

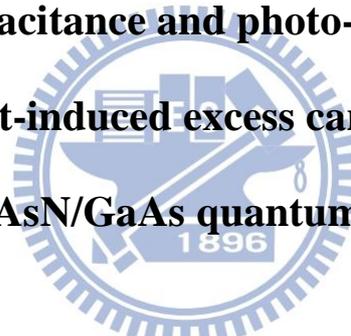
國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

GaAsN/GaAs 量子井結構中光激發載子的光電容與光電流分析

**The photo-capacitance and photo-current analysis  
of light-induced excess carriers in  
GaAsN/GaAs quantum wells**

The logo of National Central University (NCU) is a circular emblem. It features a central shield with a book and a torch, symbolizing knowledge and enlightenment. The year '1896' is inscribed at the bottom of the shield. The entire emblem is surrounded by a gear-like border, representing industry and technology. The text '國立中央大學' is written around the top inner edge of the circle.

研究生：趙俊泓

指導教授：陳振芳 博士

中華民國 101 年 7 月

**The photo-capacitance and photo-current analysis  
of light-induced excess carriers in  
GaAsN/GaAs quantum wells**

研究生：趙俊泓

Student : Chun-Hung Chao

指導教授：陳振芳 博士

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

國立交通大學



Submitted to the 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 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

# GaAsN/GaAs 量子井結構中光激發載子的光電容與光電流分析

研究生：趙俊泓

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理學系

## 摘 要

本論文主要為研究 GaAsN/GaAs 量子井結構中光激發載子的光電容與光電流的特性。首先，我們為 GaAsN 量子井中的光激發載子建立一套行為模型，並藉此模型來瞭解 GaAsN 量子井中光電流與光電容的產生機制。而根據我們所建立的模型，GaAsN 量子井中光電流和光電容的產生是與其光激發載子速率、載子復合速率、電子與電洞的放射速率...等密切相關。接下來，利用我們所建立的光激發載子行為模型來探討 GaAsN 量子井結構在各種不同情況下（包含不同的環境溫度下、不同的外加電場下、樣品經過熱退火後、不同的量子井厚度）其光激發載子的行為。

對於不同的環境溫度，GaAsN QW 的 PL 發光效率隨溫度的提高而下降，此現象即意味著 GaAsN QW 的載子復合速率隨溫度的提高而減弱。因此，隨著環境溫度的提高，GaAsN QW 中會有更多的電子-電洞對貢獻在光電流與光電容的產生上。此外，對於不同厚度的 GaAsN QW，其電子-電洞波函數在空間中重疊的程度會隨著厚度的增加而減少，且其電子-電洞波函數在空間中重疊的程度即對應於 GaAsN QW 的載子復合速率。因此，隨著 GaAsN QW 厚度的增加，其載子復合速率會隨之下降，因而會有更多的電子-電洞對貢獻在光電流與光電容的產生上。

而由於電子與電洞的放射速率會隨偏壓的增大而提升，因此在較小的外加偏壓時，GaAsN QW 中的電子放射速率會隨偏壓的增大而提升，所以 GaAsN QW 中會有更多的電洞貢獻在其光電容的產生；然而，隨著外加偏壓再增大時，此時 GaAsN QW 中

的電洞放射速率會提升至接近其電子放射速率的程度，因而導致 GaAsN QW 的光電流隨之提高，且 GaAsN QW 的光電容亦隨之下降。當 GaAsN QW 中存在氮相關局部侷限能階(N-related localized states)時，其會抑制 GaAsN QW 電子能階的穿隧放射特性，進而造成其有著較慢的電子放射速率；而當 GaAsN QW 經過熱退火後，GaAsN QW 中的氮相關局部侷限能階(N-related localized states)會隨之減少，因此 GaAsN QW 電子能階會恢復為一般高品質量子井的穿隧放射特性，進而造成其有著相當快的電子放射速率。所以，當 GaAsN QW 經過熱退火後，GaAsN QW 中的淨電洞量會隨之增加，因而其有著相對較大的光電容值。

同時，我們也藉由光電容的暫態變化來探討 GaAsN QW 中光產生載子的反應速率。對於 GaAsN QW 所產生的光電容，其是由於電洞被侷限在 GaAsN QW 的電洞能階。因此，在中斷激發光源後，相較於電洞被侷限在缺陷能階所造成的光電容，GaAsN QW 所產生之光電容在極短的時間內即會消失。並且，GaAsN QW 所產生之光電容在極短時間內即消失之特性是由於 GaAsN QW 有著相對較快的電洞放射速率。



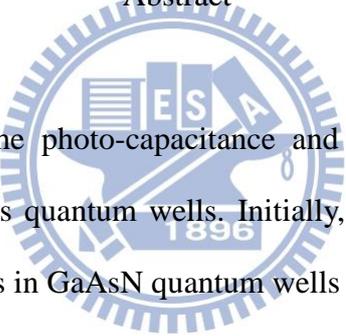
**The photo-capacitance and photo-current analysis  
of light-induced excess carriers in  
GaAsN/GaAs quantum wells**

Student: Chun-Hung Chao

Advisor: Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

Abstract



This study investigates the photo-capacitance and photo-current of light-induced excess carriers in GaAsN/GaAs quantum wells. Initially, we establish an escaping model for light-induced excess carriers in GaAsN quantum wells (QWs), and utilize this escaping model to understand the generation mechanism of photo-capacitance and photo-current in GaAsN QWs. According to our escaping model for light-induced excess carriers, the generation of photo-capacitance and photo-current in GaAsN QWs is correlated to the generation rate of light-induced excess carriers in GaAsN QWs, recombination rate of light-induced excess carriers in GaAsN QWs, electron and hole emission rates of GaAsN QWs, and these behaviors of light-induced excess carriers in GaAsN QWs are different under various conditions. Therefore, we utilize photo-capacitance and photo-current analysis combined with our escaping model to probe the light-induced excess carriers in GaAsN QWs under various conditions.

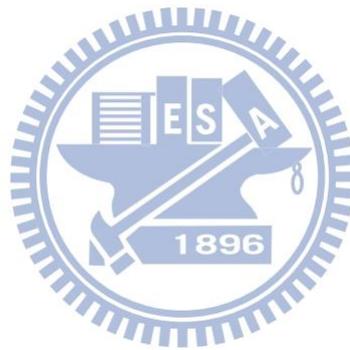
During the increase of temperature, the photoluminescence (PL) efficiency of GaAsN QWs is decreased, and this result is also indicated that the recombination rate of

light-induced excess carriers is reduced during increasing temperature. Thus, during increasing temperature, the amount of electron-hole pairs escaping from GaAsN QWs is increased, resulting in the enhancement of photo-capacitance and photo-current in GaAsN QWs. When the thickness of GaAsN QWs is increased, the overlapping of electron and hole wave functions in GaAsN QWs is reduced, and the overlapping of electron and hole wave functions in GaAsN QWs is also correspond to the recombination rate of light-induced excess carriers in GaAsN QWs. Hence, as increasing the thickness of GaAsN QWs, the amount of electron-hole pairs escaping from GaAsN QWs is increased simultaneously, leading to the enhancement of photo-capacitance and photo-current in GaAsN QWs.

Furthermore, the electron emission rate of GaAsN QWs electron states is determined by the electric field in the bottom GaAs, which depends on the applied bias. Therefore, as the applied bias increasing, the electron emission rate of GaAsN QWs electron states is also increased, leading to the enhancement for photo-capacitance of GaAsN QWs. However, further increasing the applied bias, the hole emission rate of GaAsN QWs will increase to the extent close to the electron emission rate of GaAsN QWs, resulting in the enhancement of photo-current and the diminution of photo-capacitance. In addition, the presence of N-related localized states effectively suppresses the tunneling emission of GaAsN QW electron states, leading to a slow electron emission rate for GaAsN QWs ; thermal annealing can reduce the number of N-related localized states, resulting in a recovery of the tunneling emission of GaAsN QWs electron states, leading to a fast electron emission rate for GaAsN QWs. Therefore, during thermal annealing, the electron emission rate of GaAsN QW is also increased, resulting in the enhancement of photo-capacitance in GaAsN QWs.

Moreover, we also use the transient measurement to probe the decay rate of photo-capacitance in GaAsN QWs. According to our results, comparing with the

photo-capacitance induced by the defect states, because the photo-capacitance in GaAsN QWs is induced by the holes confined in GaAsN QWs, the decay rate of photo-capacitance in GaAsN QWs is relatively faster than the decay rate of photo-capacitance induced by the defect states, which is attributed to the relatively fast hole emission rate for GaAsN QWs.



## 致 謝

七百天的日子說來不長，尤其是對一個人的歲月來說更輕如鵝毛，但是，在這個階段的所學歷練，我想會是將來我人生一路上披荊斬棘的神兵利器。

要感謝的人太多了，不如就謝天吧！如果我用陳之藩的謝天文中一語來劃下句點，也太不夠意思了，所以接下來我要條列式介紹有恩於我或是我的親密夥伴，用以督促未來的我不可忘本。

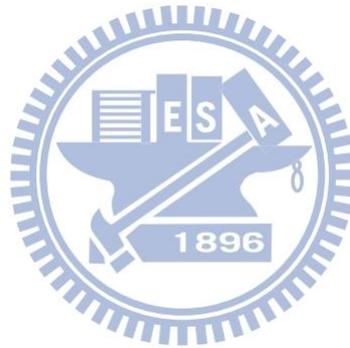
陳振芳老師在專業學術上的指導，讓我收益良多，在此敬上無窮大的謝意，希望有朝一日我能對實驗室有所回饋，以作對老師您的回報。謝孟謙學長，是我的指導學長，嚴格說來這本論文的出版該歸功於謝學長的辛苦指導，除了學術上大力的幫忙，最重要的是，我從謝學長你身上學習到“做事的觀念”，是一種細心又有效率的态度，尤其是你的一句話影響我甚深：凡事沒有不可能，只有不用心。這也是我覺得研究所學費繳得最值得的地方，於此我要謝謝「交大木村拓哉兼小福爾摩斯兼電玩天才的蟹老闆」。楊振鴻學長，是實驗室的心靈導師，當我對未來迷網、感情上躊躇甚至是 BBO 的卡價都可以給我合適得宜的珍貴意見，坦白說實驗室如果沒有振鴻學長，生活一定會乏悶許多。王家峰學長脾氣非常好，當發生大小事情以不動怒為原則下去冷靜處理，這點讓我非常佩服，這裡也謝謝家峰學長你在實驗方面給我相當大的幫助，讓實驗得以順利進行。亞青、國豪，你們兩個沒話說，如果有最佳夥伴獎我一定頒發給你們，亞青為人雖然海派直接，事實上，處事待人非常體貼細膩，包含對實驗室學長學弟關係間的緩和調解、討論事情的效率維持都可以看到你用心的地方。國豪，沒有你的陪伴我應該早就精神崩潰，每次你對我的鼓勵讓我可以舉起腳步繼續大步地向前邁進，我想我們的關係一切盡在不言中，謝謝你！已經畢業的陳彥寧學長、孫茂益學長、何紀瑩學姐、林妍君學姐，謝謝你們對初入研究生活的我給與相當的照顧，彥寧學長、孫茂益學長和你們相處，舉凡組隊打籃球（羽球）、結團游泳、出團打電動、包桌吃快炒，都是我碩一生活最開心的時候，沒有你們，沒有歡笑與回憶。何紀瑩學姐、林妍君學姐，都是理工系所令人眼睛為

之一亮的美女，未來在工作上請多多指教！碩一學弟，楊家偉、蔡哲倫、陳敬恩，各個都是一表人才，趕快去找個女朋友，這樣你們碩二生活才不會枯燥乏味，加油囉！

最後壓軸部分，我要獻給我最敬愛的父母，不論是畢業證書的文憑，還是我的過去成長與將來的成就，完完全全都是你們的功勞，我是一部作品，會繼續完成你們的期待，也相信會是一部曠世佳作。謝謝你們，我愛你們。同時，我也要感謝我的女朋友，不只是對我精神上的鼓勵還是生活上的體貼，我都僅記在心。謝謝一路上有妳。回憶是一個音樂盒，以後當我再度打開的時，這些日子一起的歡笑、汗水、愁悶、熱情會再繼續譜出讓人沉醉的樂章。

俊泓

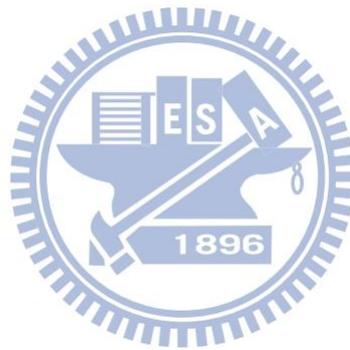
于交大 2012.08



# 目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	vi
目錄.....	viii
圖表目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
1-1 GaAaN/GaA 量子井材料簡介.....	1
1-2 研究動機.....	2
1-3 論文架構.....	2
第二章 樣品製備與量測系統簡介.....	4
2-1 樣品製備.....	4
2-1-1 量子井系統成長.....	4
2-1-2 蕭基界面及歐姆界面之電極製作.....	5
2-2 量測系統簡介.....	6
2-2-1 光激發螢光量測系統(PL).....	6
2-2-2 電流電壓量測(I-V).....	7
2-2-3 電容電壓量測(C-V).....	8
2-2-4 導納頻譜量測(C-F & G-F).....	8
2-2-5 暫態電容量測(C-t).....	9
第三章 光激發量子井的載子傳輸機制.....	13
3-1 量子井得照光模型建立.....	13
3-2 光誘發量子井中電子與電洞的行為特性.....	14
3-3 照光量子井於穩定狀態下的分析.....	17
第四章 量子井的光激發暫態電容.....	26

4-1	溫度效應對光激發載子的影響.....	26
4-2	外加電場效應對光激發載子的影響.....	27
4-3	熱退火效應對光電容的影響.....	28
4-4	量子井厚度改變對光激發載子的影響.....	29
第五章	電洞的傳輸行為 .....	48
5-1	暫態電容的量測 .....	48
5-2	侷限能階的電洞放射 .....	48
第六章	結論.....	52
	參考文獻.....	54



## 圖 表 目 錄

圖 1-1	半導體材料晶格常數與能隙關係圖 .....	3
圖 2-1	MBE 樣品結構圖 .....	11
圖 2-2	MOCVD 樣品結構 .....	11
圖 2-3	PL 系統架構圖 .....	12
圖 3-1	GaAsN QW 定偏壓下能帶示意圖 .....	20
圖 3-2	GaAsN QW 樣品之 PL 圖 .....	20
圖 3-3	GaAsN QW 照光下量子井中產生載子行為示意圖 .....	21
圖 3-4	GaAsN QW 照光下量子井中載子放射行為示意圖 .....	21
圖 3-5	GaAsN QW 光激發量子井空乏區改變示意圖 .....	22
圖 3-6	量子井中增加的電子、電洞數量隨時變關係模擬圖 .....	23
圖 3-7	樣品在照光下空乏區大小 $L(t)$ 隨時間 $t$ 變化模擬圖 .....	23
圖 3-8	樣品在照光下電容值 $C(t)$ 隨時間 $t$ 變化模擬圖 .....	23
圖 3-9	GaAsN_QW 樣品之照光與未照光 C-V 圖 .....	24
圖 3-10(a)	GaAsN_QW 樣品之光電容圖 .....	25
圖 3-10(b)	GaAsN_QW 樣品之 PL 圖 .....	25
圖 4-1	摻氮濃度 1.8% GaAsN QWMOCVD	
	(a) 量子井變溫下光電容訊號紅移圖 .....	31
	(b) 變溫 PL 訊號紅移圖 .....	31
圖 4-2	摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品的變溫電容圖 .....	32
圖 4-3	摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品的變溫 PL 圖 .....	32
圖 4-4	量子井復合效率與光電容關係模擬圖 .....	33
圖 4-5	溫度 180K 頻率 500KHz 之光電容對應 PL 圖	
	(a) 厚度 60 Å 量子井 .....	34
	(b) 厚度 250 Å 量子井 .....	34
圖 4-6	PL 變溫圖	
	(a) 厚度 60 Å 量子井 .....	35
	(b) 厚度 250 Å 量子井 .....	35
圖 4-7	厚度改變與光電容變化關係模擬圖 .....	36
圖 4-8	GaAsN QW 之變偏壓光電容圖 .....	37
圖 4-9	外加電場大小與光電容關係模擬圖 .....	38
圖 4-10	摻氮濃度 2.7% GaAsN QW 之熱退火樣品	
	(a) 變偏壓光電流量測圖 .....	39

(b) 對應之 PL 圖.....	39
圖 4-11 熱退火樣品之變偏壓光電容圖.....	40
圖 4-12 GaAsN QW 之熱退火樣品	
(a) 變偏壓光電流量測圖.....	41
(b) 對應之 PL 圖.....	41
圖 4-13 摻氮濃度 1.8% 樣品之變偏壓光電容圖.....	42
圖 4-14 摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品	
(a) 變偏壓光電流量測圖.....	43
(b) 對應之 PL 圖.....	43
圖 4-15 樣品熱退火後載子放射速率上升	
(a) as-grown 與熱退火後樣品之不照光 CV 變溫圖.....	44
(b) 行為示意圖.....	44
圖 4-16 as-grown、熱退火 800°C 樣品之照光前後 C-V 量測圖.....	45
圖 4-17 as-grown、熱退火 800°C 樣品之光電容圖對應 PL 圖.....	46
圖 4-18 熱退火前後空乏區變化關係模擬圖.....	47
圖 4-19 熱退火前後光電容變化關係模擬圖.....	47
圖 5-1 照射、中斷光源的電容值隨時間改變圖.....	50
圖 5-2 照光中能階侷限電洞示意圖.....	50
圖 5-3 中斷照光後，能階放射電洞示意圖.....	51
圖 5-4 改變照射光源能量的電容值隨時間改變圖.....	51

# 第一章

## 緒論

### 1.1 GaAsN/GaAs 量子井材料簡介

本研究是著重在 GaAsN/GaAs 量子井結構在照光下載子傳輸的機制，以下先針對樣品的材料作背景簡介。

(圖 1-1) 圖中可以得知 GaN 的在室溫下的能隙是 3.4eV，而 GaAs 的能隙是 1.42eV，所以若以一般對三五族化合物半導體常用的線性內插來求取能隙的話，會預期 GaAsN 的能隙將介於 1.42 與 3.4eV 之間，但是 Weyers[1]與 Kondow[2] 等人經由實驗量測的結果，證實 GaAsN 材料在氮的濃度小於 0.015 時，能隙會小於 GaAs 的能隙，Uesugi[3]的實驗結果顯示當 GaAsN 材料中的氮成份達到 0.045 時，GaAsN 在室溫下的能隙是 0.956eV，對應到的波長是 1.3  $\mu\text{m}$ ，此正為光電元件所需要的通訊波長。在成長 GaAsN 材料必須面對一個問題相分離(phase separation)[4-5]，因為氮在 GaAs 中的溶解度並不高，所以要是參入過高的氮成份將會導致晶層分離成 GaAs 與 GaN $\cdot$ Bi[4]的研究結果指出他們在 500°C 去成長厚度為 0.5  $\mu\text{m}$  的 GaAsN 薄膜，並且可以使氮的濃度達到 0.148，顯示可以藉由降低長晶溫度來避免相分離的現象。在 GaAsN 材料中加入 In，可以增加晶格常數，晶層與 GaAs 間的同時降低能隙；In $_x$ GaAsN 與 GaAs 所形成之異質界面，大幅提高其能帶偏差值(band offset)，因此加強電子在傳導帶上量子侷限效應，高溫時電子就不易脫離位能井。然而在 InGaAs 材料中摻雜入氮原子，卻引發相分離(phase separation)、成分波動效應(composition fluctuation)、界面起伏不平整(interface undulation)等嚴重問題。

## 1-2 研究動機

在 GaAs 的三五族材料中加入氮 (Nitride) 的化合物已經是近十年來的熱門題目，摻氮化合物運用層面很廣，特別是應用在光通訊的需求中。實驗室過去的研究方向著墨在 GaAsN/GaAs 量子井上不少，但是多數針對電性量測上做分析，為了進一步深入了解 GaAsN/GaAs QW 的特性，我們將電性與外加光源做結合，試圖了解 GaAsN/GaAs QW 在光激發下的影響，去分析量子井中載子的傳輸機制。

## 1-3 論文架構

在本篇論文的敘述中，將利用電性配合外加激發光源的量測，來探討研究 GaAsN/GaAs 量子井結構的特性，以 MBE 長晶的 as-grown 和 RTA800°C 以及 MOCVD 長晶的不同厚度量子井的樣品做為主要分析的對象。

以下是論文章節的安排與呈現

第一章：介紹材料背景和相關知識，針對我們所分析的材料結構  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  做簡單的介紹，以及說明我這篇論文的研究動機為何。

第二章：敘述樣品的成長結構，清楚描述製作樣品電性量測所需的電極，並且對本篇論文所需要的量測系統做簡單的介紹。

第三章：首先，藉由基礎理論與量測原理建立量子井的照光模型，針對模型我們將進一步探討光激發載子的行為特性。

第四章：利用改變不同參數的量測，增加溫度、不同厚度的量子井、改變偏壓、以及熱退火後的樣品比較，來分別驗證量子井照光模型的完整性。

第五章：不同光源的 C-t 量測分析中，了解電洞的放射行為，用來確認照光電容值的貢獻來源為何以及應用於光電元件上的可能性。

第六章：由本論文的內容做出總結。

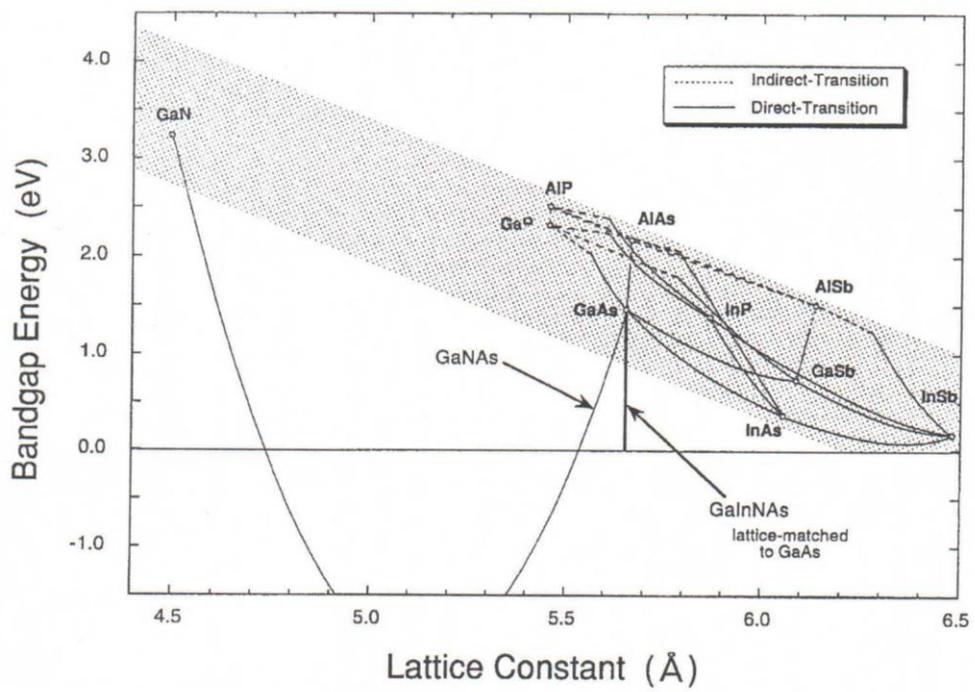


圖 1-1 半導體材料晶格常數與能隙關係圖

## 第二章

### 樣品製備與量測系統簡介

#### 2-1 樣品製備

樣品製備包含：1.量子井系統的成長；2.蕭基界面(Schottky contact)以及 3.負極歐姆界面(Ohmic contact)的電極製作。

##### 2-1-1 量子井系統成長

分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)成長的樣品是由工研院所提供。長晶所使用的基板為(100)方向的  $n^+$ -GaAs。先在基板上成長一層 0.3  $\mu\text{m}$  GaAs 緩衝層(buffer layer, Si doping :  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )，緩衝層成長溫度 580  $^{\circ}\text{C}$ 。接著成長 8 nm 的 GaAsN 層，成長溫度為 480  $^{\circ}\text{C}$ 。再成長 0.3  $\mu\text{m}$  GaAs (Si doping :  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )，成長溫度 580  $^{\circ}\text{C}$ 。氮濃度從螢光能量推估為 2.7%，樣品的結構圖(圖 2-1)所示。

有機金屬氣相沉積法(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)成長的樣品是由李威儀老師實驗室所提供。長晶所使用的基板為(100)方向的  $n^+$ -GaAs 基板厚度大約是 0.4 $\mu\text{m}$ ，成長溫度固定在 550  $^{\circ}\text{C}$ ，n 型的摻雜是使用 Si 摻雜濃度大約是在  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  左右，成長一系列 GaAs/GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs 單一層量子井的樣品，其厚度變化有 40  $\text{\AA}$ 、60  $\text{\AA}$ 、250  $\text{\AA}$ ，樣品的結構圖如(圖 2-2)所示。詳細的長晶參數可以參考文獻[6]。

在其旁邊的表(表 2-1)列出本論文提到樣品的量子井結構。

##### 2-1-2 蕭基界面及歐姆界面之電極製作

為電性量測的需求，有製作電極於成長完樣品上的必要。主要是利用熱蒸鍍方法在樣品的正面鍍上 Al 形成蕭基界面(Schottky contact)，利用調變蕭基界面所形成的空乏區，讓我們得以量測樣品不同區域的特性。另外仍然需要在樣品的背面製作歐姆界面(Ohmic contact)，以便量測。在製作電極前還需要一連串清理的步驟，其主要步驟如下：

- (1). 配合使用石英震盪器，沖泡去離子水(D.I water)約 3 分鐘(去除表面一般雜質)，並用氮氣吹乾。
- (2). 將試片浸泡於丙酮溶液(Acetone)中約 2~3 分鐘，去除表面油漬。
- (3). 沖泡去離子水，約 3 分鐘(去除殘留之 Acetone)，並用氮氣吹乾。
- (4). 置入稀釋過的鹽酸溶液(HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 1)中約 2~3 分鐘(去除陽離子及氧化層)。
- (5). 沖泡去離子水約 3 分鐘(去除殘留的酸液)，並用氮氣吹乾。
- (6). 經過清理後的樣品，於其上覆蓋所需要的 mask 來決定金屬接面的面積大小。  
(本篇論文中所量測的小面積為 0.005024 cm<sup>2</sup>，大面積為 0.01767 cm<sup>2</sup>)
- (7). 置入蒸鍍機內，使用機械幫浦(mechanical pump)及擴散幫浦(diffusion pump)，待抽真空至 2~3x10<sup>-6</sup> torr 以下，再開始以熱蒸鍍的方式鍍上 Al。
- (8). 另外歐姆界面則是使用 In，先在樣品的背面上點上兩個 In ball，經過高溫爐管約 300 °C 的加熱後，量測兩個 In ball 間的電阻值使低於 10 Ω，具有歐姆特性，再將之置於均勻塗滿 In 的 Si 基板上。以上為電性量測所需的樣品製備。

## 2-2 量測系統簡介

量測系統簡介包含電性量測系統與光性量測系統

## 2-2-1 光激發螢光量測系統 (PL)

本論文使用的 PL (Photoluminescence)量測系統是楊賜麟老師實驗室所提供的，其中儀器設備包含：

- (1) 固態雷射(solid-state laser)：波長為 532 nm，最大輸出功率為 1.3 mW，雷射穩定度是在 1.9%以內，RMS 平均雜訊為 0.7%，驅動電流 6 安培，為 CW 雷射，利用此雷射可以激發樣品的發光。
- (2) 衰減濾光片組(Variable Neutral Density Filter)：為了要調整入射雷射功率所以利用衰減片去控制我們的輸入功率。
- (3) 光遮斷器(Optical chopper)：我們所使用的是 7/5 孔型式，固定頻率在 500 Hz 其目的在於使連續波的雷射形成方波的形式。
- (4) 聚光透鏡(Focus Lens)：利用聚光透鏡我們將雷射光聚焦在樣品上。
- (5) 溫控裝置：因為要量測低溫與變溫的光學特性，所以其中含低溫系統，包含真空腔體(chamber)、降溫用壓縮機(compressor)、機械幫浦(mechanical pump)、冷卻水系統以及溫控器(temperature controller)。系統的最低溫大約在 21 K，利用這些低溫系統我們可以利用循環 He 的壓縮機與溫控器的加熱器相互配合可以控制我們所想要的溫度來量測。
- (6) 高通濾光片(Long-pass filter)：我們所使用的是 695 nm 的濾光片，目的為濾掉雷射光，避免其進入光偵測器中。
- (7) 分光儀(monochromator)：型號為 ARC Spectro-275，聚焦長度為 27.5 cm 內部含有三塊光柵，根據實驗所需要的波段範圍決定光柵的選擇，以本研究中的樣品，其所使用的光柵為 600 groove/mm(BLZ=1000 nm)。
- (8) 光偵測器(photodetector)：使用的是 Electro-Optical Systems 公司所生產的 InGaAs 光偵測器，在 300 K 時所適用的波長為 800 nm 到 1800 nm。
- (9) 訊號放大器(multi-meter)：將光偵測器所接收到的訊號放大。

(10) 鎖相放大器(Lock-in Amplifier):儀器型號為 STANFORD RESEARCH SYSTEM SR850,其目的是在量測微小的交流訊號。

PL 設備架設如圖 (圖 2-3) 所示, 首先由固態雷射發射波長為 532 nm 的雷射光, 經由調整倍率的衰減片, 來改變雷射輸出功率, 並由光遮斷器對雷射光進行調變, 並將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, 進而激發樣品放射出螢光, 再經由第二片透鏡聚焦在分光儀的狹縫中進行分光, 且在光進入狹縫前, 另外使用一片 695 nm 的高通濾光片以濾掉雷射波長(532 nm), 以避免其對訊號產生干擾, 再經由光偵測器去接收螢光, 傳送至鎖相放大器處理後再傳回電腦而存檔。利用 PL 系統在各溫度下可以針對我們的樣品做變光功率的量測。

### 2-2-2 電流電壓量測 (I-V)

以下介紹本研究的電性量測系統。首先, 樣品的電流與電壓特性是電性量測實驗中的首要步驟, 可利用 I-V 特性的量測了解我們樣品在成長與經過熱蒸鍍等電極製備後其特性是否良好, 作為其他電性量測的參考依據。主要是利用蕭基接面的電流特性, 來擬合樣品的漏電流(leakage current)、串聯電阻  $r_s$  (series resistance) 與理想因子  $n$  (ideal factor), Schottky 電流公式如下 (式 2-1):

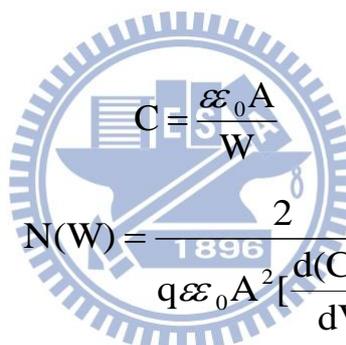
$$I = I_s \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - I r_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} \quad (\text{式 2-1})$$

上式中  $I_s$  為逆向飽和電流(saturation current),  $V$  為順向偏壓,  $k$  為波茲曼常數 (Boltzmann's constant)。本篇論文利用 KEITHLEY 236 作 I-V 量測, 本量測的樣品其理想因子大約在 1.4 之內, 漏電流大約在  $10^{-10}$  mA, 串聯電阻約在 100~500

$\Omega$ 。

### 2-2-3 電容電壓量測 (C-V)

在蕭基接面下可以藉由調變其空乏區，控制樣品的費米能階 (Fermi level) 去量測樣品所反映出來的電容特性，接下來的量測都與樣品的電容與導納值有關。首先，C-V 量測主要是利用外加逆偏壓來空乏半導體內自由載子，配合交流頻率的調變做電容電導量測，不同 DC 偏壓下的電容值可得出各區域的載子濃度變化，再利用縱深變化圖初步了解樣品是否存在有載子侷限，或存有大量缺陷空乏大量載子。主要利用到的公式有平行板電容公式 (式 2-2) 與載子濃度隨空間分佈公式 (式 2-3)：


$$C = \frac{\epsilon_0 A}{W} \quad (\text{式 2-2})$$
$$N(W) = \frac{2}{q\epsilon_0 A^2 \left[ \frac{d(C^{-2})}{dV} \right]} \quad (\text{式 2-3})$$

其中  $W$  為空乏區寬度， $\epsilon$  為半導體介電係數(permittivity)， $A$  為元件面積 (MBE 樣品：0.005024 cm<sup>2</sup>，MOCVD 樣品 0.01767 cm<sup>2</sup>)， $N(W)$  為空乏區為  $W$  時的載子濃度。

### 2-2-4 導納頻譜量測 (C-F & G-F)

若由 C-V 量測發現某逆偏下載子對不同頻率有不同電容值的響應，則可進一步作 C-F 與 G-F 量測，更深入去探討被侷限的載子對外加偏壓的反應時間。調變 ac 的頻率由 100 Hz 到 15 MHz，理論上不同的溫度之下，載子的反應時間常數也不同(與其熱動能有關)，因此可藉由量測 C-F 與 G-F 頻譜，針對不同偏壓

(對應到不同區域)的量測，進而畫出阿瑞尼斯圖 (Arrhenius plot)，由圖中的斜率與截距，推算缺陷或侷限能階的活化能 (activation energy) 及捕捉截面積 (capture cross section)。根據數學推導的結果，電容及電導對應頻率的公式如下 (式 2-4)、(式 2-5) [7] [8]：

$$C_p = \frac{\epsilon \epsilon_0}{x_d} + (2e_n)^2 C_0 \left[ \frac{1}{\omega^2 + (2e_n)^2} \right] \quad (\text{式 2-4})$$

$$G_p(\omega) = 2e_n C_0 \left[ \frac{\omega^2}{\omega^2 + (2e_n)^2} \right] \quad (\text{式 2-5})$$

其中  $\omega$  為量測頻率， $e_n$  為電子放射率 (emission rate)，由式子看出當  $\omega \ll e_n$  時，缺陷可隨交流偏壓來捕捉或放射電子，缺陷對電容便有貢獻；當  $\omega \gg e_n$  時，則對量測頻率無響應。另外由(2-4)式電容對  $\log(\omega)$  的關係圖中，反曲點會落在  $\omega=2e_n$  上，(2-5)式  $\omega=2e_n$  時也會得到最大的  $G(\omega)/\omega$  值  $C_0/2$ ，可藉此得出不同溫度的  $e_n$ 。(使用 HP4194 阻抗/增益相位分析儀做以上的量測。)

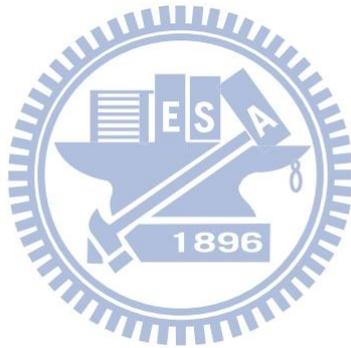
### 2-2-5 暫態電容量測(transient)

暫態電容量測所使用的原理很簡單，基本上是利用調變蕭基的空乏區，當我們要量測缺陷放射載子時，先加上一個較小的 DC 偏壓(一般為小的逆向偏壓)在經過一段填充時間(filling pulse width)之後，將 DC 偏壓加到逆向大偏壓，此時空乏區擴大，原本捕抓載子的缺陷區域便會開始釋放出載子，當 DC 調變回來時同時會有 AC 訊號加入開始量測電容變化，因為缺陷釋放出自由載子為維持蕭基空乏區內的電中性，所以空乏區寬度會漸漸變小，如此一來由前面的平行板電容公式可知隨著空乏區的縮小電容值會慢慢變大，直到缺陷完全釋放完電子，但如果缺陷濃度極高如 dislocation...等，則電容值將不會飽和而 transient 將呈現對數的圖

形，反之如果電容值會飽和代表此缺陷是呈現 point defect 的特性為指數變化。  
另一方面想量測缺陷捕抓載子的特性，只需將前面所加的偏壓交換，變形成量測  
缺陷捕抓載子的特性。藉由量測完的圖形我們可以利用下面的公式去擬合缺陷放  
射與捕抓時間（式 2-6）：

$$y = y_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} \quad (\text{式 2-6})$$

上式中  $\tau_1$  是我們所量測到的時間常數，當缺陷放射載子時  $A_1$  是大於零，反之當其  
捕抓載子時  $A_1$  是小於零的。當存在不只單一個缺陷被量測到時，可以增加後面  
的指數相，代表著同時有兩個時間常數被量測到。



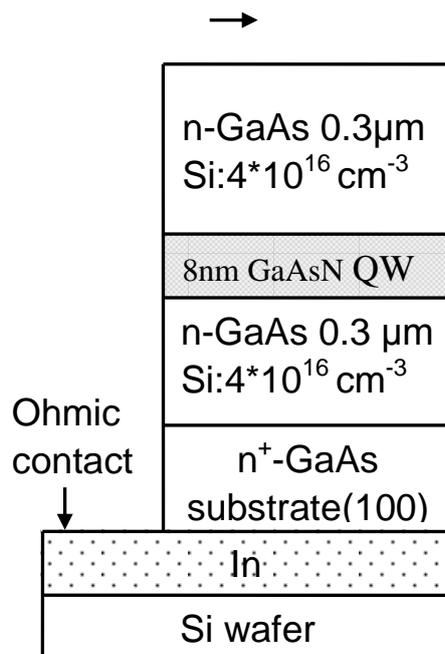


圖 2-1 MBE 樣品結構圖

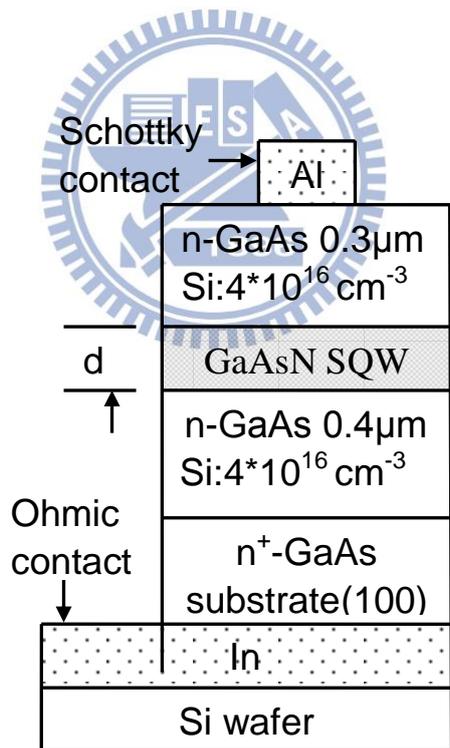


圖 2-2 MOCVD 樣品結構圖

QW width (Å)	N(composition)%	Condition
80Å _as grown	2.7%	MBE
80Å _RTA800	2.7%	MBE
60Å	1.8%	MOCVD
250Å	1.8%	MOCVD

表 2.1 不同量子井樣品的摻但濃度以及厚度敘述

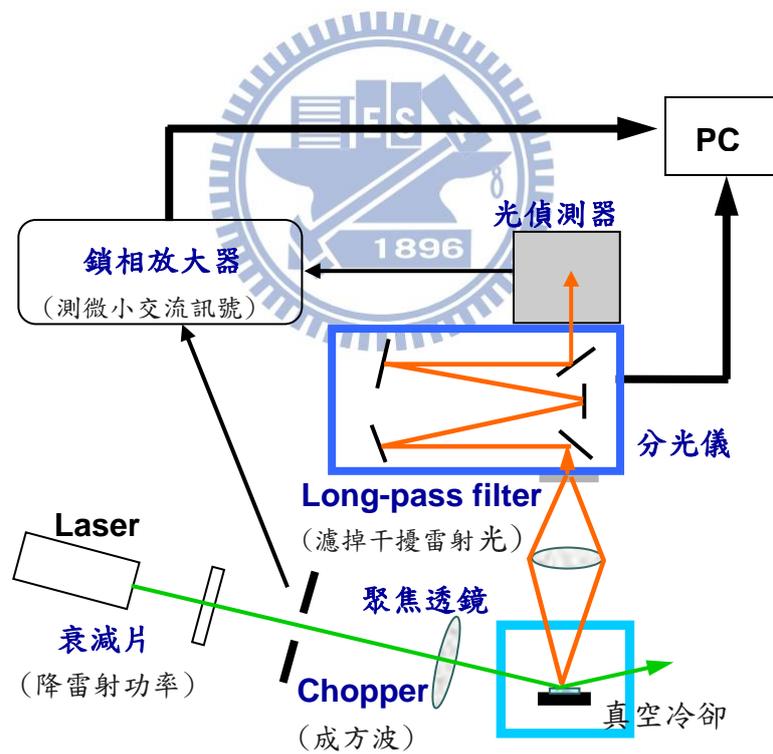


圖 2-3 PL 系統架構圖

## 第三章

### 光激發量子井的載子傳輸機制

在過去實驗室的研究中，已經初步將光性和電性的分析做結合，也就是說在進行電性量測的過程中，額外加入外來光源做為的激發能量，並且分析探討侷限能階中電子的放射行為[9]。而在本章節中我的研究則是建立一個完整的照光模型，清楚的敘述量子井在照光下產生淨電容值和光電流的機制，來討論載子(電子和電洞)在照光下的放射過程，藉此來更加確認量子井照光模型的完整性。

#### 3-1. 量子井的照光模型建立

這部分我先藉由量子井在照光下產生載子的行為敘述來做建立量子井照光模型的第一步，由此了解量子井產生光電容和光電流的原理。樣品在尚未照射光源之前，量子井在固定逆向偏壓下的能帶示意圖如圖 3-1；當有一道外加光源從樣品表面打入，而此光源是實驗室提供的鹵素燈，經過光譜儀分光後可解析的波長範圍是(800 nm 至 1800 nm) 可對樣品做特定能階的光激發。當選擇的激發光源能量範圍是 1.14 eV — 1.30 eV，從 PL 圖(如圖 3-2 所示)，得知此能量範圍是可以激發 GaAsN 量子井中的能階。在持續照光過程中，量子井中的電子可以得到足夠的能量而躍遷，因此在量子井中產生了等量的電子與電洞對，同時間在量子井中有部分數量的電子以及電洞對選擇了復合路徑，以產生螢光形式結束(如圖 3-3 所示) 而在 PL 量測上得到訊號。

在施加逆向偏壓於結構的過程中，使量子井內產生了電場，復合後所剩餘的電子與電洞對由於等效質量的差異，分別以不同的速率、不等量地躍遷離量子井，並且往結構的正、負極移動，進而形成電流迴路(如圖 3-4 所示)，額外因照光產生的電流會貢獻在 I-V 的量測中。此時暫存在量子井中的淨電荷量則會改變量測

的電容值大小與樣品結構的空乏區寬度(如圖 3-5 所示)，而照光後所產生的淨電容值會貢獻在 C-V 的量測中。在穩定狀態 (steady state) 下的量測時，量子井的淨電容值不再增加，而光電流則持續由照光所產生的電子與電洞，其脫離出量子井而貢獻著。

### 3-2. 光誘發量子井中電子與電洞的行為特性

前一小節由能帶示意圖大略敘述量子井在照光下產生淨電容的過程；這章節我們將利用敘述速率的數學式子來進一步說明量子井中因為照光所產生多餘電荷和時間的關係式。光源部分，鹵素燈所提供的光源是以固定的電流功率(180 瓦特)來驅動，所以光的強度為一定值，換句話說，樣品接受光激發後量子井中產生的電子與電洞對在單位時間內也是固定不變；令定值  $G$  代表量子井中電子與電洞的光產生速率。照光後額外多出在量子井中傳導帶上的電子與價電帶上的電洞數量分別代表  $\Delta n$  與  $\Delta p$ ，其過量載子的生命期個別代表  $\tau_n$  與  $\tau_p$ 。同時發生電子與電洞的成對復合，其載子復合速率可以表示為  $k\Delta n\Delta p$ ，藉此我們可以用式子(式 3-1)(式 3-2)來敘述在量子井結構中載子隨時間的改變率。

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = G - k\Delta n\Delta p - \left(\frac{\Delta n}{\tau_n}\right) \quad (\text{式 3-1})$$

$$\frac{\partial(\Delta p)}{\partial t} = G - k\Delta n\Delta p - \left(\frac{\Delta p}{\tau_p}\right) \quad (\text{式 3-2})$$

此兩個式子可以清楚的表示：由光激發出來的載子，減少部分復合的載子以及因為外加電場而脫離量子井的部分載子，剩餘的部分就等於暫存在量子井中的淨電荷變化值。

為了簡化式子來方便計算和討論，在考慮 GaAsN QW 在高溫下載子的復合

作用微弱，加上溫度不變且外加電場相同的條件下，可以假設量子井中的載子復合速率為一常數值，令載子的復合速率  $k\Delta n\Delta p = K$ ，代回到(式 3-1)與(式 3-2)，並且將簡化後的式子解一階微分可得(式 3-3)、(式 3-3)。其式中新的常數  $G' =$  載子生成速率－載子復合速率 ( $G-K$ )。

$$\Delta n = G' \tau_n (1 - e^{-t/\tau_n}) \quad (\text{式 3-3})$$

$$\Delta p = G' \tau_p (1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (\text{式 3-4})$$

從量子井脫離的電洞往表面負極端移動，和等量往正極移動的電子形成電流迴路，此項貢獻即為光電流  $I_{pc}$ (式 3-5)。其式子中  $q$  值為電荷量、 $W_{QW}$  值為量子井的厚度。



$$I_{pc} = IqW_{QW} \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (\text{式 3-5})$$

由於量子井的電洞放射速率比電子慢，所以脫離出量子井的少數載子是電洞，其扮演著少數載子的角色，因此光電流  $I_{pc}$  是由電洞的放射速率 ( $\tau_p$ ) 做主導。脫離量子井的剩餘電子則在外加偏壓的條件下，被電場空乏到空乏區邊緣，與空乏區邊緣得電荷中合，使得空乏區寬度向內縮減(式 3-6)。其式中  $N_D$  值為不照光下樣品的背景濃度、 $\Delta L$  為空乏區大小的改變量、 $W_{QW}$  值為量子井厚度。

$$W_{QW} \left( \frac{\Delta n}{\tau_n} - \frac{\Delta p}{\tau_p} \right) = N_D \left( - \frac{\Delta L}{\Delta t} \right) \quad (\text{式 3-6})$$

空乏區隨時變的關係式(式 3-7)。其式中  $L_{dark}$  為不照光下的空乏區大小。

$$L(t) = L_{dark} + \Delta L(t) \quad (\text{式 3-7})$$

將(式 3-6)中的空乏區改變量  $\Delta L$  帶入到(式 3-7)去對時間積分運算後整理可以得到(式 3-8)。其中  $W_{QW}$  值為量子井厚度、 $L_{dark}$  為不照光下的空乏區大小、 $N_D$  值為適當的樣品背景濃度。

$$L(t) = L_{dark} + \int_0^t \left( \frac{\Delta L(t)}{\Delta t} \right) dt$$

$$= L_{dark} - \frac{W_{QW} G'}{N_D} [\tau_p (1 - e^{-t/\tau_p}) - \tau_n (1 - e^{-t/\tau_n})] \quad (\text{式 3-8})$$

(式 3-8)敘述的是照光後空乏區隨時間改變的過程，說明著空乏區的變化和載子的放射速率有密切的關係，接著，我們利用上述照光後改變空乏區的現象，配合蕭特基空乏區理論(Schottky depletion theory)，要往下討論照光後產生的淨電容值變化。首先，要強調一個環境條件，照光前後所施於樣品結構的逆向偏壓  $V_R$  是相同的，因此在外來光激發下，當有淨電荷暫存在量子井內，而 bottom GaAs 中的電荷濃度並沒有改變，為了維持外加偏壓  $V_R$  同樣的情況下，空乏區邊緣至量子井的距離隨即縮減。藉由照光前後空乏區值以及量子井中的電荷量，來計算空間中的跨壓 (式 3-10)、(式 3-11)，進而可以求得淨電容值的變化量。其式中的  $\epsilon$  值為材料結構 GaAs 空間下的電容率(permittivity)、 $L_Q$  值為量子井至樣品表面的空乏區寬度、 $C_Q$  值為不照光下量子井的電容值、 $V_{bi}$  值為內建電壓 (build-in voltage)、 $V_R$  值為固定的外加逆向偏壓、 $L_{dark}$  與  $L_{light}$  值分別為照光前後空乏區邊緣至量子井的寬度、 $\Delta n$  與  $\Delta p$  個別代表因為照光額外產生在量子井中的電子與電洞數量。

$$\frac{q}{2\varepsilon} N_D L_{dark}^2 - \frac{q}{\varepsilon} L_Q \int C_Q dE = V_{bi} + V_R \quad (\text{式 3-10})$$

$$\frac{q}{2\varepsilon} N_D L_{light}^2 - \frac{q}{\varepsilon} L_Q \int C_Q dE + \frac{q}{\varepsilon} L_Q W_{QW} (\Delta p - \Delta n) = V_{bi} + V_R \quad (\text{式 3-11})$$

由於外加逆向偏壓固定，跨壓值 ( $V_b + V_R$ ) 不變，將上式同等於下式並將式子簡化，即可以求得照光後量子井貢獻的電容值 (式 3-12)。其式中的 A 代表照光面積大小。

$$C(t) = C_{dark} + C_{dark}^2 \frac{L_{QW} W_{QW}}{A N_D \varepsilon} \frac{2(\Delta p(t) - \Delta n(t))}{L_{dark} + L(t)} \quad (\text{式 3-12})$$

此式子為一通解，說明了光激發於量子井中產生的淨電容值是一個隨時間變化的關係式，並且因照光而產生的電洞與電子數量的差值，也就是暫存的淨電荷變化量，而使得電容值有所抬升。

### 3-3. 照光量子井於穩定狀態下的分析

從上兩小節的照光模型和速率式子敘述中可以了解到，樣品中的量子井結構在適當的光源激發下，使得量子井中暫存的淨電荷量增加以及量子井至寬乏區邊緣的寬度縮減，進而讓照光後 C-V 量測中的電容值上升(圖 3-8)。

然而因為量子井照光反應過程所需的時間相對於量測時間是相當迅速的，也就是說，量子井的光激發量測是在一個穩定狀態下得到的實驗數據，因此我們可以把最後的量測狀態以時間為無窮大 ( $t = \infty$ ) 來做討論。把上一節中的通式解 (式 3-3)、(式 3-4) 以邊界條件  $t = \infty$  代入換算得到最終解(式 3-13)、(式 3-14)。

$$\Delta n(t = \infty) = G' \tau_n \quad (\text{式 3-13})$$

$$\Delta p(t = \infty) = G' \tau_p \quad (\text{式 3-14})$$

並且由電子的時間常數和電洞的時間常數（ $\tau_n$  與  $\tau_p$ ）的關係：電子的等效質量較電洞的等效質量輕，這樣的差異讓電子的放射速率容易受到外加電場的影響，所以在外加偏壓下電子躍遷離量子井的速率會大於電洞躍遷離量子井的速率，因此我們假設電洞的時間常數為電子的時間常數 3 倍，即  $\tau_p = 3\tau_n$ ，則量子井中電荷變化的通解(式 3-3)、(式 3-4)可以用關係圖(圖 3-6)來表示，從(圖 3-6)圖中可以知道當照光平衡時( $t = \infty$ )，量子井的電洞數量會大於電子的數量，所以光激發所產生於量子井中的淨電荷量( $\Delta p - \Delta n$ )是由少數載子—電洞來主導。相同地，我們把照光下空乏區隨時間變關係式，將空乏區  $L$  對時間作圖(圖 3-7)，當照光持續一段時間，使樣品結構趨於一個穩定態，把時間項值令為無限大  $t \rightarrow \infty$ ，最後可以得到空乏區變化  $\Delta L(\infty)$  為一個不隨時變的定值，得到穩定狀態下的空乏區位置(式 3-9)

$$L(\infty) = L_{dark} + \Delta L(\infty) = L_{dark} - \frac{W_{QW} G'}{N_D} (\tau_p - \tau_n) \quad (\text{式 3-15})$$

更令我們感到興趣的是照光下量子井所產生的暫態電容值，緊接著將電容關係式(式 3-12)對時間作圖(圖 3-8)，為了求出最後照光平衡下的電容值，把時間項值令為無限大  $t \rightarrow \infty$ ，最後可以得到照光下量子井的電容值是為一個不隨時變的定值(式 3-16)。其式中  $C_Q$  值不照光下量子井的電容值、 $L_Q$  值為量子井至樣品表面的空乏區寬度、 $W_{QW}$  值為量子井厚度。

$$C(\infty) = C_Q + C_Q^2 \frac{L_Q}{\epsilon} \frac{W_{QW} (\tau_p - \tau_n)}{N_D L_Q - \frac{W_{QW} G'}{2} (\tau_p - \tau_n)} \quad (\text{式 3-16})$$

為了對量子井樣品做細步地光源能量討論，我們將實驗提供的光源從能量 0.7-eV 至 1.5-eV 範圍內每隔 0.2-eV 變化一次，從觀察 C-V 量測中知道有電容值抬升(圖 3-9)，接著由定偏壓下的光電容值變化，確實也發現到 1.1-eV 至 1.3-eV 的能量範圍內(對應到 PL 圖中的 QW 能量位置)有明顯的電容值增加(圖 3-10)，此訊號即為來自量子井的光電容貢獻。而 0.7-eV 至 0.9-eV 的電容值以及高於 1.3-eV 能量的電容值上升訊號，懷疑是分別來自 GaAs 材料本身的點缺陷 EL2 與  $V_{Ga}$  (gallium vacancy) 所造成，在此研究中不作深入討論。

有了量子井的照光模型建立，在下一章的討論中我們將以不同的實驗條件，分別是改變環境溫度、調變電場(調變逆向偏壓)、比較 As-grown 與熱退火的樣品以及不同量子井厚度的樣品，以實驗數據來分別驗證照量子井照光模型，進一步求得模型的完整性。而照光 C-V 的研究在其他的文獻中有作探討[11] [12] [13]，實驗室的研究也有相關的分析[14]，內文中也提到侷限能階捕捉電洞是電容值抬升的原因。

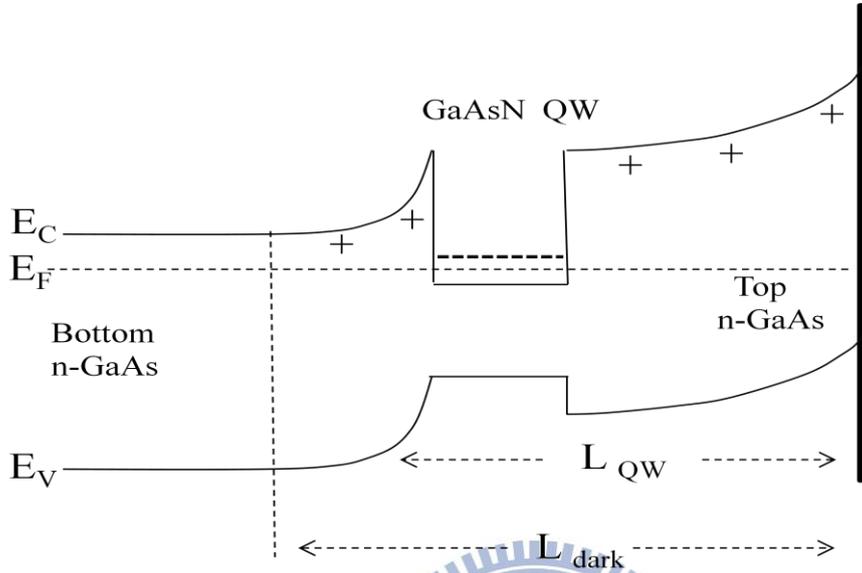


圖 3-1 GaAsN QW 定偏壓下能帶示意圖

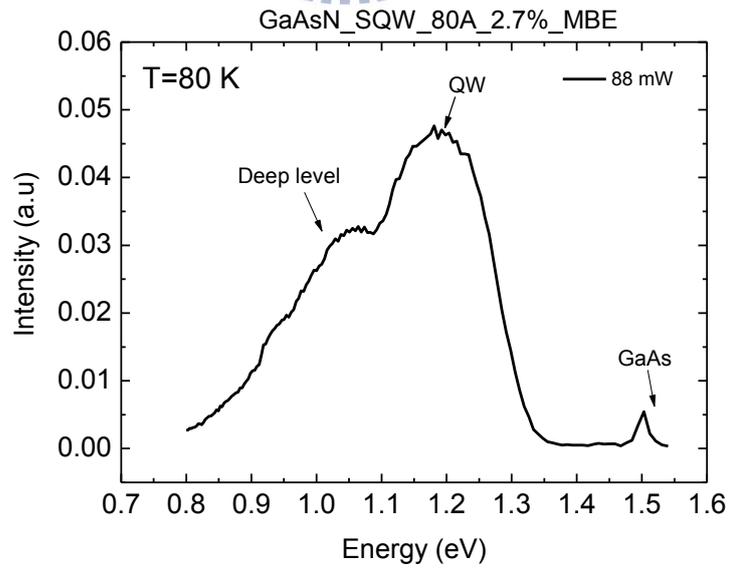


圖 3-2 GaAsN QW 樣品之 PL 圖

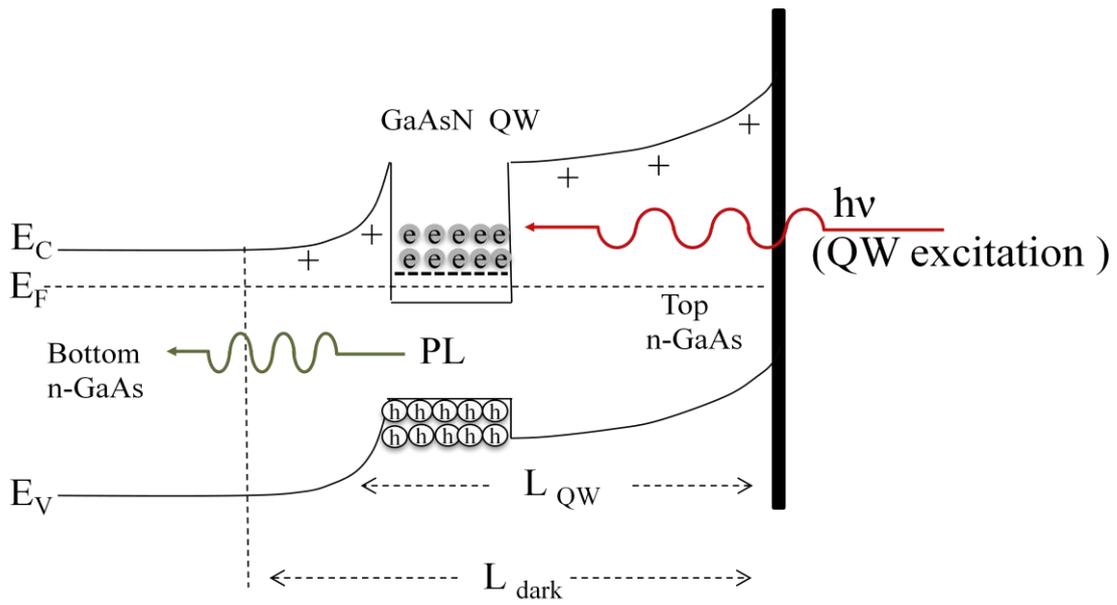


圖 3-3 GaAsN QW 照光下量子井中產生載子行為示意圖

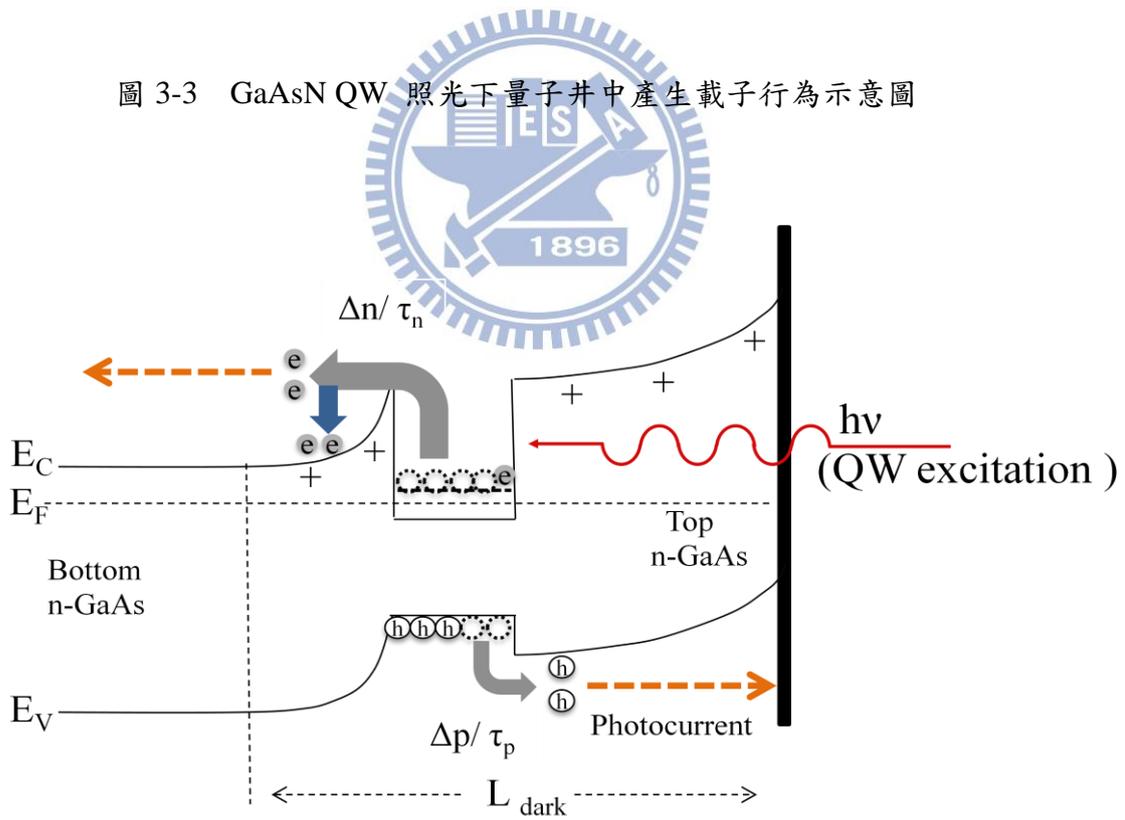


圖 3-4 GaAsN QW 照光下量子井中載子放射行為示意圖

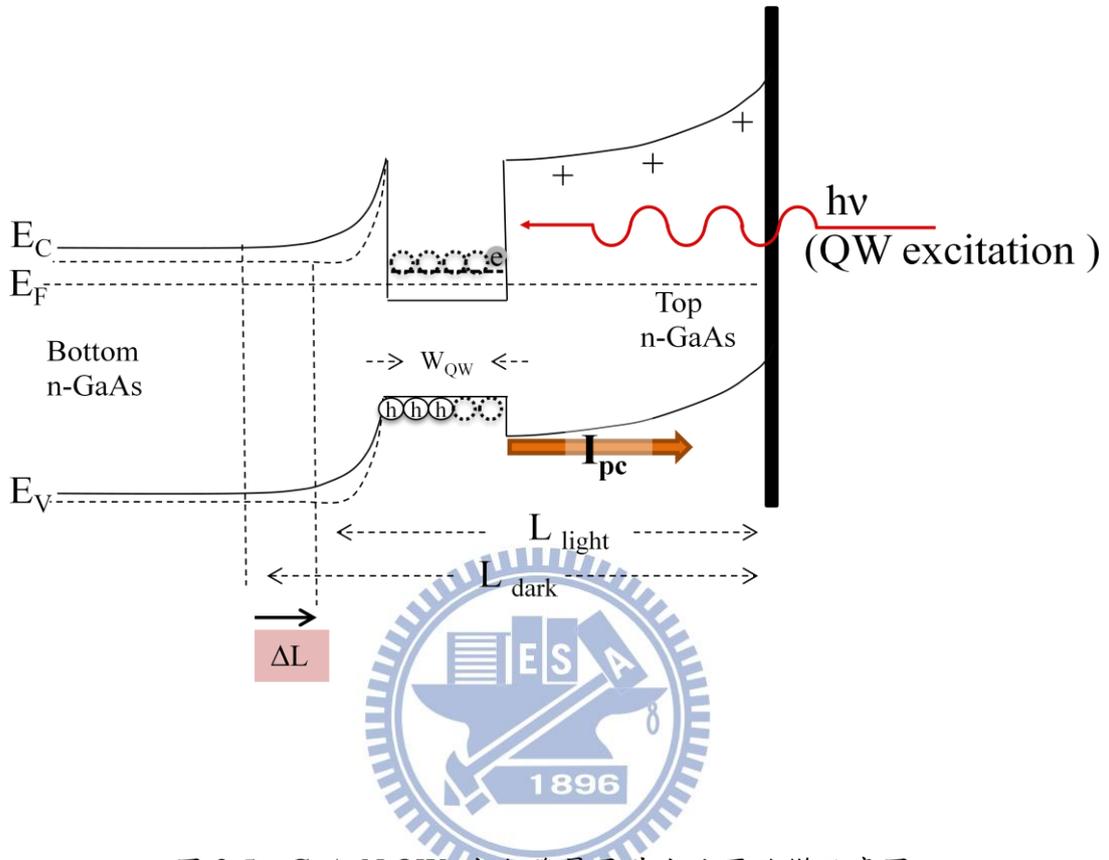


圖 3-5 GaAsN QW 光激發量子井空乏區改變示意圖

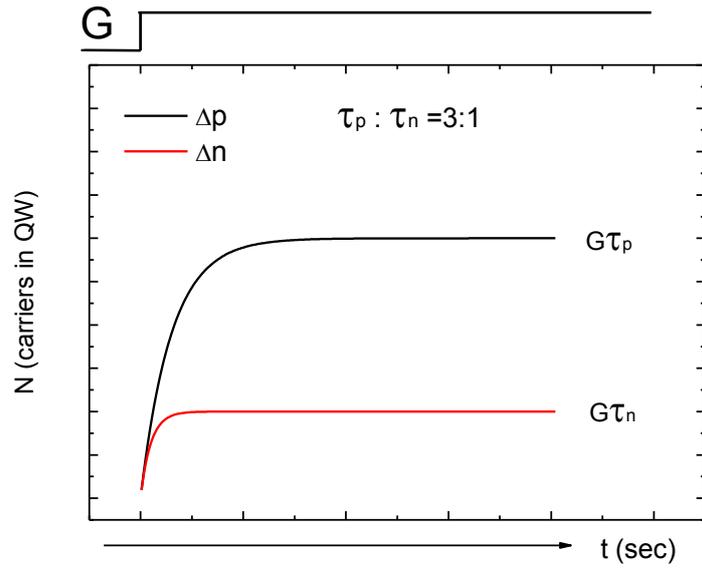


圖 3-6 量子井中增加的電子數量 ( $\Delta n$ ) 電洞數量 ( $\Delta p$ ) 隨時變關係模擬圖

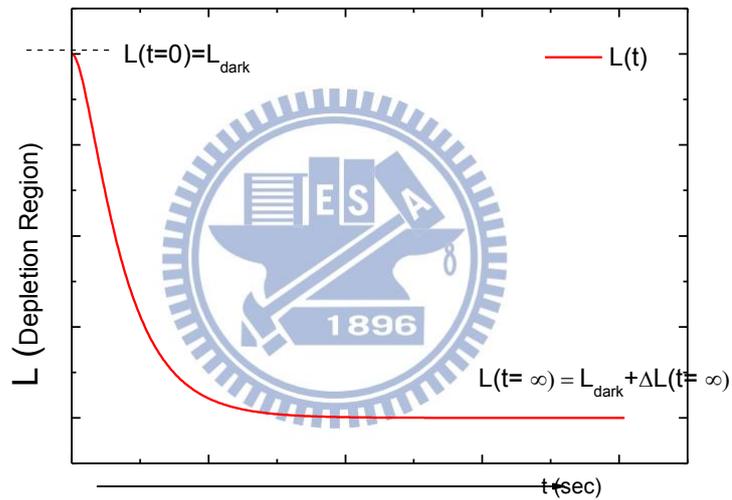


圖 3-7 樣品在照光下空乏區大小  $L(t)$  隨時間  $t$  變化模擬圖

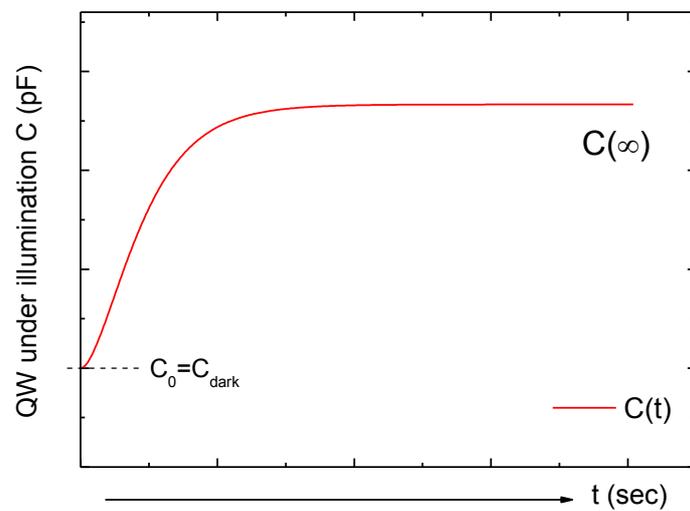


圖 3-8 樣品在照光下電容值  $C(t)$  隨時間  $t$  變化模擬圖

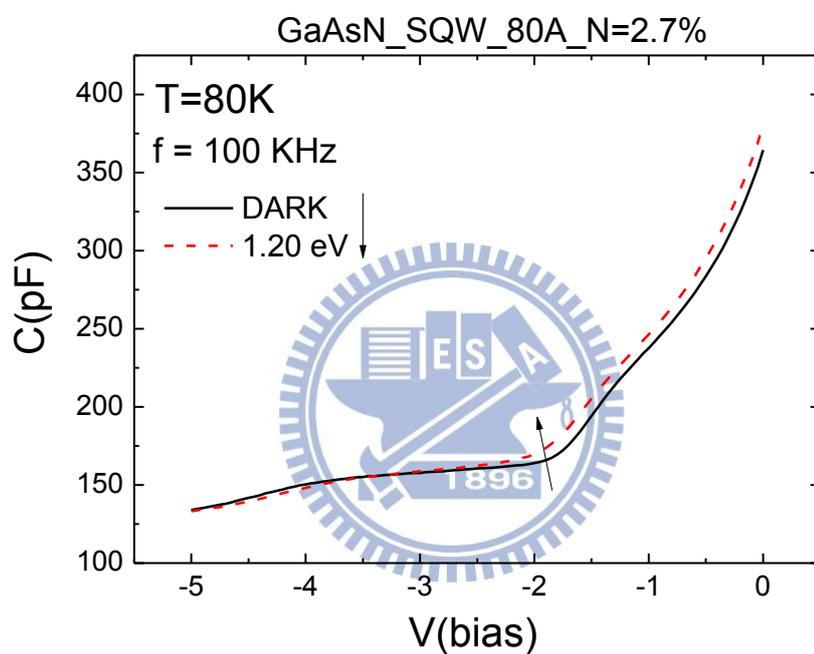
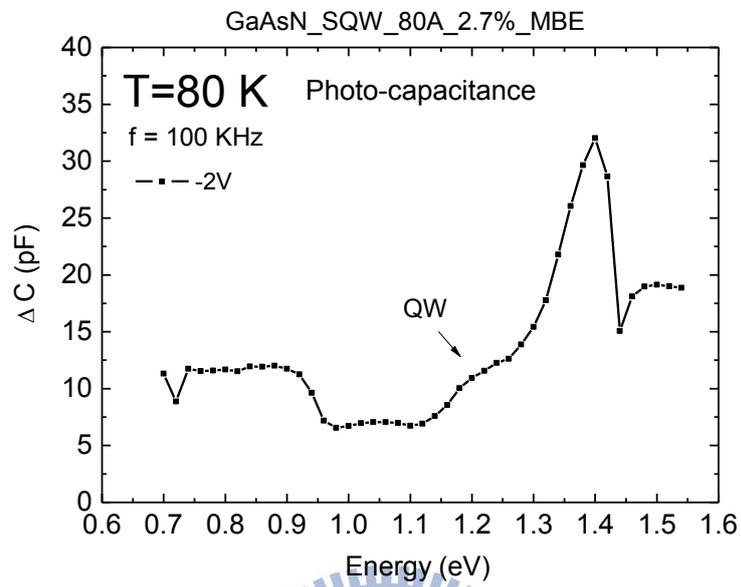


圖 3-9 GaAsN\_QW 樣品之照光與未照光 C-V 圖

(a)



(b)

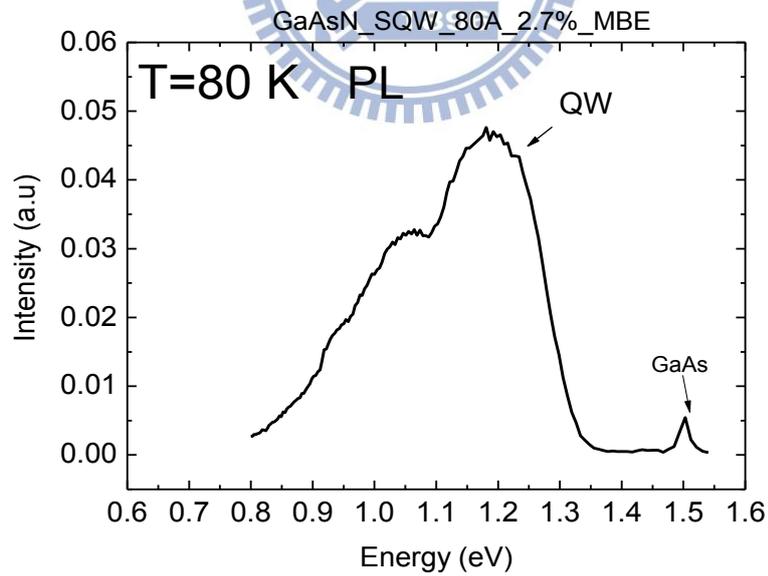


圖 3-10 GaAsN\_QW 樣品 (a) 光電容圖 對應 (b) PL 圖

## 第四章

### 量子井的光激發暫態電容

在前面章節提到的描述照光下量子井中載子的放射行為，了解到光電容訊號的強度和量子井中載子的放射速率有密切的關係。因此在本章節中我們將藉由照光下不同的實驗方式，包含了 C-V 量測、I-V 量測和 PL 量測，來觀察藉由調變量子井中載子的放射速率或著藉由環境溫度、量子井厚度來改變 QW 的侷限能力，進而改變量子井對光電容訊號貢獻的影響。

#### 4-1 溫度效應對光激發載子的影響

接著，我們試圖從環境溫度的角度下去分析，觀察樣品在不同環境溫度照光下電容值在量測上的變化。在實驗過程的真空系統裡，把溫度從低溫 80K 升溫至 110K、150K、180K、240K 以及高溫 300K，在這六個不同溫度去做照光下電容值的量測，並且對應上變溫的 PL 量測(圖 4-1)。我們發現一個現象是(圖 4-1)中的 PL 的量子井訊號隨溫度升高有往小能量移動的現象，此現象稱之為紅移 (red shift) [15]，是因為材料的能隙 (band gap) 寬度會隨溫度升高而縮減使得傳導帶和價電帶接近，因此需要激發量子井的能量就會變小產生了紅移，同樣地，也可以在(圖 4-1)左邊的不同溫度光電容圖看到與 PL 訊號有相同的趨勢，藉由這部份的敘述可以我們可以確認此訊號來源的確是由結構中的量子井中暫存淨電荷量所貢獻的光電容。除此之外，樣品在外加光源能量 0.7eV–0.9eV 範圍以及能量 1.3eV 之後皆有電容值抬升的變化訊號，推測此部分訊號來源可能是 GaAs 材料本身的深層缺陷捕捉電荷，而這些 GaAs 材料的缺陷訊號和研究都可以在其他文獻中被發現[16] [17] [18]，在此不多加詳述。

另外我們可以很直觀的發現到一個趨勢，照光下量子井的光電容訊號 (1.2-eV 至 1.34-eV) 隨溫度升高而抬升趨勢更加明顯(圖 4-2)，反觀地，樣品的

螢光強度隨溫度變高而衰弱，這反應說明了量子結構中的電子與電洞復合效率隨溫度升高而變差(圖 4-3)。從推導電容公式的模擬方式分析，由上章內容所提到穩定狀態的照光電容關係式中(式 3-16)的  $G'$  值 ( $G' = \text{載子生成速率} - \text{載子復合速率} (G - K)$ )，因為復合效率隨溫度上升而減弱，因此  $G'$  值是隨著溫度增加而上升，我們假設其他條件都相同，考慮  $G'$  值對光電容的變化影響，可以得到光電容對溫度的關係圖(圖 4-4)。這樣的數據呈現說明了當溫度升高，量子井對載子的侷限能力下降，復合效率大大降低，使得電子與電洞不再以復合路徑結束，使得有更多的電子—電洞對轉而貢獻在光電容值上，這部分也充分說明著，QW 中載子的附合效率對量子井電容的照光反應占有極大的影響程度。

## 4-2. 量子井厚度改變對光激發載子的影響

MOCVD 所成長的樣品，是一系列不同厚度成長單一層量子井的樣品，其樣品厚度變化有 60 Å、250 Å，實驗室過去有相關的研究著作[20]。當樣品在照光下，由這兩塊樣品的 QW 光電容反應(圖 4-5)中可以初步得知，量子井厚度為 250 Å 樣品的 QW 光電容訊號相較於厚度 60 Å 的量子井抬升來的劇烈，換句話說，光激發下厚度為 250 Å 樣品在量子井的價電帶上可以暫存比較多的電洞數量。

解釋部份我們從這兩塊樣品的 PL 變溫圖來看(圖 4-6)，可以知道量子井厚度為 250 Å 樣品的 QW 中電子與電洞的復合效率明顯地比量子井厚度 60 Å 的樣品來的差，當環境溫度升高後這樣的現象會更加的明顯。穩定狀態下的照光電容關係式(式 3-16)和 4-1 章節中的論點，我們可以知道照光下 QW 電容值的反應大小和 PL 的載子復合能力有密切的相關性， $G'$  值 ( $G' = \text{照光下載子生成速率} - \text{載子復合速率} (G - K)$ )。量子井厚度的增加，使得 QW 對載子的侷限能力下降，導致復合效率隨量子井厚度增加而有所減弱，因此  $G'$  值是隨著量子井厚增加而上升，我們假設其他條件都相同狀況下，將  $G'$  值的變化考慮其中，可以得到關係圖(圖 4-7)。這樣的數據呈現說明了當量子井厚度增加，量子井對載子的侷限能

力下降，復合效率大大降低，使得電子與電洞不再以復合路徑結束，會轉而貢獻在光電容值上。

### 4-3. 外加電場效應對光激發載子的影響

在以前實驗室的論文研究中指出，外加的電場可以調變樣品結構中的空乏區大小，進而平移費米能階的高低，最後影響載子的放射速率。我們可以利用逆向偏壓的改變來調變外加電場的強弱，應用在照光下光電容反應的量測上(圖 4-8)。將施加的逆向偏壓從-0.5 伏特每隔 0.5 伏特增加至-3.5 伏特，很明顯地可以在光電容反應對能量變化的關係圖中，觀察到量子井部分的光電容值隨著外加逆向偏壓的增強，其在整體光電容值上的比例也跟著明顯增加。因為電子的等效質量 (effective mass)較電洞的等效質量小，電子受電場影響的程度較為劇烈，而根據電子受場放射速率式子(式 4-1)。其式中  $F$  是指外加電場的大小、 $m$  是電子質量、 $E_a$  是活化能大小、 $h$  是普朗克常數。

$$e_{\text{tunnel}}(F) = \frac{qF}{4\sqrt{2mE_a}} \exp\left(\frac{-4}{3} \frac{\sqrt{2mE_a}^3}{qhF}\right) \quad (\text{式 4-1})$$

所以當外加逆向偏壓的增加、外加電場的增強使得電子的放射速率上升，同時也意味著，電洞  $\tau_p$  值（量子井中電洞的生命期）和電子  $\tau_n$  值（量子井中電洞的生命期）的差值也會增加；由上章所提到穩定狀態的照光電容關係式中(式 3-16)，我們可以知道當外加電場隨逆向偏壓增大時， $\tau_p - \tau_n$  的差值就越大，藉由這樣的關係影響加入考慮(式 3-16)，我們可以得到外加電場和量子井所貢獻的電容值的關係圖(圖 4-9)，很清楚的得知照光開始時當外加電場增大，電子的放射速率增加，在穩定狀態下就會有相對更多的電洞侷限在量子井中，因此量子井

因照光所貢獻的淨電容值就會抬升。

(圖 4-8)電容值變化還有一個趨勢值得注意，整體的光電容值會隨著逆向偏壓的增大呈現遞減的現象，這趨勢可以利用光電流來解釋。當逆向偏壓大於-2.5 伏特時，光電容值開始明顯的下降，這是因為暫存在量子井價電帶上的電洞也隨著電場增大而脫離了侷限能階，而且當電洞放射速率越快，甚至接近照光時的電子放射速率，此時可以從式子(式 3-16)中得知  $\tau_p - \tau_n$  的差值越小，所能貢獻在 QW 的淨電荷量就會縮減，最後造成光電容值的遞減趨勢。這結果可以很清楚的在光電流的量測上觀察到(圖 4-10)。圖中量子井的光電流訊號隨著偏壓增大而在 -2.5 伏特開始抬升，尤其在 -3.0 伏特後訊號急劇的上升，這說明了在這偏壓下有大量的電洞得到足夠的動能而脫離量子井，並且和等量的電子數形成電流迴圈，換句話說，因為在較大電場下有大量的電洞脫離量子井，而使得其侷限的淨電荷量減少，因此量測到的光電容值會呈現隨偏壓增加而遞減現象。從第三章照光模型中的光電流示意圖 (圖 3-4)也可以說明了光電容和光電流的確存在一個互相抵抗的關係。

從其他不同的量子井結構樣品的照光下實驗數據中歸納，我們也可以得到相同的結論，包含 MBE 樣品熱退火 800°C 後的光電容變偏壓(圖 4-11)、光電流變偏壓(圖 4-12)，以及 MOCVD 樣品的的光電容變偏壓(圖 4-13)、光電流變偏壓(圖 4-14)。

#### 4-4.熱退火效應(rapid thermal annealing)對光電容的影響

已經有研究文獻提到[19]，N-related localized states 缺陷的存在會導致 QW 中的電子放射速率下降，把 GaAsN QW 樣品經過熱退火後，由於 N-related localized states 缺陷數量的大量減少，會導致空乏區的縮減，而讓量子井中電子放射速率提升(圖 4-15)，C-V 變溫圖中示意著由於熱退火後的量子井中電子放射速率上升，即使在低溫下電子的放射速率依然可跟上 AC 頻率調變的頻率，反觀 as-grown 的

樣品當環境溫度降低時，量子井中的電子動能下降、放射速率減慢，使得我們可以在 CV 平台上可以清楚地觀察到溫度響應的訊號。利用上述熱退火的結論，我們可以進一步應用在 QW 照光模型中；直接以 1.2-eV 的光源照射樣品，此能量恰足以激發出 as-grown 與 annealing 樣品中的量子井訊號，由 C-V 量測上可以明顯看出 annealing 樣品的電容值受照光影響後的抬升量大於 as-grown 樣品(圖 4-16)；而在光電容圖上(圖 4-17)annealing 樣品的量子井訊號比 as-grown 樣品來的貢獻較大、光電容值抬升也較劇烈。由第三章內文所提到，因為電子的放射速率快於電洞，至使有淨電荷量暫存於量子井中而使空乏區縮減、電容值抬升，然而此抬升現象在照光下的熱退火 800°C 的樣品中更為明顯，這是因為 LS 缺陷經過熱退火處理後有明顯減少情況，讓電子的放射速率大幅度的增加，即電子脫離量子井的時間常數 ( $\tau_n$ ) 快速減小。從描述照光後穩定狀態下空乏區關係式(式 3-15)與光電容的關係式(式 3-16)中，可以清楚知道當電子的時間常數  $\tau_n$  值下降會使得空乏區縮減程度增加(圖 4-15)、電容值大幅度抬升(圖 4-16)。因此可藉由照光模型中的放射速率與電容值變化的關係中，讓我們可以得知侷限能階上電子與電洞的行為資訊。



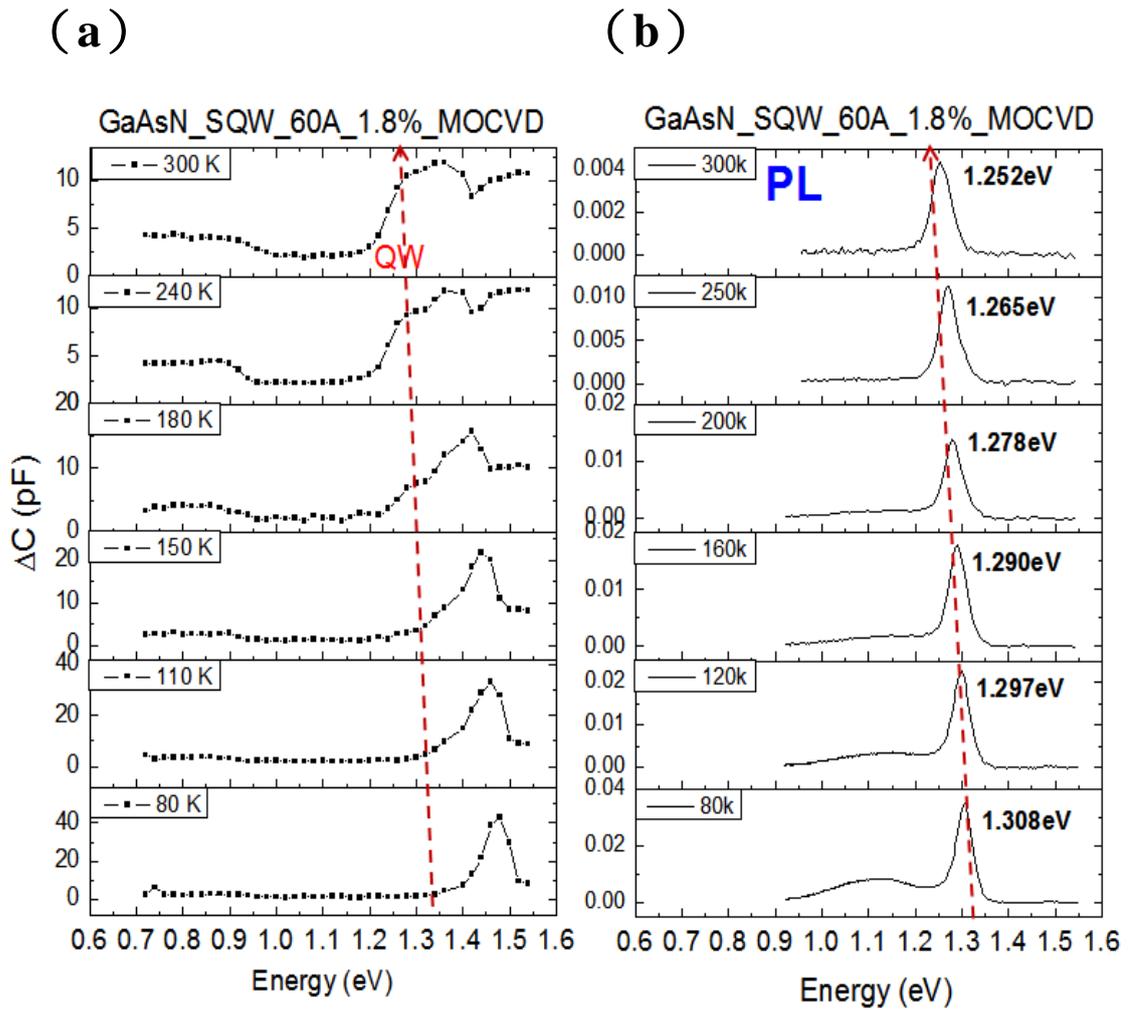


圖 4-1 摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品  
 (a) 量子井變溫下光電容訊號紅移圖 (b) 變溫 PL 訊號紅移圖

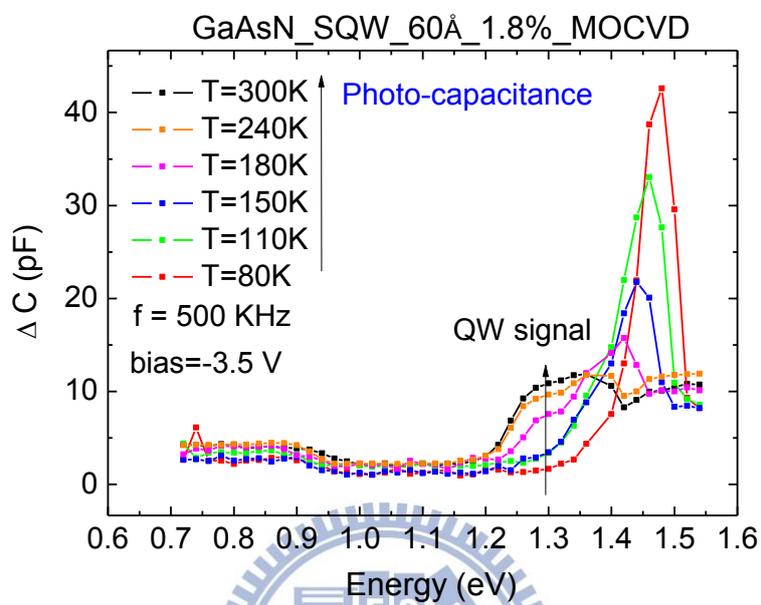


圖 4-2 摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品的光電容變溫圖

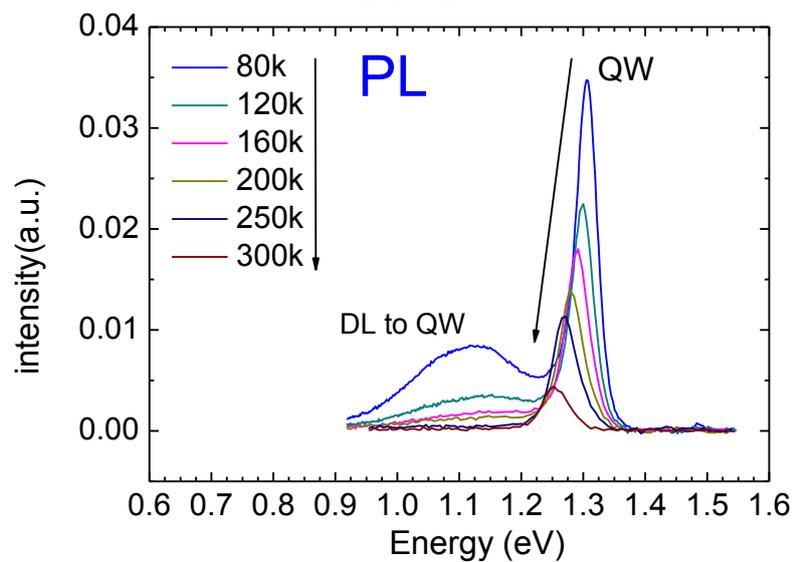


圖 4-3 摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品的 PL 變溫圖

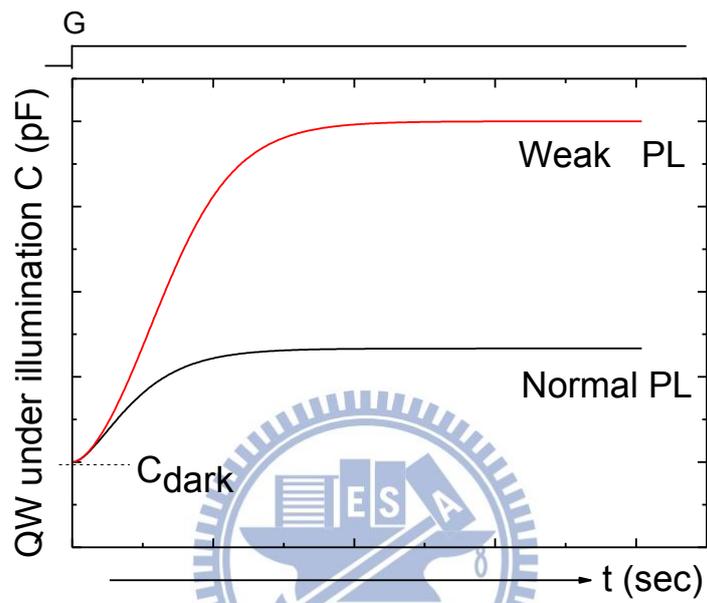
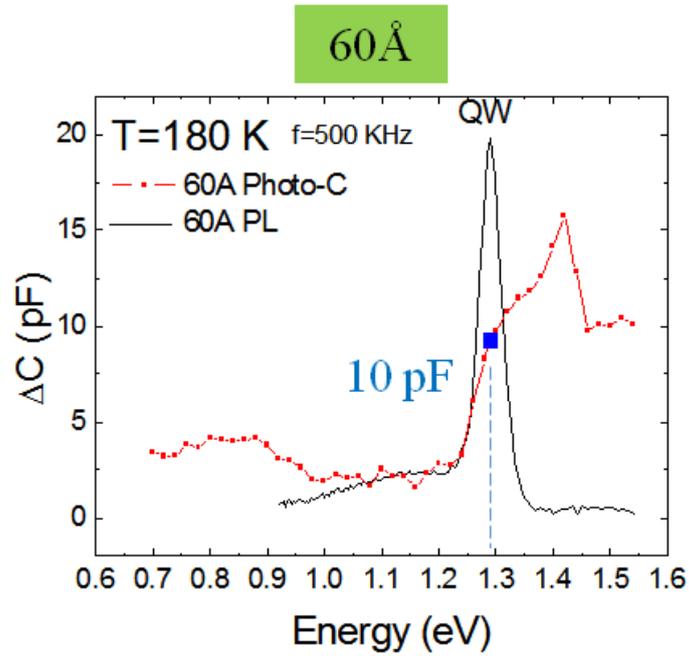


圖 4-4 量子井復合效率與光電容關係模擬圖

(a)



(b)

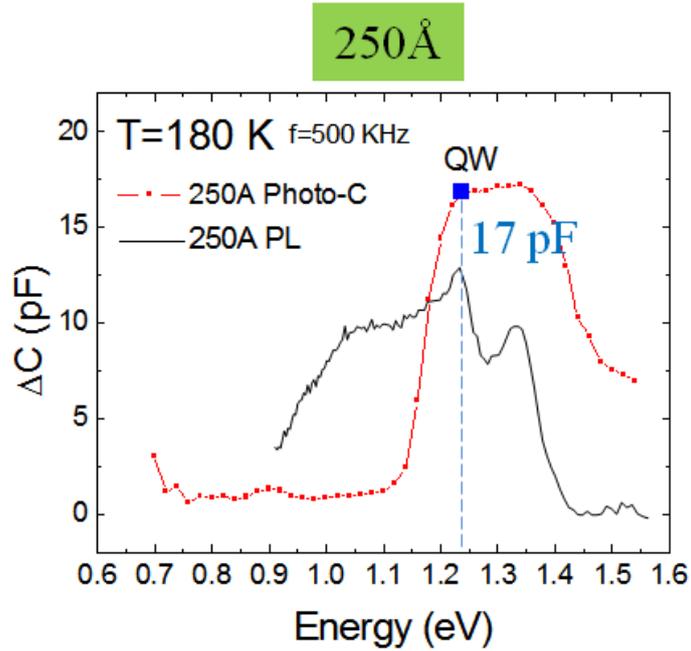
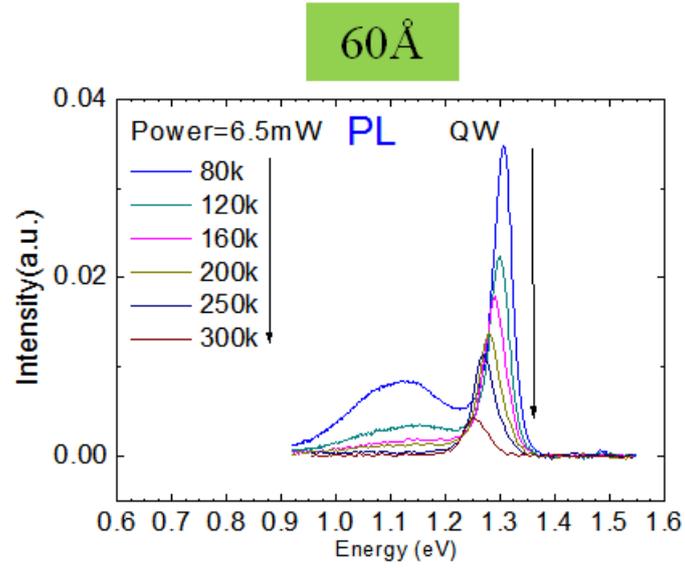


圖 4-5 溫度 180K 頻率 500KHz 之光電容對應 PL 圖  
(a) 厚度 60 Å 量子井 (b) 厚度 250 Å 量子井

(a)



(b)

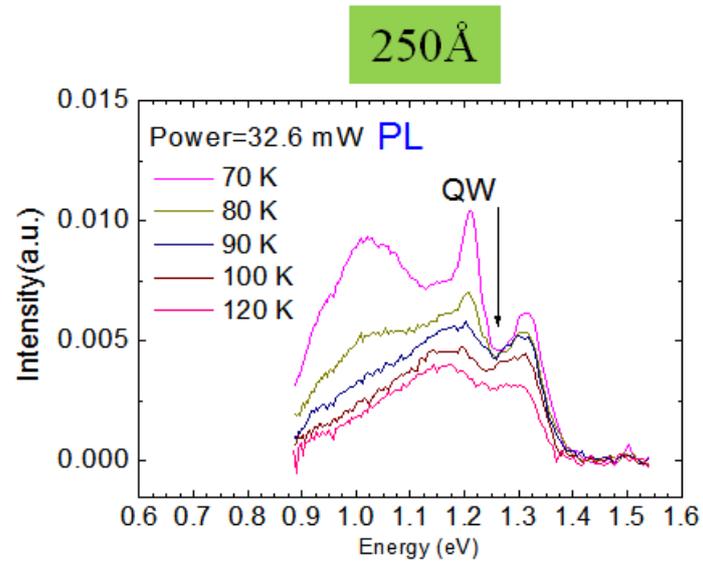


圖 4-6 PL 變溫圖 (a) 厚度 60Å 量子井 (b) 厚度 250Å 量子井

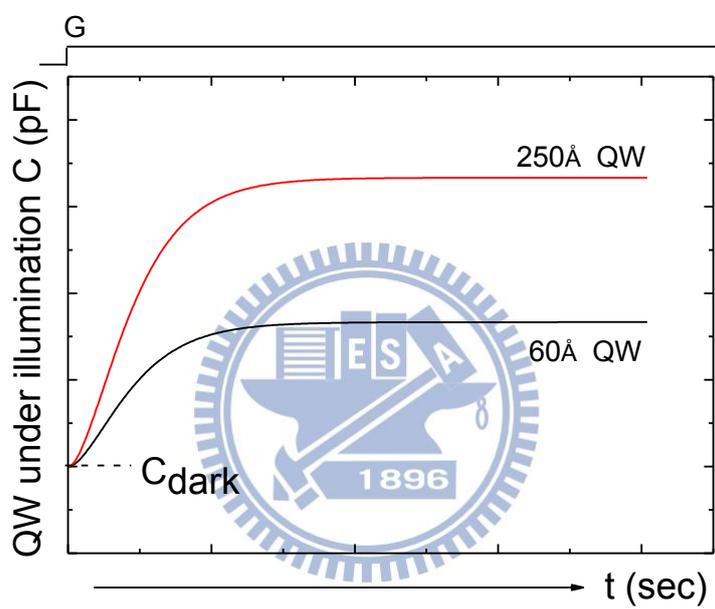


圖 4-7 QW 厚度改變與光電容變化關係模擬圖

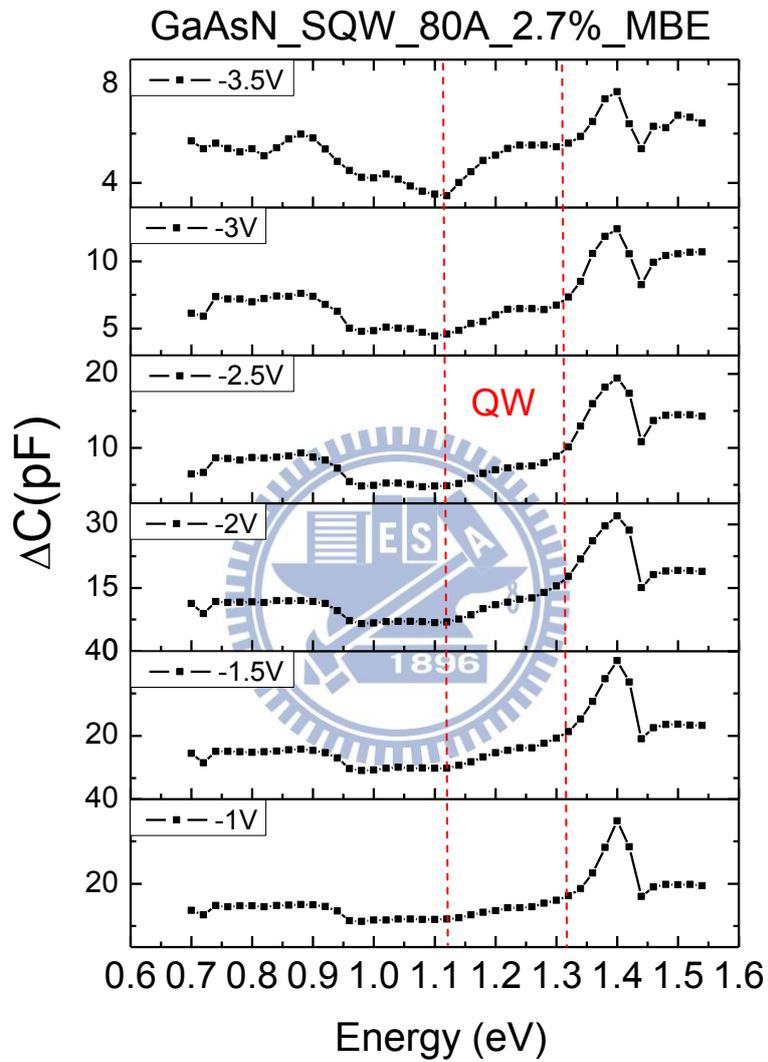


圖 4-8 摻氮濃度 2.7% GaAsN QW 樣品在溫度 80K

頻率 100KHz 之變偏壓光電容圖

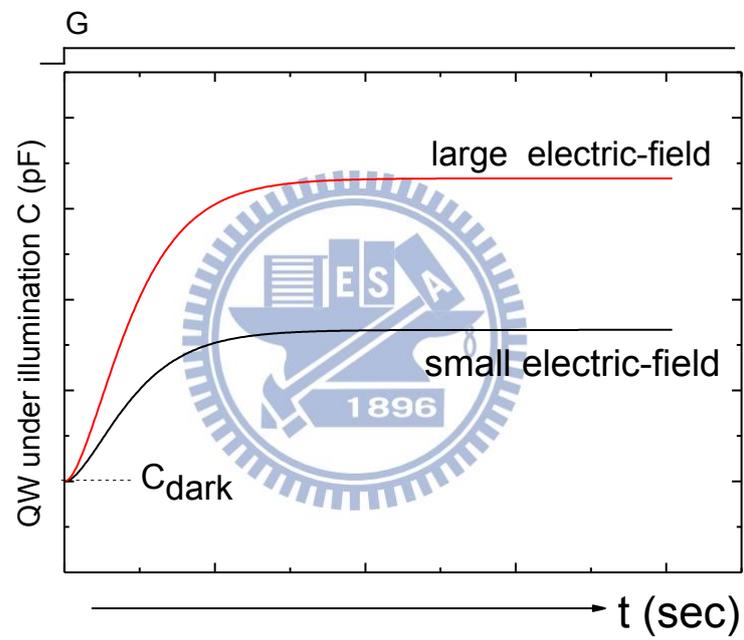
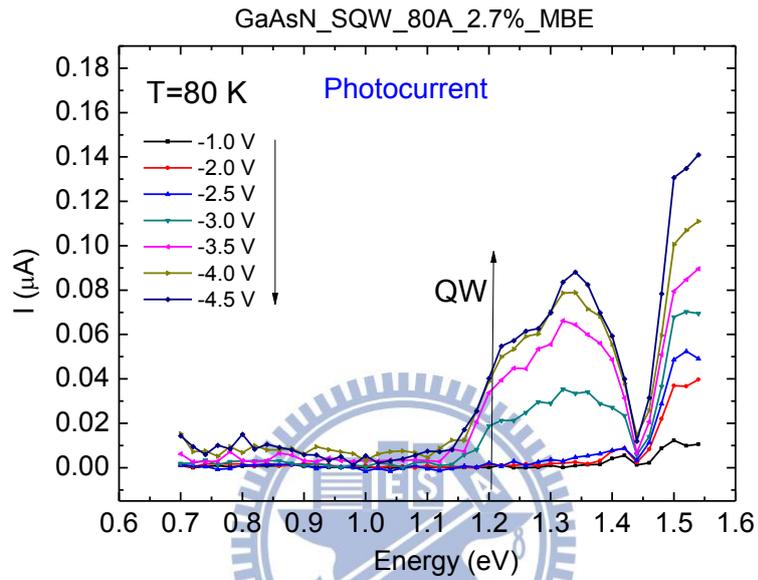


圖 4-9 外加電場大小與光電容關係模擬圖

(a)



(b)

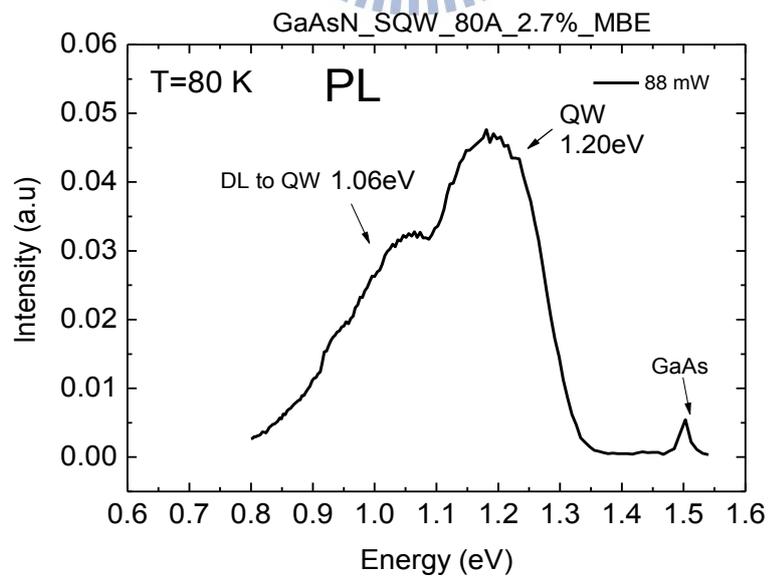


圖 4-10 摻氮濃度 2.7% GaAsN QW 樣品  
(a) 變偏壓光電流量測圖 (b) 對應之 PL 圖

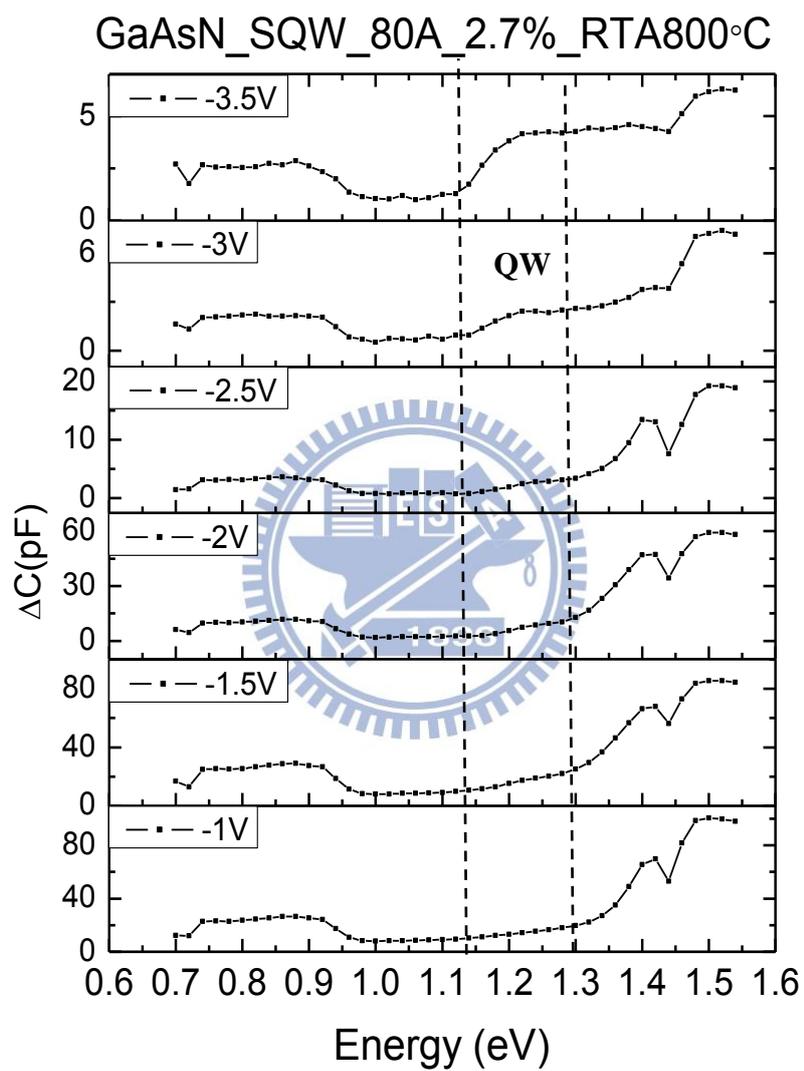
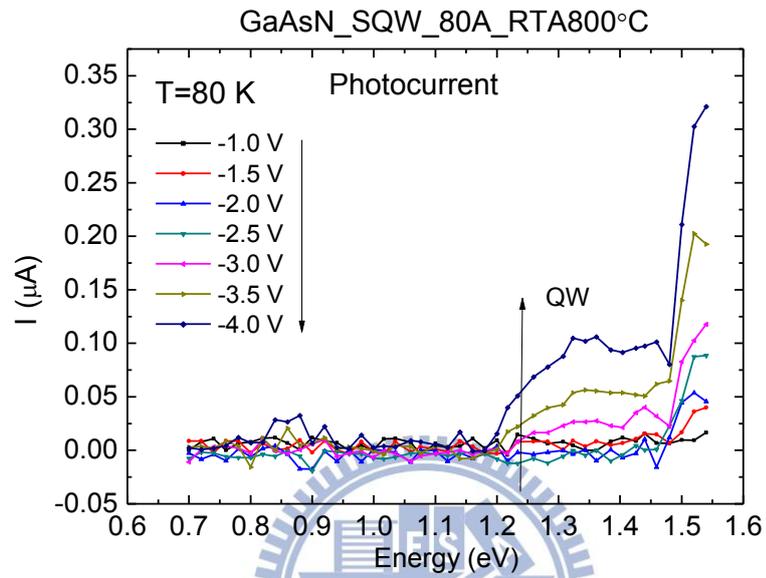


圖 4-11 熱退火樣品在溫度 150K 頻率 100KHz 之變偏壓光電容圖

(a)



(b)

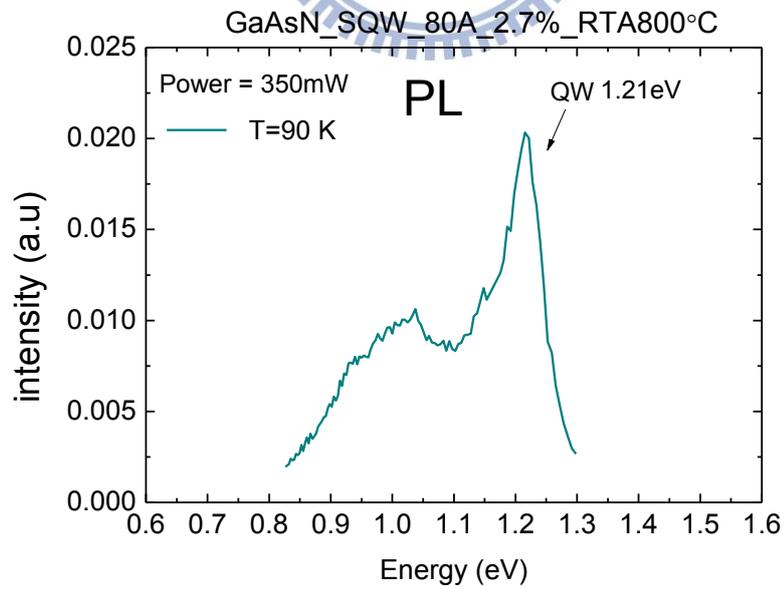


圖 4-12 摻氮濃度 2.7% GaAsN QW 之熱退火樣品

(a) 變偏壓光電流量測圖 (b) 對應之 PL 圖

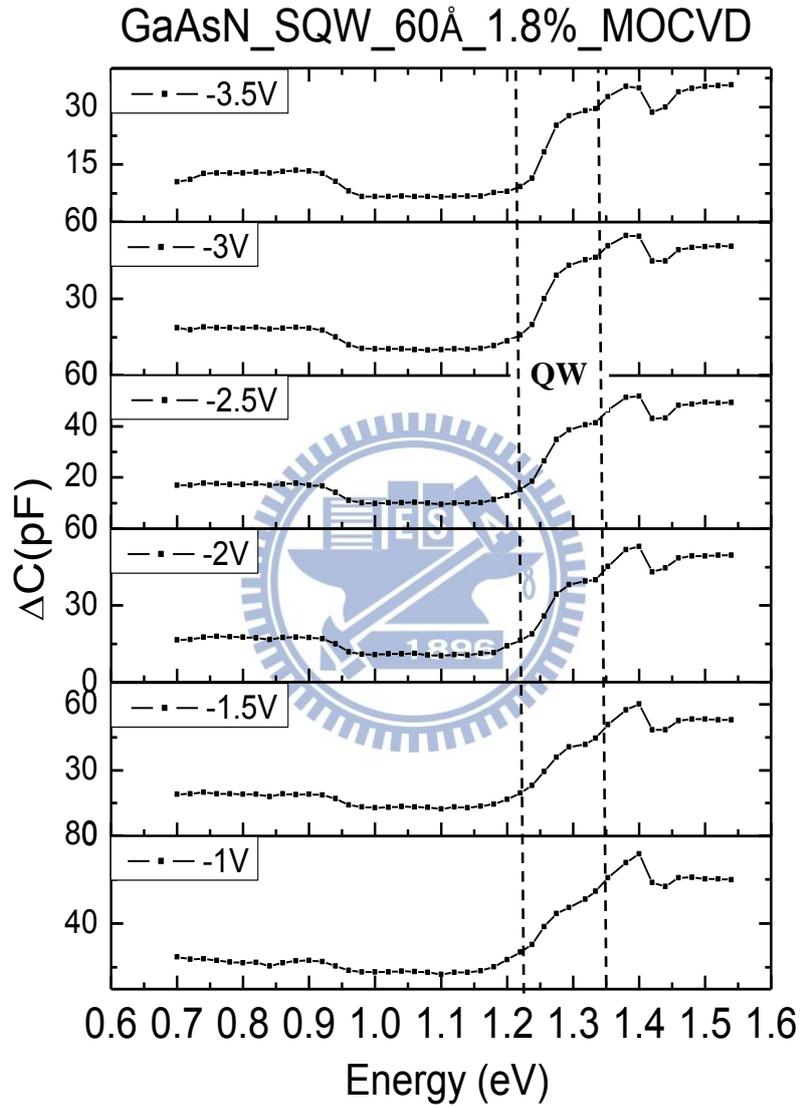
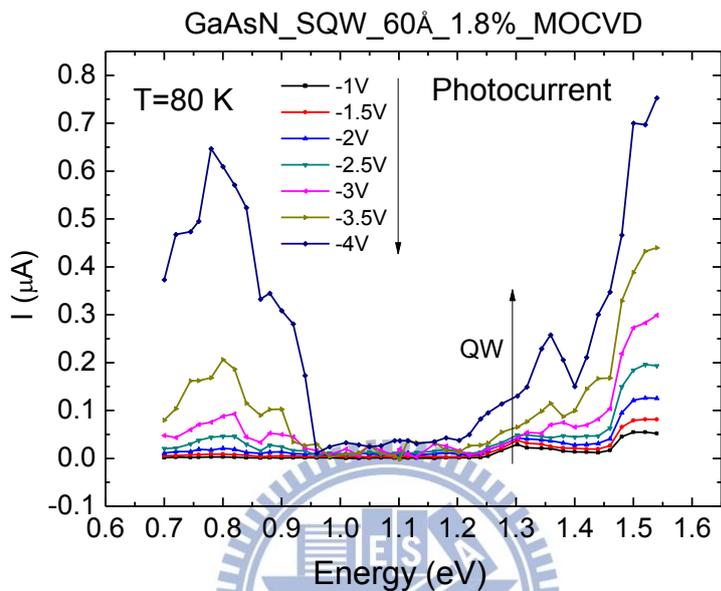


圖 4-13 摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品在溫度 180K，  
頻率 500 KHz 下的變偏壓光電容圖

(a)



(b)

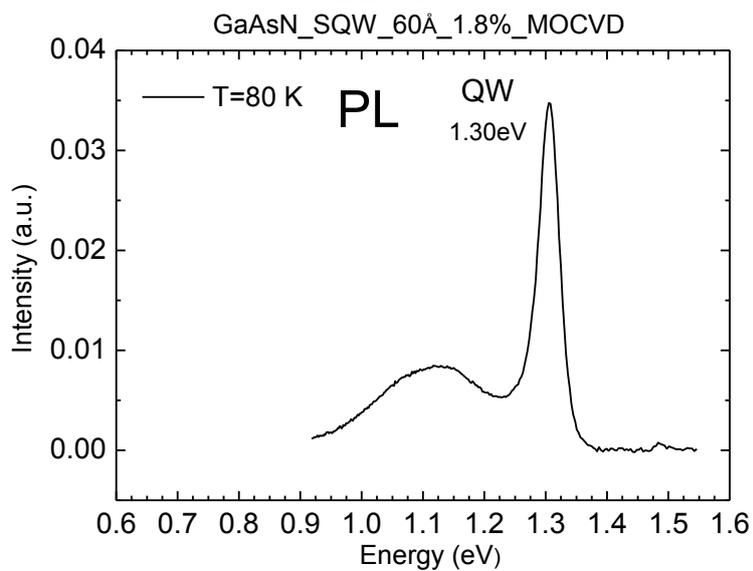


圖 4-14 摻氮濃度 1.8% GaAsN QW 之 MOCVD 樣品  
(a) 變偏壓光電流量測圖 (b) 對應之 PL 圖

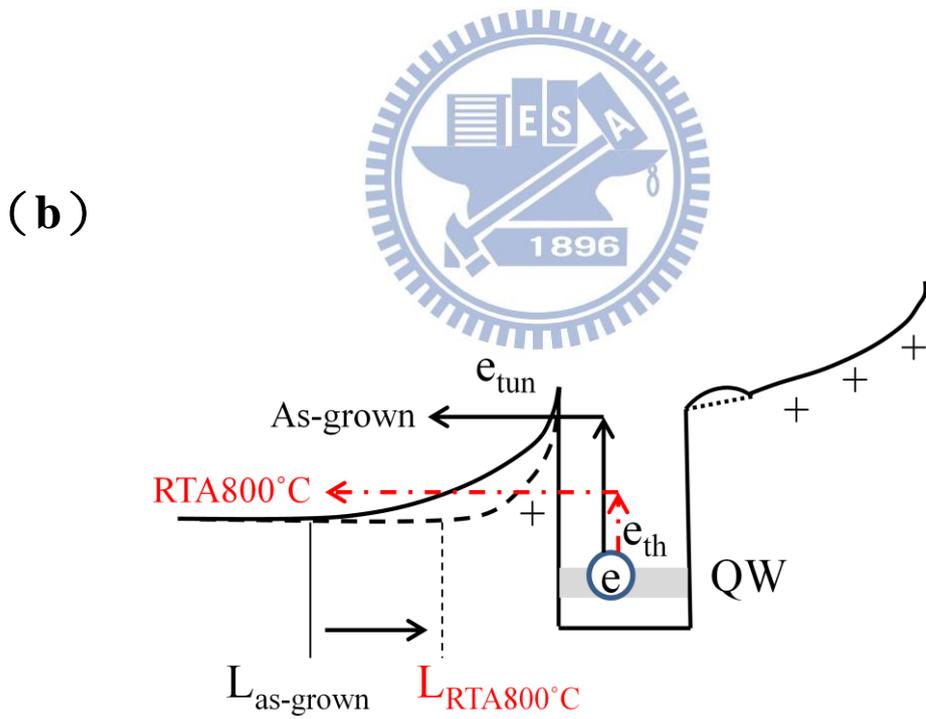
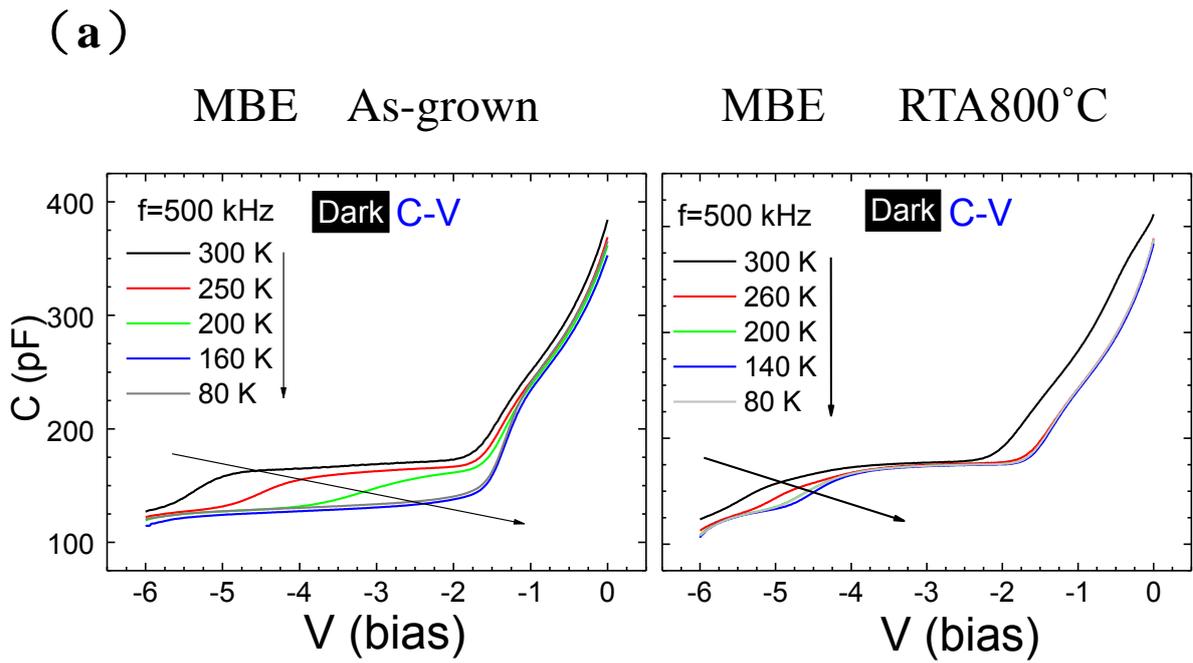


圖 4-15 樣品熱退火後載子放射速率上升  
 (a) as-grown、熱退火之樣品 C-V 變溫圖  
 (b) 電子放射行為示意圖

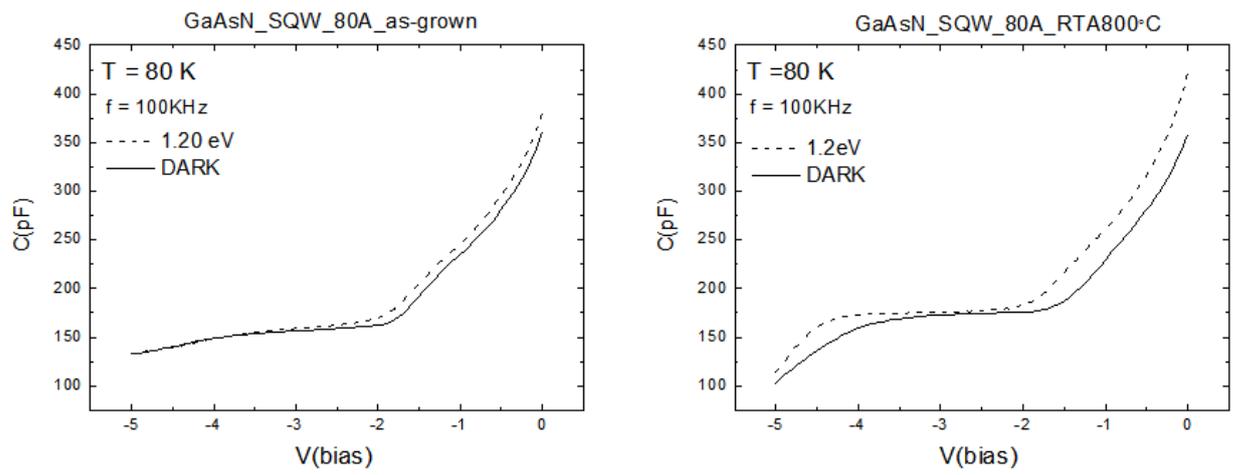


圖 4-16 as-grown、熱退火 800°C 樣品之照光前後 C-V 量測圖



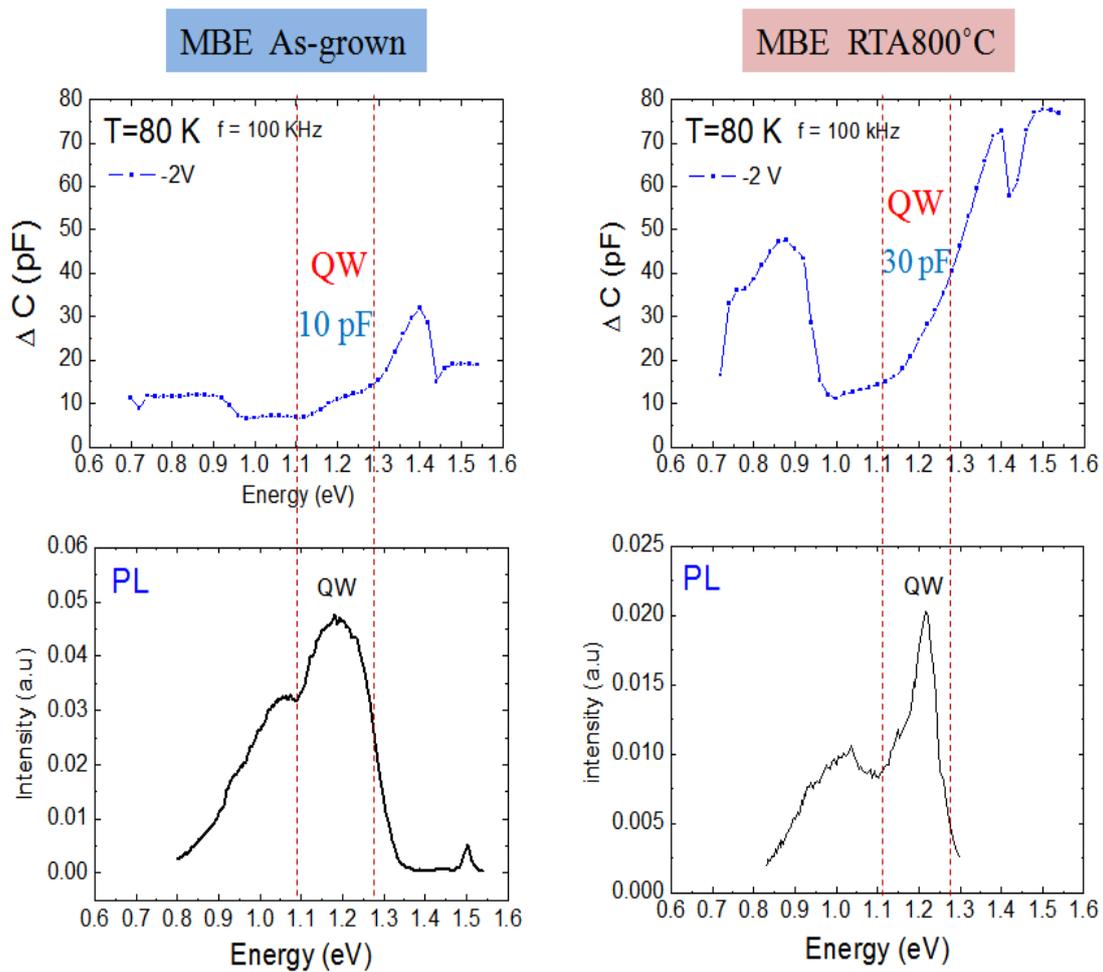


圖 4-17 as-grown、熱退火 800°C 樣品之光電容圖對應 PL 圖

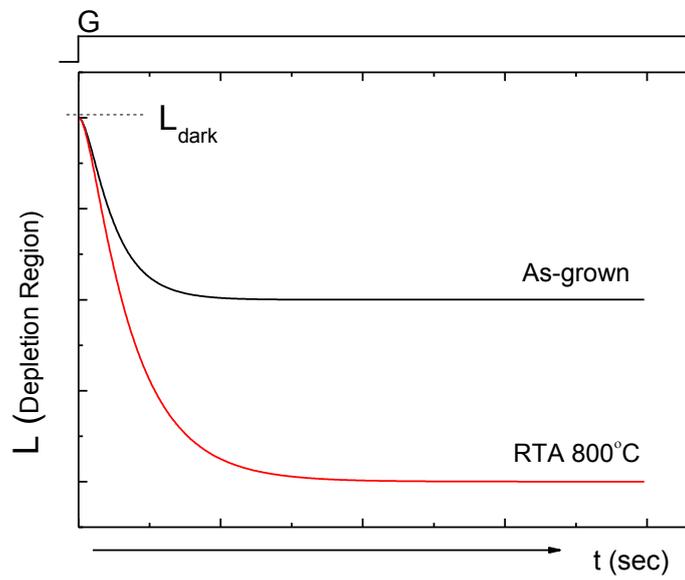


圖 4-18 熱退火前後空乏區變化關係模擬圖

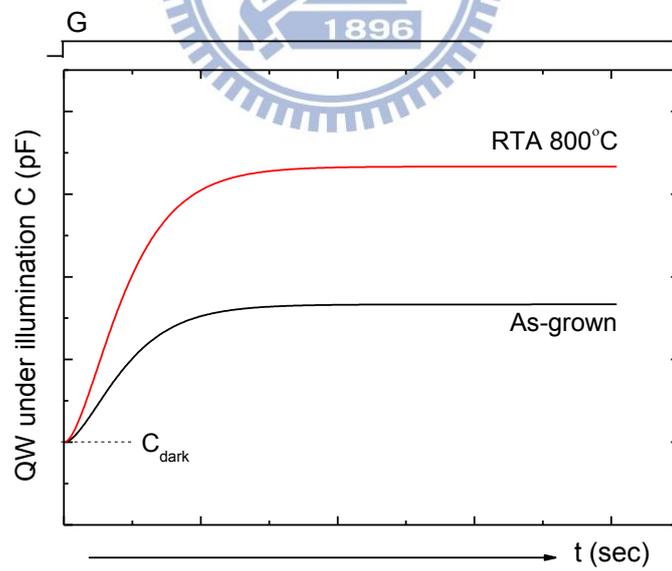


圖 4-19 熱退火前後光電容變化關係模擬圖

## 第五章

### 電洞的傳輸行為

由前面兩章所提到的照光模型中可以知道，照光下的電容值調變主要是受到少數載子—量子井價電帶上侷限的電洞所主導，因此這章節我們將藉由照光的暫態電容量測（transient）來觀察電洞傳輸行為的資訊。

#### 5.1 暫態電容的量測（C-T measurement）

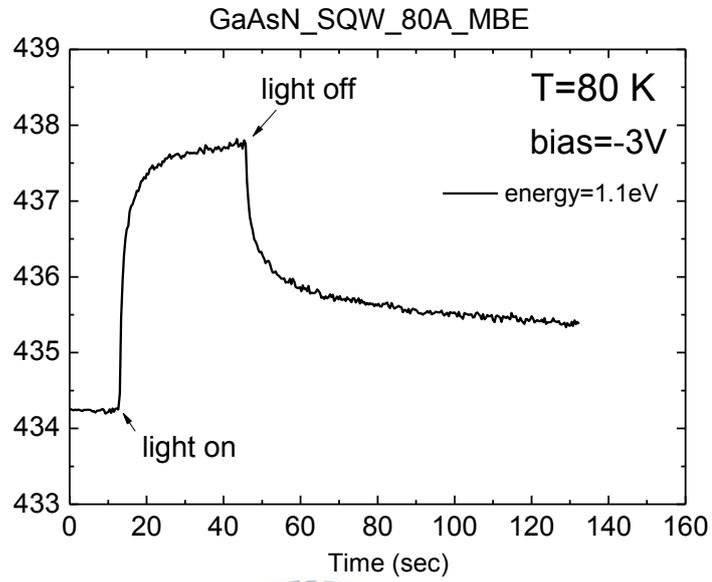
（圖 5-1）是在 C-t 的量測過程中，在不照光的環境下突然對樣品照射一道激發光源，這時候電容值會有明顯地抬升，持續照射光源經過一段時間，當樣品趨於穩定狀態下（steady-state），這時候所量測到的電容值是一不隨時間改變的定值。接著，我們直接將光源關掉（off）停止光激發載子的能量來源，此時所觀察到的電容值會馬上下降且經過一段時間後呈現不隨時間改變的定值。

開始照射光源導致電容值上升的原因是能階侷限多餘的電洞進而貢獻在電容值上（圖 5-2），當停止外加光源後，電洞受到外加電場的影響脫離了侷限能階，進而使得電容值下降（圖 5-3）。藉由這樣的分析方式，在下一小節我們將利用不同能量的外加光源照射樣品來觀察 QW 中的電洞放射行為。

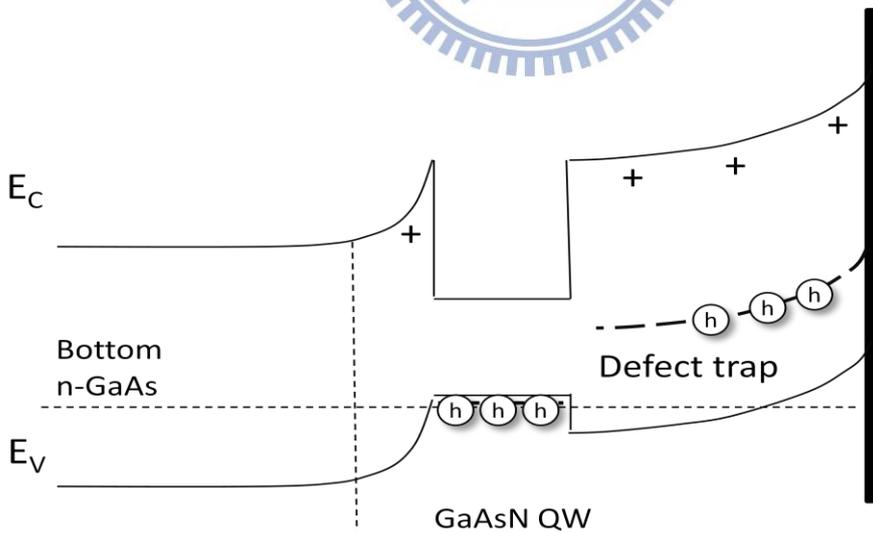
#### 5.2 侷限能階的電洞放射

我們改變不同能量的外加光源來照射樣品，外加光源能量從 0.8 eV 每隔 0.1eV 增加至 1.4eV，接著將外加光源關掉（off）停止光激發載子的來源，藉由

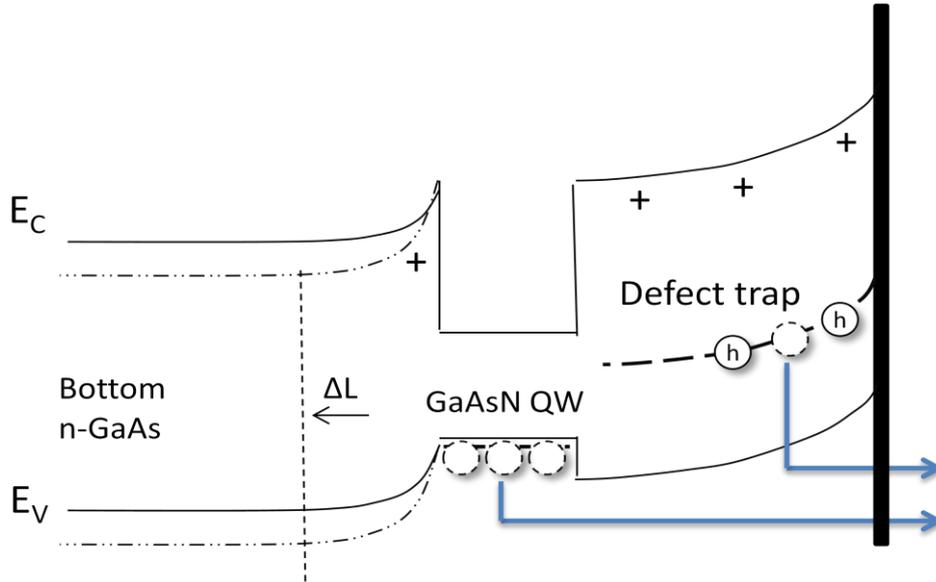
C-t 的電容值量測來觀察暫存在樣品結構 QW 的電洞放射。原本光激發產生暫存在量子井裡的電洞，會慢慢地受外加電場的影響而脫離出量子井至樣品負極中和，使得電容值下降至一個新的穩定狀態(圖 5-4)。圖上值得注意得的是在小能量部分 ( $>1.1\text{eV}$ )，當停止照射光源後，電容值會呈現一個指數函數的衰減，其時間常數很久大約為數十秒，也就是說被能階侷限的電洞需要很長一段時間才能脫離，這麼久的時間常數合理的猜測應該是來自深層缺陷捕捉電洞所造成。大能量部分 ( $\geq 1.1\text{eV}$ )，當停止照射光源時，尤其是能量  $1.2\text{eV}$  光源，此光源恰好是激發量子井中載子所需的能量，這時會看到極短時間內電容值會呈現一段大幅度的指數函數下降，說明了此時正有大量的電洞脫離 QW 的侷限能階，而由於儀器解析度的限制，C-t 的量測對於時間的解析屬於秒的等級，因此這段大幅度暫態電容變化的時間常數只能說是非常快速的。然而值得一提的是，GaAsN 材料量子井的價電帶的能隙補償差 (valence band offset) 很小，約為數十個 meV，所以這段快速且大幅度的電容值下降訊號應該是來自於量子井中的電洞放射，也借此再度證明了適當能量光源照射下所貢獻的光電容訊號是來自於量子井。



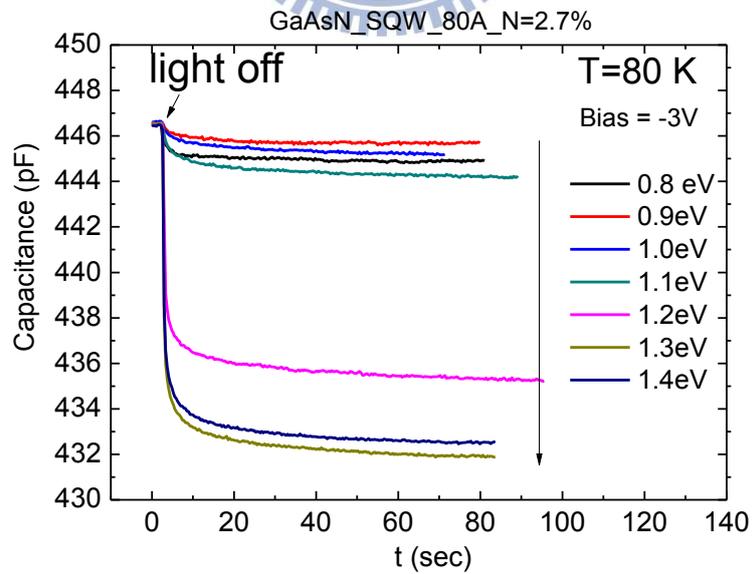
(圖 5-1) 照射、中斷光源的電容值隨時間改變圖



(圖 5-2) 照光中能階侷限電洞示意圖



(圖 5-3) 中斷照光後，能階放射電洞示意圖



(圖 5-4) 改變照射光源能量的電容值隨時間改變圖

## 第六章

### 結論

本論文主要探討 GaAsN/GaAs 量子井結構中光激發載子的光電容與光電流的特性。首先，我們針對 GaAsN 量子井結構建立一套光激發載子的行為模型，並藉此模型來瞭解 GaAsN 量子井結構的光電流與光電容的產生機制。而根據我們所建立的光激發載子行為模型，GaAsN 量子井中的光電流和光電容是與其光激發載子速率、載子復合速率、電子與電洞的放射速率...等密切相關。

接著，我們利用我們所建立的模型來探討 GaAsN 量子井結構在各種不同情況下（包含不同的環境溫度下、不同的外加電場下、樣品經過熱退火後、不同的量子井厚度）其光激發載子的行為。對於不同的環境溫度，GaAsN QW 的 PL 發光效率隨溫度的提高而下降，此現象即意味著 GaAsN QW 的載子復合速率隨溫度的提高而減弱。因此，隨著環境溫度的提高，GaAsN QW 中會有更多的電子-電洞對貢獻在光電流與光電容的產生上。此外，對於不同厚度的 GaAsN QW，其電子-電洞波函數在空間中重疊的程度會隨著厚度的增加而減少，且其電子-電洞波函數在空間中重疊的程度即對應於 GaAsN QW 的載子復合速率。因此，隨著 GaAsN QW 厚度的增加，其載子復合速率會隨之下降，因而會有更多的電子-電洞對貢獻在光電流與光電容的產生上。而對於不同的外加偏壓(電場)，由於電子與電洞的放射速率會隨偏壓的增大而提升，且 GaAsN 量子井中的電子放射速率會大於其電洞放射速率。因此，在較小的外加偏壓時，GaAsN QW 中的電子放射速率會隨偏壓的增大而提升，所以 GaAsN QW 中會有更多的電洞貢獻在其光電容的產生；然而，隨著外加偏壓再增大時，此時 GaAsN QW 中的電洞放射速率會提升至接近其電子放射速率的程度，因而導致 GaAsN QW 的光電流隨之提

高，且 GaAsN QW 的光電容亦隨之下降。當 GaAsN QW 中存在氮相關局部侷限能階(N-related localized states)時，其會抑制 GaAsN QW 電子能階的穿隧放射特性，進而造成其有著較慢的電子放射速率；而當 GaAsN QW 經過熱退火後，GaAsN QW 中的氮相關局部侷限能階(N-related localized states)會隨之減少，因此 GaAsN QW 電子能階會恢復為一般高品質量子井的穿隧放射特性，進而造成其有著相當快的電子放射速率。所以，當 GaAsN QW 經過熱退火後，GaAsN QW 中的淨電洞量會隨之增加，因而其有著相對較大的光電容值。

同時，我們也藉由光電容的暫態變化來探討 GaAsN QW 中光產生載子的反應速率。我們利用照光 C-t 的量測來探討在照射不同能量之激發光源下 GaAsN QW 光電容的暫態變化。對於 GaAsN QW 所產生的光電容，其是由於電洞被侷限在 GaAsN QW 的電洞能階。因此，在中斷激發光源後，相較於電洞被侷限在缺陷能階所造成的光電容，GaAsN QW 所產生之光電容在極短的時間內即會消失。並且，根據我們所建立的光激發載子行為模型，此光電容在極短時間內即消失之特性是由於 GaAsN QW 有著相對較快的電洞的放射速率；而當 GaAsN QW 應用於反應迅速的光電元件上時，其光電容快速消失之特性將會有著相當大的優勢。

## 參考文獻

- [1] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, “Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy lasers”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **31**, L853 (1992).
- [2] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, and T. Mozume, “Gas-source molecular beam epitaxy of GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> using a N radical as the N source”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part2* **33**, L1056 (1994).
- [3] K. Uesugi, N. Morooka, and I. Suemune, “Reexamination of N composition dependence of coherently grown GaNAs band gap energy with high-resolution X-ray diffraction mapping measurements”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1254 (1999).
- [4] W. G. Bi, and C. W. Tu, “Bowing parameter of the band-gap energy of GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1608 (1997).
- [5] M. Sato, Abs. of Topical Workshop on III-V Nitrides (Nagoya, 1995) G4; *Solid-State Electronics*, **40** (1997).
- [6] 李世昌, 交通大學電子物理所博士班論文”GaAsN 材料磊晶成長與 AlAs 濕氧化之研究”(2001)。
- [7] J. F. Chen, C. T. Ke, P. C. Hsieh, C. H. Chiang, W. I. Lee, and S. C. Lee “Deep-level emissions in GaAsN/GaAs structures grown by metal organic chemical vapor deposition” *J. Appl. Phys.* **101**, 123515 (2007)
- [8] S. Dhar and N. Halder, J. Kumar, B. M. Arora, “Observation of a 0.7 eV electron trap in dilute GaAsN layers grown by liquid phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 964 (2004).
- [9] Meng-Chien Hsieh, Jia-Feng Wang, Yu-Shou Wang, Cheng-Hong Yang, Chen-Hao Chiang, and Jenn-Fang Chen “Electron Emission Properties of GaAsN/GaAs Quantum Well Containing N-Related Localized States: The Influence of Illuminance” , *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012).
- [10] 謝孟謙, 交通大學電子物理研究所博士研究計畫構想書“氮摻雜對量子井結構光特性與電特性的影響”(2011)。
- [11] K.H. Schmidt, U. Kunze, G. Medeiros-Ribeiro, J.M. Garcia, P. Wellmann, P.M. Petro “Field dependent carrier dynamics and charged excitons in InAs

- self-assembled quantum dots” *Physica E* **2** 627-631 (1998) .
- [12] A. J. Chiquito, Yu. A. Pusep, S. Mergulhao, and J. C. Galzerani , N. T. Moshegov  
“Effect of photogenerated holes on capacitance-voltage measurements in  
InAs/GaAs self-assembled quantum dots” *PHYSICAL REVIEW B* , **61**,  
4481 (2000) .
- [13] M. C. Boedfeld, R. J. Warburton, K. Karrai, and J. P. Kotthaus, G.  
Medeiros-Ribeiro and P. M. Petroff “Storage of electrons and holes in  
self-assembled InAs quantum dots” *Appl. Phys. Lett.* **74**,1839 (1999) .
- [14] 陳彥寧,交通大學電子物理所碩士班論文” 含氮局部侷限能階之 GaAsN/GaAs 量  
子井的電子放射特性:照光的影響。
- [15] Weyers, Markus; Sato, Michio; Ando, Hiroaki “Red Shift of Photoluminescence and  
Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers” *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992).
- [16] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Oila et al. “Observation of  
defect complexes containing Ga vacancies in GaAsN” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 40  
(2002) .
- [17] A. M. White, P. J. Dean, and P. Porteous “Photocapacitance effects of deep traps in  
epitaxial GaAs” *Appl. Phys. Lett.* **47**,3230 (1975) .
- [18] J. R. Sizelove and C. E. Stutz “0.8-eV photoluminescence of GaAs grown by  
molecular-beam epitaxy at low temperatures” *PHYSICAL REVIEW B* , **49**,7 (1993) .
- [19] Meng-Chien Hsieh, Jia-Feng Wang, Yu-Shou Wang, Cheng-Hong Yang, Ross C. C.  
Chen et al. “Role of the N-related localized states in the electron emission properties  
of a GaAsN quantum well” *J. Appl. Phys.* **110**, 103709 (2011).
- [20] 柯忠廷, 交通大學電子物理研究所碩士論文“MOCVD 成長 GaAsN/GaAs 量子井  
的深層缺陷能階與能帶研究”(2007)。