

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

InAs 量子點摻入氮之電子放射與捕獲機制研究

Electron Emission and Capture Mechanisms of  
InAs Quantum Dots with Nitrogen Incorporating

研究生：吳嘉葳

指導教授：陳振芳 博士

中華民國九十八年七月

InAs 量子點摻入氮之電子放射與捕獲機制研究

Electron Emission and Capture Mechanisms of  
InAs Quantum Dots with Nitrogen Incorporating

研究生：吳嘉葳

Student : Chia-Wei Wu

指導教授：陳振芳 博士

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

國立交通大學  
電子物理研究所  
碩士論文

A Thesis  
Submitted to Institute of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
In  
Electrophysics  
July 2009

Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

## 誌 謝

研究所這兩年走來，遇到了許多幫助過我的人，這本論文能夠完成，我最感謝的是研究生涯中指導我的 陳振芳教授，老師雖然身兼系主任一職，但在研究遇到問題時，老師仍熱於與學生討論並思考解決辦法，指引我下一步研究的可行方向，老師對於學術的熱愛，以及對研究的執著，真的令我十分欽佩，也學習許多遇到問題的解決方式、做研究應該抱持著不屈不饒的精神以及對每件事情負責任的態度。

而歷屆學長姐研究的成果，提供許多測量上的技巧與量測所使用的程式，對於研究上有很大的幫助，尤其是陳育志學長、黃任鋒學長和余之周學長的論文對 TR 系列樣品的研究，讓我有許多資料可以參考。我最感謝的是一直陪伴在我身邊的實驗室伙伴：政鴻學長對我論文的細心指導，每一次實驗數據分析、期刊討論，都讓我獲益良多，在我忙碌時熬夜陪我做投影片，在我身體不舒服的時候帶我去馬偕醫院掛急診；感謝振豪學長常常為了實驗室大大小小的事情煩心，遇到問題時給我許多以前學長姐的經驗，讓問題能夠順利解決；孟謙學長在儀器故障時的處理，讓我能夠順利在碩二做完實驗；俞授學長對我的數據分析和建議、英子學姐教我實驗儀器的操作和畫圖方法、榕鎂學姐對學弟妹的關心和研究上的建議、正皓學長教導的 PL 量測技巧、孟郁學長教我電子學，並在日常生活中給我加油打氣、哲緯學長對我的關心和幫助以及佩珍學姐在課業上的指導。而研究所生涯中不論是修課、做實驗、出遊或吃飯都陪伴著我的同學們，真的很高興能認識你們；怡帆總是聽我說出日常生活的煩惱，幫我分析可行之道，你有很多優點值得我好好學習；昱翔在我實驗不順利時，耐心地傾聽我的煩惱，讓我不再那麼沮喪，不但記住我的數據常常與我討論，同為 QD 小組的我卻記不住你的真是有些慚愧，常常約大家一起出去，讓大家感情變得更好；達叔雖然是做 MOS 但還是耐心的跟我一同討論量測上遇到的問題並提供你的想法，你其實很有想法，要說出來才能讓大家知道唷！我們四個人能夠一起畢業，真的是太棒了！

感謝學弟妹在一旁的協助，雁婷在我忙碌時，幫忙我做實驗、在我心情不好時陪我聊天散步；認真的佑誠雖然不常說話，但會偷偷關心大家；開朗的淳俊帶來許多生活的樂趣，你自彈自唱其實很不錯；華安做的芋頭西米露、紅豆湯和耶誕大餐真的很好吃；有你們在讓我的生活更加多采多姿。

我很榮幸在交大兩年內除了實驗室的夥伴還能結識許多新朋友包括瑞泰學長、宛芳、書瑩、蕙如、家權、宣毅、紹軒、鴻璋、仲維、志彬、仲安學長；以及一同住的室友:美嬌、意晴、Echo、邱邱、宜儒、淑盈、佩芸，還有大學認識的哲瑄學長、天昱學長、依萍學姐、彥甫學長和克銘還有其他朋友們，要感謝的人實在太多，謝謝大家對我的鼓勵。

最後，我要感謝開啟我研究之路的專題指導教授 蕭錫鍊老師，感謝老師一直以來對我的關心和教導。而家人的支持，是我念研究所的原動力，謝謝妳們在我任性時包容我、在我難過時安慰我、在我忙碌時默默地為我付出，所以我將這本論文獻給我親愛的家人和在天國的爸爸。

嘉葳

謹識於風城交大 民國九十八年九月



# InAs 量子點摻入氮之電子放射與捕獲機制研究

研究生：吳嘉葳

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理所

## 摘要

本篇論文主要是探討摻氮的砷化銦 (InAs) 自聚式量子點之光電特性研究，樣品的製程方式是用分子束磊晶系統在砷化鎵 (GaAs) 的基板上成長。在室溫下量測光激發螢光頻譜 (PL) 可顯示有一低能量訊號存在。電容-電壓 (C-V) 量測結果知道 InAs 量子點摻入氮可以使電子放射出來的時間變長，時間常數大約  $10^{-3}\sim 10^{-5}$  秒。深層暫態能譜 (DLTS) 量測電子放射的訊號發現兩個峰值，其中一個峰值是量子點訊號活化能約 0.2 eV，而另一個為缺陷訊號活化能大約 0.7 eV。量子點訊號出現在約 200 K 且當電子的佔據數增加時，峰值會往低溫移動並飽和，類似於能帶填充，而這個能帶的平均範圍約 0.18~0.29 eV。DLTS 量測訊號最強時候的活化能大約在 0.21 eV，將此時的活化能對應到 PL 光譜電子放射強度最大時的波長 (1200 nm)。而 DLTS 可以量到活化能較深能階的能量 (約 0.36 eV) 應該與 PL 光譜低能量訊號有關。因此我們認為 DLTS 量到的活化能範圍從 0.19~0.36 eV 可以對應到 PL 光譜量子點的放射訊號。電子要注入到量子點必須克服一個捕捉位能障，它的高度和電子從量子點放射的位能障高度差不多。當量子能階的電子佔據數愈多可以得到捕捉位能障的高度愈小。施加逆向偏壓能空乏樣品內的電子，一旦量子能階中的電子全都被空乏之後，再增加逆向偏壓可以空乏缺陷能階內電子。當缺陷內的電子開始被空乏時，我們觀察到量子點的位

能障高度變小。缺陷內的電子被空乏愈多時，得到的量子點位能障高度會愈小。

這結果顯示量子點的位能障高度會受到缺陷內電子數量影響，而電子在灌入缺陷

之前會先注入量子點內，之後再回到缺陷能階。



# Electron Emission and Capture Mechanisms of InAs Quantum Dots with Nitrogen Incorporating

Student : Chia-Wei Wu

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, electronic and optical properties of nitrogen (N) incorporation into self-assembled InAs quantum dots (QDs) grown on GaAs substrate by molecular beam epitaxy are investigated. Photoluminescence (PL) spectrum exhibits a low energy tail at room temperature. Capacitance-voltage (C-V) profile shows a long time constant about  $10^{-3}\sim 10^{-5}$  second for the InAs QDs with N incorporation. Deep-level transient spectroscopy (DLTS) spectra reveal two signals one is the QDs state about 0.2 eV, and the other is the defect level about 0.7 eV. The shallow emission is attributed to the QDs states since increasing electron occupation of the dots shifts the emission peak towards a lower temperature, suggesting a band-like filling of the state ranging from 0.18 to 0.29 eV. The maximum DLTS signal is observed at  $E_a = 0.21$  eV which can be correlated with the PL peak at 1200 nm. And the wide activation energy extending to 0.36 eV can also be correlated with PL low-energy long tail. Therefore, we believe that the shallow level from 0.19 to 0.36 eV corresponds to the PL QDs emission. Injecting electrons into the QDs needs to overcome a capture barrier whose value is close to that of the emission barrier. A smaller capture barrier is observed for the QDs with higher electron occupation. Once the QDs are completely depleted of electrons, further increasing the reverse bias would start to deplete the electrons of the defect state. We observe a smaller capture barrier of the QDs when we start to deplete the electrons of the defect state. Further depleting the electrons of the defect state can further decrease the capture barrier of the QDs. This result shows that the capture barrier of the QDs is affected by the number of the electrons trapped on the defect state and electrons are injected into the QDs before they relax to the defect state.

# 目錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	iii
目錄	.....	iv
圖表目錄	.....	v
第一章 緒論	.....	1
1.1 前言	.....	1
1.2 研究動機	.....	1
1.3 論文架構	.....	2
第二章 樣品的製備	.....	3
2.1 樣品長晶過程	.....	3
2.2 電極的製作	.....	4
2.2.1 蕭基接面(Schottky Contact)製作	.....	4
2.2.2 歐姆接面(Ohmic Contact)製作	.....	5
第三章 量子能階電子放射與捕獲	.....	7
3.1 摻入氮和未摻入氮的砷化銦量子點光激發螢光特性	.....	7
3.2 摻入氮和未摻入氮的砷化銦量子點電容—電壓比較	.....	8
3.3 摻入氮的砷化銦量子點深層暫態能階量測電子放射	.....	11
3.4 摻入氮的砷化銦量子點深層暫態能階量測量子點中電子被捕獲的影響	.....	17
第四章 缺陷能階捕捉電子對量子能階的影響	.....	35
4.1 由表面形貌量測觀察摻入氮量子點的缺陷	.....	35
4.2 電性量測所量到的缺陷訊號	.....	36
4.3 DLTS 量測空乏到缺陷載子後量子能階捕獲電子的探討	.....	37
第五章 總結	.....	45
參考文獻	.....	47

# 圖表目錄

## 圖目錄

圖 2.1 摻入氮量子點與其對照樣品的能帶與結構圖.....	6
圖 3.1 (a) 摻入氮的砷化銦量子點 (InAsN QDs) 變溫 PL 圖.....	21
圖 3.1 (b) 在室溫下, 未摻入氮和摻入氮的砷化銦量子點 PL 圖比較.....	21
圖 3.2 摻入氮的砷化銦量子點 RTA 800 °C 3 分鐘變溫 PL 圖.....	22
圖 3.3 (a) 在室溫下, 未摻氮和摻氮的砷化銦量子點電容—電壓.....	22
圖 3.3 (b) 為室溫下, 未摻氮和摻氮的砷化銦量子點載子濃度分佈圖.....	23
圖 3.4 (a) 砷化銦量子點變溫電容—電壓關係.....	23
圖 3.4 (b) 砷化銦量子點變溫載子濃度分佈圖.....	23
圖 3.5 (a) 砷化銦量子點 18 K 下變頻的電容—電壓關係.....	24
圖 3.5 (b) 砷化銦量子點 18 K 下變頻的載子濃度分佈圖.....	24
圖 3.6 (a) 摻氮的砷化銦量子點室溫下變頻的電容—電壓關係.....	24
圖 3.6 (b) 摻氮的砷化銦量子點室溫下變頻的載子分佈圖.....	25
圖 3.7 (a) 摻氮的砷化銦量子點變溫電容—電壓關係.....	25
圖 3.7 (b) 摻氮的砷化銦量子點變溫載子分佈圖.....	26
圖 3.8 摻氮的砷化銦量子點室溫下電容—頻率關係.....	26
圖 3.9 砷化銦量子點深層暫態電容量測.....	27
圖 3.10 (a) 摻氮砷化銦量子點深層暫態電容量測.....	27
圖 3.10 (b) 同一偏壓下高溫和低溫的阿瑞尼士圖比較.....	28
圖 3.11 (a) 改變不同電子數量固定量測偏壓的 DLTS 量測.....	28
圖 3.11 (b) 改變不同電子數量固定量測偏壓的 Arrhenius plot.....	29
圖 3.12 量子點內電子數增加, 電子釋放時活化能減少示意圖.....	29
圖 3.13 (a) 不同區間電子活化能量測方式示意圖.....	29
圖 3.13 (b) 摻氮的砷化銦量子點間隔 0.5 V 暫態電容量測.....	30
圖 3.13 (c) 不同區間的偏壓下阿瑞尼士圖.....	30
圖 3.14 量子能階存在的能帶示意圖.....	31
圖 3.15 PL 和 DLTS 訊號對應.....	31

圖 3.16 DLTS 量測改變電壓到-3 V 代表量子點內捕獲電子的訊號.....	32
圖 3.17 改變電壓到-3 V 電子被捕獲的位能障改變.....	32
圖 3.18 改變電子數量對位能障高度影響的示意圖.....	33
圖 3.19 改變空乏電壓到-3 V 電子被捕獲的時間常數.....	33
圖 3.20 能帶圖修正為包含位能障和缺陷能階.....	34
圖 4.1 (a) 砷化銦量子點 TEM 側面圖.....	40
圖 4.1 (b) 摻氮的砷化銦量子點 TEM 側面圖.....	40
圖 4.2 摻氮的砷化銦量子點高解析穿透式電子顯微鏡量測.....	40
圖 4.3 摻氮的砷化銦量子點高溫下載子分佈圖.....	41
圖 4.4 (a) 為 0~-0.5 V 的 DLTS 量測.....	41
圖 4.4 (b) 為 -0.5~1 V 的 DLTS 量測.....	42
圖 4.5 空乏出缺陷的電子示意圖.....	42
圖 4.6 DLTS 量測改變空乏電壓之後電子被捕獲的訊號.....	43
圖 4.7 改變空乏電壓到缺陷之後捕獲電子的時間常數變快.....	43
圖 4.8 改變空乏電壓到-5 V 對應的位能障和捕獲截面積.....	44
圖 4.9 推測庫倫排斥力會影響捕獲截面積大小.....	44

## 表目錄

表 2.1 樣品長晶參數.....	3
表 3.1 灌進不同電子數但固定放射偏壓的活化能和捕獲截面積.....	15
表 3.2 不同區間範圍的活化能和捕捉截面積.....	16
表 3.3 改變空乏電壓到-3 V 電子被捕獲的位能障和捕獲截面積.....	20
表 4.1 改變空乏電壓到-5 V 電子被捕獲的位能障和捕獲截面積.....	39

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

由於光纖通訊產業蓬勃發展，用於光通訊的長波長雷射(波長大約  $1.3\ \mu\text{m}\sim 1.5\ \mu\text{m}$ )即扮演著非常重要的角色。以砷化鎵為基礎的三五族化合物半導體，不僅有良好的光電特性，能隙調節的範圍也較廣，可以提升元件的發光波長、操作溫度與傳遞速度，常被應用到高速元件與光電元件上。有不少研究群對於以砷化鎵異質接面結構做更深入研究[1]，1995年 M. Kondow 提出在  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$  四元化合物材料中，如果加入低濃度的氮( $y\leq 0.02$ )且  $x\approx 3y$  使其與 GaAs 晶格匹配，可以得到較小的能隙( $\leq 1.0\text{eV}$ )，將波長拉至  $1.3\ \mu\text{m}\sim 1.55\ \mu\text{m}$ [2~4]。而在 GaAs 基板上成長 InAs/InGaAsN 量子點，其 PL 放射波長可達到  $1.55\ \mu\text{m}$ [5]。這些材料已經被用來製作邊射型及面射型雷射。

## 1.2 研究動機

從許多文獻中都已經證實在 InGaAs 材料系統中加入氮可以拉長波長到  $1.3\ \mu\text{m}$ ，這是因為加入適量氮能有效降低能隙，不過常伴隨 PL 的強度減弱；這可能是由於 ion damage 或 phase separation 等原因產生的缺陷所造成的[6,7]。在 InGaAs 材料系統中加入氮常遇到的一個問題就是容易產生相分離(phase separation)，因為氮相對於其他原

子特別輕，所以氮在 InGaAs 材料中的溶解度並不高。在文獻的研究結果顯示，可以藉由降低長晶溫度來避免相分離的現象產生[8,9]。本論文針對摻入氮之後量子點的光電特性做深入探討，探討量子點中電子被捕捉和放射所需的時間常數(time constant)、活化能(activation energy)、捕捉截面積(capture cross section)以及捕捉位障(capture barrier)，尤其是摻入氮之後造成的缺陷對量子點中電子放射和捕捉的影響，並將光電特性加以整合。

### 1.3 論文架構



第二章：簡述樣品的備製方式，以及樣品電極的製做過程。

第三章：由電性和光性的量測確定量子訊號的存在，並瞭解量子能階放射電子和捕獲電子的特性。

第四章：證實缺陷的存在，藉由深層暫態能階頻譜量測缺陷中的電子數量對於位障高度和捕獲截面積的影響。

第五章：將實驗做個結論。

## 第二章 樣品的製備

### 2.1 樣品長晶過程

本實驗的樣品是以分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)來成長，使用(100)方向 n-type GaAs substrate。先成長 0.3 $\mu\text{m}$  矽摻雜 GaAs buffer layer ( $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )，長晶溫度為 600 °C，之後將基板溫度降至適當溫度再依序成長 InAs 的量子點(Quantum Dot, QD)，同時以射頻電漿 (RF Plasma) 游離氮分子的方式將 17%的氮原子加入 InAs(QD) layer，接著覆蓋 60 Å InGaAs 量子井(Quantum Well, QW) 在量子點上面，活性層的長晶溫度約為 485 °C~500 °C，最後再覆蓋 0.3  $\mu\text{m}$  GaAs:Si ( $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) cap layer，長晶溫度為 600 °C，此為樣品的結構與長晶方式。圖 2.1 為摻入氮(nitrogen)量子點樣品的能帶與結構圖，相關長晶參數整理於表 2-1。另外還有同樣磊晶條件但是不摻氮的對照樣品。

表 2.1 樣品長晶參數

結構	編號	n-GaAs 層 摻雜濃度，溫度	長晶速率，溫度	氮含量
InAs QDs	Tr502	$8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，600 °C	0.26 Å /sec，485 °C	0%
InAsN QDs	Tr507	$8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，600 °C	1.86 Å /sec，485 °C	17%

## 2.2 電極的製作

樣品的電極製作分為兩個方面，分別為正面的蕭基界面(Schottky Contact)製作與背面的歐姆界面(Ohmic Contact)製作。

### 2.2.1 蕭基界面製作

經由 MBE 成長樣品後，需在樣品表面蒸鍍金屬圖形(pattern)，使其形成蕭基界面(Schottky Contact)，再進一步量測元件的電性，元件的直徑我們使用為  $800\ \mu\text{m}$ (面積為  $0.005024\ \text{cm}^2$ )。蒸鍍的金屬與樣品黏著是否良好，關係金屬與半導體界面的電性，影響著我們一連串的量測結果的準確性，所以蒸鍍前清洗樣品的工作是非常重要的。以下簡敘流程：

(1) 置入去離子水(D.I. water)用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→ 去除一般雜質

(2) 置入丙酮(A.C.E)溶液中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→ 去除油漬。

(3) 置入去離子水中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→ 去除丙酮。

(4) 將晶片放入稀釋過的鹽酸溶液( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ )中 10 秒

→ 去除陽離子以及表面的氧化層。

(5)置入去離子水中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→去除殘餘的鹽酸溶液，並用氮氣吹乾。

清洗完成後，迅速將晶片放於載具(holder)上，放上金屬遮罩(mask)固定後(事前先將載具跟金屬遮罩用丙酮擦拭過並用氮氣吹乾)一起放入蒸鍍機中固定放好，接下來將清潔過後的鎢舟(tungsten boat)及靶材鋁放入蒸鍍機中，用 pump 將真空度抽到  $5 \times 10^{-6}$  torr 以下時即可以開始蒸鍍，通電流約 50 A 加熱使鋁汽化蒸鍍在晶片上，如此即完成正面的 schottky contact 製作。

### 2.2.2 歐姆接面製作



完成正面 schottky contact 的製作後，接著在樣品背面做 ohmic contact。我們在已蒸鍍完成的樣品背面黏上二顆銦(indium, In)球，送入通氮氣的高溫爐管(320 °C)中約兩分鐘，再對背面任兩點銦球做 I-V 量測，再回爐管直到確定電阻降至小於 10 歐姆，這是為了避免背面電阻過大影響量測。接著將矽基板放在加熱平台上加熱至 200 °C(超過銦熔點)，均勻地塗上一層銦，藉著銦將樣品背面黏於矽基板上，即完成背面 ohmic contact 的製作。

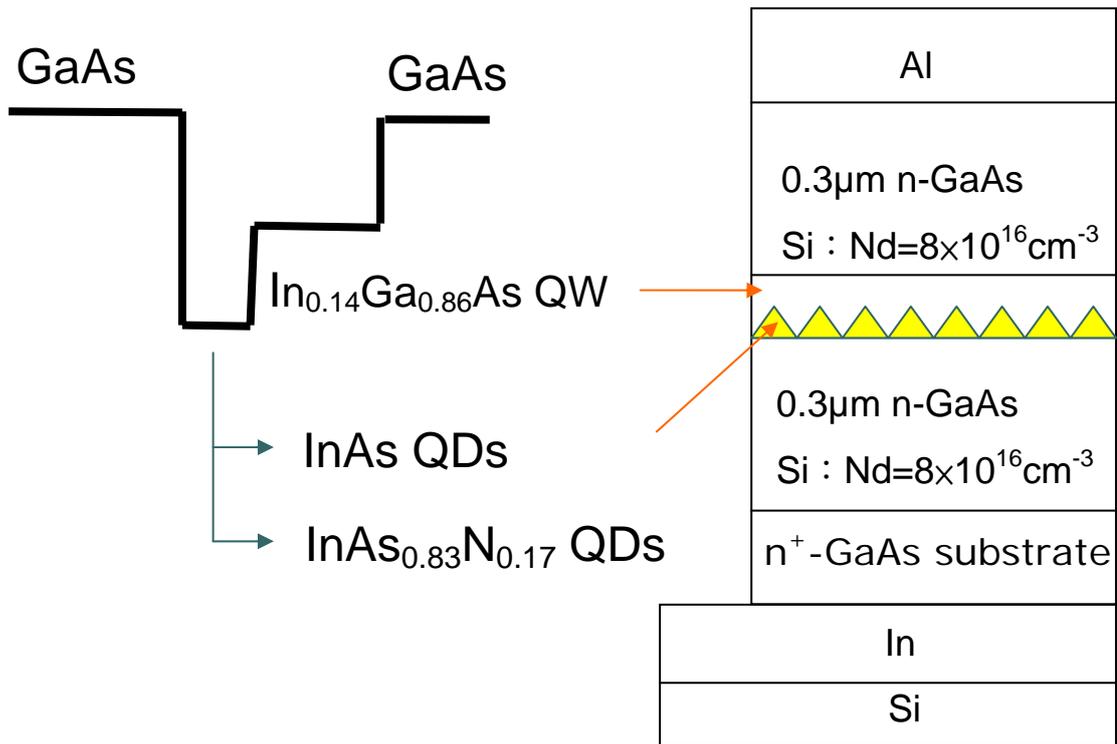


圖2.1 摻入氮量子點與其對照樣品的能帶與結構圖



## 第三章 量子能階電子放射與捕獲

### 3.1 摻入氮和未摻入氮的砷化銦量子點光激發螢光特性

將有摻入氮和沒摻入氮的砷化銦量子點這兩片樣品做光激發螢光 (Photoluminescence, PL) 的量測，圖 3.1(a) 為有摻入氮的砷化銦量子點 (InAsN QDs) 變溫 PL 圖，由(a)圖中可以明顯看出，隨著溫度由 10 K 上升到 300 K，載子侷限能力變差，PL 的訊號減弱，在低溫的時候波長在 1080 nm 附近的 cap layer 訊號明顯，而且在波長 1400 nm 之後能量較低的長波長部分有一個長尾巴 (low energy tail) 的現象；而圖 3.1(b) 則是將未摻入氮和摻入氮的砷化銦量子點的室溫 PL 圖做比較，可以看到在未摻入氮的砷化銦量子點 (InAs QDs) 中沒有出現 low energy tail 的現象，推測此一現象應該是氮摻入時分佈不均勻造成的，為了進一步證實這項假設，將摻入氮的這片樣品做 800 °C 熱退火 (Rapid Thermal Annealing, RTA) 時間 3 分鐘之後再用 PL 來量測分析如圖 3.2，可以發現熱退火可以消除長波長的 low energy tail 並且降低 cap layer emission，根據文獻探討[10]，low energy tail 是氮的含量成份波動化 (nitrogen composition fluctuation) 造成，但經過熱退火之後可以讓 PL 的強度更好，半高寬 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 變窄。

在一般的量子點中，長波長的訊號認定為基態（ground state）比較短的波長訊號是激發態（excited state），圖 3.1(b)中 InAs QDs 的 ground state 峰值為 1298 nm，以高斯函數去分析半高寬能量為 35 meV，而 excited state 峰值 1205 nm，半高寬為 85 meV；而 InAsN QDs 的 ground state 峰值為 1350 nm，半高寬是 236 meV，excited state 峰值 1182 nm，半高寬為 249 meV，由此結果可以看出摻氮會增加的 PL 光譜的半高寬而且 PL 的強度有明顯的衰減，降低量子點的均勻性。

### 3.2 摻入氮和未摻入氮的砷化銾量子點電容—電壓比較

將做好電極的兩片樣品作電性分析量測，圖 3.3(a)為 InAs QDs 和 InAsN QDs 在室溫（300 K）下，量測頻率 100K Hz 的電容—電壓（C-V）關係圖，圖中可看出 InAs QDs 在偏壓-2~-3 V 時，InAs QDs 電容值比較高，將它轉換成載子濃度分佈圖可以清楚的看出兩者之間的差別，首先要利用平行板電容公式：

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{W} \quad (3.1)$$

以及

$$N(W) = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 A^2 \left( \frac{dC^{-2}}{dV} \right)} \quad (3.2)$$

便可換算出載子的縱深分佈，進而看到量子結構中載子堆積的現象。

其中 A 是 diode 的面積（圓形 pattern），W 是空乏區寬度，N 是載子

濃度， $V$  是外加偏壓。

利用圖 3.3(a)和(3.2)式可以得到圖 3.3(b)，為 InAs QDs 和 InAsN QDs 在室溫(300 K)下，量測頻率 100K Hz 的載子濃度分佈圖，InAsN QDs 沒有峰值產生在  $0.2 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$  有一載子空乏的區域，而 InAs QDs 可以在  $0.24 \mu\text{m}$  有電荷堆積的峰值產生，但 InAs/InGaAs 層的長晶位置對應到  $0.3 \mu\text{m}$ ，形成峰值的位置之所以不在  $0.3 \mu\text{m}$  是因為蝕刻(etching)的關係，由 PL 圖已經知道 InAs QDs 具有量子點的結構，所以縱深圖的載子堆積的峰值為載子從量子能階放射出來形成的。為了更進一步瞭解量子點的特性，將 InAs QDs 做了變溫和變頻的電容—電壓量測，圖 3.4(a)為改變溫度 InAs QDs 電容—電壓曲線圖，圖 3.4(b)為相對應的載子濃度分佈圖，特別是圖 3.3(b)在室溫下只能看到一個峰值，但在低溫卻出現了兩個峰值，第一個出現在  $0.23 \mu\text{m}$ ，第二個峰值位在  $0.25 \mu\text{m}$ ，當溫度下降可以看到兩個峰值均有往後移動且峰值稍高的趨勢，這是因為溫度愈低能侷限愈多的載子，所以必須較大的直流偏壓(D.C. bias)才能把載子完全趕出來，而兩個不同的峰值從先前陳育至學長的研究中，知道它代表載子由不同深度的量子能階所形成。圖 3.5(a)(b)是定溫下(18 K)變頻的電容—電壓關係和對應的載子濃度分佈圖，圖 3.5(b)發現 3k Hz $\sim$ 100k Hz 的載子分佈圖幾乎完全重合，這表示載子從量子能階的釋放速度很快，兩個峰值不會隨頻率改

變影響都可以趕得上量測頻率範圍的 A. C. 訊號，InAs QDs 的電子放射的速率太快，機台無法觀察到頻率響應的情形。[11]

而 InAsN QDs 的電容—電壓特性卻不太一樣，圖 3.6 (a) 為室溫下，改變頻率 3k Hz~100k Hz，超過 100k Hz 在 0 V~-1 V 時漏電流愈來愈明顯所以本實驗中頻率最高只討論到 100k Hz，由圖中明顯可看到在 -2 V~-3 V 電容值會隨著頻率而改變，出現頻率響應的情形，頻率愈低電容值愈大，3k Hz 在偏壓 -2.5 V 的時候明顯看出有一平台出現，轉成載子分佈圖 3.6(b) 可以看到在 0.35  $\mu\text{m}$  有一個載子堆積的峰值，表示在低頻時載子的速度可以跟得上 A.C. 訊號使得電容值增加，而高頻時載子跟不上 A. C. 訊號所以沒有載子堆積的峰值出現，載子在 0.45  $\mu\text{m}$  才會被趕出來。於是固定在低頻 3k Hz 作變溫的電容—電壓，不選擇固定在更低頻如 500 Hz 或 1k Hz 是因為頻率愈低容易受到雜訊的影響數據無法分析，由圖 3.7(a)(b) 可以看出溫度愈高電容值愈大，低溫時縱深圖沒有峰值的產生形成載子空乏的區域，高溫 (300 K 以上) 載子有足夠的能量可以從量子點中跳出來。

InAs 層的長晶位置對應到下方 0.3  $\mu\text{m}$ ，但是 InAsN QDs 形成峰值的位置之所以不在 0.3  $\mu\text{m}$ ，由圖 3.8 室溫下電容—頻率關係作導納頻譜 (admittance spectroscopy) 來分析 [12]，以 C-V 量測取 3k Hz 來看，發現從 -1.7 V 開始電容已經不是在平台上，而 C-V 圖頻率響應在 -2.5 V 的地

方，對應到C-F圖可以發現在-2.5 V會受到電容拉下去的影響，如果頻率受到缺陷或頻率響應、QD電容的影響，會導致電容值對應空乏區出問題，看起來像兩個電容串聯，其中電容變小距離會變大，電容會變小因受到串聯的影響整個電容值是不準的，所以縱深圖的距離和濃度不是實際空乏區的距離，QD的位置在0.3  $\mu\text{m}$ 附近，但縱深圖在0.35  $\mu\text{m}$ 比實際位置還要來得大。

### 3.3 摻入氮的砷化銦量子點深層暫態能階量測電子放射 (electron emission)

為了更進一步瞭解量子點的深層能階特性，對樣品做深層暫態能階頻譜(Deep-Level Transient Spectroscopy, DLTS)。

#### (1) electron emission 量測基本理論

DLTS 在作 emission 量測時一開始先外加逆偏壓建立空乏區，之後給一個順向脈衝讓電子灌入，此時灌電子進入的偏壓我們稱它為捕捉偏壓(capture bias)，再恢復逆偏釋放電子出去，我們稱這時候的偏壓為放射偏壓(emission bias)，於電子釋放出去的時候量測電容變化。從電容測量值可知在電子掃出後 ( $n=0$ )，則動態方程式變為

$$df / dt = -e_n f \quad (3.3)$$

在  $t=0$  時替代初始條件為

$$f_o = n_o / (n_o + n') \quad (3.4)$$

與末條件為  $f_o = 0$ ，我們可以發現方程式變成

$$f = f_o \exp(-t / \tau) \quad (3.5)$$

$$, \text{ 此式中 } \tau = 1 / e_n \quad (3.6)$$

因為在平衡條件下

$$e_n = C_n n' \quad (3.7)$$

，則電子放射時間常數為

$$\tau = 1 / C_n n' \quad (3.8)$$



## (2) DLTS 量測結果

先將 InAs QDs 作 DLTS 量測，圖 3.9 可以看出一般的量子點的放射速率太快，不在 DLTS 可量測的範圍內，所以無法量測到訊號。而圖 3.6(a)室溫下改變不同頻率的 C-V 量測圖，可以看到在 -2 V ~ -3.5 V 有一個平台出現，圖 3.6(b)發現這個峰值會隨著頻率響應，因此知道摻入氮之後使得時間常數拉長到  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  秒左右，在量測時可以

觀察到 DLTS 的訊號，接下來主要是針對摻入氮的這片樣品做進一步量測分析。DLTS 量測所產生的訊號轉換成阿瑞尼士圖(Arrhenius plot)可以得到活化能和捕捉截面積的訊息，其關係式如下：

$$\tau_e T^2 = \frac{\exp\left(\frac{E_c - E_t}{KT}\right)}{\gamma_n \sigma_n} \quad (3.9)$$

$$\Rightarrow \ln(\tau_e T^2) = \left(\frac{E_c - E_t}{K}\right)\left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left(\frac{1}{\gamma_n \sigma_n}\right) \quad (3.10)$$

對 n 型 GaAs 材料而言， $\gamma_n = 2.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ S}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。因此，將  $1/T$  對  $\ln(\tau_e T^2)$  作圖，從斜率就可得到活化能(activation energy)， $E_a = E_c - E_t$ ，而從  $\frac{1}{T} = 0$  縱軸的截距可以得到捕獲截面積(capture cross-section,  $\sigma_n$ )。

圖 3.10(a) DLTS 量測中可以看到兩個峰值出現，前面的峰值出現溫度大約在 200 K，後面的峰值溫度較高大約 350 K，由圖 3.10(b)阿瑞尼士圖的結果可以知道，前面的峰值在室溫 300 K 下的時間常數大約  $10^{-5}$  秒，而後面這個峰值在室溫 300 K 的時間常數大約 3.5 秒，因此可以判定高溫出現的訊號為缺陷訊號；而前面的訊號，必須作更進一步量測才能確定它是量子訊號還是缺陷訊號，因此接下來針對前面的訊號做分析。

為了進一步確認這是否為量子點的訊號，參考文獻上的 DLTS 量測方式[13]，改變不同補捉電子的偏壓從 0 V 至 -2 V，回到固定放射電子偏壓 -2.5 V 時量測改變，這樣的量測方式代表改變量子點裡面電

子的數量，捕捉偏壓在 0 V 時表示將量子點灌滿電子，如果捕捉偏壓在 -2 V 代表電子灌入較少只有較深層的能階有填入電子，而固定放射偏壓在 -2.5 V 是因為圖 3.6(a) C-V 量測圖中，-2.5 V 在頻率響應的範圍內，我們希望量到電子在累積時候，此偏壓下的訊號。圖 3.11(a) 為實驗得到的結果，發現灌入比較少的電子，它的  $\Delta C$  值變化比較小，而捕獲電壓在 -0.5 V 和 0 V 時灌入愈多電子，電容值達到飽和的狀態，這就類似一個有限的能階 (band-like filling of the state)，量子點可以被填滿電子。

將 DLTS 實驗得到的結果帶入式(3.11) 去計算電子的濃度

$$N_{electron} = N_D \left( \frac{\Delta C}{C_o} \right) \epsilon A = 4.1 \times 10^{10} (\text{cm}^{-2}) \quad (3.11)$$

式(3.11)中， $N_{electron}$  代表 DLTS 量測到的缺陷濃度，樣品摻雜濃度  $N_D = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ， $\Delta C$  代入圖 3.10 飽和時候峰值的電容值 1 pF， $C_o$  則是圖 3.6 中載子累積的平臺，其初始電容值為 105 pF，樣品介電常數  $\epsilon$  為  $1.14 \times 10^{-12} \text{ F/cm}^2$ ， $A$  是金屬接面量測面積  $\text{Area} = 0.005024 \text{ cm}^2$ ，計算出來得到的電子濃度為  $4.1 \times 10^{10} \text{ \# /cm}^2$ ，而每平方公分量子點的數目為  $10^{10}$  個，所以每一個量子點大約可以填入 4 個電子。從這些總總的跡象，可以認定它是由一個量子點發出的訊號。而峰值出現的溫度隨著偏壓範圍愈大、電子數量增加而有往低溫移動的趨勢，主要是因為當量測電子數量比較少的時候，費米能階 (Fermi level,  $E_F$ ) 掃到比

較深的位置，可以得到比較大的活化能，而隨著電子數量的增加，費米能階會抬升，可以量到比較小的活化能，所以看到峰值往低溫移動的現象。

量測得到 Arrhenius plot 結果如圖 3.11(b)，算出的活化能在表 3.1 約 181~293 meV；圖 3.12 為實驗示意圖，隨著量子點內電子數增加，電子跳出來的山比較小，所以活化能減少；當放射偏壓加大，電子要跳出來的山比較高，時間常數愈大、活化能也愈大。由此可知電子在量子能階(quantum level)中，當電子所在能階愈接近缺陷能階(defect level)，將會愈容易受到缺陷中電子的影響(缺陷對量子能階的影響將於第四章探討)。



表 3.1 灌進不同電子數但固定放射偏壓的活化能和捕獲截面積

Bias (V)	0 / -2.5	-0.5 / -2.5	-1 / -2.5	-1.5 / -2.5	-2 / -2.5
$E_a$ (meV)	0.181	0.201	0.217	0.220	0.293
$\sigma_e$ (cm <sup>2</sup> )	$2.55 \times 10^{-19}$	$7.02 \times 10^{-19}$	$1.09 \times 10^{-18}$	$9.32 \times 10^{-19}$	$2.0 \times 10^{-17}$

上述的實驗量到的是大範圍下平均活化能，而無法精確知道電子實際跳出來所需的活化能，無法知道電子更準確的能階，因此我們用另外一種量測方式，改變不同區間的偏壓，當費米能階掃到較淺能階，電子的活化能愈小，隨著偏壓加大，費米能階往下掃，能夠量到

比較深的能階，此時活化能較大量測方式示意圖如圖 3.13(a)。DLTS 量測時的捕捉偏壓和放射偏壓差值固定 0.5 V 而量測的偏壓範圍從 0 V~-3.5 V，可以清楚知道在很小範圍的偏壓下電子釋放的訊號，結果如圖 3.13(b)，從電容變化量  $\Delta C$  值可看到愈接近圖 3.6(a) 頻率響應的偏壓，電容變化量愈大，DLTS 訊號愈強代表缺陷的濃度愈大，因為頻率響應對應到量子能階的位置，所以推測量測溫度在 200 K 左右所量到的 DLTS 訊號應該是由量子點發射的訊號，而遠離量子點位置的時候(如 0 V~-0.5 V 和 -3 V~-3.5 V 時)所量到的電容變化較少，這是因為此時所量到的量子點訊號較弱。圖 3.13(c) 為轉換得到的 Arrhenius plot，將活化能和捕捉截面積整理成下表 3.2

表 3.2 不同區間範圍的活化能和捕捉截面積

Bias (V)	-0.5 / -1	-1 / -1.5	-1.5 / -2
$E_a$ (meV)	193	199	210
$\sigma_e$ (cm <sup>2</sup> )	$9.85 \times 10^{-19}$	$1.01 \times 10^{-18}$	$1.4 \times 10^{-18}$
Bias (V)	-2 / -2.5	-2.5 / -3	-3 / -3.5
$E_a$ (meV)	293	320	360
$\sigma_e$ (cm <sup>2</sup> )	$2.0 \times 10^{-17}$	$1.8 \times 10^{-17}$	$6.31 \times 10^{-17}$

由表 3.2 可以看到，在頻率響應的範圍，活化能大約是 210~320 meV，它會隨著外加的偏壓愈大所得到的活化能愈大。將目前的實驗

結果畫成能帶示意圖，如圖 3.14 量子能階的活化能範圍很大從 193 ~360 meV，此結果與圖 3.1(b)未摻入氮的砷化銻量子點 PL 圖比較，沒有摻氮的時候，量子點的基態大約在 200 meV，可是摻入氮之後卻量到 360 meV 活化能，於是進一步將光性和電性的結果統整。

我們將圖 3.1(b) PL 的訊號和圖 3.13(b) DLTS 訊號做聯結，在圖 3.13 中可以看到 DLTS 中  $\Delta C$  值訊號最大的時候活化能大約在 210 meV 左右將它對應到 PL 光譜電子放射訊號強度最強的波長大約在 1200 nm，而隨著波長的改變，能量隨之改變，將能帶範圍 193~360 meV 對應到 PL 光譜，圖 3.15 的縱軸是 PL 和 DLTS 訊號的相對強度、橫軸是波長、實線是 PL 的訊號而虛線則是 DLTS 的訊號。由這張圖看到 PL 和 DLTS 的訊號趨勢一致，因此我們推測 DLTS 可以量到較深的能階應該與 PL 在長波長時量到的 low-energy tail 之間有關聯。

### 3.4 摻入氮的砷化銻量子點深層暫態能階量測量子點中電子被捕獲的影響(electron capture)

#### (1) electron capture 量測基本原理

電子的 capture 量測和 emission 量測的方式相反，在零偏壓時先將電子灌入，施加正偏壓（將樣品的正負極反接）給一個脈衝將電子空乏出來，這時候的偏壓我們稱放射偏壓(emission bias)，之後再回到

零偏壓的時候量測捕獲電子的電容變化量  $\Delta C$  值，這時候抓電子的偏壓我們稱它作捕捉偏壓(capture bias)，由於機台的限制，捕捉偏壓只能定在零偏壓下量測。

從  $t > 0$  時， $n = n_0$ ，則動態的方程式表示為

$$df/dt = C_n n_0 - (C_n n_0 + e_n) f \quad (3.12)$$

此方程式可導出

$$f = \frac{n_0}{n_0 + n'} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (3.13)$$

$$\text{，此式中 } \tau = 1/C_n (n_0 + n') \quad (3.14)$$

且在  $t = 0$  時的初始條件為  $f = 0$ 。於是，載子捕捉速率時間常數必定略小於載子放射速率時間常數。同時，載子捕捉速率時間是相依於缺陷附近自由載子的濃度  $n_0$ 。

## (2) 空乏量子能階電子量測電子被捕獲(capture)

由之前的量測知道樣品在外加偏壓 -3 V 之內量到的為量子訊號，我們想要知道在量子能階內電子的數量對它捕獲電子的影響，因此做了以下的實驗，在量測的時候改變放射電子的偏壓，當放射偏壓是 -1 V 時，主要是先將比較淺層的電子趕出來，之後在電子被捕獲零偏壓的時候量測它的捕捉位障(capture barrier)，而增加放射偏壓到 -3 V，從圖 3.6(a)知道這個偏壓是頻率響應的邊緣，當空乏到 -3 V 代表

將量子點裡面的電子都趕出來，同樣也是在電子被捕捉的時候量 capture barrier。

實驗結果如圖 3.16，量得訊號隨著放射偏壓增加峰值會往高溫移動，代表量子能階內的電子越少，它捕獲電子的速率（capture rate）較快。圖 3.17 為捕捉位能障和外加的偏壓關係，捕捉位障隨著量子點中電子數量減少而增加，這是因為放射偏壓小時，空乏量子點裡面電子的數量較少，使得能帶彎曲較小，得到的捕捉位障小；當放射偏壓愈大，空乏出較多電子，外面電子愈多能帶彎曲較大，所以得到一個比較高的捕捉位障其量測結果示意圖為圖 3.18，捕捉位障範圍從 191~282 meV 詳見表 3.3。圖 3.19 是改變空乏電壓到 -3 V 電子被捕捉的時間常數，顯示改變空乏的電壓，在空乏電子數量為量子點區域時，在愈深的能階中電子受缺陷的載子濃度牽制而增加時間常數。表 3.3 結果可與表 3.1 DLTS 在量測電子做 emission 時作比較，電子跳出來活化能約 181~293 meV 和電子被捕捉所需的位能障 191~282 meV 很接近，這兩個實驗都是改變量子點內電子的數量，可以得到結論為量子點內的電子數量愈少，量子點內電子放射所需的活化能愈大，而量子點內捕獲電子的位能障也愈大。而且從實驗的數據來分析，電子從量子點跳出去所量到的活化能和電子被捕捉的位能障差不多。這代表電子要注入到量子點必須克服一個捕捉位能障，它的高度和電子從

量子點放射的位能障高度差不多；之前電子在 emission 的時候可以得到圖 3.14 的能帶圖，而之後做電子被 capture 的實驗發現樣品含有位能障的存在，因此我們可以把能帶圖修正成圖 3.20，而本質位能障 (intrinsic capture barrier) 的存在是我們藉由放射偏壓 -1 V 時來判斷，因為空乏電子的數量較少，所量到的捕獲電子位能障和沒有外加偏壓時的應該會很接近，所以樣品在原本沒有外加偏壓時的本質位能障大約是 191 meV。因為有捕捉位障的存在，所以電子不容易填入，可對應到圖 3.10(b) PL 的量測中，電子不易跳入所以 PL 的強度減弱，顯然摻入氮之後會造成捕捉位障的出現，由之前的實驗可以量到缺陷的訊號如圖 3.10，所以我們推論摻氮之後會有缺陷能階產生(於第四章詳細討論)，因而造成捕捉位障出現。

表 3.3 改變空乏電壓到 -3 V 捕獲電子的位能障和捕獲截面積

Bias (V)	-1 / 0	-1.5 / 0	-2 / 0	-2.5 / 0	-3 / 0
$E_b$ (meV)	191	213	253	274	282
$\sigma_c$ (cm <sup>2</sup> )	$5.4 \times 10^{-18}$	$6.1 \times 10^{-18}$	$7.1 \times 10^{-17}$	$3.4 \times 10^{-16}$	$3.0 \times 10^{-16}$

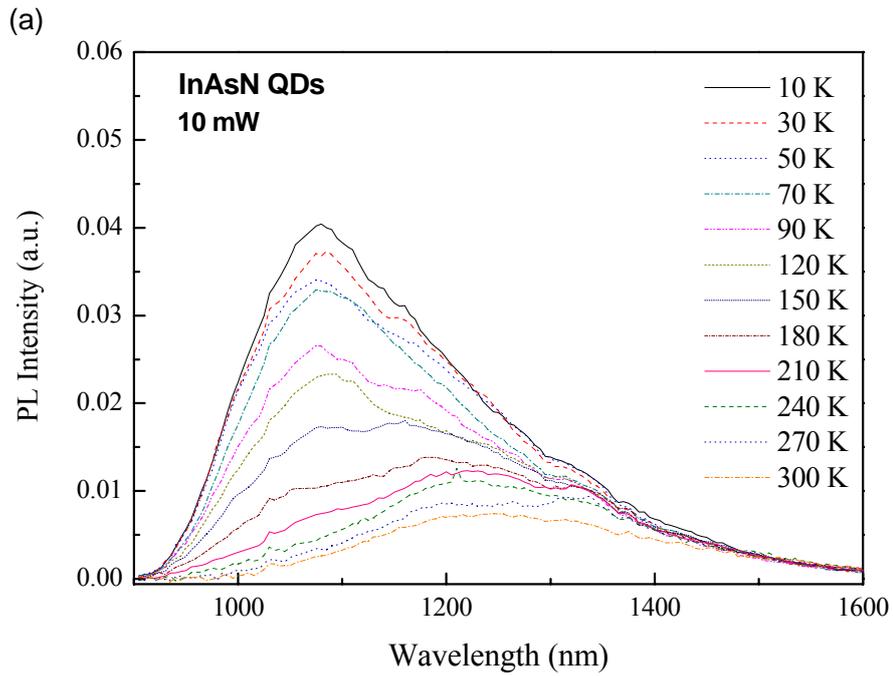


圖 3.1 (a) 摻入氮的砷化銦量子點 (InAsN QDs) 變溫 PL 圖

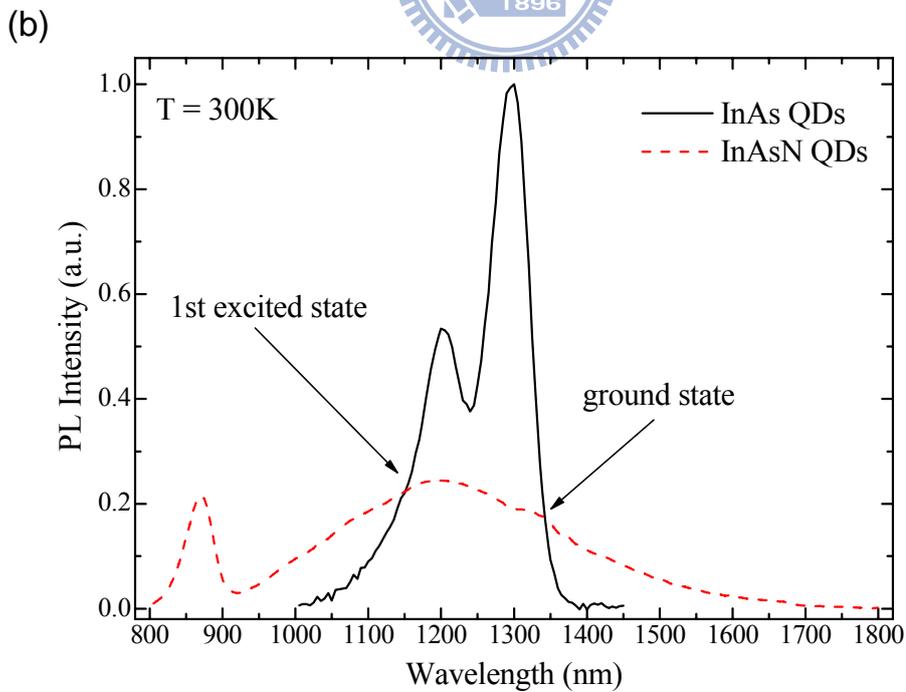


圖 3.1 (b) 在室溫下，未摻入氮和摻入氮的砷化銦量子點 PL 圖比較

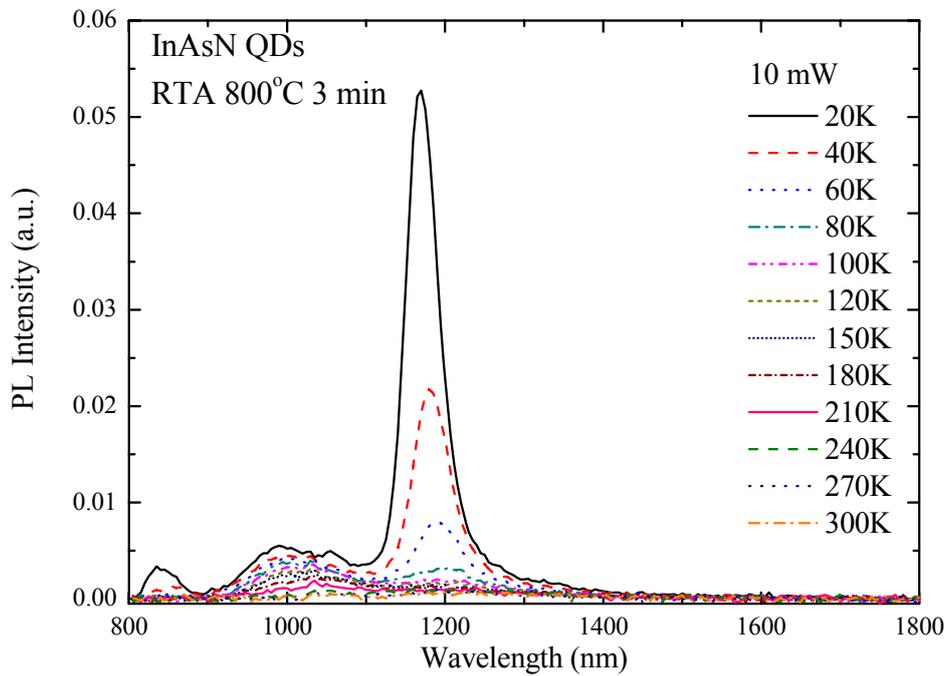


圖 3.2 摻入氮的砷化銦量子點 RTA800°C 3 分鐘變溫 PL 圖

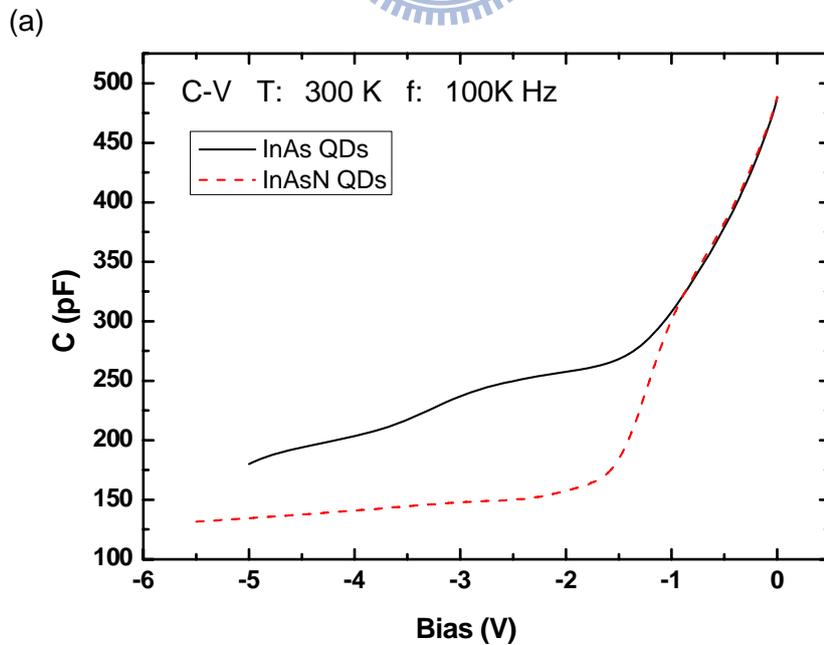


圖 3.3 (a) 在室溫下，未摻氮和摻氮的砷化銦量子點電容—電壓關係

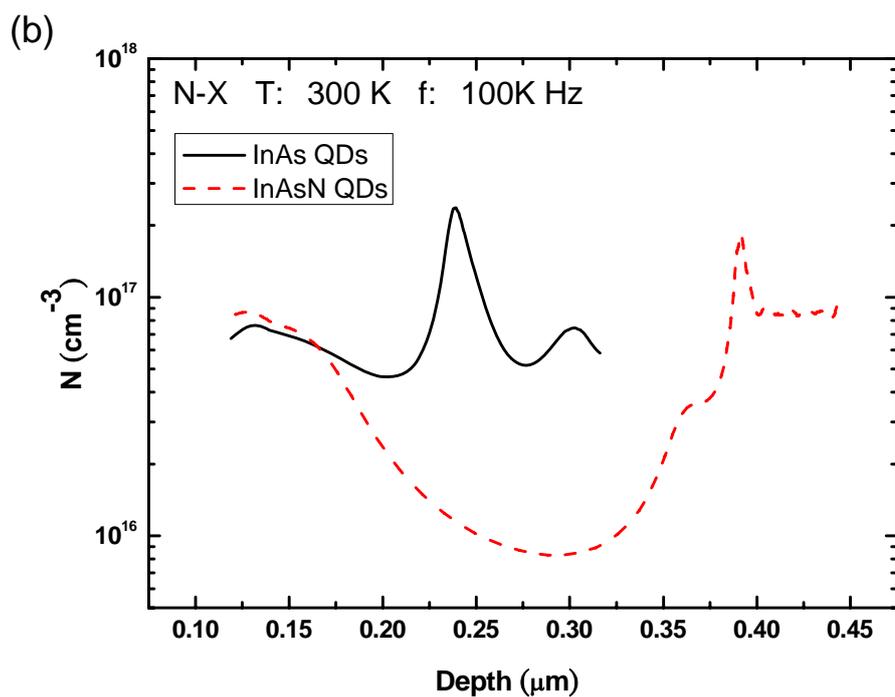


圖 3.3 (b) 為室溫下，未摻氮和摻氮的砷化銦量子點載子濃度分佈圖

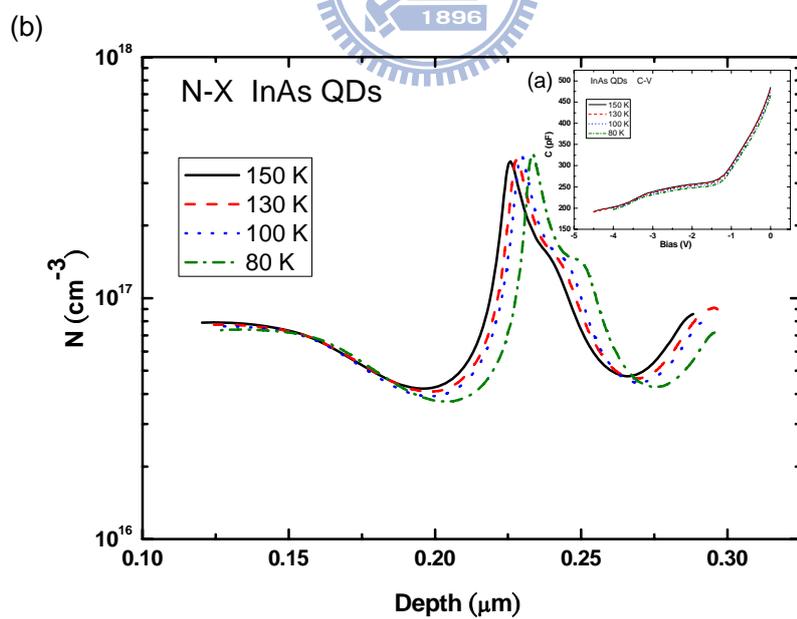


圖 3.4 (a) 砷化銦量子點變溫電容—電壓關係

(b) 砷化銦量子點變溫載子濃度分佈圖

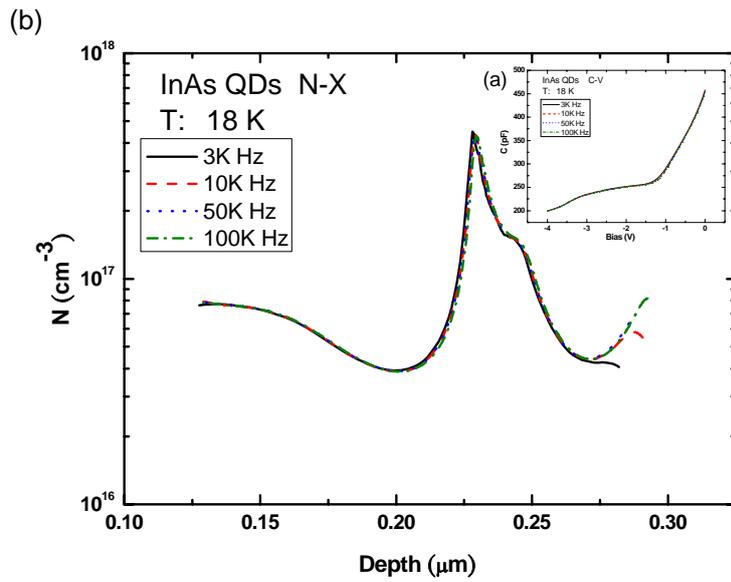


圖 3.5 (a) 砷化銦量子點 18 K 下變頻的電容—電壓關係

(b) 砷化銦量子點 18 K 下變頻的載子濃度分佈圖

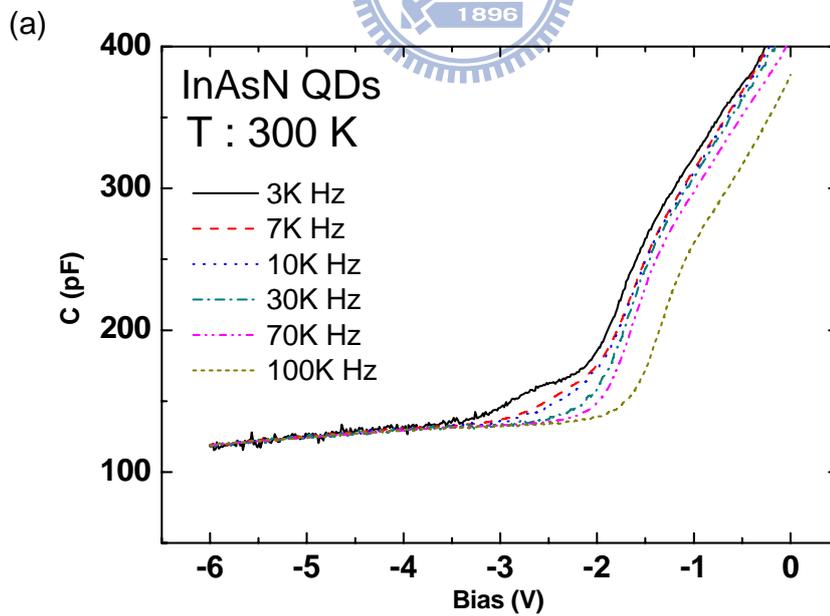


圖 3.6 (a) 摻氮的砷化銦量子點室溫下變頻的電容—電壓關係

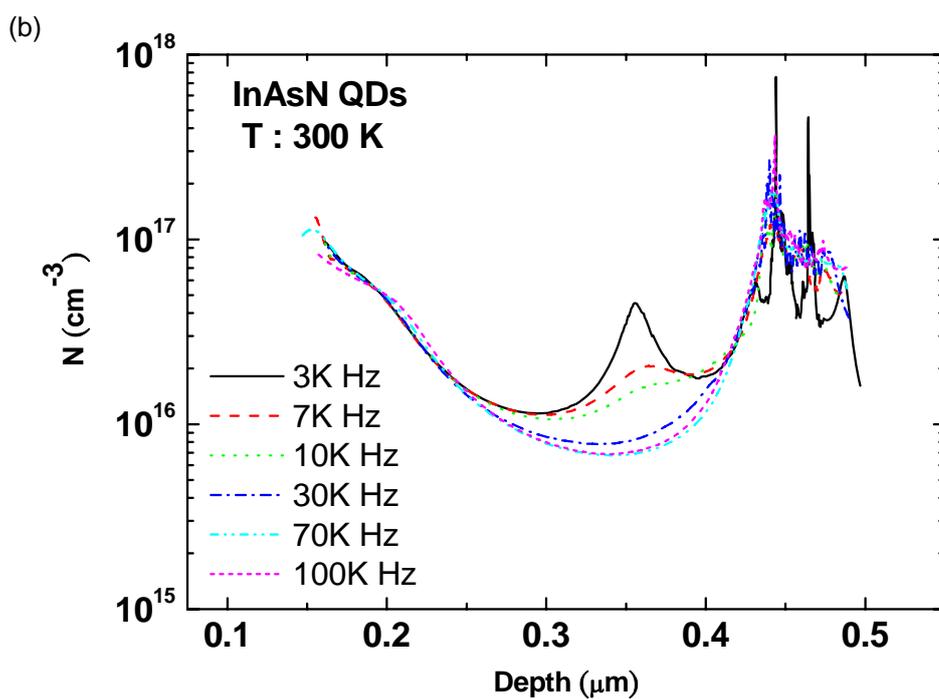


圖 3.6 (b) 摻氮的砷化銦量子點室溫下變頻的載子分佈圖

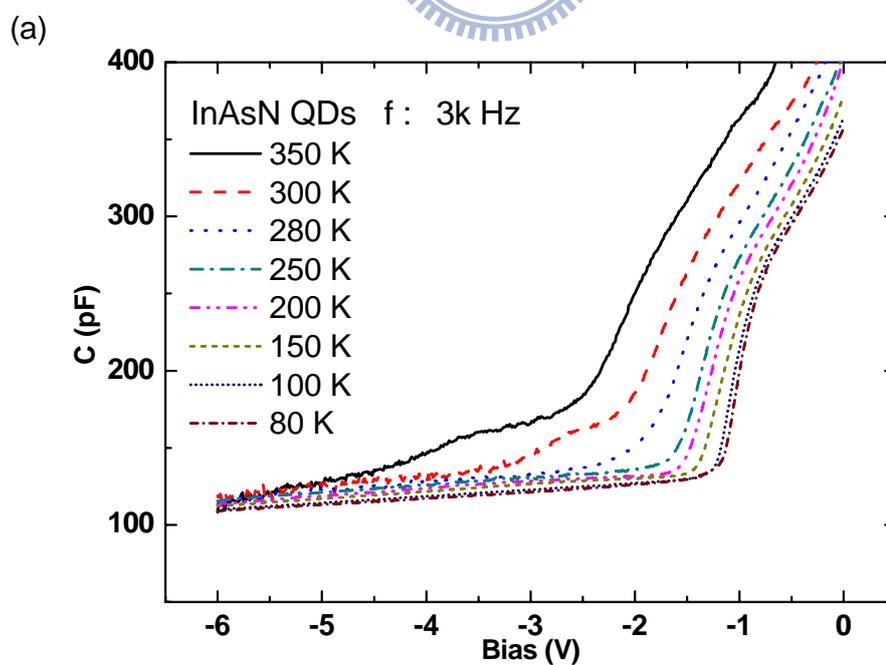


圖 3.7 (a) 摻氮的砷化銦量子點變溫電容—電壓關係

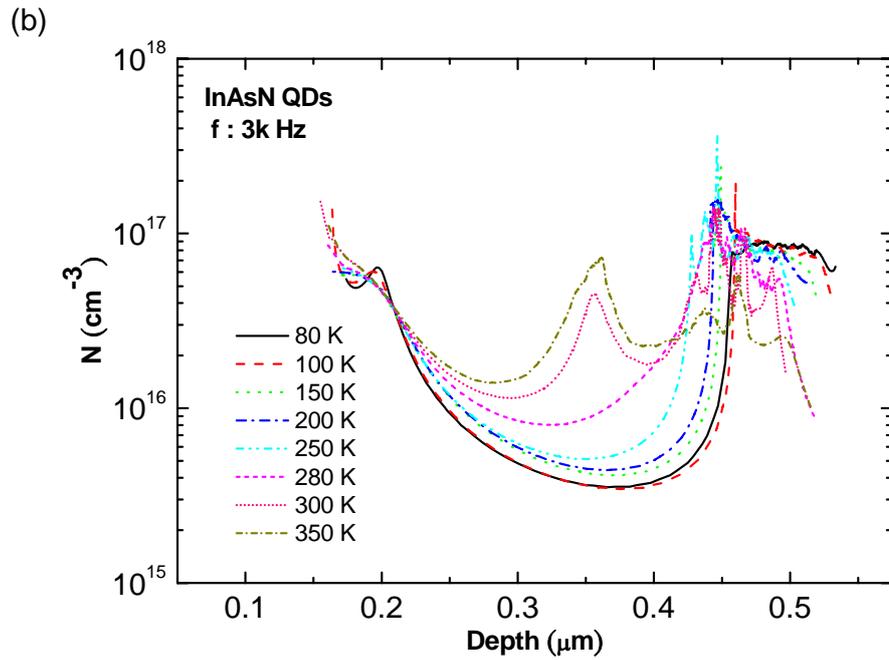


圖 3.7 (b) 摻氮的砷化銦量子點變溫載子分佈圖

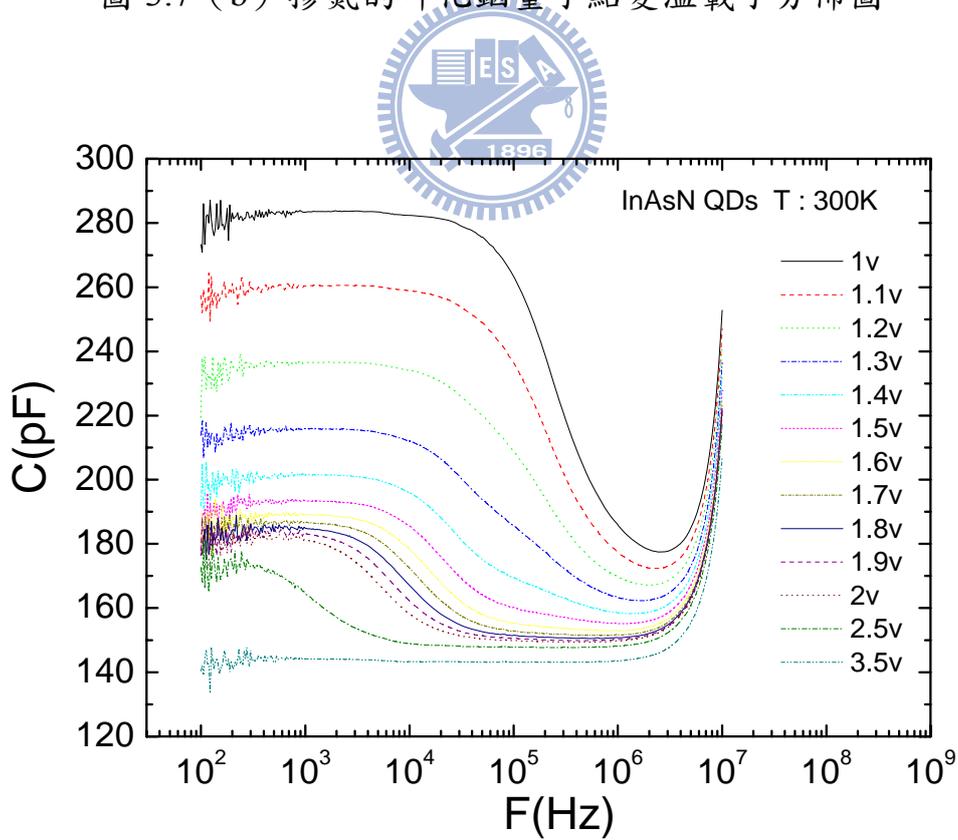


圖 3.8 摻氮的砷化銦量子點室溫下電容—頻率關係

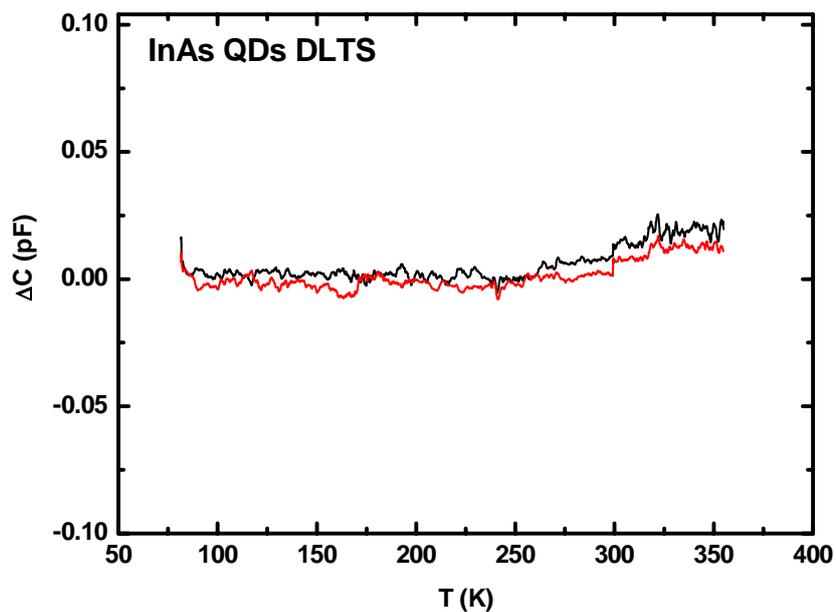


圖 3.9 砷化銦量子點深層暫態電容量測

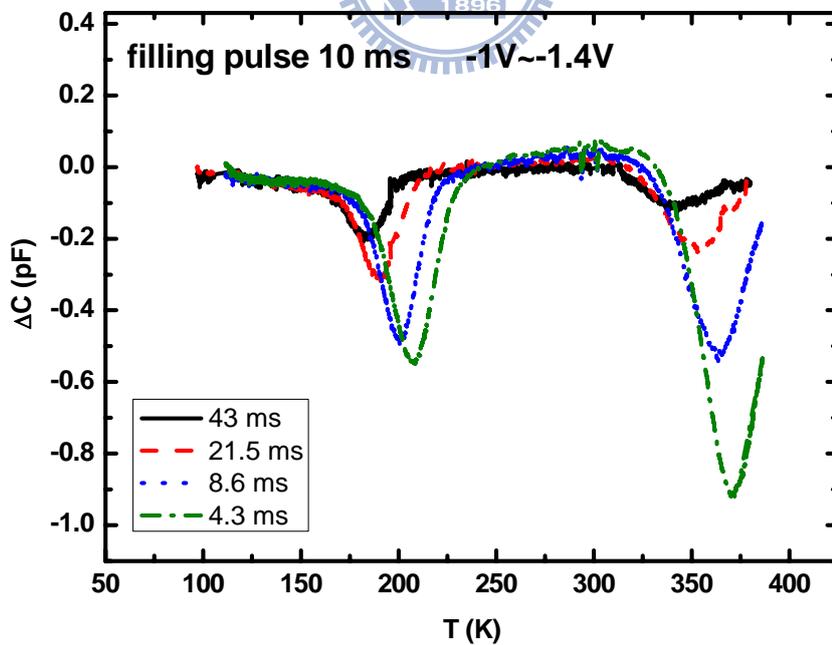


圖 3.10 (a) 摻氮砷化銦量子點深層暫態電容量測

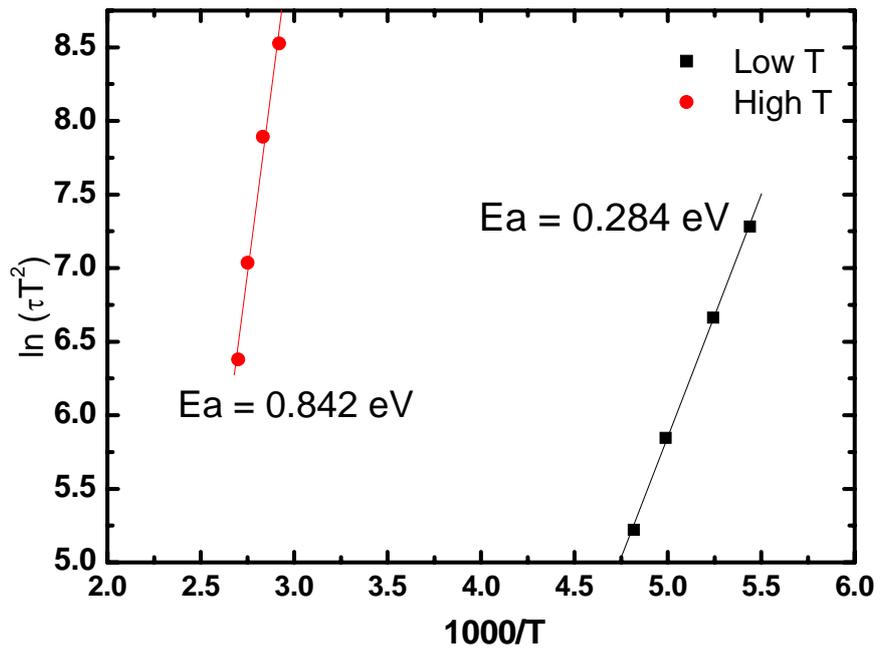


圖 3.10 (b) 同一偏壓下高溫和低溫的阿瑞尼士圖比較

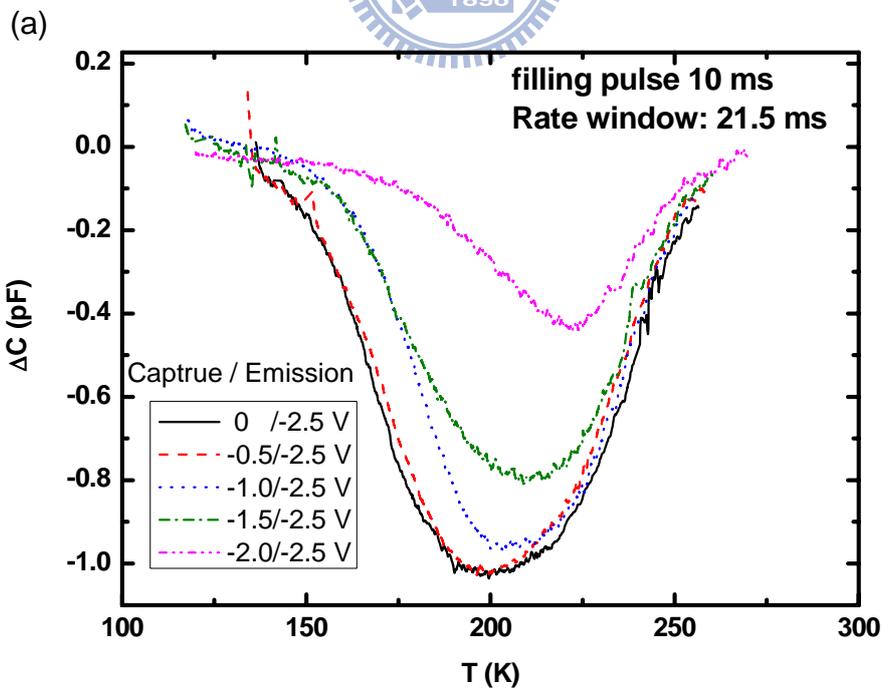


圖 3.11 (a) 改變不同電子數量固定量測偏壓的 DLTS 量測

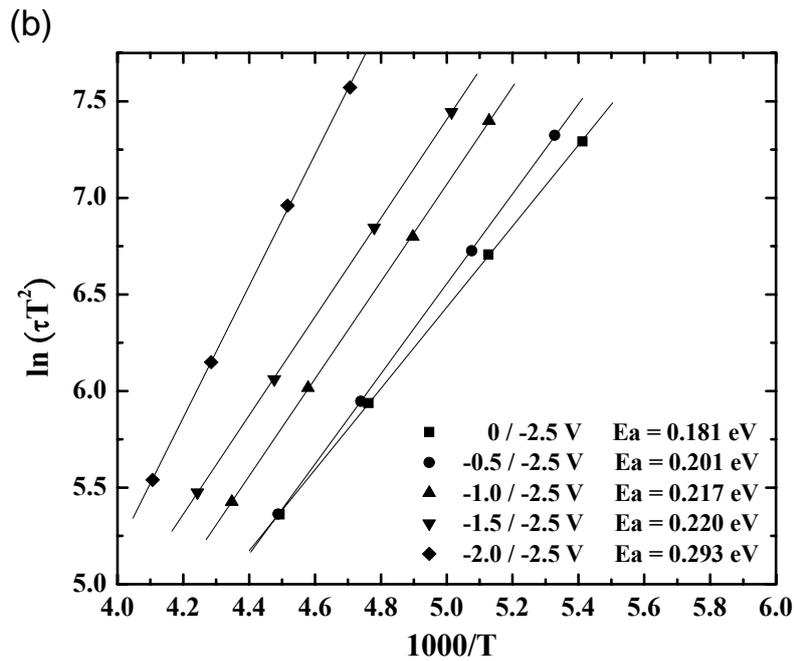


圖 3.11 (b) 改變不同電子數量固定量測偏壓的 Arrhenius plot

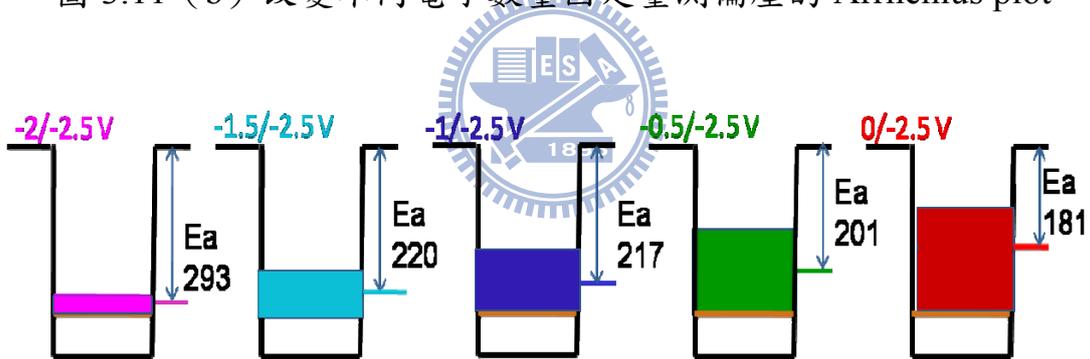


圖 3.12 量子點內電子數增加，電子釋放時活化能減少示意圖

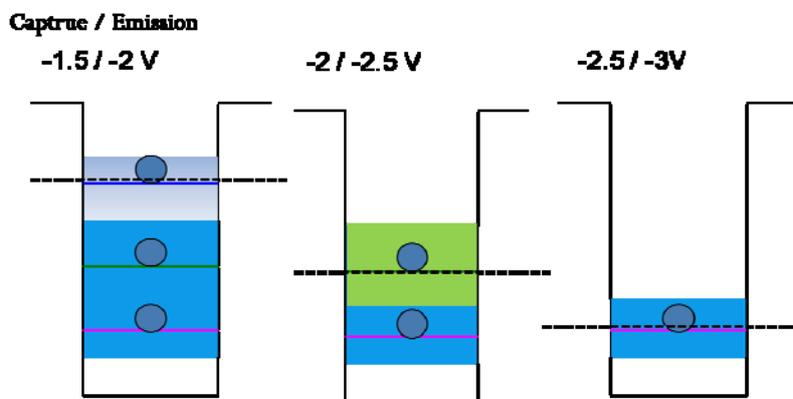


圖 3.13 (a) 不同區間電子活化能量測方式示意圖

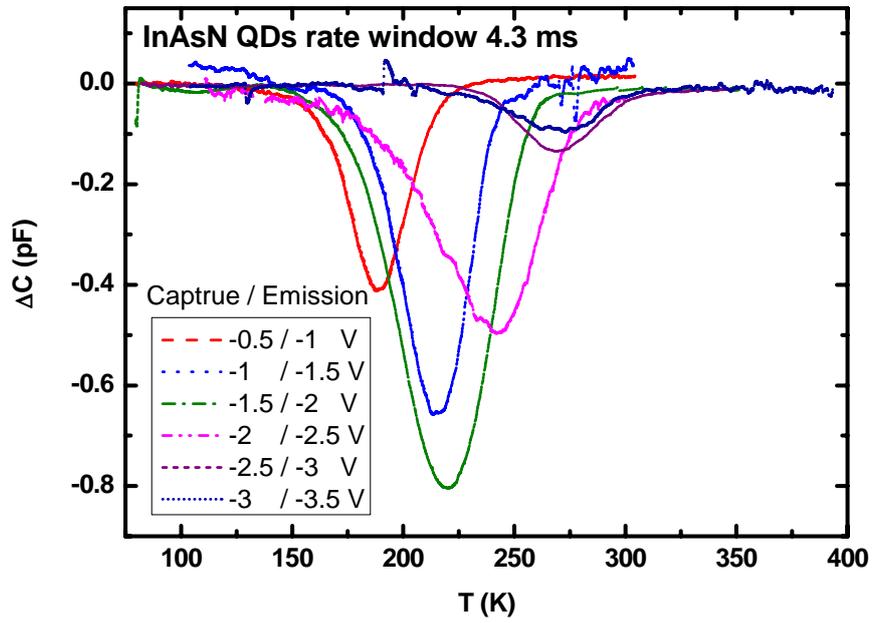


圖 3.13 (b) 摻氮的砷化銦量子點間隔 0.5 V 暫態電容量測

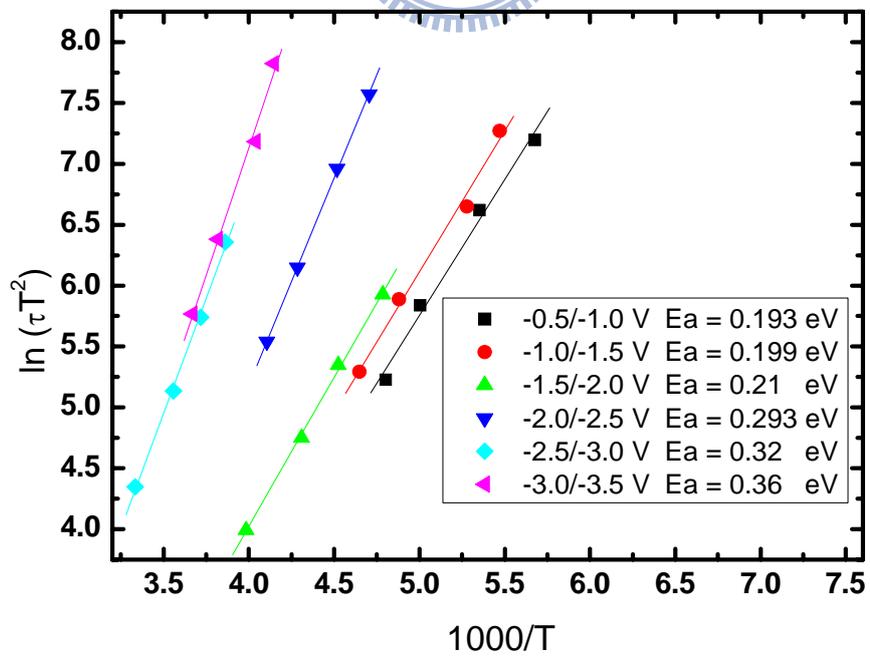


圖 3.13 (c) 不同區間的偏壓下阿瑞尼士圖

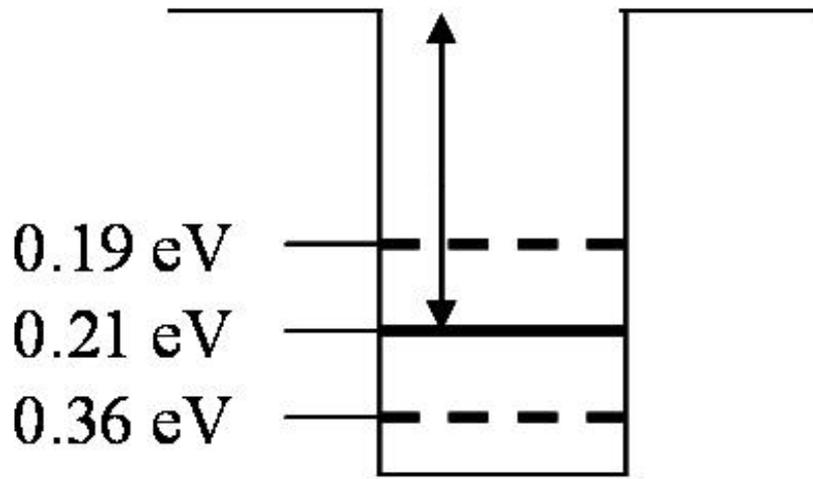


圖 3.14 量子能階存在的能帶示意圖

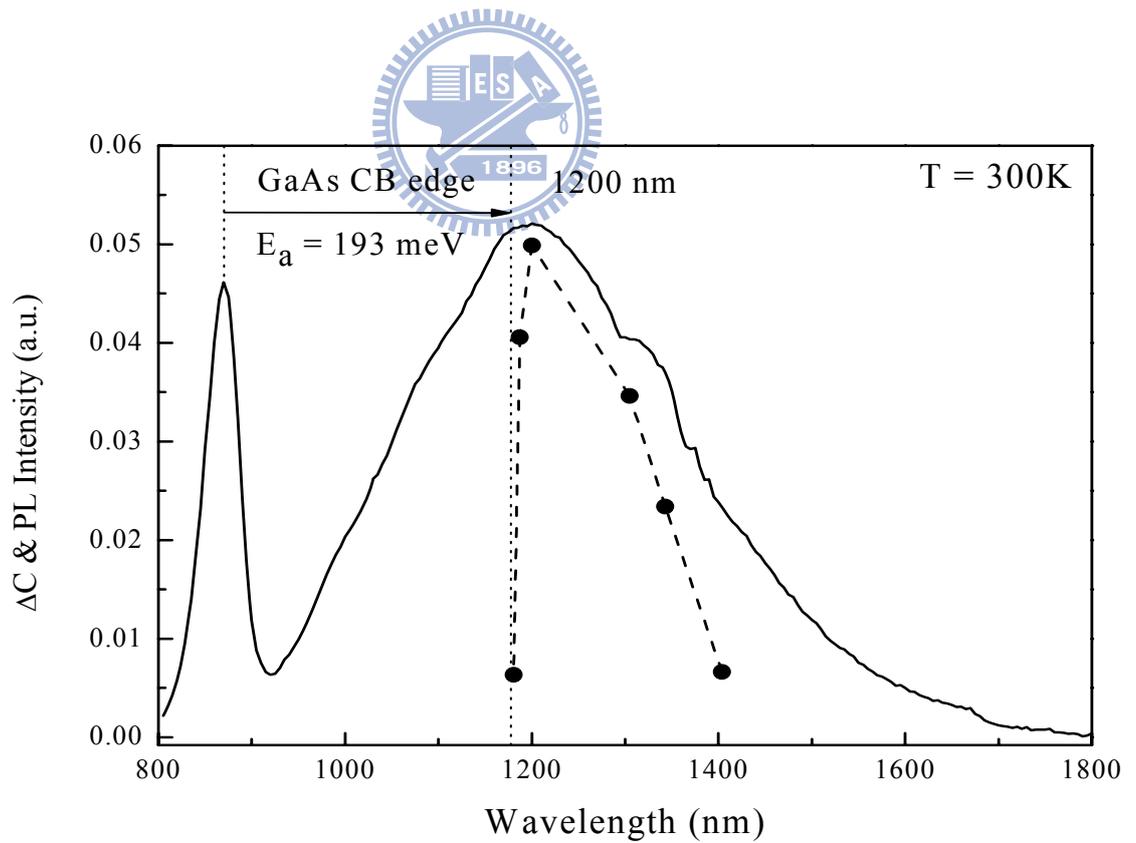


圖 3.15 PL 和 DLTS 訊號對應

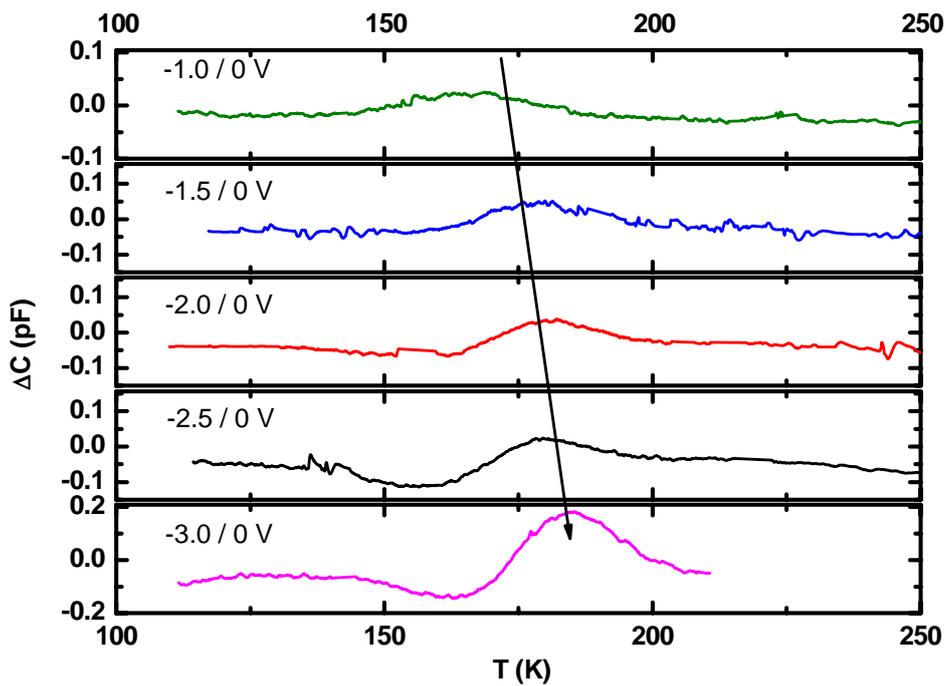


圖 3.16 DLTS 量測改變電壓到-3 V 代表量子點內捕獲電子的訊號

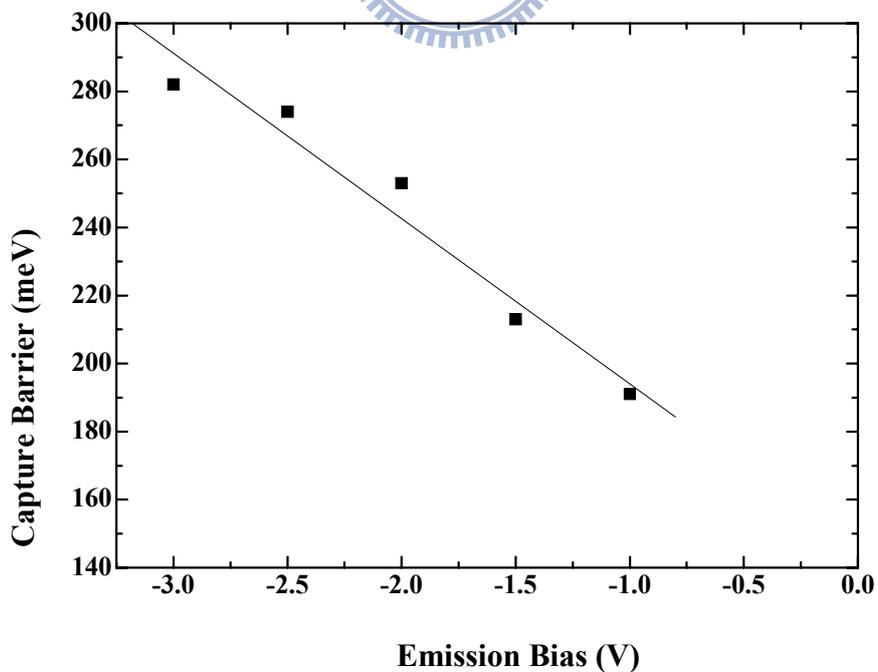


圖 3.17 改變電壓到-3 V 電子被捕獲的位能障改變

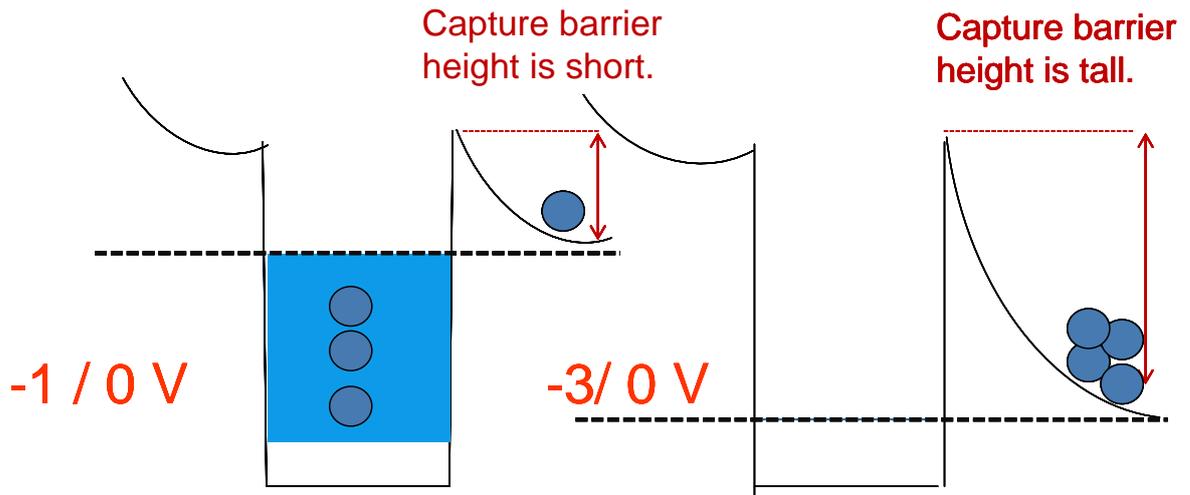


圖 3.18 改變電子數量對位能障高度影響的示意圖

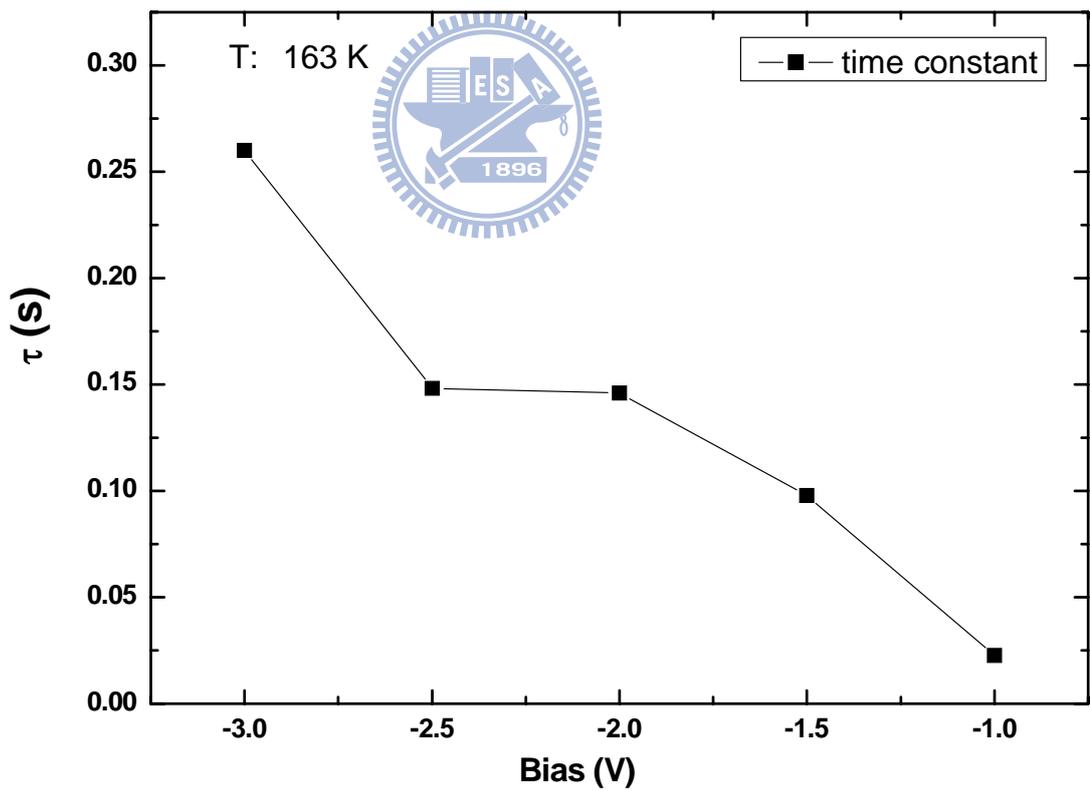


圖 3.19 改變空乏電壓到  $-3\text{ V}$  電子被捕獲的時間常數

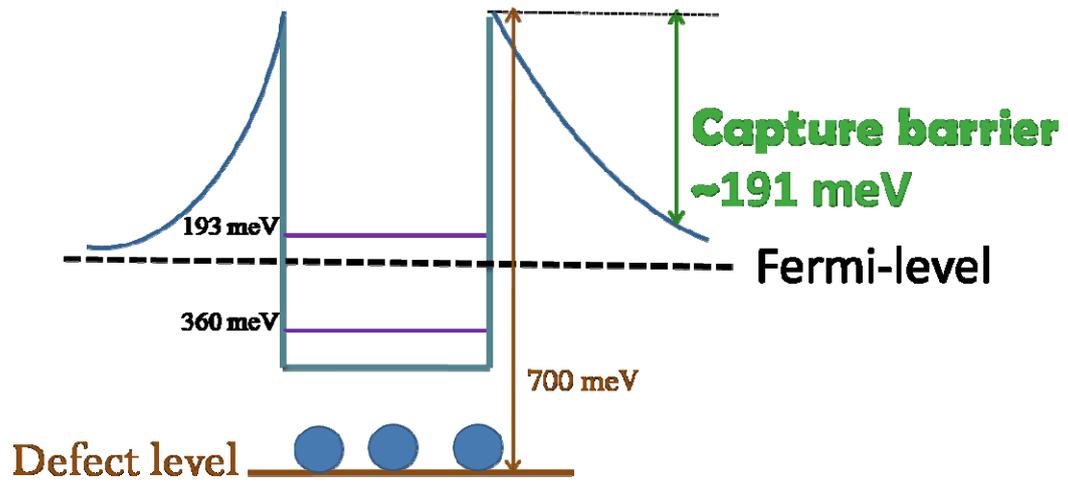
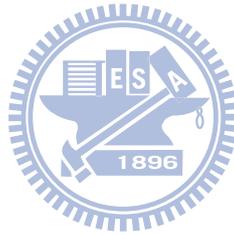


圖 3.20 能帶圖修正為包含位能障和缺陷能階



## 第四章 缺陷能階捕捉電子對量子能階的影響

### 4.1 由表面形貌量測觀察摻入氮量子點的缺陷

摻入氮之後砷化銦量子點是否產生缺陷，可以藉著高解析穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) 量測來判斷，它的成像主要由不同晶面組成，可以利用傅立葉轉換的技術，用來瞭解在不同晶面上原子排列的狀況。從 TEM 側面圖 (cross section view) 來看，圖 4.1(a) 是 InAs QDs 高度約為 10 nm，為典型量子點大小，量子點的形狀一致呈橢圓形，而圖 4.1(b) 則是 InAsN QDs 發現摻入氮之後讓量子點形狀不規則，大小也不均勻，且 TEM 可以很清楚看到有大量的銦累積在 wetting layer 上 (在圖中明顯的黑色直線)，推測原因應該是氮和銦之間會相分離 (phase separate) 的現象 [14]，因此造成許多缺陷。

將 InAsN QDs 樣品做 HRTEM 掃瞄結果為圖 4.2 左上方，HRTEM 可依照樣品結構上質量的大小或應力的強弱，在圖形上以不同深淺的陰影解析出，從圖中可看到三角椎狀的陰影，推斷它是量子點，量子點下方畫一條線為 wetting layer 所在，左上方圖中標示 (a)(b)(c) 分別為量子點的上方、量子點所在位置和量子點下方。將圖 4.2 左上方的圖經過傅立葉轉換之後，分別得到 (a)(b)(c) 三個地方的晶格排列情形，

圖中圈出許多晶格排列錯位的地方，離量子點更遠的地方，缺陷濃度逐漸變弱至無，因此可以推斷摻氮進入砷化銦量子結構中產生了缺陷，缺陷的濃度相當的高，分布範圍是從 top GaAs 越過量子點一直到 bottom GaAs。[15]

## 4.2 電性量測所量到的缺陷訊號

由電性量測中，C-V 圖也可以看出缺陷的存在，圖 3.6(a) 之前提到 -1.5 V ~ -3 V 是量子能階量測的偏壓，而在 -3 V ~ -6 V 之後也有電容緩慢變化的平台，一般樣品量測的 C-V 圖，無法量到這麼大的逆偏壓，所以推測電容能維持在 100 pF 應該就是由缺陷提供的電容，將平台轉換成縱深圖，由圖 4.3 高溫下的載子分佈圖可以看到在 0.45  $\mu\text{m}$  也有峰值累積的現象，為缺陷造成的峰值，因此推測量子能階下方為缺陷能階(defect level)所在。同樣地，DLTS 也量測到缺陷的訊號，圖 4.4(a)(b)量測的偏壓定在 0 V ~ -1 V 較淺層的位置，可以發現因為不在頻率響應的偏壓，所以溫度在 200 K 量子點的訊號很微弱，但在高溫 350 K 附近卻有一個很大的峰值，0 V ~ -0.5 V 的訊號強度甚至比 -0.5 V ~ -1 V 還要強，因此推測這應該是缺陷造成的訊號，這可以跟 TEM 量到的結果對應，缺陷到處都存在。以活化能來看低溫的電子放射大約是 200 meV 而缺陷的活化能則高很多，大約在 700

meV 左右。一般的電子在量子能階放射速率是相當快而不易量測到，而摻氮的樣品卻可以量到在低溫有量子能階的訊號，推測應是深層缺陷去影響電子在量子能階的放射速率，圖 3.20 為推論的能帶圖，在量子點內有量子能階，而量子能階下方有缺陷能階可以捕捉電子。

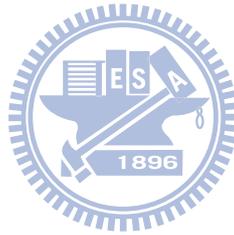
### 4.3 DLTS 量測空乏缺陷載子後量子能階捕獲電子的探討

在量測量子點裡面電子被捕獲的實驗時，我們先施予放射偏壓，將電子空乏出來，之後在捕捉偏壓時量測電子被捕獲時候的位能障，當放射偏壓施加到-3V 時，可以將量子點中的電子都空乏出來，但缺陷仍然有電子存在，其結果已在圖 3.16 時說明過，峰值隨著偏壓增加往高溫移動，代表電子的被捕獲的速率隨偏壓增加而變小；量子點內的電子數量愈少，捕捉位能障高度愈高。而將放射偏壓施加到-5 V 量測 DLTS 電子被捕獲的情形，-3 V 之後空乏電子數目愈多，在做量測之前除了將量子點中的電子空乏出來，甚至把缺陷中的電子空乏，使得缺陷的電子數目減少如圖 4.5 示意圖，之後再回到零偏壓時量測，結果如圖 4.6，在空乏電子的偏壓大於-3 V 代表將缺陷的電子空乏之後，峰值隨著偏壓增加卻反而往低溫移動，電子被捕獲的速率突然變快，捕捉電子的位能障高度變小。DLTS 的訊號也隨著偏壓增加而更大，電容值變化大意味著此時電子被捕獲的量增加。

圖 4.7 為電子被捕獲的時間常數變化，當空乏到-3 V 之前，代表將量子點內的電子空乏，而量子點內的電子愈少，受到下方缺陷的影響使得時間常數變慢。但是當空乏寬度到缺陷時，缺陷的電子被空乏後，缺陷電子數量變少使得電子在量子能階的時間常數變短。量測的結果如下表 4.1，將數據畫成圖 4.8 來說明，改變空乏寬度到-3 V 捕捉位能障會增加，但空乏到缺陷載子之後，位能障逐漸減小，但是此時的載子捕捉截面積持續增加，次方從-18 變成-15，足足變大了三個次方，正常量子點的捕捉截面積大小大約在  $10^{-14} \text{ cm}^2$ ，這顯示當空乏電壓越過量子訊號進而空乏缺陷的電子，使得缺陷中電子被空乏，此時再將電子灌入量子能階中會使得捕捉截面積接近沒有缺陷時的量子點，恢復電子在量子點的特性。而截面積變大的原因，推測應該和量子點中庫倫力大小有關，當放射偏壓小，空乏出來的電子較少，量子點中電子數目多，電子要跳進去所受到的庫倫排斥力強使得電子不易被捕捉，捕捉截面積較小；當放射偏壓大，能將量子點和缺陷中的電子空乏出來，量子點中電子數量少，電子要跳進去的庫倫排斥力較弱，因此容易被捕捉，所以可以得到較大的捕捉截面積，庫倫排斥力是造成捕捉截面積改變的可能因素。

表 4.1 改變空乏電壓到-5 V 電子被捕獲的位能障和捕獲截面積

Bias (V)	-1 / 0	-1.5 / 0	-2 / 0	-2.5 / 0
$E_b$ (meV)	191	213	253	274
$\sigma_c$ (cm <sup>2</sup> )	$5.4 \times 10^{-18}$	$6.1 \times 10^{-18}$	$7.1 \times 10^{-17}$	$3.4 \times 10^{-16}$
Bias (V)	-3 / 0	-3.5 / 0	-4 / 0	
$E_b$ (meV)	282	275	269	
$\sigma_c$ (cm <sup>2</sup> )	$3.0 \times 10^{-16}$	$4.7 \times 10^{-16}$	$1.5 \times 10^{-15}$	



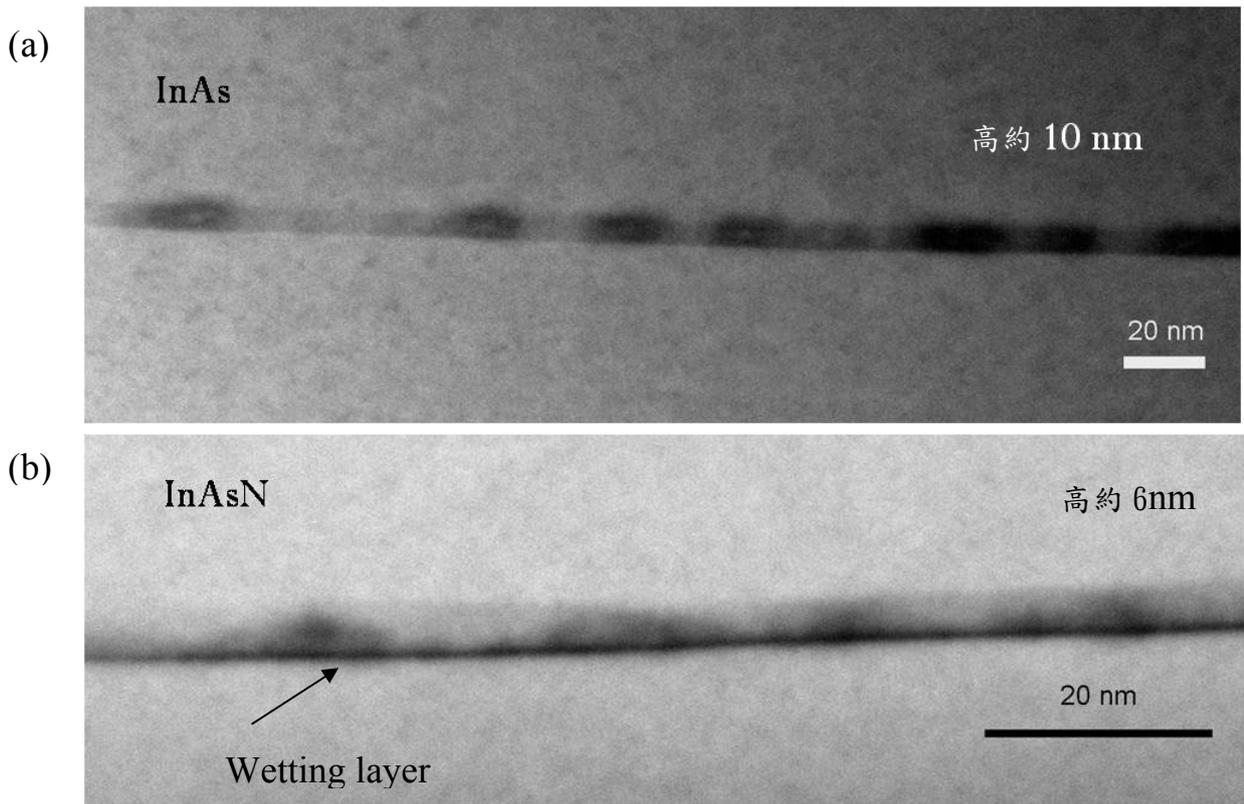


圖 4.1 (a) 砷化銦量子點 TEM 側面圖

(b) 摻氮的砷化銦量子點 TEM 側面圖

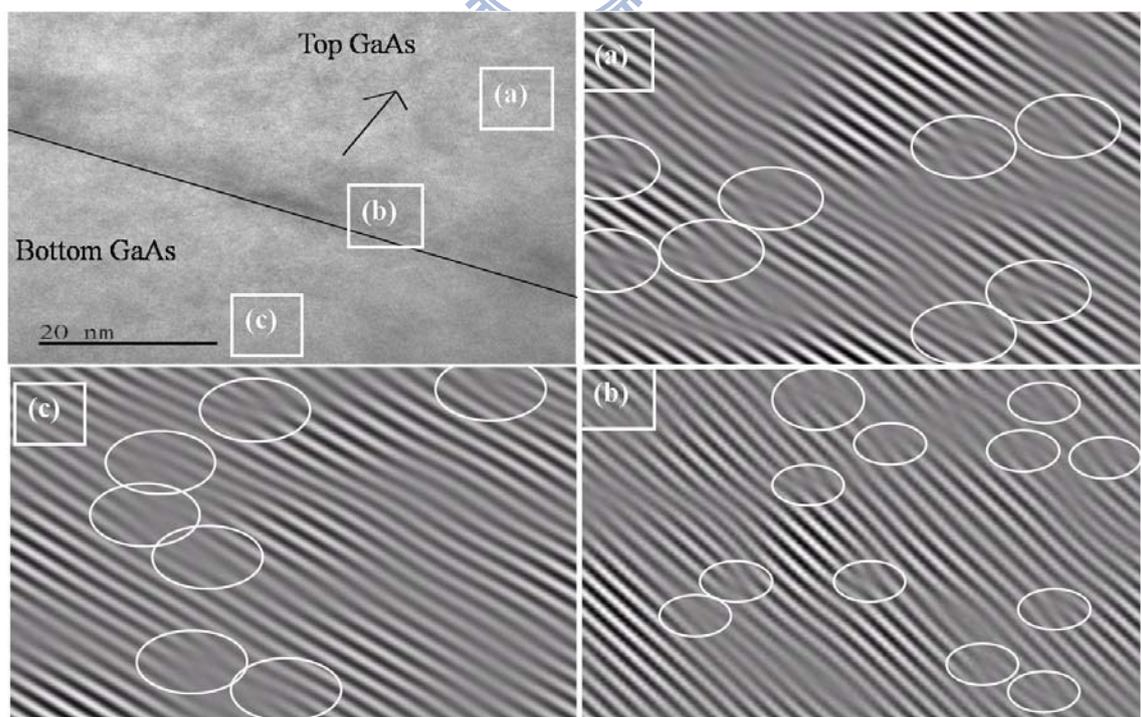


圖 4.2 摻氮的砷化銦量子點高解析穿透式電子顯微鏡量測

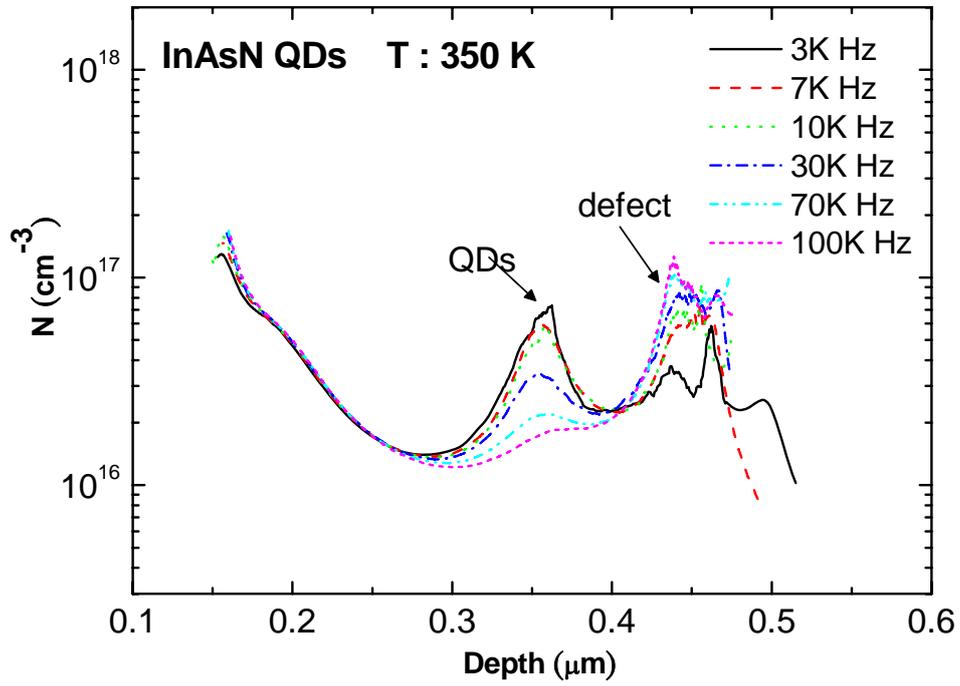


圖 4.3 摻氮的砷化銦量子點高溫下載子分佈圖

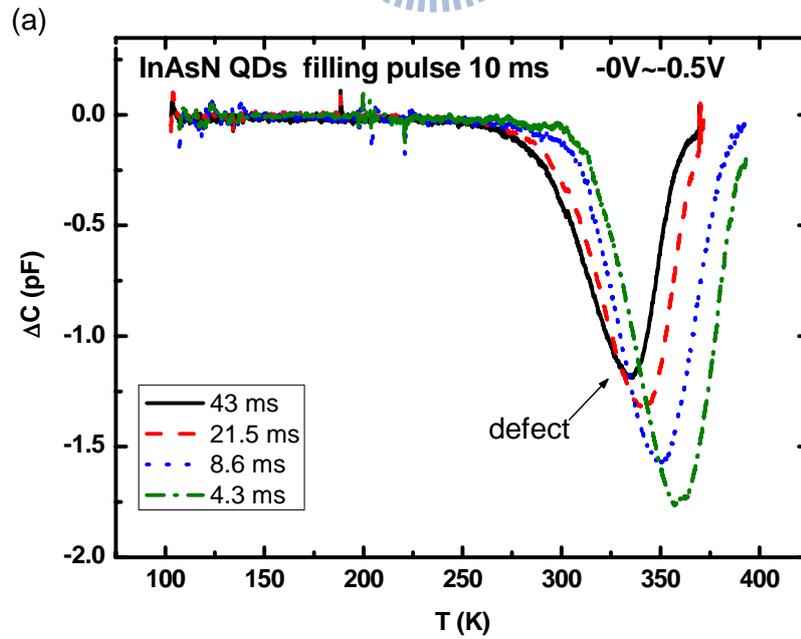


圖 4.4 (a) 為 0~-0.5 V 的 DLTS 量測

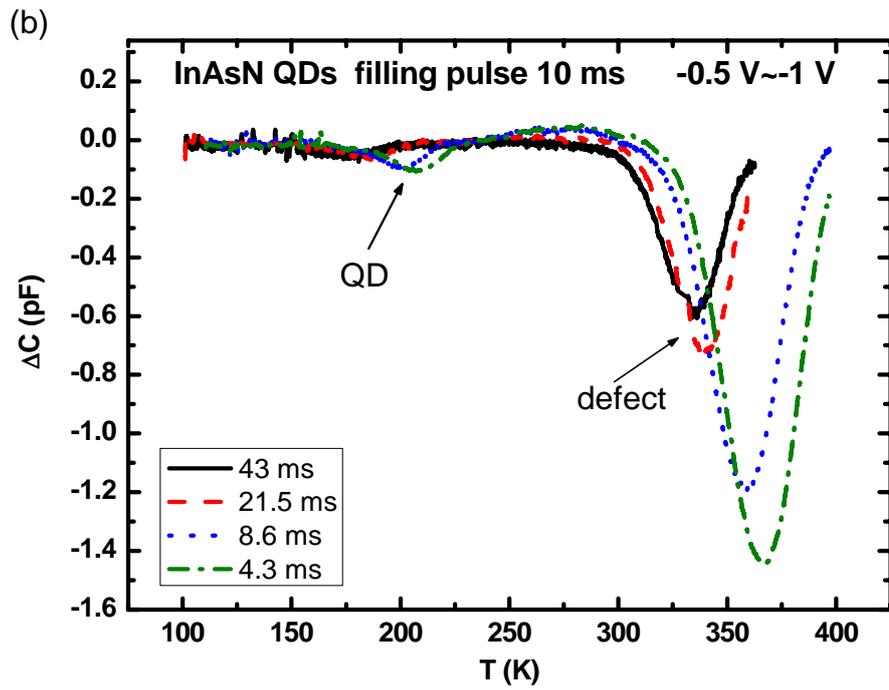


圖 4.4 (b) 為  $-0.5 \sim 1$  V 的 DLTS 量測

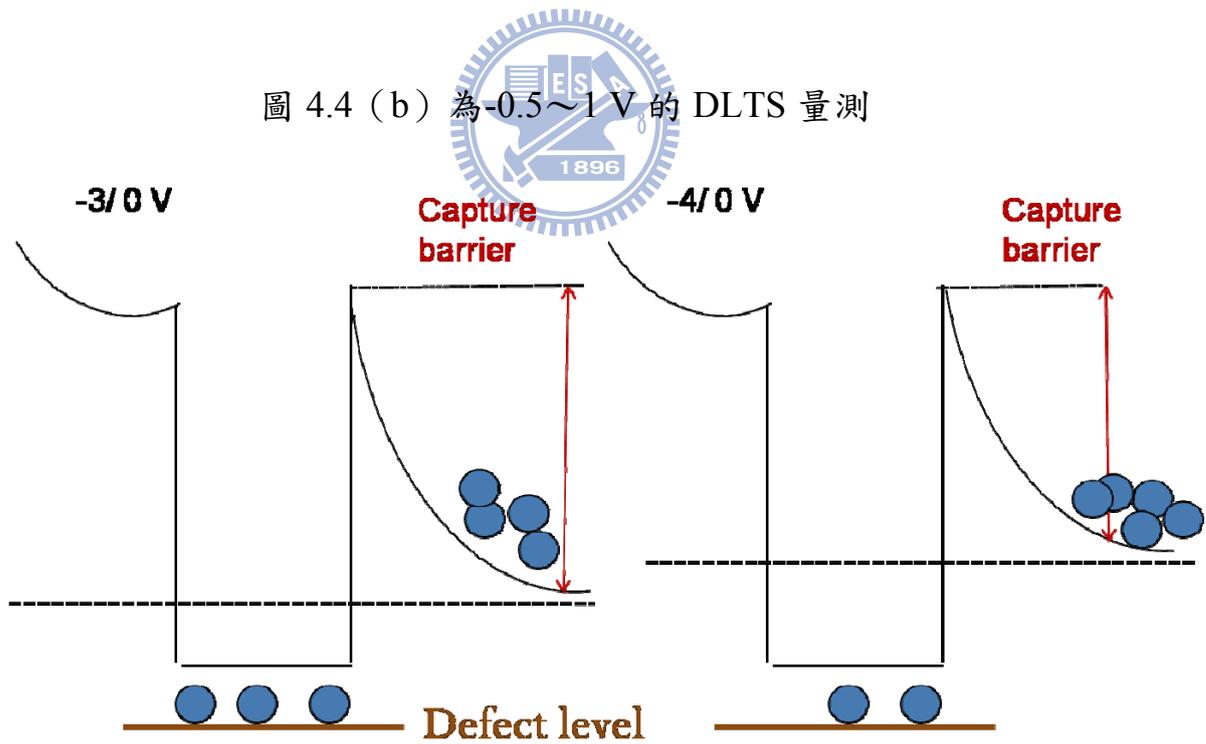


圖 4.5 空乏出缺陷的電子示意圖

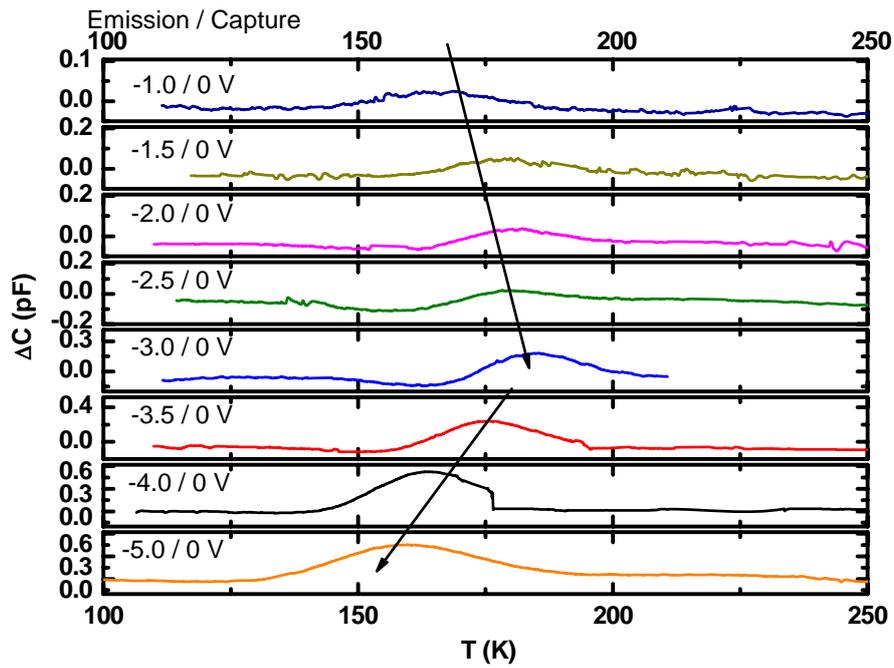


圖 4.6 DLTS 量測改變空乏電壓之後電子被捕獲的訊號

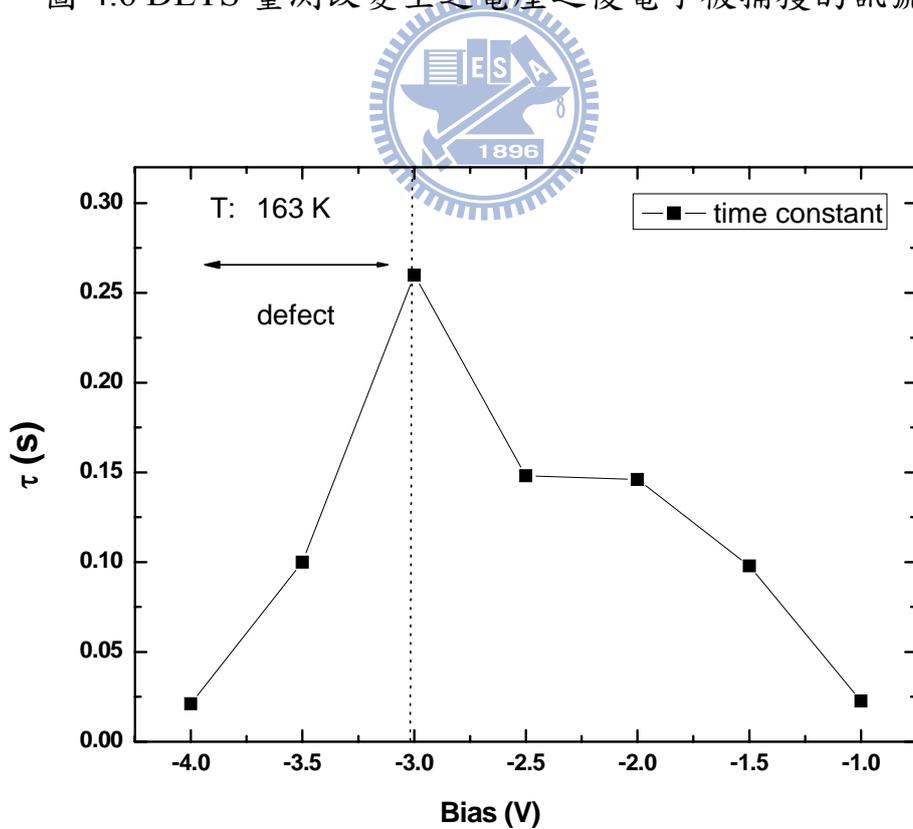


圖 4.7 改變空乏電壓到缺陷之後捕獲電子的時間常數變快

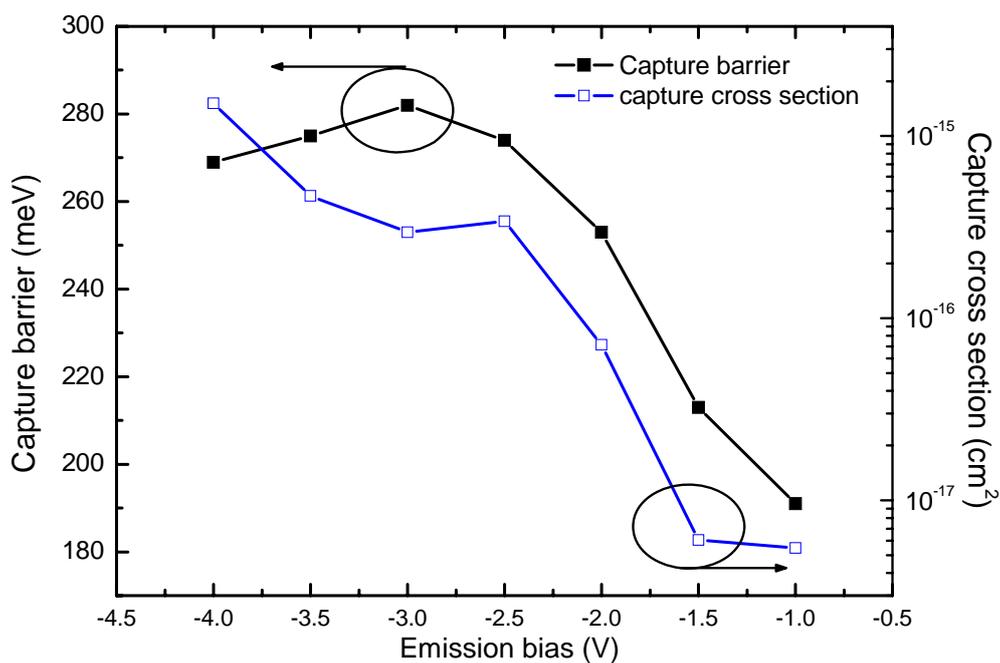


圖 4.8 改變空乏電壓到-5 V 對應的位能障和捕獲截面積

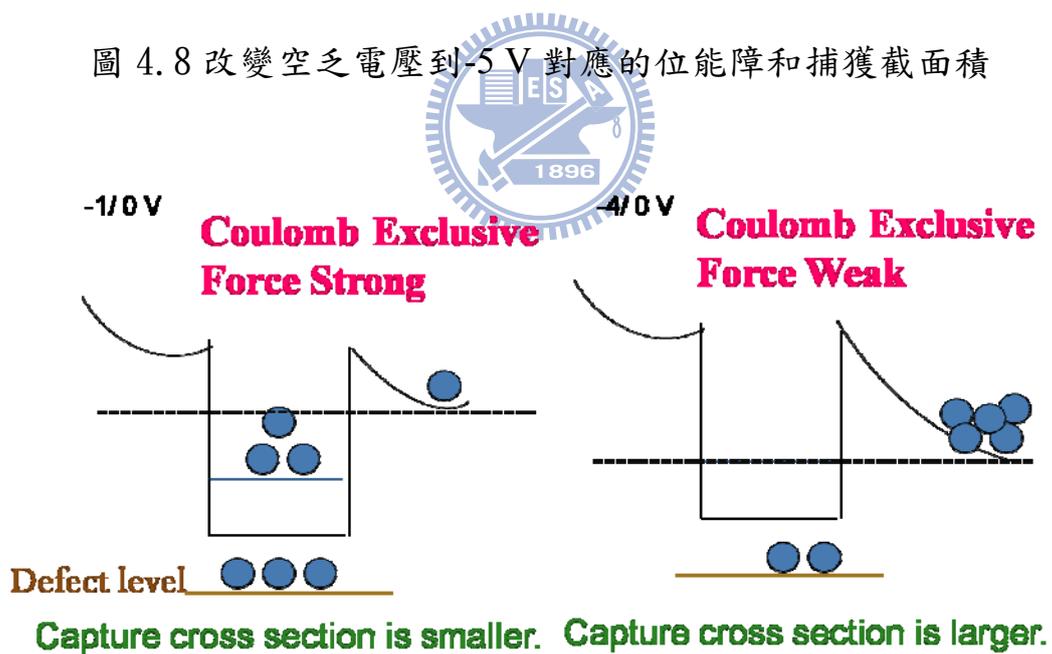


圖 4.9 推測庫倫排斥力會影響捕獲截面積大小

## 第五章 總結

將有摻氮和無摻氮的樣品做高解析度穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 分析，從剖面圖顯示未摻氮的樣品量子點呈現橢圓形，但在摻入氮之後量子點的形貌不規則，且有大量的銻累積在 wetting layer，這應該是因為相分離(phase separation)現象造成。將 TEM 圖形經過傅立葉轉換之後，顯示有摻入氮的樣品在量子點附近有許多缺陷產生。因此在室溫下量測光激發螢光頻譜(PL)可知摻氮之後的缺陷造成 PL 強度減弱、半高寬變大且在低能量有一個的長尾巴存在。無摻氮樣品在溫度 18 K 時電容-電壓(C-V)量測顯示載子沒有頻率響應，時間常數很短，無法用深層能階暫態頻譜(DLTS)來量測。而有摻氮樣品由於缺陷能階的產生在溫度 300 K 載子時間常數約  $10^{-3}\sim 10^{-5}$  秒，因此可以在深層能階暫態頻譜量測到訊號。且在室溫下的 C-V 圖可以看到兩個平台出現，轉換成載子濃度分佈圖可以看到兩個峰值，其中一個位置在  $0.35\ \mu\text{m}$  為量子點訊號，而另一個在  $0.45\ \mu\text{m}$  為缺陷位置。因此我們可以知道在量子點能階下方有缺陷能階。

以深層能階暫態頻譜量測摻入氮的樣品電子放射的情形，可以看到兩個峰值出現，其中一個為量子點訊號活化能約 0.2 eV 而另一個為缺陷訊號活化能大約 0.7 eV，這和 C-V 得到的結果一致。量子點訊號出現在約 200 K 且當電子的佔據數增加時，峰值會往低溫移動並飽

和，類似於能帶填充，而這個能帶的平均範圍約 0.18~0.29 eV。為了得到更精確的能帶，將不同區間的電子空乏，量測出不同能階量子放射的活化能，DLTS 訊號最強的活化能大約在 0.21 eV，將此時的活化能對應到 PL 光譜電子放射強度最大時的波長(1200 nm)。而 DLTS 可以量到活化能較深能階的能量(約 0.36 eV) 應該與 PL 光譜在長波長出現的長尾巴有關。因此我們認為 DLTS 量到的電子放射的活化能範圍從 0.19~0.36 eV 可以對應到 PL 光譜量子點的放射訊號。電子要注入到量子點必須克服一個捕捉位能障，它的高度和電子從量子點放射的位能障高度差不多。當量子能階的電子佔據數愈多可以得到捕捉位能障高度愈小。施加逆向偏壓能空乏樣品內的電子，一旦量子能階中的電子全都被空乏之後，再增加逆向偏壓可以空乏缺陷能階內電子。當缺陷內的電子開始被空乏時，我們觀察到量子點的位能障高度變小；缺陷內的電子被空乏愈多時，得到的量子點位能障高度會愈小。這結果顯示量子點的位能障高度會受到缺陷內電子數量影響，而電子在灌入缺陷之前會先注入量子點內，之後再回到缺陷能階。當量子點中電子數目較多，電子跳進去受到的庫倫排斥力較大，所以捕捉截面積小，而量子點中電子數目愈少，電子較不受到庫倫排斥力影響，捕捉截面積大，特別是缺陷中的電子被空乏出來，會使得捕捉截面積接近於沒有摻氮量子點的特性。

## 參考文獻

- [1] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, and M. Okai, *IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron.*, 3, 719 (1997).
- [2] M. Weyer, M. Sato, and H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 853 (1992).
- [3] S. Sato, Y. Osawa, and T. Saitoh, *J. Appl. Phys.*, 36, 2671 (1997).
- [4] B. V. Volovik, A. R. Kovsh, W. Passenberg, H. Kuenzel, N. N. Ledentsov, and V. M. Ustinov, *Tech. Phys. Lett.*, 26, 5 (2000).
- [5] V. A. Odnoblyudov, A. Yu. Egorov, N. V. Kryzhanovskaya, A. G. Gladyshev, V. V. Mamutin, A. F. Tsatsul'nikov, and V. M. Ustinov, *Tech. Phys. Lett.*, 29, 433 (2003).
- [6] J. S. Wang, *et al.*, *Nanotechnology*, 12, 430 (2001).
- [7] J. S. Wang, L. Wei, R. S. Shiao, J. Y. Chi, and J. Vac., *Sci. Technol. B*, 20, 3 (2002).
- [8] W. G. Bi, and C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1608 (1997).
- [9] M. Sato, Abs. of Topical Workshop on III-V Nitrides (Nagoya, 1995) G4; *Solid-State Electron.*, 40 (1997).
- [10] Y. S. Lin, K. J. Ma, and C. Hsu, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2988 (2000).
- [11] 陳育志，交通大學電子物理研究所碩士論文，“摻雜不同氮含量的 InAs/InGaAs 量子點與不同長晶速率的 InGaAsN 單一量子井之電性研究”(2003)。
- [12] 黃任峰，交通大學電子物理研究所碩士論文，“InAs/GaAs 自聚式量子點摻入銻與氮之特性研究”(2005)。
- [13] S. Anand and N. Carlsson, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 3016 (1995).
- [14] L. Ivanova, H. Eisele, and A. Lenz, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 203101(2008).
- [15] 余之周，交通大學電子物理研究所碩士論文，“熱退火對摻入氮砷化銦量子點

電子放射率之研究”(2007)。

