

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

半導體奈米結構之成長與光電特性之研究 (2/3)

Growth and opto-electronic properties of semiconductor nano-structures

計畫編號：NSC 94-2112-M-009-031-

執行期限：94年8月1日至95年7月31日

主持人：周武清 教授 交通大學電子物理系

計畫參與人員：楊祝壽 交通大學電子物理系
院繼祖 交通大學電子物理系
傅振邦 交通大學電子物理系
林彥丞 交通大學電子物理系
賴怡仁 交通大學電子物理系
范文忠 交通大學電子物理系
郭明錦 中原大學物理系

一、中文摘要

利用分子束磊晶術成長一系列二六族化合物半導體：包括硒化鎘/硒化鋅量子點、碲化鎘/硒化鋅量子點、第二型能帶結構稀磁性半導體碲化錳鋅/硒化鋅量子點、氯摻雜之硒化鋅層以及一系列硒化鎘鋅層。研究發現硒化鋅部分覆蓋會提升硒化鎘量子點成熟 (ripen) 的速度，並且定量的描述了成熟的速度與部分覆蓋層厚度的關係。在碲化鎘/硒化鋅量子點方面，發現可以控制長晶程序製作出 SK 成長模式的量子點。在碲化錳鋅量子點方面，利用原子力顯微鏡(AFM)、反射式高能電子繞射(RHEED)圖像和穿透式電子顯微鏡(TEM)證明其為 SK 成長模式，沾濕層約為 2.2~2.4 原子層。在外加磁場下我們觀察到碲化錳鋅量子點電洞能階的分裂所造成的強極化率，但是其峰值能量分裂只有約 2 毫電子伏特。此外，利用模擬硒化鋅磊晶層的拉曼頻譜得到的參數 ω_p (plasmon frequency) 可求得其電子摻雜濃度，結果發現用光學(拉曼散射)方法量測和計算得到的載子濃度與使用電性(霍爾實驗)量測所得到的結果相當一致。我們也研究了自聚性氮化鎵量子點的光學特性以及載子行為。並且量測氮化銻量子點的光學特性。另外也利用時間解掃描共焦螢光顯微鏡我們可以觀測硒化鎘單一量子點的螢光性質包括靜態及動態的過程，特殊的

光學性質如螢光閃爍，螢光生命期的波動可以被觀察到。螢光的黑期是量子點應用在單光子發射器及標定很重大的缺點，我們試著利用表面改質，及金屬奈米粒子的電漿來增加螢光加度及減少螢光的黑暗期。

關鍵字：分子束磊晶術、硒化鎘、碲化鎘、碲化錳鋅、氮化鎵、單一量子點、螢光閃爍

Abstract

A series of II-VI compound semiconductor, including CdSe/ZnSe quantum dots (QDs), CdTe/ZnSe QDs, ZnMnTe/ZnSe diluted magnetic semiconductor (DMS) QDs, ZnSe:Cl epilayer, and ZnCdSe epilayer were grown by molecular beam epitaxy. We found that the ripening rate of CdSe quantum dots was enhanced by ZnSe partial capping. There are quantified the dynamics of the observed ripening process with partial capping thickness. The CdTe/ZnSe QDs were fabricated by controlling the growth process using the Stranski - Krastanov (SK). In the case of ZnMnTe QDs, SK growth mode was identified by the atomic force microscopy, reflection high energy electron diffraction patterns and cross section transmission electron microscopy. The

wetting layer thickness is determined between 2.2 and 2.4 ML. Strong polarization was observed due to the magnetic splitting of the hole spin states in the ZnMnTe QDs. However, the energy splitting is only about 2 meV. For the ZnSe:Cl epilayers, the dopant concentrations were determined using the plasmon frequencies, which were obtained from the Raman scattering spectra. They were in good agreements with that were obtained by the Hall measurements. In addition, the optical properties and carrier dynamics of self-assembled GaN/AlGaIn quantum dots were investigated. Furthermore, the fluorescence properties including statistic and dynamic process of colloidal single CdSe/ZnS quantum dots were studied by using the time-resolved laser scanning con-focal microscope. Specific fluorescence feature such as fluorescence blinking and decay lifetime fluctuation were observed. The dark period of fluorescence intensity is a fatal problem for the colloidal QD application in single photon emitter and biological labeling. Surface modification and incorporation of metal nano-particles were used to enhance the fluorescence intensity and reduce the off periods.

Keywords: molecular beam epitaxy, CdSe, CdTe, ZnMnTe, GaN, single quantum dots, fluorescence blinking

二、緣由與目的

最近幾年奈米科技在各國科學界掀起一股熱潮。奈米科技之所以吸引科學家的注目可以分為尖端元件上的技術應用，及奇妙的基礎科學現象之探索。本計畫主要是利用分子束磊晶技術成長半導體奈米結構，以三年時間研究(一)磊晶動力學；(二)半導體奈米結構之光電特性及(三)開發自旋光電元件研究自旋動力學。本年度為計畫執行第二年度，研究工作除了延續第一年的奈米結構的磊晶動力學研究，並進一步探究其光電特性。

三、結果與討論

本年度陸續完成的研究工作說明如下：

1. 碲化錳鋅/硒化鋅量子點之成長與磁光特性研究：藉由 RHEED 圖形由 streaky 轉變為 spotty，可推論其成長模式為 SK mode，臨界厚度介於 2.2 和 2.4ML 之間。

圖 1-1(a)為多層碲化錳鋅量子點結構的 TEM 結果，每一層碲化錳鋅厚度為 2.6 ML，間格層厚度為 5 nm。圖 1-1(b)為 TEM 結果的對照圖。由 TEM 結果清楚看到每一層有二維的結構，證明沾濕層的存在。比較 AFM 和 RHEED 的結果，沾濕層的厚度約為 2.3 ML，量子點的直徑和高度分別約為 20 nm 和 2~3nm。密度約為 $10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ ，由 TEM 的結果也可看到不同層的量子點會堆疊在同一位置上，此一現象在間隔層厚度增加到 15 nm 以上時消失。

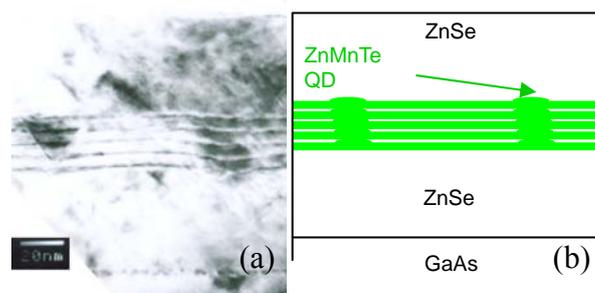


圖 1-1(a) 為多層碲化錳鋅量子點結構的側向 TEM 影像；(b)為示意圖。

圖 1-2(a)是不同覆蓋厚度的碲化錳鋅量子點低溫光激螢光譜。2.8 eV 附近的訊號是來自硒化鋅近能隙位置的重輕電洞激子復合與雜質侷限激子復合。在 2.2 eV 附近有一非常寬的訊號在每一塊樣品都能明顯的被觀察到，此一訊號是來自不均勻的碲化錳鋅二維結構。而碲化錳鋅量子點的訊號分佈在 2.173 和 1.856 eV 之間，皆比碲化錳鋅磊晶層的能量小(2.425 eV)，因此碲化錳鋅/硒化鋅量子點結構為第二型能帶排列。隨著覆蓋厚度的增加，電洞的量子侷限降低且應力造成的能量位移減少，使得訊號有紅位移的現象。圖 1-2(b)是峰值能量和光譜的半高全寬(full width at half maximum, FWHM)與碲化錳鋅覆蓋厚度的關係圖。我們可以看到兩種不同能量下降的趨勢，在碲化錳鋅覆蓋厚度小於 2.4 ML 時量子點峰值能量隨著覆蓋

厚度增加下降幅度較大，然而當覆蓋厚度超過 2.4ML 其峰值能量下降的幅度有減緩的趨勢，此一結果與 RHEED 一致，意味著碲化錳鋅量子點的形成。此一趨勢與另一個第二型能帶結構鍺/矽系統相同。與第一型能帶結構碲化鋇/碲化鋅量子點做一比較，當覆蓋厚度低於臨界厚度時(即量子點尚未形成)，峰值能量隨厚度增加其下降幅度較為平緩，當量子點形成時期能量下降幅度增加，恰與第二型能帶結構量子點系統相反。由圖 1-2(b)我們發現 FWHM 隨覆蓋厚度增加降低，當超過 2.6 ML 時又開始增加，可能是量子點不均勻所造成的。

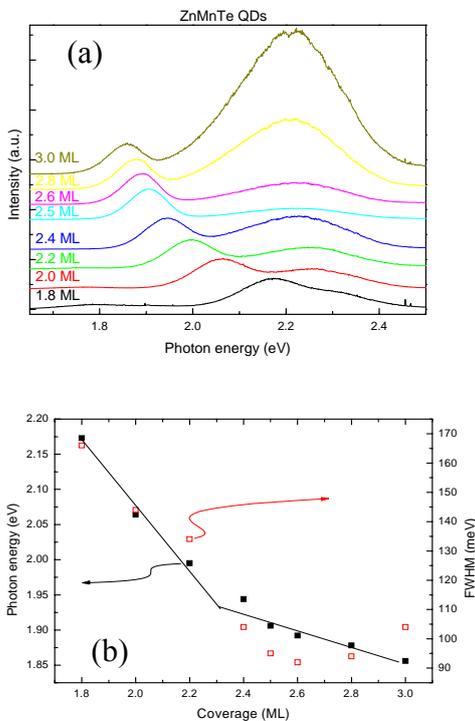


圖 1-2(a)為碲化錳鋅量子點之光激螢光譜；(b)為覆蓋厚度與螢光譜峰值以及半強度頻寬之關係圖。

圖 1-3(a)為碲化錳鋅多層量子點在外加磁場 $B=4\text{ T}$ 下的光激螢光譜，其中碲化錳鋅量子點厚度為 2.6 ML，間格層為厚度為 10 nm。分別量測右旋光(σ_+)與左旋光(σ_-)的強度我們可以藉由公式 $P=(I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$ 計算螢光的極化率，其中 I_+ 和 I_- 分別為右旋光和左旋光的強度。在磁場下所觀察的高極化率主要來自碲化錳鋅量子點中電洞自旋態的分裂。然而峰值能量分裂大約只有 2 meV，此一結果與 Mackowski 等人所

發表的碲化錳鋅量子點在磁場下得到的結果相似，即能量分裂低但極化率高。圖 1-3(b)為極化率在不同溫度下隨著磁場的變化，極化率隨磁場的變化遵守 Brillouin function，在低磁場下極化率隨磁場線性的增加並且在高磁場下飽和，當磁場為 5T 時，極化率可達到 60%。

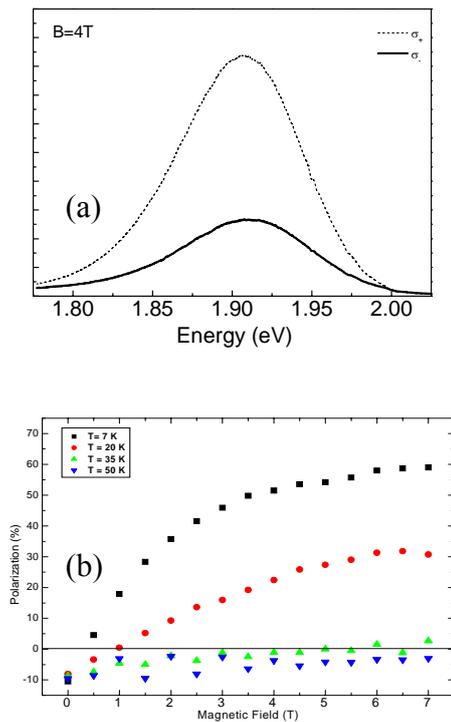


圖 1-3(a)在磁場 4 T 下之偏極化光頻譜；(b)為偏極化率與磁場之關係圖。

2. 自聚性氮化鋁量子點的光學特性及載子行為:利用調變流率磊晶技術在氮化鋁緩衝層上成長氮化鋁量子點，藉由原子力顯微鏡觀察證實氮化鋁量子點是屬於 Stranski - Krastanov 磊晶模式，沾濕層的厚度約為 7.2 個原子層。變溫光激螢光實驗的結果顯示，低溫時，較小的量子點會有較低的局部能量，也就是捕捉激子的能量；在高溫時，發光效率減低是由於載子從氮化鋁量子點被活化到氮化鋁的氮空位能態。此外，活化能亦隨量子點尺寸縮小而變小。詳細的研究內容已發表於國際期刊 Nanotechnology, 17, 2609 (2006)。
3. 氮參雜之碲化鋅磊晶層的拉曼散射光

譜研究: 利用分子束磊晶系統，藉由改變氣分子束源的溫度(110、120、130和140 °C)來成長不同電子濃度的硒化鋅磊晶層。使用拉曼光譜系統在室溫觀察不同電子濃度的硒化鋅磊晶層其縱向光學聲子(LO-phonons)和自由電子(Plasma)間相互作用及藕合程度(LO-Phonon-Plasmon Coupling)的關係，研究發現縱向光學聲子的頻率隨著摻雜濃度的增加會先增而後減，聲子譜線的半強度頻寬隨著參雜濃度的增加會先增加而後趨於定值，原因是縱向光學聲子和自由電子藕合程度隨著電子濃度的增加有逐漸達到飽和之趨勢。進一步使用理論計算來擬合實驗數據，由模擬得到的參數 ω_p (plasmon frequency)求得硒化鋅磊晶層的電子摻雜濃度，結果發現用光學(拉曼散射)方法量測和計算得到的載子濃度與使用電性(霍爾實驗)量測所得到的結果相當一致。

4. 硒化鋅磊晶層的高壓拉曼散射光譜

研究: 利用分子束磊晶系統在砷化鎵基板上成長不同鎘含量的硒化鋅磊晶層。實驗發現在室溫、大氣壓力下不同鎘含量(6、8、13、14、25、32、60、84%)的硒化鋅磊晶層其縱向光學聲子(longitudinal optical phonon)頻率和橫向光學聲子(transverse optical phonon)頻率會隨著鎘含量的增加而減少，其強度也有減弱的趨勢。並且利用鑽石高壓砧的技術，在室溫下觀察不同鎘含量樣品的拉曼譜線隨壓力之變化，我們發現在 ZnSe、Zn_{0.94}Cd_{0.06}Se、Zn_{0.92}Cd_{0.08}Se 和 Zn_{0.86}Cd_{0.14}Se 其縱、橫向光學聲子振動頻率會隨壓力增加而變大，即為有藍位移現象，當壓力分別加到 12.9GPa、11.92GPa、10.11GPa 和 7.09GPa，其縱向光學聲子消失，但橫向光學聲子仍然存在，此壓力即為半導體由閃鋅礦(zinc-blende)結構轉變為氯化鈉(rocksalt)結構的臨界壓力，所以研究發現硒化鋅磊晶層之相位轉變壓力會隨著鎘含量的增加而減少。

5. 硒化鋅量子點成熟(ripen)的速度與部分覆蓋層厚度的關係：利用分子束

磊晶術成長硒化鋅量子點結構，並以數個原子層的硒化鋅部分覆蓋硒化鋅量子點表面，此硒化鋅覆蓋層的厚度低於量子點的高度。覆蓋硒化鋅於量子點表面後，停留在磊晶溫度2分鐘，隨即快速降回室溫，藉由用原子力顯微鏡及光激螢光譜分析部分覆蓋層對量子點的影響。研究樣品的表面形貌發現當硒化鋅部分覆蓋層厚度低於3個原子層時，量子點的尺寸會隨部分覆蓋層厚度增加而變大，這個現象可以解釋為硒化鋅部分覆蓋提升了量子點成熟的速度。由光激螢光譜觀察到隨部分覆蓋層厚度增加有一個明顯的紅位移趨勢，如圖5-1所示，推測是由於量子點尺寸變大所造成，這個光譜量測結果與表面形貌的結果一致。我們也定量的描述了成熟的速度與部分覆蓋層厚度的關係，證實成熟速度是部分覆蓋層厚度的一個函數。此外，由光激螢光激發的實驗發現覆蓋層厚不僅可以提升成熟的速度，還可以改善量子點與覆蓋層之間的介面問題。

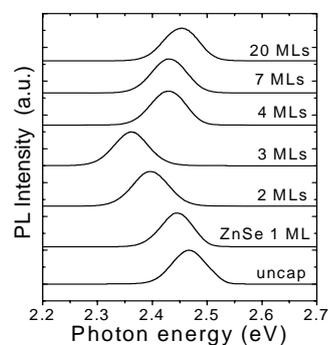


圖 5-1 為硒化鋅量子點在不同硒化鋅部分覆蓋下之光激螢光譜。

6. 高螢光效率之碲化鋅/硒化鋅量子點

研究: 利用分子束磊晶系統於硒化鋅緩衝層上成長一系列碲化鋅量子點，藉由此異質結構間之大能帶差距(導帶差~0.58 eV、價帶差~0.64 eV)，發現此量子點結構具有高螢光效率。此外，仔細控制異質接面的成長順序(例如使硒化鋅緩衝層處於鋅原子穩定狀態，再接續成長碲原子)，則可以在光譜上觀測到介面層(interface state)螢光，如圖6-1中所標示；藉由此發現可進一

步討論出此方式所製做之碲化鎘量子點之長晶模式為 SK 模式。更進一步，利用光激螢光激發譜、變激發光源強度與變溫光激螢光譜的研究發現，圖 6-1 中的頻譜中除了介面層螢光與量子點基態螢光，還包括部分的量子點激發態螢光。

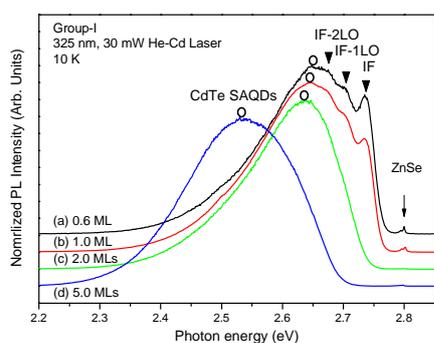


圖 6-1 為碲化鎘/碲化鋅量子點之光激螢光譜。

7. 碲化鎘單一量子點螢光研究：首先觀察單一碲化鎘量子點的光學性質，發現其和量測量子點群時有一些不一樣的現象，如螢光生命期的波動，及螢光的閃爍，如圖 7-1 所示。單一量子點在量子效率高時會呈現出單一生命期，這是在量子點群看不到的一個現象。我們分別比較了碲化鎘量子點不同尺寸對螢光閃爍的關係，我們發現隨著尺寸的縮小，其螢光閃爍的現象會更明顯，螢光黑暗期也會增加，推論是由於小的量子點也有較大的表面原子比，於是形成較多的表面態，增強了非輻射的複合。我們藉由表面改質技術將量子點表面改質成有機的分子材料，我們發現經由適當的表面分子可以減少黑暗的時間，我們也進一步利用金屬的奈米粒子來增加單一量子點的發光特性，我們發現當量子點置於在金奈米粒子附近時，螢光性質會被修正，例如螢光的生命期會變短。

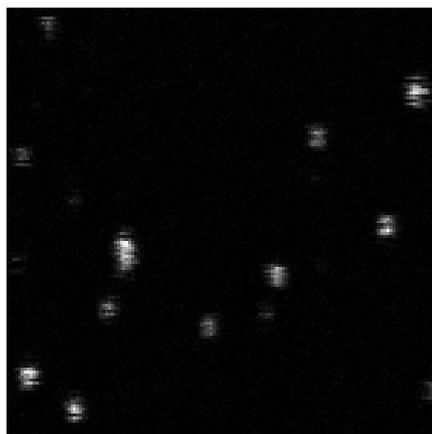


圖 7-1 為化學合成碲化鋅量子點之螢光光譜，圖中可以明顯觀察到螢光閃爍現象。

四、計畫成果自評

本計畫已執行將近二個年度，在第一年度完成多種二六族自聚性量子點的製作以及長晶動力學研究。在第二年的研究工作延續第一年的研究，我們進一步探討許多不同型態的二六族量子結構之成長與光頻譜分析，並且也開始對於磁性量子點結構進行磁性光頻譜分析。此外，我們也將觸角延伸到氮化銦量子點以及化學合成之碲化鎘量子點的研究上。這一年來的研究成果相當的豐碩（已投稿並刊登有五篇，另外有三篇論文也已完稿近期將投稿，另外三個研究子題也接近完工階段）。以上的研究成果將有助於本計畫對於第三年度的進行。

本年度以 NSC 94-2112-M-009-013 編號發表的論文資料：

1. Y.J. Lai, Y.C. Lin, C.B. Fu, C.S. Yang, C.H. Chia, D.S. Chuu, W.K. Chen, M.C. Lee, W.C. Chou*, M.C. Kuo and J.S. Wang, "Growth mode transfer of self-assembled CdSe quantum dots grown by molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Grow.* v282, p338 (2006).
2. J. T. Ku, M. C. Kuo, J. L. Shen, K.C. Chiu, T.H. Yang, G. L. Luo, C.Y. Chang, Y.C. Lin, C.B. Fu, D.S. Chuu, C.H. Chia, and W.C. Chou*, "Optical characterization of ZnSe epilayers and ZnCdSe/ZnSe quantum wells grown on Ge/Ge_{0.95}Si_{0.05}/Ge_{0.9}Si_{0.1}/Si virtual

- substrate”, J. Appl. Phys. **99**, 063506 (2006).
3. T. Y. Lin^{*}, D. Y. Lyu, J. Chang, J.L. Shen and W.C. Chou, “Properties of photoluminescence in type-II ZnTe/ZnSe quantum dots”, Appl. Phys. Lett. 88, 121917 (2006).
 4. W. C. Ke, C. P. Fu, C. C. Huang, C. S. Ku, L. Lee, C. Y. Chen, W.C. Tsai, W. K. Chen, M. C. Lee, W. C. Chou^{*}, W. J. Lin, and Y. C. Cheng, “Optical properties and carrier dynamics of self-assembled GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N quantum dots”, Nanotechnology 17, 2609-2613 (2006).
 5. W. C. Ke, C. P. Fu, C. Y. Chen, L. Lee, C. S. Ku, W. C. Chou, W.-H. Chang, M. C. Lee, W. K. Chen, W.J. Lin, and Y.C. Cheng, “Photoluminescence properties of self-assembled InN dots embedded in GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, Appl. Phys. Lett. 88, 191913 (2006).

