

# 國立交通大學

理學院應用科技學程

碩士論文

摻入氮與銻含量對砷化銦鎵 / 砷化鎵  
量子井光性影響之研究

Investigation of doping N and Sb incorporation on optical  
properties of InGaAs/GaAs quantum wells

研究生：林孟郁

指導教授：楊賜麟 教授

中華民國九十八年六月

摻入氮與銻含量對砷化銦鎵 / 砷化鎵  
量子井光性影響之研究

Investigation of doping N and Sb incorporation on optical  
properties of InGaAs/GaAs quantum wells

研 究 生：林孟郁

Student：Meng-Yu Lin

指導教授：楊賜麟 博士

Advisor：Dr. Su-Lin Yang

國 立 交 通 大 學  
理 學 院 應 用 科 技 學 程  
碩 士 論 文



Submitted to Degree Program of Applied Science and Technology

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Degree Program of Applied Science and Technology

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

# 摻入氮與銻含量對砷化銦鎵 / 砷化鎵

## 量子井光性影響之研究

研究生：林孟郁

指導教授：楊賜麟 博士

國立交通大學

理學院應用科技學程

### 中文摘要

早期中長程光纖通訊元件光源材料大多採用 InGaAsP，但此材料對熱敏感度非常大，操作時必須有散熱裝置來維持穩定性而造成封裝製程成本增加。而新穎的 InGaAsN 與 AlGaInAs 兩種系統被發現具有更多的優勢，吸引更多學術研究單位投注在這兩大材料上的研發，尤其 InGaAsNSb 材料系統以具有相當大的 band offset ratio( $\Delta E_c: \Delta E_v = 7:3$  或  $6:4$ )取勝，對熱的敏感度低和電子溢流的情況有很大的改善，其電子與重電洞有效質量特性也很適合發展成光圓點、體積小的面射型雷射(VCSEL)之優勢，再加上其基板為價格便宜的 GaAs 更能夠降低成本，發展前景相當看好。

本研究論文的主要內容為 InGaAsNSb 的量子井的特性；對半導體而言，能帶圖是非常重要的特性，這意謂著侷限載子的位勢，因

此能帶圖對理論計算上是非常有用的。藉由變溫的PL量測，探討氮與銻含量多寡對InGaAs/GaAs量子井光性的影響。我們發現摻1%的氮在 $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ 量子井中，於不同的溫度量測下發光波長有紅位移(red shift)的現象且PL強度增強；因此，可以判定氮摻入量子井後，樣品結構確實能減少部分壓縮應力造成量子能階下降而形成紅位移。隨著銻的加入至InGaAsN量子井中，在300 K時樣品的發光波長並沒有太大的變化，當溫度降至40 K後，InGaAsNSb量子井樣品的光譜中有一發光波長約在1300 nm，其發光強度遠勝於波長約在1200 nm且有較窄的半高寬，這個光譜特徵來自於含銻的量子井所影響。此外，InGaAsNSb能階半高全寬遠比另外兩個尖峰窄，且其發光波長受溫度變化較無缺陷能階顯著，因此推估為InGaAsNSb量子井能階因隨著銻的含量增加所造成；光譜中量子能階發光尖峰在隨著銻增加後，發光強度驟然降低，我們推估為銻固然能有效的將量子井發光波長紅移至1300 nm，且隨著銻的增加超過30%造成量子井受到壓縮應力增大，使得量子井鬆弛造成界面形成許多的缺陷而降低發光效率。

# Investigation of doping N and Sb incorporation on optical properties of InGaAs/GaAs quantum wells

Student : Meng-Yu Lin

Advisor : Dr. Su-Lin Yang

Applied Science and Technology

College of Science

National Chiao Tung University

## Abstract



InGaAsP was used to be adopted in the long-term fiber optical communication, but this material is highly sensitive to heat, which requires coolers to maintain its stability and thus increases the cost of packaging. Two new systems, InGaAsN and AlGaInAs, are found to have more advantages and appeal to more academic attention. The InGaAsNSb system, with a large amount of band offset ratio ( $\Delta E_c$ :

$\Delta E_v = 7 : 3$  or  $6 : 4$ ), is particularly dominant, based on its low-sensitivity to heat and improvement in electronic current overflow. Moreover, the properties of its electronic and heavy-hole effective mass are appropriate for the development of VCSEL. In addition, the cheaper GaAs substrate will surely lower the cost and bring a promising future.

This thesis aims to explore the optical properties of InGaAsNSb quantum wells. For semi-conductor, energy band diagram is a vital property, which limits the location of carriers and is helpful in

calculation. Through the measurement of PL temperature, we intend to investigate the effect of N and Sb on optical properties of InGaAs/GaAs quantum wells. The result shows that adding 1% of N in  $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$  quantum wells will increase the strength of PL in different temperature and that the wavelengths have red shift phenomenon. As a result, we can infer that the input of N enables the sample structures to partially reduce the compressive strain and drops the optical properties so as to form red shift. With the input of Sb into the quantum wells, the wavelengths of the sample have no distinctive changes at 300K. When the temperature drops to 40K, the spectrum in the sample of InGaAsNSb quantum wells generates a wavelength at about 1300 nm, much stronger than 1200nm and with narrower FWHM (Full Width at Half Maximum), which proves the influence of Sb. Moreover, in the InGaAsNSb energy state, its FWHM is narrower than the other two peaks and the temperature influence on its wavelengths is more distinctive than that of no defect states. Therefore, we may infer that with the increase of Sb, the wavelengths of the sample have no obvious change at 300K. However, when the temperature drops to 40K, adding more than 30% of Sb will greatly lower the strength of the wavelengths in the spectrum of InGaAsNSb quantum wells sample. As a result, we conclude that although Sb can effectively red-shift the wavelengths of quantum wells to 1300nm, more than 30% of Sb will increase the compressive strain and make the quantum wells slack so as to cause many defects on the interface and lower the performance of quantum wells.

## 誌 謝

在研究所就讀三年期間，首先我要感謝指導教授楊賜麟老師的循循善誘與不厭其煩耐心的指導，帶領我窺探半導體物理學術領域，並教導我在研究過程中如何面對困境與獨立思考解決問題，這一切讓我受益良多。另外，更要感謝陳永富老師撥冗擔任我的論文口試委員，您的專業能力一直是我學習的目標，並提供學生許多寶貴意見，使我的論文能更加周延。

在實驗研究過程中，謝謝曾經指導我的博班學長們，仲安、振豪、孟謙和碩班的嘉葳，你們的協助讓我在研究上走得更穩健。還有最要感謝的是政鴻常常陪伴我作實驗到深夜，並提供我許多研究方法與幫助，使得這篇論文得以順利完成。

由於在職期間兼職註冊組長及執行國科會「高瞻計畫」繁忙的業務下，能完成學業要感謝教務處同仁們及武龍、志魁、瑞美、若音等好同事，謝謝你們的包容體諒與提攜鼓勵。

最後，感謝我的家人一直以來都給我最多的支持與安慰，辛苦你們了！也謝謝所有曾經給我幫助，替我打氣、一起成長的伙伴們！

2009/07 于交大工六館

# 目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	3
1.3 InGaAsN/GaAs 材料簡介.....	4
1.4 章節概要.....	5
第二章 研究理論.....	7
2.1 直接能隙與間接能隙半導體.....	7
2.2 量子井的形成.....	12
2.3 能態密度.....	16
2.4 BAC model 理論計算能隙.....	19
第三章 樣品製備與量測方法.....	24
3.1 分子束磊晶法(MBE).....	24
3.2 研究樣品結構.....	26
3.3 光激發螢光量測系統(PL).....	29
第四章 實驗結果與討論.....	<b>34</b>
4.1 含氮與不含氮樣品的 PL 光譜比較.....	35
4.2 含銻與不含銻樣品的 PL 光譜比較.....	40
4.3 不同銻含量樣品的 PL 光譜比較.....	45
4.4 實驗與模擬計算比較.....	49

第五章 結論與未來研究方向.....	56
5.1 結論.....	56
5.2 未來展望.....	58
參考文獻 .....	59



## 表目錄

表 2.1	BAC 模型所使用參數表.....	22
表 2.2	BAC 模型所使用 bowing 值.....	22
表 3.1	研究各樣品其量子井成長條件表數表.....	26
表 4.1	樣品長晶條件表.....	34



# 圖目錄

圖 1.1	量子結構 (a)量子井(b)量子線(c)量子點	2
圖 2.1	半導體受光激發後電子轉移情形	9
圖 2.2	電子電洞對產生與復合之示意圖	11
圖 2.3	激子在量子井中有二維的自由度	13
圖 2.4	晶格受到應力做用下能隙變化的情形	15
圖 2.5	(a)塊材(b)量子井(c)量子線(d)量子點的能階密度對能量之關係圖	18
圖 2.6	InGaAsN 能帶結構圖	20
圖 3.1	分子束磊晶機台示意圖	25
圖 3.2	實驗樣品結構圖	27
圖 3.3	樣品結構能隙圖	28
圖 3.4	光激發螢光示意圖	29
圖 3.5	PL 系統架構圖	33
圖 4.1(a)	樣品 A 與 B 於 40 K 下激發功率為 10 mW 的 PL 光譜圖	36
圖 4.1(b)	樣品 A 與 B 於 300 K 下激發功率為 10 mW 時 PL 光譜圖	36
圖 4.1(c)	樣品 A 與 B 於 40 K 下激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖	37
圖 4.1(d)	樣品 A 與 B 於 300 K 下及激發功率為 500 mW 時 PL 光譜圖	37
圖 4.2(a)	樣品 A 激發功率在 10 mW 時的 PL 圖形	39
圖 4.2(b)	樣品 B 激發功率在 10 mW 時的 PL 圖形	39
圖 4.3(a)	樣品 B 與樣品 C 於 20 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖	42
圖 4.3(b)	樣品 B 與樣品 C 於 300 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖	42
圖 4.3(c)	樣品 B 與樣品 C 於 20 K 溫度下及激發功率為 500 mw 時的 PL 光譜圖	43
圖 4.3(d)	樣品 B 與樣品 C 於 300 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖	43
圖 4.4(a)	樣品 C 激發功率在 10 mW 時的 PL 圖形	44
圖 4.4(b)	樣品 C 激發功率在 500 mW 時的 PL 圖形	44
圖 4.5(a)	樣品 C 與樣品 D 於 20 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖	46
圖 4.5(b)	樣品 C 與樣品 D 於 300 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖	46
圖 4.5(c)	樣品 C 與樣品 D 於 20 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖	47
圖 4.5(d)	樣品 C 與樣品 D 於 300 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖	47
圖 4.6	樣品 D 激發功率在 10 mW 時的 PL 圖形	48
圖 4.7	樣品 A 量子井發光波長與溫度變化比較圖	50

圖4.8	樣品A短波長發光波長與溫度變化比較·····	50
圖4.9	量子井模擬出一基態能階並未有激發態能階·····	51
圖4.10	樣品B量子井發光波長與溫度變化比較·····	52
圖4.11	樣品C的量子井發光波長與溫度變化比較·····	53
圖4.12	樣品D的量子井發光波長與溫度變化比較·····	53
圖4.13	樣品A量子井的能帶圖形·····	54
圖4.14	樣品B量子井的能帶圖形·····	54
圖4.15	樣品C量子井的能帶圖形·····	55
圖4.16	樣品D量子井的能帶圖形·····	55



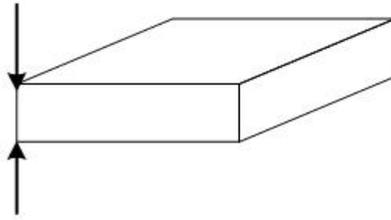
# 第一章

## 緒論

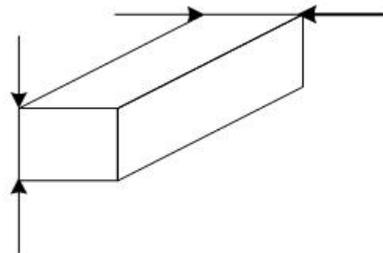
### 1.1 前言

在物質純化科技日新月異進步之下，材料結構的研究方向從此由微米跨入了奈米領域，而各式量子理論之研究也被廣泛的提出，加上磊晶技術分子束磊晶(Moleculum beam epitaxy, MBE)、有機金屬化學氣相沈積(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)...等製程日益精進成熟，量子井(quantum well)、量子線(quantum wire)和量子點(quantum dot)等量子結構不斷發展而出，此相對之零維、一維、二維尺度空間，如圖 1.1(a)、(b)、(c)[1]所示。一般所謂奈米結構尺寸指在 1nm 至 30nm 之間，此尺寸遠小於古典物理所描述之巨觀世界的大小，而進入近代量子力學研究的範疇，量子侷限的效應造成能階的量子化，導致載子運動時在某些方向受到限制，而束縛的維度增加因載子被侷限象現也愈益明顯，其量化位移所產生的效應則更加顯著，呈現出不同於一般宏觀物體的現象。

(a)



(b)



(c)

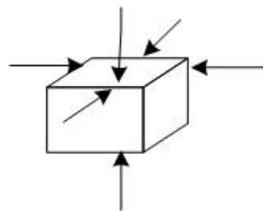


圖 1.1 量子結構 (a)量子井(b)量子線(c)量子點

## 1.2 研究動機

隨著網際網路普及使得人們透過網路存取資料大量劇增，造成對光通訊頻寬的需求量越來越大；因此，增加頻寬提高上網效率以及降低光通訊元件成本是相當重要的研究議題。但由於目前光纖通訊元件成本高昂，主要因素是元件基板材料為 InP(磷化銦)所製成，其材料成本高、尺寸小且易破裂；所以，使用特性較佳的 GaAs(砷化鎵)基板，可用積體電路(IC)製造技術來大量的製造降低生產成本及縮小元件尺寸；有鑑於此，能成長在砷化鎵板上的量子結構元件，遂成為開發奈米光纖通訊主要的元件。

而通訊元件材料也因量子結構的光電特性引起相當多學術界研究群的注意，其具有相當窄的增益頻譜(gain spectrum)和不連續的能量頻譜(energy spectrum)等特性；由於量子結構內彼此能階的能量差距通常大於熱能量(thermal energy) $kT$ ，因此能降低溫度對元件特性的影響，而提高元件的工作溫度[2]。另外，量子結構亦可拉長以 GaAs 為基底元件的放射波長，以達到光通訊所需的波長範圍 1.3~1.55  $\mu\text{m}$ (註:此範圍為符合光纖透明視窗，而 1.3  $\mu\text{m}$  為最小散射的波長，1.55  $\mu\text{m}$  為最小吸收的波長[3])。除此之外，量子結構還擁有較低臨界電流(threshold current)、較高飽和材料增益(saturation material gain)和增額增益(differential gain)等優點[2]。也因為這些特性已經被廣泛開發在電子或光電元件上，像是半導體雷射[4]、發光二極體(LEDs)[5]、電晶體[6]、量子點記憶元件(Quantum dot memory device)等。

### 1.3 InGaAsN/GaAs 材料簡介

光電半導體在光纖通訊所需要之光源具有極重要的地位，而中長程光纖的光源發光通常使用在  $1.3\mu\text{m}$  或  $1.55\mu\text{m}$  雷射波長，傳統元件結構大多為在磷化銦 (InP) 的基板上成長磷砷化銦鎵 (InGaAsP) 半導體薄膜，為了控制雷射特性使用時需加上恆溫器來加以控溫，而且用磷化銦(InP)基板只能長出 3 吋的磊晶片使用上成本偏高。因此，選擇以低價位的 GaAs 基板成長氮砷化鎵銦 (InGaAsN) 半導體材料，所製出的雷射元件，在製程操作上能長出 6 吋以上的的磊晶片且不需要冷卻，亦可以將電子 IC 集成在同一基板上，以降低成本及提升元件的功能之優勢[7]。

M. Kondow[8]於 1995 年提出四元化合物材料InGaAsN便可以使光纖通訊光源達到  $1.3\mu\text{m}$ 到  $1.55\mu\text{m}$ 的波段，利用調變其中的材料參數便可以調整其發光波段，而且InGaAsN與GaAs基板晶格匹配；目前III-V族半導體中的  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ 是最新穎材料之一，且當在  $y \sim 3x$ 時其與GaAs基板晶格有很好的匹配，研究領域範圍也相當很廣泛。另外，由於氮和砷原子之間的差異性非常大，因此較難成長出品質比較好的砷化氮半導體化合物，又半導體的能隙與晶格常數的大小成反比，我們由Vegard's law可以得到這樣的結果，當晶格常數增加對應的半導體能隙便隨之下降，且當加入少量的氮時會大幅度的改變化合物的光學特性以及能帶結構。我們發現四元的材料InGaAsN可有效拉長波長，並且可從文獻中得知也嘗試把氮再加入GaAs

barrier 和InGaAs層中[9]，由此可了解大家無非就是想成功地拉長波長能達到光纖通訊的波段。

以往InGaAsP在長程光纖通訊的光源材料被大量的運用，但近來新興的InGaAsN與AlGaInAs二種材料被研發出運用在高頻通訊元件上有更多的優勢廣泛引起注意。然而以InGaAsNSb材料系統以高特性溫度與相當大的band offset ratio( $\Delta E_c: \Delta E_v = 7:3$  到  $6:4$ )，對熱的敏感度低和電子溢流的情況有很大的改善，其電子與重電洞有效質量特性也很適合發展成光圓點、體積小的面射型雷射(vertical-cavity surface emitting laser，簡稱VCSEL)之優勢 [10]。



光通訊系統中穩定性的光源是光通訊傳輸必需條件，其中長波長面射型雷射是備受重視的雷射光源，而成長在GaAs的長波長雷射最大的優點為溫度穩定性佳及運作電流低，此技術製成之1300nm VCSEL可廣泛應用於標準的單模及多模光通訊元件，是相當具有價值及潛力的關鍵元件。

## 1.4 章節概要

本研究論文架構主要是探討InGaAs/GaAs三層量子井的光學特性，藉由摻雜氮至InGaAs量子井中與不同含量的銻摻雜InGaAsN量子井中，利用PL量測系統來觀察探討此結構隨溫度以及雷射入射功率變化的光學特性。論文的章節安排敘述如下：

第一章：說明研究動機和實驗樣品InGaAsN/GaAs材料發展背景概述與基本

知識。

第二章：介紹與本研究論文相關的知識背景。

第三章：敘述樣品的結構與成長條件、PL 量測系統介紹。

第四章：針對樣品光學量測以了解材料結構的能帶結構，其中實驗設計包含了樣品 A 與樣品 B 量子井摻入氮與不含氮之光譜特徵比較。樣品 B、樣品 C 及樣品 D 量子井中銻含量變化和不含銻光譜特徵之比較，並做變溫的 PL 量測，針對發光波長、FWHM(半高寬)、發光強度及模擬計算結果比對，做出結果的分析與討論。

第五章：總結實驗量測的結果，並提出未來可研究的方向。



# 第二章

## 研究理論

### 2.1 直接能隙與間接能隙半導體

直接能隙半導體大部份係由 III-V 族化合物半導體所構成，其受到光的照射後(光入射能量需大於 energy band gap，即： $h\omega \geq E_g$ )光子會被晶體吸收，使得價帶價電子被激發至導電帶，因此價電帶處隨即留下一電洞缺，因而產生電子電洞對(EHP)，而電子的波動向量  $k$  值在整個光吸收過程中並沒有改變，即：

$$k_{incident} = k_{scattered} \dots\dots\dots (2-1)$$

上式中， $k_{incident}$  為入射光子的波動向量； $k_{scattered}$  為散射電子的波動向量，所以可再將上式改寫為：

$$\hbar k_{incident} = \hbar k_{scattered} \dots\dots\dots (2-2)$$

當半導體吸收光子能量的同時電子的動量並不會因而改變，電子將會由低能帶的價電帶跳躍至能帶較高的導電帶，此種轉移過程稱為直接轉移(direct transition)，如圖 2.1(a)[11]所示，此半導體我們稱之為直接能隙半導體。

間接能隙半導體係由四價元素(Si、Ge)所組成，其導電帶的最低能位和價電帶的最高能位，並不會在同一個  $k$  值。所以，伴隨光子入射半導體必需遵守下列原則：

$$k_{incident} = k_{scattered} + k_{phonon} \dots\dots\dots (2-3)$$

上式中， $k_{phonon}$  為因晶格振動所產生的聲子之波動向量，所以

$$\hbar k_{incident} = \hbar k_{scattered} + \hbar k_{phonon} \dots\dots\dots (2-4)$$

因此，當光入射半導體後轉移了部分動量至聲子，如圖 2.1(b)[11]所示。以能量的觀點來看，全部的光子能量除了轉移部分至電子之外，另外的能量將變成晶格熱能(lattice heat)，造成晶格振動而產生聲子。

由此而知，間接轉移現象必需遵守動量和能量守恆，有時介入的不一定是聲子而是晶體缺陷(crystal defect)，但是電子的間接轉移依舊會進行。



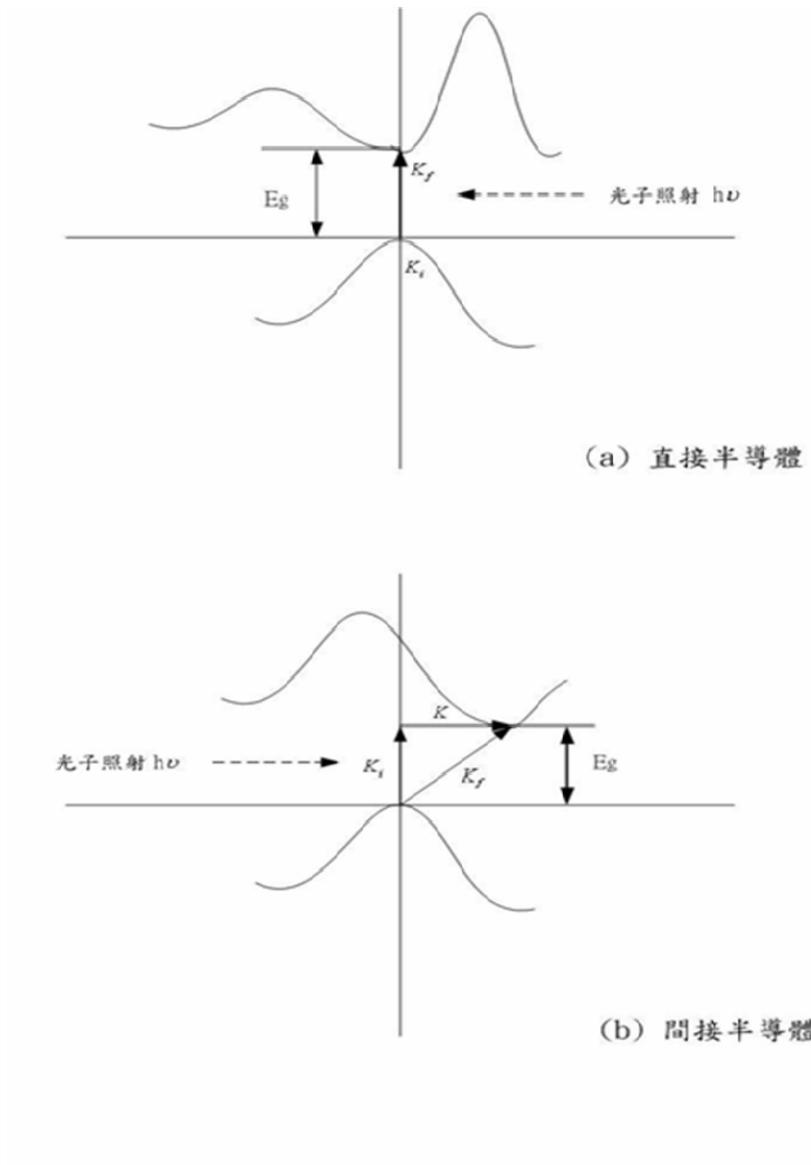


圖 2.1 半導體受光激發後電子轉移情形[11]

電子電洞對之復合(recombination)一般可藉由輻射(radiative)或非輻射(nonradiative)方式來產生；而輻射復合所產生的能量以光子的形式來呈現，非輻射復合所產生的能量通常以聲子或熱的形式消失，並在約  $10^{-5}$  至  $10^{-8}$  秒非常短的時間之內，被激發到導帶能階較高的電子藉由聲子的釋放而降到導帶最低的能階，而和價帶的電洞可能經由幾個不同的過程進行結合並放出螢光[12]。圖 2.2 為電子電洞對產生及復合示意圖。

(a): 價電子受到外來的擾動或激發(excitation)，被提昇至導帶上，並同時在價帶上遺留下一個電洞，因此形成一電子與電洞對 (electron-hole pair，簡稱 EHP)。

(b): 導帶上的電子於價帶上找到電洞時，電子即從導帶轉移至價帶復合，並釋放出螢光。

(c): 電子與電洞對受庫侖力之影響，而造成一束縛的電子電洞對，稱之為激子(exciton)。

(d): 為施體(donor)能階上的電子和價帶上的電洞復合而放出螢光。

(e): 導帶上的電子和受體(acceptor)能階上的電洞復合而放出螢光。

(f): 施體能階上的電子和受體能階上的電洞復合而放出螢光。

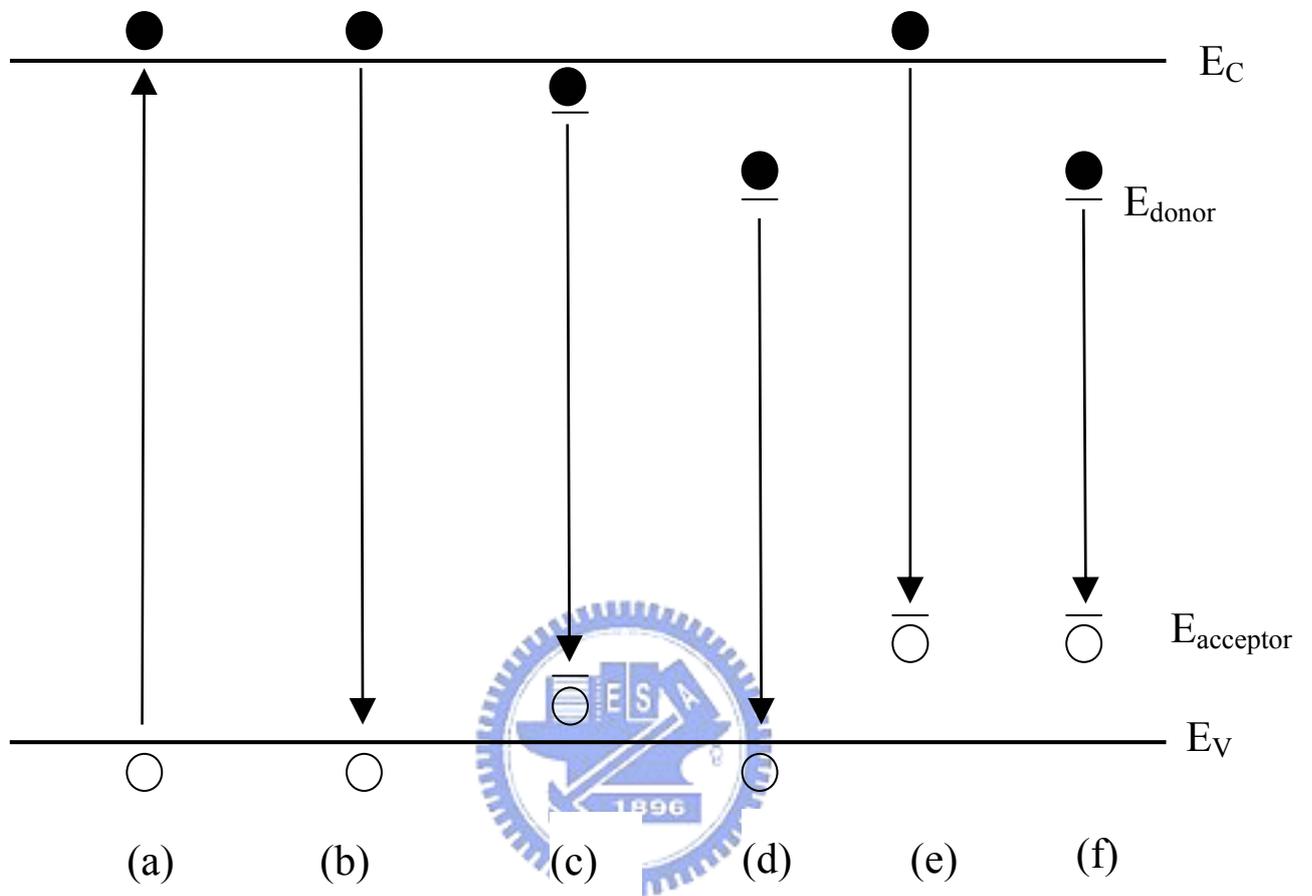


圖 2.2 電子電洞對產生與復合之示意圖

## 2.2 量子井的形成

我們知道電子具有波動性與粒子性，電子的物質波特性取決於其費米波長(Fermi wavelength)  $\lambda_F = 2\pi / k_F$ ，而在一般的塊材(bulk)中電子的波長遠小於塊材尺寸，因此量子侷限效應不顯著。如果將某一個維度的尺寸縮到小於一個波長，此時電子只能在另外兩個維度所構成的二維空間中自由運動，這樣的系統我們稱為量子井(quantum well)；如果我們再將另一個維度的尺寸縮到小於一個波長，則電子只能在一維方向上運動，我們稱為量子線(quantum wire)；當三個維度的尺寸都縮小到一個波長以下時，就成為量子點了。由此可知，並非小到 100 nm 以下的材料就具量子侷限效應，真正的關鍵尺寸乃是由電子在材料內的費米波長來決定。一般而言，電子費米波長在半導體內較在金屬內長得多，例如在半導體材料砷化鎵GaAs中，費米波長約為 40 nm，在鋁金屬中卻只有 0.36 nm。

量子井結構是利用兩異質接合的概念而形成的，藉由較高的能隙的半導體材料作為侷限層，而以較低的能隙半導體材料作為活化層，並將侷限層從兩旁夾住活化層，如圖 2.3 所示。當載子或激子被量子井所侷限住時，就像深陷於洞中而無法脫離；根據量子力學理論，載子在量子井中其能態是不連續的而是出現量化的能階，我們正好可以

利用此種特別的特性來製作不同的光電元件[13]，如：發光二極體、雷射二極體、藍綠光範圍的半導體雷射以及高速電子元件等應用。

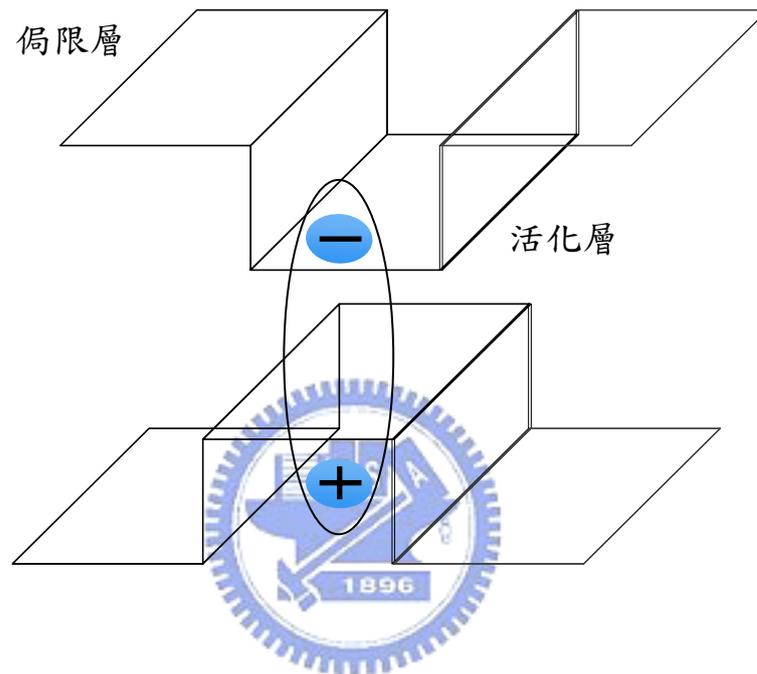


圖 2.3 激子在量子井中有二維的自由度

目前利用材料的特性來成長量子結構元件的方法，其中運用最為廣泛的是分子束磊晶法(MBE)和有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)。其中 MBE 的優點為在厚度及成份含量上具有良好的操控性，磊晶速率可精確到每秒低於一個分子層(ML/s)，並且可利用 reflection high energy electron diffraction(簡稱 RHEED)對材料表面做即時的監控。由於，異質界面晶格常數隨著磊晶成長基板上需承受著雙軸向的張力，能帶與應力關係說明如下圖 2.4 所示[14]。



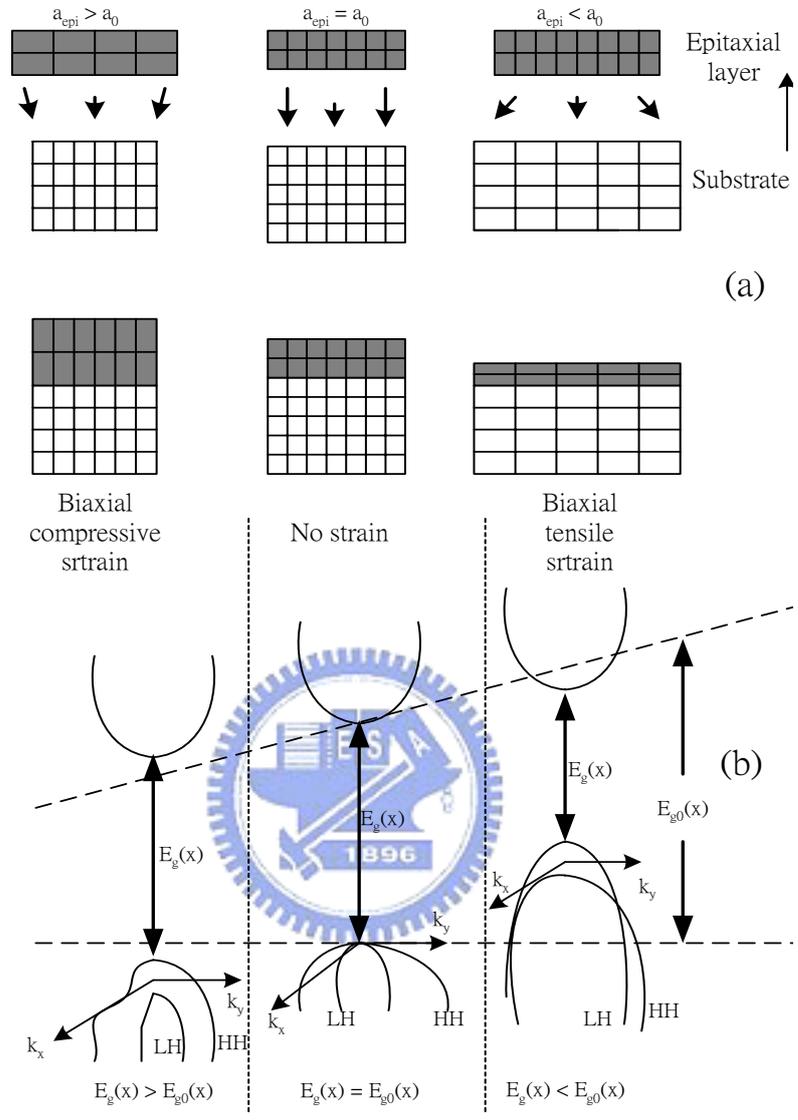


圖 2.4 晶格受到應力做用下能隙變化的情形[14]

## 2.3 能態密度

能態密度(density of state，簡稱 DOS)與光的吸收、傳遞等特性有著密切的關係，對於不同維度的電子侷限效應，波函數會在不同方向上形成能量的量子化，因而產生不同的能態密度。在理想的情況下，三維的塊材、二維的量子井、一維的量子線，以及零維的量子點，其能態密度與能量的關係可以下列方程式表示：

$$D(E)_{3D} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \dots\dots\dots (2-6)$$

$$D(E)_{2D} = \sum_n \frac{m^*}{\pi \hbar^2 L_x} H(E - E_x(n)) \dots\dots\dots (2-7)$$

$$D(E)_{1D} = \sum_{n,\ell} \frac{(m^*/2\hbar^2)^{1/2}}{\pi L_x L_y} \frac{1}{\sqrt{E - E_x(n) - E_y(\ell)}} H(E - E_x(n) - E_y(\ell)) \dots (2-8)$$

$$D(E)_{0D} = \sum_{n,m,\ell} \frac{1}{L_x L_y L_z} \delta(E - E_x(n) - E_y(\ell) - E_z(m)) \dots\dots\dots (2-9)$$

上式中，H(E)為 Heaveside 步階函數，且 H(E≥0)=1、H(E<0)=0；δ(E)為脈衝函數；E<sub>x</sub>(n)、E<sub>y</sub>(ℓ)、E<sub>z</sub>(m)各為相對應量子數的能階；L<sub>x</sub>、L<sub>y</sub>、L<sub>z</sub>分別為在 x、y、z 方向的寬度；n、ℓ、m 為量子數；m\* 為有效質量。

電子在塊材、量子井、量子線及量子點中能態密度與能量的關係如 2.5[15]所示。從圖中可以發現，隨著結構維度的降低，其能態密

度量化的程度隨之增加。在 Asada[16]的研究中指出光增益(optical gain)會隨著維度的降低而增加，光增益頻寬也會隨著維度的降低而變窄。因此利用量子井結構所製作的雷射也將具有較低的臨界電流密度(threshold current density)。而且量子井的能階密度是能量的 $\delta$ 函數，其量化的能階彼此間的差異通常大於  $kT$ (室溫為  $26\text{meV}$ )，因此具有較高的特性溫度。



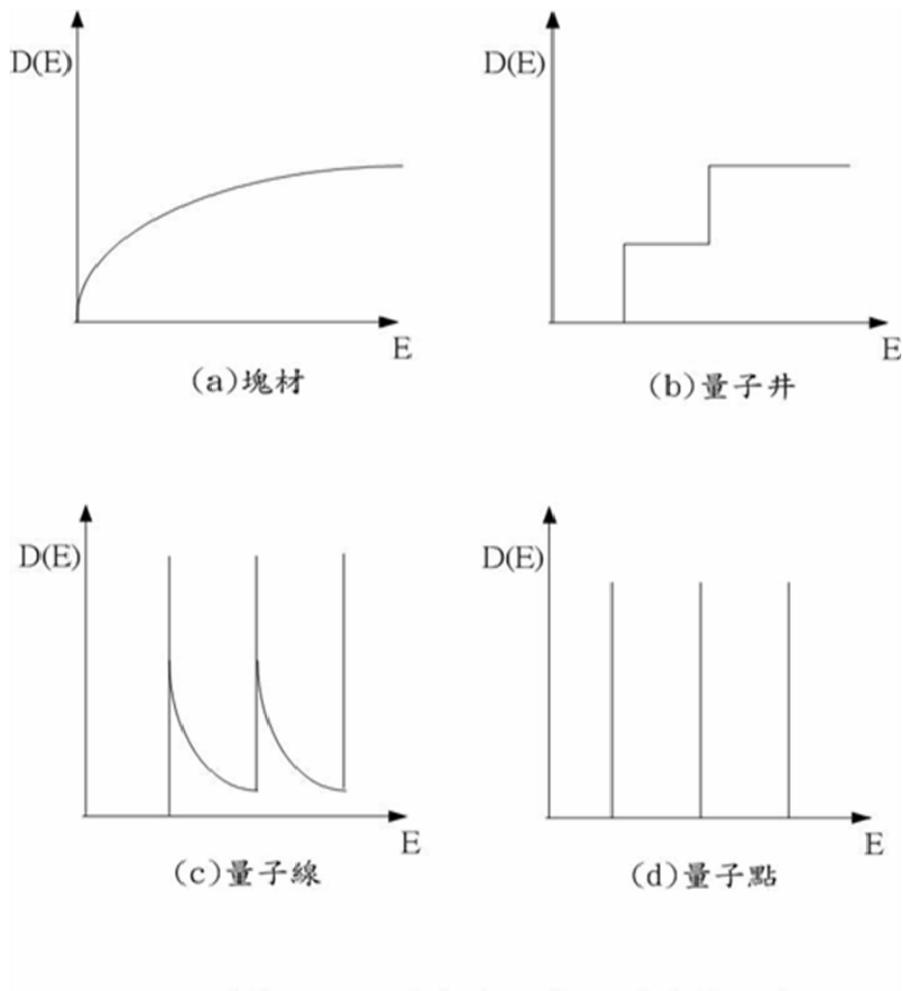


圖 2.5 (a)塊材；(b)量子井；(c)量子線；(d)量子點  
之能階密對能量之關係圖[15]

## 2.4 BAC model 理論計算能隙

我們將低濃度(小於3%)的氮摻入InGaAs，會發現到一些很特別的現象，除了會使其傳導帶邊緣大幅的下降以外，還會產生一個額外的能帶 $E_+$ 在傳導帶邊緣之上，而電子的有效質量也會變大[17, 18]。除此之外，氮的摻雜並不會對價帶造成太大的影響；在能帶分析上，當摻雜氮很少量的時候價帶的offset接近於數個到數十個meV相較於傳導帶的offset是幾乎沒有改變。

在這邊我們可以利用一個很簡單的模型Band anticrossing (BAC) model[19]對我們的樣品作初步的模擬。BAC模型是考慮傳導帶與在傳導帶邊緣之上一個很強烈侷限下(strong localized)，由氮所產生的能階 $E_N$ 相互作用[20]，並且透過理論計算與實驗測量，發現了在InGaAs中加入少量的氮時，氮原子的能帶與InGaAs的導電帶會產生交互作用，造成了混合後的導電帶分裂為兩個部分，也使得能帶間隙因此變小。

由圖2.6[21]的能帶結構圖(E-k diagram)可更容明白這個現象。 $E_M$ 可以看作InGaAs傳導帶邊緣，而 $E_N$ 便是氮所產生的能階，當氮原子被加進了InGaAs之後，導電帶便分裂成 $E_+$ 與 $E_-$ 兩個能帶。

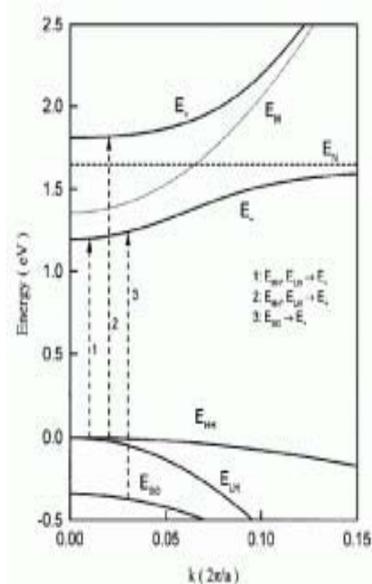


圖 2.6 InGaAsN 能帶結構圖[21]

在塊材時其對應的 Hamiltonian 可以對應成一個簡單的形式：

$$\begin{pmatrix} E_M(k) & V_{NM} \\ V_{NM} & E_N \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2-10)$$

其中  $E_M(k)$  是主要材料 InGaAs 主體 M 的傳導帶 dispersion，而  $V_{NM}$  代表 InGaAs 與之後加入的氮所形成的能階之間的耦合，這邊我們將兩個能階之間的相互作用看成一種微擾，所以可以利用下面的特徵值問題去解出我們所出要的能量：

$$\begin{vmatrix} E - E_M & V_{NM} \\ V_{NM} & E - E_N \end{vmatrix} = 0 \dots\dots\dots (2-11)$$

藉由上面可以解得：

$$E_{\pm} = \left( E_N + E_M \pm \left[ (E_N - E_M)^2 + 4V_{NM}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right) / 2 \dots\dots\dots (2-12)$$

其中  $E_+$  是較高的能態，而  $E_-$  便是對應到  $\text{InGaAs}_{1-x}\text{N}_x$  的傳導帶邊緣，在這邊我們只用到  $E_-$  且我們只考慮  $k=0$  的值即  $\Gamma$  point 位置上的能量，針對  $E_+$  因為在較高的能態我們這邊沒有作更仔細的量測，另外  $V_{NM} = C_{NM} \sqrt{x}$  其中的  $x$  便是對應到氮的濃度，而  $C_{NM}$  就反映了  $\text{InGaAs}$  傳導帶與氮的能階交互作用的大小，除了 BAC 模型所計算出來的能態解之外，因為我們的結構是  $\text{InGaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  的量子井結構，在前面我們曾經提到加入了氮之後會產生很大的應力，所以在這邊我們加入了應力的考量[22]：

$$E_g(\text{strained}) = E_-(x) + 2a\left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon + b\left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \dots\dots\dots (2-13)$$

其中  $C_{11}$  為  $C_{12}$  為彈性係數， $a$  是 hydrostatic potential 而  $b$  則是 shear deformation potential，另外  $\varepsilon = (a_0 - a(x))/a_0$  為其承受的應力， $a_0$  為  $\text{GaAs}$  的晶格常數， $a(x)$  則是  $\text{InGaAs}_{1-x}\text{N}_x$  所對應的晶格常數，這邊所有的參數都是藉由加入氮的比例去作計算，所以所有的係數都與氮的濃度有

關係，我們利用前面BAC模型計算的結果將代表Band edge的 $E_c$ 帶入到應力作用下的能隙，而我們分別需要GaAs與GaN的一些參數，表3.2所列之模擬參數為Zinc blende系統。

表 2.1 BAC 模型所使用參數表

	GaAs	GaN	GaSb	InAs	InN	InSb
$a_0$ (Å)	5.65	4.5	6.09	6.05	4.98	6.48
$a$ (eV)	540.5	909	417	417	245	320
$b$ (eV)	204	830	140	276	624	170
$C_{11}$ (Gpa)	1221	293	884.2	832.9	187	684.7
$C_{12}$ (Gpa)	566	159	402.6	452.6	125	373.5

表 2.2 BAC 模型所使用 bowing 值

	InGaAs	InGaSb	InGaAsSb	InGaAsSb	InGaAsSb
bowing	1.5	0.415	1.1	0.59	1.4

在先前我們曾經說過，因為對摻雜些微的氮其對價帶的影響很小，所以在這邊我們將零位面定價帶top，便可以將所求到的 $E_c$ 當作InGaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>的能隙，且因為我們是很少量的摻雜氮，所以這邊我們便可以再利用GaAs能隙對溫度的變化去計算InGaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>其能隙隨著溫度變化的情形，所以隨著溫度的變化情形利用Varshni function為：

$$E(T) = E_{GaAs}(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \dots\dots\dots (2-14)$$

其中使用GaAs的參數為 $\alpha=5.408 \times 10^{-4}$  eV/K、 $\beta=204$  K，在0 K時其對應的能隙為 $E_{GaAs}(0)=1.512$  eV。



# 第 三 章

## 樣品製備與量測方法

### 3.1 分子束磊晶法(MBE)

分子束磊晶法(Molecular Beam Epitaxial)簡稱為MBE，是在超高真空(壓力  $< 10^{-10}$  torr)的環境條件下，所發展一套高品質、高附加價值的半導體單晶薄膜的新技術，其能廣泛應用在新穎的光電和通訊電子元件結構，並有助於奈米表面科學對於薄膜成長的研究；由於MBE系統要求達到超高真空，對於材料源的純度也要求達到至少 6N (99.9999%)，故具有防止其他雜質污染的最大優點。其原理是藉由在超高真空下加熱並精確掌握cell的控溫材料源蒸鍍其氣體分子，蒸鍍物質在成長腔體內的平均自由路徑大於蒸鍍源至基板之間的距離，能使蒸鍍物質以分子束依直線行走而直接附著在基板上進行磊晶成長。分子束磊晶機如圖 3.1[23]所示，主要機構計有磊晶成長腔(epitaxy chamber)，準備腔(preparation chamber)，傳輸腔 (shuttle chamber)等三個主要之真空室 (vacuum chamber)，磊晶全部製程皆能以電腦精確地自動化控制，可利用來研發奈米級量子結構元件，材料及其物理特性。同時在超高真空的環境下可配合一些精密儀器，例如反射式高能電子繞射儀 (RHEED) 來觀察薄膜成長的表面變化，透過這樣的成

長控制條件，可生長成高品質的單晶薄膜或超晶格[23]。

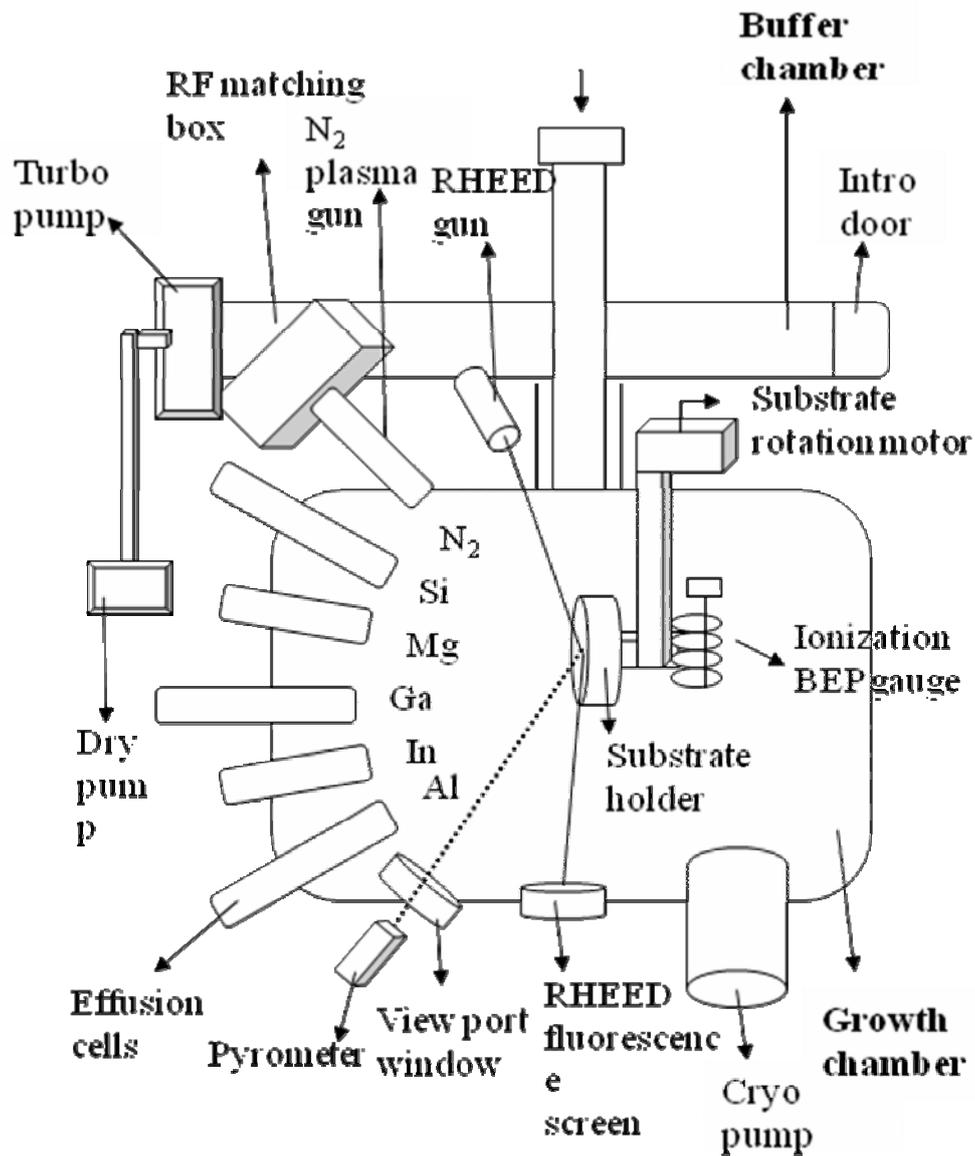


圖 3.1 分子束磊晶機台示意圖[23]

## 3.2 研究樣品結構

本研究的樣品是由陳振芳老師實驗室所提供，而所有樣品都是由分子束磊晶法 (Molecular Beam Epitaxial) 去成長一系列的 InGaAsNSb/GaAs 三層量子井結構如圖 3.2、3.3 所示，其長晶所使用基板為(100)方向的GaAs基板，成長厚度約為 0.3  $\mu\text{m}$  矽摻雜GaAs 緩衝層(buffer layer) ( $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )，之後將溫度降至適當溫度後再依序成長 30 nm的AlGaAs作為阻擋層(blocking layer)，接著覆蓋一層 50 nm的InGaAs的覆蓋層(cap layer)，接著在成長三層量子井之後再覆蓋一層 50 nm的InGaAs的覆蓋層(cap layer)及 30 nm的AlGaAs，最後再成長 0.3  $\mu\text{m}$  GaAs。本研究所使用的各樣品其量子井成分條件說明如表 3.1 所示：



表 3.1 研究各樣品其量子井成長條件表

編號	量子井結構(6 nm QW×3)	氮含量	銻含量
SampleA	InGaAs/GaAs	無	無
SampleB	InGaAsN/GaAs	微量	無
SampleC	InGaAsNSb/GaAs	微量	少量
SampleD	InGaAsNSb/GaAs	微量	少量

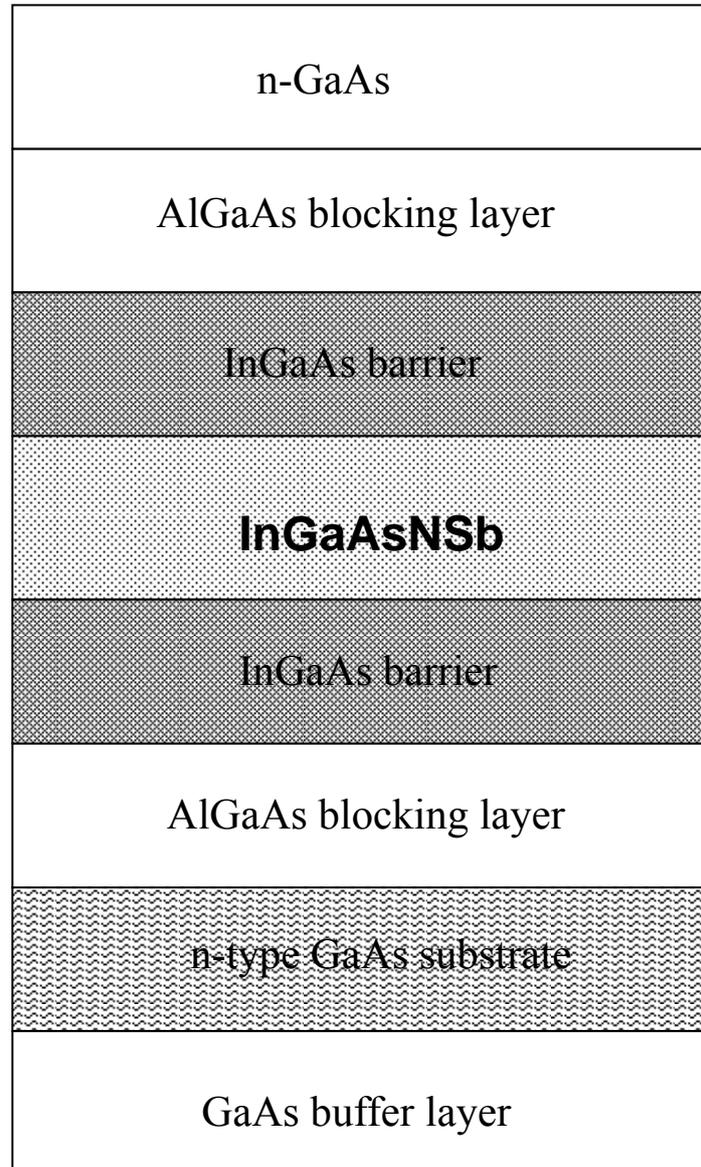


圖 3.2 實驗樣品結構圖

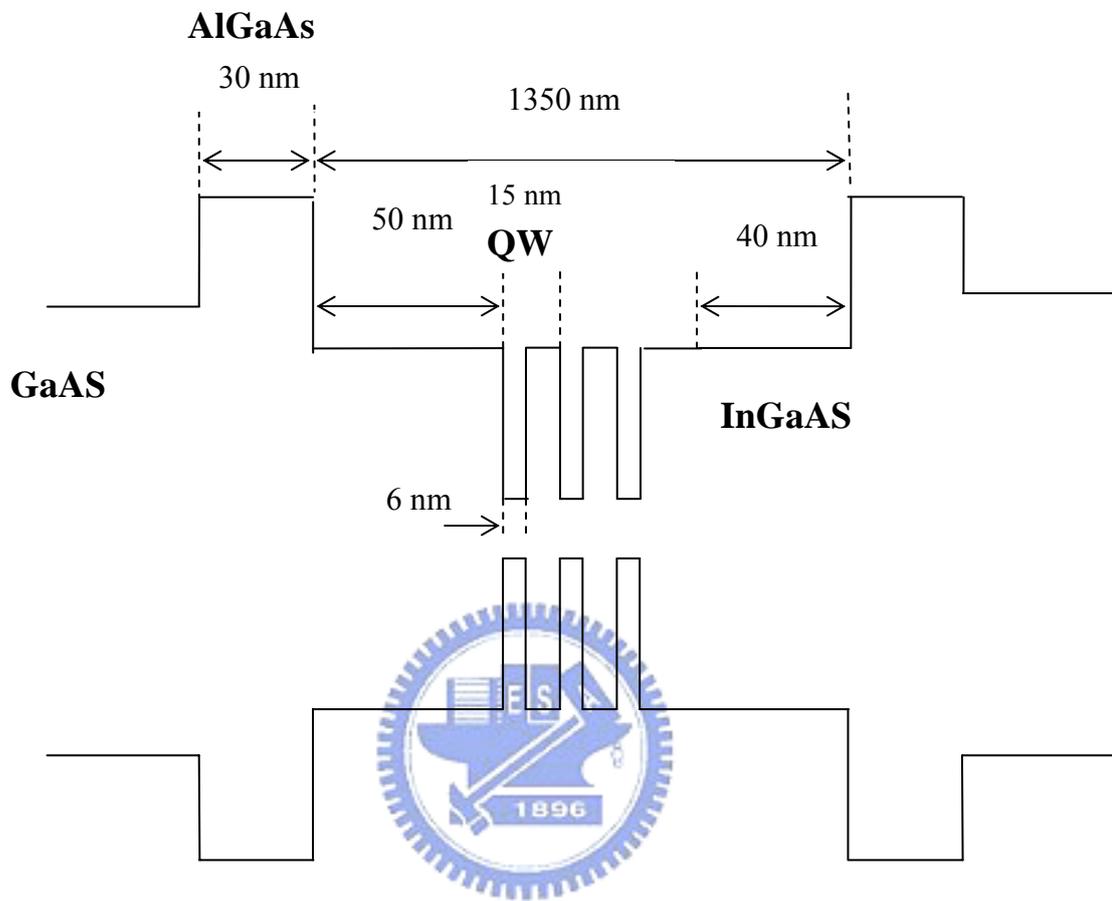


圖 3.3 樣品結構能隙圖

### 3.3 光激發螢光量測系統(PL)

當物體受到光、熱或化學作用的激發後，發射出沒有熱的光，這一現象通常稱發光。當物體受到光激發後，物體中的電子達到激發態時，當它回復到原有的狀態時，多餘的能量可以光的形式輻射出來；如此用光激發物體而發光稱為「光激發螢光」(photoluminescence, PL)；具體而言，當物體吸收了紫外光或者短波的能量，它能發射出比原來吸收的波長更長的光的特性，這種現象稱為螢光，而每一種物質都有它特定的螢光光譜，如下圖 3.4 所示。

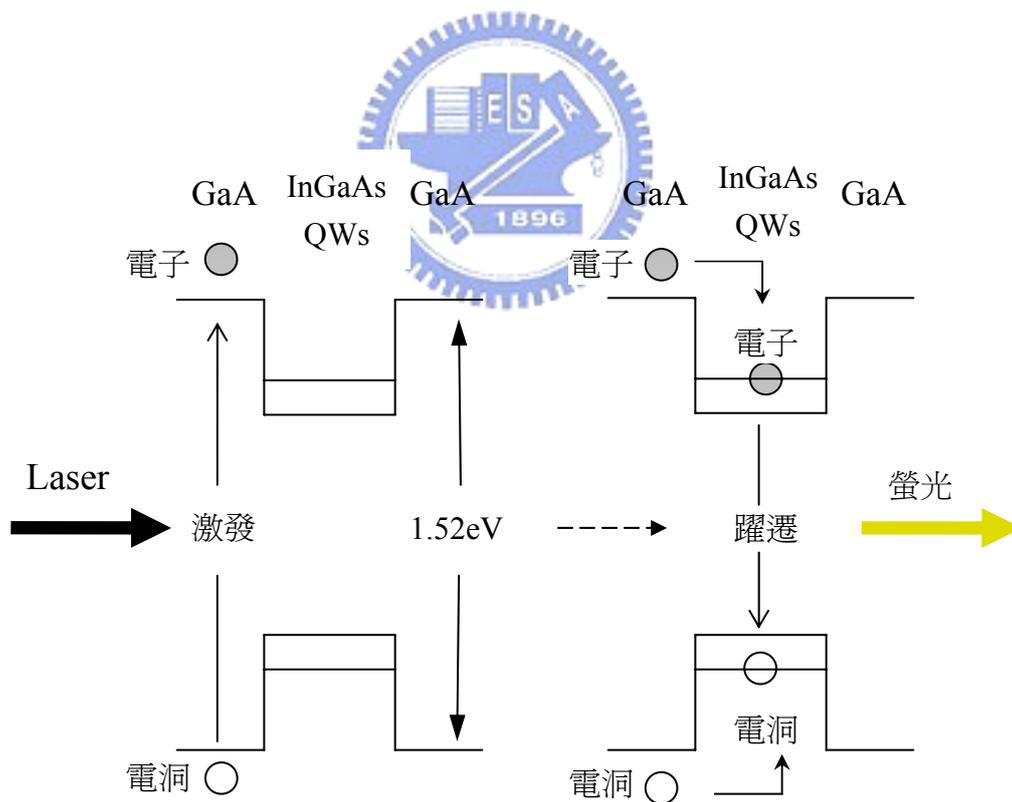


圖 3.4 光激發螢光示意圖

在研究上有許多的非破壞性檢測法，主要是基於在不破壞樣品的前提下，對半導體材料的能階、激子、以及各種深淺雜質能階等特性進行研究，而 PL 是一種透過雷射光源激發晶體內部，使之發出螢光的一種非破壞性檢測技術。PL 量測是把一個樣品經由能量高於樣品能隙的外來光源的激發，使得原本在價帶的電子，有機會躍遷到更高能階；因此，在原本的價帶便留下一個電洞，而形成電子-電洞對，這個電子-電洞對，如果以輻射耦合的方式結合，就可以放出一個光子。



本實驗室建立了一套低溫光致發光量測系統主要構造包含了分光儀、雷射、偵測器 (PMT)、鎖相放大器、透鏡組。這套量測系統可以在低溫 (20 K) 及常溫 (300 K) 之間透過量測光譜的峰值位置，半高寬及發光強度隨溫度變化的情形，來檢測樣品的品質及發光的波長。藉由低溫系(cryostat)使樣品的環境保持在低溫狀態下，再進行低溫光致發光的量測，目的是用來冷卻試片。經由分析實驗紀錄的結果，可以明白成長 III-V 族量子井的物理特性。主要是用來將雷射光束聚焦並且激發出螢光，且運用光致發光的光譜來探討內部載子躍遷的機制。依實驗設計之需要，我們所使用到量測儀器設備有：

1. 固態雷射(solid-state laser)：此雷射設備目的是用來激發樣品發光。波長為 532 nm，最大輸出功率為 1W，穩定度在 1.9%以內，RMS 平均雜訊為 0.7%，驅動電流為 6 安培，並依不同激發功率需

要使用適當的衰減片(filter)來降低雷射的輸出功率。

2. 分光儀(monochromator) :其焦距長度為 27.5 cm，內部裝置三塊光柵，其選擇是依據實驗所量測的波長範圍而定，而本實驗皆屬長波長範圍，此儀器的型號為 ARC Spectro-275，因此使用的光柵為 600 groove/mm (BLZ=1000nm)。
3. 光遮斷器(chopper)：，其目的在於使雷射激發光源調制成方波訊號。本實驗研究選擇的葉片規格為 7/5 孔，頻率為 80 HZ，型號為 NEW FOCUS 3501。
4. 光偵測器(photodetector)：其在常溫 300K 的適用波長範圍為 800nm 至 1800 nm 之間砷化銦鎵(InGaAs)光偵測器。此儀器是由 Electro-Optical Systems 公司所生產。
5. 衰減濾波片組(Variable Neural Dnsity Filter) :主要是利用衰減片來調整入射雷射功率，以符合我們實驗設計中的輸入功率。
6. 高通濾光片(Long-pass filter): 其目的為濾掉雷射光，避免使雷射光進入光檢測器中，而實驗中所使用的是 695 nm 的 long-pass filter。
7. 鎖相放大器(Lock-in Amplifier)：其目的在於測量微小的交流訊號，此儀器的型號為 STANDFORD RESEARCH SYSTEM SR850，其參考頻率限制在 105kHz 以下，參考頻率的電壓必須在 400mV 以上。
8. 聚光透鏡(Focus Lens):雷射光將藉由聚光透鏡聚焦在我們實驗的樣品上。
9. 溫控裝置:因研究論文實驗中主要是要量測樣品低溫與變溫之光學特性，系統中包含壓縮機(compressor)、壓縮機控制器、真空腔體

(chamber)、機械幫浦(mechanical pump)、和型號為 Neocera LTC-11 的溫控器(temperature controller)。在降溫時利用機械幫浦將真空腔體抽至粗真空( $10^{-3}$  torr)避免水氣凝結造成溫度無法下降，並再使用氬氣作為冷媒的壓縮機降溫。

如圖 3.5 所示，係整個 PL 量測系統之架構圖。固態雷射(solid-state laser)發射出波長為 532 nm 的雷射光最大輸出功率為 1 W，視實驗設計所需要之不同功率經由衰減片(filter)去降低雷射輸出功率；並且使雷射光通過光遮斷器來進行調變，透過光遮斷器的頻率送至鎖相放大器作為參考頻率，經過光遮斷器的雷射光經由第一面透鏡聚焦在樣品上對樣品進行激發(excitation)。樣品被激發所放射的螢光再經由第二片透鏡聚焦在分光儀的狹縫中進行分光。由於，螢光相較於雷射光是屬於非常微弱的光，我們必需在光進入狹縫前使用高通濾波鏡(695 nm)濾掉雷射光以避免其對訊號產生干擾；螢光會藉由分光儀背後的狹縫發射出，再經由光偵測器去接收偵測到的訊號，並送至鎖相放大器處理之後再將所測得之光譜圖與實驗數據傳回電腦。

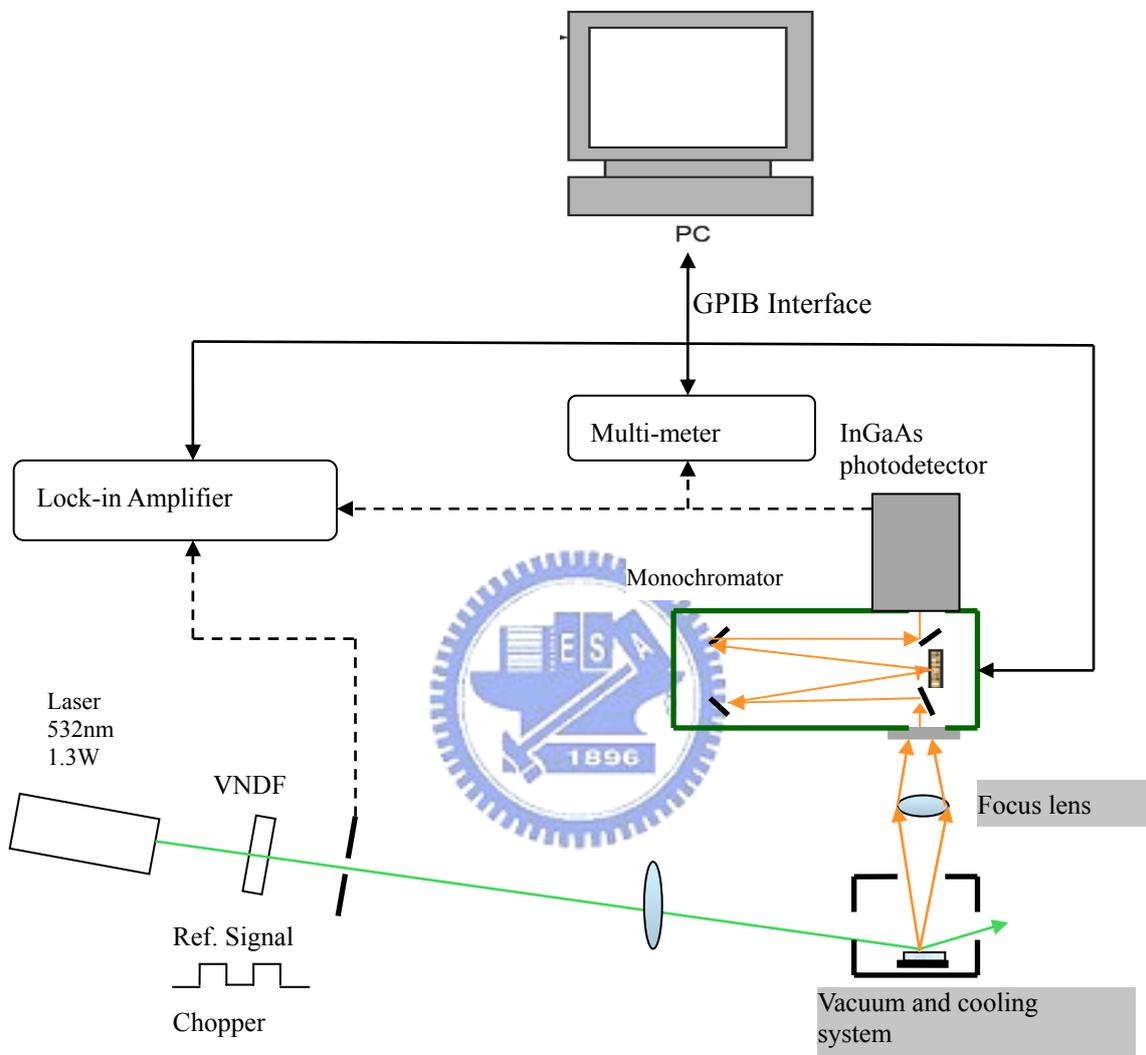


圖 3.5 PL 系統架構圖

# 第 四 章

## 實驗結果與討論

首先，我們利用 photoluminescence(PL)系統量測摻雜不同成份元素及其含量的量子井樣品，並予以分析與討論；量測之樣品條件依長晶日誌所記載參數及實驗模擬後數據整理如表 4.1 所示；並且利用低溫的激發強度變化(power dependence)與固定激發強度而變化溫度(temperature dependence)的兩種量測技術對樣品的特性作進一步的探討。

表 4.1 樣品長晶條件表



編號	量子井結構(6 nm QW×3)	氮含量	銻含量
SampleA	InGaAs/GaAs	0%	0%
SampleB	InGaAsN/GaAs	1%	0%
SampleC	InGaAsNSb/GaAs	1%	29%
SampleD	InGaAsNSb/GaAs	1%	32%

#### 4.1 含氮與不含氮樣品的 PL 光譜比較

圖4.1 (a)為樣品A與樣品B於40K溫度下及激發功率為10 mW時的PL光譜圖、圖4.1 (b)為樣品A與樣品B於300 K溫度下及激發功率為10 mW時的PL光譜圖、圖4.1 (c)為樣品A與樣品B於40K溫度下及激發功率為500 mW時的PL光譜圖、圖4.1 (d)為樣品A與樣品B於300K溫度下及激發功率為500 mW時的PL光譜圖。從圖中可以清楚發現，當我們加入少許的氮於量子井中會造成PL強度增強，而且其發光波長產生紅位移(red shift)的現象；對照BAC理論，我們可以判定N摻入量子井後，樣品結構確實能減少部分壓縮應力造成量子能階下降而形成紅位移使得發光波長有紅位移的現象，這與在一般的物理特性預期上大不相同，但也因此InGaAsN才有機會發光於長波長。

由上述的討論，我們從InGaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>樣品中發現一特別的特性，就是其加入氮後在發現其發光率竟變得比不含氮的樣品來的明顯地好；但在Miguel-Sanchez[24]等學者所測量出的不同氮含量下InGaAsN 光激螢光光譜中，當氮含量微量增加發光強度逐漸降低，且波形逐漸向兩旁擴散，表示發光效率變差，而發光波長會逐漸往長波長移動，顯示了氮原子對能帶間隙的影響極大；因此，這其中對於氮的含量多寡加於量子井中時，其發光特徵仍然有部分值得我們針對這些樣品作跟更深入的探討分析。

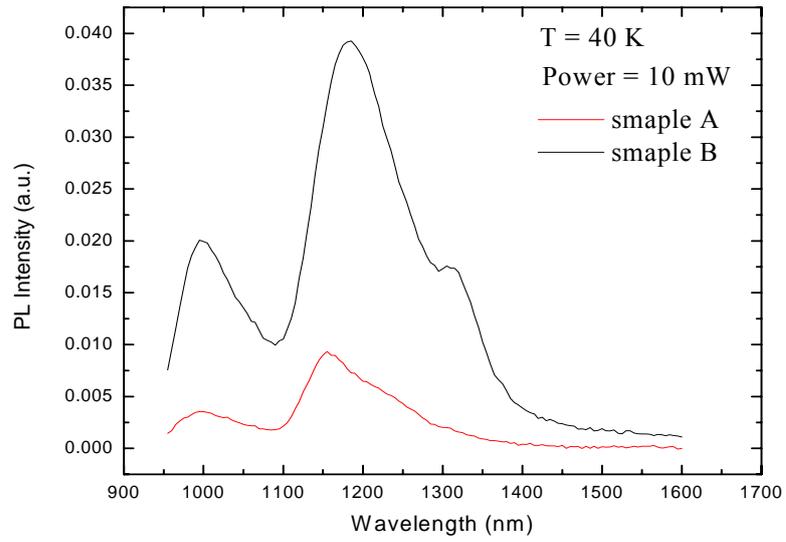


圖 4.1(a)樣品 A 與 B 於 40 K 下激發功率為 10 mW 的 PL 光譜圖

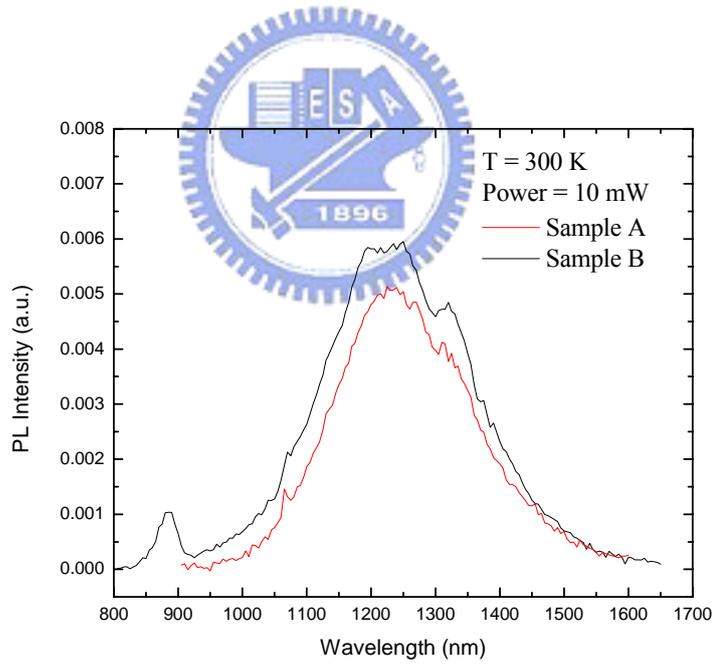


圖 4.1(b)樣品 A 與 B 於 300 K 下激發功率為 10 mW 時 PL 光譜圖

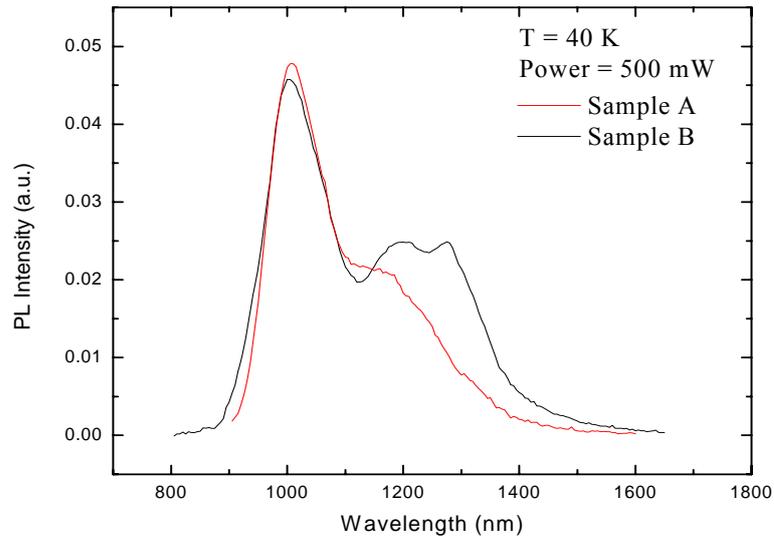


圖 4.1(c)樣品 A 與 B 於 40 K 下激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖

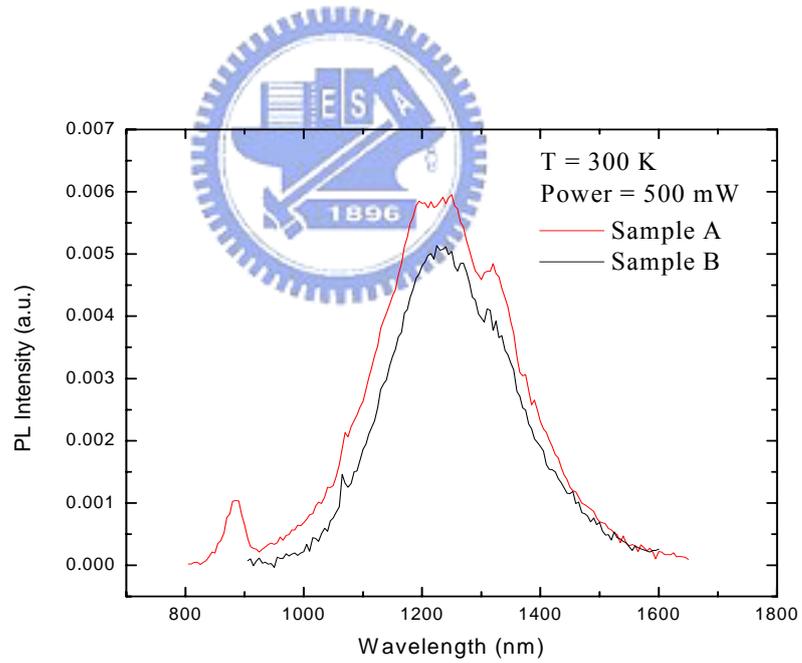


圖 4.1(d)樣品 A 與 B 於 300 K 下及激發功率為 500 mW 時 PL 光譜圖

圖4.2 (a)與(b)各為樣品A與B升至300K之PL隨溫度變化關係圖，其雷射功率為10 mW。由圖中可發現，樣品的PL強度隨溫度上升而減弱，而且發光波長也會有些微紅位移。由於量子井的寬度約為6 nm，所以理論上不應該有激發態能階存在，而在圖中的兩個光譜特徵，對發光波長隨溫度的變化而言短波長者較沒有影響，但是長波長者隨溫度變化有很大的紅位移現象。因此，我們可以推估長波長應該是量子井所發出來的光，短波長應該是在阻擋層之間的覆蓋層(cap layer)所形成的位能井發光。

而在樣品B隨溫度變化的PL圖中在低溫時有一個更長波長的尖峰產生，但隨著溫度上升到80 K後，其發光強度驟然下降，這可能是加入氮造成一些晶格不匹配而產生的缺陷能階，在成長InGaAsN 量子井結構時，我們通常只會使用少量的氮，因為氮成分過多時長晶品質會相當差。從文獻得知至目前為止，用來發光在1.3  $\mu\text{m}$ 的InGaAsN 量子井中，氮含量皆不超過2%<sup>[25]</sup>。所以在高溫時，缺陷能階因基態中的電子的躍遷至缺陷能階距離較近，產生的能量較低，因此多半形成聲子的形式；當溫度降至夠低，基態的能階向上抬升因此讓電子經由基態能階躍遷至缺陷能階使得間格變大而增加發光能量，所以才能形成光子的形式而被量測到。

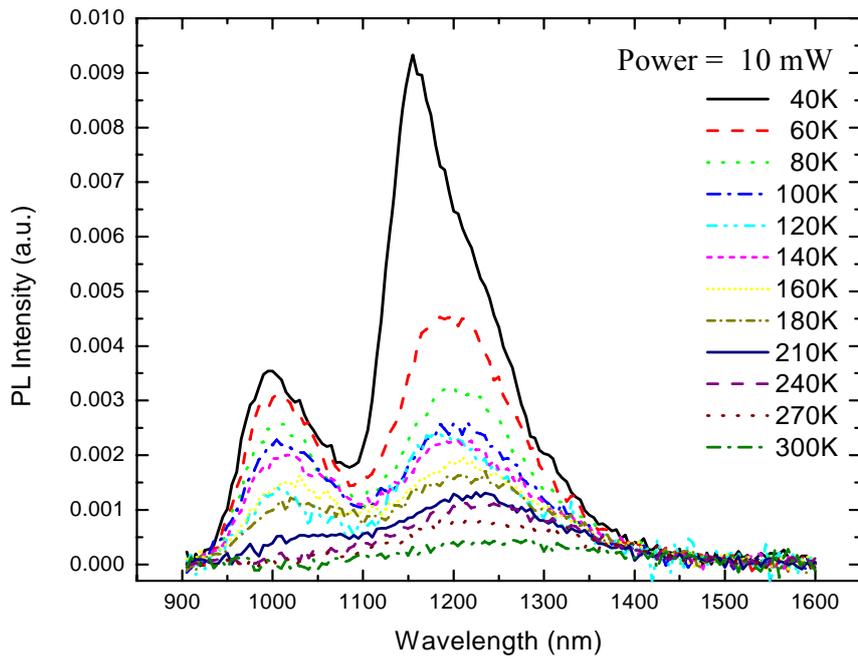


圖 4.2(a)樣品 A 激發功率在 10 mW 時的 PL 圖形

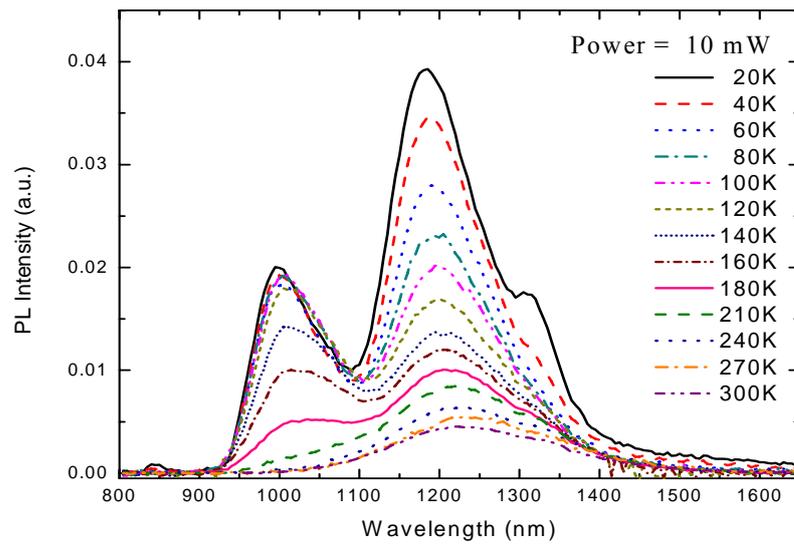


圖 4.2(b)樣品 B 激發功率在 10 mW 時的 PL 圖形

## 4.2 含銻與不含銻樣品的 PL 光譜比較

圖 4.3(a)為樣品 B 與樣品 C 於 20 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖、圖 4.3 (b)為樣品 B 與樣品 C 於 300 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖、圖 4.3 (c)為樣品 B 與樣品 C 於 20 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖、圖 4.3 (d)為樣品 B 與樣品 C 於 300 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖。理論上將銻加入量子井中目的是要有效降低磊晶時表面能量，保持介面穩定平整改善晶格品質，這個現象我們稱為表面活化效應(surfactant effect)[25, 26]。

因此，隨著銻加入至量子井中，晶格常數變大能隙變小，在 300K 時樣品的發光波長並沒有太大的變化，但當溫度降至 40K 後，樣品 C 的 PL 光譜中有一發光波長約在 1300 nm，而且其發光強度遠勝於在發光波長約在 1200 nm，而且其半高全寬也比較窄，這個光譜特徵尖峰來自於含銻的量子井所貢獻。由於 InSb 的晶格常數比 InN 和 InAs 大上許多，量子井會因為晶格常數增加而造成 InGaAsN 層壓縮應力增加，使得量子井的發光波長應該會有藍位移現象，但是從圖 4.3(b)中並未發現，我們推估應是加入銻後因壓縮應力太大而造成量子井應力有部分鬆弛(relax)，所以才會形成一較長的發光波長。

圖 4.4(a)與(b)為樣品 C 升至 300 K 之 PL 隨溫度變化關係圖，其雷射功率各為 10 mW 與 500 mW。由圖中可發現，當溫度在 300 K 時，我們只會量測到 1200 nm 的發光波長，隨著溫度降低覆蓋層(cap layer)與含銻的量子井發光強度開始增加而且其發光強度比原本的量子井發光強度還強。而比較樣品 B 與 C 在低溫的 PL 光譜，可以發現樣品 B 中在 1300 nm 也有一缺陷能階發光，但在樣品 C 也是有一樣的現象。不同的是，在樣品 B 中缺陷能階隨溫度變化造成紅位移顯著，使得電子躍遷轉換成光子的效率降低而變成聲子。

在樣品 C 中，我們可以發現發光波長為 1300 nm 能階，其半高全寬遠比另外兩個尖峰窄，且其發光波長受溫度變化較無缺陷能階顯著，因此其推估為 InGaAsNSb 量子井能階。此外在不同的雷射功率下激發樣品 C，我們發現在低功率時，發光效率並沒有比長波長並未比短波長好；在高功率時，長波長的發光效率卻開始增強甚至超越其他發光尖峰，這表示是由於加入銻後由於壓縮應力的增加造成此量子井的周圍可能有些許缺陷產生，造成部分電子需要填飽缺陷才能讓電子能有效的填入量子井，因此在高功率雷射激發下才增強其發光效率。

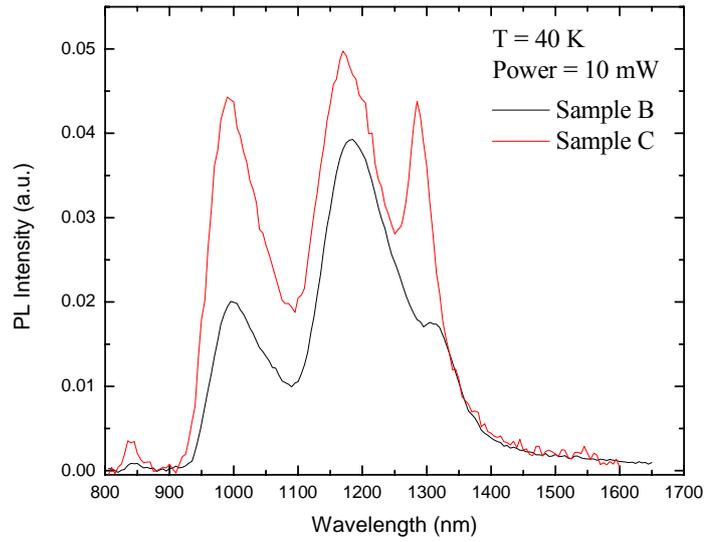


圖 4.3(a) 樣品 B 與 C 於 20 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖

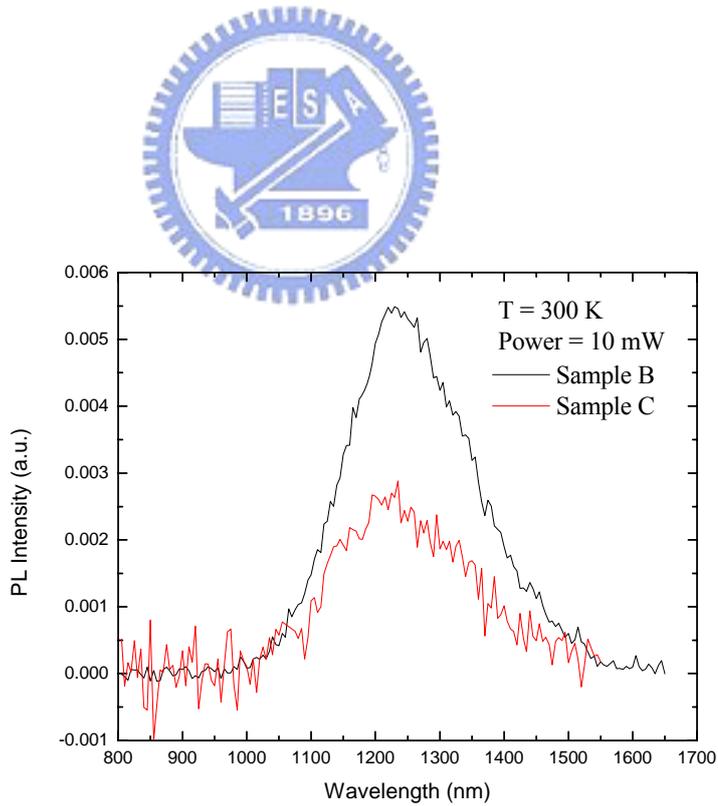


圖 4.3(b) 樣品 B 與 C 於 300 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖

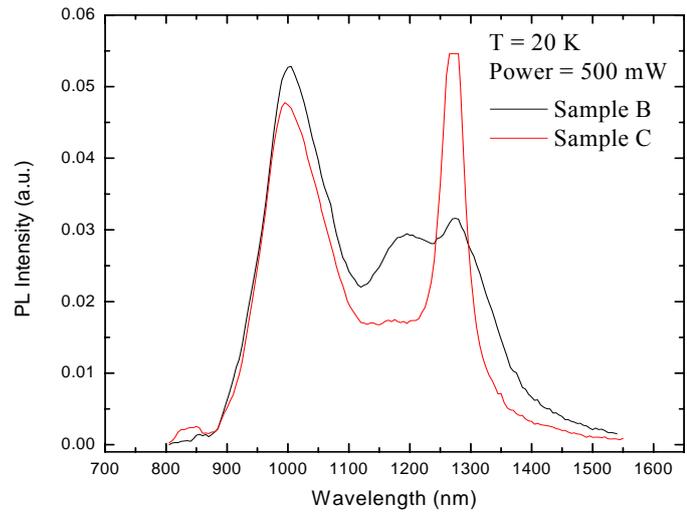


圖 4.3(c) 樣品 B 與 C 於 20 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖

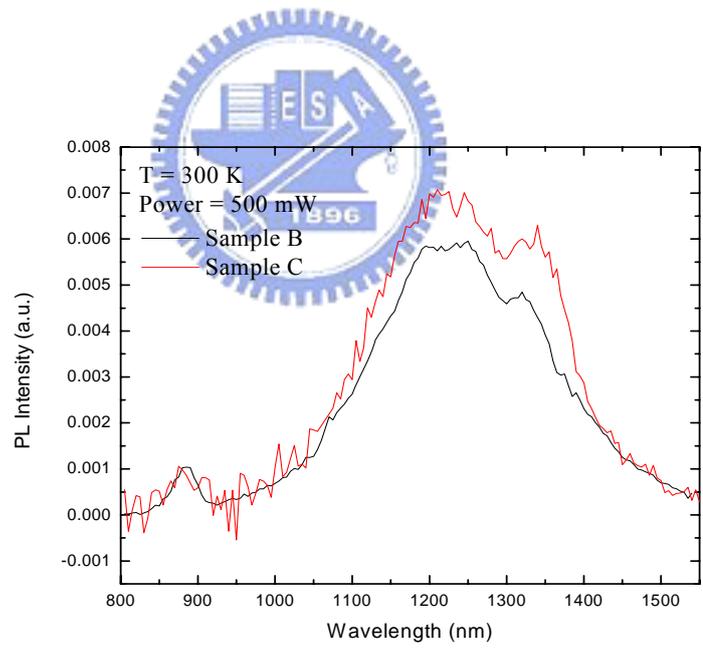


圖 4.3(d) 為樣品 B 與 C 於 300 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時 PL 光譜圖

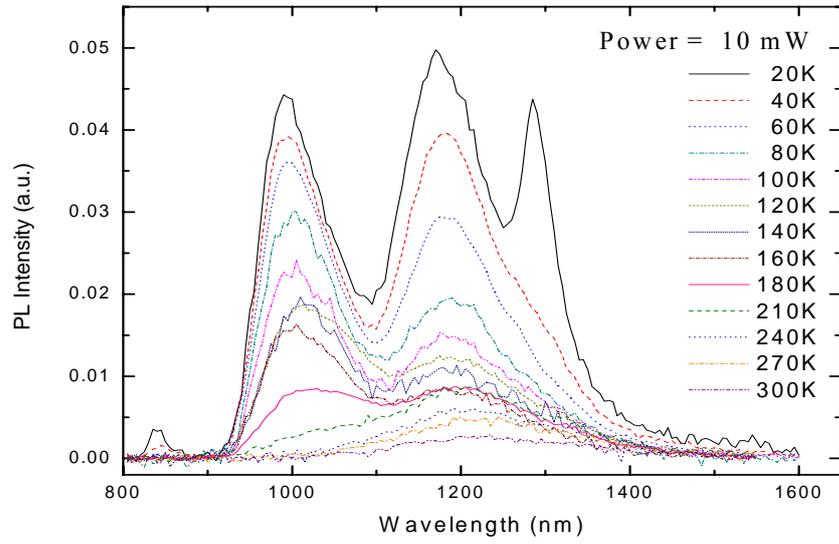


圖 4.4(a)樣品 C 激發功率在 10mW 時的 PL 圖形

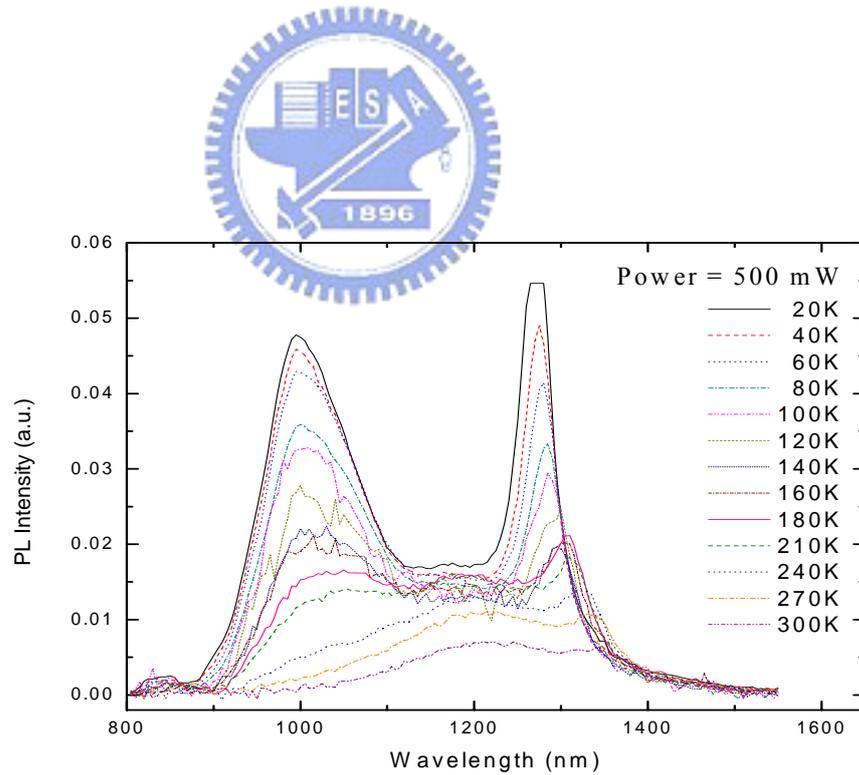


圖 4.4(b)樣品 C 激發功率在 500mW 時的 PL 圖形

### 4.3 不同銻含量樣品的 PL 光譜比較

圖 4.5(a)為樣品 C 與樣品 D 於 20 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖、圖 4.5(b)為樣品 C 與樣品 D 於 300 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖、圖 4.5(c)為樣品 C 與樣品 D 於 20 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖、圖 4.5(d)為樣品 C 與樣品 D 於 300 K 溫度下及激發功率為 500 mW 時的 PL 光譜圖。隨著銻的含量增加，在 300 K 時樣品的發光波長並沒有太大的變化，當溫度降至 20 K 後，原本樣品 C 的 PL 光譜中 InGaAsNSb 能階發光尖峰再隨著銻增加後，其發光強度驟然降低，我們推估其原因為銻固然能有效的將量子井發光波長紅移至 1300 nm，但是隨著銻增加卻造成量子井受到壓縮應力增大，使得量子井鬆弛造成界面形成許多的缺陷而降低發光效率。

圖 4.6 為樣品 D 升至 300 K 之 PL 隨溫度變化關係圖，其雷射功率為 10 mW。由圖中可發現，樣品的 PL 強度隨溫度下降而增強。而由 InGaAsNSb 所發光的尖峰雖然也有增強，但卻比不含氮的量子井還弱，這也呼應適量銻可以有效的拉長量子井的發光波長，也能有更好的發光效率，但隨著銻的含量增加，其發光效率便因壓縮應力造成鬆弛產生缺陷而降低發光效率。

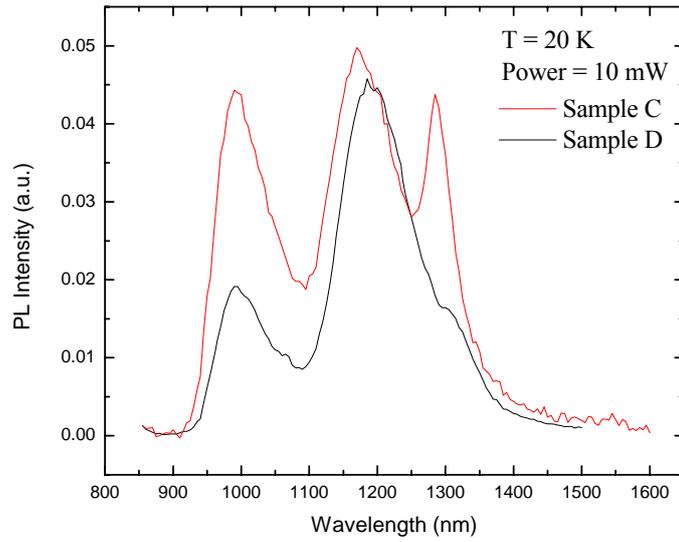


圖 4.5(a)樣品 C 與 D 於 20 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖

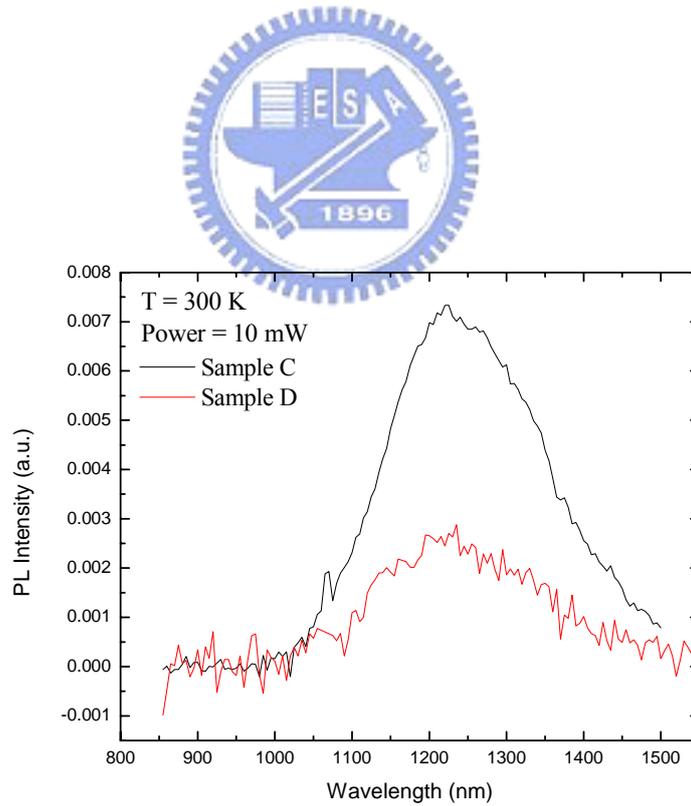


圖 4.5(b)樣品 C 與 D 於 300 K 溫度下及激發功率為 10 mW 時的 PL 光譜圖

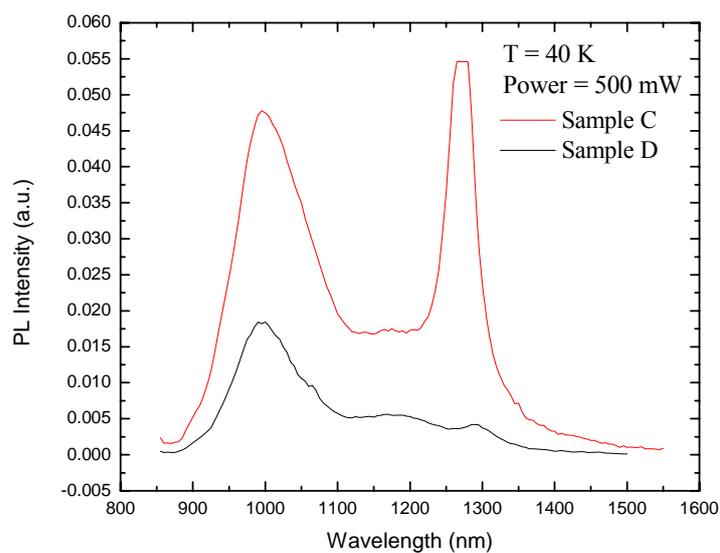


圖 4.5(c)樣品 C 與 D 於 20 K 溫度下及激發功率為 500 mw 的 PL 光譜圖

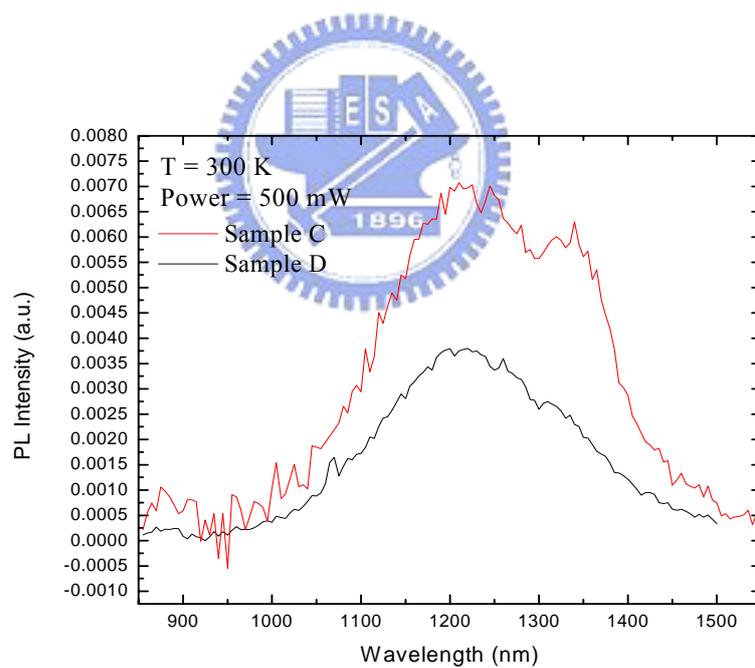


圖 4.5(d)樣品 C 與 D 於 300 K 溫度下及激發功率為 500 mW 的 PL 光譜圖

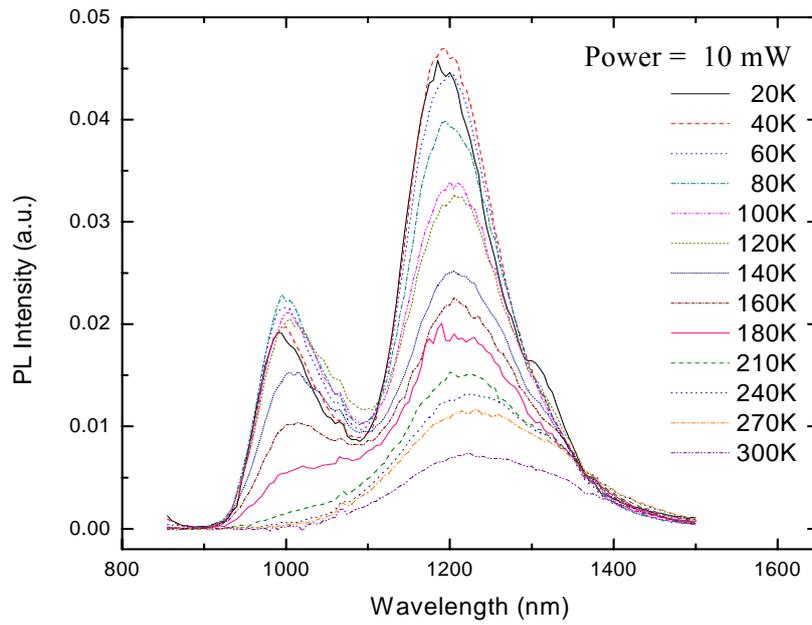


圖 4.6 樣品 D 激發功率在 10mW 時的 PL 圖形



#### 4.4 實驗與模擬計算比較

從 PL 的量測上確實能觀察出量子井的特色，但由於本研究的樣品，其元素種類較多，因此發光機制較為複雜。因此我們利用 mathcad 軟體將 BAC 理論計算對照 PL 光譜，將研究樣品中量子井中各元素成分估計出來。由前述的 BAC 理論模型，我們先模擬計算出量子井的成分。

圖 4.7 中，在不同雷射功率激發樣品 A，量子井發光波長與溫度變化比較，我們計算出量子井成分為  $\text{In}_{0.31}\text{Ga}_{0.69}\text{As}$ ；雖然在不同功率下，波長會因為載子過多而造成能帶填充效應(band filling effect)使得波長會有藍位移現象，但從圖 4.7 中可發現其實只對模擬的結果造成些許的誤差，因此我們可以將此效應忽略，此外在高溫時，由於載子的熱動能增加，所造成能量的誤差也在圖 4.7 中顯示。接下來我們模擬樣品 A 短波長的發光來源，由於在之前此發光尖峰並未有受到明顯的溫度影響，所以我們認為此現象為覆蓋層(cap layer)所造成的。經過模擬計算後如圖 4.8 所示，我們計算出覆蓋層(cap layer)成分為  $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ ，此外經過模擬計算由圖 4.9 所示，其量子井模擬後只會出現一基態能階，並未有激發態能階，因此也證實了覆蓋層(cap layer)的假設。

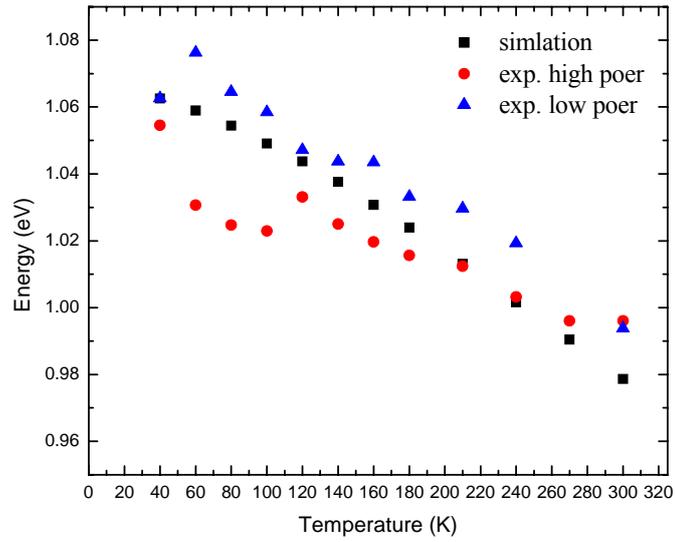


圖 4.7 樣品 A 量子井發光波長與溫度變化比較圖

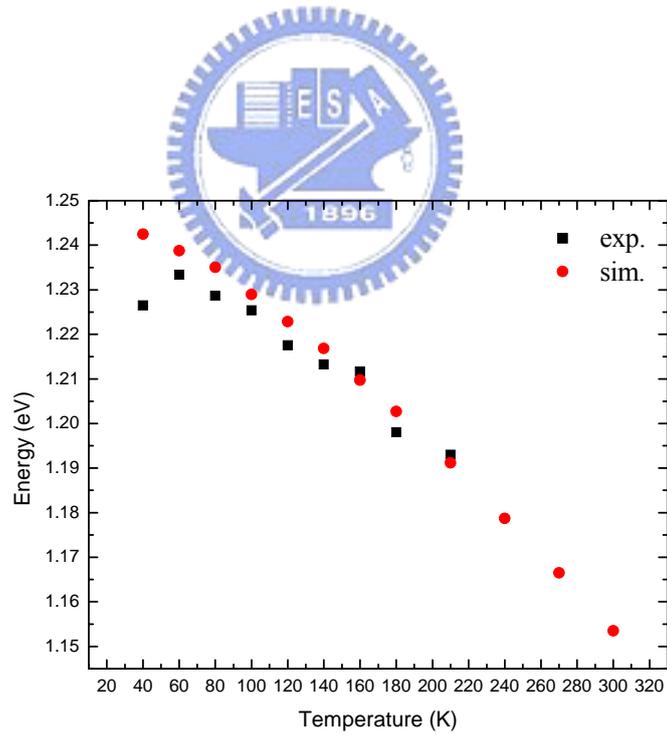
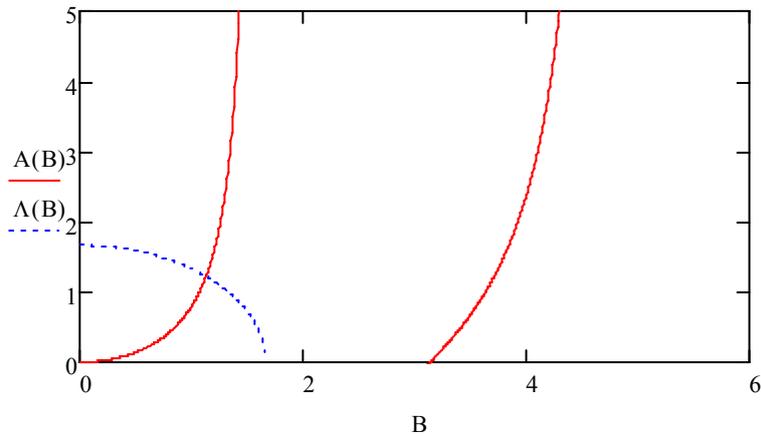


圖 4.8 樣品 A 短波長發光波長與溫度變化比較圖



#### 4.9 量子井模擬出一基態能階並未有激發態能階

接下來是模擬計算摻入氮的樣品B，由於之前所敘述原在 1200 nm 的位置發光尖峰有一些微的紅位移，這是歸咎於氮的摻入造成壓縮應力降低，使得發光波長變長。經模擬計算後如圖 4.10 所示，我們計算出量子井成分變為  $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$ ，雖然 Ga 的濃度比樣品 A 低 2% 這可能是實驗誤差所致。而從模擬計算結果也直接驗證加入氮確實能有效的降低壓縮應力而造成紅位移。

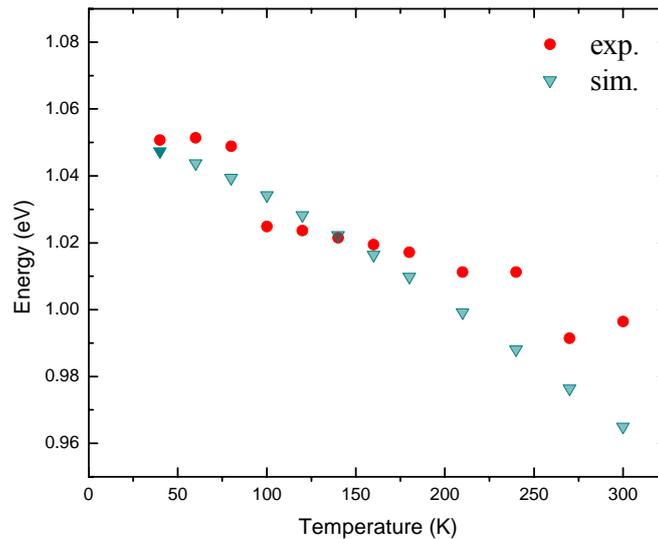


圖 4.10 樣品 B 量子井發光波長與溫度變化比較

確定氮的含量後，我們接著模擬計算樣品C的量子井成分。模擬結果如圖 4.11 所示。模擬結果可以發現當量子井成分為 $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}_{0.7}\text{N}_{0.01}\text{Sb}_{0.29}$ 。也因此我們證實摻入銻之後能有效的將波長拉至約 1300 nm。而在高溫的部分，我們發現發光波長與我們所模擬計算的結果還要短，這能仍歸咎於載子的熱動能所致而造成誤差，而圖 4.12 為模擬計算樣品D的量子井成分，由於其強度隨溫度變化太敏感，在溫度 100K之後就沒有發光訊息這可能是由於量子井周圍有許多的缺陷造成捕捉電子，造成電子發光效率降低所致；模擬計算結果量子井的成分變為 $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}_{0.67}\text{N}_{0.01}\text{Sb}_{0.32}$ ，因此我們從發光強度來判定，Sb的含量在 30%之前仍不會有應力鬆弛現象，隨著Sb的增加，壓縮應力也隨之增加，造成量子井應力鬆弛而導致發光效率降低。

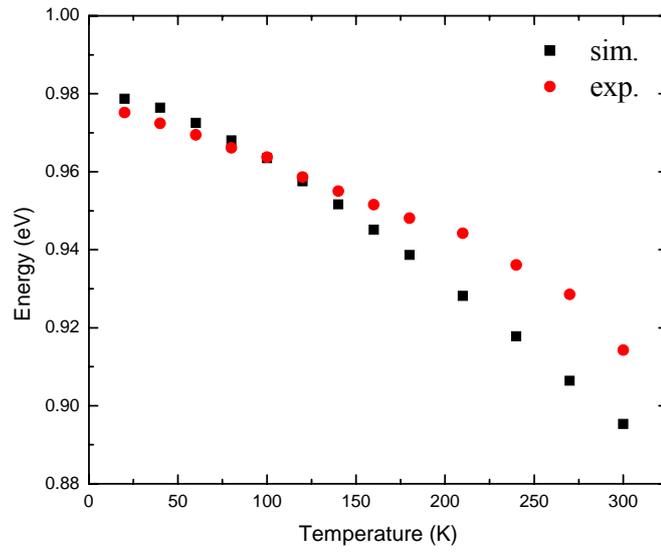


圖 4.11 樣品 C 的量子井發光波長與溫度變化比較

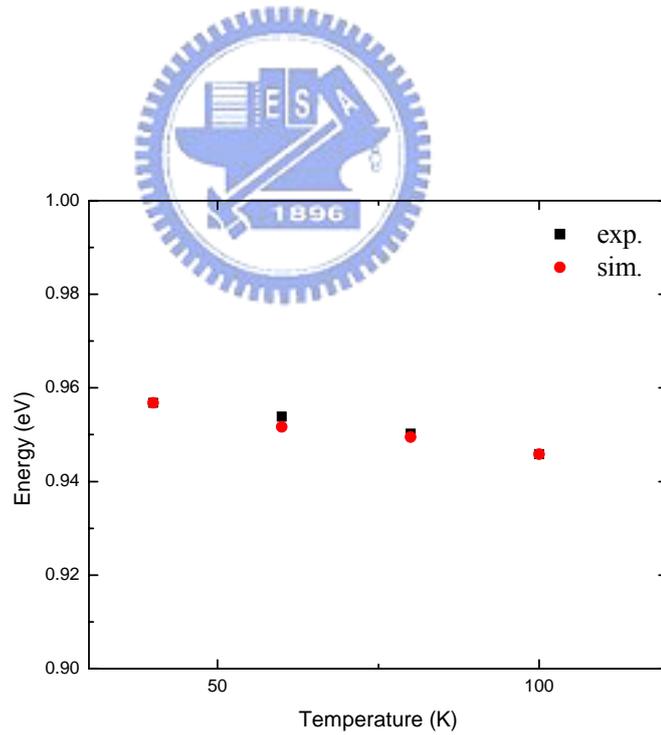


圖 4.12 樣品 D 的量子井發光波長與溫度變化比較

最後圖 4.13、4.14、4.15 與 4.16 分別為我們將所得之實驗資料與各樣品之參數，所模擬出來樣品能帶圖。

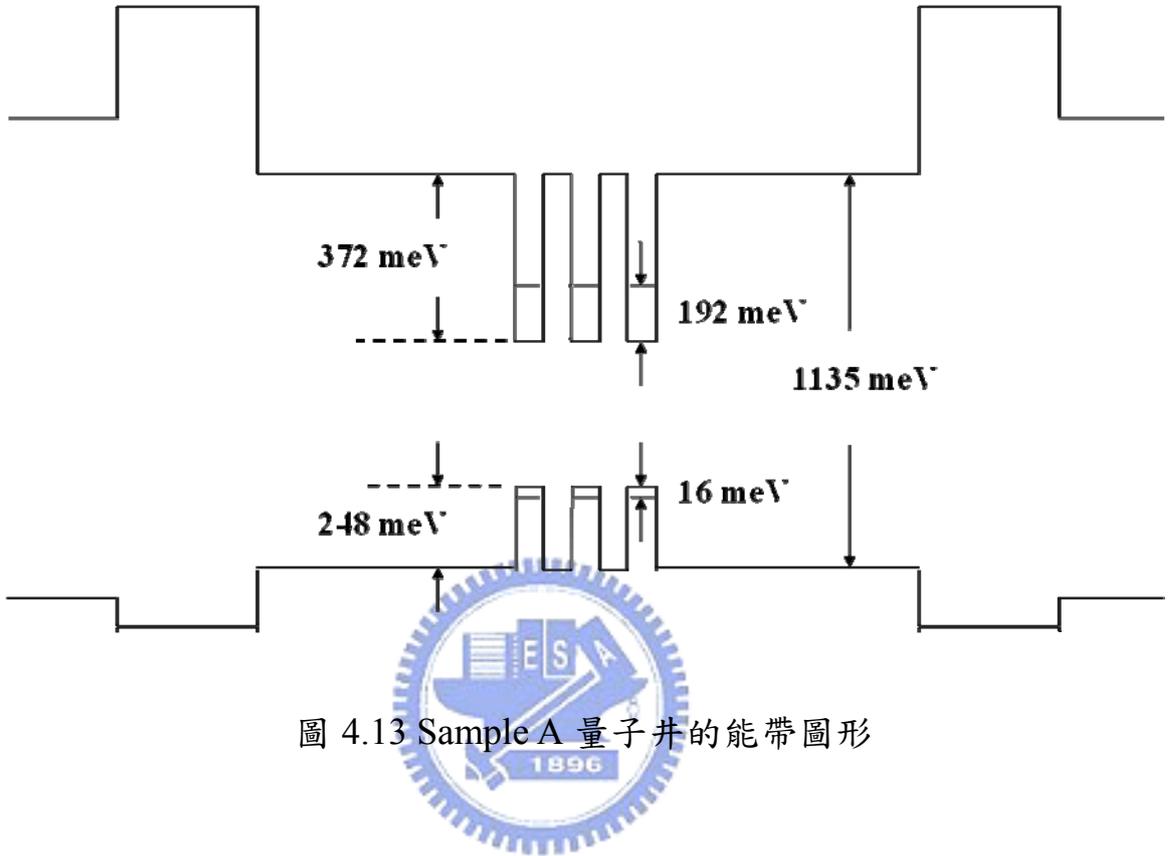


圖 4.13 Sample A 量子井的能帶圖形

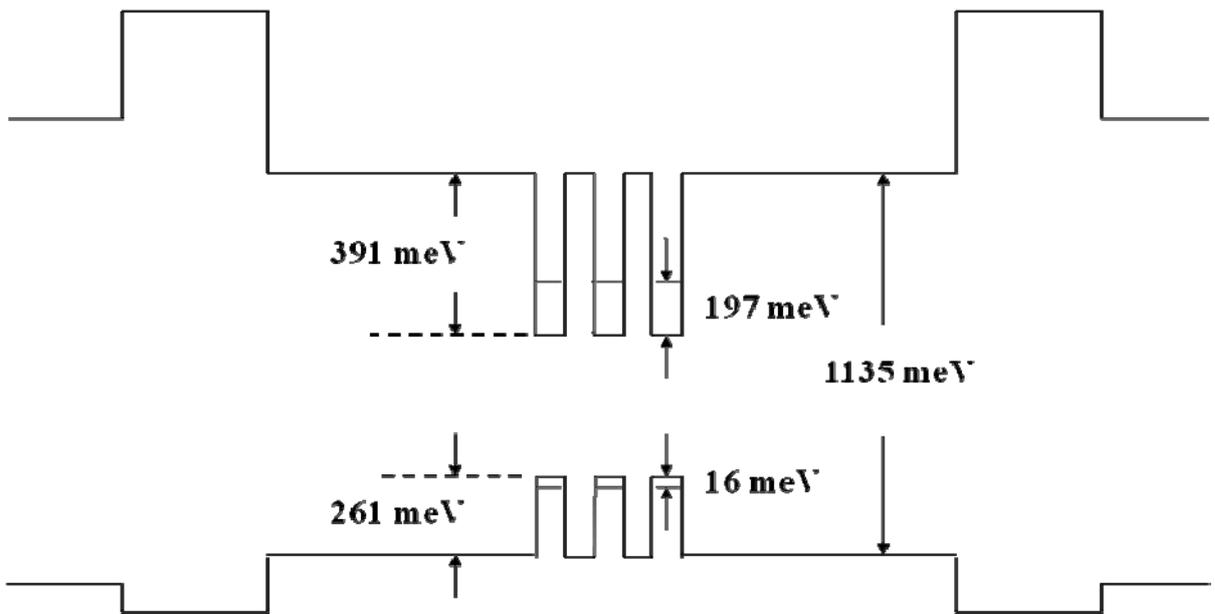


圖 4.14 Sample B 量子井的能帶圖形

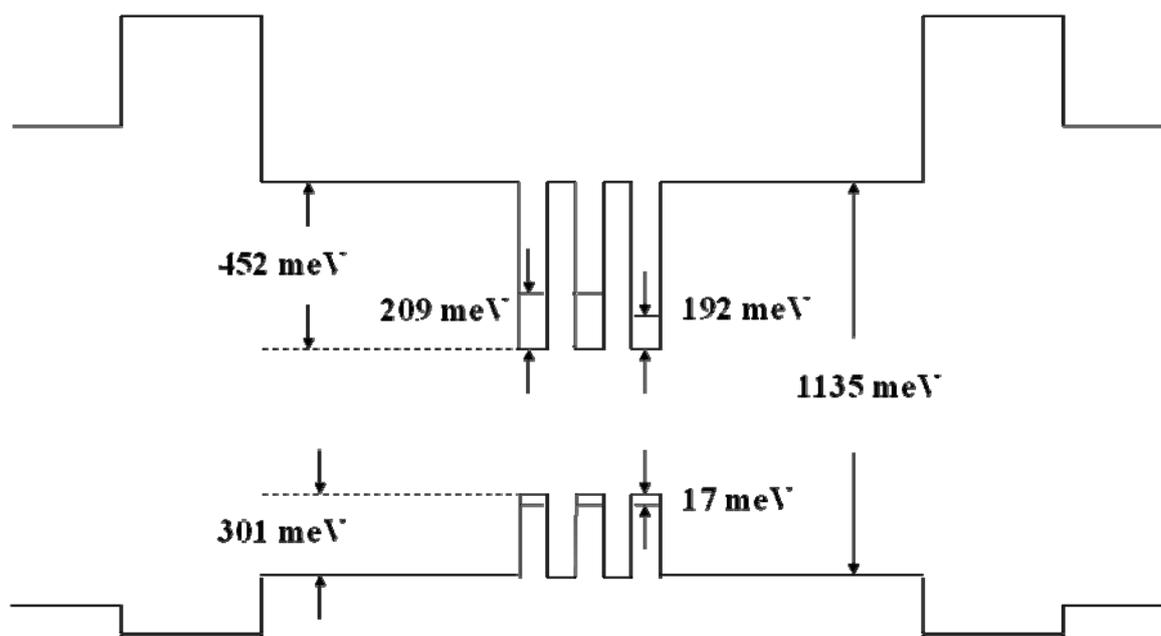


圖 4.15 Sample C 量子井的能帶圖形

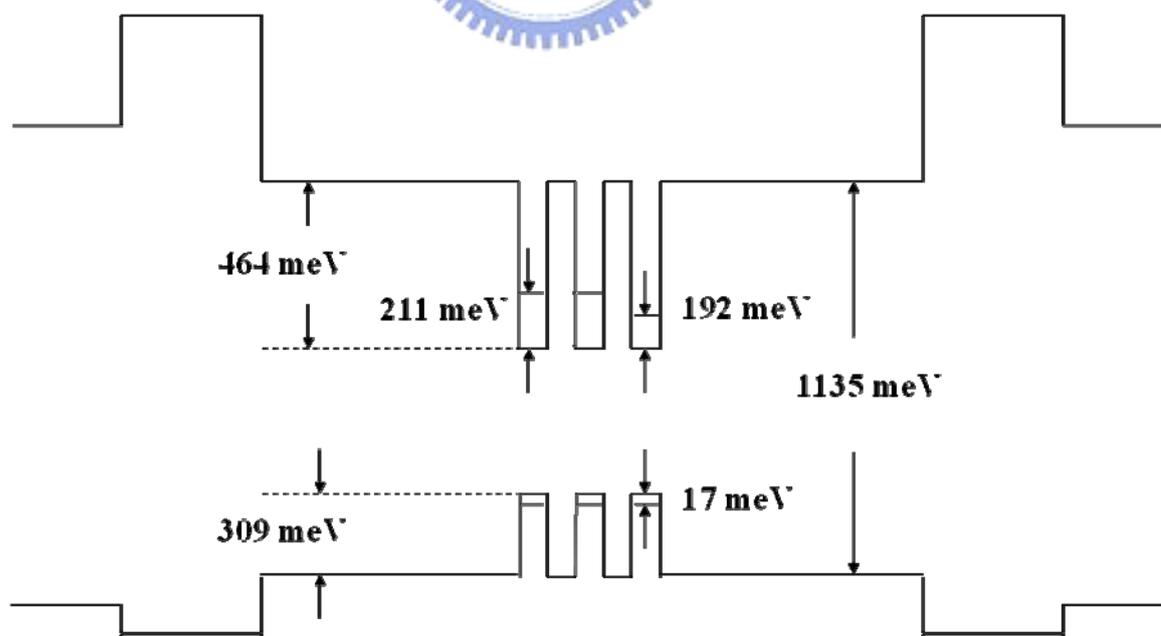


圖 4.16 Sample D 量子井的能帶圖形

# 第 五 章

## 總 結

### 5.1 結論

InGaAs量子井特性對半導體而言，能帶圖是一個非常重要的特性，量子井的能帶意謂著侷限電子與電洞的位勢，因此能帶圖對理論計算上是非常有用的，並透過變溫的PL量測，探討氮含量與銻含量多寡對InGaAs/GaAs量子井結構中光性的影響。在不同的溫度量測下，我們發現摻 1%的氮在 $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$  量子井中會造成PL強度增強，而且其發光波長有些許紅位移(red shift)的現象；因此，我們可以判定氮摻入量子井後，樣品B結構確實能減少部分壓縮應力造成量子能階下降而形成紅位移；隨著銻加入至量子井中，在 300K時樣品C的發光波長並沒有太大的變化，但當溫度降至 40K後，樣品 C的PL光譜中有一發光波長約在 1300 nm，而且其發光強度遠勝於在發光波長約在 1200 nm，而且其半高全寬也比較窄，這個光譜特徵尖峰來自於含銻的量子井所貢獻。

原本 InGaAsSb 樣品的 PL 光譜中能階發光尖峰在隨著 Sb 增加後，其發光強度驟然降低，我們推估其原因為 Sb 固然能有效的將量子井發光波長紅移至 1300 nm，但是隨著 Sb 的增加超過 30%造成量

子井受到壓縮應力增大，使得量子井鬆弛(relax)造成界面形成許多的缺陷而降低發光效率。另外，我們利用 BAC 模型理論所計算樣品中的氮與銻濃度含量，可再找尋其它實驗(如: x-ray)來確認我們樣品中元素的濃度分佈，以驗證我們理論計算與實驗一致性。



## 5.2 未來展望

在中長程光纖通訊元件光源材料選擇上大多採用InGaAsP，但此材料對熱敏感度非常大，使得在操作上時必須有散熱裝置來為維持其穩定性而造成增加封裝製程成本。近幾年來InGaAsN與AlGaInAs兩種材料系統被發現具有更多的優勢後，吸引更多學術研究單位投注在這兩大材料上的研發；尤其InGaAsN以具有相當大的band offset ratio( $\Delta E_c: \Delta E_v = 7:3$  到  $6:4$ )取勝，因此在摻入銻後也能成功的將波長拉至1300 nm以上，並且對熱的敏感度低和電子溢流的情況有很大的改善，其電子與重電洞有效質量特性也很適合發展成光圓點、體積小的面射型雷射(VCSEL)之優勢，再加上其基板為價格便宜的GaAs更能夠降低成本，因此發展前景相當看好。InGaAsNSb是近年來發展的新材料，有許多特殊的物理特性長晶技術也還不夠純熟，未來需要產學界努力使其早日走向量產商品化的階段。

## 參 考 文 獻

1. 陳宜屏, 交通大學電子物理研究所, “氮含量與砷化銦厚度對砷化銦/砷化鎵量子點光性影響”, 2001.
2. C. K. Kim and Y. H. Lee, “Thermal characteristics of optical gain for GaInNAs quantum wells at 1.3  $\mu\text{m}$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 3038–3040, 2001.
3. M. O. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, “Room-temperature operation of GaInAsN–GaAs laser diodes in the 1.5- $\mu\text{m}$  range,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 7, pp. 149–151, 2001.
4. Y. Arakawa and K. Sakaki, “Evanescent-light guiding of atoms through hollow optical fiber for optically controlled atomic deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.40, pp. 939-941, 1982.
5. D. L. Huffaker and D.G. Deppe, “Electroluminescence efficiency of 1.3 $\mu\text{m}$  wavelength InGaAs/GaAs quantum dots,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 520-522, 1998.
6. H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J. p. Kotthaus, and P. M. Petroff, “Spectroscopy of Quantum Levels in Charge-Tunable InGaAs Quantum Dots,” *Phys. Rev. Lett.* 73, pp. 2252-2255, 1994.
7. G. Lin and C. P. Lee, “Comparison of 1300 nm quantum well lasers

- using different material systems,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 34, pp. 1191–1200, 2002.
8. M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, and Y. Yazawa, “A novel material of GaInNAs for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance,” in *Proc. 1995 Solid State Device and Mater.*, Osaka Japan, 1995, pp. 1016-1018.
9. V. A. Odnoblyudov, A. Yu. Egorov, N. V. Kryzhanovskaya, A. G. Gladyshev, V. V. Mamutin, A. F. Tsatsul, and V. M. Ustinov, “Room-temperature photoluminescence at  $1.55\mu\text{m}$  from heterostructures with InAs/InGaAsN Quantum Dots on GaAs substrates,” *Technical Physics Letters*, vol. 28, pp. 964-966, 2002.
10. Gh. Dumitras and H. Riechert, “Determination of band offsets in semiconductor quantum well structures using surface photo voltage,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 3955–3959, 2003.
11. 余合興, “光電子學-原理與應用(第四版)”, 中央圖書出版社, 1985.
12. 謝秉億, 成功大學物理研究所, “不同溫度成長之 InGaAs 量子井其螢光光譜研究”, 2005.
13. Keith Barnham, and Dimitri Vvedensky, “Low-Dimensional semiconductor structures: fundamentals and device applications”,

Cambridge University Press, U.K.,p.3-8,p.61-73,2001

- 14.柯忠廷, 交通大學電子物理研究所, “MOCVD 成長 GaN/GaAs 量子井的深層缺陷能階與能帶研究”, 2007.
- 15.陳裕大, 交通大學電子物理研究所, “熱退火處理之砷化銦/砷化鎵量子點光性研究”, 2001.
- 16.M. Asasa, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, “Gain and the threshold of three-dimensional quantum-box lasers,” *IEEE J. Quantum Electron.* 22, 1915 (1986).
- 17.J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B*, 64, 085320, 2001.
- 18.I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94, 3675, 2003.
- 19.H. Kalt and M. Hetterich (Eds.): *Optics of Semiconductors and Their Nanostructures* (springer Berlin Heidelberg New York 2004).
- 20.W. Shan, W. Walukeiwicz, and J. W. Ager III, “Band anticrossing in GaInNAs alloys,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 1221–1224, 1999.
- 21.P. Perlin, P. Wiśniewski, C. Skierbiszewski, and T. Suski, “Interband optical absorption in free standing layer of Ga<sub>0.96</sub>In<sub>0.04</sub>As<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 1279–1281, 2000.

22. W. K. Cheah, W. J. Fan, S. F. Yoon, and W. K. Loke, R. Liu and A. T. S. Wee, *J. Appl. Phys.* 99, 104908, 2006
23. 140.117.32.195/NOEMDP/奈米課PPT/MBE&E-beam&RIE.ppt.
24. J. Miguel-Sanchez, A. Guzman, J. M. Ulloa, A. Hierro, and E. Munoz, "Effect of nitrogen on the optical properties of InGaAsN p-i-n structures grown on misoriented (111)B GaAs substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 2524-2526, 2004.
25. J. Miguel-Sánchez, A. Guzmán, J. M. Ulloa, A. Hierro, and E. Muñoz, "Effect of nitrogen on the optical properties of InGaAsN p-i-n structures grown on misoriented (111)B GaAs substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 2524-2526, 2004.
26. X. Yang, M. J. Jurkovic, J. B. Heroux, and W. I. Wang, "Molecular beam epitaxial growth of InGaAs:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor laser," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, 178, 1999.
27. J. C. Harmand, L. H. Li, G. Patriarche, and L. Travers, "GaInAs/GaAs quantum well growth assisted by Sb surfactant : Toward 1.3mm emission" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, 3981, 2004.