

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

披覆銻砷化鎵層之第二型  
砷化銦量子點的光學特性研究

**Optical Properties of GaAsSb Capped  
Type-II InAs Quantum Dots**

The logo of National Tsing Hua University is a circular emblem with a gear-like border. Inside the circle, there are stylized Chinese characters and the letters 'ESNA' and '1956'.

研究生：徐瑋廷

指導教授：張文豪 教授

中華民國九十八年八月

披覆銻砷化鎵層之第二型砷化銾量子點的光學特性研究

**Optical Properties of GaAsSb Capped  
Type-II InAs Quantum Dots**

研究生：徐瑋廷

Student：Wei-Ting Hsu

指導教授：張文豪 教授

Advisor：Prof. Wen-Hao Chang

國立交通大學

電子物理學系



Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Electrophysics

August 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年八月

# 披覆銻砷化鎵層之第二型砷化銾量子點的光學特性研究

研究生：徐瑋廷

指導教授：張文豪 教授

國立交通大學電子物理學系

## 摘要

本論文藉由光激螢光技術研究披覆銻砷化鎵層的砷化銾量子點之光學特性。透過改變激發功率及時間解析的螢光光譜，我們確認了其第二型的能帶排列。根據變溫的量測，我們分辨出受電洞侷限影響的不同載子復合路徑：受限於銻砷化鎵層中電洞侷限態的長距離復合在低溫時占有很大的比重，而在高溫時大部分的復合皆由量子點附近能帶彎曲範圍內的短距離復合所主導。接著，我們研究了快速熱退火對於第二型量子點發光特性的影響。除了量子點發光的大量藍移及線寬縮減外，退火也導致輻射復合速率的增加以及消除了銻砷化鎵層中的電洞侷限態。我們論證了透過熱退火可以調變第二型量子點的能帶排列、波函數重疊率及復合動力學。最後，我們利用理論模擬了第二型量子點的能帶排列、發光能量及復合速率。我們發現當銻含量上升到 15% 時確實有第一型到第二型結構的轉變，造成了更長的生命期及較低的激子束縛能。特別的是，受到材料應變的影響，銻砷化鎵層中的電洞是被侷限於量子點的兩側而非正上方。

# Optical Properties of GaAsSb Capped Type-II InAs Quantum Dots

Student : Wei-Ting Hsu

Advisor : Dr. Wen-Hao Chang

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

Optical properties of InAs quantum dots (QDs) capped with a thin GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> layer were investigated by photoluminescence (PL). Both the power dependence of PL peak shift and the long decay time constants confirm the type-II band alignment at the InAs-GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> interface. Different recombination paths have been clarified by temperature dependent measurements. The long-range recombination with the hole trapped by localized states in the GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> quantum well is significant at low temperatures. At higher temperatures, the recombination is dominated by the holes confined to the band-bending region surrounding the QDs. Then, we study the effects of thermal annealing on the emission properties of type-II QDs. Apart from large blueshifts and a pronounced narrowing of the QD emission peak, the annealing process also leads to enhanced radiative recombination rates and reduced localized states in the GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> layer. We demonstrate that annealing can tailor the band alignment, wavefunction overlaps, and the recombination dynamics in the type-II QDs. Finally, we simulate the band alignment, the emission energy, and the recombination rate of type-II QDs by theoretical calculation. When the Sb composition exceeds ~15%, a transition from type-I to type-II band alignment occurs, resulting in a longer lifetime and a lower exciton binding energy. Noticeably, the hole, which is in the GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> layer, is confined around the InAs QDs rather than on the top due to the material strain.

## 誌謝

兩年的時光過得很快，很高興能順利完成碩士學位，親手完成論文讓我很感動，在此要感謝大家給我的幫助。首先，我要謝謝 張文豪老師的幫忙，老師總是很有耐心地教導我，不僅讓我在研究方面學到了很多，更學到了許多做事的方法以及態度。接著，我要謝謝 李明知老師、 鄭順仁老師給了我很多的幫忙與指導。

感謝昱安學長的指導，不僅僅是研究方面的幫助，你那樂觀的態度讓我想通了許多事。謝謝仗哲、林萱、家賢、老王、李寧、京玉、少甫等學長姐的幫忙，我從你們那偷學了很多。謝謝中大電機的培晉學長，在樣品方面真是麻煩你了。謝謝書楷、文廷學長的幫忙，模擬方面麻煩你們了。

謝謝鴻璋、威宇、大志豪，這兩年來一起奮鬥的歷程是人生中難得的經驗，我們一起努力、一同歡笑、也互相監督，而能在人生旅程中遇見知心好友更是最值得高興的事。謝謝阿龐、家和、士興、小志豪、小周、姝予、弘霖，除了平常的幫忙外，你們更像那最真實的鏡子，讓我能反省自己的缺點與不足。

謝謝爸、媽、外公、外婆、老弟你們的支持，讓我能無後顧之憂專心於學業，很抱歉能陪你們的時間變得很少，我會好好加油。

# 目錄

摘要 .....	i
Abstract .....	ii
誌謝 .....	iii
目錄 .....	iv
圖目錄 .....	vi
表目錄 .....	ix
第一章 簡介 .....	1
第二章 實驗架構 .....	3
2.1 樣品成長 .....	3
2.2 光激螢光光譜(Photoluminescence spectra, PL) .....	4
2.3 時間解析光譜(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL) .....	5
2.4 量子點模擬簡介及原理 .....	7
2.5 計算結果與文獻結果比較 .....	10
第三章 結果與討論 .....	14
3.1 披覆銻砷化鎵層之第二型砷化銾量子點的光譜特性 .....	14
3.1.1 光激螢光光譜 .....	14
3.1.2 改變功率之光激螢光光譜 .....	15
3.1.3 時間解析光譜 .....	19
3.1.4 改變溫度的時間解析光譜 .....	23

3.1.5 不同能量的時間解析光譜.....	28
3.2 快速熱退火對於第二型量子點發光特性的影響.....	34
3.2.1 光激螢光光譜及時間解析光譜量測.....	35
3.2.2 熱退火對於載子侷限效應的影響.....	36
3.2.3 熱退火造成之能帶結構演化.....	42
3.3 第二型量子點能帶結構模擬.....	46
3.3.1 量子點能帶結構轉變.....	46
3.3.2 材料應變對於第二型量子點的影響.....	51
3.3.3 庫倫作用力對於第二型量子點的影響.....	56
第四章 結論.....	59
參考文獻.....	60



## 圖目錄

圖 1-1：光纖在各波長的衰減率 .....	1
圖 2.1-1：(a)樣品結構(b)表面量子點之 SEM 影像.....	4
圖 2.2-1：光激螢光光譜系統架構 .....	4
圖 2.3-1：時間解析光譜系統架構 .....	5
圖 2.3-2：(a)PMT 傳輸時間分佈(b)TRPL 系統時間解析 .....	6
圖 2.4-1：理論模擬流程圖 .....	7
圖 2.5-1：(a)金字塔形量子點(b)截角金字塔形量子點 .....	11
圖 2.5-2：各不同大小量子點的(a)電子能階(b)電洞能階 .....	11
圖 2.5-3：(a)Pryor 的計算結果[19]，(b)我們的計算結果.....	12
圖 3.1-1：不同銻含量樣品之光激螢光光譜 .....	15
圖 3.1-2：(a)x = 0%(b)x = 16%(c)x = 21%銻含量樣品之改變功率光激螢光光譜(d)各樣品激態峰值對激發功率 1/3 次方作圖 .....	16
圖 3.1-3：能階隨著激發功率上升的變化情形 .....	17
圖 3.1-4：三角位能井中能階及波函數分佈[21].....	18
圖 3.1-5：各樣品之時間解析光譜 .....	20
圖 3.1-6：能階隨時間的變化 .....	21
圖 3.1-7：x = 16%樣品改變溫度實驗(a)光激螢光光譜(b)時間解析光譜 ....	24
圖 3.1-8：變溫時間解析光譜分析(a)峰值變化(b)x = 16%樣品螢光強度變化	



.....	25
圖 3.1-9：(a)載子生命期隨溫度的變化(b)不同的載子復合路徑.....	27
圖 3.1-10：溫度 12K 時之(a)光激螢光光譜及載子生命期(b)不同能量的時間 解析光譜(c)各時間點的螢光光譜.....	29
圖 3.1-11：載子生命期與能量的關係.....	31
圖 3.1-12：溫度 100K 時之(a)光激螢光光譜及載子生命期(b)不同能量的時間 解析光譜(c)各時間點的螢光光譜.....	33
圖 3.2-1：快速熱退火溫度曲線.....	35
圖 3.2-2：各退火樣品之(a)光激螢光光譜(b)時間解析光譜.....	36
圖 3.2-3：16%未退火樣品及退火 650、700 及 750°C 樣品之不同能量的時間 解析光譜.....	38
圖 3.2-4：退火 800、850、900°C 樣品及 0%未退火樣品之不同能量的時間 解析光譜.....	39
圖 3.2-5：各樣品(a)峰值隨溫度的變化(b)侷限能量隨退火溫度的變化.....	42
圖 3.2-6：(a)各退火樣品的復合速率(b)能帶排列演化的示意圖.....	43
圖 3.2-7：(a)900(b)800(c)700°C 退火樣品之改變功率光激螢光光譜(d)各樣品 基態峰值對激發功率 $1/3$ 次方作圖.....	44
圖 3.3-1：模擬結構之(a)側視圖(b)上視圖.....	46
圖 3.3-2：激子躍遷能量與生命期隨銻含量上升的變化情形.....	48
圖 3.3-3：銻含量 0%與 21%的電子波函數分佈圖.....	49

圖 3.3-4：銻含量 0%、14% 及 15% 結構之電洞波函數分佈圖 .....	49
圖 3.3-5：銻含量 16%、17% 及 21% 結構之電洞波函數分佈圖 .....	50
圖 3.3-6：不同銻含量之波函數重疊率與激子生命期 .....	51
圖 3.3-7：不同銻含量之導電帶位能分佈圖 .....	52
圖 3.3-8：不同銻含量之電子基態與第一激發態 .....	53
圖 3.3-9：不同銻含量之價電帶位能分佈圖 .....	54
圖 3.3-10：(a) 不同銻含量之電洞能階 (b) $y = 0, z = 2$ 線上的價電帶能量變化 .....	55
圖 3.3-11：在考慮庫倫作用力前後之 (a) 激子躍遷能量 (b) 激子生命期 .....	57
圖 3.3-12：不同銻含量之激子束縛能 .....	58



## 表目錄

表 3.2-1：各樣品的躍遷形式、生命期及載子侷限情況 .....	41
表 3.2-2：各樣品由瓦西尼方程式所得參數 .....	42
表 3.3-1：第二型量子點模擬參數及參考文獻 .....	47



## 第一章 簡介

近年來，由於電腦資訊的快速發展，人們之間的資訊傳遞不再受限於傳統的方式。大量的訊息傳遞、資料安全性的重視，讓光纖通訊不論是現在或是未來都將扮演非常重要的角色。其中，利用光波長  $1.31\mu\text{m}$  的最小色散度以及  $1.55\mu\text{m}$  時的最小能量衰減率，對於長程光通訊上而言是相當重要的兩個窗口。

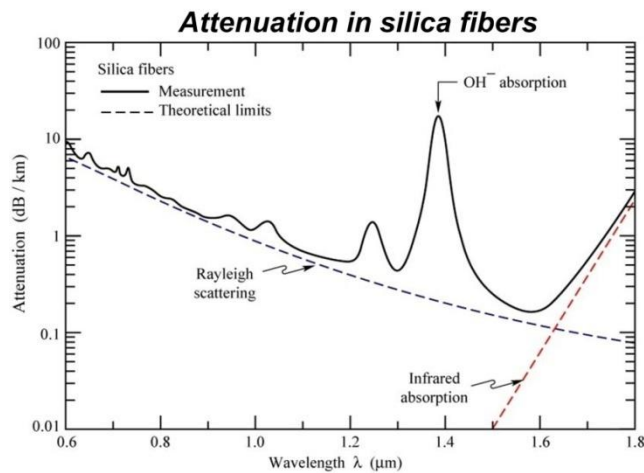


圖 1-1：光纖在各波長的衰減率

在現階段來說，以砷化鎵(GaAs)為基礎的半導體雷射在光纖通訊上具有很高發展潛力。而其中又以自聚式(self-assembled)方式成長的砷化銦量子點(InAs quantum dots)，對於製作長波長的量子點雷射最為重要[1][2]。但由於 InAs/GaAs 天生約有 6.7%的晶格常數差異，這讓 InAs 材料受到強大的壓縮應變，使得 InAs 量子點的發光波長大都只落在  $1.2\sim 1.3\mu\text{m}$  的範圍內。為了延長發光波長至  $1.3\sim 1.6\mu\text{m}$  的通訊應用範圍，成長較大尺寸的量子點[3]、低溫成長的量子點[4]、成長變形緩衝層(metamorphic buffer layer)的量

子點[5]、或是在量子點上披覆一層應變減低層 (strain-reducing layer, SRL)[6][7]等等都是可行的方式。

最近，披覆銻砷化鎵( $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ )層的 InAs 量子點開始受到關注[8]。與傳統披覆  $\text{In}(\text{Al}, \text{Ga})\text{As}$  應變減低層不同的是，披覆  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層後由於其特殊的能帶排列，使得材料具有較高的熱穩定性(thermal stability)[9][10]，這點對於實際應用上有相當大的幫助。而隨著銻含量  $x$  上升，發光波長將可達到  $1.5\mu\text{m}$  以上，且在室溫下能以連續波模式操作的  $1.3\mu\text{m}$  量子點雷射也已經實現[10]。另一方面，之前的文獻指出，當銻含量  $x > 14\%$  後，InAs 與  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  介面將會變成第二型的能帶排列[11][12]。這造成載子在空間上的分離並使得材料內產生內建電場，而發光特性也因此深受影響。

對於第二型能帶結構的驗證上，之前的文獻都是以螢光光譜量測，並藉由改變激發功率觀察譜線的藍移[11][12]；而在本研究中我們將利用時間解析光譜提供更直接的證據，並深入研究此介於零維到二維間的載子動力學。本論文的第一部分我們將利用時間解析光譜驗證第二型能帶結構，接著利用變溫實驗辨別出不同的復合路徑及載子侷限的情形[13]。第二部分我們則會研究樣品經快速熱退火處理後，載子侷限以及能帶結構的演化情形[14]。第三部分，我們則以理論數值模擬不同銻含量對於第二型量子點能帶結構的影響。

## 第二章 實驗架構

### 2.1 樣品成長

本論文所研究的樣品皆是以分子束磊晶(molecular beam epitaxy, MBE)方式成長，由中央大學電機工程學系綦振瀛教授實驗室提供，其樣品結構如圖 2.1-1(a)所示。首先在 GaAs 基板上成長 200 nm 厚的 GaAs 緩衝層後，在溫度 500°C 下成長 InAs 量子點，共長了 2.7 個 InAs 單原子層(monolayer, ML)。接著，在量子點上覆蓋一層 4.5 nm 厚的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層，在此共有三種不同的銻含量： $x = 0\%$ 、16% 及 21%，編號分別為 3998、3997 及 3996；接下來在其上覆蓋 50 nm 厚的 GaAs，最後在表面以相同條件成長 InAs 量子點。利用原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)測量表面量子點得知：未經覆蓋的量子點呈透鏡形狀(lens-shaped)，平均高度約  $8.0 \pm 0.5$  nm，直徑約為 20 nm，而密度則約為  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。圖 2.1-1(b)所示為表面 InAs 量子點的掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)影像，量子點間距約為 57 nm 左右。

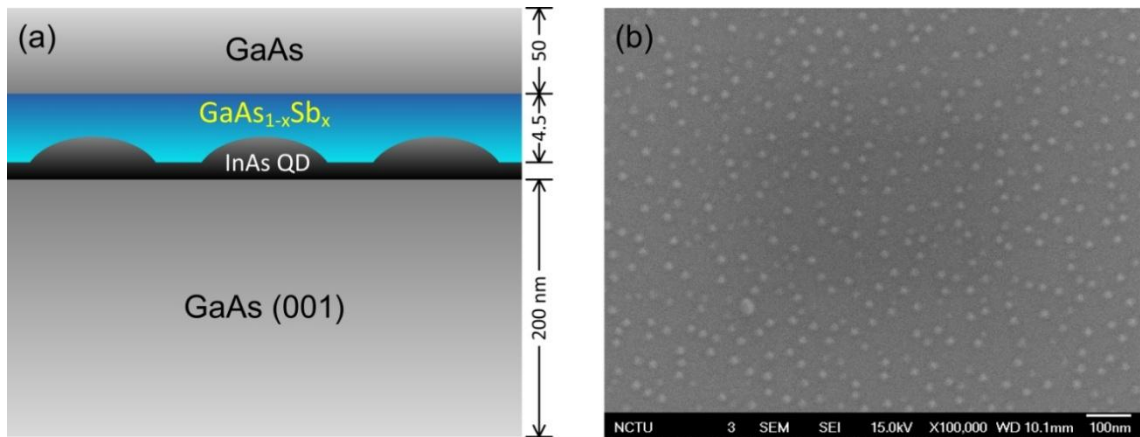


圖 2.1-1：(a)樣品結構(b)表面量子點之 SEM 影像

## 2.2 光激螢光光譜(Photoluminescence spectra, PL)

光激螢光光譜系統架設如圖 2.2-1 所示。雷射光在通過截光器(chopper)後，經由一面可調式反射鏡反射，並以一透鏡聚焦至樣品上。接著利用一透鏡蒐集樣品螢光訊號至光譜儀，透過光譜儀分光後利用偵測器偵測訊號，最後利用鎖相放大器(lock-in amplifier)放大訊號後輸入電腦，我們將可以得到樣品螢光訊號在不同波長的分佈情形。

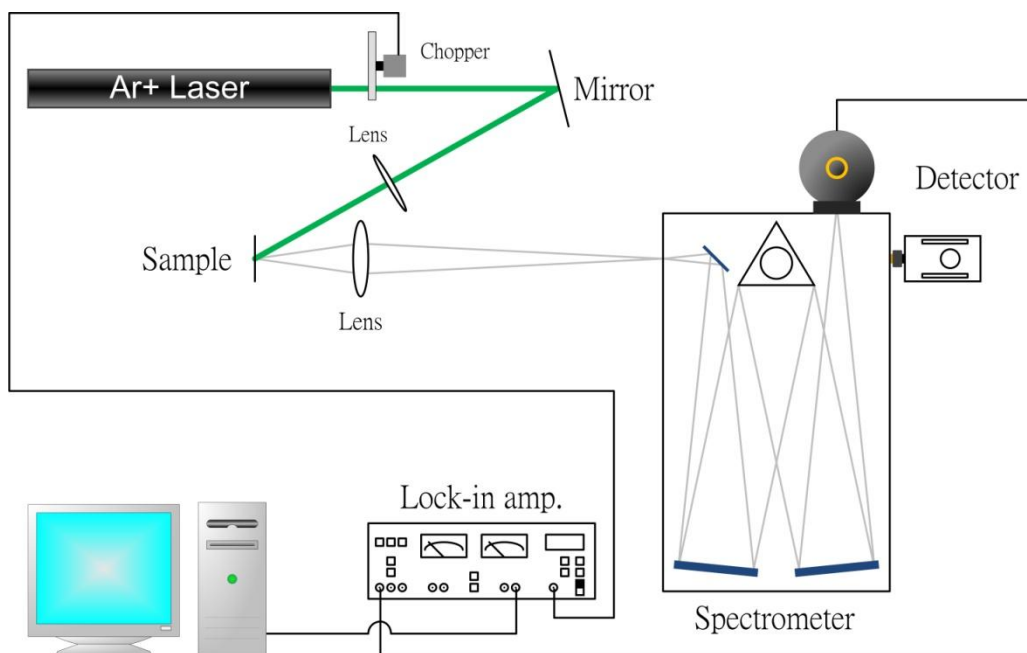


圖 2.2-1：光激螢光光譜系統架構

光激螢光光譜的解析度主要取決於光譜儀本身，包括：光柵、焦距、以及狹縫寬度。在考慮以上三者的影響後，我們得知每釐米狹縫寬度所對應的光譜解析度約為 3.2 奈米，而我們可以透過調整狹縫寬度來選取適當的光譜解析度。

### 2.3 時間解析光譜(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)

時間解析光譜系統架設如圖 2.3-1 所示。其架構與光激螢光系統類似，不同的是在激發光源的選用上須使用脈衝雷射，在偵測器上則須選用具時間解析能力的超快偵測器，並配合上時間相關單光子計數(Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC)系統，我們將可以得到螢光訊號隨時間的衰減曲線。

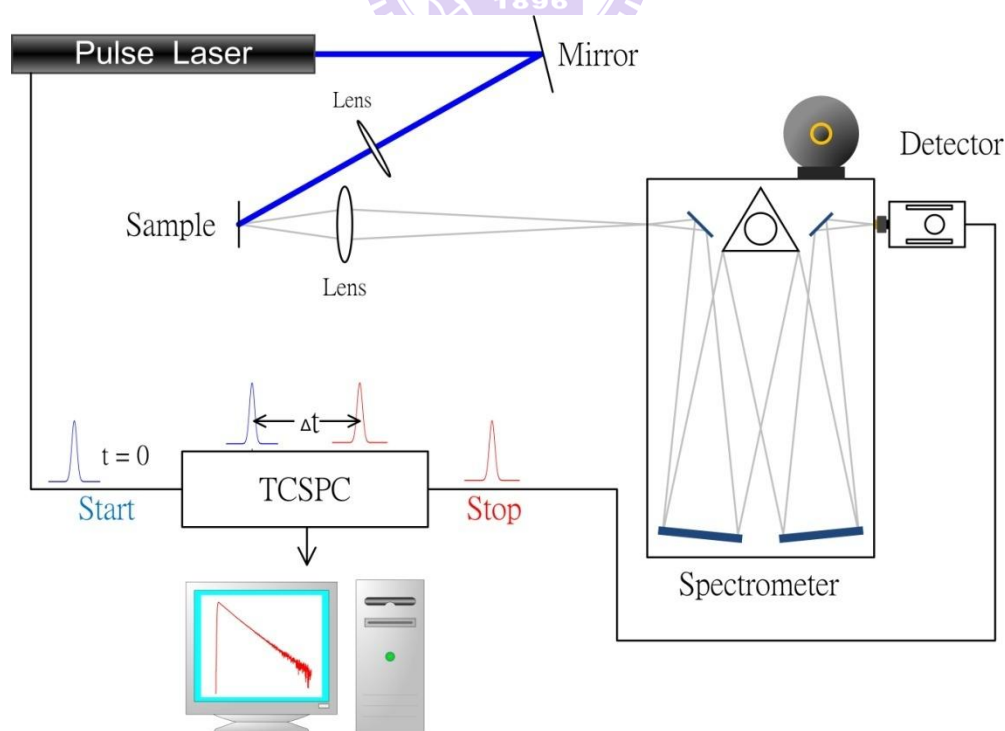


圖 2.3-1：時間解析光譜系統架構



時間解析光譜的解析度主要取決於偵測器的時間反應。在此我們使用超快近紅外光電倍增管(near infrared photomultiplier tube, NIR-PMT)，其時間解析能力取決於傳輸時間分佈(transit time spread, TTS)，如圖 2.3-2(a)所示，其傳輸時間分佈的半高寬(FWHM)約有 296 ps。為了得知系統整體的時間解析度，我們利用脈衝寬為 100 fs 的鈦藍寶石雷射(Ti:sapphire laser)來求取系統解析。我們將雷射波長調整至 958 nm 後直接蒐集雷射的散射光，得到的時間衰減曲線如圖 2.3-2(b)所示，圖形在此顯現出的基本上就是傳輸時間分佈的情形，意即系統整體的時間解析度主要仍取決於偵測器的反應。我們以單一自然指數衰減函數對數據擬合分析後，可以得到系統的時間解析度約為 150 ps。因此，我們僅能量測在 150 ps 以上的載子生命期，並且當量測的生命期越接近系統解析，分析將會受到傳輸時間分佈的影響而越不準確。

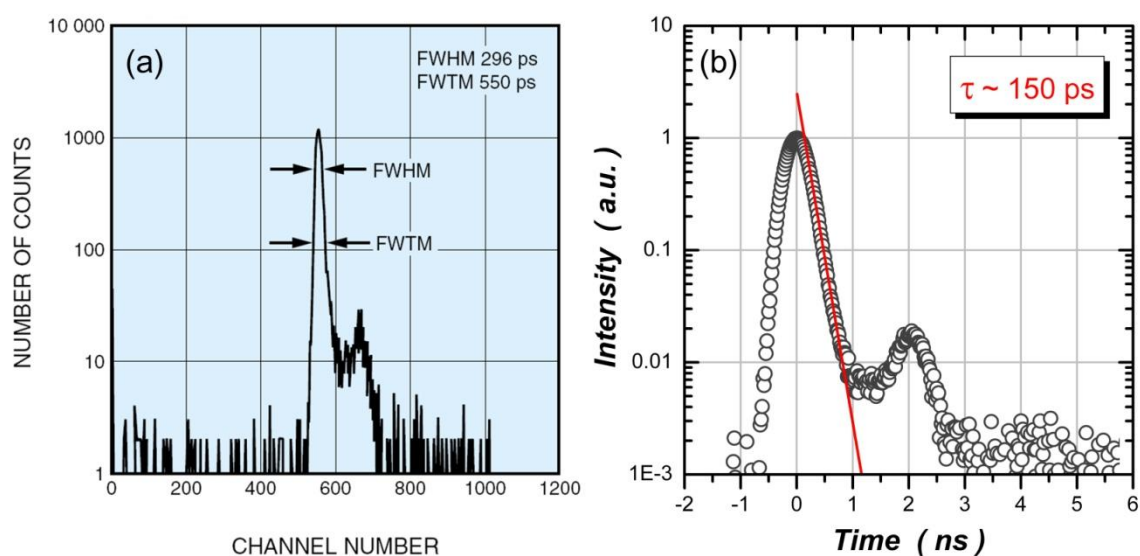


圖 2.3-2：(a)PMT 傳輸時間分佈(b)TRPL 系統時間解析

## 2.4 量子點模擬簡介及原理

本論文中除了實驗以外，我們也以理論計算模擬量子點能階及波函數分佈。使用的數值計算方法為有限元素法(finite element method, FEM)，用來求解材料應變分佈、薛丁格方程式、及普松方程式。完整的理論模擬流程示於圖 2.4-1。

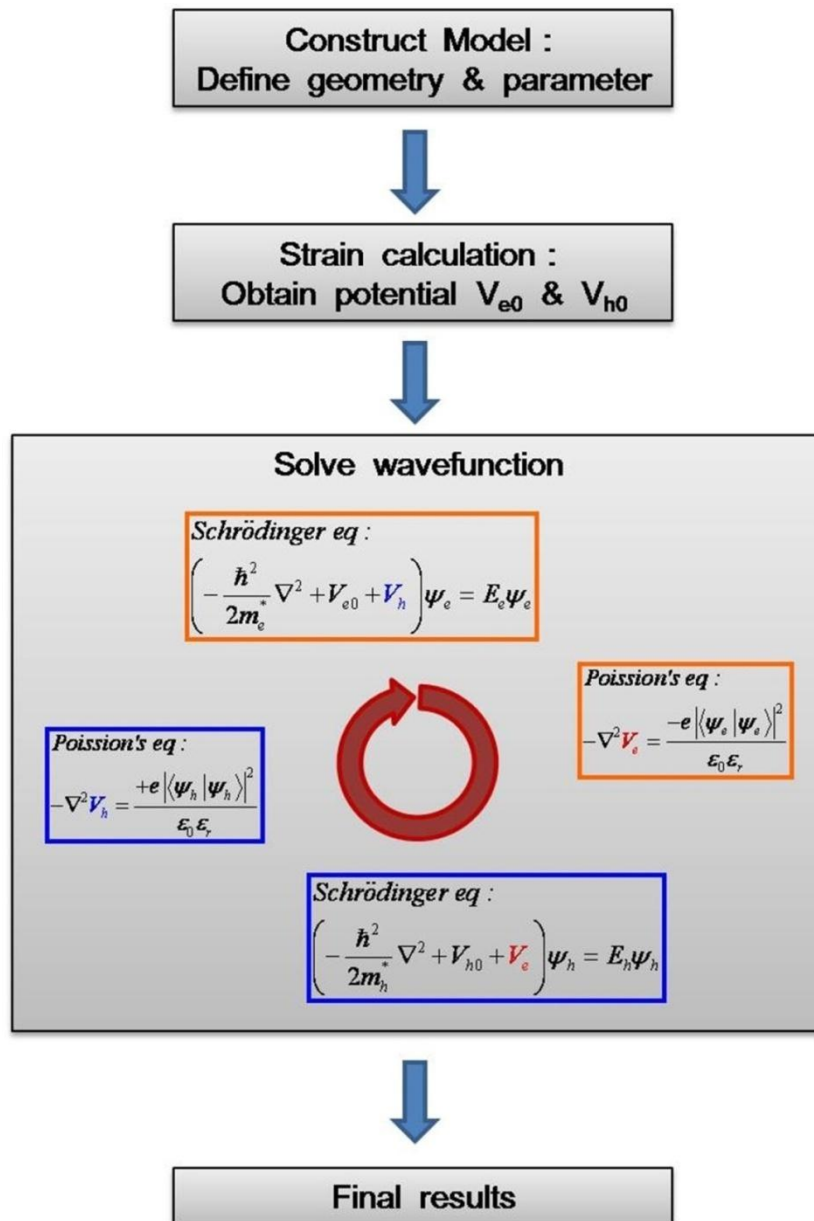


圖 2.4-1：理論模擬流程圖

如圖 2.4-1 所示，在建構完幾何模型與輸入材料參數後，緊接著要做的便是求出空間中的位能分佈。首先，我們使用連續機械模型(continuum mechanical model, CM)來計算晶格不匹配所產生的應變量。而將空間中的應變分佈求出後，我們將可以利用固態模型理論(model-solid theory)及變形位能理論(deformation potential theory)求出受應變影響後的能帶邊緣(band edge)[15][16]。對於導電帶邊緣(conduction-band edge,  $E_c$ )有：

$$E_c = E_v^0 + E_g + P_c, \quad (2-1)$$

其中 $E_v^0$ 為未受材料應變影響的價電帶邊緣(valence-band edge)， $E_g$ 為材料的能隙(bandgap)，而 $P_c$ 則為受到材料應變影響後的導電帶邊緣改變量：

$$P_c = a_c(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}),$$

其中 $a_c$ 為導電帶的變形位能常數，而 $(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$ 則為體應變(hydrostatic strain)。

另一方面，價電帶邊緣則分為重電洞(heavy-hole,  $E_{HH}$ )、輕電洞(light-hole,  $E_{LH}$ )、自旋軌域(spin-orbit,  $E_{SO}$ )等三個部分：

$$E_{HH} = E_v^0 - P_\varepsilon - Q_\varepsilon, \quad (2-2)$$

$$E_{LH} = E_v^0 - P_\varepsilon - \frac{\Delta}{2} + \frac{Q_\varepsilon}{2} + \frac{1}{2}[\Delta^2 + 2\Delta Q_\varepsilon + 9Q_\varepsilon^2]^{1/2}, \quad (2-3)$$

$$E_{SO} = E_v^0 - P_\varepsilon - \frac{\Delta}{2} + \frac{Q_\varepsilon}{2} - \frac{1}{2}[\Delta^2 + 2\Delta Q_\varepsilon + 9Q_\varepsilon^2]^{1/2}, \quad (2-4)$$

其中 $\Delta$ 為自旋軌域分離能量(spin-orbit split-off energy)，而 $P_\varepsilon$ 與 $Q_\varepsilon$ 則分別為：

$$P_\varepsilon = -a_v(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}),$$

$$Q_{\varepsilon} = b \left[ \varepsilon_{zz} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \right],$$

其中 $a_v$ 與 $b$ 為價電帶變形位能常數，而 $\left[ \varepsilon_{zz} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \right]$ 則為雙軸向應變 (biaxial strain)。

在求解薛丁格方程式的部分，對於電子與電洞，我們均使用單一能帶有效質量近似法來做計算，而薛丁格方程式(Schrödinger equation)為：

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m_0m^*} \nabla^2 + V(x, y, z) \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \quad (2-5)$$

其中 $\hbar$ 為簡化的普朗克常數(reduced Planck's constant)， $m_0$ 為真空中的電子質量， $m^*$ 為半導體中的等效質量， $\nabla^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ 為拉普拉斯運算子(Laplacian operator)， $V(x, y, z)$ 為導電帶或價電帶的空間位能分佈， $\psi(x, y, z)$ 為波函數(wavefunction)，而 $E$ 則為能量。我們只要將不同材料中的等效質量、空間位能分佈代入哈密頓算符(Hamiltonian)中即可求解薛丁格方程式，得到電子與電洞的波函數分佈及對應的能量。而在空間位能的分佈上，我們在此需要考慮：材料的能帶邊緣、材料所受應變、庫倫作用力等三個因素所造成的影響。

對於庫倫作用力的模擬，我們在此則使用哈特理近似法(Hartree approximation)，假設激子的波函數可以被拆成電子與電洞波函數的乘積，接著利用自符合(self consistent)的方法分別求解電子與電洞的波函數分佈 [17]。程序如下：先解出電子的單粒子本徵態(eigen state)，接著利用普松方

程式(Poisson's equation)，求解電子在空間中所創造的庫倫位能(Coulomb potential)，接著把此庫倫位能加入電洞的薛丁格方程式中，求解電洞的本徵態，接著再求解電洞所創造的庫倫位能，再代回電子的薛丁格方程式求解電子的本徵態；此迴圈持續下去直到收斂為止。

當完整計算完空間中電子與電洞的波函數分佈後，我們將可以得到許多有用的資訊，例如：電子與電洞的躍遷能量(transition energy,  $E_{PL}$ )，電子與電洞的波函數重疊率(wavefunction overlaps,  $\langle \psi_e | \psi_h \rangle$ )，電子或電洞的機率密度(probability density,  $\langle \psi | \psi \rangle$ )、激子的等效半徑、激子的束縛能(exciton binding energy,  $E_X$ )等物理量。

## 2.5 計算結果與文獻結果比較

本小節將我們的計算結果與文獻資料作一個比較。在接下來的討論中，我們均使用金字塔(pyramid)或是截角金字塔(truncated pyramid)來模擬量子點形狀，如圖 2.5-1 所示。此原因係由於這兩者的文獻資料較完整，在模擬系統建立的初期，我們可以找到最多的文獻對應，用來確認計算結果的正確性。

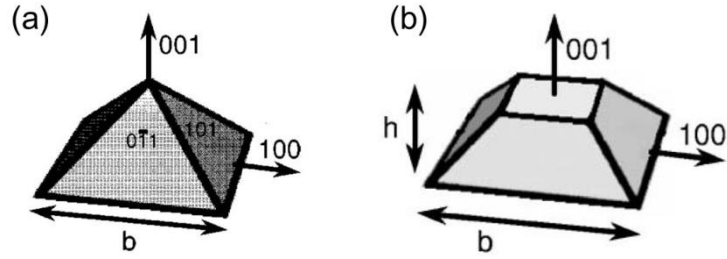


圖 2.5-1：(a)金字塔形量子點(b)截角金字塔形量子點

首先，我們參考了 M. Califano 發表的文章[18]。本文章中，使用的是單一能帶有效質量近似法，在固定位能的情況下，計算金字塔型 InAs 量子點的電子與電洞能階。圖 2.5-2(a)與(b)為基態電子與電洞能階隨著量子點基底大小的變化情形，其中的黑色實線代表我們的計算結果，而其餘的點則為各不同作者所發表的結果。由圖發現，隨著量子點尺寸變小，電子與電洞能階迅速往高能量移動，當基底縮小到約 6 nm 後，電子能量已接近 GaAs 的導電帶邊緣，脫離量子點的侷限；另一方面，電洞則因其較重的質量而繼續被侷限於量子點中。觀察各不同量子點大小的能階，我們的計算結果都與文獻資料相當接近。

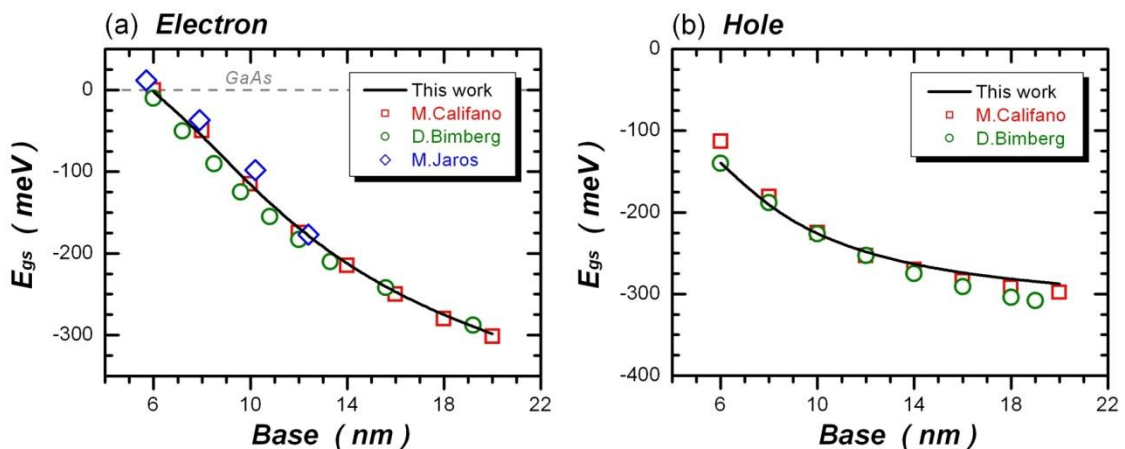


圖 2.5-2：各不同大小量子點的(a)電子能階(b)電洞能階

進一步，我們在模型中加入材料應變所造成的能帶變形影響，參考 C. Pryor 發表的文章[19]。本文章中，使用的是應變相關的八能帶  $k \cdot p$  模型 (strain-dependent eight-band  $k p$  Hamiltonian)，計算截角金字塔型 InAs 量子的應變分佈與電子電洞能階。圖 2.5-3 為能帶結構以及材料應變的分佈，左邊為 Pryor 的計算結果，而右邊則是我們的計算結果。我們發現不論是在材料所受應變或是能帶結構上，我們的結果都與 Pryor 的結果相當接近。

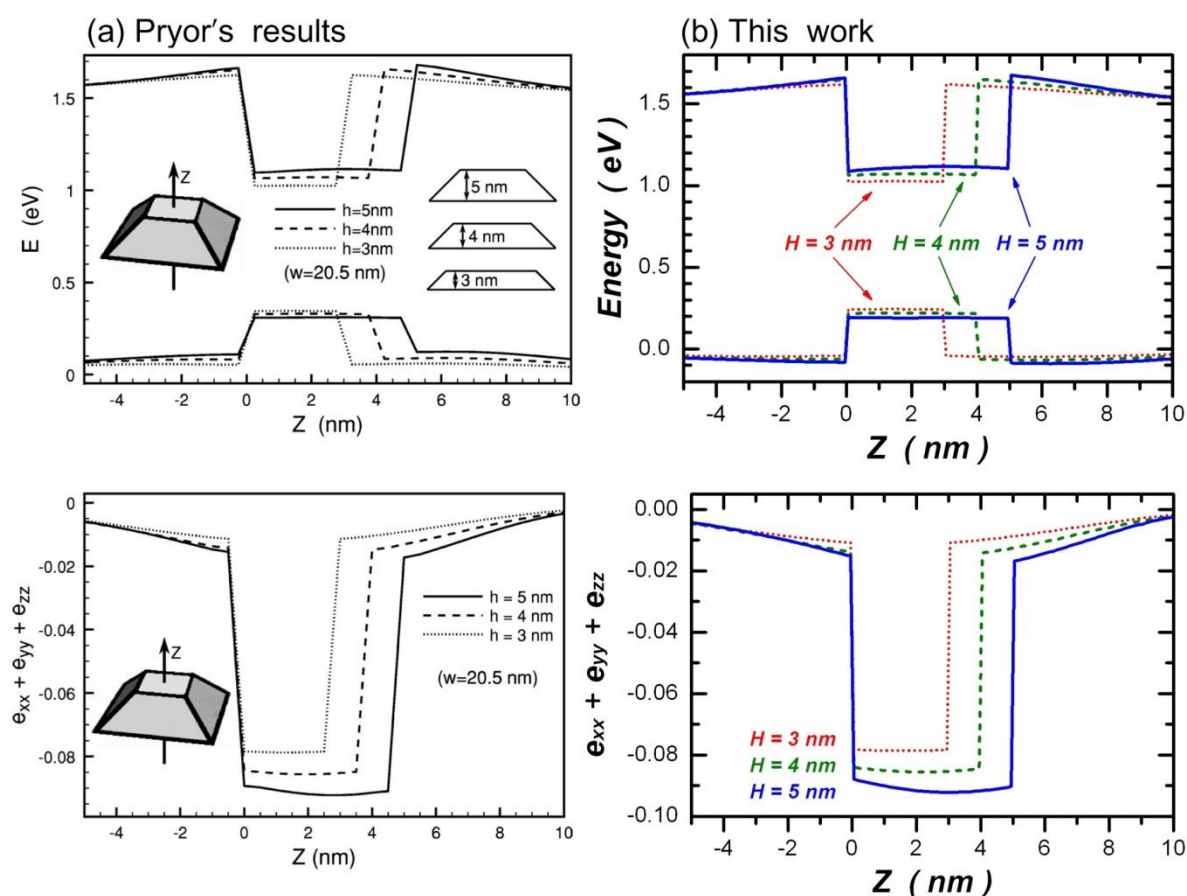


圖 2.5-3：(a)Pryor 的計算結果[19]，(b)我們的計算結果

進一步將空間位能分佈代入薛丁格方程式中，求解電子與電洞的本徵態，可以得到不同量子點大小的電子能階。如圖 2.5-4 所示，我們計算出來的能階都比 Pryor 的計算來的高約 30~50 meV，換算成誤差約差了 4% 左右，我們認為此原因係由於單一能帶與八能帶模型天生上的差異所造成[20]。

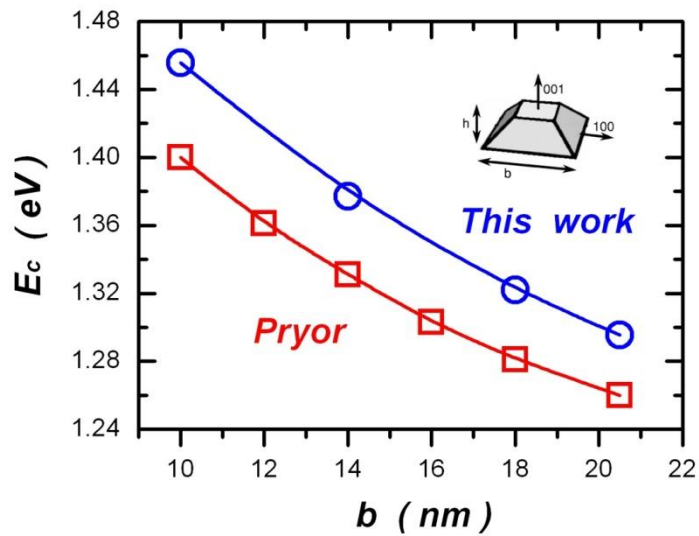


圖 2.5-1：不同量子點大小的電子能階變化



## 第三章 結果與討論

實驗結果將分成三部分討論。第一部分將探討 InAs 量子點覆蓋 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 披覆層後的載子動力學。利用改變激發功率及時間解析的光激螢光光譜，我們可以確認其第二型能帶結構；由變溫量測則可以辨別受到載子侷限影響的不同載子復合路徑。第二部分將探討快速熱退火對於第二型量子點發光特性的影響。藉由各種光譜量測技術，我們發現隨著退火溫度上升，載子的侷限效應以及載子生命期兩者都有下降的趨勢，並且確認了其從第二型到第一型能帶結構的演化。第三部分則是利用有限元素法模擬第二型量子點的發光特性。我們將仔細討論材料應力、庫倫作用力在第二型量子點中所扮演的角色。



### 3.1 披覆銻砷化鎵層之第二型砷化銻量子點的光譜特性

#### 3.1.1 光激螢光光譜

圖 3.1-1 為不同銻含量樣品的低溫( $T=12\text{K}$ )光激螢光光譜。隨著銻含量上升，發光峰值有紅移的現象，且伴隨著半高寬增加、發光強度下降，與之前文獻發表的結果一致[11]。而  $x = 21\%$  樣品的發光波長則很接近光纖通訊所需的  $1.55\mu\text{m}$ 。

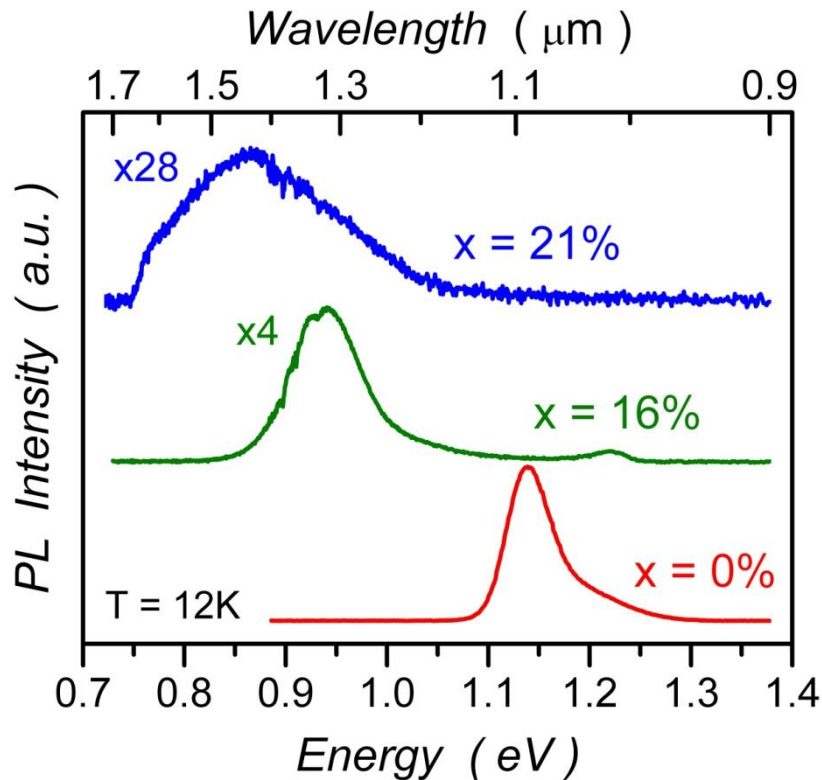


圖 3.1-1：不同銻含量樣品之光激螢光光譜

### 3.1.2 改變功率之光激螢光光譜

圖 3.1-2(a) ~ (c)分別為  $x = 0\%$ 、 $16\%$  及  $21\%$  樣品在不同雷射功率激發下的螢光光譜；圖形由下而上代表雷射激發功率的上升。光譜中可以看到高斯分布的量子點基態(ground state, G.S.)發光；而隨著激發功率上升，激發態(excited state, E.S.)也開始出現在光譜中。此現象說明了載子受限於零維的態密度中(zero-dimension density of state)，因填態效應(state-filling effect)而在高激發功率時可觀察到激發態螢光。

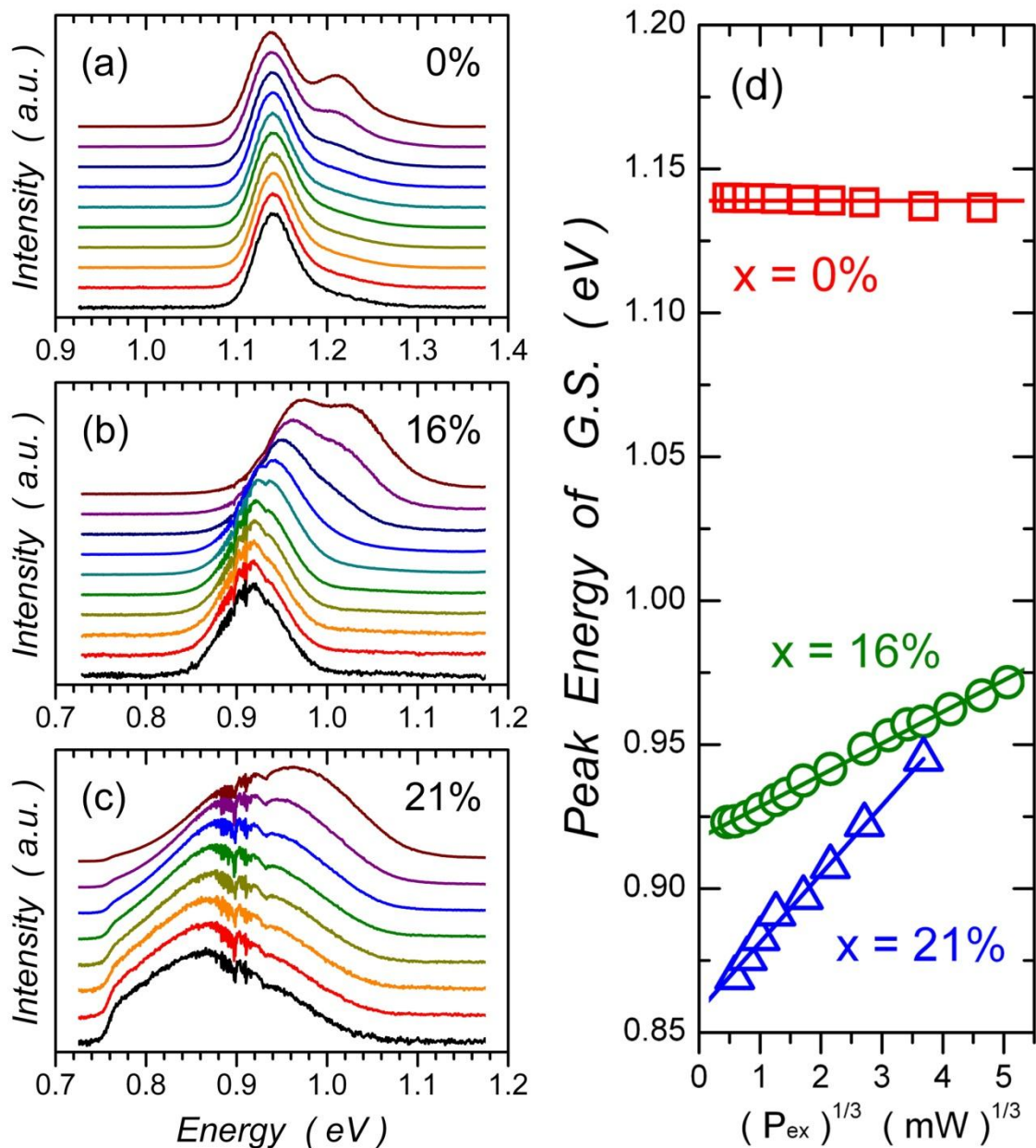


圖 3.1-2：(a)x = 0%(b)x = 16%(c)x = 21%銻含量樣品之改變功率光激螢光光譜(d)各樣品激態峰值對激發功率 1/3 次方作圖

另一方面，隨著雷射激發功率( $P_{ex}$ )的上升，我們發現  $x = 0\%$  樣品的峰值固定不動，而  $x = 16\%$  及  $21\%$  的樣品發光峰值則有明顯的藍移現象。當激發功率上升三個數量級後( $0.1 \text{ mW} \rightarrow 100 \text{ mW}$ )， $x = 16\%$  樣品的峰值能量上升了約  $44 \text{ meV}$ ，而  $x = 21\%$  樣品則上升了約  $99 \text{ meV}$ 。如圖 3.1-2(d)所示，

在進一步將峰值能量對激發功率的 1/3 次方作圖後，我們發現兩者呈現線性的關係。此藍移現象是第二型能帶結構(type-II band structure)的典型行為[12]。如圖 3.1-3 所示，在第二型能帶結構中，電子與電洞分別被侷限在不同的材料中；兩者在空間上的分離讓樣品內產生電場並使附近形成能帶彎曲的區域(band-bending region)，造成能態能量上升。而在高激發功率下，將激發更多載子，因而造成更大的能帶彎曲，發光峰值也因此藍移。與文獻結果比對[12]，我們認為  $x = 16\%$  及  $21\%$  樣品光譜中的主要螢光訊號是來自於 InAs 量子點中的電子與  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中的電洞復合的輻射。

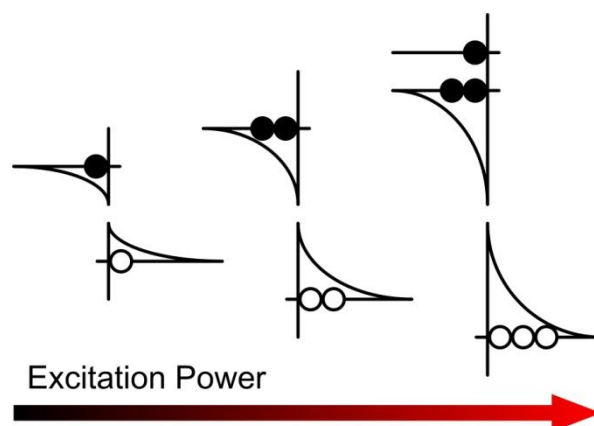


圖 3.1-3：能階隨著激發功率上升的變化情形

若考慮系統處於激發-輻射的平衡狀態，並為了簡化起見只考慮基態電子電洞的復合，則由能量守恆可以得到：

$$\alpha P = B_{gs} n_{gs}^d p_{gs}^w,$$

其中  $P$  為輸入的光子密度流(injected photon density rate)， $\alpha$  為結構的總吸收率， $B_{gs}$  為基態的自發輻射復合係數， $n_{gs}^d$  為砷化銻量子點中基態電子的體密度， $p_{gs}^w$  為銻砷化鎵量子井中基態電洞的體密度。在電中性(charge neutrality)

的情況下：

$$p_{gs}^w = \frac{V_{dots}}{V_w} n_{gs}^d ,$$

其中  $V_{dots}$  為量子點的總體積，而  $V_w$  則為銻砷化鎵層的總體積。接近量子點頂部的電場  $F$  為：

$$F = \frac{ep_{gs}^w d}{\epsilon_0 \epsilon_r} ,$$

其中  $d$  為銻砷化鎵層的厚度。簡化後得：

$$\alpha P = \frac{V_{dots}}{V_w} B_{gs} (n_{gs}^d)^2 ,$$

如圖 3.1-4 所示，在一由電場感應的三角位能井中，其基態能量為[12][21]：

$$E_0 \cong \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^{1/3} \left( \frac{9\pi e F}{8} \right)^{2/3} = \left( \alpha \frac{V_w}{V_{dots}} \frac{\hbar^2}{2m^* B_{gs}} \right)^{1/3} \left( \frac{9\pi e^2 d}{8\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{2/3} P^{1/3} . \quad (3-1)$$

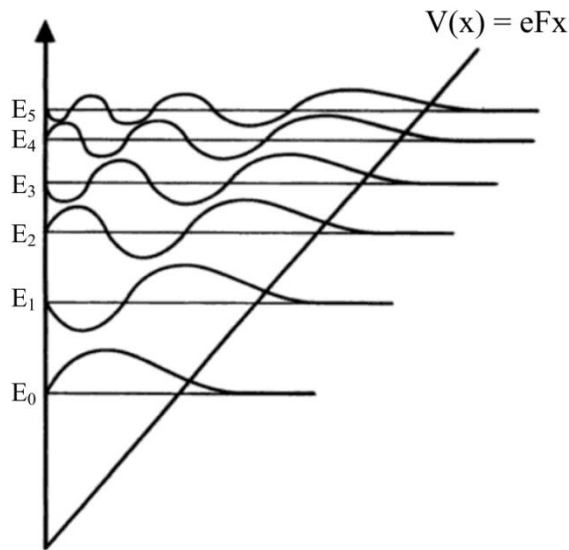


圖 3.1-4：三角位能井中能階及波函數分佈[21]

由此我們可以得知躍遷能量將正比於激發功率的  $1/3$  次方，此與實驗結果非常符合。在  $x = 0\%$  樣品中由於其第一型的能帶結構使得峰值不隨激發功率改變；而在  $x = 16\%$ 、 $21\%$  樣品中則會受能帶彎曲的影響，讓峰值能量

隨著激發功率上升而增加。其中， $x = 21\%$ 樣品的藍移量較 $x = 16\%$ 樣品更為巨大，此原因可能來自於更少的波函數重疊率所造成的 $B_{gs}$ 下降，而因此讓能量移動的量值上升。

### 3.1.3 時間解析光譜

相較於改變功率的量測，時間解析光譜對於驗證第二型能帶排列能提供更直接的證據。由半導體理論我們知道激子(exciton)的輻射復合生命期(radiative recombination lifetime,  $\tau_{rad}$ )為[22]：

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{2n\pi e^2 f_{osc}}{3\lambda_{PL}^2 \epsilon_0 c m_0}, \quad (3-2)$$

其中 $n$ 為折射係數， $\lambda_{PL}$ 為發光波長，而 $f_{osc}$ 則為躍遷震盪強度(transition oscillator strength)，且有[23]：

$$f_{osc} = \frac{|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2 E_p}{2E_{PL}}, \quad (3-3)$$

其中 $|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|$ 為電子與電洞在空間中的波函數重疊率， $E_{PL}$ 為量子點的發光能量，而 $E_p$ 則為肯尼能量(Kane energy)。將(3-2)及(3-3)兩式結合，我們得到激子的輻射復合速率(radiative recombination rate,  $R$ )為：

$$R = \frac{1}{\tau_{rad}} = AE_{PL} |\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2, \quad (3-4)$$

其中 $A$ 為一與材料相關的常數。由式子可以看出：輻射復合速率正比於波函數重疊率的平方，任何細微的重疊率變化都將以平方關係反映到復合速率上。因此若隨著銻含量上升，樣品的能帶排列(band alignment)有從第一型轉變為第二型的情形發生，電子與電洞在空間上的分離程度將大幅增加，造

成波函數重疊率下降。因此我們將能在時間解析光譜上直接觀察到明顯變長的螢光衰減時間(decay time)。

圖 3.1-5 為低溫時( $T=12\text{K}$ )各樣品的時間解析光譜。x = 0% 樣品為第一型的能帶排列，其衰減時間為 $\tau \approx 0.76\text{ ns}$ ，與文獻中 InAs 量子點的生命期 $\tau \sim 1\text{ ns}$ 接近[24]；相對的，在 x = 16、21% 樣品上則顯現出了相當長的衰減時間，此現象清楚說明了當銻含量上升到 16% 以後，量子點發光變成了第二型的躍遷方式，此與前面變功率量測所得到的結論一致。

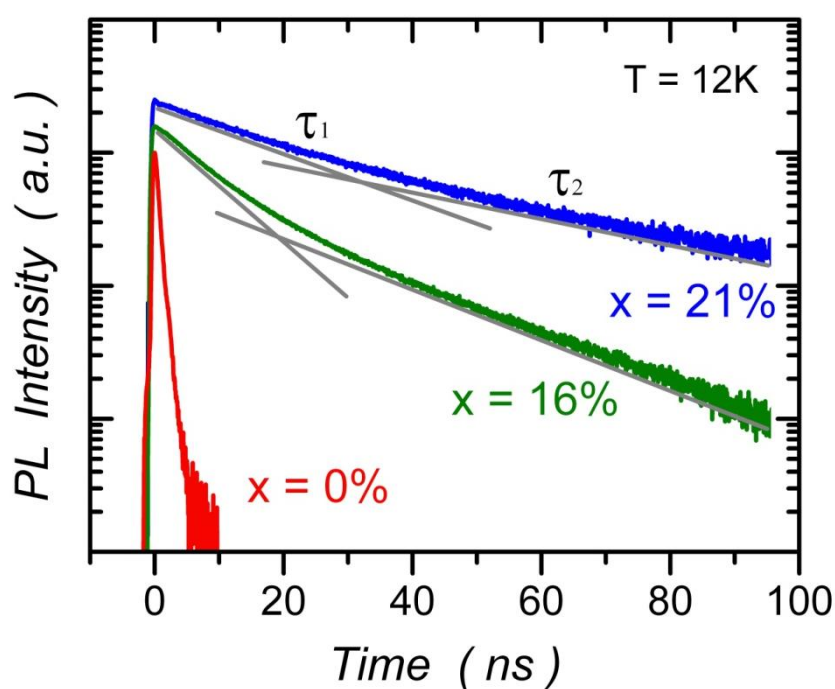


圖 3.1-5：各樣品之時間解析光譜

另一方面，我們注意到 x = 16、21% 樣品的衰減曲線並非單一自然指數衰減，而是由一開始較快的衰減，逐漸變為較慢的指數衰減。為了得到載子生命期，我們使用雙自然指數衰減函數來對數據作擬合分析：

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3-5)$$

在  $x = 16\%$  的樣品中，我們得到  $\tau_1 \approx 7.5 \text{ ns}$  而  $\tau_2 \approx 24 \text{ ns}$ ，且兩分量的比例為  $A_2/A_1 \approx 0.4$ ；而  $x = 21\%$  的樣品則有更長的時間常數 ( $\tau_1 \approx 8.2 \text{ ns}$ ， $\tau_2 \approx 29 \text{ ns}$ ) 且較慢衰減分量也占更大的比重 ( $A_2/A_1 \approx 0.5$ )。這與之前文獻發表的結果一致[12]：隨著銻含量上升， $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層的價帶能量上升，而到了銻含量 14% 以上時，電洞將被侷限在  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中而形成第二型能帶結構。 $x = 21\%$  樣品相較於  $x = 16\%$  樣品有更大的價帶不連續 (valence band discontinuity)，這使得電洞波函數穿入量子點的量減少，也因此有較低的波函數重疊率及較長的載子生命期。

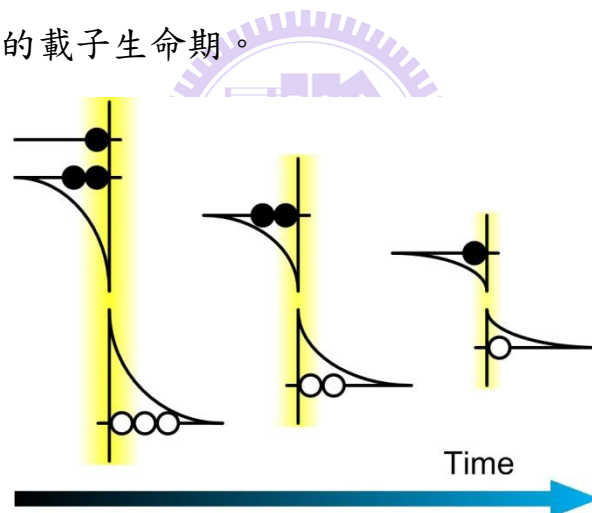


圖 3.1-6：能階隨時間的變化

第二型量子點的發光特性、載子復合都深深受到激發條件的影響，所以我們在此必須考慮隨時間演化的非平衡載子效應 (nonequilibrium carrier effect)。對披覆  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層的第二型 InAs 量子點而言，當載子被激發後，電子快速的被捕捉入量子點中並在周圍建立起一個能帶彎曲的範圍；另一方面，電洞則被抓入  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  量子井中並被非平衡的電子吸引。由電場



感應的能帶彎曲傾向侷限住量子點附近的電洞，因此增加了電子電洞的波函數重疊率。因此，較快的起始衰減時間 $\tau_1$ 可以歸因於在量子點中的電子和能帶彎曲範圍內的電洞發生了短距離輻射復合。當非平衡電子持續復合後，能帶的彎曲度逐漸降低，導致波函數重疊變少而復合速率逐漸變慢(圖 3.1-6)。當大多數的非平衡載子復合後，能帶彎曲的影響可以忽略，因此較長的衰減時間 $\tau_2$ 將反映出了量子點電子和  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  量子井電洞的長距離輻射復合。整體而言，在披覆  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層的第二型 InAs 量子點系統中，受到非平衡載子的影響，載子的復合速率將會隨著時間演化呈現一個由快到慢的連續變化，並非簡單的單一自然指數衰減函數可以描述；類似的現象也曾在其它第二型 GaSb 量子點上被觀察到[25]。另外，載子的復合速率也受到激發功率的影響，越大的功率將讓起始分量的復合速率變得越快。

正如上面所說明的，若在夠低的激發條件下，能帶彎曲的程度不嚴重，此時我們將可以忽略非平衡載子效應的影響。但當我們將激發功率降低到光譜只出現基態時，我們發現衰減曲線仍然是非單一指數衰減。因此我們判斷此現象並非由非平衡載子所造成。

### 3.1.4 改變溫度的時間解析光譜

為了進一步釐清非單一指數衰減的成因，我們在低激發條件下做了一系列的變溫時間解析光譜量測。圖 3.1-7 為  $x = 16\%$  樣品的變溫光激螢光光譜及時間解析光譜。我們發現隨著溫度上升，樣品的衰減時間有下降的趨勢(圖 3.1-7(b))，而衰減曲線則從雙指數衰減變成單指數衰減。隨著溫度上升， $\tau_2$  分量所佔的比重開始下降；而到了 100K 以上，衰減曲線變成了單指數衰減。另一方面，光激螢光光譜的峰值則呈現 S 形的能量變化(圖 3.1-7(a))，隨著溫度上升，峰值能量緩緩從 0.94 eV 上升到 0.96 eV；而在 100K 以上，峰值能量開始往低能量移動。此現象是半導體材料中載子侷限的典型行為，且早已在 InGaN/GaN、GaInNAs/GaAs 等合金系統中被發現[26][27]。藉由光激螢光光譜及時間解析光譜兩者的對應關係，我們認為雙自然指數衰減現象即是來自於載子侷限效應(localization effect)的影響。

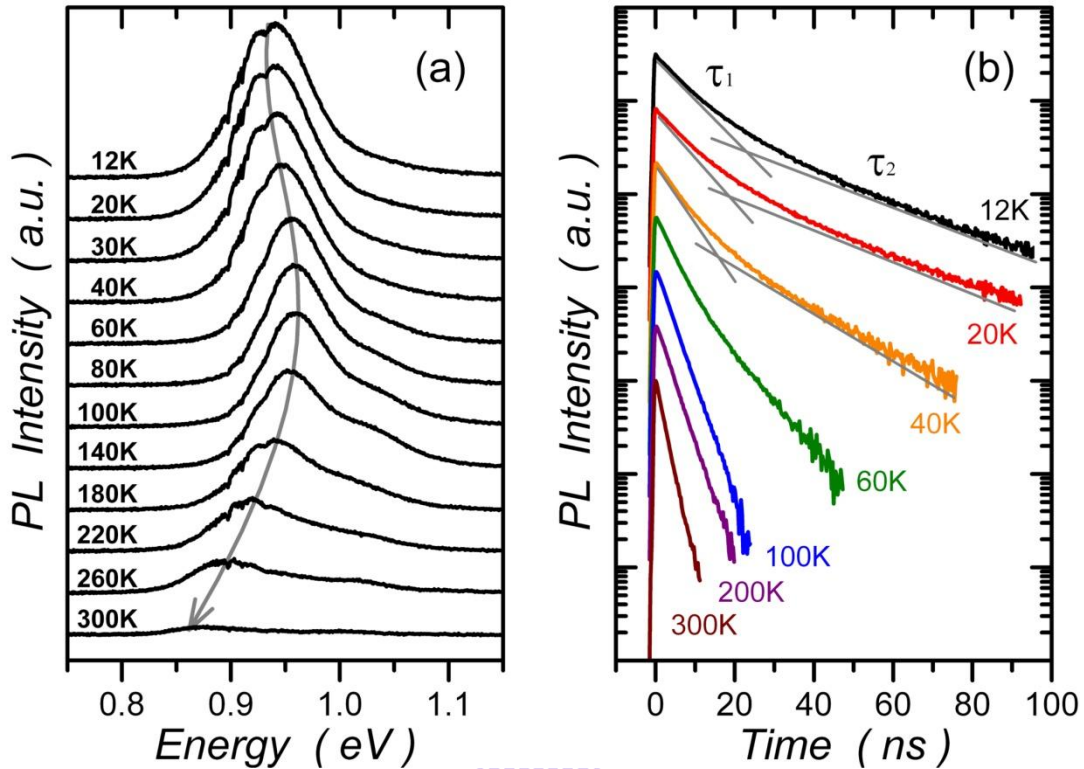


圖 3.1-7：x = 16% 樣品改變溫度實驗(a)光激螢光光譜(b)時間解析光譜

圖 3.1-8(a)為 x = 0% 及 16% 樣品發光峰值對溫度的變化關係，由圖可看出 x = 0% 樣品的峰值能量隨著溫度上升持續降低，而 x = 16% 樣品則以 100K 為分界有 S 形的能量變化。因為在 x = 0% 樣品中並沒有發現 S 形的峰值變化，我們認為載子侷限效應是來自於 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 層當中的電洞侷限態。這些電洞侷限態可能來自於 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 披覆層內的合金變化(alloy fluctuation)或是銻叢集(Sb clustering)所造成。定量來說，電洞的侷限能可以由螢光峰值 S 形的能量移動求得。利用瓦西尼方程式(Varshni equation)並配合上侷限化效應[28]：

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma^2}{kT}, \quad (3-6)$$

式子中的  $E_g(T)$  代表不同溫度時的能隙大小(bandgap)， $\alpha$  為高溫時的斜率， $\beta$

為一和德拜溫度(Debye temperature)相關的參數， $\sigma$ 則為載子的侷限能量(localization energy)。我們可以利用上式擬合實驗數據並求得  $x = 16\%$  樣品的電洞侷限能  $\sigma \approx 13.3 \text{ meV}$ 。

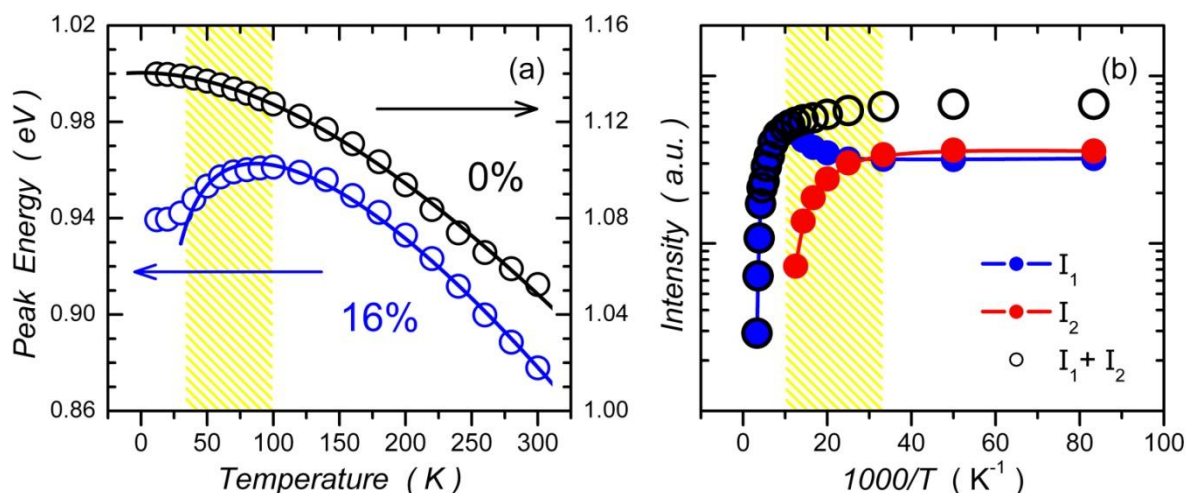


圖 3.1-8：變溫時間解析光譜分析(a)峰值變化(b) $x = 16\%$  樣品螢光強度變化

進一步利用雙指數衰減函數分析  $x = 16\%$  樣品的時間解析光譜，我們將其分為  $I_1 (= A_1 \tau_1)$  和  $I_2 (= A_2 \tau_2)$  兩分量，兩者分別代表了較快衰減分量和較慢衰減分量對總螢光強度的貢獻量，接著把  $I_1$ 、 $I_2$  及總螢光強度  $I_1 + I_2$  畫成阿瑞尼士圖(Arrhenius plot)(圖 3.1-8(b))。由圖可以發現，隨著溫度上升， $I_2$  有下降的趨勢，且在 100K 以後完全消失；有趣的是在約 30-100K 的範圍內，有  $I_1$  上升、 $I_2$  下降但總強度  $I_1 + I_2$  卻幾乎維持定值的情況發生。我們認為在此溫度範圍內，電洞在  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中的侷限態發生了載子轉移的現象 ( $I_2 \rightarrow I_1$ )。在此可利用熱活化能公式來理解載子轉移的過程：

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + C \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}, \quad (3-7)$$

其中  $E_A$  代表熱活化能(thermal activation energy)。利用上式擬合  $I_1$  數據，我們

得到在 30-100K 範圍內的電洞活化能為  $E_A \approx 14.0$  meV，與瓦西尼方程式估算的電洞侷限能  $\sigma$  相當接近。

經過以上實驗分析，我們認為雙指數衰減主要來自於  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中電洞侷限態的影響(圖 3.1-9(b))。在低溫時，當雷射激發出載子後，電子掉入 InAs 量子點中，而電洞則進入  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  量子井中並被不同位置的侷限態所束縛。依照各侷限態和量子點間的距離不同，可以分為近距離和遠距離的輻射復合；在能帶彎曲範圍內的近距離電洞有較快的復合速率( $\tau_1$ )，而能帶彎曲範圍外的長距離電洞的復合速率則較慢( $\tau_2$ )，因此在時間解析光譜上便表現出了雙自然指數衰減的情況。當到了 30-100K 的範圍，電洞開始獲得熱能而有機會逃離侷限態的束縛，因此可以在量子井中自由移動並被電子吸引到量子點周圍。因此，隨著溫度持續上升， $I_2$  所佔的比重便漸漸變小。到了 100K 以後，大部分的電洞都能脫離侷限態的束縛並被吸引到量子點周圍，此時所有的輻射復合都來自近距離的復合  $I_1$ ，所以時間解析光譜表現出單純的單指數衰減曲線。

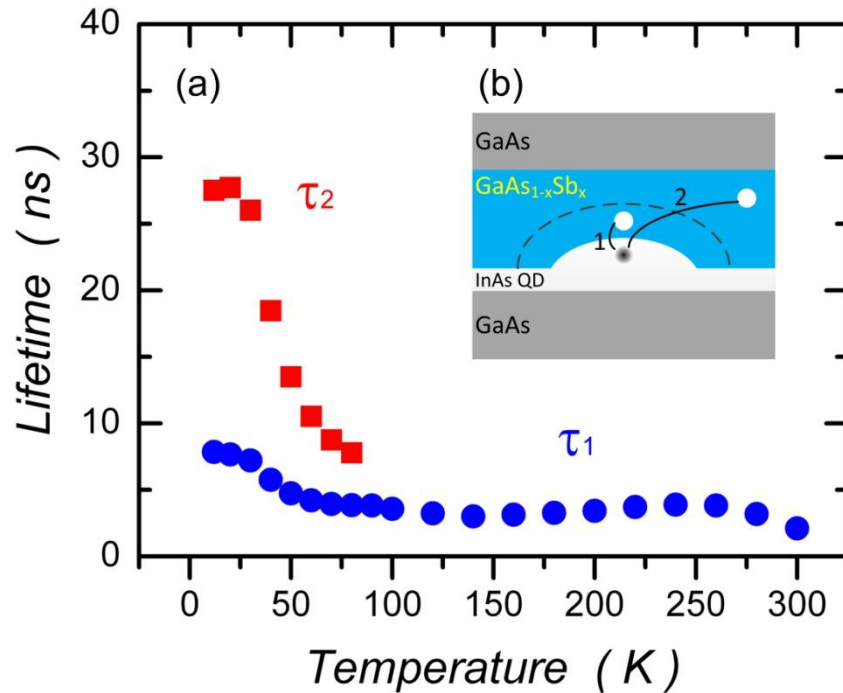


圖 3.1-9：(a)載子生命期隨溫度的變化(b)不同的載子復合路徑

另一方面，當溫度上升到 100K 之後，較快的生命期  $\tau_1 \approx 3.5$  ns 且對溫度的變化並不敏感(圖 3.1-9(a))，這和預期中的零維載子行為相同。此生命期大約是 0% 樣品的 4 倍長，對應到第一型的量子點只剩約 50% 的電子電洞波函數重疊率，此值較預期中的第二型激子(type-II exciton)大了許多[29]。如此大的波函數重疊率也許是受到 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 量子井的量子侷限效應 (quantum confinement) 所影響，另外在 InAs 與 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 界面較小的價帶不連續也是原因之一。

### 3.1.5 不同能量的時間解析光譜

經由變溫時間解析光譜的分析，我們可以分辨出受電洞侷限態影響的不同載子復合路徑：當電洞被侷限在量子點周圍時，受能帶彎曲的影響，其復合速率較快，復合後放出較高能量的光；而電洞若被侷限在遠離量子點的區域時，由於不受能帶彎曲影響，其復合速率較慢，復合後放出較低能量的光。此現象可以藉由觀察螢光譜線隨時間的演化得到驗證，當雷射激發後，在短時間內，生命期較短的近距離復合佔有較大的比重，此時螢光譜線主要決定於近距離的輻射復合；隨著時間演進，近距離的電洞大都復合完成，此時螢光譜線主要決定於生命期較長的遠距離復合。因此，我們預期螢光譜線隨著時間演進將會有紅移的現象，而為了驗證上述的推論，我們針對不同發光波長做了一系列的時間解析光譜，藉由此方式拼湊出螢光譜線隨時間的演化情形。

圖 3.1-10 為  $x = 16\%$  樣品在低溫低激發條件下之不同能量的時間解析光譜。圖中灰色圓圈為低溫低功率下的光激螢光光譜，而深灰色實線則是利用高斯函數擬合基態發光的結果。由圖可以發現，在此低功率下並沒有激發態的出現。我們進一步將不同能量的時間解析光譜彙整後作成等高線圖(圖 3.1-10(b))，縱軸由上而下代表時間的演進，橫軸由左到右表示不同的偵測波長，而紅到藍的色階則分別代表螢光強度由高到低。將圖形縱切後，由上而下隨著時間演進，螢光強度隨時間衰減，代表的即是一般的時間解

析光譜；而將圖形橫切後，由左而右隨著波長增加，螢光強度則會存在一個峰值，此代表了某固定時間點的螢光光譜線；因此，整體圖形由上而下代表了在雷射激發後，螢光光譜線隨著時間的變化情形，而若將整張圖由上而下疊加起來則可以得到時間積分的光激螢光光譜，正如圖 3.1-10(a)中的灰色圓圈。

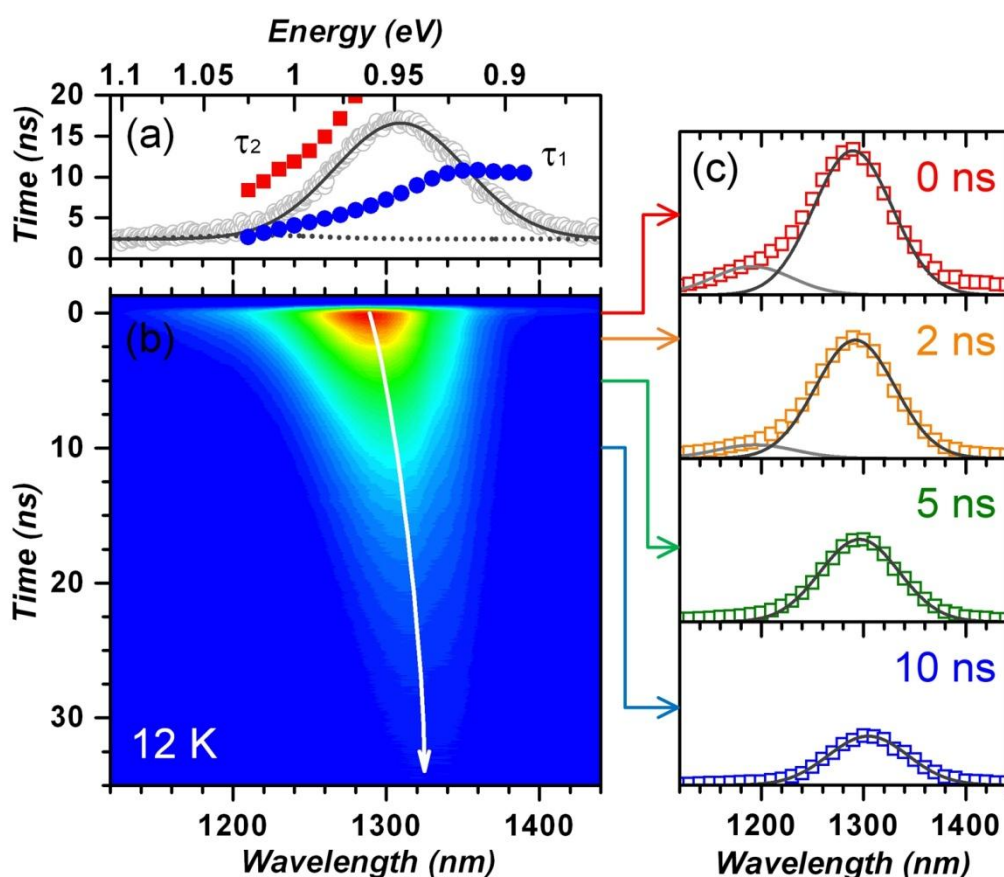


圖 3.1-10：溫度 12K 時之(a)光激螢光光譜及載子生命期(b)不同能量的時間解析光譜(c)各時間點的螢光光譜

圖 3.1-10(b)中的白色曲線描繪出了螢光峰值隨時間演進的變化情形。由圖可以發現隨著時間增加，螢光峰值確實有紅移的現象：當雷射剛激發完成時，螢光峰值約位於 1290 nm。經過 10 ns 後，峰值移到 1310 nm，而



在 60 ns 後，峰值則移到了 1340 nm。峰值除了隨時間紅移外，其紅移的量也隨時間演進而減少。此原因係由於隨著時間演進，不受能帶彎曲影響的長距離復合所佔比重上升，而讓峰值紅移的量開始下降。此螢光隨時間紅移的現象再次證實了我們先前電洞侷限的結論。在此我們也列出 0、2、5、10 ns 時的螢光譜線並示於圖 3.1-10(c)。由圖可直接看出隨著時間前進，螢光譜線衰減及紅移的情況。另一方面，觀察短時間(0、2 ns)的螢光光譜可以發現激發態的存在，此現象是由於脈衝雷射的峰值功率(peak power)仍然太大，讓電子填到了第一激發態所致，且可以發現激發態的生命期比基態來的短許多。不過由於激發態在全時間上的貢獻並不大，所以在時間積分的光激螢光光譜上並未看到其出現。

為了進一步瞭解電洞侷限對於發光特性的影響，我們分析了各發光波長的載子生命期變化，在此我們使用雙指數衰減函數分析數據，其擬合結果示於圖 3.1-10(a)，其中藍色圓圈代表較快衰減常數 $\tau_1$ ，紅色方塊代表較慢衰減常數 $\tau_2$ 。比較光激螢光光譜以及載子生命期，可以發現通過整個基態發光帶，載子生命期有很明顯的變化。隨著波長變長，載子生命期有上升的趨勢，而到了 1350 nm 之後則有持平的現象。參考文獻的結果[30]，我們認為上述現象亦為載子侷限效應所造成。如圖 3.1-11 所示，載子分佈於不同深度的侷限態中，而位於侷限態中的載子有可能停留在其中復合發光或是逃離侷限態的束縛。復合發光或是轉移的機率將取決於位能井的深度，

載子位於較淺能障中時較容易逃離束縛，而若位於較深的能障中則傾向復合發光。

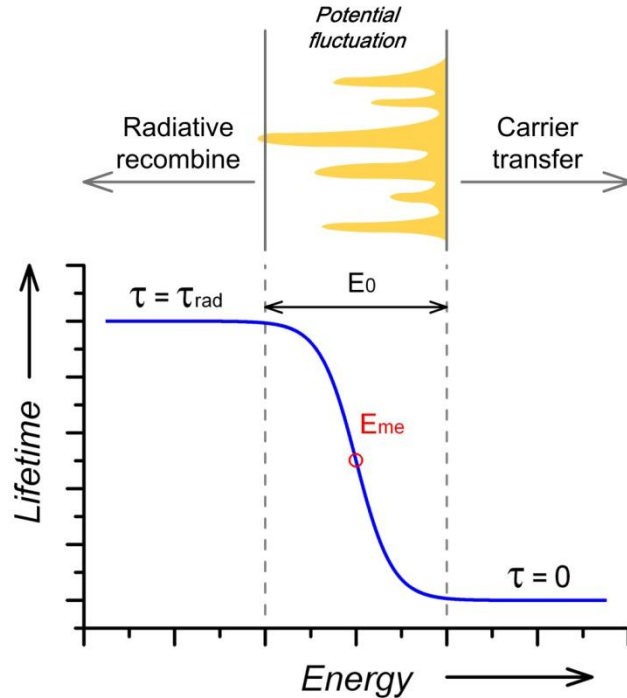


圖 3.1-11：載子生命期與能量的關係

因此，量測得到的生命期將與能量有一定的關聯性，我們可以利用以下公式來理解不同能量的載子生命期變化：

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{transfer}(E)}, \quad (3-8)$$

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{\tau_{rad}} \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_{me}}{E_0}\right) \right], \quad (3-9)$$

其中 $\tau(E)$ 為不同能量偵測到的生命期， $\tau_{rad}$ 為載子的輻射復合生命期， $\tau_{transfer}$ 為載子轉移的生命期， $E_{me}$ 為遷移邊界(mobility edge)， $E_0$ 為平均的侷限能量(average localization energy)。由式子可以看出：隨著發光能量上升載子被轉移出侷限態的機率上升，而導致生命期下降；而當能量上升至遷移邊界 $E_{me}$ 時，可以得到 $\tau_{rad} = \tau_{transfer}$ ，意味著載子留在侷限態中復合發

光的機率與載子逃離侷限態的機率正好相等，也因此在此能量量測到的載子生命期將下降到輻射復合生命期的一半 $\left(\frac{\tau_{rad}}{2}\right)$ 。將數據擬合分析後可以得到  $x = 16\%$  樣品的輻射復合生命期  $\tau_{rad} \approx 10.62 \pm 0.16 \text{ ns}$ 。

為了進一步釐清載子的侷限效應，我們將量測溫度升高至 100K 並在相同條件下再做一次不同能量的時間解析光譜(圖 3.1-12)。正如之前所預測的，由於大部分電洞都已脫離侷限態的束縛，因此螢光光譜不再有隨時間演進而紅移的現象，從雷射激發完成(0 ns)一直到經過 10 ns 時間後，基態峰值皆位於 1290 nm 處；另外，在圖 3.1-12(c)中雖然可看到激發態的出現，但非平衡載子效應所預測的螢光紅移現象並未出現，也證實了此實驗條件仍在低激發的範圍內。



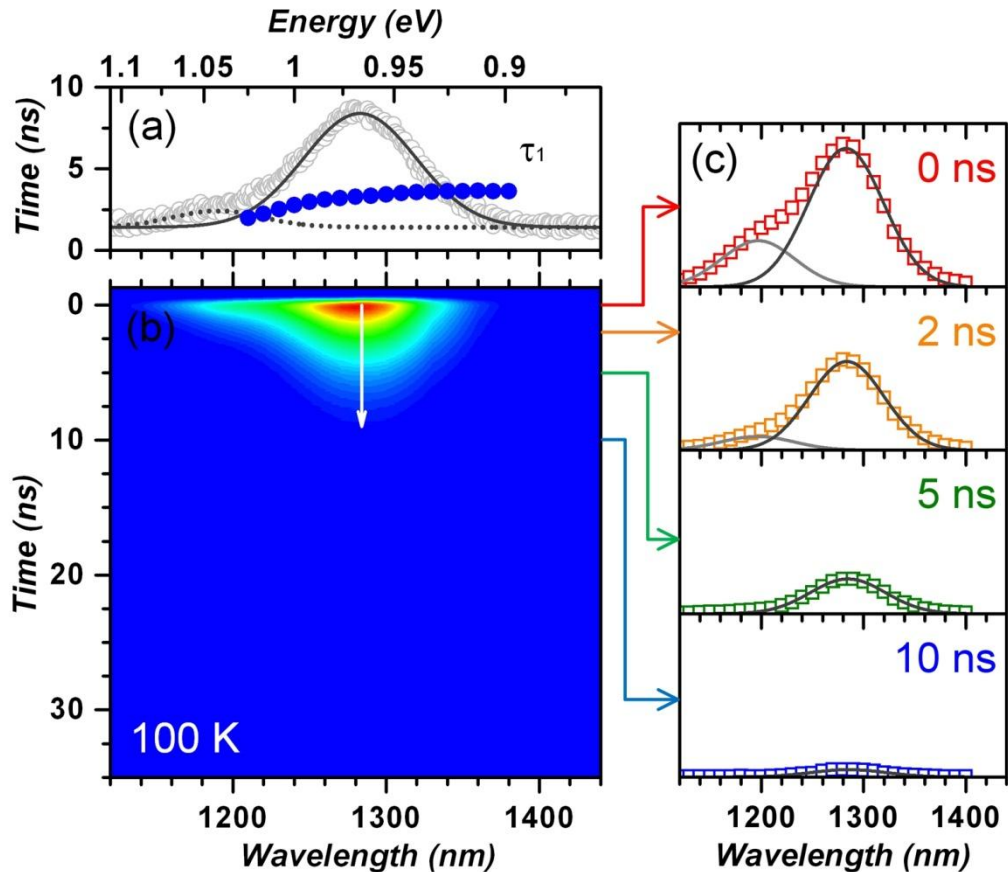


圖 3.1-12：溫度 100K 時之(a)光激螢光光譜及載子生命期(b)不同能量的時間解析光譜(c)各時間點的螢光光譜

在此我們一樣分析了各發光波長的載子生命期，且將生命期與光激螢光光譜畫於圖 3.1-12(a)。由圖可以發現，在通過整個基態發光帶時，載子生命期並沒有明顯的變化。這與 12K 的結果差異很大，證明了當溫度上升到 100K 後，樣品發光已不受電洞侷限的影響。而在高能量端，生命期受到激發態的影響而稍稍下降，因此藉由擷取低能量端的數據，我們得到基態發光的輻射復合生命期  $\tau_{rad} \approx 3.63 \pm 0.01 \text{ ns}$ 。

綜合以上改變溫度及能量的時間解析光譜分析，我們歸納出電洞侷限對於第二型量子點發光特性的影響：(1)雙自然指數衰減曲線，(2)螢光譜線

隨時間演進而紅移，(3)通過發光帶時，載子生命期有劇烈的變化。因此，藉由觀察以上三個現象，我們將可以知道樣品中的電洞侷限情形。

### 3.2 快速熱退火對於第二型量子點發光特性的影響

由 3.1 節的討論，我們得知了電洞侷限對於第二型量子點發光特性的影響。電洞侷限的原因包括  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  披覆層內的合金不均勻或銻叢集，因此利用快速熱退火處理將有機會讓合金更均勻，並消除這些電洞侷限態。另一方面，快速熱退火處理可以調變量子點發光波長、降低譜線半高寬、增加發光強度，因而可藉此研究量子點能階變化及異質接面的原子相互擴散等物理特性。在文獻中，已研究過許多快速熱退火對於砷化銻量子點發光特性的影響[31]；在本研究中，我們則將探討快速熱退火對於第二型量子點發光特性的影響。

我們將銻含量  $x = 16\%$  的樣品切成  $2 \times 3 \text{ mm}$  大小後進行快速熱退火處理 (rapid thermal annealing, RTA)；首先在樣品上方覆蓋 GaAs 基板，接著在氮氣環境下進行高溫熱退火處理，退火溫度分別為 650、700、750、800、850 及  $900^\circ\text{C}$  共六塊樣品。如圖 3.2-1 所示，退火程序如下：(A.)在兩分鐘內由室溫升溫至  $350^\circ\text{C}$ ，(B.)在  $350^\circ\text{C}$  停留 20 秒，(C.)在 20 秒內升溫到欲退火的溫度  $T_A$ ，(D.)在目標溫度停留 20 秒，(E.)關閉加熱器回到室溫。

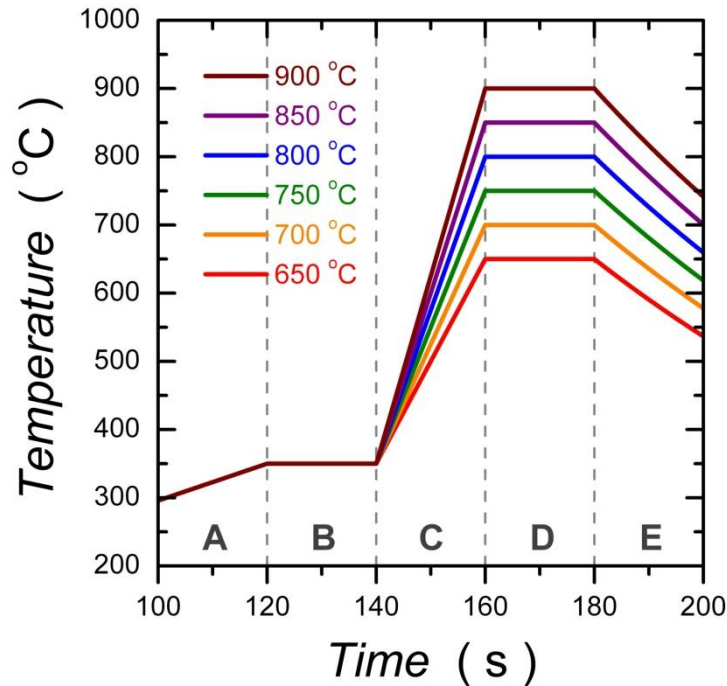


圖 3.2-1：快速熱退火溫度曲線

### 3.2.1 光激螢光光譜及時間解析光譜量測

圖 3.2-2(a)是在低激發條件下一系列退火樣品以及未退火樣品的低溫光激螢光光譜。隨著退火溫度 $T_A$ 上升，可以觀察到第二型量子點的發光有藍移及半高寬縮減的情形；特別的是在 $T_A = 850$ 到 $900^\circ\text{C}$ 的溫度區間內，樣品的發光波長有較顯著的變化。在經過 $900^\circ\text{C}$ 高溫退火後，發光能量已高於 $x = 0\%$ 未退火樣品了。此藍移現象來自於量子點與周圍物質的合金混合 (alloy intermixing)。隨著退火溫度上升，會有更多的鎵原子擴散進入 InAs 量子點當中，使得量子點的侷限能障變得較淺，而發光波長也因此藍移 [32][33]。在此  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中的銻原子也會有擴散的現象，但由於所含的量較少，因此主要的影響仍來自於鎵原子的擴散。

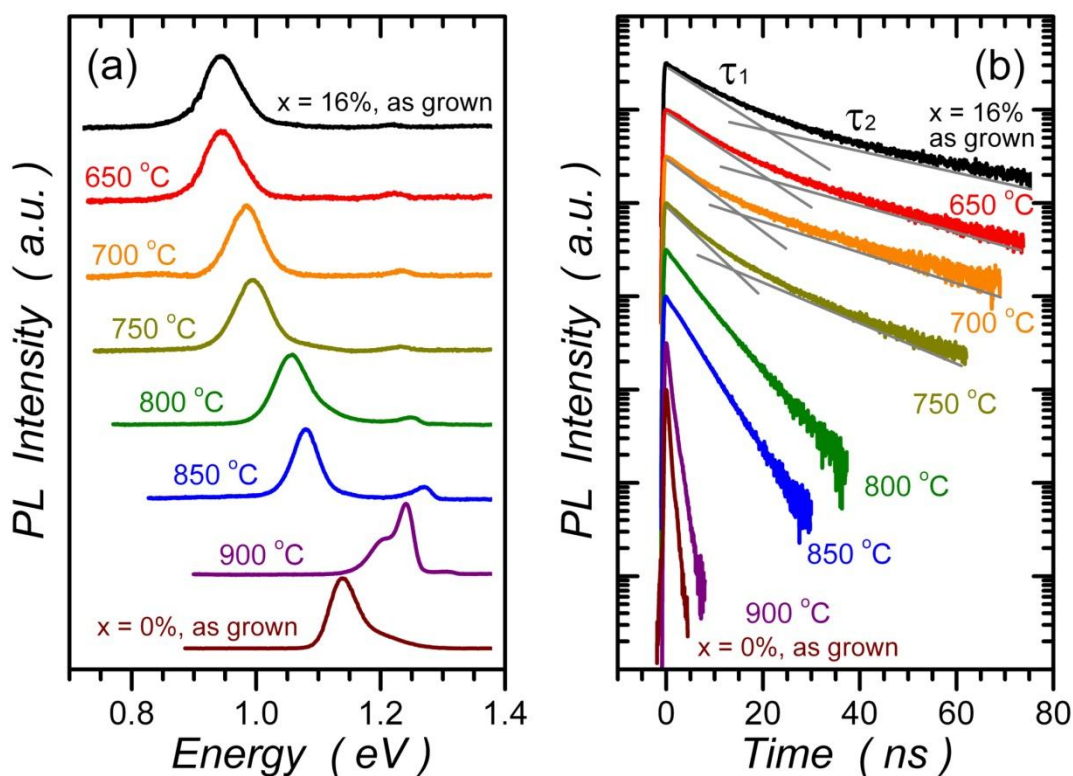


圖 3.2-2：各退火樣品之(a)光激螢光光譜(b)時間解析光譜

另一方面，為了瞭解快速熱退火對於第二型量子點的復合動力學影響，我們也做了一系列的時間解析光譜量測，其結果如圖 3.2-2(b)所示。由圖可看出衰減時間隨著退火溫度上升而變短，而且在 900 °C 高溫退火後，生命期已經接近第一型 InAs 量子點了。除此之外，衰減曲線也由未退火時的雙指數衰減，逐漸演變成單一指數衰減。這點意味著在退火處理後，電洞侷限態已緩緩消失。

### 3.2.2 熱退火對於載子侷限效應的影響

原則上從衰減曲線可直接推估載子復合的生命期。然而在第二型系統中要決定復合生命期並不是那麼直接。首先要考慮的是非平衡載子效應，

因載子持續復合，能帶彎曲度也隨之降低，造成螢光峰值隨著時間而紅移。另一方面，由於  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中電洞侷限態的存在，電洞於其間的重新分佈將嚴重影響載子動力學，特別是在低溫時，電洞受限於侷限態的情況下 [13]。因此，在某一固定波長偵測到的衰減曲線並不能反映出真實的載子生命期。為了澄清非平衡載子以及載子侷限效應兩者的影響，我們量測了不同能量位置的時間解析光譜來進一步確認。

圖 3.2-3 及圖 3.2-4 為低溫低激發條件下，各樣品之改變偵測能量的時間解析光譜。每張圖都分為上下兩部分，上方圖所示為光激螢光光譜及載子生命期，下方圖則為螢光光譜隨著時間的演化情形。如圖 3.2-3 所示，對  $x = 16\%$  未退火樣品及  $650$ 、 $700$ 、 $750^\circ\text{C}$  退火樣品而言，可以觀察到譜線隨時間紅移的現象，而紅移量則隨著退火溫度上升而減少。在前  $25\text{ ns}$  的時間內，未退火樣品峰值移動了  $35\text{ nm}$ ，而退火  $750^\circ\text{C}$  樣品則僅僅移動了  $10\text{ nm}$ 。此隨時間的紅移係由電洞侷限所造成，在高溫退火後，電洞侷限態可被消除，因此螢光的紅移量也隨之下降。而如圖 3.2-4 所示，在高於  $800^\circ\text{C}$  退火的樣品中，我們發現螢光已不隨時間紅移，表示經過  $800^\circ\text{C}$  以上溫度退火後將可有效去除電洞的侷限態。



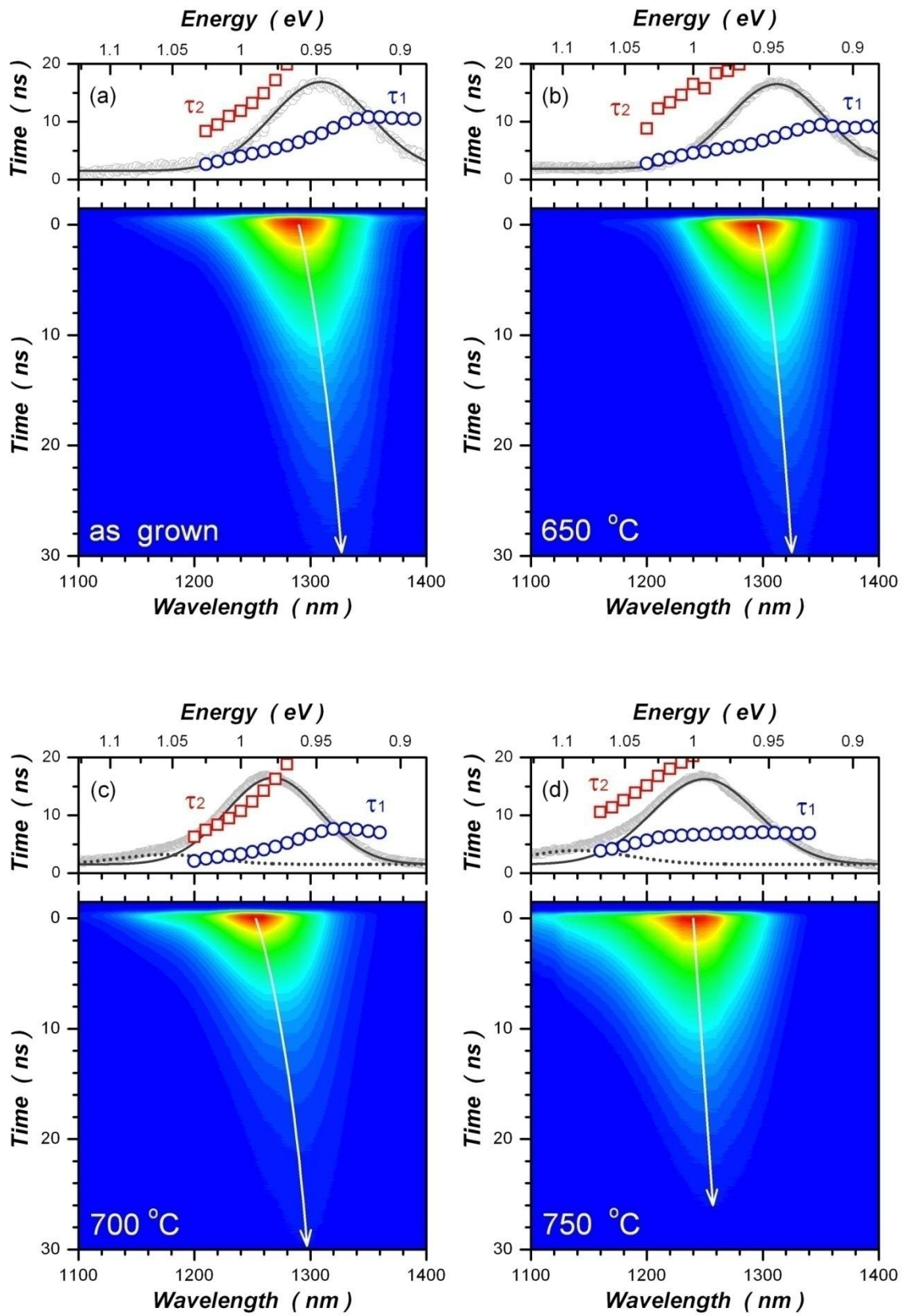


圖 3.2-3：16% 未退火樣品及退火 650、700 及 750°C 樣品之不同能量的時間解析光譜

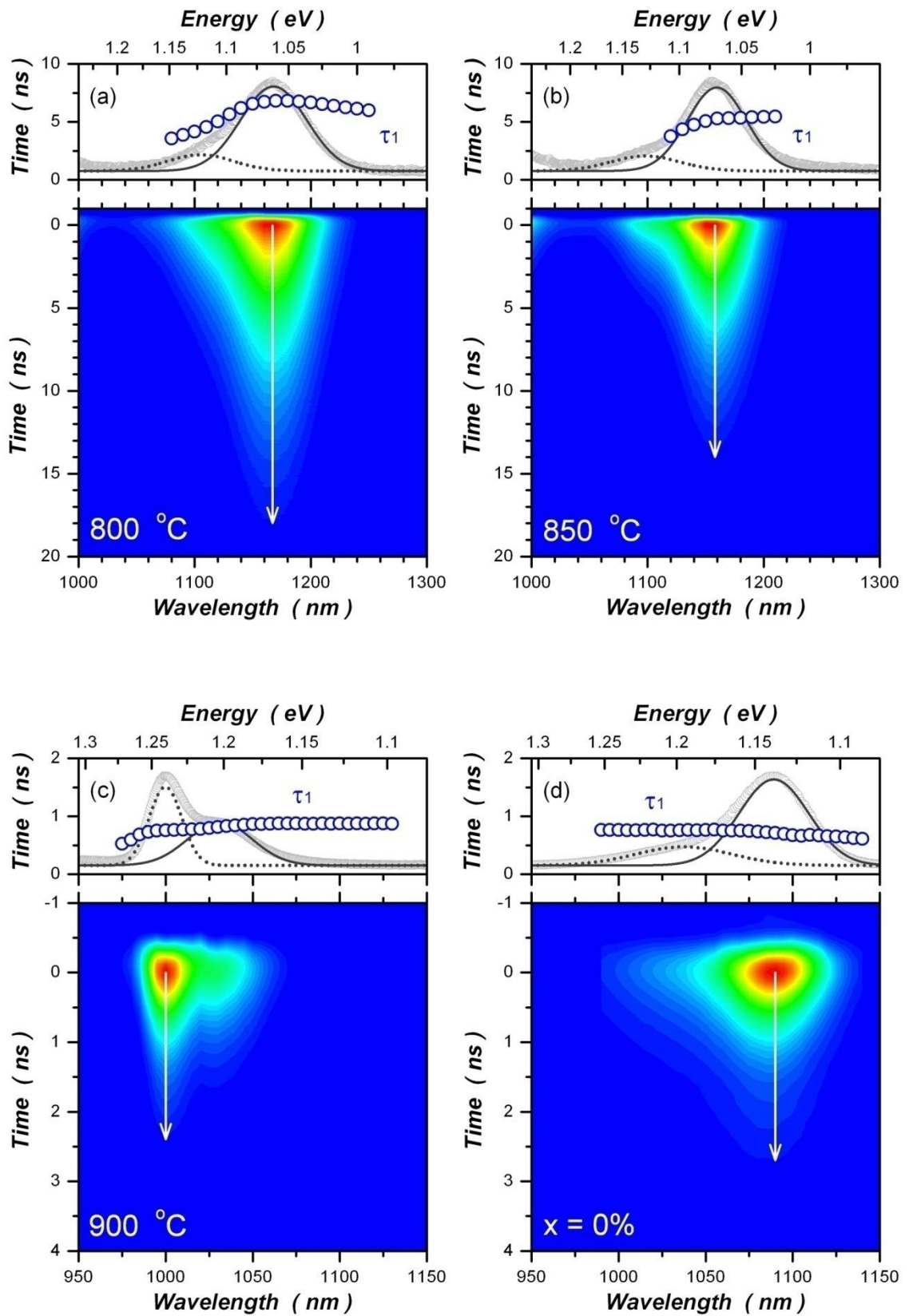


圖 3.2-4：退火 800、850、900°C 樣品及 0% 未退火樣品之不同能量的時間解析光譜

進一步分析各樣品載子生命期隨發光波長的變化，對  $x = 16\%$  樣品未退火樣品及  $750^\circ\text{C}$  以下退火樣品，我們使用雙指數衰減函數分析；而對  $800^\circ\text{C}$  以上退火樣品及  $x = 0\%$  未退火樣品，我們則使用單一指數衰減函數作分析。對  $16\%$  未退火樣品及  $650$ 、 $700$  及  $750^\circ\text{C}$  退火樣品而言， $\tau_1$  和  $\tau_2$  有明顯的能量相關性。在整個基態發光帶中， $\tau_1$  隨著能量下降而變長，且在低能量端有持平的現象。此現象是來自於  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中電洞在侷限態間的轉換所造成。而隨著退火溫度上升，此生命期變化程度有明顯的下降趨勢；到了  $800^\circ\text{C}$  以上溫度退火後，我們發現  $\tau_1$  在整個基態發光帶內是幾乎不變的，進一步驗證經  $800^\circ\text{C}$  以上溫度退火可有效去除電洞的侷限態。

表 3.2-1 歸納了各樣品的躍遷形式、載子生命期及載子侷限情形。隨時間演化的螢光紅移現象和雙自然指數衰減曲線的關係是相當緊密的，歸納所有樣品的行為，我們發現螢光紅移的現象僅出現在當衰減曲線為雙自然指數衰減時，因此雙自然指數衰減以及螢光紅移皆為電洞侷限造成的結果，此與 3.1 節的結論一致。

表 3.2-1：各樣品的躍遷形式、生命期及載子侷限情況

Annealing Temperature	Transition Type	Radiative Lifetime (ns)	Decay Trace	Peak Redshift	Localization Effect
x = 16%, as grown	II	10.62 ±0.16	Double	○	○
x = 16%, T <sub>A</sub> = 650 °C	II	9.14 ±0.18	Double	○	○
x = 16%, T <sub>A</sub> = 700 °C	II	7.40 ±0.27	Double	○	○
x = 16%, T <sub>A</sub> = 750 °C	II	6.94 ±0.08	Double	○	○
x = 16%, T <sub>A</sub> = 800 °C	II	6.48 ±0.28	Single	×	×
x = 16%, T <sub>A</sub> = 850 °C	II	5.38 ±0.07	Single	×	×
x = 16%, T <sub>A</sub> = 900 °C	I	0.87 ±0.00	Single	×	×
x = 0%, as grown	I	0.76 ±0.01	Single	×	×

為了與時間解析光譜得到的載子侷限做一個對照，我們也做了一系列的變溫光激螢光光譜量測，圖 3.2-5(a)為各樣品峰值能量隨溫度的變化情形。由圖可看出，較高溫度退火的樣品，其峰值能量的 S 形變化程度較低。我們可以利用瓦西尼方程式  $(E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{\beta+T} - \frac{\sigma^2}{kT})$  分析峰值能量隨溫度的變化，並估計各樣品的侷限能  $\sigma$ 。擬合得到的參數列於表 3.2-2，而各樣品的侷限能則畫於圖 3.2-5(b)。由圖可以看出， $\sigma$  隨著退火溫度上升而下降，從 x = 16% 未退火樣品的 13.3 meV 下降到 800°C 退火樣品的 1.9 meV。而在 800°C 以上的退火溫度，已無載子侷限現象所造成的 S 形變化，與之前改變偵測能量的時間解析光譜得到的結論一致。

表 3.2-2：各樣品由瓦西尼方程式所得參數

Sample	$E_g(0)$ (meV)	$\alpha$ (meV/K)	$\beta$ (K)	$\sigma$ (meV)
x = 16%, as grown	998.8 ± 1.9	1.1 ± 0.2	600	13.3 ± 0.3
x = 16%, $T_A = 650$ °C	985.6 ± 1.7	1.0 ± 0.1	600	11.4 ± 0.3
x = 16%, $T_A = 700$ °C	995.7 ± 1.8	1.0 ± 0.1	600	8.3 ± 0.4
x = 16%, $T_A = 750$ °C	1011.1 ± 1.5	1.1 ± 0.2	600	6.0 ± 0.4
x = 16%, $T_A = 800$ °C	1060.2 ± 0.8	1.2 ± 0.2	600	1.9 ± 0.2
x = 16%, $T_A = 850$ °C	1071.0 ± 0.3	0.8 ± 0.1	600	0.0 ± 0.0
x = 16%, $T_A = 900$ °C	1237.8 ± 0.4	0.9 ± 0.1	600	0.0 ± 0.0
x = 0%, as grown	1140.4 ± 0.4	0.9 ± 0.1	600	0.0 ± 0.0

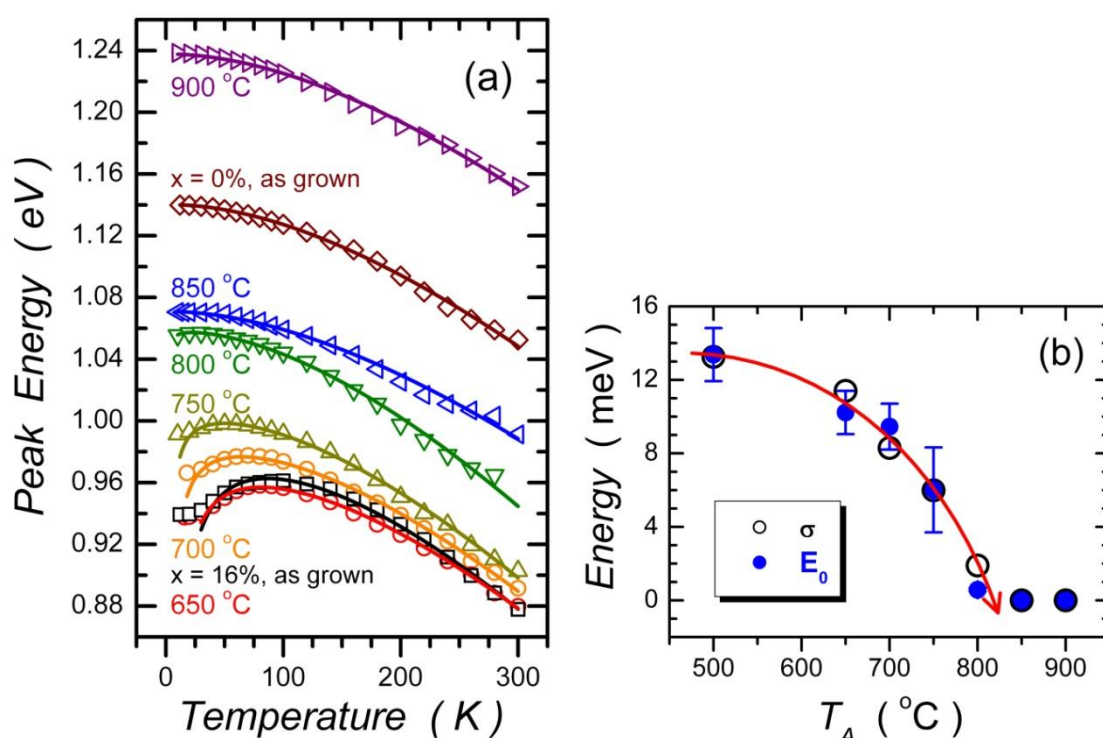


圖 3.2-5：各樣品(a)峰值隨溫度的變化(b)侷限能量隨退火溫度的變化

### 3.2.3 熱退火造成之能帶結構演化

圖 3.2-6(a)所示為各樣品的輻射復合速率對上退火溫度作圖，其中紅色方框為各退火樣品的復合速率，並以長晶溫度  $500^\circ\text{C}$  來代表 x = 16% 未退火樣品，而藍色虛線則為第一型砷化銻量子點的復合速率。由圖可看出，隨著退火溫度上升，輻射復合速率由未退火時的  $0.094 \text{ ns}^{-1}$  緩緩增加到退火

850°C 時的  $0.186 \text{ ns}^{-1}$ ，但此值相較於第一型 InAs 量子點的復合速率  $R \approx 1.316 \text{ ns}^{-1}$  仍低了許多。此結果表示在 850°C 以下退火的樣品仍維持著第二型的能帶結構，其電子電洞波函數的重疊率約為第一型量子點的 30~40% 之間。當退火溫度高達 900°C 時，復合速率迅速增加到  $1.144 \text{ ns}^{-1}$ ，非常接近第一型 InAs 量子點，證實了經高溫熱退火後能帶結構將由第二型轉變為第一型，如圖 3.2-6(b) 所示。此轉變區間位於 800~900°C 間，且轉變前後復合速率差距相當大，達 6 倍之多。

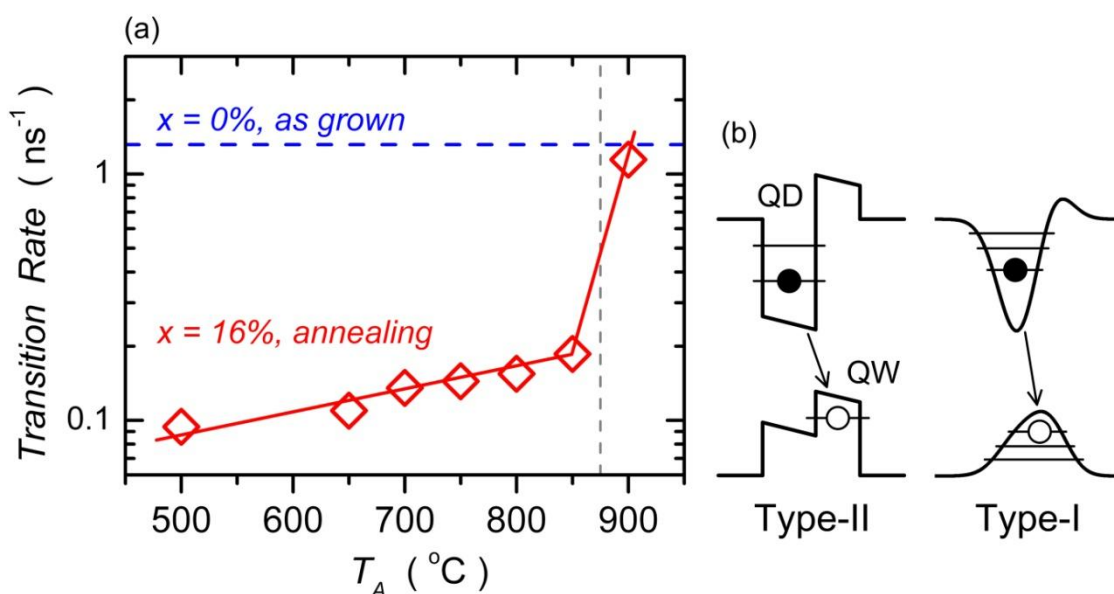


圖 3.2-6：(a)各退火樣品的復合速率(b)能帶排列演化的示意圖

事實上，在經過 900°C 的高溫熱退火後，量子點與周圍材料的合金混合程度相當嚴重，而我們並不清楚原本的量子點結構是否仍存在，或已經變成類似量子井的結構。因此為了檢查高溫退火後量子點結構是否仍存在，我們利用變功率的光激螢光光譜實驗來做確認。圖 3.2-7(a)~(c)所示為退火 900、800 及 700°C 樣品的變功率光激螢光光譜。如圖所示，我們發現光譜

中不僅僅只有基態發光，隨著激發功率的增加，第一、第二甚至第三激發態都開始出現。此結果證實了載子仍具有零維的能態密度；意即經過 900°C 的高溫熱退火後，量子點的結構依然存在。

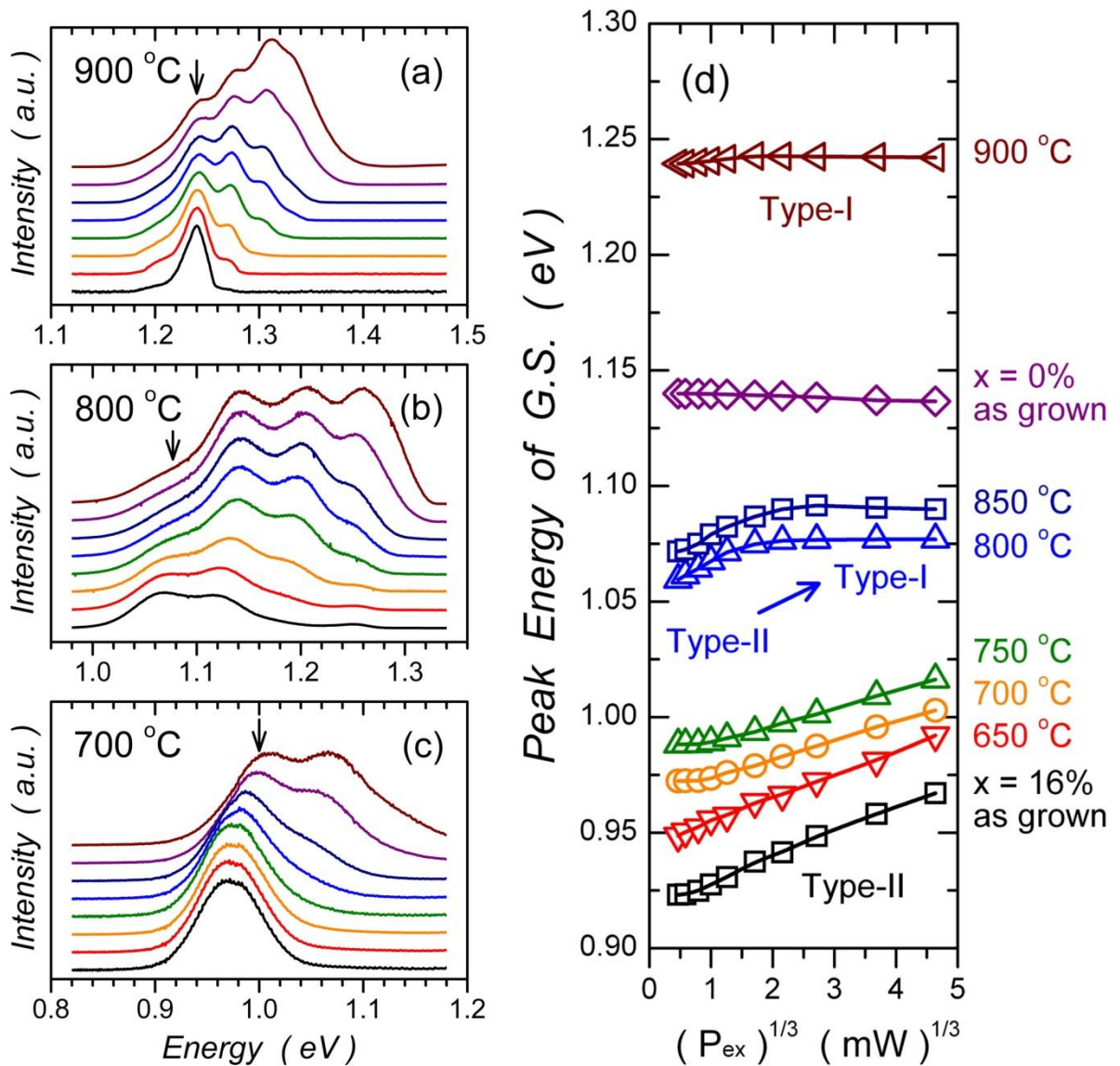


圖 3.2-7：(a)900(b)800(c)700°C 退火樣品之改變功率光激螢光光譜(d)各樣品基態峰值對激發功率 1/3 次方作圖

另一方面，各樣品峰值能量隨激發功率上升的變化也為能帶結構的改變提供了證據，我們將峰值能量對激發功率的  $1/3$  次方作成圖 3.2-7(d)。如圖所示，650、700 及 750°C 樣品的峰值移動與激發功率的  $1/3$  次方呈線性關係，為第二型能帶結構的特徵[12]；而對於 900°C 退火樣品而言，其發光峰值並不會隨著功率上升而藍移，證實了此為第一型的能帶結構。

而其中最有趣的則是 800°C、850°C 樣品了。在低激發功率時，峰值能量隨著激發功率  $1/3$  次方線性藍移，但當雷射激發功率  $P_{ex} \geq 5\text{mW}$  後卻幾乎不再改變。這個行為可以解釋成第二型到第一型的演化過程：在 800°C 退火後， $\text{InAs-GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  介面的價帶不連續大小已經由於合金混和而下降許多，若要把電洞侷限在量子點周圍並維持第二型躍遷，則能帶彎曲度就不能太大，因此激發功率必須保持得夠低。當高功率所激發的大量非平衡電子注入量子點中，量子點周圍將產生強大的能帶彎曲，使得微小的價帶不連續無法將電洞侷限在量子點周圍，導致隨著激發功率上升載子復合也從第二型轉變成第一型的躍遷。



### 3.3 第二型量子點能帶結構模擬

#### 3.3.1 量子點能帶結構轉變

在此我們使用{101}晶面的截角金字塔來模擬量子點形狀，我們設定量子點底部大小  $B = 20 \text{ nm}$ ，高度  $H = 3.5 \text{ nm}$ ， $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  披覆層厚度  $d = 5 \text{ nm}$ ，如圖 3.3-1 所示。在此我們改變覆蓋層銻含量從  $x = 0\%$  增加到 21%，以期觀察量子點能階及發光特性的改變。同時我們把各材料間晶格不匹配所造成的應變、以及電子電洞間的庫倫作用力考慮進去，而詳細材料參數則列於表 3.3-1。

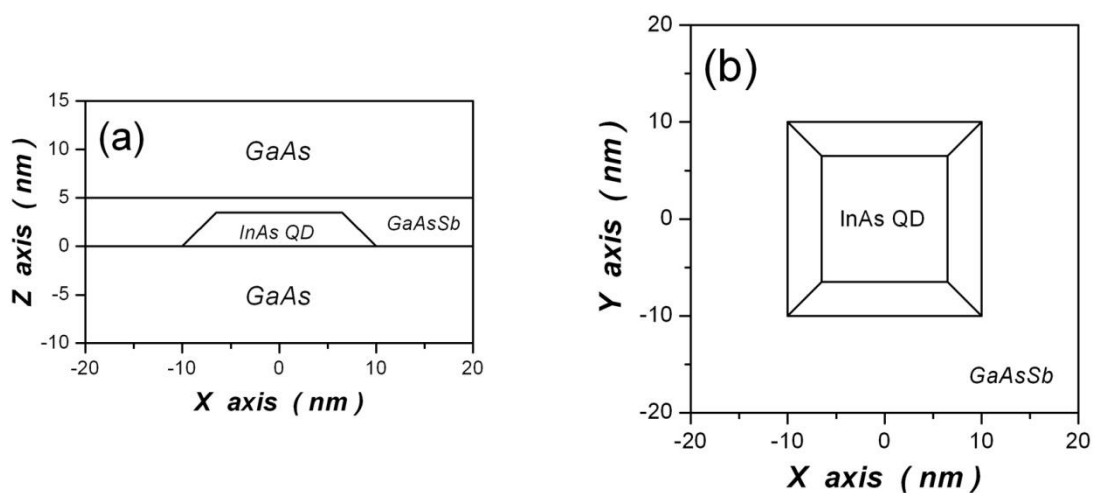


圖 3.3-1：模擬結構之(a)側視圖(b)上視圖

表 3.3-1：第二型量子點模擬參數及參考文獻

Quantity	Symbol	Unit	Value for $\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$	Reference
Lattice constant	$a$	Å	$5.6533+0.4050c+0.4426x$	[34]
Bandgap	$E_g$	eV	$1.519-1.580c+0.475c^2$ $-2.137x+1.430x^2$	[34]
Averaged VB edge	$E_{VBO}$	eV	$-6.807+0.200c-0.014c^2$ $+1.830x-1.060x^2$	[34]
CB effective mass	$m_e$	$m_0$	$0.067-0.027c-0.028x$	[20][34]
VB effective mass	$m_{hh}$	$m_0$	$0.35-0.02c-0.1x$	[34]
CB hydrostatic def. pot.	$a_c$	eV	$-8.013+2.933c+0.513x$	[34]
VB hydrostatic def. pot.	$a_v$	eV	$0.22+0.78c+0.58x$	[34]
VB shear def. pot. [100]	$b_v$	eV	$-1.824+0.024c-0.176x$	[34]
Elastic compliance	$C_{11}$	GPa	$122.1-38.8c-33.7x$	[34]
Elastic compliance	$C_{12}$	GPa	$56.6-11.3c-16.3x$	[34]
Elastic compliance	$C_{44}$	GPa	$60-20.4c-16.8x$	[34]
Static dielectric constant	$\epsilon_s$	$\epsilon_0$	$12.85+2.3c+2.84x$	[34]

圖 3.3-2 所示為激子躍遷能量與生命期隨著銻含量增加的變化情形。由圖可以發現，隨著銻含量增加，激子的躍遷能量有下降的趨勢。在銻含量  $x = 15\%$  時有明顯的轉折：當  $x < 15\%$ ，躍遷能量下降較慢，而  $x > 15\%$ ，能量下降較為迅速。另一方面，激子的生命期也在  $x = 15\%$  處有明顯的變化： $x < 15\%$ ，生命期較短且大致維持一個定值；而當  $x > 15\%$ ，生命期突然拉長且隨著銻含量增加而不斷延長。綜合以上，我們認為在銻含量  $x = 15\%$  處為第一型到第二型能帶結構的轉捩點。當銻含量增加到 15% 後，電子與電洞開始被侷限在不同的材料中，因此表現出更長的生命期與不同的躍遷能量變化。

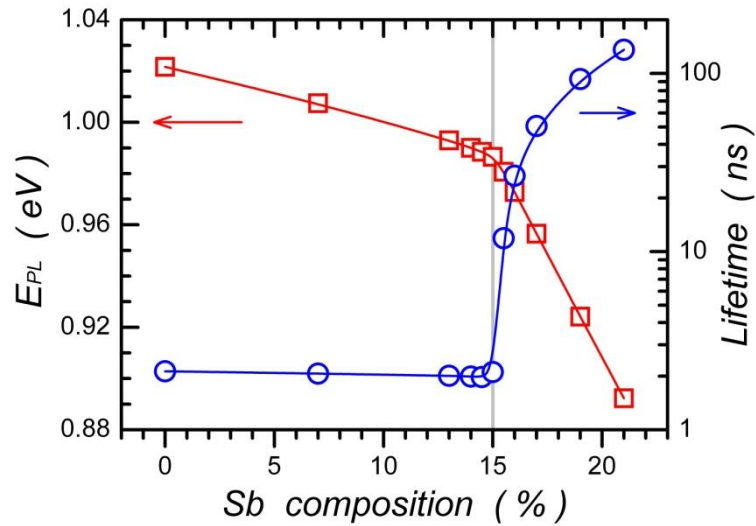


圖 3.3-2：激子躍遷能量與生命期隨銻含量上升的變化情形

為了進一步證實當銻含量增加到 15% 時，確實有第一型到第二型能帶結構的轉變產生，我們檢查了電子與電洞波函數的分佈狀況。由圖 3.3-3 可看出，在銻含量從 0% 增加到 21% 的過程中，大部份的電子波函數(80%)均被侷限在 InAs 量子點內，形狀也沒有太大的變化。然而，如圖 3.3-4 與圖 3.3-5 所示，電洞波函數在銻含量 15%~16% 時變化相當劇烈，原本 15% 時仍侷限於 InAs 量子點內的電洞，到了 16% 時已被擠出量子點外，電洞出現在量子點內的機率從 75% 迅速下降到 6%。因此，我們可以確認銻含量 15% 處的確為第一型到第二型能帶結構的轉捩點。

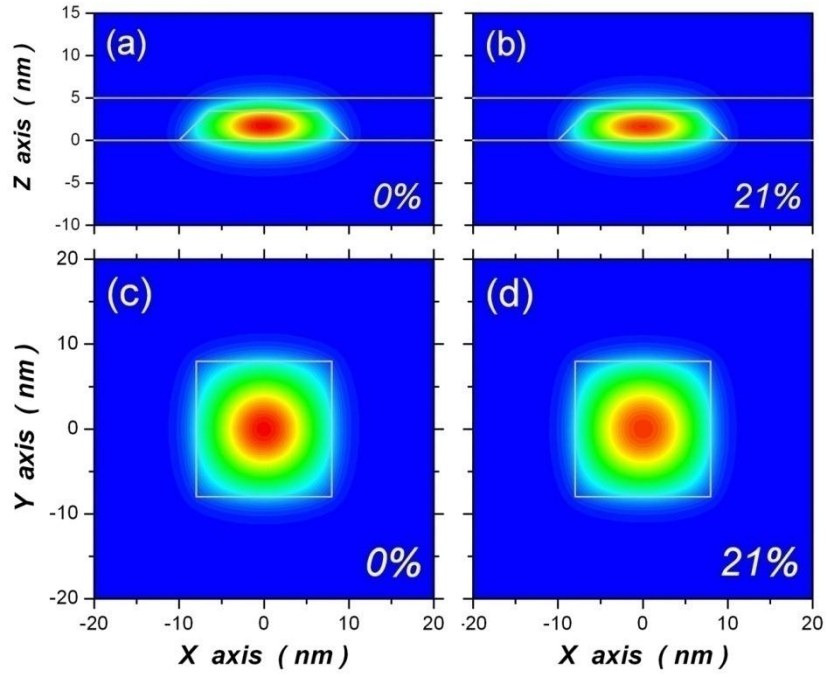


圖 3.3-3：銻含量 0% 與 21% 的電子波函數分佈圖

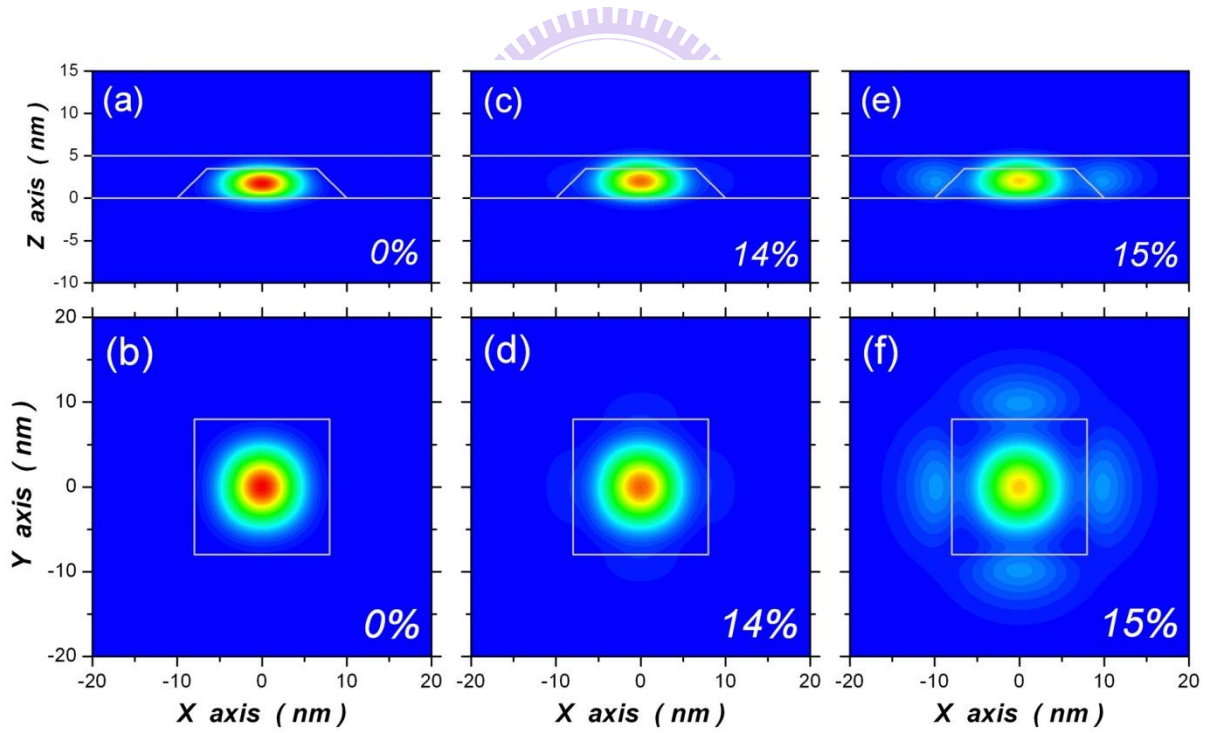


圖 3.3-4：銻含量 0%、14% 及 15% 結構之電洞波函數分佈圖

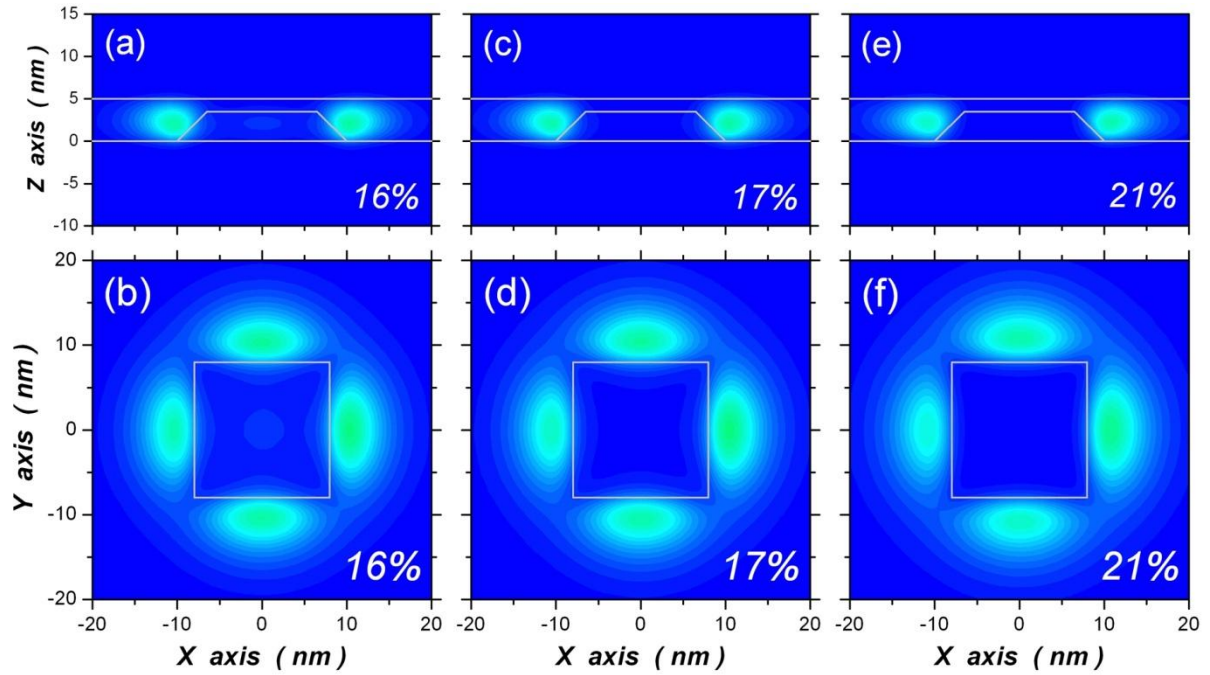


圖 3.3-5：銻含量 16%、17% 及 21% 結構之電洞波函數分佈圖

定量來說，激子的生命期同時與躍遷能量與波函數重疊率有關。觀察銻含量從 0% 增加到 21% 的過程，激子的生命期約上升了 64 倍之多，但激子躍遷能量的變化率卻大約只有 13%。因此，生命期變化主要取決於電子電洞波函數重疊率的變化。我們進一步分析了波函數重疊率隨銻含量上升的變化，如圖 3.3-6 所示，在銻含量 15% 以下時，波函數重疊率大約都維持在 87% 左右，隨著銻含量上升變化並不大，生命期則因此維持在 2.0 ns 附近；而到了銻含量 15% 以上，隨著銻含量增加，波函數重疊率開始大幅下降，從  $x = 16\%$  時的 24%，到  $x = 21\%$  時只剩 11%。這使得生命期在銻含量 15% 時有劇烈的變化，並且讓生命期隨著銻含量增加不斷上升，從  $x = 16\%$  時的 26.6 ns，到  $x = 21\%$  時已高達 135.9 ns。在此範圍內，生命期的上升趨勢大約維持線性上升，變化率約為 22.4 ns/%Sb。

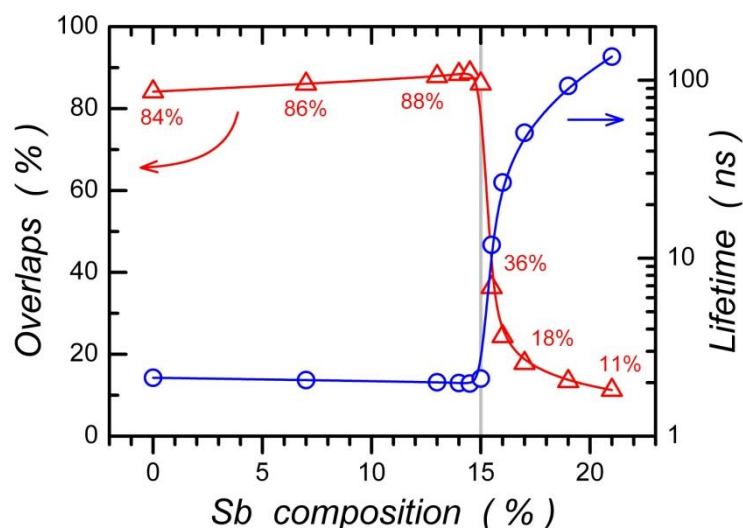


圖 3.3-6：不同銻含量之波函數重疊率與激子生命期

綜合以上模擬與實驗結果，我們發現兩者相當符合。藉由模擬，我們證明了當銻含量上升到約 15% 後，將會有第一型到第二型能帶排列的轉變發生，此值和文獻發表的 14% 相當接近[10]。而對應之前的實驗也有相同的結論， $x = 0\%$  樣品為第一型能帶結構，而  $x = 16\%$ 、 $21\%$  樣品則為第二型的能帶排列。有趣的是，模擬的結果告訴我們，在第二型量子點當中，電洞是被侷限在量子點的兩側，而不是正上方，這與之前文獻的結果相異[12]。

### 3.3.2 材料應變對於第二型量子點的影響

InAs/GaAs 天生上約有 6.7% 的晶格常數差異，而 InAs/GaSb 的晶格常數差異則只有約 0.6%。因此若以  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金取代 GaAs 作為量子點披覆層，將能有效減低 InAs 量子點所受應力，使得量子點發光波長得以延長。在本小節我們將仔細討論材料應變在第二型量子點系統中扮演的角色，要注意的是在此討論的情況，都未加上電子與電洞間庫倫作用力的影響，第

一型到第二型能帶轉換點位於銻含量  $x = 14\%$  處。

圖 3.3-7 為導電帶位能在不同銻含量時的變化情形。如圖 3.3-7 所示，InAs 量子點內的位能一直維持最低且變化不大，而周圍  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層的位能則隨著銻含量增加稍稍上升。因此隨著銻含量上升，電子仍會繼續被侷限在量子點當中，計算結果顯示電子出現在量子點中的機率均約為 80% 左右。

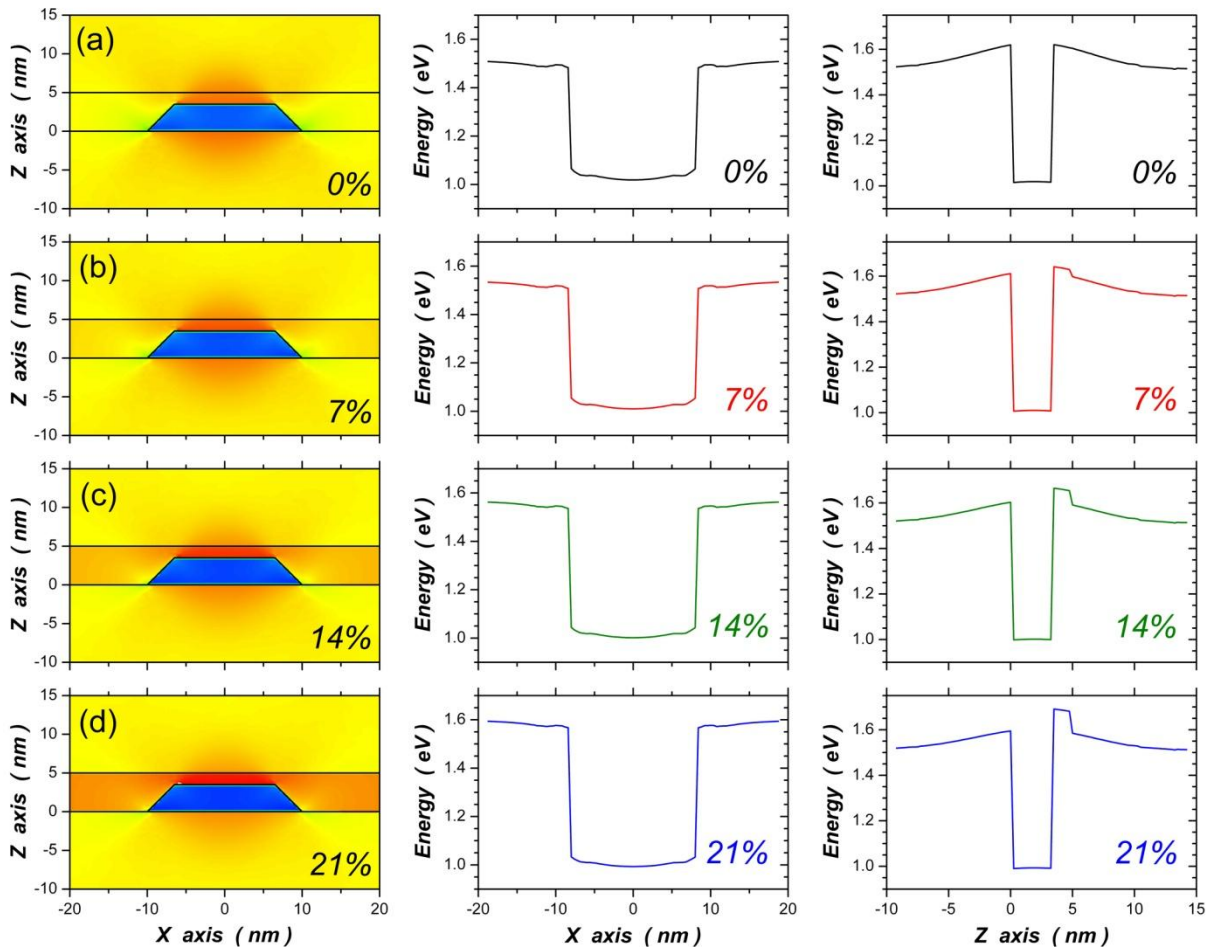


圖 3.3-7：不同銻含量之導電帶位能分佈圖

接著由圖 3.3-8 觀察電子能階的變化，隨著銻含量上升，電子能階有線性下降的趨勢，且斜率在型態轉換點處( $x = 14\%$ )沒有改變，配合上大部分電子都在量子點中的結論，我們認為此能階下降現象是由於隨著銻含量上升，量子點與周圍物質的晶格不匹配程度下降，使得量子點所承受應力降低所致。定量來看，電子基態能階的變化率約為  $0.6 \text{ meV}/\% \text{Sb}$ ，而 InAs 量子點中導電帶邊緣的下降率約為  $1.2 \text{ meV}/\% \text{Sb}$ ，兩者相當接近，也證實了上述的推論。另一方面，能階間格則隨著銻含量增加而稍稍上升，此原因係由於量子點周圍的位障隨著銻含量增加而上升，使得量子侷限變得較好所致。此外，觀察基態與第一激發態的能量差約為  $65\sim 70 \text{ meV}$ ，此值與實驗上觀測到的基態與激發態發光能量差相當接近。

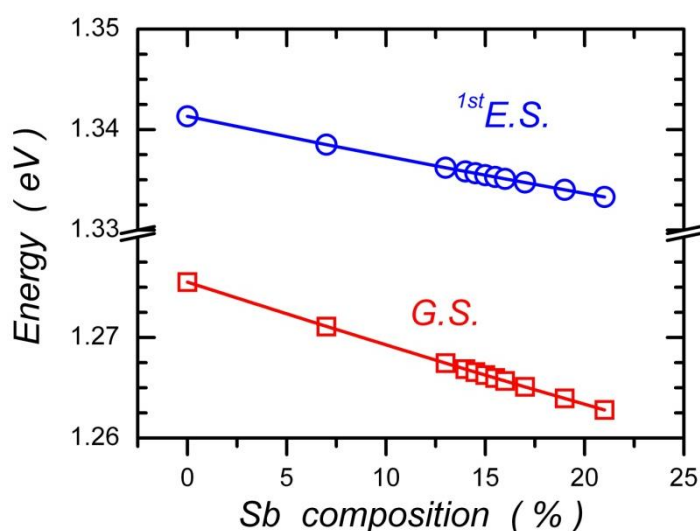


圖 3.3-8：不同銻含量之電子基態與第一激發態

圖 3.3-9 所示為不同銻含量時，量子點周圍的價電帶位能分佈圖，我們可以將其畫分為量子點內、量子點上方以及量子點兩側等三個區域來討論。



觀察圖形，銻含量增加對於量子點內部的位能影響並不大；相對地，受到能帶邊緣及材料應變的影響，量子點上方及兩側的位能改變量相對而言則大了許多。仔細觀察位能分佈，我們發現雖然都屬於  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層的一部分，但受到應變的影響，量子點上方的位能都較兩側來的高，這使得當銻含量高於 14% 後，電洞將被侷限在量子點外的兩側而非正上方，且波函數將沿著中底部位能較低處分佈。在此我們認為應變是造成電洞被侷限在量子點兩側的主要原因。

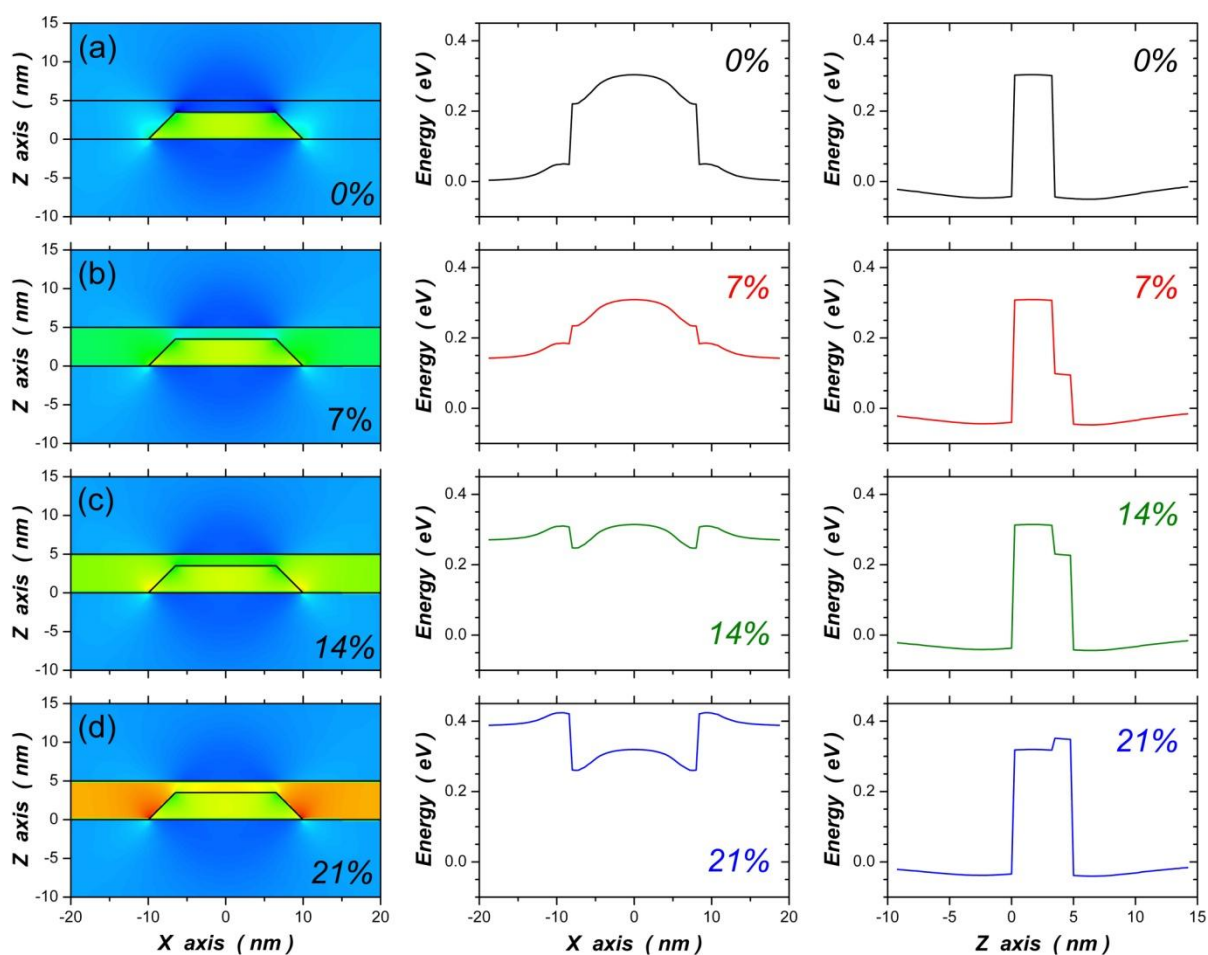


圖 3.3-9：不同銻含量之價電帶位能分佈圖

接著觀察電洞能階的變化情形，如圖 3.3-10 所示。隨著銻含量上升，基態電洞能量有線性下降的趨勢，且以  $x = 14\%$  為界有兩種不同的斜率，在此之前較平緩，在此之後則較陡峭。此現象明顯反映出電洞以  $x = 14\%$  為界被侷限在不同材料當中，在 14% 以下，大部分的電洞仍被侷限於量子點中，受到較少的價帶邊緣改變影響，斜率也較為平緩，下降速率約為  $1.73 \text{ meV}/\% \text{Sb}$ ；而到了 14% 以上，電洞開始被侷限在  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中，受到材料本身的價帶邊緣影響，能量下降變得快速，約有  $15.6 \text{ meV}/\% \text{Sb}$ ，此值較電子能階改變量大了相當多。另外，如圖 3.3-10(b) 所示，當銻含量增加到 14% 以上，電洞將被侷限在量子點外兩側較淺的位能井中，由於其較差的量子侷限能力，使得能階間隔變小了許多。

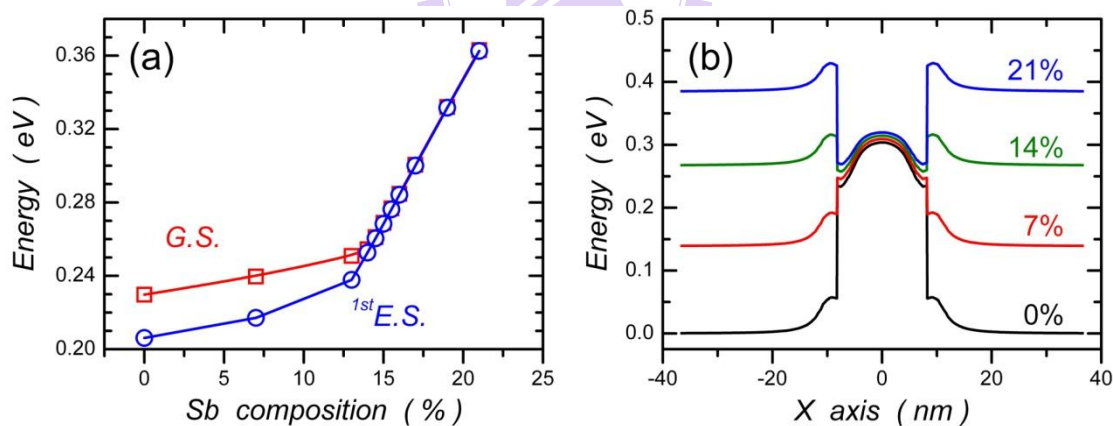


圖 3.3-10：(a)不同銻含量之電洞能階(b)  $y = 0, z = 2$  線上的價電帶能量變化

由前面的討論得知，電洞是此系統中最關鍵的載子種類，不論是激子躍遷能量或是激子生命期都直接取決於電洞的變化。藉由分別觀察電子與電洞能階隨銻含量上升的變化，我們得知激子躍遷能量的兩種斜率完全來自於電洞能階的變化。而到了第二型區域，電洞波函數將沿著在量子點兩

側，由應變創造出來的低位能區域分佈，而因為其較差的量子侷限能力，使得量子點基態與激發態復合發光的能量差主要都來自於電子的貢獻。

### 3.3.3 庫倫作用力對於第二型量子點的影響

由前面的討論得知，在銻含量增加到 14% 之後，電洞將開始被侷限到  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中量子點的兩側。此時的電洞雖仍屬於束縛態(bond state)的範疇，但此由材料應變創造出來的位能井由於深度較淺，而有較低的量子侷限能力，此時較長距離的庫倫作用力便開始顯得重要，尤其是在型態轉換點附近， $\text{InAs-GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  介面能障高度較低時。因此，在這裡我們將更進一步討論庫倫作用力對於第二型量子點的影響。

圖 3.3-11(a)與(b)分別為激子躍遷能量與生命期隨著銻含量增加的變化情形，其中藍色圓圈與紅色方框分別代表有無考慮庫倫作用力的情況，而圖(b)中的數字則代表波函數重疊率。由躍遷能量以及生命期的轉折點可以發現，在考慮庫倫作用力後，第一型到第二型能帶排列的轉換點從原本  $x = 14\%$  處稍稍延後到了  $x = 15\%$  處。此原因係來自於電子與電洞間的庫倫吸引力，它將幫助電洞克服較小的價帶不連續而進入量子點中，因此  $\text{InAs-GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  介面的價帶不連續程度需夠大，才能有效將電洞侷限在量子點外形成第二型激子。

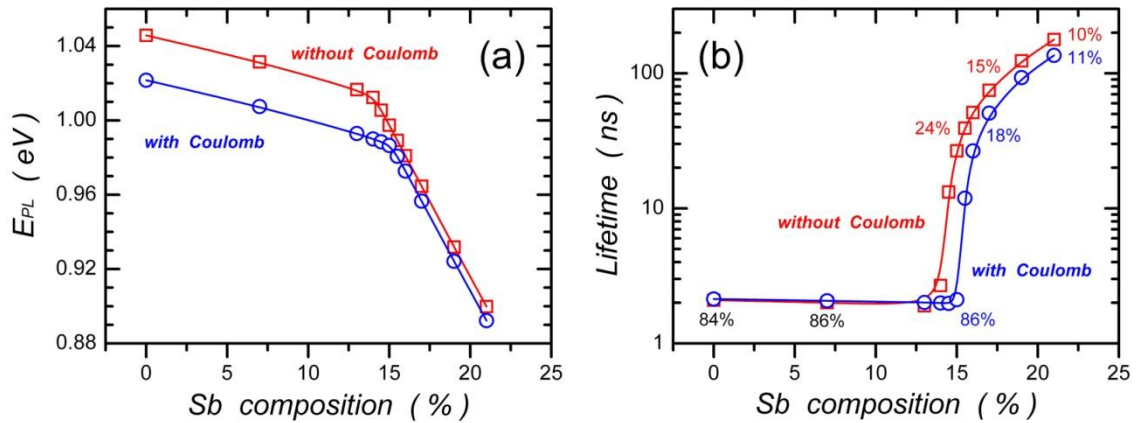


圖 3.3-11：在考慮庫倫作用力前後之(a)激子躍遷能量(b)激子生命期

緊接著比較有無考慮庫倫作用力對於生命期的影響。在第一型的範圍內，庫倫吸引力造成的波函數重疊率變化約在1%以下，但躍遷能量的下降卻有 24 meV，這使得在考慮庫倫吸引力後，生命期反而小幅上升了 2~3%。而在第二型的範圍內，庫倫作用力開始變得重要，激子躍遷能量雖下降了 8 meV，但因波函數重疊率的大幅上升，使得生命期下降了 23~48%之多。這直接證明了在第二型系統中，對於激子的生命期來說，長距離的庫倫作用力確實扮演了極為重要的角色。

進一步觀察激子躍遷能量隨銻含量增加的變化情形。如圖 3.3-11(a)所示，我們可以把圖形分成左半部的第一型及右半部的第二型能帶區域來討論：在同一區域內，不論有無考慮庫倫吸引力，激子躍遷能量隨著銻含量變化的斜率都很接近。由前面的討論得知，此變化來自於材料應變以及能帶邊緣的改變，因此電子電洞對的庫倫吸引力只是讓躍遷能量整體往低能量位移了一些，且此能量位移即為激子的束縛能 $E_x$ 。另外，第一型及第二

型激子的束縛能並不一樣，如圖 3.3-12 所示，第一型激子的束縛能約為 24 meV，而第二型激子則只有約 8 meV。此現象來自於第二型激子比第一型激子有更長的等效半徑，使得電子與電洞間的庫倫吸引力較弱，連帶激子的束縛能也一併下降。

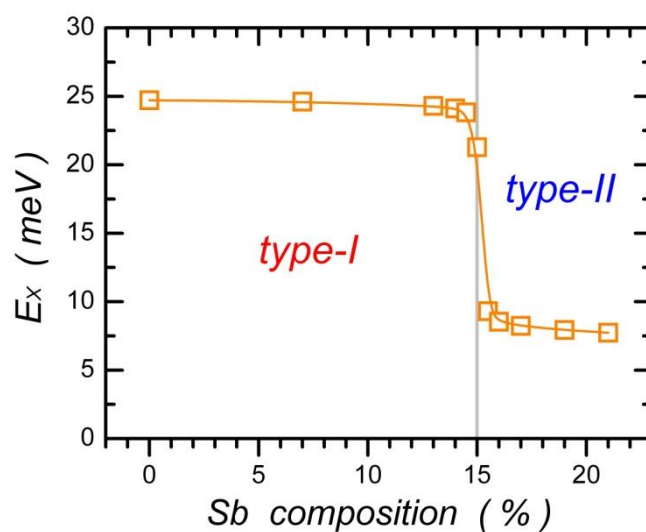


圖 3.3-12：不同銻含量之激子束縛能

## 第四章 結論

我們利用時間解析光譜研究披覆  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層的 InAs 量子點之載子動力學。藉由改變激發功率及時間解析的螢光光譜，證實了  $x = 16\%$  及  $21\%$  樣品為第二型的能帶排列。由變溫的時間解析光譜，我們辨別出受電洞侷限影響的不同載子復合路徑：近距離電洞有較快的復合速率、復合後放出較高能量的光；而遠距離電洞則有較慢的復合速率、復合後放出較低能量的光。而後透過改變偵測能量的時間解析光譜，我們直接觀察到受電洞侷限態所影響的螢光光譜紅移現象。接著，我們研究了快速熱退火對於第二型量子點發光特性的影響。經過退火處理後，除了觀察到螢光光譜大量的藍移及半高寬縮減外，合金混和也導致輻射復合速率增加及降低  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層中的電洞侷限態。而在經過  $900^\circ\text{C}$  高溫熱退火後，第二型量子點已經變成第一型的量子點，並且我們發現可以利用不同的激發功率來調變載子復合速率。最後，我們利用理論模擬第二型量子點的能帶排列、發光能量以及復合速率。透過計算，我們確認了  $x = 15\%$  處為第一型到第二型能帶的轉換點。當  $x > 15\%$  後，電洞將被侷限在量子點外的兩側，電子與電洞形成第二型激子，具有更慢的輻射復合速率及較低的激子束縛能。

## 參考文獻

- [1] D. L. Huffaker, G. Parker, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2564 (1998).
- [2] A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, N. A. Maleev, S. S. Mikhrin, V. M. Ustinov, A. F. Tsatsul'nikov, M. V. Maximov, B. V. Volovik, D. A. Bedarev, Yu. M. Shernyakov, P. S. Kop'ev, *Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, Appl. Phys. Lett.* **75**, 1926 (1999).
- [3] M. J. da Silva, A. A. Quivy, S. Martini, T. E. Lamas, E. C. F. da Silva, and J. R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2646 (2003).
- [4] M. V. Maximov, A. F. Tsatsul'nikov, B. V. Volovik, D. A. Bedarev, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, N. A. Bert, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, *Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, I. P. Soshnikov, and P. Werner, Appl. Phys. Lett.* **75**, 2347 (1999).
- [5] G. Balakrishnan, S. Huang, T. J. Rotter, A. Stintz, L. R. Dawson, K. J. Malloy, H. Xu, and D. L. Huffaker, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2058 (2004).
- [6] K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J.-S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1111 (1999).
- [7] V. M. Ustinov, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N. A. Bert, P. S. Kop'ev, *Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, Appl. Phys. Lett.* **74**, 2815 (1999).
- [8] J. M. Ripalda, D. Granados, Y. Gonzalez, A. M. Sanchez, S. I. Molina, and J. M. Garcia, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 202108 (2005).
- [9] W.-S. Liu, D. M. T. Kuo, J.-I. Chyi, W.-Y. Chen, H.-S. Chang, and T. M. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243103 (2006).
- [10] H. Y. Liu, M. J. Steer, T. J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, P. Navaretti, K. M. Groom, M. Hopkinson, and R. A. Hogg, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 143108 (2005).
- [11] H. Y. Liu, M. J. Steer, T. J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, F. Suarez, J. S. Ng, M. Hopkinson, and J. P. R. David, *J. Appl. Phys.* **99**, 046104 (2006).
- [12] C. Y. Jin, H. Y. Liu, S. Y. Zhang, Q. Jiang, S. L. Liew, M. Hopkinson, T. J. Badcock, E. Nabavi, and D. J. Mowbray, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021102 (2007).
- [13] W.-H. Chang, Y.-A. Liao, W.-T. Hsu, M. C. Lee, P.-C. Chiu, and J.-I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033107 (2008).

- [14]Y.-A. Liao, W.-T. Hsu, P.-C. Chiu, J.-I. Chyi, and W.-H. Chang, Appl. Phys. Lett. **94**, 053101 (2009).
- [15]C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989).
- [16]S. L. Chuang, *Physics of optoelectronic devices*, John Wiley & Sons, New York (1995).
- [17]O. Stier, M. Grundmann, and D. Bimberg, Phys. Rev. B **59**, 5688 (1999).
- [18]M. Califano, and P. Harrison, Phys. Rev. B **61**, 10959 (2000).
- [19]C. Pryor, Phys. Rev. B **60**, 2869 (1999).
- [20]C. Pryor, Phys. Rev. B **57**, 7190 (1998).
- [21]C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum semiconductor structures : fundamentals and applications*, Boston : Academic press (1991).
- [22]K. Karrai and R. J. Warburton, Superlattices and Microstructures **33**, 311 (2003).
- [23]R. J. Warburton, C. S. Dürr, K. Karri, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P. M. Petroff, Phys. Rev. Lett. **79**, 5282 (1997).
- [24]R. Heitz, M. Veit, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, Phys. Rev. B **56**, 10435 (1997).
- [25]F. Hatami, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, Phys. Rev. B **57**, 4635 (1998).
- [26]Y.-H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, Appl. Phys. Lett. **73**, 1370 (1998).
- [27]L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, and A. Chenevas-Paule, Appl. Phys. Lett. **76**, 2241 (2000).
- [28]P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osiński, Appl. Phys Lett. **71**, 569 (1997).
- [29]U. E. H. Laheld, F. B. Pedersen, and P. C. Hemmer, Phys. Rev. B **52**, 2697 (1995).
- [30]S. F. Chichibu, T. Onuma, T. Sota, S. P. Denbaars, S. Nakamura, T. Kitamura, Y. Ishida, and H. Okumura, J. Appl. Phys. **93**, 2051 (2003).
- [31]S. Fafard and C. N. Allen, Appl. Phys. Lett. **75**, 2374 (1999).
- [32]R. Leon, Y. Kin, C. Jagadish, M. Gal, J. Zou, and D. J. H. Cockayne, Appl. Phys. Lett. **69**, 1888 (1996).
- [33]S. Malik, C. Roberts, R. Murray, and M. Pate, Appl. Phys. Lett. **71**, 1987 (1997).
- [34]I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).