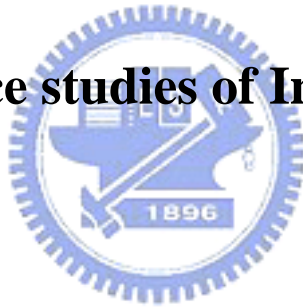


國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

氮化銦量子點與薄膜之光激發螢光研究

Photoluminescence studies of InN dots and films



研究生：尤書鴻
指導教授：張文豪 教授

中華民國九十六年七月

氮化銦量子點與薄膜之光激發螢光研究

Photoluminescence studies of InN dots and films

研究生：尤書鴻

Student: Shu-Hung Yu

指導教授：張文豪 教授

Advisor: Prof. Wen-Hao Chang



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 July 2007
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

氮化銦量子點與薄膜之光激發螢光研究

研究生：尤書鴻

指導教授：張文豪 教授

國立交通大學電子物理研究所

摘要

本論文利用原子力顯微鏡與光激發螢光光譜來探討氮化銦量子點與薄膜樣品的表面形貌與光學特性。在改變成長溫度下，以流量調制磊晶法（flow-rate modulation epitaxy，簡稱 FME）與傳統有機金屬氣相沉積（metalorganic chemical vapor deposition，簡稱 MOCVD）模式成長的量子點密度會隨著成長溫度上升而下降。此外以MOCVD模式成長的量子點，因為受到大量來自 NH_3 的氫氣影響，造成其成長速率降低。而成長溫度也是影響量子點的載子濃度，PL光譜峰值與發光效率的一個重要參數。以FME成長模式成長的量子點，其背景氮流率不但可以控制樣品的形貌，同時影響其發光特性。最後利用free-to-bound理論模型，我們推估量子點內載子濃度，並驗證電洞的能量分佈主導光譜峰值隨環境溫度的變化。

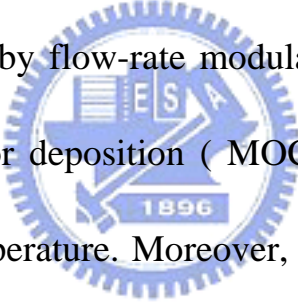
Photoluminescence studies of InN dots and films

Student : Shu-Hung Yu

Advisor : Prof. Wen-Hao Chang

**Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University**

Abstract



InN dot density grown by flow-rate modulation epitaxy (FME) and metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) exhibited reduction with increasing growth temperature. Moreover, the InN dot growth rate in MOCVD mode was less than that in FME mode. Growth temperature affected the carrier concentration, PL peak energy, and emission efficiency of InN dots. In FME mode, NH_3 background flows controlled not only the morphology but also the emission property of InN dots. The lineshape model based on free-to-bound recombination was used to simulate the PL spectra and estimate the carrier concentration of InN dots and films. We demonstrated that the PL peak energy was governed mainly by energy distribution of holes at different environmental temperatures.

致謝

料峭春寒吹酒醒，微冷，山頭斜照卻相迎。回首向來蕭瑟處，歸去，也無風雨也無晴。遙想兩年前一無所知的進來交大，如今我將帶著充實的行囊離去。碩士班的訓練讓我明白做好一個實驗或者作好一件事，努力之外還必須用心。

感謝張文豪老師、陳衛國老師、李明知老師、周武清老師聯合指導。尤其是張老師無私的教誨，不管是在論文上的指導或是為人處事的方法，經過您嚴格的訓練後我深信我已能夠到達一個更高程度。。感謝蔡儀哲學長在實驗上的抱拳相助，雖然一度不在我身邊但始終趣味不斷。林萱學姊，感謝妳始終幫我大大小小的事情，妳一定是上帝派來協助我的小天使。李寧與京玉學長，感謝你們總是無私奉獻專業來幫我解決問題。好同學陳仲葳與林峰毅是我目前為止遇過最有意思的人，雖然我們的起始點不同卻很奇妙地在拉曼實驗室聚集，與你們相處的回憶是碩士班最有意義的收穫。少甫與佩雯就像是沙漠中兩株開花的仙人掌，替實驗室增色不少。士凱與家偵感謝你們用過來人身份為我指點迷津，你們是我學海中的兩盞明燈。最後還有一大票學弟，佳賢、聖允、偉翔、威宇、子德、家駿，馬先生，至遠、膺中等等，感謝你們伴我度過漫漫的兩年，學長愛你們呦。高中死黨與人在中央

的俐君感謝你們在我苦難時候還保持聯絡。最後給我摯愛的家人：爸爸、媽媽、姐姐、女友于慧，感謝你們讓出外的我能安心唸書也讓我時常動盪的心有了避風港，畢業的榮耀與你們共享。



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
第一章 序論.....	1
第二章 基本原理.....	4
2-1 光激螢光光譜基本理論.....	4
2-2 PL 譜線模擬基本理論.....	12
第三章 實驗架構.....	13
3-1 樣品準備.....	13
3-2 原子力顯微鏡系統.....	19
3-3 光激螢光系統.....	21
第四章 結果與討論.....	24
4-1 變成長溫度 MOCVD 與 FME 成長氮化銦量子點.....	24
4-2 調變背景氮流率成長氮化銦量子點.....	37
4-3 螢光光譜數值模擬.....	44
第五章 結論.....	66

第六章 參考文獻.....67



圖目錄

圖 2-1	電子電洞對直接能隙躍遷.....	6
圖 2-2	電子電洞對 free-to-bound radiative recombination.....	8
圖 3-1	(a) 氮化銦量子點結構,(b) 氮化銦薄膜結構.....	14
圖 3-2	MOCVD 與 FME 成長流程示意圖.....	15
圖 3-3	快速熱退火裝置圖.....	16
圖 3-4	原子力顯微鏡操作原理.....	20
圖 3-5	光激螢光系統架設.....	23
圖 4-1	變成長溫度 FME 模式成長氮化銦量子點之 AFM 形貌.....	26
圖 4-2	變成長溫度 MOCVD 模式成長氮化銦量子點之 AFM 形貌...27	
圖 4-3	兩種成長模式下量子點密度隨 T_g 的變化.....	30
圖 4-4	兩種成長模式下量子點平均高度與寬度統計.....	31
圖 4-5	兩種成長模式下等效厚度隨成長溫度變化.....	32
圖 4-6	氮化銦量子點低溫螢光光譜, 成長溫度從 600°C到 730°C (a) 為 FME 模式成長,(b)為 MOCVD 模式成長.....	34
圖 4-7	(a) PL 強度隨成長溫度變化,(b) PL peak energy 隨成長溫度變化.....	35
圖 4-8	(a) 載子濃度隨成長溫度變化,(b) 平均單顆量子點發光強度隨成長溫度變化.....	36

圖 4-9	不同背景氮流率成長氮化銦量子點之 AFM 形貌.....	38
圖 4-10	(a)不同背景氮流率下氮化銦量子點密度統計 (b)量子點高寬統計圖.....	39
圖 4-11	氮化銦量子點等效厚度在不同流率下的變化.....	40
圖 4-12	(a)不同流率下低溫 PL 光譜，(b)光譜強度隨流率變化，(c)光 譜峰值隨隨流率變化.....	42
圖 4-13	量子點內載子濃度隨流率變化.....	43
圖 4-14	導電帶與價電帶上狀態密度與電子電洞的能量分布.....	45
圖 4-15	模擬 PL 譜線隨溫度的變化.....	46
圖 4-16	電子濃度 10^{18}cm^{-3} ，溫度變化範圍由 20K 到 300K，KT effect、 Varshni 與 PL 峰值的變化.....	48
圖 4-17	載子濃度 10^{19}cm^{-3} ，溫度變化範圍由 20K 到 300K，KT effect、 Varshni 與 PL 峰值的變化.....	49
圖 4-18	退火前氮化銦薄膜，以不同強度光源所激發的變溫螢光光譜 (a)20 mW，(b)100 mW.....	51
圖 4-19	退火前樣品在不同激發強度下，PL 峰值隨溫度的變化.....	52
圖 4-20	退火後氮化銦薄膜，以不同強度光源所激發的變溫螢光光譜 (a)20 mW，(b)100 mW.....	53
圖 4-21	退火後樣品在不同激發強度下，PL 峰值隨溫度的變化.....	54

圖 4-22 考慮激發光強度為 20 mW，(a)模擬與(b)實驗 PL 譜線，(c) 模擬與實驗 PL 譜線峰值隨溫度的變化.....	55
圖 4-23 模型包含受子能態，模擬退火前樣品 PL 譜線，(a)激發光強度為 20 mW，(b) 激發光強度為 100 mW，(c)不同激發強度下譜線峰值隨溫度的變化.....	57
圖 4-24 模型包含受子能態，模擬退火後樣品 PL 譜線，(a)激發光強度為 20 mW，(b) 激發光強度為 100 mW，(c)不同激發強度下譜線峰值隨溫度的變化.....	58
圖 4-25 變溫螢光光譜，背景氮流率分別為(a) 0 sccm、(b) 500 sccm、(c) 1000 sccm.....	61
圖 4-26 變溫螢光光譜，背景氮流率為(a) 5000 sccm、(b) 1000 sccm，(c) 不同流率下 PL 峰值隨溫度變化.....	62
圖 4-27 不同背景氮流率下低溫模擬與實驗 PL 譜線.....	63
圖 4-28 模擬與實驗光譜峰值隨溫度上升的變化.....	64

第一章 序論

奈米科技是當今熱門的技術，根據奈米材料本身的結構可以歸類於一維、二維與零維這三種類型。一維與二維各自的代表性材料分別為奈米線與量子井薄膜。零維材料稱之為量子點，由於量子點尺寸與其內部電子的物質波波長相近，因此電子在量子點內部會產生量子侷限效應(quantum confinement)，也就是量子點內部產生不連續的能階，而電子只能存在於某一特定能階。在不同材料下變化其量子點尺寸的大小，可以控制其內部能階的分佈，因此量子點在光電元件上有相當大的應用。



自從日亞化工公司 Nakamura 等人於 1991 年成功地在藍寶石 (Sapphire , Al_2O_3) 基板上成長出高品質的氮化鎵 (GaN)，其他相關系列的化合物半導體，也隨之快速的發展。而近年來，三族氮化物半導體材料已經成為藍光及紫外光發光二極體 (LEDs)、雷射二極體 (LDs) 和高速電子元件的熱門材料。

在近期的研究，氮化銦 (InN) 在三族氮化物半導體材料中尤其被受注意，其吸引人的地方是此種材料具有特殊的傳輸性質與光學特性。在傳輸性質方面，電子在材料內具有高遷移率 (mobility) 和高漂移速度 (peak drift velocity)。由於傳導特性 (transport property) 優於

同是III-V族半導體的氮化鎵 (GaN) 與砷化鎵 (GaAs)，也因此氮化銦在光電元件上與高頻通訊上都有相當大的應用潛力。

在光學特性方面，早期因氮化銦成長技術不純熟，能隙在當時被認定介於在 1.8 到 2 eV [1] [2]。而近年長晶技術逐漸成熟，已經可以成長高品質的單晶氮化銦，因此由實驗推斷氮化銦的能隙實約為 0.7 eV [3] [4]。以應用方面觀點而言，若與氮化鎵合成三元化合物氮化銦鎵 (InGaN)，可控制其發光波段從紅外光區一直延伸紫外波光區，大大的延伸了三族氮化物在發光二極體及雷射二極體上的應用範圍。同時氮化銦有不錯的光電轉換效率 (photovoltaic transformation)，且氮化物本身具有抗酸鹼的特性，因此也可以應用在太陽能電池 (solar cell) 的製造。



成長氮化銦樣品時的一個主要難處，就是氮化銦被分解的溫度很低 (約650°C)，所以應該在較低溫時成長樣品；但是利用有機金屬氣象沉積 (MOCVD) 成長樣品時，因為氮氣源來自氨氣的分解，而在高溫下氨氣才有良好的裂解率，因此成長良好的氮化銦樣品並不容易。

本實驗室主要研究使用有機金屬氣象沉積 (MOCVD) 所成長的三族氮化物為半導體，而氮化銦則為近年研究的重點材料之一。在本實驗中，我們將探討氮化銦薄膜與量子點的樣品，使用原子力顯微鏡 (AFM) 研究量子點在不同成長機制下的表面形貌，並利用光激螢光系

統來分析薄膜與量子點的光性，探討在不同長晶條件下薄膜與量子點其光譜峰值能量（peak energy）隨環境溫度變化的行為。最後利用理論模型搭配數值模擬，可以得到不同樣品的載子濃度，並解釋不同溫度下的光學實驗結果。

本論文第二章節介紹光激螢光（photoluminescence）幾種基本復合機制和光譜模擬的理論。在第三章介紹本次實驗樣品的成長機制和所利用的儀器系統和原理，包含原子力顯微鏡與光激螢光系統。第四章為實驗結果與討論，在此章呈現樣品的表面形貌、螢光譜線和理論模擬的結果；而第五章為本次實驗的總結。



第二章 基本原理

2-1 光激螢光光譜基本理論

光激螢光光譜 (photoluminescence , 簡稱 PL) 是一種簡單且不具有破壞性檢測半導體光性的方法，其原理是量測材料內電子電洞對的復合產生螢光，而得出螢光強度對能量分布的譜圖。由光譜的峰值我們可以推估材料的能隙，而譜線的半高寬則反應出晶格結構優劣與否。變溫量測光激螢光光譜 (temperature dependent photoluminescence) 可以進一步了解在不同環境溫度下，載子在半導體內能量分布的狀況。當一道能量大於或等於半導體能隙的雷射光入射在材料上，在價電帶 (valance band) 的電子因入射光子給予足夠能量，所以能夠躍遷過半導體的能隙激發到導電帶 (conduction band) 。接著透過聲子與載子間的相互作用，可使導電帶的電子與價電帶的電洞在能帶邊緣附近重新分布，最後則因電子與電洞重新結合而產生螢光。若半導體中存在缺陷 (defect) 與雜質 (impurity) ，因為缺陷與雜質有可能成為非輻射復合中心 (non-radiative centers) ，當電子與電洞在此非輻射復合中心復合時並不會放出光子，所以半導體的發光效益會因非輻射復合中心數量增多而變差。電子與電洞在不同躍遷的情況下，則會直接反映在光譜譜線上，電子電洞對躍遷主要可以分為：輻射躍遷 (radiative

transition) 與非輻射躍 (non-radiative transition)，下列針對這兩種不同的狀況分別討論。

(I) 輻射躍遷 (radiative transition) :

電子由高能態掉落到低能態，不管是本徵態或是雜質態都有可能會發出光子，這種躍遷稱作輻射躍遷；而不同的輻射躍遷方式會導釋放不同能量的光子。以下簡介三種不同輻射躍遷的情況。

(1) 帶間躍遷 (band to band transition)

帶間躍遷通常發生在能帶結構為直接能隙 (direct bandgap) 的半導體上，被雷射光激發的電子與電洞會分佈在導電帶最底部與價電帶的最頂部，如圖 2-1。接著電子與電洞對會以高效率的方式相互結合並放出螢光。而此種電子與電洞對復合的復合率是正比於電子與電洞濃度的乘積，也就是說當半導體內的載子濃度較多會有較快的復合率。

(2) 激子躍遷 (exciton transition)

導電帶的電子與價電帶的電洞彼此之間因受到庫倫力的作用而形成電子電洞對稱之為激子 (exciton)。激子躍遷能量為 $h \nu = E_g - E_n$ ，其中 h 為普朗克常數 (Planck's constant)， ν 為光子頻率， E_g 為半導體能隙，

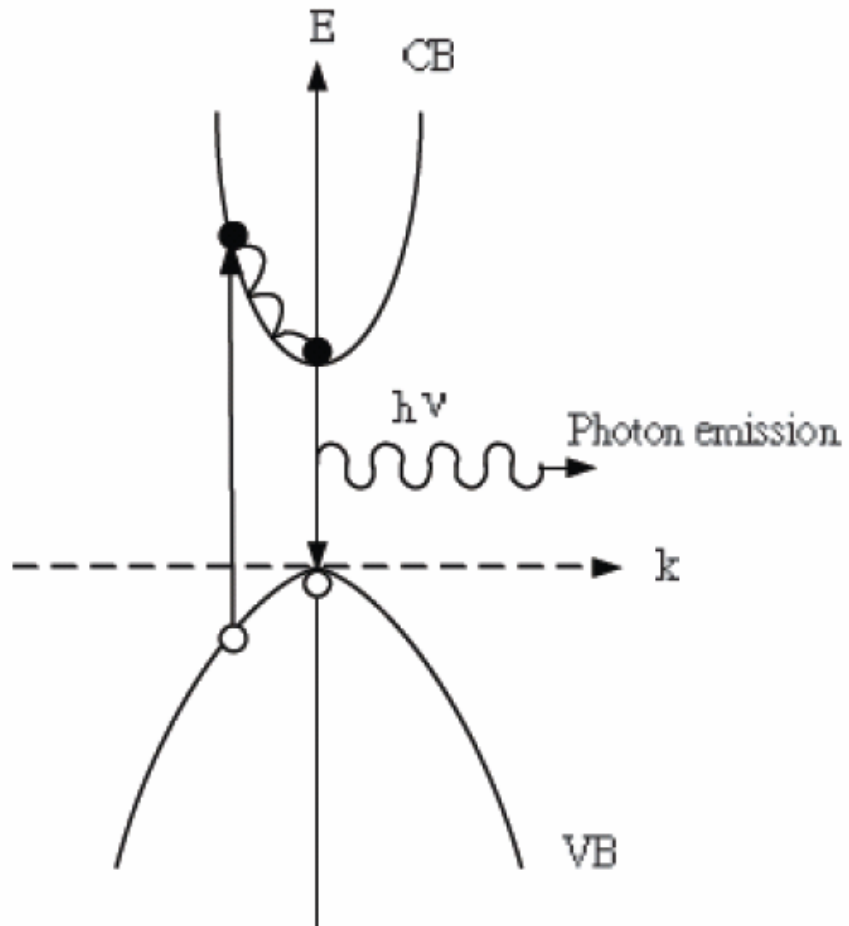


圖 2-1 電子電洞對直接能隙躍遷

E_n 是激子的束縛能。

E_n 的數學形式為

$$E_n = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2 \varepsilon^2 n^2} \quad (2-1)$$

為有效縮減質量 (reduced mass)， n 為量子數 (quantum number)， ε 為介電常數 (dielectric constant)。

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

一自由載子(電子或電洞)與一被束縛或捕獲的載子(電子或電洞)產生再結合的過程稱為自由 - 束縛態躍遷。在高載子濃度或高摻雜的半導體中，因為雜質濃度在空間中分佈不均勻，這些不均勻性會導致導電帶與價電帶的能帶邊緣在空間的分佈產生差異，因而使導電帶與價電的狀態密度 (density of state) 產生帶尾 (band tail)，示意如圖 2-2[5][6]。

若雜質在空間中均勻分布，載子在材料內遇到的位能隨空間變化具有週期性。若大量的雜質在空間中分布不均勻，則位能隨空間變化會變的相當複雜。考慮雜質在空間中分布不均勻的狀況，則 Hamiltonian 的數學形式為

$$H = H_0 + H_1 \quad (2-2)$$

$$H_0 = (p^2 / 2m^*) + C \quad (2-3)$$

$$H_1 = \sum_i v(r - r_i) - V_0 \quad (2-4)$$

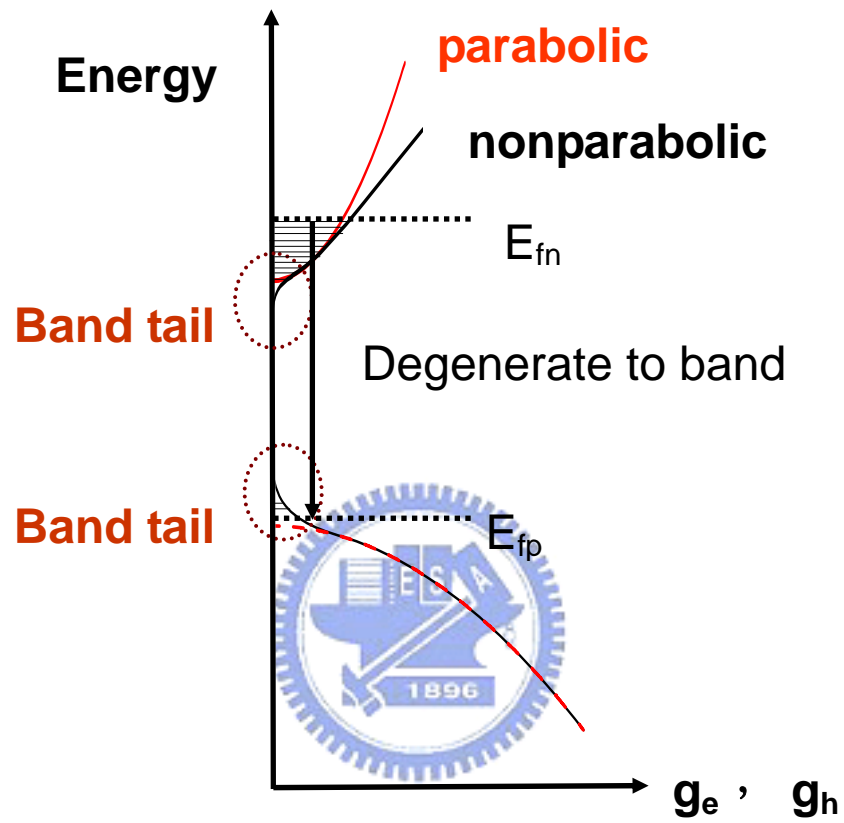


圖 2-2 電子電洞對 free-to-bound radiative recombination

p 為動量； m^* 為等效質量而 C 與 V_0 為能量常數。 v 為單一雜質所產生的位能，其數學型式為

$$v(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_d r} \exp(-\kappa_D r) \quad (2-5)$$

ϵ_d 為介電常數， κ_D 為托瑪斯 - 費米屏蔽長度的倒數 (reciprocal Thomas-Fermi screening length)。

為了簡化問題，可以定義一位能分佈函數 (potential distribution function) $F(E)$ ，而

$$\Delta p = F(E) \Delta E \quad (2-6)$$

Δp 是在能量範圍 E 到 $E + \Delta E$ 內找到位能的機率，並假設 $F(E)$ 為高斯分佈 (Gaussian distribution)，其數學型式為

$$F(E) = \frac{1}{\pi^{1/2} G} \exp(-E^2 / G^2)$$

G 是一個重要的參數，通常稱 G 為 rms impurity potential。接著在雜質於空間中分布不均勻情況下的狀態密度 (density of state)，藉由拋物線近似的狀態密度 (parabolic density of states) 與 $F(E)$ 褶積 (convolution) 所得到[7]。由褶積的結果可以發現帶尾的深度與 G 有很大的關係，即 G 值越大則帶尾深度越深。

G 的數學形式為

$$G = 2\sqrt{\pi} \frac{4\pi e^2}{\epsilon R_s} (N_i R_s^3)^{1/2} \quad (2-7)$$

其中 R_s 為托瑪斯 - 費米屏蔽長度 (Thomas-Fermi screening length)，

N_i 為總游離雜質濃度， ϵ 為介電係數。

R_S 的數學形式為

$$R_S \cong \frac{a_{Be}}{2} (na_{Be}^3)^{-1/6} \quad (2-8)$$

其中 a_{Be} 為等效玻爾半徑 (effect Bohr radius)， n 為主要載子濃度。

玻爾半徑的數學式為

$$a_{Be} = \frac{\epsilon}{4\pi e^2} \frac{h^2}{4\pi^2 m^*} \quad (2-9)$$

其中 m^* 為載子的等效質量。考慮材料為氮化銦的情況下，電子在半導體內為主要載子，其等效質量約等於 $0.07 m_0$ ，其中 m_0 為自由電子質量。所以托瑪斯 - 費米屏蔽長度會小於電子等效玻爾半徑，即 $R_S < a_{Be}$ 。

這意味在導電帶上的電子並不會被帶尾所束縛。反觀電洞結果卻是相反的，因為它有比較大的等效質量（約為 $0.3 m_0$ ），托瑪斯 - 費米屏蔽長度會大於電洞等效玻爾半徑，所以電洞在低溫時會被束縛在帶尾內。

(II) 非輻射躍遷 (non-radiative transition) :

載子的非輻射躍遷會對發光效益有負面的影響，下列為產生非輻射躍遷的原因。

- (1) 因為熱振動產生聲子
- (2) 電子電洞對在缺陷，錯位，結塊邊界等等進行復合因而損失能量
- (3) 電子電洞對進行歐傑復合 (Auger recombination)，即傳導帶的電子掉落在價電帶，進行復合後產生的能量被其他傳導帶上的電子吸

收，這些吸收能量後的電子擁有足夠的能量克服束縛形成自由電子，這些自由電子稱為 Auger electron。



2-2 PL 譜線模擬基本理論

在本次研究中，我們以 free-to-bound radiative recombination [5][6] 模擬氮化銦 PL 譜線如圖 2-2 所示。考慮電子在導電帶上隨能量的分布為 $D_e(E)$ ，數學形式為：

$$D_e(E) = g_e(E) \frac{1}{\exp[(E - E_{fn})/k_B T] + 1} \quad (2-10)$$

$g_e(E)$ 是電子在導電帶上的能態密度 (density of states)， E_{fn} 為電子的準費米能階 (quasi-Fermi energy)， k_B 與 T 分別為普朗克常數與溫度。而電洞在價電帶上隨能量的分布為 $D_h(E)$ ，其數學形式為

$$D_h(E) = g_h(E) \frac{1}{\exp[(E - E_{fp})/k_B T] + 1}$$

$g_h(E)$ 是電洞在價電帶上的能態密度， E_{fp} 為電洞的準費米能階。而模擬的 PL 譜線 $I(E)$ 是藉由電子與電洞的能量分布褶積 (convolution)

$$I(E) = \int_{-\infty}^{\infty} D_e(E - \varepsilon) D_h(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-11)$$

所得到。藉由模擬實驗 PL 譜線可以分別得到電子與電洞的準費米能階，因此可以進一步得到載子濃度。

第三章 實驗架構

3-1 樣品準備

本論文主要討論氮化銦 (InN) 量子點與薄膜系列樣品，而樣品的成長結構如圖 3-1 所示。選擇直徑兩吋(0001)藍寶石(sapphire) 為基板，先在基板溫度 520°C 時長上一層薄的氮化鎵 (GaN)，接著上升溫度至 1120°C 時再長上一層厚度為 1 μm 氮化鎵緩衝層，最後氮化銦量子點或薄膜成長在此緩衝層上。

氮化銦量子點依長晶條件不同分兩批討論。首先是討論的氮化銦量子點系列樣品，成長溫度由 550°C 變化到 730°C，分別以流量調制磊晶法 (flow-rate modulation epitaxy, 簡稱 FME) 與傳統有機金屬氣相沉積 (metalorganic chemical vapor deposition, 簡稱 MOCVD) 模式成長。成長流程如圖 3-2 所示，其中 FME 成長模式是在一個週期內包含四個步驟：通入有機金屬原料 TMIIn (trimethylindium) 20 秒、通入氨氣 (NH₃) 20 秒，並在前述兩個步驟間穿插 10 秒的淨化步驟 (purge steps)。FME 成長模式總共成長六個週期，而在 TMIIn 與 NH₃ 步驟中，其流率分別為 150 sccm 與 18000 sccm。值得注意的是，在通入 TMIIn 階段同時刻意通入流率為 1000 sccm 背景氨氣，這是為了避免銦吸附粒子在表面因為高

溫蒸發。而MOCVD傳統成長模式則是同時通入10000 sccm氮氣與150 sccm的TMIn 共120秒。

第二批量子點樣品則是在600°C成長溫度下以FME模式成長，並改變通入的背景氮氣流率，由0 sccm變化到10000 sccm。

氮化銦薄膜是在625°C的成長溫度下，以MOCVD模式成長，而TMIn與NH₃的流率則分別為360 sccm與15000 sccm；此外為了對照不同載子濃度下樣品螢光光譜的差異，我們也將此氮化銦薄膜樣品，在氮氣環境下做快速熱退火（rapid thermal annealing 簡稱 RTA），退火溫度為650°C且時間為30秒，而快速熱退火系統如圖3-3所示。表1、2、3、4總和為本次實驗所有樣品以及其長晶參數。

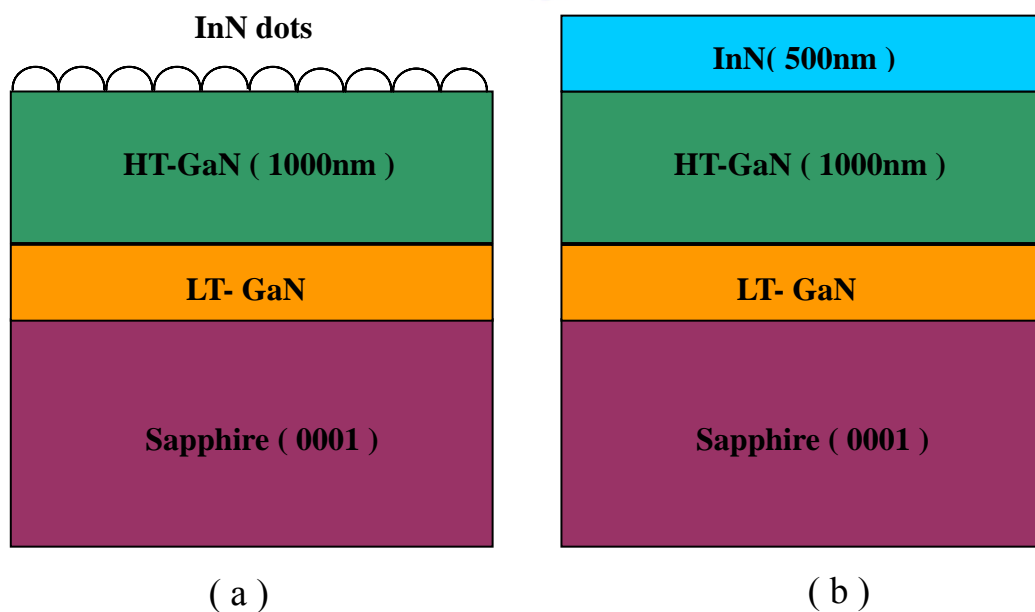


圖 3-1 (a) 氮化銦量子點結構，(b) 氮化銦薄膜結構

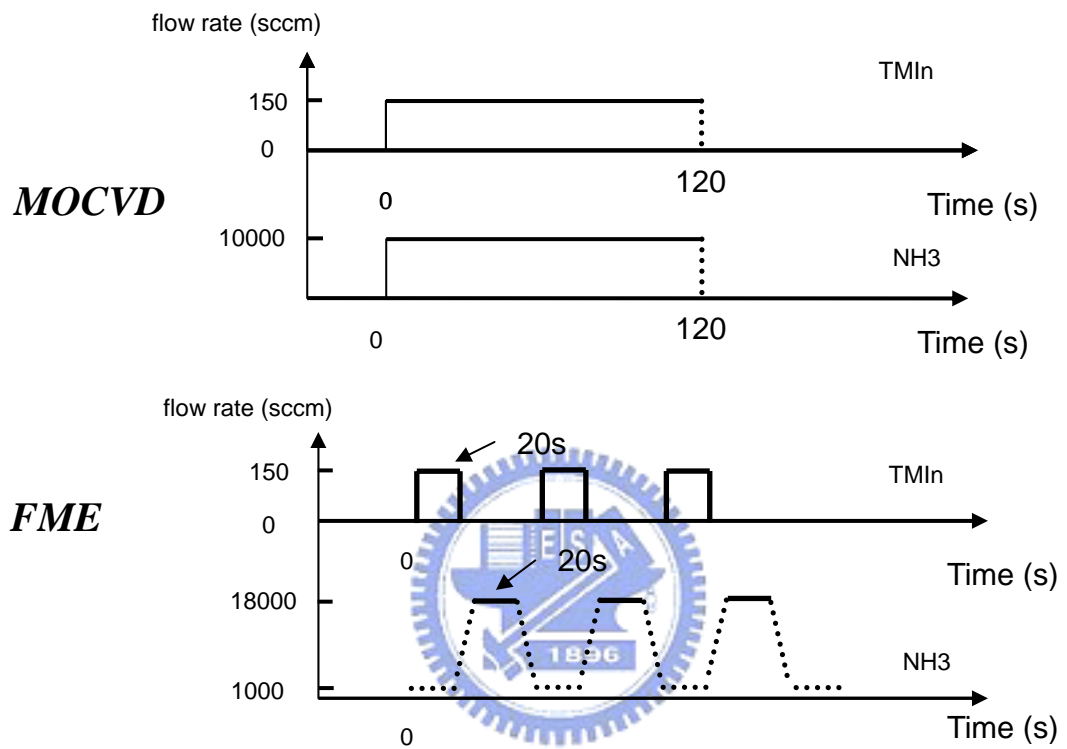


圖 3-2 MOCVD 與 FME 成長流程示意圖

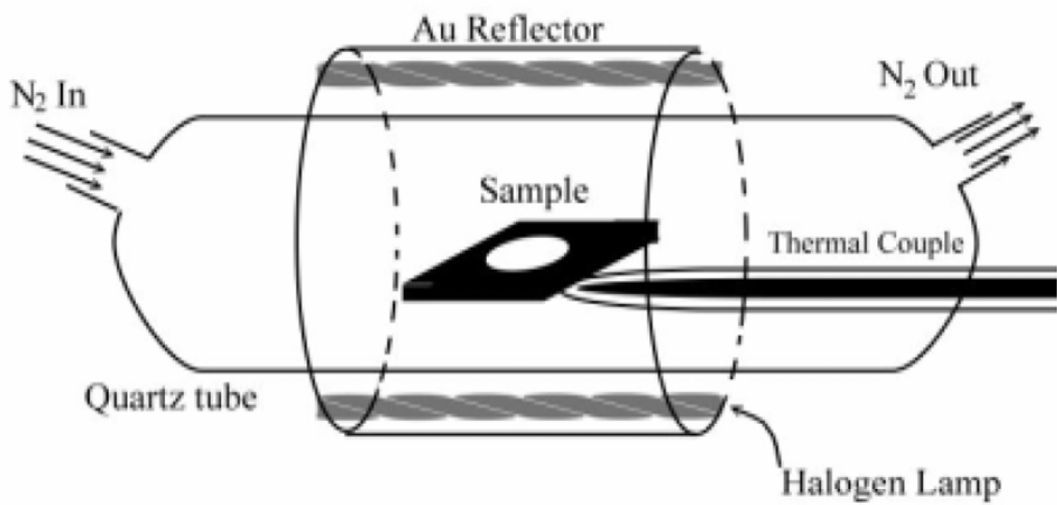
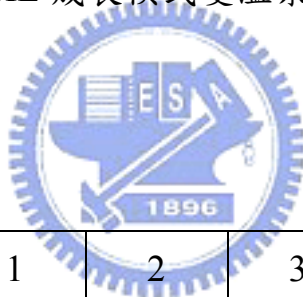


圖 3-3 快速熱退火裝置圖

樣品編號	1	2	3	4	5	6
成長溫度(°C)	550	600	650	700	715	730
TMIn(sccm)/ NH ₃ (sccm)	150/ 18000	150/ 18000	150/ 18000	150/ 18000	150/ 18000	150/ 18000
背景氮流率 (sccm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000

表 1 FME 成長模式變溫系列樣品



樣品編號	1	2	3	4	5
成長溫度(°C)	600	650	700	715	730
TMIn(sccm)/ NH ₃ (sccm)	150/ 10000	150/ 10000	150/ 10000	150/ 10000	150/ 10000

表 2 MOCVD 成長模式變溫系列樣品

樣品編號	1	2	3	4	5
成長溫度(°C)	600	600	600	600	600
TMIn(sccm)/ NH ₃ (sccm)	150/ 10000	150/ 10000	150/ 10000	150/ 10000	150/ 10000
背景氮流率 (sccm)	0	500	1000	5000	10000

表 3 FME 成長模式變背景氮流率系列樣品



樣品	RTA 前	650 °C RTA 後
載子濃度 (cm ⁻³)	1.2×10 ¹⁹	3×10 ¹⁸

表 4 氮化銦薄膜退火前與退火後載子濃度

3-2 原子力顯微鏡系統

原子力顯微鏡 (atomic force microscope, 簡稱 AFM) 的操作原理如圖 3-4 所示, 是利用 xy 壓電移動平台, 讓探針在樣品表面來回偵測掃描, 並利用回饋迴路控制探針在 z 軸方向的位置。在 AFM 操作使用上, 微小的探針黏在懸臂桿上, 當探針靠近樣品表面時, 探針和樣品表面會產生作用力而導致懸臂桿產生微小偏曲。為了偵測懸臂桿彎曲的程度, 常用的方法是利用雷射光打在桿背上, 再使用感光二極體來收集由桿背反射的雷射光便能知道懸臂桿的彎曲程度。而偵測出的彎曲形變量可以轉換成電流訊號輸入回饋迴路, 進而來控制探針 z 軸的位置, 得到掃描的結果 $z(x,y)$ 就是樣品的表面形貌 (morphology)。

早期 AFM 取像方法多取接觸式 (contact mode), 但常造成樣品與探針的損壞, 所以後來多採非接觸式 (non-contact mode) 的方法, 但解析度卻因探針與樣品距離過大而變差。結合上述兩種方法的優點, 所以研發出輕敲式 (tapping mode), 既可提高解析度且不破壞樣品與探針。

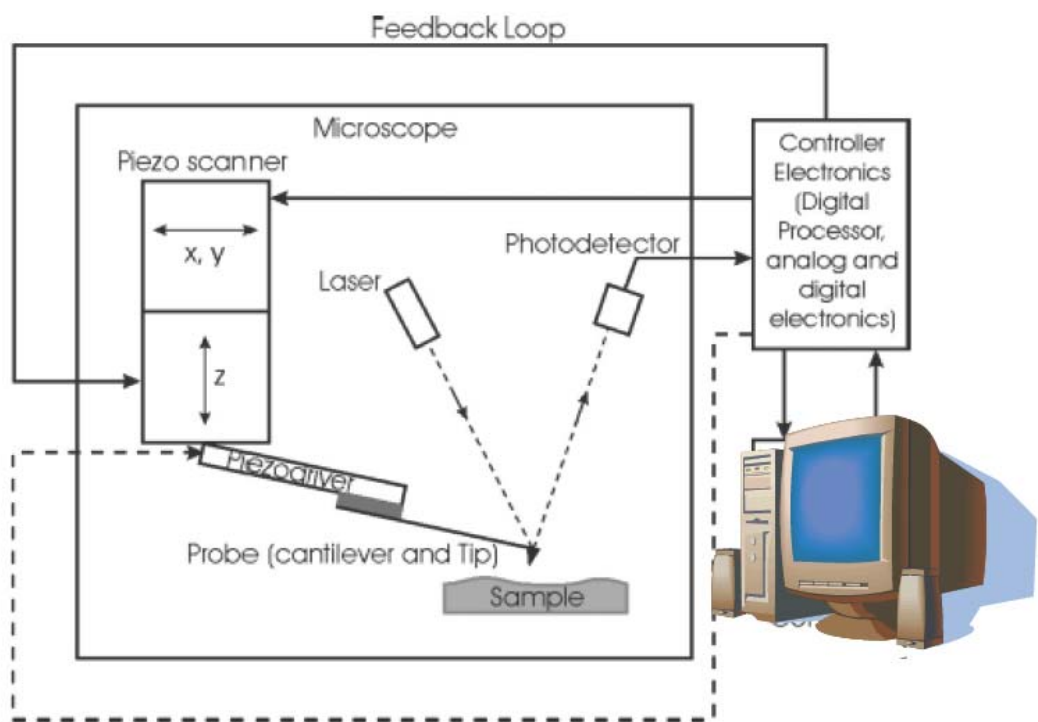


圖 3-4 原子力顯微鏡操作原理

3-3 光激螢光系統

圖 3-5 為光激螢光系統裝置。本次實驗激發光源分別有功率為 100mW 的氬離子 (Ar^+) 雷射與功率為 20mW 的氬鎘 (He-Cd) 雷射。變成長溫度系列樣品以氬鎘雷射為激發光源；而變背景氬流率系列樣品因為在變溫 PL 實驗需要到室溫的緣故，所以以高功率的氬離子雷射為激發光源。

雷射光經過截光器 (chopper)，接著聚焦至直徑為 300 μm 後打在待測樣品上，再利用透鏡將螢光聚焦在光譜儀上，螢光訊號由光偵測器接收後再傳送到鎖相放大器 (lock-in amplifier)，接著經過鎖相放大器放大的訊號藉由一訊號轉換介面輸入電腦。

下列為所需規格：

(1) 氬離子雷射：波長 488nm

氬鎘雷射：波長 442nm

(2) 截光器：旋轉頻率為 161Hz

(3) 光譜儀：焦距為 0.5m

(4) 砷化銦鎵 (InGaAs) 偵測器：偵測範圍為 1100nm 到 2400nm

(5) 鎖相放大器：配合截光器，在特定轉數頻率與相位時解調並放大螢光訊號

(6) 氦氣封閉循環式低溫系統：適用溫度為 13K 到 300K

(7) 數位溫控器：使用矽二極體測量溫度，適用溫度範圍從 14K 到 500K



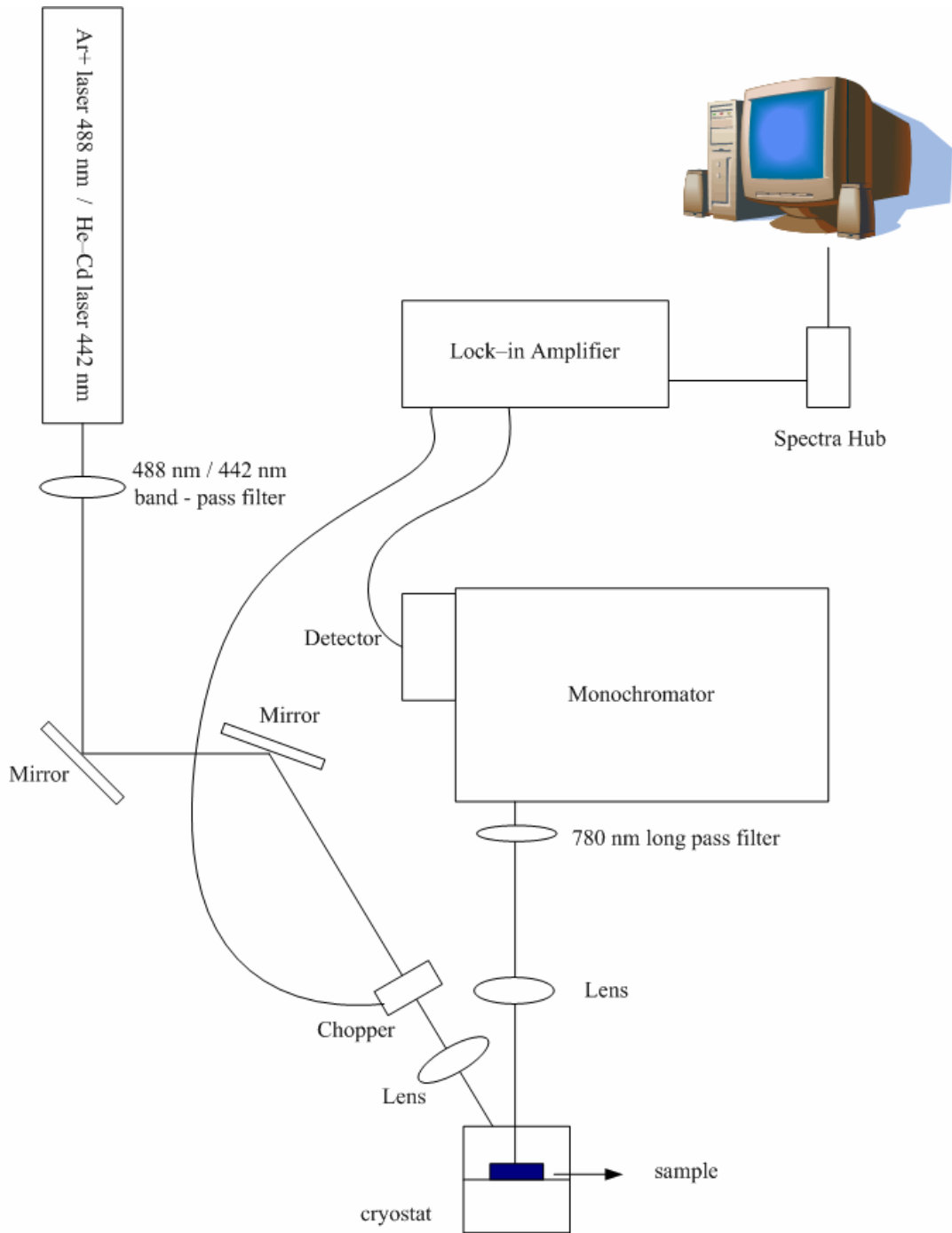


圖 3-5 光激螢光系統架設

第四章 結果與討論

本論文所研究的樣品為氮化銦量子點與氮化銦薄膜，而氮化銦量子點樣品依其成長機制不同分開討論。首先探討氮化銦量子點樣品為變成長溫度流量調制磊晶法 (flow-rate modulation epitaxy, 簡稱 FME) 與傳統有機金屬氣相沉積 (metalorganic chemical vapor deposition, 簡稱 MOCVD) 下所成長，接著討論的樣品為不同背景氨 (NH_3) 流率下以 FME 模式所成長。

在實驗方面，利用原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, 簡稱 AFM) 對樣品所掃出來的表面形貌，以及運用光激螢光光譜 (photoluminescence, 簡稱 PL) 的技術所得到樣品光學特性的結果會在此章節逐一討論。

4-1 變成長溫度 MOCVD 與 FME 成長氮化銦量子點

4-1-1 氮化銦量子點之表面形貌

圖 4-1 是以 FME 模式改變成長溫度 (T_g) 成長的氮化銦量子點系列樣品 AFM 形貌，成長溫度範圍從 550°C 到 730°C 。圖 4-2 則是 MOCVD 模式改變成長溫度成長的樣品之 AFM 形貌，溫度範圍從 600°C 分布到 730°C 。兩系列形貌影像的面積皆為 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 。比較兩系列形貌圖

可以發現以 MOCVD 模式成長的量子點表面分布在變成長溫度過程皆
比以 FME 模式所成長的量子點均勻。



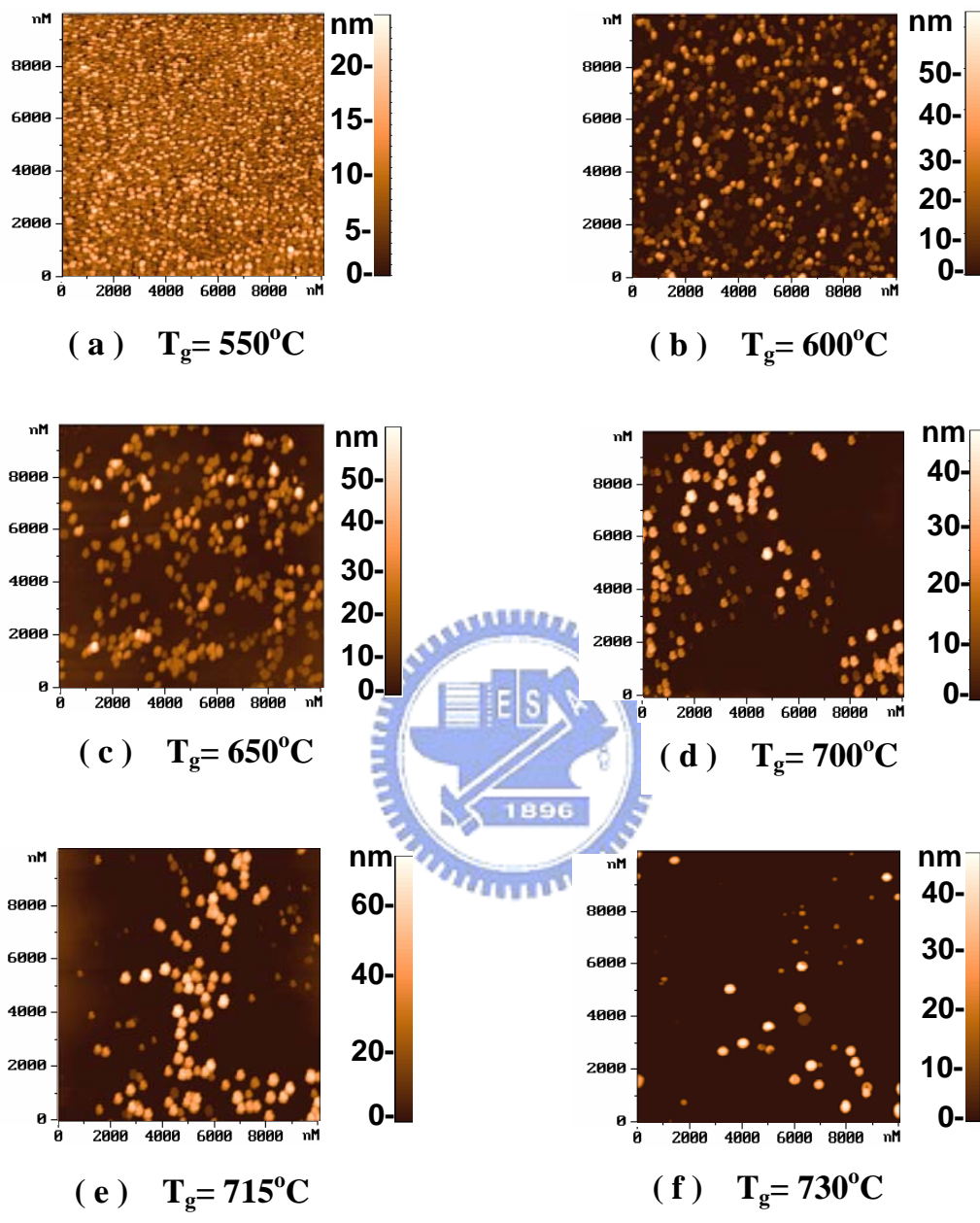


圖 4-1 FME 模式改變成長溫度成長的氮化銦量子點 AFM 形貌
 形貌面積皆為 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

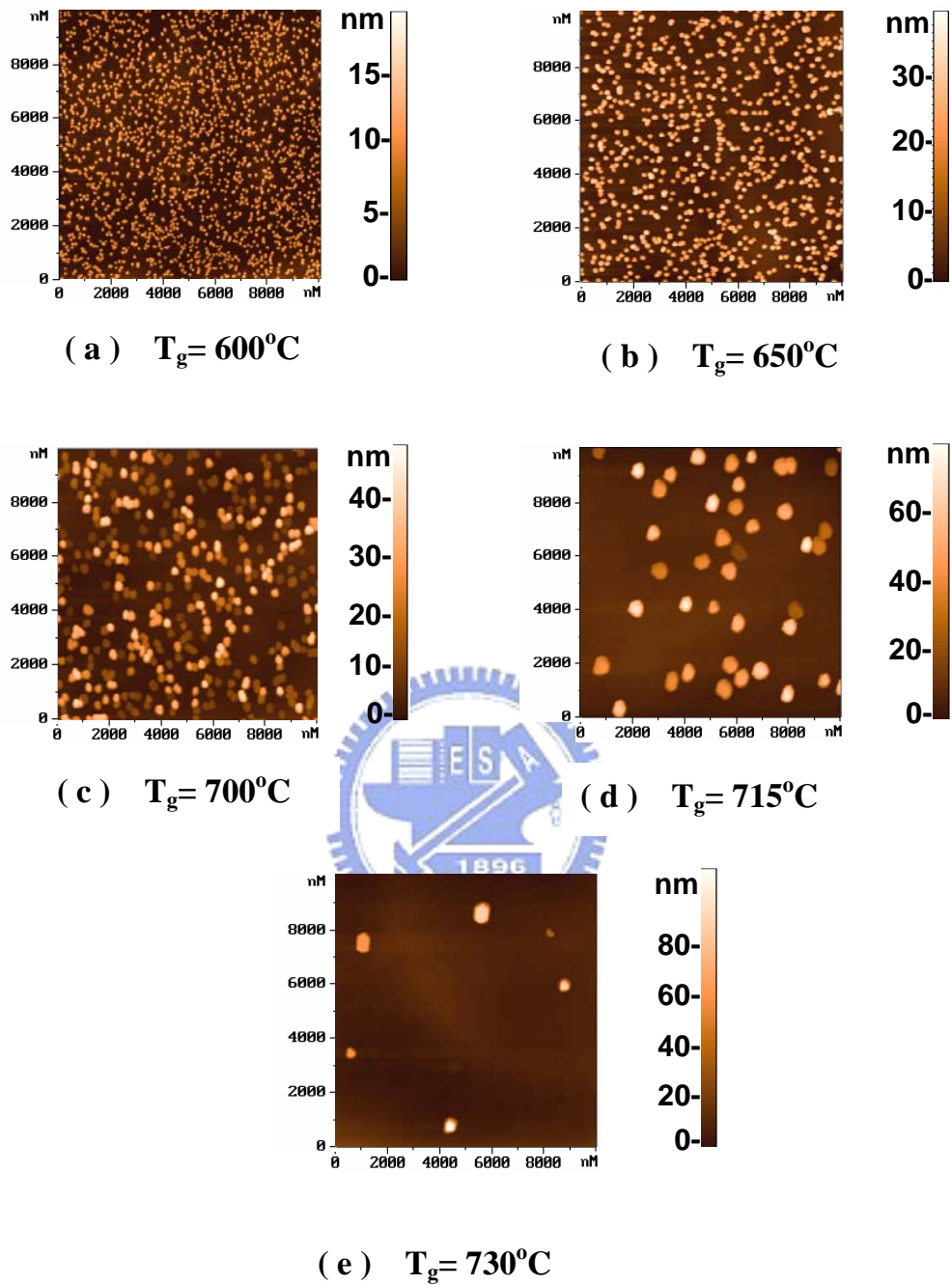


圖 4-2 MOCVD 模式變成長溫度成長的氮化銦量子點 AFM 形貌

形貌面積皆為 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

量子點單位面積的密度統計如圖 4-3 所示，可以發現隨成長溫度升高而量子點密度會下降，圖 4-4 發現量子點的平均高度與寬度隨著成長溫度上升而變大。

在 700°C 以前，銦吸附原子遷移長度 (migration length) 會隨溫度增加而變長，所以量子點密度會隨成長溫度上升而逐漸下降；但是在 700°C 以後，量子點密度會大量下降。關於在 700°C 以後的高成長溫度區域，量子點密度隨溫度上升驟減的趨勢可能有兩個主導原因：第一個原因是氮化銦在高溫時分解 (dissociation) ，第二個是銦吸附原子 (adatoms) 於高溫時在表面產生脫附 (desorption) 。若氮化銦在高溫時分解，氮原子會從氮化銦逃脫而留下銦原子，則成長表面應會佈滿大尺寸金屬銦 (metallic In) ；但是由 AMF 所掃出的形貌圖並沒有發現金屬銦的存在，因此可以推斷量子點密度在高溫區域明顯下降的原因是銦的吸附原子脫附。

假設量子點形貌為圓柱，利用其所統計的平均高度、寬度以及密度，可以得到兩系列量子點等效厚度 (equivalent thickness) 隨成長溫度的變化，如圖 4-5。在溫度 700°C 以後，FME 與 MOCVD 成長量子點的等效厚度都會快速的往下掉。而量子點的等效厚度直接反映出量子點的成長速率 (growth rate) ，也就是說不管成長模式是 FME 或是 MOCVD，量子點在成長溫度超過 700°C 以後成長速率都會變差，這也

是因為銦吸附原子在高溫產生脫附的關係。值得注意的是，溫度在 650°C 以前，以 FME 成長量子點的等效厚度大於以 MOCVD 成長的量子點。由於 MOCVD 成長模式下 NH₃ 是連續供應的，而 FME 成長模式的提供是階段性的，所以理論上 MOCVD 成長模式的成長速率應比 FME 成長模式高；但實驗呈現的結果卻是相反。有文獻指出成長溫度範圍在 500°C 到 600°C 之間 NH₃ 分解率會大幅度上升而產生氫氣[8]。而氫氣會影響銦的結合，兩者可能會形成氣態的氫化銦 (InH_x)[9]，因此縮短銦在成長表面的生命期。在 MOCVD 成長模式下，當 TMIn 通入的同時存在比較多的 NH₃，銦會與較多的氫氣結合形成氫化銦隨後被帶走於腔體，所以 MOCVD 成長模式的成長速率會低於 FME 成長模式。



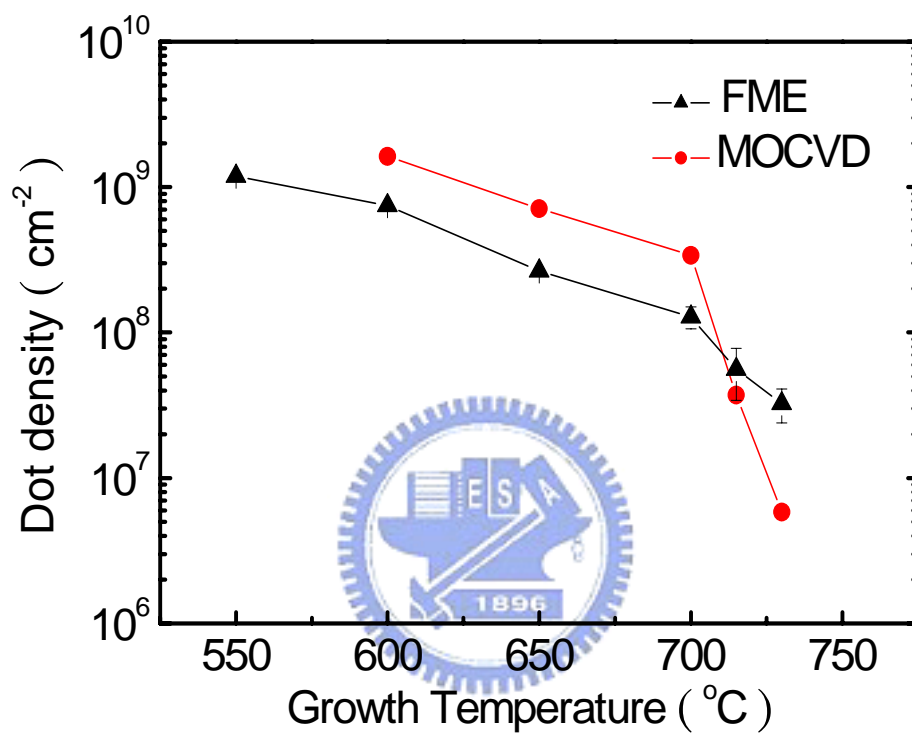


圖 4-3 兩種成長模式下量子點密度隨 T_g 的變化

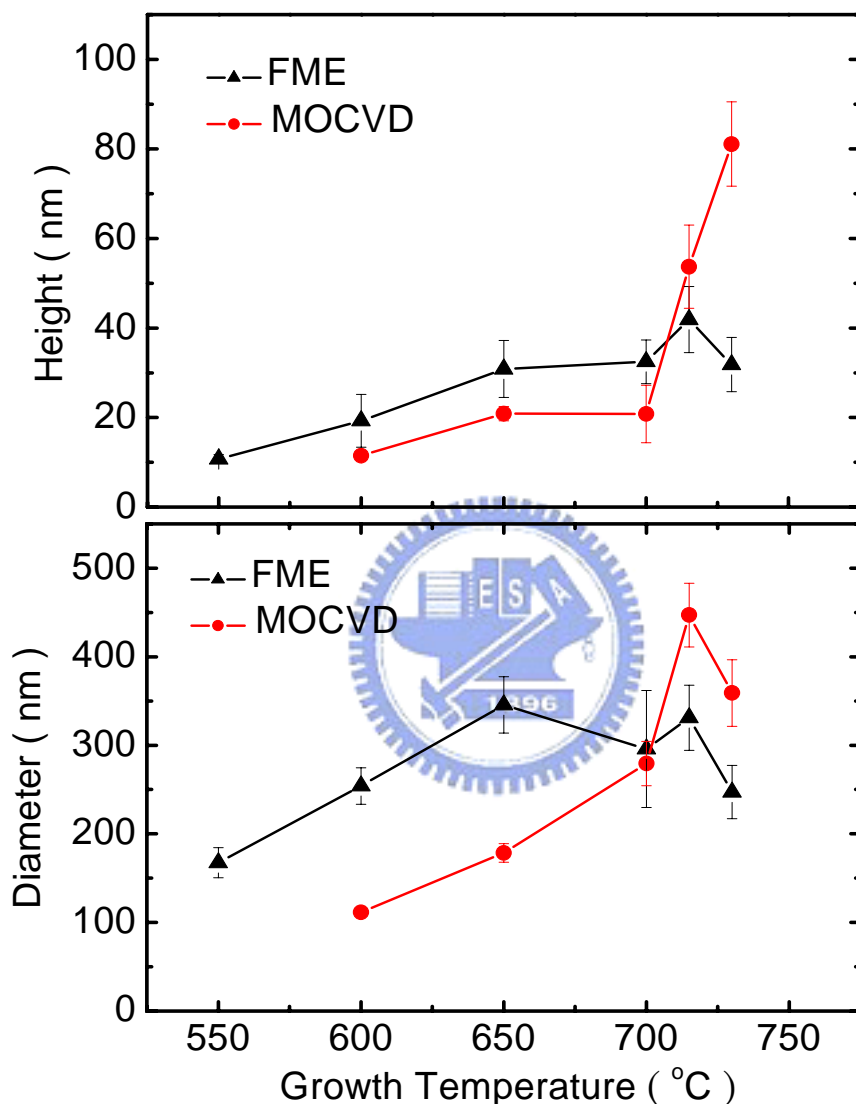


圖 4-4 兩種成長模式下量子點平均高度與寬度統計

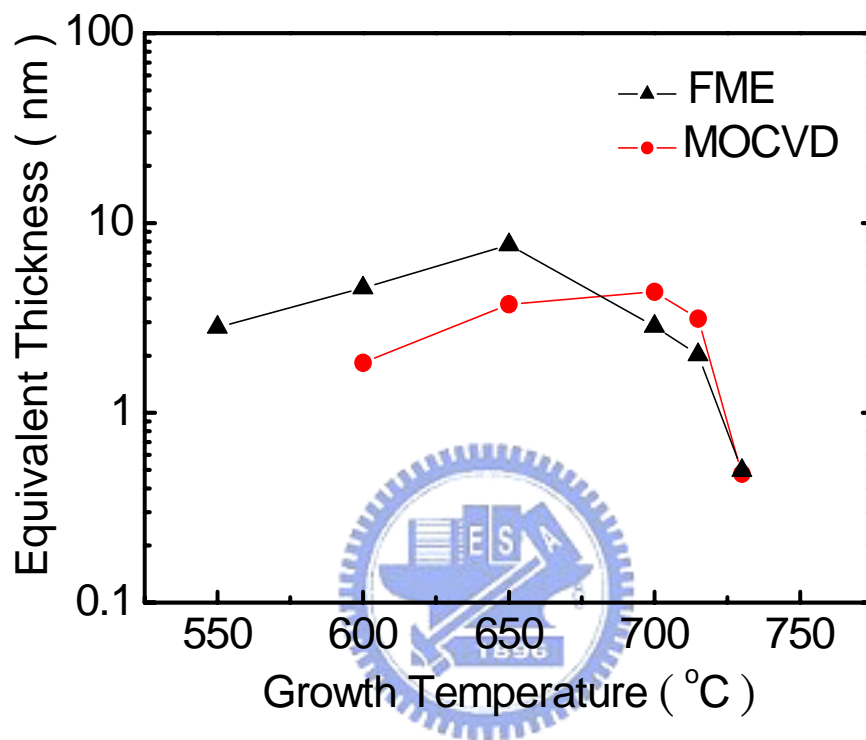


圖 4-5 兩種成長模式下等效厚度隨成長溫度變化

4-1-2 氮化銦量子點之光激螢光光譜

圖 4-6 為 FME 與 MOCVD 成長量子點在溫度為 13K 時的螢光光譜，而成長溫度範圍從 600°C 到 730°C。從譜圖可以發現以 FME 成長的樣品其光性比以 MOCVD 成長的樣品好。光譜在不同成長溫度所對應的強度如圖 4-7 (a) 所示，FME 與 MOCVD 成長模式系列樣品在溫度高於 700°C 後強度有大幅度下降。圖 4-7 (b) 顯示螢光光譜峰值 (peak energy) 對成長溫度的變化，兩系列樣品皆隨著溫度上升而有明顯的紅移。

在此利用電子在導電帶能量分布來近似 PL 譜線得到載子濃度，載子濃度隨成長溫度變化如圖 4-8 (a) 所示，兩系列樣品隨成長溫度增加載子濃度會跟著下降。在 FME 成長模式，隨溫度上升載子濃度分部由 2.9×10^{18} 掉落到 $2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，而在 MOCVD 模式，濃度則由 4.5×10^{18} 降到 $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。可以觀察到載子濃度與光譜峰值隨成長溫度上升的變化符合 Burstein-Moss effect [4][10]。而成長溫度上升同時，也造成平均單顆量子點的發光強度下降，如圖 4-8 (b) 所示。由平均量子點發光強度與量子點密度統計的結果，解釋兩系列樣品在 700°C 以前因為隨溫度上升載子濃度變小而導致光譜強度增強；但當溫度高於 700°C 時，則因銦脫附的原因導致量子點密度明顯變少，進而造成在高溫時 PL 強度有顯著的下降。

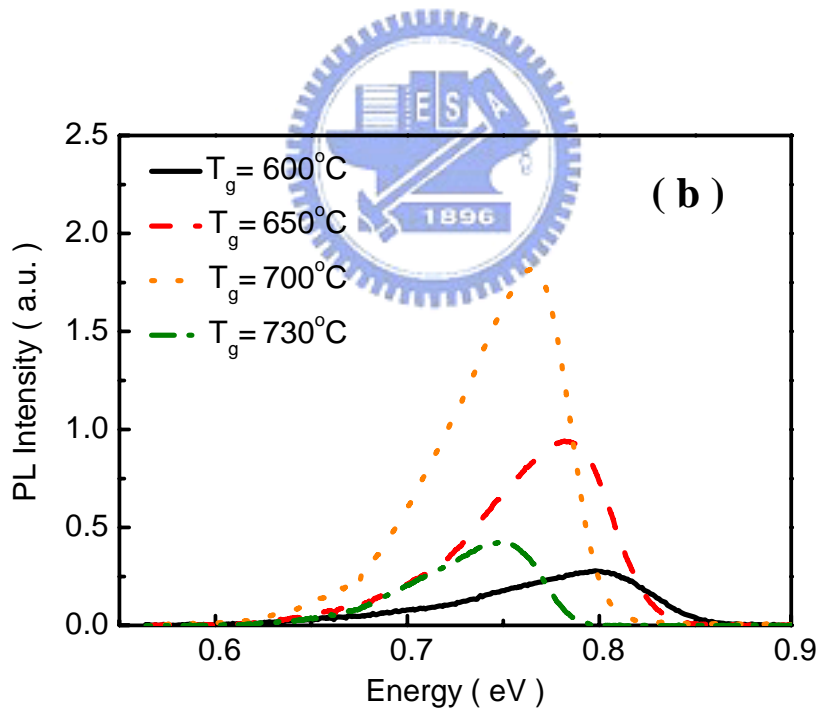
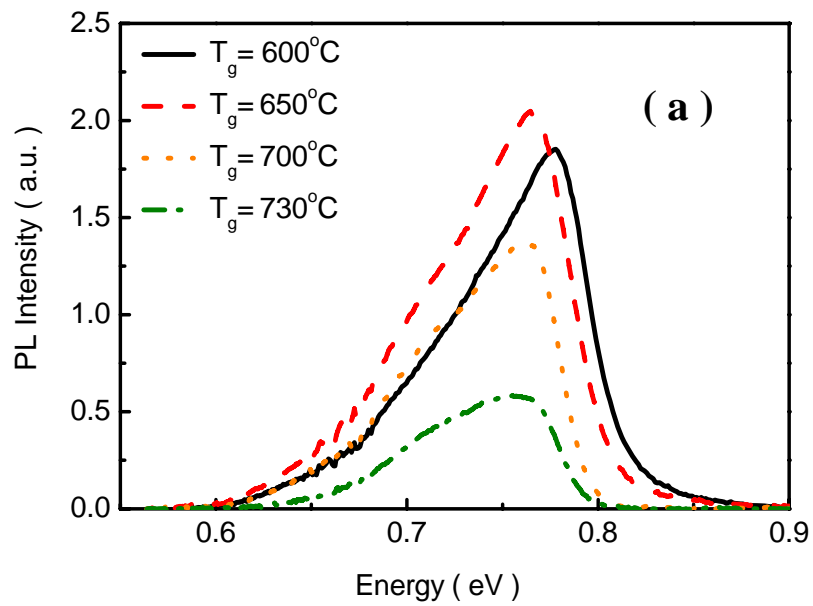


圖 4-6 氮化銦量子點低溫螢光光譜，成長溫度從 600°C 到 730°C

(a) 為 FME 模式成長，(b) 為 MOCVD 模式成長

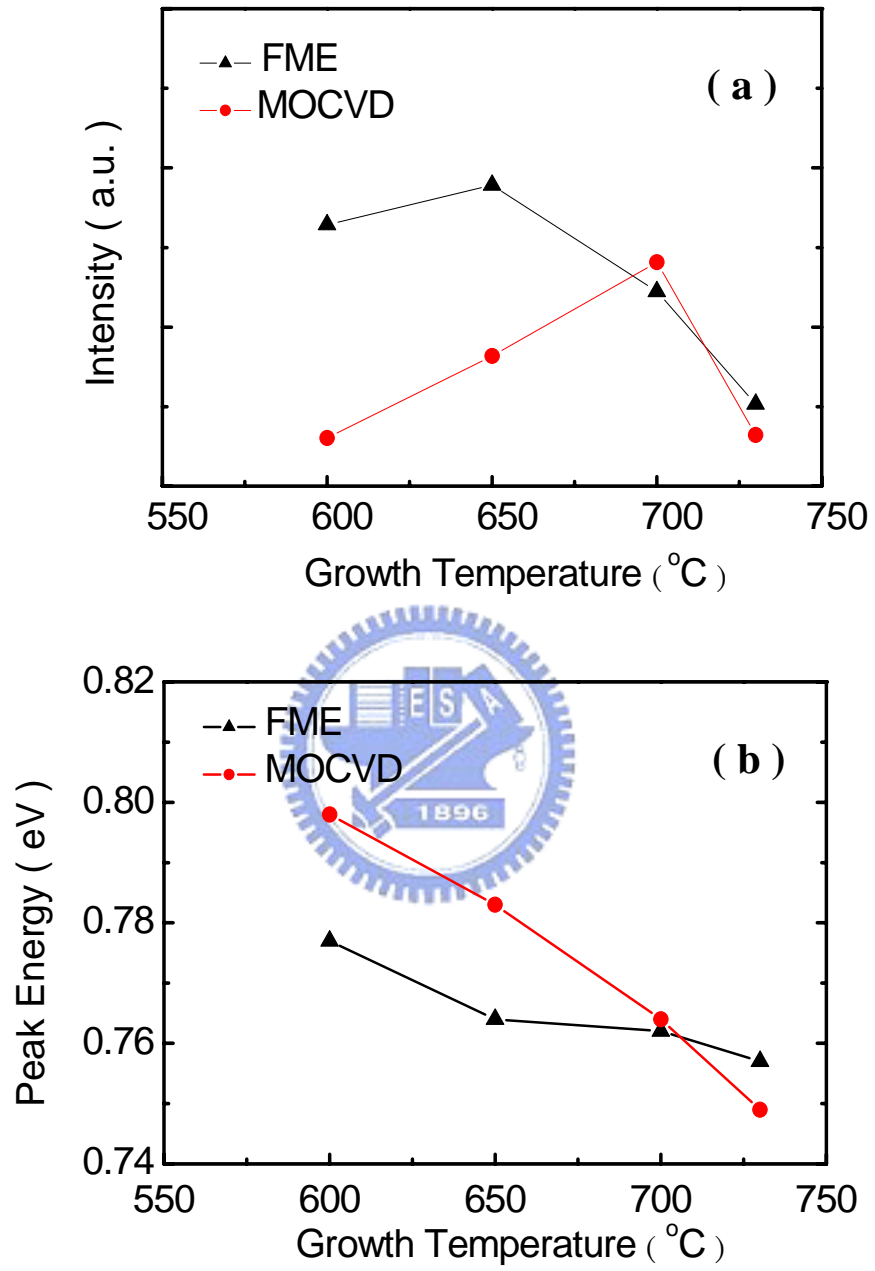


圖 4-7 (a) PL 強度隨成長溫度變化，(b) PL peak energy 隨成長溫度變化

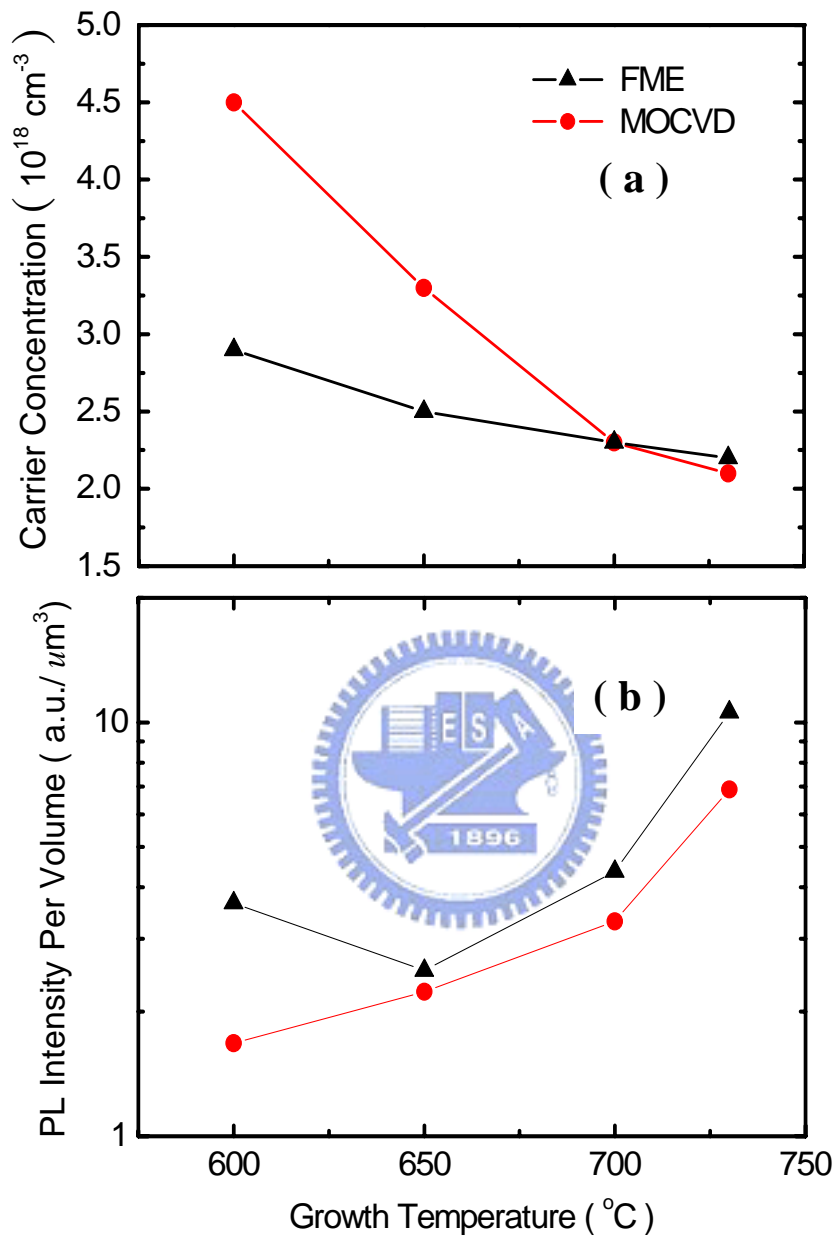


圖 4-8 (a) 載子濃度隨成長溫度變化，(b) 平均單顆量子點發光強度
隨成長溫度變化

4-2 調變背景氮流率成長氮化銦量子點

由前面章節討論發現，FME 模式成長量子點的光性一般優於 MOCVD 成長的樣品。在本章節我們將討論成長溫度 600°C 的量子點在不同背景氮流率 (r_0) 下；即在銦沉積階段所通的氮流率對光性以及表面形貌的影響。

4-2-1 氮化銦量子點之表面形貌

圖 4-9 為在不同 r_0 下成長量子點的 AFM 形貌圖，而 r_0 分佈範圍從 0 sccm 到 10000 sccm。 r_0 與量子點單位面積密度的關係如圖 4-10(a) 所示，而量子點高寬統計圖如 4-10(b) 所示。在流率少於 1000 sccm 時，量子點密度僅在 $7.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 附近微小變化；而流率大於 1000 sccm 時，量子點密度由 7.5×10^8 大幅增加至 $1.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。而在低流率下 ($< 1000 \text{ sccm}$) 所成長的量子點，高度與寬度明顯大於在高流率下成長的量子點。 r_0 小於 1000 sccm 時，氮化銦量子點密度較稀且尺寸較大。這是因為當銦原子沉積階段時， NH_3 同時存在的數量少，導致銦吸附原子擁有較長的表面遷移距離 (migration length)[11][12]；而當通入的背景氮流率較多時，銦吸附原子的表面遷移距離會被受限而變短，因此產生尺寸小且密度高的量子點。

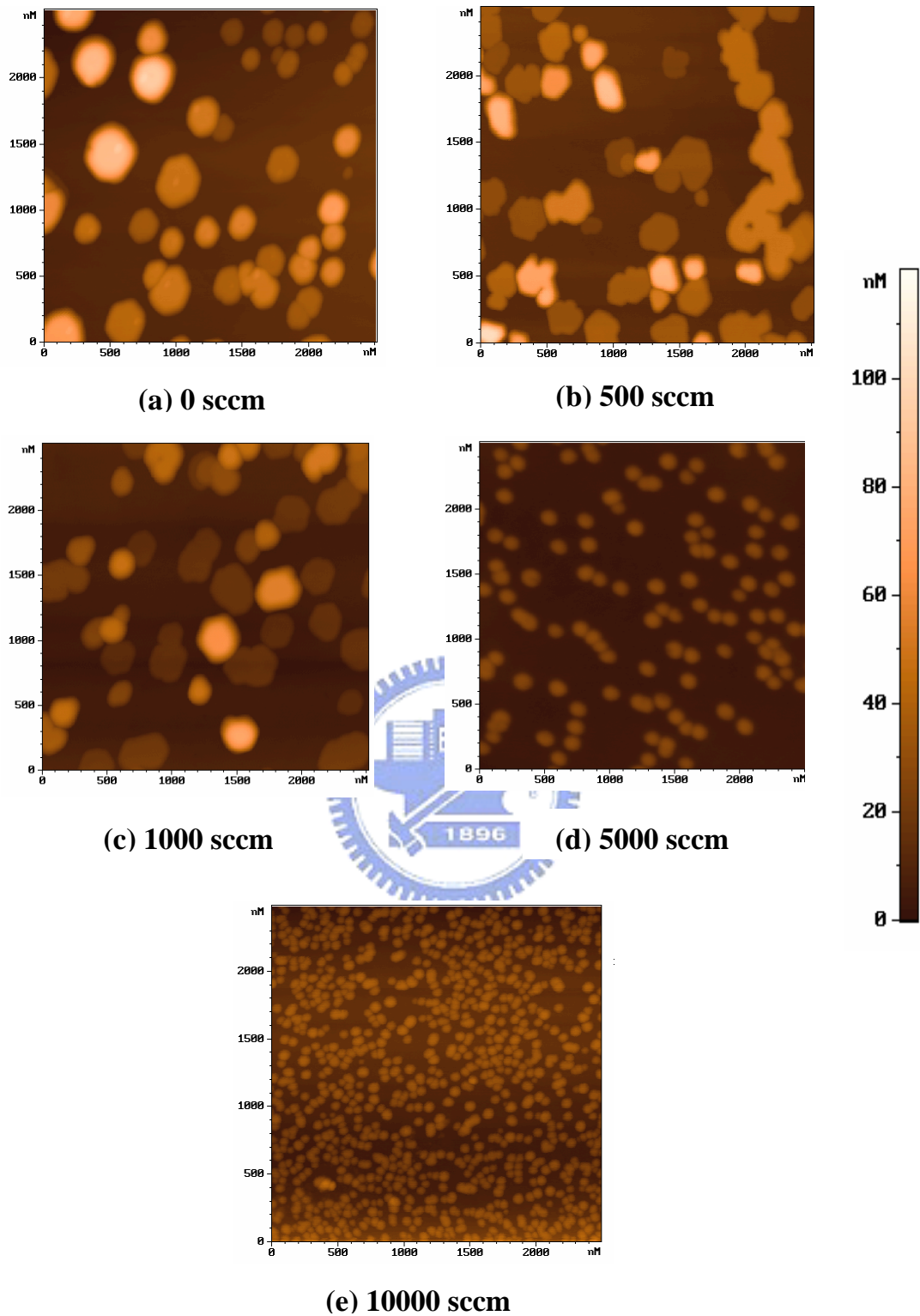


圖 4-9 不同背景氮流率成長氮化銦量子點之 AFM 形貌，
形貌面積皆為 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$

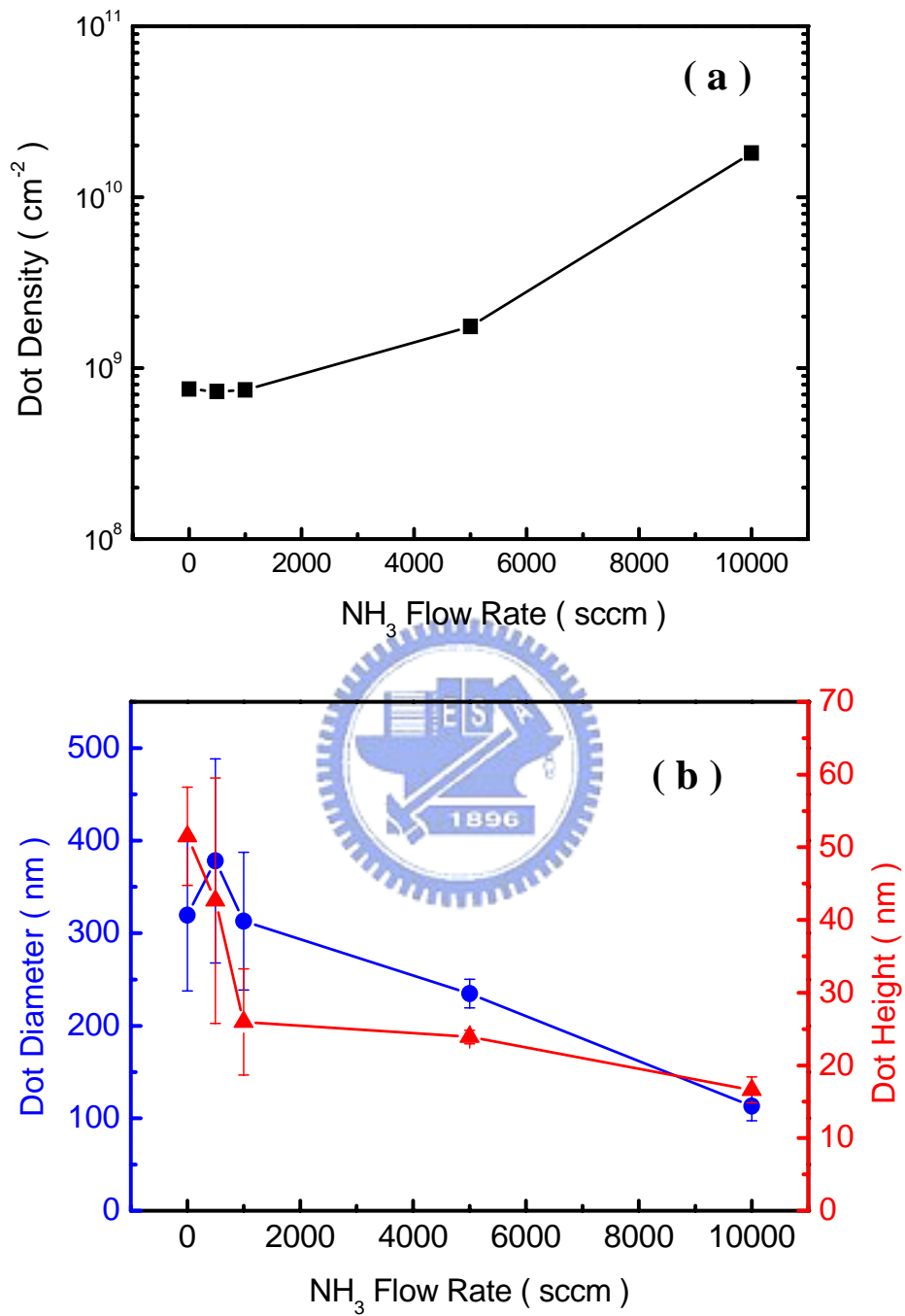


圖 4-10 (a)不同背景氨流率下氮化銦量子點密度統計

(b)量子點高寬統計圖

圖 4-11 為不同流率下等效厚度的變化。流率由 0 增加至 1000 sccm 時，等效厚度僅有微小的變化；而流率大於 1000 sccm 後可以發現成長速率 (growth rate) 大量變高。

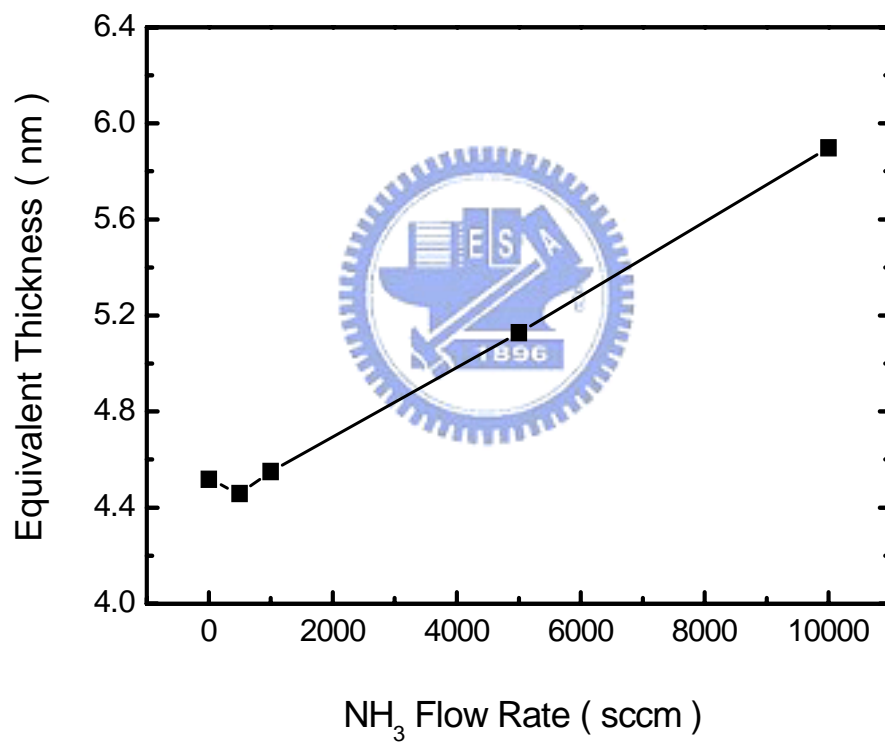


圖 4-11 氮化銦量子點等效厚度在不同流率下的變化

4-2-2 氮化銦量子點之光激螢光光譜

圖 4-12(a)為不同流率下低溫 PL 譜線，圖 4-12(b)、(c)分別為光譜強度與峰值隨流率的變化。光譜峰值不同的主因是量子點內的載子濃度不一樣，而隨著流率增加可以發現光譜峰值明顯藍移，表示背景氮流率是一個可控制量子點內載子濃度的重要參數。

為了解流率對量子點內載子濃度的影響，我們利用 free-to-bound 輻射理論[5][6]搭配由實驗得到的低溫 PL 譜線，推估不同流率下成長樣品的載子濃度，如圖 4-13 所示。當流率由 500 sccm 增加到 10000 sccm，可以發現載子濃度變化範圍由 1.9×10^{18} 上升到 $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。這似乎暗示在高背景流率情況下，施子型 (donor-type) 雜質可能會混入樣品內而導致載子濃度升高。

而當流率由 500 sccm 減少到 0 sccm 時，其光學特性不同於較高流率下成長的樣品。因此我們推論在銦沉積時且無通入氮氣的情況下，有其它的機制主導量子點內的載子濃度。當成長溫度 600°C 時，氮化銦會明顯地發生分解；而脫附的情況因為溫度較低的關係所以可以忽略 [13]。當氮提供不足的情況下，在通入 TMIIn 時氮原子會由氮化銦中被快速的釋出而形成氮氣，導致金屬銦聚集於表面。而氮空缺或金屬銦的形成則可能是發光品質變差的主要原因 [14]。

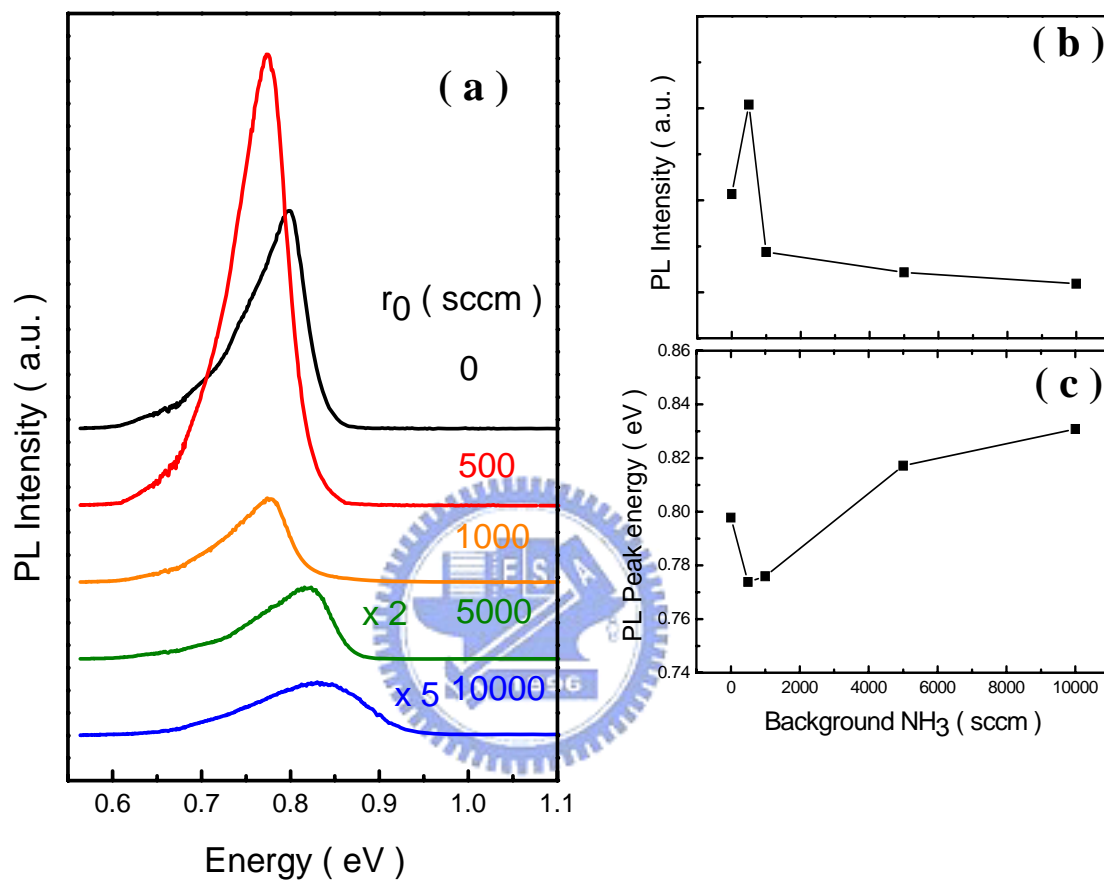


圖 4-12 (a)不同流率下低溫 PL 光譜，(b)光譜強度隨流率變化，(c)光譜峰值隨隨流率變化

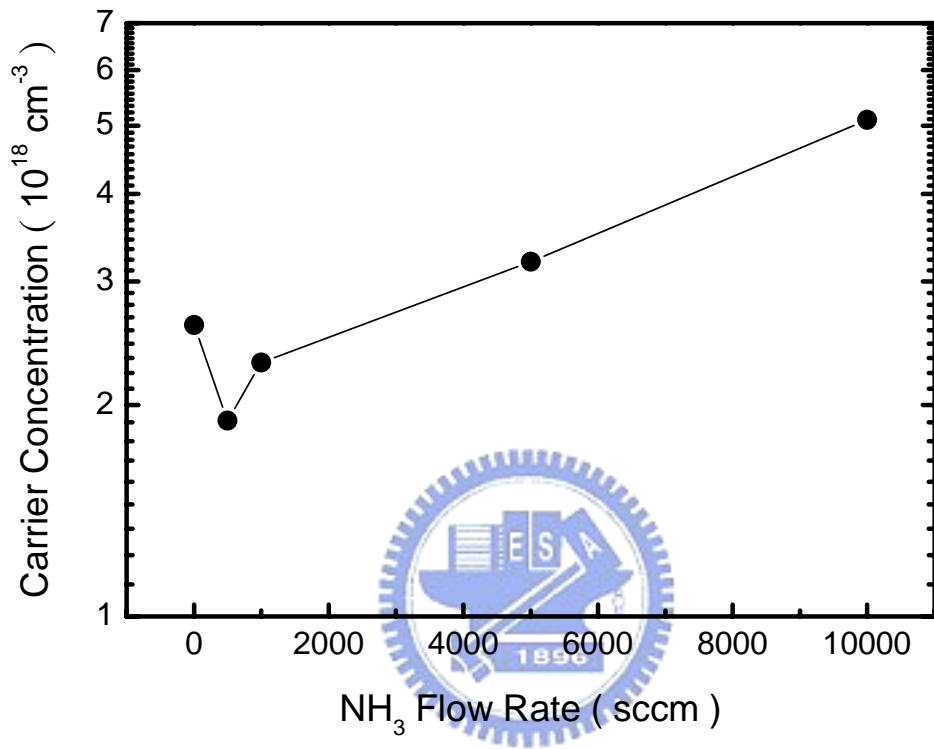


圖 4-13 量子點內載子濃度隨流率變化

4-3 螢光光譜數值模擬

在本論文利用 free-to-bound 複合理論對 PL 譜線進行模擬。模擬低溫螢光光譜，可以推估出量子點樣品的載子濃度。搭配變環境溫度 PL 實驗與模擬結果，可以了解主導 PL 譜線峰值隨溫度變化的機制，。

變環境溫度的過程，光譜峰值隨溫度上升的變化可能為藍移、紅移或者不變。為了釐清譜線隨環境溫度變化的機制，我們先觀察理論模型在不同背景濃度、不同激發光強度下變溫光譜的行為。接著進一步解釋氮化銦薄膜與量子點系列樣品，在變溫過程中所呈現的各種不同的走勢。



4-3-1 band tail 效應

在第二章已討論本實驗 PL 譜線模擬的理論。PL 譜線與電子與電洞能量分佈有關，若考慮電子與電洞的溫度分別為 20K 與 300K，其能量分佈的變化如圖 4-14 所示。由圖可以發現，導電帶上電子能量分佈的峰值隨溫度上升僅有少量的偏移；但價電帶上電洞能量分佈的峰值明顯地偏移到較低能量的區域，也就是在高溫時電子與電洞能量分佈峰值的距離大於在低溫時的距離。由電子與電洞能量分佈的褶積 (convolution)，所得到的模擬 PL 譜線如圖 4-15 所示。

當溫度上升時，PL 譜線峰值會有明顯的藍移。由上述模擬的結果可以得知 PL 峰值藍移的原因，是價電帶上電洞能量分佈隨溫度上升時大量往低能量移動所貢獻。因此溫度上升時載子能量分佈的變化造成 PL 譜線峰值藍移，此效應在此我們簡稱 band tail 效應。

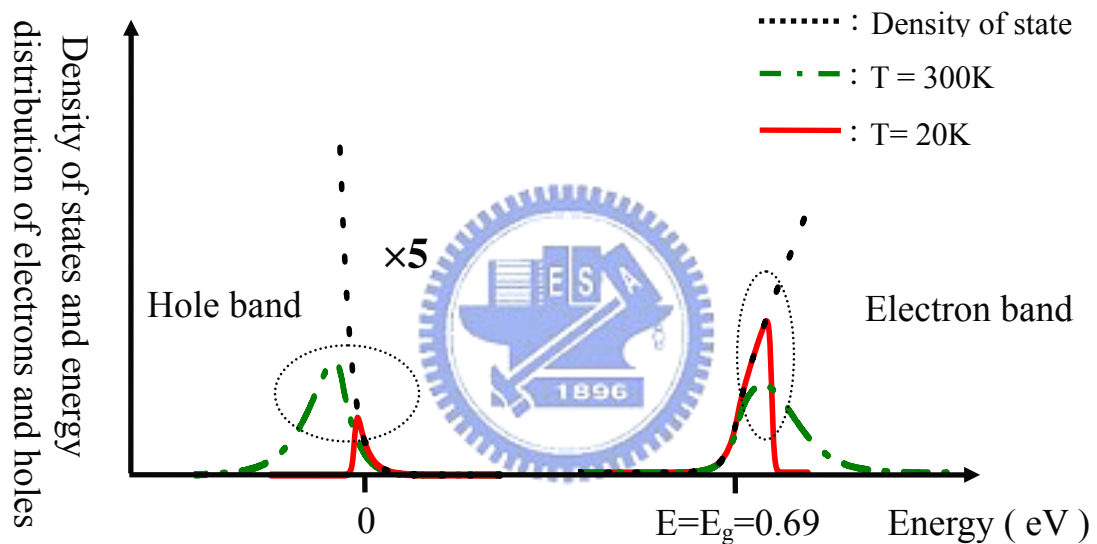


圖 4-14 導電帶與價電帶上狀態密度與電子電洞的能量分布

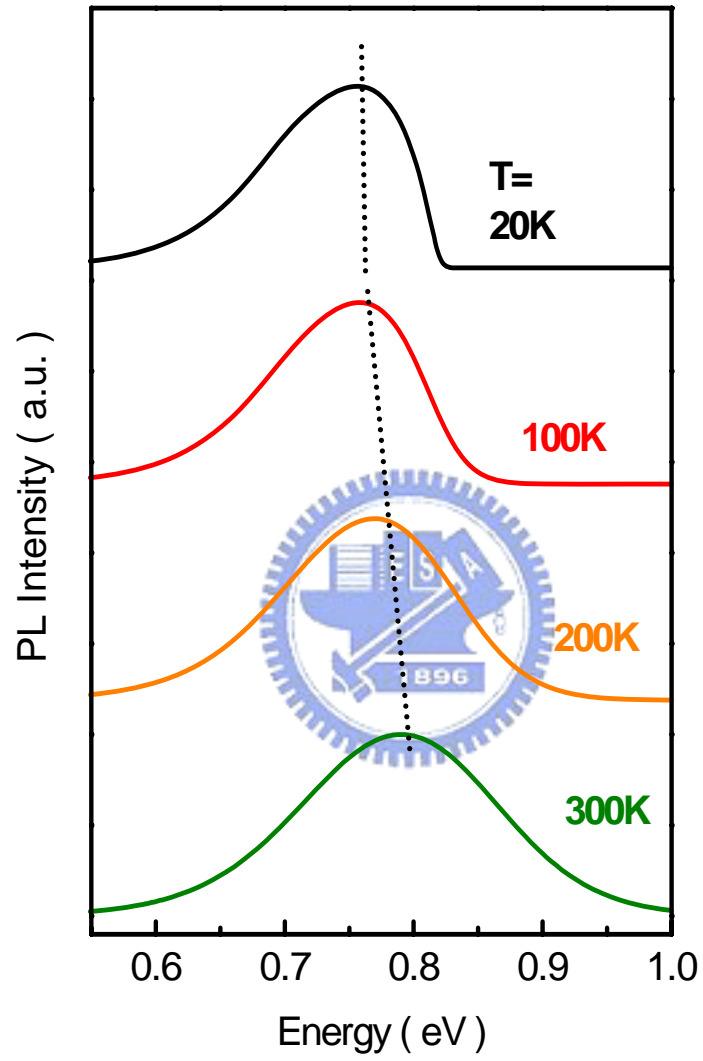


圖 4-15 模擬 PL 譜線隨溫度的變化

主導譜線峰值紅移的機制，我們參考 Varshni 經驗公式，也就是能隙大小與溫度的關係[15]。所以 PL 譜線峰值隨溫度偏移的情況，實際上是由 band tail 效應與能隙隨溫度上升縮減的效應(band gap shrinkage) 互相競爭下的結果。考慮背景電子濃度為 10^{18}cm^{-3} ，在不同激發光強度下隨溫度上升的情況。假設激發光強度的大小直接由電洞濃度多寡來反應，而電洞的濃度分別有 10^{15} 、 10^{16} 與 10^{17}cm^{-3} ，而模擬出來光譜峰值隨溫度變化的情況如圖 4-16 所示。由圖可以知道當電洞濃度越低；也就是激發光強度越弱，PL 峰值藍移的強況越明顯。這是因為價電帶上帶尾的狀態密度較少，所以當電洞的費米能階越接近帶尾底部(濃度越少)，溫度上升會造成電洞往高能量分布的情況越明顯。背景濃度為 10^{19}cm^{-3} 情況如圖 4-17 所示，其結果與背景濃度 10^{18}cm^{-3} 的情況相反，光譜峰值會隨溫度上升時紅移，當激發光強度越強時紅移的現象也越明顯。

在第二章理論曾介紹物理量 G (rms impurity potential)，當雜質濃度越高時 G 值會越大，而 G 值反應帶尾的深度，也就是說雜質濃度越高帶尾束縛力越強。當背景電子濃度為 10^{19}cm^{-3} 時，電洞受到來自帶尾的強束縛力作用而不易在高溫時分佈到高能量區域。因此在溫度上升時能隙縮減的效應影響比 band tail 效應大，造成 PL 峰值紅移的現象。

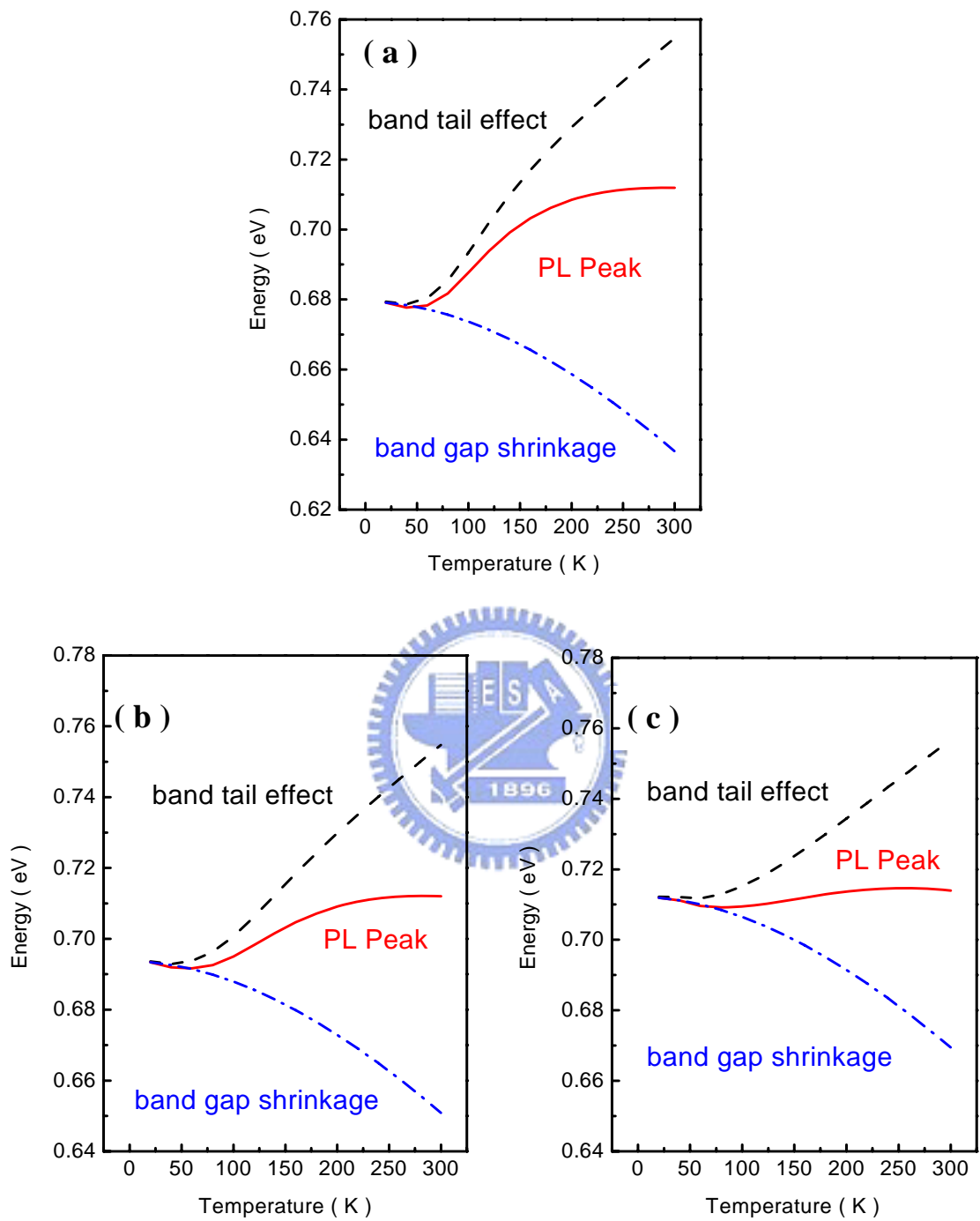


圖 4-16 電子濃度 10^{18} cm^{-3} ，溫度變化範圍由 20K 到 300K，band tail 效應、band gap shrinkage 與 PL 峰值的變化，(a) $\Delta p=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，(b) $\Delta p=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，(c) $\Delta p=10^{17} \text{ cm}^{-3}$

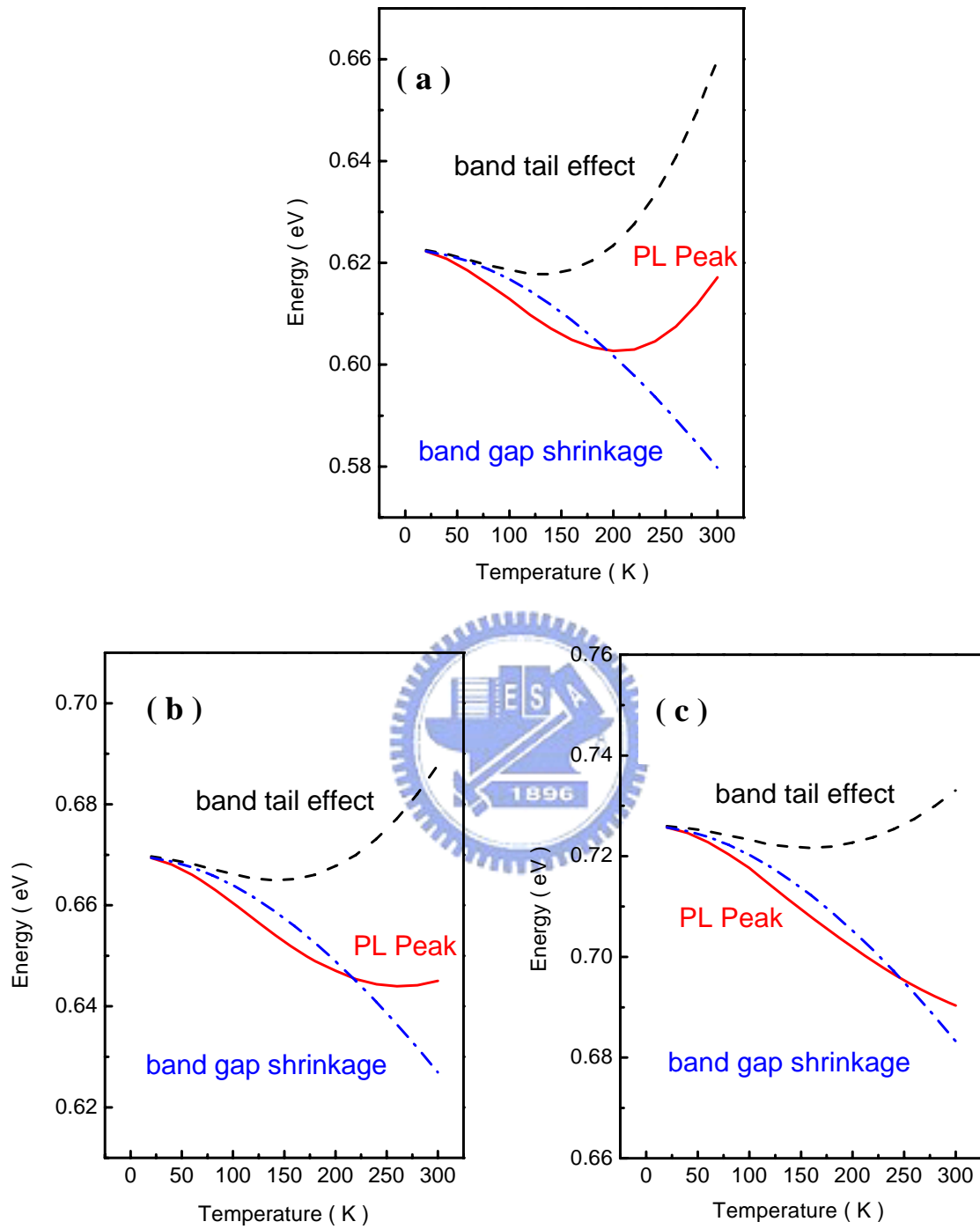


圖 4-17 載子濃度 10^{19} cm^{-3} ，溫度變化範圍由 20K 到 300K，band tail 效應、band gap shrinkage 與 PL 峰值的變化，(a) $\Delta p = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，(b) $\Delta p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，(c) $\Delta p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

4-3-2 氮化銦薄膜變溫 PL 以及譜線模擬

未經退火(as-grown)的氮化銦薄膜由霍爾量測可得到載子濃度為 $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，圖 4-18 是分別以強度為 20 mW 與 100 mW 的雷射光激發所量測的變溫 PL 光譜。圖 4-19 顯示這兩種強度雷射的光激發下，其 PL 峰值隨溫度上升的變化，可以發現到室溫 300K 時皆紅移約 36 meV。

退火後的氮化銦薄膜其霍爾量測的載子濃度為 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，圖 4-20 顯示以強度 20 mW 與 100 mW 的雷射激發光源所作的變溫 PL 譜線。圖 4-21 為兩者 PL 峰值在變溫情況下的變化。退火後的氮化銦薄膜在低強度的雷射激發下，峰值幾乎不會隨溫度改變；但是在高強度激發下，峰值紅移約 28 meV。

為了了解不同樣品其 PL 峰值隨溫度的變化的原因，我們利用 free-to-bound 輻射複合模型來模擬 PL 譜線。考慮以強度為 20 mW 的雷射光激發退火前與退火後樣品，圖 4-22(a)與(b)顯示低溫時實驗與模擬的 PL 譜線，圖 4-22(c)為兩者峰值隨溫度上升的變化。由圖所知，free-to-bound 輻射複合模型可以成功模擬低溫 PL 譜線；但是無法符合變溫量測的結果，因此必須在原本的理論考慮其它機制的影響。在此我們假設價電帶帶尾附近存在受子態 (acceptor state) [16]，而電子可以與被受子捕獲的電洞複合而放出螢光。

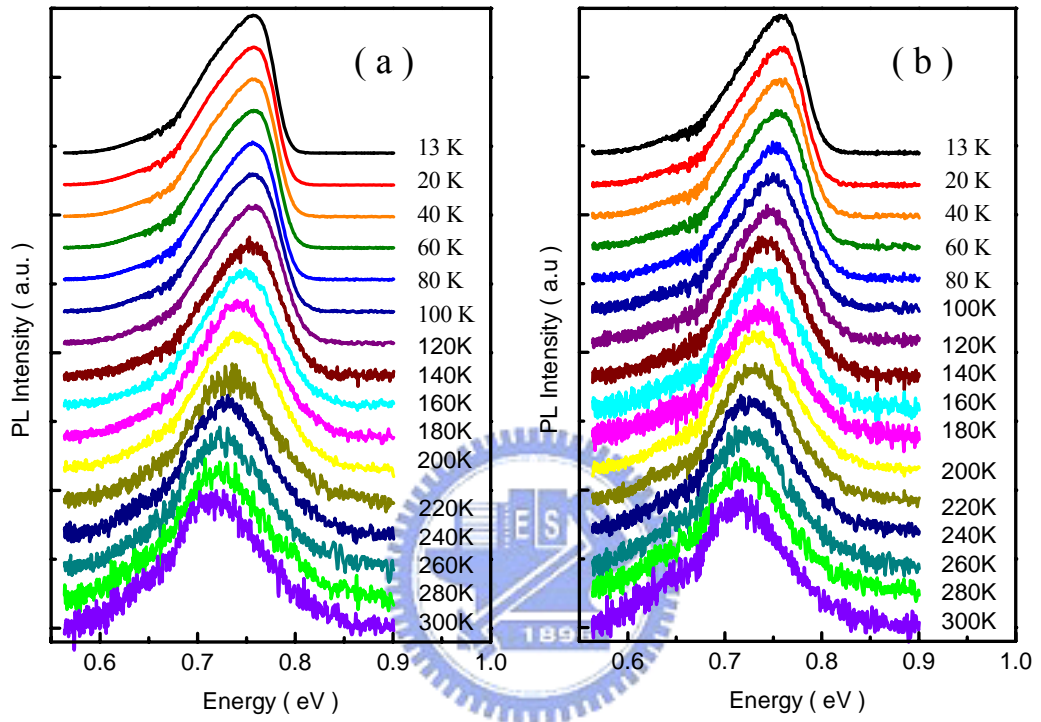


圖 4-18 退火前氮化鈦薄膜，以不同強度光源所激發的變溫螢光光譜 (a)20 mW，(b)100 mW

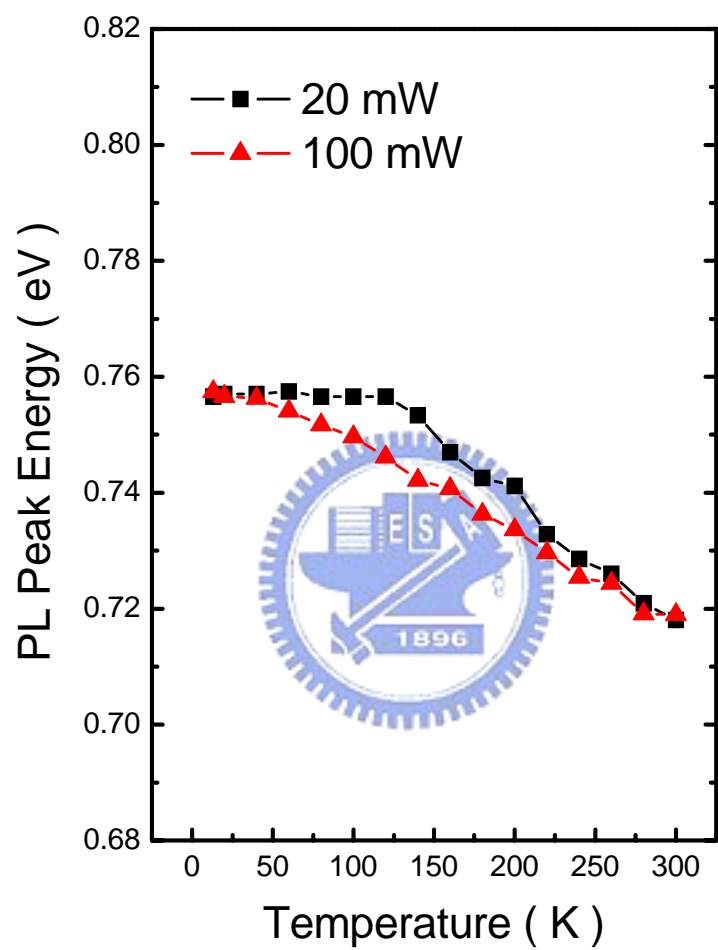


圖 4-19 退火前樣品在不同激發強度下，PL 峰值隨溫度的變化

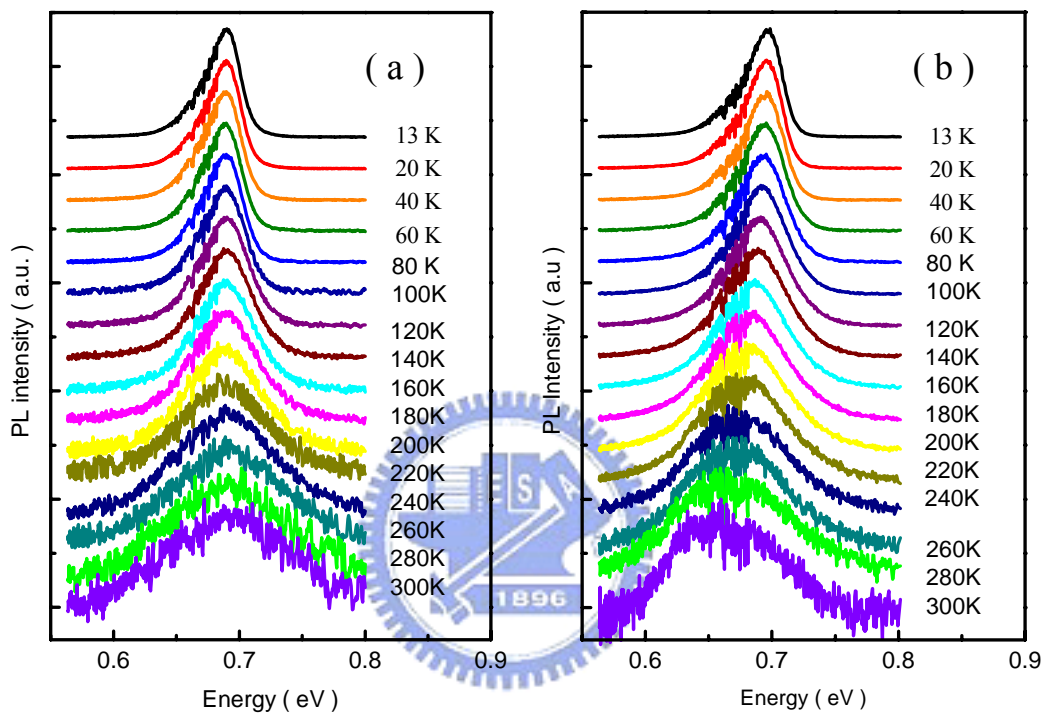


圖 4-20 退火後氮化銦薄膜，以不同強度光源所激發的變溫螢光光譜 (a)20 mW，(b)100 mW

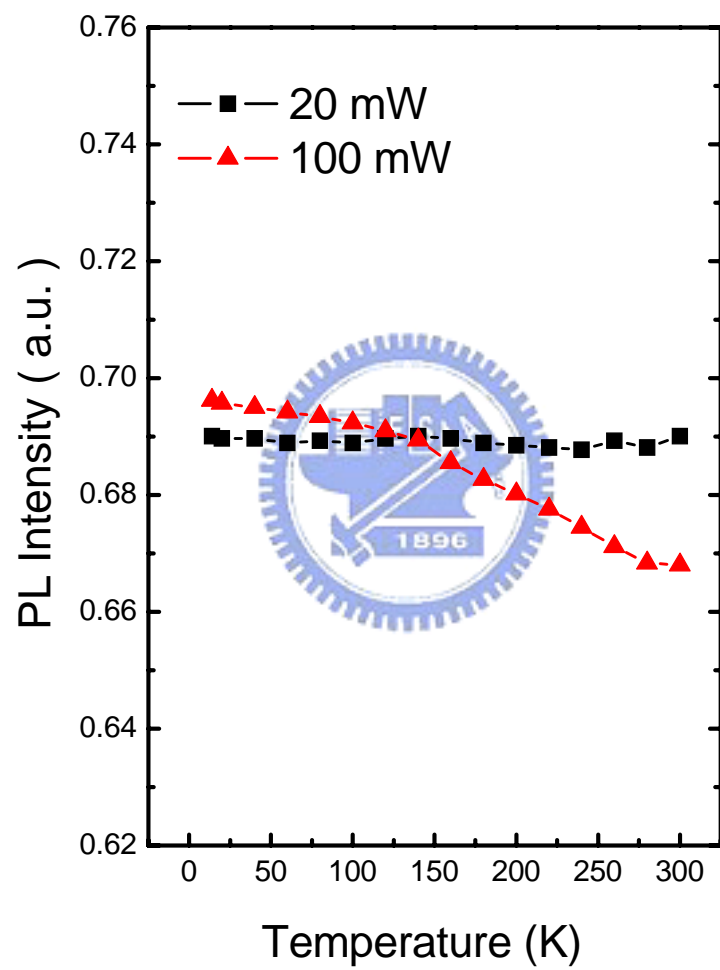


圖 4-21 退火後樣品在不同激發強度下，PL 峰值隨溫度的變化

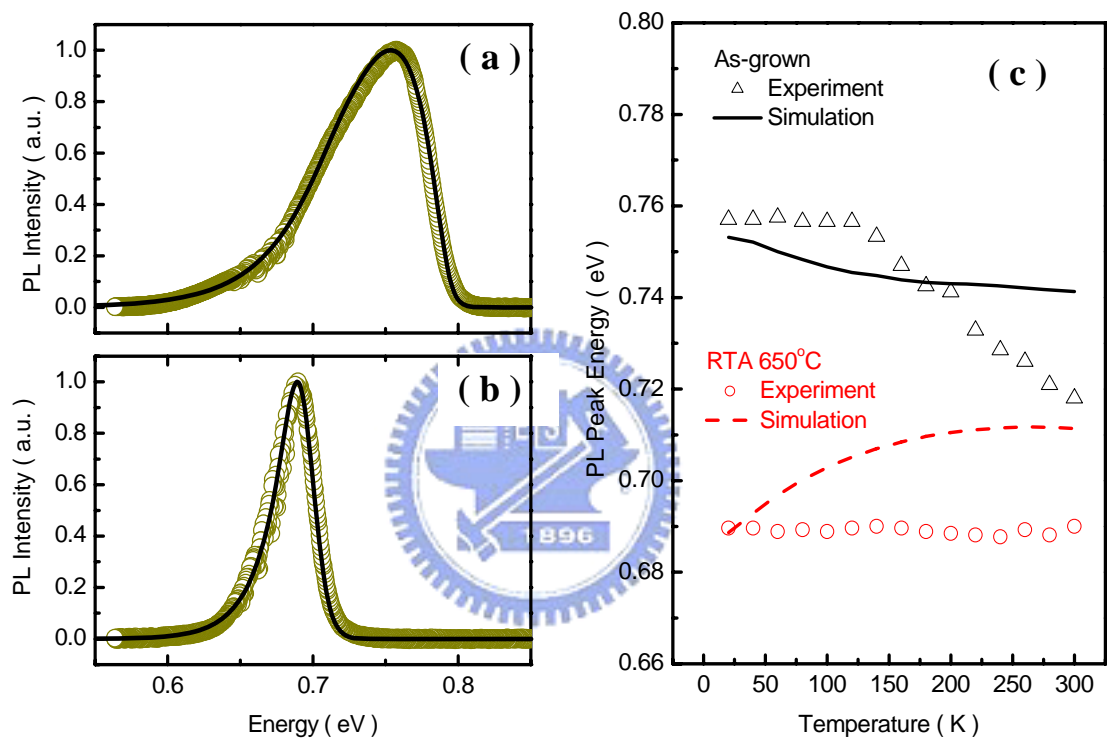


圖 4-22 考慮激發光強度為 20 mW, (a) 模擬與 (b) 實驗 PL 譜線, (c) 模擬與實驗 PL 譜線峰值隨溫度的變化

圖 4-23(a)、(b)與圖 4-24(a)、(b)為考慮受子能態存在時分別對退火前與退火後的樣品，在激發光強度為 20 mW 與 100 mW 下所做的 PL 譜線模擬。藉由低溫的譜線模擬，可以得到退火前樣品在激發強度 20 mW 下的電子濃度(n_0)為 $3.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。而退火後樣品在相同激發強度下的 $n_0 = 4.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。但是由霍爾量測 (Hall Measurement) 所得到的退火前與後的電子濃度分別為 1.2×10^{19} 與 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，這與模擬出的數值有差異。此差異的原因可能是電子表面聚集的關係[17]，導致霍爾量測得到的載子濃度會大於模擬出的載子濃度。

圖 4-23(c)與圖 4-24(c)同時顯示實驗與模擬得到的 PL 光譜峰值隨溫度上升的走勢，而退火前與退火後樣品其量測結果有所不同。考慮退火前樣品，由模擬得知在 20 mW 與 100 mW 雷射光激發下，光激發電洞濃度分別為 2.4×10^{17} 與 $2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ；而受子濃度皆為 $5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。在不同激發強度下，光激發電洞能夠填到受子能態並被受子束縛，在升溫時電洞無法分佈到更高的能量，因此造成 PL 光譜峰值紅移。考慮退火後樣品，在不同激發強度下光激發電洞濃度分別為 2.6×10^{15} 與 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ；而受子濃度為 4×10^{17} 和 $6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。在激發強度 20 mW 時，光激發電洞濃度太少而不會填到受子能態，當升溫時不被受子束縛因此可以分佈到更高能量，造成 PL 光譜峰值隨溫度僅少量的變化。但是激發強度增加到 100 mW，光激發電洞濃度上升且能夠填到受子能

態，因此造成 PL 光譜峰值紅移。表五列出模擬光譜時的幾個重要的參數。

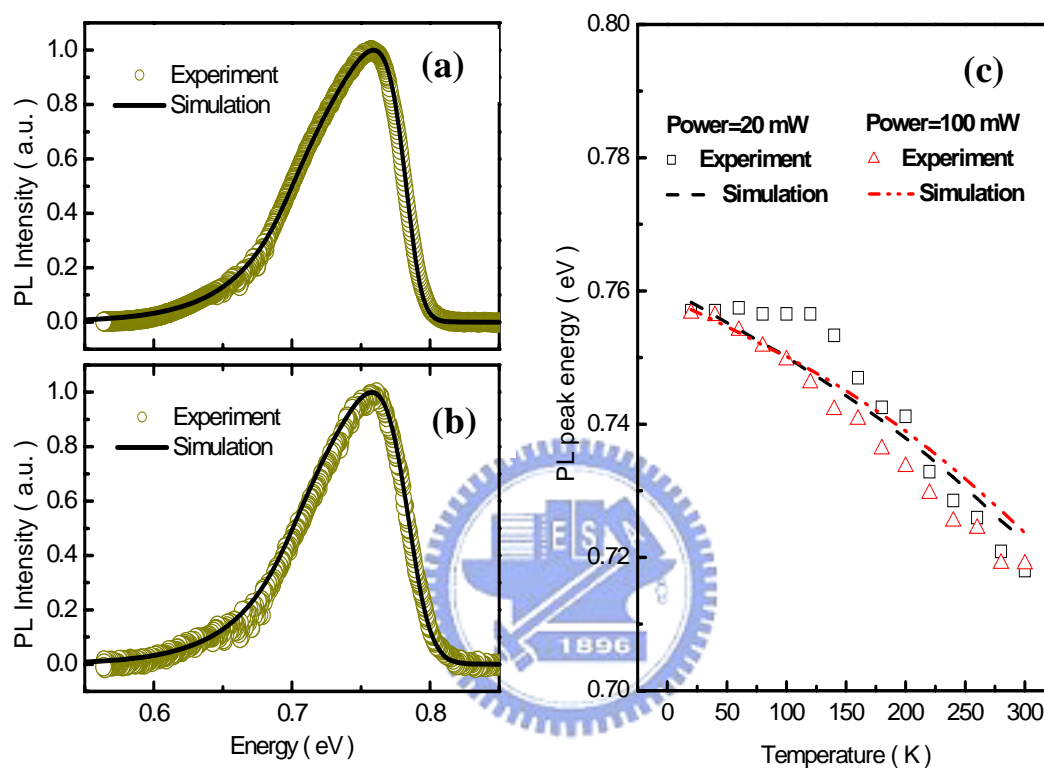


圖 4-23 模型包含受子能態，模擬退火前樣品 PL 譜線

(a) 激發光強度為 20 mW，(b) 激發光強度為 100 mW，

(c) 不同激發強度下譜線峰值隨溫度的變化

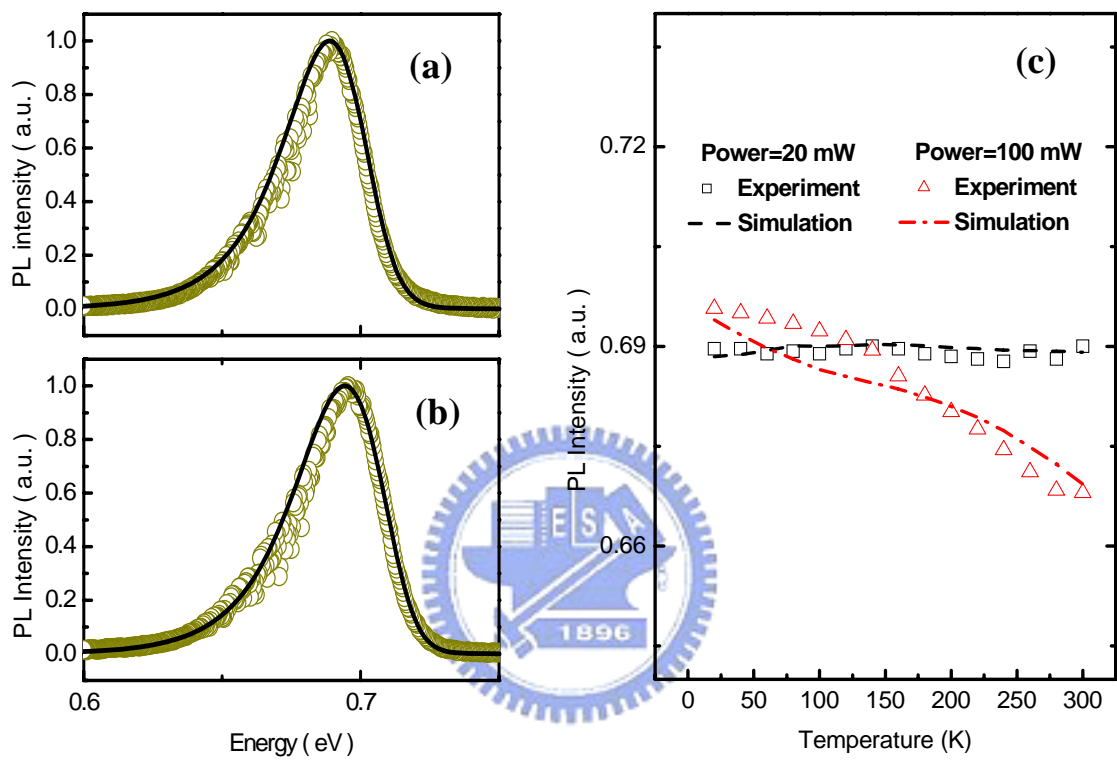


圖 4-24 模型包含受子能態，模擬退火後樣品 PL 譜線

(a) 激發光強度為 20 mW，(b) 激發光強度為 100 mW，

(c) 不同激發強度下譜線峰值隨溫度的變化

樣品	$n_{\text{Hall}}(\text{cm}^{-3})$	$n_{\text{opt}}(\text{cm}^{-3})$	$E_g(\text{eV})$	$G(\text{meV})$	$E_f(\text{meV})$
As-grown	1.2×10^{19}	3.3×10^{18}	0.7	52	100
RTA 650°C	3×10^{18}	4.6×10^{17}	0.7	12	26

表 5 模擬低溫光譜(excited power=20 mW)所得物理參數，由左而右分別為：霍爾量測電子濃度、模擬電子濃度、能隙、rms impurity potential(G)、電子費米能階



4-3-3 氮化銦量子點變溫 PL 以及譜線模擬

圖 4-25(a)、(b)、(c)與圖 4-26(a)、(b)為變背景氮氣流率系列量子點樣品($r_0 = 0\text{sccm} \sim 10000\text{sccm}$)變溫 PL 譜線。圖 4-26(c)顯示不同流率下 PL 峰值隨溫度的變化，當載子濃度越高而 PL 峰值藍移的現象越明顯；但此現象卻與氮化銦薄膜樣品的結果相反。

為了了解 PL 峰值隨溫度變化的原因，利用 free-to-bound 輻射複合模型並考慮受子態存在，對 PL 光譜進行模擬。圖 4-27 顯示模擬與實驗的低溫 PL 譜線，發現 free-to-bound 輻射複合模型不單能符合氮化銦薄膜系列樣品的 PL 光譜，也能夠符合量子點系列的光譜。圖 4-28 顯示模擬光譜峰值隨溫度變化，結果在定性上能與實驗相符。

當背景氮氣流率為 0 與 500 sccm 時，光激發電洞都可以填到受子態；但是前者其電子濃度高於後者，因此觀察流率為 0 sccm 的樣品其 PL 峰值會有明顯的紅移現象(約 14 meV)，而流率為 500 sccm 時因為電子濃度少所以紅移現象不明顯(約 5 meV)。

當背景氮氣流率分佈由 1000 到 10000 sccm 時，光激發電洞能夠填滿受子態並佔據更高能量的態。當環境溫度上升時，電洞可以不被受子束縛而分佈到高能量，造成 PL 峰值會產生明顯藍移的現象。

表 6 列出一些由模擬所得到的重要參數。

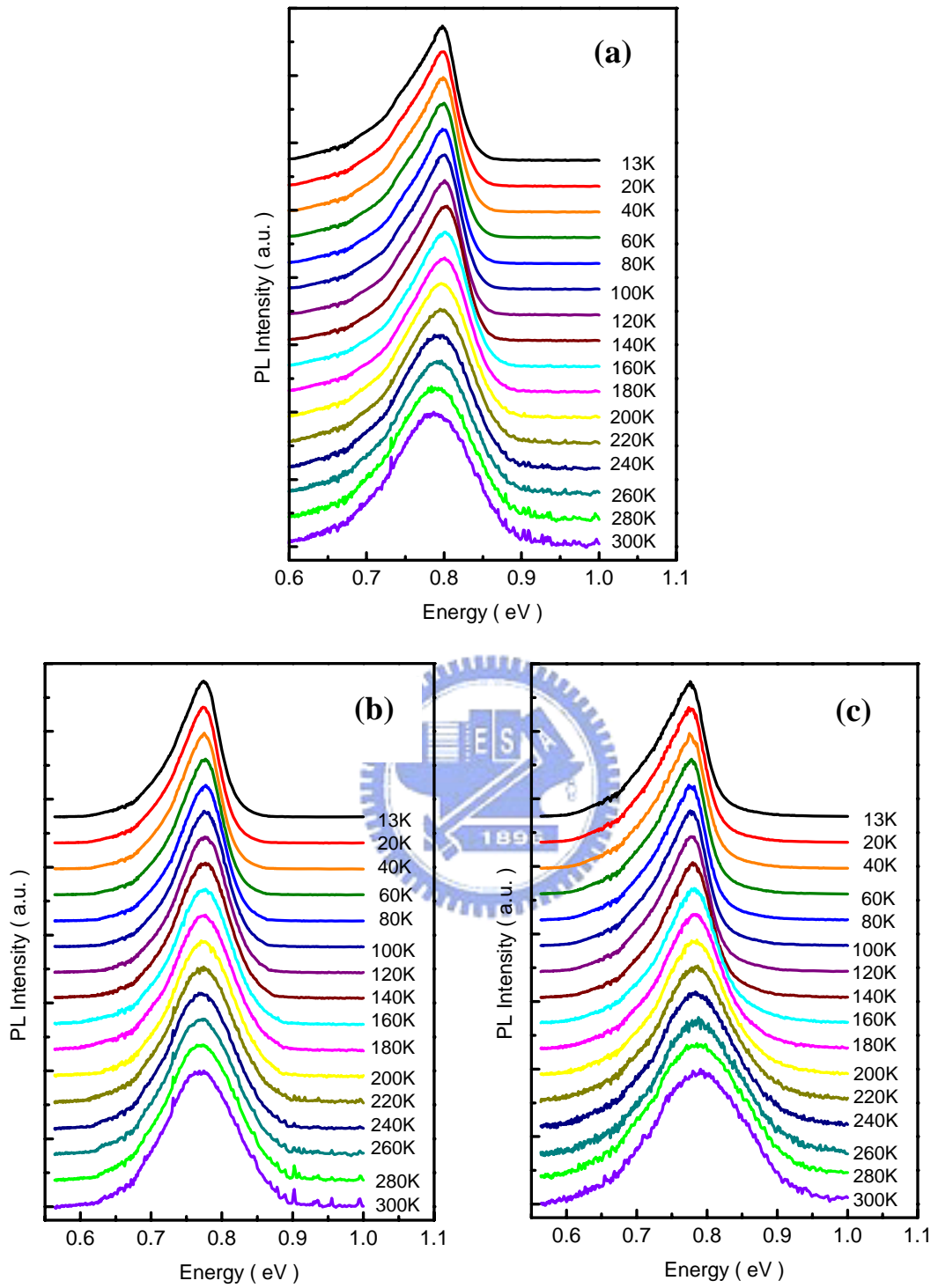


圖 4-25 變溫螢光光譜，背景氮流率分別為(a) 0 sccm、
(b) 500 sccm、(c) 1000 sccm

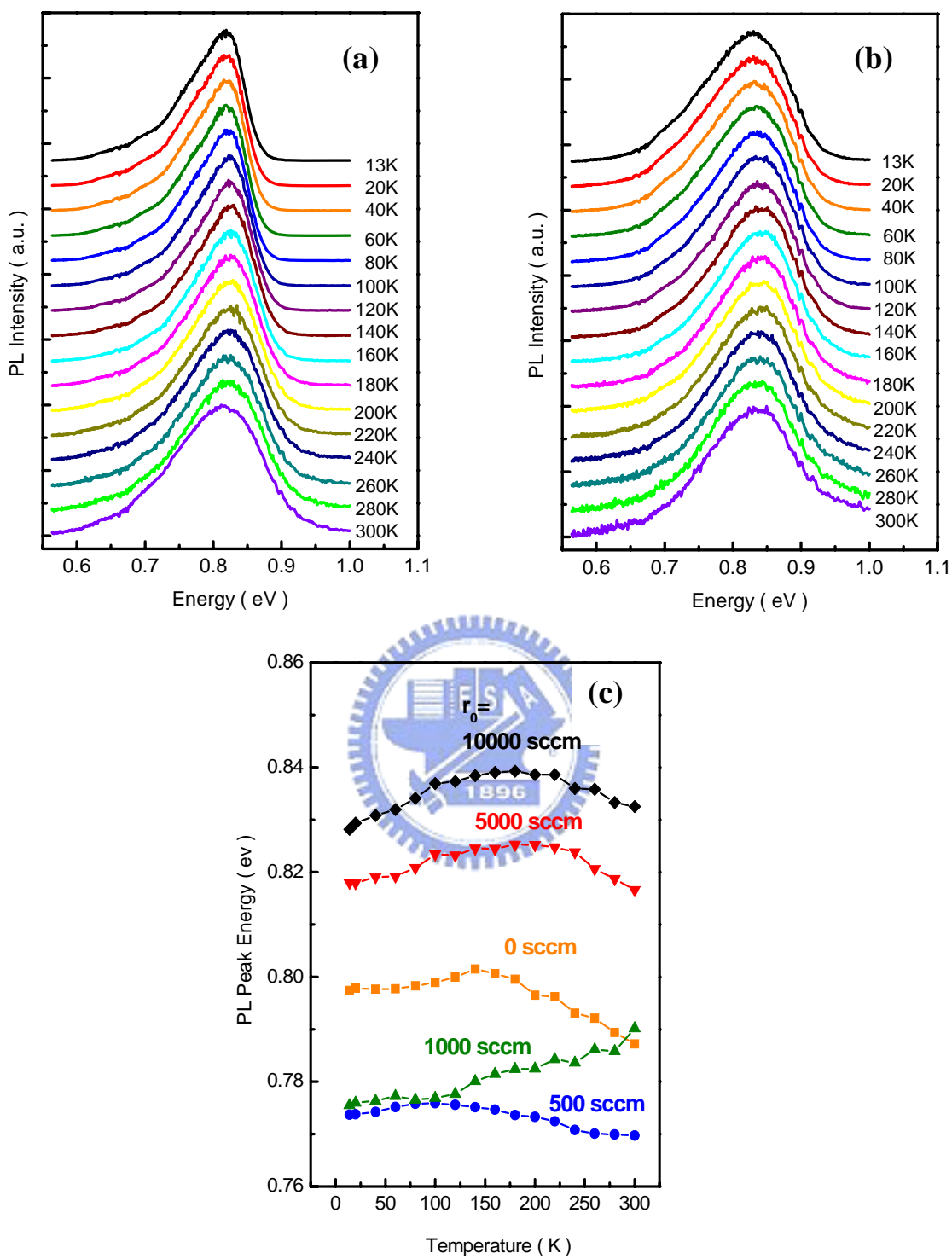


圖 4-26 變溫螢光光譜，背景氮流率為(a) 5000 sccm、
(b) 1000 sccm，(c) 不同流率下 PL 峰值隨溫度變化

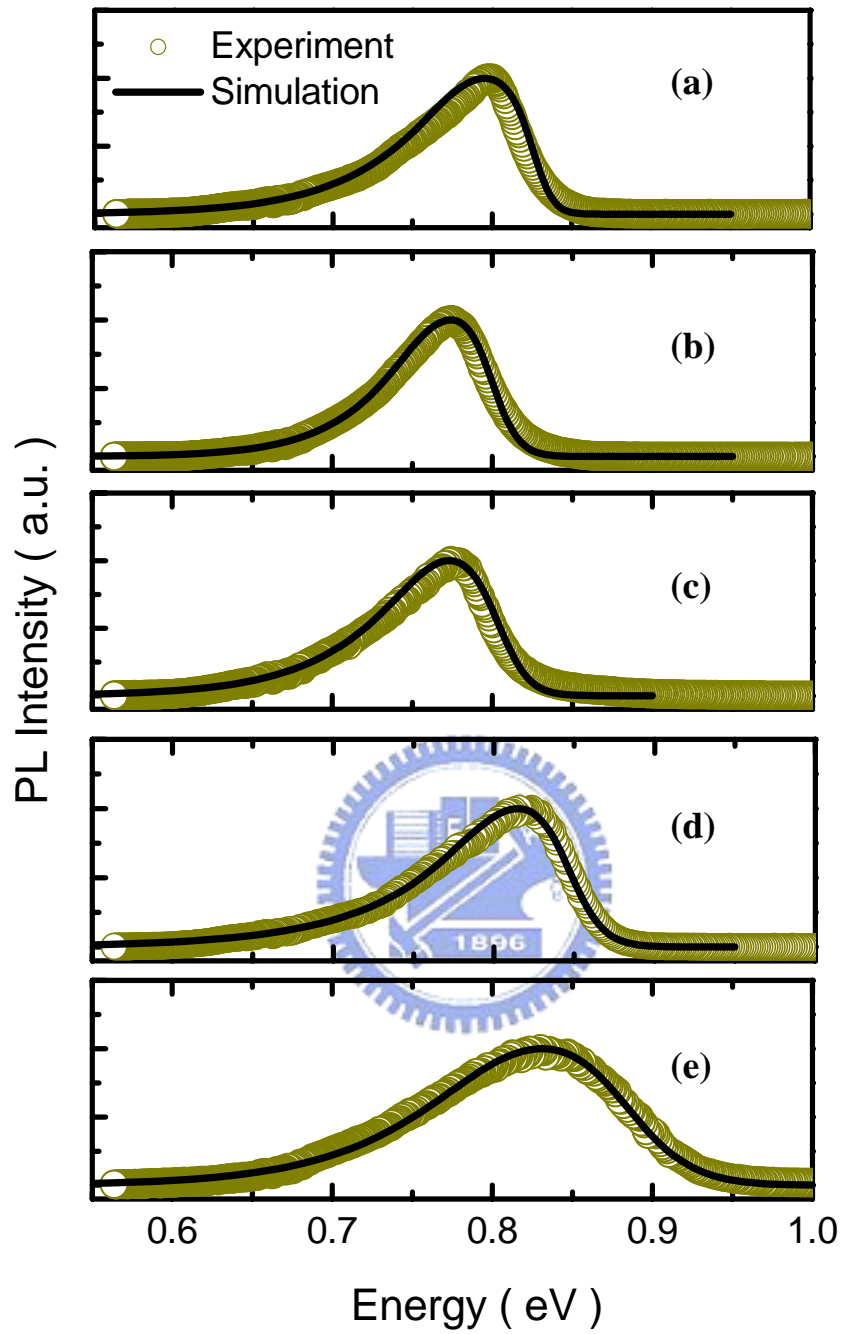


圖 4-27 不同背景氮流率下低溫模擬與實驗 PL 譜線，流率分別為(a) 0 sccm，(b) 500 sccm，(c) 1000 sccm，(d) 5000 sccm，(e) 10000 sccm

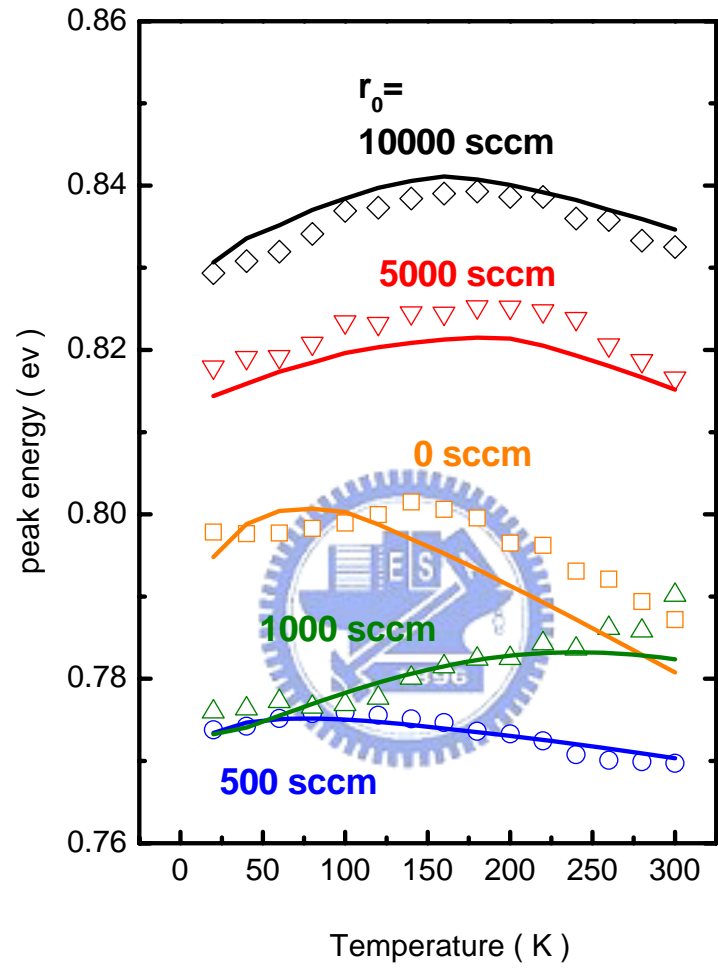


圖 4-28 模擬與實驗光譜峰值隨溫度上升的變化

樣品編號	1	2	3	4	5
r_0 (sccm)	0	500	1000	5000	10000
n_{opt} (cm^{-3})	2.6×10^{18}	1.9×10^{18}	2.3×10^{18}	3.2×10^{18}	5.1×10^{18}
$E_{f(\text{opt})}$ (meV)	80	70	75	94	127
E_g (eV)	0.76	0.74	0.74	0.76	0.76
G (meV)	29	26	28	34	46
Δp (cm^{-3})	2×10^{17}	2.2×10^{17}	1.9×10^{17}	1.4×10^{17}	5.6×10^{17}
N_A (cm^{-3})	9.2×10^{16}	9.9×10^{16}	2.8×10^{16}	3×10^{16}	4.5×10^{16}

表 6 模擬低溫量子點樣品光譜所得物理參數，由上而下分別為：背景


 氮流率、電子濃度、電子費米能階、能隙、rms impurity potential(G)、
 電洞濃度與雜質受子濃度。

第五章 結論

當成長溫度上升時，以 FME 與 MOCVD 成長模式成長的量子點因為銦吸附原子的遷移長度增長與脫附現象，造成其密度下降。在成長溫度介於 500 與 600°C 之間，MOCVD 成長模式成長的量子點因為大量來自於 NH_3 的氫氣使銦的生命期縮短，造成其成長速率降低。在光學性質方面，成長溫度上升造成兩系列樣品的載子濃度降低，亦改善量子點發光效率。在 FME 成長模式下，藉由變化背景氫氣流率可以控制銦吸附原子的遷移長度，造成量子點密度與尺寸上的改變。在低背景氫氣流率下成長，樣品的光學性質較佳且其載子濃度也較小。利用 free-to-bound 理論模型來探討氮化銦薄膜與量子點 PL 光譜，我們發現價電帶應該存在受子態。而由於電子表面聚集的現象，所以理論推估的電子濃度會小於霍爾量測得到的值。藉由模擬變環境溫度 PL 光譜，得知 PL 峰值隨溫度的變化是 band tail 效應與能隙縮減效應互相競爭後的結果。而 band tail 效應影響程度的強弱，主要由光激發電洞在價電帶與受子態上分佈的情況所決定。當電洞填到受子態時，電洞被受子束縛而導致 band tail 效應不明顯；而當電洞未填到或填滿超過受子態時，情況則反之。

參考文獻

- [1] T.L.Tansley and C.P.Foley, Electron. Lett. 20 1066, (1984)
- [2] T. L. Tansley and C. P. Foley, J. Appl. Phys. 59, 3241 (1986).
- [3] Takashi Matsuoka, Hiroshi Okamoto, Masashi Nakao, Hiroshi Harima, and Eiji Kurimoto, Appl. Phys. Lett. 81, 1246 (2002).
- [4] V. Yu. Davydov¹, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and E. E. Haller, Phys. Stat. Sol. (b) 234, 787 (2002).
- [5] B. Arnaudov, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, and B. Monemar, H. Lu and W. J. Schaff, H. Amano and I. Akasaki, Phys. Rev. B 69, 115216 (2004)
- [6] B. Arnaudov, T. Paskova, E. M. Goldys, S. Evtimova, and B. Monemar, Phys. Rev. B 64, 045213 (2001)
- [7] E. O. Kane, Phys. Rev. 131, 79 (1963)
- [8] M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, Appl. Phys. Lett. 72, 350 (1998).
- [9] O Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 2653 (1998)
- [10] J. Wu, W. Walukiewicz, S. X. Li, R. Armitage, J. C. Ho, E. R. Weber,

E. E. Haller, H. Lu, William J. Schaff, A. Barcz, and R. Jakiela, Appl. Phys. Lett. 84, 2805 (2004).

[11] H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, W. Yeo, A. Pharkya, and L. F. Eastman, Appl. Phys. Lett. 77, 2548 (2000)

[12] R. S. Qhalid Fareed, R. Jain, R. Gaska, M. S. Shur, J. Wu, W. Walukiewicz, and M. Asif Khan, Appl. Phys. Lett. 84, 1892 (2004)

[13] E. Dimakis, E. Iliopoulos, K. Tsagaraki, Th. Kehagias, Ph. omninou, and A. Georgakilas, J. Appl. Phys. 97, 113520 (2005)

[14] W. C. Ke, L. Lee, C. Y. Chen, W. C. Tsai, W.-H. Chang, W. C. hou, M. C. Lee, and W. K. Chen, W. J. Lin and Y. C. Cheng, Appl. Phys. Lett. 89, 263117 (2006)



[15] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, and J. W. Ager, S. X. Li and E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, J. Appl. Phys. 94, 4457 (2003)

[16] A. A. Klochikhin, V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, A. V. Sakharov, and V. A. Kapitonov, B. A. Andreev, Hai Lu and William J. Schaff, Phys. Rev. B 71, 195207 (2005)

[17] V. Cimalla, V. Lebedev, and F. M. Morales, R. Goldhahn, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. 89, 172109 (2006)