圖片來源：Intel)
- [2] Benisty, H. ; Lourtioz, J.-M. ; Chelnokov, A. ; Combrie, S. ;
Checoury, X. “Recent advances toward optical devices in
semiconductor-based photonic crystals” Proceedings of the
IEEE 94, 997 (2006).
- [3] Maria Makarova, Jelena Vuckovic, Hiroyuki Sanda, and Yoshio
Nishi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 221101 (2006).



第二章 實驗原理及樣品介紹

在所使用的樣品中，包含矽（鍺）奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜，以及矽奈米微晶於氮化矽中的兩種樣品，因為我們都需要利用到高密度化學氣相沈積系統，在此先介紹以此系統發生反應的理論背景，以及在眾多化學氣相沈積系統中，我們選擇高密度電漿化學氣相沈積系統的原因。

2-1 實驗原理

2-1-1 電漿原理

為瞭解化學氣相沈積系統工作原理，首要需瞭解的就是電漿的工作原理，電漿是為一種部份離子化之氣體，由於其性質異於一般物質三態固態、液態和氣態，可稱為是物質的第四態，正常情形下整體呈電中性，其內部組成包括帶電荷之電子、離子及不帶電的中性氣體原子（分子）和激動狀態的中性分子（Radicals）等物種，一般激發方式可對氣體施加電場、電子束轟擊或雷射，都能得到電漿，內部組成端看氣體種類、氣體壓力以及施加能量等等來決定。

首先，電漿可區分為低溫電漿和高溫電漿（熱電漿）兩種。用以分別此二者主要取決於氣體壓力。高溫電漿（熱電漿）狀態為當在較高的操作氣壓時，因為電子、離子和中性粒子碰撞頻繁，粒子間的能量可以互相傳遞，使得三種粒子溫度接近，因此氣體的溫度可高達數萬或數十萬K，氣體的離子化程度（degree of ionization）可以達到較高的程度，甚至可以高達100%，高溫電漿（熱電漿）可應用於焊接及切割和電漿焚化等等。低溫電漿狀態為當在較低之操作氣壓時，一個粒子的動能可經下式轉換成溫度： $\text{動能} = 1/2mv^2 = 3/2kT$ ，因此離子溫度遠比電子來得低，且中性原子或分子因無法被電場加速，加上低溫電漿狀態為操作壓力小的緣由，受電子或離子的碰撞頻率較

低，以致於粒子間能量轉換頻率很低，因此整體溫度接近室溫，所以氣體的離子化程度往往非常低，傳統電漿離子化程度約在1%左右，稱之為低溫電漿。

藉由控制低溫電漿中的電子溫度，動能轉換成溫度可能達幾萬度K的能量，利用電子碰撞原子或分子的能量轉換，由於電子的質量遠小於原子或分子的質量，原子或分子的動能幾乎不會增加，所以能量幾乎以位能形態傳給原子或分子，如此以高能電子打斷化學鍵，但卻不會提高原子或分子的溫度，其最大優勢是藉由電漿反應可以取代以往需要利用高溫分解程序的反應，甚至可應用於積體電路元件的製程，擺脫後段製程熱穩定性問題[1]。

對於激發電漿的能量形式來說，如果以直流放電的方式，電極需裝置在反應器內部，為避免電荷累積的情況產生，電極區也必須為良導體，但電極裝置在反應器的內部會使得電極受到電漿的轟擊，於這種方式容易造成電極上某些地方的損害而形成表面的小突起，如此非常容易形成電荷累積產生小電弧（Arc），而且直流方式因為無法來回反覆碰撞，因此需要輔以離子撞擊電極以產生二次電子來幫助解離，如此才能產生足夠的電漿，但結果將會造成電極材料的損耗。如以射頻激發放電，激發的情況可利用反覆碰撞一直持續下去而無需二次電子的發射，電極或腔體也不怕損害，而且較高的離子化程度能讓系統在較低的電極電壓下操作，對於電漿轟擊元件所導致之損壞可大幅改善。

電漿的產生是靠極高動能電子碰撞氣體原子或分子而產生解離，其反應包含以下數種

激發(Excitation)：電子能階由基態上升至激發態

離子化(Ionization)：電子撞擊中性粒子而產生離子-電子對

弛緩(Relaxation)：能量狀態由激發態降至另一較穩定之能階

再結合(Recombination)：正電荷與負電荷中和並釋放能量

解離 (Dissociation)：電子將分子間鍵結打斷而形成自由基

電荷轉移 (Charge Transfer)：粒子間電荷互換

等反應，由電場中累積到大於離子化所需要的最低能量，而能量的累積取決於電場和平均自由徑的大小。

電子 (離子) 的最高動能 = 電場對電子 (離子) 作功的累積

$$= F \times d \text{ (作用力} \times \text{距離)}$$

$$= q \cdot \varepsilon \cdot \lambda$$

其中 q 表粒子的帶電量； ε 代表電場大小； λ 是粒子的平均自由路徑，平均自由路徑是指平均移動多少距離就會碰撞到一個原子或分子，由上式比較電場對電子或離子做功的累積程度，在同系統中所受相同電場作用下，由於離子有相對於電子較大的半徑，其碰撞的機率上升許多，其平均自由路徑會比電子小，且每經過一次碰撞，原先累積的能量效應就會耗損，而需重新累積，加上離子質量遠大於電子，所以於相同電場下之加速度遠小於電子，故離子所具有的動能遠較電子為低，就電子而言，因平均速度快於離子許多，如果將平板電極其中一極以射頻驅動並以電容耦合，一般使用的是13.56MHz 頻率下，可視為僅有電子可遵循外加電位的變動，即電子具有較大遷移率，亦即電子海會依著射頻頻率在相對穩定的離子海中前後運動，於是電子向邊界漂移並造成邊界附近有較多帶負電之電子，相對於接近兩極區域的邊界，離兩極較遠的中心稱之為電漿區，則相對有較多帶正電之離子，因而建立電場，相對於邊界電位其電漿區電位為正電位，稱之為電漿電位。若以電流的觀念敘述，於一週期內驅動端電極的淨電流不為零，於是電極上開始堆積負電荷，形成負偏壓，穩定時負偏壓值將剛好使驅動端電極的淨電流為零，如此形成的電漿電位負偏壓稱為自我偏壓(self bias)，而基材表面或系統槽壁上會形成負偏壓的電漿暗區 (Sheath) [2]，sheath將開始減速電子而加速離子，離子則因受sheath的影響乃被加速而撞擊基材表面，而導致整個系統電漿反應。如圖2-1-1-1所示，利用電漿暗區的觀念，電感式耦合電漿系統其晶體基板放置的那一電極，稱為基板電極，串聯一個阻絕電

容，因為產生一自我偏壓的原因，會使的電漿暗區的負壓強度加深，使得操作的相對負壓範圍加深許多，因此基板電極所受到對離子的電場強度相對提高，對於製程反應提升有所幫助。

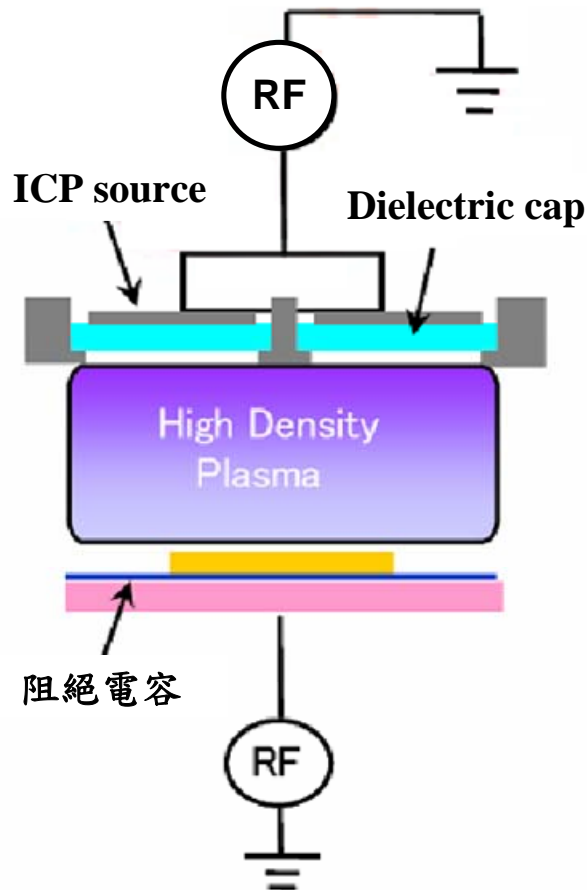


圖2-1-1-1 電漿化學氣相沉積系統結構示意圖，
(基板電極串聯阻絕電容)

2-1-2 沈積薄膜的成長模式

決定沈積薄膜成長的模式在於三種參數，分別為基板，界面，薄膜的表面自由能。文獻中[3]提出會有三種薄膜成長模式接近熱平衡，決定於三種參數在整個表面自由能之間的關係，如圖2-1-2-1[7]，第一種成長模型[4]是依次成長二維層狀薄膜在基板上，其特徵為薄膜和界面之間自由能總合會小於基板的自由能。第二種成長模型[5]是運用在沈積材料若能最小化它本身的自由能，而這最小化的方式是以增加表面區域交換以減少的界面區域，如同水滴

滴在玻璃上，此成長模型會形成島狀結構，和第一種模式相反，它的薄膜和界面的自由能總合會大於基板的自由能。第三種成長模型[6]是因為沈積材料的晶格常數與結晶基板的不匹配導致，加上界面能低，若磊晶厚度高於張力所能承受的臨界厚度，薄膜會破裂而產生缺陷，SK模式可用於自聚性量子點成長，其特點就是在薄膜破裂前，島狀物剛形成時，即停止成長磊晶，這樣可得到無缺陷的量子點，其成長是由建立二維的潤溼層開始，在形成幾層單一層之後會開始島狀結構的形成，其成因是在島狀結構內部為了降低應力而使得錯位合併。在此，薄膜與界面自由能的總合不一定會大於或小於基板的自由能，由薄膜厚度改變來決定。由於不匹配產生應力的貢獻增加，厚度上升會使的薄膜的表面自由能上升，因此對於薄膜和界面之間自由能總合會小於基板的自由能的成長狀態，會形成層狀成長，但膜厚增加，便會使薄膜和界面之間自由能總合會大於基板的自由能的成長狀態，於是島狀結構的成長會產生。

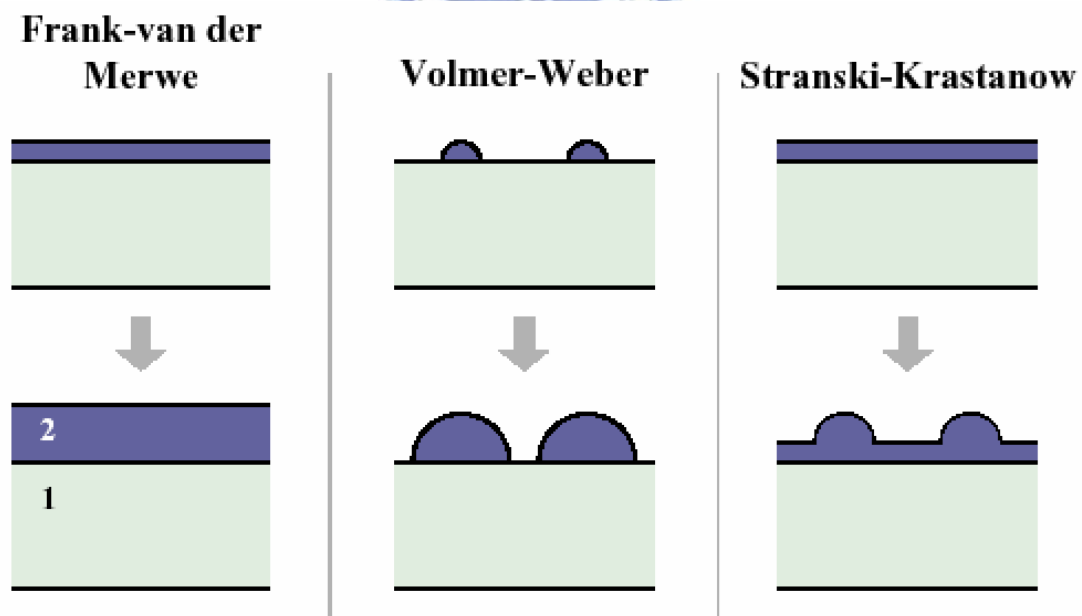


圖2-1-2-1 三種薄膜成長模式示意圖

2-1-3 薄膜成核沈積理論

晶圓上之所以可以產生薄膜，初始於達基板的原子必須將縱動

量發散，佈滿在晶圓表面上的許多氣體分子或其他粒子，如原子團(Radical)和離子等。這些粒子可能因為發生化學反應，再沉積在晶圓的表面上，或是在表面擴散運動之後，被晶圓表面所吸附而再進行沉積的。而薄膜沉積的機制，以下與圖2-1-3-1說明整個化學氣相沉積的過程[8][9][10]：

(a)長晶(Nucleation)

反應氣體粒子到達晶圓表面時，因失去部分的動能而成為吸附原子。這些吸附原子可能與其他的吸附原子因交互作用，或者反應，在晶圓的表面上形成一穩定的核團(Cluster)，如果核團的半徑大於此一臨界半徑(Critical Radius)，此核團不但能在表面上存在，且化學性地被吸附在表面上。吸附原子可能經吸解(Desorption)而回到原來的氣相內。因此佈滿晶圓表面的氣體分子所進行的成長凝結(Condensation)為粒子的吸附與吸解達平衡時的結果。基本上，晶圓表面溫度愈高，因為粒子在表面所具有的活動力較高，吸附原子被表面所吸附的能力就愈低。

(b)晶粒成長(Grain Growth)

當進入個別的晶粒成長之後，晶粒成長所需要的原子來源，除了吸附原子，也可以是氣相中傳來的粒子，經晶粒碰撞後而成為晶粒的一部份。但晶粒初期的成長大多都依賴吸附原子的加入，因為當晶粒的體積還小時，粒子碰撞發生的可能性較低。

(c)晶粒聚結(Coalescence)

因晶粒的成長所增加的半徑，使得原本個別且獨立的晶粒已大到開始與附近的其他晶粒相接觸時，晶粒間的內擴散便開始進行，兩者在調降表面能的驅動力之下，合併形成一個半徑較原來晶粒大的新晶粒。若是兩晶粒的晶格結構不同，則晶粒內部還要再經過“再結晶(Recrystallization)”的步驟，使新的晶粒態比原來兩個個別晶粒還來的穩定。原則上，成長位置溫度愈高，擴散能力愈好，吸附原子也就愈容易找到理想的位置進行聚結。所以，溫度愈高，成長的晶粒也就愈大，薄膜的均勻性也就愈好。

(d) 縫道填補(Filling of Channel)

晶粒合併為了調降彼此的表面能，連接兩個晶粒的頸部 (Neck) 將在晶粒間的內部擴散下形成。接著，擴散將漸漸的把頸部填滿，而形成的縫道，基本上，就是晶圓表面尚未被吸附原子或是晶粒所覆蓋的區域。當這些位於晶粒間的縫道也陸續地被填滿之後，整個完整的薄膜便初步的在晶圓表面上形成了。

(e) 沉積膜成長(Film Growth)

當薄膜初步的在晶圓表面上形成後，接著，薄膜沉積便往增加薄膜厚度的方向繼續的進行。

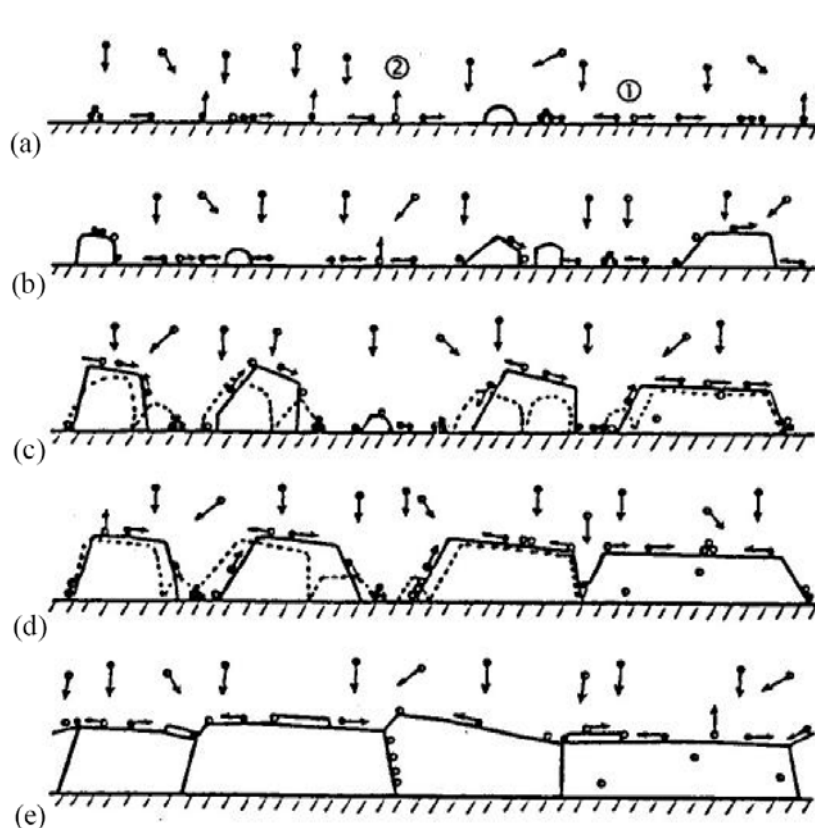


圖2-1-3-1 化學氣相沉積薄膜沉積的過程

2-2 樣品介紹：矽（鍺）奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜

首先介紹的是我們利用溶膠凝膠法搭配電漿化學氣相沈積製作矽（鍺）奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜，矽是半導體製程中最

重要材料，但因為其有著間接能隙（約1.1eV）以及非常小的激子束縛能（約15meV），所以其室溫下發光效率非常低。利用空間上的量子侷限可以克服矽的天生缺陷，突破即能接躍遷受到倒晶格空間限制的間接能隙，且使得激子束縛能增加。此前已有許多文獻對於矽發出可見螢光有重大突破[11.12]，因為塊材單晶矽本身的波爾半徑大約為4nm，因此必須要讓我們空間侷限到奈米等級以下使得直接能隙出現才有達到量子侷限目的[13.14]。而在目前的文獻當中，對於矽奈米微晶的發光機制來源可分為兩方面，第一種來源是量子侷限效應（quantum confinement effect）：奈米微晶鑲嵌在高能隙材料中的量子侷限產生的不連續能階，作為其發光機制[15,16]。第二種來源是由於矽奈米微晶與外圍高能隙塊材介面的表面態（interfacial state）：此主要發生在奈米微晶的介面處會產生侷域能階（localized state），因此侷限載子並復合發光[17,18]。

在此所使用的矽（鍺）奈米微晶樣品，其發光機制來源是利用奈米微晶介面處產生的侷域能階來發光[19]，即介面處的氧缺陷能階，所以與多孔洞之矽薄膜發光來源一樣，利用奈米孔洞二氧化矽薄膜多孔性的特徵，將矽（鍺）奈米微晶鑲嵌於內部表面，利用製程控制奈米孔洞二氧化矽薄膜的多孔性（30~75%），以及孔洞大小（2~10nm），相對於塊材而言有著非常高的面積對體積比，對於利用介面處侷域能階發光的機制為極大的優點，在下段將有更詳係說明。

為瞭解成長樣品使用HDPCVD的原因以及目的，必須先瞭解整個樣品的製程流程及其原理，在此介紹本論文中所使用的矽（鍺）奈米微晶樣品，首先是成長矽奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜，為此必須先在p-型矽基板上形成奈米孔洞二氧化矽(mesoporous silica, MS)薄膜作為矽奈米粒子沉積的模板[20]，在這步驟使用分子自行聚成奈米孔洞二氧化矽薄膜的方法，首先配製二氧化矽溶膠凝膠，在70°C下將水、鹽酸、四乙氧基矽烷tetraethylorthosilicate (TEOS)、乙醇流動混合90分鐘，TEOS為提供二氧化矽的來源，接

著將選用十六烷基三甲基溴化銨(cetyltrimethyl Ammonium bromide (CTAB)), 或非離子型C₁₆E₁₀ polyoxyethylene cetyl ether (Brij-56), 或Triblock copolymer Pluronic P-123 (P123))三種有機溶劑混入, 以形成奈米規則孔洞二氧化矽薄膜的溶膠凝膠先驅體, 這三種有機溶劑其功用主要為用來控制孔洞大小, 如同肥皂一端親油端, 一端親水端的結構, 選用此三種任一種都可以藉此調變孔洞大小, 此外選用其他有機溶劑亦可達到三維奈米規則孔洞二氧化矽的結構[20], 如圖2-2-1所示, 而且其有結構引導形成奈米孔洞的媒介功能, 但於我們所需用途不符, 因此不列入參考。所有反應液體混合的摩爾比例範圍為1:0.008-0.03:3.5-5:0.003-0.03:10-34 (TEOS/(P123, CTAB, Brij-56)/H₂O/HCl/ethanol), 而後置於室溫下攪拌三小時以上, 利用酸當催化劑幫助使其成熟, 再以旋轉塗佈於矽基板上, 轉速2200轉, 時間30秒, 最後先在40°C下五小時使之乾燥, 為了也是讓內部鍵結如同肥皂一般有時間完全形成聚合, 接著可利用類似一般黃光製程步驟的軟烤與硬烤來完成, 以110°C下三小時 hotplate烤乾, 以使之揮發掉乙醇且結構引導自行聚合成奈米孔洞二氧化矽, 將會使其體積以及孔洞距離縮減, 使結構更為緊密結實 [21], 如果只是成長奈米孔洞二氧化矽而無其他後處理步驟, 因為此為內含有機物質的奈米孔洞二氧化矽, 水氣可能會造成結構效率降低, 為防止水氣在表面形成鍵結, 可利用HMDS和表面親水性Si-OH (Silanol group) 形成鍵結 (Silylation Reaction) 達到保護作用 [22], 如圖2-2-2所示, 或者選用trimethylchlorosilane(TMCS)也有和HMDS同樣的功能, 另外如果只是要除去奈米孔洞二氧化矽的內部有機物質以得到單純的奈米孔洞二氧化矽, 可利用兩種方式, 第一種方式是因為有機物質很容易藉由熱能揮發, 因此我們可利用爐管退火燒結的方式去除有機物質, 第二種方式是單純利用氫氣電漿去除有機物質而已, 整個反應流程如表2-2-1所示。

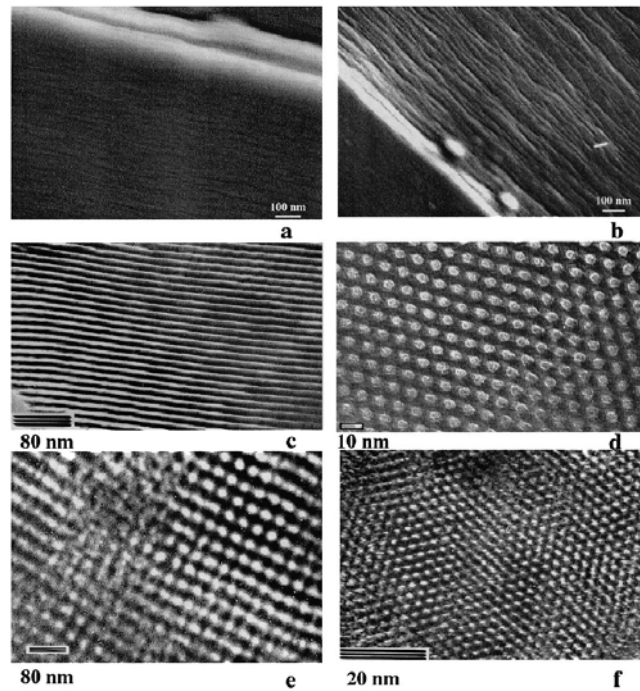


圖2-2-1 文獻中選用不同有機溶劑，以形成一維，二維，三維奈米規則孔洞二氧化矽結構

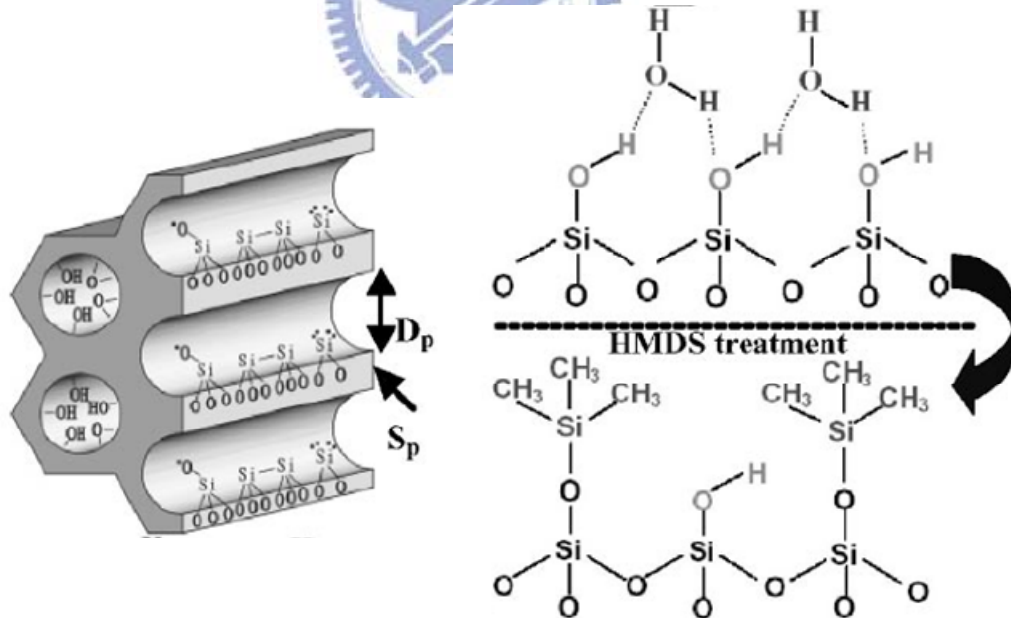
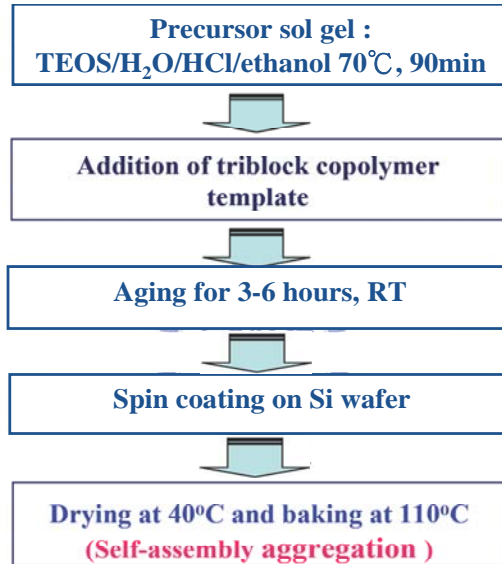


圖2-2-2 奈米孔洞二氧化矽表面，防止水氣在表面形成鍵結，Silylation Reaction為親水性Si-OH group形成鍵結達到保護作用

表2-2-1 流程圖為成長奈米孔洞二氧化矽薄膜所準備的溶膠凝膠步驟

MS template preparing flowchart



其次再利用電漿沉積技術，以成長矽奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜的模板內，電感耦合式電漿化學沈積系統 (Inductivity coupled plasma-chemical vapor deposition (ICPCVD)) 為廣泛沈積薄膜使用的系統工具，在此我們使用高密度電漿化學沈積系統 (High-Density Plasma Chemical Vapor Deposition (HDPCVD))，其擁有低沈積氣體壓力與高電漿解離密度等優點，可控制大量的離子流進入反應，降低離子對於反應表面的傷害，未反應時系統處於高真空壓力高達 10^{-6} torr，在反應時定射頻功率於500W，如要成長矽奈米微晶，操作時基板溫度定於400°C，如要成長鍍奈米微晶，操作時基板溫度定於250°C，而10mtorr為整體氣體操作壓力，為使矽奈米微晶嵌入奈米孔洞二氧化矽薄膜的模板內，利用通入H₂/SiH₄(or H₂/GeH₄)反應氣體電漿達成，中間以氫電漿處理隔開，以一秒/三秒週期進行12-18次。

在奈米孔洞二氧化矽薄膜的模板內嵌入矽奈米微晶牽涉到多種反應，其奈米微晶TEM圖為圖2-2-3，實驗反應的流程如圖2-2-4所示 [19]，先後分為三個步驟，第一個步驟，週期中的純氫電漿將會輕微

的在二氧化矽孔洞內移除一些有機模板，使得二氧化矽孔洞表面Si-OH群裸露出來，第二個步驟，在二氧化矽孔洞表面形成的Si-OH群用以支撐用使的SiH_n(GeH_n)進入致使成核反應的，此即類似原子層化學氣相沉積(Atomic Layer Chemical Vapor Deposition, ALCVD)的中心概念SLR反應 (self-limiting reaction) [23]，因此有著非常好的階梯覆蓋率，接著電漿解離的SiH_n(GeH_n)自由基將擴散到孔洞內，結晶位置最後以HER反應 (hydrogen-elimination reaction) 成矽量子點，其反應為[Si-OH + SiH_n(GeH_n) → Si-O-SiH_n(GeH_n) + H₂]，第三個步驟，利用爐管退火方式使釋放出氫氣，反應如[Si-O-SiH_n(GeH_n) → Si-O-Si_n(Ge_n) + H₂] 將轉換Si-O-SiH_n(GeH_n)成Si_n(Ge_n)成核反應[24]，此外通氫電漿有另外一個緣由，亦即利用電漿在化學氣相沉積半導體製程中，氫氣自由基於薄膜成長中有控制晶粒大小以及增長晶粒大小甚至形成單晶的能力，利用的是氫自由基高機動性在內部遷移造成應力釋放以及缺陷填補的能力，藉由壓低蟄伏層的能力來控制結晶大小[25]，此成長方法其量子點密度可以高達 $0.7 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ ， $2.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ，量子點大小約3~5nm，其TEM圖如下所示。

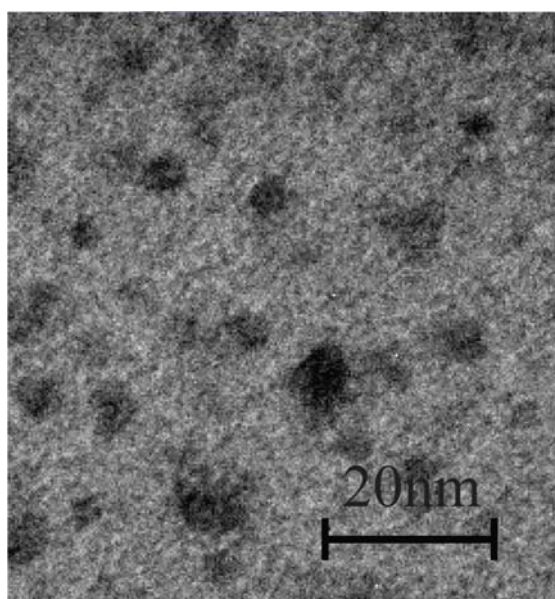


圖2-2-3 奈米孔洞二氧化矽薄膜的模板內嵌入矽奈米微晶的TEM圖

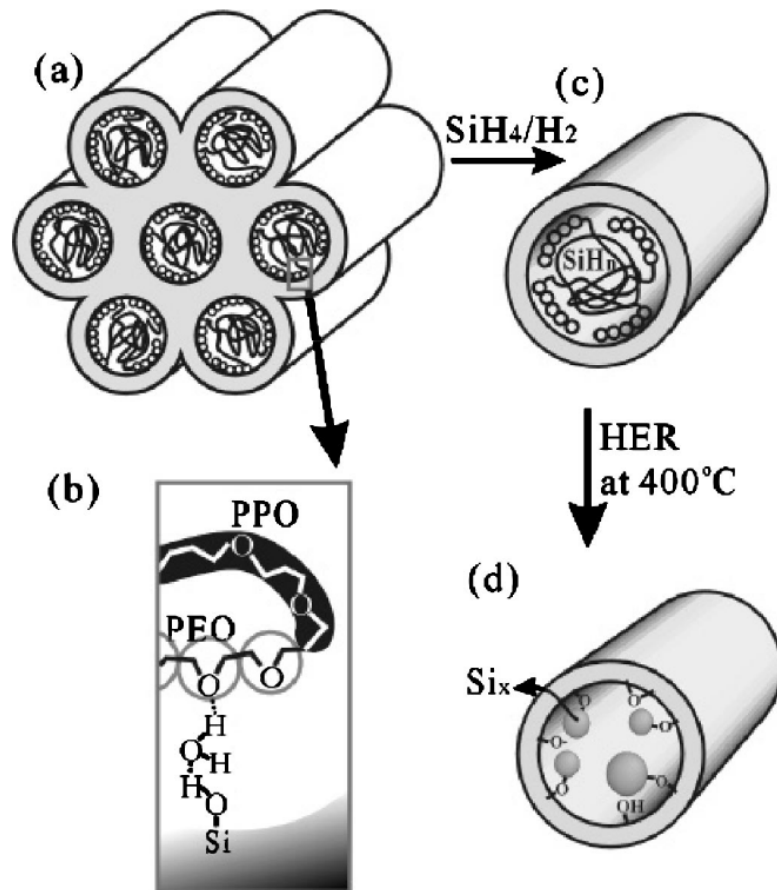


圖2-2-4 (a) 奈米孔洞二氧化矽與有機模版示意圖
 (b) P-123聚合物與奈米孔洞二氧化矽表面反應放大圖
 (c) 圖示為嵌入於奈米孔洞二氧化矽有機物質的 SiH_n 鍵結
 (d) 利用ICP電漿處理成HER反應之後於奈米孔洞二氧化矽
 內形成的矽奈米微晶示意圖

2-3 樣品介紹：矽奈米微晶於氮化矽薄膜

在此介紹的是我們所欲成長的第二種樣品，矽奈米微晶於氮化矽薄膜，製程主要是利用高密度電漿化學氣相沈積系統搭配熱退火方式完成。此前已有許多文獻對於矽奈米微晶於氮化矽薄膜發出可見螢光有深入研究[26]。

而在目前的文獻當中，對於矽奈米微晶的發光機制來源依然可分為兩方面，第一種來源是量子侷限效應(quantum confinement

effect)：利用奈米微晶鑲嵌在高能隙材料中的量子侷限產生的不連續能階，作為其發光機制[27]。第二種來源是由於矽奈米微晶與外圍高能隙塊材介面的表面態 (interfacial state)：此主要發生在奈米微晶的介面處會產生侷域能階 (localized state)，因此侷限載子並復合發光[28]。一般情況樣品發出可見螢光的來源會由此二互相競爭，與我們所採用的第一種樣品不同的是，我們所欲利用的發光訊號是源自於量子侷限效應，因此通常需要利用熱退火以降低其他額外的訊號來源，以利分析。

氮化矽薄膜廣泛地被應用在半導體製程上，因為它有適當的能障高度以防過低導致的漏電流上升，可降低元件的操作電壓與讀寫速率和效率，高的介電常數可防止直接穿遂電流與應力誘發漏電流，具有抗氧化，抗水氣，以及防堵鹼金屬離子滲透與擴散阻擋層的特性，常用於製程蝕刻的遮罩，亦能做為半導體元件的保護層[29]，而我們選用氮化矽當塊材而非二氧化矽的原因主要有二，首先以光波導的觀念來看，需要的是更多的能量分佈於主動區以激發矽奈米微晶，而對氮化矽而言其折射率 (2~2.1) 相較於二氧化矽 (~1.4) 大許多，因此為其優點之一。第二個原因是為了發展矽基材料的半導體光源，對於外在激發載子能量的注入絲毫不能浪費，否則發光效率將會極低，而二氧化矽其非常高的能隙 (~8.5eV)，使得矽奈米微晶與塊材之間的能障太高，將嚴重限制載子注入，會侷限我們操作電壓於較高的範圍，此使得應用於矽基材料的半導體光源將受到非常大的限制[30]，因此以氮化矽較低能隙 (~5.3eV) 來取代二氧化矽[31 同高溫4]，可以改善激發載子能量的注入奈米微晶的問題，與矽基材料的半導體光源的激發效率。

目前常見的矽奈米微晶的製程方式有以下幾種：(1) 離子佈植技術 (Ion implantation)：是利用矽離子源，直接以離子佈植方式將矽原子植入高能隙材料層，但製程本身相對緩慢不切經濟。(2) 電漿化學氣相沉積技術 (Chemical vapor deposition)：利用解離方式激發反應氣體，形成電漿態以磊晶。文獻上還有許多方法成長矽奈

米微晶，但受限於製程因素大多都是以二氧化矽為塊材，因為對二氧化矽成長奈米微晶的方式，直觀來看只要超過原子比例的當量讓額外的矽原子析出，或是利用熱退火，濺鍍蒸鍍等物性化性方式皆可，如（1）真空濺鍍技術（Sputter）：利用雙靶材控制矽原子份量[32]，（2）電子槍蒸鍍技術（Evaporation）：利用電子槍蒸鍍控氧化矽粉末[33]。

相對之下，三五族製程就受限許多，而且如以TEM驗證方面的難度來看，大部分的奈米微晶大多為非晶質，氮化矽薄膜不似二氧化矽有結晶相分佈，因此非晶氮化矽將會使得矽奈米微晶更難以分辨。目前文獻上利用成長矽奈米微晶於氮化矽薄膜，幾乎都是用電漿化學氣相沉積系統（Chemical Vapor Deposition）來做，主要是因為其擁有相對之下低成本，製程簡單，以及大面積高速成長等優點，因此廣泛為大家所使用。



2-3-1 文獻回顧

目前文獻上成長矽奈米微晶於氮化矽薄膜絕大部分是以增強式電漿化學氣相沉積系統製作，如果我以成長反應時的基板溫度作為分野，明顯有兩派文獻，一派是設定以幾近室溫當作基板的成長溫度，另一派是設定以攝氏三、四百度當作基板的成長溫度，因此以基板溫度的參數做分野來做文獻回顧。首先是回顧以幾近室溫當作基板成長溫度一派的文獻，當然其最大的好處在於低製程溫度能讓製程整合的選擇性廣泛，而不怕後段熱處理對元件或摻雜物造成影響。

在2003年Y. Q. Wang等人使用增強式電漿化學氣相沉積系統沈積矽奈米微晶於氮化矽薄膜[34][35]，而他們也沈積了矽奈米微晶於二氧化矽薄膜當作比較，內文提到選用氮化矽取代二氧化矽當作塊材的優點有二，第一是因為成長矽奈米微晶於二氧化矽薄膜需要後段退火高達1100°C以上，才能使奈米微晶與塊材介面分隔

清楚，以理清量子侷限以外的訊號，如介面或是缺陷等侷限能階，但高的製程溫度嚴重限制製程整合的選擇性。第二是因為如此高溫退火會限制到奈米微晶的大小，因為退火會助長奈米微晶成長，也可能和鄰近的奈米微晶合一而變的更大，造成量子侷限訊號紅移而限制在紅光甚至紅外波段區。他將成長溫度控制在不高於60°C，最後他們量測出光強度比無矽奈米微晶於二氧化矽薄膜高5倍的改善。在2005年Cheng Liu等人同樣在成長溫度控制不高於50°C下長膜[36][37]，內文提到控制奈米微晶大小的參數，一般是利用控制SiH₄和N₂或者NH₃流量比例來控制，但其比例讓矽奈米微晶生存有一個下限，亦即不能太小，所以矽奈米微晶於氮化矽薄膜以光致激發螢光偵測，訊號限制量子侷限出光頻譜為400nm以上，即3.1eV以下。在2006年L. B. Ma等人同樣在成長溫度控制不高於50°C下長膜[38]，差別在於其實一般的電漿是屬於放熱反應，因此會造成溫度不斷上升，如此會影響到製程上需要幾近室溫的狀態，所以他們每當溫度達50°C時，即等系統冷卻到室溫再繼續進行。

接著回顧以高達250~300°C作基板成長溫度一派的文獻，當然其最大的好處在於，大多文獻在薄膜成長時同步形成奈米微晶，不需要額外熱退火處理，還有高溫的基板狀態使得反應前驅物成核後有足夠能量，來移動到適當的位置與成晶排除缺陷，所以薄膜品質較佳，不怕過多的缺陷造成發光效率低落，讓能量能進入奈米微晶發出量子侷限訊號。

在2001年Nae-Man Park等人使用增強式電漿化學氣相沉積系統沈積矽奈米微晶於氮化矽薄膜[31][39]，利用氮氣當反應氣體，並無通其他載氣(carrier gas)，其目標是利用可調的奈米微晶其量子侷限能階，來當作發光光源以達到全彩發光二極體的目標，利用光致激發螢光訊號推算其量子侷限空間，假設侷限於三維無窮大的能障去推算內部的不連續能階，量子侷限能階可由塊材能隙加上理想的不連續能階，其公式(2.1)如下 [40]，

$$E_{gap} = E_{gap0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left[\frac{m_l^{-1} + m_h^{-1}}{d_1^2} + \frac{m_l^{-1} + m_{h\perp}^{-1}}{d_1^2} + \frac{m_l^{-1} + m_{h\perp}^{-1}}{d_1^2} \right] \quad (2.1)$$

對於矽在300°K下其能隙為1.12eV，n以一取代，縱向與橫向有效質量(longitudinal and transverse electron effective masses)為 $m_l = 0.92m_0$ ， $m_t = 0.19m_0$ ，重電洞質量(heavy-hole mass)與在垂直於侷限方向的重電洞質量為 $m_h = 0.54m_0$ ， $m_{h\perp} = 0.2m_0$ ，如果假設奈米微晶三維侷限的空間皆對稱，可令 d_1, d_2, d_3 ，同等於 a ，將以上條件代入其公式可簡化為 $E(\text{eV}) = E_{\text{bulk}} + C/a^2$ ，利用出光訊號的峰值來推算，因此可以推算出奈米微晶能隙，一般皆為非晶矽(1.5~1.6eV)，以及可算出C值(侷限因子)以比較其奈米微晶的量子侷限程度。在2004年Tae-Youb Kim等同一批人沈積矽奈米微晶於氮化矽薄膜[41]，特別在於他們認為於薄膜內成長矽奈米微晶，內部氫鍵功用遵守著內部氫自由基促成的擴散機制，氫鍵幫助奈米微晶成長的機制詳細於後段描述，如此擴散機制能幫助奈米微晶成晶，所以他們認為薄膜長速必須夠慢，才能使擴散機制夠時間即時去幫助奈米微晶成晶，因為一般原子在其上方繼續成長薄膜，厚度增加只會造成下層原子更難移動，他們提出薄膜長速在高於2.3nm/min時，會使得奈米微晶成非晶質，在低於1.7nm/min時，奈米微晶才能即時成晶，如此對奈米微晶才有較佳的空間侷限。在2005年Baek-Hyun Kim等同一批人提出以氫氣取代氮氣當做反應製程氣體[42]，對於出光強度的改善非常大，其出光強度甚至比退火後利用氮氣當反應氣體的薄膜更強，主要是利用來自氫氣更多的氫鍵來幫助鈍化許多的非發光性缺陷，其他文獻解釋為氫鍵幫助降低介面缺陷能階密度以及有更高密度的奈米微晶，文獻上[43]利用C-V量測以觀查奈米微晶儲蓄載子的能力，發現經氫鍵鈍化的樣品漏電較少，其證實若缺陷能階未被鈍化，將可能產生接近量子侷限能階的電子或電洞陷阱，導致放電途徑的產生，使得載子更容易進入奈米微晶以發光，此外相較於使用氮氣當反應氣體，來自氫氣的氫鍵也使得奈米微晶更容易成晶，內容也提出光致激發螢光的出光訊號來源其

實不只量子侷限，因此理清訊號來源也是實驗非常重要的一環，當然還包括一些發光的缺陷以及介面相關能階，詳細矽奈米微晶於氮化矽薄膜的相關發光缺陷能階將於後段描述。在2006年Tae-Wook Kim等人同樣以氮氣當反應氣體一步成長奈米微晶[44]，可以使得奈米微晶的侷限因子提升到13.9，而且其能隙降到1.13，遠低於非晶矽能隙(1.5~1.6eV)，顯示奈米微晶已非常接近塊材矽的1.12，主要是因為氫鍵幫助鈍化以及幫助原子移動到適當位置，使得矽不規則排列轉向規則排列。

文獻上已經有許多研究針對於矽奈米微晶於氮化矽薄膜的相關發光缺陷能階的分析探討，首先必須直觀地了解到對於矽奈米微晶於薄膜品質佳的氮化矽薄膜來說，發光缺陷能階最容易大量地存在於界面處，如奈米微晶與塊材界面處或者薄膜表面介面處，缺陷於奈米微晶與塊材界面處將捕捉載子使之不易進入奈米微晶，且此缺陷發光能階的發光生命期一般為奈秒等級[45]，比起奈米微晶短許多，文獻上[38,46]指出一般矽奈米微晶的發光生命期隨奈米微晶大小成正比，小奈米微晶因為載子波向量重疊更多以致於生命期更短，但幾乎都達微秒等級，這也是缺陷較易搶得載子能量之因，一般來說氮化矽其能隙非一個定值(4.5~5.1eV)，其實某些發光訊號是會因此有點變化，而以Mr. John Robertson所取用的值是針對非晶質氮化矽5.3eV，大多文獻上皆以在1983年Mr. John Robertson利用tight bonding method方法提出的能帶圖為基準[47]，一般發光缺陷能階包括帶電子與不帶電子的矽、氮的空懸鍵($\equiv\text{Si}^0$, $=\text{N}^0$, $\equiv\text{Si}^-$, $=\text{N}^-$)，以及 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ，還有Mr. John Robertson當時並未提出的氧相關缺陷鍵結，其相關發光缺陷能階如圖2-3-1所示[48,49]，將氮化矽能隙定為5eV，由Robertson文獻上可以知道能隙間並無 $=\text{N}^0$ 的能階存在，由於其能階位於塊材氮化矽的價帶以下，而 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ 的 σ^* 能階(Antibonding state)是位於導帶內，由價帶向上算起的能階差依序為0.2、0.3、0.4、0.7、3.1、3.5eV，不同文獻能階位置都有些微差距，另外還有矽或氮以外原子參與發光缺陷能階，氧和氮能與矽的空

懸鍵形成鍵結，氮化矽薄膜於室溫即可能受到氧打斷矽間鍵結而侵入，尤以當低溫成長薄膜時導致薄膜品質不佳影響更甚，氧化會從表面漸而侵入內部，影響力以水氣為最[50]，因此在 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ 附近形成 $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$, $\text{N}-\text{Si}-\text{O}$ 鍵結能階[48, 49]，另外 $\text{Si}-\text{H}$ 鍵結的 σ 和 σ^* 能階皆落在能隙以外，這也是因為氫鍵能鈍化氮化矽等空懸鍵的原因[51]。

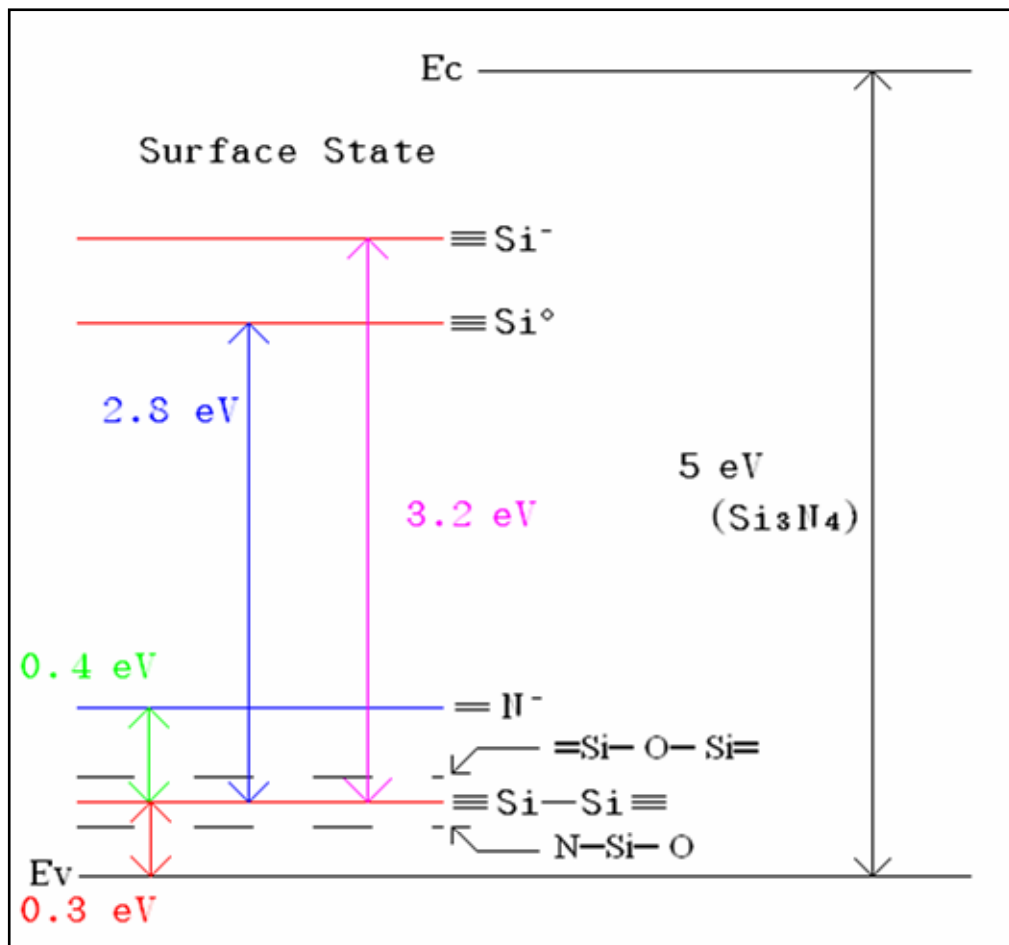


圖2-3-1 氮化矽薄膜的相關發光缺陷能階圖

因此一般樣品其光致激發螢光的訊號可能包含量子侷限訊號，介面能階訊號，缺陷能階，或者其他原子鍵結造成的訊號，有文獻對於光致激發螢光的訊號做分析討論[17]，其認為量子侷限訊號競爭會在侷限空間越小時而失去其優勢，主要是因為不連續能階差距越開，導致較小的氧缺陷能階取代量子侷限訊號而成為主要發光途徑，另一文

獻也提到[52]矽奈米微晶大約在小於1.8nm，本來受氫鍵鈍化的矽奈米微晶，如果氫鍵被氧鍵所取代，其發光途徑會被氧雙鍵的介面鍵結所取代，其認為因為空氣中氣體以氧的電負度夠高，而且水氣亦提供氧鍵，所以一般討論以氧為主，氮化矽晶相一般分為兩種晶相[53]，如圖2-3-2所示， α -氮化矽與 β -氮化矽，皆為六角晶格， α -氮化矽循著c軸的堆疊順序是ABCDABCD， β -氮化矽循著c軸的堆疊順序是ABAB，由矽的四面體鍵結搭配氮的平面鍵結組成， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 排列方式會由 $[\text{Si}_2\text{N}_2]_n$ 組成一面搭配氧組成第三軸，而雙鍵造成矽原本 sp^3 軌域形變，將會使得能隙降低更多，這也是雙鍵影響力比單鍵強的原因，其晶格參數如表2-3-1所示。

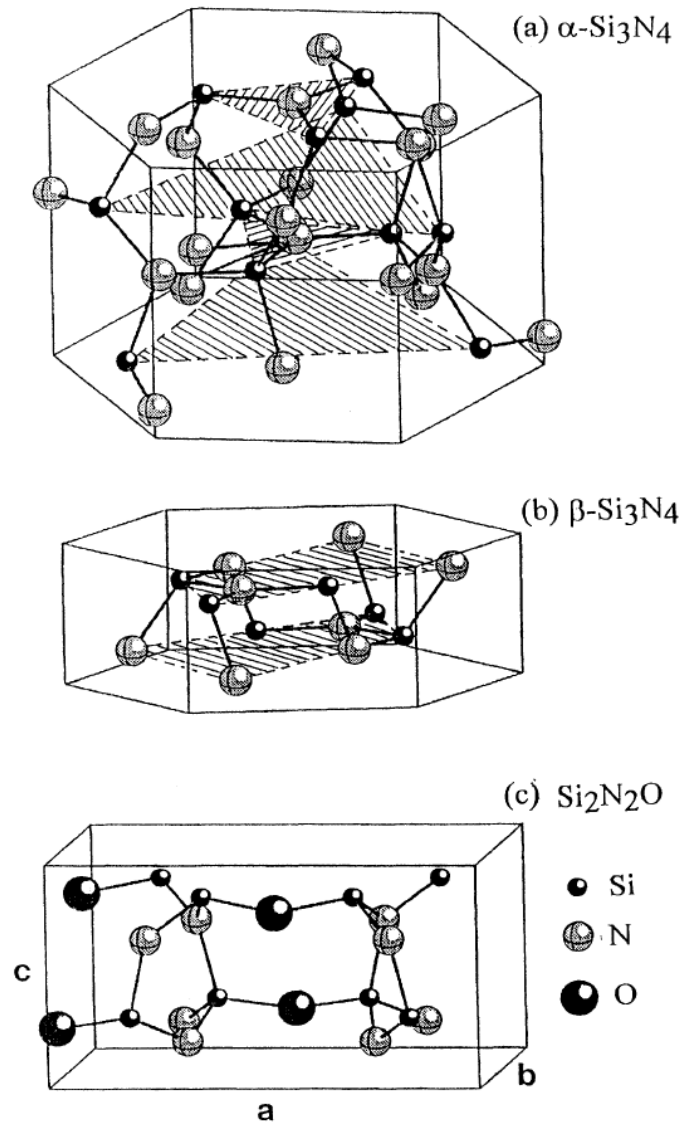


圖2-3-2 氮化矽晶相結構示意圖

表2-3-1 氮化矽等相關晶格參數表

Crystal	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	α -SiO ₂	Si ₂ N ₂ O
Lattice constant (Å)				
a:	7.766	7.586	4.913	8.843
b:				5.437
c:	5.615	2.902	5.405	4.835
Space group	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Orthorhombic
	C _{3v} ⁴	C _{6h} ²	D ₃ ⁴	C _{2v} ¹²
Formula unit Z	2	4	3	4
Bond distance (Å)				
Si—N (average)	1.738	1.730		1.714
Si—O (average)			1.610	1.623
Bond angle				
Si—N—Si	118.8	119.9		120
Si—O—Si			144	147.4
Effective charge Q* in electron				
Si	1.48(0.85)	1.50(0.86)	1.40(0.81)	1.46(0.84)
N	6.89(1.12)	6.87(1.13)		6.90(1.10)
O			7.30(1.02)	7.25(1.01)

由以上文獻可以發現到，幾近室溫當作基板成長溫度來成長矽奈米微晶，他們表示矽奈米微晶皆呈非晶質狀態，因為當反應氣體形成電漿，在基板上成核反應後，其後續薄膜沉積的能量來源即由基板的溫度來提供，而幾近室溫的基板狀態使得成核後並沒有多餘的能量來移動到適當的位置與成晶，薄膜品質不佳，容易有缺陷，而且薄膜與基板的附著會相對較差許多，因此無法填補沈積時所形成的縫隙及孔洞，而使得薄膜相對破碎[54]，從其他文獻中指出，在溫度15~150°C 沈積出的氧化矽氫薄膜[55]，以及在溫度50~250°C 沈積出的氮化矽薄膜[50]，比較將薄膜放在空氣中與乾氧氣中和去離子水後的矽氫鍵結的量，發現矽氫鍵結會被氧化矽取代，其氧化會從表面開始侵入薄膜內部[50]，反應式為 $2\text{Si-H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-O-Si} + 2\text{H}_2(\text{g})$ ，而薄膜放置於去離子水中的氧化速率較放置於空氣中或乾氧氣中快很多，因此證明了環境中水氣對低溫成長氧化非晶氮化矽薄膜的氧化速率扮演非常重要的角色，所以大量的空懸鍵可能讓空氣中的水氣得以滲入，進一步形成穩定的氧化態，如此嚴重影響我們的薄膜特性，從這一派文獻可以知道，即除了反應氣體之外，

都會額外通所謂的載氣(carrier gas)，皆使用氫氣當作載氣，原因在於氫氣的功用即幫助薄膜移動成晶，品質更佳，詳細將在後段闡述[35]。

另外文獻上可以發現到在以近室溫機版溫度來薄膜沈積之後，都需要快速熱退火幾分鐘加以處理，溫度大約都是500°C即可，經過熱退火會使得光激螢光訊號增強數倍，一般熱退火顧慮的是如果薄膜內含氫鍵鈍化等鍵結，如果退火溫度太高將會導致氫鍵斷裂而逸出，但注意的是，有文獻指出[56]，其退火導致氫鍵斷裂釋出氫氣的臨界溫度粗略地依薄膜內原子比例而定，是一項值得注意問題，如此造成更多的空懸鍵裸露，產生大量的非復合輻射中心，因而大大地降低出光效率，這是文獻上指出為何選用較低的退火溫度的主因[34]，但相反的退火溫度高點能幫助內部原子移動，促使量子點聚合，可使缺陷等消失，以及奈米微晶與塊材介面分隔更絕對，其介面轉換空間更薄，降低介面能階數量，因此減低介面抓住載子阻擋進入奈米微晶的機會[36]。所以文獻上都認為其發光不能單一的認為是特定機制，應當是量子侷限以及利用奈米微晶大量表面對體積比產生的大量介面能階機制混合才能合理的解釋出光的訊號[17]，詳細退火溫度對於薄膜內部鍵結影響將於下段描述。

文獻上研究關於退火溫度對於氮化矽薄膜內部鍵結的影響，一般來說，矽本身外接4鍵結以遵守八隅體狀態，所以退火會造成Si-Si_{4-n}N_n的n(0~4)趨於越大的趨勢，如此會促使奈米微晶與塊材介面分隔更絕對，其介面轉換空間更薄[57]，有文獻以矽和氮於薄膜內部比例做分野來研究退火溫度的影響，如果以富氮的氮化矽薄膜而言，所以內部被氫鍵鈍化幾乎都是氮鍵，其退火反應要到900°C以上才會對薄膜內部鍵結造成反應，為釋放氫氣反應，反應式為Si-N-H + Si-N-H → 2(Si-N) + H_{2(g)}，對非富氮的氮化矽薄膜而言，當退火溫度高於500°C時，內部鍵結反應為Si-Si + N-H → Si-N + Si-H，因為Si-H的σ階比Si-Si的低，因

此會造成出光頻譜藍移，並無任何氣體釋放，當退火溫度大於600 °C時，內部鍵結反應為 $\text{Si-N} + \text{N-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + \text{Si-Si}$ ，整體觀察到的結果來說，就是越富氮的薄膜因為奈米微晶越小而造成內部鍵結改變，所需的臨界溫度就越高[45, 56]。

在此整理以氫氣當載氣的功用，載氣通常用於氣相反應中以幫助推動反應氣體進入反應室，文獻上認為其功用即幫助薄膜移動成晶，品質更佳，藉助氫氣可以在較低成長溫度下沈積同樣成晶品質的薄膜，其反應機制文獻上分為三派，都是以成長矽薄膜來作為研究樣品，第一種機制為表面擴散機制，其認為反應時氫離子流或自由基流嵌於表面，會提升表面反應前驅體(Precursors)的遷移率(mobility)，因此增加成晶的大小與機率[58, 59]，第二種機制為選擇性蝕刻機制，其認為反應時會同時成長已結晶相與非晶質而同時存在，但由於氫離子流的存在，將會選擇性的蝕刻剛成長上去的薄膜，非晶質區域將會遭到較強的蝕刻程度而已成晶的區域會相對存活下來，如此反應一直下去造就成晶區域的擴大而完成反應[60]。支持此機制的文獻[61]，因此非常強調蝕刻的相關參數，其改變電漿反應時的射頻功率，發現功率太大會造成光致激發螢光的訊號強度下降，其解釋為功率太強導致鍵結受損，因而降低出光強度，因此對此機制而言，良好的控制反應時沈積與蝕刻相互競爭，才能良好的控制奈米微晶的生存。第三種機制類似第一種機制，為擴散機制，差別在於為內部氫自由基促成的擴散機制，利用薄膜內氫鍵的存在，因為其鍵結能較小的緣故，容易來利用打斷內部氫鍵，造成內部原子的擾動，因而釋放內部的應力以成晶，因此內部非晶質部份會漸漸由結晶相所取代。支持此機制的文獻[62]，為唯一成長奈米微晶於高能隙塊材內的文獻，其即利用氫自由基成長矽奈米微晶於二氧化矽薄膜內。

從以上描述可知道低溫成長的薄膜可能破碎，孔洞化而品質不佳，雖然有其他優點，如三五族需要熱穩定，低製程溫度能達到

製程整合目的，或因低溫沉積造成SiNx 薄膜內應力的產生，在內應力較大的地方，行熱退火處理時，容易形成矽量子點 (recrystallization)[62, 63, 64]。但對於我們目標發光元件化來說，因為低溫製程造成的薄膜孔洞破碎化而品質不佳，是極大的缺點，而且文獻上對於發光機制的解釋，卻包含了量子侷限和介面能階兩種發光機制，對於我們只需要量子侷限發光機制來說，需要精準控制奈米微晶大小以控制出光頻譜，介面能階的出現是一個缺點。

2-3-2 實驗結果

以下我們將整理樣品利用高密度電漿化學沈積系統成長的氮化矽薄膜，首先我們來觀察溫度由300到400°C變化，雖然激發態會使質量傳輸區域溫度下限更低，但電漿氣體會受到基板直流電壓吸引加速抵達基板，因為實驗確認操作在質量傳輸控制區對於化學氣相沈積系統是必要的，實驗參數在表2-3-2與2-3-3，以及薄膜長速和PL強度的影響，首先對於長速而言，三塊樣品差異不大，因此確認成長操作區域在質量傳輸控制區，反應受溫度影響不大，可能是因為我們基板電壓只加了十伏，電漿氣體受到加速的幅度不大，以及我們氣體操作壓力較大使得擴散速度較慢，電漿氣體抵達基板的速度不會快到超過表面反應消耗的速度，而當基板速度加大其實會牽扯到的反應不止氣體電漿物質抵達基板的速度，其實還有他們對薄膜造成的物理蝕刻反應，將複雜許多，此在2-4-2節有詳細討論，而PL強度大致隨溫度上升而下降，猜測是因為缺陷發光所致，低溫造成缺陷容易存在之因，而頻譜震盪的原因猜測為Fabry-Perot共振造成的，計算如下。

表2-3-2 變溫實驗參數

SiH ₄ (sccm)	N ₂	NH ₃	ICP:Bias Power (W)	Temperature (°C)	Pressure (mtorr)	Deposition Time(sec)	N& Thickness (Å)
25	475	50	50:10	300	300	1800	1.9994& 11146 (x)
25	475	50	50:10	350	300	1800	1.9229& 12450 (x)
25	475	50	50:10	400	300	1800	1.9454& 11636 (x)

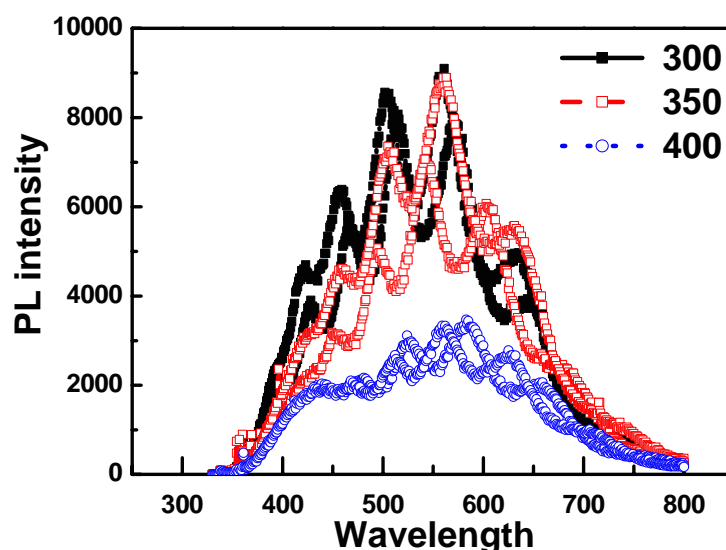


圖2-3-3 表2-3-2變溫參數室溫PL量測圖

表2-3-3 另一變溫實驗參數

SiH ₄ (sccm)	N ₂	NH ₃	ICP:Bias Power (W)	Temperature (°C)	Pressure (mtorr)	Deposition Time(sec)	N& Thickness (Å)
25	475	50	50:30	300	300	1800	1.9594& 13745 (x)
25	475	50	50:30	350	300	1800	2.0991& 10914 (x)
25	475	50	50:30	400	300	1800	2.1588& 10819 (x)

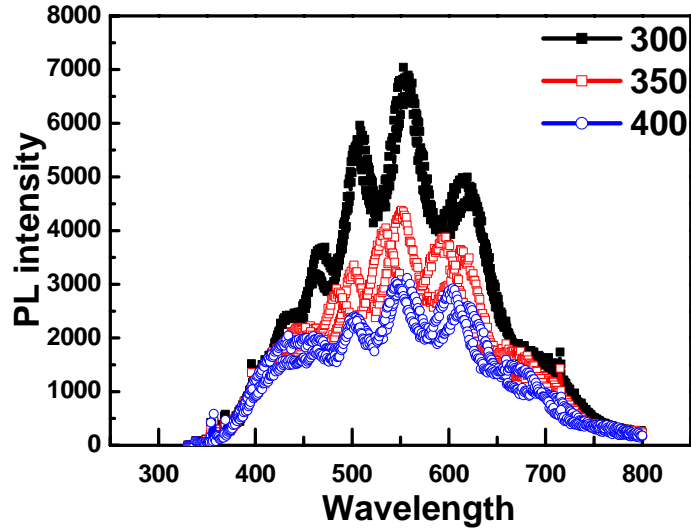


圖2-3-4 表2-3-3變溫參數室溫PL量測圖

取圖2-3-3基板300°C參數的室溫PL圖來觀察，於圖2-3-5所示，將氮化矽的折射係數以2帶入， $\Delta V = 0.56 \sim 0.63 (10^{14})$ ，如果厚度大略值來看， $\Delta V = 0.6 (10^{14})$ 帶入Fabry-Perot公式， $\Delta V = c/2nd$ ，光程大約是 $1.25 \mu\text{m}$ ，對照表2-3-2樣品厚度，以Fabry-Perot共振來看，差異方面猜測只是光程差的變化，如非正向入射樣品會導致光程差變長之因，有文獻猜測此乃氮化矽薄膜缺陷能階所造成的訊號分佈[49]，如圖2-3-6與2-3-7所示，但如為缺陷能階發光應該不會受到光程差改變，而改變其出光峰值位置，因此排除此因素。

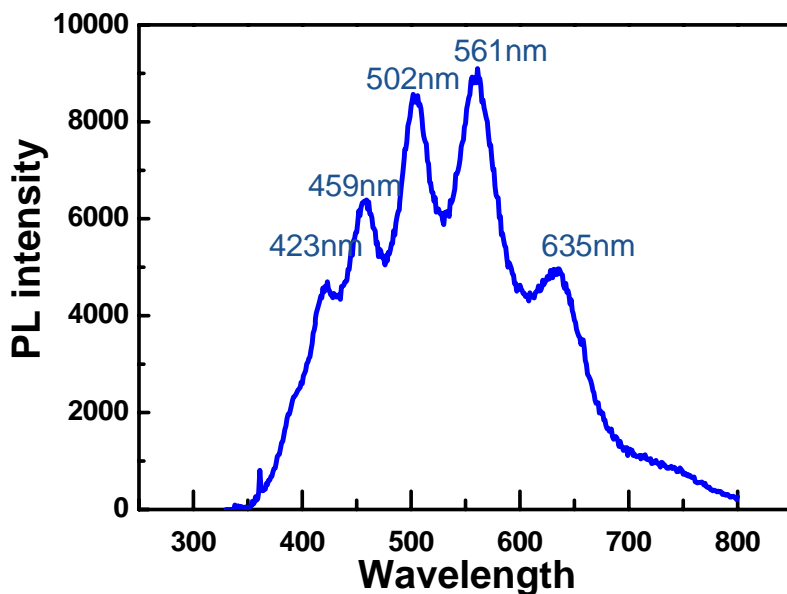


圖2-3-5 圖2-3-3 300°C室溫PL圖

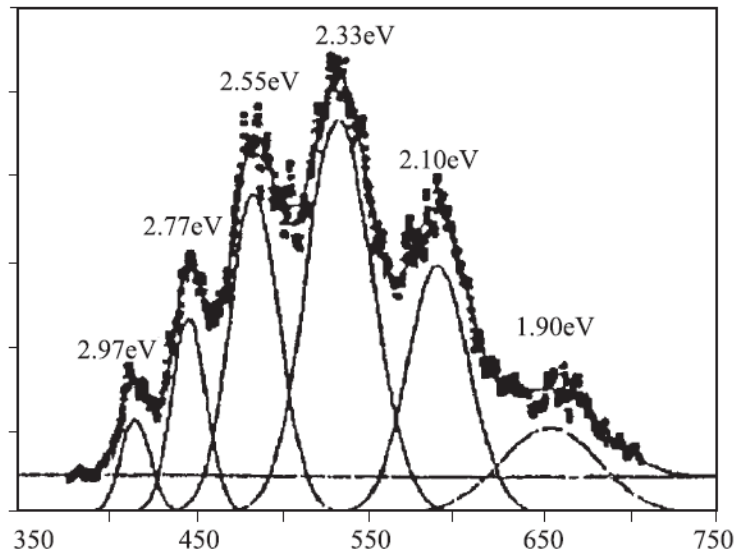


圖2-3-6 文獻上量測氮化矽薄膜室溫PL圖

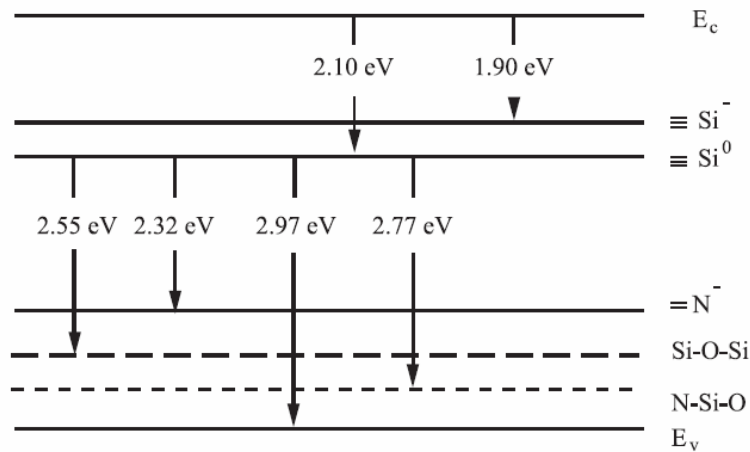


圖2-3-7 文獻上氮化矽缺陷能階圖

為排除其發光為缺陷能階的因素，以及確認為Fabry-Perot共振造成，採用同樣實驗參數但成長時間不同的樣品來比較其PL訊號差異，實驗參數如表2-3-4，PL圖為2-3-8，可以發現如果PL打在不同位置的點，有不同的訊號峰值位置發生，這對缺陷能階訊號是不符合的，而當樣品厚度較薄時，出光頻譜峰值會減少，由Fabry-Perot共振來解釋， $\Delta V=c/2nd$ ，當厚度越低峰值間距越大，所量測到的固定頻譜範圍出現的峰值將越少，可以發現到厚度較薄的樣品其峰值只有2個，而厚度較厚的其峰值有三個，符合Fabry-Perot的預測，而利用Fabry-Perot計算出來的理論厚度，以表2-3-4成長時間1800秒的樣品來計算，大約 $0.9\mu\text{m}$ ，也是非常接近量測到的厚度。

表2-3-4 變薄膜成長時間參數

SiH ₄ (sccm)	N ₂	NH ₃	ICP:Bias Power (W)	Temperature (°C)	Pressure (mtorr)	Deposition Time(sec)	N& Thickness (Å)
25	475	50	50:10	300	280	1800	1.84& 8642
25	475	50	50:10	300	280	1200	1.84& 6732

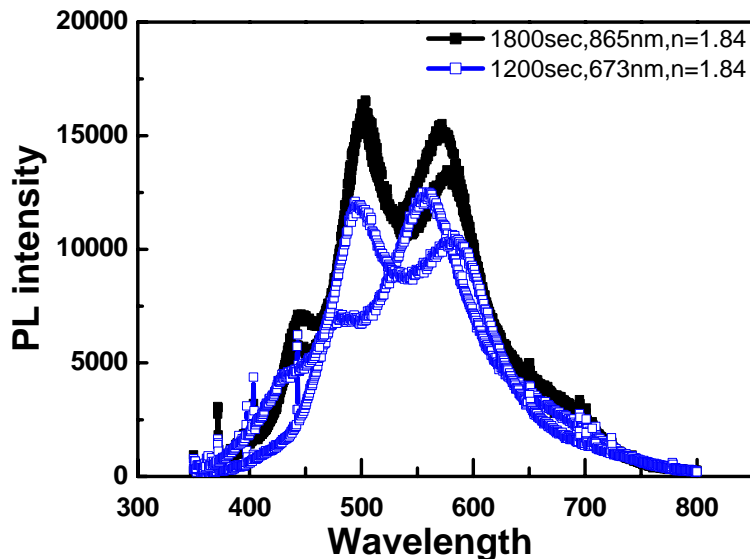


圖2-3-8 表2-3-4變厚度參數室溫PL圖

此外也有人認為這種多重隨頻譜震盪的頻譜可能是因為量子點造成的多重干擾所造成(Multi interference effect)[65]，如圖2-3-9所示，當光穿過不同介質時，有部分光穿透以及反射，反射部分公式為 $R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$ ，當經過偶數次介面反射以及穿透，即可以返回薄膜

與空氣介面，但此考慮太不切實際，且我們經過Fabry-Perot共振計算其厚度也非常接近，因此排除量子點多重干擾的效應。

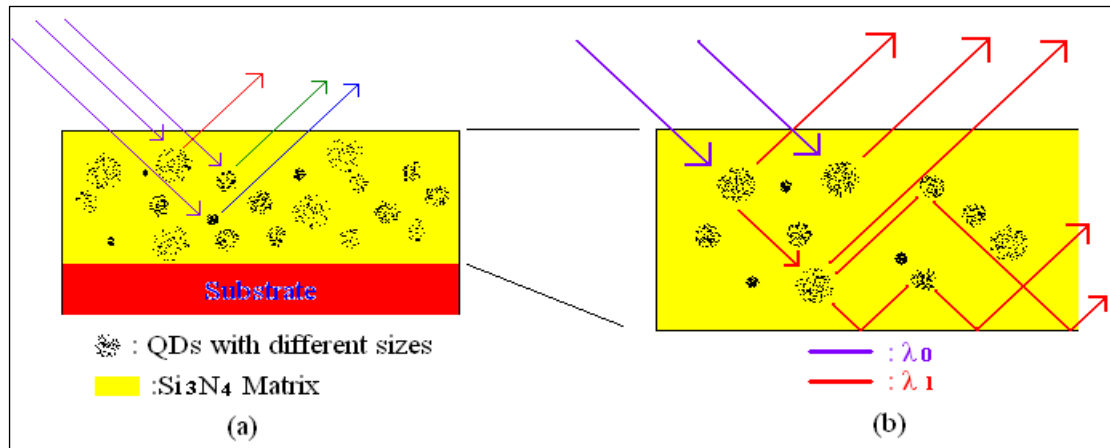


圖2-3-9 量子點於薄膜內造成多重干擾示意圖

接著察看基板直流偏壓功率(Bias POWER)改變對薄膜長速和PL強度的影響，因為當偏壓太大導致蝕刻太強，會傷害到沈積時的表面自由基或鍵結力較弱的氫鍵，實驗參數在表2-3-5所示，氣相沈積為沈積與蝕刻同時存在競爭的製程，可以看到在直流偏壓上升時沈積速度上升越來越慢，象徵蝕刻效果開始大於沈積，而觀察圖2-3-10室溫PL圖，亦可發現到樣品在直流偏壓30W時其PL強度最弱，當然這必須忽略厚度造成的影響，一般樣品在厚度越厚的情況下其PL強度會越強，如果以單位厚度除光強度來看，直流偏壓30W時其PL強度最弱，如發光源為缺陷造成，因為此時蝕刻效果小於沈積，氫鍵含量較多可能幫助缺陷鈍化的原因，使出光下降。

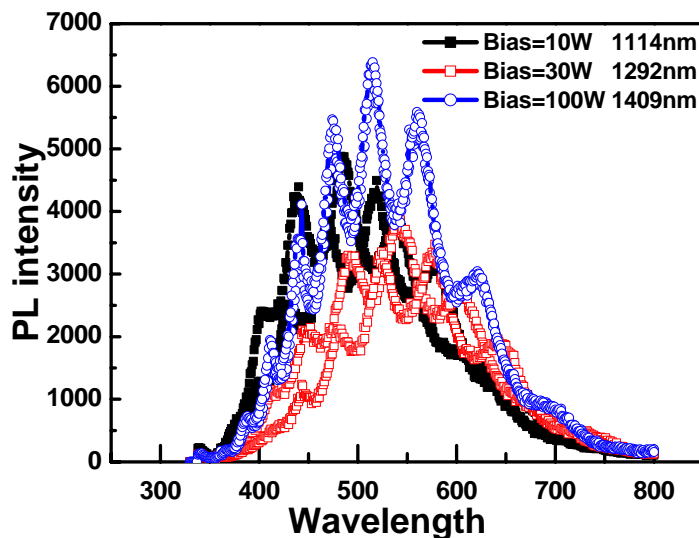


圖2-3-10 表2-3-5變基板直流偏壓功率室溫PL圖

表2-3-5 變基板直流偏壓功率實驗參數

SiH ₄ (sccm)	N ₂	NH ₃	ICP:Bias Power (W)	Temperature (°C)	Pressure (mtorr)	Deposition Time(sec)	N& Thickness (Å)
25	475	50	50:10	300	300	1800	1.9994& 11146 (x)
25	475	50	50:30	300	300	1800	1.9594& 12925 (x)
25	475	50	50:100	300	300	1800	2.03& 14096 (x)

接著察看感應式耦合電漿功率(ICP POWER)改變對薄膜長速的影響，由文獻回顧已知，低長速對於奈米微晶的成長環境非常重要，如長速太快會導致矽原子來不及移動就被覆蓋住而來不及結晶，實驗參數在表2-3-6所示，雖然溫度有差異，但已由前面實驗得知，此等級溫度對薄膜長速影響不大，觀看ICP power發現從70W降低到25W讓薄膜長速大量降低三分之一以上，長速已達到小於10nm/min，另一個影響長速的參數是氣體操作壓力，詳述於參考2-4-2節，其長速最高值在15mtorr，因此我們操作在遠大於15mtorr來幫助降低長速。

表2-3-6 變感應式耦合電漿功率實驗參數

SiH ₄ (sccm)	N ₂	NH ₃	ICP:Bias Power (W)	Temperature (°C)	Pressure (mtorr)	Deposition Time(sec)	N& Thickness (Å)
10	190	20	70:10	300	100	1800	1.56& 3151 (x)
10	190	20	25:10	350	120	1800	1.65& 1944 (x)

最後將ICP power降低以大量降低長速，並且利用調變矽烷流量來嘗試有無奈米微晶的產生，實驗參數為表2-3-7，隨矽烷流量變化，薄膜折射係數變化非常大，拿表2-3-7和表2-3-6第一個參數比較，ICP power不同卻使得折射係數差異很大，主要原因在於矽烷的解離能比氨氣小很多，所以同樣流量比例下，ICP power較低會讓矽烷解離比例上升較大，折射係數較高，文獻上以PECVD成長內含矽量子點的氮化矽薄膜其矽烷比氨氣流量大約是1:2~1:10，但我們HDPCVD卻得往增加矽烷流量方向走即是矽烷的解離能比氨氣小很多的原因，圖2-3-10為室溫PL量測圖，當矽烷流量上升其強度削弱許多，而相對其他位置強度上升，有紅移現象，可能為量子侷限訊號，因為矽烷流量的增加會導致奈米微晶的尺寸上升，使得量子侷限能階差下降，因為矽烷流量40sccm樣品其訊號有兩包截然不同的表現，分成2方式來討論，以峰值400初來討論的話，其位置剛好有一相對的氮缺陷發光能階，如圖2-3-11所示[66]，可以解釋為量子侷限訊號受到空間限制，當奈米微晶超過其波爾半徑的4倍時，量子侷限不具意義，太小容易被缺陷能階所取代，當奈米微晶過大亦會使得密度下降或者可能導致彼此結合而使得PL強度降低許多，以上猜測解釋40sccm兩種訊號的可能性。

表2-3-7 變矽烷流量實驗參數

SiH ₄ (sccm)	N ₂	NH ₃	ICP:Bias Power (W)	Temperature (°C)	Pressure (mtorr)	Deposition Time(sec)	N& Thickness (Å)
10	190	20	15:10	300	140	900	1.78&460
20	190	20	15:10	300	140	900	2.17&480
30	190	20	15:10	300	140	900	2.36&690
40	190	20	15:10	300	140	900	2.61&980

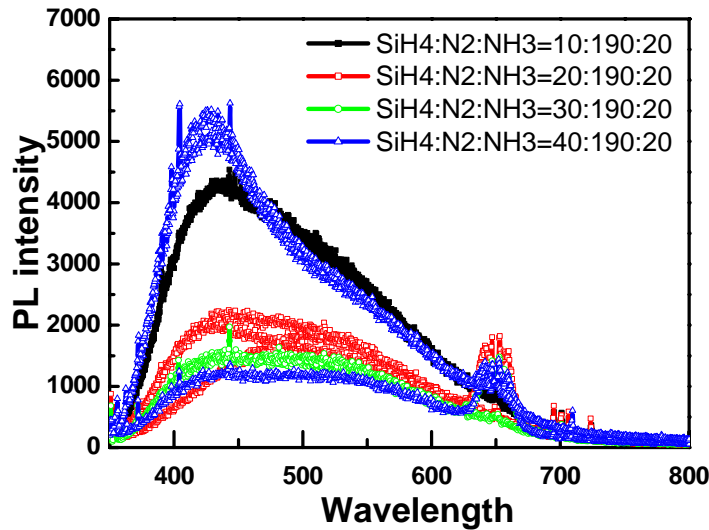


圖2-3-11 表2-3-7室溫PL量測圖

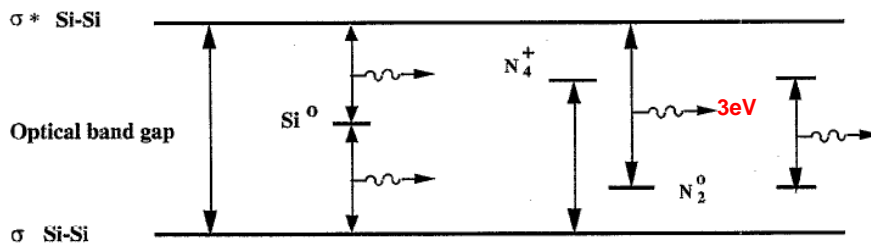


圖2-3-12 氮化矽相關缺陷簡圖

此外我們也嘗試了另外一組變氣體流量參數的實驗，差別在於成長時間更久使得膜厚更厚，主要是我們嘗試了熱退火來幫助降低缺陷的發光強度以及幫助量子點結晶，實驗參數如表2-3-8，

表2-3-8 變矽烷流量實驗參數

SiH ₄ (sccm)	N ₂	NH ₃	ICP:Bias Power (W)	Temperature (°C)	Pressure (mtorr)	Deposition Time(sec)	N& Thickness (Å)
20	190	20	15:10	300	140	5400	2.29& 2460
25	190	20	15:10	300	140	4500	2.47& 2250
30	190	20	15:10	300	140	3900	2.46& 2604
35	190	20	15:10	300	140	3300	2.65& 2193
40	190	20	15:10	300	140	2400	2.58& 1905

首先觀察其室溫PL量測圖2-3-13，隨著矽烷流量上升強度上升，但其峰值位置皆不變，大約是在400nm初，仍然以相對的氮缺陷發光能階來定義，

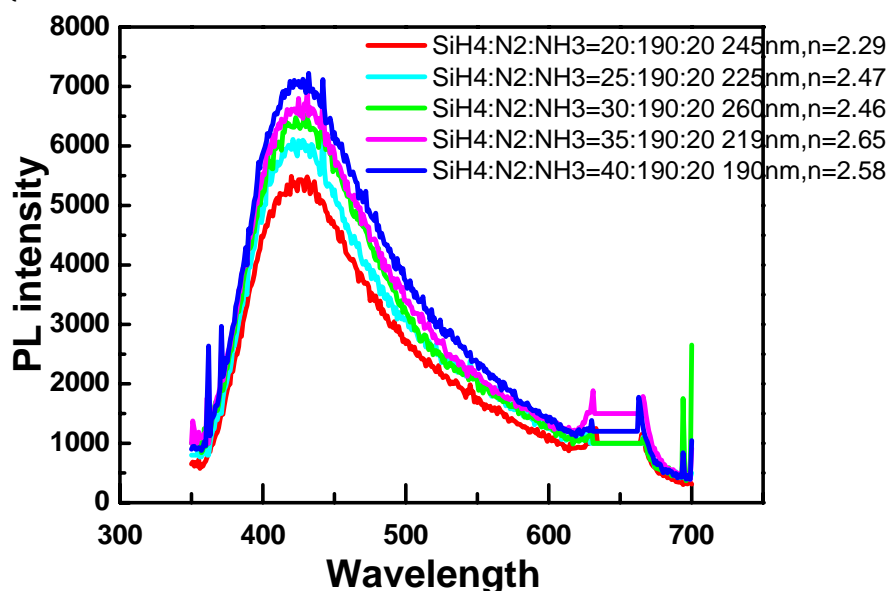


圖2-3-13 表2-3-8室溫PL量測圖

接著我們將樣品在氮氣3sccm下800°C熱退火一個小時，其室溫PL量測圖如圖2-3-14所示，一般熱退火對PL影響可分為兩方向解釋，以缺陷發光來解釋，退火使薄膜內部氫鍵斷裂散逸，使得缺陷裸露，此缺陷包括發光缺陷以及非發光缺陷，因此可能使強度上升也可能下降，但如果以量子侷限發光來解釋，熱退火使得界面缺陷能階更少，會使得載子更容易進入量子侷限能階，會使發光強度上升，可能搭配紅移。

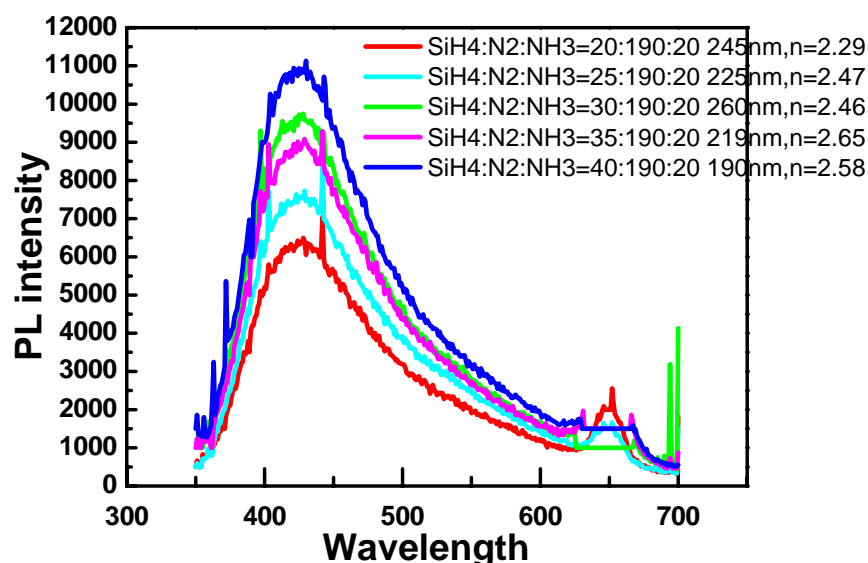


圖2-3-14 表2-3-8退火後室溫PL量測圖

由圖2-3-14發現我們的訊號峰值位置根本不會移動，但強度增強，因此猜測為缺陷訊號所造成，而可能是原本受氫鍵鈍化的氮相關缺陷能階，因為退火造成氫鍵脫離散逸，使得缺陷裸露而造成載子躍遷而發光。

我們經過熱退火而使訊號峰值位移的樣品只有一片，如圖2-3-15所示，其訊號移動符合量子侷限能階的預測，因為退火可能會導致量子點之間的耦合，而使得量子侷限能階縮小，訊號紅移。

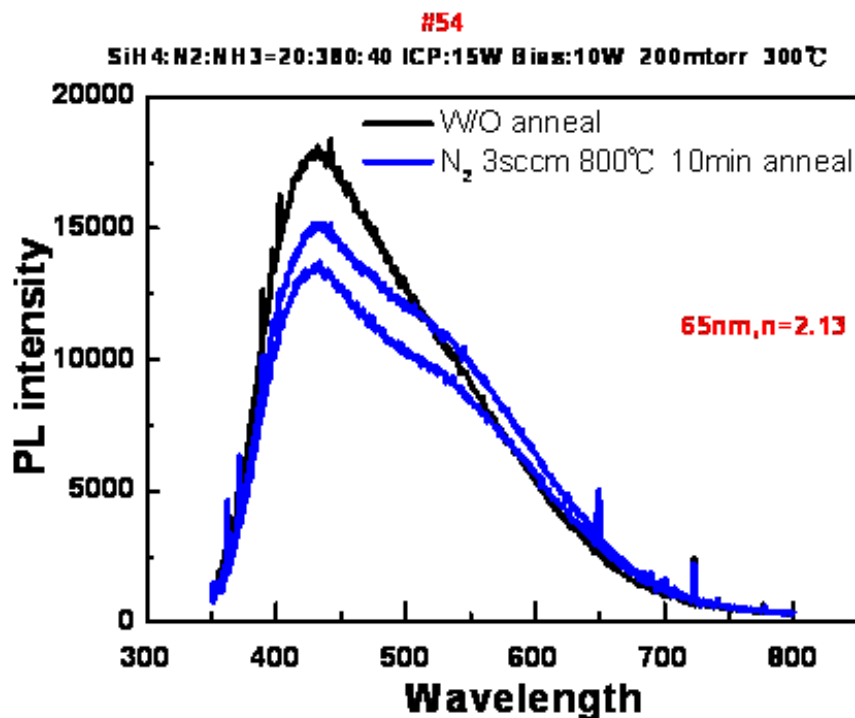


圖2-3-15 經退火峰值紅移室溫PL圖

未來首要理清HDPCVD系統如此高密度的電漿以及高薄膜成長速度是否違背奈米微晶成長的必要環境，因為以氫鍵幫助結晶理論來說，慢速成長使得量子點有足夠時間去結晶是必要的，但HDPCVD系統標榜的其一特徵為可使薄膜有夠低的氫含量，利用的是較高的離子化程度電漿去轟擊薄膜，使得鍵結能較弱的氫鍵被打斷，因此薄膜內氫鍵含量較低，如此一來氫鍵根本沒有時間在薄膜內擴散，以幫助釋放應力調整晶格使量子點結晶，唯一方法是將基板直流電壓降到更低的範圍，以我們最後嘗試的參數基板電壓為10伏討論，一般PECVD文獻他們的壓降為10伏左右，但他們操作氣體壓力較HDPCVD系統高，而且HDPCVD

系統其離子化程度約略為PECVD的10倍，單純簡化看其離子轟擊的能量就是10倍以上的差異，不過隱憂是沒有基板電壓的幫助會使得薄膜成長空間上分佈較不均勻，額外一提是如果量子點成長模型是以蝕刻理論來看，那基板電壓的存在反而是必要的，另外其實我們並未嘗試以氫氣當作載氣，這也是值得努力的方向，未來會朝著增強PL強度方向下手，以及降低缺陷發光的途徑努力。

2-4 HDPCVD系統

2-4-1 HDPCVD系統簡介

由以上幾節內容，可以了解實驗與電漿原理以及樣品性質與成長環境，但文獻中幾乎都是利用增強式電漿化學氣相沉積系統(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)，而我們選用其他方式的電漿化學氣相沉積系統，這也是我們最需要挑戰的部分，以下介紹選用高密度電漿化學氣相沉積系統(High-Density Plasma Chemical Vapor Deposition, HDPCVD)的動機與原因。

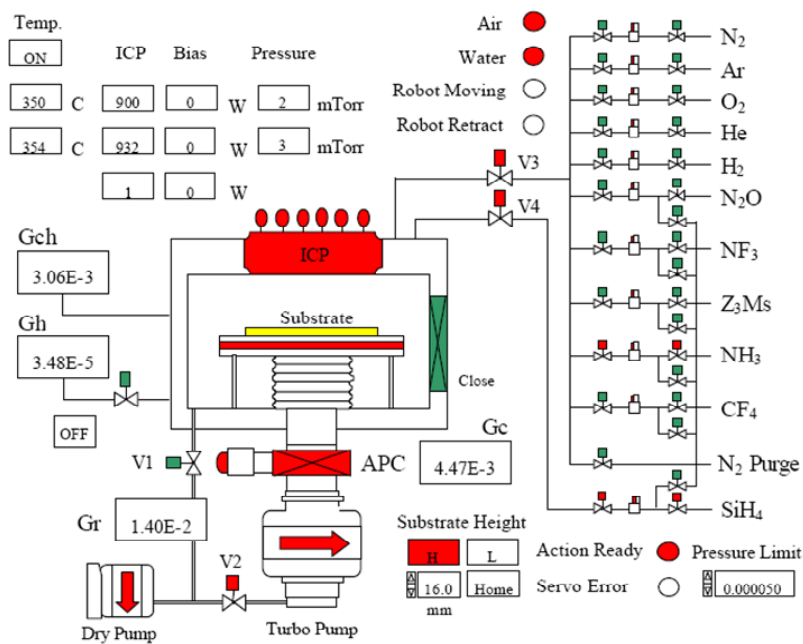


圖2-4-1 高密度電漿化學氣相沉積系統結構示意圖

目前利用電漿在化學氣相沉積半導體製程中的應用，如以成長氮化矽為用途，主要分為三種系統分別為低壓化學氣相沉積系統(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD)或是電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)，還有高密度電漿化學氣相沉積系統(High-Density Plasma Chemical Vapor Deposition, HDPCVD)的方式來沉積。

如上圖2-4-1所示，為HDPCVD的系統架構，首先介紹HDPCVD與其他系統產生電漿的差異之處，一般的電容式電漿系統，電場是利用兩極板導致離子加速，但受限於空間距離限制，如果為增加解離程度而增加其輸入功率，會導致加強離子向兩極加速轟擊，如此方式下，電漿能量有大量是損耗在電極吸收上，而且對於離子轟擊對晶片之傷害與電漿能量的取捨是不能分開控制的，因此製程必須受到功率的限制。而HDPCVD以電感式耦合方式產生電漿，利用平面式或立體式射頻電流線圈施加於上電極，獨立控制電漿解離程度與轟擊能量，由式(2.2)可知，首先射頻電流感應產生時變磁場，

$$\nabla \times H = J + \epsilon_0 (\partial E / \partial t) \quad (2.2)$$

E: 電場強度(Volts/m)

H: 磁場強度(Amperes/m)

J: 電流密度(Amperes/m²)

再由下式(2.3)中得知

$$\nabla \times E = - \mu_0 (\partial H / \partial t) \quad (2.3)$$

磁場可以透過介質產生次感應電流，造成一反方向之電場。

，由電磁理論得知其電場加速方向平行於晶片表面之切線方向，因此增強電漿解離功率，不會增加對晶片產生的傷害，而且離子循著電場方向加速對於撞擊系統槽內壁或晶片表面造成的能量損耗降低許多，加上離子能不斷地在反應腔內部進行同心圓軌跡而增加相互碰撞的機率，因此離子化程度的效率提高許多，離子轟擊的能量會由另一個基板電極的射頻功率控制，獨立地控制離子流通量和離子轟擊的反應能量與較高的離子化程度為HDPCVD最大的優點。

接著將分述我們實驗的樣品選用HDPCVD而非其他化學氣相沈積系統的原因：

首先，對於成長矽(鍺)奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽薄膜的樣品，在奈米孔洞二氧化矽薄膜的模板內嵌入矽奈米微晶牽涉到多種反應，主要是利用電漿對將二氧化矽奈米孔洞內一些有機模板後處理，將之移除並使矽奈米微晶附著於內，因此，利用HDPCVD擁有低反應氣體壓力與高電漿解離密度，可良好控制大量的離子流進入反應，降低離子對於反應表面的傷害，反觀PECVD系統離子化程度不佳，且控制離子反應也因為大量與中性原子碰撞而削弱許多，因此PECVD系統製作的樣品有比較低的矽奈米微晶密度造成比較微弱的訊號強度，此外HDPCVD更有低製程溫度等優點，以上為我們選擇HDPCVD系統的原因。



對於選擇高密度電漿化學沈積系統沈積矽奈米微晶於氮化矽薄膜的原因如下[67][68]：

第一，以LPCVD法所沉積的薄膜，有非常高的拉伸應力，因此其薄膜的厚度不宜超過一定的範圍(2000~3000Å)，以避免導致裂痕，但沉積厚度較薄的薄膜無法抵擋外來的水氣，效率不高且難以達到做為保護層的功用，而且通常LPCVD成長所需的溫度在700~800°C左右，如果考慮到搭配III - V族材料的熱穩定性問題，是無法避免的高溫障礙，另外LPCVD法成長的薄膜中其氫含量(2~3%)較低，為LPCVD的優點，因為如果元件於高電場情況下工作，高能量電子的注入，可能打斷一些較弱的鍵結，如釋出已鍵結的氫，氫原子的逃逸會形成陷阱而嚴重影響元件性能[69]。

第二，以PECVD法所沉積的薄膜，相對於LPCVD有應力高的缺點，PECVD可藉由控制離子對沉積薄膜的轟擊，而降低氮化矽薄膜的拉伸應力，而且一般成長的SiN_x是由SiH₄+NH₃或SiH₄+N₂當反應氣體製得。但因為N₂的鍵結力較強，以PECVD系統的電極結構而言不易打斷，所以通常

使用 NH_3 ，而不使用 N_2 當反應氣體，但如此將會造成薄膜內的氫含量上升，因為 NH_3 會提供薄膜中部分氫的來源，更甚，PECVD法沈積的溫度相對LPCVD低，無法完全打斷由 SiH_4 與 NH_3 所形成的Si-H 鍵結與N-H 鍵結，因此沉積出的 SiN_x 組成並非固定，而是含有不同比率的Si、N 和H，因此PECVD法所沉積的氮化矽薄膜有著非常高的氫含量(20~30%)的缺點，氫鍵能夠鈍化一些造成發光效率降低的空懸鍵，可以提昇出光效率，但是因為當元件面對高溫後段製程或高外加電場強度時，造成斷裂的Si-H 鍵和N-H 鍵使得氫逸出而形成電子陷阱而影響元件的穩定性[34]。但對於成長矽奈米微晶於氮化矽薄膜的製程中，氫扮演著極為重要的角色，除了鈍化造成出光效率的提昇之外，它還有幫助量子點結晶的輔助功效，因此對於形成電子陷阱的影響，能以後段熱退火幫助氫散逸以及量子點結晶或晶界改善，可幫長發光訊號是源自於量子侷限效應且降低其他額外的訊號來源[70]。

第三，以高密度電漿化學氣相沉積系統(HDP-CVD)來沉積薄膜，由於其優異的電漿離子化路徑方式與離子化程度，導致離子密度較高、離子能量較大，加上良好的離子對沉積薄膜的轟擊控制，因此可用 SiH_4 和 N_2 當反應氣體以降低薄膜內的氫含量，而離子轟擊亦使得薄膜的應力降低，如搭配III - V族材料元件使用，完整的電漿解離使製程溫度更可以比PECVD系統還低，更能適應III - V族材料的熱穩定性問題。此外，HDPCVD系統能在相對其他系統極低壓下(約幾mTorr)產生高密度電漿的電漿源，在低壓狀態下，離子的平均自由路徑較長，使得離子的散射碰撞下降，對於離子的方向性與能量的控制有良好的改善，獨立地控制離子流通量和離子能量，為其他非高密度化學氣相沉積系統所能做到的，所以高密度電漿系統能利用分開控制沉積與侵蝕的某些參數而達到極佳的間隙填充能力，因此HDPCVD系統可得到較PECVD系統性質更為佳的薄膜。

2-4-2 HDPCVD參數

在此先介紹一些關於化學氣相沉積的反應動力學[71]，其反應速率受限於一連串的反应，包括在接近薄膜表面空氣邊界層內的源材料擴散速率，源材料於薄膜表面的吸附率，薄膜表面的成核反應速率，如圖2-4-2所示，邊界層是位於氣體的自由流動區和薄膜或反應室壁間的過渡區，因為磨擦與黏滯力關係使得薄膜上流動速率是零，流體的黏滯力越接近薄膜越低而帶不動氣流，所以必須擴散以達反應區，其擴散速率可能和反應室內的氣體密度，流動速度，以及氣體的黏滯係數有關，擴散速率反比於壓力，而源材料於薄膜表面的吸附率主要是取決於溫度，因為高溫使得源材料有足夠能量與其他原子或自由基形成其他氣體而脫離，所以會導致源材料吸附率不佳，而薄膜表面成核反應速率和溫度成指數正比關係，對溫度非常敏感。因為化學氣相沉積牽涉到一連串反應，可利用溫度與沉積速率對照圖將化學氣相沉積分成三種控制區間，如圖2-4-3所示當溫度在非常高溫時，沉積區間為氣相成核區，由於源材料會在半空中反應氣相成核而快速下降，並產生大量的粒子而污染晶圓與反應器，因此必須避免此區反應發生。而在表面反應控制區間時，因為溫度不夠高，所以空氣邊界層內的源材料擴散速率和薄膜表面的吸附率會大於薄膜表面的成核反應速率，所以源材料會待在表面等待反應，如此反應速率主要由薄膜表面的成核反應速率控制，因此對溫度非常敏感，這種反應控制區間適用於反應室內如果容納許多晶片，因為氣體流動擴散難以控制可能會導致沉積薄膜厚度不均勻，因此以溫度控制反應相對較為準確，同時反應在低壓進行以降低擴散限制因素造成的影響。在質量傳輸控制區間時，薄膜表面的成核反應速率夠快，因此反應速率取決於空氣邊界層內的源材料擴散速率和薄膜表面的吸附率，此區對於溫度較不敏感，由氣體流量來控制，這種反應控制區間為氣相反應最適合採用的，因為控制氣體流量比溫度彈性多了，控制流量比也是量子點成長實驗所不可或缺的步驟，也因為電漿的幫助使得源材料容易在激發態而有較高的能量讓薄膜表面的成核反應速率更快，因此可以在更低基板溫度下在質量傳輸區間工作。

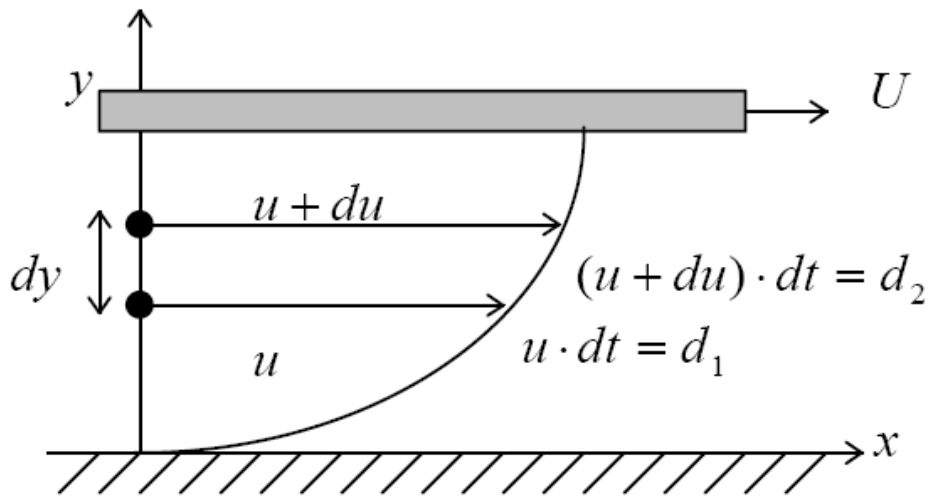


圖2-4-2 黏滯力關於邊界層在反應室壁間的過渡區

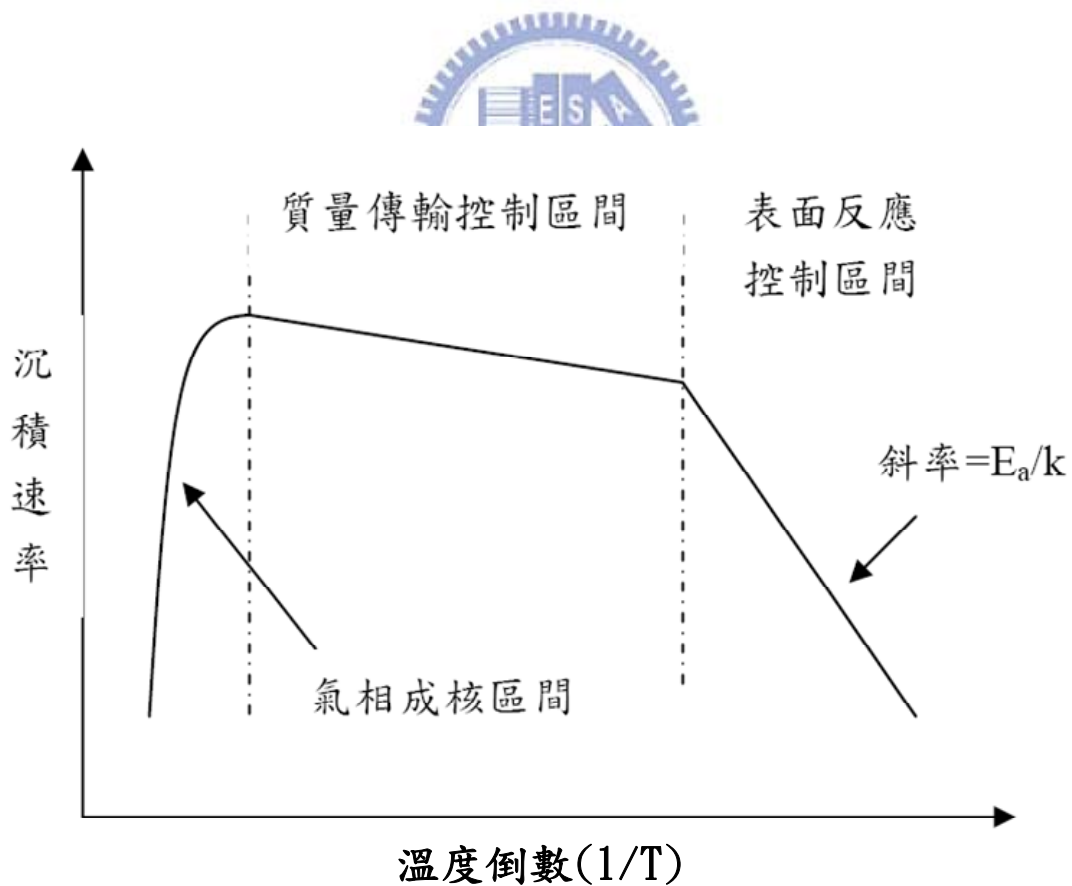


圖2-4-3 氣相沈積反應速率對溫度典型關係圖

以下整理前人利用HDPCVD成長氮化矽薄膜實驗的參數[72]：

1. 感應式耦合電漿功率(ICP POWER)：功率上升使得電子來回碰撞分

子，使得電漿解離率上升，薄膜沉積速率隨功率上升而上升。此外Si-H鍵結強度($\leq 3.1\text{eV}$)、N-H($\leq 3.5\text{eV}$)、Si-N(4.9eV)、N-N(9.8eV)。因此在小功率時SiH₄的解離率會比氮氣大許多，但隨著功率上升，氮氣的解離率上升許多，也因為N原子的電子親和力較Si好，加上功率的增加N-H stretching 鍵的相對吸收度亦有稍微的減弱，所以較高的功率會成長含氫量較低的氮化矽薄膜。

2. 基板直流偏壓功率(Bias POWER)：功率上升使得電漿離子轟擊能量上升，蝕刻效果上升，沉積效果下降，因此薄膜沉積速率隨功率上升而下降。但電漿離子轟擊會使薄膜更為緻密，一般會造成薄膜折射率上升以及RMS粗糙度下降，而且會打斷較弱鍵結成長含氫量較低的氮化矽薄膜。

3. 基板溫度(Substrate temperature)：以基板100°C以上討論，因為溫度較低，以致於氮化矽的源材料來不及形成化學反應，就在邊界堆積擴散吸附新的源材料，此時沉積速率主要由溫度控制，隨著基板溫度上升成正比，溫度達150°C時，因為高溫使得源材料有足夠能量與其他原子或自由基形成其他氣體而脫離，因此源材料的吸附率越來越低，在150°C以上沉積速率反比於基板溫度，不過隨溫度上升薄膜均勻性較佳且含氫量較低。

4. 沉積壓力(Chamber pressure)：當沉積壓力上升時，電漿密度會上升，因此沉積速率上升，但在壓力大於15mtorr時，電漿內的離子或自由基在還沒擴散吸附到薄膜表面時就已經先和電子先結合，因此降低了沉積速率。而壓力太大也會造成電漿集中於電極附近，使得電漿分佈不均，會造成薄膜RMS粗糙度上升。

5. 氮氣(矽甲烷)流量：當考慮流量因素時，必需將流量影響沉積壓力的因素以及該氣體的電漿解離程度考慮進去，當矽甲烷流量過低(氮流量較高)，氮氣流量上升會因為壓力上升使得沉積速率下降，當矽甲烷固定流量而較氮氣高時，氮氣流量上升沉積速率並沒有太大變化，主要是因為矽甲烷分子在電漿中容易經由分解碰撞而形成化學活性強的SiH₂ 自由基，因此由矽甲烷決定沉積速率。

參考文獻

- [1] 洪昭南，電漿反應器，化工技術，1995.
- [2] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, New York, J. Wiley & Sons, 1994, Chapter 6
- [3] E. Bauer, *Z. Kristallographie*, 110, 1958, P. 372
- [4] F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, *Proc. R. Soc. London*, Ser. A198, 1949, P. 205
- [5] M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, 119, 1926, P. 277
- [6] J. N. Stranski and L. Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien*. 146, 1938 P. 797
- [7] Richard J. Wagner.: “Experimental Study and Simulation of Strained Semiconductor Growth by Molecular Beam Epitaxy” , *Department of Chemical Engineering University of Michigan, Ann Arbor*, 33A, November, 2000.
- [8] 李世鴻，“積體電路製程技術”，五南圖書出版有
- [9] L. Eckertova, and T. Ruzicka, “Diagnostics and Applications of Thin Films” Ch.1 & 2, Institute of Physics Publishing, (1993).
- [10] 莊達人 著，“VLSI製造技術”，高立圖書出版社，第146頁~第234頁，(2000).
- [11] A. Irrera, D. Pacifici, M. Miritello, G. Franzò, and F. Priolo, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, and P. G. Fallica, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1866 (2002).
- [12] G.-R. Lin, C. J. Lin, H. C. Kuo, H. S. Lin, and C. C. Kao, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 143102 (2007).
- [13] G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **76**,

- 2961 (1996).
- [14] M. H. Nayfeh, N. Rigakis, and Z. Yamani, *Phys. Rev. B* **56**, 2079 (1997).
- [15] M. L. Brongersma and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2577 (1998).
- [16] M. L. Brongersma, P. G. Kik, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 351 (2000).
- [17] M. V. Wolkin, J. Jorne, and P. M. Fauchet, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- [18] Y. Kanemitsu and S. Okamoto, *Phys. Rev. B* **55**, 7375 (1997).
- [19] A. T. Cho, J. M. Shieh, J. Shieh, Y. F. Lai, B. T. Dai, F. M. Pan, H. C. Ku, Y. C. Lin, K. J. Chao, and P. H. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, G143 (2005).
- [20] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **10**, 1380 (1998).
- [21] Chia-min Yang, An-thung Cho, Fu-ming Pan, Tzeng-guang Tsai, and Kuei-jung Chao, *Adv. Mater.* **13**, 1099 (2001).
- [22] Jia-Min Shieh, An-Thung Cho, Yi-Fan Lai, Bau-Tong Dai, Fu-Ming Pan, and Kuei-Jung Chao, *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**, G319 (2004).
- [23] Y. J. Lee, and S. W. Kang, *Electrochemical and Solid-State Letters* **6** (5), C70 (2003).
- [24] ö. Dag, G. A. Ozin, H. Yang, C. Reber, and G. Bussie're, *Adv. Mater.* **11**, 474 (1999).
- [25] Jia-Hung Wu, Jia-Min Shieh, Bau-Tong Dai, and YewChung Sermon Wu, *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**, G128 (2004).
- [26] M. Molinari, H. Rinnert and M. Vergnat, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123532 (2007).

- [27] Zingway Pei, H.L. Hwang, *Applied Surface Science* **212**, 760 (2003).
- [28] H. L. Hao, L. K. Wu, W. Z. Shen, and H. F. W. Dekkers, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201922 (2007).
- [29] Tapati Jana, Sumita Mukhopadhyay, Swati Ray, “Low Temperature Silicon Oxide and Silicon Nitride for Surface Passivation of Silicon Solar Cells” , *Solor Energy Materials & Solar Cell*, 197-211 (2002).
- [30] Franz G, Irrera A, Moreira E C, Miritello M, Iacona F, Sanfilippo D, Di Stefano G, Fallica P G and Priolo F, *Appl. Phys. A* **74**, 1 (2002).
- [31] N. M. Park, T. S. Kim and S. J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2575 (2001).
- [32] Lap Van Dao, Xiaoming Wen, My Tra Thi Do, and Peter Hannaford, Eun-Chel Cho, Young H. Cho, and Yidan Huang, *J. Appl. Phys.* **97**, 013501 (2005).
- [33] Emi Koyanagi, Takashi Uchino, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 041910 (2007).
- [34] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, L. Cao, and Z. X. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3474 (2003).
- [35] Y. Q. Wang, W. D. Chen, X. B. Liao, and Z. X. Cao, *Nanotechnology* **14**, 1235 (2003).
- [36] C. Liu, C. Li, A. Ji, L. Ma, Y. Wang, and Z. Cao, *Nanotechnology* **16**, 940 (2005).
- [37] C. Liu, C. Li, A. Ji, L. Ma, Y. Wang, and Z. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 223111 (2005).
- [38] L. B. Ma, R. Song, Y. M. Miao, C. R. Li, Y. Q. Wang, and Z. X. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 093102 (1998).
- [39] Nae-Man Park, Chel-Jong Choi, Tae-Yeon Seong, and Seong-Ju

- Park, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001).
- [40] J. B. Khurgin, E. W. Forsythe, G. S. Tompa and B. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1241 (1996).
- [41] Tae-Youb Kim, Nae-Man Park, Kyung-Hyun Kim, and Gun Yong Sung, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5355 (2004).
- [42] Baek-Hyun Kim, Chang-Hee Cho, Tae-Wook Kim, Nae-Man Park, Gun Yong Sung, and Seong-Ju Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091908 (2005).
- [43] Chang-Hee Cho, Baek-Hyun Kim, Tae-Wook Kim, and Seong-Ju Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 143107 (2005).
- [44] Tae-Wook Kim, Chang-Hee Cho, Baek-Hyun Kim, and Seong-Ju Park, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123102 (2004).
- [45] Minghua Wang, Dongsheng Li, Zhizhong Yuan, Deren Yang, and Duanlin Que, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131903 (2007).
- [46] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi, and M. Cazzanelli, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595 (2003).
- [47] J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **54**, 4490 (1983).
- [48] M. C. Mei, Z. Lide, X. Cunyi and W. Tao, *J. Appl. Phys.* **73** 5185 (1993).
- [49] L. Yuzhen, Z. Yuqin, S. Wanquan, Z. Lingli, S. Baoyin and Y. Tianchun, *Materials Letters* **58** 2397 (2004).
- [50] W. S. Liao, C. H. Lin, and S. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **65** 2229 (1994).
- [51] J. Robertson and M. J. Powell, *Appl. Phys. Lett.* **44** 415 (1984).
- [52] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097401 (2002).
- [53] Y. N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 17379 (1995).

- [54] C. Ye, Z. Ning, M. Shen, H. Wang, and Z. Gan, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 336 (1997).
- [55] W. S. Liao, and S. C. Lee, *J. Appl. Phys.* **80**, 1171 (1996).
- [56] F. L. Martynez, I. Martil, G. Gonzalez-Dyaz, B. Selle, and I. Sieber, *J. Non-Cryst. Solids* **227**, 523 (1998).
- [57] Kärcher R, Ley L and Johnson R L, *Phys. Rev. B* **30**, 1896 (1984).
- [58] Katsuhiko Nomoto, Yuichi Urano, Jean Luc Guizot, Gautam Ganguly and Akihisa Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys. Part2* **29**, L1372 (1990).
- [59] Katiyar, M. & Abelson, J. R., *Mater. Sci. Eng. A* **304**, 349 (2001).
- [60] Layadi, N., Roca i Cabarrocas, P., Drevillon, B. & Solomon, I., *Phys. Rev. B* **52**, 5136 (1995).
- [61] X. N. Liu, X. W. Wu, X. M. Bao, and Y. L. He, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 220 (2001).
- [62] M. Otobe, J. Kawahara, and S. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35**, 1325 (1996).
- [63] Chao-Chia Cheng(鄭劭家), Jiann Shieh(謝健), and S. Y. Chang(張世育), “鑲嵌於氮化矽薄膜之矽量子點的光譜特性” SNTD.
- [64] Orfert M., Richter K., *Surface and Coatings Technology* 116-119, 622, (1999).
- [65] 林家弘, “以常壓式化學氣相沉積法成長氮化矽薄膜之特性研究”
- [66] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, and S. C. Rand, *J. Appl. Phys.* **77**, 6534 (1995).
- [67] Yota J., Janani M., Camilletti L. E., Kar-Roy A., Liu Q.

- Z., Nguyen C., Woo M. D., *IEEE* **46**, 76 (2000).
- [68] Y. C. Chou, R. Lai, G. P. Li, P. Nam, R. Grumbacher, M. Barsky, H. K. Kim, Y. Ra, A. Oki and D. Streit,
“Innovative Nitride Passivation of $0.1\mu\text{m}$
InGaAs/InAlAs/InP HEMTs Using High-Density Inductively
Coupled Plasma CVD(HD-ICP-CVD) ” , *IEEE* (2002).
- [69] Chirs G. Van de Walle and W. B. Jackson , *Appl. Phys. Lett.*
69, 2441 (1996).
- [70] S. Sriraman, S. Agarwal, E. S. Aydil, and D. Maroudas,
Nature (London) **418**, 62 (2002).
- [71] Richard S. Muller, Theodore I. Kamins, Mansun Chan, 譯者：
羅正忠，龔正，“半導體元件物理與其在積體電路上的應用”
- [72] 簡鈺人，“以高密度電漿化學氣相沉積系統成長與蝕刻氮化矽
薄膜”



第三章 光子晶體與製程相關分析方法

3-1 光子晶體

3-1-1 光子晶體簡介

早在二十世紀初，半導體產業快速興起，已發展為全球最大的產業。在發展的同時，其半導體物理相關的理論已經相當成熟。而物理學家瞭解到晶體中的電子，由於受到晶格中的週期性位勢分佈，部份波段會因破壞性干涉而形成能隙(Energy gap)，導致電子的色散關係(Dispersion relation)呈帶狀分佈，產生所謂的電子能帶結構。相對的，光子晶體之概念在1987年首先由美國麻省理工學院教授 Yablonovitch 以及 John 分別提出，光子晶體為在空間中，讓材料折射率(介電常數)產生週期性變化的結構，在電磁波中製造接近其波長尺度(100nm~1 μ m)之週期性排列的介質，類比於電子的物質波與原子晶格的大小，簡單來說就是讓電磁波看到週期性變化的折射率，電磁波在此巨觀排列的結構中有如電子在晶體中，由排列週期、空間結構、和介質的介電常數等來控制，類似原子在固態晶體中的排列，所以電子於固態晶體中有能帶結構，相對之下，在光子晶體中就產生光子的能帶結構，電磁波經過散射後，在晶體中的電子若正好填滿能帶中能量較低的價帶，使得電子難以越過能隙到達能量較高的導帶，則電荷將無法在此半導體中傳輸。光子晶體也是利用類似的想法來解釋，某波段的電磁波強度會因破壞性干涉而在頻譜上形成光子能隙，將可使得某一波段內的光線在所有方向上都無法穿過此光子晶體，如果週期性的排列中有一些瑕疵，會產生一些可穿透的頻道，可應用於許多光電元件，光子晶體通常是由兩種或兩種以上不同介電值的材料，在空間上做週期性變化而形成的結構。依照它在空間週期分佈的維度，可分為一維光子晶體、二維光子晶體及三維光子晶體，判斷的原則是看這個結構在幾個方向具有週期性排列而定，如圖3-1-1-1所示[1]。

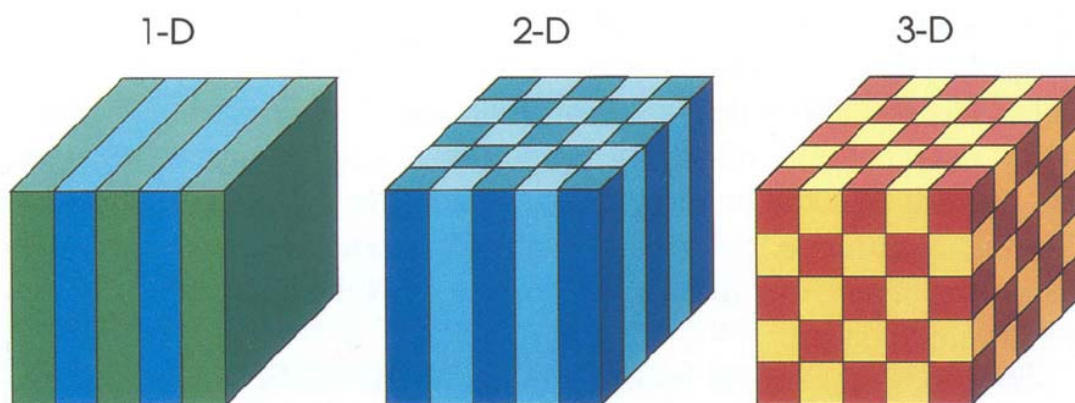


圖3-1-1-1 一維，二維，三維光子晶體結構示意圖

光子晶體的應用非常廣泛，在一維的結構即在一個維度上有週期性變化的層狀介電結構，例如垂直共振腔面射型雷射中的布拉格反射鏡(DBR)，分布回授雷射(DFB Laser)。如圖3-1-1-2所示[2]，布拉格反射鏡是由一對不同折射率且厚度分別為四分之一波長的介電物質所堆疊起來的，從圖3-1-1-3中我們亦可觀察到，410nm 到450nm 波段的光在布拉格反射鏡中的反射率接近於一，利用光無法於其中傳播的特性，這個波段區間也就是所謂的光能隙。此外還有光學實驗中做為波段選擇器、濾波器或反射鏡等等。

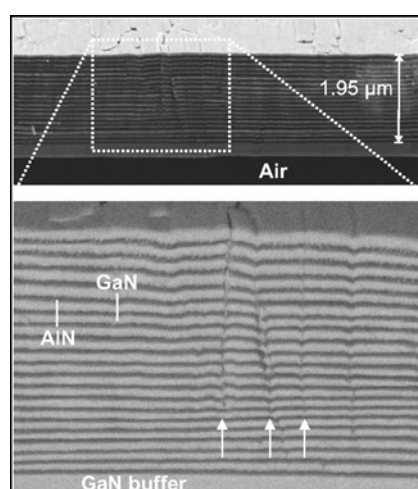


圖3-1-1-2 文獻中的布拉格反射鏡側面圖

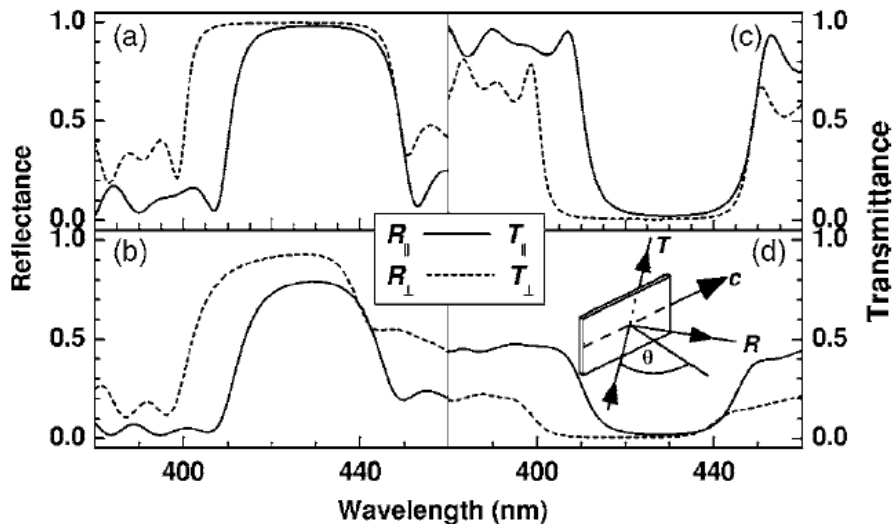


圖3-1-1-3 文獻中布拉格反射鏡的反射率

二維光子晶體方面更是多元化地發展，在應用方面通常可見於波導、光子晶體光纖、以及光子晶體共振腔。首先是光波導介紹，一般傳統的光學波導是製造一具較高折射率的區域，利用其與較低折射率介質間形成的全反射，而將光侷限在高折射率介質中，因此光的能量傳遞、色散效應、可彎曲程度等容易受到限制。利用光子晶體中製造一通道，因為光能隙的關係，則光波將被強迫在此通道中前進，如圖3-1-1-4所示[3]，有別於傳統之光學波導需受限於在高折射率的介質中傳播，這種波導可以讓光波在折射率低的环境下傳播，重點是應用於積體光學可以讓光波在極短距離內做大角度轉彎而僅有非常少的能量損失，因此可大幅縮小元件的體積或面積。

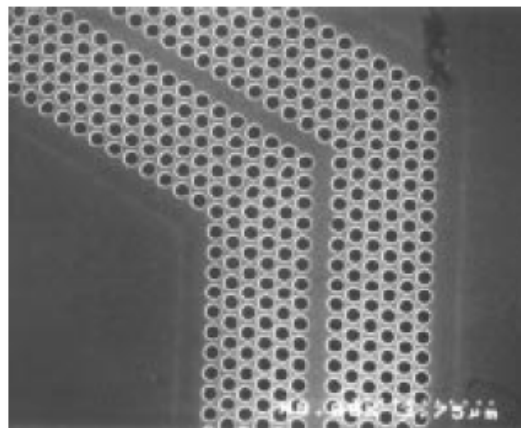


圖3-1-1-4 文獻中光子晶體光波導SEM圖

二維光子晶體亦可應用在光子晶體光纖上，如圖3-1-1-5[4]，在光子晶體光纖中，具有二維週期性排列的介質結構會形成光子能隙，光在此通道中傳播遇到光子能隙時無法穿越而被反射回來，其原理如同電子之於原子晶格的布拉格反射，在此能隙的光波波長無法在其中進行傳播，因此光子的傳播被受限於此通道中，因此無色散效應的問題。圖為週期性空氣洞於二氧化矽細絲形成的光子晶體光纖。



圖3-1-1-5 文獻中光子晶體光纖SEM剖面圖

二維光子晶體亦可應用在光子晶體共振腔上，最理想狀態是形成一個微腔半導體雷射的共振腔，如圖所示[5]，利用乾式蝕刻在三五族半導體上產生空氣洞，並製造缺陷以侷限光，且在元件下方製作一個空氣腔，這樣一來從主動層被激發出來的光在垂直方向是被上下空氣所形成的全反射給限制住，在平面方向則是被光子晶體的能隙給限制住，光子將被侷限在缺陷中，達到高出光能量的增益。

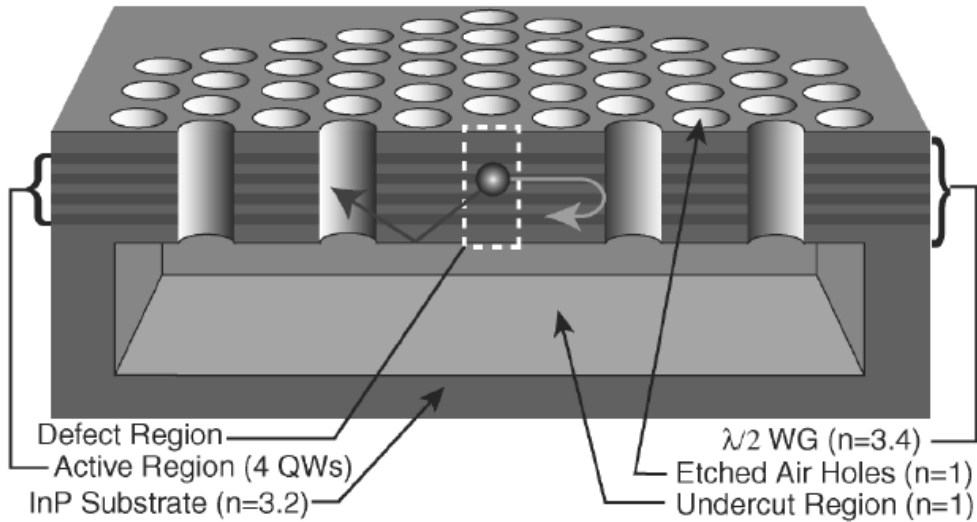


圖 3-1-1-6 文獻中微腔半導體雷射的共振腔示意圖

三維光子晶體在空間中三個維度皆有著各自的週期變化，但由於受限於製程的技術，大多只有自組性奈米小球製程，所以大部分的研究仍著重於二維光子晶體的應用。



3-1-2 光子晶體理論基礎（波動方程式）

光子類似於電子，除週期性位能之外，電磁波所遵守的波動方程式與薛丁格方程式是十分類似的，電子物質波與原子晶格的大小關係導致的色散關係呈帶狀分佈，電磁波與光子晶體關係類同如此，電子波在原子晶體內的運動遵守薛丁格(Schrödinger)方程式(3.1)：

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m^*} \nabla^2 \Psi(r) + V(r) = E\Psi(r) \quad (3.1)$$

m^* ：電子的有效質量，

$\Psi(r)$ ：電子波函數，

而光波在光子晶體中的運動則是由馬克斯威爾(Maxwell)方程式所描述。以下將闡述其相似性在考慮沒有自由電荷 ρ 與自由電流 J 的情況下，馬克斯威爾方程式(3.2~3.5)可表示成如下

$$\nabla \times E(r,t) = -\mu_0 \mu(r) \frac{\partial}{\partial t} H(r,t) \quad (3.2)$$

$$\nabla \times H(r,t) = -\varepsilon_0 \varepsilon(r) \frac{\partial}{\partial t} E(r,t) \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot D = 0 \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (3.5)$$

r 為空間位置向量， t 為時間， μ_0 表真空的導磁係數(Permeability)， ε_0 表真空的介電常數(Relative dielectric constant)，而 E 與 H 表電場強度與磁場強度， D 與 B 為電通與磁通密度， $\mu(r)$ 與 $\varepsilon(r)$ 則是空間位置的函數。

我們將馬克斯威爾方程式兩個旋量方程式分別帶入兩個散度方程式的結果，因為方程式為相關並非互相獨立的，因此可得兩方程式。接下來，選擇磁場或電場單獨於一方程式，以消去另一個變數，由此得到二階的向量方程式，避免同時要處理磁場跟電場。因為基於數學運算的方便，通常選擇磁場作為獨立變數，由電場推算開始較為複雜，主要是由於其特徵方程式線性運算子並非符合赫米特運算(Hermitian)，所以由磁場計算推到電場較為方便快捷。

為簡化問題，我們要針對某一頻率 ω 做計算，將磁場強度或電場強度轉成時諧方程式(3.6)(3.7)，使問題由時域(time domain)轉至頻域(frequency domain)，亦即將電場與磁場寫成

$$E(r,t) = E(r)e^{-j\omega t} \quad (3.6)$$

$$H(r,t) = H(r)e^{-j\omega t} \quad (3.7)$$

將上式代入馬克斯威爾方程式，消去時間參數，得到時諧頻域的馬克斯威爾方程式(3.8)(3.9)：

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\varepsilon(r)} \nabla \times H(r) \right] = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 H(r) \quad (3.8)$$

$$E(r) = \left[\frac{-jc}{\omega \varepsilon(r)} \right] \nabla \times H(r) \quad (3.9)$$

上式可以看出是一種特徵值(Eigenvalue)問題，意即磁場強度向量

$H(r)$ 的解對應於線性運算子 Θ 的特徵向量，其線性運算子 Θ 的定義為： $\Theta = \nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times \right]$ ，所以特徵方程式可寫成式(3.10)

$$\Theta H(r) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 H(r) \quad (3.10)$$

其中 $\left(\frac{\omega}{c} \right)^2$ 就是特徵向量所對應的特徵值。若將式中的空間函數透過

傅利葉轉換，轉換至 k -space，則可將問題進一步簡化，由於對空間平移一個晶格常數或反射以及旋轉特定角度簡併的關係，使我們只需考慮單位晶格內甚至再簡化後其相對應的特徵方程式，然後由此得到最簡易的波向量 k 與頻率 ω 之間的色散關係，值得一提的是 Θ 是 self-adjoint 運算子，因此特徵值必為實數。由每一特徵向量對應的特徵值的集合即能構出能帶（色散）關係。

由以上可知，在定態情況下除週期性位能之外，電磁波所遵守的波動方程式與薛丁格方程式是十分類似的，類似原子在固態晶體中排列，類似電子於固態晶體中的能帶結構，週期性的結構使得光子晶體會產生光子的能帶結構。計算光子晶體能帶結構的方法有三種：平面波展開法 (Plane-wave expansion method) [6]，時域有限差分法 (Finite-difference time-domain method) [7][8]，傳遞矩陣法 (Transfer-matrix method) [9]

Field	$\psi(r,t) = \psi(r)e^{i\omega t}$	$H(r,t) = H(r)e^{i\omega t}$
Eigenvalue problem	$H\psi = E\psi$	$\Theta H = (\omega/c)^2 H$
Hermitian operator	$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$	$\Theta = \nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times \right)$

Schrödinger方程式與Maxwell方程式二者之間的比較[10]

3-2 元件設計

光子晶體一般用來增加外部出光效率的方式是利用光子晶體的能隙，在均勻介電材料中製作許多規則性排列的孔洞(柱)，這些孔洞(柱)會使通過的光波在不同方向產生建設性或破壞性干涉。若事先計算與設計這些孔洞(柱)的週期性排列，將可使得某一波段內的光線在所有方向上都無法穿過此光子晶體，此波段稱為光子能隙。如果將此晶體結構稍加改變，例如擴大或填滿其中一個孔洞(柱)，如同半導體材料中加入不同摻雜以改變電子的運動特性，則光波的傳播特性將會被改變，最簡單的方式即移除特定區域的孔洞(柱)以形成光子能隙波段的共振。因為光子晶體優異控制光的能力，應用方面，在一維光子晶體中，多層膜可當作反射鏡，使得光反彈再利用，可用以取代金屬反射層；而重點在於二維光子晶體結構應用，例如設計一高Q值共振腔(microcavity)或缺陷使得光能夠侷限在內部形成共振，因為發光區被光子晶體結構包圍，如此可使得原本一些限制在晶體內，或散逸在外而沒有利用到的光聚集起來控制往一方向發出，此外缺陷可依照設計而有所變化，如H1缺陷，H2缺陷，CHIRPED缺陷，Hetero-Structure等方法，增加共振腔Q值，詳細內容在介紹描述，可在結構上利用光子晶體增加外部出光效率。

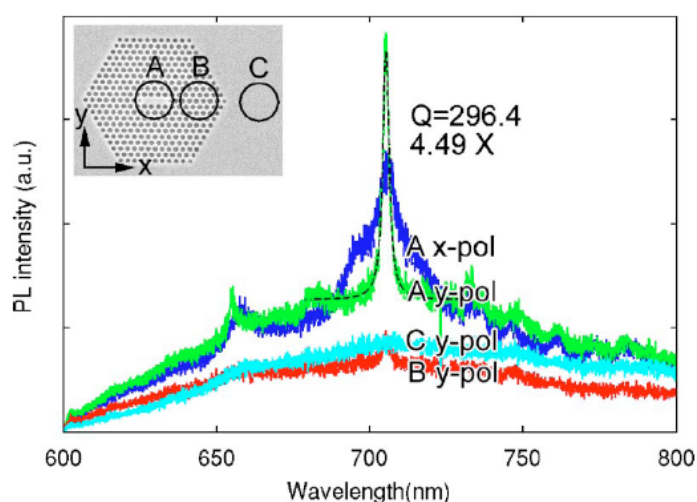


圖3-2-1 文獻中利用二維光子晶體能隙結構增加外部出光效率，有非常顯著的效果

為發展矽基發光光源，除了因為矽的間接能隙造成的低發光效率，我們將利用奈米矽晶材料的高內部量子效率克服之。對於外部出光效率，一般而言，利用光子晶體增加外部出光效率的方式有兩種：第一種方式為利用光子能隙波段，如圖3-2-1所示[11]，文獻上利用二維光子晶體結構，主要是將光侷限在共振腔內部的方式，在光子晶體中的缺陷將會在能帶圖中的能隙產生對應的能階，這個能階就是此缺陷所對應到能捕捉的特定能量的光，當光落在能隙波段即可在共振腔壁完全被反射，使得能量侷限在內部，只要角度小於臨界角光就能從共振腔內發射出去，將可大量增加出光效率，此外判斷一個共振腔好壞的參數為Q factor: $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ ， λ 為共振腔發光波常， $\Delta\lambda$ 為其半高寬，當然Q值越高代表共振腔越好。

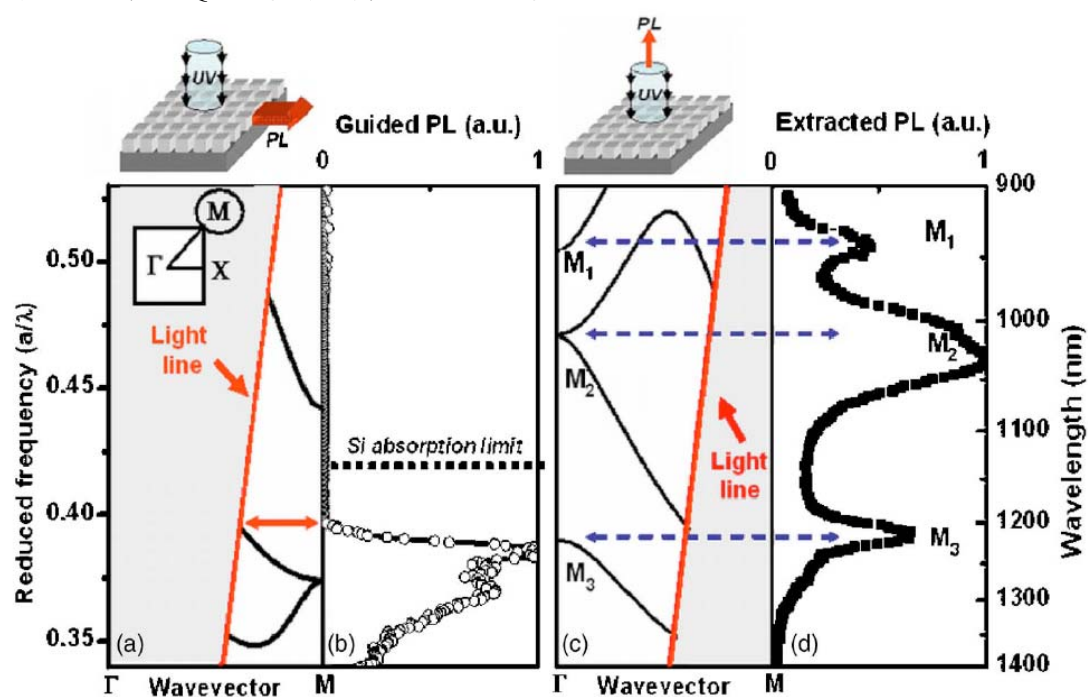


圖3-2-2 文獻中利用光子晶體繞射光，使出光特定峰值增強的示意圖與能帶圖

一般光子晶體通常在水平方向製造了週期性的結構，第一種方法為藉由選擇出光的頻率在能隙中，可侷限光往水平方向傳播，而使之共振增加出光強度，增加垂直方向出光效率；但對於垂直方向光侷限

的探討，為光子晶體增加外部出光效率第二種方式的思想核心。此一概念最早在1994年提出[12]，此種方式為利用光子晶體繞射光的能力，在2006年B. Cluzel等人即利用將週期性結構直角座標方形柱製作於矽於二氧化矽上(Silicon on insulator)，使光致光激發螢光出光強度增強到125倍，如圖3-2-2[13]，以光子晶體的能帶圖來看，能帶是由許多點所組成，而每一點表示能存在光子晶體內對應的特徵值解，對應特定的空間向量以及波向量，在能帶圖光錐(light line)以上的膜態(mode)表示此波段位置的光不會侷限在內，因為將平行平面波向量 k 帶入空氣中波向量的公式 $\omega = ck_{\parallel}$ ，可得到 $\omega > ck$ ，表示平行平面波向量 k 小於 k_{\parallel} ，如以三維 k 向量空間圖3-2-3來看[14]，為了讓波傳到空氣中，其總能量 k 必符合 $\omega n / c$ ， $n=1$ 定義為 k_0 ，為了相位傳播連續才能讓波傳到空氣中，可得 $k_0^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2$ ， $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ (λ_0 為在空氣中傳播的波長)， k_{\parallel} 為平行表面的 k 向量， k_{\perp} 為垂直表面的 k 向量，如果 $k_{\parallel} < k_0$ ，則 k_{\perp} 為一實數，對於波向量來說，能往基板外傳播，不會侷限在內部，但當 $k_{\parallel} > k_0$ 時， k_{\perp} 為虛數，因此對於波向量向垂直方向傳播會快速產生衰減，於是能量會集中在結構內，總結來說，當水平方向傳播的波向量，如果 k_{\parallel} 位於light cone 之內(能帶圖光錐以上)，則能量在垂直方向無法侷限在結構上，但相反而言， k_{\parallel} 在light cone之外(能帶圖光錐以下)，代表結構在垂直方向有相當好的侷限效應。

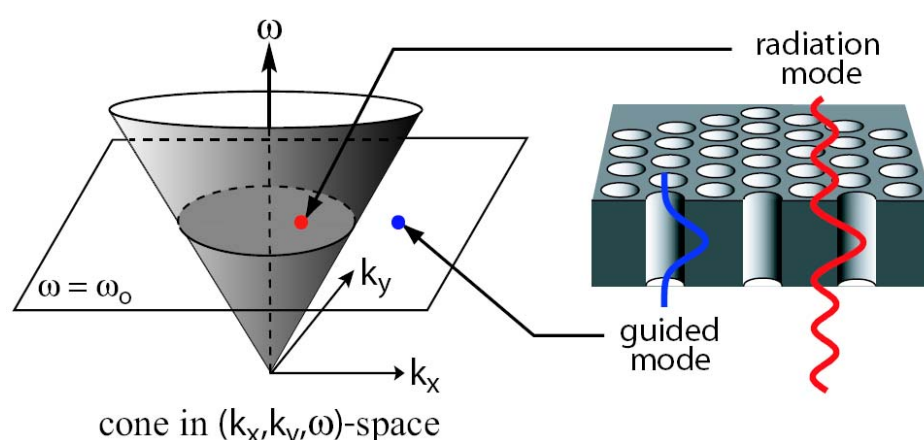


圖3-2-3 光子晶體三維波向量空間示意圖

以波向量公式 $\omega = ck/n$ 來說， n 為材料的折射係數， ω 是能帶圖的縱軸， k 是橫軸，以空氣當作介質時， $n=1$ ， $\omega = ck$ 當作不等式以驗證光會不會侷限在內，所以當出光的介質非空氣時，如果 n 較大，使得光錐的斜率較低，在光錐以上的膜態(mode)會較多，造成出光量較多，同理，相反的 n 較小，會使得在光錐以下的膜態(mode)較多，造成較多光侷限在內。

此種方式即利用在light cone以上的膜態，對於垂直方向光不會侷限，加上低群速的布拉克膜態(Bloch mode)來增加光子晶體的外部出光效率，在此先介紹布洛赫定理(Bloch Theorem)，因為它是研究在週期系統中的傳播行為不可少的重要觀念，其能量的本徵函數(energy eigenfunction)可表示為 $\Psi_k(r) = m_k(r) \exp(ik \cdot r)$ ， $m_k(r)$ 也是一個類似的空間週期函數，將上式代入薛丁格方程式，可以發現到將空間波向量 k 加減任意的倒晶格向量其解集合並不會改變，如此只要掌握布理淵區(Brillouin zone)內的特徵值解，就可以掌握波在週期結構的傳導行為，所以我們單純可以從布理淵區內的能帶圖來分析即可，文獻上發現其出光的頻譜峰值剛好對應到能帶圖上近 Γ 點低群速平帶的膜態位置，許多利用此方法增加外部出光效率的文獻，也只是利用能帶圖大略估計出光峰值位置以設計光子晶體結構[15]，利用能帶圖設計想增強出光頻譜的位置是此方法的最大好處，文獻上認為出光增強的峰值剛好對應到能帶圖上近 Γ 點低群速平帶的膜態，因為原本侷限在材料內部的光可能因為繞射而耦合到其他波向量的膜態，如果光在材料能隙以上，自然傳播不遠被吸收，而且近 Γ 點低群速平帶的膜態因為其低群速的關係，此區的膜態只要短距離內就可能耦合到附近的膜態，因此能量耦合到 Γ 點附近低群速的膜態時會較難耦合出去，因此較多的能量會分配給低群速的膜態，而且其 Γ 點空間上容易共振造成垂直波向量，直觀來說也是容易讓光正向射出的原因[15]，如果搭配奈米微晶結構，因為低群速使得光走的較慢，所以與主動層作用時間變長，相對地能與具有高內部量子效率的奈米微晶產生更顯著的作用[16]。

動機

由文獻上可以發現到出光峰值對應到能帶圖上近 Γ 點低群速平帶的膜態位置，但那只是大約地評估出光峰值位置，準確值並不夠，而且不能得知其峰值出光的相對強度，如果是近 Γ 點低群速平帶的膜態使得出光效率上升，也不應只是看能帶圖上的 ΓM 方向，因此我們研究方向為深入探討與更準確地估算出光頻譜的峰值，並且預估其出光頻譜。

我們使用的方法是以以光子晶體的能帶圖來看，能帶的每一點表示能存在光子晶體中對應的特徵值解，即光對應特定的空間向量以及波向量，在光錐(light line)以上的膜態(mode)表示此波段位置的光不會侷限在內，因此我們如果將能帶上的每個膜態以出光能階的態密度來看，將能帶圖轉換成每個膜態以一Gaussian normal distribution對縱軸波長(wavelength)來取代，將光錐以上的膜態(mode)積分起來，表示出光的態密度，而light line以下的膜態(mode)積分起來，表示侷限光的態密度。而且我們認為分析不應只是侷限於 ΓM 方向近 Γ 點低群速平帶的膜態使得出光效率上升，因此我們將模擬近 Γ 點處倒晶格空間亂數分佈的能帶圖，再以此能帶圖去積分推算其出光的態密度，而出光頻譜就是以原始塊材(未經光子晶體製程)訊號乘以出光的態密度而得。

3-3 光子晶體製程與分析方法

3-3-1 光子晶體製程

我們利用電子束微影系統(E-beam lithography)與電感耦合電漿乾式蝕刻(Inductive coupled plasma etching; ICP)在晶片上製作二維光子晶體，選用此系統主要是因為其結合了物理性離子轟擊和電漿氣體化學反應，利用其兼具物理性離子轟擊的非等向性蝕刻，以

及電漿化學性蝕刻的高選擇比此兩個優點。因為電子束微影專用的光阻PMMA分子結構不夠緻密，在做乾式蝕刻時無法有效的擋住電漿離子的轟擊，因此選擇比並不够高，所以可以先用電漿增強型化學氣相沉積(Plasma enhanced CVD；PECVD)在晶片上沉積一層阻擋層，此阻擋層的厚度可依照對比PMMA的蝕刻選擇比來決定，只要圖形在PMMA被吃光之前能轉移而穿透阻擋層，當然在PMMA吃光之前就將圖形轉移過去即可利用ACE或IPA去除，如果對後續製程無影響的話，接著此阻擋層與發光塊材如果選擇比夠高將達到我們的目的，滿足以上條件即可用來當作蝕刻阻擋層，因此每一層的厚度以及材料對蝕刻的選擇不一，都是阻擋層選用的考量因素，而旋鍍上的光阻(我們使用的光阻為PMMA-A3，PMMA-A5)可依照我們定義圖形的大小來做選擇，將光阻以180°C硬烤90秒後，便將設計好的圖樣經由電子束微影系統直接寫在光阻上面，由於電子束微影的解析度極高，所以我們可以輕鬆地製作出許多精密的圖樣，之後經由顯影液MIBK顯影，定影液IPA定影之後，便可將圖樣順利的轉移到光阻上。



3-3-2 光激發螢光發光(Photoluminescence)&微光激發螢光發光(Micro- Photoluminescence)

為評斷出光頻譜以及強度改善的情況，還有光子晶體作用下的效果，利用光激發來評斷是非常有效率的方式，光激發螢光發光光譜是一種探測材料的電子能帶構造(electric structure)的非接觸性，且非破壞性的方法。激發光源直接投射在待測物上，而激發光源被待測物給吸收且分出額外的能量給待測物(稱作光激發(photo-excitation))，提升了材料本身帶電粒子的能量，因此帶電粒子會被帶到更高的電子能態(electronic energy state)，之後帶電粒子將重返原本較低能量的電子能態，同時釋放出來的能量將被射出的光子給帶出的過程。簡單的來說，就是從光子激發而產生螢光發光(luminescence)現象。藉由發射出光或者是螢光，使多餘的能量可

以被待測物消除。在待測物被光激發的狀況下，發出的螢光稱為光激發螢光發光，而光激發螢光的強度以及光譜內容(spectral content)是一種對材料特性的直接性量測。由光譜中的特徵可以得知摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能化合物中的組成成分，或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、缺陷種類、載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息。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。

最後可利用的化學電子態和態之間允許的能量轉換(造成某些波長的光容易被吸收或放射)是由量子力學的規則所決定。藉由研習簡單分子和原子得電子結構(electron configurations)和分子軌域(molecular orbitals)可得到量子力學原理的基本認識。更複雜的分子則需要在電腦輔助化學領域的輔助來探討。

接下來在圖 3-3-2-1 中展示 PL(photoluminescence)系統架構的簡易圖示，其中所使用的激發光源為 25mW，波長 325nm 的 He-Cd 雷射。其主要波長為 325nm，無特殊極化方向的多模態雷射，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，正向聚焦到樣品上以得到最強的光激發螢光訊號，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聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，並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)或光電倍增管(PMT)(Jobin Yvon, Model 1424M)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。

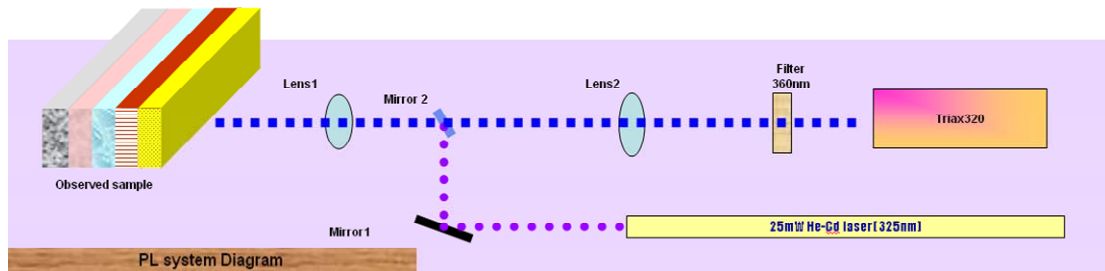


圖 3-3-2-1 光激發螢光發光(PL)架構示意圖

但如果以光子晶體來說，其製作面積往往非常小，大約只有幾微米平方以下，以 PL(photoluminescence)系統架構並無放大物鏡去對準如此小的激發範圍，而且其雷射光束直徑不夠小，因此需要 Micro-PL 的系統架構，Micro-PL 系統為可量測發光元件在 micro-size 下的發光波長、強度、極化程度等特性。其實驗裝置可由以下簡圖表示，雷射(Nd:YVO4 脈衝雷射，寬度 0.5ns，頻率 1kHz)出射，激發雷射光束 spot size 為 $3\mu\text{m}$ ，但為了避免雷射束高度集中所帶來不利的熱影響，所以需要偏軸讓 spot size 大到幾十 μm ，經過 dichroic mirror 反射進入 15 倍物鏡，聚焦至元件上。元件發出的光經原路徑打到 dichroic mirror 上，因元件發光之波長大於 400nm 因而可穿透在經由光纖收光，打到 flip mirror 時可選擇進入 CCD 或是光譜儀(Spectrograph)

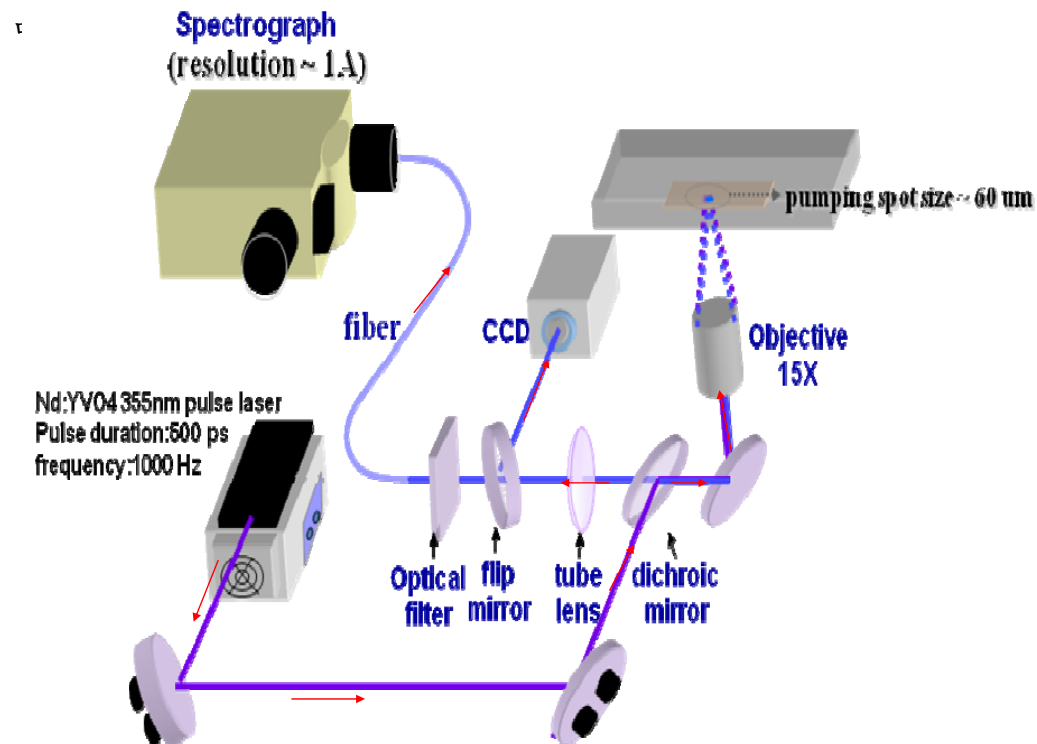


圖 3-3-2-2 微光激發螢光(Micro-PL)系統架構示意圖

在此將介紹一些常出現在化合物半導體(compound semiconductor)中基本的電子電洞復合(electron hole recombination)行為。因為待測物被激發光源激發(通常激發光源能量大於待測物的能隙(band gap))，在其中產生了電子電洞對(electron-hole pairs)，之後在藉由某種機制來復合。光子的產生即為輻射復合(radiative recombination)的結果。但光子在待測物的體內或者表面不會因為非輻射性復合(nonradiative recombination)而發射，而多餘的能量將可能以熱能(thermal energy)的形式釋放到待測物本身。而光子能量是依據復合過程(recombination process)來決定，可能的復合方式將於圖 3-3-2-3 表示。

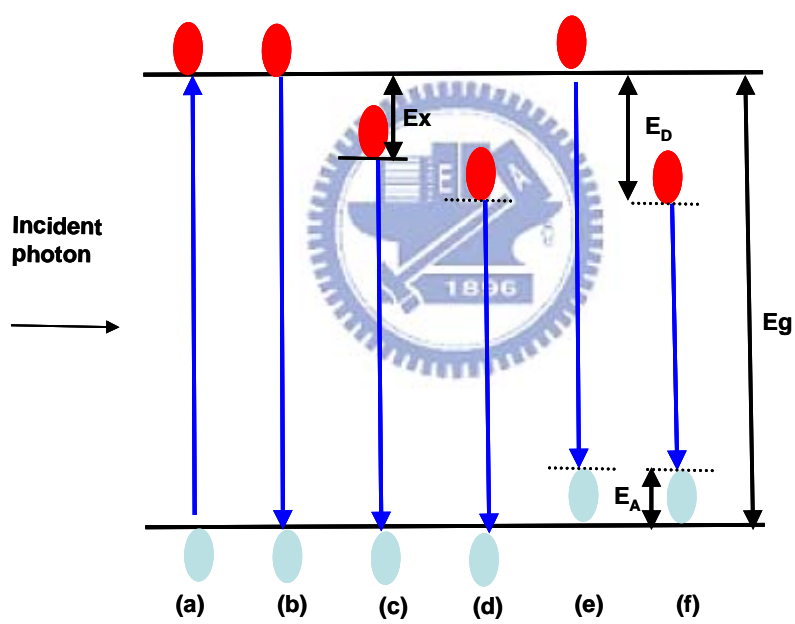


圖 3-3-2-3 輻射復合可能路徑之能帶圖

在室溫下帶對帶直接復合(band-to-band recombination)(圖 3-3-2-3(b))是主要的復合方式，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；吸收過多能量而處於高能階的激發電子與晶格振動，產生非輻射的內在鬆弛作用(internal relaxation)，或藉由釋放聲子(phonon)等過程釋放能量而蛻化至導帶的最低能量邊緣，此時脫離原本平衡環境的電子-電洞對便復合而釋放出能量，但在低溫的環境下，由於電子軌域半徑過大

而使得帶對帶直接復合較難被觀察到。然而當一光子在帶測物上激發出一電子電洞對，庫倫吸引(Coulomb attraction)力將導致激子能態(excitonic state)的產生(一種位於禁帶(forbidden gap)，且在傳導帶下方的激發態(excited state))，此時電子和電洞之間將會維持互相束縛的狀態，這種兩個基本粒子的相互作用將歸類於自由激子(free exciton)。圖3-3-2-3(c)中由於電子和電洞的束縛而產生激子，而其能量稍微小於傳導帶約 E_x (束縛能(excitonic binding energy))。一個激子可以自由的在晶體中移動，但因為它是一個束縛的電子電洞對，所以移動時電子和電洞必需同時移動，且並不產生光導或電流的現象。材料本身能帶和雜質能階之間或缺陷能階的躍遷是自由-束縛態躍遷，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，缺陷能階依照它本身型態亦可能成為離子化狀態，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。然而在中性施子(neutral donor)上搭配一個自由電洞結合其電子(如圖3-3-2-3(d)所示)形成一個帶正電激子離子(positively charged excitonic ion)，或者稱之為施子束縛激子(donor bound exciton)。其中被施子所束縛住的電子的軌道半徑很大的。同樣的在中性受子(neutral acceptor)上搭配一個自由電子結合其電洞而形成一個受子束縛激子(如圖3-3-2-3(e)所示)。只要半導體本身的純度較不純，束縛激子復合將取代自由激子復合形成主要的復合形式。另外當考慮到非直接能隙材料時(indirect bandgap materials)，雖然基於其材料本身並非輕易受到激發後而發射出光子，一旦這類材料發射出放射性能量，必定和聲子(phonon)能量扯上關係。此時發射出來的能量為 $E_g - E_x - E_p$ ，其中 E_p 為聲子能量。在真實的半導體中，其能帶中是存在著許多雜質能態的，為了方便解釋可能的復合情形，如果只考慮存在一個施子能態和一個受子能態的半導體來簡化這種複雜的情況(如圖3-3-2-3(f)所示)。在此情況下，有可能在中性施子上的電子會和中性受子上的電洞結合，形成所謂的施子受子復合(donor-acceptor

recombination)。而發射出來的放射性能量是需要被施子跟受子間的庫倫作用力作修正，因此放射性能量為 $E_g - (E_A + E_D) + q^2 / 4 \pi \epsilon r$ ，其中 E_A 和 E_D 分別為受子和價帶(valence band)的能量差及施子和傳導帶(conduction band)的能量差，且 r 是施子跟受子之間的距離，越大的 r 值會造成越少機率的輻射躍遷管道。值得注意的是，在高度摻雜(heavily doping)的條件下放射性能量有可能高於半導體能隙能量。

3-3-3 掃描電子顯微鏡(scanning electron microscope(SEM))

為檢視光子晶體尺寸以及E-BEAM在PMMA上定義的圖形或遮罩蝕刻後的圖形，我們需要系統去檢視其微結構，掃描電子顯微鏡如圖3-3-3-1中，概括的表示入射電子束在經過某一介質之後的各種行為。入射的電子將會被介質給吸收(absorbed)，發射(emitted)反射(reflected)或者是穿透(transmitted)，然後激發出光源或X-ray的產生。在入射電子與待測物(specimen)接觸後的各種行為當中，由待測物所發射出來的二次電子(secondary electrons)和穿透過待測物的電子是我們最常用來蒐集及研究的對象。透過不同的實驗環境下來達成聚焦(focused)，偏斜(deflected)，和加速(accelerated)電子束的手段，使我們能更容易的來偵測及計算電子束的能量和角度的分布情形。在此種量測的過程中將不會造成待測物及真空系統(vacuum system)的汙染，即所謂的"非破壞性量測(nondestructive measurement)"，因此有利於待測物的型態(morphology)特性量測。然而電子束具有帶電性質，使得待測物與電子束接觸後具有帶電現象，而可能導致量測的失真。

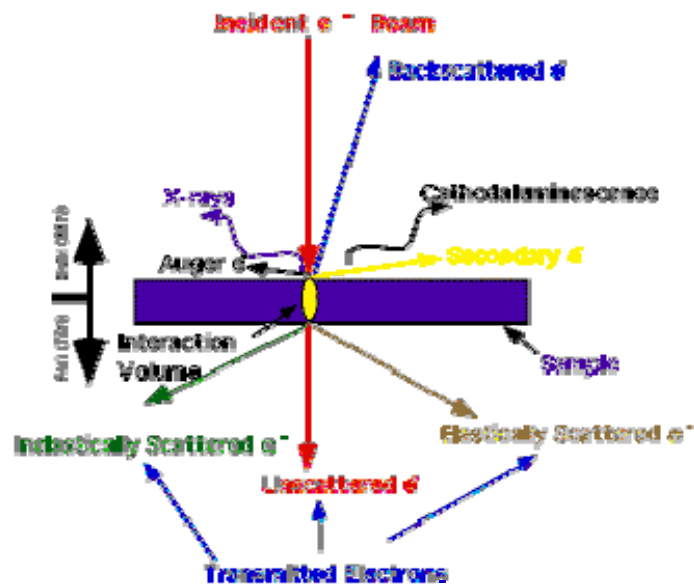


圖 3-3-3-1 電子束入射介質之後的各種行為

SEM 及 TEM 的基本架構在圖 3-3-3-2 中所示。其主要的原理是利用電磁光學系統(electromagnetic optical system)來調整電磁透鏡的焦距，然後在顯示器上產生放大的影像圖。

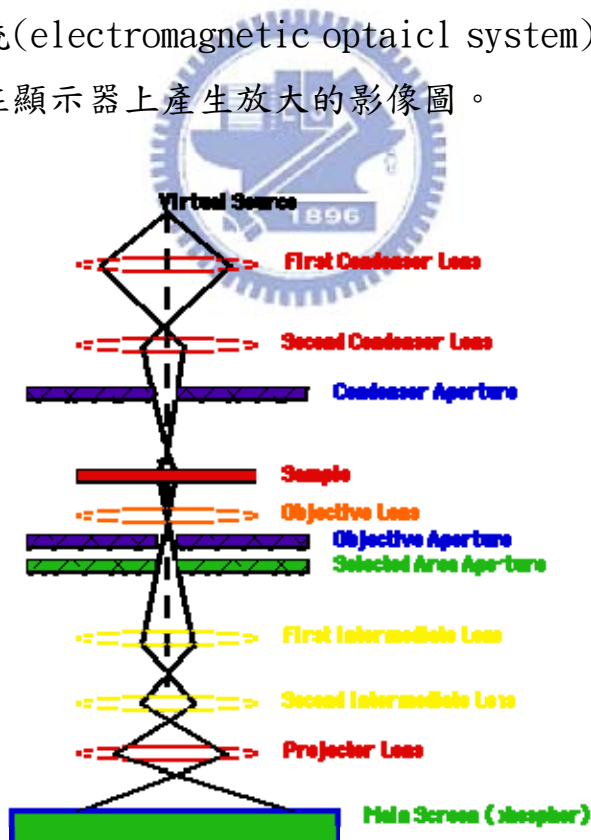


圖 3-3-3-2 電子顯微鏡系統示意圖

一片電磁透鏡(electromagnetic lens)是由 iron pole pieces 包覆著一捆銅線圈所構成的，當電流流經銅線圈後將會在 iron pole

pieces 內部產生磁場。而依此種方法產生出的磁場會因為旋轉對稱 (rotationally symmetric) 的關係產生出非等向性 (inhomogeneous) 的效果，在 iron pole 所圍繞的空隙中心點的磁場很微弱，但越接近 iron pole 本身則磁場越強烈，當電子束穿過電磁透鏡時，越接近 iron pole 本身的電子束由於受到較強的磁場作用，而產生較穿越近空隙中心點偏斜角度來的大。而 Lorentz force (F) 為造成偏斜的原因。因此整體的電磁透鏡效果是將一群平行的電子束聚焦在一個點上 (即 cross-over)，且聚焦的效果會隨著流經銅線圈的電流的增大導致磁場 (B) 的增強而效果更顯著。另外電磁透鏡對電子束的影響特性和光學透鏡對光束的影響特性是類似的，因此可以繪出互相相類似的光路或電子路徑圖形。基於相同的觀念我們也可以將一條通過電子顯微鏡中電磁透鏡的虛擬中心線稱之為光軸 (optical axis)。此外在光學上的透鏡方程式 (lens equation) 同樣的可以套用在電子光學上，且透鏡的放大率 (magnification) 可表示為：

$$1/u + 1/v = 1/f \quad \text{Magnification } M = v/u$$

f: 焦距長度 (focal length) ;

u: (實體至透鏡距離) object distance ;

v: (成像至透鏡的距離) image distance

在電子顯微鏡中，電磁透鏡主要執行兩種工作：

1. 電子束的形成 (beam formation)，如在 SEM 系統中的 condenser lenses。
2. 影像的形成及放大 (image formation and magnification)，即 projective lenses。

以下將開始詳細介紹在實驗中所利用到的電子顯微鏡的基本工作原理：

3-3-3-a. 掃瞄電子顯微鏡

簡單的來說，一部電子顯微鏡是利用電子束來產生出待測物的放大虛擬影像。常見的電子顯微鏡分成三類：scanning，

transmission，及 emission 電子顯微鏡，在前兩者電子顯微鏡的電子束發射源由電子顯微鏡本身提供，但場發射式(field emission)電子顯微鏡的電子束發射源則是由待測物本身所發射出來的。SEM 和普通的光學顯微鏡的工作原理是類似的，只是 SEM 將光學顯微鏡的光束取來為電子束，且影像形成的方法也有所不同。SEM 的系統架構皆包含著一個電子槍(electron gun)，透鏡系統(lens system)，掃描線圈(scanning coils)，電子收納(electron collector)，和一個顯示器(display)。通常在量測大部分的待測物時由電子顯微鏡發射出來的電子束的能量大概是介於 10 到 30 仟電子伏特(KeV)，若待測物是絕緣體的話則電子束的能量就可能低到只剩下幾百電子伏特。而電子顯微鏡之所以使用電子束來當作發射源來取代光學顯微鏡光源的主要原因為：電子的波長比光子來的小，因此具有較高的放大率，且景深(depth of field)也來的大。藉由聚焦過後的電子束碰撞到待測物後，量測從待測物身上所發射出來的二次電子或背向散射電子(backscattering electrons)，來得到 SEM 的影像。傳統的 SEM 影像是擷取發射出來的二次電子，而背向散射電子的偵測亦可得到影像，當代測物被電子束激發後所產生出來的光源我們稱之為陰極激發螢光(cathodoluminescence)，且在待測物身上由於吸收電子之後，亦會產生電子束所影響的電流。另外在電子顯微鏡中也可以使用 X-ray 來做額外的操作，而偵測出來的數據稱之為 energy dispersive spectroscopy(EDS)。綜合以上所有能夠得到的訊號利用掃描線圈經過同步的偵測以及放大然後在顯示器上產生放大的影像。

3-3-3-b. 穿透式電子顯微鏡

TEM 比起 SEM 雖具有相類似的結構，但卻具備了更強大的對待測物的深入透視(in-depth perspective)功能。TEM 具有主要三種影像模式，分為亮場(bright-field)，暗場(dark-field)，和高解析(high resolution)顯微模式。雖然 TEM 是接收穿透過待測物的電子所產生的影像，但影像的對比度(contrast)受待測物的吸收率影響不大，反而影像對比度受到散射及繞射電子的影響來的比較大。利用穿透過待

測物的電子而產生的影像，我們稱之為亮場影像，而使用特定繞射的電子所產出的影像，則稱之為暗場影像。另外在量測時待測物所吸收的電子，會導致待測物的本身溫度提升，亦會影響量測的結果。

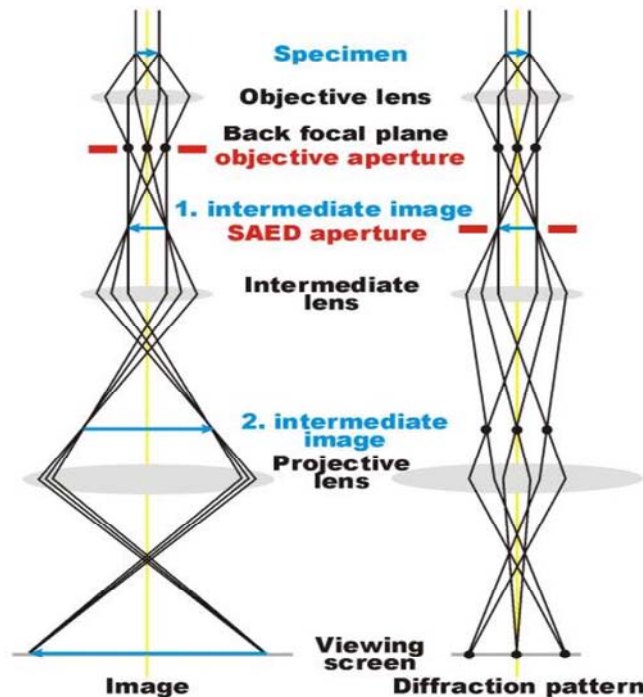


圖 3-3-3-3 TEM 架構示意圖

TEM 中的 objective lens 將結合在其背焦距平面(back focal plane)的繞射圖形(diffraction pattern)和經過待測物的散射電子形成在像平面(image plane)的影像，也就是圖 3-3-3-3 中的 1. intermediate image，因此繞射圖形和影像將會同時的呈現在 TEM 中。且在經過 intermediate lens 的處理過後，影像由 projective lens 來作放大的動作。藉由調整 intermediate lens 的強度可以輕易的將 real space(影像)轉成 reciprocal space(繞射圖形)。在成像模式中，一個 objective aperture 可以置入在背焦距平面上，其功用在於能夠選擇用來最後成像(亮場，暗場，高解析顯微)的一條甚至是多條電子束。然而在 selected area electron diffraction(SAED)中，一個 aperture 將會置入在 first intermediate image 的平面上，其功用在於能夠定義出繞射圖形的範圍。

在亮場模式下，放置在 objective lens 的背焦距平面上的 objective aperture 將只允許直進(direct)的電子束穿越。在這種狀況下，大量的待測物厚度以及繞射的對比強度將導致影像的形成：待測物在顯微鏡底下將出現較暗的顏色，且當某區域的厚度增大則顏色深度更加強烈。

在暗場模式下，objective aperture 將允許一條甚至數條的繞射電子束穿越，而且完全封鎖住直進的電子束。和直進的電子束剛好相反，繞射電子束受到待測物的影響甚巨，因此常常用來偵測出晶格結構中的插排或者是缺陷的現象，亦可量測出待測物的顆粒結構大小。

為了得到晶格影像(lattice image)，需選擇能夠讓大量的繞射電子束及直進電子束通過的較大的 objective aperture。而產生出來的影像是結合了繞射電子束以及直進電子束互相干涉而形成(phase contrast)。當電子顯微鏡具有足夠高的點解析度(point resolution)，且待測物的放置方向是朝著 zone axis 方向擺置，則我們可以得到高解析顯微圖形(HRTEM)。甚至是待測物的原子的排列狀況也可以藉由 HRTEM 的量測得知。

入射平行電子波(incident parallel electron wave)在行經待測物時會相互的彈性(elastically)影響，導致電子波離開待測物之後產生了相位(phase)及振幅(amplitude)的調變，因此從這些電子波中可以得到待測物結構的資訊。另外 objective lens 主要具有兩種功能：(1)從背向焦距平面上得到的影像進行傅立葉轉換(Fourier transform)而得到繞射圖形；(2)在向平面上利用反傅立葉轉換使得受到繞射電子束的干涉圖形轉換回原本的 real space image。

参考文献

- [1] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, Princeton University Press (1995).
- [2] D. M. Schaadt, and O. Brandt, Sandip Ghosh, T. Flissikowski, U. Jahn, and H. T. Grahn, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 231117 (2007).
- [3] Marko Loncar, Theodor Doll, Jelena Vuckovic, Axel Scherer, *J. of Lightwave Tech.* **18**, 1402 (2000).
- [4] J. C. knight, J. Broeng, T. A. Birks, and P. St. J. Russell, *Science*, **282**, 1476 (1998).
- [5] Oskar Painter and Kartik Srinivasan, *Opt. Lett.* **27**, 339 (2002).
- [6] K. M. Ho, C. T. Chart, and C. M. Soukoulis, “Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures,” *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152 (1990).
- [7] Allen Taflove, Susan C. Hagness, “Computational Electrodynamics: The finite-Difference Time-Domain Method” , Artech House Publishers; 2nd BK & CD edition, 2000
- [8] Min Qiu and Sailing He
“A nonorthogonal finite-difference time-domain method for computing the band structure of a two-dimensional photonic crystal with dielectric and metallic inclusions” , *J. Appl. Phys.* **87**, 8268 (2000).
- [9] J. B. Pendry and A. MacKinnon, “Calculation of photon dispersion relations,” *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2772 (1992).
- [10] Photonic Crystals: Molding the flow of light J. D. Joannopoulos, Robert D. Meade, Joshua N. Winn
- [11] Maria Makarova, Jelena Vuckovic, Hiroyuki Sanda, and

- Yoshio Nishi, Appl. Phys. Lett. **89**, 221101 (2006).
- [12] J. P. Dowling, M. Scalora, M. J. Bloemer, and C. M. Bowden, J. Appl. Phys. **75**, 1896 (1994)
- [13] B. Cluzel, N. Pauc, V. Calvo, T. Charvolin, and E. Hadji, Appl. Phys. Lett. **88**, 133120 (2006) .
- [14] Kartik Srinivasan, 'Momentum space design of high-Q photonic crystal optical cavities,' *OPTICS EXPRESS* **10**, 670, (2002).
- [15] M. Zelsmann, E. Picard, T. Charvolin, E. Hadji, M. Heitzmann, B. Dal' zotto, M. E. Nier, C. Seassal, P. Rojo-Romeo, and X. Letartre, Appl. Phys. Lett. **83**, 2542 (2003).
- [16] K. T. Posani, V. Tripathi, S. Annamalai, N. R. Weisse-Bernstein, and S. Krishna Appl. Phys. Lett. **88**, 151104 (2006).



第四章 分析與實驗結果討論

4-1 文獻模擬分析

為了更進一步了解利用light cone以上近 Γ 點低群速平帶的膜態，來增加外部出光效率的方法，以及增加出光頻譜預測的準確度，我們將利用文獻上的資料來驗證模擬，如圖4-1-1在2006年B. Cluzel等人即製作週期性結構直角座標方形柱於矽在二氧化矽上(Silicon on insulator)[1]，使出光強度增加125倍，其結構比例如圖4-1-1右所示，而我們利用平面波展開法(Plane-wave expansion method)來模擬其能帶圖，首先必須決定垂直方向的有效折射率(n_{eff} , Effective index)，指對波行進方向的有效折射率，其他維受侷限共振，利用波導觀念，將空間假設為無窮延伸二維平板，以波垂直方向侷限在矽中，而能量沒有散失到空氣與二氧化矽基板上，一般設計是將厚度設定在略大於基膜，平板厚度須限制，太薄會致使波導的光耗損過大，而太厚會導致多膜出現，即選擇厚度小於第一膜態為最佳，因為單模操做可使共振腔內其他未被激發的共振模態不會造成相位互相影響，如此可將光集中在晶體中即可達到共振，矽的 $n_{\text{eff}}=2.9$ ，柱的寬度為360nm，週期460nm，其能帶圖如圖4-1-2所示，依照文獻上量測的出光頻譜圖其出光頻譜峰值大約對在910，1020，1190nm，而能帶圖近 Γ 點低群速平帶的膜態以週期460nm對照其位置大約在888，976，1179nm，對照圖4-1-1與圖4-1-3可知，有些許差距。

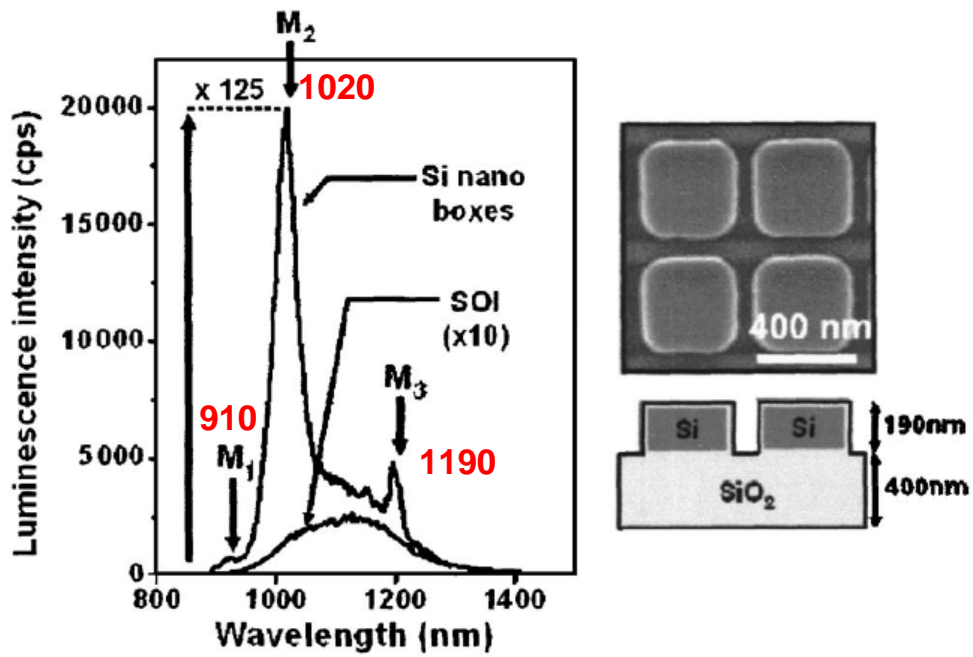


圖4-1-1 (左圖)從樣品上方量測微光激發螢光發光頻譜。
 (右圖)掃描式電子顯微鏡圖與側面結構示意圖。

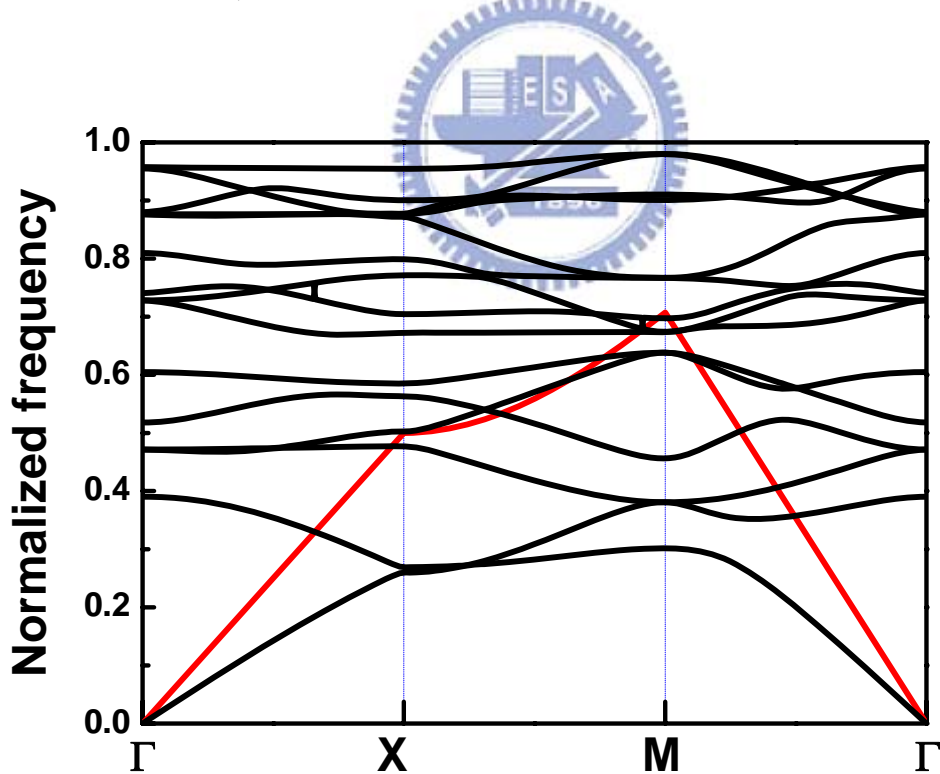


圖4-1-2 週期性結構直角座標方形柱於矽在
 二氧化矽上的模擬能帶圖， $n_{eff}=2.9$ ， $b/a=0.7826$

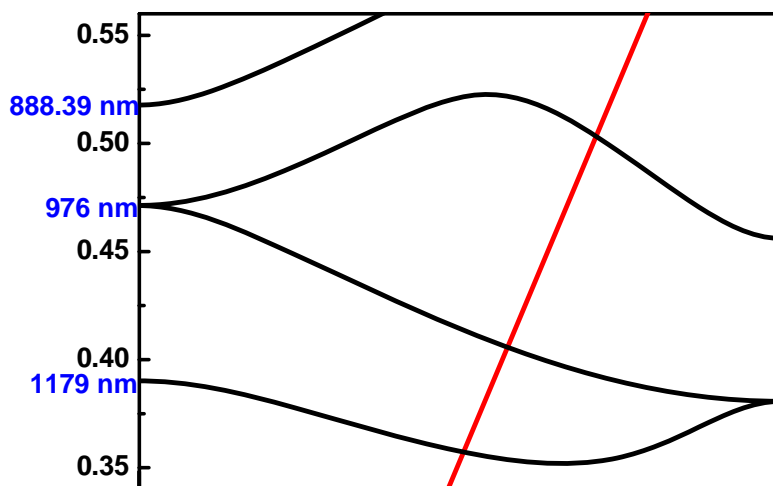


圖4-1-3 模擬能帶圖於 ΓM 方向的分佈，用以對照量測出光頻譜峰值與近 Γ 低群速膜態位置

首先，因為文獻上只以 ΓM 方向來解釋其出光改善之因，因此先單純將 ΓM 方向(k-space: $(0, 0) \sim (0.5, 0.5)$)的能帶圖轉換成出光態密度，方法是將能帶圖每一點轉換成每個膜態以一Guassian normal distribution $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\sigma^2}\right)$ 對縱軸波長(wavelength)分

佈來取代，Gaussian的寬度由標準差(Standard deviation) σ 值來控制， σ 值以5帶入，此值越大每個Guassian normal distribution分佈越廣，如果將 σ 值放大到非常大時，那出光態密度分佈會呈幾乎一條線，象徵著光子晶體對出光頻譜影響非常小，也可以解釋為能量散失部分非常大(垂直能量侷限不佳)，也可能表示波傳播較遠(水平波向量)，傳播遠近與材料能否吸收此波長能量有很大關係，傳播較遠會使耦合能量分散到其他膜態甚至出光收不到的位置，此頻段光子晶體作用到的能量較小，因此能量在比能隙小的膜態其 σ 值應該較大；若將 σ 值縮小到非常小時，表示光完全不耦合到其他膜態，即能量一耦合到我們所模擬的亂數分佈膜態，就直接出光，出光頻譜完全由模擬的出光態密度面積或位置決定，這也是不合常理的，因為此種增加外部出光效率的方法是靠光子晶體散射光的能力，絕對是建立在能量耦合的基礎上，此 σ 值是模擬時唯一可以調變的參數，將陸續討

論。

k空間從 Γ 到M總共計算133點，跑4條能帶，在大於light cone的點，表此膜態的光不受侷限才能帶入積分上去，圖4-1-4即我們積分出來對能帶圖 Γ M方向的出光態密度，我們將塊材訊號乘以它即可得到我們模擬的出光頻譜，如圖4-1-5很明顯的與文獻上所量測到的出光頻譜有很大的落差，甚至連預測出光頻譜的峰值有更大的偏差，因此如果此模擬的方式是正確的話，也直接說明利用light cone以上近 Γ 點低群速平帶的膜態，來增加外部出光效率的方法，不能夠只是單純考慮能帶上特定方向的膜態，而我們也模擬了其他方向的出光態密度與出光頻譜，於圖4-1-6，4-1-7所示，都與文獻上的所量測到的出光頻譜有很大的落差。

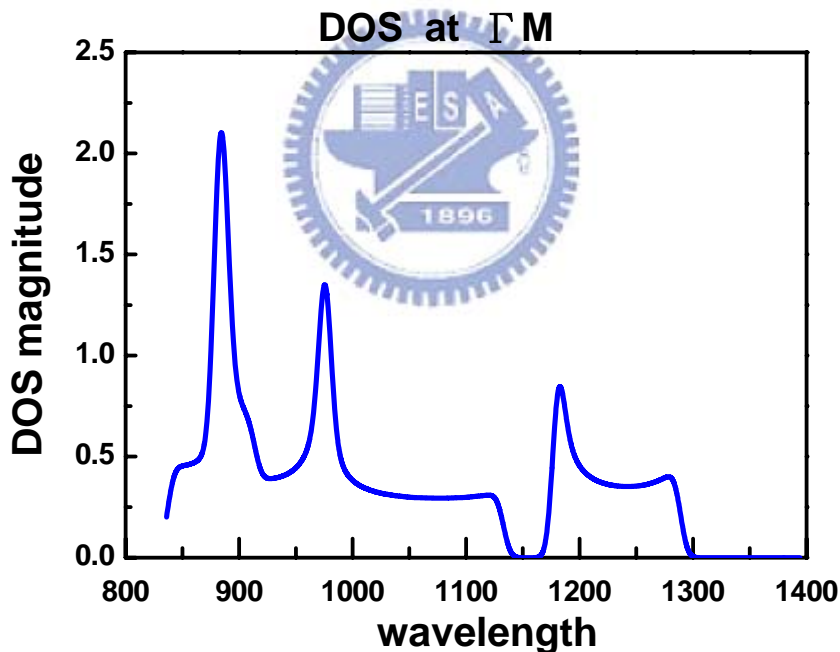


圖4-1-4 以Gaussian normal distribution積分以得到模擬的出光態密度於 Γ M方向的分佈

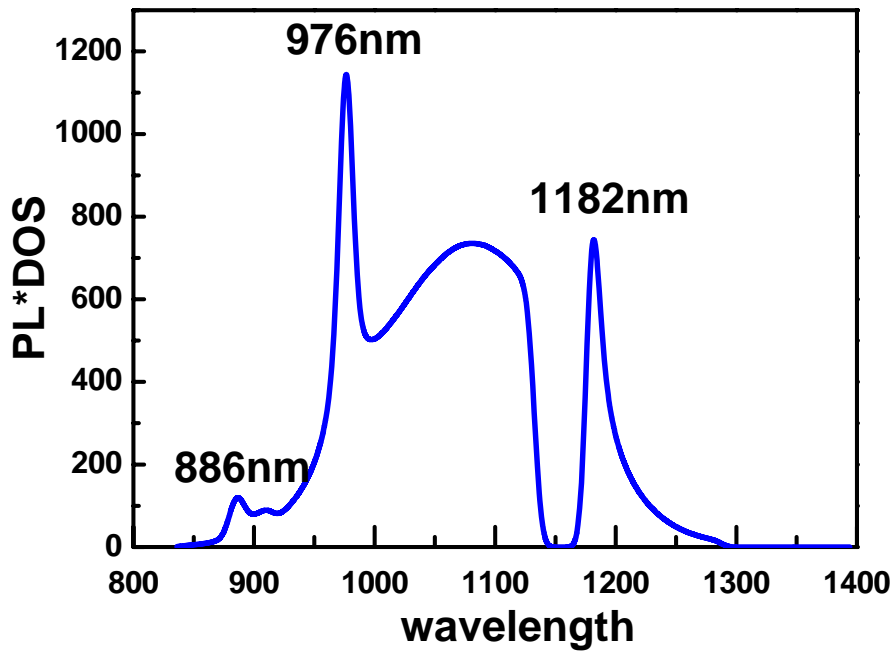


圖4-1-5 將原始塊材出光頻譜乘以 Γ M方向出光態密度以得模擬的出光頻譜

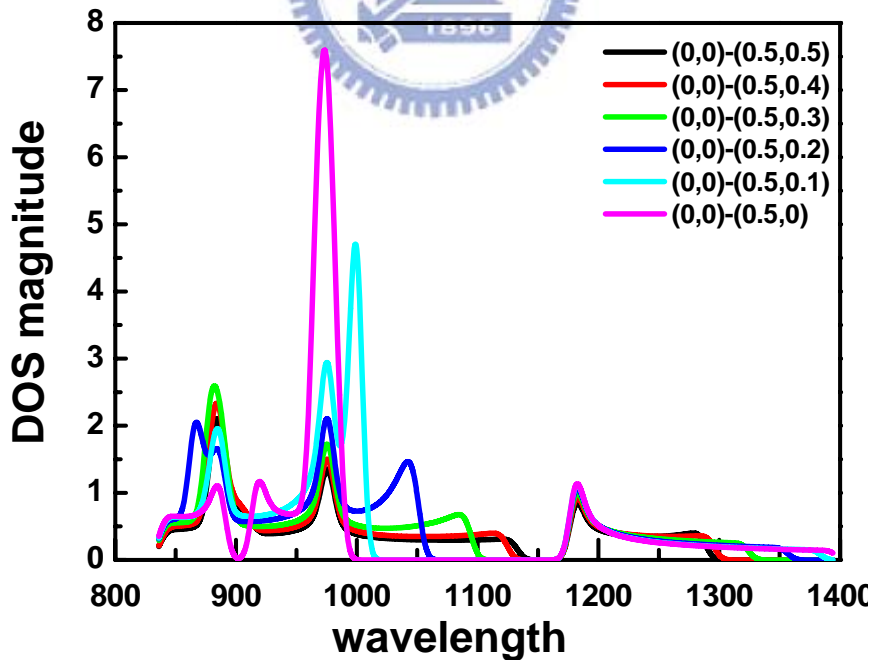


圖4-1-6 以Gaussian normal distribution積分以得到模擬的出光態密度於各方向的分佈

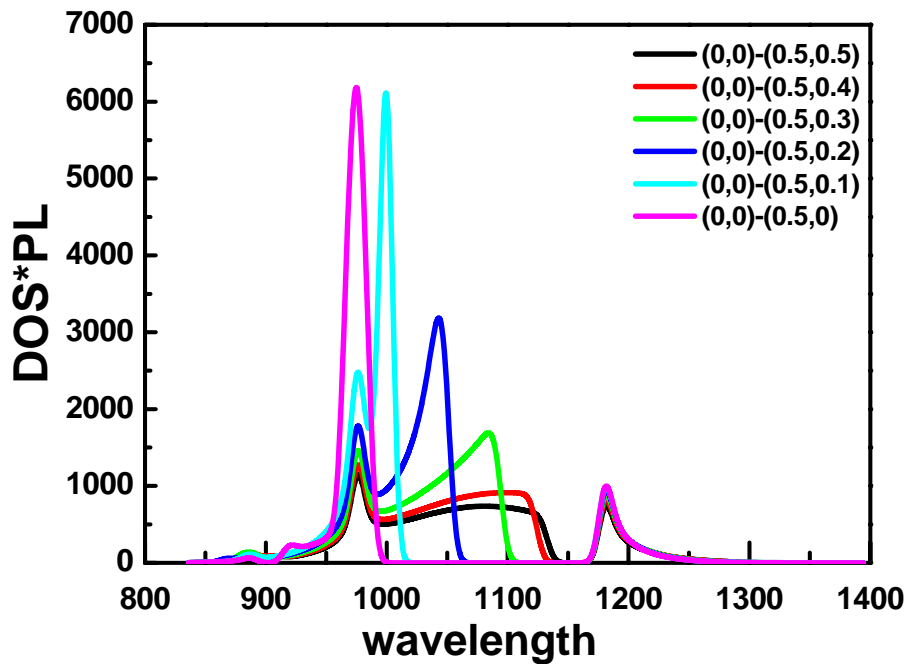


圖4-1-7 將原始塊材出光頻譜乘以各方向出光態密度以得模擬的各方向出光頻譜

因此我們間接證明近 Γ 點低群速平帶的膜態增加外部出光效率應該是全方向性的，接著我們討論到近 Γ 點低群速膜態的問題，意指近 Γ 點的定義是多近，為此首先模擬在簡約布理淵區內亂數分佈的能帶，分佈是全方向性的，我們取558點涵蓋整個倒晶格空間，標準差的 σ 值以1和5帶入加以比較，當 σ 值以5帶入時，出光態密度與模擬出光頻譜會較為平滑，出光膜態之間互相能量耦合較為明顯，圖4-1-8，4-1-10是其出光的態密度，圖4-1-9，4-1-11為模擬的出光頻譜，可以發現與文獻上的所量測到的出光頻譜有很大的落差，而且冒出更多峰值訊號，使得原本最簡單的峰值預測差異更大，頻譜預測的目標更不可能達到，間接說明利用light cone以上近 Γ 點低群速的膜態，來增特定頻域の出光強度應當是倒晶格空間中近 Γ 點膜態造成。

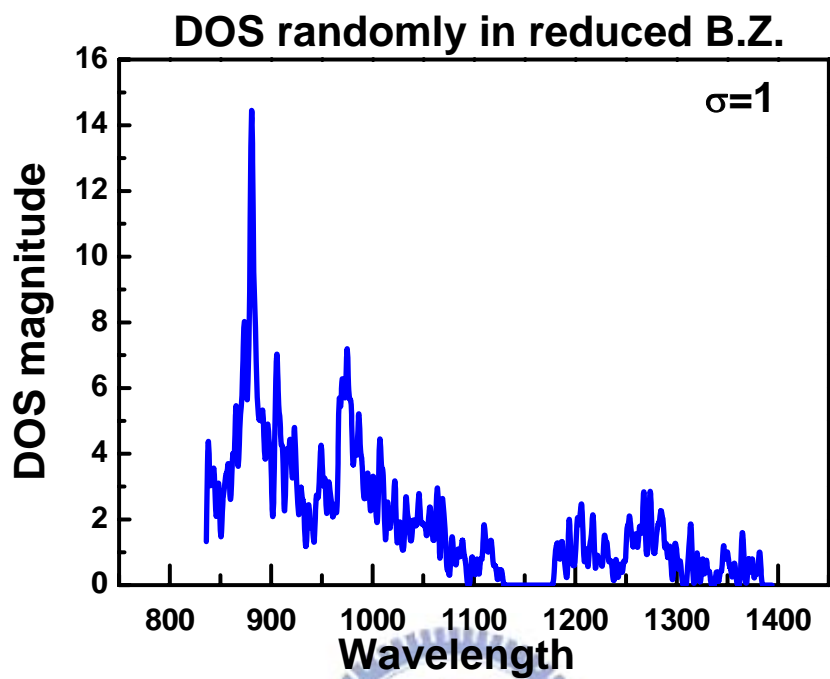


圖4-1-8 分佈於整個倒晶格空間的出光態密度，標準差 σ 值=1

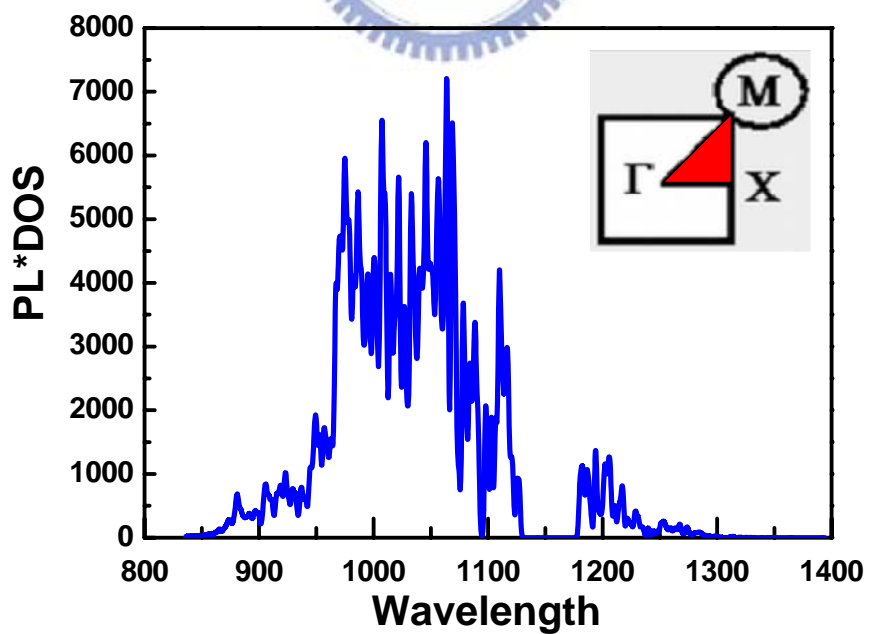


圖4-1-9 分佈於整個倒晶格空間的模擬出光頻譜，標準差 σ 值=1

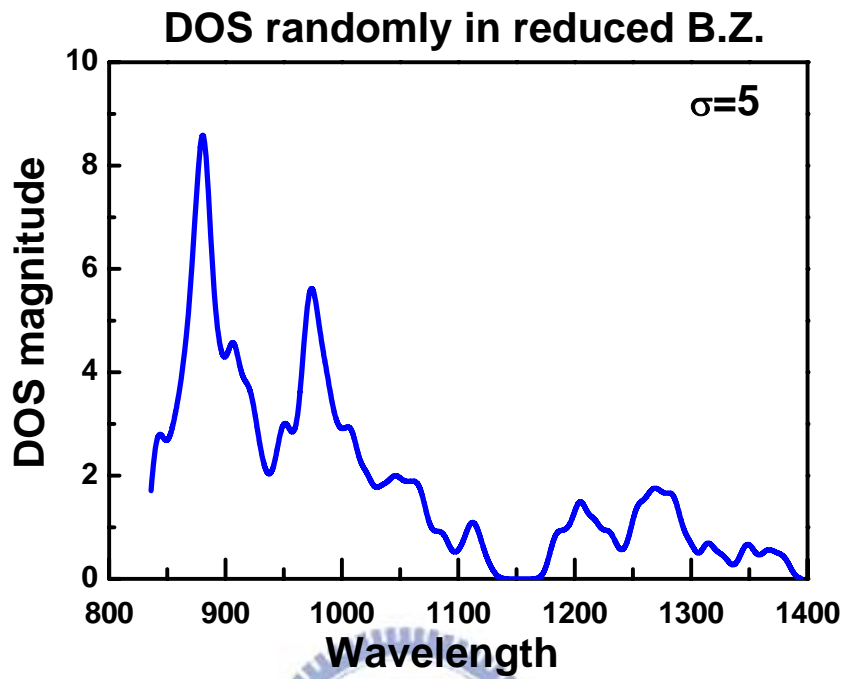


圖4-1-10 分佈於整個倒晶格空間的出光態密度，標準差 σ 值=5

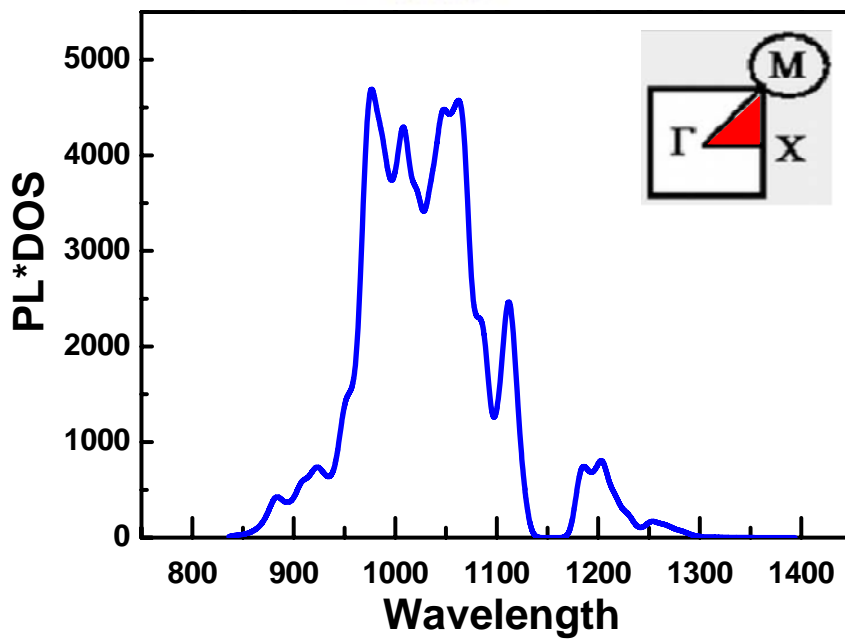


圖4-1-11 分佈於整個倒晶格空間的模擬出光頻譜，標準差 σ 值=5

接著我們模擬在近 Γ 點附近簡約布理淵區內亂數分佈的能帶，因此分佈也是全方向性的，在此我們亂數分佈取在原本0.4倍的簡約布理淵區邊長，即繞(0.2, 0.2)為正三角形，因此面積為原本的0.16倍而已，我們取558點，標準差的 σ 值以1帶入，圖4-1-12是其出光的態密度，圖4-1-13為模擬的出光頻譜，首先對照出光頻譜峰值，分別為886nm，991nm，1190nm，對於峰值預測準確度以最高峰值來說，相對於能帶圖近 Γ 點粗淺預測更接近15nm，不過還是有些差距，但一大好處在於對峰值出光相對強度的預測有不錯的效果。

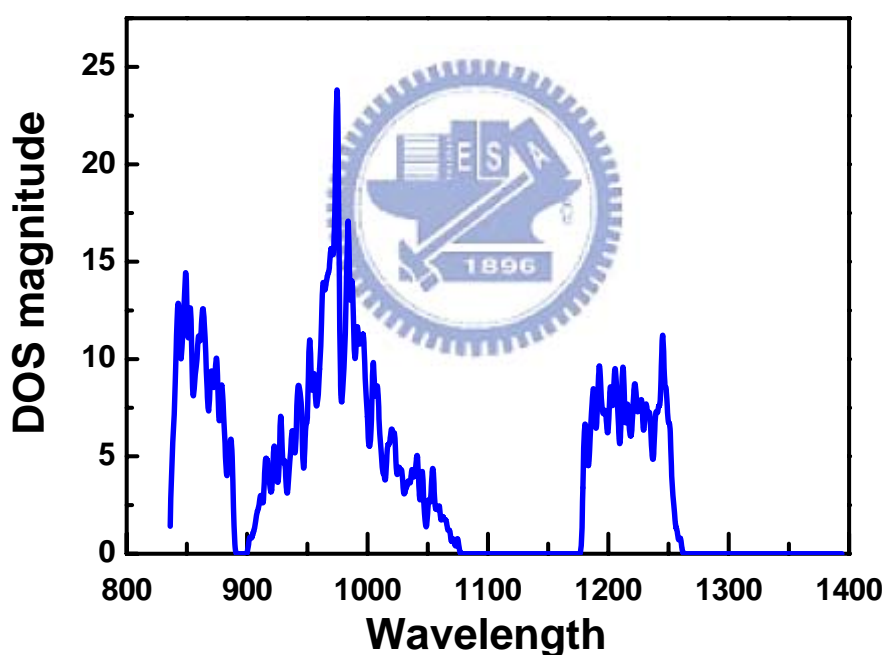


圖4-1-12 分佈於倒晶格空間中近 Γ 點的出光態密度

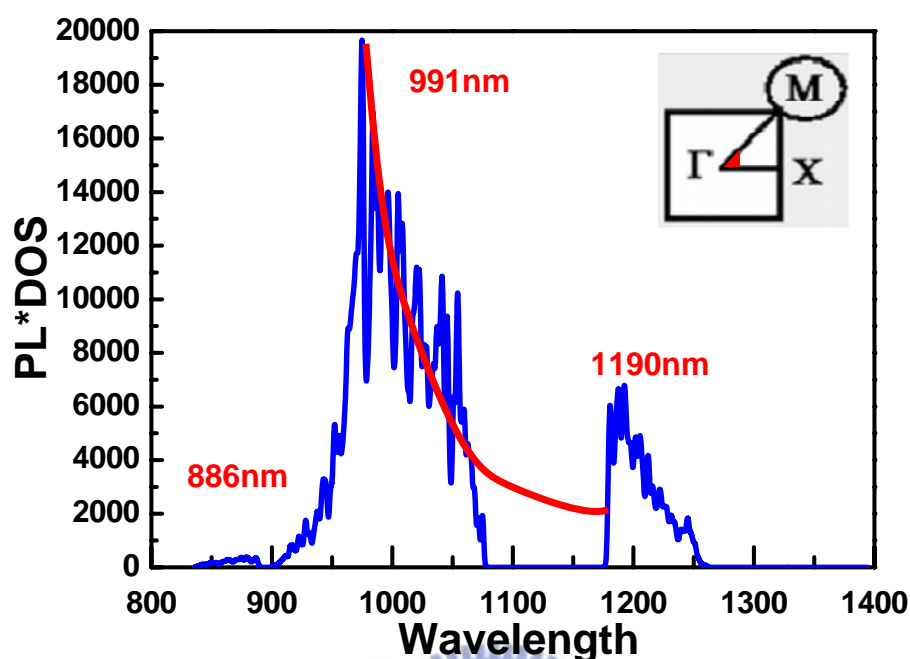


圖4-1-13 分佈於倒晶格空間中近 Γ 點的模擬出光頻譜

但可以發現到模擬的出光頻譜在 1100nm 附近有一深谷，完全沒有出光訊號，是與量測頻譜最大的差異處，我們可以解釋為，1. 首先從光子晶體結構來看，文獻上認為其外部出光效率改善的原因，除了近 Γ 點低群速的膜態之外，還有另一原因為柱導致載子的空間侷限，利用折射係數的差異提昇全反射機會，類似二維光子晶體結構利用能隙將光侷限在共振腔內部的方式，造成內部電子電洞復合的機會上升，文獻上表示 125 倍的出光強度中，12.5 倍是因為柱的空間侷限導致，而以柱大小 360nm 平方來看，亦沒有達到量子侷限的維度，因此很多塊材原始的訊號強度會被柱空間侷限放大，對照原始訊號可以發現有大量的能量是分佈在此深谷中，因此模擬時並沒有加入空間侷限的增益是誤差的原因之一，2. 文獻上利用移動在樣品上方收光的電荷耦合器 (Charge coupled device, CCD)，偵測特定頻率其強度對位置的關係，來看此頻率膜態在光子晶體中傳播的距離，圖 4-1-14 所示，可以發現到 M_3 (峰值 1190nm) 的膜態，其光能傳播非常遠的距離 (50 μm) 還能出光，而 M_2 (峰值 1020nm) 的膜態傳播距離只有 10 μm ，光

激發半徑只有 $1\ \mu\text{m}$ ，重點是以矽能隙來說，小於 1100nm 的光就不會被吸收，因為對於小於 1100nm 的波長位置，在 light cone 以下的膜態非常多，傳播距離非常遠，受光子晶體散射的機會大增，也可能傳播到其他柱空間侷限增益直接出光，所以在小於 1100nm ，light cone 以下的膜態可能會分散耦合的能量到空間的外圍，導致收光機會下降，因此唯一可能改善模擬頻譜準確的方法，是將 1100nm 以下的膜態以較高的標準差 σ 值，即 Gaussian width 較寬來模擬，而且必須將 1100nm 以下倒晶格空間亂數分佈區域擴大以模擬其出光膜態分佈。

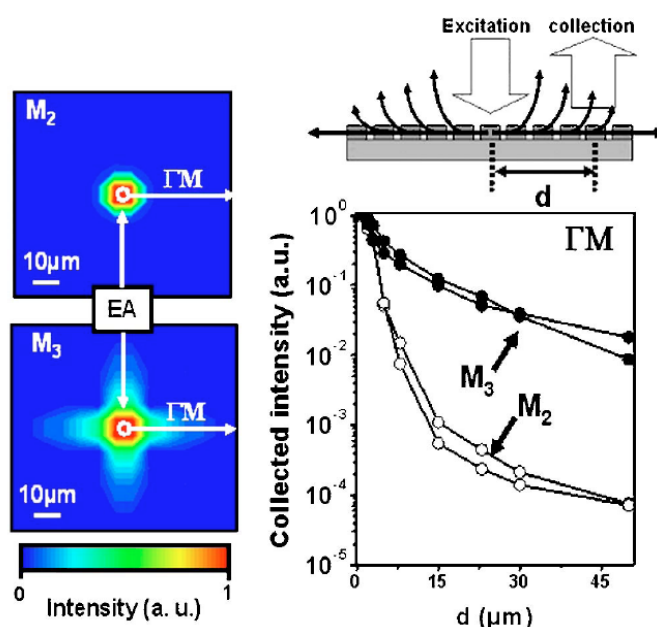


圖4-1-14 利用移動在樣品上方收光的電荷耦合器，偵測特定頻率其強度對位置的關係

4-2 實驗模擬分析

為了更進一步了解利用出光態密度分析來預測出光頻譜的方法，我們製作光子晶體於內嵌鍍奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽的薄膜，以奈米微晶增加內部量子效率以及光子晶體增加外部出光效率，利用實驗來驗證模擬，厚度大約是 350nm ，我們利用電子束微影系統 (E-beam lithography) 與電感耦合電漿乾式蝕刻 (Inductive coupled

plasma etching; ICP)在薄膜上製作二維直角方形孔洞的光子晶體，光阻 PMMA 分子結構不夠緻密，導致蝕刻的選擇比不高，在做乾式蝕刻時無法有效的擋住電漿離子的轟擊，一旦蝕刻超過阻擋層就會導致圖形上方整個被削尖，如圓柱會變的像圓錐，而且圖形的比例可能因此而變化，例如圓孔洞和週期比可能上升，造成空氣佔整體體積的比例上升，變相使得有效折射率下降，而光子晶體能帶的出光頻率反比於介電係數平方，使得整個能帶圖往上偏移，因此蝕刻控制的好壞也影響結果深遠，一般先用電漿增強型化學氣相沉積(Plasma enhanced CVD; PECVD)在晶片上沉積一層阻擋層氮化矽，只要圖形在 PMMA 被吃光之前能轉移而穿透阻擋層即達到目的，蝕刻的深度大約 100nm，鍺奈米微晶是均勻分佈於整個材料內，量子點密度可以高達 $0.7 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ ， $2.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 等級，二氧化矽的奈米孔洞大小可調變範圍為 2~10nm，我們製作了三種光子晶體規格以檢視驗證模擬結果，分別是寬約 180nm，240nm，410nm，對應週期約 280nm，350nm，540nm，總共面積大約是 $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ，三種光子晶體的掃描式電子顯微鏡圖與規格表和結構示意圖，以及實驗流程於圖 4-2-1，表 4-2-1，以及圖 4-2-2 所示。

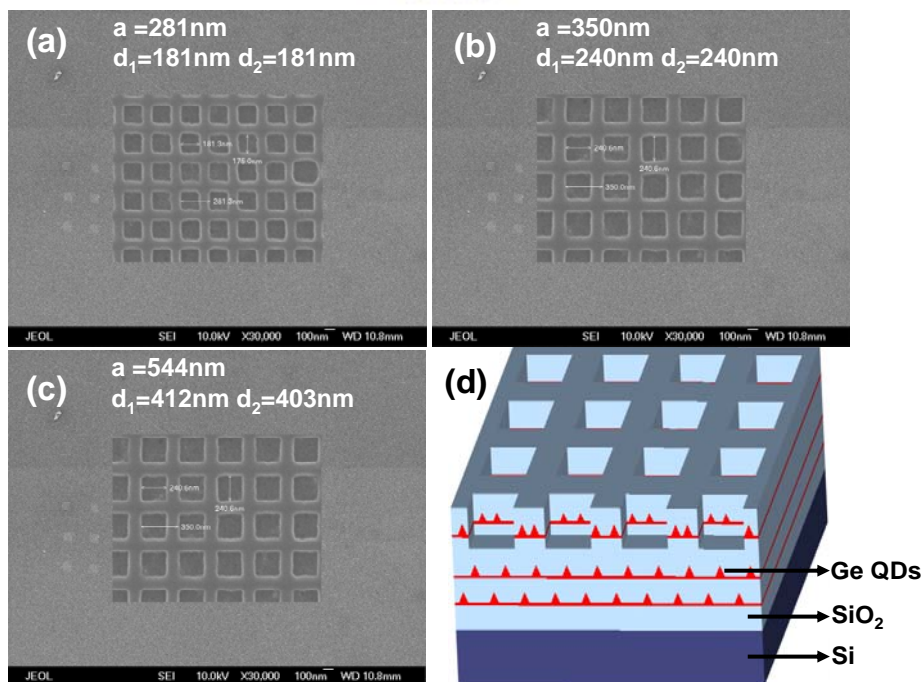


圖 4-2-1 三種光子晶體的掃描式電子顯微鏡圖和結構示意圖

表4-2-1 三種光子晶體的規格表

Lattice constant	Hole width
a ~ 280 nm	d ~ 180 nm
a ~ 350 nm	d ~ 240 nm
a ~ 540 nm	d ~ 410 nm
Depth	~ 100 nm

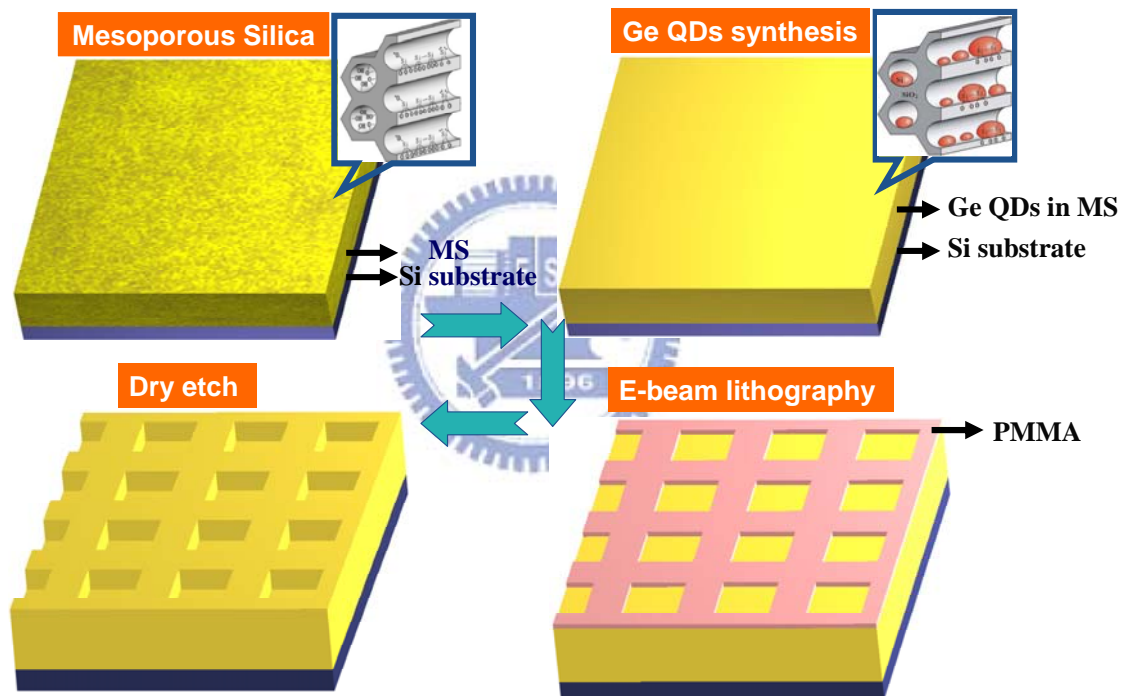


圖4-2-2 製程實驗流程圖

首先我們模擬在 ΓM 方向的能帶圖以及模擬的出光態密度，於圖 4-2-3，我們用於平面波展開法的有效折射率(n_{eff} , Effective index) 是 1.4，對於垂直侷限方面，基板為矽，折射係數約 3.4，比主動層光子晶體區域的折射率(約 1.45)大許多，因此並沒有共振膜態在內，不能以有效折射率來計算，所以我們折射率只取一個大概值來計算能帶，以週期 540nm，孔洞寬 410nm 來模擬，出光態密度是以近 Γ 點 4%

的簡約布理淵區面積來計算，將 light cone 以上的膜態以 Gaussian normal distribution 取代，標準差的 σ 值以約 32 帶入，可以觀察到出光態密度的峰值確實是對應到近 Γ 點低群速的膜態群，然而可以觀察到近 Γ 點低群速的膜態有許多對應的能帶，這對於直接靠近 Γ 點能帶邊緣 (band edge) 預測的方法更加不易，接著我們就直接模擬預測的出光頻譜，圖 4-2-4 為量測的室溫光致激發螢光頻譜，圖 4-2-5 為模擬的出光頻譜，整個頻譜預測相似度非常高，對於整體頻譜相對的出光強度預測非常好，大約 1.5~2.5 倍，但出光頻譜的峰值表現不太明顯，完全沒有達到光子晶體最重要的目的，主要原因是因為我們所採用的樣品結構是二氧化矽在矽基板上，基板的折射率卻比二氧化矽大許多，有大量的能量散逸到矽基板上，其並沒有良好的垂直侷限，使很少能量分佈於欲激發的奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽，模擬的參數也因此必須調變，詳細於下討論。

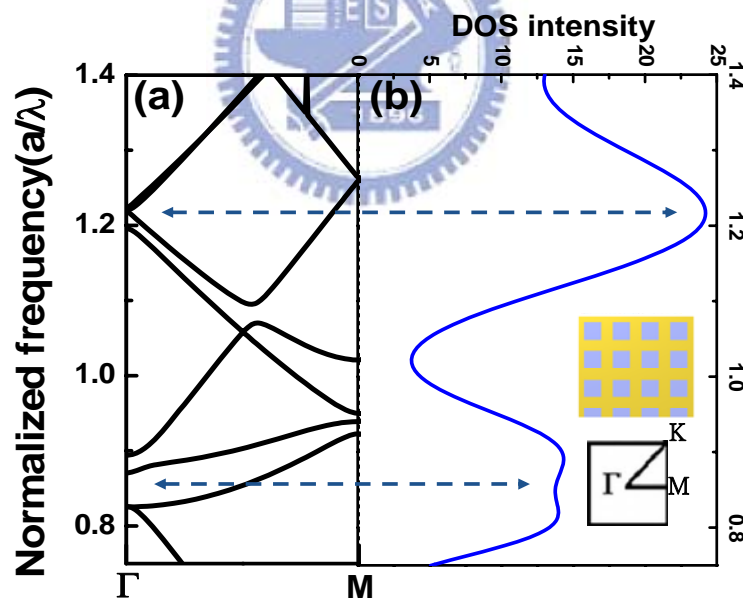


圖4-2-3 Γ M方向的能帶圖以及模擬近 Γ 點的出光態密度

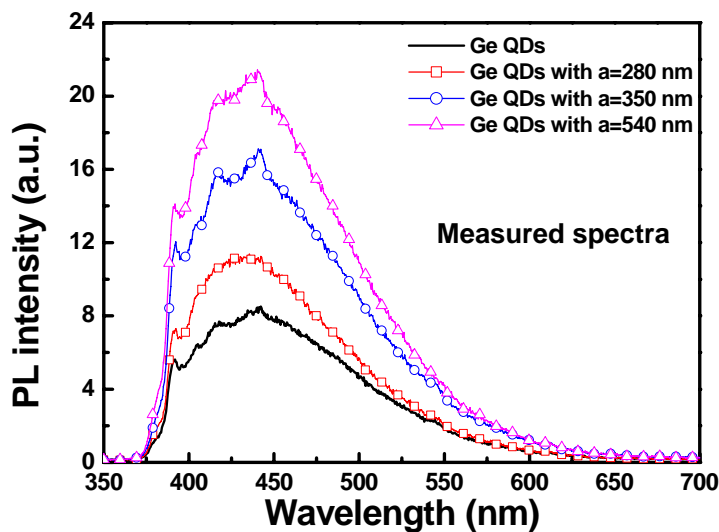


圖4-2-4 量測的微光激發螢光發光(Micro- PL)頻譜

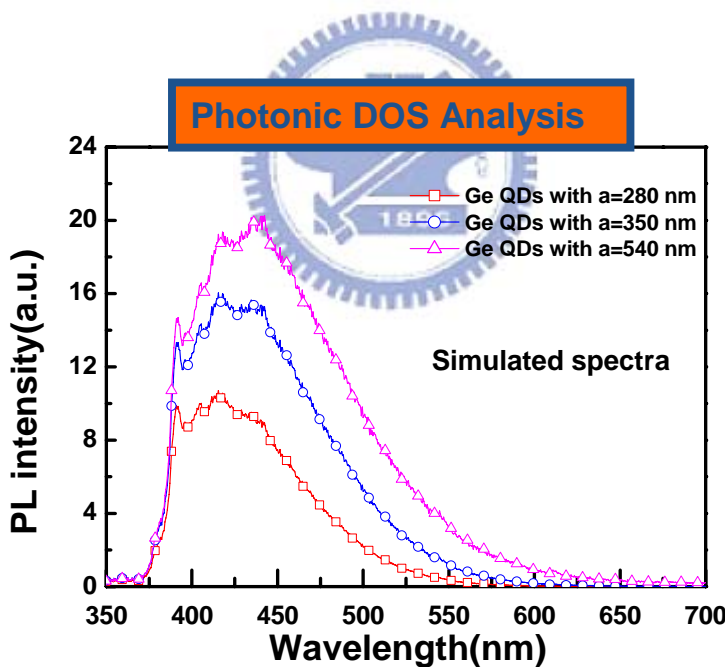


圖4-2-5 佈於倒晶格空間中近 Γ 點模擬的出光頻譜

首先是討論到我們模擬出光態密度唯一可調變的參數，標準差 σ 值，我們所帶入的 σ 值為 100，相對之前文獻模擬週期性結構直角座標方形柱於矽在二氧化矽上，我們所帶入的 σ 值為只有 1 或 5，差異非常多，原因可能有二，1. 從波導概念來看，這顯示垂直結構的重要

性，對於鍺奈米微晶於奈米孔洞二氧化矽的薄膜樣品，奈米孔洞二氧化矽厚度只有 350nm，但矽基板卻達 1mm，厚度差了數千倍之多，而折射係數也是 1.45 對 3.4，因此絕大部分能量是分佈於矽基板中的，因此受到光子晶體作用的能量比例非常非常少，如前所說如果將 σ 值放大到非常大時，那出光態密度分佈會呈幾乎一條線，斜率幾乎等於 0，象徵著光子晶體對出光頻譜影響非常小，所以能解釋為對光子晶體來說，能量散失部分非常大，2. 另外一個影響到的因素是因為結構上蝕刻的深度只有 100nm，但奈米孔洞二氧化矽厚度只有 350nm，之前模擬文獻，以矽在室溫對波長 350nm 激發光的吸收深度大約為 200nm[2, 3]，因此他們光子晶體蝕刻深度也接近 200nm，但對於我們實驗的樣品奈米孔洞二氧化矽，能隙更高吸收深度更大，但我們蝕刻的深度只達 100nm，許多激發能量穿越光子晶體區域，可能激發下方無光子晶體結構部分，如鍺奈米微晶，最後大部分能量為矽所吸收，而受激發出的光從鍺奈米微晶發出卻處於無光子晶體結構，等同於平板結構一般，或者直接穿到上方奈米孔洞二氧化矽處才有機會受光子晶體作用，如此大大減少光子晶體作用的能力，換個角度看，如果蝕刻深度更淺，就像只有表面粗糙化的作用而已，也因此我們的出光頻譜峰值表現非常不明顯，完全沒有達到光子晶體最重要的目的，只有出光強度增加 1.5~2.5 倍而已。

参考文献

- [1] B. Cluzel, N. Pauc, V. Calvo, T. Charvolin, and E. Hadji, Appl. Phys. Lett. **88**, 133120 (2006)
- [2] M. Zelsmann, E. Picard, T. Charvolin, E. Hadji, M. Heitzmann, B. Dal' zotto, M. E. Nier, C. Seassal, P. Rojo-Romeo, and X. Letartre, Appl. Phys. Lett. **83**, 2542 (2003)
- [3] Donald A. Neamen, “p. 620 Semiconductor Physics and Devices Basic Principles, third edition”



第五章 未來展望及期許

對於我們運用光子晶體來增加外部出光效率的方法，是利用 light cone 以上近 Γ 點低群速平帶的膜態，而一般預測出光的頻譜峰值是單純對照能帶圖近 Γ 點低群速的膜態位置，我們以出光態密度的觀念來預測出光頻譜，對於相對出光強度的預測有非常好的相似性，而且出光頻譜峰值預測更接近實驗結果，因此增加出光頻譜預測的準確度，我們模擬時可以調變的參數為 Gaussian Normal distribution 的 σ 值，象徵著我們模擬的出光膜態間能量耦合的程度，以及關於整體激發能量分配於光子晶體所佔的比例，可能受到結構垂直侷限的影響以及光子晶體蝕刻深度的影響，文獻中也認為光在晶體內部對不同頻率傳播的程度可能是一項尚未參考的因素，可能會使能量耦合到光子晶體外，因此我們未來朝著模擬預測出光頻譜探討的方向，針對 σ 值的定量問題，倒晶格亂數分佈的模擬面積大小，以及光子晶體垂直侷限，蝕刻深度對出光頻譜的影響。

量子點實驗方面未來可能朝著探討基板直流電壓參數，載氣變化，熱退火時所用氣體方面探討。