

以表面電漿子與半導體量子井耦合來加強發光效率之可行性

台灣大學光電所 楊志忠 盧彥丞 陳正言 葉東明 沈坤慶 黃吉豐

摘要

近年來，由於有廣泛的應用潛力，在金屬和介電質界面的表面電漿子之相關研究，已引起極大的重視。本文將從表面電漿子的基本特性及其與發光半導體耦合的現象出發，討論欲使用表面電漿子耦合來提升半導體的發光效率時，所須先瞭解的一些現象，也對其應用於發光二極體之可行性提出一些論點。

一、表面電漿子的基本特性

表面電漿(surface plasma)係金屬中的電子在金屬和介電質界面產生集體共振的現象[1]。其量子化的行為稱為表面電漿子(surface plasmon)。表面電漿波為一沿金屬和介電質界面傳播的消散波(evanescent wave)，其電場分佈如圖一所示。

表面電漿子的色散關係(dispersion relation)，乃由金屬和介電質的介電函數共同決定。於單一金屬和介電質之界面，其色散關係可表為：

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)_{metal} \times \epsilon(\omega)_{dielectric}}{\epsilon(\omega)_{metal} + \epsilon(\omega)_{dielectric}}} \quad (1)$$

其中的 $\epsilon(\omega)_{metal}$ 和 $\epsilon(\omega)_{dielectric}$ 分別為金屬和介電質的介電函數[2]。圖二為典型的表面電漿子色散關係。

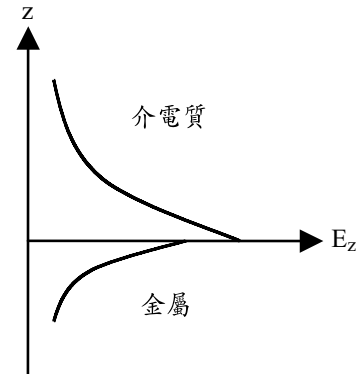
其共振頻率 ω_{sp} 可由下列關係式獲得：

$$\epsilon(\omega_{sp})_{metal} + \epsilon(\omega_{sp})_{dielectric} = 0 \quad (2)$$

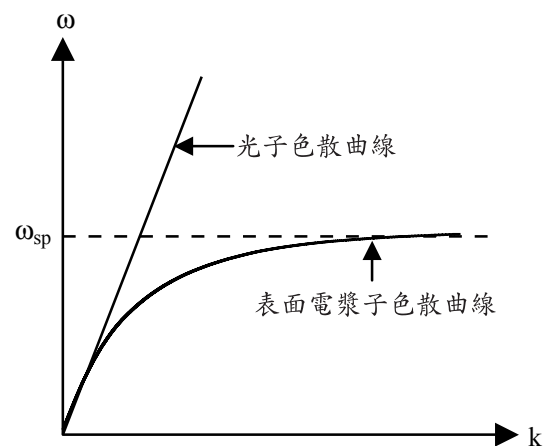
由表面電漿子的色散關係，我們可進一步獲得其能階密度(density of states)：

$$\rho(\hbar\omega) = \frac{2\pi k dk}{(2\pi)^2 d(\hbar\omega)} L^2 = \frac{L^2}{4\pi} \frac{d(k^2)}{d(\hbar\omega)} \quad (3)$$

其中 L^2 為平面上的量子化面積。從(3)式，我們不難看出表面電漿子在共振頻率附近存在著極大的能階密度。正由於此一極大的能階密度，讓表面電漿子可以很有效率地將在半導體中載子



圖一 表面電漿子的電場分佈示意圖

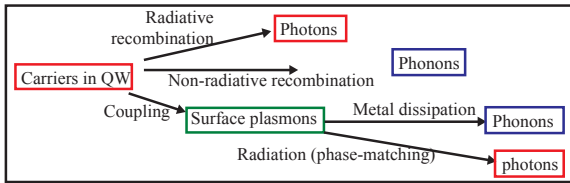


圖二 表面電漿的色散關係

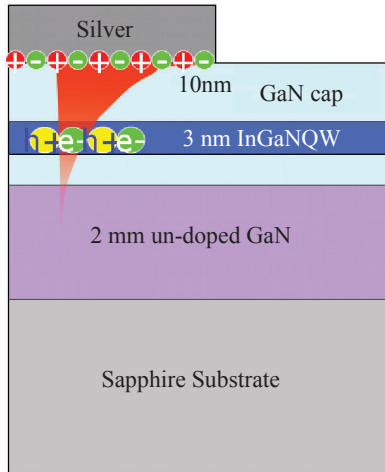
所攜帶的能量耦合至表面電漿子模態(surface plasmon mode)。此一現象，我們將在下節做更詳細的介紹。

二、表面電漿子和發光半導體間的耦合

圖三為能量在發光半導體和表面電漿子間傳遞示意圖。首先，能量由外界注入發光半導體中的量子井內激發產生載子(carrier)。載子在量子井內可進行放光性結合(radiative recombination)或非放光性結合(non-radiative recombination)。同時，部分能量可耦合至表面電漿子模態。在金屬界面上的表面電漿子可藉由粗糙表面將能量散射出來形成光子，同時也可能因金屬本



圖三 能量在發光半導體和表面電漿子間傳遞示意圖



圖四 表面電漿子和發光半導體耦合系統示意圖

身的損耗而變成熟或聲子。整體而言，若表面電漿子放光和非放光的比例大於載子在半導體中放光和非放光的比例，則可達到提升發光效率的目的，反之，發光效率將降低。在整個能量傳遞的過程中，半導體和表面電漿子間的耦合及表面電漿子的散射是兩個較為關鍵的過程，我們將於下段作更詳細的討論。

圖四為表面電漿子和半導體量子井耦合結構示意圖。如圖所示，發光半導體由氮化銦鎵量子井所構成，銀膜則鍍在氮化鎵 cap 層上方以產生表面電漿波。氮化銦鎵量子井是目前已廣泛使用的發光結構，其在藍光波段的應用更已達成熟的階段。銀和氮化鎵界面所形成的表面電漿子，其共振頻率對應波長為 440 奈米，正好符合藍光波段的應用。由於表面電漿子的能量主要侷限在金屬和半導體界面，使其有極強的消散波往金屬和半導體兩側延伸。若消散波所覆蓋的區域及於量子井時，則表面電漿子可以有效率地在量子井中的能量耦合至表面電漿子模態。其耦合的效率遵循費米黃金定律(Fermi's golden rule)，如 [3]

$$\Gamma_p(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \langle d \cdot E(z) \rangle^2 \rho(\hbar\omega) \quad (4)$$

其中 d 為量子井中電耦極的振盪強度(dipole oscillator strength)， $E(z)$ 為表面電漿波在量子井處的強度， $\rho(\hbar\omega)$ 則為表面電漿子的能態密度。

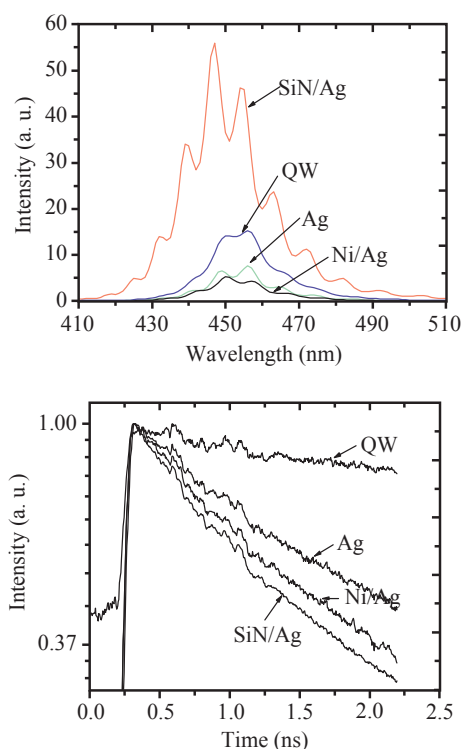
藉由增強 $E(z)$ 和 $\rho(\hbar\omega)$ 均可有效地提高耦合效率。就 $E(z)$ 而言，量子井的位置必須儘量靠近金屬和半導體界面。但在實際的發光元件中，量子井上方 p-型導電層的厚度對元件的電特性極為關鍵，一般的發光二極體內，此層厚度達一百奈米，然而表面電漿子消散波的穿透深度僅為數十奈米，此為元件設計上的一大挑戰。至於對 $\rho(\hbar\omega)$ 而言，我們可讓表面電漿子的共振頻率和半導體的發光頻率一致。受限於自然界材料本身的特性，我們無法為所有的頻率均找到合適的金屬。目前已有許多改變共振頻率的方法提出，如使用多層膜來代替單一金屬膜[4]，利用金屬奈米結構的變化[5]及兩種以上的金屬形成的合金[6]均可有效地調整共振頻率。

當能量耦合至表面電漿子時，由於表面電漿子和光子的波向量（或動量）不匹配（如圖二所示）表面電漿子無法將其能量以光的形式釋放出來。因此，波向量的補償對於發光效率有著極其重要的影響。表面自然形成的粗糙或是人為的光柵均可對波向量的補償有所助益。至於要如何才能達到最有效率的補償，則仍待進一步的研究探討。

三、歐姆接觸對表面電漿子的影響

在金屬和介電質界面的表面電漿子已有廣泛地研究，但以半導體取代介電質時，其間的交互作用目前尚未十分明朗。欲利用表面電漿子來提高發光元件的效率時，無可避免地，必須將金屬鍍在 p-型導電層的上方。則此金屬薄膜不僅可提供表面電漿子模態，同時還可充當電流擴散層，為十分理想的元件結構。然而，實際上的結果卻不如預期。當金屬直接和導電層接觸時，在金屬和半導體界面上的表面電漿子會透過導電層而快速地損耗，其損耗的速度和金屬與導電層接觸的品質成正相關，品質越好的接觸能量損耗的速度越快，發光也越微弱。

圖五為使用不同鍍膜所量得的光激螢光強度和其隨時間的變化[7]。激發光源為二倍頻的鈦



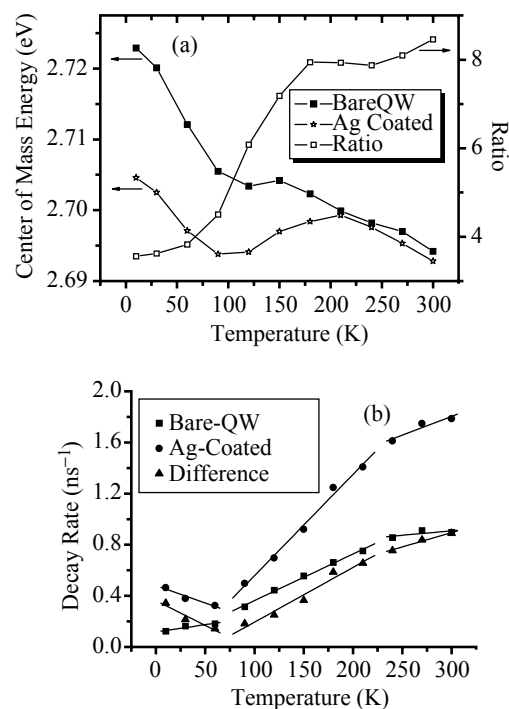
圖五 使用不同鍍膜所量得的光激螢光強度和其隨時間的變化

寶石雷射，波長為 390 奈米。由於功函數的匹配，銀和 p-型導電層會形成歐姆接觸，而鎳/銀則可形成最佳的歐姆接觸。由圖五的結果，我們可觀察到鍍銀和鎳/銀樣品的發光強度均較純量子井弱，而其螢光的衰減速率也較量子井快，顯示表面電漿子在整個發光機制中，確實有受到激發並帶走部分的能量。比較鍍銀和鎳/銀的樣品，不難看出接觸品質對發光特性的影響。另外，若在金屬層和導電層中加入一絕緣層，則其發光強度明顯地提升，同時衰減速率也跟著上升，顯示在此結構下表面電漿子主宰了整個發光過程。

由此看來，在實際的發光元件應用中，在金屬和半導體中的絕緣層是不可避免的，而此絕緣層的厚度不僅影響表面電漿子在量子井的強度同時還會改變表面電漿子的色散關係，在實際元件的設計上為一相當重要的參數。

四、溫度及對表面電漿子和半導體耦合速率的影響

我們曾在前文提過，表面電漿子和半導體耦合的速率基本上是遵循費米黃金定律。但(4)式



圖六 純量子井和鍍銀樣品的變溫光激螢光頻譜的 (a) 質量中心及其強度比例 (Ag coated/Bare QW)，(b) 衰減速率及其差異

中，忽略了在耦合中必須滿足的動量守恒。在一系列的變溫實驗中，我們發現溫度對耦合速率有顯著的影響，其動量補償可能是當中的關鍵[8]。圖六為比較純量子井及其上鍍有銀膜時的變溫實驗結果。(a)部份為光激螢光頻譜的質量中心及兩個樣品的發光強度比例 (Ag coated/Bare QW)，即表面電漿子對發光強度提升的比例，(b)部份則為螢光頻譜的衰減速率及其差異。

首先，從譜頻的質量中心曲線，我們可觀察到明顯的 S 形變化，質量中心先紅移、藍移然後再紅移，此一現象係因為在量子井中含有富銮顆粒。在富銮顆粒中，因其位能較低，載子在低溫時易侷限在其中。而當溫度上升後，載子可獲得足夠的熱能並從中脫離。在低溫和高溫區域的紅移為半導體中能隙隨溫度上升而變小的一般現象。至於在中間溫度範圍的藍移，則是因為當溫度上升時，有越來越多的載子具有足夠的能量從富銮顆粒中逃脫所造成的。而其發光強度比例的變化也可分為三個區域，在低溫和高溫兩個區域強度比例的變化量不大。而在中間的區域，強度比例隨溫度上升

有顯著的增加。這意味著在這個溫度範圍內，表面電漿子和半導體耦合的速率隨溫度上升而變大。從圖六(b)中的衰減速率及其差異，我們亦可看出在 90K 到 210K 間，鍍銀樣品的衰減速率增加較快，其間的差異即為表面電漿子耦合所造成的。

溫度對耦合效率的影響原因可能為：在低溫時，大多數的載子被侷限在富銮顆粒中，此時載子和表面電漿子的動量差異較大，耦合效率較低。當溫度上升後，載子獲得足夠的能量可從富銮顆粒中脫離，並在量子井中自由移動，此時載子和表面電漿子的動量差異減少，耦合效率上升。當溫度上升到 200K 左右時，大多數的載子均已從富銮顆粒中脫離，耦合速率便趨近於一定值。

五、結語

表面電漿子應用在提升發光半導體的發光效率上極具潛力。然而，目前仍有許多的特性仍待進一步的瞭解及釐清。同時，在元件設計上的多樣性亦是相當值得研究的重點。

參考文獻

- [1] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, **106**, 874 (1957).
- [2] H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer, New York (1988).
- [3] I. Gontijo, M. Borodisky, E. Yablonvitch, S. Keller, U. K. Mishra and S. P. DenBaars, *Phys. Rev.*, **B 60**, 11564 (1999).
- [4] J. Chen, N. H. Shen, C. Cheng, Y. X. Fan, J. J. Ding and H. T. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 051916 (2006).
- [5] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas and P. Nordlander, *Science*, **302**, 419 (2003).
- [6] D. Y. Lei, J. Li and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 021112 (2007).
- [7] D. M. Yeh, C. F. Huang, Y. C. Lu, C. Y. Chen, T. Y. Tang, J. J. Huang, K. C. Shen, Y. J. Yang and C. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063121 (2007).
- [8] Y. C. Lu, C. Y. Chen, D. M. Yeh, C. F. Huang, T. Y. Tang, J. J. Huang and C. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 193103 (2007).