

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

碩士論文

Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

氮化銦鎵自聚式量子點結構之機械與光電性質研究

Mechanical and Optoelectronic Properties of

InGaN Self-Assembled Quantum Dots



Wei-Yi Tsai

指導教授：郭茂坤 博士

Advisor: Mao-Kuen Kuo, Ph.D.

中華民國 99 年 7 月

July, 2010

序言

首先要感謝我的父母以及恩師 郭茂坤教授，這一路走來，承蒙他們的提攜與教誨，始有今日之成就，老師授予我正確且嚴謹的研究方法，踏實的求學態度，讓我的學識涵養更為紮實與豐富，父母親在求學中對我的支持與關懷也令我銘感於心。

承蒙成大工科所 陳榮盛教授、機械所 陳鐵城教授、本校電子所 鄭鴻祥教授以及高應大電子所 洪冠明教授，於百忙之中撥冗參與學位口試，給予許多寶貴意見，並剴切指正本論文缺失，使本論文得以順利完成定稿並出版，謹致以誠摯之謝意。

此外，我的爺爺外婆以及弟弟緯鋼亦在我沮喪失志時，給予我鼓勵與生活上的協助。特別要感謝洪國彬學長的傾囊相授，在研究的過程中學長總是不吝給我建議，並導正我觀念上謬誤之處，使我在求學與治學均十分順利，也要謝謝已畢業的陳啟三、杜偉明學長，李承諭、劉傳立同學以及林延儒、蔡孝彥、江崇煜學弟於平時的幫忙，求學過程中多有阻礙，由於努力不懈，得以突破並順利化解難題。

回首過往之研究所生涯，除了與師長討論學術疑難外，往往推敲研究結果並撰寫文章至深夜，雖承受巨大孤寂，但由於對研究熱愛，得能持續不懈的努力，兩年來除了努力擷取知識外，也積極發表研究成果於韓國濟州島舉行之第八屆國際氮化物半導體研討會，日本東京大學舉辦的 2009 國際量子奈米光電研討會，以及於英國諾丁漢召開之第六屆國際量子點研討會，除參加國外研討會，也投稿研究內容於 SCI 國際期刊，國內也分別於中華民國力學學會年會暨第 33 屆全國力學會議與中國機械工程學會第 26 屆全國學術研討會，以及 2010 中華民國物理年會暨研究成果發表會，口頭發表研究主題，並榮獲力學學生會議論文獎佳作。

僅以此文獻給恩師、家人以及所有曾經幫助過我的朋友們，謝謝你們一路上的鼓勵與關懷，讓我能勉強創造出一點成績。

摘要

本文主要針對烏采(wurtzite)結構氮化銦鎵(InGaN)自聚式量子點結構之各種假設條件逐步探討機械與光電性質，內容分為四大主題：銦濃度分佈對自聚式氮化銦鎵量子點之穿隧能量(transition energies)的影響、壓電常數對自聚式氮化銦鎵量子點之電子結構的影響、量子井結構對量子點結構之影響、非局部線性彈性力學理論對量子點機械與光電性質之影響。我們運用線性壓電力學與 $k \cdot p$ 理論輔以有限元素法進行量子點應變壓電場與特徵能量的模擬運算；數據顯示，對於電子之穿隧能量理論模擬，橢球之濃度分佈假設與均值分佈具有較相近行為表現，對電洞而言，則為線性與均值較為類似，此外，濃度分佈的差異並不會對庫倫交互作用造成顯著之影響，整體而言，銦濃度分佈在線性形式的假設下會有最大之穿隧能量，橢球假設則為最小。另一個研究結果則顯示，在不考慮壓電常數(e_{15})之情況下，其壓電勢能為 624 mV，反之，若考量壓電常數(e_{15})，其值將大幅提升至 766 mV，因而忽略壓電常數時將高估量子點之穿隧能量。此外，隨著量子點高度提升，此兩種假設條件對於穿隧能量的影響差距將益發顯著，特別的是當改變量子點底部直徑時，其間之差距維持定值，因此在探討量子點電子結構時，此項參數有其考量之必要性。而量子點結構在加入量子井之後，不論是穿隧能量亦或是庫倫作用力均被大幅提升，相較於改變量子井與濕潤層間的距離(d)，量子井厚度(t)與濃度(β)的效應對於不同形狀量子點的 QDQW 結構之光學特性擁有顯著影響，相對而言，不論是量子井之厚度、濃度或是量子井與濕潤層間的距離，其所產生的擾動效應對於 QDQW 結構之庫倫作用力均無顯著的影響，因此擁有不同設計條件效應之量子井結構對於影響傳統量子點結構之光電性質扮演極為重要的角色。考慮非局部線性彈性力學理論時量子點承受應變程度較傳統線性彈性力學理論為弱，由於採用此理論明顯使應變降低，使得應變所引致之壓電場(piezoelectric potential)也大幅下降，應變與壓電場的變化也使電子與電洞的基態能量發生改變，因此穿隧能量也會變動。電子基態能階，隨量子點高度變大，而急遽下降，而隨著量子點結構底部直徑的變大，電子基態能階也隨之下降，特別的是；電洞的基態能階，隨量子點高度變大而上升，隨著量子點底部直徑的變大，也使電洞基態能階上升。因此，在模擬一般實驗常見之量子點結構機械與光電性質，均需引入非局部彈性力學。

關鍵詞：氮化銦鎵、量子點、線彈性壓電力學、濃度分佈、壓電常數、量子井、非局部彈性力學。

Abstract

In this work, we investigate the variation of electronic structures of self-assembled InGaN/GaN quantum dots (QDs) due to (a) indium distribution within QDs; (b) piezoelectric constant e_{15} ; (c) QDs with quantum wells (QWs) structures; and (d) nonlocal theory in strain. Strain and piezoelectric fields, single-particle state energies and wave functions of the QDs are all estimated by a commercial finite element package—COMSOL, with the aid of theory of piezoelectricity and a k-p Hamiltonian.

Based on simulation results, electron (hole) energy for QDs with ellipsoid (linear) indium distribution has similar behavior to those with uniform indium distribution. On the other hand, the Coulomb interactions of these three indium distributions are not significantly different. We find also that, on optical properties of QDs, piezoelectric constant e_{15} cannot be neglected. Since piezoelectric potential will be underestimated by an amount of 142 mV (from 766 down to 624 mV) by neglecting e_{15} , and hence leading to an overestimation in transition energy. Moreover, this discrepancy will increase with the size of QDs increase.

In the third part of this thesis, we find that the transition energies of the QDs are able to be promoted about 53 meV by inserting QDs in between two QWs. And QWs play critical roles in changing the piezoelectric potential and the Coulomb interaction of QDs. In the fourth part, we find that, by introducing nonlocal theory in strain, the strain and piezoelectric potential decrease significantly. Consequently, the nonlocal elasticity theory has a great impact on the electron and hole ground-state energies.

Keywords : InGaN, Quantum dots, Piezoelectricity, k-p Hamiltonian, Quantum wells, Nonlocal Elasticity.

目 錄

目 錄.....	i
圖 目 錄.....	iv
表 目 錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 量子點製程.....	3
1-3 研究主題概述與提要.....	5
1-3-1 銦濃度分佈對自聚式氮化銦鎵量子點之穿隧能量的影響.....	5
1-3-2 壓電常數對自聚式氮化銦鎵量子點之電子結構的影響.....	6
1-3-3 量子井對量子點光電性質的影響.....	6
1-3-4 非局部線性彈性力學理論對量子點機械與光電性質之影響.....	7
第二章 量子點結構之應變理論分析.....	9
2-1 初始應變模擬法.....	10
2-2 材料組成律.....	12
2-3 平衡方程式與邊界條件.....	16
2-4 覆蓋型量子點應變場的模擬.....	17
2-4-1 覆蓋型量子點應變場傳統模擬法.....	18
2-4-2 覆蓋型量子點應變場簡化模擬法.....	18
第三章 量子點光電性質理論分析.....	19
3-1 薛丁格方程式.....	20
3-2 $k \cdot p$ 理論.....	22
3-2-1 單載子薛丁格方程式與 6×6 漢米敦矩陣.....	24

3-2-2 導電帶與價電帶耦合之 4×4 漢米敦矩陣	27
3-2-3 導電帶與價電帶耦合之 8×8 漢米敦矩陣	29
3-3 量子點結構的位能函數	32
3-3-1 量子點結構的能隙效應	32
3-3-2 量子點結構的應變效應	34
3-3-3 量子點結構的壓電效應	34
3-4 覆蓋型量子點光電性質分析	36
第四章 量子點應變與壓電效應	42
4-1 氮化銦鎵量子點尺寸效應	42
4-1-1 氮化銦鎵量子點應變場	42
4-1-2 氮化銦鎵量子點光電性質	47
4-2 氮化銦鎵量子點截頭程度效應	48
4-2-1 氮化銦鎵量子點應變場	49
4-2-2 氮化銦鎵量子點壓電場	51
4-2-3 氮化銦鎵量子點光電性質	53
第五章 特定主題模擬結果探討與現象分析	57
5-1 銦濃度分佈對自聚式氮化銦鎵量子點之穿隧能量的影響	57
5-1-1 問題描述	57
5-1-2 數值結果與討論	58
5-2 壓電常數對自聚式氮化銦鎵量子點之電子結構的影響	61
5-2-1 問題描述	61
5-2-2 數值結果與討論	62
5-3 量子井對量子點光電性質的影響	64

5-3-1 問題描述	64
5-3-2 數值結果	66
5-3-2-1 量子井存在位置之效應	66
5-3-2-2 QDQW 量子井成長條件之效應	67
5-4 非局部線性彈性力學理論對量子點機械與光電性質之影響	71
5-4-1 非局部線性彈性力學理論	71
5-4-2 問題描述	72
5-4-3 結果與討論	73
第六章 結論	82
參考文獻	84



圖目錄

圖 1.1 自聚式 InGaN/GaN 量子點影像圖	2
圖 1.2 不同維度的電子系統所對應之能態密度.....	3
圖 1.3 異質結構磊晶成長模式示意圖.....	5
圖 2.1 InGaN/GaN 異質材料磊晶模擬示意圖	11
圖 2.2 初始應變理論模擬 InGaN、GaN 異質磊晶成長示意圖	12
圖 2.3 InN(或 GaN)烏采結構示意圖	13
圖 2.4 (a) InGaN/GaN 覆蓋型截頭式金字塔形量子點結構示意圖；(b) 透鏡形、 截頭式金字塔形與截頭式圓錐形量子點結構.....	17
圖 3.1 電子與電洞分別被侷限於導電帶與價電帶之位能井示意圖	20
圖 3.2 二種不同能隙材料接合，電洞拘束系統示意圖	33
圖 3.3 半導體能帶接近導電帶底端及價電帶頂端的示意圖	37
圖 3.4 通過 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 量子結構 $y=0$ 的 $x-z$ 平面之機率密度分佈: (a) 電子；(b) 電洞	38
圖 3.5 InGaN/GaN 量子點結構之電子各能階所對應的機率密度分佈: (a) E_{e0} ，(b) E_{e1} ，(c) E_{e2}	39
圖 3.6 InGaN/GaN 量子點結構之電洞各能階所對應的機率密度分佈: (a) E_{h0} ， (b) E_{h1} ，(c) E_{h2}	40
圖 3.7 氮化銦鎵截頭式金字塔量子點穿隧能量伴隨不同銦濃度設定之曲線 ...	41
圖 4.1 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構的 z 軸 x 方向應變分量: (a) 隨著量子 點底部直徑(b)變化；(b) 隨著量子點高度(h)變化	44
圖 4.2 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構的 z 軸 z 方向應變分量: (a) 隨著量子 點底部直徑(b)變化；(b) 隨著量子點高度(h)變化	45

圖 4.3 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構的 z 軸體應變: (a) 隨著量子點底部直徑(b)變化; (b) 隨著量子點高度(h)變化.....	46
圖 4.4 沿不同底部直徑覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構沿 z 軸的位能圖, 與其對應的能帶分別為: (a) 導電帶; (b) 價電帶	47
圖 4.5 沿不同高度覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構沿 z 軸的位能圖, 與其對應的能帶分別為: (a) 導電帶; (b) 價電帶	48
圖 4.6 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點($\alpha=0.1, \alpha=0.4, \alpha=0.7$)結構的 z 軸應變分量: (a) ϵ_{xx} ; (b) ϵ_{zz} ; (c) $\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$	50
圖 4.7 電子與電洞的壓電位能 V_{PZ} 分別在: (a) $z=1.5$ nm; (b) $z=0.5$ nm 的(0 0 1) 平面分佈圖	52
圖 4.8 覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構($h=2$ nm, $b=10$ nm)沿 z 軸的位能圖, 與其對應的能帶分別為: (a) 導電帶; (b) 價電帶。 α 為截頭係數, 代表量子點之截頭程度	54
圖 4.9 通過截頭式圓錐形量子點 $z=0.5$ nm 平面的電子與電洞之基態機率密度分佈圖: (a) 電子; (b)電洞.....	55
圖 5.1 氮化銦鎵量子點結構圖	58
圖 5.2 不同濃度分佈條件下針對 $\alpha=0.1$ 以及 $\alpha=0.8$ 的壓電勢能沿著 z 軸變化之曲線	58
圖 5.3 電子與電洞之特徵能量	59
圖 5.4 不同濃度分佈情況之穿隧能量伴隨 α 之變化曲線	59
圖 5.5 不同濃度分佈情況之庫倫交互作用能量	60
圖 5.6 氮化銦鎵量子點結構圖示意圖	61
圖 5.7 (a) 濃度於量子點結構($h=2$ nm, $d=10$ nm)中之橢球濃度分佈剖面圖 (b)	

濃度於量子點結構($h=3\text{ nm}$, $d=10\text{ nm}$)中之橢球分佈剖面圖	62
圖 5.8 壓電勢能強度剖面圖(a) $e_{15}=0$ (b) $e_{15}\neq 0$	62
圖 5.9 量子點結構之高度與穿隧能量之相對變化曲線圖	63
圖 5.10 量子點結構之底部直徑與穿隧能量之相對變化曲線圖	63
圖 5.11 模擬過程中所考慮之三種不同形狀量子點結構之俯視與側視圖	64
圖 5.12 氮化銦鎵(InGaN)量子點伴隨量子井結構之幾何圖	65
圖 5.13 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 β 條件下的穿隧能量伴隨 t 改變之變化 曲線	68
圖 5.14 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 β 條件下的庫倫作用力伴隨 t 改變之變 化曲線	69
圖 5.15 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 d 條件下的穿隧能量伴隨 t 改變之變 化曲線	69
圖 5.16 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 d 條件下的庫倫作用力伴隨 t 改變之 變化曲線	70
圖 5.17 (a) 氮化銦鎵量子點俯視與側視圖 ; (b) 氮化銦鎵量子點結構圖	73
圖 5.18 不同 L 之截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 x 方向應變分量	75
圖 5.19 不同 L 之截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 z 方向應變分量	75
圖 5.20 不同 L 之截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之壓電場	76
圖 5.21 不同高度截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 x 方向應變分量	76

圖 5.22 不同高度截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 z 方向應變分量	77
圖 5.23 不同高度截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之壓電場	77
圖 5.24 不同底部直徑截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 x 方向應變分量	78
圖 5.25 不同底部直徑截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 z 方向應變分量	78
圖 5.26 不同底部直徑截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之壓電場	79
圖 5.27 不同 L 條件下之量子點結構電子特徵能量伴隨 H 改變之曲線	79
圖 5.28 不同 L 條件下之量子點結構電子特徵能量伴隨 B 改變之曲線	80
圖 5.29 不同 L 條件下之量子點結構電洞特徵能量伴隨 H 改變之曲線	80
圖 5.30 不同 L 條件下之量子點結構電洞特徵能量伴隨 B 改變之曲線	81

表 目 錄

表 3.1	6×6 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Hamiltonian 彈性力學材料常數表.....	25
表 3.2	6×6 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Hamiltonian 光學特性材料常數表.....	26
表 3.3	8×8 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Hamiltonian 彈性力學材料常數表.....	30
表 3.4	8×8 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Hamiltonian 光學特性材料常數表.....	31
表 5.1	不同量子井存在情況之光電特性表.....	67



第一章 緒論

1-1 研究動機

現今社會對於微小化元件產生之高度需求性，已由原來的微米範圍進入了奈米範圍之時代，近年來隨著高科技發展的競爭越趨激烈，半導體奈米光積電整合科技領域將扮演著舉足輕重之角色。由於，當元件的尺寸縮小至奈米等級時，物質會因為量子的尺寸效應及表面效應，而展現出許多迥異於巨觀世界中性質相同之塊材之物理原理與化學特性，不論是在導電性、磁性、發光性等效應之影響均產生可觀的變化[1-3]。在低維度之半導體奈米元件之發展過程中，又以量子井(quantum well)、量子線(quantum wire)以及量子點(quantum dot)擁有優異之光電特性，因此在學術界引起廣泛之研究與應用[4, 5]。

一般而言，量子點的製作過程中是以奈米等級厚度之數種不同材料，形成三維受到侷限且具有量子化能帶分佈之微結構。由於量子化能帶分佈的性質，電子之機率密度函數將被侷限於在量子點內的某一微小空間（趨近於一「點」的尺度內），因此可將量子點結構視為理想的零維度系統[6]。受制於此微結構在三維均受侷限之影響條件，其量子能階近似於原子能階現象，因此量子點又被稱為人造原子[7, 8]，圖 1.1 為量子點的示意圖。由於量子點系統是處於零維度的狀態，相對而言其能態密度 (density of state) 與塊材就產生極為顯著的差異，因此塊材的能態密度呈連續分佈，量子點則呈離散分佈[9]，如圖 1.2 所示。用以製作發光元件的材料，大多採用量子點，主因為其具有極高的能態密度，使得電子與電洞在量子點內的結合機率大增，進而大幅提升光學原件的發光效率，例如：紅外線偵測器[10, 11]與量子點雷射[12, 13]等。在眾多文獻中也已指出以量子點作為主動區之雷射二極體，具有較高的光學增益、較低的臨界電流密度(threshold current density)以及較佳的高穩定度等優異光電特性[12, 14, 15]。除了上述所證實之良好光學特性外，可在室溫下操作之硒化鎘/硫化鋅(CdSe/ZnS)量子點也具有光量化的特性[16]，對於電腦製程而言，無疑是一大突破。三族氮化物半導體材料，例如：氮化銦(InN)與氮化鎵(GaN)所混合磊晶而成之量子點結構，氮化銦鎵(InGaN)量子點具備較寬之能帶間隙，相對而言，其所能夠應用之可見光波長範圍也較廣，特別是藍光與綠光，此種材料之量子點結構也大多被應用於製作光電性元件，如雷射二極體、藍光及綠光發射二極體，因此在光電領域中受到極高的關注。

半導體科技近年來製作量子點光電元件主要以層狀異質磊晶 (heteroepitaxy) 的方式為主，在磊晶過程中，量子點能帶受到材料晶格不匹配 (lattice mismatch) 引致的應變將造成一定程度之變化[17, 18]。由於半導體的導電能帶與價電能帶於磊晶成長時均受到體應變(hydrostatic strain)的影響而有所變化[19]，引致的應變效應不論是在量子點元件的光電性質與電子傳輸特性都將發揮不小的作用。另一方面，應變亦將使得氮化銦(鎵) 量子點的晶格產生宏觀極化(polarization)，衍生量子點內部的壓電位能 (piezoelectric potential)，進而改變量子點元件的特性[19]。因此，在量子點光電性質的研究上，分析量子點結構的應變是極為重要的工作。本文將配合理論分析與數值模擬，分析自聚式量子點(self-assembled quantum dot, SAQD)的濃度、形狀、尺寸，以及量子井結構對其應變、壓電等效應之影響，進而估算這些效應對能帶結構的影響，以探討氮化銦鎵自聚式量子點結構之機械與光電性質。

本文主要為利用有限元素法套裝軟體 COMSOL，並透過彈性壓電力學之理論基礎進行量子點內的應變及壓電勢能之數值模擬分析，此外，輔以應變及壓電勢能效應加入量子力學方程式，同樣以有限元素法予以分析。

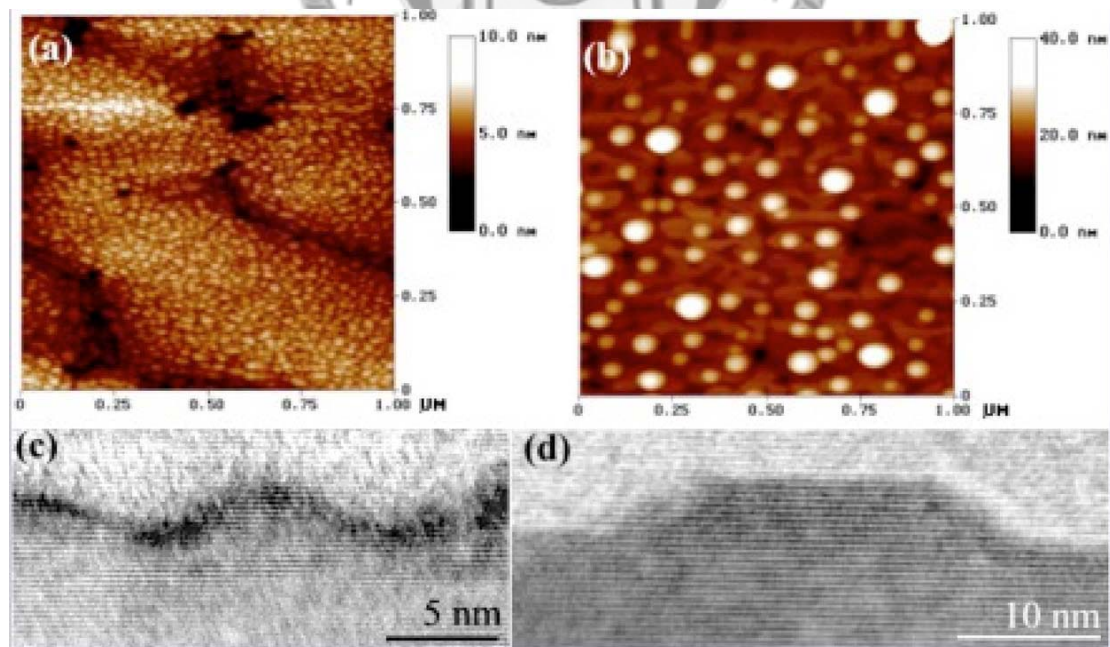


圖 1.1 自聚式 InGaN/GaN 量子點影像圖[20]: (a) 樣本 A 俯視圖；(b) 樣本 B 俯視圖；(c) 樣本 A 側視圖；(d) 樣本 B 側視圖。

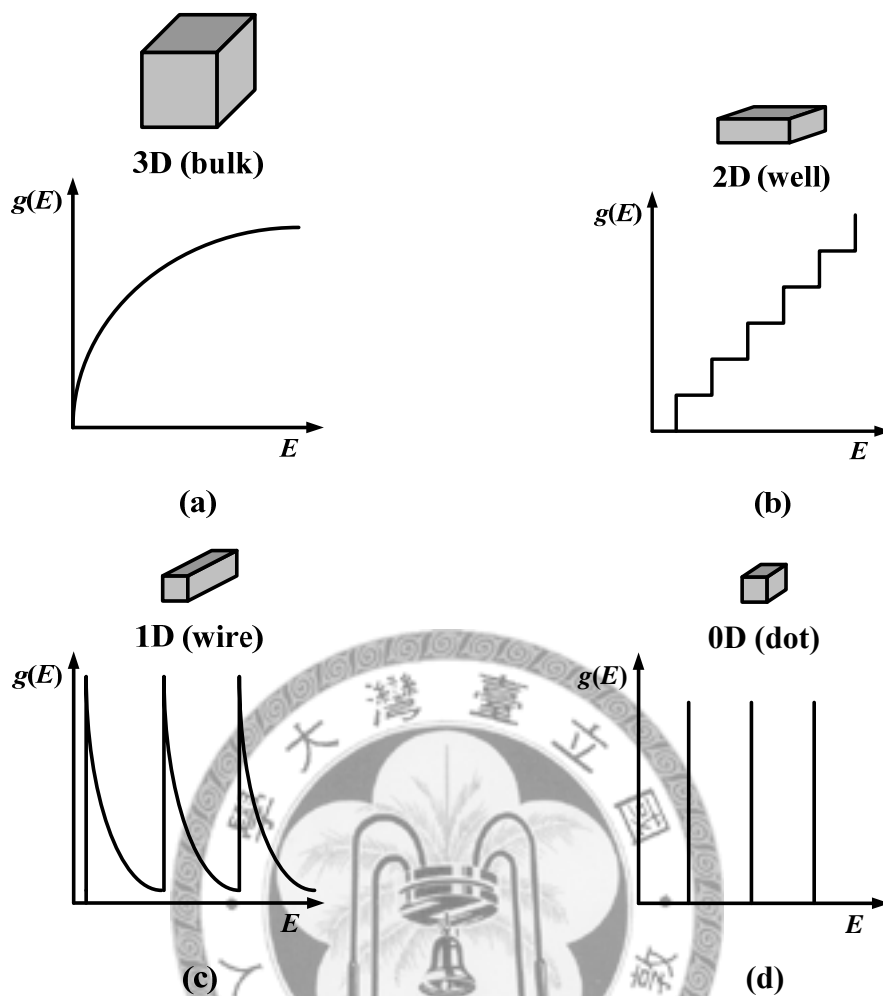


圖 1.2 不同維度的電子系統所對應之能態密度: (a) 塊材; (b) 量子井; (c) 量子線; (d) 量子點。圖中橫軸代表能量，縱軸為能態密度。

1-2 量子點製程

完成奈米等級量子點的製程，整體而言，在技術上具有高度之挑戰，目前量子點主要製作方法大致上分為三種：(1) 微影蝕刻法 (lithography and etching) [6,21]；(2) 化學溶膠法 (chemical colloidal method) [6, 22]；(3) 分子束磊晶成長法 (molecular beam epitaxy, MBE) [6, 23]。方法(1)是平行 z 軸由上而下「Top Down」的成長方式；方法(2)與(3)則是由原子或分子堆疊，由下而上「Bottom up」法。半導體較常用的製程首推微影蝕刻法，此法以光束或電子束直接在基材上蝕刻製作出所要的量子點；微影蝕刻量子點相當費時，因而無法大量生產。化學溶膠法則為化學上常用的技術，經由嚴謹的濃度、溫度...等條件，來控制得到產率高及尺寸均勻的量子點；但由於在液相合成，許多未反應的單體或溶劑分子，純化較煩瑣且易吸附在量子點表面，影響量子點的特性。分子束磊晶成長法是半導體化合物

的單晶薄膜在超高真空環境下，利用材料源加熱後所蒸發的分子束直接碰撞基板，進而沉積形成之法。此法主要運用異質材料晶格不匹配(lattice mismatch) 的原理，侷限量子點在特定基材表面自聚生長，能夠大量生產高密度自聚式量子點。量子點在考慮零維度系統的能態密度特性下，可被製成啟動電流低及穩定度高的量子點雷射[10]，由於製作高密度的量子點可以確保增加雷射的發光功率，因此利用分子束磊晶成長法受到高度重視，此法目前被廣泛應用於量子點、量子線、量子井以及超晶格 (superlattices)等奈米結構的磊晶成長。由於三五族的分子束磊晶技術較成熟，因此與砷化銻有關的量子點發展最為快速，尤其是應用砷化銻量子點可製作光纖通訊所需之 $1.3\ \mu m$ 量子點雷射，在工業界頗受重視。在超高真空之條件下執行分子束磊晶技術，若是蒸鍍材料原子的平均自由路徑(mean free path)較蒸鍍源至基板之間的距離長，則原子飄移過程中將不會碰撞其他原子，因而蒸鍍材料原子不會任意發散，磊晶品質也將相對提高[24]，此外，蒸鍍的原子降落至基材平面進行磊晶成長，將會受基材與蒸鍍材料晶格長度的差異而受到晶格不匹配的影響。磊晶成長大致上分為三種模式[25, 26]：(1) Frank-van der Merwe (FM) 模式：基板與磊晶材料晶格常數(lattice constant)甚為相近之異質結構，由於其不匹配程度較小，往往適用於 FM 模式以二維平面的結構模式來成長，在圖 1.3(a)中，金元素即以此模式成長在銀基板上 (Au/Ag)。(2) Stranski-Krastinov (SK) 模式：此模式異質結構的晶格不匹配程度較 FM 模式略大，於成長初期，晶體主要以二維平面結構來鍵結，一旦超過臨界厚度之後，為釋放由基板累積的應變能以達平衡，將自行聚合成島嶼狀結構，圖 1.3(b)即顯示此過程，本文所探究之氮化銻鎔量子點即以此模式於氮化鎔基材上自聚成長。(3) Volmer-Weber (VW) 模式：此種模式異質結構的晶格不匹配程度為最大，當基材對於磊晶原子的束縛力遠小於磊晶原子間彼此產生之鍵結力時，晶體會直接以三維島嶼結構來成長，以釋放過大的應變能，圖 1.3(c)呈現了金/氯化鈉 (Au/NaCl) 的成長模式。自聚式量子點通常是以 SK 或 VW 模式進行異質磊晶成長，以 SK 模式成長氮化銻鎔/氮化鎔自聚式量子點結構為例，在超高真空環境下，氮化銻、氮化鎔原子的平均自由徑遠長於蒸鍍源至基板間的距離，因此原子束飛行過程中與其他原子碰撞的機率非常低，當氮化銻、氮化鎔分子降落至氮化鎔基材後，首先形成氮化銻鎔薄膜，接著於基材上形成氮化銻鎔濕潤層(wetting layer, WL)，最後受到晶格不匹配的機制而形成氮化銻鎔量子點島嶼，量子點島嶼也就是一般所謂的量子點；在形成裸露量子點結構後實驗

上也會於量子點上方蒸鍍一層與基板相同材料的覆蓋層(capping layer, CL),讓電子與電洞之波函數確實侷限於量子點結構中,以提高整體的發光效率,此步驟也具有保護量子點結構品質的作用,加上覆蓋層之量子點結構通稱為覆蓋型量子點結構(buried quantum dots),常用於量子點發光元件,例如:量子點雷射以及光感測器等等[27-29]。

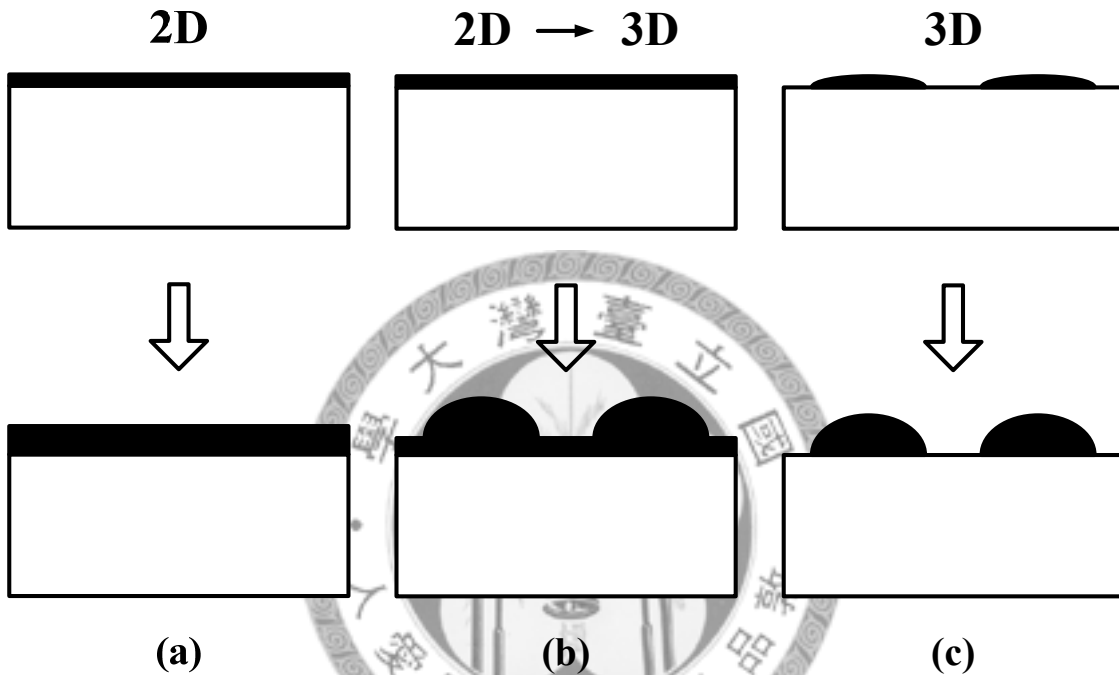


圖 1.3 異質結構磊晶成長模式示意圖: (a) FM 模式; (b) SK 模式; (c) VW 模式。

1-3 研究主題概述與提要

本研究可分為四大主題,內容將分別在第五章做詳盡的介紹與說明,總共分為 5.1 銦濃度分佈對自聚式氮化銦鎵量子點之穿隧能量(transition energies)的影響,5.2 壓電常數對自聚式氮化銦鎵量子點之電子結構的影響,5.3 量子井對量子點光電性質的影響,以及 5.4 非局部線性彈性力學理論對量子點機械與光電性質之影響,以下則就上述部分來概略說明研究主題的架構與動機:

1-3-1 銦濃度分佈對自聚式氮化銦鎵量子點之穿隧能量的影響

此研究主要假設氮化銦鎵量子點結構為截頭式圓錐形,其底部直徑(w_2)為 10 nm,頂部直徑為 w_1 ,高度(h)為 2 nm,濕潤層(wetting layer, WL)高度則為 0.5 nm,量子點結構、濕潤層材料為氮化銦鎵,覆蓋層以及基底層則為氮化鎵(GaN)。在此

理論模組中，我們假設量子點結構以及其下方濕潤層之銦濃度具有三種不同的分佈形式，分別為橢球(ellipsoid)、均值(uniform)與線性(linear)。此外，於量子點結構模擬過程中我們也引入一變數 $\alpha = w_1/w_2$ ，藉由調整 α 值大小，我們可以進一步探討特定量子點結構之特徵能量的變化關係，同時也假設量子點結構下方濕潤層以外之濕潤層的銦濃度為 0.2。由文獻得知在成長量子點結構之實驗過程中，量子點的濃度會因不同的實驗技術及條件之差異可能會呈現出不同之濃度分佈型態。就理論分析而言，無法得知確切的濃度分佈，對於電子結構的模擬估算上可能造成極大的差異，因此本研究主要針對不同之濃度分佈，其分別對量子點結構所造成之影響來逐步說明與探討。

1-3-2 壓電常數對自聚式氮化銦鎵量子點之電子結構的影響

此研究主要探討結構為截頭式圓錐形之氮化銦鎵量子點，其底部直徑設定為 d nm，頂部直徑為 $d/2$ nm，高度則表示為 h nm，濕潤層高度則為 0.5 nm。量子點結構、濕潤層材料為氮化銦鎵，覆蓋層以及基底層則為氮化鎵(GaN)。量子點結構以及其下方濕潤層之銦濃度分佈形式被假設為橢球分佈，並設定其氮化銦整體平均濃度為 0.4，此外，量子點結構下方濕潤層以外之濕潤層，其氮化銦整體平均濃度為 0.2，且假設為均值分佈。從文獻上可知一般在量子點能量理論模擬估算上於壓電常數(e_{15})的假設上，可分成兩種情況：其一為將量子點材料結構比對量子井材料結構理論分析之假設，則壓電常數值受剪應變影響極小，故可省略壓電常數(e_{15})，反之，則直接考慮壓電常數(e_{15})於量子點電子結構之模擬運算中，此研究主題主要針對烏采結構之氮化銦鎵量子點，其在忽略部分剪應變壓電常數對特徵能量所產生之影響。

1-3-3 量子井對量子點光電性質的影響

在此研究中我們主要是探討量子井的濃度、厚度以及其與濕潤層之間的距離變化，這三種操作因子對於量子點結構的機械與光電性質的影響；由於量子點伴隨量子井結構目前於半導體元件設計領域中依舊是極為新穎的設計元件，文獻中有運用 $k \cdot p$ 等量子理論進行氮化銦鎵量子點結構埋藏於量子井結構之光電特性的分析與研究，亦有運用數值分析法估算砷化銦/砷化銦鎵(InAs/InGaAs)量子點埋藏於量子井(QDs-in-a-QW)之結構的內層電子光學穿隧(interband optical transition)。相

關文獻實驗則有加入多層砷化銦(InAs)量子點於應變效應引致下之砷化銦鎵(InGaAs)量子井，進而提升量子點結構之波長(long-wavelength)激發極限。

此研究目的為探討量子井結構對於自聚式氮化銦鎵/氮化鎵量子點之電子結構的影響。理論模組中量子點結構的應變與壓電場主要以線性彈性壓電力學理論來估算，而量子點結構的特徵能量值則是以 8×8 k·p 漢米敦矩陣來求解，同時也透過有線元素法來架構此理論模組。我們先初步探討銦濃度為 0.2 且厚度 2 nm 之氮化銦鎵量子井結構對於不同形狀量子點結構之機械與光電性質的影響，模擬過程所採用之三種結構，分別為透鏡形(lens)、截頭式金字塔形(truncated pyramid)以及截頭式圓錐形(truncated cone)，量子點的高度與底部直徑分別為 1.6 nm 以及 11.5nm，此外，我們也考慮了 0.5 nm 厚之銦濃度為 0.4 的氮化銦鎵濕潤層於此模擬結構中。藉由假設不同的四種設計結構我們能夠進一步的確認量子井在何處的發光效益最為顯著，四種模擬結構分別假設為：(1) 不含量子井之量子點結構(QD without any QW, QDnW)，(2) 量子點結構伴隨上層量子井結構(QD with a upper QW, QDuW) (3) 量子點結構伴隨下層量子井結構(QD with a lower QW, QDIW)，(4) 量子點結構伴隨上層與下層量子井結構(QD with both upper and lower QWs, QDQW)，銦濃度分佈在此模擬運算條件中被假設為均勻分佈。接著，我們假設三種參數 t 、 β 以及 d ，針對 QDQW 結構進一步模擬分析，以得到量子點伴隨量子井結構之詳盡設計參考數據與設計尺寸極限範圍。

1-3-4 非局部線性彈性力學理論對量子點機械與光電性質之影響

本研究主題假設氮化銦鎵量子點結構為截頭式六角錐(truncated hexagonal pyramid)，結構底部直徑設定為 11.5 nm，頂部直徑為 5.75 nm，高度則表示為 1.6 nm，濕潤層高度則為 0.5 nm，量子點結構、濕潤層材料為氮化銦鎵，覆蓋層以及基底層則為氮化鎵。此理論模組之量子點結構以及其下方濕潤層的銦濃度分佈形式被假設為均勻分佈，且氮化銦整體平均濃度為 0.3，此外，量子點結構下方濕潤層以外之濕潤層，其氮化銦整體平均濃度也為 0.3，且同樣假設為均值分佈。由於線性彈性力學並不考慮結構中特定粒子與其周圍粒子間彼此所產生的作用力，在一般塊材的模擬過程中，透過傳統線性彈性力學來加以分析並不會產生極為明顯的誤差，然而，一旦結構尺度縮小至奈米等級，則運用傳統法則分析量子點結構的應變與壓電效應，則可能與實際的結果產生某種程度的誤差，因此我們引用了

非局部線性彈性力學理論於此模組中。在此研究主題中，我們主要是探討非局部線性彈性力學理論與傳統線性彈性力學之間對於壓電與應變場模擬所產生的差異性。我們主要利用有線元素法佐以線性彈性壓電力學理論來模擬量子點結構的應變與壓電場，而求解量子點結構的特徵能量值，則是運用 8×8 k·p 漢米敦矩陣。本文主要內容安排為：

第二章量子點彈性應變理論分析，描述基材與量子點材料晶格不匹配的形成、起始應變的假設條件、量子點結構的局部(local)與非局部(nonlocal)彈性力學理論、起始應變模擬的一致性、週期性邊界條件以及基材覆蓋型量子點應變模擬的方法。

第三章量子點光電性質理論分析，此章依序介紹穩定狀態的單能帶結構薛丁格方程式、有效質量的 k·p 理論解釋、包含量子點機械與光電性質的位能波函數，以及覆蓋型量子點光電性質的數值模擬解析。

第四章量子點應變與壓電效應，使用有限元素法之基本理論，來模擬分析氮化銦鎵/氮化鎵量子點結構的應變與壓電效應，並進一步推究其對量子點結構光電性質的影響。

第五章數值結果呈現與物理現象之探討，主要針對四大主題:5.1 銦濃度分佈對自聚式氮化銦鎵量子點之穿隧能量的影響，5.2 壓電常數對自聚式氮化銦鎵量子點之電子結構的影響，5.3 量子井對量子點光電性質的影響，以及 5.4 非局部線性彈性力學理論對量子點機械與光電性質之影響，來分析不同的結構設計以及成長條件對於氮化銦鎵自聚式量子點之應變、壓電等效應所衍生之影響，以探討自聚式氮化銦鎵/氮化鎵量子點奈米結構的機械與光電性質，並提供相關類似研究之正確考量之因素，避免在理論模擬上產生不必要的誤差，造成產品設計品質的低落。

第六章全文之總結與歸納。

第二章 量子點結構之應變理論分析

在半導體科技領域中，近年來習慣以層狀異質磊晶的方法來設計製備量子點光電元件。在量子點的磊晶過程中往往因材料晶格不匹配而引致量子點結構中的應變，這將造成量子點束縛能的改變，進而造成量子點元件中如穿隧能量以及庫倫作用力等光電性質之變異[30]，因而分析應變在量子點光電性質的研究過程，是極為重要的步驟。一般而言，主要有四種方法來評估量子點與鄰近物質間之彈性應變，其為：(1)有限元素法(finite element methods)[31-41]；(2)內含物理論之解析解法(theory of inclusions)[42-45]；(3)原子模型法(atomistic modeling)[46-48]；(4)高解析影像法(highresolution image methods)[49-51]，除了高解析影像法之外，其餘方法皆為數值模擬法，高解析影像法為實驗與影像處理法。

有限元素法與內含物理論之解析解法主要是由巨觀的連續體理論所延伸發展而成；以 Eshelby [52, 53]理論為基礎，推得內含物的彈性變形場積分表示式[42-44]是內含物理論之解析解法的主要架構。文獻上，Romanov 等人[45]曾以此法分析橢圓球體、正方體等普遍簡易之分析形狀的量子點與其鄰近的應變場，運用此法進行量子點應變場模擬，將受限於量子點必須為簡易形狀外，且有量子點須埋藏於無限域基材的基本假設。相較於內含物理論之解析解法，有限元素法則能夠處理複雜形狀的量子點，因此被視為一種有效率的彈性應變場計算方法。Benabbas[33, 34]、Muralidharan[35]，以及 Liu[36]等人利用有限元素法模擬分析圓錐形及金字塔形量子點的應變分佈，此外，有限元素法更能佐以不同的理論，進一步分析運算量子點多重耦合之物理性質，如 Kuo 等人[32, 37-41]就以有限元素法，配合彈性力學理論、壓電理論與固態物理的 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論，模擬量子點結構的應變場、壓電場，以及電子躍遷能量等機械與光電性質。

原子模型法是從微觀的原子理論出發。Pryor 等人[46]曾使用原子價電力場(atomistic valence force field, VFF) 配合 Keating 原子間位能的估算，以求得量子點結構的應變分佈。此外，Skoulidis[54]主要是以分子動力學(molecular dynamics)來釋放超晶格(superlattice)之最低能量，以進一步分析氮化鎵(GaN)量子點結構的應變場分佈，而 Kohler 等人[55]則利用分子動力學來模擬鍮(Ge)量子點結構之釋放系統(relaxed systems)的應變分佈。若原子模型法能夠精確的預測原子間的位能，則以此法來模擬奈米尺度的量子點結構應更為合理。然而，以此法模擬單顆量子點結

構，所含的原子數目約在數十萬顆以上，運算時間較上述兩種方法長[47, 48]；特別是對於多層量子點結構的模擬，更將耗費大量的電腦記憶體與運算時間，故選用有限元素法以彌補此項劣勢。

高解析影像法則有別於上述三項數值模擬方法，此法是以高解析穿隧式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) 擷取量子點結構之繞射影像圖，並以影像處理與格點劃分的方法進一步取得量子點結構的應變分佈[49-51]，一般而言，由於量子點的尺寸僅約數十奈米，製作試片與判讀影像皆十分困難，這樣一來，將使此法在量子點結構應變分析運算上產生不必要的誤差，從以上種種利弊得失來判斷，本研究選擇有限元素法來模擬自聚式量子點結構的應變分佈。本章將以線性彈性壓電力學理論，配合有限元素套裝軟體 (COMSOL) 分析量子點結構的應變分佈，分析內容是以起始應變理論模擬量子點的磊晶成長，並介紹氮化銦/氮化鎵量子點材料的組成律，以及引入量子點結構的力學平衡方程式與邊界條件；最後，再依循量子點的製程條件與結構設計的變化，將使用平均銦濃度為 0.4 之氮化銦鎵量子點結構，加以分析其應變場。以下為模擬運算之順序：(1) 初始應變模擬法。(2) 材料的組成律。(3) 平衡方程式與邊界條件。(4) 覆蓋型量子點應變場的模擬。

2-1 初始應變模擬法

層狀磊晶製程是半導體元件設計中重要的一環，製作方式為兩種以上的半導體材料互相砌合成長半導體異質結構；異質結構主要為兩種單晶界面原子接合而成，本研究中，以異質結構之結合界面為基準區分為上下半部，上半部的氮化銦鎵(InGaN)—磊晶層材料(epitaxy layer)與下半部的氮化鎵(GaN)—基板材料，兩材料於晶格不匹配的作用下以共價鍵砌合成致密的異質結構，晶格不匹配主要是因為晶格常數的差異，而引致兩材料之形變。由於氮化銦材料於 x - y 平面之晶格常數(0.3545 nm)大於氮化鎵材料的晶格常數(0.3189 nm)，而氮化銦材料於 z 方向之晶格常數(0.5703 nm)也大於氮化鎵材料的晶格常數(0.5185 nm)[19]，因此氮化銦鎵之總體晶格長度將大於氮化鎵，當這兩種材料互相接合時，磊晶層材料必須擠壓，而基板材料則需要拉伸，如此一來彼此就能達到一致的晶格長度，如圖 2.1 所示。本研究運用初始應變理論來模擬氮化銦鎵/氮化鎵量子點結構在磊晶製程中引致的結構變形，並將此模擬分成兩個過程，如圖 2.2 所示。

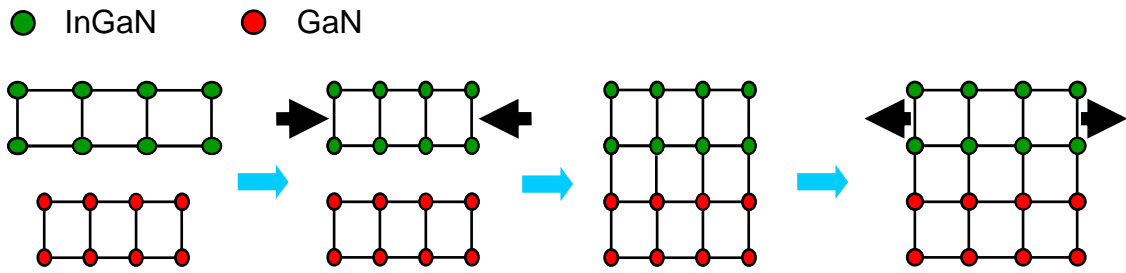


圖 2.1 InGaN/GaN 異質材料磊晶模擬示意圖：上半部磊晶層材料(InGaN)受到擠壓，下半部基板材料(GaN)則因此受到拉伸。

異質磊晶接合面的晶格不匹配參數(in-plane lattice mismatch parameter)定義如下為

$$\varepsilon_{11}^0 = \varepsilon_{22}^0 = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{InGaN}}}{a_{\text{InGaN}}} \quad (2-1)$$

藉以描述兩種材料的晶格不匹配程度。其中， a_{GaN} 與 a_{InGaN} 分別代表基板與磊晶層材料於 x - y 平面之晶格常數，此參數為微觀物理量，磊晶層在結構磊晶製程中將與基材執行晶格對齊的動作，以使得磊晶層與基材間形成完美的原子接合度 (atomic registry)，如圖 2.2(b)所示。在結構磊晶過程中，磊晶層將與基板晶格作對齊的動作，以排除晶格間的不匹配性，使得磊晶層晶格與基板晶格形成完美接合，在磊晶模擬第一過程中，此參數因材料晶格不匹配之因素而使磊晶層產生於 x 、 y 方向的正向應變 ε_{11} 、 ε_{22} (in-plane strain) 以及 z 方向之 ε_{33} (out-of-plane strain)，此外，本文亦假設磊晶層的應變將在平面應力 (plane-stress state) 的作用下產生。根據普松效應 (Poisson's effect)，因此方程式(2-1)的磊晶層應變將導致材料在長晶 z 方向的正向應變為

$$\varepsilon_{33}^0 = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{11}^0 \quad (2-2)$$

其中 C_{13} 與 C_{33} 為材料的彈性模數 (elastic moduli)，將定義於 2-2 節。氮化銦鎵磊晶層與氮化鎵基材互相結合為磊晶模擬的第二過程，如圖 2.2(c)所示；起始應變將引致量子點異質結構的應變回復 (strain relaxation)，以使基材與磊晶層達到應力平衡，如圖 2.2(d)所示，磊晶模擬之第一與第二過程的總合極為量子點異質結構的總應變 (total strain)。

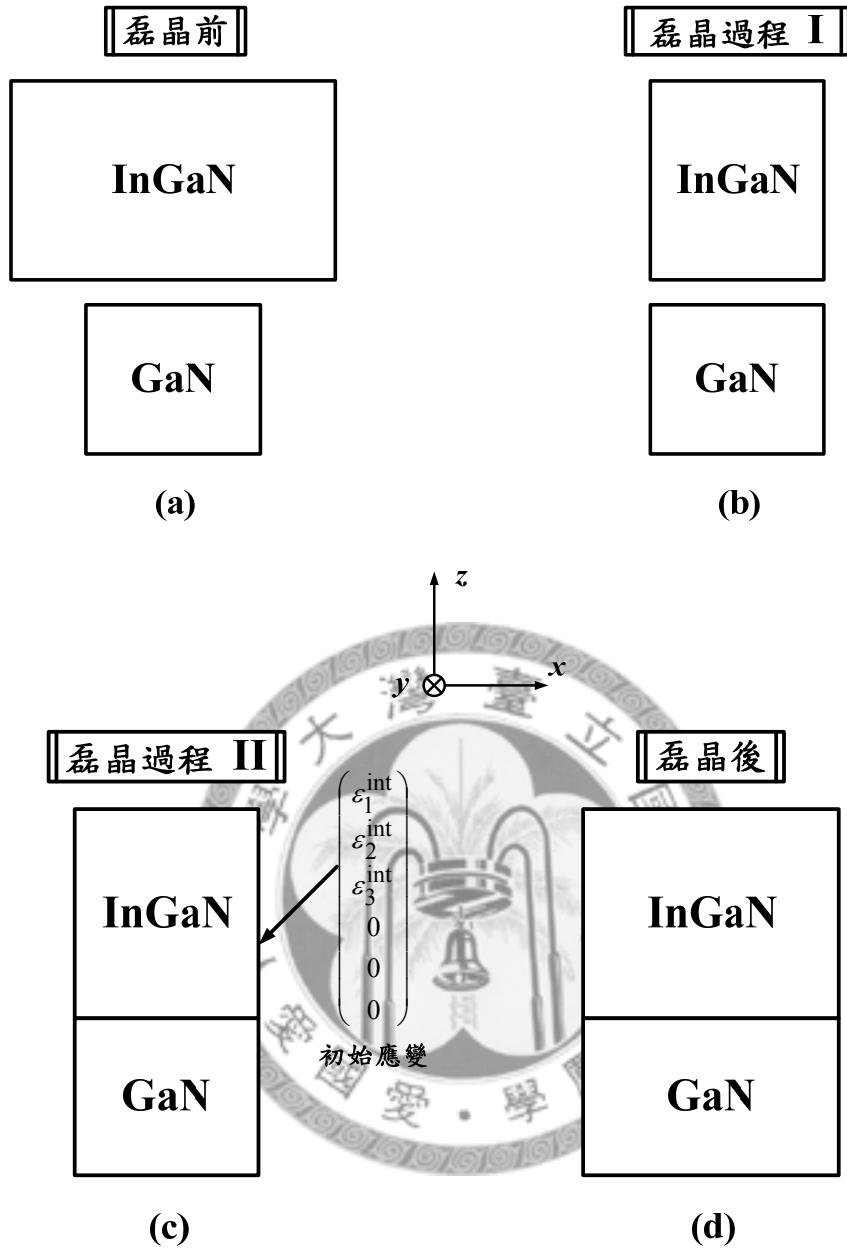


圖 2.2 初始應變理論模擬 InGaN、GaN 異質磊晶成長示意圖: (a) 磊晶前：兩材料原始長度；(b) 磊晶模擬過程 I：InGaN 在 x 、 y 方向長度縮短，並與 GaN 進行對齊的動作；(c) 磊晶模擬過程 II：待兩材料接合後，InGaN 之初始應變將引致異質結構變形；(d) 磊晶後：兩變形材料平衡後所達最後位置。

2-2 材料組成律

此研究中導入線彈性壓電力學理論，在磊晶模擬過程中，材料組成率可表示為[56]

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}^s - F_k e_{kij} \\ D_m = \epsilon_{mk} F_k + e_{mkl} \epsilon_{kl}^s + P_m^{SP} \end{cases} \quad i, j, k, l, m = x, y, z \quad (2-3)$$

其中， σ_{ij} 為二階應力張量， C_{ijkl} 為四階彈性模數張量， ϵ_{kl}^s 為二階總應變張量； D_m

為電位移向量， ε_{mk} 介電常數張量， F_k 為電場向量； e_{mkl} 壓電常數張量， P_m^{SP} 自我激發極化向量(spontaneous polarization)， P_m^{SP} 在烏采結構中只存在於 z 方向， $P_z^{SP} = P^{SP}$ 。使用簡約指標，亦即：下標 $xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, xy \rightarrow 6, yz \rightarrow 4, zx \rightarrow 5$ ，則(2-3)公式可改寫為

$$\begin{cases} \sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j^s - F_k e_{ki} \\ D_m = \varepsilon_{mk} F_k + e_{mj} \varepsilon_j^s + P_m^{SP} \end{cases} \quad i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad m, k = 1, 2, 3 \quad (2-4)$$

上式應力應變與壓電場彼此間的關係式能以矩陣表示為

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} & -e_{11} & -e_{21} & -e_{31} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} & -e_{12} & -e_{22} & -e_{32} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} & -e_{13} & -e_{23} & -e_{33} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & -e_{14} & -e_{24} & -e_{34} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} & -e_{15} & -e_{25} & -e_{35} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} & -e_{16} & -e_{26} & -e_{36} \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} & \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} & \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} & \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1^s \\ \varepsilon_2^s \\ \varepsilon_3^s \\ \varepsilon_4^s \\ \varepsilon_5^s \\ \varepsilon_6^s \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P^{SP} \end{pmatrix} \quad (2-5)$$

在本研究中主要是探討以烏采結構六角晶格堆積的氮化銦鎵與氮化鎵材料，如圖 2.3 所示，此種材料結構的彈性模數矩陣主要為五個獨立常數 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 與 C_{44} 所組成，而壓電常數矩陣簡化為 e_{31} 、 e_{33} 與 e_{15} 三個獨立常數，介電常數則剩下對角線元素，因此氮化銦鎵與氮化鎵之彈性模數矩陣、壓電常數矩陣以及介電常數矩陣形式分別如(2-6)~(2-8)所示，上述所用之參數如表 3.1 至表 3.4 所列。

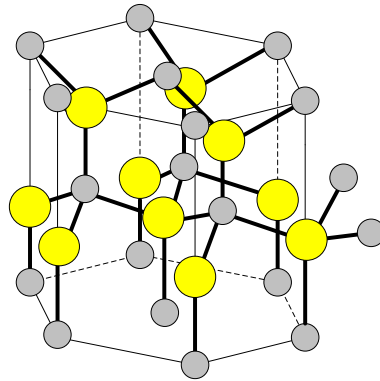


圖 2.3 InN(或 GaN)烏采結構示意圖。灰色原子表示 N 原子；黃色原子則為 In(或 Ga)原子。

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (2-6)$$

$$[e_{ki}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2-7)$$

$$[\varepsilon_{mk}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11r} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22r} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33r} \end{bmatrix} \quad (2-8)$$

由於材料晶格不匹配，於氮化銦鎵磊晶材料於模擬實際應變過程中，系統將受到此驅動力 (driving force) 之影響，含有起始應變 $\varepsilon_j^{\text{int}}$ 的組成律可寫為

$$\begin{cases} \sigma_i = C_{ij}(\varepsilon_j^{\text{rel}} + \varepsilon_j^{\text{int}}) - F_k e_{ki} \\ D_m = \varepsilon_{mk} F_k + e_{mj}(\varepsilon_j^{\text{rel}} + \varepsilon_j^{\text{int}}) + P_m^{\text{SP}} \end{cases} \quad i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad m, k = 1, 2, 3 \quad (2-9)$$

其中 $\varepsilon_j^{\text{rel}}$ (InGaN) 為氮化銦鎵對齊氮化鎵長度起算的應變，即氮化銦應變回復分量 (strain release)。由於氮化銦鎵與氮化鎵互相接合後，氮化銦鎵所承受的應變為晶格不匹配與應變回復量的總合，因而氮化銦鎵的應力 σ_j 等於(2-9)式應力的結果，而此時覆蓋型氮化銦鎵量子點、濕潤層於長晶方向的正向起始應變 $\varepsilon_3^{\text{int}}$ (initial normal strain) 定義為 ε_{zz}^0 ，其伴隨著正向起始應變 $\varepsilon_1^{\text{int}} = \varepsilon_{xx}^0$ 與 $\varepsilon_2^{\text{int}} = \varepsilon_{xx}^0$ 共同完成覆蓋型量子點結構的磊晶成長，而其他方向之應變分量均假設為零。其中 ε_{xx}^0 及 ε_{zz}^0 分別定義於(2-1)、(2-2)式，因此，氮化銦鎵磊晶層材料之實際彈性力學組成律可寫為

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & -e_{15} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{11r} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{22r} & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33r} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1^{\text{rel}} + \varepsilon_{xx}^0 \\ \varepsilon_2^{\text{rel}} + \varepsilon_{yy}^0 \\ \varepsilon_3^{\text{rel}} + \varepsilon_{zz}^0 \\ \varepsilon_4^s \\ \varepsilon_5^s \\ \varepsilon_6^s \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P^{SP} \end{pmatrix} \quad (2-10)$$

或以應力與位移的關係表示

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & -e_{15} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{11r} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{22r} & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33r} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_{1,1} + \varepsilon_{xx}^0 \\ u_{2,2} + \varepsilon_{yy}^0 \\ u_{3,3} + \varepsilon_{zz}^0 \\ u_{2,3} + u_{3,2} \\ u_{3,1} + u_{1,3} \\ u_{1,2} + u_{2,1} \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P^{SP} \end{pmatrix} \quad (2-11)$$

另一方面，氮化鎵基板材料的組成律則為

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & -e_{15} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{11r} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{22r} & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33r} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1^{\text{rel}} \\ \varepsilon_2^{\text{rel}} \\ \varepsilon_3^{\text{rel}} \\ \varepsilon_4^s \\ \varepsilon_5^s \\ \varepsilon_6^s \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P^{SP} \end{pmatrix} \quad (2-12)$$

或

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 & -e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & -e_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & \varepsilon_{11r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{22r} & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33r} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_{1,1} \\ u_{2,2} \\ u_{3,3} \\ u_{2,3} + u_{3,2} \\ u_{3,1} + u_{1,3} \\ u_{1,2} + u_{2,1} \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P^{SP} \end{pmatrix} \quad (2-13)$$

其中 $u_{i,j}$ 表示以氮化鎵原長為參考位置的位移向量 u_i ，對空間座標 x_j

的一次偏微分，亦即 $u_{i,j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ 。

2-3 平衡方程式與邊界條件

在線性彈性壓電力學理論中，量子點結構在穩定狀態與忽略微體力(body force)之情況下，量子點的應力場 σ_{ij} 及電位移 D_m 必須滿足平衡方程式：

$$\begin{cases} \sigma_{ij,j} = 0 \\ D_{m,m} = 0 \end{cases} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2-14)$$

對於覆蓋型量子點結構，如圖 2.4 所示，其邊界條件設定為：氮化鎵基板底部位移固定，即

$$u_i^{\text{GaN}} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (2-15)$$

以避免結構的剛體平移運動 (rigid body shift)。濕潤層(氮化銦鎵)與基板(氮化鎵)的交界面處為

$$\begin{aligned} u_i^{\text{InGaN}} &= u_i^{\text{GaN}} \\ \sigma_{ij}^{\text{InGaN}} n_j &= \sigma_{ij}^{\text{GaN}} n_j \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (2-16)$$

上式 n_j 代表結構交界面的法線向量。其餘結構外表面的曳引力為零，亦即

$$t_i^n = \sigma_{ij} n_j = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (2-17)$$

因此，覆蓋型量子點結構的材料組成律(2-11)與(2-13)式、平衡方程式(2-14)式，以

及邊界條件(2-15) ~ (2-17)式構成了一個由材料晶格不匹配導致的線性彈性邊界值問題。

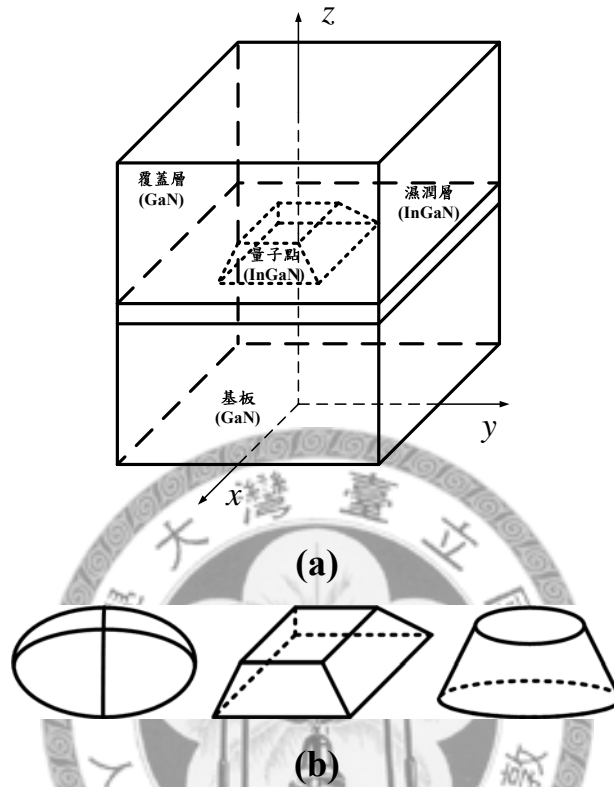


圖 2.4 (a) InGaN/GaN 覆蓋型截頭式金字塔形量子點結構示意圖；(b) 透鏡形、截頭式金字塔形與截頭式圓錐形量子點結構。

2-4 覆蓋型量子點應變場的模擬

以 SK 模式製成之自聚式量子點，其濕潤層在成長於基板達臨界厚度後，受到應變釋放的機制，便轉為量子點島嶼的模式成長，為了增加量子效應，實驗上也常於量子點結構上方蒸鍍一層與基材相同材料之覆蓋層，完成覆蓋型量子點結構的製作，如圖 2.4 所示。由於結構的覆蓋層是在量子點島嶼自我組成後 (self-assembly process) 再蒸鍍上去，因此我們合理假設量子點於自組過程中，並不受到覆蓋層之影響而招致島嶼本體結構的變形。然而，文獻上模擬覆蓋型量子點應變場使用的方法，例如：傳統模擬法[34-38]以及簡化模擬法[32, 40, 57-59]，皆未考慮量子點的製程順序，此舉將造成分析結果之些微誤差。

2-4-1 覆蓋型量子點應變場傳統模擬法

傳統模擬法最大的特點為假設覆蓋型量子點異質結構同時由覆蓋層、量子點、濕潤層，以及基材等元素組成，共同承受因磊晶層與基材間材料晶格不匹配所引致之結構彈性變形。由於此法並不考慮量子點各細部結構的製成順序，而是採取整體量子點異質結構的應變場模擬並佐以有限元素法搭配估算，因此分析較為方便快捷。文獻上有 Benabbas[34]、Muralidharan[35]、Liu[36]，以及 Lin[37-39] 等人皆曾使用傳統模擬法來分析覆蓋型量子點結構的彈性應變分佈。在此模擬法，覆蓋型量子點異質結構的基板與覆蓋層材料組成律分別如式(2-12)與式(2-13)所表示。而量子點與濕潤層則由式(2-10)與式(2-11)所描述。配合平衡方程式(2-14)式，邊界條件設定則為：基板底部位移固定，即(2-15)式；濕潤層與基板的交界面以及覆蓋層分別與濕潤層、量子點的交界面則為位移 u_i 連續及曳引力 t_i 平衡，即(2-16)式；其餘結構的外表面為無曳引力狀態(traction free)，亦即(2-17)式。本文將使用有限元素法分析此彈性邊界值問題，估得量子點結構中的氮化銦鎵與氮化鎵之應變回復分量 $\varepsilon_j^{\text{rel}}$ ；再經由(2-9)式分別求得氮化銦鎵(量子點與濕潤層)、氮化鎵(覆蓋層與基板)的總應變。

2-4-2 覆蓋型量子點應變場簡化模擬法

在簡化模擬法中，針對覆蓋層是於量子點島嶼自我組成後才另外疊加上去的條件，假設覆蓋層在整個製程中無產生任何應變；也就是說晶格不匹配僅引致量子點、濕潤層，以及基材發生彈性變形。因而簡化模擬法於分析覆蓋型量子點應變中排除了覆蓋層，單獨以裸露型量子點結構進行應變分析，待完成模擬後再將覆蓋層加入系統，共同分析估算覆蓋型量子點的光電性質。文獻上有 Kuo[32, 40] 與 Johnson[57-59] 等人曾使用此模擬法來分析覆蓋型量子點結構的彈性應變場。簡化模擬法分析單層覆蓋型量子點結構的應變場等同於分析裸露型量子點結構的應變場。因此，分析系統的平衡方程式為(2-14)式；氮化銦鎵與氮化鎵的組成律分別為(2-10)與(2-12)式；邊界條件則為基板底部位移固定(2-15)式，濕潤層與基板的交界面則為位移 u_i 連續及曳引力 t_i 平衡(2-16)式，其餘結構的外表面則為無曳引力狀態(2-17)式。同樣使用有限元素法，並經由(2-9)式分別求得量子點、濕潤層與基板的總應變，覆蓋層則無應變產生。

第三章 量子點光電性質理論分析

透過量子物理的定義與觀點可知，半導體材料的光電性質為電子群與電洞群(或稱多載子)在元件結構中的表現行為，主要以量子力學之薛丁格方程式(Schrödinger equation)所描述。當量子點尺度縮小至奈米微小結構時，則將使用單載子物理模式來簡化問題的複雜度[57]，為了提高多重能帶結構彼此的耦合效應之模擬精確性，本文以多維度薛丁格方程式來探討自聚式量子點結構的光電性質。現今常用來探討量子點電子結構的數值模擬法為下述兩種，分別是緊束縛理論(tight-binding theory)[60]，以及 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論($\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ theory)[19, 61]。緊束縛理論主要是運用原子軌道的線性組合，建構一組基底函數來求解量子點薛丁格方程式，此理論可估算材料整體的能帶結構，且可精確地模擬激子效應(exciton effects)與其它性質，例如：電子的波形函數 (wave functions)[62]。由於原子軌道處在不同的格點上，由它們組成的基底函數一般不具有正交特性，因此將面對多中心展開積分之計算問題，因而採取此理論需耗費大量計算時間與記憶體來求得量子點結構之原子等級的資料[63]。 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論為討論半導體能帶邊緣鄰近結構的分析法則，常被用來估算 \mathbf{k} 空間高對稱性點 \mathbf{k}_0 鄰近的能帶結構。一般而言，由於 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論亦是一種計算有效質量(effective mass)的實用方法，因此常被用來解釋電子受週期性位能之交互作用，此部份將詳述於 3-2 節。透過 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 漢米敦表示式(Hamiltonian formulation)可進一步計算應變引致的位能效應[32, 58]，因而此公式在探討自聚式量子點結構之光電性質佔有決定性的地位，近來求解有效質量薛丁格方程式的 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 漢米敦表示式(Hamiltonian formulation)時習慣運用有限元素法。本文將運用有限元素法求解穩定狀態下的多能帶 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 漢米敦表示式，以深入分析自聚式量子點結構之光電性質，例如：電子能帶躍遷產生的吸收或發光光譜。為了模擬真實量子點結構的光電性質，多維薛丁格方程式中的位能函數將考慮週期性晶格位能，與異質材料接合造成的能隙效應、晶格不匹配引致的應變效應，以及壓電效應等位能貢獻。在連續體理論的觀點，量子點機械與光電行為可由變形位能理論[30] (deformation potential theory)來連結。此理論假設材料變形位能是由線性變化的應變場所引致；事實上，由本文第二章或文獻[32, 58]的應變分析結果發現，量子點結構內的應變為非均勻分佈場；不過計算彈性形變位能使用之相關材料常數，皆以此理論為基礎的實驗或分析模擬所獲得[30]，為了準確配合既有之變形位能材料常數，提高模

擬運算上之真實性，本文仍以此變形位能理論與第二章應變分析結果來估算量子點結構的變形位能，且所深究之量子點結構為無外加負載(電場或磁場)的情況，因而薛丁格方程式將排除磁場引致的效應。此外，在氮化銦鎵/氮化鎵量子點異質結構磊晶成長過程中，異質材料晶格不匹配所引致之應變遠大於製成溫度變化產生之熱應變[64]，因此本研究將不予考慮熱應變引致之位能貢獻。本章以 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論[19, 61]分析載子在能帶邊緣 (energy edges) 的有效質量，藉以考量材料內部的週期性晶格位能；同時運用變形位能理論[30]與壓電位能理論[65]分別針對異質材料晶格不匹配導致的變形位能以及壓電效應引致的位能加以估算之，此外，本章也將分析 2-4 節的氮化銦鎵/氮化鎵覆蓋型量子點結構的光電性質。以下分為：(1) 薛丁格方程式。(2) $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論。(3) 量子點結構的位能函數。(4) 覆蓋型量子點光電性質分析。

3-1 薛丁格方程式

一般而言，為了簡化問題的複雜性以及運算的效率，常透過有限元素法求解在穩定狀態下的單載子有效質量薛丁格方程式[66]計算載子在拘束位能中的特徵能量(eigen energy level)與波函數(wavefunction)，進而獲得導電帶與價電帶之間的穿隧能量(transition energy)以及相對應的發光波長，如圖 3.1 所示。

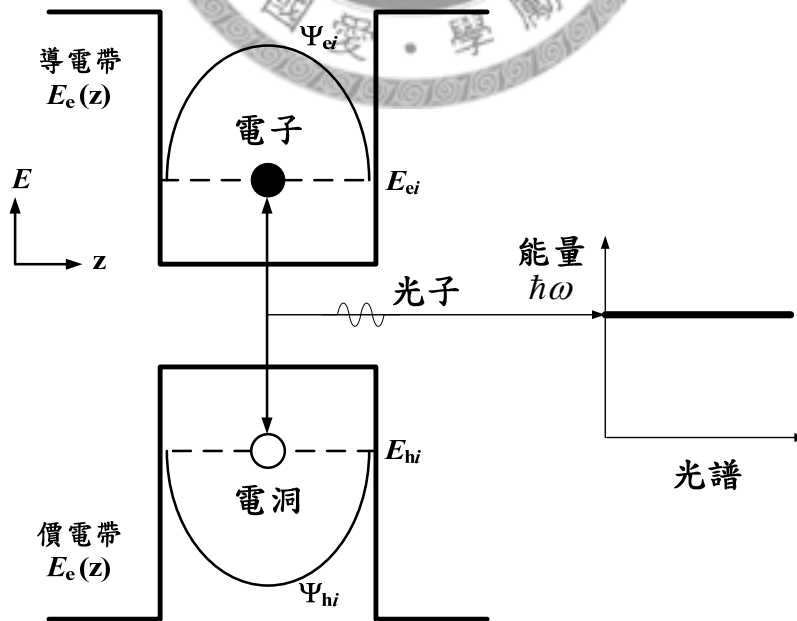


圖 3. 1 電子與電洞分別被侷限於導電帶與價電帶之位能井內，拘束態的特徵能量分別為 E_{ei} 與 E_{hi} ，相對應的波形函數為 Ψ_{ei} 與 Ψ_{hi} ，兩態間的穿隧能量為 $\hbar\omega$ ，結構的發光波長為 ω 。

穩定狀態的單電子薛丁格方程式可寫為

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3-1)$$

其中 \hbar 為普朗克常數 h 除以 2π ， ∇^2 為拉普拉斯運算子(Laplacian operator)，即 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ， m_0 為電子的質量， $V(\mathbf{r})$ 為量子點結構的位能函數， $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 為特徵能量 $E_n(\mathbf{k})$ 所對應的電子波函數， n 則代表第 n 個能帶， \mathbf{k} 則是波向量 (wavevector)。

由於材料晶格位能(crystal potential)的存在，使得在材料晶格中運動之電子受到約束，例如：原子核的吸引力與電子雲的庫倫作用力等，導致電子的運動受到影響。假若量子點結構的晶格位能為週期性位能函數，且考慮波向量 \mathbf{k} 在能帶邊緣 \mathbf{k}_0 的鄰近區域，則以有效質量的形式[67]所改寫之薛丁格方程式(3-1)為

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_c^*} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3-2)$$

其中 m_c^* 為電子有效質量，以氮化銦材料的電子有效質量為例： $m_c^*(\text{InN}) = 0.07m_0$ ，如表 3.2 與表 3.4 所列； $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 則為材料外部效應引致的位能(external potential)，例如：材料變形引致的位能，本研究所引入之位能函數 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 將定義於 3-3 節。

在方程式(3-2)中，電子有效質量 m_c^* 已引入材料內部的週期性晶格位能效應。因此，一個質量 m_0 的電子在無外部位能($V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 0$)的週期性晶格中運動，其行為表現相當於質量為 m_c^* 的電子在自由空間(free space) 中的運動，透過有效質量理論求解問題可簡化分析系統的複雜度。

有效質量的薛丁格方程式常以漢米敦函數(Hamiltonian) H_0 加以闡釋[68]

$$H_0 \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3-3)$$

其中，漢米敦函數 H_0 定義為

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m_c^*} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (3-4)$$

於上式中 $p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$ ， $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ ， \mathbf{p} 稱為動量運算子(momentum operator)。薛丁格方程式的漢米敦表示式(3-3)等式的左邊為漢米敦函數 H_0 與波形特徵函數的乘積，等式的右邊則為電子特徵能量與特徵函數的乘積，形成了單電子在量子點結構的特

徵值問題。

3-2 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論

本文為了精確分析自聚式量子點結構的光電性質，將使用有限元素法求解在穩定狀態下的多能帶(multi-band) $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 有效質量漢米敦量子矩陣(Hamiltonian matrix)，以計算載子在拘束位能中的特徵能量(eigen energy level)與波函數(wave function)，進而獲得導電帶(conduction band)與價電帶(valence band)彼此間之穿隧能量(transition energy)以及提供相對應的發光波長。 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論[19, 66]是討論半導體能帶邊緣鄰近結構之理論，常被用來估算 k 空間高對稱性點鄰近的特徵能量，另一方面，當電子受週期性位能作用時，常使用有效質量(effective mass)來描述， $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論亦是一種計算有效質量之實用方法；當電子在週期性的位能 $V(\mathbf{r})$ 環境中游移時，其運動模態必須滿足穩態薛丁格方程(3-1)式中的位能函數滿足 $V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ 的週期關係，其中 \mathbf{R} 為週期向量，在布洛赫定理[61](Bloch theorem)中有明確的敘述：對於含有週期性位能的薛丁格方程式，其波函數 $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 可表示為平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 與函數 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的乘積。其中 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 為具有與 $V(\mathbf{r})$ 相同週期的函數，亦即 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ 。因此，(3-1)式的解可表示為

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3-5)$$

將(3-5)式代入薛丁格方程(3-3)式，可得

$$H_0[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]=E_n(\mathbf{k})[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \quad (3-6)$$

即

$$-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_0}[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]+V(\mathbf{r})[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]=E_n(\mathbf{k})[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \quad (3-7)$$

位於恆等式左側的第一項可推得

$$-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_0}[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]=\frac{\hbar^2}{2m_0}[k^2e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})-2i\mathbf{k}\cdot\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}-\nabla^2u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] \quad (3-8)$$

因此，(3-7)式可改寫為

$$\begin{aligned} &\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})-i\frac{\hbar^2}{m_0}\mathbf{k}\cdot\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &+V(\mathbf{r})[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]=E_n(\mathbf{k})[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (3-9)$$

以動量運算子 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ 表示，則為

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3-10)$$

或寫成

$$\left[H_0 + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3-11)$$

當能帶邊緣 \mathbf{k}_0 處薛丁格方程式解為已知，且特徵能量與波函數分別為 $E_n(\mathbf{k}_0)$ 與 $\Psi_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ ，則(3-10)式可改寫為

$$\left\{ \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_0^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] - E_n(\mathbf{k}_0) \right\} u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3-12)$$

為了求解能帶邊緣鄰近($\mathbf{k} \cong \mathbf{k}_0$)處的解，將(3-10)式中的 \mathbf{k} 改以 $\mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k}$ 表示為

$$\left\{ \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_0^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] + \left[\frac{\hbar}{m_0} \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right] - \left[E_n(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k}_0^2 - \mathbf{k}^2) \right] \right\} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3-13)$$

比較(3-12)與(3-13)式，可獲得：兩式左側的第一項相同，為零階漢米敦函數 H_0 ；另外，(3-13)式左側的第二項可被視為微擾項(perturbed term)，第三項則相當於能量的平移。因此，在已知能帶邊緣處($\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$)薛丁格方程式的解下，將可使用微擾理論求得能帶邊緣附近($\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k}$)的特徵能量 $E_n(\mathbf{k})$ 與波函數 $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 。

為求進一步簡化(3-13)式，可令 $\mathbf{k}_0 = 0$ ，此條件亦被稱為 zone-center，則(3-13)式將可化簡成(3-10)式。此外在運用微擾理論($\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ perturbation theory)求解薛丁格方程式(3-13)，由於 $\hbar\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}/m_0$ 為一微擾項，因此 $\Delta\mathbf{k}$ 必須為微小量，方能適用此理論；換句話說， $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理論僅適用於能帶邊緣鄰近範圍使用，而 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理論最普遍的用途是計算 \mathbf{k} 空間高對稱性點附近的電子有效質量。我們將於 3-2-1 單載子薛丁格方程式與 6×6 漢米敦矩陣，3-2-2 導電帶與價電帶耦合之 4×4 漢米敦矩陣，以及 3-2-3 導電帶與價電帶耦合之 8×8 漢米敦矩陣，分別介紹求解電子與電洞特徵能量之量子力學方程式。

3-2-1 單載子薛丁格方程式與 6x6 漢米敦矩陣

本研究將針對電子與電洞特徵能量分別引入如下之單載子有效質量方程式以及 6x6 k·p Hamiltonian [66]進行量子點特徵能量之理論分析，單載子有效質量方程式如方程式(3-14)所示

$$H_c = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m_e} \nabla + V_{\text{band}}(\mathbf{r}) + V_{\text{strain}}(\mathbf{r}) - V_{\text{PZ}}(\mathbf{r}) \quad (3-14)$$

其中， $V_{\text{band}}(\mathbf{r})$ 為能帶偏移(band offsets)， $V_{\text{strain}}(\mathbf{r})$ 應變引致的勢能(strain-induced potential)， $V_{\text{PZ}}(\mathbf{r})$ 為壓電勢能(piezoelectric potential)。

6x6 k·p Hamiltonian 如方程式(3-15)所示：

$$\mathbf{H}_v = \begin{bmatrix} F & 0 & -H^* & 0 & K^* & 0 \\ 0 & G & \sqrt{2}\Delta_3 & -H^* & 0 & K^* \\ -H & \sqrt{2}\Delta_3 & \lambda & 0 & H^* & 0 \\ 0 & -H & 0 & \lambda & \sqrt{2}\Delta_3 & H^* \\ K & 0 & H & \sqrt{2}\Delta_3 & G & 0 \\ 0 & K & 0 & H & 0 & F \end{bmatrix} \quad (3-15)$$

其中，

$$F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \quad (3-16)$$

$$G = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \quad (3-17)$$

$$H = i[-A_6(\partial_x \partial_z + i\partial_y \partial_z) + D_6(\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz})] \quad (3-18)$$

$$K = A_5(-i\partial_x + \partial_y)^2 + D_5(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} + 2i\varepsilon_{xy}) \quad (3-19)$$

$$\lambda = -A_1\partial_z^2 - A_2(\partial_x^2 + \partial_y^2) + D_1\varepsilon_{zz} + D_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + E_V - V_{\text{PZ}} \quad (3-20)$$

$$\theta = -A_3\partial_z^2 - A_4(\partial_x^2 + \partial_y^2) + D_3\varepsilon_{zz} + D_4(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (3-21)$$

此研究中所採用之材料常數 e_{31} 、 e_{33} 、 P_{SP} 、 Δ_1 、 Δ_2 ($\Delta_2 = \Delta_3$) 參考文獻[69]， A_1 到 A_6 參考文獻[70]，氮化鎵之 ε_{11r} 到 ε_{33r} 參考文獻[71]，影響導電帶之應變擾動參數 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 則參考文獻[72]，氮化銦之 ε_{11r} 到 ε_{33r} 與 Δ_2 以及其餘參數均參考文獻[19]。所有採用之數值均列於表 3.1 與表 3.2。

表 3.1 氮化銦(InN)以及氮化鎵(GaN) 6×6 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian 彈性力學材料常數表。本研究所採用 $\text{In}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$ 之各材料常數為線性內插而得，以下各材料常數均引用文獻 [19, 69]。

Parameter	InN	GaN
a (Å)	3.545	3.189
c (Å)	5.703	5.185
C_{11} (GPa)	223	390
C_{12} (GPa)	115	145
C_{13} (GPa)	92	106
C_{33} (GPa)	224	398
C_{44} (GPa)	48	105
e_{15} (C/m ²)	0.264	0.326
e_{31} (C/m ²)	-0.41	-0.34
e_{33} (C/m ²)	0.81	0.67

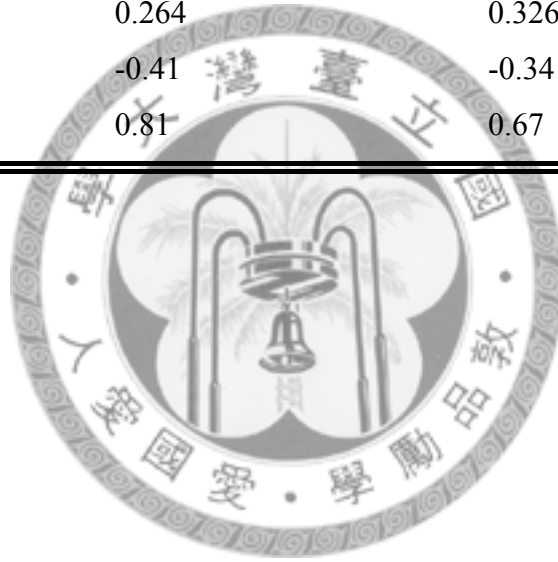


表 3. 2 氮化銦(InN)以及氮化鎵(GaN) $6 \times 6 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian 光學特性材料常數表。本除了 E_g 以及 P^{SP} , 其餘研究中所採用 $\text{In}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$ 之各材料常數均為線性內插而得, E_g 以及 P^{SP} 冪次因子(bowing factors)分別為 1.4 [19] and -0.038 [69], 以下各材料常數均引用文獻[19, 69-72]。

Parameter	InN	GaN
$P^{SP}(\text{C}/\text{m}^2)$	-0.042	-0.034
ϵ_{11r}	13.8	9.5
ϵ_{22r}	13.8	9.5
ϵ_{33r}	13.8	10.4
E_g (eV)	0.78	3.51
Δ_1 (eV)	0.041	0.022
$\Delta_2 = \Delta_3$ (eV)	0.0017	0.005
m_e (m_0)	0.07	0.2
A_1	-15.803	-5.947
A_2	-0.497	-0.528
A_3	15.251	5.414
A_4	-7.151	-2.512
A_5	-7.060	-2.51
A_6	-10.078	-3.202
E_V (eV)	0.5	0
a_1 (eV)	-3.5	-3.1
a_2 (eV)	-11.7	-11.2
b_1 (eV)	8.2	-8.2
b_2 (eV)	-4.1	4.1
D_1 (eV)	-3.7	-3.7
D_2 (eV)	4.5	4.5
D_3 (eV)	8.2	8.2
D_4 (eV)	-4.1	-4.1
D_5 (eV)	-4.0	-4.0
D_6 (eV)	-5.5	-5.5

3-2-2 導電帶與價電帶耦合之 4×4 漢米敦矩陣

估算量子點電子結構的 4×4 導電帶與價電帶耦合之 k·p 漢米敦矩陣[73, 74]，

如下所示

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} & G_{14} \\ \overline{G}_{12} & G_{22} & G_{23} & G_{24} \\ \overline{G}_{13} & G_{32} & G_{33} & G_{34} \\ \overline{G}_{14} & G_{24} & G_{34} & G_{44} \end{bmatrix} \quad (3-22)$$

在上述式(3-22)矩陣中之元素 G_{11} 、 G_{12} 、 G_{13} 、 G_{14} 、 G_{22} 、 G_{23} 、 G_{24} 、 G_{33} 、 G_{34} 以及 G_{44} 分別如下所示：

$$G_{11} = E'_c + A'_2(k_x^2 + k_y^2) + A'_1 k_z^2 + a_2(\varepsilon_{11}^s + \varepsilon_{22}^s) + a_1 \varepsilon_{33}^s + b_2(\varepsilon_{11}^s + \varepsilon_{22}^s) + b_1 \varepsilon_{33}^s \quad (3-23)$$

$$G_{12} = iP_2 k_x, \quad G_{13} = iP_2 k_y, \quad G_{14} = iP_1 k_z \quad (3-24)$$

在上式中 \overline{G}_{12} 、 \overline{G}_{13} 、 \overline{G}_{14} 為 G_{12} 、 G_{13} 以及 G_{14} 之共軛複數。

$$G_{22} = E'_v + L'_1 k_x^2 + M_1 k_y^2 + M_2 k_z^2 + l_1 \varepsilon_{11}^s + m_1 \varepsilon_{22}^s + m_2 \varepsilon_{33}^s + \Delta_{CR} \quad (3-25)$$

$$G_{33} = E'_v + M_1 k_x^2 + L'_1 k_y^2 + M_2 k_z^2 + m_1 \varepsilon_{11}^s + l_1 \varepsilon_{22}^s + m_2 \varepsilon_{33}^s + \Delta_{CR} \quad (3-26)$$

$$G_{44} = E'_v + M_3 k^2 + L'_2 k_z^2 + m_3(\varepsilon_{11}^s + \varepsilon_{22}^s) + l_2 \varepsilon_{33}^s \quad (3-27)$$

$$G_{23} = G_{32} = N'_1 k_x k_y + n_1 \varepsilon_{12}^s,$$

$$G_{24} = N'_2 k_x k_z + n_2 \varepsilon_{13}^s, \quad (3-28)$$

$$G_{34} = N'_2 k_y k_z + n_2 \varepsilon_{23}^s.$$

於式(3-23)之 E'_c 以及式(3-25)至式(3-27)之 E'_v 分別代表導電能帶緣(conduction band edge)以及價電能帶緣(valence band edge)，其組成內容如下所示：

$$E'_c = E_v + E_g + \Delta_{CR} - V_{PZ} \quad (3-29)$$

$$E'_v = E_v - V_{PZ} \quad (3-30)$$

在 E'_c 與 E'_v 之表示式中， E_v 代表於絕對尺度(absolute scale)情況下之平均價電能帶緣。在進行模擬運算過程中，我們任意假設無應變影響之氮化鎵材料，其價電能帶緣為 0 meV。另外， Δ_{CR} 分別表示材料模組中以及晶格場分裂能(crystal-field splitting energies)； E_g 為基礎能隙(essential band gap)，且 V_{PZ} 代表壓電位能場(piezoelectric potential)；此外，參數 a_1 與 a_2 的存在主要為考慮能隙變動所造成之相對效應，然而參數 b_1 與 b_2 則主要是考慮受到平均應變引致的晶格場分裂相關參數的擾動效應；受到價電帶形變位能場(valence band deformation potentials) D_j 所影響的表式符號 l_i 、 n_i 以及 m_i ，其主要架構式定義如下：

$$\begin{aligned}
l_1 &= (D_2 + D_4 + D_5), \\
l_2 &= D_1, \\
n_1 &= 2D_5, \\
n_2 &= \sqrt{2}D_6, \\
m_1 &= (D_2 + D_4 - D_5), \\
m_2 &= (D_1 + D_3), \\
m_3 &= D_2.
\end{aligned} \tag{3-31}$$

$$\begin{aligned}
A_1' &= \frac{\hbar^2}{2m_e} - \frac{P_1^2}{E_g}, \\
A_2' &= \frac{\hbar^2}{2m_e} - \frac{P_2^2}{E_g}, \\
L_1' &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_2 + A_4 + A_5) + \frac{P_1^2}{E_g}, \\
L_2' &= \frac{\hbar^2}{2m_0} A_1 + \frac{P_2^2}{E_g}, \\
N_1' &= \frac{\hbar^2}{2m_0} 2A_5 + \frac{P_1^2}{E_g}, \\
N_2' &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{2}A_6 + \frac{P_1 P_2}{E_g}, \\
M_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_2 + A_4 - A_5), \\
M_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_1 + A_3), \\
M_3 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} A_2.
\end{aligned} \tag{3-32}$$

$$\begin{aligned}
k_x &= -i\partial_x, \quad k_y = -i\partial_y, \quad k_z = -i\partial_z, \\
k^2 &= k_x^2 + k_y^2.
\end{aligned} \tag{3-33}$$

A_j 項主要涵蓋了電洞的有效質量，此參數之作用類似於閃鋅結構(zinc-blend)中的路丁格參數(Luttinger parameters); 至於在公式(3-32)中出現之參數 L_i' 、 N_i' 以及 M_i 則與類路丁格參數(Luttinger-like parameters)所引致的效應有關; 同時我們也令有效質量 m_e 代表平行與垂直直角座標 z 軸之不同方向的有效質量。此 4×4 $k \cdot p$ Hamiltonian 為耦合導電帶(conduction band)及價電帶(valence band)之矩陣方程，矩陣中所使用的彈性材料常數、電子材料常數與對應文獻分別陳列於表 3.3 以及表 3.4。氮化銦

鎵(In_βGa_{1-β}N)量子點異質結構所採用之材料常數主要為將氮化鎵與氮鎵材料常數進行鎵濃度內插而得；不過參數 E_g 與 P^{SP} 則是利用拋物線內插(parabolic interpolation)而得，內插過程中所採用之 E_g 冪次因子(Bowing factors)為 1.4 [19]，而 P^{SP} 則為-0.038 [69]。

3-2-3 導電帶與價電帶耦合之 8×8 漢米敦矩陣

8×8 導電帶與價電帶耦合之漢米敦矩陣[19]如下表示

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}(\mathbf{k}) & \mathbf{\Gamma} \\ -\overline{\mathbf{\Gamma}} & \overline{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (3-34)$$

其中 \mathbf{G} 如式(3-22)所示，然而考慮自旋式軌道分裂能(spin-orbit splitting energies)，於式(3-22)之 G_{23} 修正為 $G_{23} = N'k_x k_y + n_1 \varepsilon_{12}^s - \frac{\Delta_{SO}}{3} i$ ，而 G_{32} 則改為 $\overline{G_{23}}$ ，此外，式(3-29)之導電能帶緣也修正為 $E_c' = E_V + E_g + \Delta_{CR} + \frac{\Delta_{SO}}{3} - V_{PZ}$ ， $\mathbf{\Gamma}$ 則以式(3-37)表示為

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{\Delta_{SO}}{3} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & -1 & i & 0 \end{bmatrix} \quad (3-35)$$

此 8×8 k·p Hamiltonian 為耦合導電帶(conduction band)及價電帶(valence band)之矩陣方程，矩陣中所使用的彈性材料常數、電子材料常數與對應文獻分別陳列於表 3.3 以及表 3.4。氮化鎵鎵(In_βGa_{1-β}N)量子點異質結構所採用之材料常數主要為將氮化鎵與氮鎵材料常數進行鎵濃度內插而得；而參數 E_g 與 P^{SP} 則是利用拋物線內插(parabolic interpolation)而得，內插過程中所採用之 E_g 冪次因子(Bowing factors)為 1.4 [19]，而 P^{SP} 則為-0.038 [69]。

表 3.3 氮化銦(InN)以及氮化鎵(GaN) 8×8 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian 彈性力學材料常數表。本研究所採用 $\text{In}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$ 之各材料常數為線性內插而得，以下各材料常數均引用文獻[19]。

Parameter	InN	GaN
a (Å)	3.545	3.189
c (Å)	5.703	5.185
C_{11} (GPa)	223	390
C_{12} (GPa)	115	145
C_{13} (GPa)	92	106
C_{33} (GPa)	224	398
C_{44} (GPa)	48	105
e_{15} (C/m ²)	0.264	0.326
e_{31} (C/m ²)	-0.484	-0.527
e_{33} (C/m ²)	1.06	0.895

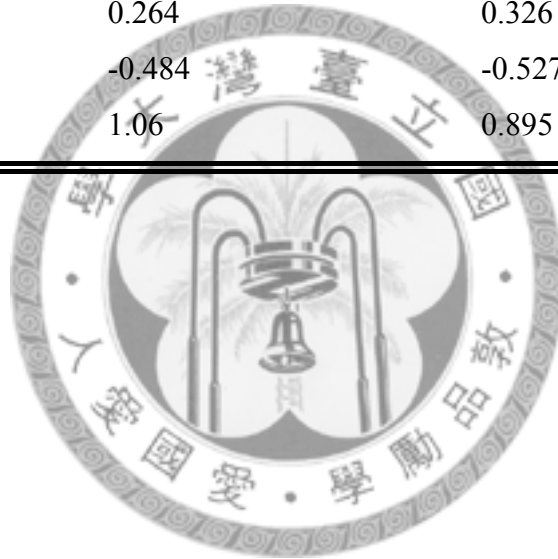


表 3.4 氮化銦(InN)以及氮化鎵(GaN) 8×8 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian 光學特性材料常數表。本除了 E_g 以及 P^{SP} ，其餘研究中所採用 $\text{In}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$ 之各材料常數均為線性內插而得， E_g 以及 P^{SP} 冪次因子(bowing factors)分別為 1.4 [19] and -0.038 [69]，以下各材料常數均引用文獻[19, 69, 71–72]。

Parameter	InN	GaN
$P^{SP}(\text{C}/\text{m}^2)$	-0.042	-0.034
ε_{11r}	13.8	9.5
ε_{22r}	13.8	9.5
ε_{33r}	13.8	10.4
E_g (eV)	0.78	3.51
Δ_{CR} (eV)	0.04	0.01
Δ_{SO} (eV)	0.005	0.017
m_e / m_0	0.07	0.2
A_1	-8.21	-7.21
A_2	-0.68	-0.44
A_3	7.57	6.68
A_4	-5.23	-3.46
A_5	-5.11	-3.4
A_6	-5.96	-4.9
E_V (eV)	0.5	0
a_1 (eV)	-3.5	-3.1
a_2 (eV)	-11.7	-11.2
b_1 (eV)	8.2	-8.2
b_2 (eV)	-4.1	4.1
D_1 (eV)	-3.7	-3.7
D_2 (eV)	4.5	4.5
D_3 (eV)	8.2	8.2
D_4 (eV)	-4.1	-4.1
D_5 (eV)	-4.0	-4.0
D_6 (eV)	-5.5	-5.5

本研究之理論模組除了個別考慮電子電洞之電子結構，同時也納入庫論交互作用 (Coulomb interaction；binding energy) 之效應，如下為其主要形式[66]:

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|\varphi(\mathbf{r}_e)|^2 |\varphi(\mathbf{r}_h)|^2}{\epsilon_r |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|^2} d\mathbf{r}_e^3 d\mathbf{r}_h^3 \quad (3-36)$$

其中 $|\varphi(\mathbf{r}_e)|^2$ 與 $|\varphi(\mathbf{r}_h)|^2$ 分別為電子以及電洞之機率密度函數(probability density functions, PDFs)，而 ϵ_0 與 ϵ_r 則分別為真空條件下與實際狀態下之介電常數；同時為了減少在模擬運算上的複雜度，我們也將 ϵ_r 定義如下:

$$\epsilon_r = (\epsilon_{11r} + \epsilon_{22r} + \epsilon_{33r})/3 \quad (3-37)$$

3-3 量子點結構的位能函數

本文將使用有限元素法軟體 COMSOL，求解穩定狀態下的單載子有效質量薛丁格方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi = E \Psi \quad (3-38)$$

以計算載子在拘束位能中的特徵能量 E 與波函數 Ψ 。量子點結構的位能函數考慮了材料內部的週期性晶格位能，以及外在效應引致的位能 V_{ext} ，例如：量子點結構在磊晶製程中，受到異質材料晶格不匹配引致的變形位能。在(3-38)式，載子的有效質量 m^* 已納入晶格位能效應，而外在效應引致的位能函數為

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V_{\text{band}}(\mathbf{r}) + V_{\text{strain}}(\mathbf{r}) - V_{\text{PZ}}(\mathbf{r}) \quad (3-39)$$

其中 $V_{\text{band}}(\mathbf{r})$ 、 $V_{\text{strain}}(\mathbf{r})$ 與 $V_{\text{PZ}}(\mathbf{r})$ 分別代表量子點結構的能隙效應、應變效應，以及壓電效應所導致的位能函數。

3-3-1 量子點結構的能隙效應

半導體異質材料特性對於材料在發光效率以及發光頻率往往具備一定程度的影響，除了晶格常數為其中一項重要的材料特性常數外，能隙 (energy bandgap) 的高低在不同材料間亦有顯著之差異，以本文量子點結構的組成材料氮化銦與氮化鎵為例，材料能隙值 E_g 分別約為 0.78 eV 與 3.51 eV。不同能隙的材料接合時，將會導致能帶差值的現象 (band offset)，亦即形成一侷限位能，如圖 3.2 所示。當載子(電子或電洞)要從低能帶材料 B 跳躍至高能帶材料 A 時，載子須從外界擷取額外能量，以克服於 A、B 兩材料間存在之能帶差，此能帶差值即為本研究欲探討能隙效應之位能函數。

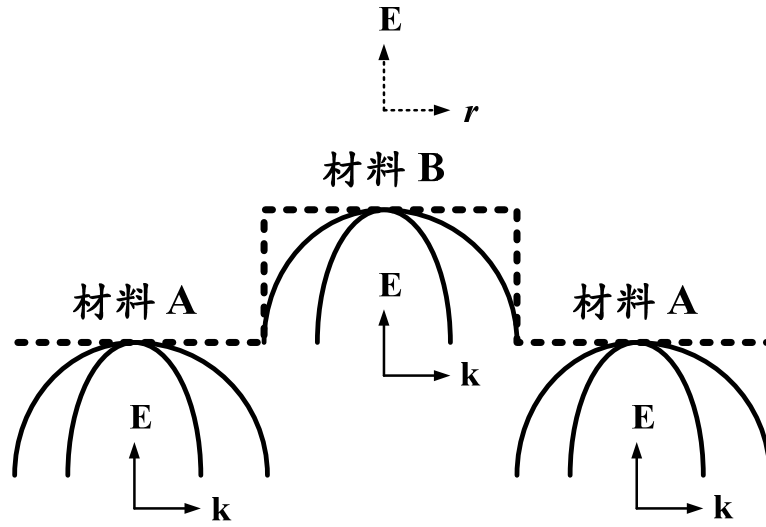


圖 3. 2 二種不同能隙材料接合，電洞拘束系統示意圖，虛線為結構的有效位能 E 隨空間位置 r 的變化圖。

根據 Gershoni 等人[75]於 1993 年提出的閃鋅結構(zinc blende) 8×8 漢米敦表示式，並參考 Winkelkemper 等人[19]於 2006 年所架構之 8×8 漢米敦矩陣，則不考慮應變效應之情況下，半導體的導電能帶緣(conduction band edge) E_c 與價電能帶緣(valence band edge) E_v 可分別表示為

$$E_c = E_v + E_g + \Delta_{CR} + \frac{\Delta_{SO}}{3} \quad (3-40)$$

$$E_v = E_v \quad (3-41)$$

在 E_c 與 E_v 之表示式中， E_v 代表於絕對尺度(absolute scale)情況下之平均價電能帶緣。在進行模擬運算過程中，我們任意假設無應變影響之氮化鎵材料，其價電能帶緣為 0 meV。另外， Δ_{SO} 與 Δ_{CR} 分別表示材料模組中自旋式軌道分裂能(spin-orbit splitting energies)以及晶格場分裂能(crystal-field splitting energies)； E_g 為基礎能隙(essential band gap)，且 V_{PZ} 代表壓電位能場(piezoelectric potential)。對於氮化銦與氮化鎵的各項參數值分別列於表 3.4 中。由(3-40)與(3-41)式，藉由內插法，可求得銦濃度為 0.4 之氮化銦鎵與氮化鎵的導電帶與價電帶的能量 E_c 與 E_v ，分別為

$$\begin{aligned} E_c(\text{InGaN}) &= 2.64(\text{eV}) \\ E_v(\text{InGaN}) &= 0.22(\text{eV}) \end{aligned} \quad (3-42)$$

$$\begin{aligned} E_c(\text{GaN}) &= 2.12(\text{eV}) \\ E_v(\text{GaN}) &= 0.01(\text{eV}) \end{aligned} \quad (3-43)$$

導電帶與價電帶的能帶差值 ΔE_c 與 ΔE_v 則如下所示

$$\Delta E_c = |E_c(\text{InGaN}) - E_c(\text{GaN})| = 0.52(\text{eV}) \quad (3-44)$$

$$\Delta E_v = |E_v(\text{InGaN}) - E_v(\text{GaN})| = 0.21(\text{eV}) \quad (3-45)$$

對於氮化銦鎵/氮化鎵量子點結構，因材料能隙效應引致的導電帶以及價電帶的位能函數可分別寫為

$$V_{\text{band}}^c(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in \text{InGaN} \\ \Delta E_c = 0.52\text{eV} & \mathbf{r} \in \text{GaN} \end{cases} \quad (3-46)$$

$$V_{\text{band}}^v(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in \text{InGaN} \\ \Delta E_v = 0.21\text{eV} & \mathbf{r} \in \text{GaN} \end{cases} \quad (3-47)$$

其中 V_{band}^c 與 V_{band}^v 分別為(3-39)式導電帶及價電帶的位能函數。

3-3-2 量子點結構的應變效應

受到半導體結構彈性應變而產生之位能效應，將對整體量子點的能帶結構造成一定程度之影響[76]。因此，在異質磊晶過程因材料晶格不匹配引致的變形位能，將改變能帶結構的拘束位能，進而影響量子點半導體結構的光電性質。本文將使用變形位能理論[30]估算材料晶格不匹配導致的變形位能，並將此位能加入多能帶 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 漢米敦表示式的位能函數(3-39)式，以分析量子點結構的光電性質。變形位能理論的基礎假設為變形位能由線性變化的應變場所引致；本文表 3.2 與表 3.4 所列的變形位能常數，皆根據此假設由實驗或分析所獲得。儘管從量子點應變分析結果發現，量子點結構的應變場並非均勻分佈[66, 73-74]，本研究為配合目前所能取得之相關文獻數據，仍採用此變形位能理論與第二章應變分析的結果作為模擬之理論基礎與假設來推求量子點結構的變形位能。

因此，應變效應引致導電帶(G_{11})與價電帶(G_{22})的位能函數可分別表示為

$$V_{\text{strain}}^c = a_1(\varepsilon_{zz}) + a_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + b_1(\varepsilon_{zz}) + b_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (3-48)$$

$$V_{\text{strain}}^v = l_1\varepsilon_{xx} + m_1\varepsilon_{yy} + m_2\varepsilon_{zz} \quad (3-49)$$

3-3-3 量子點結構的壓電效應

烏采結構之氮化物半導體材料(wurtzite nitride-semiconductor material)，由於原子排列缺乏反向對稱，使得材料具有強烈的壓電性質[66]。當半導體材料受外力作

用發生形變時，晶體內正負離子的相對位移使正負電荷中心不再重合，導致晶格發生宏觀極化 (polarization)，衍生材料內部的壓電位能，進而影響材料發光特性。因此，本文將深入探討由壓電效應所引致之內部位能，並將其加入多能帶 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 漢米敦表示式的位能函數(3-39)式，以分析壓電效應對量子點光電性質的影響。若不考慮壓電力學公式中電場對於應力的貢獻，也就是省略公式(2-9)中 $F_k e_{ki}$ 項，此即為半耦合壓電力學方程式，氮化銦鎵/氮化鎵量子點結構的應變 ε_{jk} 將進一步導致材料發生晶格極化 P^{PZ} ，其關係式可表示為[56]

$$P_i^{PZ} = e_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad (3-50)$$

其中 e_{ijk} 為三階壓電分量張量。使用簡約指標表示下標 j 與 k ，即 $e_{ijk} = e_{iw}$ 稱為壓電常數 (piezoelectric constant)，如表 3.2 與表 3.4 所列。因此，(3-50)式可改寫為

$$\mathbf{P}^{PZ} = (2e_{15}\varepsilon_{xz})\mathbf{i} + (2e_{15}\varepsilon_{yz})\mathbf{j} + [e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz}]\mathbf{k} \quad (3-51)$$

在量子點結構中，針對某一點的 \mathbf{P}^{PZ} 淨通量將被視為此點的等效壓電電荷密度 ρ (piezoelectric charge density) 寫為[19]

$$\rho = -\nabla \cdot \mathbf{P}^{PZ} \quad (3-52)$$

其中在(3-52)之 $\nabla \cdot \mathbf{P}^{PZ}$ 為晶格極化向量場 \mathbf{P}^{PZ} 的散度值。將(3-51)式代入上式，得到等效壓電電荷密度與應變場的關係為

$$\rho = -\nabla \cdot \{(2e_{15}\varepsilon_{xz})\mathbf{i} + (2e_{15}\varepsilon_{yz})\mathbf{j} + [e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz}]\mathbf{k}\} \quad (3-53)$$

由電磁學原理可知，透過各電荷產生的位能貢獻積分進行疊加，可進一步求得結構中電荷分佈所衍生的電位能。因此，量子點結構的內部壓電位能可表示為

$$V_{PZ} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_{V'} \frac{\rho}{R} dV' \quad (3-54)$$

其中 R 為電荷距離， ε_0 為真空的介電係數 (permittivity of free space)， V' 為量子點異質結構的體積。此外，壓電位能 V_{PZ} 也可改寫為帕松方程式(Poisson's equation)微分的型式[19]

$$\nabla(\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \nabla V_{PZ}) = -\rho \quad (3-55)$$

其中 ∇ 為梯度運算子 (gradient operator)， ε_r 為材料的介電常數 (dielectric constant)，列於表 3.2 與表 3.4。將(3-53)式代入(3-55)式得

$$\nabla(\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \nabla V_{PZ}) = \nabla \cdot \{(2e_{15}\varepsilon_{xz})\mathbf{i} + (2e_{15}\varepsilon_{yz})\mathbf{j} + [e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz}]\mathbf{k}\} \quad (3-56)$$

上式即為壓電位能與應變場的表示式。由上式可知，量子點異質結構的剪應變、壓電常數，以及介電常數的變化量將影響結構內部的壓電位能。在 5-4 節中所討論之主題為量子點非局部效應，由於在三維模擬結構中以耦合壓電力學輔以非局部壓電理論分析應變與壓電場殊為不易，故將使用有限元素法來求解(3-56)式，以探討壓電效應引致的量子點結構內部位能 V_{PZ} ，以及壓電效應對量子點光電性質的影響；其他章節則是以式(2-14)之耦合壓電方程式直接求解應變與壓電場。

3-4 覆蓋型量子點光電性質分析

在 3-4 節中將分析並探討銦濃度為 0.4 之氮化銦鎵/氮化鎵覆蓋型量子點結構之光電性質的影響。本研究使用有限元素法求解穩定狀態下的單載子有效質量薛丁格方程式(3-38)與多能帶 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 漢米敦表示式，以得到電子與電洞的特徵能量 E_e 、 E_h 以及波函數 Ψ_e 、 Ψ_h ，並針對電子與電洞之穿隧能量及相對應的發光波長進行估算。本節有效質量薛丁格方程式的位能函數 V_{ext} 包含了能隙效應、應變效應以及壓電效應引致的位能，即 V_{band} 、 V_{strain} 、 V_{PZ} 。其中，能隙效應引致的導電帶及價電帶的位能分別定義於(3-46)、(3-47)式；由應變效應所引致的位能則以 2-4 節估得的量子點應變場，再分別經由變形位能原理的(3-48)與(3-49)式求得，而壓電效應所引致的位能則由 2-2 節與 2-3 節之壓電力學方程式求得。經由下述電子與電洞之基態特徵能量 E_{e0} 、 E_{h0} (ground-state energy)以及庫倫作用力(Coulomb interaction；binding energy； J)的計算分析結果，可知量子點的成分影響了結構的特徵能量；且量子點成分差異越大，其特徵能量的差異也就越大。

根據半導體光學理論[77]，在導電帶電子與位於價電帶之電洞，彼此能階間的穿隧能量可表示為

$$E_{e_i \rightarrow h_i} = E_{e_i} - E_{h_i} - J_i \quad (3-57)$$

其中下標 E_{e_i} 、 E_{h_i} 分別代表電子及電洞在第 i 個激發態的特徵能量，當 $i=0$ 時， E_{e0} 、 E_{h0} 分別被稱作電子及電洞之基態特徵能量， J_i 則為電子與電洞間所產生之庫倫作用力。因此，利用上述方法求解電子與電洞特徵能量，經(3-57)式即可求得量子點結構的電子能量。本文的氮化銦鎵與氮化鎵屬於直接能隙(direct bandgap)的半導體材料，當電子由價電帶被激發到導電帶時，由於電子在導電帶的最低能量與價電帶的最高能量之波向量 \mathbf{k} 相同，如圖 3.3 所示，當導電帶激態電子要降回

價電帶時，不需額外的聲子(phonon)加入，即可維持動量守恆，故電子的躍遷能量將全部轉換給光子(photon)，如圖 3.1 所示。因此，光子獲得的能量可寫為[78]

$$E_{\text{photon}} = E_{e_i \rightarrow h_i} = \hbar\omega = h\frac{c}{\lambda} \quad (3-58)$$

其中 ω 為光子的頻率， \hbar 則為普朗克常數 h 除以 2π ， c 為光子速度， λ 則為發光波長。透過(3-58)式，便可求得量子點結構的發光波長。

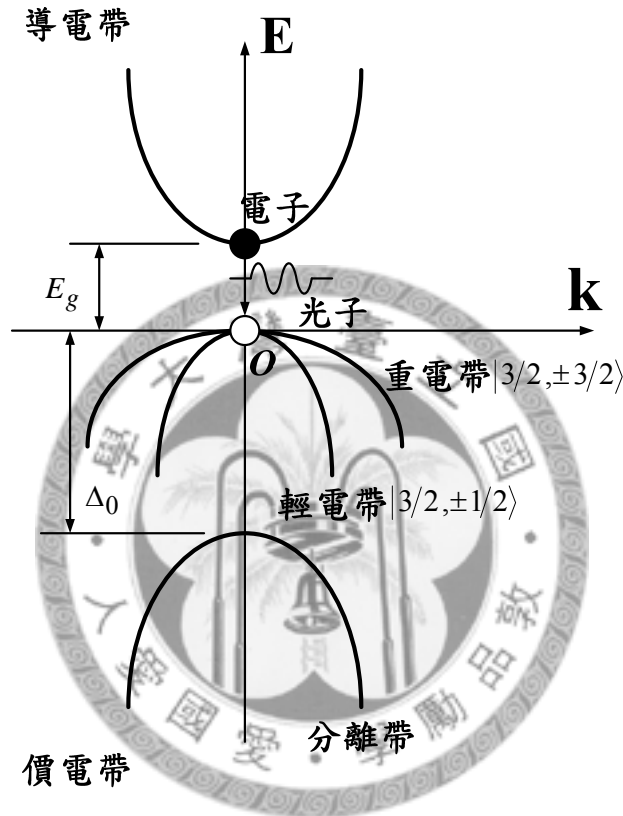


圖 3. 3 半導體能帶接近導電帶底端及價電帶頂端的示意圖。假電帶由重電帶、輕電帶，以及分離帶所組成，其中 E_g 為能隙， Δ_0 則為自旋分離能量。

圖 3.4 為電子在 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 量子點結構於 $z = 53 \text{ nm}$ 處截面的機率密度分佈圖，即波形函數平方 Ψ^2 的結果。圖中的電子的機率密度並不為零，這表示電子將被拘束在量子點內。圖 3.4(a)，電子的基態拘束狀態類似 s 類型的原子軌域 (atomic-orbital s-type state)；圖 3.4(b)，第一激發態則類似 p 類型的原子軌域 (atomic-orbital p-type state)。圖 3.5(a)與圖 3.5(b)分別為通過量子點 $y = 0$ 的 x - z 平面之電子與電洞機率密度分佈圖。由圖 3.5(a)中呈現出，電子的基態機率密度主要被侷限於量子點結構頂部位置，而圖 3.5(b)之結果則呈現電洞的基態機率密度主要被侷限於量子點結構底部之濕潤層位置。圖 3.6(a)與圖 3.6(b)顯示出電子與電洞各能

階的機率密度分佈幾乎全都被侷束於量子點島嶼內，電子在第一激發態以及第二激發態之機率密度分佈分別呈現了上下以及左右之對稱模式，有別於電子的分佈形式，電洞的機率密度似乎在島嶼內呈現球形對稱；不過，電洞的機率密度比較靠近島嶼底部。此差異主要是因為電子與電洞的拘束能量、等效質量皆不相同所造成。

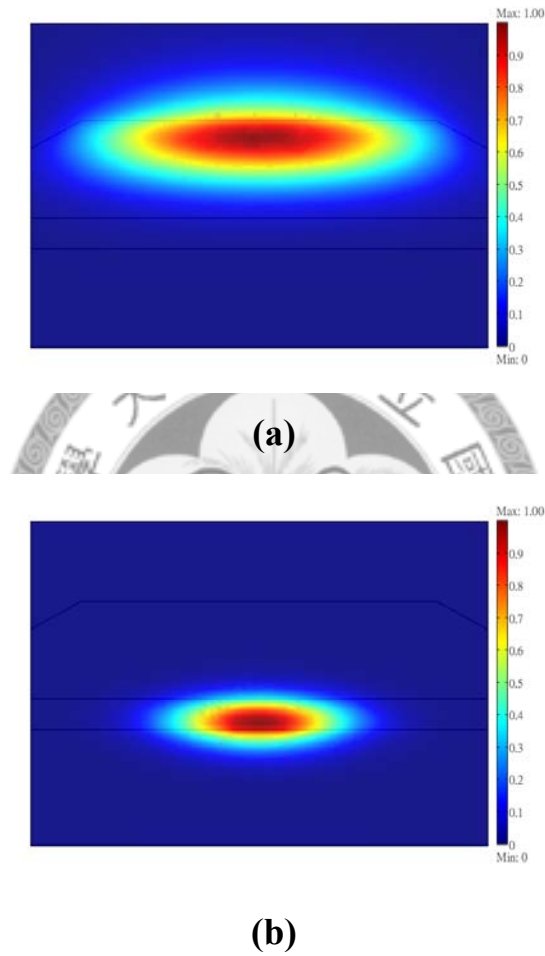
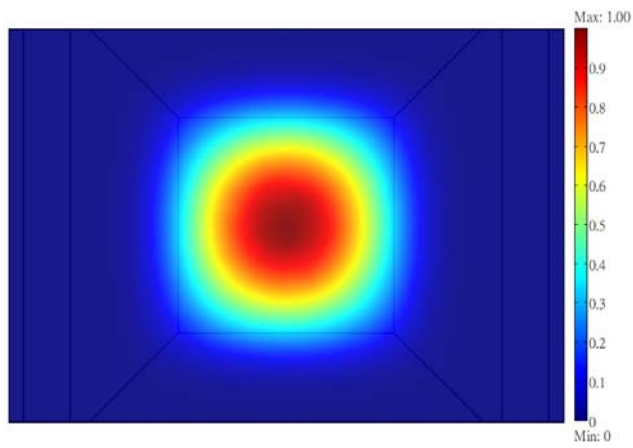
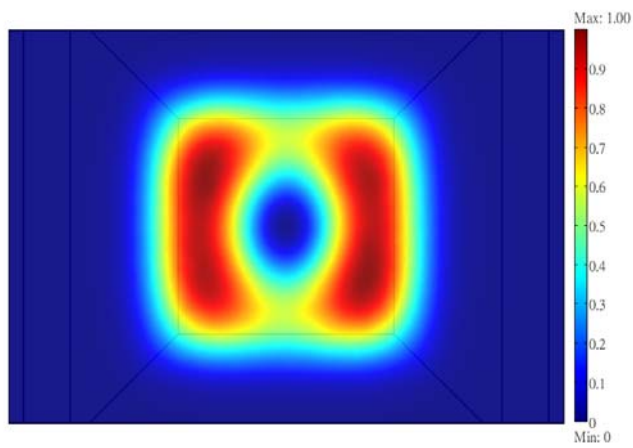


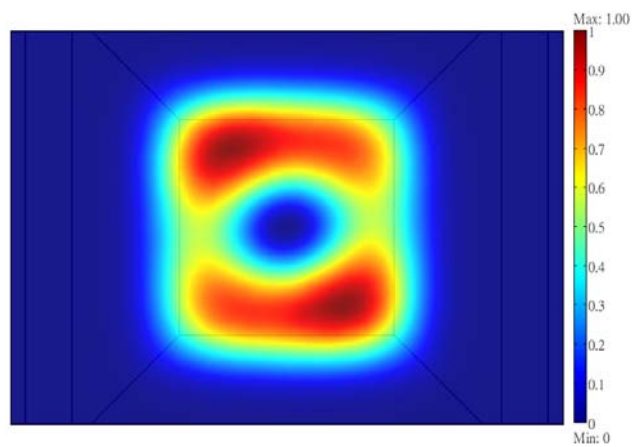
圖 3.4 通過 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 量子結構 $y=0$ 的 $x-z$ 平面之機率密度分佈: (a)電子; (b)電洞。



(a)

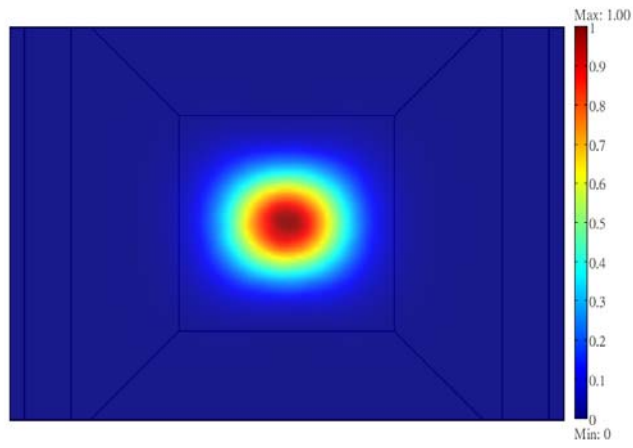


(b)

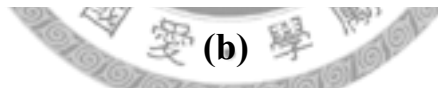
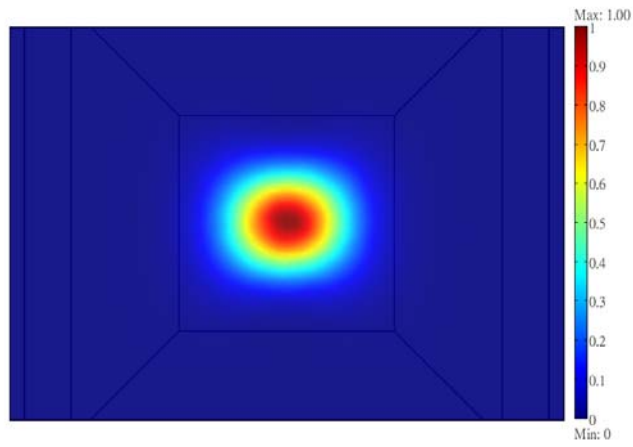


(c)

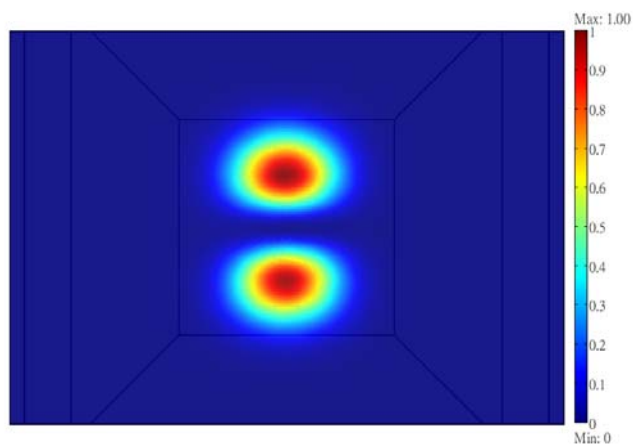
圖 3.5 InGaN/GaN 量子點結構之電子各能階所對應的機率密度分佈: (a) E_{c0} , (b) E_{c1} , (c) E_{c2} 。



(a)



(b)



(c)

圖 3.6 InGaN/GaN 量子點結構之電洞各能階所對應的機率密度分佈: (a) E_{h0} , (b) E_{h1} , (c) E_{h2} 。

綜合上述結果，本文可以合理的推論：高溫磊晶成長的量子點結構，由於量子點成份的改變，結構的光電性質也將隨之而異；由文獻中 Yao[79]等人所提出的量子點實驗結構為高度 1.6 nm 以及底部直徑為 11.5 之截頭式金字塔形，由圖 3.7 中的模擬數據中可推算出與文獻中結構條件相同的量子點擁有穿隧能量的濃度為 0.335，然而 Moustakas[80]等人在 2008 年提出高濃度的量子點結構，且 Kim[81][82]等人也同樣的提出更高濃度之量子點結構，因此我們在 5-1、5-2 與 5-3 節之量子點機械與光電性質模擬運算中量子點之銅濃度均假設為 0.4。

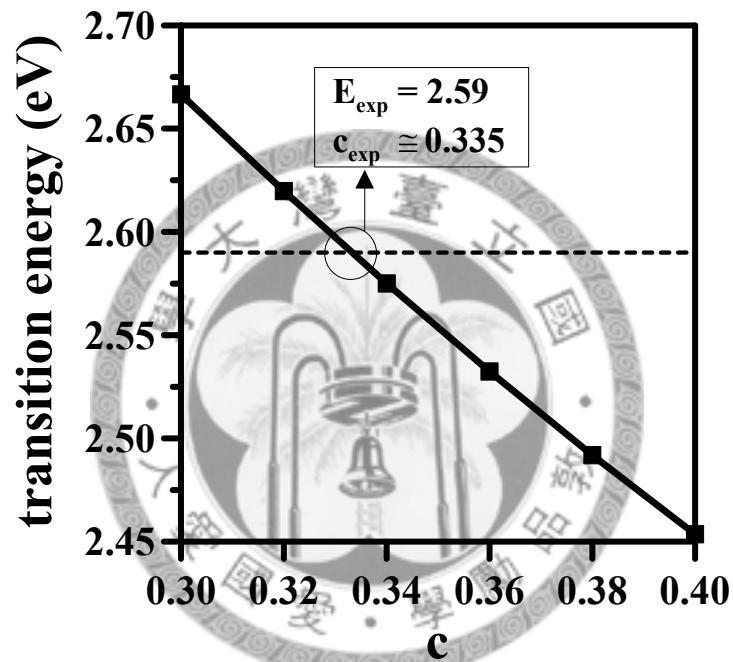


圖 3. 7 氮化銦鎔截頭式金字塔量子點穿隧能量伴隨不同銅濃度設定之曲線圖。虛線為文獻中實驗所量測之特定銅濃度(c_{exp})條件下的穿隧能量(E_{exp})。

第四章 量子點應變與壓電效應

自聚式量子點元件的光電性質受到內部與鄰近的應變場極深的影響[30]。以本文所描述之氮化銦鎵與氮化鎵材料為例，體應變與雙軸向應變為影響材料的價電能帶變化程度的重要因素，而導電能帶則受體應變的影響較深，在製程中所產生的應變效應將影響量子點元件的光電性質與電子傳輸特性[57, 60, 83]。此外，由量子點異質結構所衍生之剪應變將也使氮化銦鎵與氮化鎵材料發生晶格宏觀極化的現象，並將導致內部壓電場的形成，進而修正量子點結構的拘束位能[66]。為了解自聚式量子點光電性質，準確地分析量子點結構的應變效應與壓電效應將是必要的工作。因此，本章將分別使用傳統模擬法與 k·p 理論，配合有限元素套裝軟體 COMSOL 分析氮化銦鎵/氮化鎵覆蓋型量子點結構之機械與光電性質，同時藉由於 3-4 節中將數值結果與文獻上實驗數據相比對，以證明數值模擬結果的可信度以及理論模組的準確性。另外，本章也將分析氮化銦鎵($\text{In}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$)量子點的尺寸及材料組成在量子點結構應變場與壓電場的效應，進而探討應變效應與壓電效應對結構光電性質的影響。以下分為：(1) 氮化銦鎵量子點尺寸效應。(2) 氮化銦鎵量子點截頭程度效應。

4-1 氮化銦鎵量子點尺寸效應

本節將分別使 2-4 節所述的傳統模擬法配合有限元素軟體分析不同尺寸的氮化銦鎵截頭式圓錐形量子點結構，進而探討應變效應對結構光電性質的影響。截頭式圓錐形量子點底部的寬×高分別為 10×2 nm，透過固定高度改變底部直徑或是固定底部直徑改變高度，我們能夠深入探究其應變與光電性質的影響，此外，結構的氮化鎵基板與覆蓋層則分別為 50×50 nm 與 50×50 nm，氮化銦鎵量子點之銦濃度則被假設為 0.4，量子點結構的示意圖，如圖 2.4 所示。

4-1-1 氮化銦鎵量子點應變場

圖 4.1 為傳統模擬法分析氮化銦鎵截頭式圓錐形量子點在不同結構尺寸下所呈現之不同方向應變結果。由圖 4.1 中可觀察到，在氮化銦鎵與氮化鎵材料的交界面，應變場為不連續狀態；而且，在氮化銦鎵量子點內的 ϵ_{xx} 為壓應變，於氮化鎵基板與覆蓋層則為拉應變，此現象反映了氮化銦鎵之晶格長度大於氮化鎵晶格長

度。圖 4.1(a)與圖 4.1 (b)為沿著氮化銦鎵覆蓋型量子點結構的 z 軸之 x 方向應變分量 ε_{xx} ，由圖中可得知在固定高度且控制頂部直徑與底部直徑(b)之比值為 0.5，隨著底部直徑變大， x 方向應變分量也將變大，此現象主要是因為底部直徑變大相對也使頂部直徑變大，由於量子點頂部與覆蓋層之接觸面積變大，如此一來將使得量子點的 x 方向應變回復量變小，相對而言，量子點的 x 方向總應變也會變大，此外，固定底部直徑的大小以及將頂部直徑與底部直徑之比值控制為 0.5，在此情況下改變量子點的高度(h)，隨著高度增加， x 方向應變分量卻反而變小，這主要是當頂部直徑與底部直徑(b)之比值固定時，高度變高將使量子點側面與底面所夾角度變大，使得量子點側面較易朝 x 方向延展，因此 x 方向應變較易回復，故量子點 x 方向總應變就變小了；圖 4.2(a)與圖 4.2(b)為沿著氮化銦鎵覆蓋型量子點結構的 z 軸之 z 方向應變分量，由圖中可得知在固定高度且控制頂部直徑與底部直徑(b)之比值為 0.5，隨著底部直徑變大， z 方向應變分量也將變大，此現象主要是因為底部直徑變大相對也使頂部直徑變大，由於量子點頂部與覆蓋層之接觸面積變大，相對於 x 方向變小之應變回復量，將使得量子點 z 方向的應變回復量變大，相對而言，量子點 z 方向的總應變也會變大，此外，固定底部直徑的大小以及將頂部直徑與底部直徑之比值控制為 0.5，在此情況下改變量子點的高度(h)，隨著高度增加， z 方向應變分量卻反而變小，這主要是當頂部直徑與底部直徑(b)之比值固定時，高度變高將使量子點側面與底面所夾角度變大，由於易使量子點側面較易朝 x 方向延展，因此 z 方向應變回復較小，故量子點 z 方向總應變就變小了；圖 4.3(a)與圖 4.3(b)為沿著氮化銦鎵覆蓋型量子點結構的 z 軸之體應變，由圖中可得知在固定高度且控制頂部直徑與底部直徑(b)之比值為 0.5，隨著底部直徑變大，體應變也將稍微增加，由於量子點頂部與覆蓋層之接觸面積變大，如此一來將使得量子點 x 方向的總應變大， z 方向的總應變也變大，量子點的體應變也隨之變大，但整體來說不同底部直徑之量子點結構體應變彼此間數值幾乎相近，此現象主要是因為 x 方向應變分量與 z 方向應變分量互為壓應變與拉應變，彼此數值相抵銷之緣故，然而，固定底部直徑的大小以及將頂部直徑與底部直徑之比值控制為 0.5，在此情況下改變量子點的高度(h)，隨著高度增加，體應變分量卻反而變小，這主要是當頂部直徑與底部直徑(b)之比值固定時，高度變高將使量子點側面與底面所夾角度變大，使得量子點側面較易朝 x 方向延展，因此 x 方向應變較易回復，故量子點 x 方向總應變就變小了，相對而言， z 方向總應變也將變小，但整體來說不同底部直

徑之量子點結構體應變彼此間數值幾乎相近，此現象主要是因為 x 方向應變分量與 z 方向應變分量互為壓應變與拉應變，彼此數值相互抵銷之緣故。由於應變 ϵ_{xx} 與 ϵ_{zz} 對導電能帶及價電能帶皆有平移的作用，因此，這些應變計算結果對量子點結構的光電性質具有很大的影響。

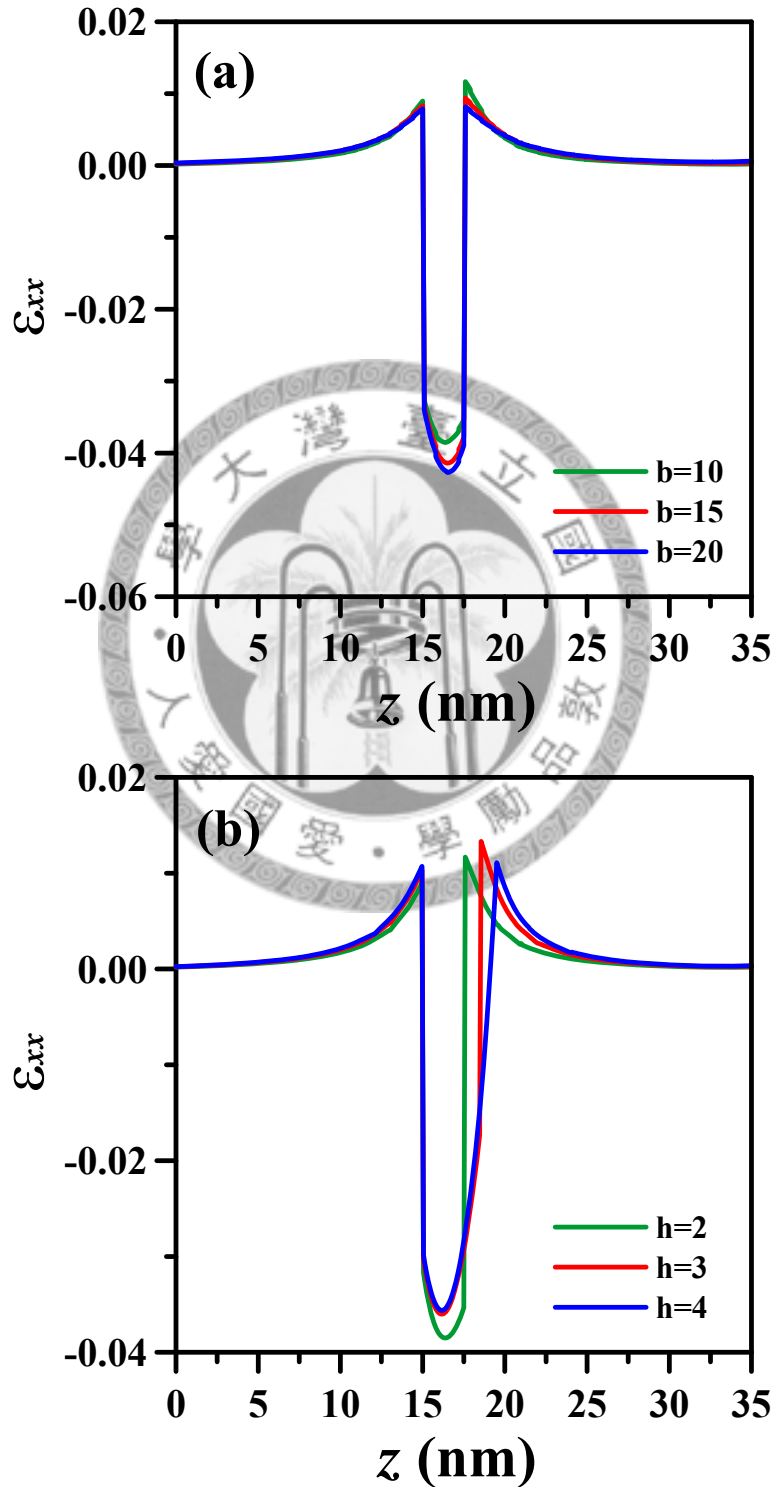


圖 4.1 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構的 z 軸 x 方向應變分量: (a) 隨著量子點底部直徑(b)變化; (b) 隨著量子點高度(h)變化。

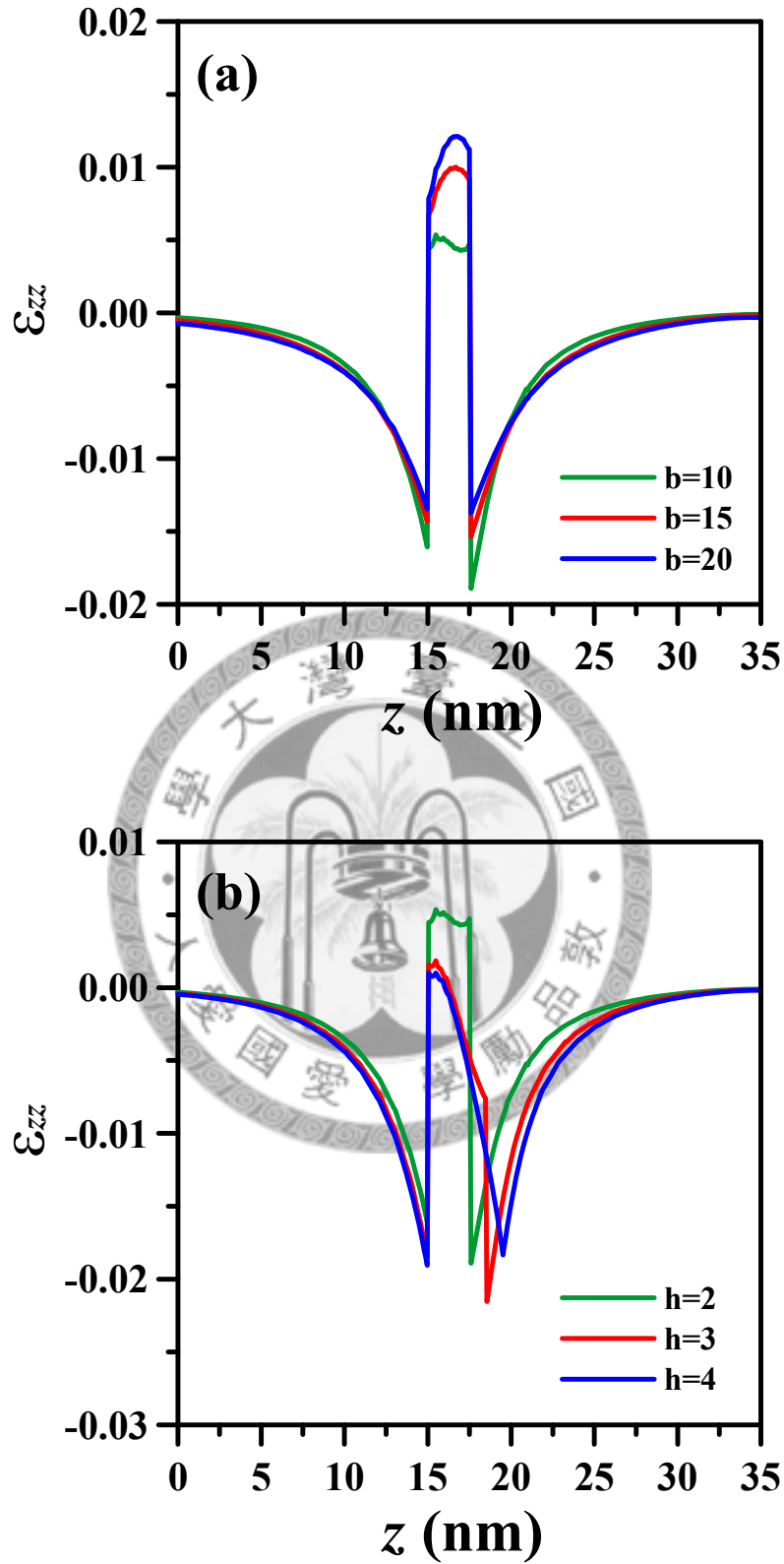


圖 4.2 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構的 z 軸 z 方向應變分量: (a) 隨著量子點底部直徑(b)變化; (b) 隨著量子點高度(h)變化。

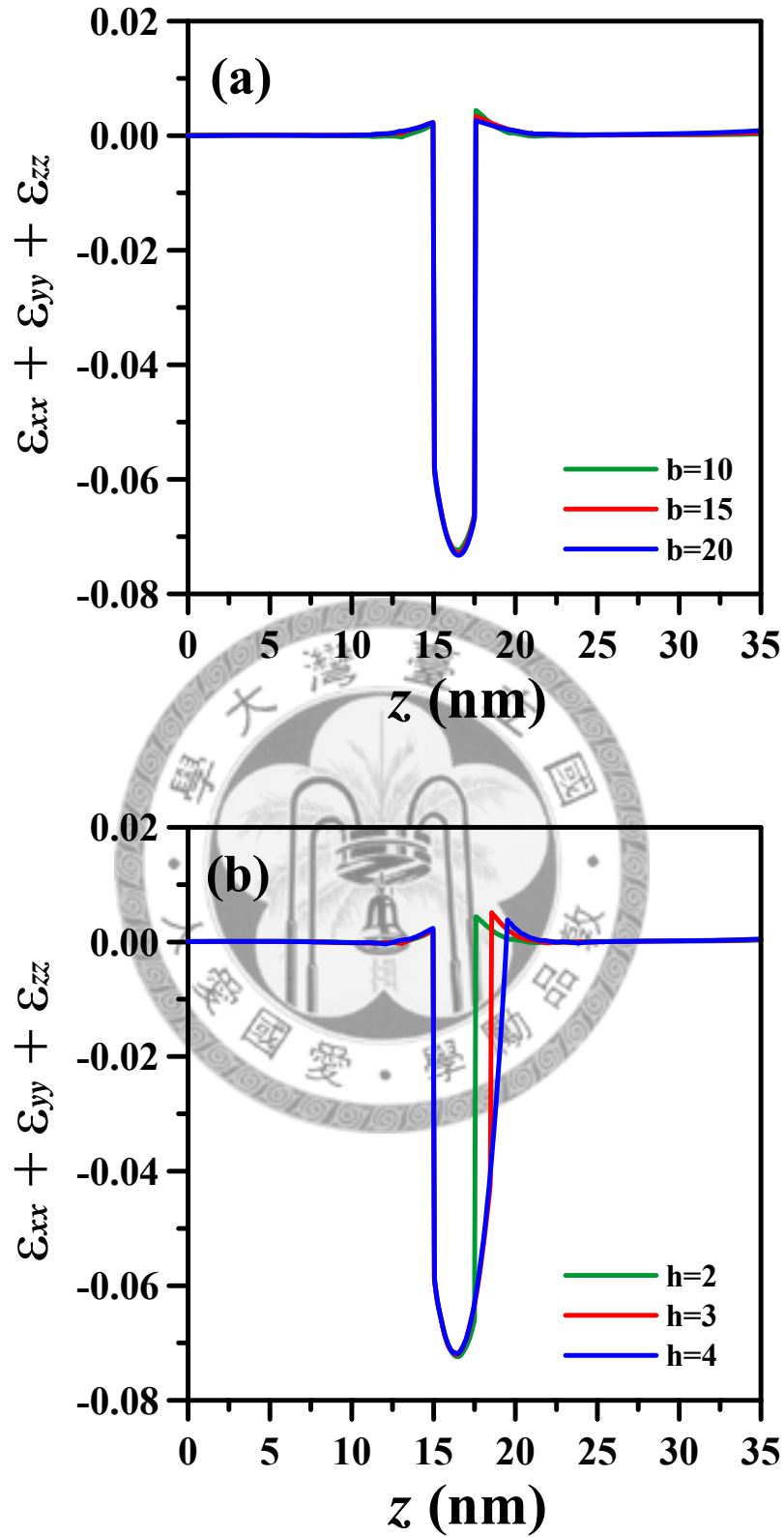


圖 4.3 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構的 z 軸體應變：(a) 隨著量子點底部直徑(b)變化；(b) 隨著量子點高度(h)變化。

4-1-2 氮化銦鎵量子點光電性質

本節以 4-1-1 節計算的應變結果，代入變形位能原理的(3-48)與(3-49)式求得應變效應引致的位能 V_{strain} 。圖 4.4 與圖 4.5 清楚顯示，含應變效應的位能， $V_{\text{ext}} = V_{\text{band}} + V_{\text{strain}}$ ，為隨著位置不同而變化的片段連續函數。圖中位能的零點設定在不含應變效應的 GaN 價電能帶邊緣(valence band edge)，由圖形可發現，應變效應引致的位能不可被忽略，特別是在量子點島嶼內，應變效應相當大，特別的是由於氮化物半導體的壓電效應極強，使得整體位能走勢與壓電場曲線趨勢甚為相近，圖 4.4(a) 與圖 4.4(b) 分別為沿不同底部直徑覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構沿 z 軸的導電帶與價電帶位能圖，隨著底部直徑加寬，導電帶與價電帶整體最大位能降也將隨之變大；圖 4.5(a) 與圖 4.5(b) 則分別為沿不同高度覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構沿 z 軸的導電帶與價電帶位能圖，由於壓電效應主要施加於 z 軸方向，因此改變量子點高度也將影響位能不連續所發生的位置。綜合上述之結果，我們可知導電帶與價電帶位能場主要受到壓電效應的影響遠較應變效應來的劇烈。

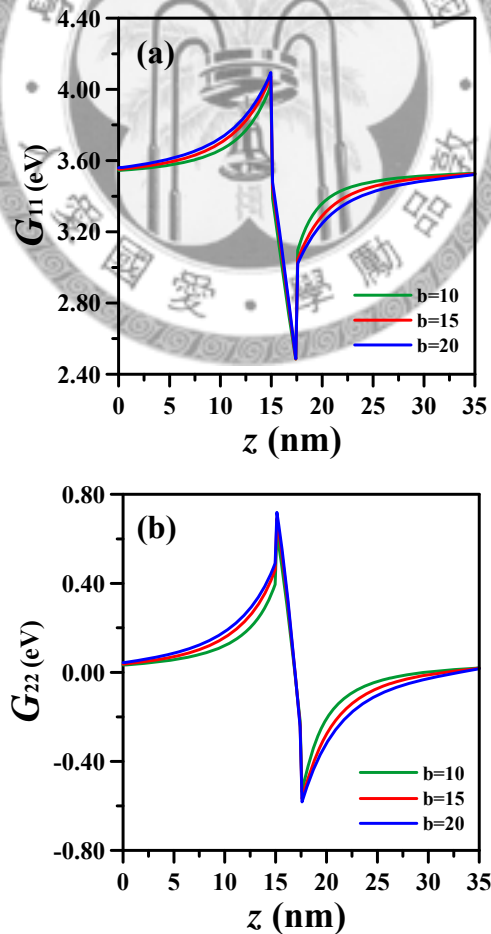


圖 4.4 沿不同底部直徑覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構沿 z 軸的位能圖，與其對應的能帶分別為：(a) 導電帶；(b) 價電帶。在 Γ 點之 G_{11} 與 G_{22} 。

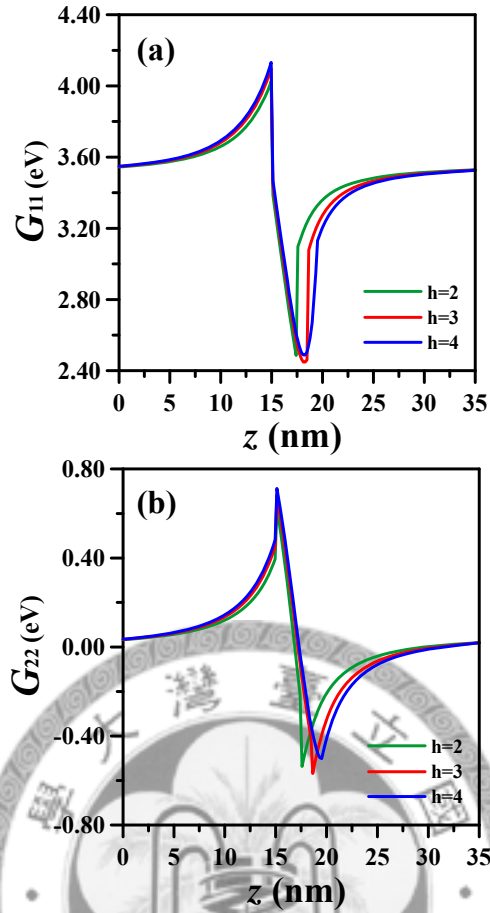


圖 4.5 沿不同高度覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構沿 z 軸的位能圖，與其對應的能帶分別為：(a) 導電帶；(b) 價電帶。在 Γ 點之 G_{11} 與 G_{22} 。

4-2 氮化銦鎵量子點截頭程度效應

本節將以傳統模擬法來分析量子點結構的截頭程度在覆蓋型量子點結構應變場、壓電場的效應，進而探討應變效應及壓電效應對結構光電性質的影響。在此模擬過程中，我們主要設計三種不同截頭係數，且各有二種不同材料組成的截頭式圓錐形量子點(truncated conical QD, TCQD)。這些截頭式圓錐形量子點的底部為圓形，底部的寬 \times 高均為 10×2 nm， α 分別為 0.1、0.4 以及 0.7。另外，氮化鎵基板及覆蓋層的寬 \times 高分別為 50×50 nm 與 50×50 nm，如圖 2.4 所示。

本文定義量子點的截頭係數(truncation factor) α

$$\alpha = \frac{w_1}{w_2} \quad (4-1)$$

以評估截頭式圓錐形量子點的截頭程度，其中 w_1 與 w_2 分別為量子點頂部以及底部之直徑，當 $\alpha = 0$ ，量子點為完整的圓錐體形狀(complete conic QDs)； $\alpha = 1$ ，則為二維薄膜(two dimensional layers)。而本節所探討之量子點結構的截頭係數分別假

設為 0.1、0.4，以及 0.7。這三種不同尺寸的量子點之銦濃度均假設為 0.4，且濃度分佈設定為均勻擴散。本節所假設之 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 量子點使用的材料參數值列於表 3.1 與表 3.2 中。

4-2-1 氮化銦鎵量子點應變場

圖 4.6(a)、圖 4.6(b)以及圖 4.6(c)分別為沿著氮化銦鎵覆蓋型量子點結構的 z 軸之 x 方向應變分量 ϵ_{xx} 、 z 方向應變分量 ϵ_{zz} 以及體應變 $\epsilon_{xx}+\epsilon_{yy}+\epsilon_{zz}$ 的計算結果。由圖 4.6(a)之曲線結果可知，當截頭係數增大時則量子點內部的 ϵ_{xx} 也將隨之變大，此結果主要是因為當截頭係數小時，量子點頂端的接觸面積較小，因此 x 方向應變回復量相對也較大，如此一來也使得最終整體 ϵ_{xx} 應變較小。由圖 4.6(b)也進一步發現，當截頭係數增大時則量子點內部的 ϵ_{zz} 也將隨之變大，相對於 x 方向的應變回復量，量子點頂端的接觸面積較小時， z 方向應變回復量較小，因而使最終整體 ϵ_{zz} 應變較小。圖 4.6(c)所呈現的體應變曲線在不同截頭係數假設條件下，彼此的差距並不明顯，這是由於壓應變 ϵ_{xx} 與拉應變 ϵ_{zz} 互為抵銷之故，才使不同截透係數條件之體應變值幾乎一致，值得注意的是，不論是圖 4.6(a)、圖 4.6(b)亦或是圖 4.6(c)，當截頭係數為 0.1 時於量子點結構與覆蓋層交界處之應變量均呈現劇烈的變化，此結果也說明了量子點結構應變值對於截頭係數的變化非常地敏感；綜合上述分析得知，量子點的截頭係數對於應變量的變化具備一定程度的影響。

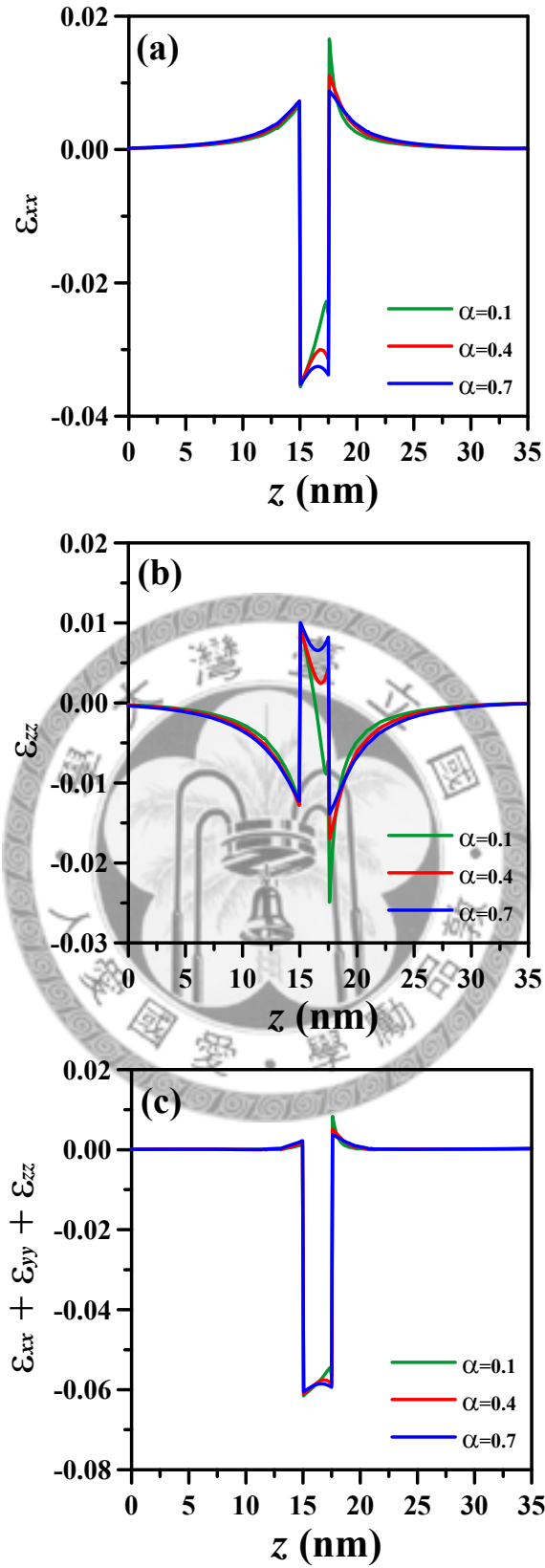


圖 4.6 沿覆蓋型截頭式圓錐形量子點($\alpha=0.1$, $\alpha=0.4$, $\alpha=0.7$)結構的 z 軸應變分量: (a) ϵ_{xx} ; (b) ϵ_{zz} ; (c) $\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ 。

4-2-2 氮化銦鎵量子點壓電場

完成量子點結構的應變場分析後，並配合有限元素法求解壓電力學即可估得壓電位能 V_{PZ} 。圖 4.7(a)、圖 4.7(b) 分別為截頭係數 0.5 之圓錐形量子點結構在 $z = 1.5$ nm 與 $z = 0.5$ nm 平面，即靠近量子點頂部位置以及量子點與基板交界面上方的(0 0 1)平面之壓電位能分佈。圖形清楚地顯示， V_{PZ} 沿著平面的(0 0 1) 及(0 0 -1)方向具有不同的極性；且 V_{PZ} 極值的發生位置與量子點垂直截面有極密切的關係。值得注意的是，圖 4.7(a)， V_{PZ} 的極值正好位於量子點頂部的中心位置，也就是在 $z = 1.5$ nm 平面的投影處，此一結果也說明了，氮化銦鎵量子點結構的壓電效應於 z 軸方向最為劇烈；圖 4.7(b) 中則顯示了，在 $z = 0.5$ nm 之平面的投影點，所受到壓電位能值卻為負號，此結果也可判斷靠近頂面之壓電值較強，越靠近底部之壓電值將慢慢減弱，變為相反的作用方向。根據本節的數值模擬結果，可歸納下面兩點結論：(1) 對於底部寬度相等的量子點，量子點的體積越大，壓電極值也就越高。(2) 對於體積相等，且材料組成相同的量子點，量子點的截頭係數越小，亦即量子點外形越接近圓錐體形狀，壓電極值就越高。此一結論明顯指出量子點的尺寸以及截頭係數(即量子點形狀)影響結構的壓電位能甚鉅。

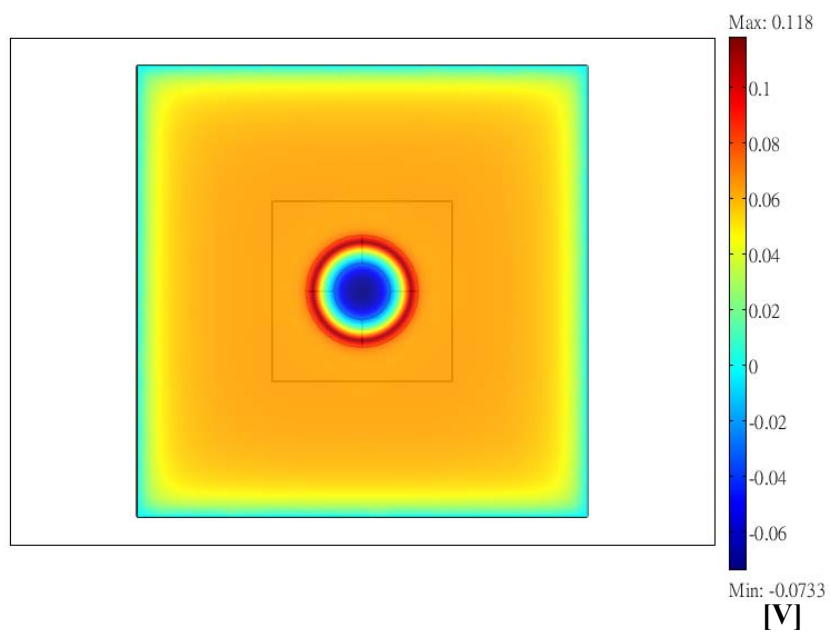
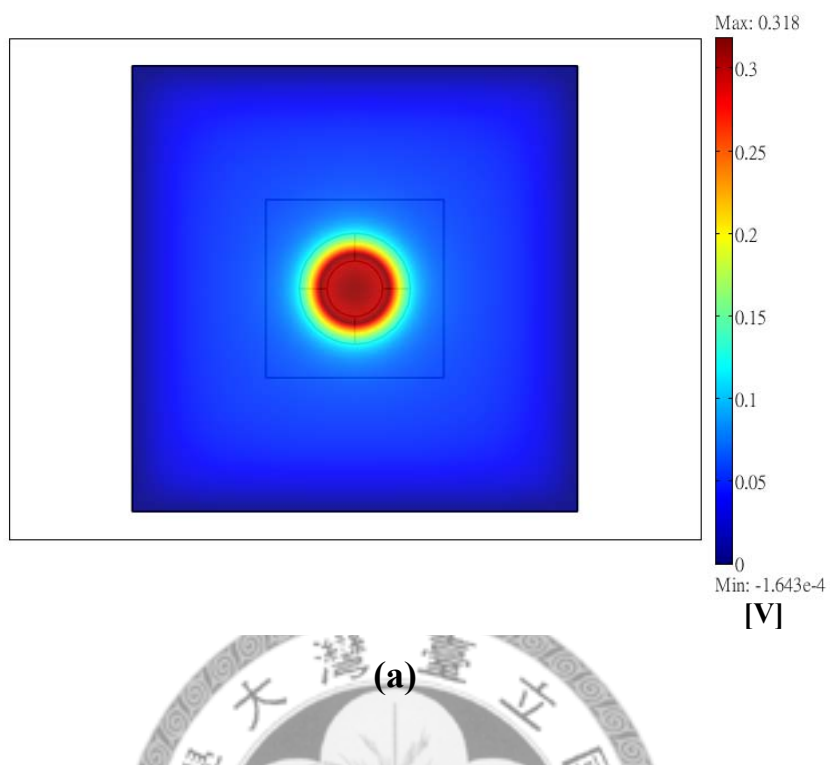


圖 4.7 電子與電洞的壓電位能 V_{PZ} 分別在: (a) $z = 1.5 \text{ nm}$; (b) $z = 0.5 \text{ nm}$ 的(0 0 1)平面分佈圖。圖中黑色實線表示量子點結構與島嶼之邊緣。

4-2-3 氮化銦鎵量子點光電性質

首先，將 4-2-1 節的應變結果，代入變形位能原理的(3-48)與(3-49)式求得應變效應引致的位能 V_{strain} ；並與應變所引致之壓電位能 V_{PZ} 計算結果，共同加入量子點系統的位能函數(3-39)式；然後，同樣再以有限元素法求解薛丁格方程(3-38)式的特徵能量與波形函數，進而得到電子躍遷能量與相對應的光子發光波長，以探討應變效應與壓電效應對量子點結構光電性質的影響。圖 4.8(a)與 4.8(b)為覆蓋形量子點結構沿著 z 軸的位能圖，由圖形中我們可以了解到，導電能帶並不隨著截頭係數改變而有所變化，然而當截頭係數變大時，卻會使價電能帶同時變大，此結果說明了量子點的截頭程度對價電帶有較為明顯之影響性。圖 4.9(a)與圖 4.9(b)分別為量子點結構($h=2$ nm, $b=10$ nm)在 $z=0.5$ nm 平面的電子及電洞的基態機率密度分佈圖，即波形函數平方 Ψ^2 的結果。圖形中呈現了在壓電效應下的機率密度分佈，電子、電洞被侷限在截頭式圓錐形量子點內，且侷限狀態類似 s 類型的原子軌域，受到 z 方向強大的壓電作用使得電子與電洞的侷限情形特別的明顯。



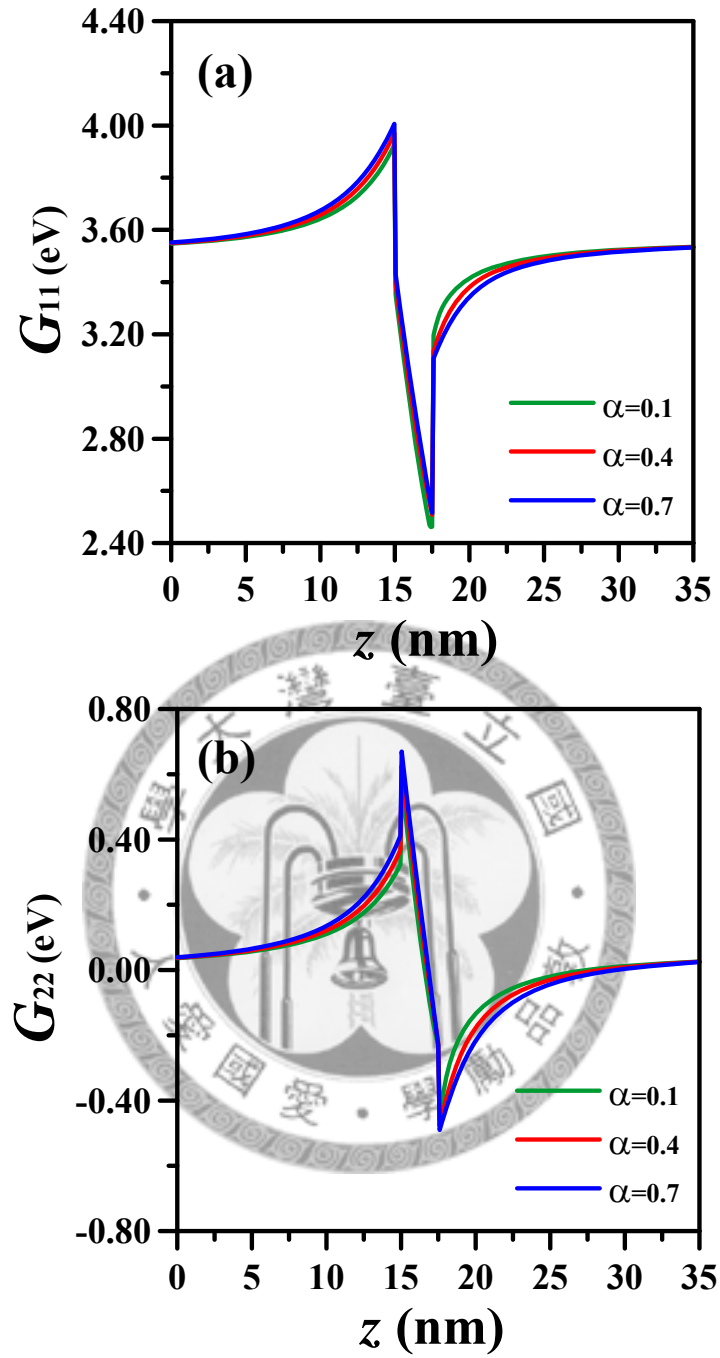
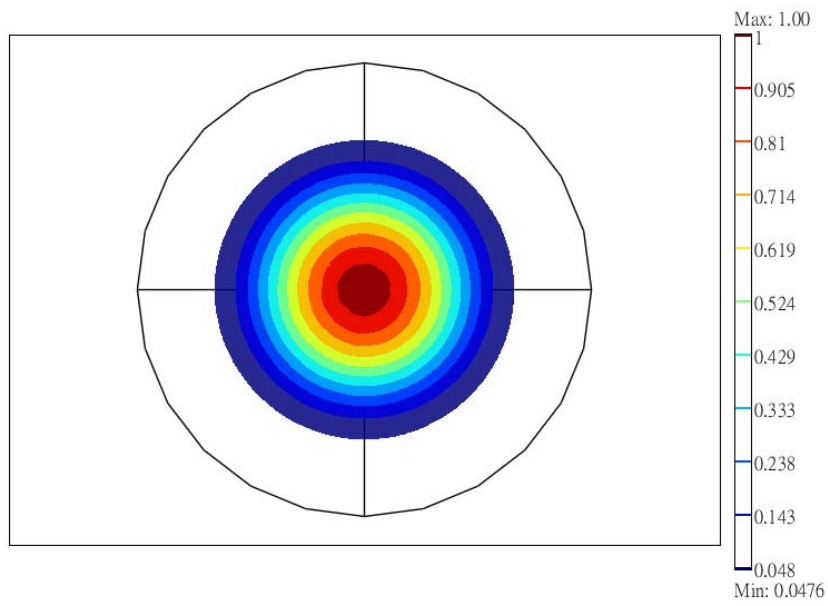
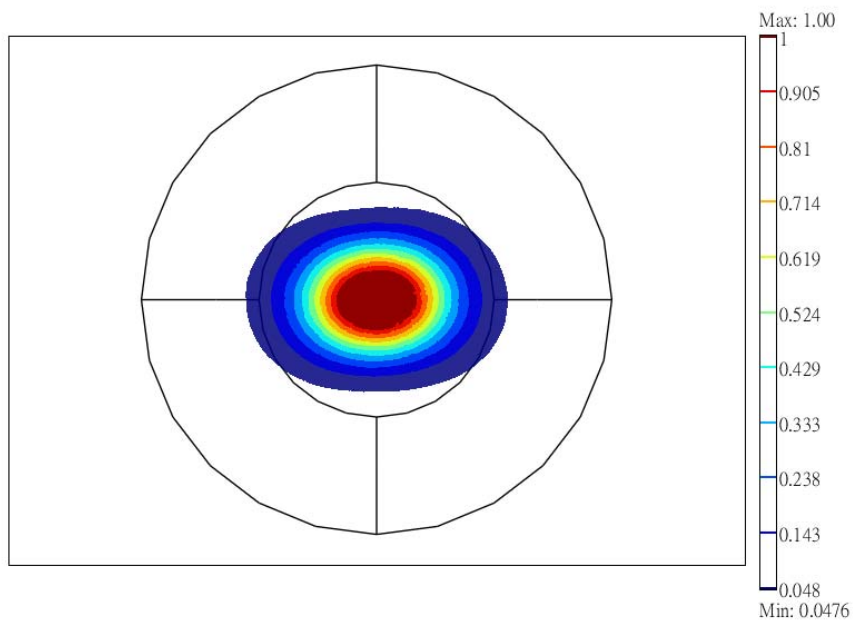


圖 4.8 覆蓋型截頭式圓錐形量子點結構($h=2$ nm, $b=10$ nm)沿 z 軸的位能圖，與其對應的能帶分別為：(a) 導電帶；(b) 價電帶。 α 為截頭係數，代表量子點之截頭程度。在 Γ 點之 G_{11} 與 G_{22} 。



(a)



(b)

圖 4.9 通過截頭式圓錐形量子點 $z=0.5$ nm 平面的電子與電洞之基態機率密度分佈圖：(a) 電子；(b) 電洞。圖中，黑線表示量子點結構與島嶼的邊緣。

根據本節數值模擬結果得知，量子點的尺寸及材料組成等變化將使得系統的特徵能量產生偏移；同時也發現，壓電效應將引致第一激發態能量分離以及波形函數異向性化，這些結果與文獻上的實驗資料吻合。綜上所述，量子點的尺寸及截頭程度將影響整體結構的應變及壓電分佈，進而改變結構的光電性質。因此，量子點尺寸與截頭程度勢必將成為量子點元件設計的重要參考因素之一。



第五章 特定主題模擬結果探討與現象分析

5-1 銦濃度分佈對自聚式氮化銦鎵量子點之穿隧能量的影響

5-1-1 問題描述

本節假設氮化銦鎵量子點結構為截頭式圓錐形，其底部直徑(w_2)為 10 nm，頂部直徑為 w_1 ，高度(h)為 2 nm，濕潤層(wetting layer, WL)高度則為 0.5 nm，如圖 5.1 氮化銦鎵量子點結構圖所示，座標原點訂於量子點結構底部。量子點結構、濕潤層材料為氮化銦鎵，覆蓋層以及基底層則為氮化鎵(GaN)。在此理論模組中，我們假設量子點結構以及其下方濕潤層之銦濃度具有三種不同的分佈形式，分別為橢球(ellipsoid)、均值(uniform)與線性(linear)。關於橢球分佈函數，我們是以下述方程式表示 $\beta = 0.5 - P[(x/a)^2 + (y/b)^2 + ((z-z_0)/c)^2]$ 。另外，線性分佈則分別被假設為兩種情況：(1)當 $z > z_0$ 時其濃度為 $\beta = [-0.5(z-z_0) + 0.5]Q$ ，(2)當 $z \leq z_0$ 時其濃度為 $\beta = [0.27(z+0.5) + 0.1]Q$ 。其中 $a = b = 3$ ， $c = 1$ ， $z_0 = h/2$ ，且調整參數 P 及 Q 使得量子點中銦之平均濃度為 0.4。此外，結構上引入一變數 $\alpha = w_1/w_2$ ，藉由調整 α 值大小，我們可以探討特定量子點結構之特徵能量的變化關係，並假設量子點結構下方濕潤層以外之濕潤層的銦濃度為 0.2。

從文獻上可知，一般而言，在成長量子點結構之實驗過程中，量子點的濃度會因不同的實驗技術及條件之差異可能會呈現出不同之濃度分佈型態。就理論分析而言，無法得知確切的濃度分佈，對於電子結構的模擬估算上可能造成極大的差異，如 Zhang[84]及 Moustakas[85]等人在實驗中並沒有量測量子點結構之濃度分佈，僅提供特定比例之銦濃度分別為 0.25 及 0.43。在理論分析方面則有 Winkelkemper [19]等人在其理論模組中加入橢球之濃度分佈，本研究主要針對不同之濃度分佈，其分別對量子點結構所造成之影響來逐步說明與探討。

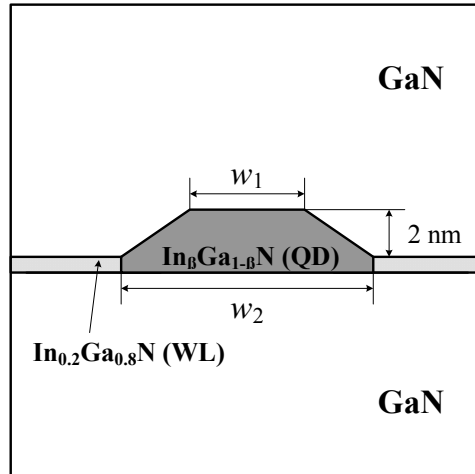


圖 5.1 氮化銦鎵量子點結構圖

5-1-2 數值結果與討論

數值結果中，分別顯示不同的量子點之壓電效應與特徵能量特性如下，圖 5.2 呈現了不同濃度分佈條件下針對 $\alpha = 0.1$ 以及 $\alpha = 0.8$ 的壓電勢能沿著 z 軸變化之曲線，由曲線結果可知，截頭係數為 0.8 時之整體壓電勢能遠較截頭係數 0.1 來的大，由於壓電勢能提高，相對也將降低穿隧能量值，此外不同銦濃度分佈條件並不影響壓電勢能的變化。圖 5.3 為電子與電洞之特徵能量圖，在圖 5.3(a)及圖 5.3(b)中分別顯示了，其電子之穿隧能量將隨著 α 值降低，而呈現線性的增加，相對而言，電洞之穿隧能量則隨著 α 值升高而增加，圖 5.3 亦顯示了另一個現象，在電子之穿隧能量變化中，橢球與均值濃度分佈具有類似的變化行為，而在電洞之穿隧能量變化中，則為均值與線性濃度分佈之變化行為較為類似。

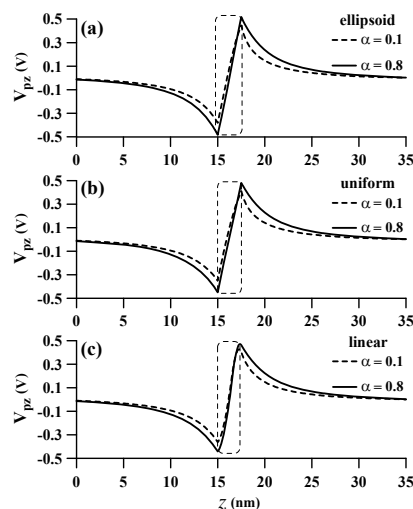


圖 5.2 不同濃度分佈條件下針對 $\alpha = 0.1$ 以及 $\alpha = 0.8$ 的壓電勢能沿著 z 軸變化之曲線。

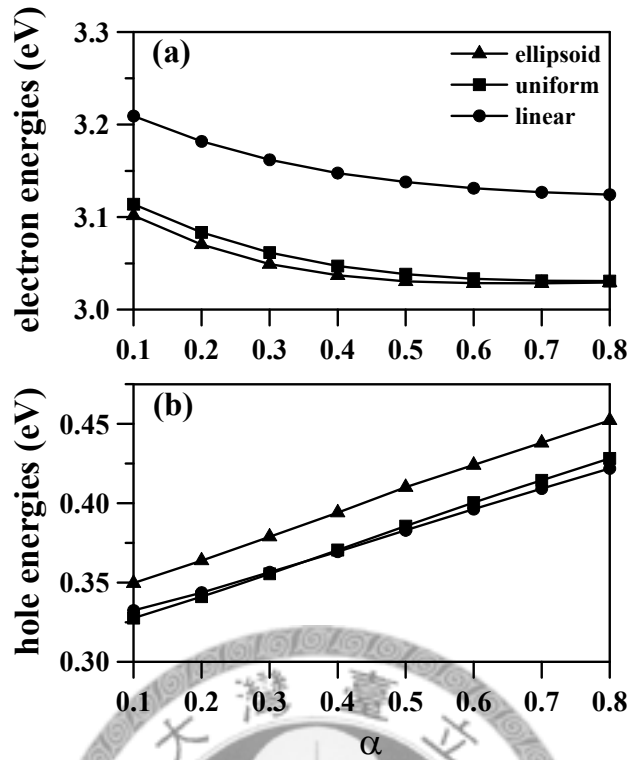


圖 5.3 電子與電洞之特徵能量

圖 5.4 為不同濃度分佈情況之穿隧能量圖，由圖 5.4 之曲線圖顯示，在 α 值變動之情況下，線性與橢球濃度分佈之穿隧總能量彼此間的差距為 130 meV，除此之外，線性與均值濃度分佈之穿隧總能量彼此間的差距則改變為 97 meV，顯示橢球與均值的穿隧能量值較為相近。

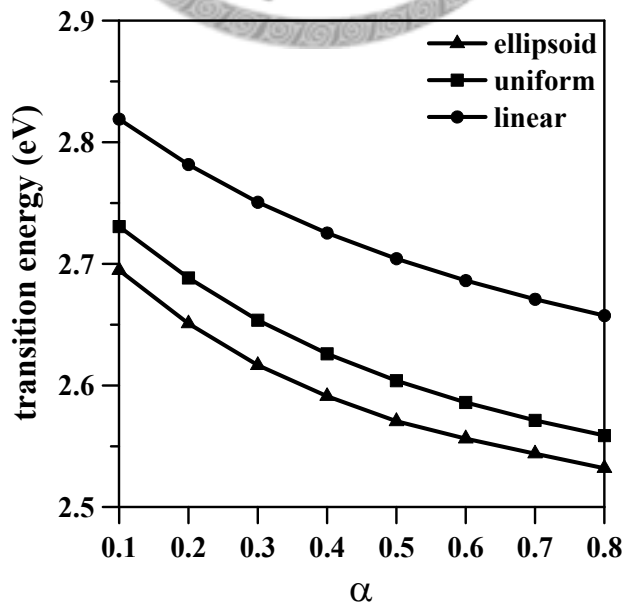


圖 5.4 不同濃度分佈情況之穿隧能量伴隨 α 之變化曲線

圖 5.5 為不同濃度分佈情況之庫倫交互作用能量圖，由圖 4 中則可進一步發現，濃度分佈對於庫倫交互作用的影響對整體穿隧能量並不明顯，但改變參數 α 則對庫倫交互作用產生較大的變化，當 α 值為 0.1 時線性與橢球分佈之庫倫交互作用值幾乎相等，隨著 α 值變大則三種假設濃度之庫倫作用效應漸漸變小，另外，線性分佈之庫倫交互作用雖為最強，但隨著 α 值增加，則線性分佈之庫倫交互作用與橢球分佈差距漸漸縮小，在 α 值等於 0.8 時幾乎趨為一致。

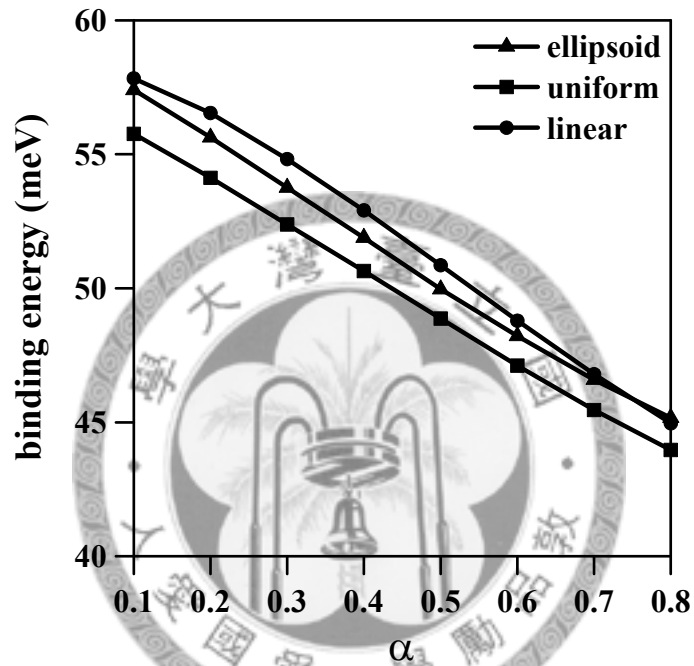


圖 5.5 不同濃度分佈情況之庫倫交互作用能量

5-2 壓電常數對自聚式氮化銦鎵量子點之電子結構的影響

5-2-1 問題描述

本節假設氮化銦鎵量子點結構為截頭式圓錐形，其底部直徑設定為 d nm，頂部直徑為 $d/2$ nm，高度則表示為 h nm，濕潤層高度則為 0.5 nm，如圖 5.6 氮化銦鎵量子點結構圖所示。量子點結構、濕潤層材料為氮化銦鎵，覆蓋層以及基底層則為氮化鎵(GaN)。在此理論模組中，我們假設量子點結構以及其下方濕潤層之銦濃度分佈形式為橢球分佈，如圖 5.7 量子點結構中之橢球濃度分佈剖面圖所示，且根據實驗上的型態，假設其氮化銦整體平均濃度為 0.4，此外，量子點結構下方濕潤層以外之濕潤層，其氮化銦整體平均濃度為 0.2，且假設為均值分佈。

從文獻上可知一般在量子點能量理論模擬估算上於壓電常數(e_{15})的假設上，可分成兩種情況，Rinaldis [86] 以及 Schulz [87] 等人，將量子點材料結構比對量子井材料結構理論分析之假設，則剪應變對壓電常數值之影響極微小，因此可忽略壓電常數(e_{15})，不過 Williams [88] and Winkelkemper [19] 等人於量子點電子結構理論模擬計算上，卻引入壓電常數(e_{15})，本研究主要針對烏采結構之氮化銦鎵量子點，其在忽略部分剪應變壓電常數對特徵能量所產生之影響。

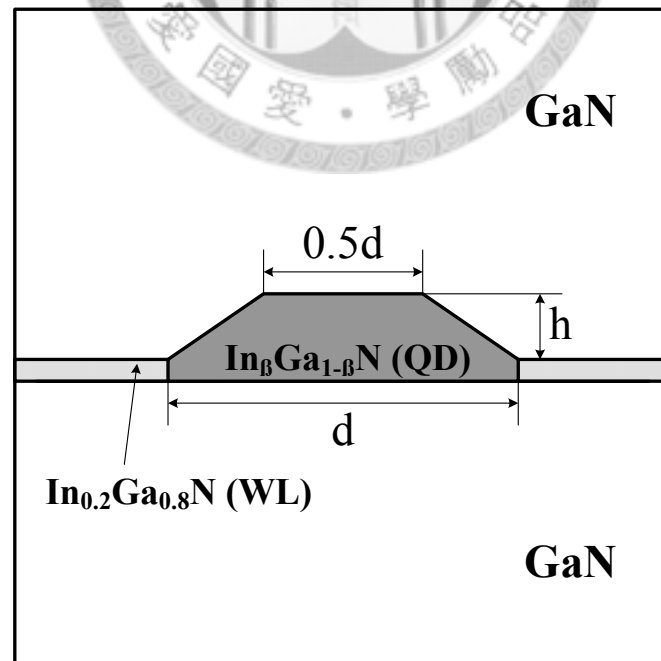


圖 5.6 氮化銦鎵量子點結構圖示意圖

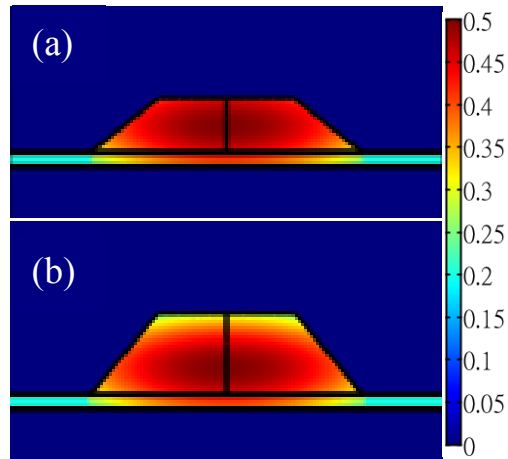


圖 5.7 (a) 濃度於量子點結構($h = 2 \text{ nm}$, $d = 10 \text{ nm}$)中之橢球濃度分佈剖面圖 (b) 濃度於量子點結構($h = 3 \text{ nm}$, $d = 10 \text{ nm}$)中之橢球分佈剖面圖。

5-2-2 數值結果與討論

忽略剪應變壓電常數其實是在考慮壓電常數(e_{15})對電子結構產生之影響，在文獻上有將壓電勢能比照量子井模擬，因此可忽略剪應變的影響，除此之外也有考慮此項常數之理論模擬，我們藉由 4×4 Hamiltonian 求出個別之能量。圖 5.8 為量子點結構($h = 2 \text{ nm}$, $d = 10 \text{ nm}$)之壓電勢能剖面圖，由圖 5.8(a)與圖 5.8(b)兩圖比較，可發現壓電勢能的分佈在考慮壓電常數 $e_{15} \neq 0$ 時，明顯較大，變強的壓電勢能將總特徵能量降低，對於整體的發光效率都將產生影響，且其壓電勢能在 $e_{15} = 0$ 之條件下為 624 mV，反之，當壓電勢能在 $e_{15} \neq 0$ 時，其值大幅提升至 766 mV。

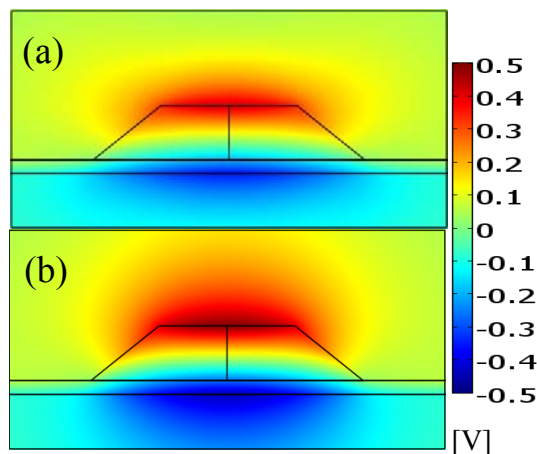


圖 5.8 壓電勢能強度剖面圖(a) $e_{15} = 0$ (b) $e_{15} \neq 0$ 。

在圖 5.9 中呈現隨著高度變化，其兩種條件下之能量差距從 99 meV 至 175 meV，且其差距的變化量隨著高度變大而相對提高，顯示改變直徑大小將使壓電常數(e_{15})對整體量子點電子結構變化之影響相對提高；在圖 5.10 中則呈現，隨著直徑變大，其兩種條件下之能量差距約從 99 meV 縮小至 89 meV，顯示直徑的變化對壓電常數(e_{15})於整體量子點電子結構變化之影響將稍微減弱。由以上數據可得知此項常數有考慮之必要性。

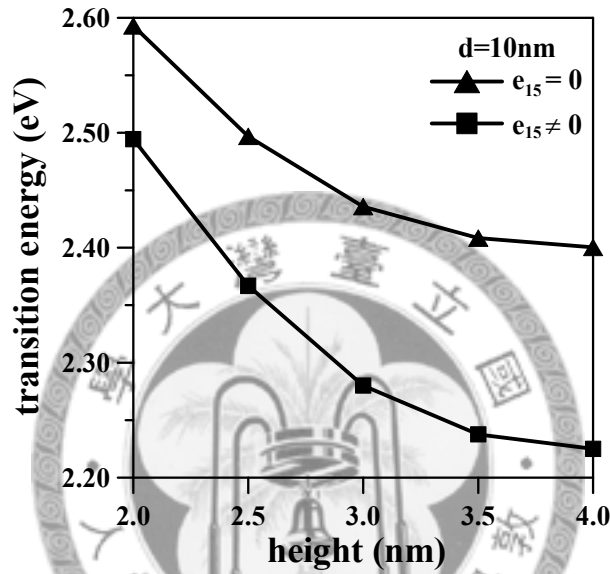


圖 5.9 量子點結構之高度與穿隧能量之相對變化曲線圖。

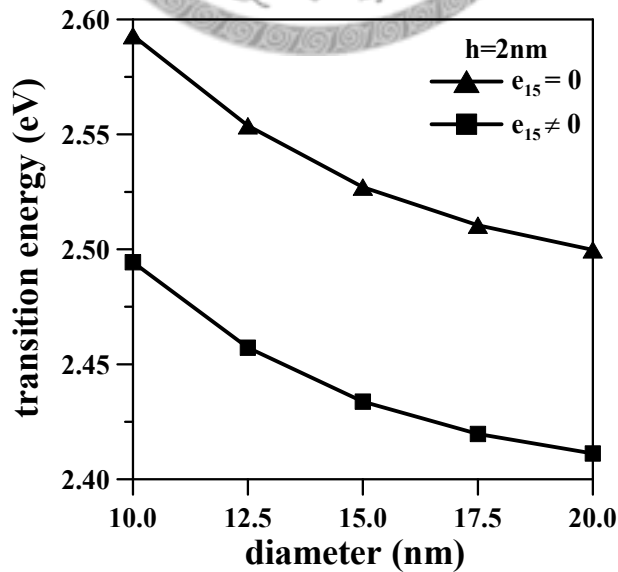


圖 5.10 量子點結構之底部直徑與穿隧能量之相對變化曲線圖。

5-3 量子井對量子點光電性質的影響

5-3-1 問題描述

由於量子點伴隨量子井結構目前於半導體元件設計領域中依舊是極為新穎的設計元件，因此在文獻中也鮮少有以三族氮化物(group-III-N)為結構為材料之此類特殊結構設計的較為詳細的探討與研究說明，文獻中有 Winkelkemper[19]等人針對氮化銦鎵量子點結構埋藏於量子井結構運用 $k \cdot p$ 理論進行光電特性的理論分析與研究，此外，有別於本研究主題之氮化銦鎵材料的其他相關結構理論研究則有：Syperek[89]等人利用時間解析光激螢光(time resolved photoluminescence, TRPL)來研究砷(氮)化銦(In(N)As)量子點結構埋藏於砷(氮)化鎵銦 GaIn(N)As 量子井結構之載子動力學(Carrier dynamics)；而 Chen[90]等人則運用數值分析法估算砷化銦/砷化銦鎵(InAs/InGaAs)量子點埋藏於量子井(QDs-in-a-QW)之結構的內層電子光學穿隧(interband optical transition)。關於實驗的相關文獻則有：Ustinov[91]等人藉由加入多層砷化銦(InAs)量子點於應變效應引致下之砷化銦鎵(InGaAs)量子井，進而提升從砷化鎵(GaAs)基板成長之結構的長程波長(long-wavelength)激發極限至 $1.3 \mu\text{m}$ ；除此之外，Liu[92]等人也透過改變砷化銦鎵量子井的成長速率與銦濃度，進一步的改善了以砷化鎵為基材之 $1.3 \mu\text{m}$ 的砷化銦/砷化銦鎵量子點埋藏於量子井(QDs-in-a-QW)結構之光學特性。

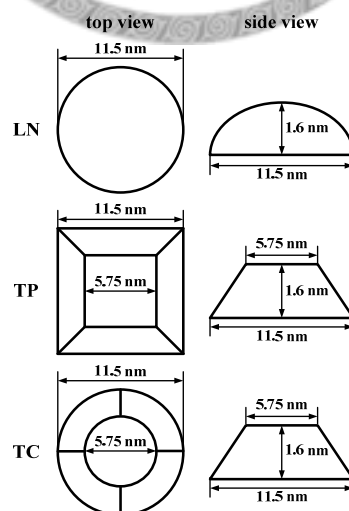


圖 5.11 模擬過程中所考慮之三種不同形狀量子點結構之俯視與側視圖：透鏡形(LN)、截頭式金字塔形(TP)、截頭式圓錐形(TC)。

基於文獻中甚少研究此特殊結構，因此此節主要目標是探討量子井結構對於自聚式氮化銦鎵/氮化鎵量子點之電子結構的效應。在此模擬過程中，我們利用線性彈性壓電力學理論來估算量子點結構的應變與壓電場，最後則是以 8×8 k·p 漢米敦矩陣來求解量子點結構的特徵能量值，在此模組分析過程中主要是運用有線元素法來加以解決問題。

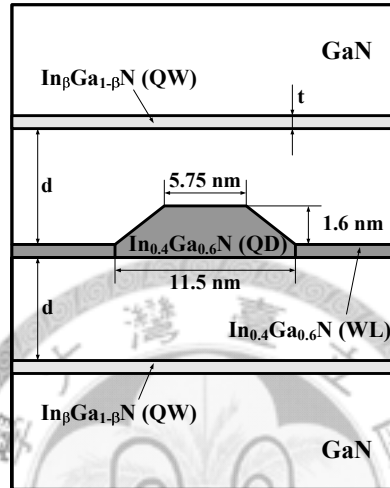


圖 5. 12 氮化銦鎵(InGaN)量子點伴隨量子井結構之幾何圖，於圖中量子井以及量子點中間所存在之材料為氮化鎵(GaN)。

在此研究中我們主要是探討量子井的濃度、厚度以及其與濕潤層之間的距離變化，這三種操作因子對於量子點結構的機械與光電性質的影響；首先我們會先探討銦濃度(β)為 0.2 之厚度(t)2 nm 氮化銦鎵量子井結構對於不同形狀量子點結構之機械與光電性質的影響，且量子井與濕潤層間之距離(d)固定為 5 nm，我們主要是採用三種較為常見的結構，分別為透鏡形(lens)、截頭式金字塔形(truncated pyramid)以及截頭式圓錐形(truncated cone)，量子點結構的幾何形狀與尺寸之側視與俯視角度將在圖 5.11 中所示，量子點的高度與底部直徑分別為 1.6 nm 以及 11.5nm，圖 5.12 中則是明確的標示出量子點與量子井結構之幾何尺寸與相對位置關係，此外我們也考慮了 0.5 nm 厚之銦濃度為 0.4 的氮化銦鎵濕潤層於此模擬結構中。透過假設不同的四種結構我們能夠進一步的了解存在於量子點結構的量子井在何處的發光效益最為明顯，四種模擬結構分別假設為: (1) 不含量子井之量子點結構(QD without any QW, QDnW), (2) 量子點結構伴隨上層量子井結構(QD with a upper QW, QDuW) (3) 量子點結構伴隨下層量子井結構(QD with a lower QW, QDIW), (4) 量子點結構伴隨上層與下層量子井結構(QD with both upper and lower

QWs, QDQW)，銦濃度分佈在此模擬運算條件中被假設為均勻分佈。接著，我們假設三種參數 t 、 β 以及 d ，以得到更詳細的量子井設計參考數據，在此階段模擬中，由第一階段的模擬數值結果中我們發現 QDQW 結構擁有最高的穿隧能量值，因此於第二階段的進階模擬中，我們主要是採用了 QDQW 結構；參數 t 與 β 分別代表量子井的厚度與銦濃度，其中 t 主要從 0.5 nm 變化到 2 nm，而 β 則是從 0.1 變化至 0.3，此外，參數 d 代表量子井與濕潤層之間所存在的距離，其值從 5 nm 變化至 9 nm。透過改變不同量子井的製成條件因子，我們可以得到一些重要的關係與現象，以改善半導體元件的設計品質，在第二階段的模擬運算過程中，主要是針對兩種實驗製程最為常見的形狀—透鏡形以及截頭式金字塔形量子點之 QDQW 結構。

5-3-2 數值結果

量子點結構伴隨量子井結構之壓電場(piezoelectric potential)以及電子結構(electronic structures)數據將依序呈現在 5-3-2-1 以及 5-3-2-2 節中，於 5-3-2-1 節中我們主要是利用線性彈性壓電力學理論與 $8 \times 8 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理論加以求解四種不同情況(QDnW, QDuW, QDlw and QDQW)之機械與光電性質，在判斷出何種設計結構擁有較佳的穿隧能量值後，我們又進一步的改變 QDQW 結構中量子井的相關製成條件因子，以其獲得更完整的現象關係，相關數據將呈現在 5-3-2-2 節。

5-3-2-1 量子井存在位置之效應

針對四種不同量子點伴隨量子井結構所求得的穿隧能量以及庫倫作用力估算數據條列於表 5.1。由數值結果中可知，加上量子井之量子點結構明顯將原始量子點結構的穿隧能量值大幅提升，進一步的比較這三種加上量子井之量子點結構，我們發現在不同量子點形狀之條件下，QDQW 結構不論是在穿隧能量亦或是庫倫作用力等相關光電性質均擁有極好的改變效率，QDnW 與 QDQW 結構之量子點底端與底部所存在的壓電位降(potential drops)，其數值在不同的量子點形狀改變下幾乎維持在 130 mV 之卓著差距；由此可見，量子井結構對於降低量子點結構周圍的壓電場具有極為關鍵的影響。除此之外，QDuW 結構呈現出極為類似 QDlw 結構所呈現之光電特性。雖然加上量子井結構對於改變庫倫作用力的效應並不十分顯著，然而和其餘三種結構相比，QDlw 結構卻能較為顯著的降低庫倫作用力，究其

原因主要為在此不對稱結構下，電子的機率密度函數(probability density function, PDF)已經不被侷限在量子點結構內，而是移動至量子井結構，由於電子與電洞距離甚遠，因此才會大幅降低庫倫作用力，相對而言，此現象也將減弱整體發光效率，當庫倫作用力增強時，代表電子與電洞之機率密度函數彼此更為靠近，使得此結構的發光性大幅改善，因此，透過觀察庫倫作用力的提升程度我們也能夠加以判別量子點結構發光效率的優劣。

表 5.1 不同量子井存在情況之光電特性表。其中， E 為穿隧能量， E_b 為庫倫作用力，而 ΔV_{pz} 則為量子點頂部至底部間所存在之壓電降。

Shape	LN				TC				TP			
Case	QDnW	QDuW	QDIW	QDQW	QDnW	QDuW	QDIW	QDQW	QDnW	QDuW	QDIW	QDQW
E (eV)	2.491	2.518	2.521	2.543	2.481	2.508	2.494	2.533	2.454	2.482	2.479	2.508
E_b (meV)	51.0	51.9	0.148	52.6	50.5	51.4	14.7	52.1	47.9	48.7	14.6	49.2
ΔV_{pz} (mV)	1069	998	1010	940	1060	989	1001	930	1091	1020	1032	962

5-3-2-2 QDQW 量子井成長條件之效應

圖 5.13 與圖 5.14 分別呈現了在量子井與濕潤層之距離(d)固定為 5 nm，且於不同量子井銻濃度(β)假設條件下，隨著量子井厚度改變所對應在 QDQW 結構之穿隧能量與庫倫作用力的相對數值。由上述數值結果曲線，我們可知量子點結構附近之穿隧能量會隨著量子井的厚度增加而呈現線性的成長，不過當設計條件為 $t=2$ 以及 $\beta=0.3$ 時，則穿隧能量不滿足此項趨勢，其數值大小下降許多，這個結果顯示出在此條件下壓電場將被大幅提升，進而降低穿隧能量值，同時此現象也說明了量子井加在量子點結構上之設計有一定的限制性，並不能隨意的改變，而是在某一特定的條件下擁有較好的發光效率；此外，排除掉設計條件($t=2$ 以及 $\beta=0.3$)，其餘條件之穿隧能量與庫倫作用力在不同的量子點形狀與量子井銻濃度效應設定下，於固定的量子井厚度條件之相對應數值彼此間差距大約維持為 35-37 meV 以及 3-3.3 meV；相較於量子井銻濃度的變化效應，其厚度對不同形狀的量子點結構整體光電性質有著更為顯著的影響；尤有甚者，不論是量子井的厚度抑或是銻濃度因子對於量子點結構固有的庫倫作用力並無較為明顯之影響。不過當 QDQW 結構之設計條件為 $t=2$ 以及 $\beta=0.3$ 時，其庫倫作用力將明顯被降低，我們能夠以在 5-3-2-1 節中 QDIW 結構的電洞機率密度函數跳脫出量子點結構之特性來

加以解釋此庫論作用力降低的現象。我們幾乎可以斷定在 QDQW 結構之設計條件 ($t=2$ 以及 $\beta=0.3$) 已經達到了此種特殊量子點伴隨量子井結構的設計極限，也就是說，若是超過此設計極限將會導致不佳的設計效果。換言之，在製作設計 QDQW 結構時，必須特別注意量子井的成長條件，避免超過此極限條件，而產生極為拙劣之發光效率。透過上述的現象說明，我們也嘗試推估，當 QDQW 結構中之量子井厚度與錳濃度達到某一個設計極限時，其同樣也會表現出如電洞機率密度函數不再拘限於量子點中之類似行為。

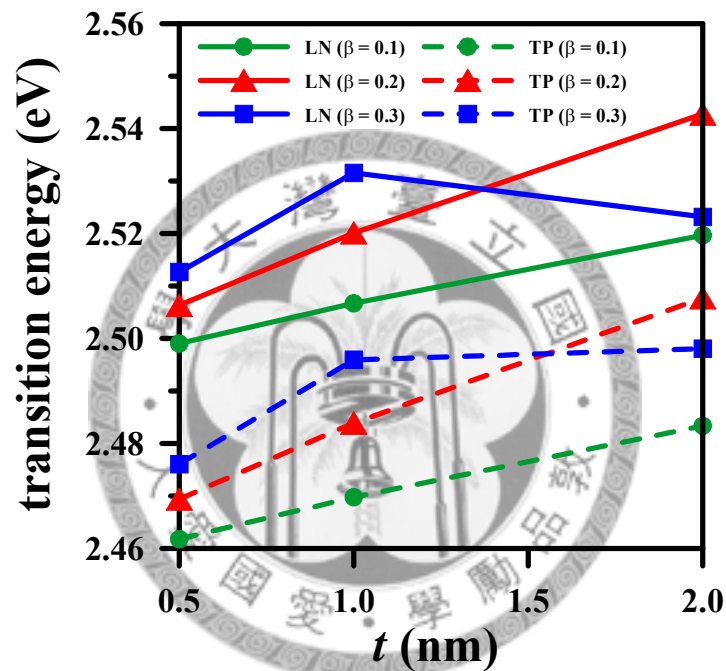


圖 5.13 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 β 條件下的穿隧能量伴隨 t 改變之變化曲線。

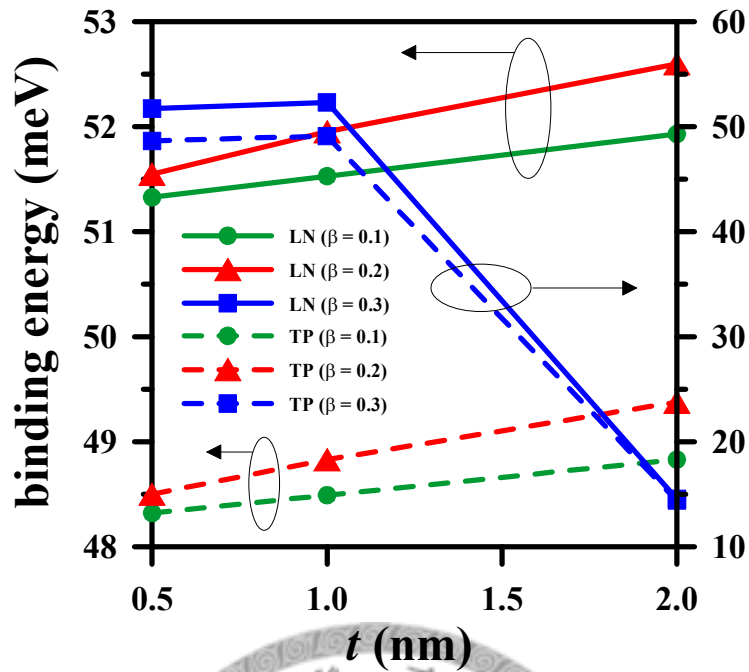


圖 5.14 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 β 條件下的庫倫作用力伴隨 t 改變之變化曲線。

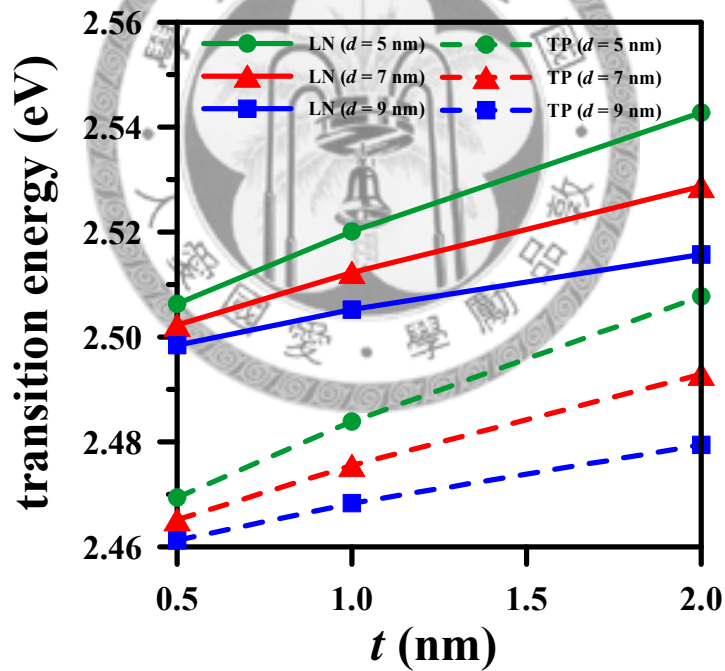


圖 5.15 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 d 條件下的穿隧能量伴隨 t 改變之變化曲線。

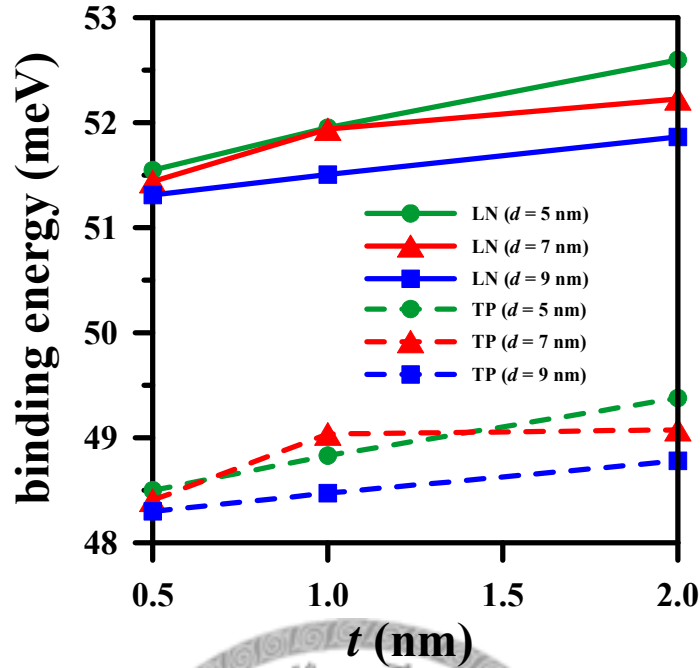


圖 5.16 針對 LN 和 TP 量子點結構於不同 d 條件下的庫倫作用力伴隨 t 改變之變化曲線。

在圖 5.15 與圖 5.16 中，我們發現當 QDQW 結構在量子井濃度(β)固定為 0.2，且於不同的參數 d 模擬條件下，所得到隨著量子井厚度的變化而改變之穿隧能量與庫倫作用力，其數值結果曲線呈現了類似於圖 5.13 與圖 5.14 之上升趨勢，除此之外，QDQW 結構於參數 d 模擬條件，在相同量子井厚度的情況下不同形狀量子點之基態電子能階與整體穿隧能量的差距分別始終維持在 23 至 25 meV 以及 35 至 37 meV，而不同形狀量子點之基態電洞能階與庫倫作用力則分別始終保持在 15 meV 以及 3 meV 的差距。

上述所呈現之數值結果主要針對 QDQW 結構之不同的設計條件來加以模擬運算，這三種條件分別為 QDQW 結構之量子井厚度、錳濃度以及量子井與濕潤層間所存在的間距。藉由模擬數據與曲線圖趨勢，我們能夠了解到量子井結構的存在，不論是外部壓電場亦或是應變位能場等傳統量子點結構之外部場域以及電子結構，均有極為顯著的影響性。

5-4 非局部線性彈性力學理論對量子點機械與光電性質之影響

5-4-1 非局部線性彈性力學理論

傳統上分析量子點結構體應變與壓電場並不考慮特定粒子間之作用力，而是考量整體的效應，然而，當結構尺度縮小至奈米等級，若運用傳統線性彈性力學分析應變與壓電位能，則可能與實際的結果產生不小誤差，因此我們在此節中將探討非局部線性彈性力學理論與傳統線性彈性力學理論之差異性[93]。Eringen[94]等人在 1974 年提出非局部線性彈性力學理論，又於 1984 進一步推導出非局部線性壓電力學[95]，由於我們主要模擬三維量子點結構，必須處理龐大且繁瑣的數值積分，若以非局部線性壓電力學分析三維量子點結構應變壓電場，所需考慮的條件將變得極為複雜，為了簡化模擬過程上的複雜度，在此非局部線性彈性力學理論模擬中採取線性彈性力學，因此，我們主要是引用由 Aifantis[96]等人所利用之梯度彈性力學理論簡化式(the simplest form of gradient elasticity)，其組成律主要表示如下：

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \bar{\nabla}^2 \varepsilon_{kl}) ; \bar{\nabla}^2 = \ell_x^2 \partial^2 / \partial x^2 + \ell_y^2 \partial^2 / \partial y^2 + \ell_z^2 \partial^2 / \partial z^2 ; i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (5-1)$$

其中， σ_{ij} 為二階應力張量， C_{ijkl} 為四階彈性模數張量， ε_{kl} 為二階應變張量； ℓ 則為與材料晶格常數相關之參數，參數 ℓ 被考慮為異質結構中粒子間對彼此運動狀態產生影響的距離範圍，由於烏采結構(wurtzite)的六角晶格特性，因此我們分別定義 ℓ_x 、 ℓ_y 與 ℓ_z 為：

量子點與濕潤層區域

x - y 方向

$$\ell_x / a_{\text{InGaN}} = \ell_y / a_{\text{InGaN}} = L \quad (5-2)$$

z 方向

$$\ell_z / c_{\text{InGaN}} = L \quad (5-3)$$

基材與覆蓋層區域

x - y 方向

$$\ell_x / a_{\text{GaN}} = \ell_y / a_{\text{GaN}} = L \quad (5-4)$$

z 方向

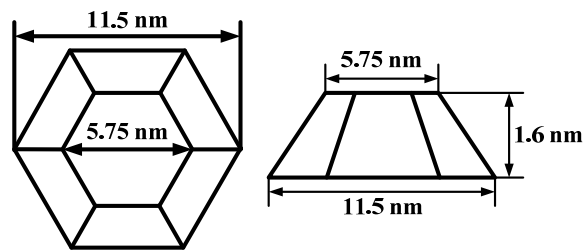
$$\ell_z / c_{\text{GaN}} = L \quad (5-5)$$

其中， a_{GaN} 與 a_{InGaN} 分別代表基板與磊晶層材料於 x - y 平面之晶格常數，而 c_{GaN} 與

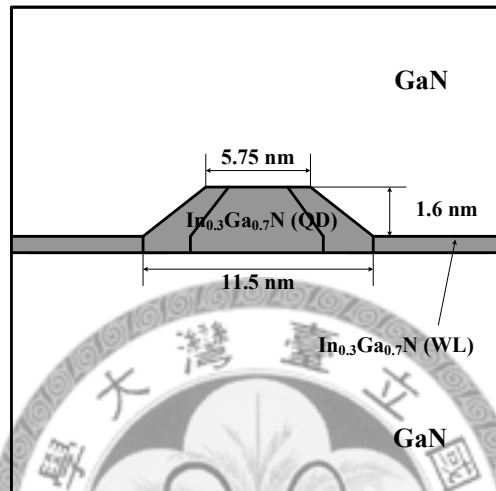
c_{InGaN} 分別代表基板與磊晶層材料於 z 方向之晶格常數， L 則是晶格常數的倍數，藉以調整 l_x 與 l_z 。在數據結果中透過不同的 l 條件設定我們能夠進一步的理解此參數的意涵，同時也運用 3-3-3 節所描述之半耦合壓電力學理論計算量子點結構之壓電效應並予以分析。

5-4-2 問題描述

本研究主題所探討之氮化銦鎵量子點結構為截頭式六角錐(truncated hexagonal pyramid)，其底部直徑設定為 11.5 nm，頂部直徑為 5.75 nm，高度則設定為 1.6 nm，濕潤層高度則為 0.5 nm，如圖 5.17 氮化銦鎵量子點結構圖所示。量子點結構、濕潤層材料為氮化銦鎵，覆蓋層以及基底層則為氮化鎵。在此理論模組中，我們假設量子點結構以及其下方濕潤層之銦濃度分佈形式為均勻分佈，且根據實驗上的型態，假設其氮化銦整體平均濃度為 0.3，此外，量子點結構下方濕潤層以外之濕潤層，其氮化銦整體平均濃度也為 0.3，且同樣假設為均值分佈。一般而言，傳統分析結構體應變與壓電場之線性彈性力學並不考慮結構中特定粒子與其周圍粒子間彼此所產生的作用力，而是考量整體的作用效應，在一般塊材的模擬過程中，透過傳統線性彈性力學來加以分析並不會產生極為明顯的誤差，然而，一旦結構尺度縮小至奈米等級，則運用傳統法則分析量子點結構的應變與壓電效應，則可能與實際的結果產生某種程度的誤差，因此我們引用了非局部線性彈性力學理論於此模組中。在此研究主題中，我們主要是探討非局部線性彈性力學理論與傳統線性彈性力學之間對於壓電與應變場模擬所產生的差異性。我們主要利用有線元素法佐以線性彈性壓電力學理論來模擬量子點結構的應變與壓電場，此外，我們也於此模組中引入 $8 \times 8 \text{ k}\cdot\text{p}$ 漢米敦矩陣來求解量子點結構的特徵能量值。



(a)



(b)

圖 5.17 (a) 氮化銦鎵量子點俯視與側視圖；(b) 氮化銦鎵量子點結構圖。

5-4-3 結果與討論

圖 5.18 及圖 5.19 中所顯示的分別為量子點($h=1.6\text{ nm}$; $b=11.5\text{ nm}$)底部向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 x 方向與 z 方向之應變分量，在圖 5.18 中我們能夠清楚的發現考慮非局部線性彈性力學理論時量子點內部所受到的 x 方向應變分量遠較傳統線性彈性力學理論為小，而在圖 5.19 中我們也明顯的觀察到傳統線性彈性力學理論中所推估而出的 z 方向應變分量遠較非局部線性彈性力學理論為大。由於採用非局部線性彈性力學理論將明顯使應變降低，進而使得應變所引致之壓電場(piezoelectric potential)也大幅降低，此現象可由圖 5.20 觀之而得，由於應變與壓電的轉變，連帶也將影響電子與電洞的基態能量，相對而言也讓穿隧能量的數值發生變化。在探討個別尺寸中 L 對於不同方向應變與壓電場所造成之影響外，我們也以 $L=0.5$ 為基礎，進一步的探究不同尺寸下不同方向應變與壓電場之變化，以其更深入的了解尺寸效應對非局部線性彈性力學理論所造成的相對影響，相關數值結果將依序於圖 5.21 至圖 5.26 呈現；圖 5.21 到圖 5.23 中，我們將

固定量子點的底部直徑，並假設一個參數為 H ，這個參數為量子點高度 h 的整數倍數，利用改變這個參數以調整不同高度尺寸之量子點結構，討論非局部線性彈性力學理論在高度尺寸效應之條件下所呈現出的變化性，由圖 5.21 中我們可觀察到當量子點高度變高時 x 方向應變分量將變小；圖 5.22 則是呈現了，量子點高度變高時 z 方向應變分量將變大；在圖 5.23 中壓電位能 V_{PZ} 也是隨量子點高度變高而使數值加大。此外，於圖 5.24 到圖 5.26 中，我們改由固定量子點的高度，並假設一個參數為 B ，這個參數為底部直徑 b 的整數倍數，利用改變這個參數以調整不同底部直徑尺寸之量子點結構，討論非局部線性彈性力學理論在底部直徑尺寸效應之條件下所呈現出的差異性，由圖 5.24 中我們可觀察到當量子點底部直徑變大時 x 方向應變分量將變大；圖 5.25 則是呈現了，量子點底部直徑變大時 z 方向應變分量將變大；在圖 5.26 中壓電位能 V_{PZ} 也是隨量子點底部直徑變大而使數值加大。最後我們藉由求解電子與電洞之基態能階，以觀察在非局部線性彈性力學理論所估算之量子點結構的整體應變與壓電量，對於整體光電性質的影響，在圖 5.27 與圖 5.30 中我們能夠看到在不特徵長度常數 L 之假設條件下，電子與電洞之基態能階隨高度或底部直徑之變化趨勢；在圖 5.27 中，電子的基態能階，隨著量子點結構高度的變大，而使得其能量值急遽下降，在 $H=1.0$ 與 $H=3.0$ 之間的能量差高達 370 meV，不過在不同的 L 假設條件下，彼此的數值差距並不明顯。在圖 5.28 中，電子的基態能階，隨著量子點結構底部直徑的變大，而使得其能量值下降，下降的幅度不及改變高度來的劇烈，當在 $B=3.0$ 之假設條件下， $L=0.5$ 與 $L=1.0$ 之差距極小，顯示出了在某一尺寸極限下，非局部的效應將慢慢減弱，但在此範圍內則必須考慮此理論的存在性；在圖 5.29 中，電洞的基態能階，隨著量子點結構高度的變大，而使得其能量值上升，上升的幅度約 200 meV，且 $L=0$ 與 $L=0.5$ 之差距約為 27 meV，此外 $L=0$ 與 $L=1$ 的差距則提升至 70 meV 左右；在圖 5.30 中，電洞的基態能階，隨著量子點結構底部直徑的變大，而使得其能量值上升，上升的幅度約 140 meV，且 $L=0$ 與 $L=0.5$ 之差距約為 27 meV，此外， $L=0$ 與 $L=1$ 的差距則提升至 69 meV 左右。

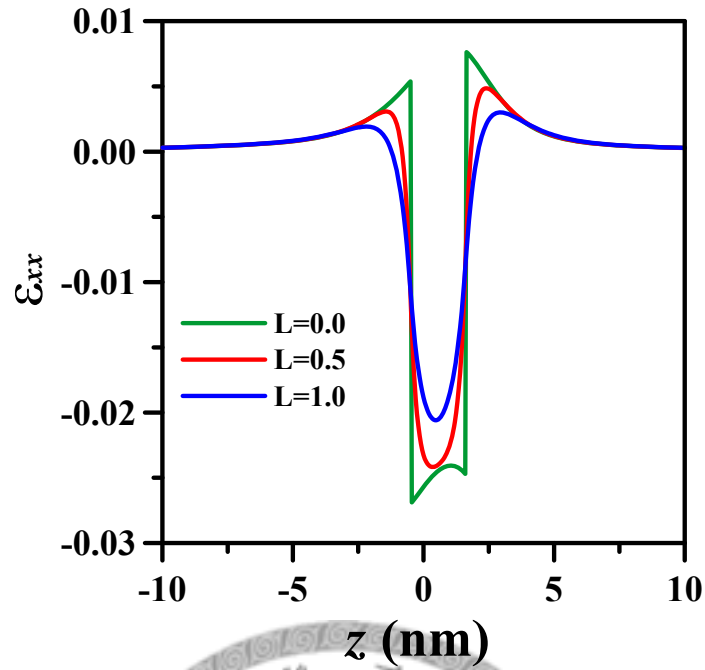


圖 5.18 不同 L 之截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 x 方向應變分量。 L 為晶格常數的倍數。

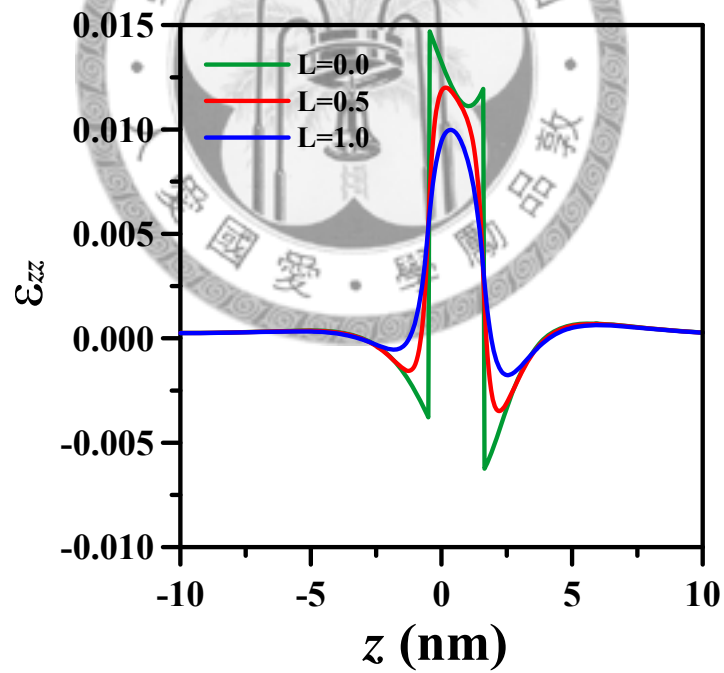


圖 5.19 不同 L 之截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 z 方向應變分量。 L 為晶格常數的倍數。

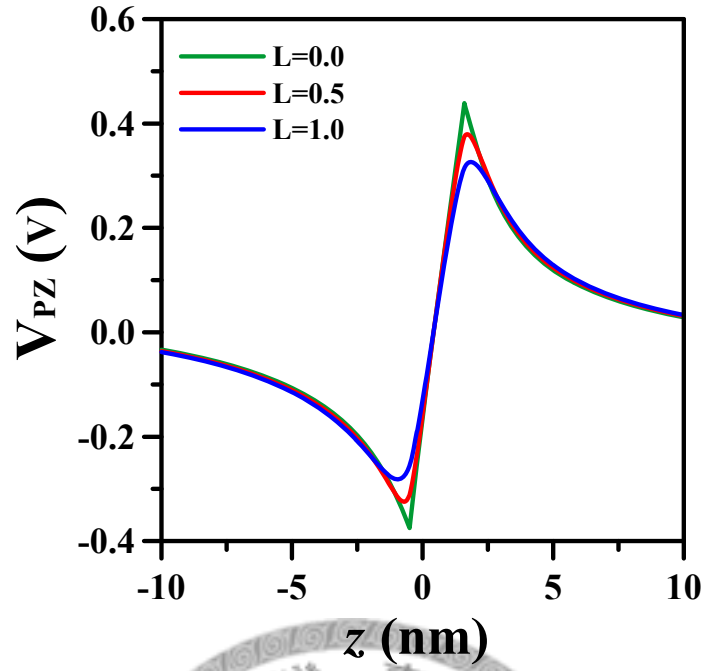


圖 5.20 不同 L 之截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之壓電場。 L 為晶格常數的倍數。

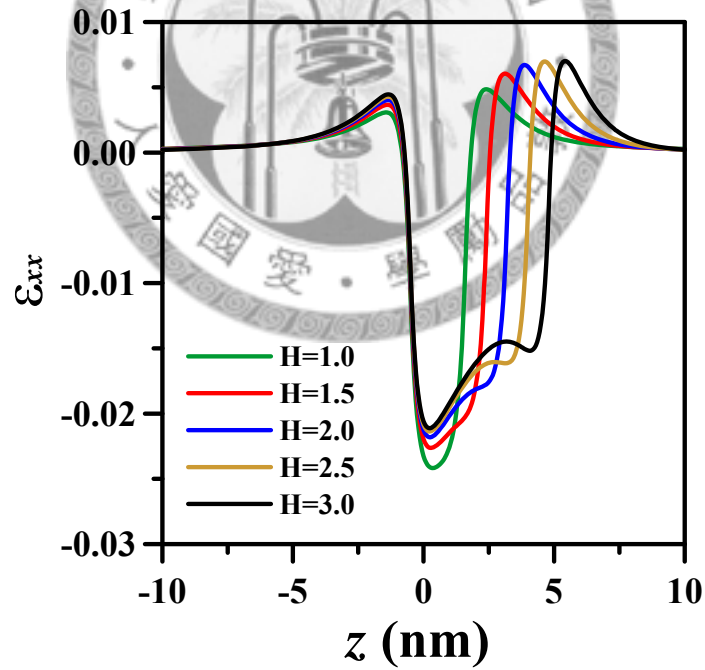


圖 5.21 不同高度截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 x 方向應變分量。 H 為量子點高度倍數。

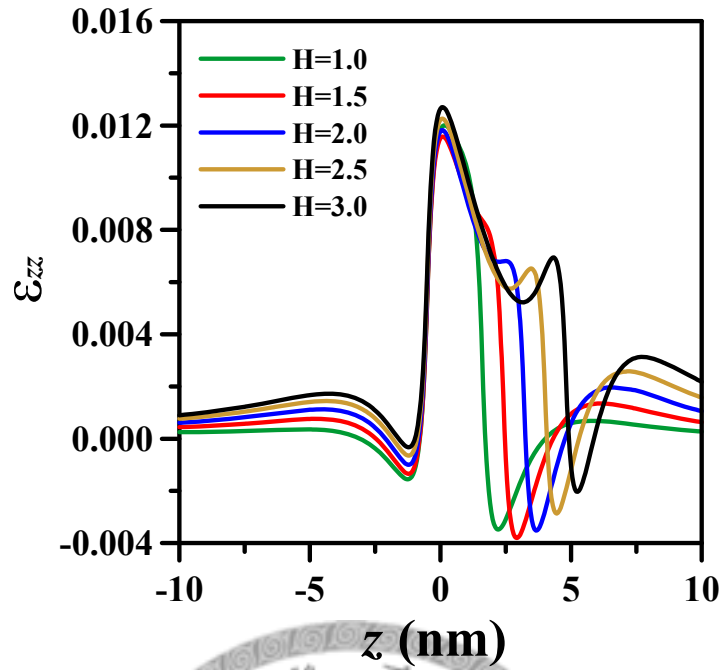


圖 5.22 不同高度截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 z 方向應變分量。H 為量子點高度倍數。

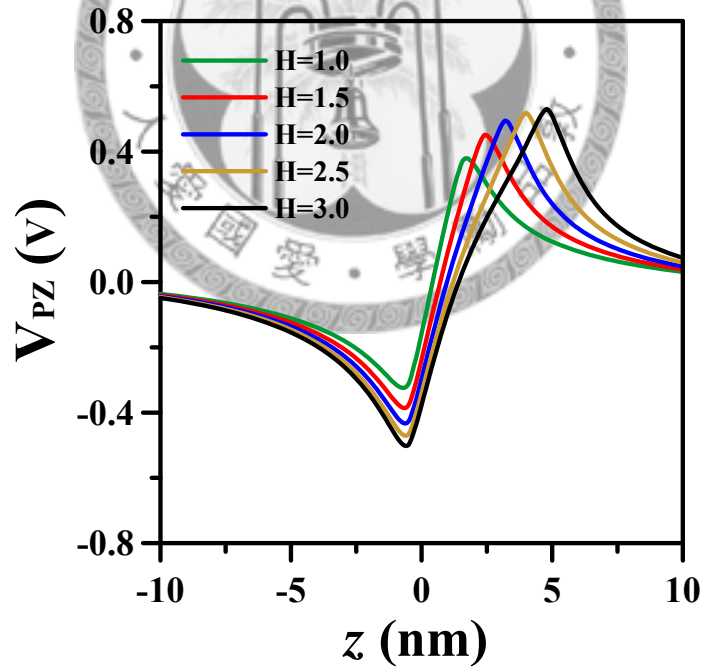


圖 5.23 不同高度截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之壓電場。H 為量子點高度倍數。

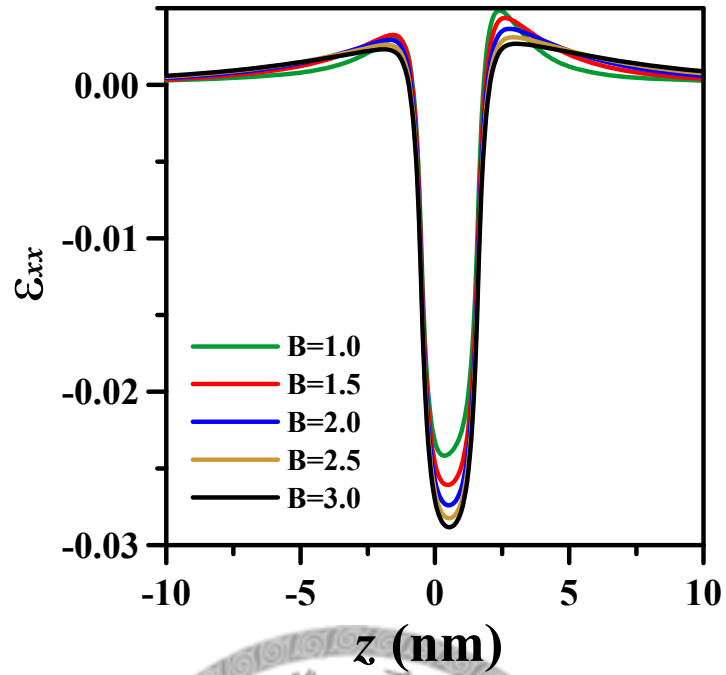


圖 5.24 不同底部直徑截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 x 方向應變分量。B 為量子點底部直徑倍數。

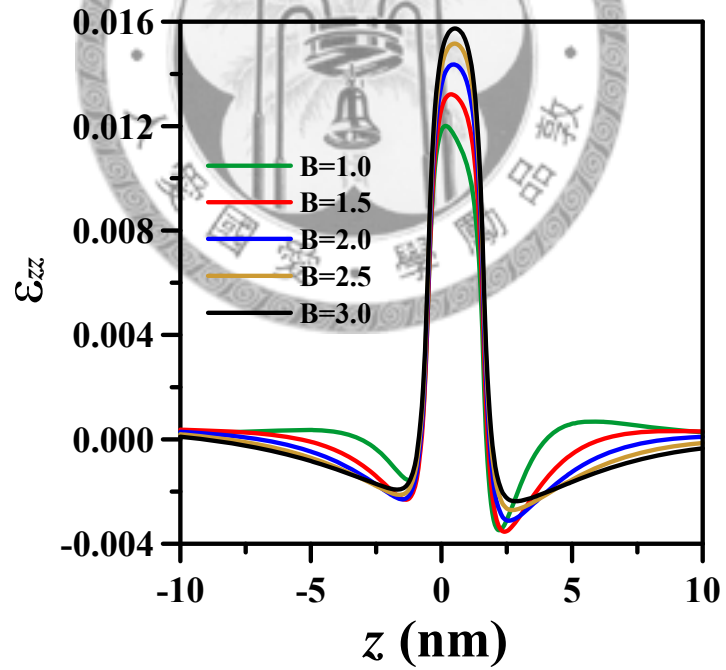


圖 5.25 不同底部直徑截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之 z 方向應變分量。B 為量子點底部直徑倍數。

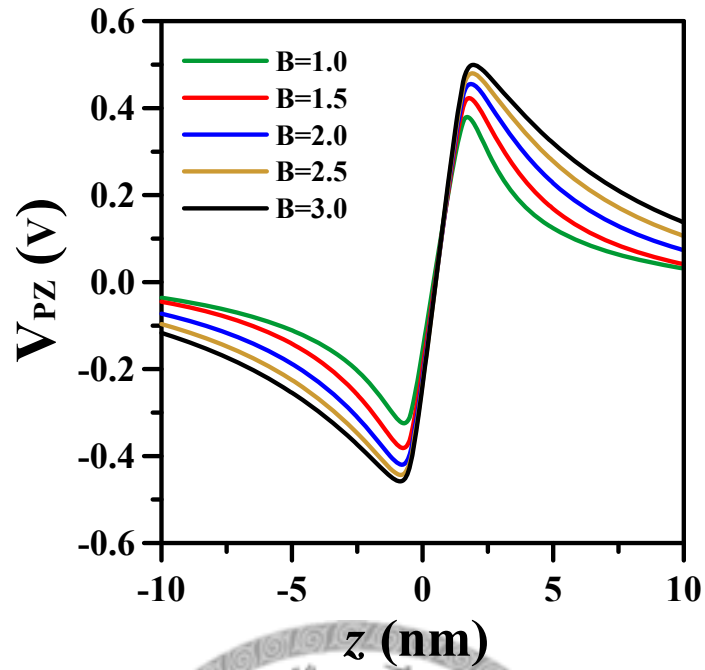


圖 5.26 不同底部直徑截頭式六角錐量子點結構底部沿著 z 軸向下 10 nm 以及往上 10 nm 區域範圍所引致之壓電場。B 為量子點底部直徑倍數。

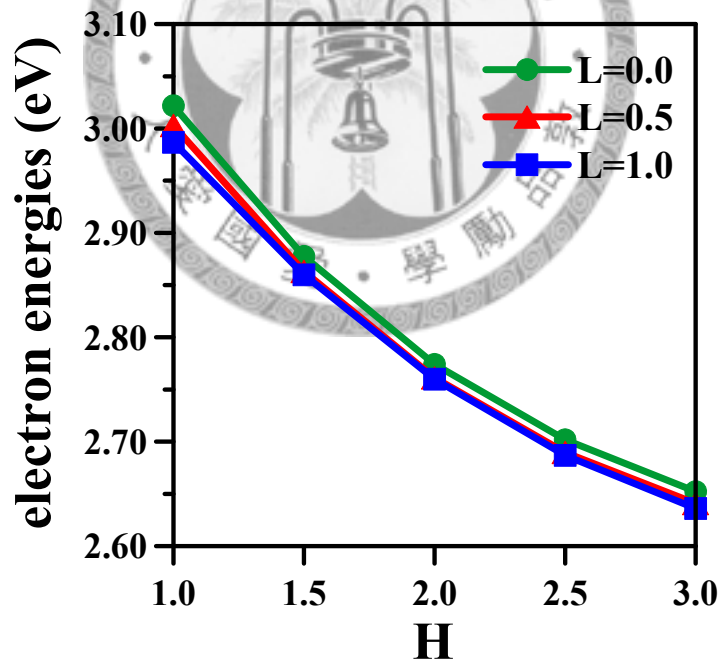


圖 5.27 不同 L 條件下之量子點結構電子特徵能量伴隨 H 改變之變化曲線。

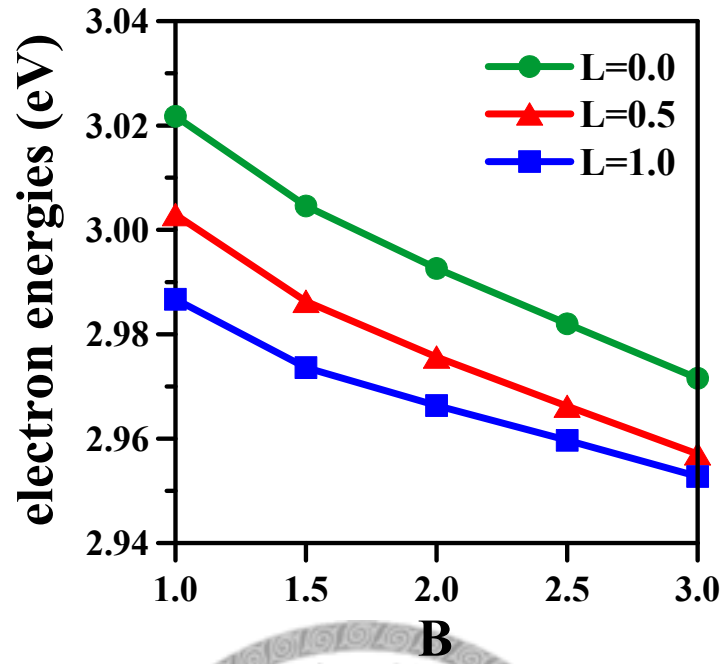


圖 5.28 不同 L 條件下之量子點結構電子特徵能量伴隨 B 改變之變化曲線。

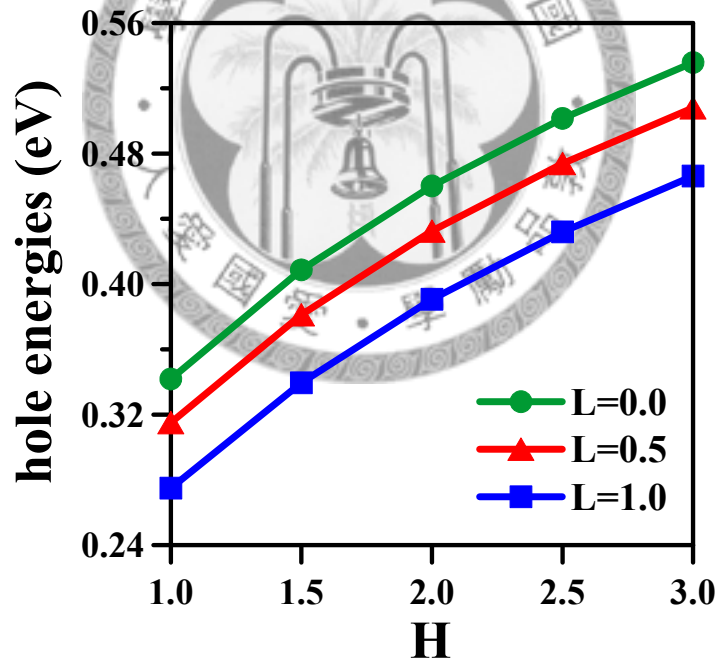
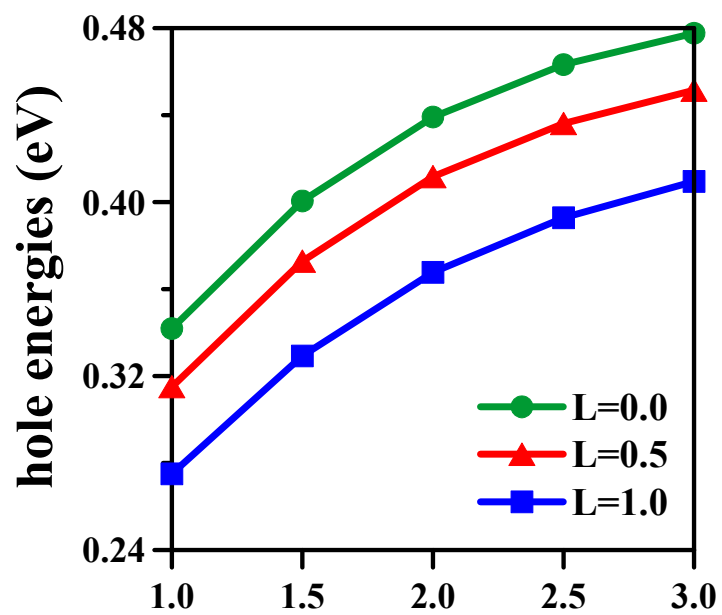
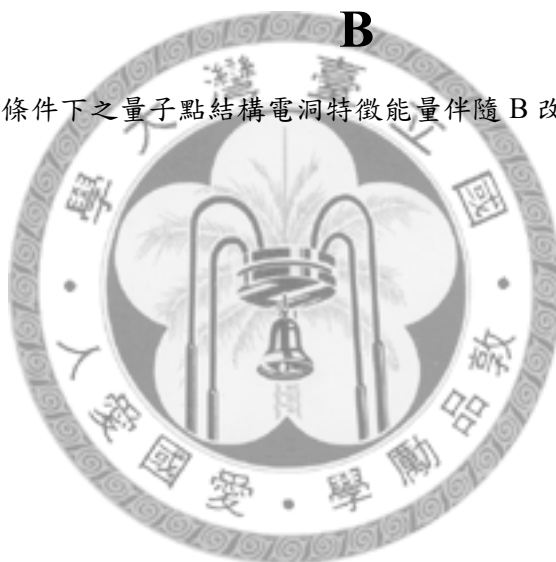


圖 5.29 不同 L 條件下之量子點結構電洞特徵能量伴隨 H 改變之變化曲線。



B

圖 5.30 不同 L 條件下之量子點結構電洞特徵能量伴隨 B 改變之變化曲線。



第六章 結論

結論 1

5-1 節成功推論出其電子之穿隧能量將隨著 α 值降低，而呈現線性的增加，相對而言，電洞之穿隧能量則隨著 α 值升高而增加。此外，於電子之穿隧能量變化中，橢球與均值濃度分佈具有類似的變化行為，而在電洞之穿隧能量變化中，則為均值與線性濃度分佈之變化行為較為類似。儘管 α 值變動，但線性與橢球濃度分佈之穿隧總能量彼此間維持著 130 meV 的差距，而線性與均值濃度分佈之穿隧總能量彼此間的差距則縮小為 97 meV，顯示橢球與均值的穿隧能量值較為相近。除此之外，濃度分佈對於庫倫交互作用的影響對整體穿隧能量並不明顯。在橢球分佈時所呈現之量子點穿隧能量為最低，而在線性分佈時，其特徵能量值達到最高，這樣說明了不同的濃度能量分佈對於量子點結構的能帶造成了不小的影響，在模擬上不得不考慮其產生的效應。

結論 2

5-2 節之模擬結果呈現了，剪應變壓電常數 e_{15} 之省略，主要是考慮受此壓電常數所影響之部分剪應變，其對量子點電子結構產生之變化不大，所作之相對假設。壓電勢能的分佈在考慮壓電常數 $e_{15} \neq 0$ 時，明顯提升，變大的壓電勢能將使總特徵能量大幅降低，對於結構中的發光效率都將產生影響，此外，隨著高度之變化， $e_{15} = 0$ 與 $e_{15} \neq 0$ 量子點結構特徵能量差距的變化量隨著高度變大而相對提高，顯示改變直徑大小將使壓電常數 (e_{15}) 對整體量子點電子結構變化之影響相對提高；隨著直徑變化其兩種條件下之能量差距約維持，顯示改變直徑大小並不會將壓電常數 (e_{15}) 對整體量子點電子結構變化之影響提高。由上述論點可知，於量子點電子結構之模擬運算過程中，此項常數有考慮之必要性。

結論 3

於 5-3 節之研究中，我們利用有限元素法以及 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論成功的模擬量子點伴隨量子井結構的機械與光電性質，並深入探究不同設計條件彼此的對應關係，以其獲得最佳的發光效率。由數據結果顯示出於加入量子井結構之後，的確成功的改善了傳統量子點結構之發光效率與光電性質，透過此新穎量子點伴隨量子井結構的設

計，不論是穿隧能量亦或是庫倫作用力均被大幅提升，相較於改變量子井與濕潤層間的距離(d)，量子井厚度(t)與濃度(β)的效應對於不同形狀量子點的 QDQW 結構之光學特性擁有較為顯著之影響性，相對而言，不論是量子井之厚度、濃度或是量子井與濕潤層間的距離，其所產生的擾動效應對於 QDQW 結構之庫倫作用力均無顯著的影響。根據本研究的運算結果與分析，擁有不同設計條件效應之量子井結構在影響傳統量子點結構的穿隧能量以及庫倫作用力等光電性質均扮演極為重要的角色。

結論 4

由 5-4 節之模擬結果我們可知考慮非局部線性彈性力學理論時量子點內部所受到的應變程度遠較傳統線性彈性力學理論為小，由於採用非局部線性彈性力學理論將明顯使應變降低，進而使得應變所引致之壓電場(piezoelectric potential)也大幅降低，受到應變與壓電場變化的影響，使得電子與電洞的基態能量也發生改變，相對而言也讓穿隧能量的數值發生變化。電子基態能階，隨量子點高度變大，而急遽下降，在 $H=1.0$ 與 $H=3.0$ 之間的能量差高達 370 meV，在不同的 L 假設條件下，彼此差距並不明顯，隨著量子點結構底部直徑的變大，而使電子基態能階下降，其下降的幅度不及改變高度來的劇烈，當在 $B=3.0$ 之假設條件下， $L=0.5$ 與 $L=1.0$ 之差距極小，顯示在某一尺寸極限下，非局部的的效應將慢慢減弱，但在此範圍內則必須考慮此理論的存在性；電洞的基態能階，隨量子點高度變大而上升，上升的幅度約 200 meV，且 $L=0$ 與 $L=0.5$ 之差距約為 27 meV，此外 $L=0$ 與 $L=1$ 的差距則提升至 70 meV 左右，此外，隨著量子點底部直徑的變大，也使電洞基態能階上升，上升的幅度約 140 meV，且 $L=0$ 與 $L=0.5$ 之差距約為 27 meV，此外， $L=0$ 與 $L=1$ 的差距則提升至 69 meV 左右。

參考文獻

- [1] Jackie Y. Ying, *Nanostructured materials*, Academic, San Diego (2001).
- [2] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties, and applications*, Institute of Physics, Bristol (1996).
- [3] V. A. Markel and Thomas F. George, *Optics of nanostructured materials*, John Wiley & Sons, New York (2001).
- [4] P. Harrison, *Quantum wells, wires, and dots: theoretical and computational*, John Wiley & Sons, New York (2000).
- [5] M. Grundmann, *Nano-optoelectronics: concepts, physics and devices*, Springer, Berlin (2002).
- [6] D. Bimberg, M. Grundmann and N. N. Ledentsov, *Quantum dot heterostructures*, John Wiley & Sons, West Sussex (1999).
- [7] T. Chakraborty, *Quantum dots: a survey of the properties of artificial atoms*, Elsevier, Amsterdam (1999).
- [8] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov and D. Bimberg, *Epitaxy of nanostructures*, Springer, Berlin (2004).
- [9] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots," *Science* **271**, 933 (1996).
- [10] M. Asada, Y. Miyamoto and Y. Suematsu, "Gain and the threshold of three-dimensional quantum-box lasers," *IEEE J. Quant. Elec.* **22**, 1915 (1986).
- [11] T. C. Lin, S. C. Lee and H. H. Cheng, "Silicon-germanium spherical quantum dot infrared photodetectors prepared by the combination of bottom-up and top-down technologies," *J. Vacu. Sci. Technol. B* **22**, 109 (2004).
- [12] S. F. Tang, S. Y. Lin and S. C. Lee, "InAs/GaAs quantum dot 91 infrared photodetector (QDIP) with double Al_{0.3}Ga_{0.7}As blocking barriers," *IEEE Trans. Elec. Devices* **49**, 1341 (2002).
- [13] O. G. Schmidt, N. Kirstaedter, N. N. Ledentsov, M. H. Mao, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, M. V. Maximov, P. S. Kop'ev and Z. I. Alferov, "Prevention of gain saturation by multi-layer quantum dot lasers," *Elec. Lett.* **32**, 1302 (1996).
- [14] N. Kirstaedter, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, S. S. Ruvimov, M. V. Maximov, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov, U. Richter, P. Werner,

- U. Gösele and J. Heydenreich, "Low threshold, large T₀ injection laser emission from InGaAs quantum dots," *Elec. Lett.* **30**, 1416 (1994).
- [15] 詹國禎, "砷化銦量子點的光電性質," *物理雙月刊* **25**, 383 (2003).
- [16] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse and S. K. Buratto, "Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature", *Nature* **406**, 968 (2000).
- [17] G. E. Pikus and G. L. Bir, "Effects of deformation on the hole energy spectrum of germanium and silicon", *Sov. Phys. Solid State* **1**, 1502 (1960).
- [18] G. E. Pikus and G. L. Bir, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*, John Wiley & Sons, New York (1974).
- [19] M. Winkelnkemper, A. Schliwa, and D. Bimberg, "Interrelation of structural and electronic properties in In_xGa_{1-x}N/GaN quantum dots using an eight-band k·p model", *Phys. Rev. B* **74**, 155322-1 (2006).
- [20] J. Bai, Q. Wang, T. Wang, A. G. Cullis, and P. J. Parbrook, "Optical and microstructural study of a single layer of InGaN quantum dots", *J. Appl. Phys.* **105**, 053505 (2009).
- [21] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore and A. E. Wetsel, "Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure," *Phys. Rev. Lett.* **60**, 535 (1988).
- [22] A. Mews, A. Kadavanich, U. Banic and A. P. Alivisatos, "Structural and spectroscopic investigations of CdS/HgS/CdS quantum-dot quantum wells," *Phys. Rev. B* **53**, R13242 (1996).
- [23] V. A. Shchukin and D. Bimberg, "Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces," *Rev. Mod. Phys.* **71**, No. 4, 1125 (1999).
- [24] A. Cho, *Molecular beam epitaxy*, American Institute of Physics, New York (1994).
- [25] W. Seifert, N. Carisson, M. Miller, M. E. Pistol, L. Samuelson and L. R. Wallenberg, "In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode," *Prog. Crystal Growth and Charact.* **33**, 423 (1996).
- [26] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, "Dislocation free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si (100)," *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [27] S. Nakamura, "The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes," *Science* **281**, 956 (1998).

- [28] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers," *Nature (London)* **441**, no. 18, 325 (2006).
- [29] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [30] S. L. Chuang, *Physics of optoelectronic devices*, John Wiley & Sons, New York (1995).
- [31] 廖柏亭，自聚式量子點應變效應之研究，國立臺灣大學應用力學研究所碩士論文(2004)。
- [32] M. K. Kuo, T. R. Lin, K. B. Hong, B. T. Liao, H. T. Lee and C. H. Yu, "Two-step strain analysis of self-assembled InAs/GaAs quantum dots," *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 626 (2006).
- [33] T. Benabbas, P. Francois, Y. Androussi and A. Lefebvre, "Stress relaxation in highly strained InAs/GaAs structures as studied by finite element analysis and transmission electron microscopy," *J. Appl. Phys.* **80**, 2763 (1996).
- [34] T. Benabbas, Y. Androussi and A. Lefebvre, "A finite element study of strain fields in vertically aligned InAs islands in GaAs," *J. Appl. Phys.* **86**, 1945 (1999).
- [35] G. Muralidharan, "Strains in InAs quantum dots embedded in GaAs: A finite element study," *Japan. J. Appl. Phys.* **39**, L658 (2000).
- [36] G. R. Liu and S. S. Quek Jerry, "A finite element study of the stress and strain fields of InAs quantum dots embedded in GaAs," *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 630 (2002).
- [37] T. R. Lin, M. K. Kuo and B. T. Liao, "Strain effects on pyramidal InAs/GaAs quantum dots," *WSEAS Trans. on Electronics* **1**, 284 (2004).
- [38] T. R. Lin, M. K. Kuo, B. T. Liao and K. P. Hung, "Mechanical and optical properties of InAs/GaAs self-assembled quantum dots," *Bull. Coll. Eng. NTU* **91**, 3 (2004).
- [39] T. R. Lin and M. K. Kuo, "Mechanical and optical properties in single and multiple layers of self-assembled InAs/GaAs quantum-dot nanostructures," *物理雙月刊* **27**, 60 (2005).
- [40] M. K. Kuo, T. R. Lin, B. T. Liao and C. H. Yu, "Strain effects on optical properties of pyramidal InAs/GaAs quantum dots," *Physica E* **26**, 199 (2005).
- [41] K. B. Hong, T. R. Lin and M. K. Kuo, "Shape effects on optical properties of InAs/GaAs quantum dots," *物理雙月刊* **28**, 136 (2006).

- [42] D. A. Faux, J. R. Downes and E. P. O'Reilly, "A simple method for calculating strain distributions in quantum wire structures," *J. Appl. Phys.* **80**, 2515 (1996).
- [43] J. R. Downes, D.A. Faux and E. P. O'Reilly, "A simple method for calculating strain distributions in quantum dot structures," *J. Appl. Phys.* **81**, 6700 (1997).
- [44] G. S. Pearson and D. A. Faux, "Analytical solutions for strain in pyramidal quantum dots," *J. Appl. Phys.* **88**, 730 (2000).
- [45] A. E. Romanov, G. E. Beltz, W. T. Fischer, P. M. Petroff and J. S. Speck, "Elastic fields of quantum dots in subsurface layers," *J. Appl. Phys.* **89**, 4523 (2001).
- [46] C. Pryor, J. Kim, L. W. Wang, A. J. Williamson and A. Zunger, "Comparison of two methods for describing the strain profiles in quantum dots," *J. Appl. Phys.* **83**, 2548 (1998).
- [47] M. E. Bachlechner, A. Omeltchenko, A. Nakano, R. K. Kalia, P. Vashishta, I. Ebbsjö, A. Madhukar and P. Messina, "Multimillion-atom molecular dynamics simulation of atomic level stresses in Si (111)/Si₃N₄ (0001) nanopixels," *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1969 (1998).
- [48] Y. Kikuchi, H. Sugii and K. Shintani, "Strain profiles in pyramidal quantum dots by means of atomistic simulation," *J. Appl. Phys.* **89**, 1191 (2001).
- [49] S. Kret, T. Benabbas, C. Delamarre, Y. Androussi, A. Dubon, J. Y. Laval and A. Lefebvre, "High resolution electron microscope analysis of lattice distortions and In segregation in highly strained In_{0.35}Ga_{0.65}As coherent islands grown on GaAs (001)," *J. Appl. Phys.* **86**, 1988 (1999).
- [50] S. Kret, C. Delamarre, J. Y. Laval and A. Dubon, "Atomic-scale mapping of local lattice distortions in highly strained coherent islands of In_xGa_{1-x}As/GaAs by high resolution electron microscopy and image processing," *Philos. Mag. Lett.* **77**, 249 (1998).
- [51] S. Kret, P. Ruterana, A. Rosenauer and D. Gerthsen, "Extracting quantitative information from high resolution electron microscopy," *Phys. Stat. Sol. (b)* **227**, 247 (2001).
- [52] J. D. Eshelby, "The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems," *Proc. R. Soc. London Ser. A* **241**, 376 (1957).
- [53] J. D. Eshelby, "The elastic field outside an ellipsoidal inclusion," *Proc. R. Soc. London Ser. A* **252**, 561 (1959).

- [54] N. Skoulidis and H.M. Polatoglou, "Effect of the substrate and alignment on the strain distribution in periodic QD structures," *Journal of Alloys and Compounds* **483**, 306 (2009).
- [55] C. Kohler, "Atomistic simulations of strain distributions in quantum dot nanostructures," *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 133 (2003).
- [56] U. M. E. Christmas, A. D. Andreev, and D. A. Faux, "Calculation of electric field and optical transitions in InGaN/GaN quantum wells," *J. Appl. Phys.* **98**, 073522 (2005).
- [57] H. T. Johnson, L. B. Freund, C. D. Akyüz and A. Zaslavsky, "Finite element analysis of strain effects on electronic and transport properties in quantum dots and wires," *J. Appl. Phys.* **84**, 3714 (1998).
- [58] H. T. Johnson, V. Nguyen and A. F. Bower, "Simulated self-assembly and optoelectronic properties of InAs/GaAs quantum dot arrays," *J. Appl. Phys.* **92**, 4653 (2002).
- [59] L. B. Freund and H. T. Johnson, "Influence of strain on functional characteristics of nanoelectronic devices," *J. Mech. Phys. Solids* **49**, 1925 (2001).
- [60] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors*, Cambridge, New York (1998).
- [61] J. Singh, *Quantum mechanics - fundamentals and applications to technology*, John Wiley & Sons, New York (1997).
- [62] S. Lee, L. Jönsson, J. W. Wilkins, G. W. Bryant and G. Klimeck, "Electron-hole corrections in semiconductor quantum dots with tight-binding wave functions," *Phys. Rev. B.* **63**, 195318 (2001).
- [63] L. W. Wang, J. Kim and A. Zunger, "Electronic structures of (1 1 0)-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B.* **59**, 5678 (1999).
- [64] M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur, *Handbook series on semiconductor parameters*, World Scientific, Singapore (1996).
- [65] M. Grundmann, O. Stier and D. Bimberg, "InAs/GaAs pyramidal quantum dots: strain distribution, optical phonons, and electronic structure," *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- [66] W. Y. Tsai, K. B. Hong, and M. K. Kuo, "Effects of composition distribution on electronic structures of self-assembled InGaN/GaN quantum dots," *Phys. Stat.*

- Sol. (b) **247**, No. 7, 1764 (2010).
- [67] K. Barnham and D. Vvedensky, *Low-dimensional semiconductor structures: fundamentals and applications*, Cambridge, New York (2001).
- [68] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*, Addison Wesley, New York (1994).
- [69] S. P. Łepkowski, J. A. Majewski, and G. Jurczak, “Nonlinear elasticity in III-N compounds: *Ab initio* calculations,” *Phys. Rev. B* **72**, 245201 (2005).
- [70] Patrick Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, “Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN,” *Phys. Rev. B* **77**, 075202 (2008).
- [71] O. Madelung, *Semiconductors: Group IV Elements and III–V Compounds*, Springer, Berlin (1991).
- [72] B. Gil, M. Moret, O. Briot, S. Ruffenach, Ch. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, and M. Succi, “InN excitonic deformation potentials determined experimentally,” *J. Cryst. Growth* **311**, 2798 (2009).
- [73] K. B. Hong, W. Y. Tsai, and M. K. Kuo, “Influence of the piezoelectric constant on the electronic structure of wurtzite InGaN quantum dots,” *Phys. Status Solidi C* **7**, No. 7–8, 2214 (2010).
- [74] K. B. Hong and M. K. Kuo, “Fully coupled and semi-coupled piezoelectric models on the optical properties of InGaN quantum dots,” *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 065005 (2010).
- [75] D. Gershoni, C. H. Henry, and G. A. Baraff, “Calculating the optical properties of multidimensional heterostructures: application to the modeling of quaternary quantum well lasers,” *IEEE J. Quantum Electron* **29**, 2433 (1993).
- [76] C. G. Van de Walle, “Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory,” *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989).
- [77] N. Peyghambarian, S. W. Koch and A. Mysyrowicz, *Introduction to semiconductor optics*, Prentice Hall, New Jersey (1993).
- [78] L. A. Coldern and S. W. Corzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, John Wiley & Sons, New York (1995).
- [79] H. H. Yao, G. S. Huang, T. C. Lu, C. Y. Chen, W. D. Liang, H. C. Kuo, and S. C. Wang, “Effects of growth interruption time on InGaN/GaN quantum dots grown by metal organic chemical vapor deposition,” *Proc. of SPIE* **6121**, 612102 (2006).

- [80] T. D. Moustakas, T. Xu, C. Thomidis, A. Y. Nikiforov, L. Zhou, and D. J. Smith, "Growth of III-nitride quantum dots and their applications to blue-green LEDs," *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, No. 11, 2560 (2008).
- [81] K. Kim, "Atomic ordering effect of quantum dots embedded in InGaN/GaN multiquantum well structures," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012116 (2007).
- [82] H. J. Kim, S. Y. Kwon, H. J. Kim, H. Na, Y. Shin, K. H. Lee, H. S. Kwak, Y. H. Cho, J. W. Yoon, H. Cheong, and E. Yoon, "Growth behavior and optical properties of In-rich InGaN quantum dots by metal-organic chemical vapor deposition," *phys. stat. sol. (c)* **4**, No. 1, 112 (2007).
- [83] M. Grundmann, *Nano-optoelectronics: concepts, physics and devices*, Springer, Berlin (2002).
- [84] M. Zhang, J. Moore, Z. Mi, and P. Bhattacharya, "Polarization effects in self-organized InGaN/GaN quantum dots grown by RF-plasma assisted molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth* **311**, 2069 (2009).
- [85] T. D. Moustakas, T. Xu, C. Thomidis, A. Y. Nikiforov, L. Zhou, and D. J. Smith, "Growth of III-Nitride quantum dots and their applications to blue-green LEDs," *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, No. 11, 2560 (2008).
- [86] S. De Rinaldis, "Intrinsic electric field effects on few-particle interactions in coupled GaN quantum dots," *Phys. Rev. B* **69**, 235316 (2004).
- [87] S. Schulz, "Tight-binding model for semiconductor quantum dots with a wurtzite crystal structure: From one-particle properties to Coulomb correlations and optical spectra," *Phys. Rev. B* **73**, 245327 (2006).
- [88] D. P. Williams, "Derivation of built-in polarization potentials in nitride-based semiconductor quantum dots," *Phys. Rev. B* **72**, 235318 (2005).
- [89] M. Syperak, R. Kudrawiec, M. Baranowski, G. Sek, J. Misiewicz, D. Bisping, B. Marquardt, A. Forchel, and M. Fischer, "Time resolved photoluminescence of In(N)As quantum dots embedded in GaIn(N)As/GaAs quantum well," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 041911 (2010).
- [90] R. Chen, H. Y. Liu, and H. D. Sun, "Interband optical transitions of an InAs/InGaAs dots-in-a-well structure," *Solid State Communications* **150**, 707 (2010).
- [91] V. M. Ustinov, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N. A. Bert, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, "InAs/InGaAs

- quantum dot structures on GaAs substrates emitting at 1.3 μm ,” Appl. Phys. Lett. **74**, No. 19, 2815 (1999).
- [92] H. Y. Liu, M. Hopkinson, C. N. Harrison, M. J. Steer, R. Frith, I. R. Sellers, D. J. Mowbray, and M. S. Skolnick, “Optimizing the growth of 1.3 μm InAs/InGaAs dots-in-a-well structure,” J. Appl. Phys. **93**, No. 5, 2931 (2003).
- [93] H. She and B. Wang, “Finite element analysis of conical, dome and truncated InAs quantum dots with consideration of surface effects,” Semicond. Sci. Technol. **24**, 025002 (2009).
- [94] A. C. Eringen, *Nonlocal continuum field theories*, Springer-Verlag, New York (2002).
- [95] A. C. Eringen, “Theory of nonlocal piezoelectricity,” J. Math. Phys. **25**(3), 717 (1984).
- [96] H. Askes, I. Morata, and E. C. Aifantis, “Finite element analysis with staggered gradient elasticity,” Computers and Structures **86**, 1266 (2008).

