

# 國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文

穿透式電子顯微鏡應用於超晶格結構中內層砷化銦/砷化鎵量子點  
之研究



**Investigation of embedded InAs/GaAs quantum dots in the  
superlattice structure using transmission electron microscopy**

研究生： 吳岳翰 (Yue-Han Wu)

指導教授： 張立 (Li Chang) 博士

# 致謝

首先，學生由衷地感謝 張立教授在求學期間的指導與教誨，不僅學習到研究應有的方法與態度，更重要的是培養了獨立思考的能力與主動學習的精神，謹此致以最誠摯的謝意。同時感謝清華大學 陳福榮教授無私地指導，在實驗中遇到困難時後給予寶貴的意見和幫助，在心情沮喪的時候給與鼓勵；此外感謝交通大學 陳振芳教授不吝惜提供實驗儀器與意見。由於你們的指導，使得本論文更具完整性。

家人是支持我最大的力量，我要感謝爸爸跟媽媽在求學期間的支持和鼓勵，沒有你們就沒有我目前的成績，你們在我最無助的時候給我信心和繼續的動力，希望你們身體健康；大姐、二姐和小妹，謝謝妳們對家中大小事情的付出，沒有妳們我沒辦法安心地完成學業。

最後，感謝在實驗室中幫助我的每個人。德富、俊安、厚光、志坤、智偉、致宇、仕寅和文豪學長和英皓謝謝你們的指導和照顧，讓我在剛開始進入交大時，就有愉快的生活經驗。家豪學弟謝謝你陪我打球和打屁讓我身心健康。珮吟學妹感謝妳在許多小細節上的提醒，同時沒有妳的碩士研究基礎，也就沒有第三篇的研究論文。峻彥、尉霖、議森、坤安、炯朝、志盛、原安、怡鎔、雅雯、秉勳、子鈞、樹璋、Hein 和 RT 學弟謝謝你們在實驗室的付出，讓我在研究後期無後顧之憂。這裡特別謝謝議森跟坤安在我研究上的直接幫忙和生活上無聊時的娛樂。振豪學弟謝謝你在實驗上的幫助，與你的討論讓我學習到非常有用的知識。謝謝立千學長、裕逢學長、文國學長、瓊姿、忠益、弘昇、科峯、連姐、貞君、建財和必凱等在實驗與生活上的協助。

最後，再次謝謝大家，讓我在這段求學期間過得很豐富，很精彩。

# 穿透式電子顯微鏡應用於超晶格結構中

## 內層砷化銾/砷化鎵量子點之研究

學生：吳岳翰

指導教授：張立

### 摘要

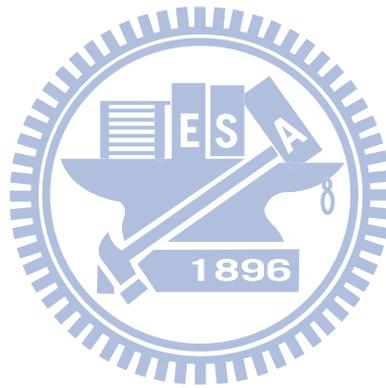
本論文主要在探討在 InAs/GaAs 量子點結構之特性，包括超晶格中不同層距與單層緩衝層等相關之奈米結構與發光性質，分析技術是使用穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM)、高角度環形暗場掃描穿透式電子顯微鏡 (high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)、高分辨 TEM (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)、電子斷層攝影術 Electron tomography (ET)和光激發光譜(Photoluminescence, PL)等。就研究範圍可以分成三大部分：(一)使用化學精細拋光在 GaAs 相關材料的 TEM 試片製備，(二)超晶格結構中不同層距對內層量子點的影響，(三)GaAsSb 緩衝層對於內層量子點的影響三個部分。在第一部分，我們將介紹一種新的化學處理方法來消除離子束減薄過程中所產生的試片損害，並量測數據證明試片改善的狀況，之後在應用於量子點 TEM 試片製作。第二部分是從單層與多層超晶格結構不同層距(30nm、20nm 和 10nm)的 2.6 原子層(monolayers, MLs) InAs/GaAs 量子點 PL 與 TEM 量測結果，探討層距對內層量子點結構與光學特性的影響，並且使用電子斷層攝影束重構 30nm 層距結構的量子點三維幾何狀況以瞭解真實內部的排列狀況。第三部分則是研究 GaAsSb 緩衝層對內層 2.4MLs InAs/GaAs 量子點的影響，並利用 HRTEM 與 HAADF-STEM 影像從微觀結構提出對光學測量結果的說明。

在第一部分中，使用 2 種化學溶液處理 GaAs 相關材料的 TEM 試片。由於 GaAs 相關材料在離子束減薄過程中，因離子轟擊容易而在表面形成非晶質結構，該結構對於 TEM 分析會造成極大的影像干擾而模糊，特別是 InAs/GaAs 量子點結構。因此，我們以兩階段方式處理，第一階段以 30% NH<sub>4</sub>OH 溶液浸泡一分鐘，目的是去除表面的自然氧化層；第二階段是以 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 容易浸泡 10 分鐘，這個步驟的目的是去除 GaAs 非晶質層，同時形成一層很薄且含有過量砷的表面層保護表面，避免再度氧化。經由這個處理後的 TEM 試片，平整度可以到達 2.9nm，而晶格影像的訊雜比提升了 40%，同時也沒有任何化學溶液的殘留。因此，使用這個方法處理可以獲得平整乾淨的 TEM 試片，而之後的研究均使用這個方法處理。

在第二部分中，研究在 30 層之超晶格結構中不同層距(10、20、30nm)對 2.6MLs InAs/GaAs 量子點光學與結構特性上的影響，同時這些結果也與單層量子點做比較。在低溫 PL 量測中，就基態發光峰分析，30nm 層距具有最低能量、最佳的熱穩定性與好的能量同調性，這些特性對於光學應用十分有幫助。爲了更瞭解內部結構的訊息，橫截面 TEM 結果顯示，內層量子點的高度與基態能量相關；而尺寸分佈狀況，10nm 和 20nm 層距結構的量子點尺寸較爲一致或是具有很高的集中性，而在 PL 光譜中基態發光峰的半高寬分析中，這兩片結構試片卻有較寬的半高寬。一般來說，量子點尺寸越一致，基態發光峰半高寬越窄。從一致性最高的 10nm 層距結構量子點的 TEM 分析，發現內部有很多差排存在，同時，量子點週圍也有晶格不匹配差排(Misfit dislocation)的發生。再者，也觀察到超晶格結構中特有的自我調整響應現象，在 HAADF-STEM 影像實際量測所獲得的結果與理論計算的結果趨勢相同。就關聯性排列(Correlated arrangement)來說，20nm 和 10nm 層距結構屬於關聯性排列，而 30nm 層距的量子點卻沒有十分明顯的排列規律。利用 STEM-HAADF ET 來研究 30nm 層距量子點的三維排列，發現上下相鄰兩層最近距離的兩個量子點，若以下層量子點的垂直方向[001]爲準，上層量子點呈現在下層量子點 15 度的方向，同時水平方向沿著<110>移動了約 8.8nm 的距離；而在同一層中最

近的兩個量子點是沿著<110>方向相距為 17.5nm，亦即在相同層最近的兩個量子點中間的下一層就有一個量子點，接近所謂的 anti-correlation 的排列。

最後一個部分是研究 GaAsSb 緩衝層對於內層 2.4MLs InAs/GaAs 量子點的影響。在低溫 PL 結果中，使用 GaAsSb 緩衝層的量子點結構同時具有較低的基態能量與較強的發光強度。藉由平面與橫截面 TEM 影像分析的結果得到使用 GaAsSb 緩衝層會讓內層量子點的密度增加，同時，從 HRTEM 影像與 HAADF-STEM 影像得知 GaAsSb 低表面能緩衝層會讓量子點具有較大的接觸角和較高的高度。此外，藉由低溫 PL 與 HRTEM 影像的觀測，緩衝層結構幾乎不影響潤濕層的組成與厚度。



# **Investigation of embedded InAs/GaAs quantum dots in the superlattice structure using transmission electron microscopy**

Student : Yue-Han Wu

Advisor : Dr. Li Chang

## **Abstract**

This dissertation studied structural and optical properties of embedded InAs/GaAs quantum dots (QDs) with various structures including superlattice structure of different spacer thickness and single layer structure with GaAsSb buffer layer using bright-field transmission electron microscopy (BFTEM), high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), electron tomography (ET), and photoluminescence (PL). It can be divided into three topics : (1) preparation of TEM specimens of GaAs-related materials using chemical polishing, (2) the effect of various spacer thicknesses on the embedded QDs in superlattice, and (3) the effect of a GaAsSb buffer layer on the embedded QDs.

In the first part, a newly developed chemical polishing process was established for the final treatment of TEM specimens of GaAs-related materials to remove the surface amorphous layer due to ion bombardment during ion milling. The results showed that the chemical polishing process greatly improve the TEM image quality for analysis of GaAs-based structure, especially for InAs/GaAs QDs. The chemical polishing consisted of sequential two steps in different chemical solutions. The first step was done by dipping specimens in 30%  $\text{NH}_4\text{OH}$  for 1min, which was able to remove the surface native oxide layer; and the second step used 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for 10mins to remove surface amorphous GaAs layers

and then to form excess elemental As layers for protection from further native oxide formation. After the treatment, the surface morphology of TEM specimens can be smooth with surface roughness of about 2.9nm. TEM examinations showed that signal-to-noise ratio of lattice images can be enhanced up to 40% and no any chemical residues can be detected. The chemical polishing method of TEM specimen preparation was then applied to all the QDs structures studied in this dissertation work.

In the second part, optical and structural properties of various spacer thicknesses (10, 20, and 30 nm) of embedded 2.6 MLs InAs/GaAs quantum dots in superlattice structure of 30 multilayer were investigated. Also comparison with the single-layered structure has been made. Low-temperature PL results show that the ground-state emission from a 30nm spacer superlattice has a low emission energy, optimal thermal stability, and good energy coherence. The ground-state energies may be dependent on the height of QDs as determined by cross-sectional TEM. Also, it is shown that QDs of 20nm and 10nm spacer have a narrow size distribution, but with wide full width at half maximum (FWHM) for ground-state emission peak which may be caused from dislocations around quantum dots as observed in TEM. Cross-sectional S/TEM also shows that the stacking of embedded quantum dots in 20nm and 10nm spacer structures have correlation-type, whereas it may be anti-correlated for 30nm spacer one. Furthermore, the geometric relationships in three dimensions (3D) in the superlattice structure of 30 nm spacer were obtained by electron tomography using the HAADF-STEM technique. Based on reconstructed results for electron tomography, it can be shown that the two nearest quantum dots in adjacent layers have aligned with a vertically deviated angle from [001] normal about  $15^\circ$ , and the nearest distance between two neighbored quantum dots in the same layer is about 17.5nm in average which may be related with the strain distribution in the 30 nm spacer. ET evidence supports that quantum dots in the 30nm

spacer superlattice are arranged in 3D to be close to anti-correlation.

Finally, the effect of GaAsSb buffer layers on the embedded 2.4MLs InAs/GaAs quantum dots was studied. In low-temperature PL measurements, QDs with GaAsSb buffer layers can have the lower ground-state energy with stronger emission intensity in comparison with QDs without buffer. Plan-view TEM reveals the density of QDs with buffer is about 60% higher than that without buffer. HRTEM and HAADF-STEM image observations reveal that QDs on the GaAsSb buffer layer have a greater contact angle with the wetting layer. The relationships of PL properties with QDs structures examined by TEM are discussed.



# 目錄

封面 .....	I
致謝.....	II
中文摘要 .....	III
英文摘要 .....	VI
目錄.....	IX
表目錄 .....	XIII
圖目錄 .....	XIV
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 異質量子點形成理論.....	4
1.3 量子點的電子結構簡介 .....	7
1.4 砷化銮與砷化鎵材料特性簡介.....	9
1.5 參考文獻.....	11
第二章 文獻簡介與研究動機 .....	13
2.1 前言 .....	13
2.2 InAs/GaAs 量子點發展歷史簡介 .....	14
2.3 InAs/GaAs 超晶格結構簡介與研究動機 .....	25
2.4 緩衝層在 InAs/GaAs 量子點發展簡介 .....	31
2.5 研究動機.....	34
2.3 參考文獻.....	35
第三章 實驗方法與儀器.....	40
3.1 前言 .....	40
3.2 儀器簡介.....	40

3.2.1	分子束磊晶 .....	40
3.2.2	穿透式電子顯微鏡.....	43
3.2.3	光激發光光譜 .....	45
第四章	化學精細拋光對於 GaAs 相關材料 TEM 試片之研究.....	46
4.1	前言 .....	46
4.2	實驗設備與方法.....	48
4.2.1	試片製備設備 .....	48
4.2.2	分析設備.....	49
4.2.3	實驗流程.....	52
4.3	實驗結果與討論 .....	56
4.3.1	化學精細拋光溶液配方的選擇 .....	56
4.3.2	高解析穿透式電子顯微鏡觀察 .....	58
4.3.3	電子能量損失譜量測.....	63
4.3.4	掃描式探針顯微鏡量測.....	67
4.3.5	觀察化學精細拋光處理在 InAs/GaAs 量子點試片.....	69
4.3.6	電漿清潔法對 GaAs 試片的改善狀況.....	71
4.4	結論 .....	73
4.5	參考文獻.....	74
第五章	層距對於超晶格 InAs/GaAs 量子點的影響 .....	77
5.1	前言 .....	77
5.2	實驗設備與方法 .....	78
5.2.1	分析技術與儀器 .....	78
5.2.2	實驗流程.....	82
5.3	實驗結果與討論.....	84
5.3.1	光激發光光譜分析.....	84

5.3.2	明視野影像分析 .....	87
5.3.3	缺陷分析.....	88
5.3.4	高角度環狀暗場像(HAADF-STEM)分析 .....	94
5.3.5	自我調整響應現象與層距的分析 .....	98
5.4	結論 .....	101
5.5	參考文獻.....	102
第六章	超晶格量子點三維結構之電子斷層攝影術研究.....	106
6.1	前言 .....	106
6.2	ET 分析技術原理.....	109
6.3	實驗設備.....	111
6.3.1	分析設備.....	111
6.3.2	實驗流程.....	111
6.4	實驗結果與討論.....	115
6.4.1	三維重構結果的分析.....	115
6.4.2	消失角度與重構誤差的關係.....	119
6.4	結論 .....	120
6.5	參考文獻.....	121
第七章	GaAsSb 緩衝層在 InAs 量子點的影響 .....	124
7.1	前言 .....	124
7.2	實驗設備與方法.....	126
7.2.1	分析設備.....	126
7.2.2	分析技術與理論 .....	126
7.2.3	實驗流程.....	127
7.3	實驗結果與討論.....	129
7.3.1	光激發光光譜分析.....	129

7.3.2 電子顯微鏡影像分析.....	133
7.3.3 高解析電子顯微鏡影像分析.....	135
7.4 結論.....	141
7.5 參考文獻.....	142
第八章 結論.....	145
第九章 附錄.....	148
附錄一 訊雜比計算與 Wiener filter 簡介.....	148
附錄二 重構體積內量子點的位置.....	151
附錄三 Amiro 軟體簡易操作手冊.....	153
參考文獻.....	159



# 表目錄

表 1-1 砷化銦與砷化鎵的基本材料特性.....	9
表 1-1 GaAs 單位晶胞內原子的位置座標.....	10
表 4-1 GaAs 與 InAs 對應晶軸方向的電子繞射結構因子，(200keV).....	59
表 9-1 38 顆量子點的相關位置.....	152



# 圖目錄

圖 1-1 隨著年代有關量子點的科學文章發表數量圖。	1
圖 1-2 (a)有關 InAs 量子點的發表文獻與年代的關係圖。(b)使用不同分析儀器來分析內層 InAs 量子點的發表文獻與年代的關係圖。	3
圖 1-3 晶體成長理論中的三種不同磊晶狀況，(a) FM 模型，(b) VW 模型與(c) SK 模型。	5
圖 1-4 在不同表面能下的磊晶狀況相圖，表面能為(a)0.85，(b)0.73，(c)0.697 和(d)0.6。	5
圖 1-5 在不同磊晶覆蓋厚度與晶格差異下的磊晶狀況相圖與示意圖。	6
圖 1-6 相同材料在不同奈米結構下電子結構的變化情況。	7
圖 1-7 量子箱示意圖。	8
圖 1-8 GaAs 原子結構圖。	10
圖 2-1 第一篇利用 TEM 確定內層量子點存在的學術文章中，2MLs InAs/GaAs 量子點的 400KeV HRTEM 影像，該影像是在 $[010]_{\text{GaAs}}$ 方向。	14
圖 2-2 內層 InAs/GaAs 量子點與潤濕層示意圖。	16
圖 2-3 (a)內層 InAs/GaAs 量子點沿著 $[110]_{\text{GaAs}}$ 的橫截面 HRTEM 影像。(b) 內層 InAs/GaAs 量子點沿著 $[110]_{\text{GaAs}}$ 的平面 BFTEM 影像，而(c)為模擬的對照影像。	17
圖 2-4 在多層量子點中，線差排延伸狀況的 BFTEM 影像。	18
圖 2-5 (a)為使用 FIB 製備柱狀試片示意圖；(b)和(c)分別是試片製備後的 SEM 圖與試片置於 TEM 試片座。(d)為 $[110]$ 方向的 BFTEM 影像。(e)和(f)為重構的影像。	20
圖 2-6 (a)為重構後內層單顆量子點的立體圖。(b)和(c)分別是沿著(110)和(-110)面的觀察影像；(d)和(e)是在 z 軸方向上不同高度的影像，(d)為 1.4nm 和(e)為 4.1nm。	21
圖 2-7 隨著覆蓋 GaAs 不同厚度，發光峰的(a)波長與(b)強度的變化。(c)覆蓋 GaAs 造成量子點形貌改變的示意圖。	23
圖 2-8 藉由有限元素法分析不同狀況下的量子點應力場圖，(a) 表面量子點，(b)覆蓋	

2MLs GaAs 的量子點， (c)完全覆蓋的量子點。 .....	24
圖 2-9 (a)超晶格結構量子點 BFTEM 影像。(b)在不同層數下，超晶格結構量子點的室溫 PL 光譜。在這些光譜中，超晶格結構量子點的發光峰強度均大與單層量子點。(c)在不同層聚距下，超晶格結構有不同的 PL 光譜。 .....	25
圖 2-10 (a)超晶格結構中，量子點幾何關係圖。(b)關聯性與反關聯性排列相圖。 .....	26
圖 2-11 (a)退火前(S2)與退火後(S1)，在 7 層超晶格結構中，層距為 10nm 內層量子點的 BFTEM 影像。(b)為在 77K 下，量測 S1 和 S2 的 PL 光譜圖。 .....	27
圖 2-12 (a)量子點在不同初始寬度下，自我調整相應現象對與其影響的示意圖。(b)在最底部幾層中，量子點受層與層應力場相互影響下導致高寬比電變化的趨勢圖。 .....	28
圖 2-13 (a) 不同層距(S1=2.8nm、S2=4.3nm、S3=8.5nm、S4=13nm 和 S5=17nm) 下內層量子點的室溫 PL。(b)隨著層距的變化，室溫 PL 中，發光峰強度與半高寬的變化。 .	29
圖 2-14 不同層距的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的低溫 PL。 .....	30
圖 2-15 在 5nm(a)與 0.5nm(b)的 GaAs 緩衝層作用下，藉由 AFM 量測獲得表面量子點的密度由 $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 增加到 $3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 。 .....	31
圖 2-16 在 GaAs、GaAs <sub>0.98</sub> Sb <sub>0.02</sub> (7nm)、In <sub>0.13</sub> Ga <sub>0.87</sub> As(1nm)和 Si 不同的緩衝層下表面量子點密度(a)與高度(b)的變化。(c)GaAs 與 GaAsSb 緩衝層的室溫 PL 光譜。 .....	32
圖 2-17 (a)不同 InAs 成長速率下，表面量子點在 GaAsSb 緩衝層上密度的差異。(b)和(c)分別為在 GaAs 與 GaAsSb 緩衝層上，表面量子點形貌的差異，此由 AFM 量測獲得。 .....	33
圖 3-1 分子束磊晶系統示意圖。 .....	41
圖 3-2 真空狀況與平均自由徑的關係圖。 .....	41
圖 3-3 (a)為 MBE 系統腔體主要部分，(b)為控制系統，(c)為試片輸送腔，(d)為反射高能電子散射儀(Reflection high-energy electron diffraction, RHEED)。 .....	42
圖 3-4 穿透式電子顯微鏡結構圖。 .....	44
圖 3-5 光激發光光譜系統圖。 .....	45

圖 4- 1(a)扶持器結構圖，(b)扶持器分解圖，並說明試片相對位置。	48
圖 4- 2 雙調整研磨器結構圖	49
圖 4- 3 入射電子束與 TEM 試片交互作用示意圖	50
圖 4-4 電子能量損失譜中計算元素原子密度的相關對應參數。	51
圖 4-5 橫截面式 TEM 試片製備流程示意圖	53
圖 4-6 GaAs 試片在[110]方向分別浸置 30% NH <sub>4</sub> OH (a) 30 秒、(b)60 秒和(c)90 秒的 HRTEM 影像。	57
圖 4-7 GaAs 試片在第一階段 60 秒處理後再浸置 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 分別(a)30 秒和(b)60 秒。	57
圖 4-8 (a)和(e)為離子削薄後[010] <sub>GaAs</sub> 和[110] <sub>GaAs</sub> 試片高倍影像。(c)和(g)為[001] <sub>GaAs</sub> 和 [110] <sub>GaAs</sub> 試片化學精細拋光處理後的 HRTEM 影像。(a)、(b)、(c)和(d)經由 FFT 轉換後依序顯示為(b)、(d)、(f)和(h)。	60
圖 4-9 GaAs 與 Carbon 非晶質層質量-厚度值與單位對數穿透率的關係圖。	61
圖 4-10 相同區域的 002 晶格影像(a)化學精細拋光處理前，(b)處理後。	61
圖 4-11 002 晶格點依序在原始影像的強度、Wiener filter 後影像的強度以及雜訊的強度。(a)化學精細拋光處理前，(b)處理後。	62
圖 4-12 化學精細拋光處理後，(a)試片與參考光譜的氮電子能量損失區域，(b)試片與參考片的硫電子能量損失區域。參考光譜取自 Gatan EELS 資料。	64
圖 4-13 試片在化學精密拋光處理前後，(a)碳電子能量損失譜區域的變化，(b)氧與砷化鎵電子能量損失譜區域的變化。	66
圖 4-14 GaAs 試片在(001)面的 SPM 表面形態圖，分別在(a)機械研磨後，(b)離子削薄後，與(c)化學精細拋光後。	67
圖 4-15 GaAs 與 InAs 在厚度變化 1.5nm 和 6nm 下的 HRTEM 模擬影像。同時，模擬影像的聚焦距離分別為 In-focus(~-15nm)與 Scherzer focus(~-60nm)。	68
圖 4-16 (a)離子削薄後 InAs/GaAs 量子點與試片邊緣的(010)面 HRTEM 影像，在右上角	

為相對應的 FFT 影像。(b)相同量子點在使用化學拋光處理後的 HRTEM 影像，白色箭頭指出量子點的應力對比，而圖中左下角式相對應的 FFT 影像；(c)為處理後的潤濕層 HRTEM 影像，白色箭頭為潤濕層的厚度。.....	70
圖 4-17 電漿清潔系統處理 10 分鐘後的 GaAs (001)面試片的 HRTEM 影像，(a) 使用 Ar+H <sub>2</sub> 配方，(b)Ar+O <sub>2</sub> 配方。.....	72
圖 5-1 高角度環狀暗場影像成像系統。.....	79
圖 5-2 明視野與弱電子束條件暗視野影像得繞射條件示意圖。.....	81
圖 5-3 真實弱電子束條件暗視野繞射影像。.....	81
圖 5-4 30 層 2.6MLs InAs/GaAs 結構圖。.....	82
圖 5-5 低溫低雷射能量下單層與 30 層層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的 PL 光譜。.....	86
圖 5-6 (a)單層與 30 層不同層距的量子點在變溫 PL 光譜中基態能量的變化。在上方跟下部的變溫能量變化是 InAs 和 GaAs 塊材以 Varshni 定律計算獲得。(b)在相同條件下第一激發態能量的變化。.....	86
圖 5-7 層距為(a) 30nm、(b) 20nm 和(c) 10nm 的 30 層量子點明視野影像。.....	87
圖 5-8 (a) 10nm 層距量子點結構在缺陷密度較高區域的 BF 影像，紅色方框為(b)影像的區域。(b)為弱電子束條件明視野影像，而(c)、(d)和(e)分別是不同的 g 值方向的 WBDF 影像。.....	89
圖 5-9 10nm 層距量子點結構在缺陷不明顯區域，(a)BF 影像，與相同區域的(b)WBDF 影像。.....	90
圖 5-10 (a)第 27 和 28 層量子點與潤濕層的 HRTEM 影像。(b)為全區域的 FFT 影像。(c)和(b)分別為(220)和(220)面的晶格條紋，面積與(a)相同。.....	92
圖 5-11 相同區域的 WBDF 野影像(a)與高角度環狀暗場影像分析。白色箭頭是缺陷相對應的位置。.....	93
圖 5-12 (a)、(b)、(c)和(d)依序為單層和 30 層層距為 30nm、20nm 與 10nm 的 2.6MLs	

InAs/GaAs 量子點底部幾層的 HAADF 影像，這些影像是沿著 $[010]_{\text{GaAs}}$ 方向擷取。 ....	96
圖 5-13 藉由 HAADF 影像的量測單層(SL)與 30 層層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的高(a) 與寬(b)統計長條圖。 .....	97
圖 5-14 從最底層第 30 層到第 24 層層距為 30nm、20nm 與 10nm 的量子點高度變化(a) 和高寬比變化(b)。在(b)中，中空符號是理論計算的結果。 .....	100
圖 6-1 (a)電子斷層攝影術示意圖。左圖為實際物體在不同角度攝影的投影影像， 而右圖是將其一系列投影影像重構後可以還原成物體的三維結果。(b)在不同角度攝影時，由於可能無法完全擷取 $\pm 90$ 度，因此有損失角度存在。 .....	108
圖 6-2 30 層 30nm 層距 2.6MLs InAs/GaAs 量子點結構的 HAADF 影像。 .....	112
圖 6-3 重構的原始 HAADF 影像，圖中紅色圓框內的小亮點為奈米金球。 .....	114
圖 6-4 (a)金球在試片不同傾斜角度的投影影像。(b)在投影影像上，金球的運動模式。 .....	114
圖 6-5 (a)第一層到第八層的重構長方體積，藉由對比與穿透強度的調整，顯示內層量子點的分佈。(b)第三層到第五層量子點的局部平面圖。 .....	116
圖 6-6 (a)重構體積內在相鄰層兩個量子點最近距離的 .....	117
圖 6-7 重構後第三層到第五層局部量子點沿著(a) $[100]$ 、(b) $[110]$ 、(c) $[110]$ 。 .....	118
圖 6-8(a)模擬損失角度效應的原始圖像。(b)重構後的圖像。 .....	119
圖 7-1 在 1.3mW、130mW 與 650Mw 雷射功率下，2.4MLs InAs/GaAs 量子點在 1nm $\text{GaAs}_{0.943}\text{Sb}_{0.057}$ 緩衝層的 10K PL 光譜 .....	130
圖 7-2 GS 與 ES 峰強度比與雷射強度關係圖。 .....	130
圖 7-3 (a)在量測條件為 10K，雷射功率為 1.3mW 下，沒有緩衝層與有 1nm $\text{GaAs}_{0.943}\text{Sb}_{0.057}$ 緩衝層的 2.4MLs InAs/GaAs 量子點結構。 .....	132
圖 7-4 沒有緩衝層(a)與有緩衝層(b)的內層量子點的平面 BF-STEM 影像，影像擷取沿著 $[001]_{\text{GaAs}}$ 。沒有緩衝層(c)與有緩衝層(d)的內層量子點的橫截面 HAADF 影像沿著 $[010]_{\text{GaAs}}$ 方向。(e)與(f)分別為量子點的高與寬統計圖，藉由平面 BF-STEM 影像與	

HAADF 影像獲得。 .....	134
圖 7-5 (a)一般沒有緩衝層結構 2.4MLs InAs/GaAs 內層量子點的原始 HRTEM 影像；(b) 有 1nm GaAs <sub>0.943</sub> Sb <sub>0.057</sub> 緩衝層的內層 2.4MLs InAs/GaAs 量子點的原始 HRTEM 影像。 .....	136
圖 7-6 經由 Wiener-filter 處理後的 HRTEM 影像。(a)一般沒有緩衝層結構的潤濕層；(b) 有 1nm GaAs <sub>0.943</sub> Sb <sub>0.057</sub> 緩衝層的潤濕層。 .....	137
圖 7-7 (a) 約 1.6nm 厚度的 In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> As 的原子結構圖。(b)在試片厚度為 60nm 與聚焦距離為-30nm 的模擬條件下， 1.6nm 厚 In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> As 的 HRTEM 影像，圖中標定原子種類與位置。 .....	138
圖 7-8 (a) 1.6nm 厚 In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> As 的模擬 HRTEM 影像。在圖量測如中右邊的 A 排與 B 排原子強度，而 A 代表 In 和 Ga 原子柱，B 代表 As 原子柱。(b)原子柱的強度圖。在 In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> As 的區域， A 和 B 的強度有明顯地變化。 .....	139
圖 7-9 晶格影像強度圖，分別在圖 7-6(a)與(b)中量測相鄰兩個原子柱的強度變化。(a) 沒有緩衝層結構；(b)有緩衝層結構。 .....	140
圖 9-1 GaAs [010]的 HRTEM 影像，(a)為原始圖，(b)為強度標準化處理後圖。 .....	148
圖 9-2 (a)強度標準化後的原始圖。(b)訊號圖。(c)雜訊。 .....	149
圖 9-3 重構物體內量子點的相關位置圖。右邊的 30nm 指的是圖 6-3 中最底層的平面量子點，隨著層數向上，右邊的數目從 30nm 增加到 240nm。 .....	151

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

量子點(Quantum dots, QDs)結構的優異化學與物理特性一直受到學術界與業界的矚目，在自 1986 年到 2009 年 9 月的文獻資料庫(取自 ISI Web of Knowledge)中，共有 33,328 篇有關 QDs 的學術文章，在這些論文中，以成長方式的不同又分成兩種：一種為化學合成奈米尺寸顆粒的量子點(Nano-particle)，有關其文獻約為 5,014 篇；另一種以鍍膜沉積異質結構為主的量子點，大約為 28,314 篇，由此可知，這種成長方式是占有關量子點文獻中主要的發表數量。以圖 1-1 隨著年代發表的學術文章來看，很明顯地從 1986 年的第一篇開始之後，有關 QDs 的文章成長快速，在 1998 年之後成長至每年都有 1,000 篇以上的學術文章發表，而最多發表數量是在 2008 年為 4,335 篇。[1.1] 同時，今年 2009 年到 9 月為止，也已經發表 3,398 篇文章，這個分析的結果說明了學術界仍然對於量子點的相關研究有相當大的興趣，同時，也暗示了部分量子點的性質仍然沒有被確定。

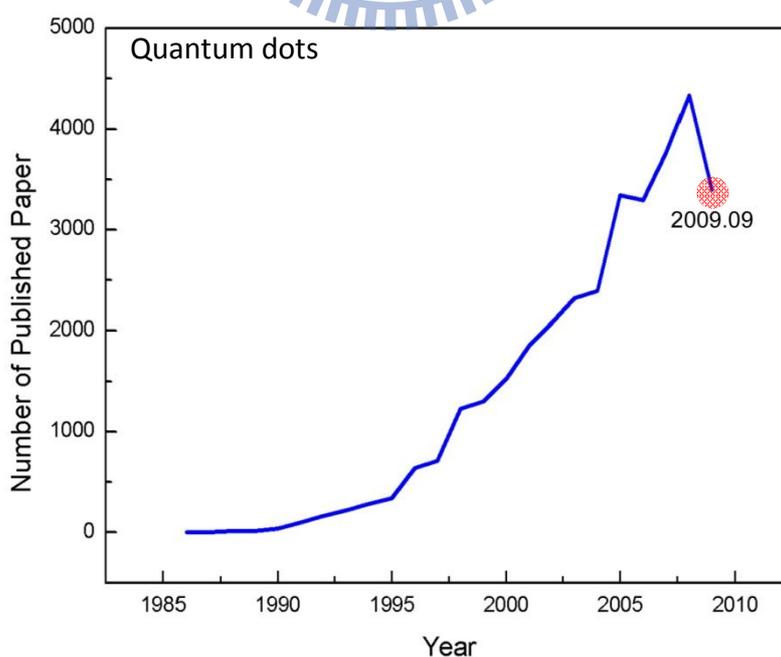


圖 1-1 隨著年代有關量子點的科學文章發表數量圖。

本論文是研究 InAs/GaAs 量子點，因此，統計了 InAs/GaAs 異質結構量子點的相關發表學術文章與年代的關係，同時也分析利用不同儀器(原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)或是掃描式探針顯微鏡(Scanning Probe Microscopy, SPM)與穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)相關分析)來獲得內層量子點的尺寸的文獻數目，見圖 1-2(a)和(b)。從 1991 年以來，InAs/GaAs 量子點結構的相關文獻共發表 5,576 篇，而從 1999 年之後，每年平均有 300 篇以上的學術文章被發表，近幾年來，每年仍有超過 500 篇的相關文章被接受發表，這說明了雖然最早發表的文獻距今已近 20 年，但仍有許多研究課題吸引著相關研究的學者。在圖 1-2(b)中，不同分析儀器則代表著內層量子點的結構特性研究的困難度。

使用表面量測儀器(SPM 和 AFM)獲得與內層量子點成長相同條件的表面量子點來代表內層量子點的結構性質是很多相關研究常用的方法，然而 Saito 與 Liang 等人的研究都已經證明即使成長條件完全相同，表面和內層的量子點仍然有很大的差異。[1.2-1.3] 在圖 1-2(b)中，使用表面量測儀器量測表面量子點來代表內層量子點的文獻從 1994 年以來約有 515 篇，而使用 TEM 來量測的文獻從 1991 年以來約有 170 篇。這統計的結果可能是由於使用 TEM 分析上製備試片與量測上較不容易之外，還有可能是因為量測表面量子點容易得到數目較多的尺寸訊息，相對 TEM 量測而言較具有統計上的代表性。

爲了減小量測表面量子點來代表內層量子點的差異，在本論文中，我們主要使用 TEM 相關技術來量測內層量子點真實的訊息，並對照可以代表其電子結構的低溫光譜結果。同時，也因為製備 GaAs 相關材料的 TEM 試片具有一定的困難，因此，我們開發了一套新的處理方法來幫助去除傳統製備上可能會發生的離子損傷。

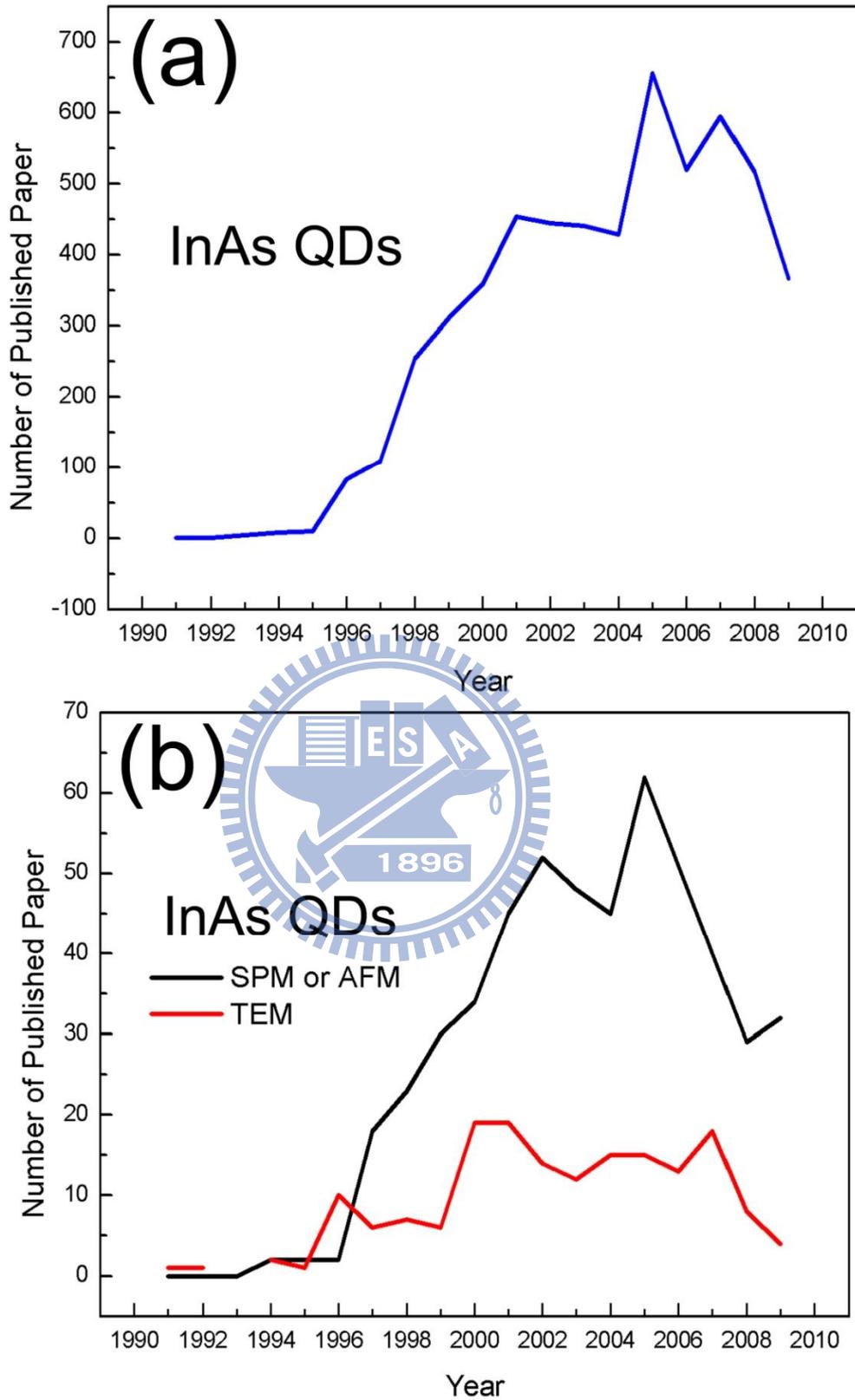


圖 1-2 (a)有關 InAs 量子點的發表文獻與年代的關係圖。(b)使用不同分析儀器來分析內層 InAs 量子點的發表文獻與年代的關係圖。

## 1.2 異質量子點形成理論

在晶體成長理論中，異質結構的成長受到材料表面能(Surface energy)與晶格差異(lattice mismatch)的影響。一般來說，大致上會有三種不同的磊晶狀況，示意圖如圖1-3：  
[1.4-1.7]

### (1) Frank-van der Merwe (FM 模型)：

在基材上，沉積一層相異於基材材料的薄膜，由於材料表面能與晶格差異的作用下，沉積的薄膜完全以二維層狀方式成長。一般來說，兩個材料的晶格差異較小且基材的表面能較大的時候會比較容易發生，如圖1-4。[1.8]

### (2) Volmer-Weber (VW 模型)：

在基材上，沉積一層相異於基材材料的薄膜，由於材料表面能與晶格差異的作用下，沉積的薄膜完全以三維島狀方式成長。一般來說，兩個材料的晶格差異較大而且沉積厚度較薄，再加上基材的表面能較小的時候會比較容易發生，如圖 1-4。

### (3) Stranski-Krastanow (SK 模型)：

在基材上，沉積一層相異於基材材料的薄膜，由於材料表面能與晶格差異的作用下，沉積的薄膜會先成長一層極薄潤濕層，然後再成長島狀結構。一般來說，兩個材料的晶格差異與基材表面能介於 FM 模型與 VW 模型的條件較容易形成，如圖 1-4。

在量子點的相關研究中，一般都會是以SK模型方式成長居多，因為過大或過小的晶格差異與材料表面能都會讓量子點不容易形成或是容易形成缺陷結構，這無助於量子點的應用。而在1997年，István 和 Albert-László 兩人首次發表在不同的覆蓋厚度(H)與晶格差異下有關不同磊晶狀況的相圖，裡面用圖表達磊晶狀況的差異，如圖1-5。[1.9]

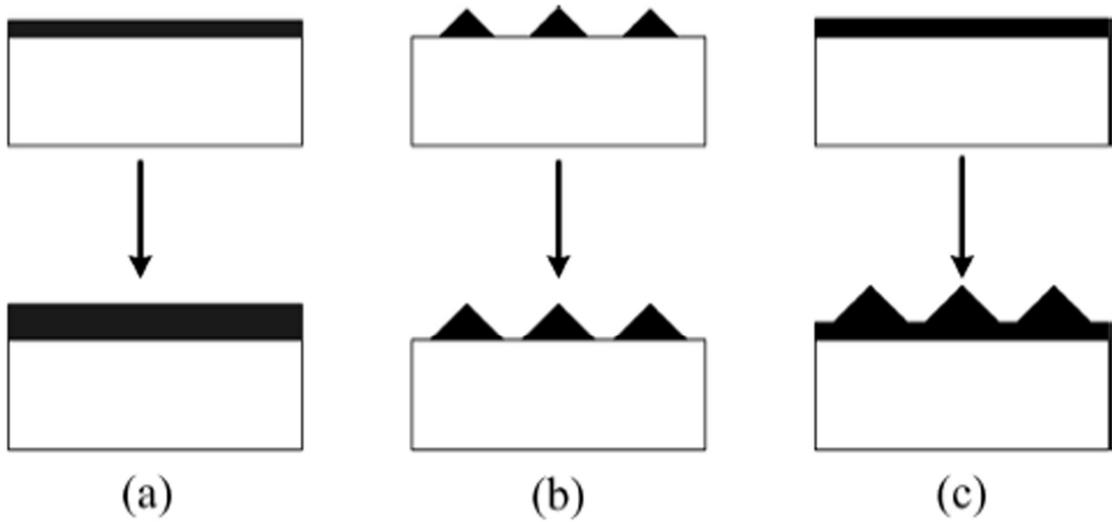


圖 1-3 晶體成長理論中的三種不同磊晶狀況，(a) FM 模型，(b) VW 模型與(c) SK 模型。

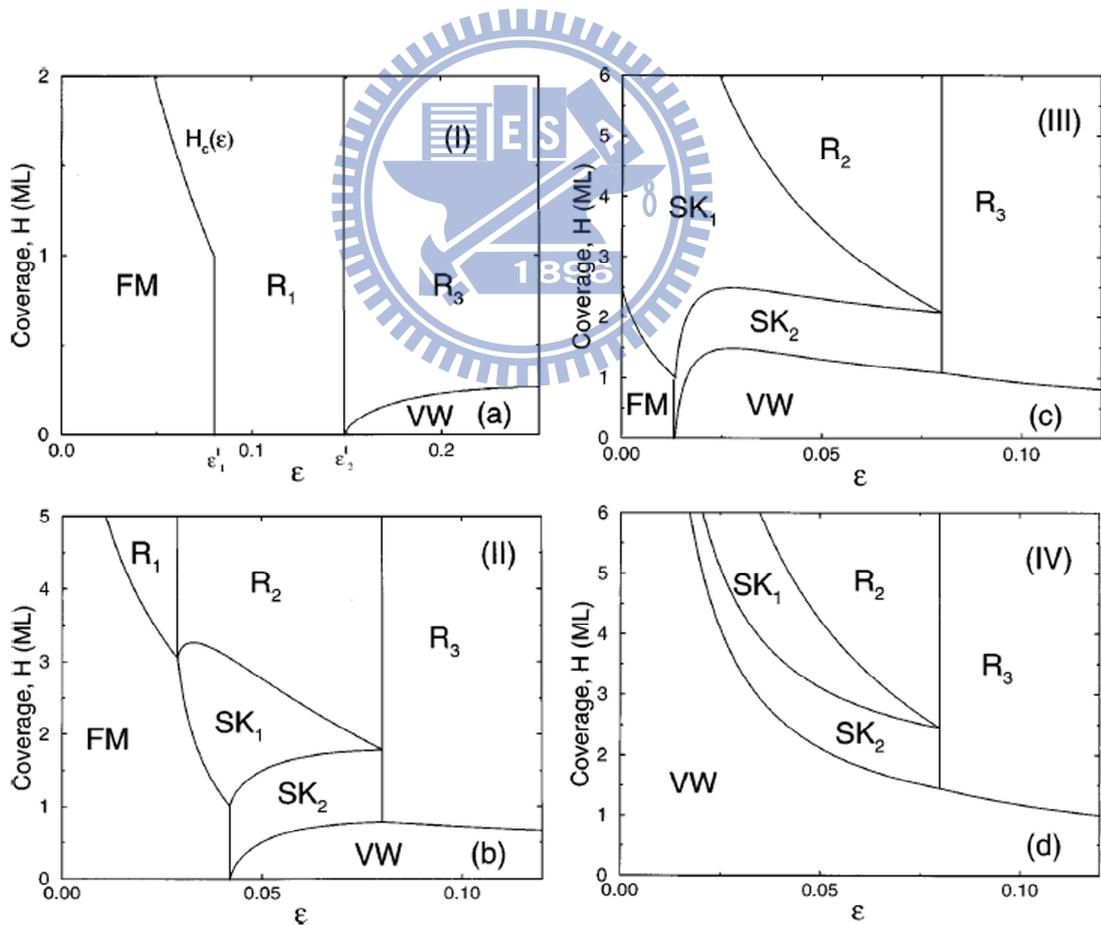


圖 1-4 在不同表面能下的磊晶狀況相圖，表面能為(a)0.85，(b)0.73，(c)0.697和(d)0.6。[1.8]

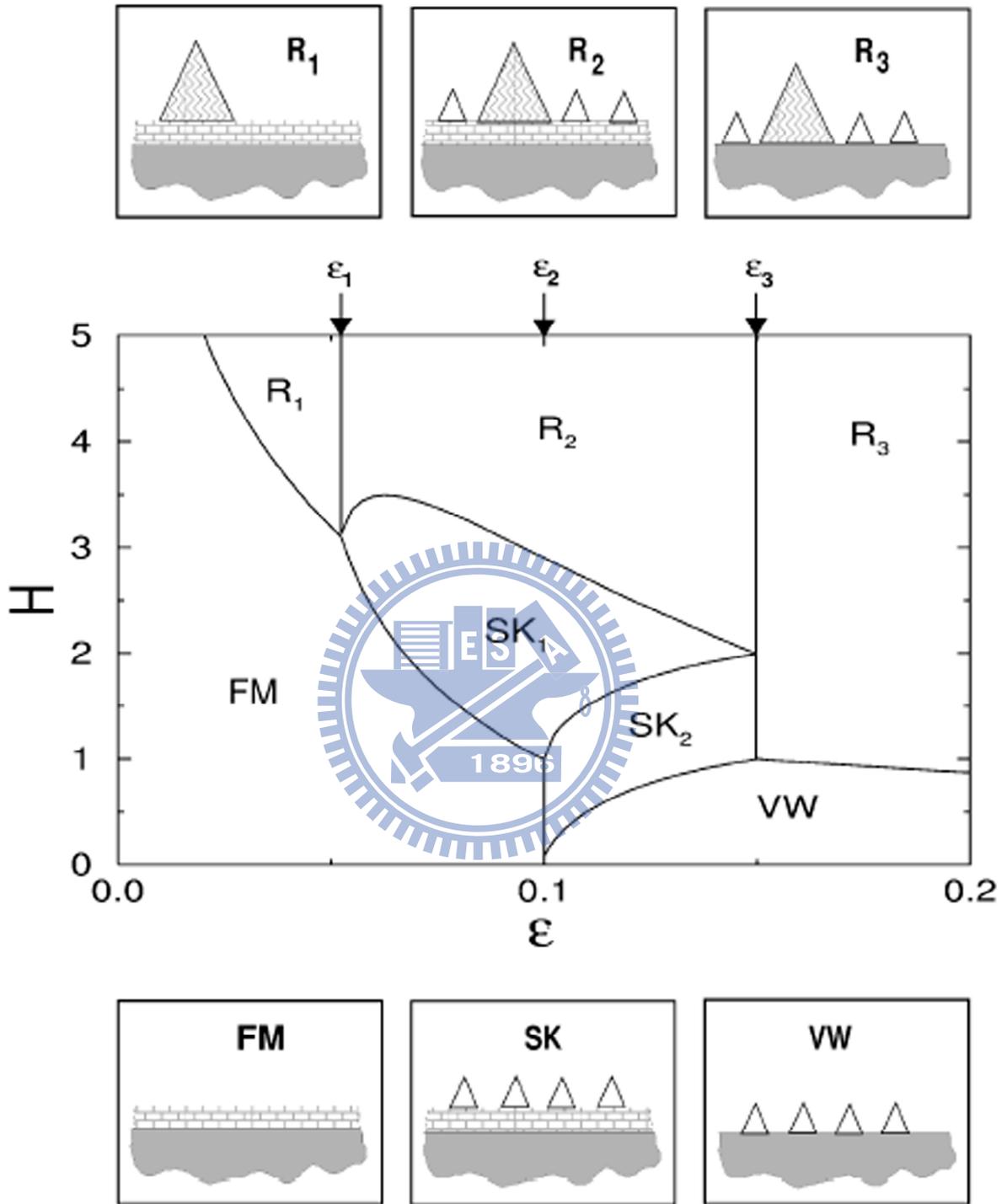


圖 1-5 在不同磊晶覆蓋厚度與晶格差異下的磊晶狀況相圖與示意圖。[1.9]

## 1.3 量子點的電子結構簡介

製程技術日新月異，越來越多新技術的沉積系統能夠成長微小化的材料結構，在結構尺寸逼近奈米尺度後，一般的傳統巨觀的古典物理理論與材料電子結構理論已經不足以來解釋，必須使用微觀的量子力學。在相同材料的電子結構上，一般塊材與奈米結構有很明顯地差異，因此，藉由控制結構的尺度與形貌，我們可以調控想要的電子結構。在圖 1-6 中，可以了解在奈米尺度下，不同維度的結構會有不同的電子態密度，當材料結構的維度接近量子點時，其電子能階會變成不連續量子化(Quantization) 的情況，這有助於控制材料中載子的所在能階位置。

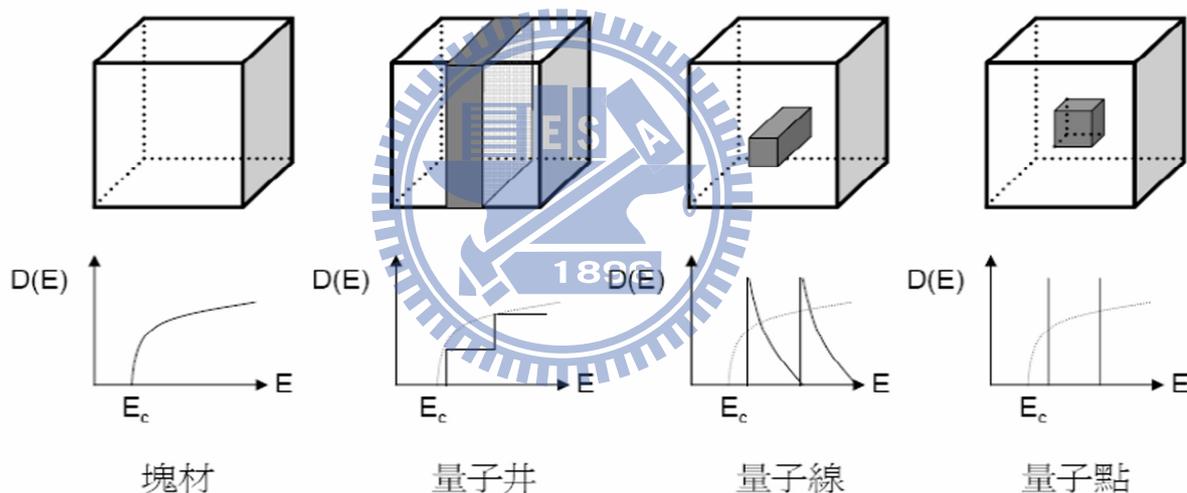


圖 1-6 相同材料在不同奈米結構下電子結構的變化情況。

在 1.1 的內容中，我們知道量子點結構從開始發展後就一直受到學術界的關注，除了有關實驗與應用的學術文章外，還有與理論模擬有關的言就被發表。這些理論模擬的研究大多是有關量子點的結構特性與其電子結構的關係。為了簡單解釋能態與結構尺寸的關係，我們使用量子箱(Quantum box)的概念，如圖 1-7。先假設一個初始位能( $V$ )為零的奈米尺寸箱子，在  $x$ - $y$ - $z$  方向上總和體積約為  $L_x \times L_y \times L_z$ 。在量子力學中，考慮其薛丁格方程式(Schrodinger equation)為：

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E_{x,y,z} \psi(x, y, z) \quad (1.1)$$

在 1.1 方程式中， $\psi(x, y, z)$  為量子箱的波函數， $E_{x,y,z}$  為整個結構的總能量和  $m^*$  為材料的有效質量。波函數簡單定義  $\sin$  週期波，而結構體積內  $x$  軸相有  $n_x$  個量子態，則在  $x$  軸像的方程式定義為：

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{\pi n_x x}{L_x}\right) \quad (1.2)$$

因此，總能量的結果為：

$$E_{x,y,z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (1.3)$$

很明顯地，總能量與量子密度和體積有很密切的關係。不過在理論模擬中，並非如此簡單，還需要考慮許多效應的存在，例如：應力場、形狀、電子自旋校應.....等，所以在計算中大多利用  $K \cdot P$  理論計算。[1.10-1.11]

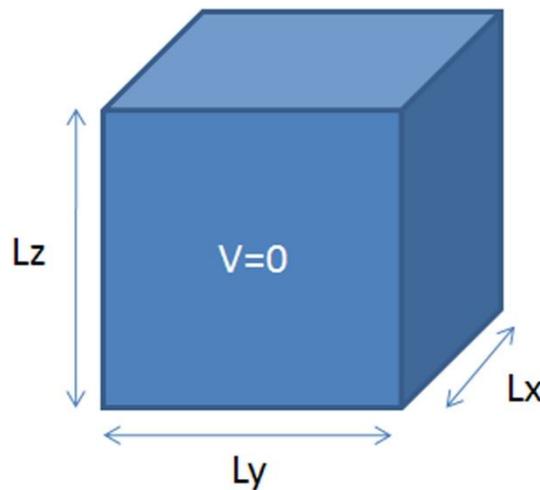


圖 1-7 量子箱示意圖。

## 1.4 砷化銦與砷化鎵材料特性簡介

在這節中，我們將以圖表的方式列出 InAs 與 GaAs 的材料特性。

表 1-1 砷化銦與砷化鎵的基本材料特性

	砷化銦 (InAs)	砷化鎵 (GaAs)
結構形式	Zinc Blende	Zinc Blende
結構空間群	F4 $\bar{3}$ m	F4 $\bar{3}$ m
晶格常數	6.0583 Å	5.65325 Å
密度	5.68 g cm <sup>-3</sup>	5.32 g cm <sup>-3</sup>
常溫塊材能量	0.354 eV	1.424 eV
Debye 溫度	280 K	360 K
熱導電率	0.27 W cm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	0.55 W cm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
定壓比熱容量	0.25 J g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	0.33 J g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
彈性係數 (10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> ) (C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub> , C <sub>44</sub> )	(8.34, 4.54, 3.95)	(11.90, 5.34, 5.96)
熔點	942 °C	1240 °C
熱擴散速率	0.19 cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0.31 cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
崩潰電壓	≈4·10 <sup>4</sup> V/cm	≈4·10 <sup>5</sup> V/cm
電子移動速率	≤4·10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	≤8500 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
電洞移動速率	≤5·10 <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	≤400 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

由於 InAs 與 GaAs 的結構相同，因此我們在圖 1-8 介紹 GaAs 的單位晶胞(Unit cell)的原子結構，內包含四顆鎵(Ga)原子和四顆砷(As)原子。表 1-1 為其相對應的原子位置。

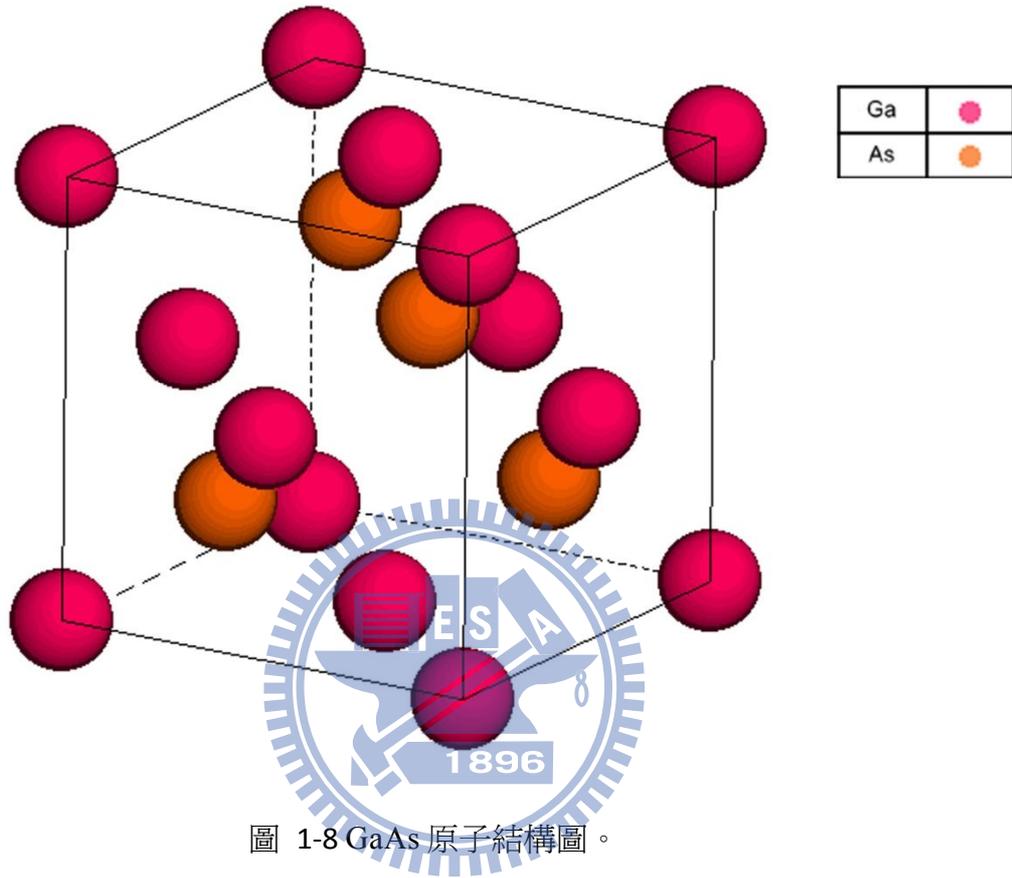


圖 1-8 GaAs 原子結構圖。

表 1-1 GaAs 單位晶胞內原子的位置座標

原子	X	Y	Z	原子	X	Y	Z
Ga	0	0	0	As	0.25	0.25	0.25
Ga	0	0.5	0.5	As	0.25	0.75	0.75
Ga	0.5	0	0.5	As	0.75	0.25	0.75
Ga	0.5	0.5	0	As	0.75	0.75	0.25

## 1.5 參考文獻

- [1.1] M.A. Reed, R.T. Bate, K. Bradshaw, W.M. Dumcan, W.R. Frensley, J.W. Lee, and H.D. Shin, "Spatial quantization in GaAs-AlGaAs multiple quantum dots." *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 358 (1986)
- [1.2] Hideaki Saito, Kenichi Nishi, and Shigeo Sugou, "Influence of GaAs capping on the optical properties of InGaAs/GaAs surface quantum dots with 1.5  $\mu\text{m}$  emission.", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2742 (1998)
- [1.3] B. L. Liang, Zh. M. Wang, a\_ Yu. I. Mazur, and G. J. Salamo, "Photoluminescence of surface InAs quantum dot stacking on multilayer buried quantum dots.", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243124(2006)
- [1.4] H.T. Dobbs, D.D. Vvedensky, A. Zangwill, J. Johansson, N. Carlsson, and W. Seifert, "Mean-Field Theory of Quantum Dot Formation.", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 897 (1997)
- [1.5] A.L. Barabasi, "Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth.", *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2565 (1997)
- [1.6] B.G. Orr, D. Kessler, C. W. Snyder, and L. Sander, "A model for strain-induced roughening and coherent island growth.", *Europhys. Lett.* **19**, 33 (1992)
- [1.7] A. Madhukar, "A unified atomistic and kinetic framework for growth front morphology evolution and defect initiation in strained epitaxy.", *J. Cryst. Growth* **163**, 149 (1996)
- [1.8] István Daruka and Albert-László Barabási, "Equilibrium phase diagrams for dislocation free self-assembled quantum dots.", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2102 (1998)
- [1.9] István Daruka and Albert-László Barabási, "Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth: A Study at Equilibrium.", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3708 (1997)
- [1.10] Thomas B. Bahder, "Eight-band  $k\cdot p$  model of strained zinc-blende crystals.", *Phys.*

*Rev. B* **41**, 11992 - 12001 (1990)

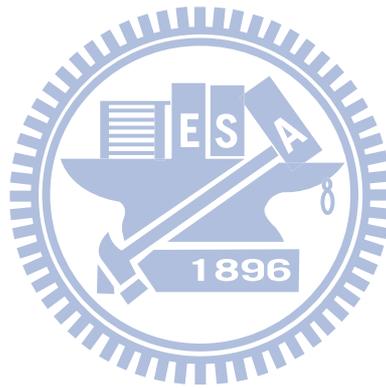
[1.11] O. Stier, M. Grundmann, and D. Bimberg, "Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band k.p theory.", *Phys. Rev. B* **59**, 5688 (1999)



## 第二章 文獻簡介與研究動機

### 2.1 前言

量子點的發展自 90 年代開始至今已經有 20 年左右的歷史，在這個不算短的發展演進中，仍有許多問題尚待釐清。在這個章節中，將介紹本論文中有關研究的文獻，除了有量子點成長條件與基本結構的研究之外，還包含表面和內層 InAs/GaAs 量子點光學與結構差異的文獻，藉此來說明使用 TEM 來研究內層量子點的動機與貢獻。同時，也對本論文中直接相關超晶格與緩衝層結構的研究文獻加以介紹。



## 2.2 InAs/GaAs 量子點發展歷史簡介

1986 年 Reed 等人首次發表有關量子點結構的論文，藉由成長 2nm 厚度的 GaAs 在 AlGaAs 上量測光激發光光譜後，發現光譜的結果與一般量子井的結構不同，因此，推測這層 GaAs 並不是單純的二維結構，可能已經形成零維的量子點，雖然沒有直接觀測到量子點的證據，但是仍然光譜的結果提出了量子點的概念，至此之後越來越多學者投入這個領域的研究。[2.1] 在 1990 年，Eaglesham 等人首先發表無晶體缺陷(Defect-free)的 Ge/Si 量子點，而 Mo 等人也在同年稍後發表相關的研究。[2.2-2.3]

在 InAs/GaAs 量子點結構的相關研究上，1991 年由 Brandt 等人發表第一篇的學術文章，結構分別是在(001)GaAs 上成長 0.3、0.8 和 2monolayers (MLs)的 InAs，在這個研究中，除了光激發光光譜的分析確定量子點結構的存在外，也使用了 400keV 的穿透式電子顯微鏡來觀測內層的量子點原子影像，如圖 2-1。[2.4] 在這個圖中可以發現，量子點結構並沒有平整地磊晶平面，這可能是由於當時沉積系統仍不成熟有關。在 1993 年，Leonard 等人首先觀察到無晶體缺陷的  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  量子點結構，藉由 PL 光譜分析結果了解到缺陷的存在會造成結構發光強度的大幅減少。[2.5]

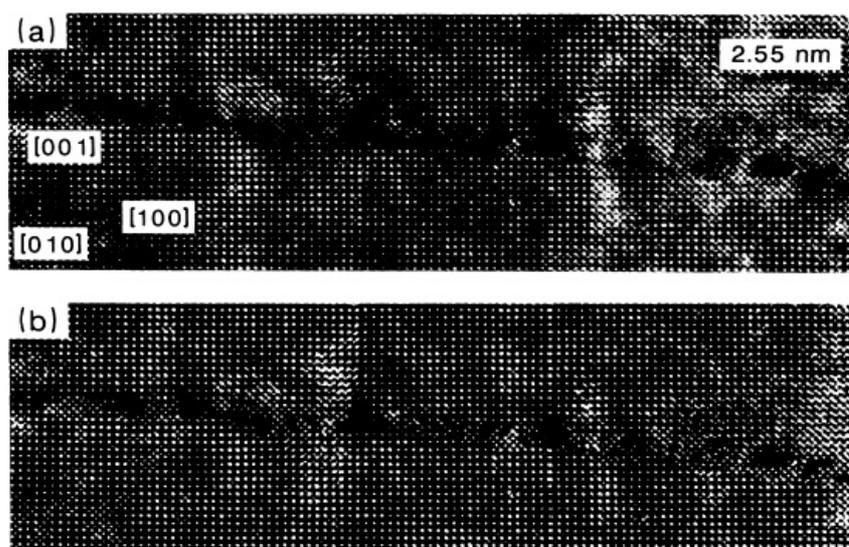


圖 2-1 第一篇利用 TEM 確定內層量子點存在的學術文章中，2MLs InAs/GaAs 量子點的 400KeV HRTEM 影像，該影像是在 $[010]_{\text{GaAs}}$ 方向。[2.4]

在研究 InAs/GaAs 量子點的初期，主要研究方向是利用不同的製程條件來成長 InAs/GaAs 量子點並研究其光學與結構的關聯性，雖然沒有內層量子點的結構訊息，但仍有幾篇研究結果對於往後的研究發展具有相當重要的影響。在 1994 年，Marzin 等研究有關 InAs/GaAs 量子點尺寸與光學特性關係，藉由比較表面量子點尺寸和光譜中發光峰的能量位置發現，當量子點尺寸越大，發光峰的能量越低。[2.6] 同年，在 Moison 等人的研究結果顯示利用沉積 InAs 不同的厚度可以調整表面量子點的尺寸，而藉由這個方法可以調控量子點結構的發光能量。[2.7] 在 1996 年，Ledentsov 等人首先觀察到表面擴散與沉積暫停(Growth interruption)對於量子點的影響。在他們的研究結果中發現，InAs 沉積階段的暫停會改變基態能量的位置，沉積 2 MLs 的 InAs 量子點暫停 100 秒與連續沉積 4MLs 的 InAs 量子點具有相同的基態能量，這個結果暗示了銦原子表面擴散與量子點穩定尺寸的關係。[2.8] 在 1999 年，Chu 等人的研究結果確認了 InAs 沉積溫度的影響，當沉積溫度較高時，表面量子點的密度降低而尺寸變大，然而內層量子點的基態能量卻沒有很大的變化。[2.9] 在研究 InAs 不同沉積速率的影響上，藉由 Joyce 等人的研究發現當沉積速率增加時，表面量子點的尺寸較小密度較高，而量測內層量子點的 PL 光譜後，基態能量也會隨著沉積速率的增加而變小。[2.10] 以上這些有關不同製程參數的研究結果中說明了，影響量子點光學與結構的可控制因素很多，這也增加研究量子點的複雜度。

在量子點與潤濕層結構的研究方面：在 1998 年，第一次有利用 TEM 完整研究內層 InAs/GaAs 量子點的重要文獻被發表。Liao 等人藉由橫截面(Cross-sectional)與平面(Plan-view)TEM 試片來觀察內層  $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}/\text{GaAs}$  量子點的形貌。在橫截面 TEM 試片上，沿著 $[110]_{\text{GaAs}}$ 的 HRTEM 影像對比描繪出透鏡形貌(Lens-shaped)的量子點，如圖 2-3(a)；而在平面 TEM 試片上，BFTEM 影像的應力對比(Strain contrast)與模擬結果粗略地確認出量子點的平面是類似方形(Square-shaped)，量子點的邊緣沿著 $[100]_{\text{GaAs}}$ ，如圖 2-3(b)和(c)。[2.11] 在 1999 年，Murray 和 Eisele 等人使用掃描穿透式電子顯微鏡(Scanning transmission electron microscopy, STEM)與掃描穿隧顯微鏡(Scanning tunneling

microscopy, STM)來研究量子點形貌與尺寸。在他們的研究中，內層量子點的形貌似乎是平頂金字塔(Truncated pyramid)。[2.12-2.13] 在2006年，Wang 等人藉由能量損失過濾 (Energy-filtered transmission electron microscope, EFTEM) 影像與高角度環狀暗場 (High-angle annular dark field, HAADF) 影像技術，觀察在製程溫度 480°C 沉積 2.4MLs InAs 量子點的結構訊息，在他們的研究中也認微量子點的形貌是平頂金字塔，同時潤濕層的厚度是約 1nm。[2.14] 兩年之後，Muller 等人使用原子探針場離子顯微鏡 (Atom probe field-ion microscopy, APFIM) 來研究內層 InAs/GaAs 量子點的結構訊息。藉由儀器原子尺度解析度的三維量測，內層量子點與潤濕層的形貌大致上與之前研究的結果相似。[2.15] 因此，我們可以將內層量子點與潤濕層的形貌初步地描繪成圖 2-2。在該圖中，內層 InAs/GaAs 量子點的形貌為平頂金字塔狀，正方形底部的邊沿著<100>和<010>方向，這說明了使用 TEM 觀測內層量子點最好是製備[010]方向的試片，同時，潤濕層的形貌是在量子點底部 1nm 的層狀結構。此外，以上文獻的研究結果對於內層量子點的化學組成差異較大，組成範圍約為  $\text{In}_{0.2-0.6}\text{Ga}_{0.8-0.4}\text{As}$ ，但就潤濕層的組成方面大致上均是  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  的組成。

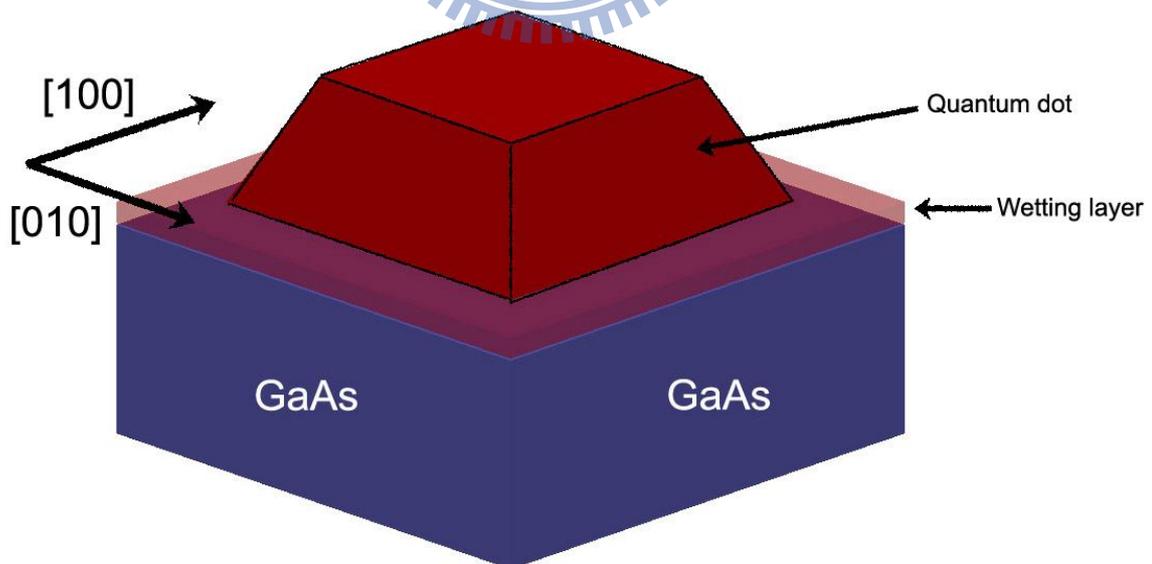


圖 2-2 內層 InAs/GaAs 量子點與潤濕層示意圖。

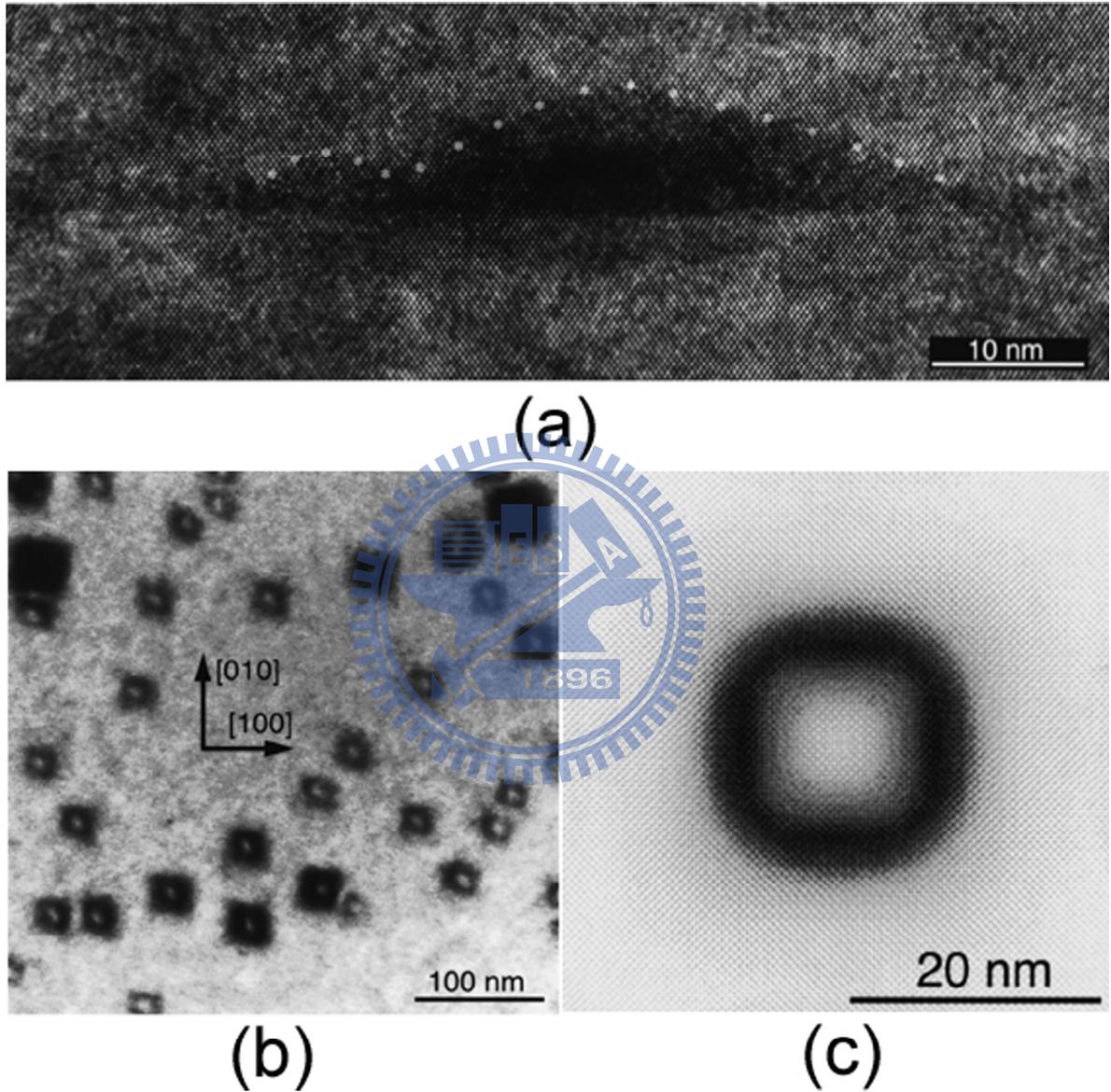


圖 2-3 (a)內層 InAs/GaAs 量子點沿著 $[110]_{\text{GaAs}}$ 的橫截面 HRTEM 影像。(b) 內層 InAs/GaAs 量子點沿著 $[110]_{\text{GaAs}}$ 的平面 BFTEM 影像，而(c)為模擬的對照影像。[2.11]

有關量子點結構光學與物理性質的優越性，在 1996 年 Bimberg 等人發表了一篇研究 InAs/GaAs 量子點光學特性的文章，在文中除了對於單層量子點與潤濕層的變溫光激發光光譜與放光週期(Radiative lifetime)有仔細的量測結果外，還量測了多層量子點的光學特性，該結構為 0.5nm 的 InAs 和層距為 1.5nm 的 GaAs。這篇文章中，讓許多學者重視的是量測量子點光學元件與量子井光學元件在實際使用上的狀況，進而了解量子點元件在熱穩定性和臨界電流有較佳特性。[2.16] 同年，也開始有些學者注意到量子點形成中應力場的影響。[2.17-2.18] Jain 等人的研究藉由理論計算，確認量子點成長後，應力場對週圍晶格影響，這也是奠定了之後研究多層結構應力場的基礎。[2.19] Benabbas 等人的研究是則是使用有限元素法和 TEM 影像中的觀察來確認量子點應力場的狀況。

[2.20]

在使用 TEM 研究量子點結構的缺陷方面，1997 年 Nahm 等人首先利用 TEM 在多層 3MLs InAs/GaAs 量子點中發現 V 形缺陷，這個結構的層距為 10nm~20nm，他們由 TEM 影像與理論推測缺陷一開始是沿著[111]，隨著多層結構的沉積，缺陷會轉而沿著[110]，如圖 2-4。[2.21]

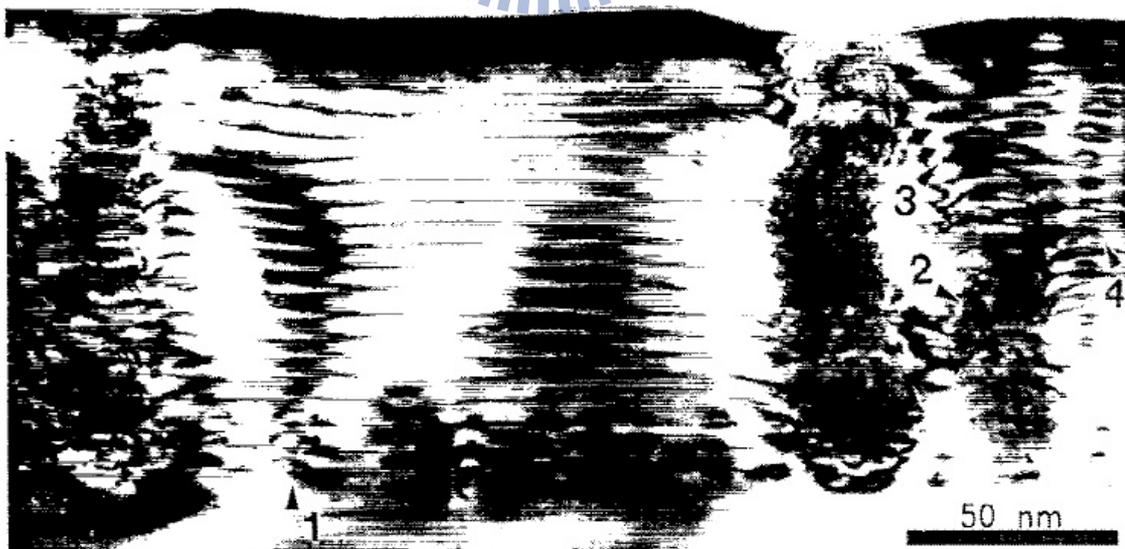


圖 2-4 在多層量子點中，線差排延伸狀況的 BFTEM 影像。[2.21]

近期由於TEM相關技術的突破，研究InAs/GaAs量子點有新的方法。在2004年，Ozasa首次利用電子斷層攝影術(Electron tomography)來觀察立體結構的表面量子點。藉由聚焦離子束(Focused ion beam, FIB)儀器來製備柱狀的TEM試片後(如圖2-5(a)、(b)和(c))，擷取360°的STEM影像重構形成三維影像。圖2-5(d)、(e)和(f)為不同方向的投影影像。由於柱狀試片厚度較厚，造成擷取的影像較不清晰，所以重構後的立體影像也不太清楚，如圖2-5(f)。此外，由於表面量子點覆蓋Si，而在成長這層覆蓋層時也有改變表面量子點的形貌。[2. 22]

2008年Inoue等人也發表了內部單層InAs/GaAs量子點的相關研究。製作試片的方法也和Ozasa一樣使用FIB來製備柱狀的試片。由於研究著重單顆量子點的結構尺寸量測，因此，柱狀試片做的較細，則擷取到的影像比Ozasa等人較為清晰。在圖2-6 (a)、(b)、(c)、(d)和(e)分別是重構後立體與不同方向投影觀察的影像。這兩篇有關使用電子斷層攝影束研究InAs/GaAs量子點結構性質，均是藉由製備柱狀試片來擷取全角度的影像，這雖然可以避免消失角度(Missing-wedge)的效應，但是製作試片卻有一定地難度；此外，這兩篇研究方向著重在單層量子點的結構尺寸量測。[2.23]



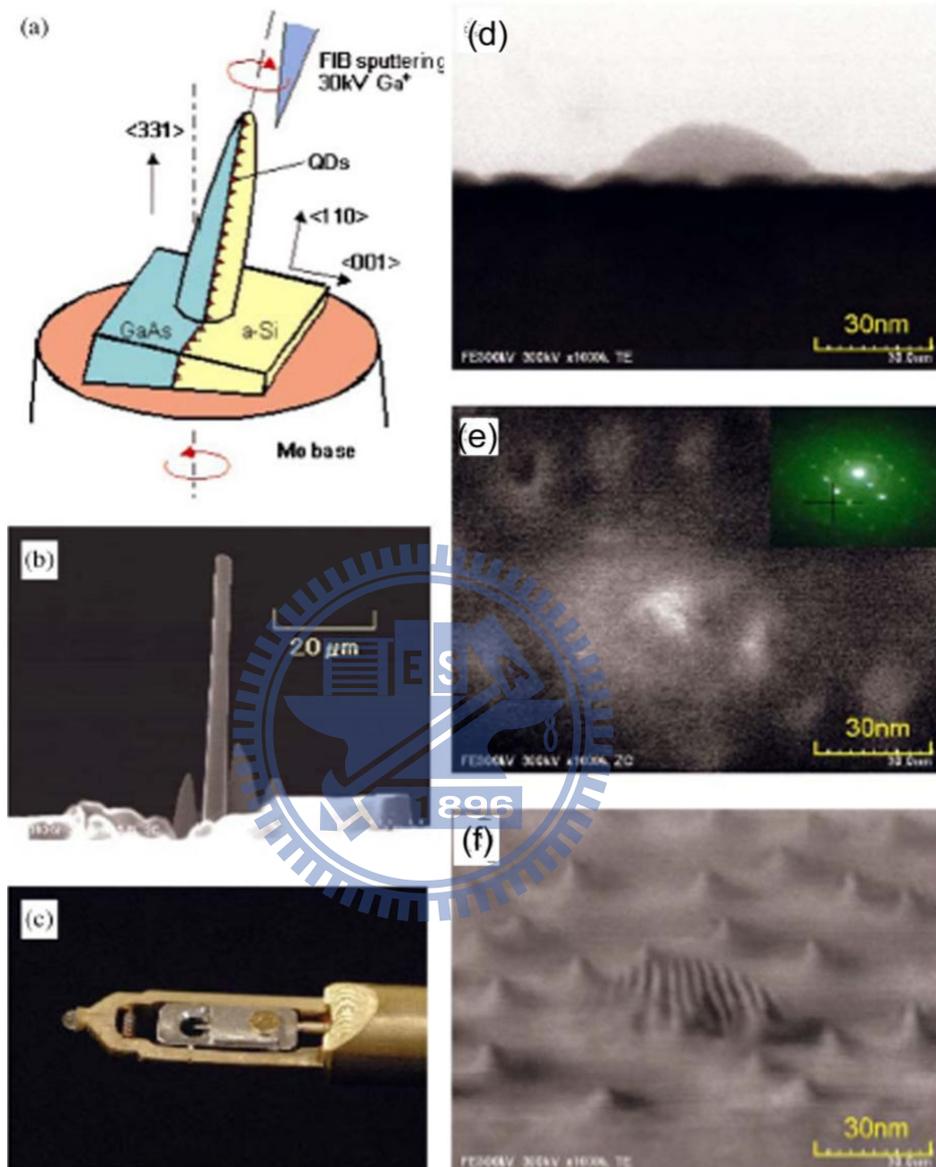


圖 2-5 (a)為使用 FIB 製備柱狀試片示意圖；(b)和(c)分別是試片製備後的 SEM 圖與試片置於 TEM 試片座。(d)為[110]方向 BFTEM 影像。(e)和(f)為重構的影像。[2.22]

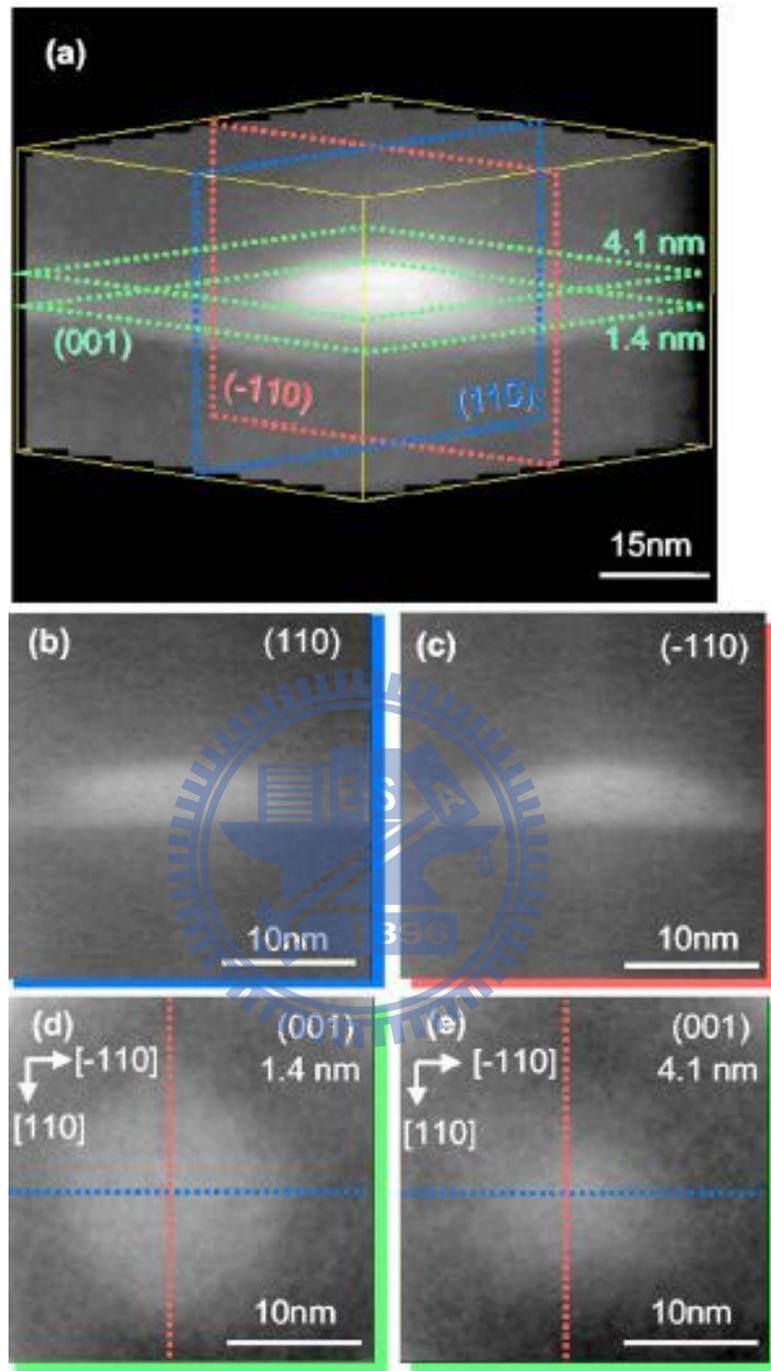
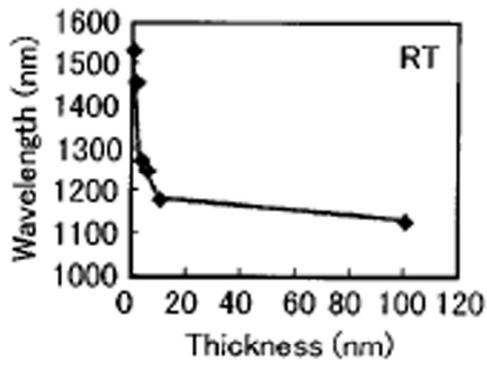


圖 2-6 (a)為重構後內層單顆量子點的立體圖。(b)和(c)分別是沿著 (110)和(-110)面的觀察影像；(d)和(e)是在 z 軸方向上不同高度的影像，(d)為 1.4nm 和(e)為 4.1nm。[2.23]

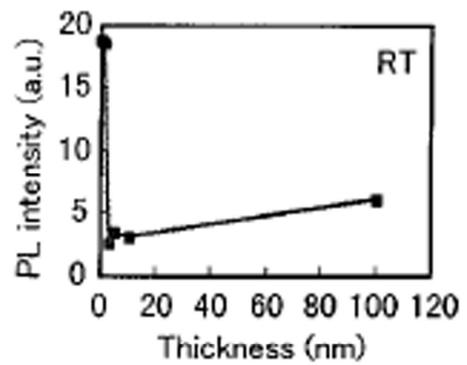
一般來說，使用TEM來瞭解內層結構有相當的準確性，不過，在1.1的結果中，瞭解目前藉由量測表面量子點來代表內層量子點尺寸的學術文章仍有一定數量。在1998年，Saito等人發表了第一篇有關表面InAs量子點在覆蓋GaAs後影響的研究。圖2-7(a)和(b)中，很明顯地量子點發光峰的能量與強度會隨著覆蓋層厚度的改變，這暗示了量子點在覆蓋GaAs後會造成尺寸或是形貌上的改變。同時，他們也提出了一個模型，如圖2-7(c)，量子點會因為覆蓋而使得量子點高度下降，進而影響發光的波長變短。[2.24]

2005年，Miao等人也發表了一篇相關的文章。在這個研究中，作者認為表面量子點與內層量子點的尺寸一樣，造成發光峰能量不同的原因是因為應力場的差異。在圖2-8，藉由有限元素分析技術，可以在表面量子點(a)、在覆蓋2.0MLsGaAs的量子點(b)以及完全被覆蓋量子點(c)的應力場分佈。在這個模擬的結果中，很明顯地可以看出被完全覆蓋的量子點與表面量子點應力場的差異，而這會影響量子點發光峰的能量。[2.25] 雖然，這兩篇文章對於表面量子點與內層量子點的差異提出了不同看法，不過，他們都能認同使用TEM相關技術可以獲得較正確的量子點內部訊息。





(a)



(b)

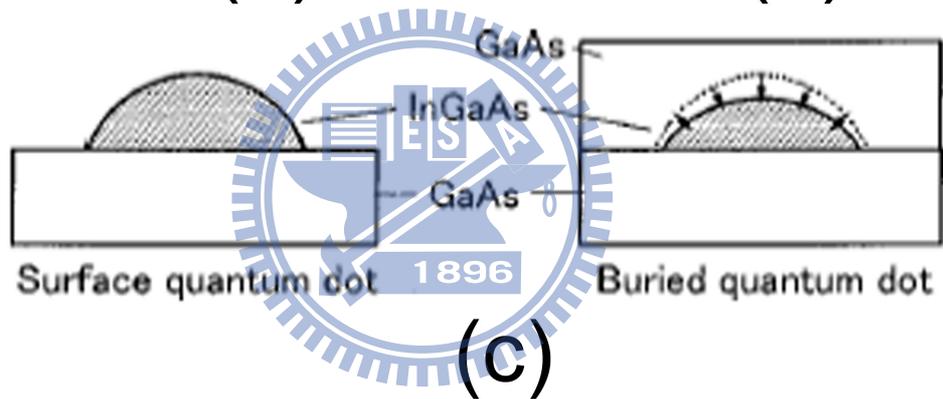


圖 2-7 隨著覆蓋 GaAs 不同厚度，發光峰的(a)波長與(b)強度的變化。(c)覆蓋 GaAs 造成量子點形貌改變的示意圖。[2.24]

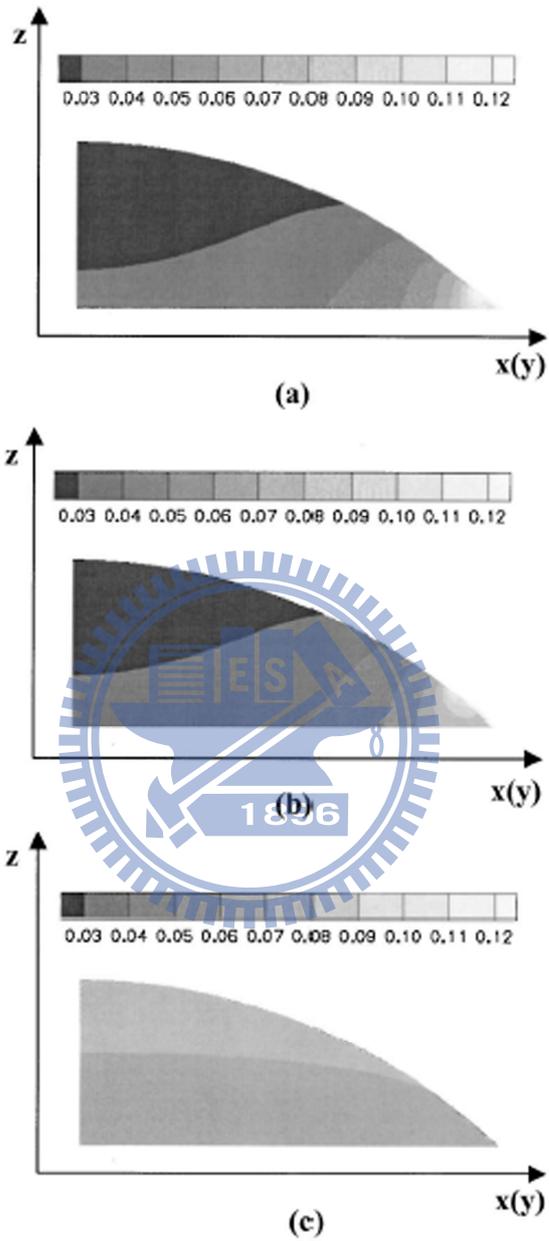


圖 2-8 藉由有限元素法分析不同狀況下的量子點應力場  
圖，(a) 表面量子點，(b)覆蓋 2MLs GaAs 的量子點，  
(c)完全覆蓋的量子點。[2.25]

## 2.3 InAs/GaAs 超晶格結構簡介與研究動機

第一篇有關 InAs/GaAs 超晶格結構的學術文獻發表在 1996 年。[2.26] 同一年，Solomon 等人發表了較詳細有關超晶格結構中層距與層數對光學特性上的影響，在一般 BFTEM 影像中觀察量子點的結構參數，而在部分區域也觀察到缺陷的存在，如圖 2-9(a)。在光學量測上，研究發現超晶格結構能夠增強發光強度，同時層距的厚度也會直接影響到結構的光學特性，如圖 2-8(b)和(c)。[2.27]

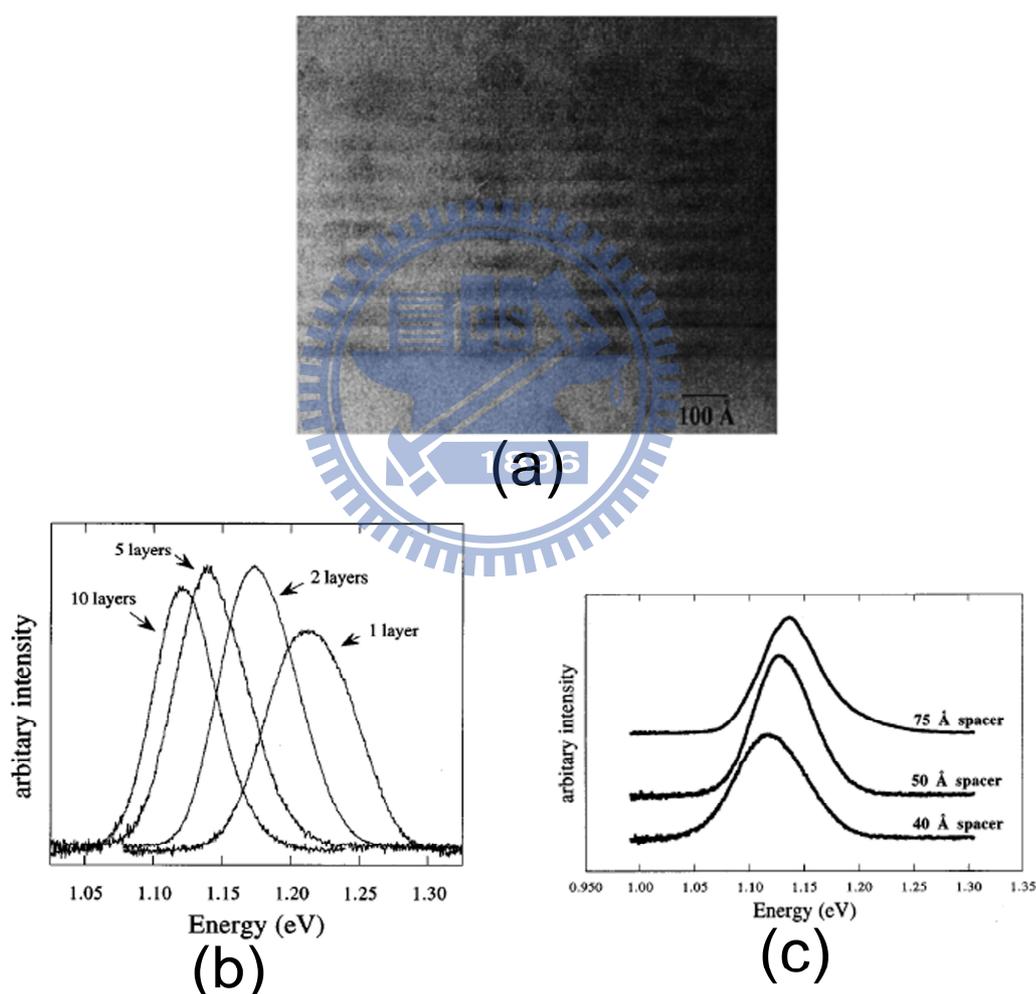


圖 2-9 (a)超晶格結構量子點 BFTEM 影像。(b)在不同層數下，超晶格結構量子點的室溫 PL 光譜。在這些光譜中，超晶格結構量子點的發光峰強度均大與單層量子點。(c)在不同層聚距下，超晶格結構有不同的 PL 光譜。[2.27]

從1996年到1998年這一段時間內，研究超晶格結構量子點的學者發現量子點垂直方向的排列與層距有很大的相關性。在1998年，Shchukin等人發表了一篇對於關聯性排列 (Correlated arrangement) 有關的理論。藉由不同的層距( $Z$ )與量子點的寬，如圖2-10(a)，量子點的垂直排列會有相關的對應性；圖2-10(b)， $P^B$ 是底層量子點的應力場到達表面量子點的應力狀況。在這個研究中，說明了由於層與層之間應力場相互作用的關係會造成不同的超晶格結構有不同的量子點排列是，在圖2-10(b)中，A指的是反關聯性排列；C指的是關聯性排列。[2.28]

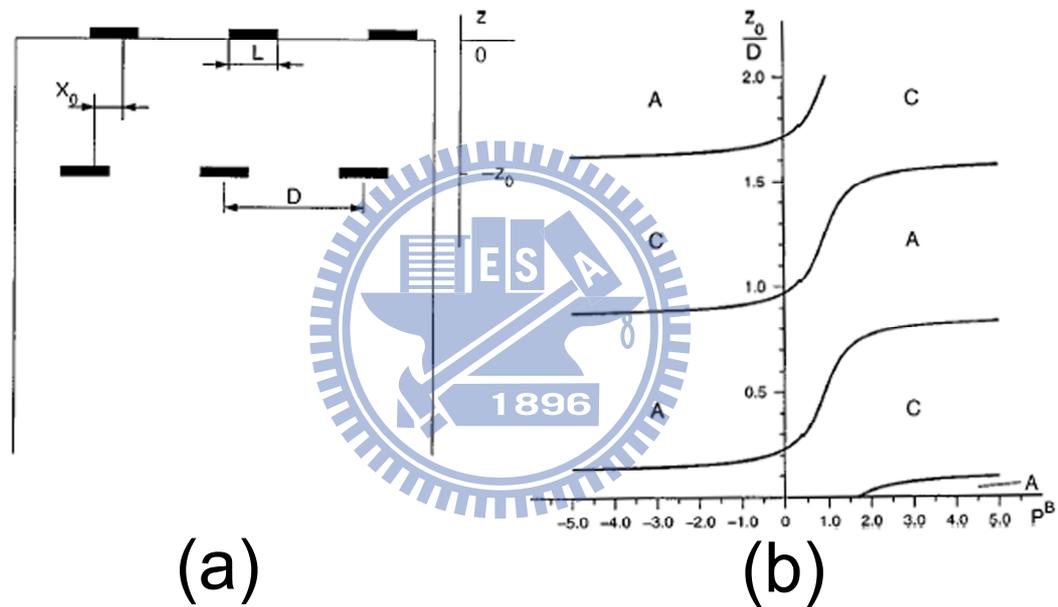


圖 2-10 (a)超晶格結構中，量子點幾何關係圖。(b)關聯性與反關聯性排列相圖。[2.28]

在1999年，有兩篇在超晶格結構的InAs/GaAs量子點相關文獻中被引用次數較多的科學文章被發表。Wasilewski 等人藉由橫截面式TEM影像的結果，第一次提出了超晶格結構的2.4MLs InAs/GaAs量子點尺寸與形貌依層數變化的原因是因為錒會隨著磊晶方向擴散。在圖2-11(a)中，S1和S2的層距均是10nm，然而不同的磊晶條件為S1是在成長完成後，再以退火溫度 $610^{\circ}\text{C}$ ，70秒處理。很明顯地，雖然兩個結構完全相同，但是在

有退火處理的S1出現了在最底層之外其他層量子點形貌的改變，而相較於未經過退火處理的S2這些量子點尺寸較為一致；在S2試片上的量子點，尺寸很清楚地有漸進式改變。因此，他們認為在退火處理時，下錮會有明顯地擴散狀況，同時，這也可以推斷在成長過程中，錮也會有擴散產生。在圖2-11(b)中，S1發光峰的半高寬比S2窄，這說明了在退火後量子點的尺寸與形貌更為一致。[2.29]

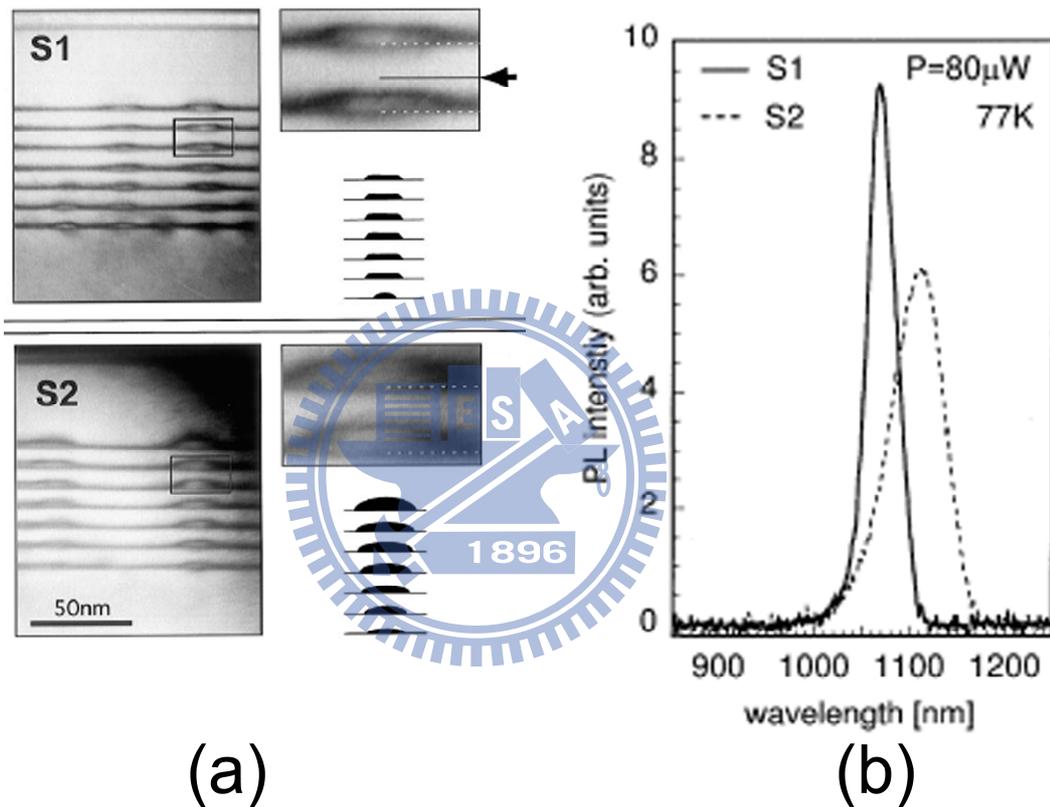


圖 2-11 (a)退火前(S2)與退火後(S1)，在 7 層超晶格結構中，層距為 10nm 內層量子點的 BFTEM 影像。(b)為在 77K 下，量測 S1 和 S2 的 PL 光譜圖。[2.29]

另一篇主要是從理論解釋超晶格結構量子點的尺寸與形貌隨著層數改變的學術文章。Liu等人首次藉由量子點的高與層距的結構參數，以理論的方式推測出在超晶格結構中量子點形貌的改變，這個現象被稱為自我調整響應(Self-organized replication)現象。圖2-12(a)是在超晶格結構中最底層量子點尺寸不同的初始條件下，隨著層數增加的成長，

量子點尺寸變化與穩定的狀況。在最底幾層，量子點尺寸的差異較明顯。爲了要更清楚地了解量子點尺寸與形貌變化的關係，在圖2-12(b)中，藉由計算或獲得量子點高寬比(a/b)與層數改變的關係圖。在這個圖中，量子點大約再從底部算的第10層達到高寬比的平衡狀態，這提供爲了避免整個結構中量子點的不均勻性，必須要成長超過10層以上的層數。

[2.30]

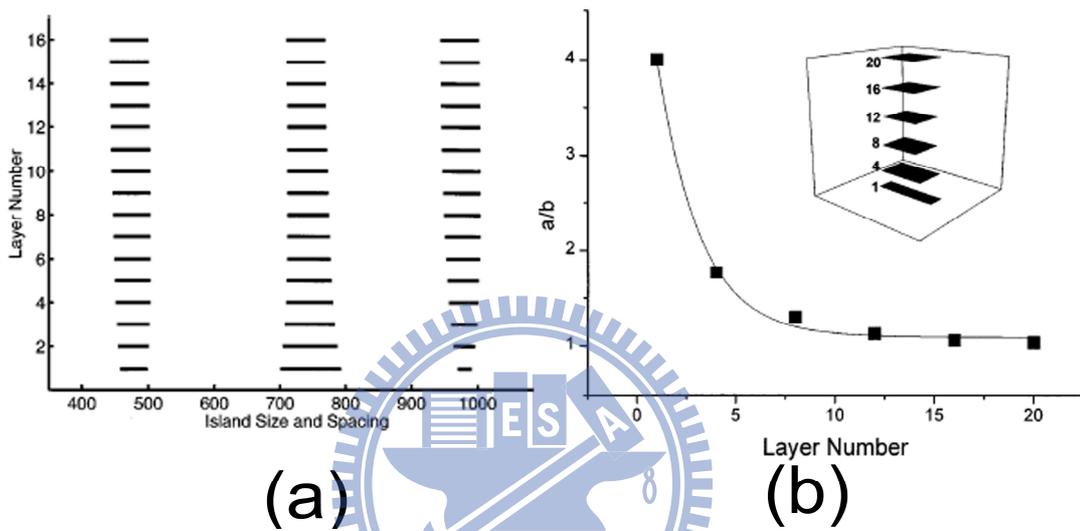


圖 2-12 (a)量子點在不同初始寬度下，自我調整相應現象對與其影響的示意圖。(b)在最底部幾層中，量子點受層與層應力場相互影響下導致高寬比變化的趨勢圖。[2.30]

在最近幾年，超晶格量子點的研究大部分著重在層距與光譜研究的關係上。2006年，Ilahi 等人藉由成長了層距較小的超晶格結構，研究這些結構的光學特性。在這個研究中發現層距對發光峰的特性有很大的影響。在圖 2-13(a)中，室溫 PL 光譜的發光峰會隨著層距(S1=2.8nm、S2=4.3nm、S3=8.5nm、S4=13nm 和 S5=17nm)而變化，同時，發光峰的強度與半高寬也有相當影響。[2.31]

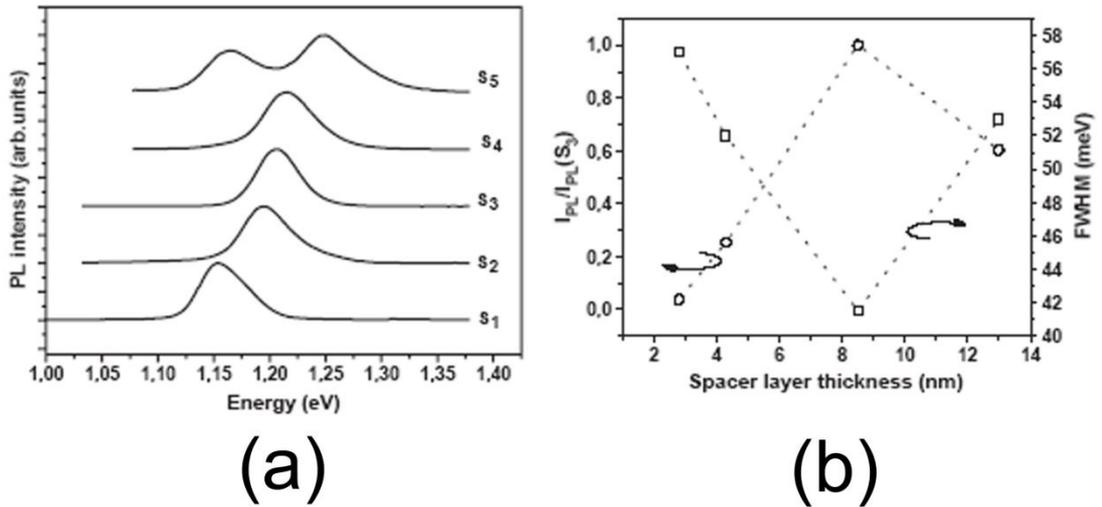


圖 2-13 (a) 不同層距(S1=2.8nm、S2=4.3nm、S3=8.5nm、S4=13nm 和 S5=17nm)

下內層量子點的室溫 PL。(b)隨著層距的變化，室溫 PL 中，發光峰強度與半高寬的變化。[2.31]

2007年，Wang等人發表了一篇完整研究不同層距對於內層量子點的發光峰影響的學術文章。藉由不同層距(30、20、16與10nm)和不同層數(單層、10層和30層)的變化，來研究光譜的改變。圖2-14的低溫PL中，30nm層距的2.6MLs InAs/GaAs量子點具有最低的發光能量，而10nm層距為最高。[2.32]

在這些有關超晶格結構量子點的研究中，光譜部分的大致上都有較完整的研究結果，然而，內層量子點結構上或及其相對應的光譜結果上，卻很幾乎沒有深入的研究。

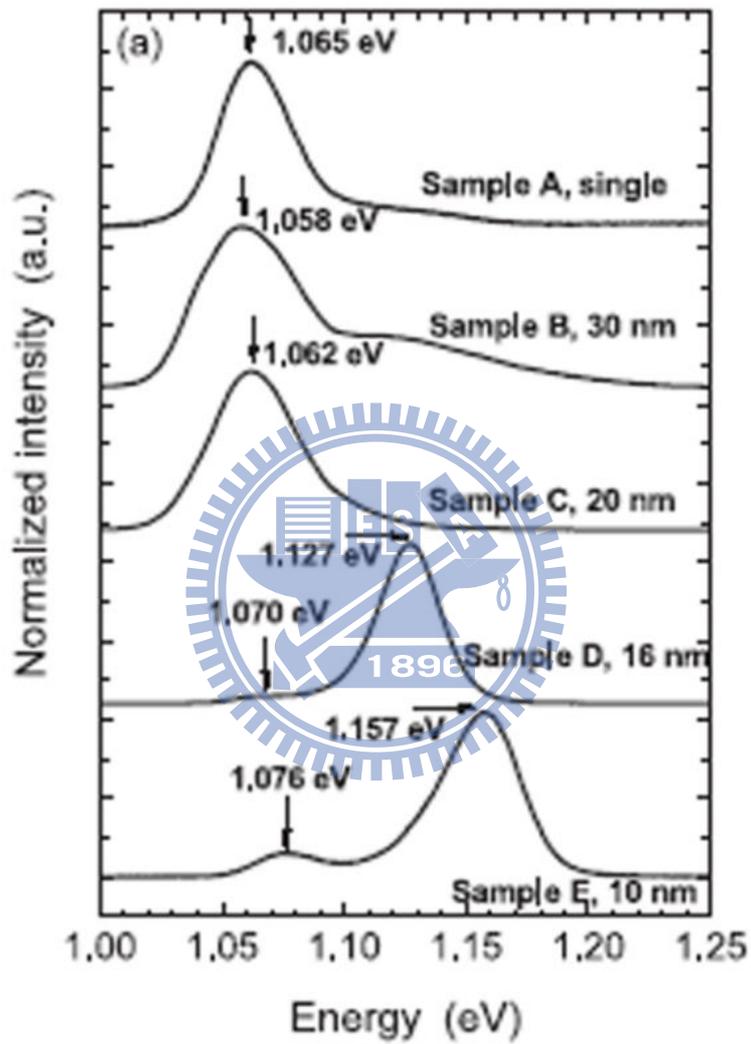


圖 2-14 不同層距的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的低溫 PL。[2.32]

## 2.4 緩衝層在 InAs/GaAs 量子點發展簡介

在相關 InAs/GaAs 量子點的發展上，緩衝層的研究起步是較晚的，由於一般研究 InAs/GaAs 量子點的學者認為使用異質緩衝層與改變基材材料相似，因此，在早期研究中並沒有被重視。然而隨著研究的範圍越來越大與成本上的考量，緩衝層的應用也被考慮，由於緩衝層可以減少使用特殊材料當作基材晶片，所以已越來越被重視。

在 2001 年，Chung 等人首先發表有關使用 5nm 和 0.5nm GaAs 緩衝層對於量子點的影響。在圖 2-15 為利用 AFM 量測緩衝層分別為(a)5nm 和(b)0.5nm 的表面量子點密度，量測結果說明 0.5nmGaAs 緩衝層的使用可以增加表面量子點密度達 50%。[2.33]

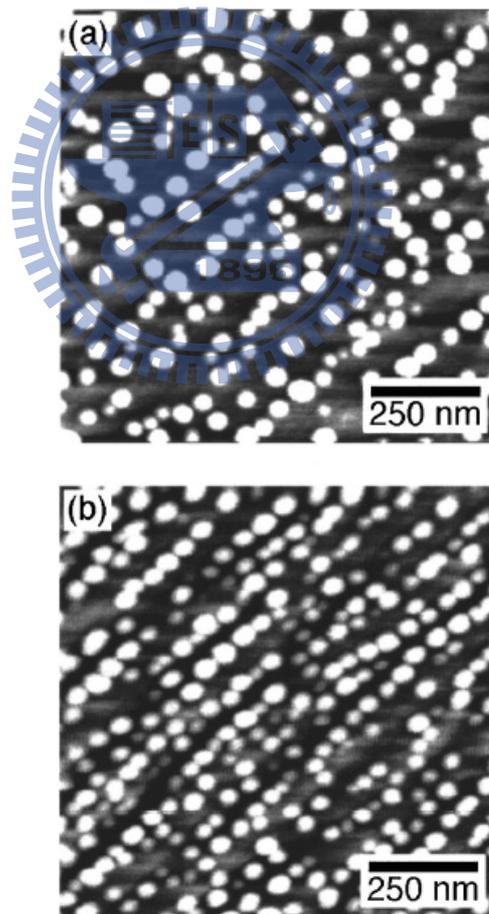


圖 2-15 在 5nm(a)與 0.5nm(b)的 GaAs 緩衝層作用下，藉由 AFM 量測獲得表面量子點的密度由  $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  增加到  $3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 。[2.33]

Shimizu 和 Saravanan 首先發表使用不同材料緩衝層對於 InAs/GaAs 量子點的影響。圖 2-16 (a)和(b)是在 GaAs、GaAs<sub>0.98</sub>Sb<sub>0.02</sub>(7nm)、In<sub>0.13</sub>Ga<sub>0.87</sub>As(1nm)和 Si 等不同的緩衝層，對 2.2-2.4MLs InAs 表面量子點結構上的密度與高度的改變。在這個研究中著重在量子點密度增加的效用。GaAsSb 緩衝層的使用很明顯地可以大幅度的增加表面量子點的密度，同時，在圖 2-16(c)中，發光峰的強度也因此增加。這有助於量子點商品化的結構。[2.34]

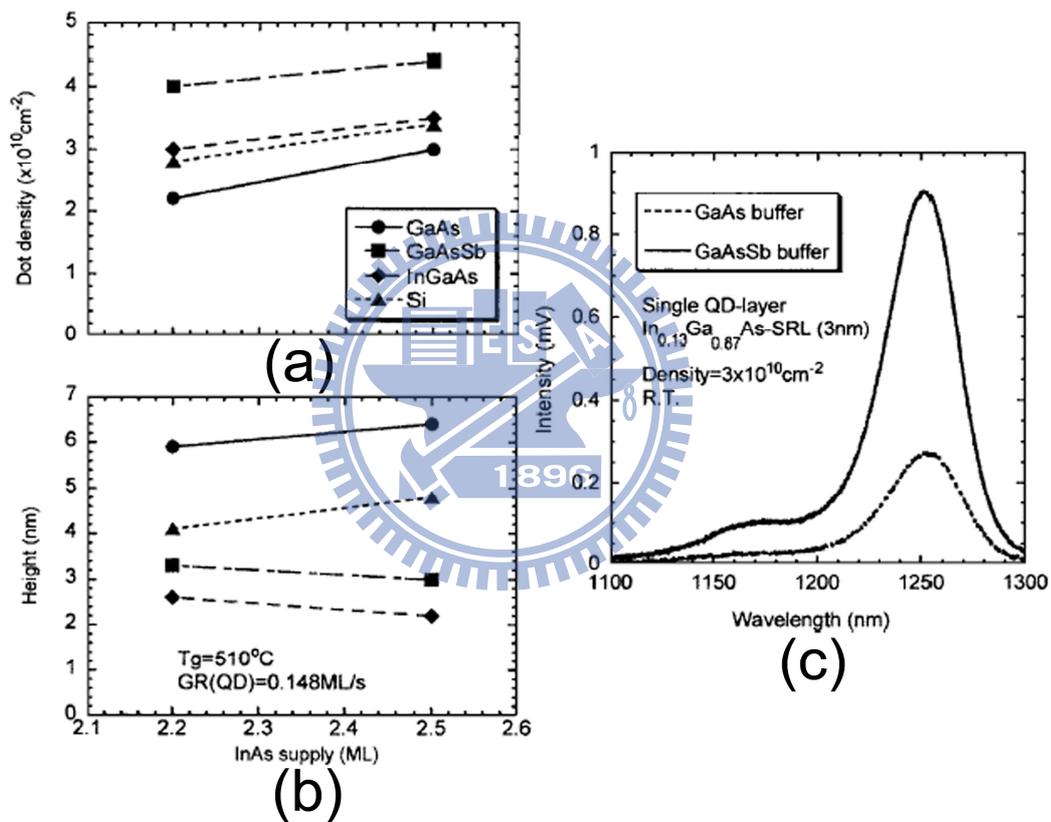


圖 2-16 在 GaAs、GaAs<sub>0.98</sub>Sb<sub>0.02</sub>(7nm)、In<sub>0.13</sub>Ga<sub>0.87</sub>As(1nm)和 Si 不同的緩衝層下表面量子點密度(a)與高度(b)的變化。(c)GaAs 與 GaAsSb 緩衝層的室溫 PL 光譜。[2.34]

接下來，Guimard 等人仔細研究不同成長條件的 GaAsSb 緩衝層對於表面 InAs 量子

點的結構變化。在這個研究中，使用了不同磊晶速度成長 InAs 在 GaAsSb 緩衝層上來研究增加表面量子點的原因。在圖 2-17(a)中，三角形點的成長速率為  $0.011\text{ML s}^{-1}$ ，而方形點成長速率為  $0.022\text{ML s}^{-1}$ 。藉由成長速率與表面量子點密度的關係圖可以獲得 GaAsSb 緩衝層可以增加量子點密度是因為可以讓銻原子的表面擴散變慢。圖 2-17(b)和 (c)分別為在 GaAs 與 GaAsSb 緩衝層上表面 InAs 量子點的 AFM 圖。藉由這兩個圖可以很清楚地看到，在 GaAs 上的量子點密度與尺寸大小較不均勻，同時，也可以看到有幾顆量子點的尺寸特別大；在 GaAsSb 緩衝層上量子點的密度與尺寸較均勻。這個現象也可以推斷銻原子表面擴散在 GaAsSb 會變得較慢。[2.35]

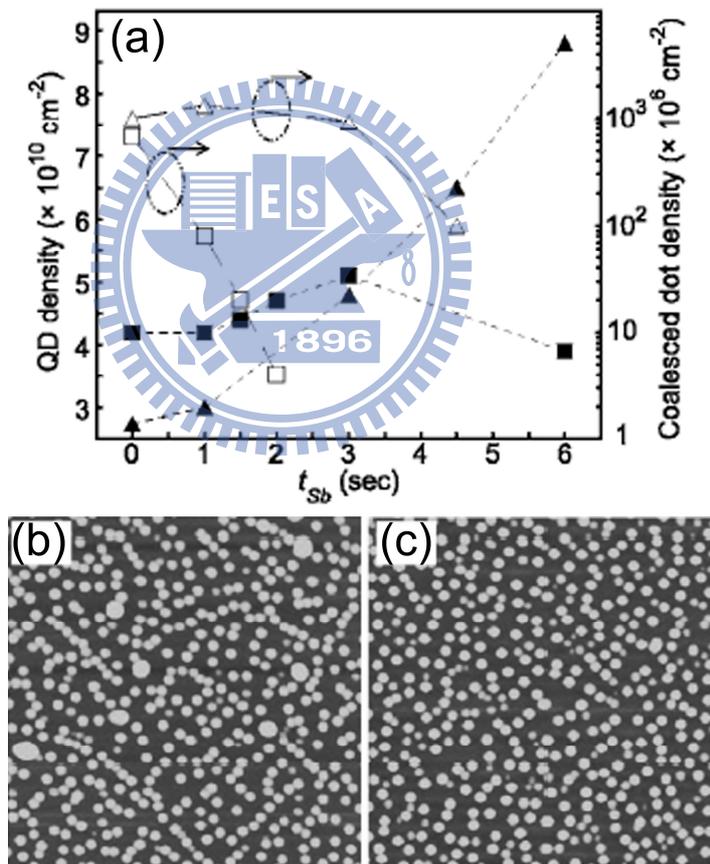


圖 2-17 (a)不同 InAs 成長速率下，表面量子點在 GaAsSb 緩衝層上密度的差異。(b)和(c)分別為在 GaAs 與 GaAsSb 緩衝層上，表面量子點形貌的差異，此由 AFM 量測獲得。[2.35]

## 2.5 研究動機

在前面的章節，我們已回顧了 InAs/GaAs 量子點的相關文獻，從這些文獻中可以了解目前研究內層量子點的結構性質仍有大部分是藉由量測成長相同條件的表面量子點來表示，而這量測的結果仍存在很多的疑慮，所以本論文中有關結構的研究均是使用 TEM 直接量測 $[010]_{\text{GaAs}}$  方向的內層 InAs/GaAs 量子點尺寸，避免結構與光學結果的差異性。

InAs/GaAs 量子點在光學元件的應用上，目前有三個光學性質的產業需求：發光強度的增加、較低的發光能量與好的能量同調性(Energy coherence)。本論文中所研究的量子點超晶格與緩衝層結構正是目前普遍被認為解決發光強度的方法，就先前發表的文獻對於這兩個結構的光學性質均有詳細地研究，然而內層量子點結構與光學結果關聯性的研究卻是很有有限。因此，在本論文中，我們將使用 TEM 相關技術藉由直接量測內層量子點的形貌與尺寸，來討論與光學量測出的結果。



## 2.3 參考文獻

- [2.1] M.A. Reed, R.T. Bate, K. Bradshaw, W.M. Duncan, W.R. Frensley, J.W. Lee, and H.D. Shih, "Spatial quantization in GaAs–AlGaAs multiple quantum dots.", *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 358-360 (1986)
- [2.2] D.J. Eaglesham and M. Cerullo, "Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100).", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990)
- [2.3] Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, and M.G. Lagally, "Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001).", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1020 (1990)
- [2.4] O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, H. Lage, and A. Heberle, "InAs quantum dots in a single-crystal GaAs matrix.", *Phys. Rev. B* **44**, 8043-8053 (1991)
- [2.5] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, and P.M. Petroff, "Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces.", *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993)
- [2.6] J.Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, and G. Bastard, "Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs.", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 - 719 (1994)
- [2.7] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André, and O. Vatel, "Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs.", *Appl. Phys. Lett.* **64**, 196 (1994)
- [2.8] N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Bohrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, S. Zaitsev, P.S. Kop'ev, Z.I. Alferov, S.S. Ruvimov, A.O. Kosogov, P. Werner, U. Gosele, and J. Heydenreich, "Ordered arrays of quantum dots: Formation, electronic spectra, relaxation phenomena, lasing.", *Solid-State Electron.* **40**, 785(1996)

- [2.9] L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm, and G. Abstreiter, "Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots.", *J. Appl. Phys.* **85**, 2355 (1999)
- [2.10] P.B. Joyce, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, T.S. Jones, S. Malik, D. Childs, and R. Murray, "Effect of growth rate on the size, composition, and optical properties of InAs/GaAs quantum dots grown by molecular-beam epitaxy.", *Phys. Rev.B* **62**, 10891(2000)
- [2.11] X. Z. Liao, J. Zou, X. F. Duan, D. J. H. Cockayne, R. Leon, and C. Lobo, "Transmission-electron microscopy study of the shape of buried  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  quantum dots.", *Phys. Rev. B* **58**, R4235 - R4237 (1998)
- [2.12] Ray Murray, David Childs, Surama Malik, Philip Siverns, Christine Roberts, Jean-Michel Hartmann, and Paul Stavrinou, "1.3  $\mu\text{m}$  Room Temperature Emission from InAs/GaAs Self-Assembled Quantum Dots." *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 528-530 (1999)
- [2.13] H. Eisele, O. Flebbe, T. Kalka, C. Preinesberger, F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, and M. Dahne-Prietsch, "Cross-sectional scanning-tunneling microscopy of stacked InAs quantum dots.", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 106(1999)
- [2.14] P. Wang, A. L. Bleloch, M. Falke, P. J. Goodhew, J. Ng, and M. Missous, "Direct measurement of composition of buried quantum dots using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy.", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 072111 (2006)
- [2.15] M. Müller, A. Cerezo, G. D. W. Smith, L. Chang, and S. S. A. Gerstl, "Atomic scale characterization of buried  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum dots using pulsed laser atom probe tomography.", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 233115 (2008)
- [2.16] D. Bimberg, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O.G. Schmidt, M.H. Mao, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov<sup>1</sup>, P. S. Kopéov, Zh. I. Alferov, S. S. Ruvimov, U. Gösele, and J. Heydenreich, "InAs–GaAs Quantum Pyramid Lasers: In Situ Growth, Radiative Lifetimes and Polarization Properties.", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1311-1319

(1996)

[2.17] D. Hessman, P. Castrillo, M.E. Pistol, C. Pryor, and L. Samuelson, "Excited states of individual quantum dots studied by photoluminescence spectroscopy.", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 749 (1996)

*Lett.* **69**, 749 (1996)

[2.18] M. Grundmann, N.N. Ledentsov, O. Stier, J. Bohrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, P.S. Kopev, and Z.I. Alferov, "Nature of optical transitions in self-organized InAs/GaAs quantum dots.", *Phys. Rev. B* **53**, 10509-10511 (1996)

[2.19] S.C. Jain, M. Willander, and H. Maes, "Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III-V compound semiconductors.", *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 641-671 (1996)

[2.20] T. Benabbas, P. Franois, Y. Androussi, and A. Lefebvre, "Stress relaxation in highly strained InAs/GaAs structures as studied by finite element analysis and transmission electron microscopy.", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2763 (1996)

[2.21] S. Nahm, H.J. Lee, and H. Ryu, "Formation mechanism of volcano-like structural defects in multiple periods of InAs quantum dots on GaAs.", *J. Cryst. Growth* **182**, 292-298 (1997)

[2.22] Kazunari Ozasaa, Yoshinobu Aoyagia, Masaya Iwakia, Masahiko Haraa, and Mizuo Maeda, "Nanofabrication of cylindrical STEM specimen of InGaAs/GaAs quantum dots for 3D-STEM observation.", *Ultramicroscopy* **101**, 55-61(2004)

[2.23] Tomoya Inoue, Takashi Kita, Osamu Wada, Mitsuru Konno, Toshie Yaguchi, and Takeo Kamino, "Electron tomography of embedded semiconductor quantum dot.", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031902 (2008)

[2.24] Hideaki Saito, Kenichi Nishi, and Shigeo Sugou, "Influence of GaAs capping on the optical properties of InGaAs/GaAs surface quantum dots with 1.5  $\mu\text{m}$  emission.", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2742 (1998)

- [2.25] Z.L. Miao, Y.W. Zhang, S.J. Chua, Y.H. Chye, P. Chen, and S. Tripathy,” Optical properties of InAs/GaAs surface quantum dots.”, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 031914 (2005)
- [2.26] Y. Sugiyama, Y. Nakata, K. Imamura, S. Muto, and N. Yokoyama,” Stacked InAs self-assembled quantum dots on (001) GaAs grown by molecular beam epitaxy.”, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **35**, 1320-1324 (1996)
- [2.27] G. S. Solomon and J. A. Trezza, A. F. Marshall, and J. S. Harris, Jr., “Structural and photoluminescence properties of growth-induced InAs island columns in GaAs.”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2208 (1996)
- [2.28] V. A. Shchukin, D. Bimberg, V. G. Malyskin, and N. N. Ledentsov,” Vertical correlations and anticorrelations in multisheet arrays of two-dimensional islands.”, *Phys. Rev. B* **57**, 12262 (1998)
- [2.29] Z.R. Wasilewski, S. Fafard, and J.P. McCaffrey,” Size and shape engineering of vertically stacked self-assembled quantum dots.”, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 1131-1135 (1999)
- [2.30] Feng Liu, Sarah E. Davenport, Heather M. Evans, and M. G. Lagally,” Self-Organized Replication of 3D Coherent Island Size and Shape in Multilayer Heteroepitaxial Films.”, *Phys. Rev.Lett.* **82**, 2528 (1999)
- [2.31] B. Ilahi, L. Sfaxi, F. Hassen, B. Salem, G. Bremond, O. Marty, L. Bouzaiene, and H. Maaref,” Optimizing the spacer layer thickness of vertically stacked InAs/GaAs quantum dots.”, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* **26**, 374-377 (2006)
- [2.32] J.S. Wang, S.H. Yu, Y.R. Lin, H.H. Lin, C.S. Yang, T.T. Chen, Y.F. Chen, G.W. Shu, J.L. Shen, R.S. Hsiao, J.F. Chen, and J.Y. Chi,” Optical and structural properties of vertically stacked and electronically coupled quantum dots in InAs/GaAs multilayer structures.”, *Nanotechnology* **18**, 015401 (2007)
- [2.33] T. Chung, G. Walter, and N. Holonyak, Jr.,” Coupled strained-layer InGaAs

quantum-well improvement of an InAs quantum dot AlGaAs–GaAs–InGaAs–InAs heterostructure laser.”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4500 (2001)

[2.34] Hitoshi Shimizua and Shanmugam Saravanan,” Buffer-material dependence of InAs quantum dots on GaAs substrate.”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041119 (2006)

[2.35] Denis Guimard, Masao Nishioka, Shiro Tsukamoto, and Yasuhiko Arakawa,” High density InAs/GaAs quantum dots with enhanced photoluminescence intensity using antimony surfactant-mediated metal organic chemical vapor deposition.”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183124 (2006)



# 第三章 實驗方法與儀器

## 3.1 前言

在本章節中，我們將介紹在這個論文中所用到的 InAs/GaAs MBE 製程系統與 TEM 及 PL 分析儀器。

## 3.2 儀器簡介

### 3.2.1 分子束磊晶

分子束磊晶(Molecular beam epitaxy, MBE)是一種有效成長高品質單晶結構的製程技術。在 1960 年代由貝爾實驗室的 J. R. Arthur 和卓以和開發出。一般來說，以往傳統磊晶技術是使用熱平衡方式，而 MBE 是採用超高真空蒸鍍的方式。MBE 的磊晶方式是將基板置於超高真空(Ultra-High vacuum, UHV)的腔體中，同時加熱蒸鍍源的材料使其以分子束或原子束方式噴出，此時基板也需加熱，這可以讓噴上去的分子或原子有較高的遷移能量來調整磊晶的狀況，大致系統結構如圖 3-1。爲了要準確地控制磊晶速率到達原子層的水準，需要精準地控制系統的溫度與轉速，同時也需要擋閥(Shutter)輔助。MBE 系統必須在 UHV 下磊晶，因爲該環境擁有較大的平均自由徑(Mean free path)，這會讓分子束有效的噴在基材上。在圖 3-2 中，MBE 使用真空大都在  $10^{-9}\sim 10^{-10}$  torr 左右，這使得分子束在  $10^7$  cm 的距離內幾乎都不會碰撞到其他氣體分子，而磊晶腔體一般都是小於  $10^2$  cm。

本研究的試片成長是使用工研院光電中心 Riber 系統的 MBE 機台，如圖 3-3。圖 3-3(a) 爲 MBE 系統腔體主要部分，(b)爲控制系統，(c)爲試片輸送腔，(d)爲反射高能電子散射儀(Reflection high-energy electron diffraction, RHEED)是用來了解磊晶狀況的臨場分析儀

器。

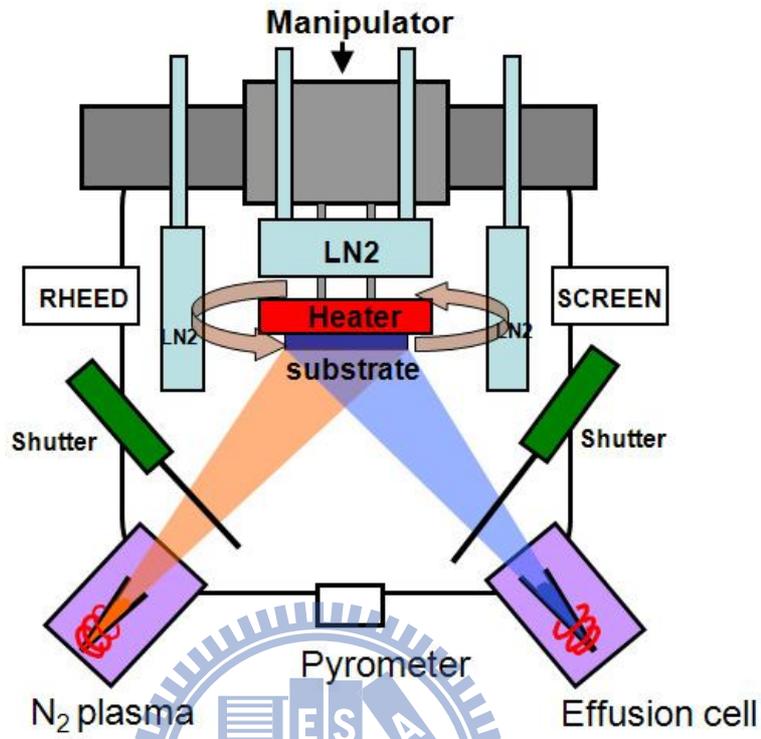


圖 3-1 分子束磊晶系統示意圖。

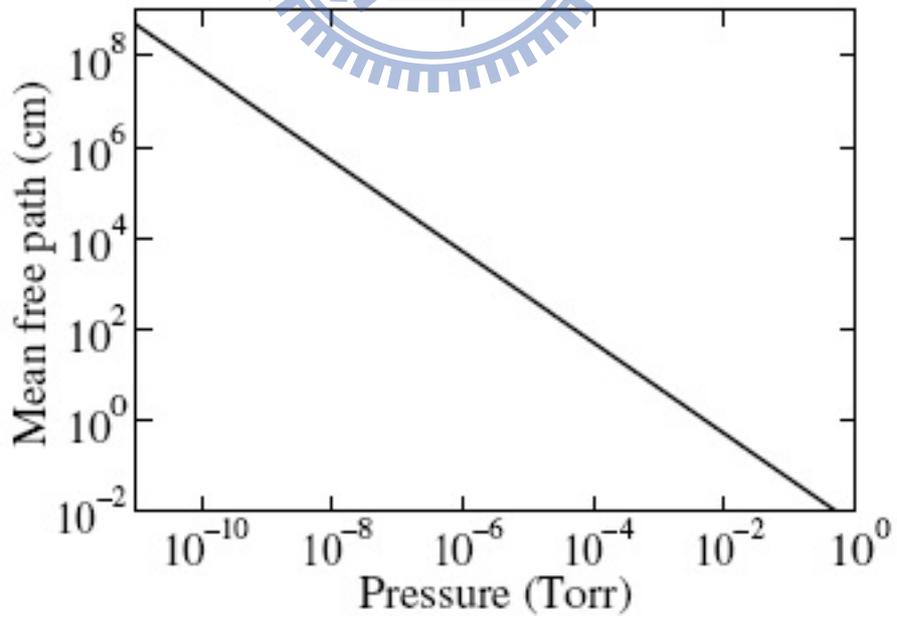


圖 3-2 真空狀況與平均自由徑的關係圖

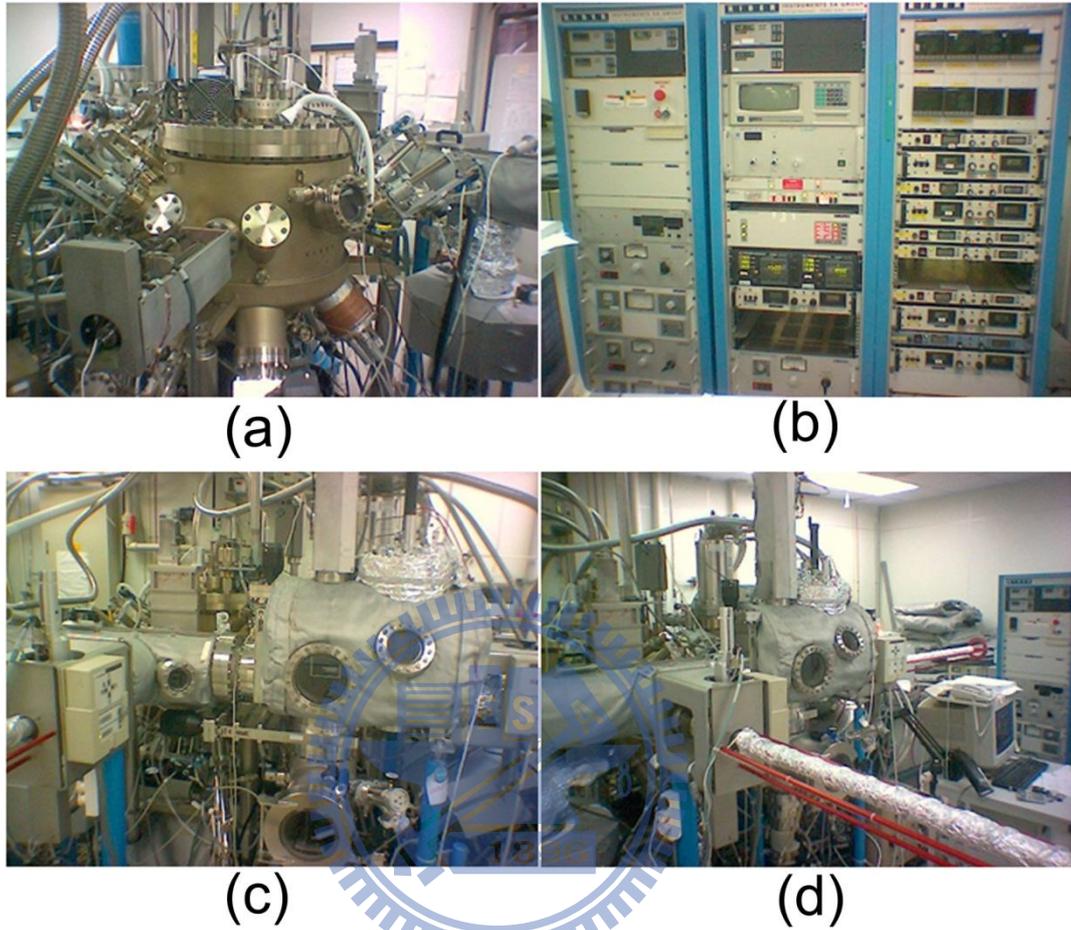


圖 3-3 (a)為 MBE 系統腔體主要部分，(b)為控制系統，(c)為試片輸送腔，(d)為反射高能電子散射儀(Reflection high-energy electron diffraction, RHEED)。

### 3.2.2 穿透式電子顯微鏡

本論文在量子點結構觀察主要使用 TEM 及 STEM 兩種分析方法。穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM) 自 1934 年 Ernst Ruska 發明以來，就以具有可直接取得材料的微結構影像以及可同時擷取局部組成成份的優勢，而成爲許多分析技術中重要的一項分析儀器，如圖 3-4。藉由分析電子束與試片材料交互作用下而產生的訊號，可以得知材料的微結構影像、形貌、局部組成以及結晶狀態。雖然傳統的 TEM 搭配 X 光射線能量散佈分析儀 (Energy-dispersive spectrometer, EDS) 或是電子能損分析儀 (Electron energy-loss spectrometer, EELS) 可以同時得到材料的結構與組成，但是仍無法克服在奈米級區域的微結構分析上會遇到訊號微弱的問題，所以結合掃描與匯聚電子束的掃描穿透式電子顯微鏡 (Scanning transmission electron microscopy, STEM) 發明後，不但使得電子束與材料作用的位置方便控制，而且也增加訊號強度。同時，在場發射電子槍 (Field emission gun, FEG) 與高品質的電磁透鏡的搭配下，更可以得到高空間解析度的材料訊息。一般傳統的 TEM 是利用平行電子束與材料作用後產生影像，藉由擇區繞射 (Selected area diffraction, SAD) 光圈與物鏡 (Objective, OBJ) 光圈的使用來形成明視野 (Bright field, BF) 與暗視野 (Dark field, DF) 影像；STEM 則是利用控制電磁透鏡匯聚電子束形成高密度的電子探針 (Electron probe)，並以掃描方式與試片作用後產生訊號。BF 與環狀 DF 的偵測器裝設於電磁投影透鏡 (Projective lens) 附近，可以在改變不同的鏡頭長度 (Camera length) 下來收集不同角度的散射電子而形成 DF 影像。在純影像分析上，TEM 還有一個相當強大的分析工具，高解析穿透式電子顯微鏡 (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)。藉由使用場發射電子槍與良好的電磁物鏡，材料原子級的影像訊息可以被觀察。

在本研究中，我們均使用日本電子 JEOL 2010F 200keV 場發射穿透式電子顯微鏡。點解析度約爲 0.23nm。

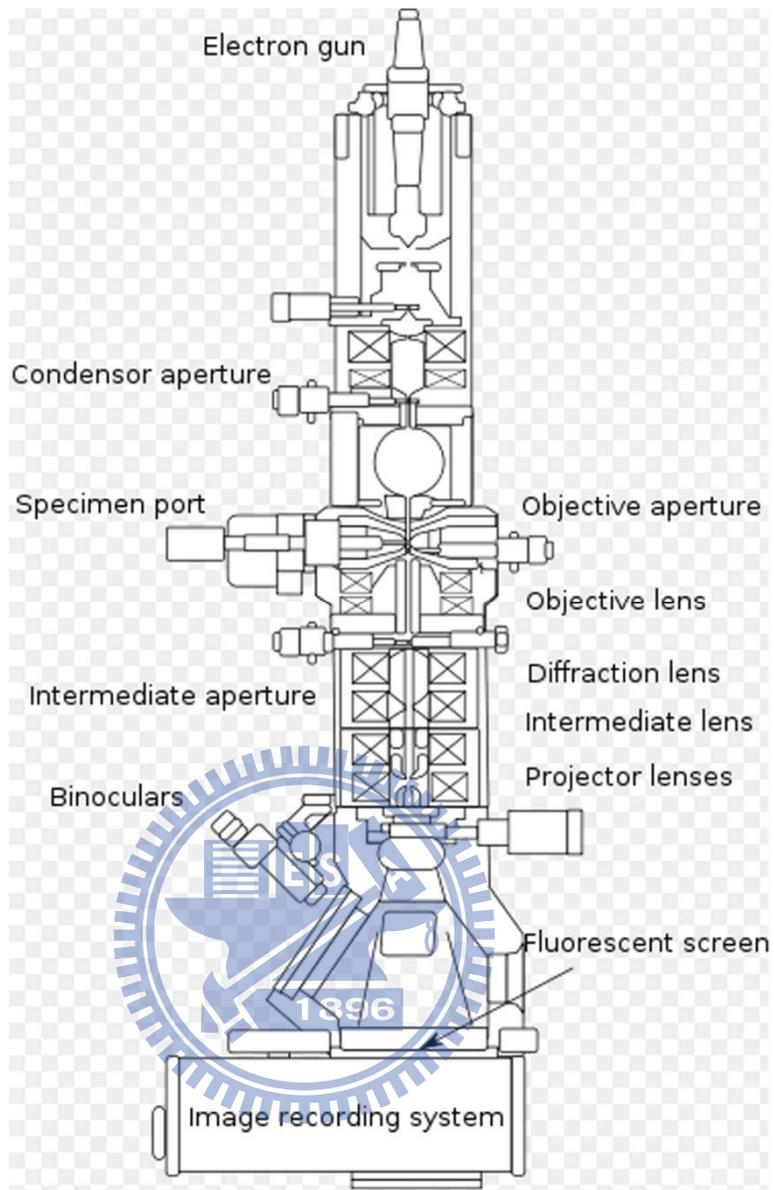


圖 3-4 穿透式電子顯微鏡結構圖。

### 3.2.3 光激發光光譜

光激發光光譜(Photoluminescence, PL)是一種研究材料結構光學特性十分常見的分析儀器。大致原理是將特定波長的雷射光打在待測的試片上，此時雷射光中光子能量會激發材料結構中的載子由穩定態(低能量)躍遷到激發狀態(高能量)，材料內的電子結構會影響載子被暫時激發狀態的能量位置，由於激發狀態屬於不穩定狀態，所以很快的載子會在放出光子回到穩定態，而這個過程稱為光激發光。此外，材料的電子結構對應力、材料結構的形貌、元素摻雜.....等是相當敏感的，所以我們可以藉由量測 PL 來瞭解材料內部些微的變化。

本論文中 PL 的量測是由國立交通大學電子物理系陳振芳教授與其博士班學生江振豪協助完成。使用的雷射是 Excel 1000，波段為 532nm，最大功率為 1.5W。冷卻試片座是使用密閉循環式液態氮，最低溫可以降到 8K 左右。

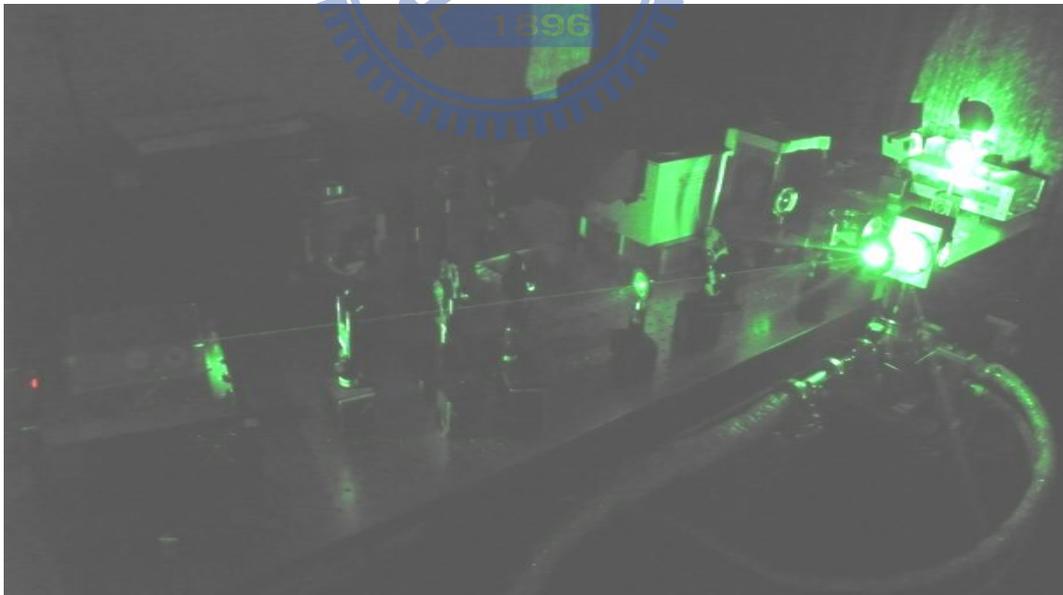


圖 3-5 光激發光光譜系統圖。

# 第四章 化學精細拋光對於 GaAs 相關材料 TEM 試片之研究

## 4.1 前言

GaAs 相關材料在穿透式電子顯微鏡(TEM)試片製備上，一直面臨著許多的問題，除了材料易脆的特性，使得機械研磨容易失敗，再者就是試片在離子束削薄(ion milling)的過程中，容易造成因離子損傷(ion damage)而形成的 GaAs 非晶質層(GaAs amorphous layers)，該非晶質層會嚴重地影響高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)的觀察。[4.1- 4.3] 同時，這一個問題也出現在利用聚焦離子束(Focused ion beam, FIB)。[4.3- 4.4] 一般來說，試片容易在表面形成晶質碳層(Carbon amorphous layers)，但是因為碳的電子穿透率(Electron transmitted ratio)遠大於 GaAs 相關材料，所以對於一般 TEM 的觀察比較沒有嚴重的影響。本論文主要是利用電子顯微鏡來研究在內層的 InAs/GaAs 量子點(Buried InAs/GaAs quantum dots)，因此，如何製備好 GaAs 相關材料的 TEM 試片就顯得十分重要。

製備 InAs/GaAs 量子點結構試片過程中須注意的是不要破壞原本的組成分佈與應力場狀況，在傳統製備 TEM 試片所使用的離子束削薄被認為會嚴重地破壞 InGaAs 相關材料的內部結構。[4.5] 爲了避免離子損傷，Kakibayashi 和 Nagata 在 1985 年發明了 ”90 度楔形”(90<sup>0</sup> wedge method) 製備方法，這個方法主要是利用材料特性的劈裂面來製備 TEM 試片，但是這個方法受限於只能製備劈裂面方向的試片，在 GaAs 材料的自然劈裂面爲<110>，所以觀察晶面方被限制。[4.6- 4.7] 另外製備的試片薄區較少，較不利於較大範圍的 HRTEM 觀察。在離子削薄機的改善方面，目前已有 100eV 的超低能量的離子槍問世，但是均爲 2007 以後的產品，價格不菲。

在本章節裡，我們利用簡單和經濟的化學精細拋光(Chemical fine polishing)方法來減

少在離子束削薄過程中所產生的離子損傷，進而得到一個平整、乾淨的 TEM 試片。



## 4.2 實驗設備與方法

在本章節中，主要介紹在研究化學精細拋光對於 GaAs 相關材料製備 TEM 試片所需要的儀器，並對於改善程度加以詳述。

### 4.2.1 試片製備設備

圓柱型研磨器與雙調整研磨器是傳統製備 TEM 試片上，常用的研磨工具。一般來說，製備平面 TEM 試片主要以圓柱形為主；而製備橫截面 TEM 試片則是需要先用圓柱形研磨器研磨出一個水平面後，再用雙調整研磨器研磨另一面。

#### (1)圓柱形研磨器 (Columned polisher)：

由不鏽鋼製成的圓柱型研磨工具。如圖 4-1(a)和(b)所示，扶持器有兩個部分組成，一為圓柱型部分(Columned part)，中央有觀察窗口(Viewport)；另一個為扶持部分(Holder part)。

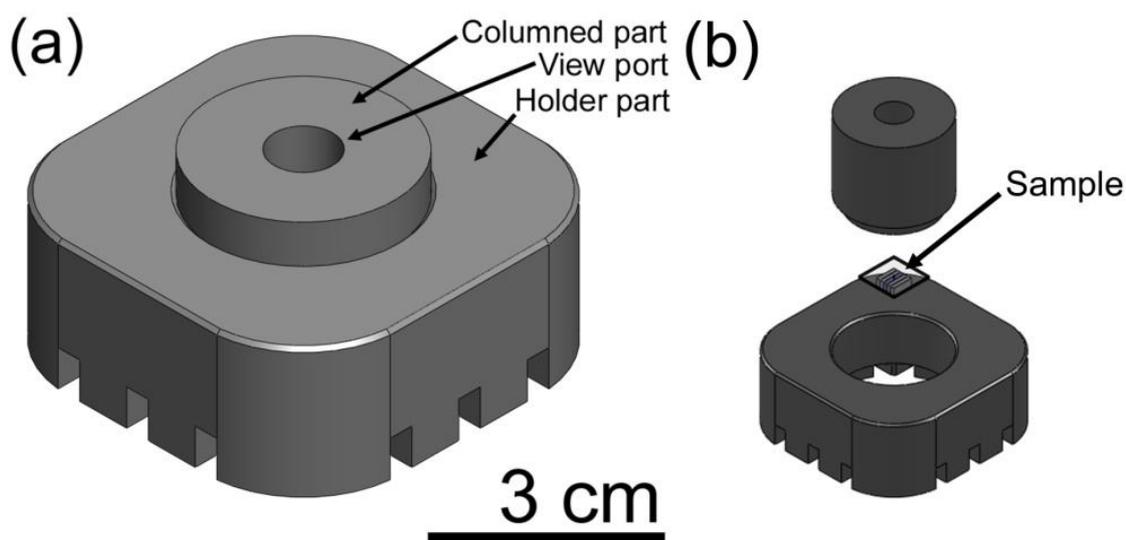


圖 4- 1(a)扶持器結構圖，(b)扶持器分解圖，並說明試片相對位置。

## (2) 雙調整研磨器(Bipod polisher)：

此研磨器由鋁製成。如圖 4-2 所示，利用兩個可調整鐵氟龍高度的旋鈕，來控制試片研磨的傾斜角度，得到薄區在邊緣的契形試片。在試片固定的區域有觀察窗口，可用來觀察試片研磨狀況。

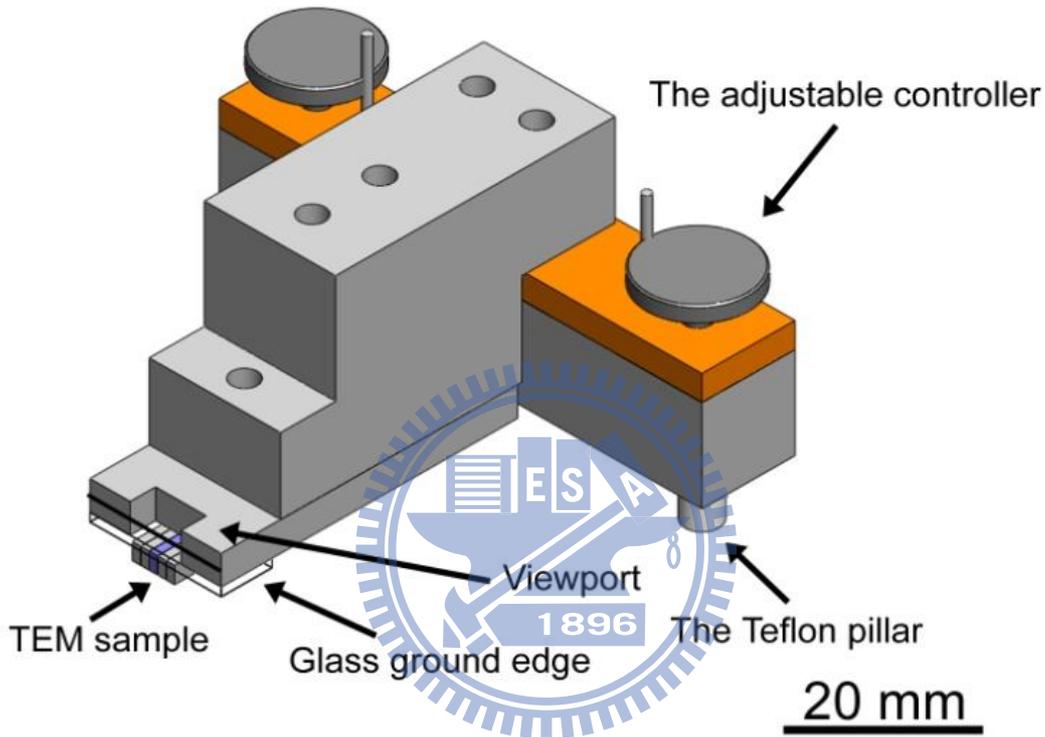


圖 4-2 雙調整研磨器結構圖

## 4.2.2 分析設備

### (1) 電子能量損失譜 (electron energy loss spectrum, EELS)

在 TEM 觀測中，當高能電子穿透待測的 TEM 試片時，會引發一連不同交互作用訊號，例如 X 光，歐傑電子，彈性散射電子以及非彈性散射電子等，見圖 4-3。EELS 能譜主要是穿透電子與試片交互作用後，經由碰撞造成能量損失，形成所謂非彈性散射電子，再經由外加磁菱鏡(Magnetic prism)的作用，可以解析出損失不同能量的電子。根據

Maxwell 方程式  $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ ,  $\vec{F}$  為受力方向,  $q$  為帶電量(這裡為一個電子的帶電量),  $\vec{v}$  為電子的前進速度,  $\vec{B}$  外加磁場的方向, 非彈性散射電子的會有些微不同的能量差異, 而這裡的能量差異會以不同的速度表示, 在相同的磁場作用下, 電子會受有一個垂直磁場與速度的力, 造成程度不同的偏折, 再利用其他的磁透鏡與電荷耦合元件(Charge coupled device, CCD), 即可得到電子能量損失譜。

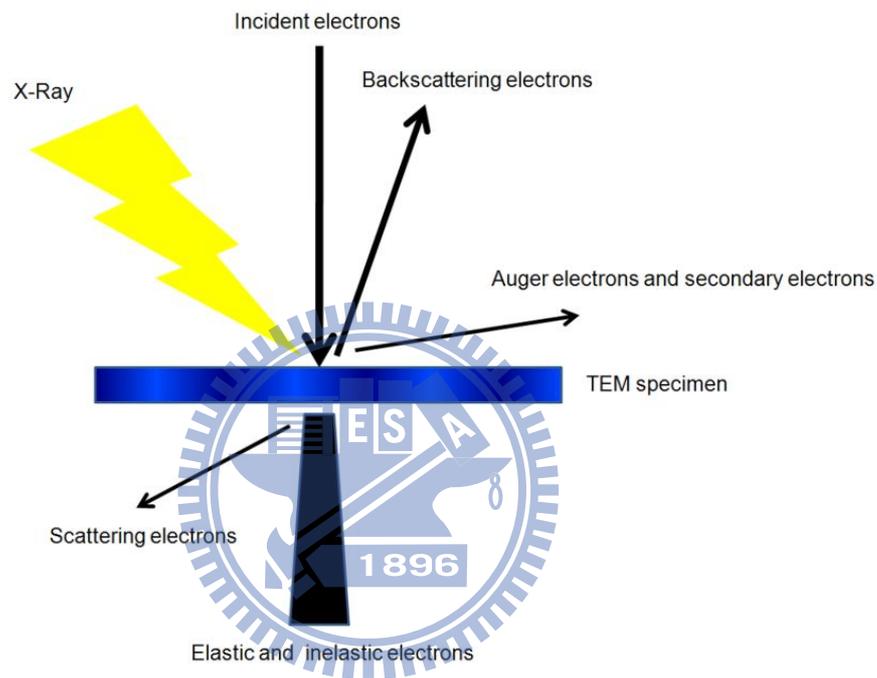


圖 4-3 入射電子束與 TEM 試片交互作用示意圖

由於電子能量損失譜是入射電子與試片的原子作用後所產生的, 因此電子損失的能量會與原子的種類與週圍的狀況有關。一般來說, 電子能量損失譜依能量的區域不同分成三個區域。(1)零損失峰區(Zero loss region): 主要是入射電子與試片原子作用後, 完全沒有損失任何能量。(2)低損失峰區(low loss region): 主要是入射電子和試片原子的外層電子雲作用後, 損失較少的電子能量。(3)核損失峰區(Core loss region): 主要是入射電子和試片原子的內層電子作用後, 損失較多能量所形成的電子損失能量譜。這個區域的能量值與原子種類有關, 因此, 本實驗主要是以該能量損失區域做為偵測重點。

核損失峰區除了可以靈敏地偵測元素種類, 還可以定量地計算出單位面積的原子數

(N)。利用下列方程式：[4.8]

$$N = \frac{I_K(\beta\Delta)}{I_l(\beta\Delta) \times \sigma_K(\beta\Delta)} \quad (4.1)$$

這個方程式中， $I_K$ 為某元素 K-edge 的訊號強度積分面積， $I_l$ 為背景強度積分面積， $\beta$ 是電子束半收集角(The collection semi-angle)， $\Delta$ 是訊號的能量積分範圍。在圖 4-4 的電子損失能量譜中，在 $E_K$ 為某元素的電子能量損失值峰，黑色的原始能譜扣除紅色的背景強度得到綠色的 K-edge 的強度，再分別計算其對應的面積部分，為強度積分面積 $I_K$ 和 $I_l$ ，即可以得到 N。

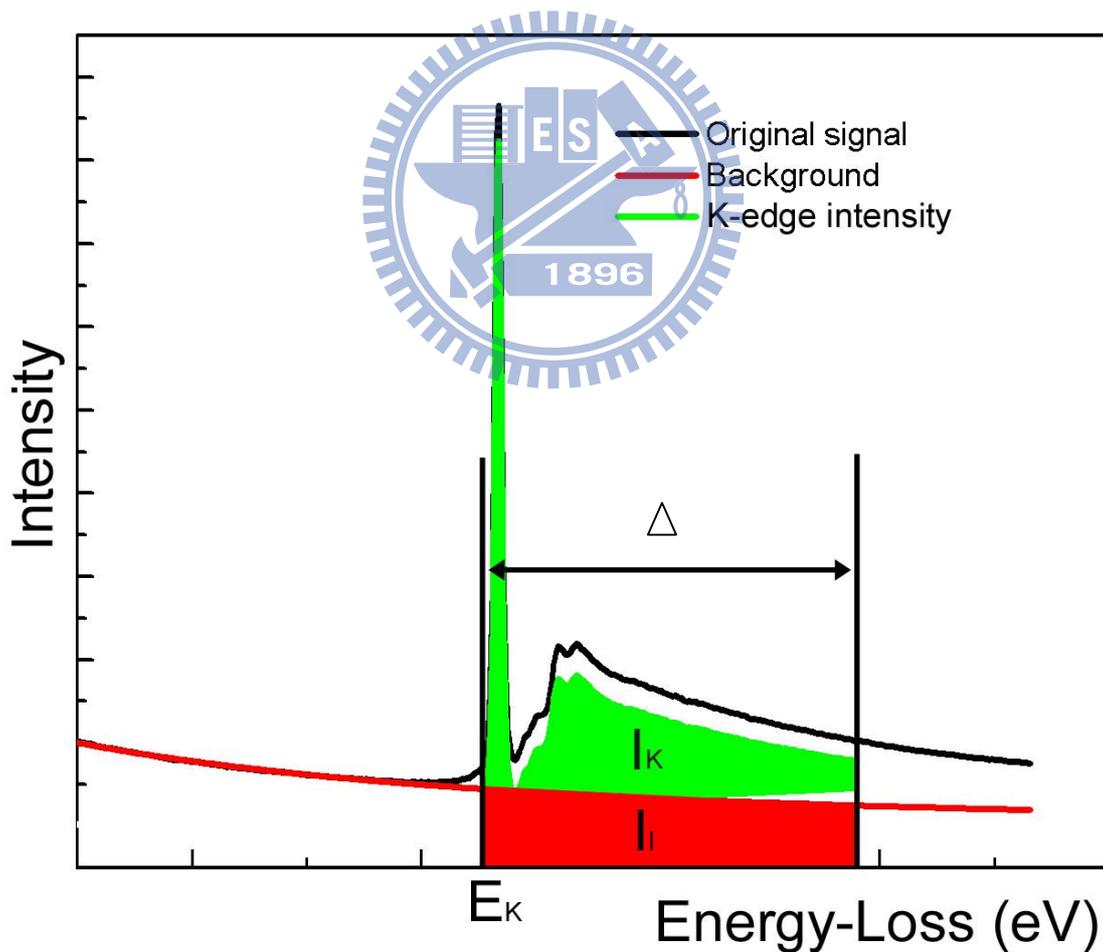


圖 4-4 電子能量損失譜中計算元素原子密度的相關對應參數。

在這個研究中，我們使用 Gatan GIF tridiem 電子損失能量譜儀，此儀器配備在 JEOL 2010F 穿透式電子顯微鏡上。

#### (2) 掃描式探針顯微鏡 (Scanning probe microscopy, SPM)

原子力顯微鏡是一種量測表面形態十分常見的儀器。在這裡我們使用 Veeco Dimension 3100 掃描式探針顯微鏡搭配 Nanosensors 2nm 的探針，以 tapping 模式量測。

#### (3) 研磨機 (Grinding, lapping, and polishing machine)

這裡我們是使用 Struers LaboPol-5 研磨機。

### 4.2.3 實驗流程

#### (1) 試片的清洗：

在本實驗中，主要是要製備平面(Plan-view)與橫截面(Cross-sectional)的 GaAs TEM 試片來觀察化學精細拋光的影響。平面試片是以 $[001]_{\text{GaAs}}$ 的方向製備；而橫截面試片是以 $[110]_{\text{GaAs}}$ 和 $[010]_{\text{GaAs}}$ 這兩個方向來製備。在試片前處理的清洗方面，須用燒杯將切割下來的試片浸入酒精(Ethanol)或丙酮(Acetone)溶液，然後以超音波洗淨器輔助清洗約 10 分鐘。若是橫截面試片也可以將做為參考片的矽片置入一同清洗。平面式的試片大小較不需特別注意，約  $5\text{mm}\times 5\text{mm}$  左右；橫截面式的是片大小盡量與矽參考片相似，約  $3\text{mm}\times 5\text{mm}$  左右。

#### (2) 試片的研磨：

就製備平面 TEM 試片來說，均可直接使用扶持器或是雙調整研磨器研磨。將試片結構面用熱融膠固定在載玻片上，基材面裸露在外，再用熱融膠將其固定在欲使用的研磨器上。就製備橫截面 TEM 試片來說，相對較為複雜，流程見圖 4-5。首先，先將清洗

過的試片與四片矽參考片置乾後，利用 Allied High Tech Products 的 G1 膠以 A:B=1:10 的比例調勻後固定在一起，再置於加熱台上約 100°C 30 分鐘，使膠完全固化。

接下來將整個試片用熱融膠固定在載玻片上，再將其固定在扶持器上(見圖 4-1)，以準備研磨橫截面式 TEM 試片的第一面。先用水砂紙(Si:C)以 600，1200，2500，4400 號數依序研磨，再利用鑽石砂紙 1 $\mu$ m 和 0.5 $\mu$ m 拋光，若試片表面光滑沒有任何刮痕，即可置於加熱台，將試片取下後浸入丙酮去除熱融膠。此時，將去除熱融膠乾淨的試片置乾後，再翻面將光滑面用熱融膠固定在雙調整研磨器的觀察窗口上，中間使用載玻片，如圖 4-2。此時完全使用鑽石砂紙以 30，6，3，1 以及 0.5 $\mu$ m 研磨及拋光。在這裡須隨時利用觀察窗口確認試片厚度，試片厚薄的程度利用矽參考片的透光程度來判定。[4.9] 一般，機械研磨後試片以矽參考片透光程度可以到達幾百的 nm 厚度。

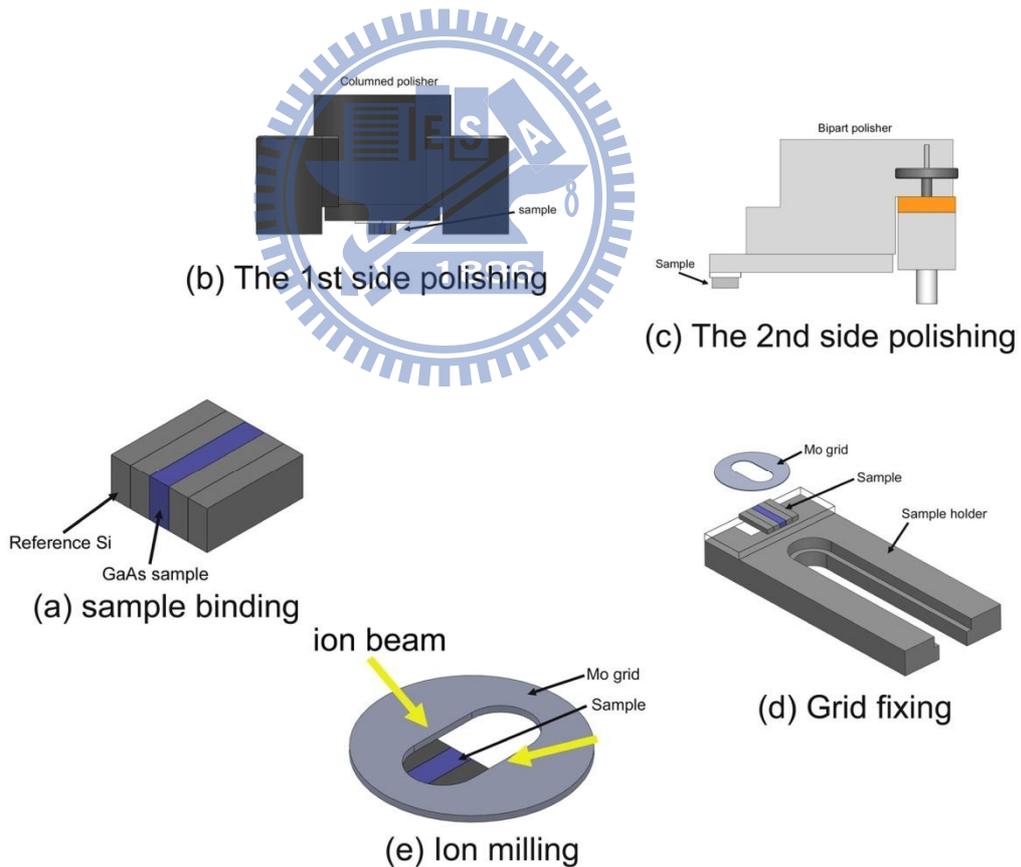


圖 4-5 橫截面式 TEM 試片製備流程示意圖

### (3)上環：

當試片研磨成功後，在一般靜置3~4小時，讓表面水分盡量蒸發後，就可以進行接下來的上環步驟。一般來說會使用孔徑 1mm×2mm 開口的銅環或鉬環，當然也可以依據不同的需求選擇孔徑不同的環。在這個實驗中，我們選擇鉬環是因為鉬比較不會像銅一樣對於之後的離子削薄過程中的轟擊造成過度汙染。利用南寶909的AB膠以1：1的比例調和均於後，用其將鉬環固定在試片上，此時在試片上需用TEM觀察的位置盡量置於鉬環孔徑的中央，同時，也需特別注意不要將膠汙染到試片表面。靜置或照燈6個小時以上讓膠徹底固化，再使用雕刻刀切去試片在環外多餘的部分。將試片座加熱後，取下載玻片浸泡丙酮，去除固定試片的熱融膠後，製備橫截面式TEM試片已初步完成。此時試片邊緣厚度約300nm。

### (4)離子束削薄：

將TEM試片置入Gatan precision ion polishing system (PIPS) 691進行離子削薄，由於目前該儀器仍是一般普遍使用2007年前機型，所以離子槍的能量最低只能到3.5keV，因此我們使用4keV的離子能量，配合4°與試片轉速3.5rpm來減薄試片厚度，約5~10分鐘後試片邊緣厚度約為20nm左右。

### (5)化學精細拋光：

上述四個步驟是一般TEM試片製備的方法。為了得到更好品質的TEM試片，我們在最後一步多加一個化學精細拋光步驟，藉由NH<sub>4</sub>OH與H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液去除因離子損傷的非晶質層，進而改善試片的狀況。這個化學步驟分成兩部分，首先利用30%NH<sub>4</sub>OH浸泡一分鐘後，緊接浸泡1%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液10分鐘，最後，用有機溶液(酒精，丙酮或甲醇均可)浸泡試片去除之前使用化學溶液的殘留。溶液的使用量取決於容器的大小，在這裡我們使用量約各為200 cc。值得注意的是將試片依序浸泡不同的溶液時，容易因為液體的表面張力不同的原因，使得試片薄區易於破裂，因此，試片進入液體的角度最好垂直液面。製

作完成後的TEM試片立刻置入TEM中，這可以減少曝露於大氣環境，降低可能帶來的負面影像，例如氧化、表面吸附碳氫化合物等。



## 4.3 實驗結果與討論

在本節，我們利用不同的分析工具來討論化學精細拋光處理對於 GaAs 相關材料 TEM 試片製備的改善程度。首先，藉由 HRTEM 的影像了解化學精細拋光使用前後的改善程度，同時，利用 EELS 的分析確定在使用該處理方式是否會有化學殘留，最後，在 SPM 量測結果了解在不同的試片製備階段，試片表面形態的改變。

### 4.3.1 化學精細拋光溶液配方的選擇

一般 GaAs 所使用的濕式蝕刻溶液大致上有  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  等。就溶液選擇上，首先要注意的是試片已經使用 AB 膠固定在鉬環(或銅環)上，因此化學溶液盡量不要蝕刻試片以外的材料。就測試的結果， $\text{HF}$  和  $\text{HCl}$  對於 AB 膠有很強的蝕刻效果，這讓試片在浸置過後容易與鉬環脫離。此外，就 Vilar 等人的研究結果， $\text{NH}_4\text{OH}$  對於表面氧化物的去除與平整度都有很大的幫助。[4.10] 同時， $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液在 GaAs 試片表面有機污染物也有很好的去除效果。[4.11] 在這邊特別說明的是化學溶液的濃度對於蝕刻的狀況有很大的影響，所以為了蝕刻穩定在濃度的選擇上，使用商用已配製好的 30%  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液。圖 4-6 分別為 GaAs [110]方向試片在離子束削薄後浸置 30%  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液(a)30 秒、(b)60 秒以及(c)90 秒的 HRTEM 影像。很明顯地，浸置 60 秒的試片晶格影像清晰，試片邊緣也較為完整；然而，邊緣對比較深的 GaAs 非晶質層說明了單就 30%  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液的使用對於離子損傷是不能有效去除的。

爲了要去除表面的 GaAs 非晶質層，化學精細拋光在第二階段使用 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。在這裡不使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  輔助與使用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的原因是希望能將蝕刻速率降低方便控制，同時避免氧化層再度形成。[4.12]圖 4-7 是第一階段處理 60 秒過後再分別浸置(a)30 秒和 (b)60 秒的 HRTEM 影像。在這兩張圖的晶格清晰度與試片邊緣狀況都相似，同時相較 GaAs 試片只使用第一階段的 HRTEM 影像來得更爲清晰。由於第二階段的蝕刻速率較

慢，爲了要讓效果更顯著，我們在第二階段浸置 10 分鐘。

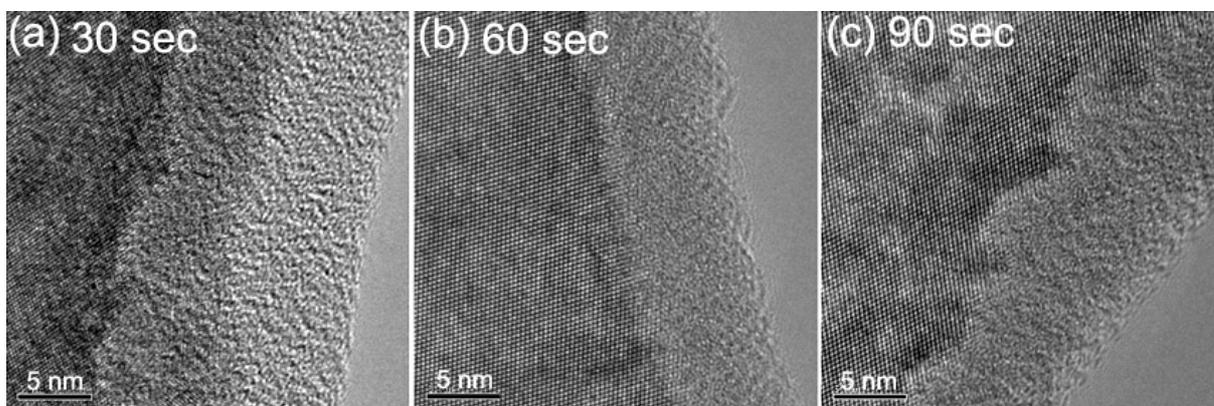


圖 4-6 GaAs 試片在[110]方向分別浸置 30% NH<sub>4</sub>OH (a) 30 秒、(b)60 秒和(c)90 秒的 HRTEM 影像。

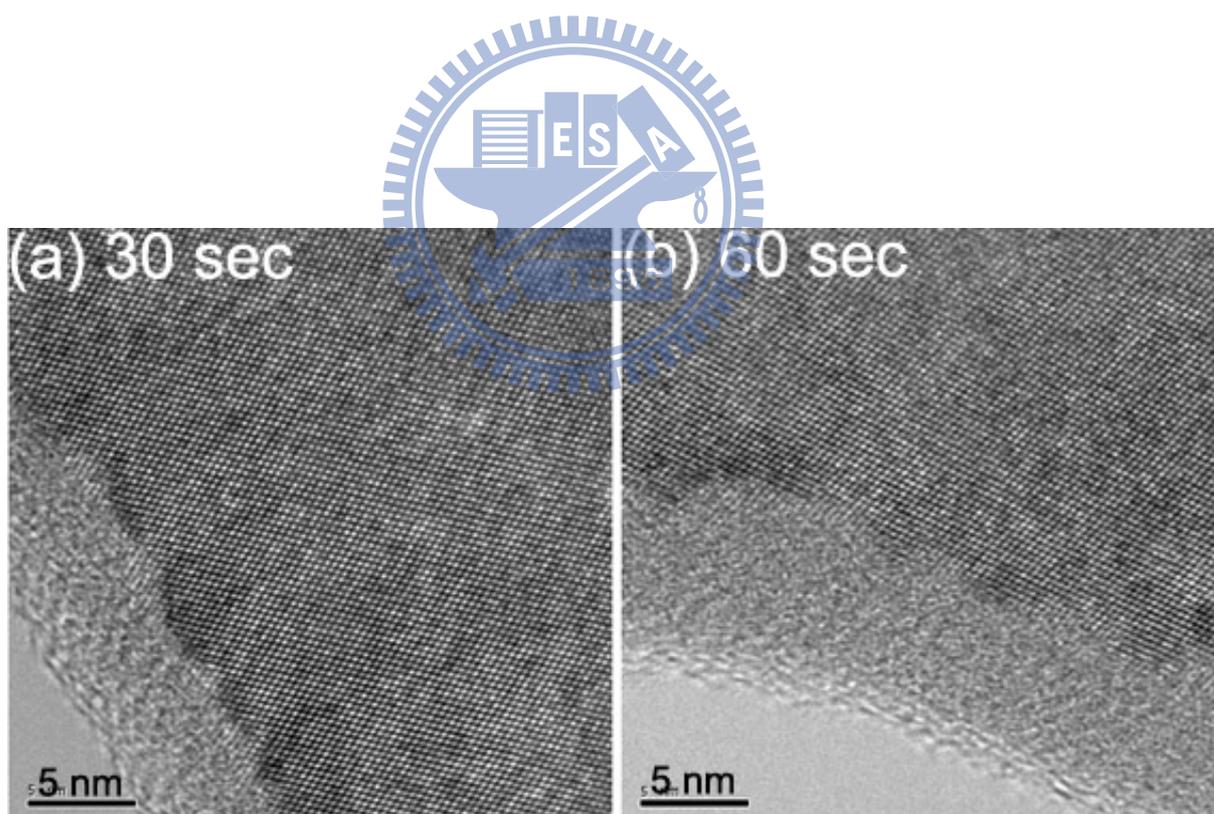


圖 4-7 GaAs 試片在第一階段 60 秒處理後再浸置 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分別(a)30 秒和(b)60 秒。

### 4.3.2 高解析穿透式電子顯微鏡觀察

爲了要確認在 GaAs 不同晶面上，化學精細拋光對於傳統 TEM 試片製備的改善程度，我們製備了兩個不同晶軸方向的 GaAs TEM 試片，[001]和[110]。一般來說，用 HRTEM 影像觀察 GaAs 相關材料的研究大多是製備[110]<sub>GaAs</sub>的 TEM 試片，主要原因有 2 個：第一是 GaAs 的自然劈裂面是[110]，因此在 TEM 試片製備上比較方便；第二是由於觀測上的方便。在 HRTEM 觀測[001]<sub>GaAs</sub>的試片上，最小晶格點的距離爲  $D_{400}=0.14\text{nm}$ ，相較於[110]的試片，最小晶格點的距離爲  $D_{220}\sim 0.20\text{nm}$ ，因此，[110]<sub>GaAs</sub>的 TEM 試片較容易觀察。再者，由於結構因子的關係，以 GaAs 爲例(見表 4-1)，[110]<sub>GaAs</sub>的繞射圖譜(Diffraction pattern)具有強繞射強度的{111}和{220}兩組繞射點；而[001]<sub>GaAs</sub>的繞射圖譜僅僅只有一組{220}的強繞射點，加上{004}繞射點形成的晶格點容易因爲試片品質不佳而干擾{002}繞射點形成的晶格點。因此，以繞射點構成的 HRTEM 影像來觀察[110]<sub>GaAs</sub>的晶格影像會相對[001]<sub>GaAs</sub>容易。而 InAs 結構也是相似的結果。

在製備試片流程，在先固定離子削薄機的條件，設定以 4keV 的 Ar 離子轟擊能量，配合削薄角度  $4^\circ$  與轉速 3.5rpm，削薄時間爲 10 分鐘。圖 4-8 (a)和(e)是一般離子束削薄後的[001]<sub>GaAs</sub>與[110]<sub>GaAs</sub>高倍影像。明顯地，從邊緣到模糊晶格影像區域(由左至右)可以大略分成三個區域：在試片邊緣對比較弱的區域爲非晶碳層(a-C)，在中間對比較強的區域主要是 GaAs 的非晶質層，最右邊區域稍微可以看出晶格條紋的爲 GaAs 的晶質區覆蓋一層同質的非晶質層。在圖 4-8(a)中的白色方框爲 GaAs 晶質區域的放大圖。就 [001]<sub>GaAs</sub>和[110]<sub>GaAs</sub>的晶質區的觀察，晶格影像十分模糊，一般來說，最邊緣的區域應該是試片最薄，也最適合 HRTEM 影像的觀察，但是因爲非晶質區域的干擾，造成晶格影像無法被觀察。

前兩個 Carbon 與 GaAs 非晶質區域的對比差異，主要是因爲不同元素組成在電子穿透率上的差別，當電子因穿透原子序較大區域時，電子穿透率會降低造成區域較暗。依據明視野(Bright-field)或是 HRTEM 的影像就電子穿透率(T)與非晶質成份相關的經驗方

程式：[4.13]

$$\log_{10} T = -b \frac{Z^a}{A} x \quad (4.1)$$

在這個方程式中， $a$  跟  $b$  是孔隙與能量相關參數， $Z$  是原子序， $A$  為原子量， $x$  為質量-厚度(Mass-thickness)參數。我們只考慮電子彈性散射成像的話  $a=1.5$  而設定  $b=1$ ，就 GaAs 與 Carbon 的非晶質相關參數以  $\log_{10} T$  與  $x$  做圖比較，如圖 4-9。明顯地，GaAs 的非晶直穿透率遠低於 Carbon 的，就實際電子穿透比例來看，只有 Carbon 的 1/100。如此可以解釋在圖 4-8(a)和(e)中在非晶質區域的對比差別，同時也可以知道 GaAs 晶質區覆蓋 GaAs 非晶質層對 HRTEM 影像的影響。

表 4-1 GaAs 與 InAs 對應晶軸方向的電子繞射結構因子，(200keV)

GaAs		InAs	
Diffracted orientation	Structure factor	Diffracted Orientation	Structure factor
111	26.24	111	34.45
002	1.87	002	6.75
022	24.70	022	33.34
222	0.73	222	5.03
004	17.06	004	23.53
113	14.88	113	20.63

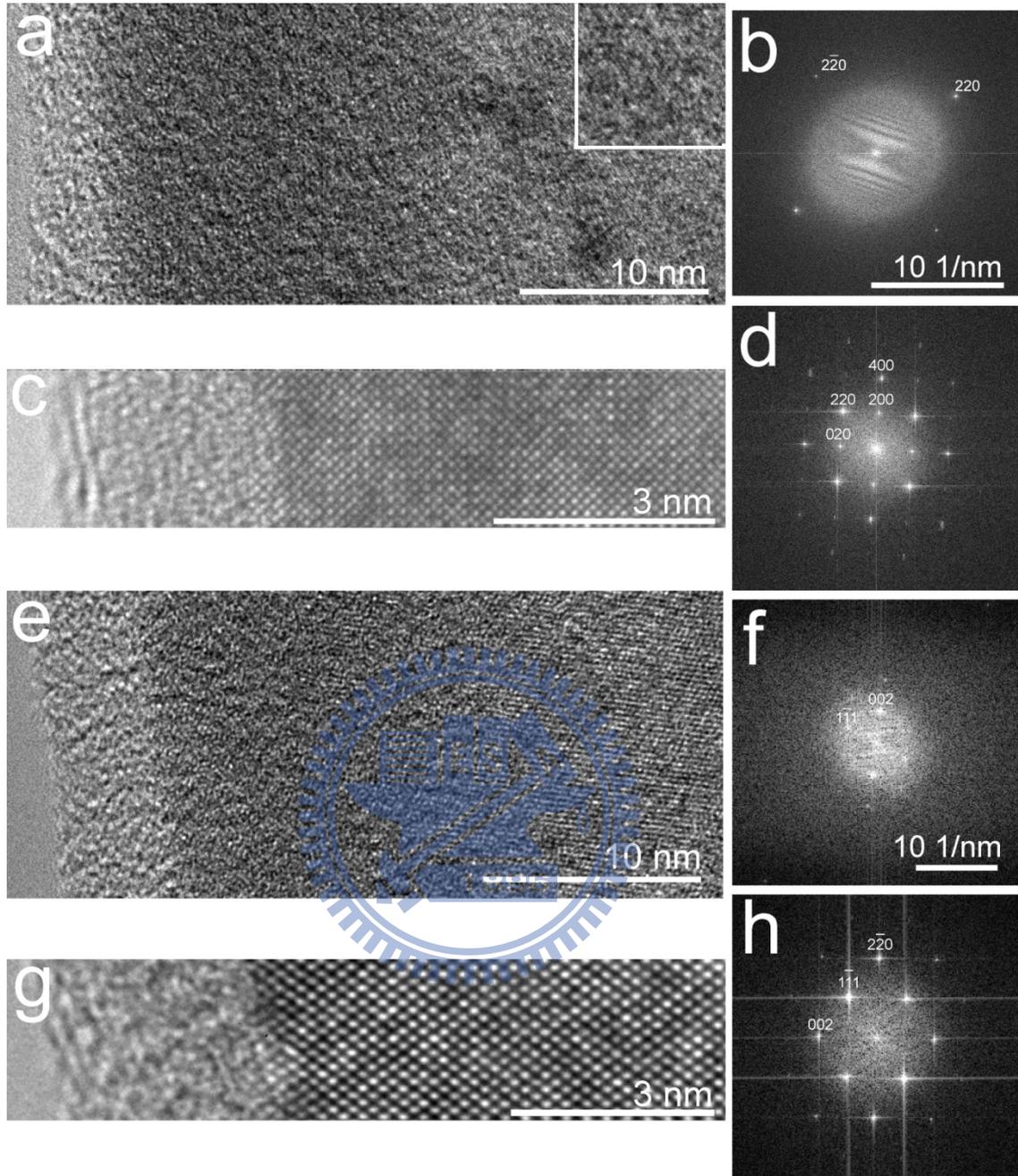


圖 4-8 (a)和(e)為離子削薄後 $[010]_{\text{GaAs}}$ 和 $[110]_{\text{GaAs}}$ 試片高倍影像。(c)和(g)為 $[001]_{\text{GaAs}}$ 和 $[110]_{\text{GaAs}}$ 試片化學精細拋光處理後的 HRTEM 影像。(a)、(b)、(c)和(d)經由 FFT 轉換後依序顯示為(b)、(d)、(f)和(h)。

從邊緣估計約為 15~20 nm 的 GaAs 非晶質層，經由化學拋光處理後 GaAs 的非晶質層區域已經幾乎被去除了，同時，在晶質區的晶格影像也都能被清晰地呈現出來，圖