

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

博士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

烏采結構氮化銦鎵量子點光學性質之研究

Optical Properties of Wurtzite InGaN/GaN Quantum Dots

洪國彬

Kuo-Bin Hong

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

誌謝

本論文得以完成，首先要感謝恩師 郭茂坤教授的教誨與啟發。追隨恩師期間，於吾師深厚的學問與嚴謹的治學，深深感受到學問的樂趣與責任所在。吾師給予我極大的空間；問學之餘，常可領悟到學術殿堂之壯麗富美，與夫己身之所窮與可用。更重要的是學習到吾師的處事精神，對於我未來在社會上的應對進退，更有莫大的助益。對於老師的教誨，這份情誼，永銘於心。

論文之定稿，承蒙成功大學機械系 陳鐵城教授、成功大學工程科學系 陳榮盛教授與本校電子所 鄭鴻祥教授以及高雄應用科技大學 電子所 洪冠明教授於百忙之中，撥冗指導，剴切指正缺失，並給予許多寶貴的意見，使本文能順利完成，謹致以誠摯的感謝。

在求學過程中，感謝資榕在我低潮時，適時給予鼓勵；歷年來各屆碩士班學弟：陳卓昌、林德焜、孫聖傑、陳建宏、蔡育庭、陳啟三、杜偉明、李承諭、劉傳立、蔡緯毅、林延儒、蔡孝彥及江崇煜等學弟們，多年來有你們的陪伴，研究室不時充滿歡笑聲，讓我總是能保持愉快的心情去面對無聊的數值程序。特別感謝，本所張國恩學弟，在我遇到困難時，願花時間與我討論並給予建議，在此由衷的感激，對於所有指導過與協助過我的同學、朋友，亦一併致以深深的謝意。

最後，感謝我的家人毫無保留的付出，尤其是我的父親與母親，由於他們的鼓勵與支持，使我能繼續向前，面對不斷的挑戰。誠摯地將本文獻給我的父母親，希望我的努力能讓他們感到些許的欣慰與榮耀。

摘要

本文旨在研究烏采結構氮化銦鎵/氮化鎵量子點結構的光學性質。文中以線性壓電力學理論與四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓，配合有限元素法軟體—COMSOL Multiphysics 分析自組式氮化銦鎵量子點的大小、形狀、銦濃度及濕潤層厚度等對機電場之影響，進而探討氮化銦鎵量子點結構的光學性質。

本文內容包含全耦合壓電力學模型與半耦合壓電力學模型之比較、正負剪力壓電常數的比較、濕潤層對量子點光學性質的影響及改變氮化鎵基板的晶體角度，探討量子點成長於不同晶體角度之基板時其光學性質的變化，同時針對量子點的底部寬度、頂部寬度、高度、濕潤層厚度及銦濃度等因素加以分析，以了解這些參數在任意晶體角度下的影響程度。

數值結果清楚顯示，分析三族氮化物半導體量子點結構的機電場與光學性質時，使用全耦合壓電模型較為適合，而剪力壓電常數的正負號在計算量子點結構的光學性質時，扮演一個重要的角色。同時，若要準確分析量子點結構的壓電位能與光學性質，濕潤層的厚度與銦濃度必須加以考慮。最後，不論量子點的尺寸、形狀、銦濃度及濕潤層厚度，當量子點成長於晶體角度為 70 度至 75 度之間的氮化鎵基板時，將會有最大的波函數重疊量，且躍遷能量得以大幅提升。故，本文所分析的結果，可作為量子點光學元件設計時的參考依據，以提升元件的效能。

關鍵字：氮化銦鎵、量子點、壓電力學、四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓、有限元素法

Abstract

The aim of this article is to investigate the optical properties of wurtzite InGaN quantum dots (QDs) grown on GaN substrates with arbitrary crystal orientation. The fully-coupled piezoelectric model and four-band $k \cdot p$ Hamiltonian are developed to analyze the effects of size, shape, composition, and wetting layer (WL) on the electromechanical fields and optical properties. Moreover, the electromechanical equations and $k \cdot p$ Hamiltonian for arbitrary crystal orientation can be derived from the coordinate transformation.

Numerical results revealed that the fully coupled piezoelectric model for calculating the electromechanical fields and optical properties of InGaN QDs may be more appropriate. And then the sign of shear piezoelectric constant seems to play an important role in the piezoelectric potential and optical properties. In addition, it is important that the thickness and indium composition of the WL should be considered in the numerical analysis. On the other hand, we found that the transition energy and electron-hole overlap will be effectively raised when the QDs grown on semipolar or nonpolar substrates and the greatest increase in wave function overlap occurs at $\theta=70^\circ-75^\circ$, regardless of the size, shape, composition of QDs, and the thickness of WL. We concluded that QDs grown on semipolar substrate should effectively improve the performance of optical devices, especially for crystal angle is between the 70° and 75° .

Keywords : InGaN, quantum dots, piezoelectricity, four-band $k \cdot p$ Hamiltonian, finite element method

目錄

目錄	iii
表目錄	v
圖目錄	vi
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	2
1.3 文獻回顧	4
1.4 研究內容	9
第二章 量子點之機電場理論分析	11
2.1 初始應變之定義	11
2.2 壓電力學理論	14
2.3 任意晶體角度下之壓電力學模型	19
第三章 量子點之光學性質理論分析	25
3.1 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論	26
3.2 多能帶 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 漢彌爾頓	31
3.3 任意晶體角度下之 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 漢彌爾頓	37
3.4 量子點之光學性質	40
第四章 壓電力學模型與剪力壓電常數	43
4.1 完全耦合與半耦合壓電模型之比較	43
4.2 剪力壓電常數之比較	62
4.3 濕潤層對量子點光學性質的影響	70
第五章 晶體角度效應	76
5.1 量子點底部寬度對光學性質的影響	79
5.2 量子點高度對光學性質的影響	84

5.3 濕潤層厚度對光學性質的影響	89
5.4 銅濃度對光學性質的影響	94
第六章 結論	100
參考文獻	105



表目錄

表 4.1 機電性質材料常數表	45
表 4.2 電子與電洞等效質量表	45
表 4.3 能帶結構參數表	46
表 4.4 FC 與 SC(SC2)壓電模型之壓電位能降的差值隨量子點底部寬度變化表....	54
表 4.5 FC 與 SC(SC2)壓電模型之壓電位能降的差值隨量子點高度變化表.....	54
表 4.6 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電子特能量差隨量子點底部寬度變化表.....	58
表 4.7 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電子特能量差隨量子點高度變化表.....	59
表 4.8 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電洞特能量差隨量子點底部寬度變化表.....	59
表 4.9 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電洞特能量差隨量子點高度變化表.....	60



圖目錄

圖 1.1 晶格常數與能隙關係圖。	1
圖 1.2 電磁波光譜圖。	2
圖 1.3 各維度結構之狀態密度圖。	3
圖 2.1 量子點結構成長流程示意圖。	12
圖 2.2 原子力顯微鏡影像圖。	12
圖 2.3 模擬異質磊晶成長示意圖。	13
圖 2.4 三族氮化物之烏采結構示意圖。	14
圖 2.5 自發性極化與壓電極化示意圖。	15
圖 2.6 座標旋轉示意圖。	19
圖 3.1 能帶結構示意圖。	34
圖 3.2 各種常見晶格平面示意圖。	37
圖 3.3 光激發螢光之電子躍遷示意圖。	40
圖 3.4 電子躍遷示意圖，(a)未含庫倫作用力與(b)含庫倫作用力。	41
圖 4.1 量子點之幾何形狀圖。	44
圖 4.2 透鏡形量子點之(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 沿 z 軸變化圖，底部寬度與高度為 20×3 。	46
圖 4.3 透鏡形量子點之(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 沿 z 軸變化圖，底部寬度與高度為 30×4 。	47
圖 4.4 不同形狀之 FC 與 SC 壓電模型的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量百分比沿 z 軸變化圖， 底部寬度與高度為 20×3 。	48
圖 4.5 不同形狀之 FC 與 SC 壓電模型的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量百分比沿 z 軸變化圖， 底部寬度與高度為 30×4 。	48
圖 4.6 不同銦濃度之透鏡形量子點的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量沿 z 軸變化圖。	49
圖 4.7 不同銦濃度之截頭式圓錐形的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量沿 z 軸變化圖。	50
圖 4.8 不同銦濃度之截頭式金字塔的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量沿 z 軸變化圖。	50
圖 4.9 透鏡形量子點之壓電位能降隨底部寬度與高度變化圖。	52

圖 4.10 截頭式圓錐形量子點之壓電位能降隨底部寬度與高度變化圖。.....	53
圖 4.11 截頭式金字塔形量子點之壓電位能降隨底部寬度與高度變化圖。.....	53
圖 4.12 壓電位能降的差值隨(a)透鏡形、(b)截頭式圓錐形及(c)截頭式金字塔形量子點之鈾濃度變化圖。.....	55
圖 4.13 透鏡形量子點之電子與電洞特徵能量隨高度變化圖。.....	56
圖 4.14 透鏡形量子點之電子與電洞特徵能量隨底部寬度變化圖。.....	57
圖 4.15 激子束縛能隨量子點底部寬度與高度變化圖。.....	58
圖 4.16 FC 與 SC 壓電模型之躍遷能量差隨底部寬度與高度變化圖。.....	61
圖 4.17 FC 與 SC2 壓電模型之躍遷能量差隨底部寬度與高度變化圖。.....	61
圖 4.18 透鏡形量子點幾何形狀圖，(a)為上視圖及(b)為側視圖。.....	62
圖 4.19 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於(a)極化及(b)非極化 GaN 基板之壓電位能沿 c 軸變化圖。.....	63
圖 4.20 不同高度之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於(a)極化及(b)非極化 GaN 基板之壓電位能差沿 c 軸變化圖。.....	64
圖 4.21 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之壓電位能平面圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。.....	64
圖 4.22 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子與電洞機率密度函數分佈圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。.....	65
圖 4.23 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子電洞波函數重疊量，實線與虛線分別為負 e_{15} 與正 e_{15} 。.....	66
圖 4.24 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子特徵能量隨高度變化圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。.....	67
圖 4.25 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電洞特徵能量隨高度變化圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。.....	67
圖 4.26 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之激子束縛能隨高度變化圖，(a)	

為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。	68
圖 4.27 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之躍遷能量隨高度變化，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。	69
圖 4.28 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子電洞波函數重疊量隨銦濃度變化圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。	70
圖 4.29 各種形狀量子點含濕潤層之幾何形狀圖。	71
圖 4.30 透鏡形量子點含不同(a)厚度與(b)銦濃度之濕潤層的壓電位能沿 z 軸變化圖。	72
圖 4.31 透鏡形 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點之能帶結構沿 z 軸變化圖，(a)為導電帶與(b)為價電帶。其中，A band、B band 及 C band 為烏采結構中的三個價電帶。	73
圖 4.32 量子點含不同濕潤層厚度之能帶結構沿 z 軸變化圖。	73
圖 4.33 各種形狀之量子點的電子與電洞特徵能量隨濕潤層之(a)、(b)厚度與(c)、(d)銦濃度變化圖。	74
圖 4.34 各種形狀之量子點的激子束縛能與躍遷能量隨濕潤層之(a)、(b)厚度與(c)、(d)銦濃度變化圖。	75
圖 5.1 透鏡形量子點幾何形狀圖，(a)為上視圖及(b)為側視圖。	76
圖 5.2 含自發性極化之壓電位能隨晶體角度變化圖，圖中白色箭頭為最大正電位指向最大負電位。	77
圖 5.3 未含自發性極化之壓電位能隨晶體角度變化圖，圖中白色箭頭為最大負電位指向最大正電位。	78
圖 5.4 不同底部寬度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，(a)為導電帶最低點(b)-(d)分別為三個價電帶最高點。	80
圖 5.5 不同底部寬度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。	82
圖 5.6 不同底部寬度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。	83

圖 5.7 不同底部寬度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。	84
圖 5.8 不同高度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，(a)為導電帶最低點及 (b)-(d)分別為三個價電帶最高點。	85
圖 5.9 不同高度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。	87
圖 5.10 不同高度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。 .	88
圖 5.11 不同高度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。	89
圖 5.12 不同濕潤層厚度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，(a)為導電帶最低 點及(b)-(d)分別為三個價電帶最高點。	90
圖 5.13 不同濕潤層厚度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化 圖。	91
圖 5.14 不同濕潤層厚度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化 圖。	92
圖 5.15 不同濕潤層厚度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。	93
圖 5.16 不同銦濃度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。 .	95
圖 5.17 不同銦濃度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。	96
圖 5.18 不同銦濃度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。	96
圖 5.19 截頭式六角金字塔形量子點幾何形狀圖，(a)為上視圖及(b)為側視圖。 .	97
圖 5.20 不同頂部寬度之量子點的(a)壓電位能降與(b)躍遷能量隨晶體角度變化 圖。	98
圖 5.21 不同頂部寬度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。 ..	99

第一章 緒論

1.1 前言

近十幾年來，半導體工業一直是台灣最重要的產業之一，也與民生必需品以及國防科技息息相關。隨著產業的發展及科技的進步，尋求更快、更低耗能及更微小的元件，一直是追求的共同目標。在新世代的元件中，以自組式量子點 (self-assembled quantum dot, SAQD) 為基本架構的元件，正蓬勃開發中。以往三五族半導體如砷化銻(InAs)量子點(quantum dots, QDs)結構主要以發展紅光及紅外線之光學元件為主，由於窄能隙(narrow band gap)的限制使其光電應用只能局限在 1.3 微米。為因應發展藍光或綠光甚至白光元件的新趨勢，勢必得考慮其它直接能隙材料，且能隙對應之波長需包含 450 至 550 奈米，此種材料才有機會成為發展藍綠光元件之材料。此時，寬能隙(wide band gap)且屬於直接能隙的半導體材料便脫穎而出，而其中的三族氮化物半導體(III-nitride semiconductor)，成為近年來在學術界與工業界熱烈討論的材料。

三族氮化物半導體具有極廣的能隙分佈，由氮化銻(InN)的0.65 eV、氮化鎵(GaN)的3.4 eV至氮化鋁(AlN)的6.2 eV，如圖1.1所示[1]。

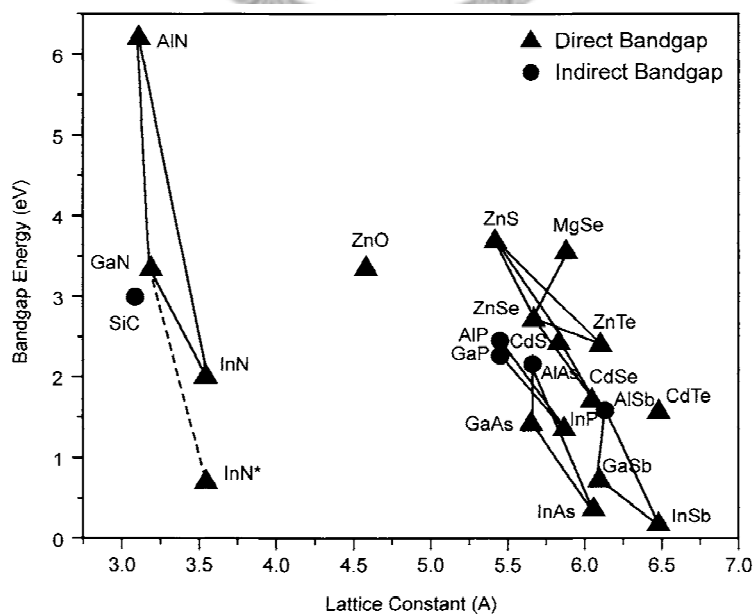


圖 1.1 晶格常數與能隙關係圖。

另外，低維度半導體材料因具有高面積體積比，故產生了與塊材不同的獨特性質，如量子效應、表面效應、小尺寸效應等，其特殊的光學、電學、磁學、機械性質等等都是令人感興趣的原因。由於氮化鎵之能隙為3.4 eV，若加入鋁而形成氮化鋁鎵化合物，該量子點結構常被運用於紫外光波段的光電元件。若氮化鎵加入銦混成氮化銦鎵化合物，其發光波長可由380奈米變化至2000奈米，如此大範圍之波段函蓋了所有可見光及近紅外光，如圖1.2所示[2]，因而氮化銦鎵量子點結構可做為藍光、綠光元件的材料。因此，量子井(quantum wells, QWs)與量子點等低維度奈米結構的成長已成為構成藍光、綠光及紫外光發光二極體(light emitting diodes, LEDs)[3-7]、雷射二極體(laser diodes, LDs) [8-12]等發光元件之重要的議題。

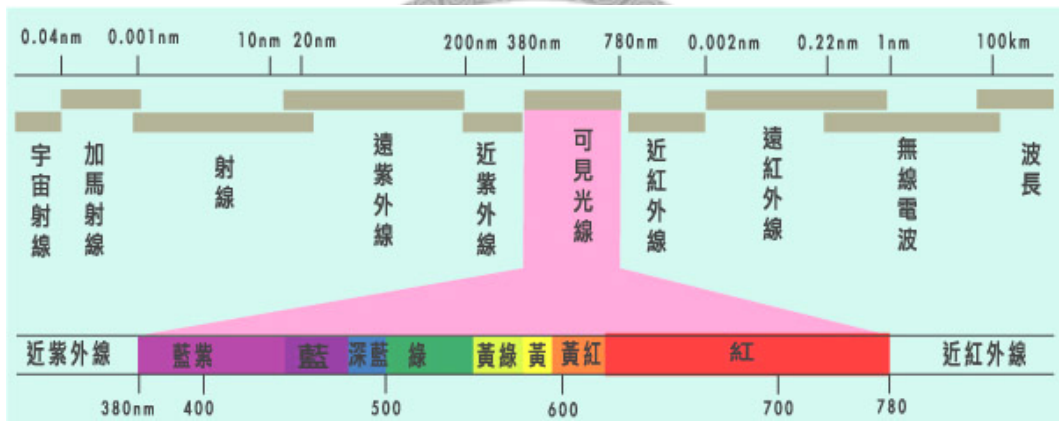


圖 1.2 電磁波光譜圖。

1.2 研究動機

半導體電子產業結合了近代工程科學，逐漸應用於人們日常生活。近年來，由於半導體電子元件與光電元件研發的日新月異，使得半導體光電科技快速蓬勃發展。而量子井、量子線(quantum wire)、量子點等低維度光電半導體結構，因其優異的光電特性及價格上之優勢，已引起產業界及學術界極大地興趣。由於可見光波長約為 380 至 780 奈米，故選用氮化鎵及氮化銦鎵所製成之量子點元件為主要研究之材料。

由於量子點具有極高的狀態密度如圖 1.3 所示，因此電子及電洞在量子點內之

結合率高於其它奈米結構，故量子點極適合做為發光之光源，因而在光電元件的應用上具有很大的潛力。由於自組式量子點內之應變將影響半導體導的能帶結構，進而影響量子點內部與其鄰近之電子的特性以及元件的光電性質。同時，由於半導體本身的壓電效應，應變的存在也將影響量子點鄰近的局部電場。從連體力學的角度分析奈米結構之應變場是個快速方便且不失準確性的分析方法。

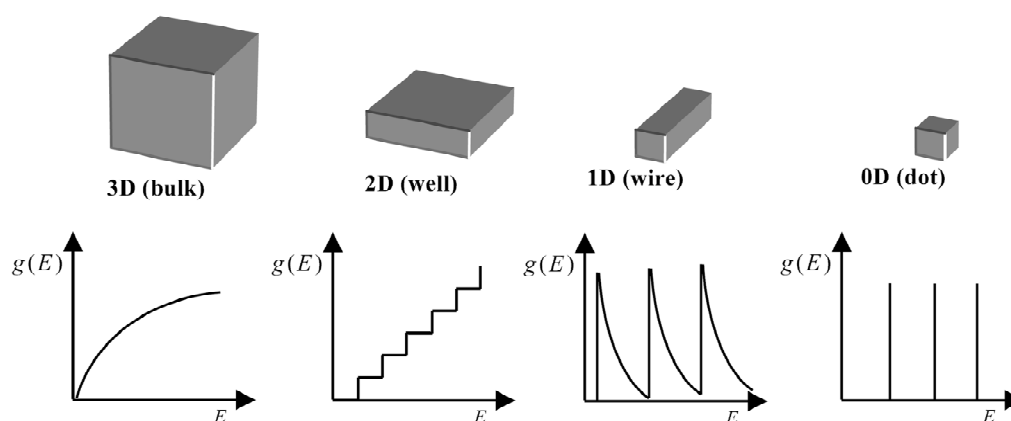


圖 1.3 各維度結構之狀態密度圖。

目前常見的自組式量子點結構，因材料不同可分為三五族之砷化銦鎵/砷化鎵、磷化銦鎵/砷化鎵(InGaP/GaAs)；三族氮化物之氮化鋁鎵/氮化鎵、氮化銦鎵/氮化鎵；四族之鍺化矽/矽(SiGe/Si)以及二六族之硒化鎘/硒化鋅(CdSe/ZnSe)等。因藍綠光之波長約為 450 至 550 奈米，砷化銦鎵常用於紅外線波段，氮化鋁鎵則常用於紫外光波段，鍺化矽之能隙約 0.8 eV 適合製作光通訊元件。然而，氮化銦鎵之能隙換算成波長正好包含此波段，適合藍綠光發光元件之製作。因此，本文選擇氮化銦鎵製成之量子點結構為研究對象。

由於三族氮化物半導體之晶格為烏采結構(wurtzite structure)具有很強的壓電效應及自發性極化(spontaneous polarization)，量子點成長過程中，材料間之晶格不匹配(lattice mismatch)產生的應變及應變引致的壓電極化(piezoelectric polarization)使得量子點結構具有極強的壓電位能(piezoelectric potential)或稱為電位能(electric potential)。此壓電位能對量子點結構的躍遷能量(transition energy)有著極大的影響，壓電位能越強，其效應雖減低電子電洞間之庫倫作用(coulomb interaction)，但

使得電子與電洞波函數重疊量(electron-hole wavefunction overlap)大大地降低。

因電子及電洞波函數重疊量直接關係到光學元件之特性，為有效降低壓電位能，利用改變晶體成長方向(crystal growth direction)來達到降低壓電位能的效果。因此，不同晶體角度(crystal angle)下之晶格不匹配的數學模型、應變場及壓電位能的模擬及量子點的光學性質等等需加以探討。

1.3 文獻回顧

III-V 族半導體具有優異的發光效率，因此在光電產業受到國內外許多學者的喜愛與關著，然而隨著成長技術的演進及應用層面的擴展，發光元件已從早期的紅光及幾年前的藍光到最近的白光元件，其最主要的原因為控制半導體材料的能隙決定其光電元件之發光波長，而三族氮化物半導體在其中扮演了重要的角色。因此氮化鎵/氮化鋁及氮化銦/氮化鎵量子點的研究不論製程或模擬在國內外均有不少學者從事相關研究。

2000 年 Andreev 及 O'Reilly 使用格林函數(green's function)計算截頭式六角金字塔形(truncated hexagonal pyramid)之氮化鎵/氮化鋁量子點的應變場分佈，同時使用四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓(four-band $k \cdot p$ Hamiltonian)矩陣求解量子點結構之電子(電洞)特徵能量及其對應之波函數與躍遷能量[13]。由 Andreev 與 O'Reilly 的結果得知，由於應變場引致一極強之內建電場(built-in electric field)使得電洞將侷限於濕潤層(wetting layer, WL)，電子亦因強大內建電場而被侷限在量子點頂部。同時 Andreev 與 O'Reilly 亦使用單能帶等效質量漢彌爾頓(single-band effective-mass Hamiltonian)計算電子的特徵能量，其結果顯示，電子特徵能量將高估約 100 meV，而同樣使用單能帶等效質量漢彌爾頓計算電洞特徵量將與四能帶漢彌爾頓所得之基態能量(ground-state energy)相似。2003 年 Fonoberov 與 Balandin 將應變能經由最小能量法獲得烏采結構與閃鋅結構(zinc-blende)之氮化鋁鎵量子點的應變分佈，而電子與電洞之特徵能量則透過單能帶漢彌爾頓計算電子特徵能量與六能帶 $k \cdot p$ 漢

彌爾頓(six-band $k \cdot p$ Hamiltonian)計算電洞特徵能量[14]。Fonoberov 與 Balandin 發現，應變場將對量子點結構的導電帶(conduction band)與價電帶(valence band)之能帶邊緣(band edge)有極大的影響，同時應變引致的電場將主宰量子點結構的激子性質(excitonic properties)。2005 年 Jurczak 等人使用有限元素法(Finite element method)配合彈性力學及八能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓(eight-band $k \cdot p$ Hamiltonian)分析五層六角金字塔形氮化鎵/氮化鋁量子點結構的彈性應變、壓電位能及光學性質，並改變各層量子點的距離探討其層距對應變、壓電位能及躍遷能量的影響[15]。數值結果顯示，應變引致之電位降(potential drop)明顯隨層距增大而增加，但增加量小於量子井超晶格(superlattice)結構，而層距對電子躍遷能量的影響似乎不明顯。同年 Williams 等人發展一套簡單的解析解—表面積分法(surface integral)計算球形(spherical)、圓柱形(cylindrical)、立方形(cuboidal)、截頭式圓錐(truncated cone)及橢球形(ellipsoidal)量子點的應變及自發性極化所引致的電位及電場[16]。其結果發現，六角形量子點與具有圓對稱(circular symmetry)等效形狀的量子點，有相似的電位分佈。而壓電位能除了驅使電子往量子點頂部移動，電洞往量子點底部移動，而侷限在量子點的頂部與底部外，亦提供額外的橫向侷限(lateral confinement)，促使電子與電洞侷限在量子點內部並靠近中心軸的位置。

2006 年 Nakaoka 等人在不同的外加電場下量測光譜以探討烏采結構之氮化鎵/氮化鋁量子點的史塔克效應(stark effect)，同時利用單能帶等效質量漢彌爾頓分析電子躍遷能量以驗證實驗結果[17]。Nakaoka 等人發現，在施加與內建電場反向之電場下，光譜會有藍移(blue shift)的現象，當外加電壓為 14V 時所產生的 700 KV/cm 電場下，將使量子點結構的躍遷能量增加 102 meV。若施加與內建電場同向之電場則會有紅移(red shift)的現象。同時，理論分析亦發現激子束縛能(exciton binding energy)在 700 KV/cm 電場作用下，僅增加約 1 meV。2007 年 Zhao 等人基於單能帶等效質量漢彌爾頓計算圓柱形氮化鎵/氮化鋁鎵量子點的激子束縛能、躍遷能量對應之發光波長與激子(exciton)基態之震盪強度(oscillator strength) [18]。Zhao 等人

分別就有無內建電場的效應加以討論，由計算結果得知，內建電場對氮化鎵/氮化鋁鎵量子點的光學性質扮演重要角色。激子束縛能隨量子點高度增加而遞減，半徑為 5 奈米及高度為 5 奈米時，在有無內建電場的影響下，差值約為 20 meV，若高度為 1 奈米時，其差值更加明顯，約為 30 meV。同時在固定高度為 2 奈米，改變半徑亦發現，當半徑小於 4 奈米時，激子束縛能的差值呈現增加的趨勢，當半徑大於 4 奈米時，則呈現遞減的趨勢。另一方面，在考慮內建電場的效應下，其躍遷能量隨量子點高度的變化近似線性關係，而改變量子點半徑似乎對躍遷能量的影響不大。2008 年 Feng 使用單能帶等效質量漢彌爾頓分析立方體之氮化銦量子點及氮化銦鎵量子點集群(quantum dot clusters)的發光性質及能帶間躍遷(intersubband transition)[19]。Feng 發現銦濃度(indium composition)、量子點尺寸、等效質量及應變場會影響量子點結構的能階及發光性質。在量子點尺寸固定，銦濃度較低與銦濃度固定，量子點尺寸較小這兩種條件下，基態能量將提升且量化的能階數將減少。2009 年 Wu 等人使用價電力場(valence force field, VFF)與六能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓分析不同尺寸及銦濃度之截頭式六角形金字塔氮化銦鎵量子點的光電性質[20]。其數值結果顯示，氮化銦鎵量子點比氮化銦鎵量子井有較大的電子電洞波函數重疊量且有效降低載子輻射生命期(carrier radiative lifetime)。同時，Wu 發現藉由改變尺寸與銦濃度可以使得發射光譜(emission spectrum)包含整個可見光範圍。

另外，在 2008 年 Lassen 等人利用全耦合(fully coupled)與半耦合(semi-coupled)之壓電模型分析圓柱形氮化鎵/氮化鋁量子點的機電場(electromechanical field)，即應變場及應變引致的壓電位能，同時利用單能帶等效質量漢彌爾頓計算電子的特徵能量[21, 22]。Lassen 等人發現，當量子點的半徑小於量子點高度時半耦合壓電模型可適用於計算量子點的機電場。當量子點半徑與量子點高度的比值大於等於 1 時，須考慮全耦合壓電模型。此外，在計算電子的特徵能量時，使用半耦合壓電模型與全耦合壓電模型所得之電子特徵能量將有 30 meV 的誤差。另一方面，由於

文獻中可查到之剪力壓電常數(shear piezoelectric constant), e_{15} , 其數值有正有負[23, 24], 將對壓電位能的分析造成極大之不確定性。然而, 2009 年 Schulz 等人使用表面積分法計算氮化鎵量子點成長於極化(polar)與非極化(non-polar)氮化鋁基板時, 其量子點內部之壓電位能分佈。同時考慮正與負值之剪力壓電常數對壓電位能的影響[25]。同年 Schulz 與 O'Reilly 亦使用表面積分法計算氮化銦鎵量子點成長於極化與非極化氮化鎵基板的壓電位能分佈[26]。Schulz 等人發現, 使用負 e_{15} 計算出量子點成長於非極化基板時的壓電位能明顯比使用正 e_{15} 獲得的壓電位能小, 而量子點若成長於極化基板上時, 則不論 e_{15} 是正是負, 均存在一極強的壓電位能。此外, 其數值結果顯示, 相較於量子點成長於極化基板, 當量子點成長於非極化基板之壓電位能將使電子與電洞波函數在空間中分佈的相對距離更加遠離, 乃因電子與電洞將分佈在量子點兩側並非先前文獻中提及之頂部與底部。而量子點的橫向尺寸大約是量子點高度的 5 至 10 倍[27, 28], 因此使得電子與電洞波函數的重疊量大為減低。同年 Marquardt 等人利用彈性力學及八能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓分析氮化鎵量子點成長於極化與非極化基板時之壓電位能及電子與電洞波函數的重疊量, 且考慮剪力壓電常數正負號的影響[29]。由數值結果得知, 剪力壓電常數之正負號對量子點成長於極化基板的壓電位能僅只有小小的變化, 而量子點成長於非極化基板的壓電位能對剪力壓電常數正負號的變化較顯著。另一方面, Marquardt 等人改變量子點的尺寸分析電子電洞波函數的重疊量, 其結果顯示, 當量子點的尺寸小於原尺寸的 60% 時, 量子點成長於非極化基板時的波函數重疊量將大於量子點成長於極化基板時的波函數重疊量。

2007 年 Yamaguchi 使用單能帶等效質量漢彌爾頓與六能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓分析氮化鎵量子井成長於半極化(semipolar)與非極化基板時, 基板方向(substrate orientation)對光矩陣元素(optical matrix element)的影響[30]。其結果說明, 光矩陣元素在 z 方向極化條件下, 其值均為零並不隨基板的的方向而改變, 然而, 在 x 極化與 y 極化的條件下, 光矩陣元素則明顯隨基板方向而有不同的變化, 亦即在 x - y 平

面會有光學異向性(optical anisotropy)的現象產生。當基板的晶體角度為 0° 與 55° 時，其光矩陣元素為零。Yamaguchi 並發現，平面極化程度(in-plane polarization degree)主要由量子侷限(quantum confinement)與壓應變所主宰，而且兩者對光學異向性的影響呈現相反的效應。 x 極化之光矩陣元素：當基板的晶體角度小於 70° 時由壓應變控制，大於 70° 時則由量子侷限效應主宰。 y 極化之光矩陣元素：基板的晶體角度小於 70° 時由量子侷限效應控制，大於 70° 時則由壓應變主宰。同時，改變量子井厚度發現，若量子井成長於非極化基板上，增加量子井的厚度有助於提升雷射二極體的效能。若量子井成長於半極化基板上，則縮小量子井厚度較有助於提升雷射二極體的效能。2008年 Kojima 等人使用單能帶等效質量漢彌爾頓與六能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓分析氮化銦鎵量子井成長於半極化與非極化基板時，基板方向對自發輻射(spontaneous emission)及平面極化程度的影響[31]。數值結果顯示， y 極化之自發輻射大於 x 極化之自發輻射，其 y 極化之自發輻射的最大值約為 x 極化之自發輻射的 3 倍。由當晶體角度大於等於 50° 時，其 x 極化與 y 極化之平面極化程度趨近於 1 與 -1。同年 Khatsevich 與 Rich 使用單能帶等效質量漢彌爾頓與六能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓分析晶體角度與應變對氮化銦鎵量子井的壓電極化、能隙、等效重電洞質量(effective heavy-hole mass)、激子束縛能、躍遷能量、電子電洞波函數重疊量等物理量的影響[32]。其結果顯示，平均重電洞等效質量隨晶體角度增加而減小。能隙起初隨晶體角度增加而減小，在 35° 時有最小值，爾後便隨晶體角度增加而變大。另外，激子束縛能在 0° 至 49.5° 時快速增大，當晶體角度大於 49.5° 後，激子束縛能的變化量約 49.5° 時的 10%。最後，Kojima 等人認為 49.5° 至 90° 適合用於光電元件。2009年 Hao 等人使用單能帶等效質量漢彌爾頓與六能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓分析氮化鎵成長於 R 平面(r-plane, [10-12])時，應變對光學性質的影響[33]。由數值結果得知，當雙軸應變(biaxial strain)由 -0.5% 變化至 0.5% 時，其躍遷能量逐漸遞減，而且雙軸應變對 R 平面之光學異向性的影響相當明顯。當 x 軸應變為拉應變及 y 軸應變為壓應變時，適合用於 TM 極化光；若 x 軸應變為壓應變及 y 軸應變為拉應變

時，適合用於 TE 極化光。以上各文獻之結果有助於了解能帶邊緣的光學性質及光電元件之設計。因此本文將從文獻中所得之心得推廣至氮化銦鎵量子點結構，試圖進行有效且準確地數值分析以獲得適合設計光電元件的最佳晶體角度。

1.4 研究內容

由文獻[21, 22]的結果得知，全耦合與半耦合壓電模型所獲得之壓電位能與電子特徵能量將有所差異。另外，由文獻[25, 26, 29]得知，量子點成長於非極化基板上時，其電子與電洞波函數重疊量將因量子點橫向尺寸而大大降低。然而，影響波函數重疊量的因素除了壓電位能與量子點尺寸外，濕潤層厚度及銦濃度等亦是原因之一。因此，利用改變晶體成長方向來達到降低壓電位能的效果時，同時考慮量子點尺寸、濕潤層厚度及銦濃度等因素找出最佳的晶體角度，使量子點元件獲得最佳之效能。因此，本文將先從全耦合與半耦合壓電模型對量子點應變場、壓電位能、電子(電洞)特徵能量及躍遷能量加以詳細分析以確認氮化銦鎵量子點的壓電模型。同時亦討論剪力壓電常數之正負號的影響，以得出一較為合理且適合於分析壓電位能的參數。由於文獻[14, 20, 30-33]等大多數文章均分別以單能帶等效質量漢彌爾頓與六能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓求解電子與電洞之特徵能量與波函數，然而為準確獲得電子與電洞特徵能量及其對應之波函數，本文將考慮導電帶與價電帶耦合之 $k \cdot p$ 漢彌爾頓。最後則在不同晶體角度下，大量分析量子點結構的光學性質以獲得最佳成長方向。

本文將以線性壓電力學理論(piezoelectricity theory)，配合有限元素法模擬分析自組式氮化銦鎵量子點的大小、形狀及銦濃度等對應變場、壓電位能之影響，並利用導電帶與價電帶耦合之四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓探討氮化銦鎵量子點結構的光學性質。研究內容可區分為兩大主軸：(1)自組式量子點結構之彈性應變與壓電位能模擬，(2)自組式量子點結構之光學性質分析。本文內容安排如下：

第二章為量子點之機電場理論分析，說明晶格不匹配的形成、初始應變(initial

strain)的模擬、量子點結構的壓電力學理論及任意晶體角度下之壓電力學模型。

第三章為量子點之光學性質理論分析，介紹多能帶 $k \cdot p$ 理論、任意晶體角度下之 $k \cdot p$ 漢彌爾頓及量子點結構之光學性質。

第四章為比較壓電力學模型與正負剪力壓電常數的差異，同時探討濕潤層對量子點光學性質的影響。

第五章為改變氮化鎵基板的晶體角度，探討量子點成長於不同晶體角度之基板時其光學性質的變化，同時針對量子點的底部寬度、頂部寬度、高度、濕潤層厚度及銦濃度等因素加以分析，以了解這些參數在任意晶體角度下的影響程度。

第六章總結全文，將第四章及第五章的結果加以整理，並歸納出底部寬度、頂部寬度、高度、濕潤層厚度及銦濃度等參數在任意晶體角度下的影響程度，並得到最佳的晶體角度。



第二章 量子點之機電場理論分析

半導體磊晶常用兩、三種元素來製作量子點光電元件，然而，在磊晶過程中因異質結構之晶格常數不匹配，將導致量子點內部及鄰近區域存在應變。因材料本身壓電效效之故，晶格不匹配引致之應變場將進一步產生壓電位能，造成量子點結構之束縛能的改變，進而影響量子點元件的光電性質[34]。因此，在探討量子點的光電性質時，分析量子點結構內之應變場及壓電位能將是一項非常重要的工作。目前常用來評估量子點及鄰近母體間彈性應變的方法有下列兩種：(1)原子力學模型(atomistic model)[35-40]，(2)連體力學模型(continuum model)[41-44]。原子力學模型是從微觀的角度出發，Fantini 等人[37]及 Marchetti 等人[38]使用分子動力學(molecular dynamics)，而 Pryor 等人[39]及 Stier 等人[40]使用價電力場，求得量子點結構的應變分佈。理論上使用原子力學模擬奈米尺寸之量子點結構的應變場應較為合理，然而，此類方法因單一量子點所含之原子數目約數萬以上，其計算量過於龐大。若從巨觀之連續體的角度下，配合有限元素法則可以處理複雜形狀且因個人電腦計算速度大為提升，其分析效率遠高於原子力學模型，故本文將以連續體的觀點結合有限元素套裝軟體—COMSOL Multiphysics 分析量子點結構的應變及其所引致的壓電位能。

2.1 初始應變之定義

奈米尺度量子點的製作，本身在技術上是一項挑戰，尤其是三族氮化物量子點。因量子點材料與基板(substrate)的晶格常數相對於砷化銦/砷化鎵系統的 6.7%，氮化銦/氮化鎵系統晶格常數的差異約可達 10% 之大。因此，欲成長品質完美較無缺陷之量子點結構的難度遠高於其它半導體量子點。目前成長量子點的技術主要有分子束磊晶法(molecular beam epitaxy, MBE)[45, 46]及有機金屬化學氣相沉積法(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)[47, 48]。此兩種磊晶方法各有其優缺點，MBE 製程採物理方式，技術較為成熟，良率較高，成本偏高。MOCVD

製程則是採化學方式，成長技術難度較高，良率較低，但成本較低。

一般磊晶成長模式可分成以下三種[49, 50]：(1)Frank-van der Merwe(FM)模式、(2)Stranski-Krastinov (SK)模式及(3)Volmer-Weber(VW)模式。自組式量子點通常是以 SK 成長模式進行異質磊晶，其成長流程如圖 2.1 所示。

成長初期，將晶格常數大於基板之量子點材料成長於基板上而形成二維平面結構，磊晶厚度持續增加且不斷累積應變能，待其厚度達到某一厚度時，為了維持系統的平衡，藉由二維結構之表面凸起以釋放應變能，因而在二維結構上形成許多三維島狀結構，這種在無外力作用自動形成的島狀結構稱之為自組式量子點，而存在基板上之二維結構稱之為濕潤層。製作量子點結光電元件通常會在量子點形成後再成長一層與基板相同材料之覆蓋層(capping layer)。

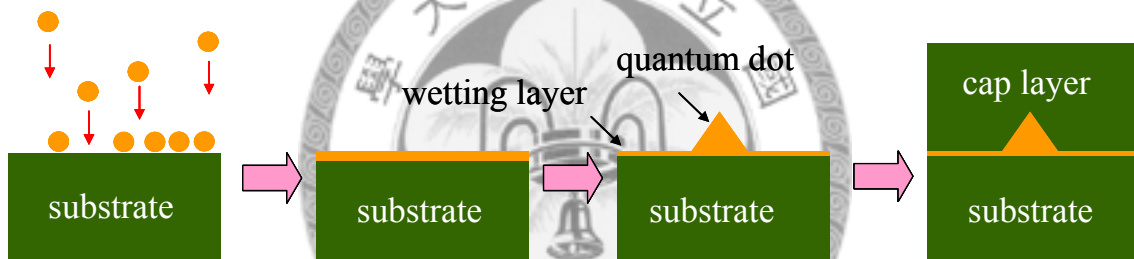


圖 2.1 量子點結構成長流程示意圖。

然而，自組式量子點結構存在一些不確定因素，圖 2.2[51, 52]為量子點的原子力顯微鏡(atomic force microscopy)影像圖，圖中可看出，量子點的大小不一，分佈密度不均勻，因此，尺寸、形狀及濃度等對量子點結構的應變場及壓電位能的影響將是首要分析的重點。

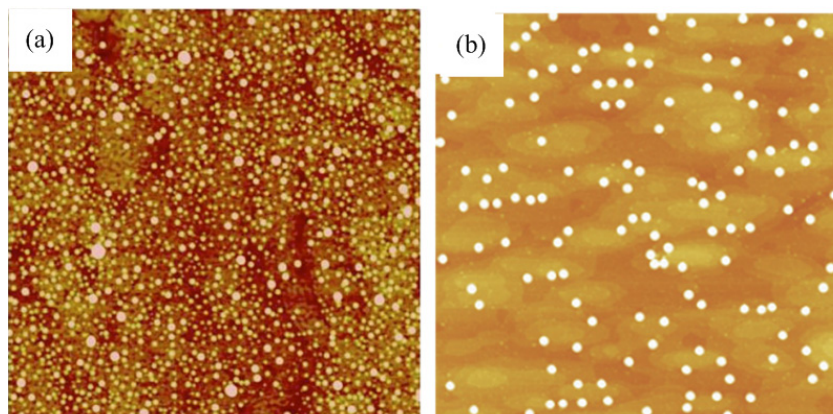


圖 2.2 原子力顯微鏡影像圖。

本文將初始應變理論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，並將此模擬分析兩個過程，如圖 2.3 所示。

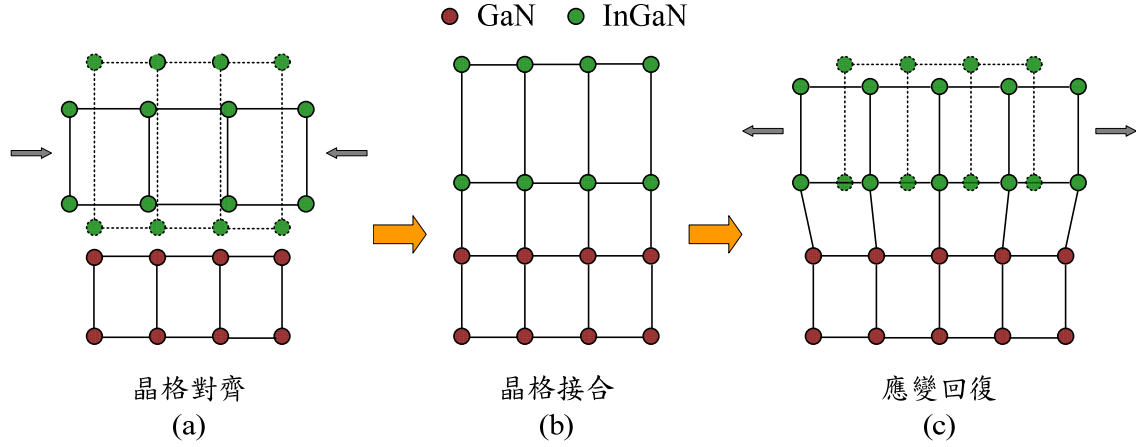


圖 2.3 模擬異質磊晶成長示意圖。

首先定義異質磊晶接合面的晶格不匹配參數為

$$\varepsilon_{xx}^0 = \varepsilon_{yy}^0 = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{InGaN}}}{a_{\text{GaN}}} \quad (2.1)$$

其中 a_{GaN} 及 a_{InGaN} 分別為氮化鎵基板與氮化銦鎵量子點材料的晶格常數。即將量子點材料之晶格常數壓縮至與基板之晶格常數一致，如圖 2.3(a)，並與基板接合，如圖 2.3(b)，此時量子點材料內部所衍生的應變量視為磊晶模擬的第一過程，而(2.1)式之 ε_{xx}^0 及 ε_{yy}^0 即為 x 與 y 方向之正向應變(in-plane strain)。由於本文假設磊晶層的應變將在雙軸向應力(biaxial stress)的作用下產生。因此，根據帕松效應(Poisson effect)，則 x 、 y 方向之應變將導致材料在長晶方向(growth direction)產生一正向應變(out-of-plane strain)

$$\varepsilon_{zz}^0 = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_x^0 \quad (2.2)$$

其中 C_{13} 與 C_{33} 為材料的彈性模數(elastic moduli)。

在磊晶模擬的第二過程，氮化銦鎵磊晶層與氮化鎵基板互相接合後，初始應變 ε_{xx}^0 、 ε_{yy}^0 及 ε_{zz}^0 將使量子點結構的應變及電荷重新排列，以確保基板與磊晶層的應力分佈與電荷分佈之平衡，如圖 2.3(c)所示。因此，量子點異質結構的總應變為

這兩個磊晶過程應變的疊加。至於第二過程之應變回復量與應變引致之壓電位能將於 2.2 節加以描述。

2.2 壓電力學理論

半導體材料若受到外力作用，材料內部正負電荷重新有規則地排列，而形成一指向特定方向之極化場，此效應稱之為正壓電效應(direct piezoelectric effect)，反之，若對半導體材料施加電場(electric field)，在電場的作用下材料則會產生形變，此效應稱為逆壓電效應(reverse piezoelectric effect)。此正逆效應為壓電材料獨特之性質，倘若半導體材料具有這種效應則可視為壓電材料，而三族氮化物半導體則是屬於此類型之半導體化合物，且三族氮化物具有自發性極化。因此，根據線性壓電材料力學理論[53]，含自發性極化之組成律(constitutive law)可表示為

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - e_{kij} F_k \\ D_i = \beta_{ij} F_j + e_{ikl} \varepsilon_{kl} + P_i^{\text{sp}} \end{cases} \quad i, j, k = x, y, z \quad (2.3)$$

其中 σ_{ij} 、 D_i 、 C_{ijkl} 、 e_{ikl} 、 β_{ij} 、 ε_{kl} 及 F_k 分別為應力場、電位移(electric displacement)、彈性模數、壓電常數 (piezoelectric constant)、介電常數(dielectric constant)、應變場及電場。 P_i^{sp} 為自發性極化，且平行於烏采結構之 c 軸，如圖 2.4 所示[54]。

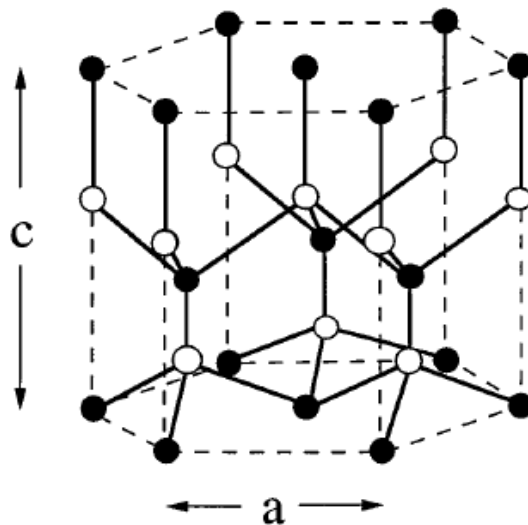


圖 2.4 三族氮化物之烏采結構示意圖。

圖 2.5 為自發性極化與壓電極化示意圖。由圖中可知，鎵原子與四個氮原子鍵結，在無外力作用下，鎵原子下方的三個氮原子以鎵原子為中心各夾角 120 度，此時三個氮原子與中心的鎵原子形成之水平極化為零，只剩垂直極化指向 [000-1]，其大小 3/2 (假設氮原子與氮原子間的極化量為 1)，同樣地，鎵原子上方之氮原子同樣與另三個鎵原子鍵結，此三個鎵原子以氮原子為中心各夾角 120 度與中心的氮原子形成之水平極化為零，只剩垂直極化指向 [000-1]，其大小為 3/2。此外，這三個鎵原子的正上方又各自與氮原子鍵結，如圖 2.4 所示，因此，產生垂直極化指向 [0001]，其大小為 3，於是上下三個垂直極化相抵消，僅剩中心位置的鎵原子與氮原子所產生之極化，也因為如此，三族氮化物半導體在自然狀態下內部即存在極化場，即所謂的自發性極化。同理，若受外力作用如應變時，中心位置之鎵原子下方的三個氮原子與中心位置之氮原子上方的三個鎵原子，原子間之夾角不再維持 120 度，因而產生一額外極化，此極化量即為應變所引致之壓電極化—壓電常數乘以應變，其數學型式如(2.3)式中的 $e_{ikl}\epsilon_{kl}$ 。

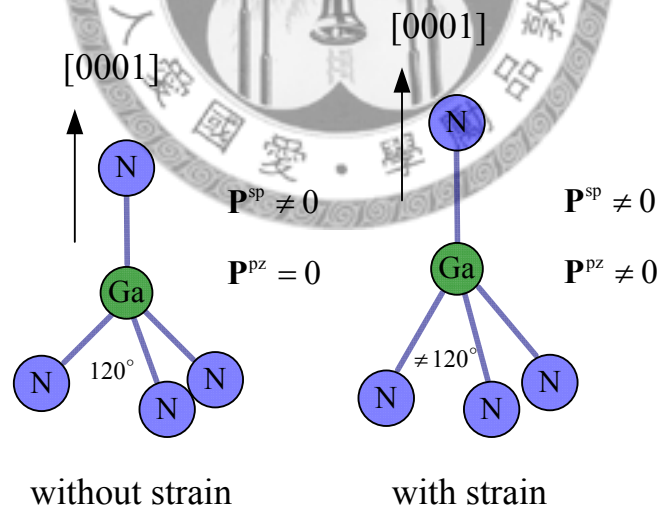


圖 2.5 自發性極化與壓電極化示意圖。

若將(2.3)式用簡約下標： $xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, yz \rightarrow 4, xz \rightarrow 5, xy \rightarrow 6$ 表示，則(2.3)式可改寫為

$$\begin{cases} \sigma_i = C_{ij}\epsilon_j - e_{ki}F_k & i, j = 1, 2, \dots, 6 \\ D_K = \beta_{KL}F_L + e_{Kj}\epsilon_j + P_K^{sp} & K, L = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (2.4)$$

上式應力、電位移與應變的關係式以矩陣表示為

$$\begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} & -e_{11} & -e_{21} & -e_{31} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} & -e_{12} & -e_{22} & -e_{32} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} & -e_{13} & -e_{23} & -e_{33} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & -e_{14} & -e_{24} & -e_{34} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} & -e_{15} & -e_{25} & -e_{35} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} & -e_{16} & -e_{26} & -e_{36} \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} & \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} & \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} & \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{Bmatrix} \quad (2.5)$$

以本文氮化銦鎵與氮化鎵為例，此兩種材料為烏采結構之六角晶體(hexagonal crystal)。因材料常數張量具有橫向等向(transversely isotropic)對稱之特性。因此彈性模數，僅剩 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 及 C_{44} 這5個獨立常數，其中 $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ ；壓電應力常數僅剩 e_{15} 、 e_{31} 及 e_{33} 等三個獨立常數；而介電常數則只有兩個獨立常數 β_{11} 及 β_{33} 。因此，彈性模數、壓電應力常數及介電常數之矩陣形式為

$$[C_{ij}] = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$$[e_{Kj}] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$[\beta_{KL}] = \begin{pmatrix} \beta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{33} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

在磊晶模擬的第二過程，因初始應變將使量子點結構內之應變與電荷重新分佈，因此將初始應變視為第二過程的驅動力(driving force)，驅使量子點磊晶層的應

變與電荷試圖回復到原始未受到任何外力作用下之狀態，則(2.4)式則改寫成

$$\begin{cases} \sigma_i = C_{ij}(\varepsilon_j + \varepsilon_j^0) - e_{Ki}F_K & i, j = 1, 2, \dots, 6 \\ D_K = \beta_{KL}F_L + e_{Kj}(\varepsilon_j + \varepsilon_j^0) + P_K^{\text{sp}} & K, L = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (2.9)$$

其中 $\varepsilon_j + \varepsilon_j^0$ 為量子點內的總應變， ε_j 為第二過程之應變即應變回復量，而 ε_j^0 為初始應變，即 2.1 節所述之晶格不匹配參數。另一方面，氮化銦鎵晶層與氮化鎵基板材料接合後，量子點晶層的應變與電荷分佈試圖回復到原始狀態時，亦會帶動基板與覆蓋層材料一起變形，因此氮化鎵材料組成律則為

$$\begin{cases} \sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j - e_{Ki}F_K & i, j = 1, 2, \dots, 6 \\ D_K = \beta_{KL}F_L + e_{Kj}\varepsilon_j + P_K^{\text{sp}} & K, L = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (2.10)$$

欲求得第二過程之應變回復量與應變引致之電位，必須透過求解量子點結構系統的平衡方程式並配合適當之邊界條件。在壓電力學理論中，量子點結構在穩定狀態與忽略體力(body force)與結構內無任何外加電荷的情況下，量子點結構的應力場與電位移場必須滿足

$$\begin{cases} \sigma_{ij,j} = 0 \\ D_{i,i} = 0 \end{cases} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.11)$$

若將材料組成律、應變與位移關係式， $\varepsilon_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2$ 及電場與電位關係式， $F_i = -V_{,i}$ [55] 代入(2.11)式，則(2.11)式可改寫成位移向量 u_i 與電位 V 的聯立微分方程式。由於初始應變為常數，則量子點晶層與基板(覆蓋層)之平衡方程式表示成

$$\begin{cases} C_{11}u_{1,11} + C_{12}u_{2,21} + C_{13}u_{3,31} + C_{66}(u_{1,22} + u_{2,12}) + C_{44}(u_{1,33} + u_{3,13}) - e_{31}V_{,31} - e_{15}V_{,13} = 0 \\ C_{66}(u_{1,21} + u_{2,11}) + C_{12}u_{1,12} + C_{11}u_{2,22} + C_{13}u_{3,32} + C_{44}(u_{2,33} + u_{3,23}) - e_{31}V_{,32} - e_{15}V_{,23} = 0 \\ C_{44}(u_{1,31} + u_{3,11} + u_{2,32} + u_{3,22}) + C_{13}(u_{1,13} + u_{2,23}) + C_{33}u_{3,33} - e_{15}(V_{,11} + V_{,22}) - e_{33}V_{,33} = 0 \\ e_{15}(u_{1,31} + u_{3,11} + u_{2,32} + u_{3,22}) + e_{31}(u_{1,13} + u_{2,23}) + \beta_{11}(V_{,11} + V_{,22}) + \beta_{33}V_{,33} = 0 \end{cases} \quad (2.12)$$

上式中所使用之材料常數因氮化銦鎵與氮化鎵不同而有所差異，而初始應變之作用將出現於異質材料界面之連續條件。量子點結構之邊界條件及連續條件之設定

如下：

為避免結構產生剛體運動(rigid body motion)，將氮化鎵基板底部位移固定，即

$$u_i^{\text{GaN}} = 0 \quad i=1,2,3 \quad (2.13)$$

氮化銦鎵量子點及濕潤層與氮化鎵基板與及覆蓋層之交界面連續條件為

$$\begin{cases} u_i^{\text{InGaN}} = u_i^{\text{GaN}} \\ \sigma_{ij}^{\text{InGaN}} n_j = \sigma_{ij}^{\text{GaN}} n_j \\ D_j^{\text{InGaN}} n_j = D_j^{\text{GaN}} n_j \\ F_j^{\text{InGaN}} t_j = F_j^{\text{GaN}} t_j \end{cases} \quad (2.14)$$

上式中之 $\sigma_{ij}^{\text{InGaN}}$ 及 σ_{ij}^{GaN} 為交界面處之應力分量，其表示式如(2.9)及(2.10)式，而 n_j 及

t_j 為交界面之法線及切線向量。其餘量子點結構外表面之邊界條件假設曳引力

(traction free)為零，即

$$T_i^{\text{outer}} = \sigma_{ij} n_j = 0 \quad (2.15)$$

以上為機械邊界條件，仍須假設電邊界條件方可求解(2.12)式，於是在量子點結構所有之外表面及基板底部之電位令為零，即

$$V^{\text{outer}} = V^{\text{bottom}} = 0 \quad (2.16)$$

上式的假設主要是因應變引致之壓電極化將導致電荷重新分佈，而將這些電荷視為在空間中之電荷群，因此將基板底部及所有外表面定為電位的參考點。也因如此，量子點結構之基板與覆蓋層之幾何尺寸在模擬時，須足夠大至不足以影響電位的分佈，方能獲得較準確之電位。

經由上述說明，量子點結構之材料組成律(2.9)及(2.10)式、平衡方程式(2.12)式、邊界條件與連續條件(2.13)至(2.16)式構成了一個由晶格不匹配導致的線性壓電力學邊界值問題。而此節所述之電位乘以一基本電荷 e 即為本文所謂之壓電位能，因一個基本電荷乘以電位之單位—伏特(voltage)即為 eV ，此物理量為能量單位，故應變引致之電位稱為壓電位能。

2.3 任意晶體角度下之壓電力學模型

於 2.1 及 2.2 節中已將初始應變的定義及壓電力學理論做一簡單描述，當氮化銦鎵量子點成長於任意晶體角度之氮化鎵基板上時，必須將 2.1 及 2.2 節所述之內容推廣至任意座標下，以便於分析在此種情況下之量子點結構的應變場及壓電位能。因此，三族氮化物半導體材料組成律之通式可改寫成

$$\begin{cases} \bar{\sigma}_{ij} = \bar{C}_{ijkl} (\bar{\epsilon}_{kl} + \bar{\epsilon}_{kl}^0) - \bar{e}_{kij} \bar{F}_k \\ \bar{D}_i = \bar{\beta}_{ik} \bar{F}_k + \bar{e}_{ikl} (\bar{\epsilon}_{kl} + \bar{\epsilon}_{kl}^0) + \bar{P}_i^{\text{sp}} \end{cases} \quad (2.17)$$

其中 \bar{C}_{ijkl} 、 \bar{e}_{ikl} 、 $\bar{\beta}_{ik}$ 及 \bar{P}_i^{sp} 為任意座標下的彈性模數、壓電應力常數、介電常數及自發性極化。欲求得任意座標下之材料常數，可透過張量之座標轉換[56]求得

$$\bar{C}_{ijkl} = l_{ip} l_{jq} l_{kr} l_{ls} C_{pqrs}, \bar{e}_{ikl} = l_{ip} l_{kq} l_{lr} e_{pqr}, \bar{\beta}_{ik} = l_{ip} l_{kr} \beta_{pr} \quad (2.18)$$

新舊座標系統之關係，如圖 2.6 所示。

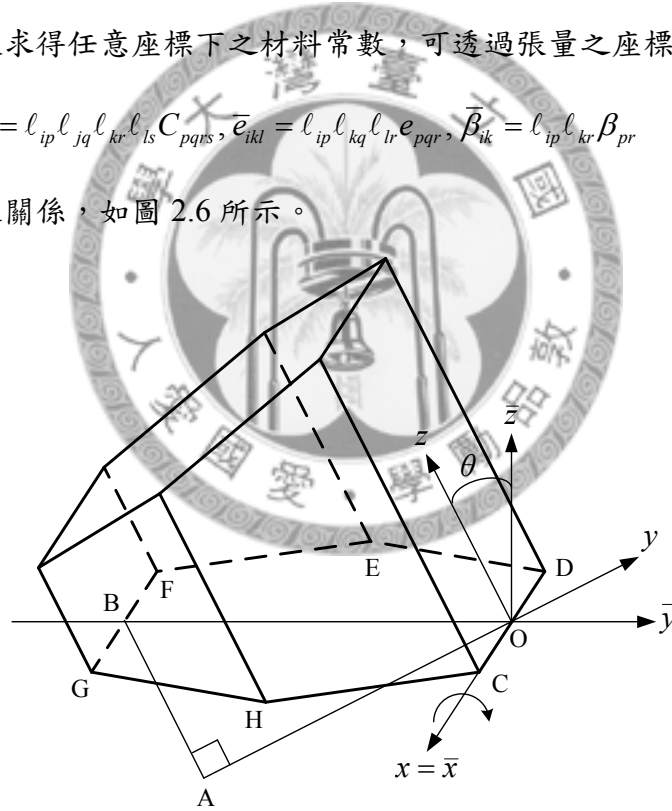


圖 2.6 座標旋轉示意圖。

其旋轉矩陣如下

$$[\mathbf{L}] = [l_{ip}] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

其中 θ 稱為晶體角度。

根據文獻[57, 58]之內容所述，新座標下的彈性模數、壓電應力常數、介電常數矩陣，可用一維度為 6×6 之矩陣 $[\mathbf{K}]$ 獲得，即

$$[\bar{\mathbf{C}}] = [\mathbf{K}][\mathbf{C}][\mathbf{K}]^T \quad (2.20)$$

$$[\bar{\mathbf{e}}] = [\mathbf{L}][\mathbf{e}][\mathbf{K}]^{-1} \quad (2.21)$$

$$[\bar{\boldsymbol{\beta}}] = [\mathbf{L}][\boldsymbol{\beta}][\mathbf{L}]^T \quad (2.22)$$

其中 $[\mathbf{C}]$ 、 $[\mathbf{e}]$ 、 $[\boldsymbol{\beta}]$ 為舊座標下之材料常數矩陣其表示式如(2.6)至(2.8)式，而矩陣

$[\mathbf{K}]$ 之表示式如下

$$[\mathbf{K}] = \begin{bmatrix} l_{11}^2 & l_{12}^2 & l_{13}^2 & 2l_{12}l_{13} & 2l_{11}l_{13} & 2l_{11}l_{12} \\ l_{21}^2 & l_{22}^2 & l_{23}^2 & 2l_{22}l_{23} & 2l_{21}l_{23} & 2l_{21}l_{22} \\ l_{31}^2 & l_{32}^2 & l_{33}^2 & 2l_{32}l_{33} & 2l_{31}l_{33} & 2l_{31}l_{32} \\ l_{21}l_{31} & l_{22}l_{32} & l_{23}l_{33} & l_{22}l_{33} + l_{23}l_{32} & l_{21}l_{33} + l_{23}l_{31} & l_{22}l_{31} + l_{21}l_{32} \\ l_{11}l_{31} & l_{12}l_{32} & l_{13}l_{33} & l_{12}l_{33} + l_{13}l_{32} & l_{11}l_{33} + l_{13}l_{31} & l_{12}l_{31} + l_{11}l_{32} \\ l_{11}l_{21} & l_{12}l_{22} & l_{13}l_{23} & l_{12}l_{23} + l_{13}l_{22} & l_{13}l_{21} + l_{11}l_{23} & l_{11}l_{22} + l_{12}l_{21} \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

上式中之 l_{ij} 即(2.19)式中的元素。經由(2.6)至(2.8)式及(2.19)至(2.23)式，則新座標

下的彈性模數、壓電應力常數、介電常數矩陣可表示成

$$[\bar{\mathbf{C}}] = \begin{pmatrix} C_{11} & \bar{C}_{12} & \bar{C}_{13} & \bar{C}_{14} & 0 & 0 \\ \bar{C}_{12} & \bar{C}_{22} & \bar{C}_{23} & \bar{C}_{24} & 0 & 0 \\ \bar{C}_{13} & \bar{C}_{23} & \bar{C}_{33} & \bar{C}_{34} & 0 & 0 \\ \bar{C}_{14} & \bar{C}_{24} & \bar{C}_{34} & \bar{C}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{C}_{55} & \bar{C}_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{C}_{56} & \bar{C}_{66} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

$$[\bar{\mathbf{e}}] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} \cos \theta & -e_{15} \sin \theta \\ -e_{31} \sin \theta & \bar{e}_{22} & \bar{e}_{23} & \bar{e}_{24} & 0 & 0 \\ e_{31} \cos \theta & \bar{e}_{32} & \bar{e}_{33} & \bar{e}_{34} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

$$[\bar{\boldsymbol{\beta}}] = \begin{pmatrix} \beta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{11} \cos^2 \theta + \beta_{33} \sin^2 \theta & (\beta_{11} - \beta_{33}) \cos \theta \sin \theta \\ 0 & (\beta_{11} - \beta_{33}) \cos \theta \sin \theta & \beta_{33} \cos^2 \theta + \beta_{11} \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

其中彈性模數矩陣與壓電應力常數矩陣中之各元素為

$$\bar{C}_{12} = C_{12} \cos^2 \theta + C_{13} \sin^2 \theta \quad (2.27)$$

$$\bar{C}_{13} = C_{13} \cos^2 \theta + C_{12} \sin^2 \theta \quad (2.28)$$

$$\bar{C}_{14} = (C_{12} - C_{13}) \cos \theta \sin \theta \quad (2.29)$$

$$\bar{C}_{22} = C_{11} \cos^4 \theta + \frac{1}{2}(C_{33} + 2C_{44}) \sin^2 2\theta + C_{33} \sin^4 \theta \quad (2.30)$$

$$\bar{C}_{23} = \frac{1}{4}(C_{11} + C_{33} - 4C_{44}) \sin^2 2\theta + C_{13} (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) \quad (2.31)$$

$$\bar{C}_{24} = \frac{1}{2} [C_{11} \cos^2 \theta - C_{33} \sin^2 \theta - (C_{13} + 2C_{44}) \cos 2\theta] \sin 2\theta \quad (2.32)$$

$$\bar{C}_{34} = \frac{1}{2} [C_{11} \sin^2 \theta - C_{33} \cos^2 \theta + (C_{13} + 2C_{44}) \cos 2\theta] \sin 2\theta \quad (2.33)$$

$$\bar{C}_{44} = \frac{1}{4}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \sin^2 2\theta + C_{44} \cos^2 2\theta \quad (2.34)$$

$$\bar{C}_{55} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \sin^2 \theta + C_{44} \cos^2 \theta \quad (2.35)$$

$$\bar{C}_{56} = \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \sin 2\theta \quad (2.36)$$

$$\bar{C}_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \cos^2 \theta + C_{44} \sin^2 \theta \quad (2.37)$$

$$\bar{e}_{22} = -[(e_{15} + e_{31}) \cos^2 \theta + e_{33} \sin^2 \theta] \sin \theta \quad (2.38)$$

$$\bar{e}_{23} = [(e_{15} - e_{33}) \cos^2 \theta - e_{31} \sin^2 \theta] \sin \theta \quad (2.39)$$

$$\bar{e}_{24} = [2(e_{33} - e_{31}) \sin^2 \theta + e_{15} \cos 2\theta] \cos \theta \quad (2.40)$$

$$\bar{e}_{32} = [e_{31} \cos^2 \theta - (e_{15} - e_{33}) \sin^2 \theta] \cos \theta \quad (2.41)$$

$$\bar{e}_{33} = [e_{33} \cos^2 \theta + (e_{15} + e_{31}) \sin^2 \theta] \cos \theta \quad (2.42)$$

$$\bar{e}_{34} = [2(e_{31} - e_{33}) \cos^2 \theta + e_{15} \cos 2\theta] \sin \theta \quad (2.43)$$

同 2.2 節，新座標下之應力與電位移亦須滿足平衡方程式

$$\begin{cases} \bar{\sigma}_{ij,j} = 0 \\ \bar{D}_{i,i} = 0 \end{cases} \quad (2.44)$$

同時，在新座標下之氮化銦鎵與氮化鎵的交界面連續條件結構與外表面之邊界條件分別為

$$\begin{cases} \bar{u}_i^{\text{InGaN}} = \bar{u}_i^{\text{GaN}} \\ \bar{\sigma}_{ij}^{\text{InGaN}} \bar{n}_j = \bar{\sigma}_{ij}^{\text{GaN}} \bar{n}_j \\ \bar{D}_j^{\text{InGaN}} \bar{n}_j = \bar{D}_j^{\text{GaN}} \bar{n}_j \\ \bar{F}_j^{\text{InGaN}} \bar{t}_j = \bar{F}_j^{\text{GaN}} \bar{t}_j \end{cases} \quad (2.45)$$

與

$$\bar{T}_i^{\text{outer}} = \bar{\sigma}_{ij} \bar{n}_j = 0 \quad (2.46)$$

另外，因量子點成長於不同晶體角度之基板上，即成長方向如圖 2.6 中之 \bar{z} 軸時，2.1 節中之晶格不匹配參數，則須加以修正。

2006 年 Romanov 等人[59]利用彈性力學及泊松方程式(Poisson's equation)來探討量子井結構之應變場及其引致的極化，Romanov 等人從任意晶體角度之晶格不匹配著手，透過座標轉換以求得在任意晶體角度所對應的材料常數矩陣，並將此新座標下壓電應力常數矩陣乘上新座標之應變場，便推得量子井結構之壓電極化，並將其代入泊松方程式以求得量子井結構之壓電電位。因此，在任意晶體角度下晶格不匹配參數的推導將引用文獻[59]的結果。

如圖 2.6 所示， $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 及 (x, y, z) 為新座標與舊座標系統， \bar{z} 即為晶體成長方向。首先將舊座標之 x 軸旋轉 θ 角 (θ 即為晶體角度)，此時原正六角形晶格與水平面 ($\bar{x}-\bar{y}$ 平面) 相割行成一 CDEFGH 六邊形。此六邊形則為晶體成長在任意方向時的平面晶格。假設基板為氮化鎵，量子點材料為氮化銦鎵，則 $\overline{CD}_{\text{GaN}} = a_{\text{GaN}}$ 、 $\overline{CD}_{\text{InGaN}} = a_{\text{InGaN}}$ ，且氮化鎵之 OAB 三角形之特徵長度可表示成

$$\overline{OA}_{\text{GaN}} = \sqrt{3}a_{\text{GaN}}, \overline{AB}_{\text{GaN}} = \sqrt{3}a_{\text{GaN}} \tan \theta, \overline{OB}_{\text{GaN}} = \frac{\sqrt{3}a_{\text{GaN}}}{\cos \theta} \quad (2.47)$$

並假設在無外力作用下， $\overline{AB}_{\text{InGaN}}/\overline{AB}_{\text{GaN}} = c_{\text{InGaN}}/c_{\text{GaN}}$ 以維持晶格等效距離 (crystallographically equivalent distance)，於是氮化銦鎵之 OAB 三角形之特徵長度可表示為

$$\overline{OA}_{\text{InGaN}} = \sqrt{3}a_{\text{InGaN}}, \quad \overline{AB}_{\text{InGaN}} = \sqrt{3} \frac{c_{\text{InGaN}}}{c_{\text{GaN}}} a_{\text{GaN}} \tan \theta \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \overline{OB}_{\text{InGaN}} &= \sqrt{\left(\overline{OA}_{\text{InGaN}}\right)^2 + \left(\overline{AB}_{\text{InGaN}}\right)^2} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{c_{\text{GaN}} \cos \theta} \sqrt{\left(a_{\text{InGaN}} c_{\text{GaN}}\right)^2 \cos^2 \theta + \left(a_{\text{GaN}} c_{\text{InGaN}}\right)^2 \sin^2 \theta} \end{aligned} \quad (2.49)$$

(2.47)至(2.49)式中之 $a_{\text{GaN}}(c_{\text{GaN}})$ 及 $a_{\text{InGaN}}(c_{\text{InGaN}})$ 分別為氮化鎵及氮化銦鎵之晶格常數，由晶格不匹配參數之定義即應變之定義一線段之長度變化量除以線段之原長度。因此，將 $\overline{CD}_{\text{InGaN}}$ 及 $\overline{OB}_{\text{InGaN}}$ 兩線段壓縮或拉長至與線段 $\overline{OB}_{\text{GaN}}$ 及線段 $\overline{CD}_{\text{GaN}}$ 對齊時所計算出之應變量即為 $\bar{x}-\bar{y}$ 平面上的 \bar{x} 方向與 \bar{y} 方向的晶格不匹配。於是由方程式(2.47)至(2.49)式及依據應變之定義便可得到

$$\bar{\varepsilon}_{xx}^0 = \frac{\overline{CD}_{\text{GaN}} - \overline{CD}_{\text{InGaN}}}{\overline{CD}_{\text{InGaN}}} = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{InGaN}}}{a_{\text{InGaN}}} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_{yy}^0 &= \frac{\overline{OB}_{\text{GaN}} - \overline{OB}_{\text{InGaN}}}{\overline{OB}_{\text{InGaN}}} \\ &= \frac{a_{\text{GaN}} c_{\text{GaN}} - \sqrt{\left(a_{\text{InGaN}} c_{\text{GaN}}\right)^2 \cos^2 \theta + \left(a_{\text{GaN}} c_{\text{InGaN}}\right)^2 \sin^2 \theta}}{\sqrt{\left(a_{\text{InGaN}} c_{\text{GaN}}\right)^2 \cos^2 \theta + \left(a_{\text{GaN}} c_{\text{InGaN}}\right)^2 \sin^2 \theta}} \end{aligned} \quad (2.51)$$

因晶格對齊時，僅受到 \bar{x} 與 \bar{y} 兩個方向的應力作用，故 $\bar{\sigma}_{zz}^0 = \bar{\sigma}_{xz}^0 = \bar{\sigma}_{yz}^0 = \bar{\sigma}_{xy}^0 = 0$ ，並由 $\bar{\sigma}_{ij}^0 = \bar{C}_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl}^0$ 與 $\bar{\sigma}_{zz}^0 = \bar{\sigma}_{xz}^0 = \bar{\sigma}_{yz}^0 = \bar{\sigma}_{xy}^0 = 0$ ，即可推得其餘之初始應變。

$$\bar{\varepsilon}_{zz}^0 = \frac{\left(\bar{C}_{13} \bar{C}_{44} - \bar{C}_{14} \bar{C}_{34}\right) \bar{\varepsilon}_{xx}^0 + \left(\bar{C}_{23} \bar{C}_{44} - \bar{C}_{24} \bar{C}_{34}\right) \bar{\varepsilon}_{yy}^0}{\bar{C}_{34}^2 - \bar{C}_{33} \bar{C}_{44}} \quad (2.52)$$

$$\bar{\varepsilon}_{yz}^0 = \frac{1}{2} \frac{\left(\bar{C}_{14} \bar{C}_{33} - \bar{C}_{13} \bar{C}_{34}\right) \bar{\varepsilon}_{xx}^0 + \left(\bar{C}_{24} \bar{C}_{33} - \bar{C}_{23} \bar{C}_{34}\right) \bar{\varepsilon}_{yy}^0}{\bar{C}_{34}^2 - \bar{C}_{33} \bar{C}_{44}} \quad (2.53)$$

$$\bar{\varepsilon}_{xy}^0 = \bar{\varepsilon}_{xz}^0 = 0 \quad (2.54)$$

當基板的法線方向與 c 軸(即舊座標下之 z 軸)夾 θ 角時,可藉由(2.17)及(2.24)至(2.44)式,並配合邊界條件與連續條件即可求得特定晶體角度下之應變場及壓電位能。傳統上,覆蓋型量子點異質結構同時由覆蓋層、量子點、濕潤層及基板等組成,共同承擔因磊晶層材料晶格不匹配引致的結構變形。此法在同一階段完成量子點異質結構的模擬,因此分析較為方便且快速,經常與有限元素法搭配估算量子點結構的應變場及應變引致之壓電位能。此應變與壓電位能對半導體的能帶結構有極大的影響,尤其是三族氮化物半導體,因存在自發性極化且三族氮化物半導體之壓電效應比 InAs 及 InP 等三五族半導體強,因而壓電位能的影響較為顯著。

下一章將介紹本文用來計算三族氮化物量子點結構之能帶理論— $k \cdot p$ 理論。本章節所計算出之應變將透過變形位能理論(deformation potential theory)換算成應變位能,將應變位能及壓電位能的效應並加入 $k \cdot p$ 理論之多能帶漢彌爾頓中,以獲得較正確之電子及電洞的特徵能量與對應之波函數,並進一步獲得量子點結構的躍遷能量及電子電洞波函數的重疊量。



第三章 量子點之光學性質理論分析

根據固態物理的論述，半導體材料的光電性質為電子群及電洞群在材料內部的行為表現，可由量子力學中的薛丁格方程式(Schrödinger equation)所描述。然而，對於半導體塊體材料甚至是奈米尺寸之量子點結構，其幾何特徵長度約幾奈米至數十奈米[60-62]，因晶格長度單位為埃(\AA , 10^{-10} m)，其量子點結構內之電子數目可能達數萬以上之多，若對如此龐大電子系統進行分析將是極為困難且無法克服的物理及數學問題。依據固態物理中之 Hartree-Fock approximation [63, 64]，可將存在 N 個電子的系統簡化由單一個電子來描述，以簡化問題的複雜度。因此，本文亦將建構在單電子系統的假設下探討自組式量子點結構的光學性質。

目前常用來探討低維度半導體如量子井及量子點之電子結構的數值分析方法有三種，分別為單能帶等效質量漢彌爾頓[65-67]、 $k \cdot p$ 理論之多能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓[68-70]及緊密束縛法(tight binding method, TB)[71-73]。

緊密束縛法主要是以原子軌道的線性組合，作為一組基底函數來求解量子點結構的薛丁格方程式。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與其它性質，例如：電子的波函數[74]，不過緊密束縛法為了計算量子點結構原子等級的資料，故其計算量頗大[75]。另外，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，因此必然遇到多中心積分的計算問題，更將耗費大量的計算時間。

當電子受到週期性位能作用時，常使用等效質量來描述其電子在固體中運動時受到週期性位能影響下等效的質量，其質量有別於電子在真空中運動的質量。因此，等效質量薛丁格方程式為最簡單且快速分析量子點電子結構的數值模擬方法，電子及電洞波函數彼此獨立，將實驗所得或由理論所推導出之電子及電洞的等效質量代入薛丁格方程式，取代原有之真空中的電子質量。此法雖然簡單，計算量較小，分析時間較短，但因忽略電子與電洞之耦合效應，因此其電子與電洞特徵能量誤差較大，對於欲準確模擬量子點結構的光學性質的要求，並無法滿足。

但就定性分析量子點結構的光學性質而言，此法不失為一個可靠有效的方法。

$k \cdot p$ 理論是討論半導體能帶邊緣鄰近結構的理論，常被用來估算 \mathbf{k} 空間高對稱點 \mathbf{k}_0 鄰近的能帶結構。 $k \cdot p$ 理論之多能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓，有別於緊密束縛法從原子軌道為基礎進而求得電子特徵能量及函數的做法，其理論依然視量子點為巨觀下之連續體，因原子位能具有週期性，透過一具有週期性之布洛赫函數(bloch function)，進而推導出多能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓，此部份將詳述於 3.1 節。另一方面， $k \cdot p$ 理論亦是一種計算等效質量的實用方法。

3.1 $k \cdot p$ 理論

本文為分析自組式量子點結構的光學性質，將使用有限元素法求解在穩定狀態下之多能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓，以計算電子與電洞在拘束位能中的特徵能量與波函數，進而獲得導電帶與價電帶之間的躍遷能量以及相對應的發光波長。首先介紹在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(Plank's constant) h 除以 2π ， m_0 為電子靜止質量， ∇^2 為拉普拉斯運算子，即 $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ ， $V(\mathbf{r})$ 為位能函數， $E_n(\mathbf{k})$ 為特徵能量， $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 為特徵能量 $E_n(\mathbf{k})$ 所對應之波函數， n 代表第 n 個能帶，而 \mathbf{k} 則是波數向量(wavenumber vector)。

當電子於材料晶格中運動，電子將會受到晶格位能的約束，例如。原子核的吸引力及電子雲的庫倫作用力等，使得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，且考慮波數向量 \mathbf{k} 在能帶邊緣 \mathbf{k}_0 鄰近的能帶區域，則薛丁格方程式(3.1)可改寫為等效質量的形式[76]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

其中 m^* 為電子等效質量， $V_{ext}(\mathbf{r})$ 則為材料外部效應引致的位能，例如：材料變形引致的位能。

方程式(3.2)式中，電子等效質量 m^* 已考量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，即 $V_{ext}(\mathbf{r})=0$ 的週期性晶格中運動，其行為表現相當於質量 m^* 的電子在自由空間(free space)中運動。等效質量薛丁格方程式常以漢彌爾頓， H_0 表示[77]

$$H_0 \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

其中 H_0 為

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

上式中 $p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$ ，而 $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ ，稱為動量運算子(momentum operator)。 (3.3) 式中，等式的左邊為漢彌爾頓 H_0 與波函數 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的乘積，等式右邊則是電子特徵能量與波函數的乘積，形式了單電子在量子點結構的特徵值問題。半導體材料中的電子最容易在能邊緣鄰近，即分別靠近導電帶的最低點及價電帶的最高點的能帶間產生躍遷發光。本文將使用 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理論分析氮化銦鎵/氮化鎵量子點異質結構的光學躍遷。

$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理論是討論半導體材料能帶邊緣鄰近能帶結構的一種有效且實用的理論。當電子在週期性的位能 $V(\mathbf{r})$ 環境中運動，穩態薛丁格方程式(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 $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ， \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 及 \mathbf{a}_3 為晶格向量(lattice vectors)，而 n_1 、 n_2 及 n_3 為整數。由布洛赫定理[78]可知：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 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 且有與 $V(\mathbf{r})$ 相同週期之函數，亦即 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ 。因此，

(3.1)式的解可寫為

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

將(3.5)式代入薛丁格方程(3.3)式，可得

$$H_0 \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = E_n(\mathbf{k}) \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \quad (3.6)$$

即

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] + V(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = E_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.7)$$

上式等式左邊第一項可推得

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[k^2 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - 2i\mathbf{k} \cdot \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \nabla^2 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right] \quad (3.8)$$

因此(3.7)式可改寫為

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - i \frac{\hbar^2}{m_0} \mathbf{k} \cdot \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = E_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.9)$$

上式同除 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ，並將 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ 代入(3.9)式，則可整理成

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

或將(3.4)式代入上式則可寫成

$$\left[H_0 + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

若能帶邊緣 \mathbf{k}_0 處之薛丁格方程式的解為已知，且特徵能量與波函數分別為 $E_n(\mathbf{k}_0)$

及 $\psi_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ ，則(3.10)式可表示成

$$\left\{ \left[\frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_0^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] - E_n(\mathbf{k}_0) \right\} u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.12)$$

為求解能帶邊緣鄰近 $\mathbf{k} \cong \mathbf{k}_0$ 處的解，將(3.10)式中之 \mathbf{k} 以 $\mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k}$ 表示，則改寫為

$$\left\{ \left[\frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_0^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] + \frac{\hbar}{m_0} \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right. \\ \left. - \left[E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_0^2 - k^2) \right] \right\} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.13)$$

比較(3.12)式與(3.13)式，可發現兩式左側的第一個中括號內之數學式相同，視為零階漢彌爾頓。(3.13)式左邊第二項 $(\hbar/m_0)\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 可視為微擾項(perturbed term)，第三項則相當於能量的平移。因此，在已知能帶邊緣處 $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$ 之薛丁格方程式解的情況下，將可使用微擾理論求得能帶邊緣附近 $(\mathbf{k}=\mathbf{k}_0+\Delta\mathbf{k})$ 的特徵能量與波函數。為簡化(3.13)式，可令 $\mathbf{k}_0=\mathbf{0}$ ，則(3.13)式可回到(3.10)式。另外，值得注意的是，使用微擾理論求解(3.13)式，因 $(\hbar/m_0)\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 為微擾項，故 $\Delta\mathbf{k}$ 必須為微小量方適用此理論；換言之， $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論僅適用於能帶邊緣鄰近範圍。 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論最普遍的用途除了計算電子結構外，亦能計算 \mathbf{k} 空間對稱性點附近的電子等效質量。

接下來將利用 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 理論[78]及 Luttinger-Kohn 理論[79]求解等效質量。以微擾法求解(3.13)式，其結果為[80]：

$$(H^{(0)} + H')\psi_n = E_n\psi_n \quad (3.14)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (3.15)$$

其中下標 m 及 n 分別代表第 m 個及第 n 個能帶， $H^{(0)}$ 為(3.13)式中等式左邊第一個中括號， H' 為微擾項即 $(\hbar/m_0)\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ ； ψ_n 為特徵能量 E_n 所對應的電子波函數；假設 $E_n^{(0)}$ 及 $\phi_n^{(0)}$ 為 $H^{(0)}$ 之特徵能量與波函數，亦即滿足 $H^{(0)}\phi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\phi_n^{(0)}$ ；而 H'_{nm} 為

$$H'_{nm} = \int \phi_m^{(0)*} H' \phi_n^{(0)} d^3\mathbf{r} = \langle \phi_m^{(0)} | H' | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (3.16)$$

因此，能帶邊緣鄰近 $(\mathbf{k} \cong \mathbf{0})$ 處 $E_n(\mathbf{k})$ 的解為

$$\begin{aligned}
E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} &= E_n(\mathbf{0}) + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nm}|^2}{E_n(\mathbf{0}) - E_m(\mathbf{0})} \\
&= E_n(\mathbf{0}) + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_{m0}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2}{E_n(\mathbf{0}) - E_m(\mathbf{0})}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

其中 $E_n(\mathbf{0})$ 為第 n 個能帶在 $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ 處的特徵能量。由於能帶邊緣鄰近的 $u_{n0}(\mathbf{r})$ 具有很強的對稱性(s-like 或 p-like 對稱性)，故 $\mathbf{p}_{nn} = \langle u_{n0}(\mathbf{r}) | \mathbf{p} | u_{n0}(\mathbf{r}) \rangle = 0$ 。因此，(3.17)式

可改寫為

$$\begin{aligned}
E_n(\mathbf{k}) &= E_n(\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_{m0}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2}{E_n(\mathbf{0}) - E_m(\mathbf{0})} \\
&= E_n(\mathbf{0}) + \sum_{\alpha, \beta} D^{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \\
&= E_n(\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{1}{m^*} \right)^{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta
\end{aligned} \tag{3.18}$$

其中

$$D^{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta + p_{nm}^\beta p_{mn}^\alpha}{E_n(\mathbf{0}) - E_m(\mathbf{0})}, \quad \alpha, \beta = x, y, z \tag{3.19}$$

所以導能帶的能帶邊緣鄰近結構為

$$E_c(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{1}{m^*} \right)^{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \tag{3.20}$$

等效質量 m^* 則為

$$\left(\frac{m_0}{m^*} \right)^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m_0} \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta + p_{nm}^\beta p_{mn}^\alpha}{E_n(\mathbf{0}) - E_m(\mathbf{0})} \tag{3.21}$$

上式中之 p_{nm} 與 $E_n(\mathbf{0})$ 等可由實驗測得。因此可得到電子等效質量 m^* 。以上為 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理論的基本介紹，下一節將介紹本文所採用之多能帶 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 漢彌爾頓。

3.2 多能帶 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 漢彌爾頓

本文先採取 Kane's 模型[81]區分各能帶的平衡能量，因此考慮自旋-軌道交互作用 (spin-orbit interaction) 的漢彌爾頓於 Γ 點 (導電帶最低點) 附近可以寫成

$$H = H_0 + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p} \quad (3.22)$$

其中 H_0 如(3.4)式所示，等式右邊第二項為自旋-軌道交互作用的結果，此時 $\boldsymbol{\sigma}$ 為 Pauli 自旋矩陣，非第二章所提及之應力，其矩陣表示式為

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

因此，包含電子自旋效應的薛丁格方程式可寫為

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

將通解(3.5)式代入上式，整理可得

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} [\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}] \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} [\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{k}] \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + V(\mathbf{r}) \right\} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E' u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

其中 $E' = E_n(\mathbf{k}) - \hbar^2 k^2 / 2m_0$ ，由於晶格動量 $\hbar \mathbf{k}$ 遠小於原子的動量 \mathbf{p} ，因此可將上式

簡化為

$$\begin{aligned} H u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &\cong \left\{ \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} [\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}] \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + V(\mathbf{r}) \right\} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= E' u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.26)$$

為簡化問題，只考慮六個價電帶—重電洞帶 (heavy-hole band)、輕電洞帶 (light-hole band) 及晶場分離帶 (crystal-field split-off band) 與兩個退化 (degenerate) 的導體帶，並假設波函數基底為

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n'}^8 a_{n'}(\mathbf{k}) u_{n'0}(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

為滿足時間反轉對稱 (time reversal symmetry)[81]，因此將導體帶與價電帶波函數基

底選擇如下：

$$|S \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle, |X \uparrow\rangle, |X \downarrow\rangle, |Y \uparrow\rangle, |Y \downarrow\rangle, |Z \uparrow\rangle, |Z \downarrow\rangle \quad (3.28)$$

其中 \uparrow 及 \downarrow 電子自旋向上及向下，而 $|S\rangle$ 為導電帶波函數， $|X\rangle$ 、 $|Y\rangle$ 及 $|Z\rangle$ 則為價電帶波函數。

同時利用 Löwdin 法，可得以下特徵方程式

$$\sum_{n'=1}^8 H_{nn'} a_{n'}(\mathbf{k}) = E a_n(\mathbf{k}) \quad (3.29)$$

若將(3.29)式展開，則可得到一維度為 8×8 的矩陣，則此矩陣 H_k 可表示成

$$H_k = \begin{pmatrix} F & iP_2k_x & iP_2k_y & iP_1k_z & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -iP_2k_x & G & R_{xy} & S_{xz} & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta_{so}}{3} \\ -iP_2k_y & R_{yx} & H & T_{yz} & 0 & 0 & 0 & -i\frac{\Delta_{so}}{3} \\ -iP_1k_z & S_{zx} & T_{zy} & I & 0 & -\frac{\Delta_{so}}{3} & i\frac{\Delta_{so}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & F & iP_2k_x & iP_2k_y & iP_1k_z \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\Delta_{so}}{3} & -iP_2k_x & G & \bar{R}_{xy} & S_{xz} \\ 0 & 0 & 0 & -i\frac{\Delta_{so}}{3} & -iP_2k_y & \bar{R}_{yx} & H & T_{yz} \\ 0 & \frac{\Delta_{so}}{3} & i\frac{\Delta_{so}}{3} & 0 & -iP_1k_z & S_{zx} & T_{zy} & I \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

上式稱為 Luttinger-Kohn 漢彌爾頓，又可稱為八能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓即包含電子自旋效應之二個導電帶與六個價電帶共八個能帶，其矩陣內各元素詳細之定義則參考 [82]

$$F = O_2(k_x^2 + k_y^2) + O_1k_z^2 + E_c + \Delta_{CR} \quad (3.31)$$

$$G = L_1k_x^2 + M_1k_y^2 + M_2k_z^2 + E_v + \Delta_{CR} \quad (3.32)$$

$$H = M_1k_x^2 + L_1k_y^2 + M_2k_z^2 + E_v + \Delta_{CR} \quad (3.33)$$

$$I = M_3(k_x^2 + k_y^2) + L_2k_z^2 + E_v \quad (3.34)$$

$$R_{xy} = N_1 k_x k_y, \quad R_{yx} = N_1 k_y k_x \quad (3.35)$$

$$S_{xz} = N_2 k_x k_z - N_3 k_x, \quad S_{zx} = N_2 k_z k_x + N_3 k_x \quad (3.36)$$

$$T_{yz} = N_2 k_y k_z - N_3 k_y, \quad T_{zy} = N_2 k_z k_y + N_3 k_y \quad (3.37)$$

$$P_1^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_e^{\parallel}} - 1 \right) \frac{3E_g (E_g + \Delta_{so}) + \Delta_{CR} (3E_g + 2\Delta_{so})}{3E_g + 2\Delta_{so}} \quad (3.38)$$

$$P_2^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_e^{\perp}} - 1 \right) \frac{E_g \left[3E_g (E_g + \Delta_{so}) + \Delta_{CR} (3E_g + 2\Delta_{so}) \right]}{3E_g^2 + 3E_g \Delta_{CR} + 2E_g \Delta_{so} + \Delta_{so} \Delta_{CR}} \quad (3.39)$$

其中 E_c 及 E_v 分別為導電帶及價電帶能帶邊緣， Δ_{CR} 及 Δ_{so} 為晶場(crystal-field splitting energy)與自旋軌道分離能(spin-orbit splitting energy)。而 m_e^{\parallel} 及 m_e^{\perp} 為電子質量分別平行與垂直於 c 軸。以上 $k_x = -i\partial/\partial x$ 、 $k_x k_y = -\partial^2/\partial x \partial y$ 、 $k_x^2 = -\partial^2/\partial x^2$ ，其餘以此類推。 E_c 與 E_v 的關係式與 O_1 、 O_2 、 L_1 、 L_2 、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 N_1 、 N_2 及 N_3 等的定義如下所示

$$E_c = E_v + E_g + \frac{\Delta_{so}}{3} \quad (3.40)$$

$$O_1 = \frac{\hbar^2}{2m_e^{\parallel}} - \frac{P_1^2}{E_g} \quad (3.41)$$

$$O_2 = \frac{\hbar^2}{2m_e^{\perp}} - \frac{P_2^2}{E_g} \quad (3.42)$$

$$L_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_2 + A_4 + A_5) + \frac{P_1^2}{E_g} \quad (3.43)$$

$$L_2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_1 + \frac{P_2^2}{E_g} \quad (3.44)$$

$$M_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_2 + A_4 - A_5) \quad (3.45)$$

$$M_2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} (A_1 + A_3) \quad (3.46)$$

$$M_3 = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_2 \quad (3.47)$$

$$N_1 = \frac{\hbar^2}{m_0} A_5 + \frac{P_1^2}{E_g} \quad (3.48)$$

$$N_2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{2} A_6 + \frac{P_1 P_2}{E_g} \quad (3.49)$$

$$N_3 = i\sqrt{2} A_7 \quad (3.50)$$

若將(3.30)式中之自旋軌道分離能令為零，即 $\Delta_{so} = 0$ ，則(3.30)式可簡化成兩個維度為 4×4 的矩陣，即

$$H_k = \begin{pmatrix} F & iP_2k_x & iP_2k_y & iP_1k_z \\ -iP_2k_x & G & R_{xy} & S_{xz} \\ -iP_2k_y & R_{yx} & H & T_{yz} \\ -iP_1k_z & S_{zx} & T_{zy} & I \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

上式則稱為四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓，不包含電子自旋效應在內共四個能帶(一個導電帶及三個價電帶)，圖 3.1 所示。

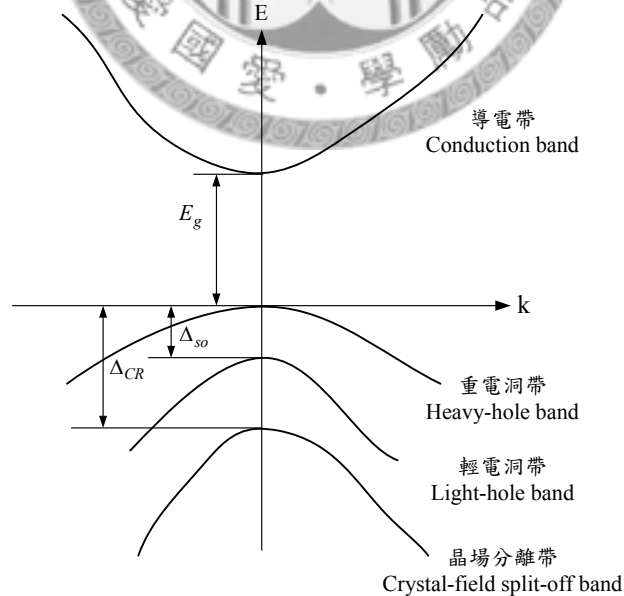


圖 3.1 能帶結構示意圖。

當半導體受到應變或其它外部效應時，其能帶結構需加以調整修正，假設基板及應變磊晶層方向皆為 $[0001]$ ，且假定應變的磊晶層規則變形(uniform

deformation)的結晶成長，在這種情況下仍可假定其結構為週期性，故布洛赫定理仍可適用。Pikus and Bir 於 1960 年便開始著手這方面的研究，發展出半導體能帶結構的變形位能理論[83, 84]。在連續體理論的觀點，量子點結構的應變場與光電性質可由變形位能理論來連結，此理論假設材料變形位能是由線性變化的應變場所引致。

假設於均勻變形的晶體中，其位能函數仍能有週期性，但在受到應變的影響下，可想像其位能函數 $V(\mathbf{r}')$ 必定與未受應變時的 $V(\mathbf{r})$ 有所差異，其中 $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$ 。接下來便以受規格變形後的座標系統來描述薛丁格方程式

$$\left[\frac{p'^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}') \right] \psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') = E_n(\mathbf{k}') \psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \quad (3.52)$$

利用連鎖律(chain rule)，

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (3.53)$$

因此動量運算子改寫為

$$p'^2 = p^2 - 2(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}) \quad (3.54)$$

週期性位能函數用張量(tensor)表示為

$$V(r'_i) = V(r_i + \varepsilon_{ij} r_j) = V_0(r_i) + V_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (3.55)$$

其中

$$V_{ij} = \left. \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon_{ij} \rightarrow 0} \quad (3.56)$$

因此，在變形座標下之薛丁格方程式以未變形前的座標系統改寫為

$$[H_0 + H_\varepsilon] \psi_{n\mathbf{k}'}[(\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{r}] = E_n(\mathbf{k}') \psi_{n\mathbf{k}'}[(\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{r}] \quad (3.57)$$

其中

$$H_\varepsilon = \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{p_\alpha p_\beta}{m_0} + V_{\alpha\beta} \right) \varepsilon_{\alpha\beta} \quad (3.58)$$

利用布洛赫函數改寫在變形座標下的波函數

$$\begin{aligned}\psi_{nk'}[(\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{r}] &= e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} u_{nk'}(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{r}} u_{nk'}[(\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{r}] \\ &\triangleq e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}^s(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (3.59)$$

將上式代入(3.57)式，則

$$\left[H_0 + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + H_\varepsilon + H_{\varepsilon k} \right] u_{nk}^s(\mathbf{r}) = \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) u_{nk}^s(\mathbf{r}) \quad (3.60)$$

其中

$$H_{\varepsilon k} = -2 \frac{\hbar}{m_0} \sum_{\alpha, \beta} k_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta} p_\beta \quad (3.61)$$

由於對稱性，使用微擾法時將 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 以一階微擾做近似，其餘含有 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 項者皆以二階微擾展開。以推導 Luttinger-Kohn 漢彌爾頓之方式便可推導出含應變效應之 Pikus-Bir 漢彌爾頓，因形式與 Luttinger-Kohn 漢彌爾頓的形式完全相同，若忽略應變效應則簡化成(3.51)式，故與應變相關之元素以 4×4 的矩陣表示即[82]，

$$H_\varepsilon = \begin{pmatrix} a_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + a_1\varepsilon_{zz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & l_1\varepsilon_{xx} + m_1\varepsilon_{yy} + m_2\varepsilon_{zz} & n_1\varepsilon_{xy} & n_2\varepsilon_{xz} \\ 0 & n_1\varepsilon_{xy} & m_1\varepsilon_{xx} + l_1\varepsilon_{yy} + m_2\varepsilon_{zz} & n_2\varepsilon_{yz} \\ 0 & n_2\varepsilon_{xz} & n_2\varepsilon_{yz} & m_3(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + l_2\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

其中 a_1 及 a_2 為導電帶之變形位能， l_1 、 l_2 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 n_1 及 n_2 為價電帶之變形位能，其定義如下

$$l_1 = D_2 + D_4 + D_5 \quad (3.63)$$

$$l_2 = D_1 \quad (3.64)$$

$$m_1 = D_2 + D_4 - D_5 \quad (3.65)$$

$$m_2 = D_1 + D_3 \quad (3.66)$$

$$m_3 = D_2 \quad (3.67)$$

$$n_1 = 2D_5 \quad (3.68)$$

$$n_2 = \sqrt{2}D_6 \quad (3.69)$$

由文獻[82]之算例得知，在不考慮電子自旋效應時(即 $\Delta_{so} = 0$)之躍遷能量與考慮自旋效應而求解八能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓所獲得之躍遷能量僅差 2 meV，因此，本文將採用四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓做為分析量子點之電子結構，故含應變效應及其它外部效應時，其四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓可表示成

$$H(k, \varepsilon) = H_k + H_\varepsilon + V_{ext} \quad (3.70)$$

其中 H_k 及 H_ε 分別定義於(3.51)式及(3.62)式， V_{ext} 為外部效應所產生的位能，在本文的算例中，指的是應變所引致的壓電位能，其定義為 $V_{ext} = -eV$ ， V 為第二章經由壓電力學所求出之電位。

3.3 任意晶體角度下之 $k \cdot p$ 漢彌爾頓

圖 3.2 為一般常見之晶格平面，依極化特性歸類為極化、半極化及非極化。若成長的晶格平面之法線向量平行 c 軸，而自發性極化亦平行 c 軸，因此稱該平面為 c 平面(c -plane)或是極化面。若是晶格平面之法線向量垂直 c 軸，則稱為非極化面，非極化面又可分為 m 平面(m -plane)及 a 平面(a -plane)。 m 平面即指的是 $\{10\cdot10\}$ 平面群，而 a 平面指的是 $\{11\cdot20\}$ 平面群。

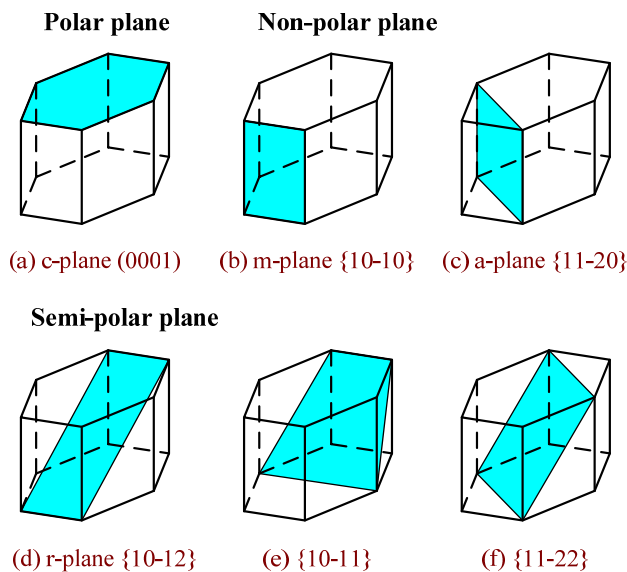


圖 3.2 各種常見晶格平面示意圖。

同理，若晶格平面之法線向量不平行且不垂直於 c 軸，即稱為半極化面。為分析氮化銦鎵量子點成長於各種晶格平面之氮化鎵基板上，於是 3.2 節中含應變效應之四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓， $H(k, \varepsilon)$ 和壓電力學模型一樣需加以修正。

同 2.3 節若欲將舊座標系統 (x, y, z) 下之四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓， $H(k, \varepsilon)$ ，以新座標系統 $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 來描述，可透過張量之座標轉換達成，即 $\varepsilon_{rs} = \ell_{kr} \ell_{ls} \bar{\varepsilon}_{kl}$ 和 $k_p = \ell_{ip} \bar{k}_i$ 。

因此，新舊座標下之應變分量及波數向量的關係如下：

$$\varepsilon_{xx} = \bar{\varepsilon}_{xx} \quad (3.71)$$

$$\varepsilon_{xy} = \bar{\varepsilon}_{xy} \cos \theta + \bar{\varepsilon}_{xz} \sin \theta \quad (3.72)$$

$$\varepsilon_{xz} = \bar{\varepsilon}_{xz} \cos \theta - \bar{\varepsilon}_{xy} \sin \theta \quad (3.73)$$

$$\varepsilon_{yy} = \bar{\varepsilon}_{yy} \cos^2 \theta + \bar{\varepsilon}_{zz} \sin^2 \theta + \bar{\varepsilon}_{yz} \sin 2\theta \quad (3.74)$$

$$\varepsilon_{yz} = \bar{\varepsilon}_{yz} \cos 2\theta + (\bar{\varepsilon}_{zz} - \bar{\varepsilon}_{yy}) \sin \theta \cos \theta \quad (3.75)$$

$$\varepsilon_{zz} = \bar{\varepsilon}_{zz} \cos^2 \theta + \bar{\varepsilon}_{yy} \sin^2 \theta - \bar{\varepsilon}_{yz} \sin 2\theta \quad (3.76)$$

$$k_x = \bar{k}_x \quad (3.77)$$

$$k_y = \bar{k}_y \cos \theta + \bar{k}_z \sin \theta \quad (3.78)$$

$$k_z = \bar{k}_z \cos \theta - \bar{k}_y \sin \theta \quad (3.79)$$

將(3.71)式至(3.79)式代入 $H(k, \varepsilon)$ 之表示式，可得

$$H(\bar{k}, \bar{\varepsilon}) = \begin{pmatrix} \bar{F} & iP_2 \bar{k}_x & iP_2 \bar{k}_y & iP_1 \bar{k}_z \\ -iP_2 \bar{k}_x & \bar{G} & \bar{R}_{xy} & \bar{S}_{xz} \\ -iP_2 \bar{k}_y & \bar{R}_{yx} & \bar{H} & \bar{T}_{yz} \\ -iP_1 \bar{k}_z & \bar{S}_{zx} & \bar{T}_{zy} & \bar{I} \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

其中各元素之定義如下所示

$$\begin{aligned}\bar{F} = & O_2 \bar{k}_x^2 + (O_2 \cos^2 \theta + O_1 \sin^2 \theta) \bar{k}_y^2 + (O_1 \cos^2 \theta + O_2 \sin^2 \theta) \bar{k}_z^2 \\ & + (O_2 - O_1) \bar{k}_y \bar{k}_z \sin 2\theta + a_2 \bar{\varepsilon}_{xx} + (a_2 \cos^2 \theta + a_1 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{yy}\end{aligned}\quad (3.81)$$

$$+ (a_1 \cos^2 \theta + a_2 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{zz} + (a_2 - a_1) \bar{\varepsilon}_{yz} \sin 2\theta + E_c + \Delta_{CR}$$

$$\begin{aligned}\bar{G} = & L_1 \bar{k}_x^2 + (M_1 \cos^2 \theta + M_2 \sin^2 \theta) \bar{k}_y^2 + (M_2 \cos^2 \theta + M_1 \sin^2 \theta) \bar{k}_z^2 \\ & + (M_1 - M_2) \bar{k}_y \bar{k}_z \sin 2\theta + l_1 \bar{\varepsilon}_{xx} + (m_1 \cos^2 \theta + m_2 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{yy}\end{aligned}\quad (3.82)$$

$$+ (m_2 \cos^2 \theta + m_1 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{zz} + (m_1 - m_2) \bar{\varepsilon}_{yz} \sin 2\theta + E_v + \Delta_{CR}$$

$$\begin{aligned}\bar{H} = & M_1 \bar{k}_x^2 + (L_1 \cos^2 \theta + M_2 \sin^2 \theta) \bar{k}_y^2 + (M_2 \cos^2 \theta + L_1 \sin^2 \theta) \bar{k}_z^2 \\ & + (L_1 - M_2) \bar{k}_y \bar{k}_z \sin 2\theta + m_1 \bar{\varepsilon}_{xx} + (l_1 \cos^2 \theta + m_2 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{yy}\end{aligned}\quad (3.83)$$

$$+ (m_2 \cos^2 \theta + l_1 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{zz} + (l_1 - m_2) \bar{\varepsilon}_{yz} \sin 2\theta + E_v + \Delta_{CR}$$

$$\begin{aligned}\bar{I} = & M_3 \bar{k}_x^2 + (M_3 \cos^2 \theta + L_2 \sin^2 \theta) \bar{k}_y^2 + (L_2 \cos^2 \theta + M_3 \sin^2 \theta) \bar{k}_z^2 \\ & + (M_3 - L_2) \bar{k}_y \bar{k}_z \sin 2\theta + m_3 \bar{\varepsilon}_{xx} + (m_3 \cos^2 \theta + l_2 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{yy}\end{aligned}\quad (3.84)$$

$$+ (l_2 \cos^2 \theta + m_3 \sin^2 \theta) \bar{\varepsilon}_{zz} + (m_3 - l_2) \bar{\varepsilon}_{yz} \sin 2\theta + E_v$$

$$\bar{R}_{xy} = N_1 \bar{k}_x \bar{k}_y \cos \theta + N_1 \bar{k}_x \bar{k}_z \sin \theta + n_1 \bar{\varepsilon}_{xy} \cos \theta + n_1 \bar{\varepsilon}_{xz} \sin \theta \quad (3.85)$$

$$\bar{R}_{yx} = N_1 \bar{k}_y \bar{k}_x \cos \theta + N_1 \bar{k}_z \bar{k}_x \sin \theta + n_1 \bar{\varepsilon}_{xy} \cos \theta + n_1 \bar{\varepsilon}_{xz} \sin \theta \quad (3.86)$$

$$\bar{S}_{xz} = N_2 \bar{k}_x \bar{k}_z \cos \theta - N_2 \bar{k}_x \bar{k}_y \sin \theta - N_3 \bar{k}_x + n_2 \bar{\varepsilon}_{xz} \cos \theta - n_2 \bar{\varepsilon}_{xy} \sin \theta \quad (3.87)$$

$$\bar{S}_{zx} = N_2 \bar{k}_z \bar{k}_x \cos \theta - N_2 \bar{k}_y \bar{k}_x \sin \theta + N_3 \bar{k}_x + n_2 \bar{\varepsilon}_{xz} \cos \theta - n_2 \bar{\varepsilon}_{xy} \sin \theta \quad (3.88)$$

$$\begin{aligned}\bar{T}_{yz} = & N_2 \bar{k}_y \bar{k}_z \cos 2\theta + N_2 (\bar{k}_z^2 - \bar{k}_y^2) \cos \theta \sin \theta - N_3 \bar{k}_y \cos \theta + N_3 \bar{k}_z \sin \theta \\ & + n_2 \bar{\varepsilon}_{yz} \cos 2\theta + n_2 (\bar{\varepsilon}_{zz} - \bar{\varepsilon}_{yy}) \sin \theta \cos \theta\end{aligned}\quad (3.89)$$

$$\begin{aligned}\bar{T}_{zy} = & N_2 \bar{k}_y \bar{k}_z \cos 2\theta + N_2 (\bar{k}_z^2 - \bar{k}_y^2) \cos \theta \sin \theta + N_3 \bar{k}_y \cos \theta + N_3 \bar{k}_z \sin \theta \\ & + n_2 \bar{\varepsilon}_{yz} \cos 2\theta + n_2 (\bar{\varepsilon}_{zz} - \bar{\varepsilon}_{yy}) \sin \theta \cos \theta\end{aligned}\quad (3.90)$$

經由一連串的介绍，包含適用於固定 x 軸且對 x 軸旋轉 θ 角下所推得之壓電力學模型與 $k \cdot p$ 理論之多能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓(四能帶漢彌爾頓及八能帶漢彌爾頓)。藉由任意座標下之壓電力學模型與四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓， $H(\bar{k}, \bar{\varepsilon})$ ，即可分析氮化鈞

鎵量子點成長於晶體角度之氯化鎵基板時的電子(電洞)特徵能量與對應之波函數。

3.4 量子點之光學性質

半導體量子點結構的光學性質在實驗上可由光激發螢光(photoluminescence, PL)光譜量測得知。光激發螢光光譜對於檢測發光半導體材料的光學特性是一種非破壞性的量測技術，而且藉由分析光激發螢光資料可得知摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能等等。因此，對於半導體異質結構如量子點結構之電子在能階間躍遷的光學能量、載子生命期等主要影響量子點光電與電子元件特性而言，光激發螢光光譜是一種常見且重要的量測方法[85]。

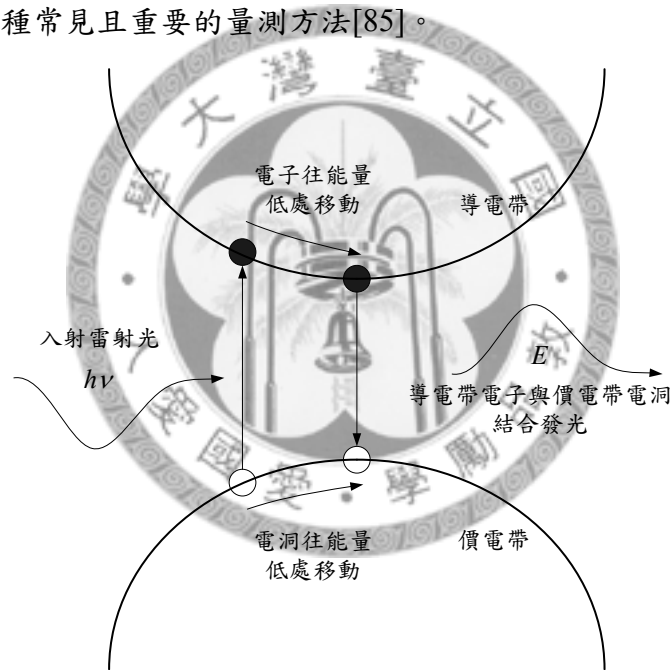


圖3.3 光激發螢光之電子躍遷示意圖。

光激發螢光原理如圖3.3所示，在低溫時，未摻雜質之半導體中所有電子幾乎都是位在價電帶上，若將一個能量等於或是超過待測半導體能隙的雷射光束入射至半導體表面，使其位於價電帶的電子吸收能量而躍遷，跨過能隙跳至較高能階的導電帶並留下一個電洞在價電帶，這些高能量的電子會經由與晶格碰撞釋出能量而掉至導電帶底部。同樣地，處在較高能階的電洞亦會經由與晶格碰撞釋出能量而掉至價電帶頂部，爾後電子由導電帶的最低點掉至價電帶與電洞形成電子-電洞

對(electron-hole pair)，其電子-電洞對如以輻射複合(radiative recombination)的方式複合將產生一個光子，即發出近似能隙之能量的光，

由於輻射再複合發射出光子，是藉由光子的激發，故稱之為光激發螢光[85]。

由光激發螢光原理其電子躍遷能量為

$$E = E_e - E_h \quad (3.91)$$

其中 E_e 與 E_h 分別為電子及電洞的特徵能量。

然而，一般常見的電子電洞的複合機制如上述的帶間複合(band-to-band recombination)，即導電帶的電子與價電帶的電洞和複合而放出光子外，尚有自由激子複合(free exciton recombination)，在半導體中，因庫倫作用力而複合之電子與電洞對稱為激子。導電帶之電子與價電帶中之電洞複合所成之激子稱為自由激子，而束縛在雜質能階之激子稱為束縛激子(bound exciton)。激子亦具有基態和激發態，其能量狀態與半導體材料之介電常數和電子電洞的波函數有關。藉由自由激子複合所放出來的光子能量比材料本身的能隙略小一些[87-89]，如圖3.4所示。

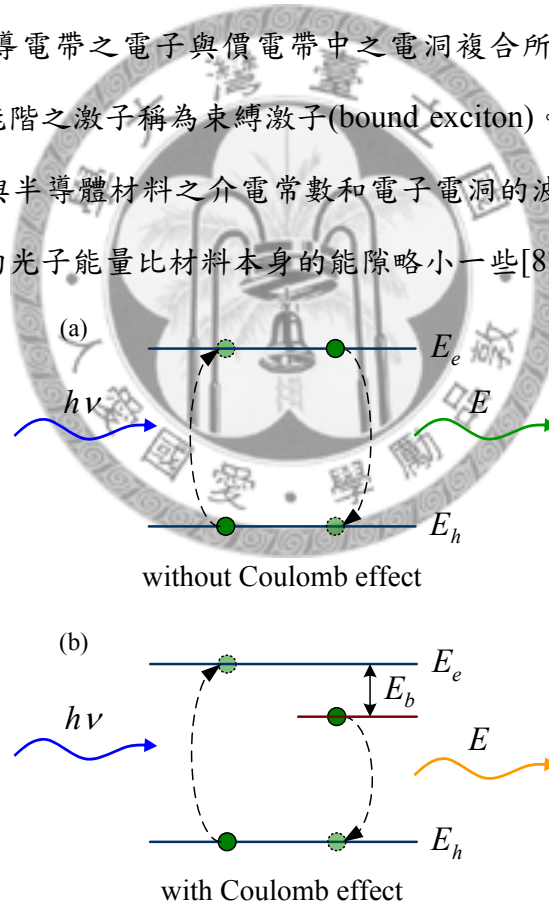


圖3.4 電子躍遷示意圖，(a)未含庫倫作用力與(b)含庫倫作用力。

因此在考慮自由激子複合的情況下，其躍遷能量應改寫成

$$E = E_e - E_h - E_b \quad (3.92)$$

其中 E_b 為激子束縛能($\equiv |J_{eh}|$)，而 J_{eh} 為

$$J_{eh} = -\frac{e^2}{4\pi} \iint \frac{|\psi(\mathbf{r}_e)|^2 |\psi(\mathbf{r}_h)|^2}{\beta_r |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h \quad (3.93)$$

上式中之 $|\psi(\mathbf{r}_e)|^2$ 與 $|\psi(\mathbf{r}_h)|^2$ 為電子及電洞的機率密度函數(probability density function)，而 β_r 為平均介電常數，其定義為介電常數矩陣之對角線元素的總和除以 3，即 $\text{tr}(\beta_{ij})/3$ 。

本文除藉由(3.92)式及(3.93)式計算電子之躍遷能量外，亦計算電子及電洞之波函數在量子點結構內的重疊量，即 $\langle \psi(\mathbf{r}_e) | \psi(\mathbf{r}_h) \rangle$ 。因電子及電洞之波函數的重疊量與半導體量子點元件之光學增益(optical gain)[90, 91]及自發輻射率(spontaneous emission rate)有關[92, 93]，故本文將以重疊量當做評估在不同尺寸、形狀及濃度的條件下，量子點光電元件其性能之優劣。



第四章 壓電力學模型與剪力壓電常數

自組式量子點內部與鄰近的應變場及壓電位能將影響量子點元件的光學性質。本文以氮化銦及氮化鎵材料為例，該材料的壓電效應遠高於三五族半導體，如砷化銦與砷化鎵等，因而導電帶與價電帶受到應變場與壓電位能之雙重效應的影響。然而，過去一些文獻如[20, 82, 94]等，均沿用三五族材料常見之壓電模型—首先由彈性力學求解出量子點結構的應變場，再將應變場代入靜電學中之高斯方程，便可獲得一條關於電位分佈的泊松方程式，並藉由求解泊松方程式而求出應變引致之壓電位能。由於氮化物半導體且有自發性極化，加上 Lassen 等人利用全耦合與半耦合壓電模型分析氮化鎵量子點的機電場及電子的特徵能量發現，使用半耦合壓電模型所求得之應變場與壓電位能與全耦合壓電模型所得結果將有 30 meV 的誤差[21, 22]。另外，由於剪力壓電常數 e_{15} 其數值有正有負[23, 24]，對於壓電位能的分析將造成極大之不確定性，為了解自組式氮化銦鎵量子點光學性質，準確地分析量子點結構的應變效應及應變引致的壓電位能將是必要的工作。

因此，本章將分別對全耦合與半耦合壓電模型配合有限元素軟體詳細探討此兩種壓電模型的差異，同時針對剪力壓電常數的正負號深入討論以得出剪力壓電常數的正負號對量子點之壓電位能及光學性質的影響。

4.1 完全耦合與半耦合壓電模型之比較

本節將分別使用全耦合與半耦合壓電模型分析氮化銦鎵量子點結構內應變場、應變引致之壓電位能及其電子躍遷能量。首先，所謂全耦合壓電模型即材料之組成律同時考慮正逆壓電效應之分析模型，如(2.17)式所示。而半耦合壓電模型僅為考慮正壓電效應之分析模型，若假設氮化銦鎵量子點成長於晶格平面為(0001)之氮化鎵基板上，即 $\theta = 0^\circ$ 。將(2.17)式中之逆壓電效應捨去，則材料組成律即可表示成

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl} + \varepsilon_{kl}^0) \\ D_i = \beta_{ik} F_k + e_{ikl} (\varepsilon_{kl} + \varepsilon_{kl}^0) + P_i^{\text{sp}} \end{cases} \quad (4.1)$$

同第二章第二節所述，量子點結構在穩定狀態、忽略微體力與結構內無任何電荷的情況下，量子點結構的應力場與電位移場必須滿足力平衡與電荷平衡。於是(4.1)式便可整理成彈性力學中之運動方程式及靜電學中之高斯方程式或稱為電位之帕松方程式。本節所討論之量子點的尺寸、形狀及銦的濃度分別為：量子點底部寬度與高度為 $b \times h$ ，量子點頂部寬度設定為 $b/2$ 奈米，其中 $b = 15 - 30$ 奈米， $h = 2 - 4$ 奈米及銦的濃度為20%至40%。量子點的形狀考慮透鏡形(Lens)、截頭式圓錐形(TC)與截頭式金字塔形(truncated pyramid, TP)，如圖4.1所示，並假設氮化銦鎵濕潤層的厚度為0.8奈米，其銦的濃度與量子點相同。

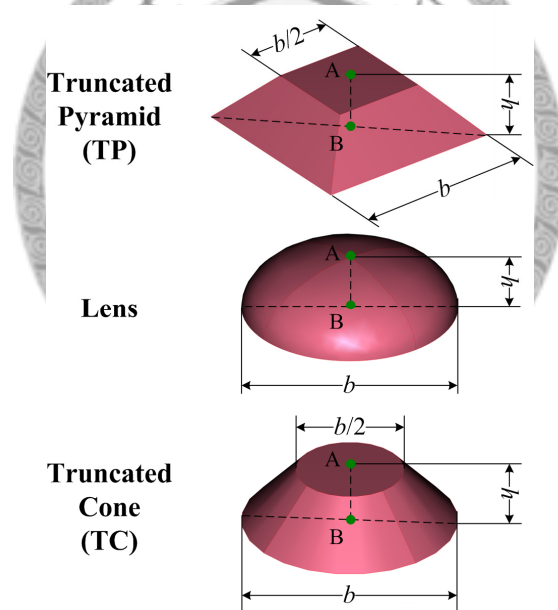


圖 4.1 量子點之幾何形狀圖。

本節所使用之氮化銦及氮化鎵的材料常數，如彈性模數、壓電應力常數、介電常數及與能帶結構相關參數等皆列於表4.1至表4.3。其中，氮化銦鎵($\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$)的材料常數除了自發性極化與能隙使用二次曲線內插求得外，其餘常數則利用線性內插求得。本文稱全耦合與半耦合壓電模型為FC壓電模型與SC壓電模型。由於氮化鎵之介電係數平行於 c 軸與垂直於 c 軸的數值不同，因此，若使用簡化的介電常數 β_r 之半耦合壓電模型稱為SC2壓電模型；SC壓電模型與SC2壓電模型僅

差在介電常數張量 β_{ij} 之對角線上的三個數值是否相等。

表 4.1 機電性質材料常數表

參數	GaN	InN	$\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$	文獻
a (Å)	3.189	3.545	$3.545c + 3.189(1-c)$	[82]
c (Å)	5.185	5.703	$5.703c + 5.185(1-c)$	[82]
C_{11} (GPa)	390	223	$223c + 390(1-c)$	[82]
C_{12} (GPa)	145	115	$115c + 145(1-c)$	[82]
C_{13} (GPa)	106	92	$92c + 106(1-c)$	[82]
C_{33} (GPa)	398	224	$224c + 398(1-c)$	[82]
C_{44} (GPa)	105	48	$48c + 105(1-c)$	[82]
e_{15} (C/m ²)	0.326	0.264	$0.264c + 0.326(1-c)$	[82]
e_{15} (C/m ²)	-0.38	-0.44	$-0.44c - 0.38(1-c)$	[23]
e_{31} (C/m ²)	-0.527	-0.484	$-0.484c - 0.527(1-c)$	[82]
e_{33} (C/m ²)	0.895	1.06	$1.06c + 0.895(1-c)$	[82]
P^{sp} (C/m ²)	-0.034	-0.042	$-0.042c - 0.034(1-c) - 0.037c(1-c)$	[82]
β_{11}	9.5	15.3	$9.5(1-c) + 15.3c$	[95]
β_{33}	10.4	15.3	$15.3c + 10.4(1-c)$	[95]

表 4.2 電子與電洞等效質量表

參數	GaN	InN	$\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$	文獻
$m_e^{\parallel} (m_0)$	0.20	0.07	$0.07c + 0.2(1-c)$	[82]
$m_e^{\perp} (m_0)$	0.20	0.07	$0.07c + 0.2(1-c)$	[82]
A_1	-7.21	-8.21	$-8.21c - 7.21(1-c)$	[82]
A_2	-0.44	-0.68	$-0.68c - 0.44(1-c)$	[23]
A_3	6.68	7.57	$7.57c + 6.68(1-c)$	[82]
A_4	-3.46	-5.23	$-5.23c - 3.46(1-c)$	[82]
A_5	-3.40	-5.11	$-5.11c - 3.4(1-c)$	[82]
A_6	-4.90	-5.96	$-5.96c - 4.9(1-c)$	[82]
A_7 (eV·Å)	0	0	0	[82]

表 4.3 能帶結構參數表

參數	GaN	InN	$\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$	文獻
E_g (eV)	3.51	0.78	$0.78c + 3.51(1-c) - 1.4c(1-c)$	[82]
E_g (eV)	3.5	0.69	$0.69c + 3.5(1-c) - 2.3c(1-c)$	[95]
E_v (eV)	0	0.5	$0.5c$	[82]
Δ_{CR} (eV)	0.01	0.04	$0.04c + 0.01(1-c)$	[82]
a_1 (eV)	-3.1	-3.5	$-3.5c - 3.1(1-c)$	[96]
a_2 (eV)	-11.2	-11.7	$-11.7c - 11.2(1-c)$	[96]
D_1	-3.7	-3.7	-3.7	[82]
D_2	4.5	4.5	4.5	[82]
D_3	8.2	8.2	8.2	[82]
D_4	-4.1	-4.1	-4.1	[82]
D_5	-4.0	-4.0	-4.0	[82]
D_6	-5.5	-5.5	-5.5	[82]

圖 4.2 及圖 4.3 分別為尺寸 20×3 與 30×4 之透鏡形 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 量子點的 x 軸應變分量 ε_{xx} 與 z 軸應變分量 ε_{zz} 沿 z 軸變化圖，如 4.1 圖中 A 點位於量子點頂部而 B 點位於量子點底部，A 與 B 兩點連線即 z 軸。

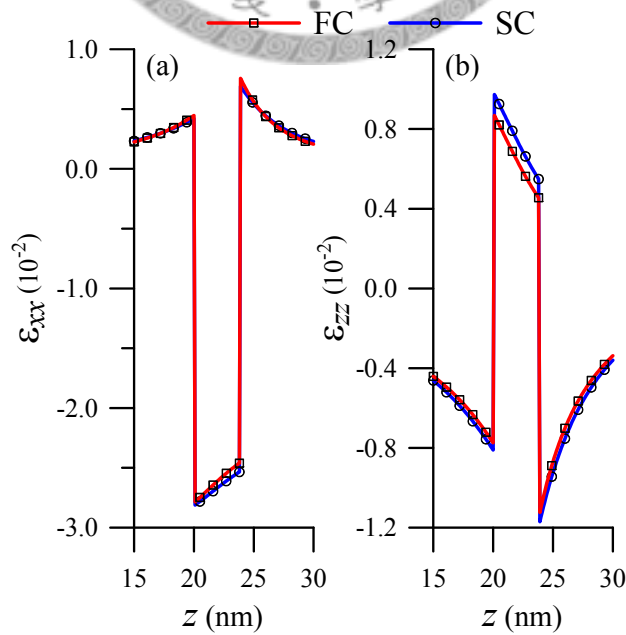


圖 4.2 透鏡形量子點之(a) ε_{xx} 與(b) ε_{zz} 沿 z 軸變化圖，底部寬度與高度為 20×3 。

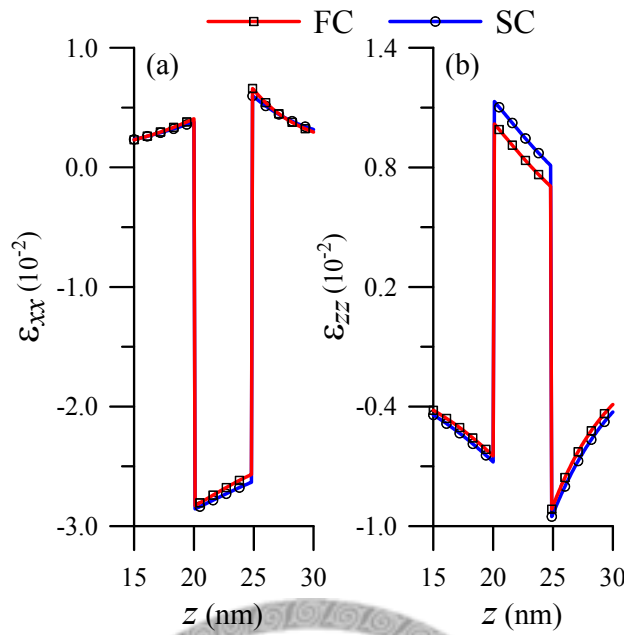


圖 4.3 透鏡形量子點之(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 沿 z 軸變化圖，底部寬度與高度為 30×4 。

圖中紅線(含空心方塊)由 FC 壓電模型求得，而藍線(含圓圈)由 SC 壓電模型求得。圖中可觀察到在 GaN 與 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 的交界面，應變分量 ϵ_{xx} 與 ϵ_{zz} 呈現不連續現象；而且 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 量子點內的 ϵ_{xx} 為壓應變， ϵ_{xx} 於 GaN 基板與覆蓋層則為拉應變。同樣地， $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 量子點內的 ϵ_{zz} 為拉應變， ϵ_{zz} 於 GaN 基板與覆蓋層則為壓應變。這個結果反映了 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 晶格長度大於 GaN 晶格長度的事實。由此二圖可清楚看出，不論量子點的尺寸，由 FC 壓電模型求得之 x 軸應變 ϵ_{xx} 與 z 軸應變 ϵ_{zz} 均小於 SC 壓電模型，而且由 FC 與 SC 壓電模型所求得 ϵ_{zz} 在量子點內的差異明顯比 ϵ_{xx} 大上許多。在相同尺寸與銻濃度的條件下，其它形狀之氮化銦鎵量子點，如截頭式圓錐形與截頭式金字塔形亦有同樣的情況。接下來將實際計算 FC 壓電模型與 SC 壓電模型兩者之間造成量子點內部應變場分析上的誤差。

圖 4.4 及圖 4.5 分別為不同形狀之 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 量子點內部 ϵ_{xx} 與 ϵ_{zz} 的誤差量百分比沿 z 軸變化圖，其中量子點底部寬度與高度為 20×3 與 30×4 。圖 4.4(a)與圖 4.5(a) 為 ϵ_{xx} 誤差量百分比，而圖 4.4(b)與圖 4.5(b)為 ϵ_{zz} 誤差量百分比。其誤差量百分比之定義為 FC 壓電模型求得之應變減去 SC 壓電模型求得之應變除以 FC 壓電模型求得之應變。

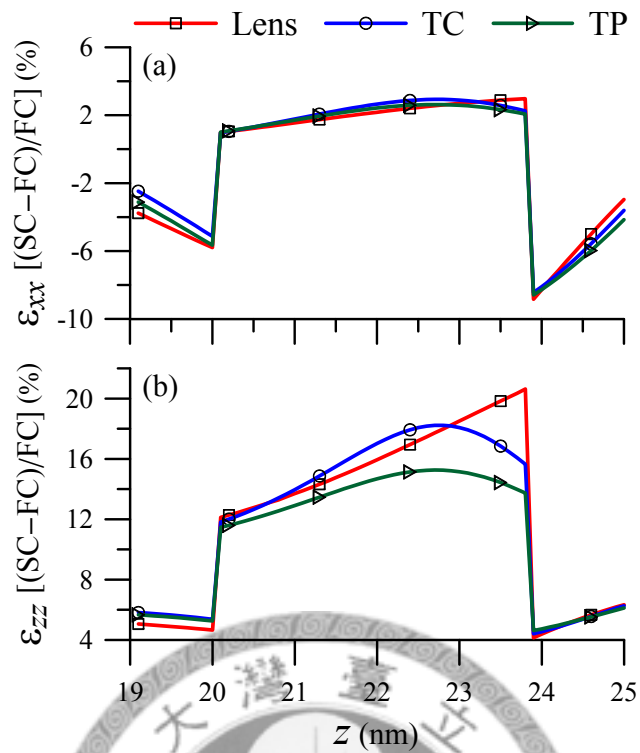


圖 4.4 不同形狀之 FC 與 SC 壓電模型的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量百分比沿 z 軸變化圖，底部寬度與高度為 20×3 。

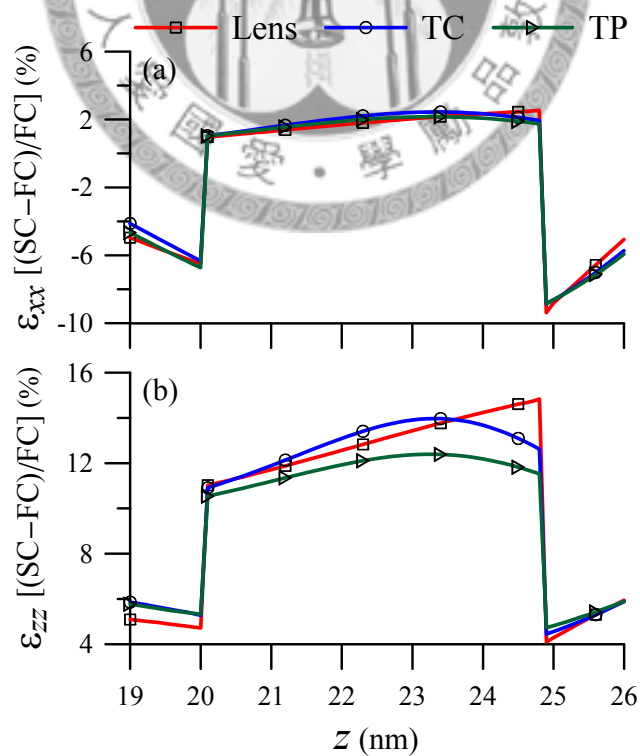


圖 4.5 不同形狀之 FC 與 SC 壓電模型的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量百分比沿 z 軸變化圖，底部寬度與高度為 30×4 。

由圖 4.4(a)與圖 4.5(a)得知，不論量子點的尺寸與形狀，SC 壓電模型求得之 ε_{xx} 所產生的誤差量百分比約為 1–3%。然而，從圖 4.8(b)與圖 4.9(b)可發現，SC 壓電模型求得之 ε_{zz} 分別將產生 12–21%及 11–15%的誤差。各形狀之間的差異，尤其是靠近量子點頂部，透鏡形量子點的 ε_{xx} 與 ε_{zz} 誤差量最大，量子點中心位置則是截頭式圓錐形量子點的 ε_{xx} 與 ε_{zz} 誤差量最大，而 SC 壓電模型造成截頭式金字塔形量子點內部之 ε_{xx} 與 ε_{zz} 誤差量始終是最小的。另外，考慮不同銦濃度的條件下，探討 FC 與 SC 壓電模型對量子點應變場的影響。

圖 4.6 至圖 4.8 分別為不同銦濃度之透鏡形、截頭式圓錐形及截頭式金字塔形 $\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$ 量子點的 ε_{xx} 與 ε_{zz} 誤差量沿 z 軸變化圖，其量子點底部寬度與高度為 20×2.5 。其誤差量的定義為 FC 壓電模型之應變減去 SC 壓電模型之應變。從圖 4.6 中得知，不論是 ε_{xx} 或 ε_{zz} ，FC 壓電模型與 SC 壓電模型的差異將隨銦的濃度增加而更趨明顯。且銦濃度每增加 5%，量子點內部的應變誤差增加量幾乎維持定值，即圖中各曲線之間距是等距的，顯然銦濃度對 FC 壓電模型與 SC 壓電模型分析量子點應變場所造成的差異性是線性的，改變量子點的形狀並不會改變這個結果，如圖 4.7 及圖 4.8 所示。

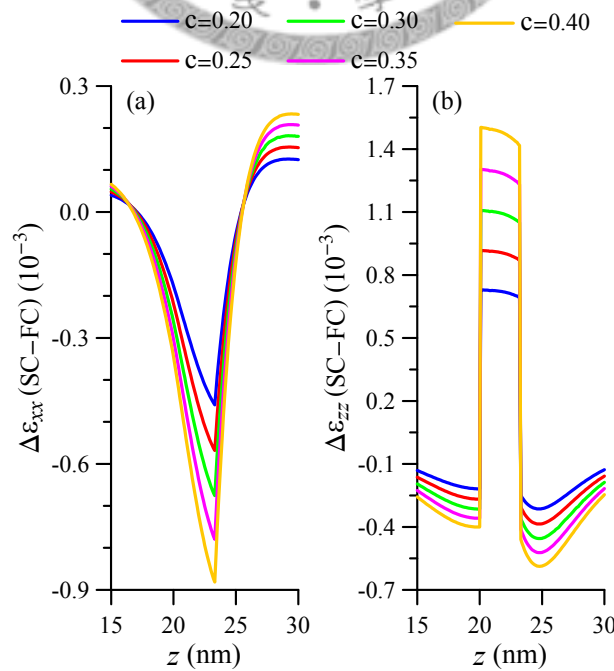


圖 4.6 不同銦濃度之透鏡形量子點的(a) ε_{xx} 與(b) ε_{zz} 誤差量沿 z 軸變化圖。

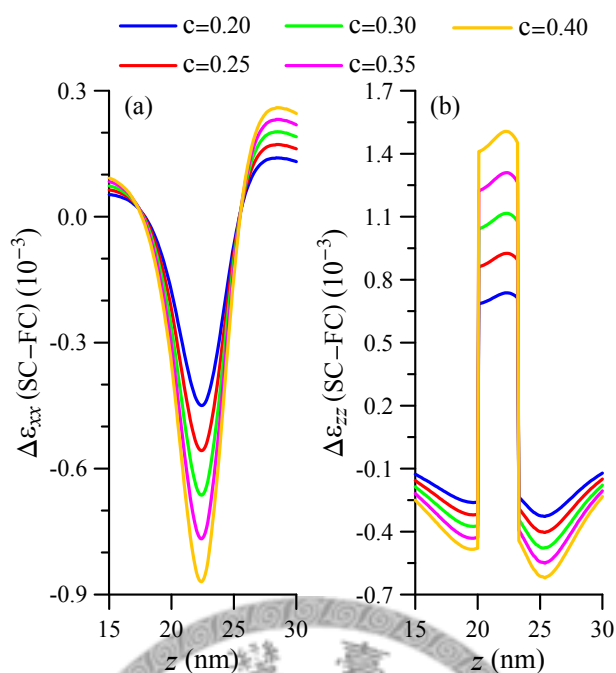


圖 4.7 不同銦濃度之截頭式圓錐形的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量沿 z 軸變化圖。

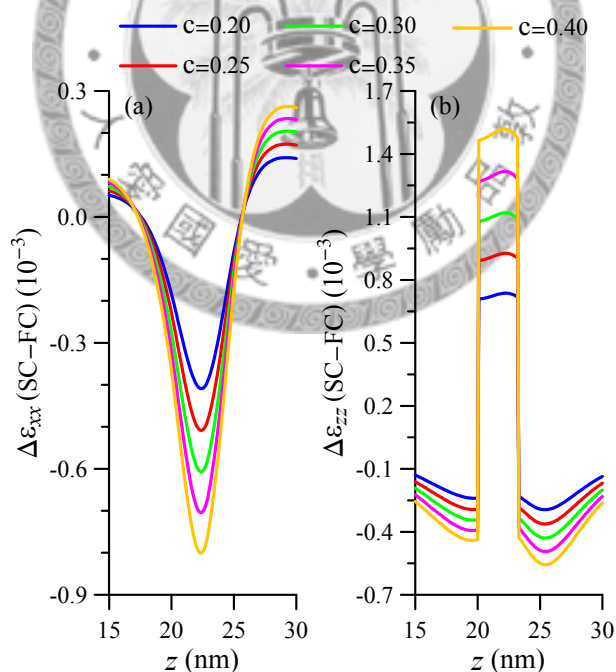


圖 4.8 不同銦濃度之截頭式金字塔的(a) ϵ_{xx} 與(b) ϵ_{zz} 誤差量沿 z 軸變化圖。

根據圖 4.2 至圖 4.8 的結果顯示，在量子點的應變分析上，使用 FC 壓電模型與 SC 壓電模型會有相當大的差異，尤其是銦的濃度越高時差異更顯著。而主要原因是 SC 壓電模型是經由彈性力學求解出量子點結構的應變場，再將應變場代入靜

電學中之高斯方程以獲得電位的帕松方程式，並藉由求解帕松方程式而求出應變引致之壓電位能。因此，壓電材料至始存在的逆壓電效應之強弱程度均對應變場的大小無任何影響。反觀 FC 壓電模型，因考慮其材料既有之逆壓電效應，其逆壓電效應所泛生出之應力為 $-e_{kij}F_k$ ，若將其展開，則 x 軸應力與 z 軸應力分別為 $-e_{31}F_3$ 與 $-e_{33}F_3$ 。由表 4.1 得知， e_{31} 與 e_{33} 分別為負值與正值，且 $|e_{33}| > |e_{31}|$ ，因此在相同的電場作用下， z 軸的總應力將減小，而 x 軸的總應力增大，且 z 軸總應力減少量將大於 x 軸總應力增加量，因而應變產生電場，電場又使應變重新分佈，在正逆效應彼此交互作用下，而使 FC 壓電模型求得之應變小於 SC 壓電模型求得之應變，且 ε_{xx} 的誤差量小於 ε_{zz} 。從另一個角度解釋，即壓電材料中一個極為重要的參數—機電耦合係數(electromechanical coupling coefficient)， K ，此參數的大小決定壓電材料中應變能與電能之間的互轉能力，意指機電耦合係數越大，其壓電材料之力與電轉換的能力越強。依據機電耦合係數之定義[97]，由 z 軸電場所引致 x 軸應力與 z 軸應力之機電耦合係數分別是 K_{31} 與 K_{33} ，以本節所使用之材料 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 為例，機電耦合係數最大理論值為 $K_{31} = -0.1$ 及 $K_{33} = 0.21$ 。從此二值也可粗略看出為何 ε_{zz} 的誤差比 ε_{xx} 的誤差來得大。此外，一般常用於智能結構的壓電材料如鈦酸鋇(BaTiO_3)、鋇鈦酸鉛(PZT) 聚偏二氟乙烯(PVDF)等，其機電耦合係數分別為 0.4、0.5–0.7 及 0.1–0.3[98]， $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 與其相比， $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 的壓電效應並不亞於這些壓電材料。另一方面，以相同銦濃度的三五族半導體為例，如 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ，其機電耦合係數之理論最大值僅只有 0.05(引用文獻[36]之材料常數)，此數值說明 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 的壓電效應相較於 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 是相當弱地，這也是為何分析 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ 量子點結構時，SC 壓電模型足以分析量子點的應變場，但遇到壓電效應較強的三族氮化物半導體如 InN 、 GaN 及 AlN 等材料所成長出之量子點結構時，使用 FC 壓電模型分析量子點的應變場較為恰當。

本節使用 FC 壓電模型與 SC 壓電模型所獲得之應變場竟有如此大之差異，此差異勢必對應變引致之壓電位能有極大的影響。在談及壓電位能之前，首先定義

一壓電位能降， $V_d = V_A - V_B$ ，即圖 4.1 中 A 與 B 兩點的位能差。

圖 4.9 至圖 4.11 分別為透鏡形、截頭式圓錐形及截頭式金字塔形 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 量子點之壓電位能降隨量子點底部寬度與高度變化圖。圖中紅色(含空心方塊)為 FC 壓電模型、藍線(含圓圈)為 SC 壓電模型及綠線(含空心三角形)為 SC2 壓電模型所求得之壓電位能降。由圖 4.9 至圖 4.11 的結果得知，截頭式金字塔形的壓電位能降大於透鏡形，透鏡形大於截頭式圓錐形，且不論是改變量子點底部寬度或高度，FC 壓電模型的壓電能位降始終小於 SC 與 SC2 壓電模型。此三種壓電模型所計算出壓電位能降均隨量子點的幾何尺寸增加而變大，且這三種壓電模型所計算出壓電位能降之間的差異， ΔV_d ，亦隨量子點的幾何尺寸增大而逐漸擴大。透鏡形、截頭式圓錐形及截頭式金字塔形 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 量子點之壓電位能降在不同量子點底部寬度與高度下，三種壓電模型的差值列於表 4.4 及表 4.5。

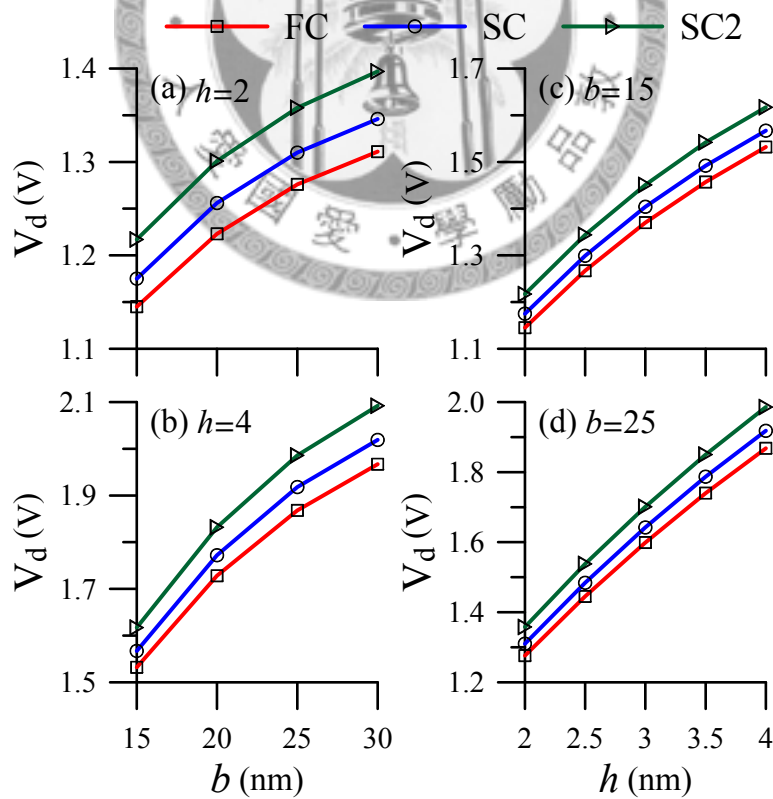


圖 4.9 透鏡形量子點之壓電位能降隨底部寬度與高度變化圖。

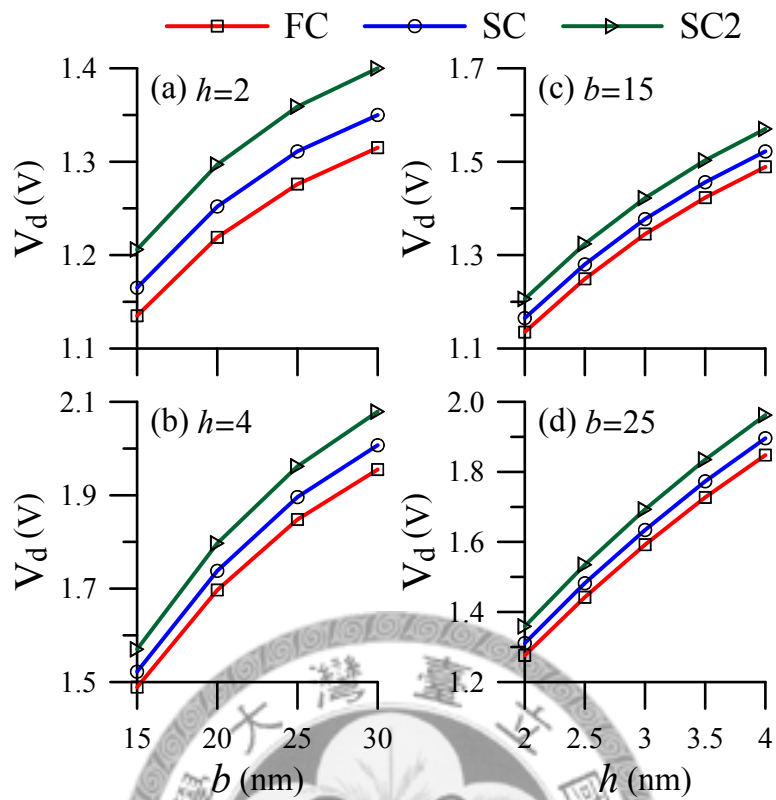


圖 4.10 截頭式圓錐形量子點之壓電位能降隨底部寬度與高度變化圖。

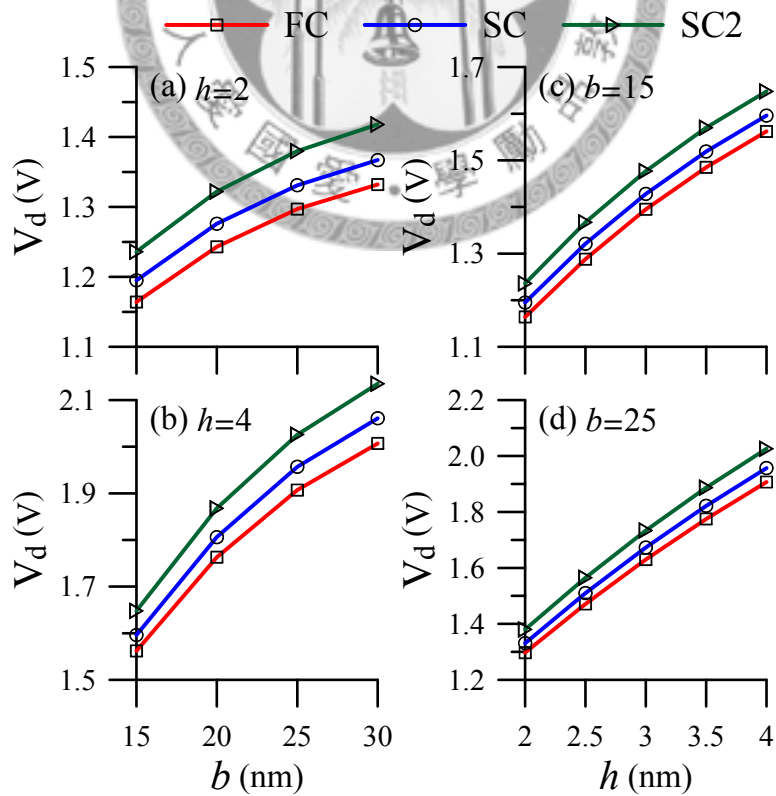


圖 4.11 截頭式金字塔形量子點之壓電位能降隨底部寬度與高度變化圖。

表 4.4 FC 與 SC(SC2)壓電模型之壓電位能降的差值隨量子點底部寬度變化表

$\Delta V_d(\text{mV})(h = 2)$						
底部寬度 b	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
15	30	72	30	71	31	72
20	33	78	33	78	33	79
25	34	82	35	83	34	83
30	35	86	35	85	35	86

$\Delta V_d(\text{mV})(h = 4)$						
底部寬度 b	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
15	35	85	33	81	34	86
20	44	104	41	100	43	105
25	50	118	48	114	50	119
30	52	125	52	124	54	128

表 4.5 FC 與 SC(SC2)壓電模型之壓電位能降的差值隨量子點高度變化表

$\Delta V_d(\text{mV})(b = 15)$						
高度 h	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
2.0	30	72	30	71	31	72
2.5	32	77	31	75	33	79
3.0	34	81	32	77	33	82
3.5	35	85	33	80	34	85
4.0	35	85	33	81	34	86

$\Delta V_d(\text{mV})(b = 25)$						
高度 h	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
2.0	34	82	35	83	34	83
2.5	39	93	40	93	39	94
3.0	43	102	42	101	43	104
3.5	47	110	46	108	47	112
4.0	50	118	48	114	50	119

由表 4.4 及表 4.5 可看出，就本節算例中最大尺寸 30×4 之量子點而言，SC 壓電模型與 FC 壓電模型之間的差異針對透鏡形、截頭式圓錐形及截頭式金字塔形量子點分別為 52 mV、52 mV 及 54 mV。另外，SC2 壓電模型和 FC 壓電模型之間的差異分別為 125 mV、124 mV 及 128 mV。以最小尺寸 15×2 之量子點為例，SC 壓電模型和 FC 壓電模型之間的差異分別為 30 mV、30 mV 及 31 mV。SC2 壓電模型和 FC 壓電模型之間的差異分別為 72 mV、71 mV 及 72 mV。

圖 4.12 為透鏡形、截頭式圓錐形及截頭式金字塔形氮化銦鎳量子點的壓電位能降之差值隨銦濃度變化圖，其尺寸為 20×2.5 。結果顯示，銦濃度對壓電位能的影响依然是近似線性的關係。以銦濃度 20% 為例，SC 壓電模型和 FC 壓電模型之間的差異分別為 24 mV、24 mV 及 41 mV。而 SC2 壓電模型和 FC 壓電模型之間的差異分別為 65 mV、64 mV 及 66 mV。從以上數據可發現，SC 壓電模型造成壓電位能的誤差對透鏡形與截頭式圓錐形量子點而言並無差異，若以 SC2 壓電模型分析量子點的壓電位能，其誤差則與量子點的形狀無關。

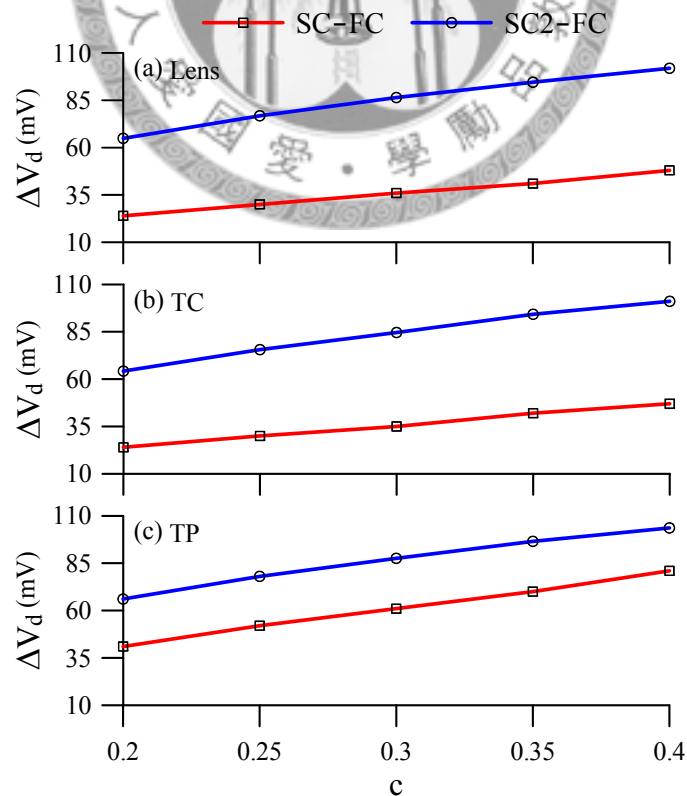


圖 4.12 壓電位能降之差值隨(a)透鏡形、(b)截頭式圓錐形及(c)截頭式金字塔形量子點之銦濃度變化圖。

以上結果透露出一項重要訊息，這意謂著即便使用 SC 壓電模型分析量子點的壓電位能至少會產生將近 24 mV 的誤差，甚至誤差可能大於 128 mV 以上。因使用不同壓電模型所造成之誤差將對量子點的能帶結構產生極大影響。接下來將利用第三章提及之四能帶 k·p 漢彌爾頓計算量子點的電子與電洞特徵能量，同時計算激子束縛能以得出不同尺寸及形狀之量子點的躍遷能量。以下結果將幫助我們了解使用不同壓電模型分析三族氮化物量子點之應變場與壓電位能而產生的誤差將對量子點的電子與電洞特徵能量造成多大的影響。以下算例僅考慮不同尺寸與形狀之量子點結構，並不考慮銻濃度的變化。

圖 4.13 及圖 4.14 分別為透鏡形量子點之電子與電洞特徵能量隨高度與底部寬度變化圖，其中銻濃度為 30%。結果清楚說明，使用 SC 及 SC2 壓電模型之電子與電洞特徵能量與 FC 壓電模型的結果有相當大的差異，尤其是使用 SC2 壓電模型。而 SC 及 SC2 壓電模型與 FC 壓電模型之能量差隨量子點底部寬度與高度的變化列於表 4.6 至表 4.9。

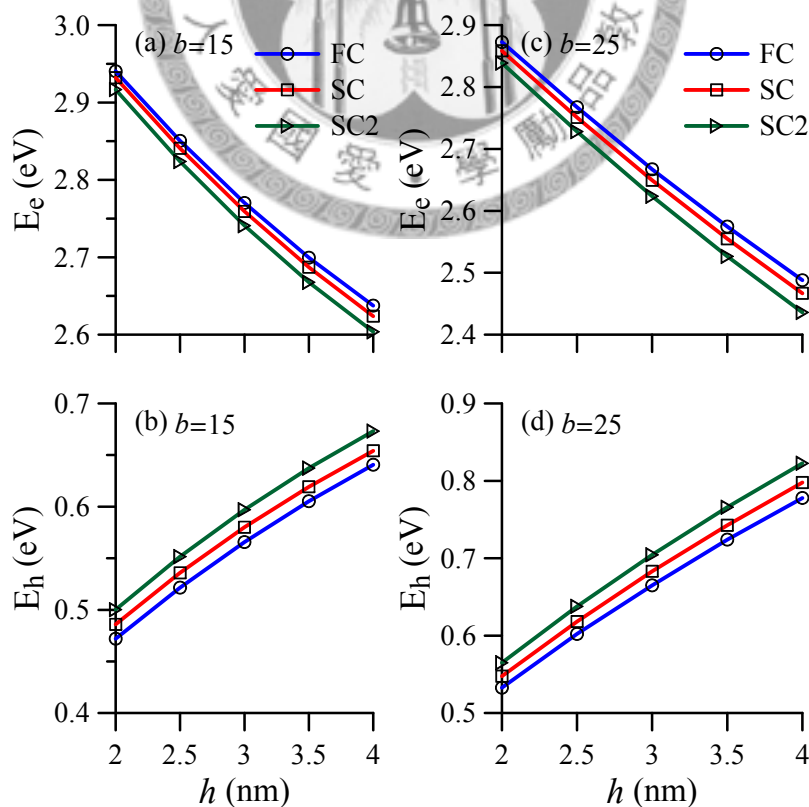


圖 4.13 透鏡形量子點之電子與電洞特徵能量隨高度變化圖。

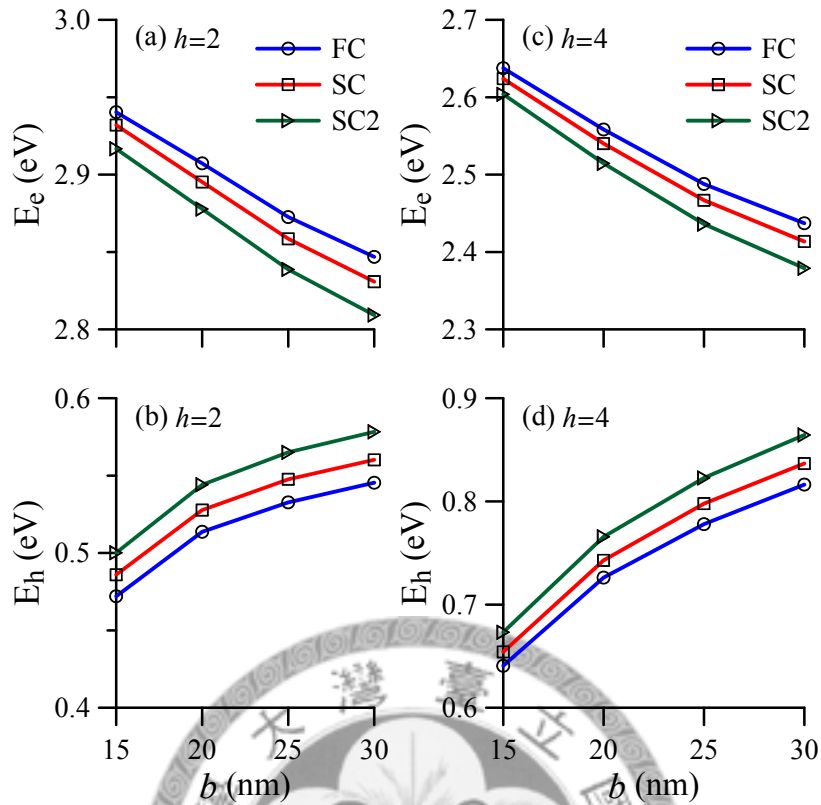


圖 4.14 透鏡形量子點之電子與電洞特徵能量隨底部寬度變化圖。

由表 4.6 至表 4.9 得知，SC(SC2)模型對透鏡形、截頭式圓錐形及截頭式金字塔形量子點的電子特徵能量至少產生 8.4–23.5(23.7–58.1)、7.7–23.2(22.4–56.3)及 8.9–25.5(24.2–60.5) meV 的誤差；同時針對電洞特徵能量的影響至少為 13.9–20.4(28.1–48)、13.5–21.6(27.4–47.7)及 14.2–22.1(29.1–49.5) meV。如此大之差異，並不令人意外。接下來將進一步得出不同壓電模型對量子點結構之躍遷能量的影響。

圖 4.15 為 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 量子點之激子束縛能隨量子點底部寬度與高度變化圖。本文計算激子束縛能時所使用之介電常數為平均介電常數，因此 FC 與 SC(SC2)壓電模型所計算出之激子束縛能極為近似，各模型之最大差異僅只有 0.5 meV。從圖中可得知量子點的幾何尺寸對激子束縛能的影響外，激子束縛能亦會受到量子點的形狀改變而有所不同，主要原因為不同形狀對波函數在空間上的侷限效應不同所致。

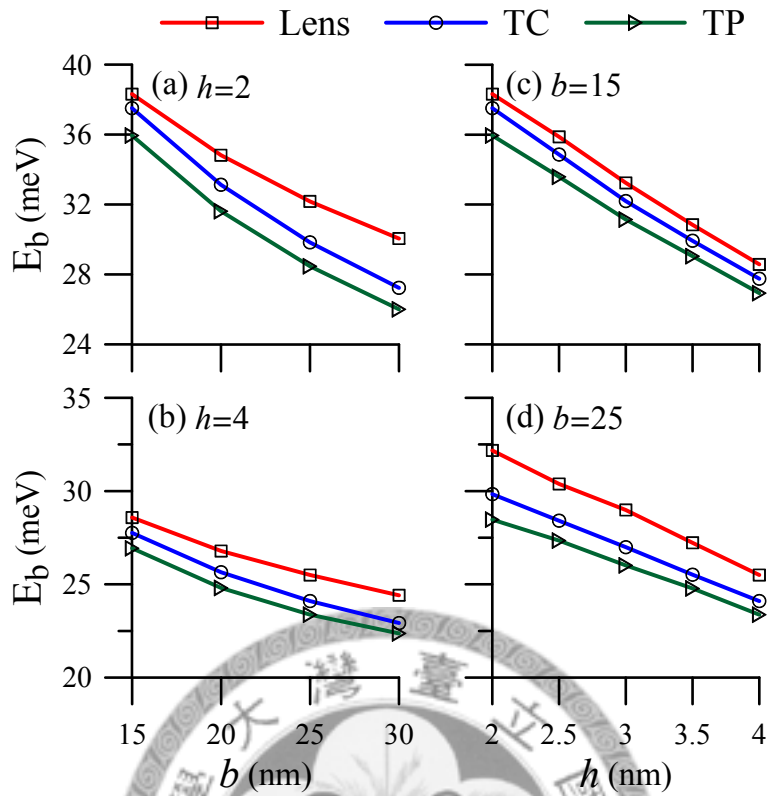


圖 4.15 激子束縛能隨量子點底部寬度與高度變化圖。

表 4.6 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電子特能量差隨量子點底部寬度變化表

ΔE_e (meV) ($h = 2$)						
底部寬度 b	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
15	8.4	23.7	7.7	22.4	8.9	24.2
20	12.1	29.5	10.8	27.7	12.7	30.5
25	14.0	33.8	13.9	32.9	14.3	34.4
30	16.0	37.6	14.9	36.2	15.5	37.9
ΔE_e (meV) ($h = 4$)						
底部寬度 b	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
15	13.6	33.8	11.5	29.6	14.0	33.7
20	18.2	43.8	16.7	40.5	18.7	44.4
25	21.1	51.9	20.3	49.0	23.2	54.0
30	23.5	58.1	23.2	56.3	25.5	60.5

表 4.7 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電子特能量差隨量子點高度變化表

$\Delta E_e(\text{meV})(b = 15)$						
高度 h	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
2.0	8.4	23.7	7.7	22.4	8.9	24.2
2.5	9.6	26.7	9.8	25.9	10.4	27.9
3.0	11.0	29.4	10.1	27.1	11.6	30.0
3.5	12.3	31.8	11.8	29.5	13.2	32.3
4.0	8.4	23.7	7.7	22.4	8.9	24.2

$\Delta E_e(\text{meV})(b = 25)$						
高度 h	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC	SC-FC	SC2-FC
2.0	14.0	33.8	13.9	32.9	14.3	34.4
2.5	16.5	39.3	16.1	38.2	15.9	39.3
3.0	17.6	43.5	16.7	41.4	19.4	45.7
3.5	19.8	48.3	18.9	45.8	20.5	49.2
4.0	14.0	33.8	13.9	32.9	14.3	34.4

表 4.8 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電洞特能量差隨量子點底部寬度變化表

$\Delta E_h(\text{meV})(h = 2)$						
底部寬度 b	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2
15	13.9	28.1	13.5	27.4	14.2	29.1
20	14.0	30.4	14.8	31.2	14.6	31.6
25	14.9	32.3	15.0	32.8	16.3	34.1
30	14.8	32.9	16.2	34.4	16.7	35.1

$\Delta E_h(\text{meV})(h = 4)$						
底部寬度 b	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2
15	13.5	32.6	12.3	30.3	13.1	32.6
20	16.7	39.6	15.7	37.4	16.8	40.4
25	19.9	44.8	19.3	43.7	19.6	45.2
30	20.4	48.0	21.6	47.7	22.1	49.5

表 4.9 FC 與 SC(SC2)壓電模型之電洞特能量差隨量子點高度變化表

ΔE_h (meV) ($b = 15$)						
高度 h	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2
2.0	13.9	28.1	13.5	27.4	14.2	29.1
2.5	14.3	30.1	12.5	27.8	14.4	30.2
3.0	14.4	31.4	13.2	29.5	14.3	31.8
3.5	14.0	32.1	12.0	29.2	13.4	32.0
4.0	13.5	32.6	12.3	30.3	13.1	32.6

ΔE_h (meV) ($b = 25$)						
高度 h	透鏡形(Lens)		截頭式圓錐形(TC)		截頭式金字塔形(TP)	
	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2	FC-SC	FC-SC2
2.0	14.9	32.3	15.0	32.8	16.3	34.1
2.5	16.0	35.6	16.0	35.8	18.4	38.2
3.0	18.2	39.4	18.4	39.8	18.2	40.0
3.5	18.5	41.8	18.6	41.6	19.8	43.8
4.0	19.9	44.8	19.3	43.7	19.6	45.2

圖 4.16 與圖 4.17 則分別為 FC 與 SC 及 FC 與 SC2 壓電模型之躍遷能量差隨量子點底部寬度與高度變化圖。此二圖清楚顯示不同模型間之躍遷能量差，SC 壓電模型之躍遷能量與 FC 壓電模型之躍遷能量至少有 20–30 meV 的計算誤差，若是 SC2 壓電模型其誤差則可高達 50 meV 以上。若考慮銻濃度的變化，本人相信 SC 與 SC2 壓電模型的誤差將隨銻濃度提高而增大。

此節使用全耦合與全耦合壓電模型進行一系列全盤地探討，分析量子點結構內的應變場及應變引致的壓電位能，並將此兩種壓電材料與生俱有的機電性質，代入四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓求解出不同尺寸與形狀下，量子點的躍遷能量。從以上所述之結果得出一結論為分析具有較強壓電效應之量子點結構的光學性質時，使用全耦合壓電模型較為適合，尤其是三族氮化物半導體量子點，此類材料因具有自發性極化，而更加需要使用全耦合壓電模型分析量子點結構內的應變場與壓電位能。

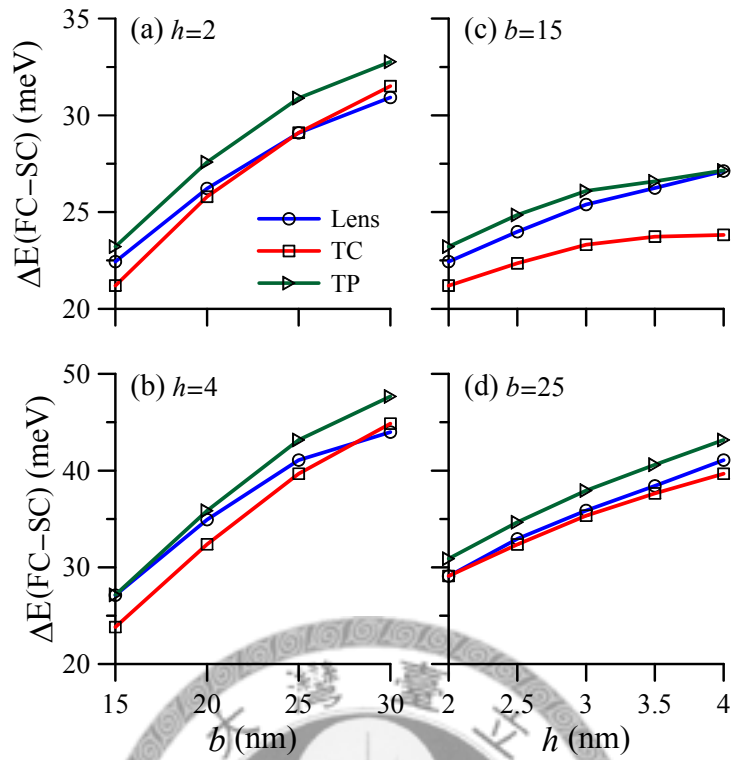


圖 4.16 FC 與 SC 壓電模型之躍遷能量差隨底部寬度與高度變化圖。

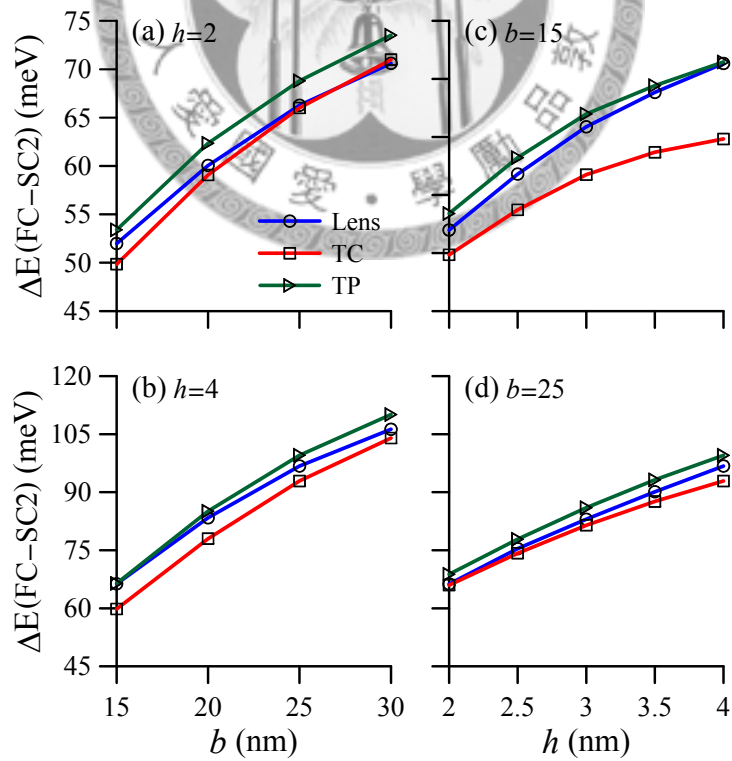


圖 4.17 FC 與 SC2 壓電模型之躍遷能量差隨底部寬度與高度變化圖。

4.2 剪力壓電常數之比較

本節將針對剪力壓電常數的正負號做深入討論以得出剪力壓電常數的正負號對氮化銦鎵量子點成長於極化、半極化及非極化氮化鎵基板之壓電位能及光學性質的影響。若晶體角度 $\theta = 0^\circ$ 或 $\theta = 90^\circ$ 即，晶格平面為極化面與非極化面如圖 3.2(a)與 3.2 (b); 其它角度則為半極化面，其中特殊角度 $\theta \cong 43^\circ$ 與 $\theta \cong 62^\circ$ ，分別如圖 3.2(d)與 3.2(e)所示。本節所討論之量子點的形狀為透鏡形，其底部寬度尺寸 16×18 奈米，高度為 $h = 2 - 4$ 奈米，如圖 4.18 所示。銦的濃度為 15%至 25%並假設氮化銦鎵濕潤層的厚度為 0.8 奈米，其銦濃度與量子點相同。由 4-1 節已知半耦合壓電模型之分析壓電位能的誤差過大，因此使用全耦合壓電模型分析量子點的壓電位能。而所使用之正負剪力壓電常數分別為氮化銦:0.264 與-0.44 及氮化鎵:0.326 與-0.38。此四值已列於表 4.1。

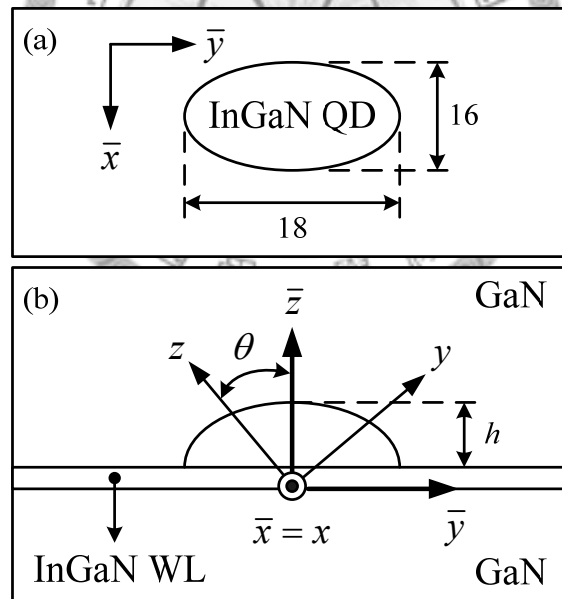


圖 4.18 透鏡形量子點幾何形狀圖，(a)為上視圖及(b)為側視圖。

圖 4.19 為高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化與非極化 GaN 基板之壓電位能沿 c 軸變化圖，圖 4.19(a)之 \bar{z} 軸與圖 4.19(b)之 \bar{y} 軸為 c 軸，圖中 e_{15}^+ 及 e_{15}^- 分別為正與負剪力壓電常數。我們發現，量子點成長於極化基板的壓電位能明顯大於量子點成長於非極化基板。對具有壓電效應的半導體而言，這是一個常見的

現象。有趣的是當量子點成長於極化基板上， e_{15} 的正負號對壓電位能僅在數值上造成定量的變化，但相對於量子點成長於非極化基板上時， e_{15} 的正負號不僅僅只是對壓電位能在數值上的改變，而且還造成壓電位能在空間上呈現正負號相反的結果。這個現象已在文獻[25, 26]中呈現，此結果亦證明本文的分析是正確的，且無違背文獻已陳述的事實。

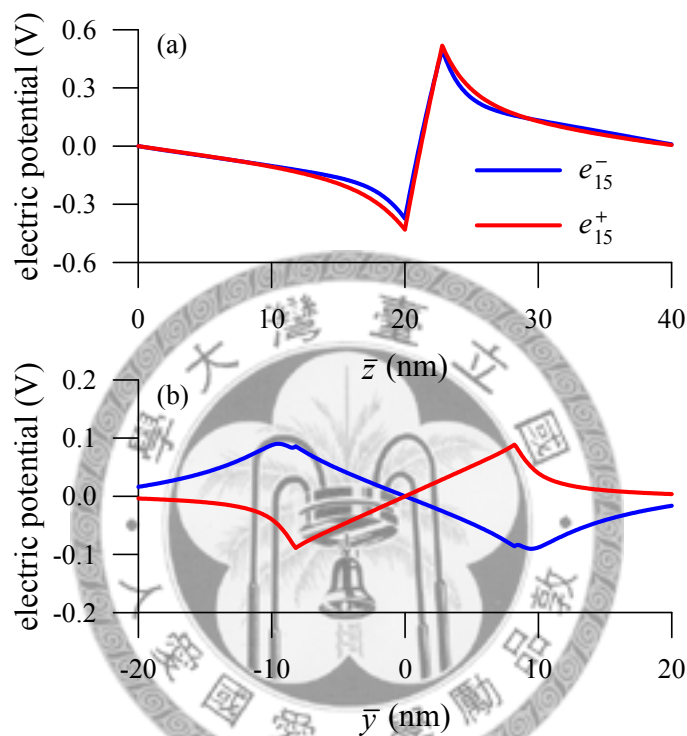


圖 4.19 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於(a)極化及(b)非極化 GaN 基板之壓電位能沿 c 軸變化圖。

圖 4.20 為不同高度之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化與非極化 GaN 基板之正與負 e_{15} 的壓電位能差沿 c 軸變化圖，其中量子點高度為 2、2.5 及 3 奈米。為清楚了解 e_{15} 的正負號對壓電位能的影響。本節定義一壓電位能差，即 $\Delta V \equiv |V^+| - |V^-|$ ，其中 V^+ 與 V^- 分別為正 e_{15} 與負 e_{15} 所計算出之壓電位能。結果顯示，不論量子點成長於極化或非極化基板， e_{15} 的符號對壓電位能的影響隨著量子點高度增加而明顯增大。此現象可說明剪應變對壓電位能具有一定程度的影響，在分析壓電位能時不能忽略。同時，適當選擇剪力壓電常數的正負號亦是一重要課題。

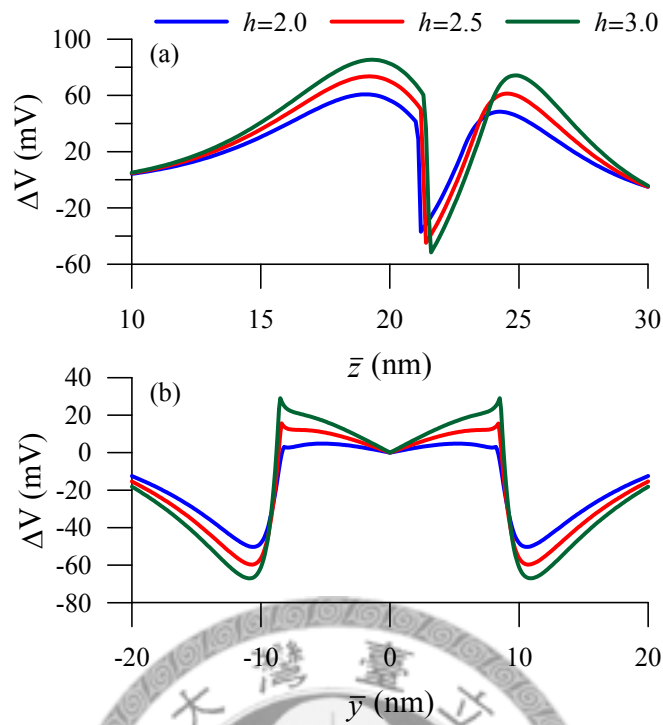


圖 4.20 不同高度之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於(a)極化及(b)非極化 GaN 基板之壓電位能差沿 c 軸變化圖。

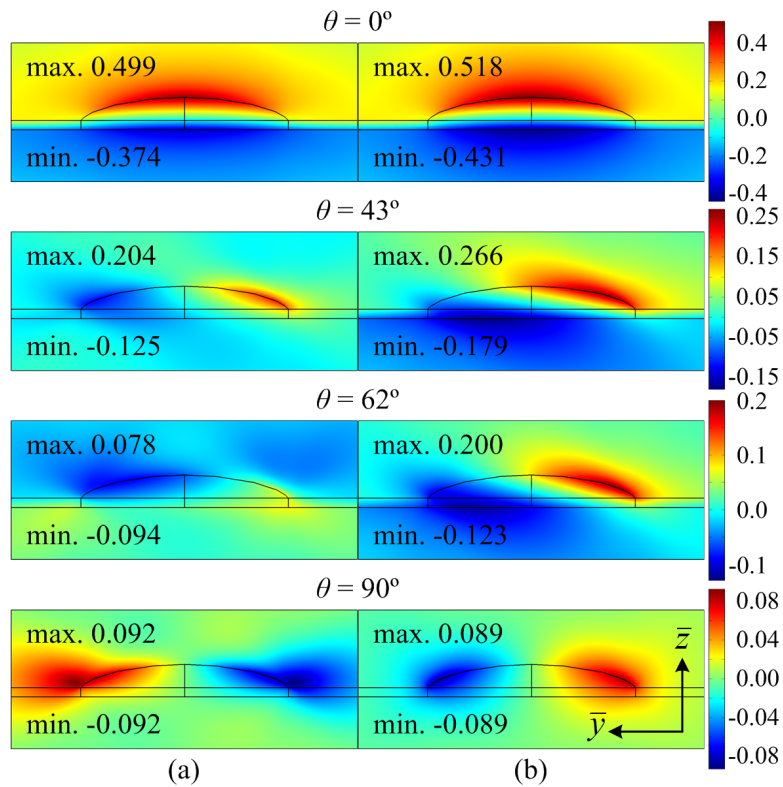


圖 4.21 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之壓電位能平面圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。

圖 4.21 為高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化 GaN 基板之壓電位能平面圖。當 $\theta = 0^\circ$ 與 $\theta = 43^\circ$ 時，正 e_{15} 與負 e_{15} 求得之壓電位能在空間上有相似的分佈，但 62° 及 90° 則兩者有顯著的差異。另外，使用正 e_{15} 所求得之壓電位能，其最小值將出現在 $\theta = 90^\circ$ ，但使用負 e_{15} 並非 90° ，這意謂量子點的壓電位能仍舊與剪力壓電常數 e_{15} 的正負號有關，尤其是晶體角度在 62° 與 90° 之間會產生不一樣的結果。緊接著將呈現 e_{15} 的正負號對量子點的光學性質所造成的影響。

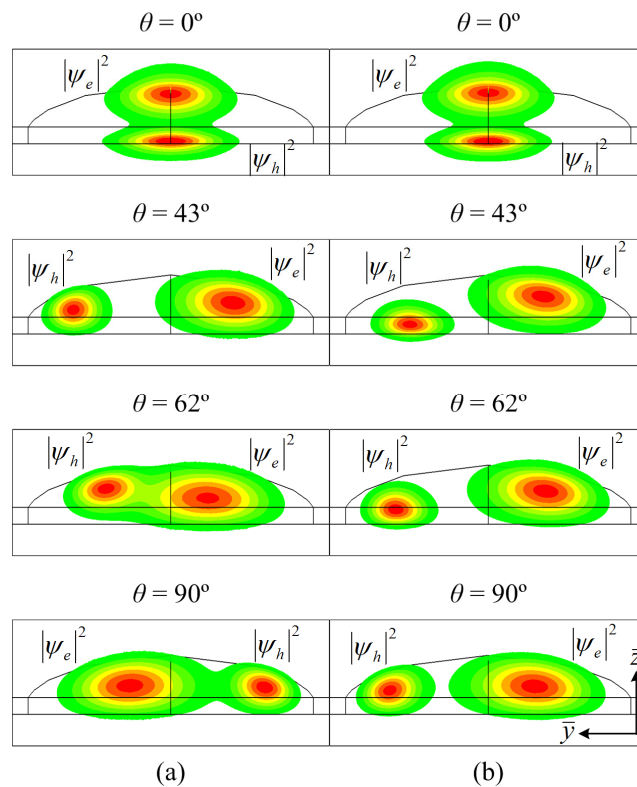


圖 4.22 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子與電洞機率密度函數分佈圖，(a) 為負 e_{15} 與 (b) 為正 e_{15} 。

圖 4.22 為高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化 GaN 基板之電子與電洞機率密度函數分佈圖。圖中淺綠色代表相對於機率密度函數分佈最大值的 8%，小於 8% 部分並未畫出。此機率密度函數分佈圖說明了，原本電子波函數侷限於量子點的頂部及電洞波函數侷限於濕潤層的底部，隨著晶體角度增大，受到壓電位能的作用，電子與電洞波函數而逐漸移轉至量子點的兩側。雖

然 $\theta = 90^\circ$ 時的壓電位能小於 $\theta = 0^\circ$ 時的壓電位能，但量子點的底部寬度大於高度至少 8–10 倍，而使 $\theta = 90^\circ$ 時的電子與電洞波函數重疊量可能小於 $\theta = 0^\circ$ 時的波函數重疊量。同時根據圖 4.21，本節所使用之正負剪力壓電常數對壓電位能造成數十毫伏特的誤差，而使得電子與電洞波函數在空間上的份佈而呈現不一樣的結果。

圖 4.23 為高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化 GaN 基板之電子電洞波函數重疊量。此圖說明不論晶體角度為 0、43、62 或 90 度，使用正剪力壓電常數求得之基態電子電洞波函數重疊量均小於等於 6%，這是令人感到相當意外的結果。反觀負剪力壓電常數，當量子點成長於晶體角度為 62 度的基板上時，其波函數重疊量為 26.3%。這意謂量子點成長於此晶格平面的基板上時有助於降低壓電位能並提升波函數的重疊量，進而有效改善量子點元件的效能。

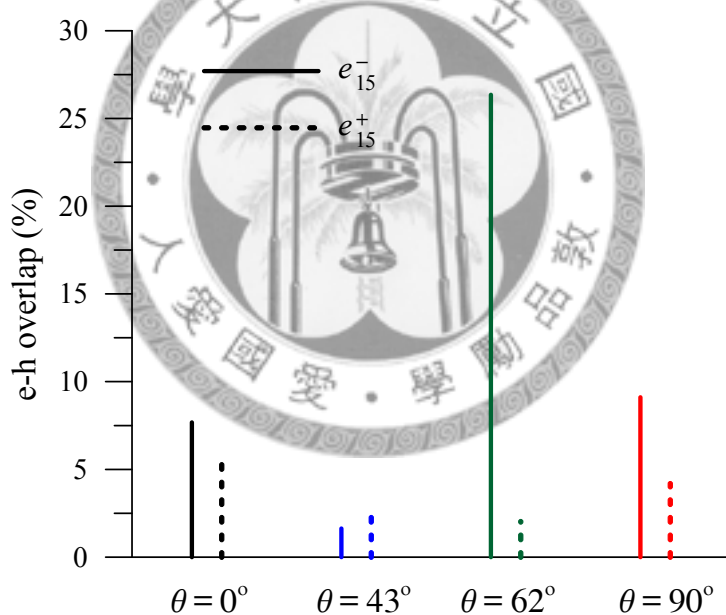


圖 4.23 高度 2 奈米之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子電洞波函數重疊量，實線與虛線分別為負 e_{15} 與正 e_{15} 。

圖 4.24 與圖 4.25 分別為 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化 GaN 基板之電子與電洞特徵能量隨量子點高度變化圖。由圖 4.24 可發現，不論 e_{15} 是正是負，電子特徵能量對量子點高度的擾動似乎特別敏感。此外，量子點成長在半極化與極化基板且 $h=4$ 時，使用正 e_{15} 所計算出之電子具有相似的特徵能量。同時，電洞(電子)特徵能量隨著量子點高度增加而逐漸增加(減少)，且呈現線性變化

的關係。相較於負 e_{15} ，使用正 e_{15} 的電子特徵能量明顯比較小，電洞特徵能量明顯比較大，主要因為，正 e_{15} 求得之壓電位能較大進而降低量子點的特徵能量。

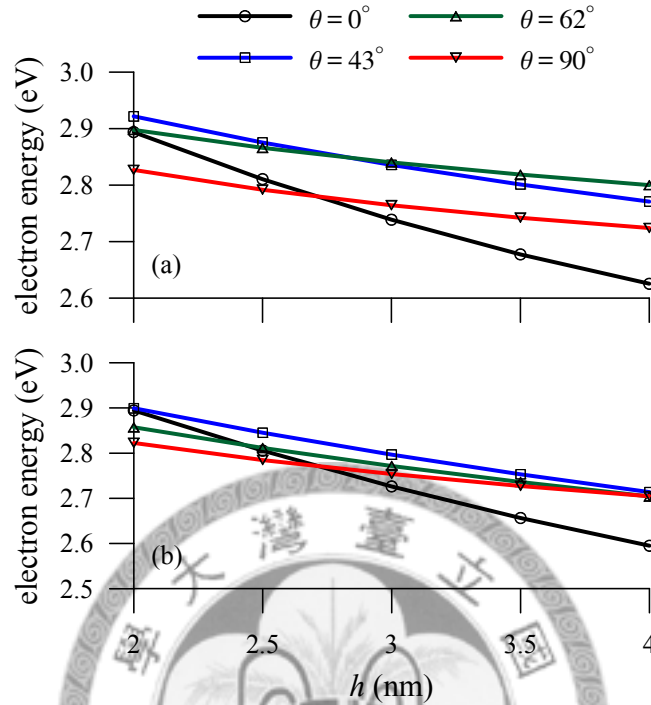


圖 4.24 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子特徵能量隨高度變化圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。

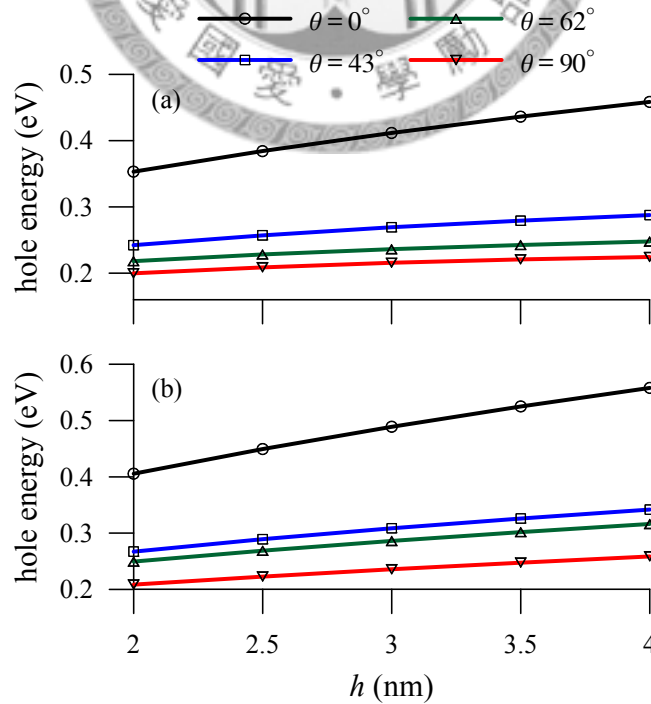


圖 4.25 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電洞特徵能量隨高度變化圖，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。

圖 4.26 為 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化 GaN 基板之激子束縛能隨量子點高度變化圖。數值結果顯示，量子點成長於極化基板時，激子束縛能隨量子點高度增加而快速遞減；而量子點成長於半極化與極化基板時，量子點高度的變化似乎對激子束縛能的影響不大。其原因如圖 4.22 所示，隨晶體角度增大，電子與電洞波函數而漸逐移轉至量子點的兩側所致。

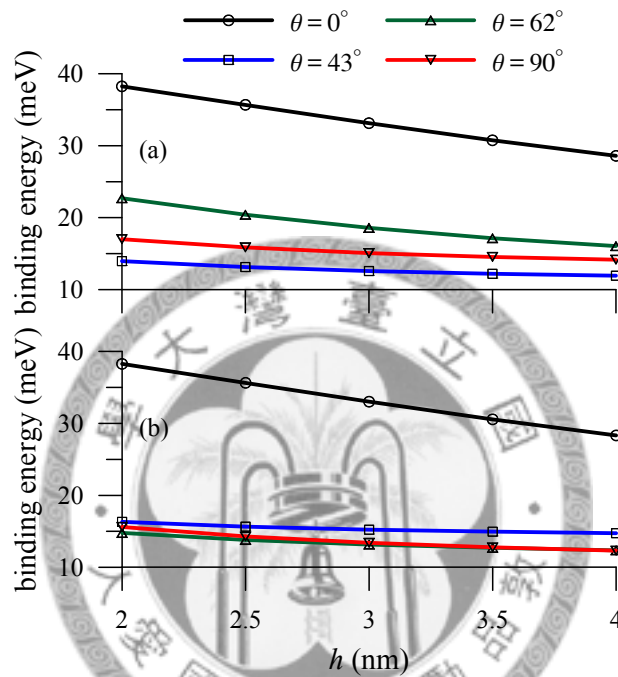


圖 4.26 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之激子束縛能隨高度變化圖，(a) 為負 e_{15} 與 (b) 為正 e_{15} 。

圖 4.27 為 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化 GaN 基板之電子躍遷能量隨量子點高度變化圖。由此圖可知，量子點成長於半極化與非極化基板時，相較於量子點成長極化基板的電子躍遷能量明顯地提升許多。當 θ 為 0° 、 43° 、 62° 及 90° 時，使用正與負剪力壓電常數所計算出量子點光學躍遷能量隨著量子點高度由 $h=2$ 增加至 $h=4$ 時，其兩者的能量差分別由 51、50、64 及 12 meV 增加至 129、114、161 及 52 meV。如此大之差異，意謂著剪力壓電常數的正負號在計算量子點結構的光學性質時，扮演著一個重要的角色。

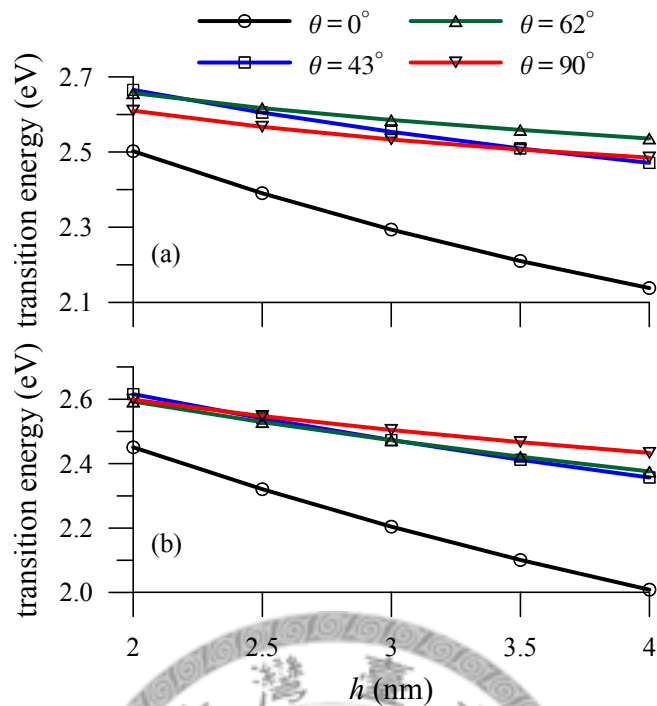


圖 4.27 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之躍遷能量隨高度變化，(a)為負 e_{15} 與(b)為正 e_{15} 。

為了提升電子電洞波函數的重疊量，因而改變量子點內的銦濃度並加以分析在不同銦濃度下，正負剪力壓電常數對電子電洞波函數的重疊量的影響。

圖 4.28 為高度 2 奈米之 $\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$ 量子點成長於極化、半極化與非極化 GaN 基板之電子電洞波函數重疊量隨銦濃度份變化圖。如預期地，使用負剪力壓電常數所計算出之電子電洞波函數重疊量隨量子點的銦濃度降低而快速地增加。另一方面，使用正 e_{15} 所計算出之電子電洞波函數重疊量依然是令人失望地。即使量子點成長於半極化或非極化基板且銦濃度只有 15% 時，其電子電洞波函數重疊量仍低 8%。反觀 e_{15}^+ ，量子點成長於非極化基板時，其電子電洞波函數重疊量由 8.7% 增加至 24.8%；晶體角度為 62 度時，其電子電洞波函數重疊量由 26.5% 增加至 33.5%。此圖說明了，當量子點成長於半極化或非極化基板時，量子點內的銦濃度只要低於量子點成長於極化基板時的銦濃度，則電子電洞波函數重疊量將會大大地增加。同時，量子點成長於半極化與非極化基板時的光學躍遷能量亦明顯地被提升。此現象符合在 2005 年 Founta 等人成長氮化鎵量子點於 [11-20] 非極化基板時，其躍遷能量增加數百 meV 的結果[99]。

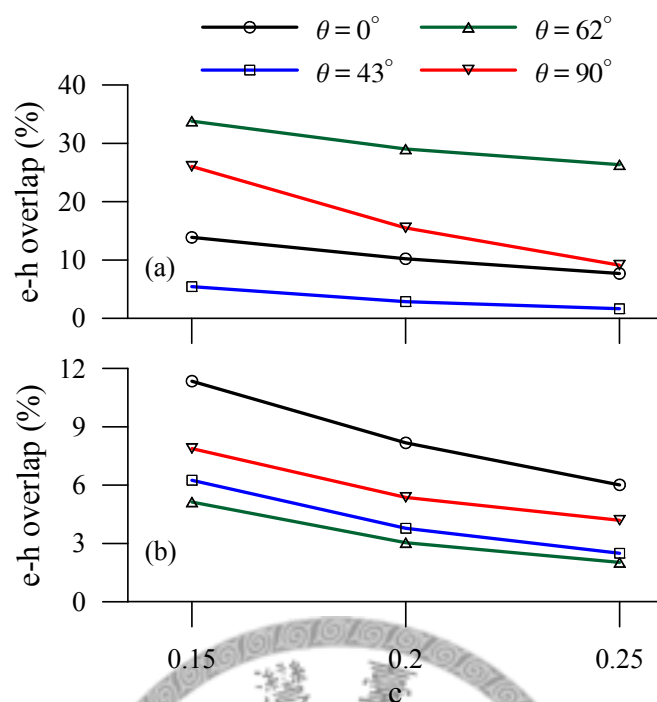


圖 4.28 量子點成長於極化、半極化與非極化基板之電子電洞波函數重疊量隨銦濃度變化圖，(a)為負 e_{15} 與 (b) 為正 e_{15} 。

此節為了解 e_{15} 的正負號對量子點之壓電位能及光學性質的影響，進行一系列地探討分析量子點結構內的壓電位能，並求解出不同高度下，量子點的躍遷能量及不同銦濃度對電子電洞波函數重疊量的變化。從以上分析之結果得出一結論為選用不同符號之 e_{15} 將對量子點的壓電位能及光學性質造成極大的影響，尤其是較大顆的量子點影響越明顯。同時由改變量子點內的銦濃度發現，正 e_{15} 所求得之電子電洞波函數重疊量始終令人失望。在銦濃度為 15% 的情況下，負 e_{15} 所求得之電子電洞波函數重疊量，在晶體角度為 62 與 90 度時，有較令人滿意的結果。這似乎說明了使用負 e_{15} 分析量子點的壓電位能及光學性質較為恰當。

4.3 濕潤層對量子點光學性質的影響

根據文獻[100, 101]得知，濕潤層厚度對砷化銦量子點的光學性質有極大的影響。文獻[101]的結果顯示有無 0.6 奈米厚的濕潤層將對電子特徵能量減去電洞特徵能量之間的能量差產生將近 10% 的誤差。因此，此節將深入探討濕潤層厚度與銦

濃度對氮化銦鎵量子點之光學性的影響。而由 4.1 及 4.2 節得知，使用全耦合壓電模型與負 e_{15} 分析量子點結構內的壓電位能及其光學性質較為合理。於是此節將引用前兩節的結論，來探討濕潤層對量子點光學性質的影響。本節所討論之量子點的形狀分別為透鏡形、截頭式圓錐形與截頭式六角金字塔形，其底部寬度為 15 奈米，量子點高度為 2 奈米，如圖 4.29 所示。量子點內的銦濃度假設為 25%。此節考慮之氮化銦鎵濕潤層厚度為 0–2 奈米，銦濃度為 15%–25%。

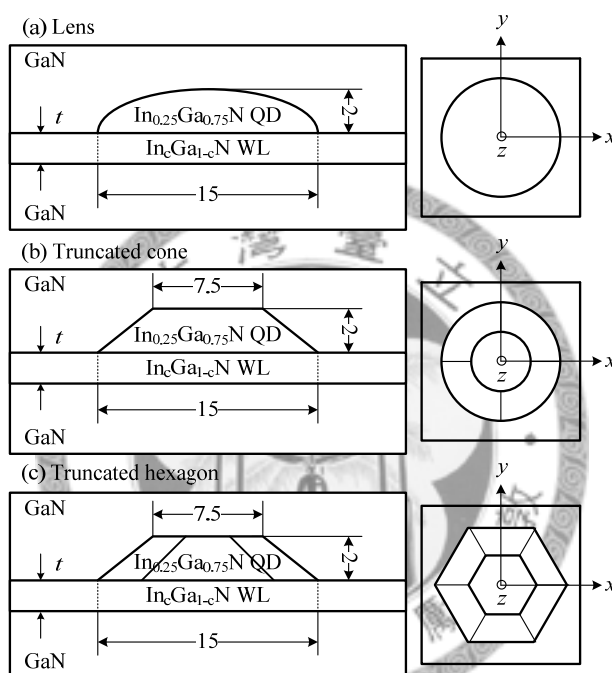


圖 4.29 各種形狀量子點含濕潤層之幾何形狀圖。

圖 4.30(a)為透鏡形 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點含不同厚度之濕潤層的壓電位能沿 z 軸通過量子點中心的變化圖，其中 t 分別為 0、0.4 及 0.8 奈米。其數值結果明顯說明，壓電位能對濕潤層厚的變化非常強烈。量子點結構未含濕潤層之壓電位能降的最大值為 0.615 V，若濕潤層厚度為 0.8 奈米時，其壓電位能降的最大值為 0.865 V；同時，其它形狀之量子點結構未含濕潤層與包含 0.8 奈米厚之濕潤層的最大壓電位能降分別為截頭式圓錐形：0.594 V 與 0.836 V 及截頭式六角金字塔形：0.569 V 與 0.809 V。由以上結果得知，濕潤層的厚度由 $t=0$ 增厚至 $t=0.8$ 時，其最大壓電位能降足足增加約 240 至 250 mV 之多，因而濕潤層的厚度平均增加 0.1 奈米，將使

量子點結構的壓電位能降之最大值增加 30 mV。而圖 4.30(b)為透鏡形 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點含不同銦濃度之濕潤層的壓電位能沿 z 軸變化圖，其中，濕潤層厚度為 0.8 奈米。由此圖可看出，壓電位能隨著濕潤層內的銦濃度增加而增加，其最大壓電位能降分別為銦濃度 15%($c = 0.15$)的 0.744 V 變化至銦濃度 25%($c = 0.25$)的 0.865 V。這意謂濕潤層的存在將對量子點結構的壓電位能造成極大的影響。

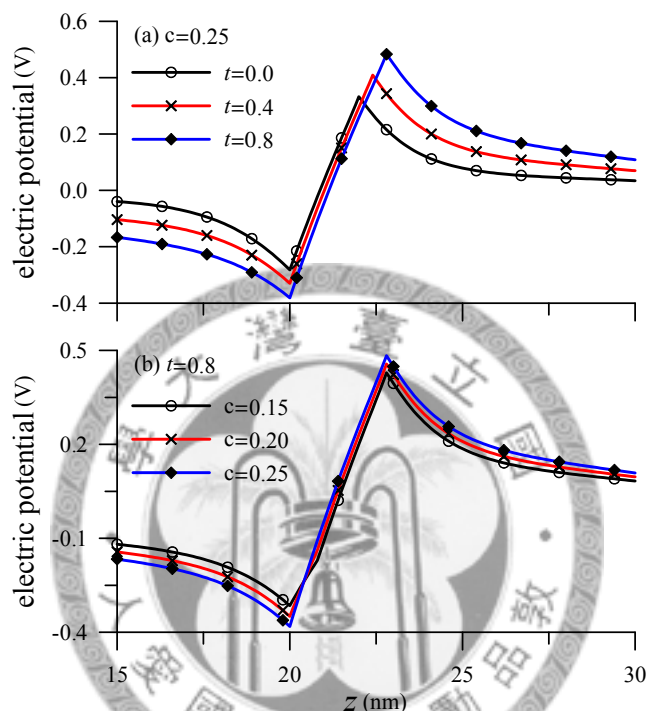


圖 4.30 透鏡形量子點含不同(a)厚度與(b)銦濃度之濕潤層的壓電位能沿 z 軸變化圖。

圖4.31為透鏡形 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點含0.8奈米厚之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 濕潤層的能帶結構沿 z 軸變化圖。其中上圖為導電帶，下圖為A band、B band及C band相當於烏采結構中的三個價電帶—重電洞帶、輕電洞帶及晶場分離帶。圖中A band與B band重合，乃因本文忽略電子自旋效應即令電子自旋軌道分裂能(spin-orbit splitting energy)為零所致。

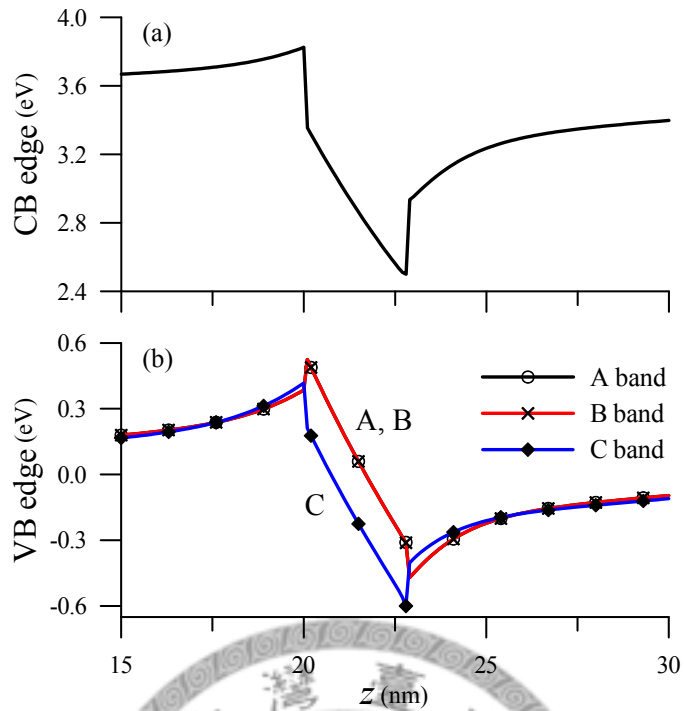


圖 4.31 透鏡形 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點之能帶結構沿 z 軸變化圖，(a)為導電帶與(b)為價電帶。其中，A band、B band 及 C band 為鳥采結構中的三個價電帶。

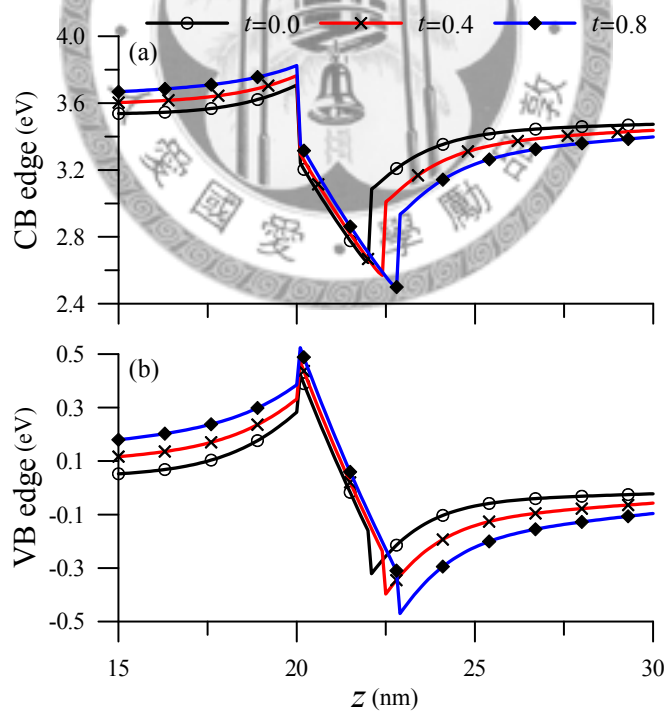


圖 4.32 量子點含不同濕潤層厚度之能帶結構沿 z 軸變化圖。

圖4.32 不同濕潤層厚度之透鏡形 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點的能帶結構沿 z 軸變化圖。其中價電帶僅以圖4.31中的A band表示。從圖中可看出，量子點結構的能帶邊

緣受到濕潤層厚度改變的影響相當明顯，其原因為壓電位能隨濕潤層厚度增得而產生極鉅之變化所致，如圖4.30(a)所示。當考慮 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點結構包含0.4奈米厚的 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 濕潤層時，導電帶邊緣的最低點將下降76.6 meV，而價電帶最高點將上升48.4 meV。進而導致量子點結構的能隙減少125 meV。此數值約為 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點結構未含濕潤層時之能隙值的5.6%。如此大之差異，可預測量子點結構之電子特徵能量將因濕潤層變厚而大大地降低，而電洞特徵能量則會明顯提升。

圖4.33為三種不同形狀之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點結構的電子與電洞特徵能量隨濕潤層之厚度與銦濃度變化圖。此圖說明了電子與電洞特徵能量與濕潤層之厚度與濃度呈現近似線性關係。當濕潤層的厚度由 $t=0$ 變化至 $t=2$ 時，電子特徵能量將大為減少386 meV，同時，電洞特徵能量則提升286 meV。相似地，改變濕潤層的銦濃度發現，當銦濃度由15%增加至25%，電子特徵能量將減少60 meV，而電洞特徵能量則提升71 meV。

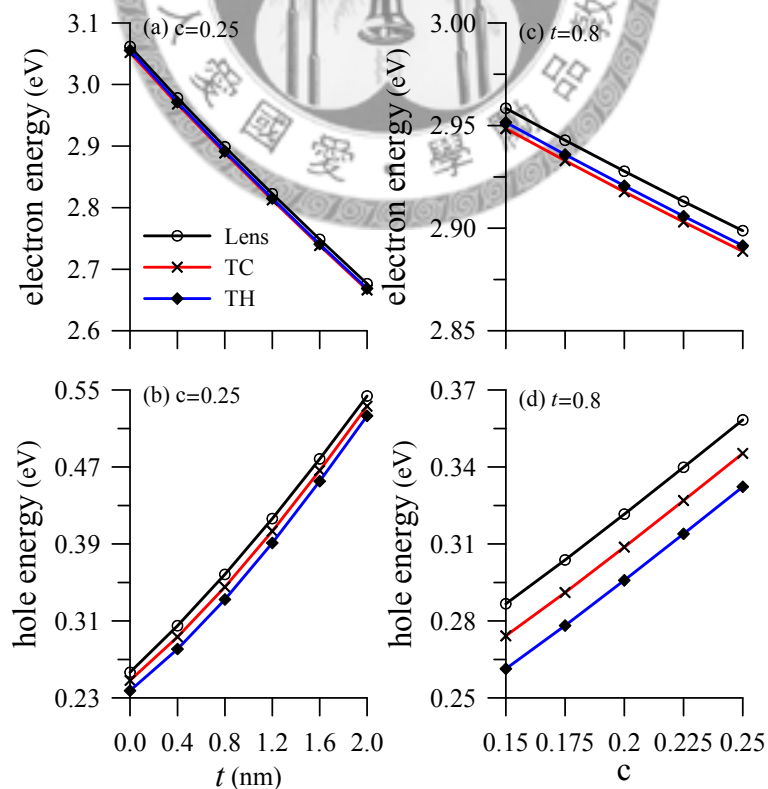


圖 4.33 各種形狀之量子點的電子與電洞特徵能量隨濕潤層之(a)、(b)厚度與(c)、(d)銦濃度變化圖。

此外，圖 4.34 為 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點之激子束縛能與躍遷能量隨濕潤層之厚度與銦濃度變化圖。如預期地，躍遷能量與濕潤層之厚度及銦濃度呈現線性關係。但濕潤層的銦濃度對激子束縛能的影響幾乎不大，大約只有 1 meV 左右的變化，反觀，濕潤層厚度的變化對束縛能的影響較明顯，其原因為增加濕潤層厚度改變了量子點頂部與濕潤層底部相對距離所造成。從圖中亦可發現，在任意之銦濃度與厚度條件下，截頭式六角金字塔形量子點的躍遷能量始終高於透鏡形與截頭式圓錐形。同時，增得濕潤層厚度將使量子點的躍遷能量大為降低。以量子點結構包含與未含 0.4 奈米厚的濕潤層為例，針對透鏡形、截頭式圓錐形與截頭式六角金字塔形量子點而言，有無 0.4 奈米厚的濕潤層將分別產生 128、124 及 123 meV 的差異。相對於 $t=0$ ，濕潤層的厚度每增加 0.4 奈米將使躍遷能量產生 4.6% 的誤差。另外，濕潤層的銦濃度每減少 2.5%，將使躍遷能量增加 32.5 meV。

綜合此節的結果，再再說明了若要準確分析氮化銦鎵量子點結構的壓電位能與光學性質，其濕潤層的厚度與銦濃度勢必加以考慮。

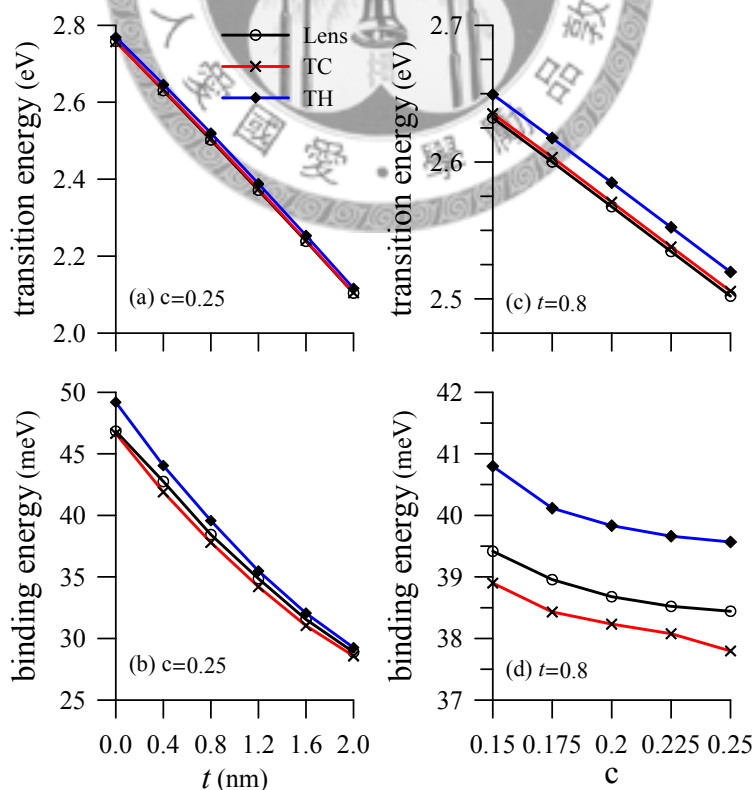


圖 4.34 各種形狀之量子點的激子束縛能與躍遷能量隨濕潤層之(a)、(b)厚度與(c)、(d)銦濃度變化圖。

第五章 晶體角度效應

影響量子點的光學性質的主要因素有尺寸、形狀與銦濃度等，此三種因素對量子點結構內的應變分佈與壓電位能具有一定程度的影響，而影響量子點元件之效能最主要的因素為壓電位能，因極大之壓電位能降在量子點內部產生一極大之電場，使得量子點內部的能帶結構呈現線性變化，如圖 4.31 所示，進而產生史塔克效應，使得電子與電洞分離而降低波函數的重疊量，以致量子點元件受到內部電場的影響而效能不佳。

由文獻[30-32]得知，量子井材料若成長於半極化或非極化基板時有較佳的光學性質。然而，目前現有的文獻並無對量子點材料成長於半極化基板時的光學特性加以詳細分析與探討。因此，本文將有系統地，探討不同量子點尺寸(高度、底部寬度及頂部寬度)、濃度及濕潤層厚度等因素對氮化銦鎵量子點成長於不同晶體角度時的光學性質，歸納出最佳晶體角度以助於提升量子點光學元件的效能。

本章各節中分析氮化銦鎵量子點的光學性質時所考慮之形狀為透鏡形，如圖 5.1 所示。固定量子點底部 \bar{x} 方向之寬度為 16 奈米， \bar{y} 方向之寬度為 b 奈米、高度為 h 奈米、濕潤層厚度為 t 奈米與量子點的銦濃度為 c ，並假設濕潤層的銦濃度與量子點相同，圖中 θ 即晶體角度。

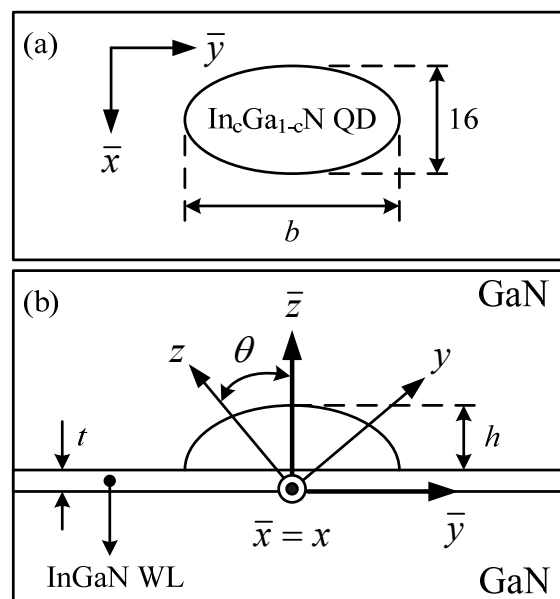


圖 5.1 透鏡形量子點幾何形狀圖，(a)為上視圖及(b)為側視圖。

在談論晶體角度對量子點光學性質的影響之前，如第四章所述，量子點內部之應變分佈與壓電位能對量子點的能帶結構、電子及電洞特徵能量等光學性質有極大之影響。因此，先從壓電位能與晶體角度之關係談起，以助於了解晶體角度對量子點光學性質的影響。圖 5.2 為透鏡形氮化銦鎵量子點成長於各種晶體角度時含自發性極化之壓電位能分佈圖。量子點底部寬度為 16×18 奈米，高度為 2 奈米濕潤層厚度為 0.8 奈米及銦濃度為 0.25。此圖為 $\bar{y}-\bar{z}$ 平面剖面圖，水平向左為 \bar{y} 軸，垂直向上為 \bar{z} 軸。圖中深紅色區域為最大正電位所在位置，深藍色區域為最大負電位所在位置。圖中各小圖之左上角與右下角之黑色粗體字為最大正負電位的數據，而右上角為晶體角度由 0° 變化 90° 。另外，白色箭頭所指方向為最大正電位指向最大負電位，即內建電場方向。

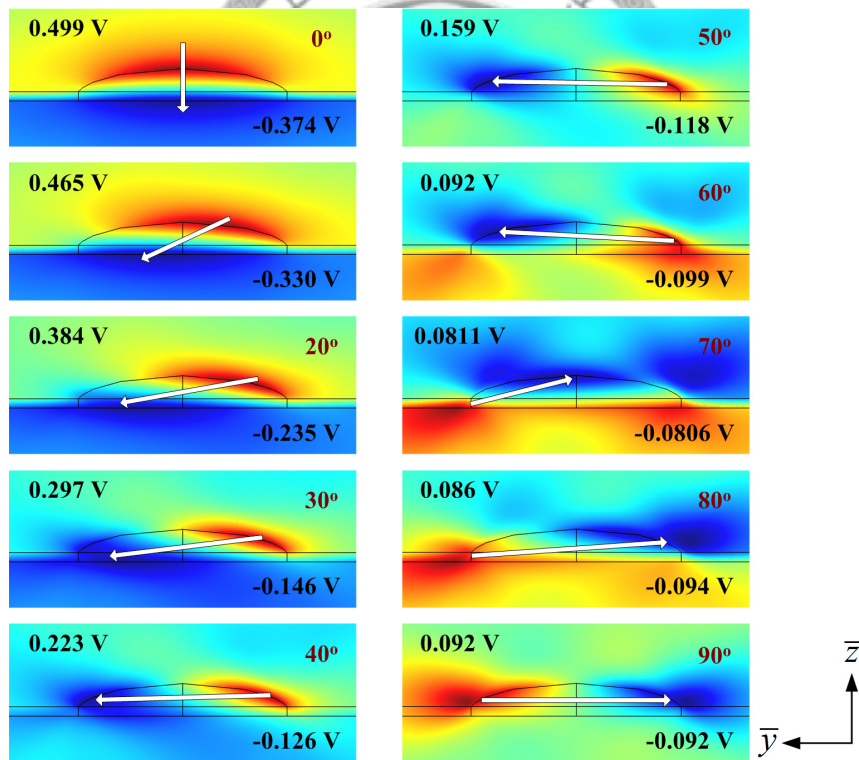


圖 5.2 含自發性極化之壓電位能隨晶體角度變化圖，圖中白色箭頭為最大正電位指向最大負電位。

由圖 5.2 可看出， $\theta = 0^\circ$ 時，其白色箭頭平行於 \bar{z} 軸，亦即平行於烏采結構之自發性極化方向。此時最大壓電位能降為 873 mV，最大壓電位能降即最大正電位減去最大負電位。隨著 θ 逐漸增大，白色箭頭以順時針方向旋轉，當量子點成長於

非極化基板，即 $\theta = 90^\circ$ 時，白色箭頭平行於 \bar{y} 軸。而且隨著 θ 增大，最大壓電位能降逐漸變小，其最小值發生在 $\theta = 70^\circ$ ，此角度之最大壓電位能降為 161.7 mV。當 $\theta > 70^\circ$ 時，其最大壓電位能降則些微增大至 $\theta = 90^\circ$ 時的 184 mV。最小值發生在 70° (半極化) 而非 90° (非極化) 的原因，主要是因為壓電極化所引致的電場與自發性極化所產生之電場彼此交互作用下的結果。圖 5.3 為透鏡形氮化銦鎳量子點成長於各種晶體角度時未含自發性極化之壓電位能分佈圖，圖中白色箭頭仍然隨著晶體角度增大而以順時針方向旋轉。

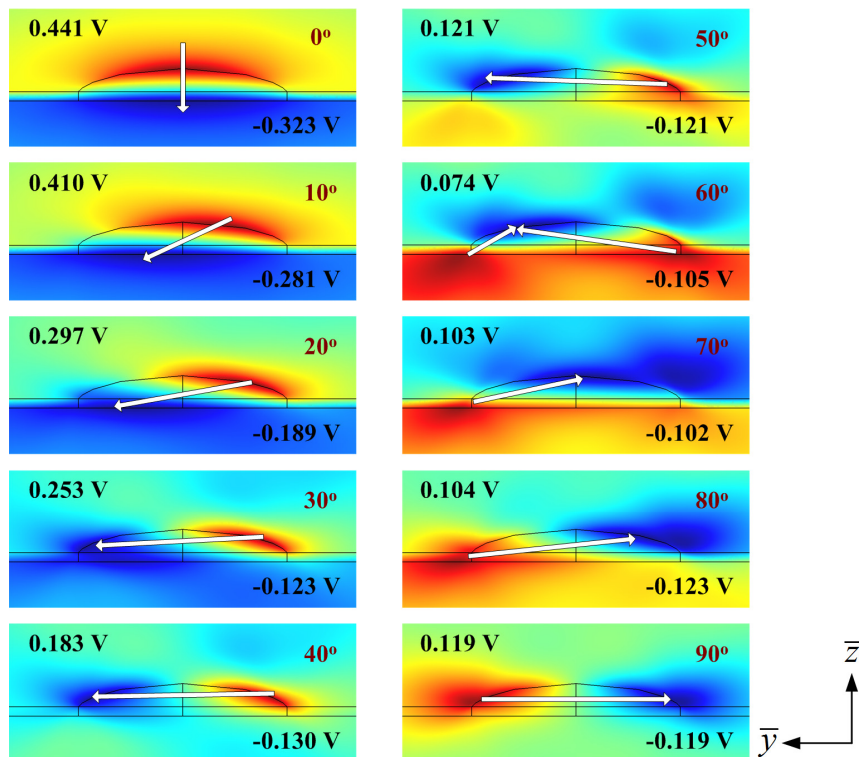


圖 5.3 未含自發性極化之壓電位能隨晶體角度變化圖，圖中白色箭頭為最大負電位指向最大正電位。

比較圖 5.2 與圖 5.3 可發現， θ 由 0° 變化至 30° 時，含自發性極化時壓電位能的最大正電位與負電位均大於未含自發性極化時的最大正電位與負電位，當 θ 由 40° 變化至 60° 時，含自發性極化時壓電位能的最大負電位小於未含自發性極化時的最大負電位，到了 70° 至 90° 則含自發性極化時壓電位能的最大正電位與負電位均小於未含自發性極化時的最大正電位與負電位。這意謂壓電極化與自發性極化所產生之電場在 $\theta < 40^\circ$ 時，兩者近似平行且同向； $\theta > 40^\circ$ ，這兩種極化所產生之

電場不在近似平行，而是有一個明顯的夾角產生。特別的是 $\theta = 60^\circ$ 時，未含自發性極化之壓電位能的白色箭頭由量子點底部靠近濕潤層的兩個角落指向量子點左側表面，而含自發性極化之壓電位能的白色箭頭卻由量子點底部右側的角落指向左側表面，這明顯是壓電極化與自發性極化所產生之電場合成的結果。當 $\theta > 70^\circ$ ，自發性極化引致之電場明顯抑制壓電極化引致之電場；當 $\theta = 90^\circ$ 時，則兩者之電場呈現平行且反向，致使自發性極化抵消部分壓電極化所產生的壓電位能，此與 $\theta = 0^\circ$ 時，自發性極化有增強壓電位能的效果相反。因此，當 θ 改變，最大正電位與負電位之間的距離，將受到量子點的底部寬度、高度，濕潤層厚度等所影響。

由以上結果得知，量子點內的最大正電位與負電位均分佈在量子點的表面與濕潤層底部，且壓電位能因晶體角度的改變而有效地降低。另外，由第四章的分析得以釐清三件事情，即，使用全耦合壓電模型配合負剪力壓電常數分析量子點結構內的壓電位能及其光學性質較為合理，且濕潤層厚度對壓電位能的影響非常明顯。因此，以下各節將針對量子點的底部寬度、高度、銦濃度、濕潤層厚度以及量子點頂部寬度等對氮化銦鎵量子點成長於不同晶體角度之氮化鎵基板時的光學性質如電子與電洞特徵能量、激子束縛能、躍遷能量及波函數重疊量加以探討。

5.1 量子點底部寬度對光學性質的影響

此節主要是討論量子點的底部寬度對量子點結構光學性質的影響，所考慮的形狀為透鏡形，其底部寬度為 $16 \times b$ 奈米、高度為 2 奈米、濕潤層厚度為 0.8 奈米與銦濃度為 0.25，其中 b 為 16、18 及 20。 $b = 18$ 時之壓電位能隨晶體角度之變化已呈現於圖 5.3。但 $b = 16$ 與 $b = 20$ 及其以下各節，不論是量子點高度、銦濃度及濕潤層厚度等因素對壓電位能的影響將不再加以描述。即便改變晶體角度，其透鏡形量子點之底部寬度、高度、銦濃度與濕潤層厚度等因素對壓電位能的影響均可由第四章之結果了解其中之差異性。因透鏡形量子點結構的壓電位能隨晶體角度變化之趨勢將類似於圖 5.2 之結果。量子點之底部寬度、高度、銦濃度與濕潤層

厚度等因素僅只會改變最大壓電位能降的數值，並不會改變最大壓電位能降之最小值依然發生在 70° 左右的這個結果。因此，本節將詳細討論氮化銦鎵量子點成長於不同晶體角度之氮化鎵基板時其量子點的能帶結構、電子與電洞特徵能量、激子束縛能、躍遷能量及波函數重疊量等光學特性。

圖 5.4 為不同底部寬度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，圖 5.4(a) 為導電帶最低點隨晶體角度變化圖，5.4(b)-(d) 分別為 A band、B band 及 C band 的最高點隨晶體角度變化圖。

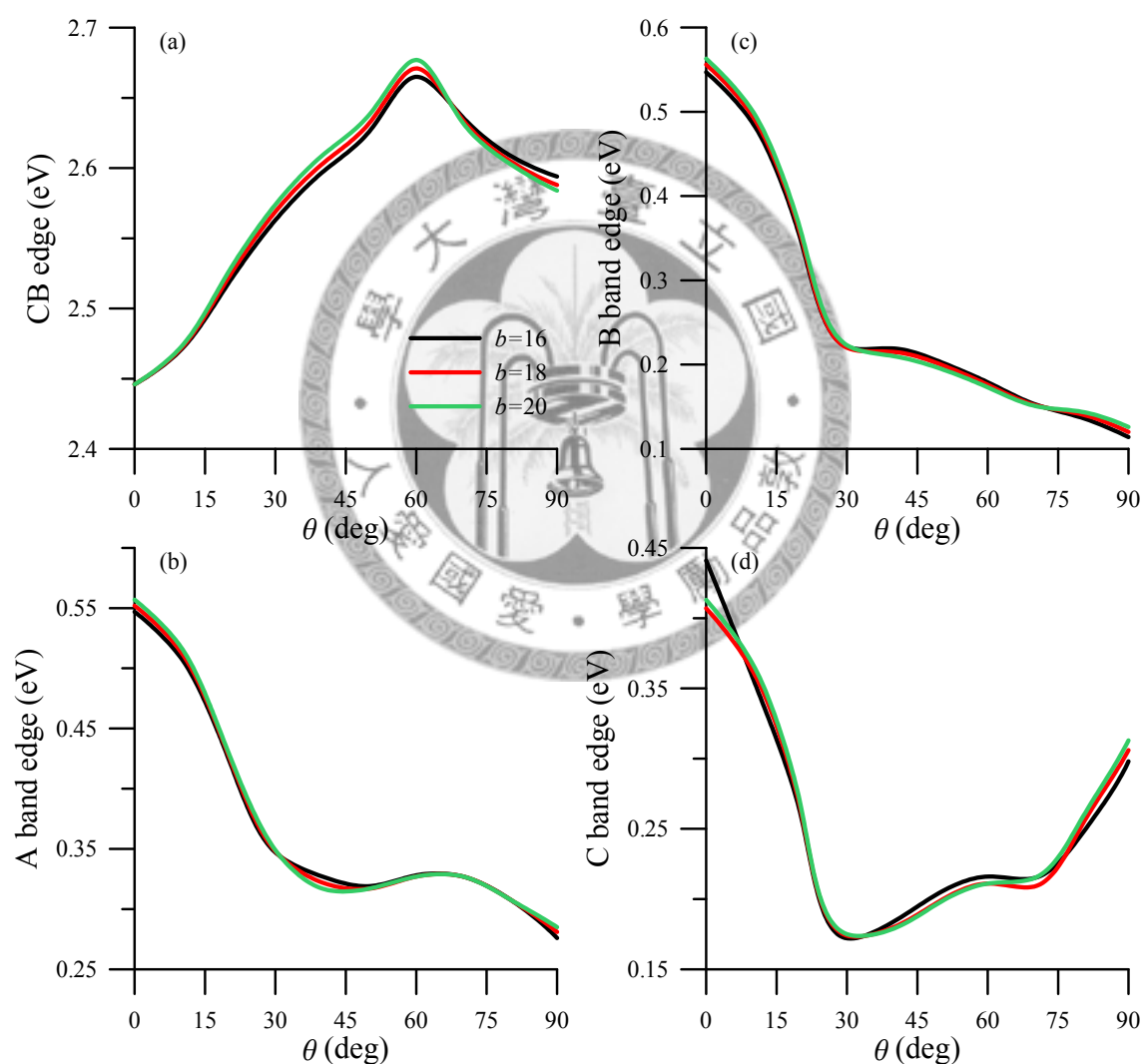


圖 5.4 不同底部寬度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，(a) 為導電帶最低點 (b)-(d) 分別為三個價電帶最高點。

由圖 5.4(a) 可看出，導電帶隨著晶體角度增大而大幅提升，當 $\theta > 60^\circ$ 時則又迅速降低。整體而言，改變底部寬度將可使導電帶提升至少 219 meV，若 $b = 20$ 時，

相較於 $\theta=0^\circ$ 之最大增幅可增加 231 meV，而底部寬度由 16 奈米增至 20 奈米時，在相同晶體角度下，不同底部寬度之間的最大差異僅只有 12 meV，這意謂底部寬度似乎對導電帶的影響不顯著。圖 5.4(b)的結果為 A band 隨著晶體角度增大而大幅降低，當 θ 介於 30° 至 70° 之間，其 A band 較無明顯變化，當 $\theta>70^\circ$ 則又快速降低。當底部寬度由 16 奈米增至 20 奈米時，在相同晶體角度下，其最大差異亦只有 10 meV；而改變底部寬度，不論是 $b=16$ 、 $b=18$ 甚至 $b=20$ ，相較於 $\theta=0^\circ$ ，A band 的最大降幅均為 271 meV。圖 5.4(c)的結果依然在 $\theta\leq 30^\circ$ 時，B band 隨晶體角度增大而大幅降低，當 $\theta>30^\circ$ 則緩慢降低至 $\theta=90^\circ$ 時的最小值，相較於 $\theta=0^\circ$ ，其最大降幅為 437 meV。在相同晶體角度下，改變底部寬度，其最大差異為 $\theta=0^\circ$ 時的 16 meV。然而對 C band 而言，如圖 5.4(d)所示，C band 在 θ 介於 0° 至 30° 之間的降幅最大有 269 meV 之多，當 $\theta>30^\circ$ 時，則由 172 meV 提升至 $\theta=70^\circ$ 時的 216 meV；爾後又提升至 $\theta=90^\circ$ 時的 298 meV。在相同晶體角度下，改變底部寬度，其最大差異為 $\theta=0^\circ$ 時的 34 meV。由以上結果可歸納出，在改變晶體角度的過程中，量子點的底部寬度對量子點能帶結構的影響遠遠不及晶體角度對量子點能帶結構的影響。意指底部寬度的效應對能帶結構的變化可忽略不計；然而，不同的底部寬度仍有可能影響量子點的電子、電洞特徵能量，因不同的幾何尺寸會有不同的量子侷限效應；所以須由改變量子點底部寬度所求得之電子、電洞特徵能量、激子束縛能、躍遷能量及波函數重疊量等判斷此幾何參數對量子點光學性質的影響程度。

圖 5.5(a)為不同底部寬度之量子點的電子特徵能量隨晶體角度變化圖。結果顯示， $\theta=30^\circ$ 時有最大的電子特徵能量，相對於 $\theta=0^\circ$ ，電子特徵能量平均增加 41 meV，當 $\theta>30^\circ$ 則隨晶體角度增大而變小， $\theta=90^\circ$ 時為最小值。相對於 $\theta=0^\circ$ ，電子特徵能量最大降幅約 71 meV。另外，當 $\theta<40^\circ$ ，改變量子點底部寬度對電子特徵能量的影響僅在 5 meV 之內；當 $\theta>40^\circ$ ，不同底部寬度的影響則由 $\theta=40^\circ$ 時的 5 meV 逐漸增大至 $\theta=90^\circ$ 時的 11 meV。可見，不論氮化銦鎵量子點成長於何種晶

體角度之氯化鎵基板上，底部寬度這個幾何參數對電子特徵能量的影響微乎其微。

圖 5.5(b)為不同底部寬度之量子點的電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。從圖中可看出，電洞特徵能量最小值將發生在 $\theta = 90^\circ$ ，雖然 $b = 20$ 時之最小值發生在 $\theta = 75^\circ$ ，但與 $\theta = 90^\circ$ 的值僅差 1 meV。相對於 $\theta = 0^\circ$ 之最大降幅分別為 $b = 16$ 時的 148 meV、 $b = 18$ 時的 154 meV 及 $b = 20$ 時的 159 meV，這些數據說明了在固定高度下，量子點底部寬度每增加 2 奈米，底部寬度對電洞特徵能量的最大降幅的影響約只有 5-6 meV，此現象如同底部寬度對電子特徵能量的影響一樣，即便 $\theta < 10^\circ$ 時，不同底部寬度之間的差異為 11-17 meV，當 $\theta > 10^\circ$ 時，不同底部寬度之間的差異均小於等於 7 meV。

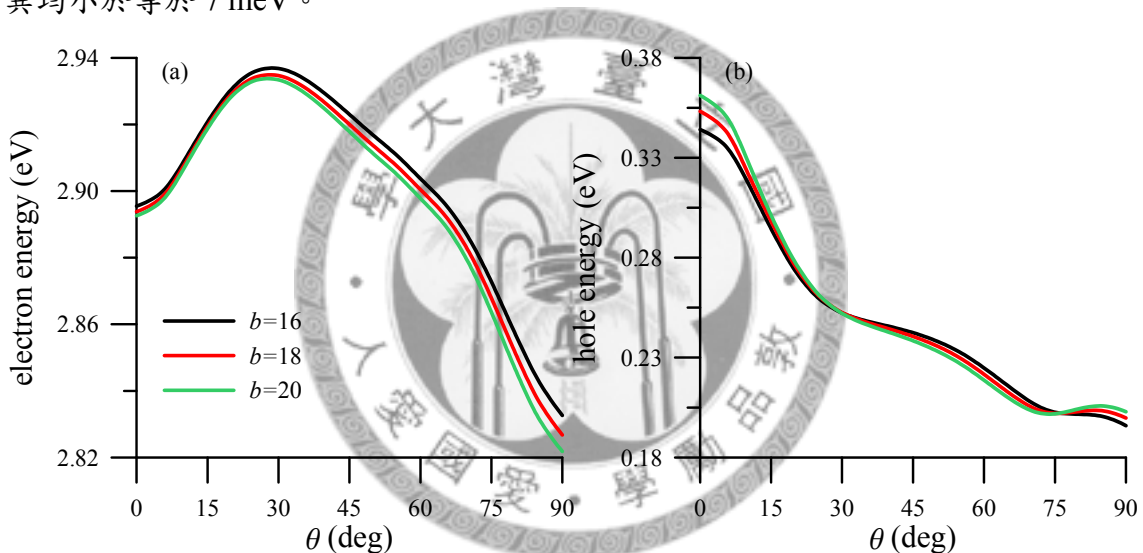


圖 5.5 不同底部寬度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.6(a)為不同底部寬度之量子點的激子束縛能隨晶體角度變化圖。結果顯示，當 θ 增大，激子束縛能迅速減小，其最小值發生在 $\theta = 35^\circ$ ；當 $\theta > 35^\circ$ ，激子束縛能又快速增大；就 $b = 16$ 及 $b = 18$ 而言，激子束縛能最大值發生在 $\theta = 72.5^\circ$ ，而 $b = 20$ 時，激子束縛能最大值發生在 $\theta = 70^\circ$ 。同時，當 $\theta > 70^\circ$ 或 72.5° 時，激子束縛能又隨即減小。當 $\theta \geq 80^\circ$ ，底部寬度的變化造成激子束縛能有較明顯的變化，其最大差異發生在 $\theta = 80^\circ$ 時的 9 meV。其餘各角度於不同底部寬度所造成的差異均在 3-4 meV 之間。當 $\theta = 65^\circ$ 及 $\theta = 70^\circ$ 時，激子束縛能似乎對其底部寬度的變化並無顯著改變，不同底部寬度之間最大差異只有 0.4 及 0.1 meV。由此可說明，在

固定高度下，增大量子點底部寬度除了使激子束縛能減小外，亦會使束縛能最大值的角度產生些微偏移。此外，激子束縛能隨 θ 變化時，急速減小爾後急速增大至峰值，過了峰值又迅速變小，如此般的劇烈變化主要是壓電位能之正電位與負電位在量子點結構內的分佈有關。

圖 5.6(b)為不同底部寬度之量子點的躍遷能量隨晶體角度變化圖。此圖為綜合圖 5.5 至圖 5.6(a)的結果，此圖即可看出量子點成長於不同晶體角度之基板上時，其躍遷能量的變化。在固定晶體角度的條件下時，底部寬度增大將使躍遷能量降低。當 $\theta \leq 10^\circ$ 時，不同底部寬度之間的躍遷能量差值最大可差 9.8 meV 至 18.7 meV，當 $\theta \geq 85^\circ$ 時，遷能量差值最大可差 9.5 meV 至 11.8 meV，其餘各角度之躍遷能量的差異均小於 5 meV。由此可推論除 $\theta \leq 10^\circ$ 及 $\theta \geq 85^\circ$ 外，可忽視底部寬度對躍遷能量的影響。同時，當 $\theta = 35^\circ$ 時，躍遷能量有最大值，相對 $\theta = 0^\circ$ 時，最大增幅為 178 meV，而 $\theta = 90^\circ$ 時亦可增加 110 meV。

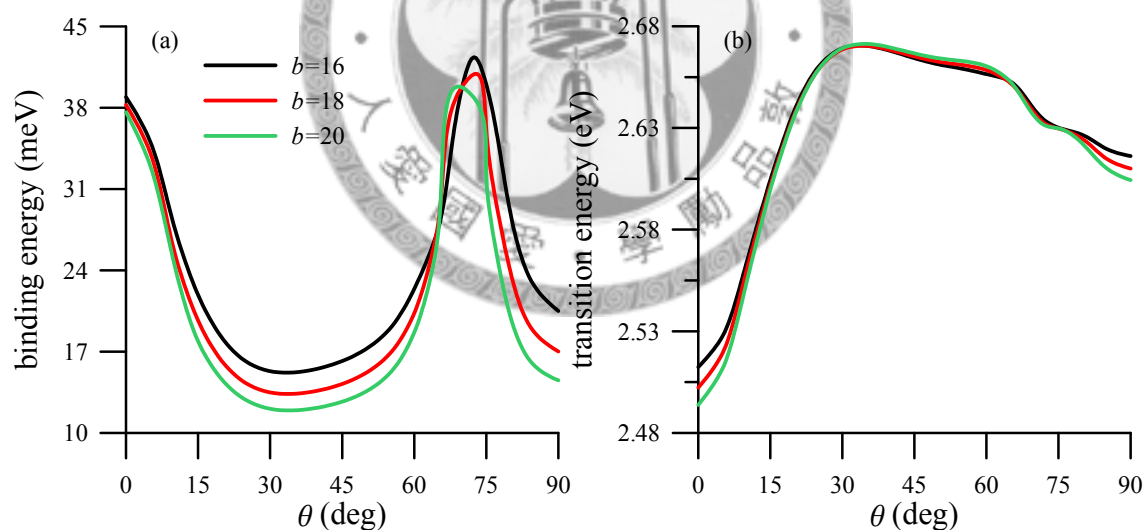


圖 5.6 不同底部寬度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.7 為不同底部寬度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。結果顯示，底部寬度增大將使波函數重疊量降低，改變底部寬度對波函數重疊量產生最大的影響發生在 $\theta = 90^\circ$ ，由 $b = 16$ 時的 0.17 降至 $b = 20$ 時的 0.05，其原因是因為電子與電洞波函數侷限在量子點的兩側，如圖 4.22 所示。因此改變底部寬度的同時即改變了電子與電洞波函數的相對距離，於是 $\theta = 90^\circ$ 時之波函數重

疊量對底部寬度的變化最為顯著。對於波函數重疊量最大值而言，由 $b=16$ 時的 0.88 降至 $b=20$ 時的 0.84，似乎量子點底部寬度每增加 2 奈米，對波函數重疊量最大值造成的影響只有 0.02。另外，如圖 5.6(a)的結果一樣，底部寬度增大會使波函數重疊量最大值的角度往小角度方向偏移，由 $b=16$ 及 $b=18$ 時的 $\theta=72.5^\circ$ ，變成 $b=20$ 時的 $\theta=70^\circ$ 。

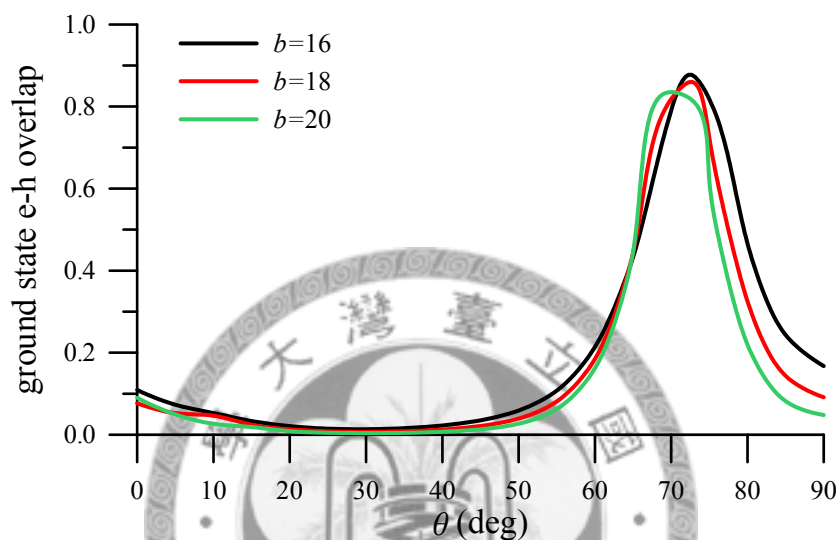


圖 5.7 不同底部寬度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。

綜合圖 5.6(b)與圖 5.7 的結果，若氮化銦鎵量子點成長於 $\theta=30^\circ$ 的氮化鎵基板時，當 $b=20$ 時之躍遷能量最大可提升 175 meV，但波函數重疊量只有 0.013。以 $b=20$ 為例，若氮化銦鎵量子點成長於 $\theta=70^\circ$ 的氮化鎵基板時，其躍遷能量亦可增加 142 meV，同時波函數重疊量將可高達 0.84。這說明適當選擇基板的晶體角度，不但能使躍遷能量增大而降低發光波長，且可使波函數重疊大大地提高，有助於提升量子點光學元件的性能。

5.2 量子點高度對光學性質的影響

此節主要是討論量子點的高度對量子點結構光學性質的影響，所考慮的形狀為透鏡形，其底部寬度為 16×18 奈米、高度為 h 奈米、濕潤層厚度為 0.8 奈米與銦濃度為 0.25，其中 h 為 2.0、2.5 及 3.0。

圖 5.8 為不同高度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，圖 5.8(a)為導電帶最低點隨晶體角度變化圖，5.8(b)-(d)為分別為 A band、B band 及 C band 的最高點隨晶體角度變化圖。

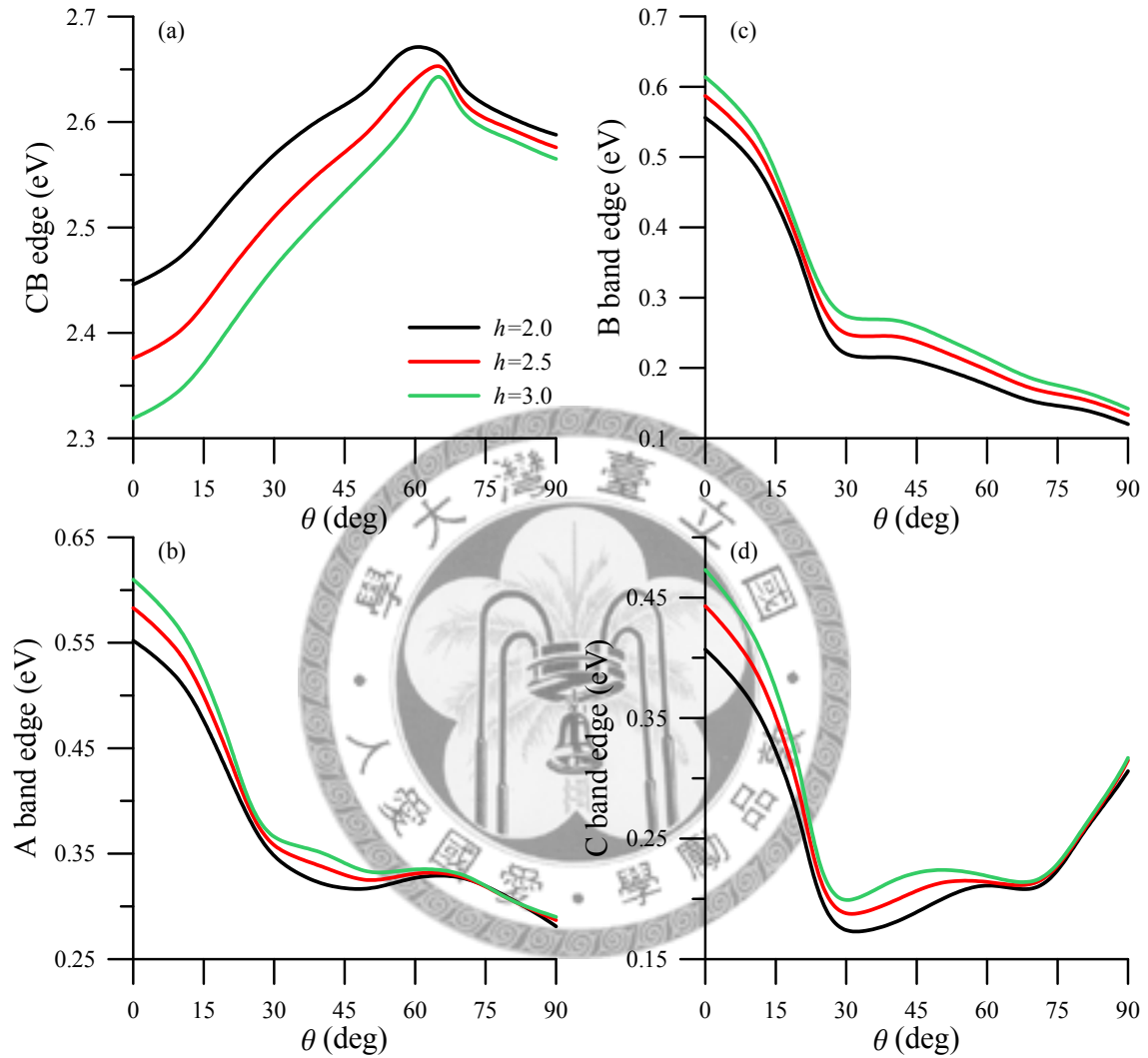


圖 5.8 不同高度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，(a)為導電帶最低點及 (b)-(d)分別為三個價電帶最高點。

在不同高度下，能帶結構隨晶體角度之變化與圖 5.4 相似，整體而言並無因改變量子點高度而使能帶結構隨晶體角度變化之曲線產生極大變化，唯一不同之處為固定晶體角度條件下，量子點高度對能帶的影響遠大於底部寬度。以導電帶為例， $\theta=0^\circ$ 時，若量子點高度由 $h=2$ 增加至 $h=3$ 時，導電帶將降低 127 meV，而且隨著 θ 增大，高度變化的影響會逐漸變小。當 $\theta > 70^\circ$ 時，高度對導電帶的影響為每增加 0.5 奈米，導電能帶約降低 10 meV。此外，改變量子點的高度將使導電

帶最大值的角度由 $h=2$ 時的 60 度些微移動至 $h=2.5$ 及 $h=3$ 的 65 度。同時量子點的高度由 $h=2$ 增加至 $h=3$ 時，導電帶最大提升量將由 219 meV 變成 324 meV。由此可見，較高的量子點於 $\theta \neq 0^\circ$ 與 $\theta = 0^\circ$ 之間的電子特徵能量差較大。另一方面，如圖 5.8(b)所示， $\theta = 0^\circ$ 時，若量子點高度由 $h=2$ 增加至 $h=3$ 時，A band 將提升 58 meV；當 $\theta \geq 65^\circ$ ，A band 幾乎不因量子點高度改變而有所變化。此外，改變量子點高度將使 A band 的最大降幅將由 $h=2$ 時的 271 meV 增大至 $h=3$ 時的 320 meV。接著，圖 5.8(c)-(d)的結果與圖 5.4(c)-(d)的結果相似，而高度對能帶的影響依然是較高的量子點其能帶邊緣的能量較高，且高度越高，最大降幅越大，B band 與 C band 的最大降幅將分別由 $h=2$ 的 436 meV 及 233 meV 增加至 $h=3$ 的 472 meV 及 274 meV。另外，C band 與 A band 一樣，當 $\theta \geq 70^\circ$ 幾乎不因量子點高度改變而有所變化。

由以上結果可歸納出，在改變晶體角度的過程中，量子點的高度對量子點能帶結構的影響與晶體角度對能帶結構比較，高度的影響似乎不能像底部寬度一樣忽略不計。因此，不同的高度必然會對量子點的電子、電洞特徵能量等產生重大的影響。但判斷此幾何參數對量子點光學性質的影響程度，乃須由不同量子點高度下之躍遷能量及波函數重疊量等所決定。

圖 5.9(a)為不同高度之量子點的電子特徵能量隨晶體角度變化圖。結果顯示，當 $h=2$ 及 $h=2.5$ 時的最大與最小電子特徵能量分別出現在 $\theta = 30^\circ$ 與 $\theta = 90^\circ$ ，其最大增幅分別為 41 meV 及 65 meV；而 $h=3$ 時的最大與最小電子特徵能量分別出現在 $\theta = 60^\circ$ 與 $\theta = 0^\circ$ ，其最大增幅為 102 meV。從另一方面來看，當 $h=2$ 及 $\theta \geq 65^\circ$ 時，其電子特徵能量將小於 $\theta = 0^\circ$ 時的電子特徵能量，於 $\theta = 90^\circ$ 時將小於 67 meV。當 $h=2.5$ 及 $\theta \geq 85^\circ$ 時，其電子特徵能量將小於 $\theta = 0^\circ$ 時的電子特徵能量，於 $\theta = 90^\circ$ 時將小於 19 meV。而 $h=3$ 時，不論量子點成長於何種晶體角度之基板，其電子特徵能量始終大於 $\theta = 0^\circ$ 時的電子特徵能量，於 $\theta = 90^\circ$ 時仍提升 26 meV。另外，當 $\theta \leq 35^\circ$ 時，量子點高度由 $h=2$ 增高至 $h=3$ 時，電子特徵能量的差異至少有 101

meV 之多，當 $\theta = 70^\circ$ 時仍有 50 meV。可見，不論氮化銦鎵量子點成長於何種晶體角度之氮化鎵基板上，高度這個幾何參數對電子特徵能量的影響極為顯著。

圖 5.9(b) 為不同高度之量子點的電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。從圖中可看出，電洞特徵能量最小值仍然發生在 $\theta = 90^\circ$ ，雖然 $h = 3$ 時之最小值發生在 $\theta = 75^\circ$ ，但與 $\theta = 90^\circ$ 的值僅差 2 meV。相對於 $\theta = 0^\circ$ ，其最大降幅分別為 $h = 2$ 時的 154 meV、 $h = 2.5$ 時的 175 meV 及 $h = 3$ 時的 198 meV，這些數據說明了，量子點的高度每增加 0.5 奈米，電洞特徵能量的最大降幅將至少增加 20 meV。當量子點高度由 $h = 2$ 增高至 $h = 3$ 時，電洞特徵能量的差異由 $\theta = 0^\circ$ 時的 58 meV 隨晶體角度增大減少至 $\theta = 75^\circ$ 時的 12 meV，爾後又些微增至 $\theta = 90^\circ$ 時的 16 meV。雖然量子點的高度對電洞特徵能量的影響不及對電子特徵能量的影響來得大，但高度這個參數對於特徵能量的分析依舊不可忽視，即便是 $\theta \geq 75^\circ$ 。

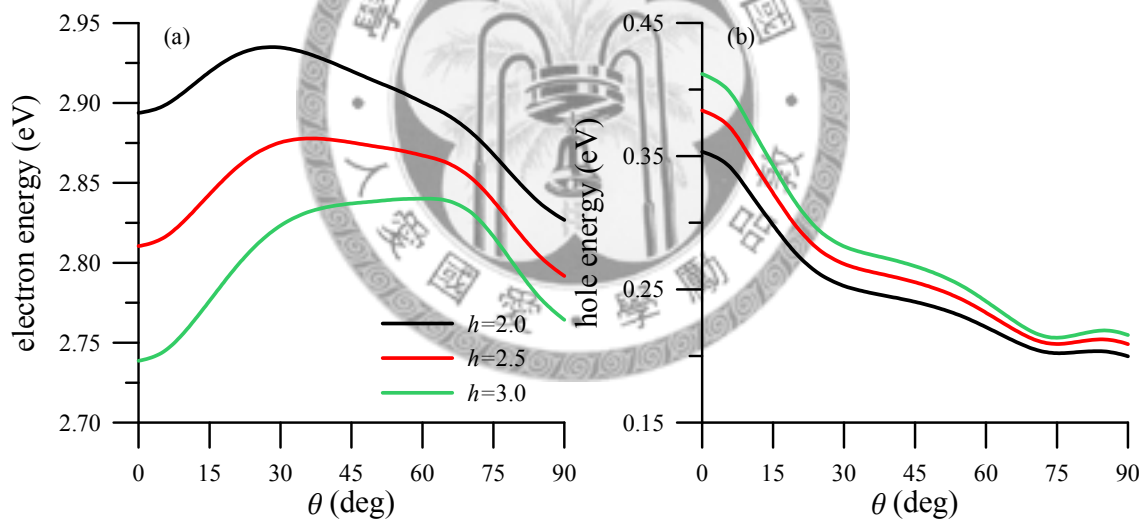


圖 5.9 不同高度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.10(a) 為不同高度之量子點的激子束縛能隨晶體角度變化圖。結果顯示，在固定晶體角度的條件下，增加量子點的高度只會使激子束縛能變小但不會使激子束縛能最小值及最大值的發生角度產生偏移。當量子點的高度由 $h = 2$ 增高至 $h = 3$ 時，除了 $\theta = 0^\circ$ 、 $\theta = 5^\circ$ 及 $\theta = 65^\circ$ 這三個角度外，其餘各角度之激子束縛能的差異均小於 4 meV。不同高度之間的最小差異發生在 $\theta = 15^\circ$ 時的 0.4 meV，而最大差異發生在 $\theta = 5^\circ$ 的 5.4 meV。

圖 5.10(b)為不同高度之量子點的躍遷能量隨晶體角度變化圖。此圖可看出躍遷能量最大值的角度由 $h=2$ 時的 $\theta=35^\circ$ 移動至 $h=2.5$ 時的 $\theta=60^\circ$ 及 $h=3$ 時的 $\theta=65^\circ$ 。在固定晶體角度的條件下時，改變高度將使躍遷能量大幅降低。當量子點高度由 $h=2$ 增高至 $h=3$ 時，躍遷能量差之最小值為 59 meV 發生在 $\theta=70^\circ$ ，而最大差異為 208 meV 發生在 $\theta=0^\circ$ 。另外，相對於 $\theta=0^\circ$ ，其最大增幅分別為 $h=2$ 時的 168 meV 、 $h=2.5$ 時的 226 meV 及 $h=3$ 時的 294 meV 。這些數據說明了，量子點高度每增加 0.5 奈米，躍遷能量的最大增幅約增加 60 meV 之多。

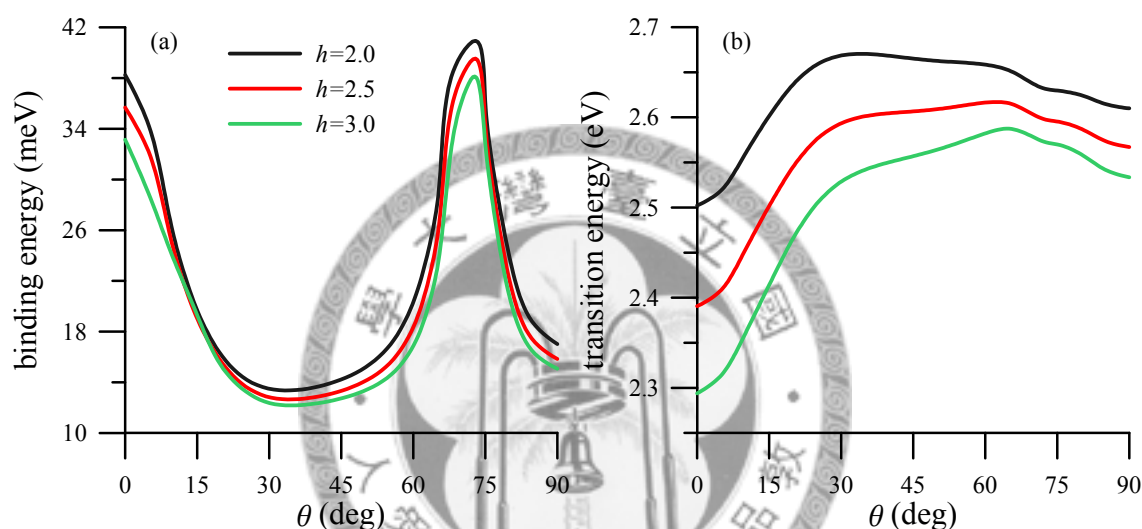


圖 5.10 不同高度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.11 為不同高度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。結果顯示，高度增加將使波函數重疊量降低但不會使波函數重疊量最大值的發生角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta=72.5^\circ$ 。當 θ 介於 40° 至 90° 之間，改變高度對波函數重疊量產生最大影響的角度為 $\theta=65^\circ$ ，由 $h=2$ 時的 0.44 降至 $h=3$ 時的 0.29 。對於波函數重疊量最大值而言，由 $h=2$ 時的 0.86 降至 $h=2.5$ 時的 0.82 及 $h=3$ 時的 0.79 ，似乎量子點高度每增加 0.5 奈米，對波函數重疊量最大值造成的影響約 $0.03\text{--}0.04$ 。

綜合圖 5.10(b)與圖 5.11 的結果，若氮化銦鎵量子點成長於 $\theta=30^\circ$ 的氮化鎵基板時，當 $h=3$ 時其躍遷能量最大可提升 294 meV ，但波函數重疊量只有 0.29 。以 $h=3$ 為例，若氮化銦鎵量子點成長於 $\theta=72.5^\circ$ 的氮化鎵基板時，其躍遷能量仍可

增加 279 meV，同時波函數重疊量高達 0.79。這說明選擇適當基板的晶體角度，不但能使躍遷能量增大改變發光波長，且可使波函數重疊大大地提高，有助於提升量子點光學元件的性能。

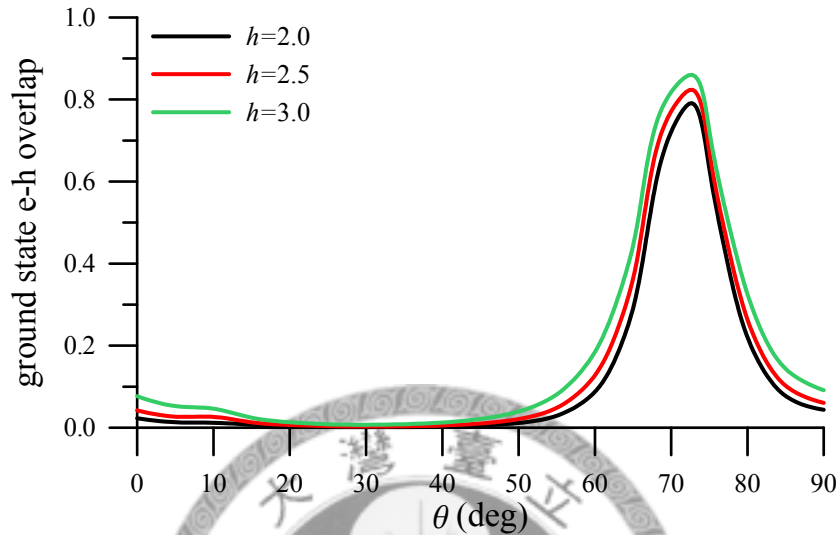


圖 5.11 不同高度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。

5.3 濕潤層厚度對光學性質的影響

此節主要是討論濕潤層厚度對量子點結構光學性質的影響，所考慮的形狀為透鏡形，其底部寬度為 16×18 奈米、高度為2奈米、濕潤層厚度為 t 奈米與銦濃度為0.25，其中 t 為0.4、0.8及1.2。

圖 5.12 不同濕潤層厚度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，圖 5.12(a)為導電帶最低點隨晶體角度變化圖，5.12(b)-(d)為分別為 A band、B band 及 C band 的最高點隨晶體角度變化圖。不同濕潤層厚度之導電帶最低點隨晶體角度增大而得到提升，當 $\theta = 60^\circ$ 時其導電帶有最大值。有趣的是，當 $\theta < 50^\circ$ ， $t = 1.2$ 時的導電帶最低點始終小於 $t = 0.4$ 及 $t = 0.8$ ，但 $\theta = 60^\circ$ 時，反而是 $t = 1.2$ 時的導電帶為最高。當 $\theta = 0^\circ$ 時，濕潤層厚度由 $t = 0.4$ 增厚至 $t = 1.2$ ，導電帶將降低 159 meV，當 $\theta = 60^\circ$ 時，導電帶將提升 18 meV，而 $\theta > 60^\circ$ 時其導電帶的差異約在 10–17 meV 之間。此外，濕潤層厚度由 $t = 0.4$ 增厚至 $t = 1.2$ 時，改變晶體角度所得之導電帶最大

增幅將由 135 meV 變成 312 meV。另一方面，如圖 5.12(b)所示，谷 $\theta = 0^\circ$ 時，若濕潤層厚度由 $t = 0.4$ 增厚至 $t = 1.2$ ，A band 將提升 108 meV。當 $\theta > 20^\circ$ ，A band 於不同濕潤層厚度之間的差異約在 2–29 meV。而且，改變濕潤層厚度將使 A band 的最大降幅將由 $t = 0.4$ 時的 218 meV 增大至 $t = 1.2$ 時的 318 meV。接著，圖 5.12(c)-(d)的結果顯示，濕潤層厚度對能帶的影響依然 $\theta = 0^\circ$ 時的影響最為明顯。若濕潤層厚度由 $t = 0.4$ 增厚至 $t = 1.2$ ，B band 與 C band 將分別提升 107 meV 及 95 meV。當 $\theta > 20^\circ$ ，B band 與 C band 於不同濕潤層厚度之間的差異約在 1–27 meV 及 1–30 meV。而 B band 與 C band 的最大降幅將分別由 $t = 0.4$ 時的 383 meV 及 179 meV 增加至 $t = 1.2$ 時的 491 meV 及 285 meV。

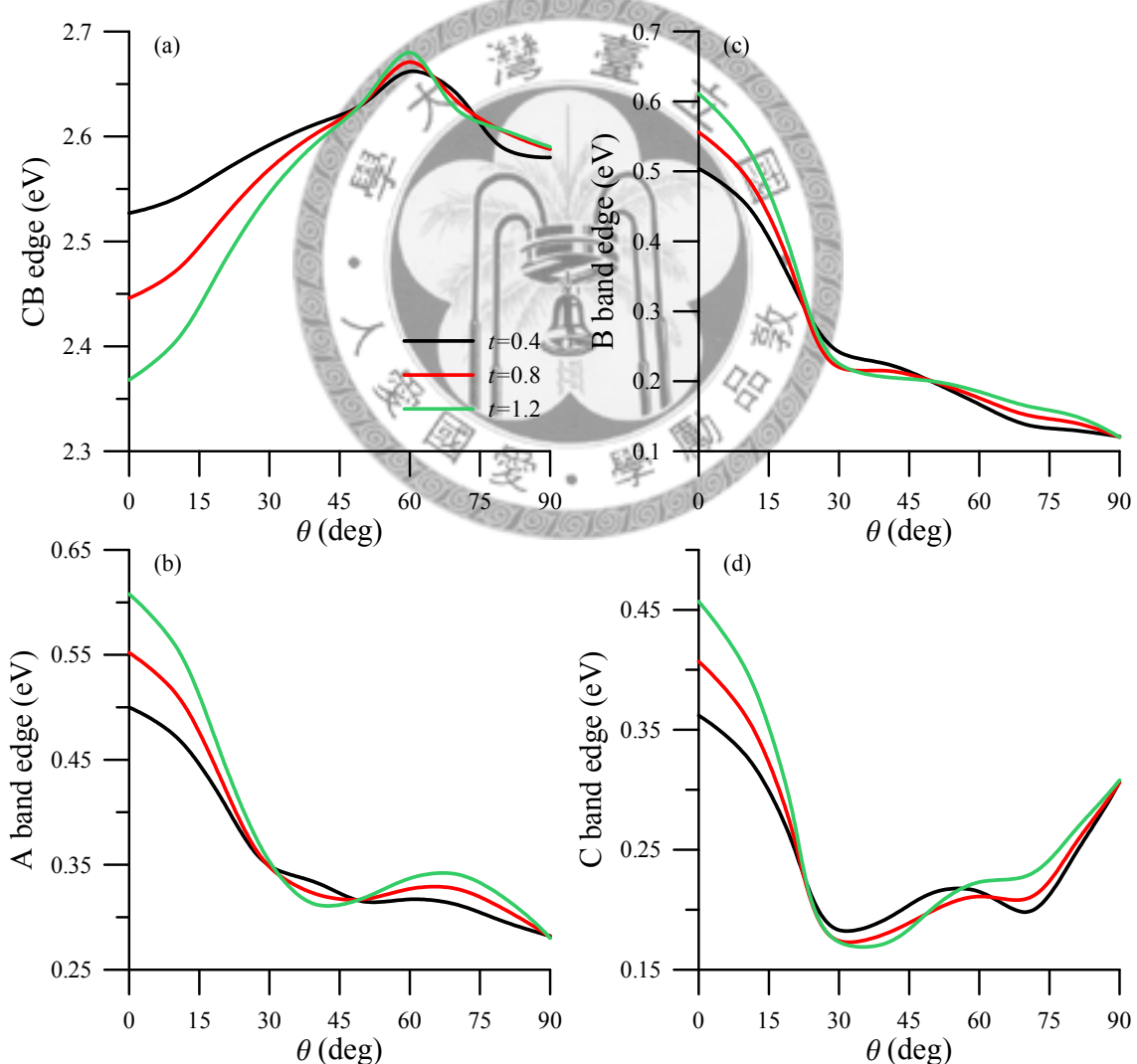


圖 5.12 不同濕潤層厚度之量子點的能帶結構隨晶體角度變化圖，(a)為導電帶最低點及(b)-(d)分別為三個價電帶最高點。

由以上結果可歸納出，在改變晶體角度的過程中，濕潤層厚度對量子點能帶結構的影響呈如 4.3 節中所述，濕潤層厚度對量子點的能帶結構影響甚大。而此節的結果亦指出，雖然濕潤層厚度於 $\theta > 50^\circ$ 時對導電帶的影響及 $\theta > 20^\circ$ 對價電帶的影響不如 $\theta = 0^\circ$ 時的顯著，但能帶因濕潤層厚度不同而有所改變。因此，不同的濕潤層厚度勢必對量子點的電子、電洞特徵能量等產生重大的影響。

圖 5.13(a) 為不同濕潤層厚度之量子點的電子特徵能量隨晶體角度變化圖。結果顯示，增加濕潤層厚度將使電子特徵能量大幅降低，當 $t = 0.4$ 、 $t = 0.8$ 及 $t = 1.2$ 時的最大電子特徵能量分別出現在 $\theta = 15^\circ$ 、 $\theta = 30^\circ$ 與 $\theta = 35^\circ$ ，其最大增幅分別為 4 meV、41 meV 及 92 meV。當 $\theta = 90^\circ$ 時，其電子特徵能量最小。另外，當 $\theta \leq 20^\circ$ 且濕潤層厚度由 $t = 0.4$ 增厚至 $t = 1.2$ 時，濕潤層厚度的影響將高達 101–165 meV，其餘各角度仍有 50–83 meV 的差異。可見，不論氮化銦鎵量子點成長於何種晶體角度之氮化鎵基板時，濕潤層厚度這個幾何參數對電子特徵能量的影響不能無視它的存在。

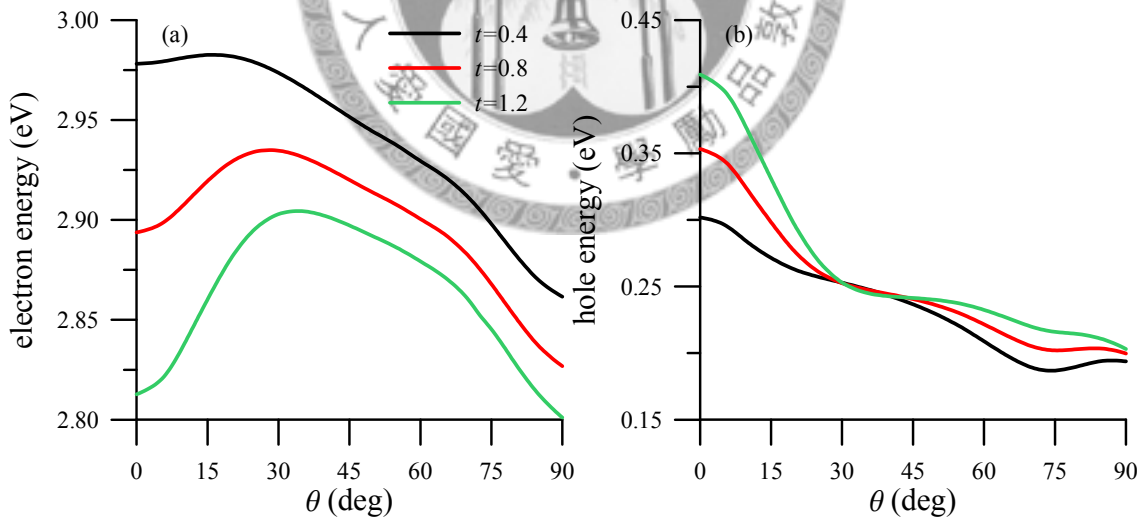


圖 5.13 不同濕潤層厚度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.13(b) 為不同濕潤層厚度之量子點的電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。從圖中可看出， $t = 0.8$ 及 $t = 1.2$ 時的電洞特徵能量最小值仍然發生在 $\theta = 90^\circ$ ，但 $t = 0.4$ 時，其電洞特徵能量最小值發生在 $\theta = 75^\circ$ 。這意謂濕潤層厚度越厚電洞特徵能量的最小值會往 90 度偏移。而相對於 $\theta = 0^\circ$ ，其最大降幅分別為 $t = 0.4$ 時的

115 meV、 $t=0.8$ 時的 154 meV 及 $t=1.2$ 時的 206 meV，這些數據說明了濕潤層的厚度每增加 0.4 奈米，電洞特徵能量的最大降幅約增加 40–50 meV。當濕潤層的厚度由 $t=0.4$ 增厚至 $t=1.2$ 時，電洞特徵能量的差異由 $\theta=0^\circ$ 時的 107 meV 隨晶體角度增大減少至 $\theta=30^\circ$ 時的 0.1 meV， 30° 至 40° 之間的差異最大約 2.9 meV；爾後又逐漸增至 $\theta=70^\circ$ 時的 30 meV，到了 $\theta=90^\circ$ 時則有 9 meV 的差異。上述數據可發現，改變濕潤層厚度對電洞特徵能量的影響大於量子點底部寬度的影響且與高度的影響程度類似。

圖 5.14(a) 為不同濕潤層厚度之量子點的激子束縛能隨晶體角度變化圖。結果顯示，增加濕潤層的厚度與增加量子點的高度一樣，只會使激子束縛能變小，並不會使激子束縛能最大值的發生角度產生偏移。當濕潤層的厚度由 $t=0.4$ 增厚至 $t=1.2$ 時，除了 $\theta \leq 5^\circ$ 及 $65^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ 外，其餘各角度之激子束縛能的差異均小於 3.3 meV。最小差異發生在 $\theta=30^\circ$ 時的 0.2 meV，而最大差異發生在 $\theta=0^\circ$ 的 7.8 meV。

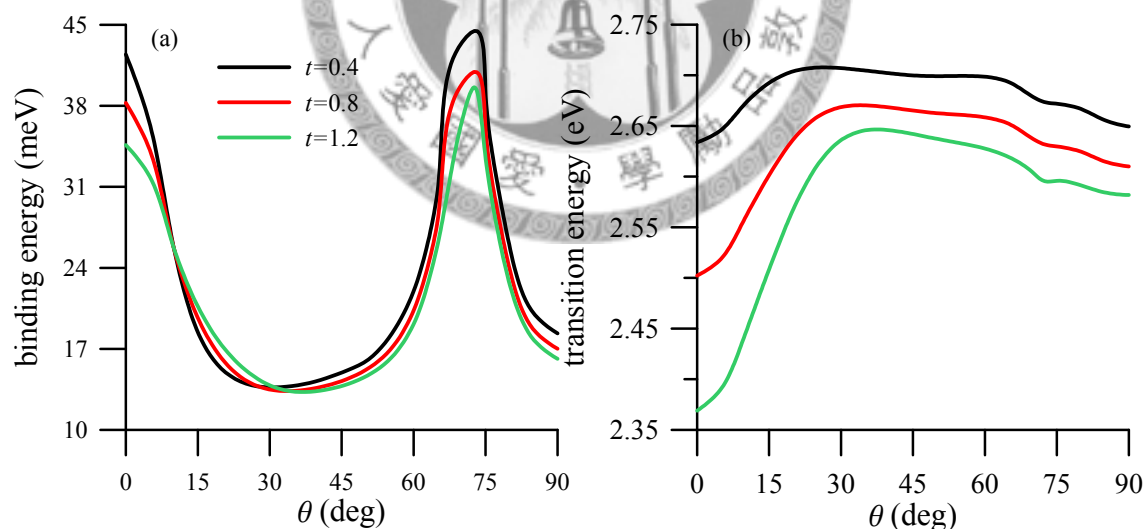


圖 5.14 不同濕潤層厚度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.14(b) 為不同濕潤層厚度之量子點的躍遷能量隨晶體角度變化圖。此圖可看出，在固定晶體角度的條件下時，改變濕潤層厚度將使躍遷能量大幅降低。同時，躍遷能量最大值的角度由 $t=0.4$ 時的 $\theta=25^\circ$ 移動至 $t=0.8$ 及 $t=1.2$ 時的

$\theta = 35^\circ$ 。當濕潤層厚度由 $t = 0.4$ 增厚至 $t = 1.2$ 時，躍遷能量差最小值為 56 meV 發生在 $\theta = 40^\circ$ ，而最大差異為 265 meV 發生在 $\theta = 0^\circ$ 。另外，相對於 $\theta = 0^\circ$ ，其最大增幅分別為 $t = 0.4$ 時的 74 meV、 $t = 0.8$ 時的 168 meV 及 $t = 1.2$ 時的 277 meV。這些數據說明了濕潤層的厚度由 $t = 0.4$ 增厚至 $t = 0.8$ 時，躍遷能量的最大增幅增加 93 meV，而濕潤層的厚度由 $t = 0.8$ 增厚至 $t = 1.2$ 時，躍遷能量的最大增幅增加 109 meV。此結果說明濕潤層的厚度越厚躍遷能量的最大增幅增加越多。

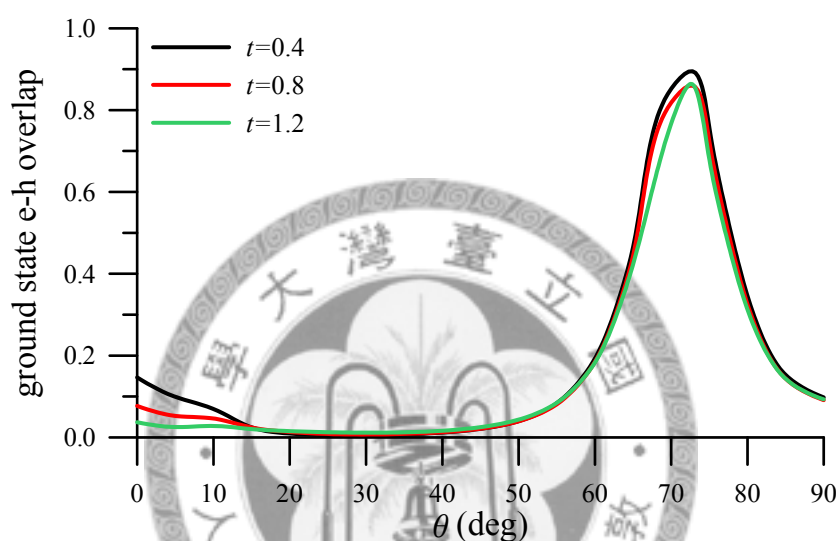


圖 5.15 不同濕潤層厚度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。

圖 5.15 為不同濕潤層厚度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。結果顯示，增加濕潤層的厚度將使波函數重疊量降低但不會使波函數重疊量最大值的發生角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta = 72.5^\circ$ 。當 θ 介於 40° 至 90° 之間，改變濕潤層的厚度對波函數重疊量產生最大影響的角度為 $\theta = 70^\circ$ ，由 $t = 0.4$ 時的 0.85 降至 $t = 1.2$ 時的 0.77。對於波函數重疊量最大值而言，由 $t = 0.4$ 時的 0.90 降至 $t = 0.8$ 時的 0.86 及 $t = 1.2$ 時的 0.86，以上的結果似乎說明了，當濕潤層的厚度大於 0.8 奈米之後對波函數重疊量最大值幾乎沒有影響。

綜合圖 5.14(b)與圖 5.15 的結果，若氮化銦鎵量子點成長於 $\theta = 25^\circ$ 的氮化鎵基板時，當 $t = 0.4$ 時，其躍遷能量最大可提升 74 meV，但波函數重疊量只有 0.006。以 $t = 0.4$ 為例，若氮化銦鎵量子點成長於 $\theta = 72.5^\circ$ 的氮化鎵基板時，其躍遷能量亦

可些微增加 40 meV，但波函數重疊量將可高達 0.9。這說明適當選擇基板的晶體角度，可使波函數重疊大大地提高。

5.4 銦濃度對光學性質的影響

此節主要是討論銦的濃度對量子點結構光學性質的影響，所考慮的形狀為透鏡形，其底部寬度為 16×18 奈米、高度為 2 奈米、濕潤層厚度為 0.8 奈米與銦濃度為 c ，其中 c 為 0.15、0.2 及 0.25，即表示銦濃度分別為 15%、20%及 25%。從第四章的算例中發現，改變量子點的銦濃度僅對量子點的應變場、壓電位能、電子與電洞特徵能量等造成數值上的平移，因此，此節將不再談論銦濃度對量子點之能帶結構的影響程度。

圖 5.16(a)為不同銦濃度之量子點的電子特徵能量隨晶體角度變化圖，如預期般地，不同銦濃度之電子特徵能量隨晶體角度變化的曲線關係近似平行。當 $c = 0.15$ 、 $c = 0.2$ 及 $c = 0.25$ 時的最大電子特徵能量均出現在 $\theta = 30^\circ$ ，其最大增幅分別為 24 meV、32 meV 及 41 meV。當 $\theta = 90^\circ$ 時的電子特徵能量最小，相對於 $\theta = 0^\circ$ ，其最大降幅分別為 37 meV、52 meV 及 67 meV。另一方面，當銦濃度由 $c = 0.25$ 減至 $c = 0.15$ 時，銦濃度的影響將高達 243–290 meV。可見，氮化銦鎵量子點成長於任意晶體角度之氮化鎵基板時，銦濃度這個材料參數對電子特徵能量的影響極為深遠。同理，銦濃度勢必對電洞特徵能量與躍遷能量等產生巨大之變化。

圖 5.16(b)為不同銦濃度之量子點的電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。從圖中可看出，不同銦濃度之電洞特徵能量最小值仍然發生在 $\theta = 90^\circ$ ，相對於 $\theta = 0^\circ$ ，電洞特徵能量之最大降幅分別為 $c = 0.15$ 時的 103 meV、 $c = 0.2$ 時的 130 meV 及 $c = 0.25$ 時的 154 meV，以上數據跟銦濃度對電子特徵能量的影響一樣，在改變晶體角度的過程中，銦濃度越低，特徵能量增幅或降幅則越小，其理由為，在固定量子點形狀與尺寸的條件下，銦濃度越低其量子點內之導電帶的最低點與基板及

覆蓋層之導電帶最低點的差較小，同理，量子點內之價電帶的最高點與基板及覆蓋層之價電帶最高點的差亦較小，因而造成電子與電洞特徵能量的量化程度較小。當銦濃度 $c = 0.25$ 減至 $c = 0.15$ 時，電洞特徵能量的差異由 $\theta = 0^\circ$ 時的 141 meV 隨晶體角度增大減少至 $\theta = 72.5^\circ$ 時的 87 meV；爾後又些微增大至 $\theta = 90^\circ$ 時的 90 meV。上述數據可發現，銦濃度確實對特徵能量的影響極為明顯。

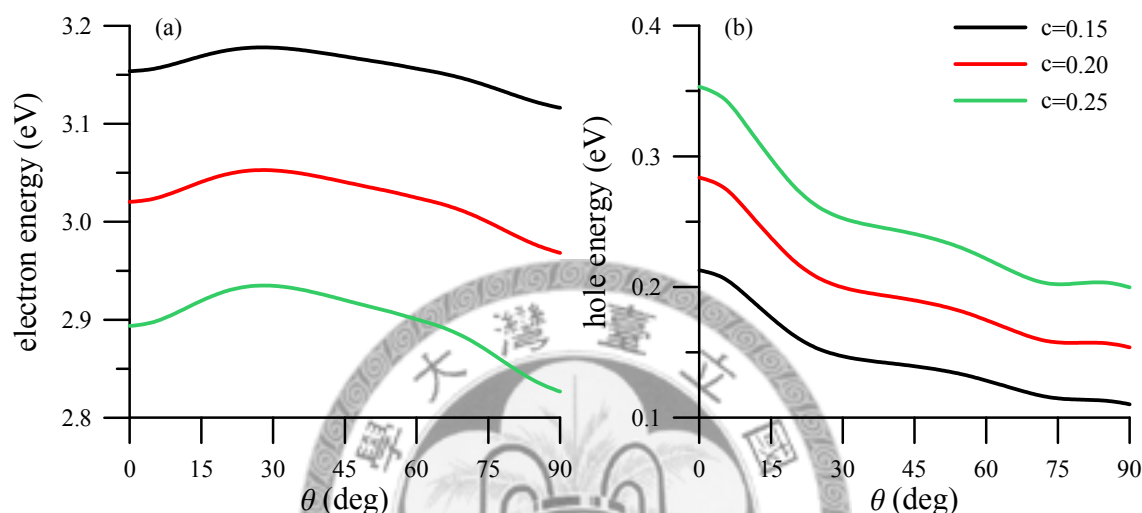


圖 5.16 不同銦濃度之量子點的(a)電子與(b)電洞特徵能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.17(a)為不同銦濃度之量子點的激子束縛能隨晶體角度變化圖。結果顯示，改變銦濃度對激子束縛能的影響並無如電子與電洞特徵能量一樣地顯著。此外，改變銦濃度並不會使激子束縛能最大值的發生角度產生偏移，且不同銦濃度對激子束縛能最大值的影響為，銦濃度每減少 0.05，束縛能最大值約增加 0.5 meV。當銦濃度 $c = 0.25$ 減至 $c = 0.15$ 時，除了 $75^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 外，其餘各角度之激子束縛能的差異均小於 2.6 meV。最小差異發生在 $\theta = 5^\circ$ 與 $\theta = 72.5^\circ$ 時的 0.1 meV，而最大差異則發生在 $\theta = 80^\circ$ 時的 7.4 meV。

圖 5.17(b)為不同銦濃度之量子點的躍遷能量隨晶體角度變化圖。此圖可看出躍遷能量最大值的角度均發生在 $\theta = 35^\circ$ 。在固定晶體角度的條件下時，降低銦濃度將使躍遷能量大幅提升。當銦濃度 $c = 0.25$ 減至 $c = 0.15$ 時，躍遷能量差之最小值為 346 meV 發生在 $\theta = 35^\circ$ ，而最大差異為 402 meV 發生在 $\theta = 0^\circ$ 。另外，相對於 $\theta = 0^\circ$ ，其最大增幅分別為 $c = 0.15$ 時的 112 meV、 $c = 0.2$ 時的 141 meV 及

$c = 0.25$ 時的 168 meV。這些數據說明了銦濃度由 $c = 0.25$ 減至 $c = 0.15$ 時，躍遷能量的最大增幅減少 56 meV，同時銦濃度越低躍遷能量的最大增幅就越小。若改變晶體角度的過程中，銦濃度的變化介於 $c = 0.15$ 至 $c = 0.25$ 之間，則躍遷能量的最大增幅可達 570 meV。

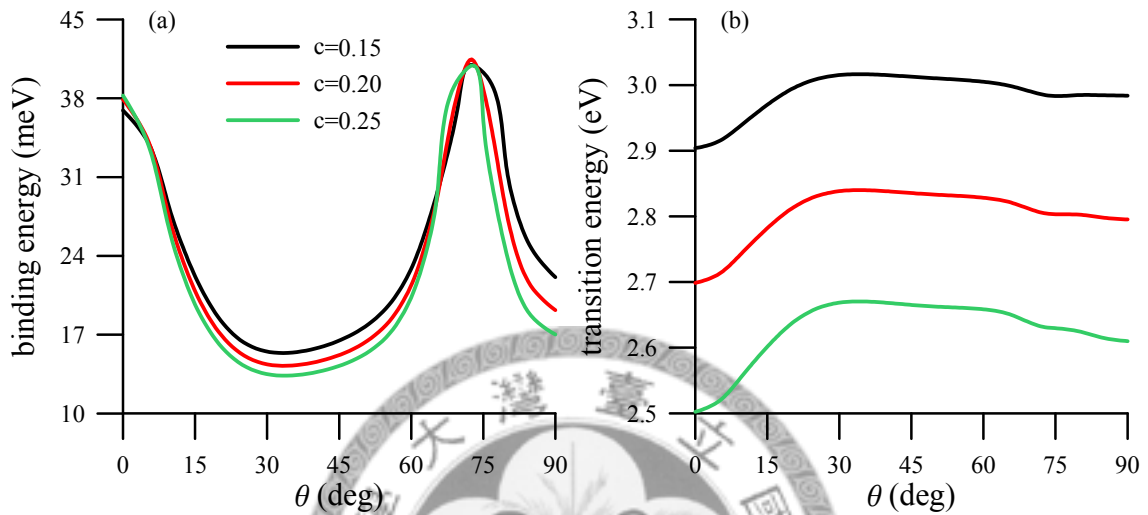


圖 5.17 不同銦濃度之量子點的(a)激子束縛能與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。

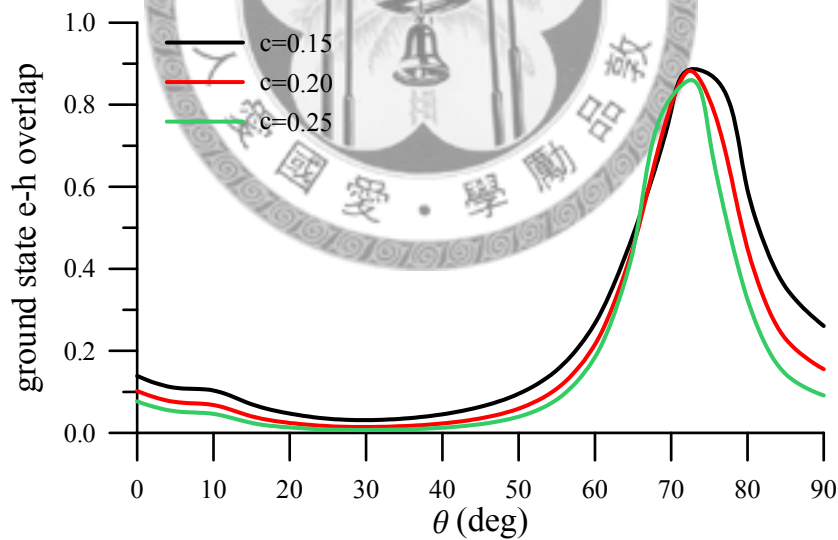


圖 5.18 不同銦濃度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。

圖 5.18 為不同銦濃度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。結果顯示，銦濃度增加將使波函數重疊量些微降低但不會使波函數重疊量最大值的角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta = 72.5^\circ$ 。當 θ 介於 40° 至 90° 之間，改變銦濃度對波函數重疊量產生最大影響的角度為 $\theta = 80^\circ$ ，由 $c = 0.15$ 時的 0.59 降至

$c = 0.25$ 時的 0.33° 。對於波函數重疊量最大值而言，由 $c = 0.15$ 時的 0.89 降至 $c = 0.2$ 時的 0.88 及 $c = 0.25$ 時的 0.86 ，以上的結果似乎說明了，當量子點成長於任意晶體角度之基板時，若銦濃度介於 $c = 0.15$ 至 $c = 0.25$ 之間，其電子電洞波函數重疊量最大值僅只有 0.03 的差異，即銦濃度的變化對電子電洞波函數重疊量最大值沒有影響。

5.5 量子點頂部寬度對光學性質的影響

此節主要是討論量子點的頂部寬度對量子點結構光學性質的影響，所考慮的形狀為截頭式六角金字塔形，如圖 5.19 所示，其底部寬度為 18 奈米，高度為 2 奈米，濕潤層度為 0.8 奈米，銦濃度為 0.25。

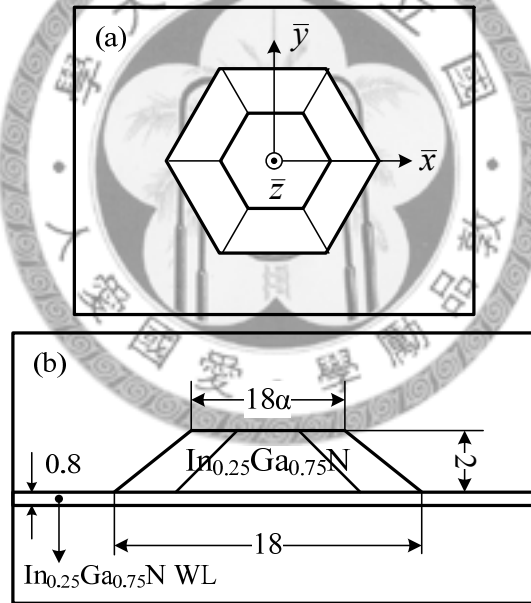


圖 5.19 截頭式六角金字塔形量子點幾何形狀圖，(a)為上視圖及(b)為側視圖。

由 5.1 節至 5.4 節的結果得知，改變量子點底部寬度其躍遷能量最大值的角度維持在 $\theta = 35^\circ$ 不變，而電子電洞波函數重疊量最大值的角度會隨著底部寬度變大而逐漸由 $\theta = 72.5^\circ$ 移動至 $\theta = 70^\circ$ 。改變量子點高度會使躍遷能量最大值的角度由 $\theta = 35^\circ$ 移動到 $\theta = 65^\circ$ ，而電子電洞波函數重疊量最大值的角度則維持在 $\theta = 72.5^\circ$ 。另外，改變濕潤層厚度則會使躍遷能量最大值的角度由 $\theta = 25^\circ$ 移動到 $\theta = 35^\circ$ ，而電子電洞波函數重疊量最大值的角度仍維持在 $\theta = 72.5^\circ$ 。最後，改變銦

濃度則躍遷能量最大值與電子電洞波函數重疊量最大值的角度皆維持在 $\theta = 35^\circ$ 及 $\theta = 72.5^\circ$ 。因此，此節不再談論底部寬度、高度、濕潤層厚度及錒濃度等因素對截頭式六角金字塔形量子點結構之光學性質的影響。而是針對截頭式六角金字塔形量子點的頂部寬度這個參數對光學性質的影響而加以探討。此節內容為，在固定底部寬度與高度的條件下，改變截頭式六角金字塔形量子點的頂部寬度，即圖 5.19 中之 α ，探討不同 α 值對截頭式六角金字塔形之量子點的壓電位能降、躍遷能量及電子與電洞波函數重疊量有何變化。同時晶體角度限定在 50 度至 80 度。

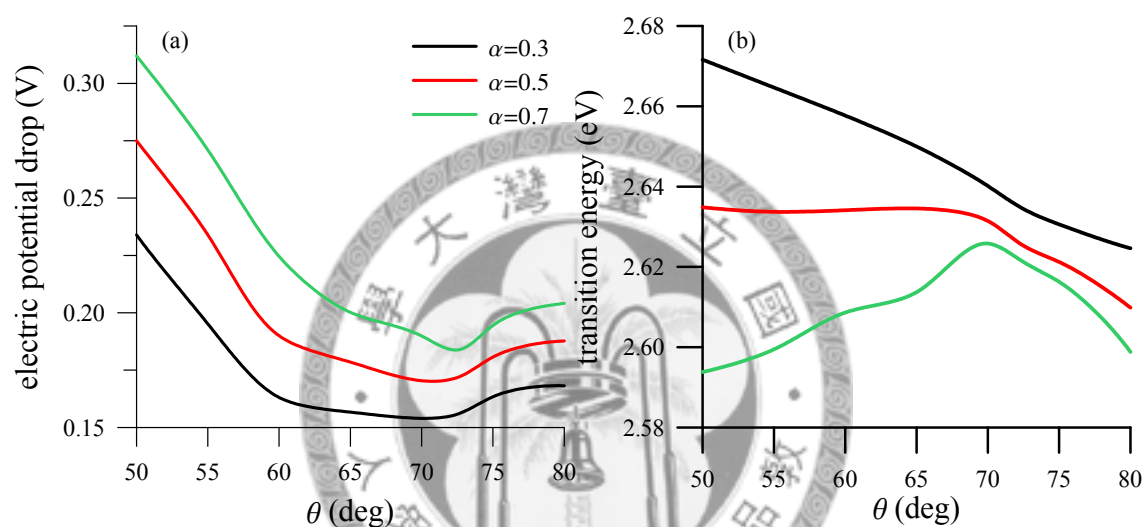


圖 5.20 不同頂部寬度之量子點的(a)壓電位能降與(b)躍遷能量隨晶體角度變化圖。

圖 5.20(a)為不同頂部寬度之量子點的壓電位能降隨晶體角度變化圖。結果顯示，頂部寬度越寬，壓電位能降越大，其中壓電位能降乃指壓電位能之最大正電位減去最大負電位。同時，改變頂部寬度會使壓電位能降最小值發生的角度由 $\alpha = 0.3$ 及 $\alpha = 0.5$ 時的 $\theta = 70^\circ$ 移動到 $\alpha = 0.7$ 時的 $\theta = 72.5^\circ$ ，相對於 $\theta = 50^\circ$ ，其最大降幅分別為 $\alpha = 0.3$ 時的 80 mV 增大至 $\alpha = 0.5$ 時的 105 mV 及 $\alpha = 0.7$ 時的 128 mV。另一方面，當頂部寬度由 $\alpha = 0.3$ 增大至 $\alpha = 0.7$ 時，頂部寬度對壓電位能降的影響至少 28–78 mV。

圖 5.20(b)為不同頂部寬度之量子點的躍遷能量隨晶體角度變化圖。此圖可看出增加截頭式量子點的頂部寬度將使躍遷能量降低，其中 $\alpha = 0.3$ 與 $\alpha = 0.5$ 時的躍遷能量隨晶體角度變大而逐漸變小，而 $\alpha = 0.7$ 時，躍遷能量由 $\theta = 50^\circ$ 逐漸增大至

$\theta = 70^\circ$ ，爾後又隨晶體角度變大而逐漸變小。另一方面，當頂部寬度由 $\alpha = 0.3$ 增大至 $\alpha = 0.7$ 時，頂部寬度對躍遷能量的影響為 13–78 meV。可見，改變量子點的頂部寬度對躍遷能量的影響遠大於量子點底部寬度的影響。

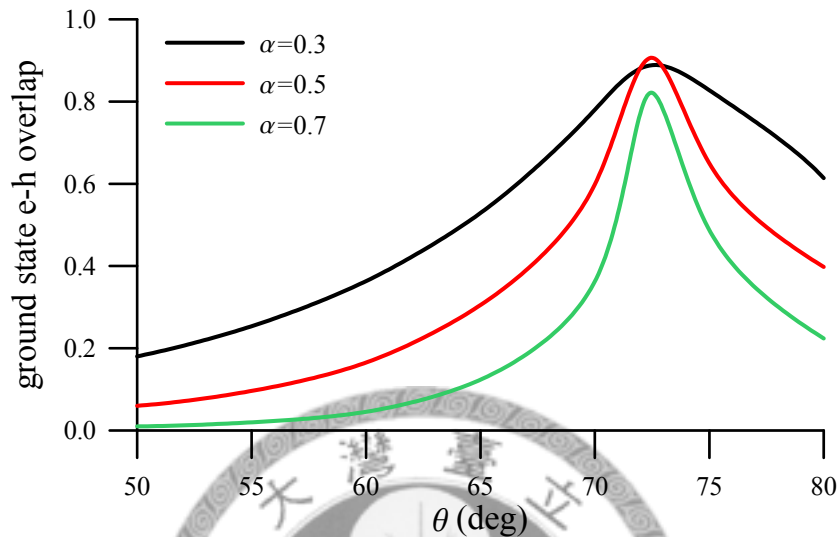


圖 5.21 不同頂部寬度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。

圖 5.21 為不同頂部寬度之量子點的電子電洞波函數重疊量隨晶體角度變化圖。結果顯示，頂部寬度增大將使波函數重疊量降低但不會使波函數重疊量最大值的發生角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta = 72.5^\circ$ ，即便壓電位能降最小值的角度因 α 值而角度產生偏移。同時，當 θ 介於 50° 至 80° 之間，改變頂部寬度對波函數重疊量產生最大影響的角度為 $\theta = 70^\circ$ ，由 $\alpha = 0.3$ 時的 0.78 降至 $\alpha = 0.7$ 時的 0.36。對於波函數重疊量最大值而言，由 $\alpha = 0.3$ 時的 0.89 增加至 $\alpha = 0.5$ 時的 0.91 再降低至 $\alpha = 0.7$ 時的 0.82。當 $0.3 < \alpha < 0.5$ ，頂部寬度對波函數重疊量最大值幾乎沒有影響，當 $0.5 < \alpha < 0.7$ 則較為顯著。

綜合圖 5.20(b)至圖 5.21 的結果，當截頭式六角金字塔形量子點成長於任意晶體角度之基板時，量子點的頂部寬度對光學性質的影響可大可小，意指在固定底部寬度與高度下，六角錐體的側面與水平面的夾角，將是決定躍遷能量與波函數重疊量大小的因素之一。

第六章 結論

本文以線性壓電力學理論模擬不同形狀、大小、銦濃度及濕潤層厚度之氮化銦鎵/氮化鎵量子點異質結構因材料的晶格不匹配引致的應變場及壓電位能，然後以四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓計算量子點的電子與電洞特徵能量及對應之波函數。四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓中之侷限位能包含應變引致之位能及壓電位能，而應變引致之位能則透過變形位能理論求得，同時計算激子束縛能以得出量子點的躍遷能量。量子點結構之應變場、壓電位能及四能帶 $k \cdot p$ 漢彌爾頓的解及激子束縛能皆以有限元素法來估得數值結果。綜合本文第四章及第五章的數值結果，整理出以下幾點結論：

一、完全耦合與半耦合壓電模型之比較：

- (a) 不論量子點的尺寸與形狀，SC 壓電模型求得之 ϵ_{xx} 的誤差量百分比約為 1–3%，若量子點底部寬度與高度為 20×3 時，SC 壓電模型求得之 ϵ_{zz} 將產生 12–21%的誤差。各形狀之間的差異如靠近量子點頂部，透鏡形量子點的 ϵ_{xx} 與 ϵ_{zz} 誤差量最大，量子點中心則是截頭式圓錐形量子點誤差量最大，而 SC 壓電模型造成截頭式金字塔形量子點內部之應變誤差量始終最小。
- (b) 不論是 ϵ_{xx} 或 ϵ_{zz} ，FC 壓電模型與 SC 壓電模型的差異將隨銦濃度增加而更加顯著。但隨著銦濃度的增加，量子點內部的應變誤差增加量幾乎維持定值，即銦濃度對 FC 壓電模型與 SC 壓電模型分析量子點應變場所造成的差異性是線性的，且改變量子點的形狀並不會改變這個結果。
- (c) 截頭式金字塔形的壓電位能降大於透鏡形，透鏡形大於截頭式圓錐形，且不論是改變量子點底部寬度或高度，FC 壓電模型的壓電位能降始終小於 SC 與 SC2 壓電模型。此三種壓電模型所計算出壓電位能降均隨量子點的幾何尺寸增加而變大，且 ΔV_d 亦隨量子點的幾何尺寸增大而逐漸擴大。
- (d) 銦濃度對壓電位能的影響依然是近似線性的關係。另外，SC 壓電模型造成壓電位能的誤差對透鏡形與截頭式圓錐形量子點而言並無差異，若以 SC2 壓電模型分析量子點的壓電位能所產生的誤差則與量子點的形狀無關。

- (e) 本文計算激子束縛能時所使用之介電常數為平均介電常數，因此 FC 與 SC(SC2) 壓電模型所計算出之激子束縛能極為近似，各模型之最大差異僅只有 0.5 meV。
- (f) SC 壓電模型之躍遷能量與 FC 壓電模型至少有 20–30 meV 的誤差，而 SC2 壓電模型之誤差則可高達 50 meV 以上。若考慮銦濃度的變化，SC 與 SC2 壓電模型的誤差將隨銦濃度提高而大為增加。從以上所述之結果得出一結論，分析三族氮化物半導體量子點結構的光學性質時，使用全耦合壓電模型較為適合。

二、剪力壓電常數之比較：

- (a) 當量子點成長於極化基板上， e_{15} 的正負號對壓電位能僅在數值上造成定量的變化，但量子點成長於非極化基板上時， e_{15} 的正負號不僅僅對壓電位能在數值上的改變，還造成壓電位能在空間上呈現正負號相反的結果。這個現象已在文獻中呈現，此結果亦證明本文的分析是正確的。
- (b) 不論量子點成長於極化或非極化基板， e_{15} 的符號對壓電位能的影響將隨著量子點高度增加而明顯增大。此現象說明剪應變對壓電位能具有一定程度的影響，在分析壓電位能時不能忽略。
- (c) 不論 e_{15} 是正是負，電子特徵能量對量子點高度的擾動似乎特別的敏感。此外，量子點成長在半極化與極化基板，且量子點高度 $h = 4$ 時，使用正值之 e_{15} 所計算出之電子具有相似的特徵能量。同時，電子(電洞)特徵能量隨著量子點的高度增加而逐漸減少(增加)。
- (d) 當晶體角度為 0° 、 43° 、 62° 及 90° 時，使用正 e_{15} 與負 e_{15} 所計算出之光學躍遷能量隨著量子點高度增加，兩者的能量差越明顯，意謂 e_{15} 的正負號在計算量子點結構的光學性質時，扮演一個重要的角色。

三、濕潤層對量子點光學性質的影響：

- (a) 以量子點底部寬度及高度分別為 15 奈米及 2 奈米，銦濃度 $c = 0.25$ 為例，濕潤

層的厚度每增加 0.1 奈米，將使量子點結構的最大壓電位能降增加 30 mV。若 $t = 0.8$ 時，壓電位能隨著濕潤層內的銦濃度增加而增加。

(b) 當考慮 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點結構包含 0.4 奈米厚的 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 濕潤層時，量子點結構的能隙將減少 125 meV。此數值約為 $t = 0$ 時之能隙值的 5.6%。

(c) 濕潤層的銦濃度對激子束縛能的影響幾乎不大，而濕潤層厚度的變化對束縛能的影響較明顯。相對於 $t = 0$ ，濕潤層的厚度每增加 0.4 奈米將使躍遷能量產生 4.6% 的誤差。另外，濕潤層的銦濃度每減少 2.5%，將使躍遷能量增加 32.5 meV。綜合以上結果，若要準確分析量子點結構的壓電位能與光學性質，濕潤層的厚度與銦濃度必須加以考慮。

四、晶體角度效應

1. 壓電位能隨晶體角度變化：

以透鏡形之 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 量子點為例，其量子點底部寬度為 16×18 奈米，高度為 2 奈米及濕潤層厚度為 0.8 奈米。 $\theta = 0^\circ$ 時的壓電位能降最大，隨著 θ 增大，最大壓電位能降逐漸變小，最小值發生在 $\theta = 70^\circ$ 。當 $\theta > 70^\circ$ 時，最大壓電位能降則些微增大至 $\theta = 90^\circ$ 。最小值發生在 70° 而非 90° 的原因為壓電極化所引致的電場與自發性極化所產生之電場彼此交互作用下的結果。

2. 量子點底部寬度對光學性質的影響：

(a) $\theta = 30^\circ$ 時有最大的躍遷能量，相對於 $\theta = 0^\circ$ ，最大增幅為 178 meV。另外，改變底部寬度對躍遷能量的最大影響為 $\theta = 0^\circ$ 時的 18.7 meV，當 $\theta = 90^\circ$ 時，則有 11.8 meV。除了 $\theta \leq 10^\circ$ 及 $\theta \geq 85^\circ$ 外，底部寬度對躍遷能量的影響可忽略。

(b) 底部寬度增大將使波函數重疊量降低，並使波函數重疊量最大值的角度產生偏移，由 $b = 16$ 及 $b = 18$ 時的 $\theta = 72.5^\circ$ ，變成 $b = 20$ 時的 $\theta = 70^\circ$ 。

3. 量子點高度對光學性質的影響：

- (a) 改變高度將使躍遷能量大幅降低，且躍遷能量最大值的角度由 $h=2$ 時的 $\theta=35^\circ$ 移動至 $h=2.5$ 時的 $\theta=60^\circ$ 及 $h=3$ 時的 $\theta=65^\circ$ 。當 $h=2$ 時，相對於 $\theta=0^\circ$ ，最大增幅為 168 meV，量子點高度每增加 0.5 奈米，躍遷能量的最大增幅約增加 60 meV。另外，改變高度對躍遷能量的最大影響為 $\theta=0^\circ$ 時的 208 meV，最小影響為 $\theta=70^\circ$ 時的 59 meV。
- (b) 高度增加將使波函數重疊量降低但不會使波函數重疊量最大值的發生角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta=72.5^\circ$ 。對於波函數重疊量最大值而言，似乎量子點高度每增加 0.5 奈米，對波函數重疊量最大值造成的影響約 0.03–0.04，高度的變化對電子電洞波函數重疊量影響並不顯著。

4. 濕潤層厚度對光學性質的影響：

- (a) 改變濕潤層厚度將使躍遷能量大幅降低，且躍遷能量最大值的角度由 $t=0.4$ 時的 $\theta=25^\circ$ 移動至 $t=0.8$ 及 $t=1.2$ 時的 $\theta=35^\circ$ 。當 $t=0.4$ 時，相對於 $\theta=0^\circ$ ，最大增幅為 74 meV，另外，改變濕潤層厚度對躍遷能量的最大影響為 $\theta=0^\circ$ 時的 265 meV，最小影響為 $\theta=40^\circ$ 時的 56 meV。
- (b) 增加濕潤層厚度將使波函數重疊量降低但不會使波函數重疊量最大值的發生角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta=72.5^\circ$ 。對於波函數重疊量最大值而言，當濕潤層的厚度大於 0.8 奈米之後對波函數重疊量幾乎沒有影響。

5. 銦濃度對光學性質的影響：

- (a) $\theta=35^\circ$ 時有最大的躍遷能量，當 $c=0.25$ 時，相對於 $\theta=0^\circ$ ，最大增幅為 168 meV。另外，改變銦濃度對躍遷能量的最大影響為 $\theta=0^\circ$ 時的 402 meV，最小影響為 $\theta=35^\circ$ 時的 346 meV。若改變晶體角度的過程中，銦濃度的變化介於 $c=0.15$ 至 $c=0.25$ 之間，則躍遷能量的最大增幅可達 570 meV。

(b) 銦濃度增加將使波函數重疊量些微降低但不會使波函數重疊量最大值的角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta = 72.5^\circ$ 。對於波函數重疊量最大值而言，銦濃度的變化對電子電洞波函數重疊量沒有影響。

6. 量子點頂部寬度對光學性質的影響：

(a) 頂部寬度越寬將使壓電位能降變大，亦會使壓電位能降最小值發生的角度由 $\alpha = 0.3$ 及 $\alpha = 0.5$ 時的 $\theta = 70^\circ$ 移動到 $\alpha = 0.7$ 時的 $\theta = 72.5^\circ$ 。當頂部寬度由 $\alpha = 0.3$ 增大至 $\alpha = 0.7$ 時，頂部寬度對壓電位能降的影響至少 28–78 mV。

(b) 頂部寬度增大將使躍遷能量降低，其中 $\alpha = 0.3$ 與 $\alpha = 0.5$ 時的躍遷能量隨晶體角度變大而逐漸變小。當頂部寬度由 $\alpha = 0.3$ 增大至 $\alpha = 0.7$ 時，頂部寬度對躍遷能量的影響為 13–78 meV。可見，改變量子點的頂部寬度對躍遷能量的影響遠大於量子點底部寬度的影響。

(c) 頂部寬度增大將使波函數重疊量降低但不會使波函數重疊量最大值的發生角度產生偏移，其最大值的角度為 $\theta = 72.5^\circ$ 。對於波函數重疊量最大值而言，當 $0.3 < \alpha < 0.5$ ，頂部寬度對波函數重疊量最大值幾乎沒有影響，當 $0.5 < \alpha < 0.7$ 則較為顯著。

歸納以上幾點結論：(i). 分析三族氮化物半導體量子點結構的光學性質時，使用全耦合壓電模型較為適合。(ii). e_{15} 的正負號在計算量子點結構的光學性質時，扮演一個重要的角色。(iii). 若要準確分析量子點結構的壓電位能與光學性質，濕潤層的厚度與銦濃度必須加以考慮。(iv). 不論量子點的尺寸(底部寬度、高度及頂部寬)、形狀、銦濃度及濕潤層厚度等，當量子點成長於晶體角度為 70 度至 75 度之間的氮化鎵基板時，將會有最大的波函數重疊量，同時，躍遷能量得以大幅提升。故，本文所分析的結果，可作為量子點光學元件設計時的參考依據。

參考文獻

- [1] M. Henini and M. Razeghi, *Optoelectronic devices: III-Nitrides*, Elsevier Science, Berlin (2005).
- [2] www.chernger.com/Products/knowledge/06.htm
- [3] Y. K. Su, S. J. Chang, L. W. Ji, C. S. Chang, L. W. Wu, W. C. Lai, T. H. Fang and K. T. Lam, “InGaN/GaN blue light-emitting diodes with self-assembled quantum dots”, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 389 (2004).
- [4] L. W. Ji, Y. K. Sua, S. J. Changa, C. S. Changa, L. W. Wu, W. C. Lai, X. L. Dub and H. Chenb, “InGaN/GaN multi-quantum dot light-emitting diodes”, *J. Cryst. Growth* **263**, 114 (2004).
- [5] I. K. Park, M. K. Kwon, S. B. Seo, J. Y. Kim, J. H. Lim and S. J. Park, “Ultraviolet light-emitting diodes with self-assembled InGaN quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 111116 (2007).
- [6] I. K. Park, M. K. Kwon, C. Y. Cho, J. Y. Kim, C. H. Cho and S. J. Park, “Effect of InGaN quantum dot size on the recombination process in light-emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 253105 (2008).
- [7] J. Kalden, C. Tessarek, K. Sebald, S. Figge and C. Kruse, D. Hommel and J. Gutowski, “Electroluminescence from a single InGaN quantum dot in the green spectral region up to 150 K”, *Nanotechnology* **21**, 015204 (2010).
- [8] T. Akasaka, S. Ando, T. Nishida, H. Saito and N. Kobayashi, “Room-temperature lasing of InGaN multi-quantum-well hexagonal microfacet lasers by current injection”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1414 (2001).
- [9] C. Skierbiszewski, P. Perlin, I. Grzegory, Z. R. Wasilewski, M. Siekacz, A. Feduniewicz, P. Wisniewski, J. Borysiuk, P. Prystawko, G. Kamler¹, T. Suski and S. Porowski, “High power blue–violet InGaN laser diodes grown on bulk GaN

- substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 809 (2005).
- [10] S. E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, K. Johnson, C. Zellweger and J. Heffernan, “InGaN laser diodes and high brightness light emitting diodes grown by molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **278**, 361 (2005).
- [11] K. S. Kim, J. K. Son, S. N. Lee, Y. J. Sung, H. S. Paek, H. K. Kim, M. Y. Kim, K. H. Ha, H. Y. Ryu, O. H. Nam, T. Jang and Y. J. Park, “Characteristics of long wavelength InGaN quantum well laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101103 (2008).
- [12] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama and T. Nakamura, “531nm Green Lasing of InGaN Based Laser Diodes on Semi-Polar {20-21} Free-Standing GaN Substrates”, *Appl. Phys. Express* **2**, 082101 (2009).
- [13] A. D. Andreev and E. P. O’Reilly, “Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots”, *Phys. Rev. B* **62**, 15851 (2000).
- [14] V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, “Excitonic properties of strained wurzite and zinc-blende GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **94**, 7178 (2003).
- [15] G. Jurczak, S. P. Łepkowski, P. Dłużewski and T. Suski, “Modeling of elastic, piezoelectric and optical properties of vertically correlated GaN/AlN quantum dots”, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 972 (2005).
- [16] D. P. Williams, A. D. Andreev, E. P. O’Reilly and D. A. Faux, “Derivation of built-in polarization potentials in nitride-based semiconductor quantum dots”, *Phys. Rev. B* **72**, 235318 (2005).
- [17] T. Nakaoka, S. Kako and Y. Arakawa, “Quantum confined state effect in single self-assembled GaN/AlN quantum dots”, *Physica E* **32**, 148 (2006).
- [18] X. Zhao, S. Y. Wei and C. X. Xia, “Influence of the built-in electric field on luminescent properties in self-assembled single-GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum dots”,

Physica E **39**, 209 (2007).

- [19] S. W. Feng, “Size-dependent emission properties and interband transitions in cubic InN quantum dots and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ clusters”, *Thin Solid Films* **516**, 7695 (2008).
- [20] Y. R. Wu, Y. Y. Lin, H. H. Huang and J. Singh, “Electronic and optical properties of InGaN quantum dot based light emitters for solid stat lighting”, *J. Appl. Phys.* **105**, 013117 (2009).
- [21] B. Lassen, M. Willatzen, D. Baretin , R. V. N. Melnik and L. C. Lew Yan Voon, “Electromechanical effects in electron structure for GaN/AlN quantum dots”, *J. Phys.:* Conference Series **107**, 012008 (2008).
- [22] B. Lassen, M. Willatzen, D. Baretin , R. V. N. Melnik and L. C. Lew Yan Voon, “Piezoelectric models for semiconductor quantum dots”, *Microelectr. J.* **39**, 1226 (2008).
- [23] K. Shimada, “First-Principles Determination of Piezoelectric Stress and Strain Constants of Wurtzite III–V Nitrides”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L358 (2006).
- [24] M. Feneberg and K. Thonke, “Polarization fields of III-nitrides grown in different crystal orientations”, *J. Phys.:* Condens. Matter **19**, 403201 (2007).
- [25] S. Schulz, A. Berube and E. P. O’Reilly, “Polarization fields in nitride-based quantum dot grown nonpolar substrates”, *Phys. Rev. B* **79**, 081401(R) (2009).
- [26] S. Schulz and E. P. O’Reilly, “Built-in fields in non-polar $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum dots”, *Phys. Stat. Sol. (c)* **7**, 80 (2010).
- [27] B. Maleyre, O. Briot and S. Ruffenach, “MOVPE growth of InN films and quantum dots”, *J. Cryst. Growth* **269**, 15 (2004).
- [28] Y. Arakawa and S Kako, “Advances in growth and optical properties of GaN-based quantum dots”, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 3512 (2006).
- [29] O. Marquardt, T. Hickel and J. Neugebauer, “Polarization-induced charge carrier separation in polar and nonpolar grown GaN quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **106**,

083707 (2009).

- [30] A. A. Yamaguchi, “Anisotropic optical matrix elements in strained GaN quantum wells on semipolar and nonpolar substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L789 (2007).
- [31] K. Kojima, H. Kamon, M. Funato and Y. Kawakami, “Theoretical investigations on anisotropic optical properties in semipolar and nonpolar InGa_N quantum wells”, *Phys. Stat. Sol. (c)* **5**, 3038 (2008).
- [32] S. Khatsevich and D. H. Rich, “The effects of crystallographic orientation and strain on the properties of excitonic emission from wurtzite InGa_N/Ga_N quantum wells”, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 215223 (2008).
- [33] G. D. Hao, Y. H. Chen and Y. F. Hao, “Strain effects on the optical polarization properties of R-plane wurtzite Ga_N”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 041001 (2009).
- [34] H. Morkoç, *Nitride semiconductors and devices*, Springer, New Jersey (1999).
- [35] A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, A. A. Bloshkin, A. V. Nenashev and V. A. Volodin, “Electronic states in Ge/Si quantum dots with type-II band alignment initiated by space-charge spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **73**, 115333 (2006).
- [36] A. Schliwa, M. Winkelkemper and D. Bimberg, “Impact of size, shape, and composition on piezoelectric effects and electronic properties of InGaAs/GaAs quantum dots”, *Phys. Rev. B* **76**, 205324 (2007).
- [37] A. Fantinia, F. Phillipp, C. Kohler, J. Porsche, F. Scholz, “Investigation of self-assembled InP–GaInP quantum dot stacks by transmission electron microscopy”, *J. Cryst. Growth* **244**, 129 (2002).
- [38] R. Marchetti, F. Montalenti, L. Miglio, G. Capellini, M. De Seta and F. Evangelisti, “Strain-induced ordering of small Ge islands in clusters at the surface of multilayered Si–Ge nanostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 261919 (2005).
- [39] 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).

- [40] O. Stier, M. Grundmann and D. Bimberg, "Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band k.p theory", *Phys. Rev. B* **59**, 5688 (1999).
- [41] C. Lang, D. Nguyen-Manh and D. J. H. Cockayne, "Modelling Ge/Si quantum dots using finite element analysis and atomistic simulation" *J. Phys.: Conference Series* **29**, 141 (2006).
- [42] M. K. Kuo, T. R. Lin, K. B. Hong, B. T. Liao and H. T. Lee, C. H. Yu, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 626 (2006).
- [43] M. K. Kuo, T. R. Lin, and K. B. Hong, *J. Appl. Phys.* **103**, 073705 (2008).
- [44] 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).
- [45] R. F. C. Farrow, *Molecular Beam Epitaxy: Applications to Key Materials*, Noyes Publications, New Jersey (1995).
- [46] D. Bimberg, M. Grundmann and N. N. Ledentsov, *Quantum dot heterostructures*, John Wiley, West Sussex (1999).
- [47] L. M. Miller and J. J. Coleman, "Metalorganic chemical vapor deposition", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, n1 1 (1988).
- [48] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications, 2nd Ed.*, Noyes Publications, New York (1999).
- [49] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, "Dislocation free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [50] 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).
- [51] S. C. Davies, D. J. Mowbray, Q. Wang, F. Ranalli and T. Wang, "Influence of crystal

- quality of underlying GaN buffer on the formation and optical properties of InGaN/GaN quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 101909 (2009).
- [52] L. Wang, A. Rastelli, S. Kiravittaya, P. Atkinson, F. Ding, C. C. Bof Bufon, C. Hermannstädter, M. Witzany, G. J. Beirne, P. Michler and O. G. Schmidt, “Towards deterministically controlled InGaAs/GaAs lateral quantum dot molecules”, *New J. Phys.* **10**, 045010 (2008).
- [53] B. A. Auld, *Acoustic field and wave in solids*, John Wiley, New York (1973).
- [54] S. L. Chuang and C. S. Chang, “k.p method for strained wurtzite semiconductors”, *Phys. Rev. B* **54**, 2491 (1996).
- [55] D. K. Cheng, *Field and Wave Electromagnetics*, Addison Wesley, New York (1989).
- [56] T. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, “Theoretical Study of Orientation Dependence of Piezoelectric Effects in Wurtzite Strained GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 413 (2000).
- [57] A. N. Norris, “Dynamic Green’s function in anisotropic piezoelectric thermoelastic and poroelastic solids”, *Math. Phys. Eng. Sci.* **447**, 175 (1994).
- [58] T. C. T. Ting, *Anisotropic elasticity: theory and application*, Oxford University Press, Oxford (1996).
- [59] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, J. S. Speck, ERATO JST and UCSB Group, “Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers”, *J. Appl. Phys.* **100**, 023522 (2006).
- [60] J. G. Lozano, A. M. Sánchez, Rafael García, S. Ruffenach, O. Briot and David González, “Strain Relief Analysis of InN Quantum Dots Grown on GaN”, *Nanoscale Res. Lett.* **2**, 442 (2007).
- [61] 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).

- [62] C. Bayram and M. Razeghi, “Stranski–Krastanov growth of InGaN quantum dots emitting in green spectra”, *Appl. Phys. A* **96**, 403 (2009).
- [63] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Cole, London (1976).
- [64] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York (1995).
- [65] J. J. Shi and Z. Z. Gan, “Effects of piezoelectricity and spontaneous polarization on localized excitons in self-formed InGaN quantum dots” *J. Appl. Phys.* **94**, 407 (2003).
- [66] J. J. Shi, “Exciton states in wurtzite InGaN strained coupled quantum dots: Effects of piezoelectricity and spontaneous polarization”, *J. Appl. Phys.* **97**, 083705 (2005).
- [67] D. P. Williams, A. D. Andreev and E.P. O’Reilly, “Self-consistent calculations of exciton, biexciton and charged exciton energies in InGaN/GaN quantum dots”, *Superlattices Microstruct.* **36**, 791 (2004).
- [68] M. Winkelkemper, R. Seguin, S. Rodt, A. Hoffmann and D. Bimberg, “GaN/AlN quantum dots for single qubit emitters”, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 454211 (2008).
- [69] J. Even, “Symmetry analysis and exact model for the elastic, piezoelectric, and electronic properties of inhomogeneous and strained wurtzite quantum nanostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 10, 102105 (2009).
- [70] S. Tomić and N. Vukmirović, “Excitonic and biexcitonic properties of single GaN quantum dots modeled by 8-band $k \cdot p$ theory and configuration-interaction method”, *Phys. Rev. B* **79**, 245330 (2009).
- [71] N. Baer, S. Schulz, S. Schumacher, P. Gartner, G. Czycholl and F. Jahnke, “Optical properties of self-organized wurtzite InN/GaN quantum dots: A combined atomistic tight-binding and full configuration interaction calculation”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 231114 (2005).
- [72] S. Schulz, S. Schumacher and G. Czycholl, “Spin-orbit coupling and crystal-field splitting in the electronic and optical properties of nitride quantum dots with a wurtzite crystal structure”, *Eur. Phys. J. B* **64**, 51 (2008).

- [73] M. Lorke, J. Seebeck, P. Gartner, F. Jahnke and S. Schulz, “Excitation-induced energy shifts in the optical gain spectra of InN quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 081108 (2009).
- [74] S. Lee, L. Jösön, 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).
- [75] L. W. Wang, J. Kim and A. Zunger, “Electronic structures of (110)-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots”, *Phys. Rev. B* **59**, 5678 (1999).
- [76] K. Barnham and D. Vvedensky, *Low-dimensional semiconductor structures: fundamentals and applications*, Cambridge, New York (2001).
- [77] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*, Addison Wesley, New York (1994).
- [78] J. Singh, *Quantum mechanics - fundamentals and applications to technology*, John Wiley, New York, (1997).
- [79] W. W. Chow, S. W. Koch and M. Sargent III, *Semiconductor-laser physics*, Springer, New York (1994).
- [80] S. L. Chuang, *Physics of optoelectronic devices*, John Wiley, New York (1995).
- [81] E. O. Kane, “Band structure of indium antimonide”, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 249 (1957).
- [82] M. Winkelnkemper, A. Schliwa and D. Bimberg, “Interrelation of structural and electronic properties in $\text{In}_x\text{G}_{1-x}\text{aN}/\text{GaN}$ quantum dots using an eight-band $k\cdot p$ model”, *Phys. Rev. B* **74**, 155322 (2006).
- [83] 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).
- [84] G. E. Pikus and G. L. Bir, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*, John Wiley, New York (1974).

- [85] 謝嘉民、賴一凡、林永昌、枋志堯，“光激發螢光量測的原理、架構及應用”，奈米通訊，十二卷二期，28 (2005)。
- [86] 林建霖，“以有機化學氣相沉積法成長的 m 平面氮化銦鎵/氮化鎵量子井之光學特性”，國立中山大學材料科學研究所碩士論文 (2008)。
- [87] K. D. Mielenz, *Optical Radiation Measurements*, Academic Press, New York (1982).
- [88] A. K. Kitai, *Solid state luminescence*, Chapman and Hall press, New York, (1993).
- [89] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- [90] A. Sakamoto and M. Sugawara, “Theoretical Calculation of Lasing Spectra of Quantum-Dot Lasers: Effect of Homogeneous Broadening of Optical Gain”, IEEE Photon Tech. Lett. **12**, 107 (2000).
- [91] C.L. Tan, Y. Wang, H.S. Djie and B.S. Ooi, “The role of optical gain broadening in the ultrabroadband InGaAs/GaAs interband quantum-dot laser”, Comput. Mater. Sci. **44**, 167 (2008).
- [92] C. S. Xia, W. D. Hu, C. Wang, Z. F. Li, X. S. Chen, W. Lu, Z. M. S. Li and Z. Q. Li, “Simulation of InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes with quantum dot model for electrical and optical effects”, Opt. Quantum Electron., **38**, 1077 (2006).
- [93] H. P. Zhao, R. A. Arif, Y. K. Ee and N. Tansu, “Self-Consistent Analysis of Strain-Compensated InGaN–AlGaIn Quantum Wells for Lasers and Light-Emitting Diodes”, IEEE J. Quantum Electron., **45**, 66 (2009).
- [94] S. P. Łepkowski, J. A. Majewski and G. Jurczak, “Nonlinear elasticity in III-N compounds: *Ab initio* calculations”, Phys. Rev. B **72**, 245201 (2005).
- [95] M. Funato and Y. Kawakami, “Excitonic properties of polar, semipolar, and nonpolar InGaN/GaN strained quantum wells with potential fluctuations”, J. Appl. Phys. **103**, 093501 (2008).

- [96] 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).
- [97] A. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley, New York (2005).
- [98] M. Schwartz, *Smart Materials*, New York, CRC Press (2008).
- [99] S. Founta, F. Rol, E. Bellet-Amalric, J. Bleuse, B. Daudin, B. Gayral and H. Mariette, "Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11-20) SiC by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 171901 (2005).
- [100] R. V. N. Melnik and M. Willatzen, "Bandstructures of conical quantum dots with wetting layers", *Nanotechnology* **15**, 1 (2004).
- [101] S. Lee, O. L. Lazarenkova, P. von Allmen, F. Oyafuso and G Klimeck, "Effect of wetting layers on the strain and electronic structure of InAs self-assembled quantum dots", *Phys. Rev. B* **70**, 125307 (2004).

