

4-8(b)、(d)、(f)及(h)的快速傅立葉轉換(Fast Fourier transform, FFT)分析也可以佐證改善的效果。在最邊緣對比較弱的非晶質層應該是 Carbon 而非 GaAs，雖然經由處理後，Carbon 的非晶質層仍然存在，但是也已經減少了，從 5nm 減少到 2~3nm。由此，我們可以推測 Carbon 非晶質層的形成並，應該是試片在 TEM 腔體裡在電子束的照射後所形成的。

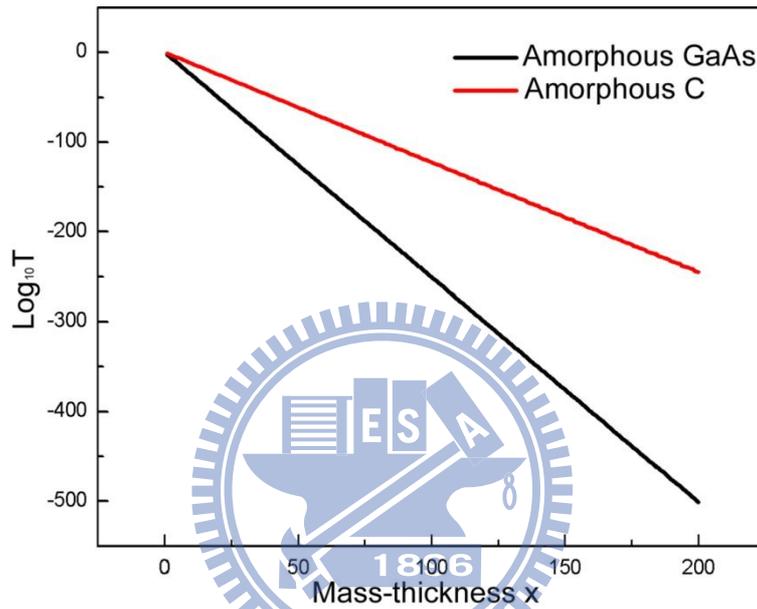


圖 4-9 GaAs 與 Carbon 非晶質層質量-厚度值與單位對數穿透率的關係圖

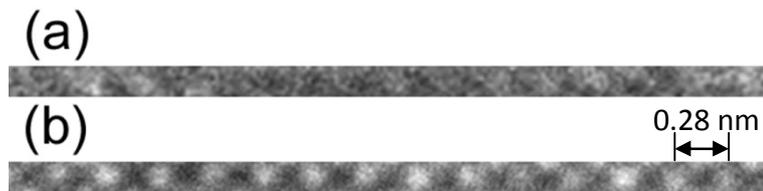


圖 4-10 相同區域的 002 晶格影像(a)化學精細拋光處理前，(b)處理後。

為了更定量地呈現改善成果，我們利用在 $[010]_{\text{GaAs}}$ 的試片中的相同區域分析的 002 晶格的訊雜比(Signal-to-noise, S/N)，這樣可盡量避免厚度對於晶格強度的影響。圖 4-10(a)和(b)分別是未經化學精細拋光處理與處理後的原始 200 晶格影像，利用影像處理技術中的 Wiener filter 處理(附錄一)，可以得到純訊號的影像，再將原始的影像減去訊號的影像，雜訊的影像便可以獲得。經由上述處理，我們將得到的三個圖(原始的影像、訊號的影

像以及雜訊的影像)的 002 晶格強度以下列方程式計算訊雜比：

$$S/N = \frac{\text{Signal}}{\text{RMS noise}} \quad (4.2)$$

$$\text{Signal} = \frac{\sum_{i=1}^n (I_{\max} - I_{\min})_i}{n} \quad (4.3)$$

$$\text{RMS noise} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n})^2}{n}} \quad (4.4)$$

圖 4-11 (a)和(b)為試片處理前後的 002 晶格對比強度圖。在圖 4-10 (a)中，原始的 002 晶格點位置無法完全利用強度確定出來。但是，經過處理後的試片，原始的 002 晶格點位置可以用強度明顯地分辨出來。藉由上述方程式計算在圖 4-10 (a)和(b)的平均訊號值分別為 59 和 113，而均方根的雜訊值為 9 和 12，則訊雜比分別為 6.6 和 9.4。因此，我們可以了解藉由化學精細拋光處理試片，在 HRTEM 影像觀察 002 晶格點，可以增加約 40%的訊雜比。

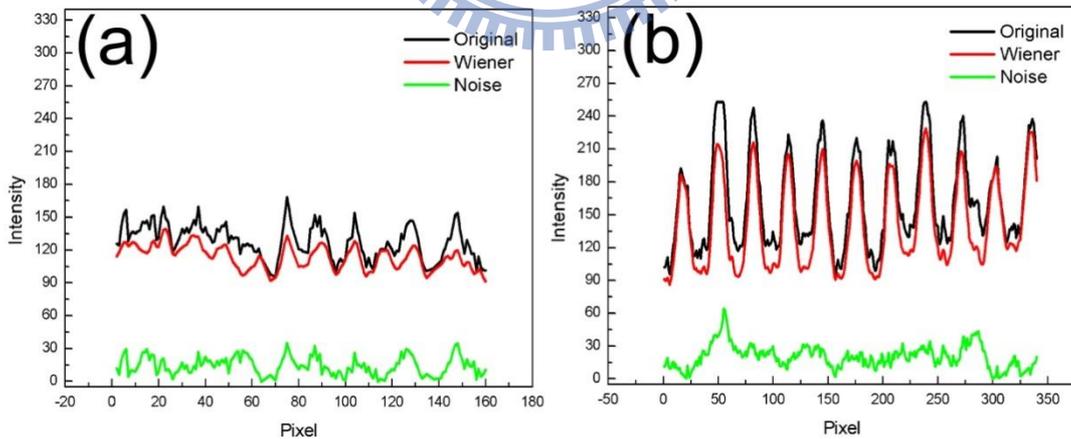


圖 4-11 002 晶格點依序在原始影像的強度、Wiener filter 後影像的強度以及雜訊的強度。(a)化學精細拋光處理前，(b)處理後。

### 4.3.3 電子能量損失譜量測

我們已經明白化學精細拋光處理可以藉由去除因離子損傷造成的 GaAs 非晶質層進而大幅度的改善 HRTEM 影像中晶格的訊雜比。然而，在 TEM 試片製備過程中，加入了用化學溶液的步驟，仍有兩個疑慮。第一，是否會在試片表面殘留化學殘留或者形成新的化合物；第二，使用這個化學處理過程，可否能消除在傳統製備 TEM 試片過程中，可能產生的額外化學組成。因此，在這個小節中，我們使用電子損失能量譜來測量使用化學處理前後試片在化學組成上的變化。

藉由量測經過化學精細拋光處理後的試片在電子能量損失譜中的氮(N)與硫(S)核損失峰區，我們可以確認是否有化學殘留或新的化合物在試片表面。在圖 4-12 (a)，氮的參考訊號(Reference N)為 401eV，而比較經過化學處理後(After CP)的試片並沒有相同的訊號，由此可以推斷在試片表面沒有 N 的殘留。在同一個圖譜中，更高能量的能量區段，284eV 為碳的 K-edge 訊號，明顯地，化學處理後的試片仍可以偵測到碳的存在，這與之前 HRTEM 影像所觀察到試片表面的碳非晶質層吻合。在圖 4-12 (b)中 165eV 左右的區段為硫的 L-edge 訊號，在化學處理過後試片的電子能量損失譜中，也沒有量測到硫的訊號(<0.1wt%量測極限)，所以試片表面也沒有硫存在。根據圖 4-12 (a)和(b)的結果，可以說明使用化學精細拋光步驟來處理 GaAs 的 TEM 試片並不會造成試片表面的化學殘留，也不會形成新的化合物。

在前一小節的圖 4-8 中，HRTEM 影像粗略地觀測到試片表面的碳非晶質層在化學處理後會減少，但是由於 GaAs 非晶質層的存在而無法確實地觀測到就使用離子削薄機後碳非晶質層的厚度，所以沒有辦法更準確的知道改善的程度。因此，我們使用電子能量損失譜來測量表面碳非晶質層在化學處理前後的改善程度。圖 4-13(a)是化學處理前後碳的 L-edge 訊號(284eV)，在化學精細拋光處理後訊號明顯變小了，再藉由訊號截面(Cross-section)計算(見方程式 4.1)，可以得到在處理前試片表面的碳非晶質層單位面積原子數目由  $3.11 \times 10^5 \text{ atoms/nm}^2$ ，經過處理後減少為  $2.85 \times 10^5 \text{ atoms/nm}^2$ ，這是因為 1%的

稀硫酸會去除表面的碳非晶質層的緣故，所以化學精細拋光方法可以減少一部分表面碳非晶質層，來增加晶格對比的訊雜比。[4.14]

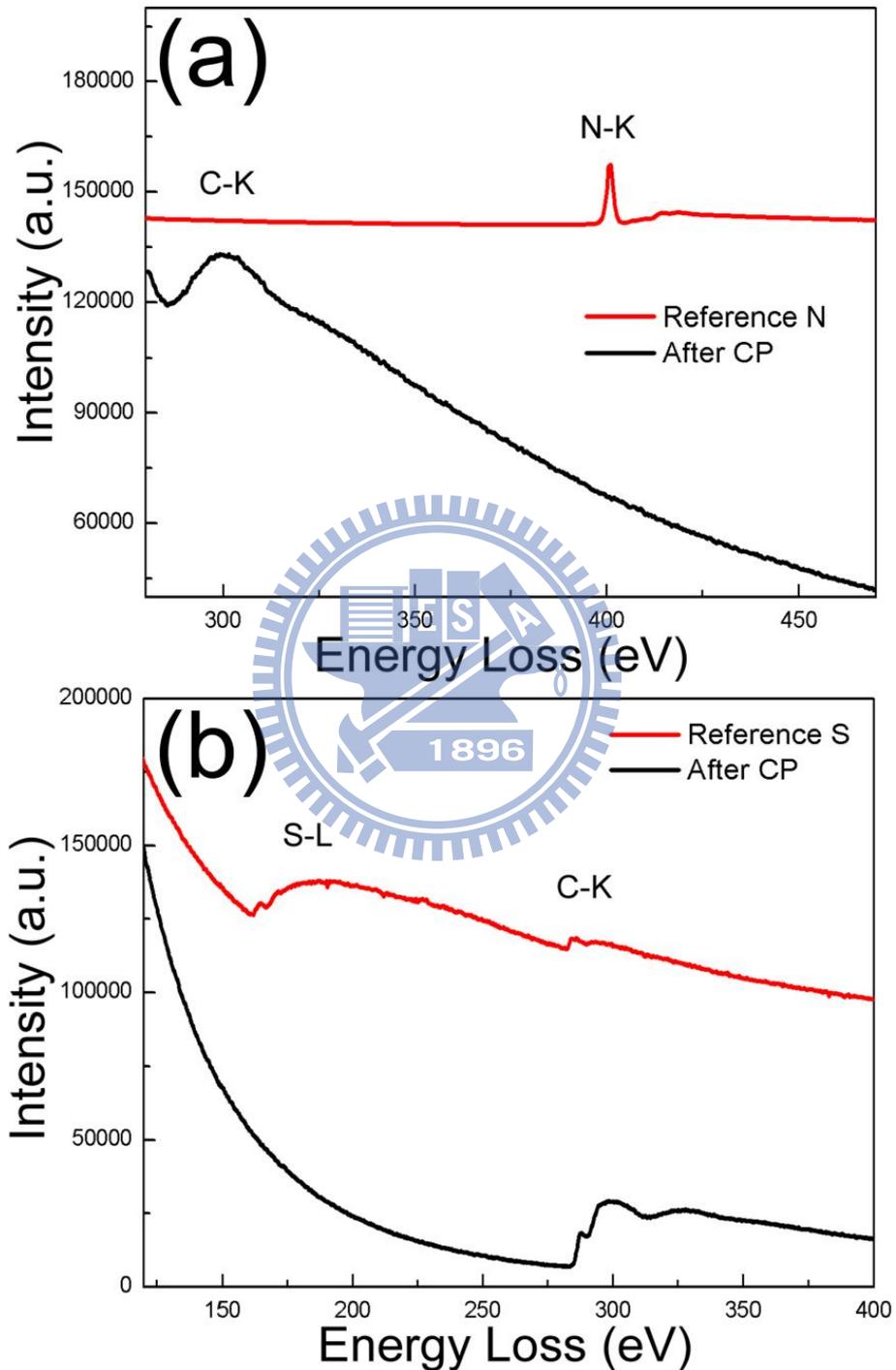
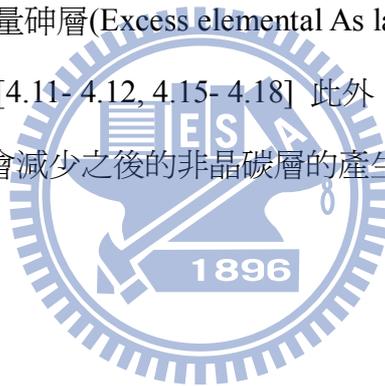


圖 4-12 化學精細拋光處理後，(a)試片與參考光譜的氮電子能量損失區域，(b)試片與參考片的硫電子能量損失區域。參考光譜取自 Gatan EELS 資料。

再者，在 TEM 試片製備的過程中，會因為試片材料的不同在表面可能形成氧化物。離子削薄處理是傳統試片製備的最後一道手續，過程中離子轟擊試片表面會去除在前面步驟自然形成的氧化物層 (Native oxide)，但是由於離子削薄機是在低真空環境使用 (Base pressure $\sim 10^{-3}$  torr)，因此削薄過程後都會有形成氧化層的疑慮。圖 4-13 (b)顯示 GaAs 試片在離子削薄處理後，表面會形成氧化層。這個氧的訊號(532eV)可能會造成常見在 GaAs 摻雜元素銦(In, 442eV)，氮(N, 401eV)，銻(Sb, 528eV)電子能量損失譜量測上的干擾，尤其是銦，該元素常為奈米結構 InAs/GaAs 量子結構的組成。在經過化學精細拋光後，明顯地，氧的電子能量損失訊號已經消失。這點可以證明我們這個化學處理方法，除了有效的去除氧化層之外，還可以避免試片自然氧化物的形成。這主要是由於  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液有效地去除 GaAs 表面的自然氧化層，而 1%的稀硫酸在與 GaAs 試片反應後會在表面形成少於 1nm 厚度的過量砷層(Excess elemental As layer)，這個反應層會保護之後 GaAs 不會再形成氧化層。[4.11- 4.12, 4.15- 4.18] 此外，在 Liu 和 Lebedev 等人的研究結果中發現這層過量砷層也會減少之後的非晶碳層的產生。[4.12, 4.18]



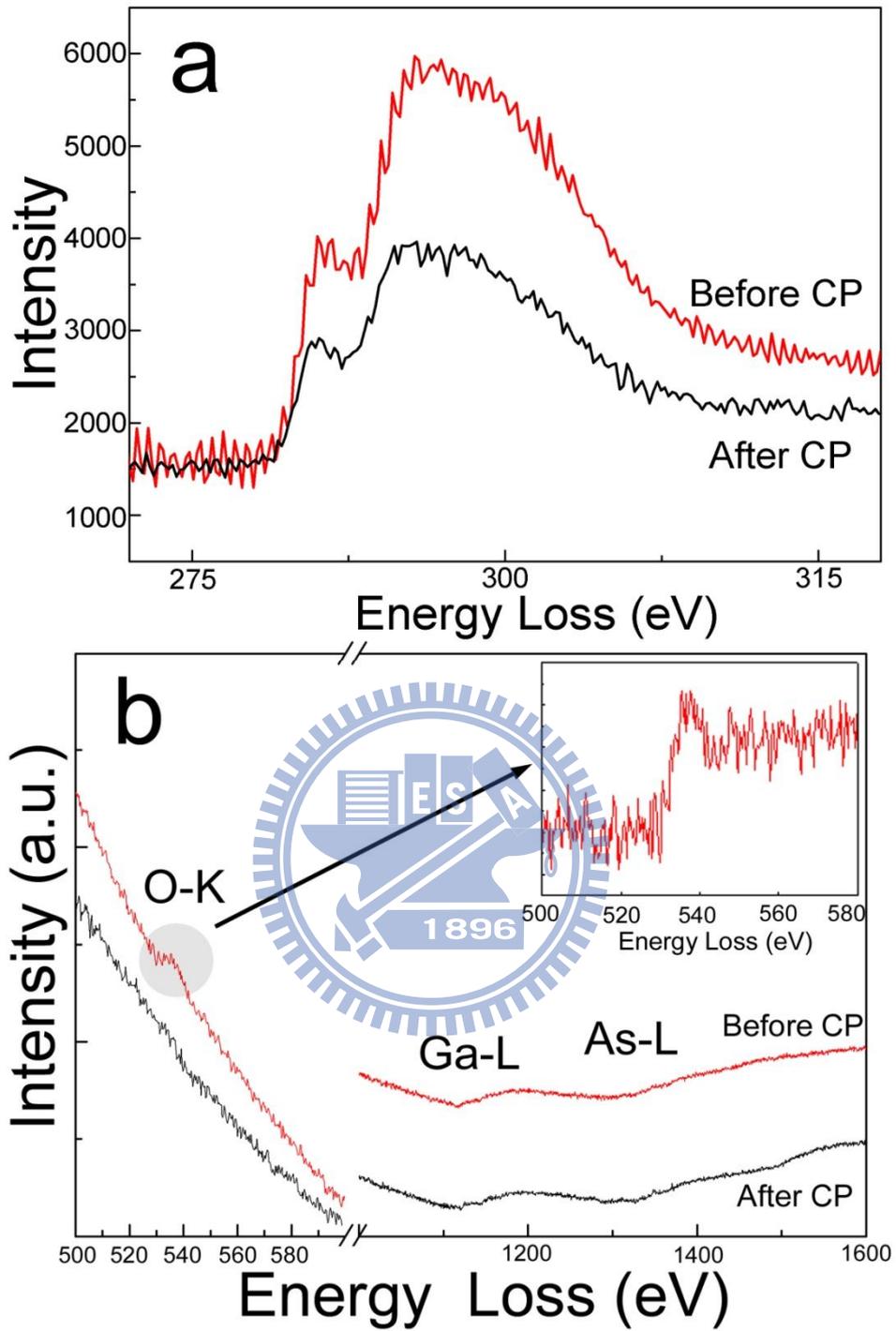


圖 4-13 試片在化學精密拋光處理前後，(a)碳電子能量損失譜區域的變化，(b)氧與砷化鎵電子能量損失譜區域的變化。

### 4.3.4 掃描式探針顯微鏡量測

在 TEM 試片製備上，除了考慮前面已討論過的乾淨之外，試片的平整度也是十分重要，因為平整度會影響到在 TEM 觀測面積與影像對比的干擾。就整個傳統製備過程來看，會有兩個地方影響試片的平整度，一個是在機械研磨部分，另外是在離子削薄的過程。[4.19]

圖 4-14 (a)、(b)和(c)分別依序為機械研磨後、離子削薄後與化學處理後，同一試片的掃描式探針顯微鏡表面形態圖。這個型態圖是利用搭配 2nm 的探針在  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  的試片 [001]<sub>GaAs</sub> 方向量測獲得。成功地機械研磨過程後，GaAs 試片通常會有類似鏡子光滑 (Mirror-like) 的表面，這樣的表面在 SPM 的量測結果下，表面的均方根(Root-mean-square, RMS)粗糙度為 4.2nm，而試片表面的起伏也是十分陡峭。接下來，試片再經由離子削薄處理後，雖然表面形態稍微變得類似波浪般平滑，但是粗糙度也變糟為 6.0nm，同時，該波浪般起伏週期約為 200~300nm。最後，試片在經由化學精細拋光處理後，表面明顯地變得平整，粗糙度降為最低的 2.9nm，在  $0.25 \mu\text{m}^2$  局部地區更能到 1.5nm。因此，化學處理可以將傳統製備 TEM 試片中試片表面不平整的問題，大幅的改善

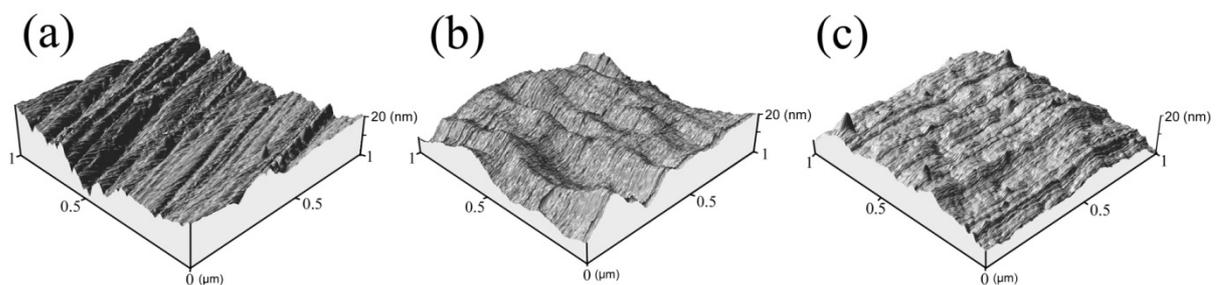


圖 4-14 GaAs 試片在(001)面的 SPM 表面形態圖，分別在(a)機械研磨後，(b)離子削薄後，與(c)化學精細拋光後。

爲了更瞭解試片平整度對 HRTEM 影像的影響，我們使用模擬離子拋光後與化學精細拋光後試片起伏變化下 HRTEM 影像差異來說明。由於已知離子拋光後與化學精細拋光後試片表面平整度分別爲 6nm 與 1.5nm，因此，假設單位面積內厚度的變化量分別爲兩種處理方法的平整度，則模擬的結果如圖 4-15。此外，爲了配合擷取影像常用的焦距距離，件-15nm 和-60nm(Scherzer focus)也成爲模擬的條件。很明顯地，1.5nm 厚度的改變較不容易 HRTEM 影像，而幾乎在每 6nm 的試片厚度變化都會造成 HRTEM 影像很大的差異，特別是 Scherzer focus 狀況下。

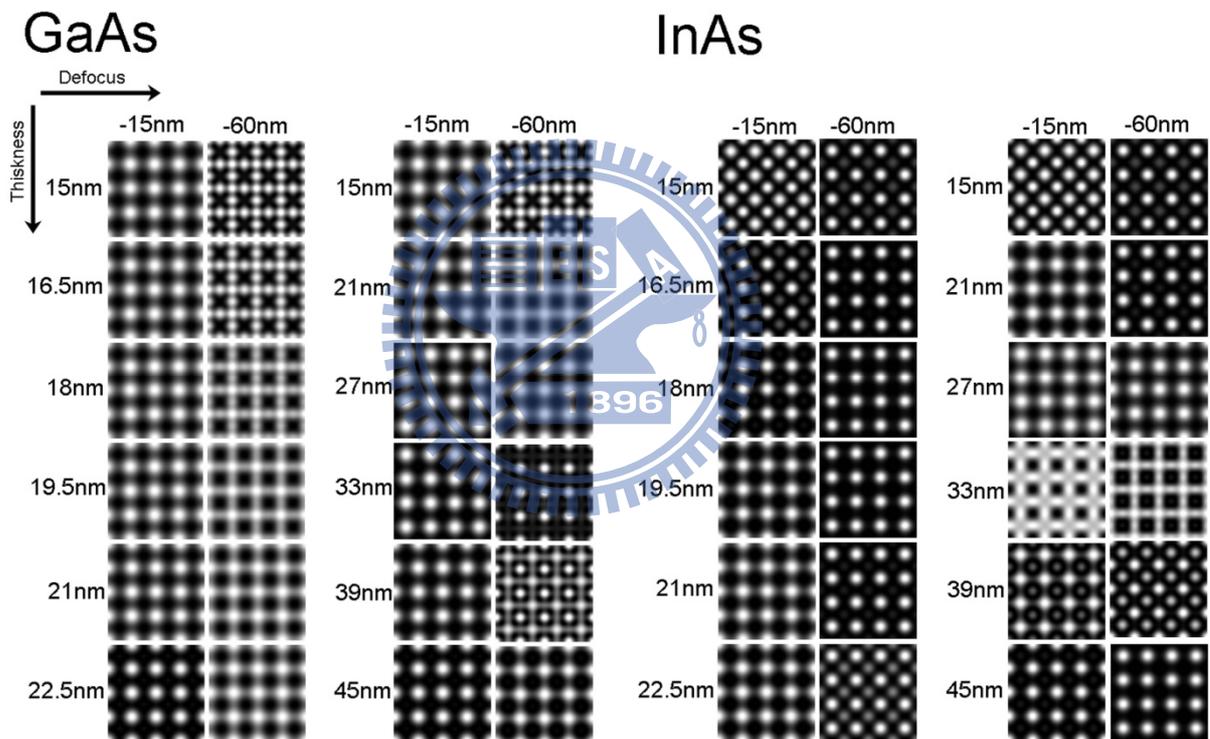


圖 4-15 GaAs 與 InAs 在厚度變化 1.5nm 和 6nm 下的 HRTEM 模擬影像。同時，模擬影像的聚焦距離分別爲-15nm 與-60nm(Scherzer focus)。

### 4.3.5 觀察化學精細拋光處理在 InAs/GaAs 量子點試片

根據前面 HRTEM、EELS 與 SPM 的結果，可以知道化學精細拋光對於製備純的 GaAs TEM 試片有很大的幫助，但是就對於以 GaAs 為主的 III-V 族異質結構是否也有幫助卻不得而知。在這個小節中，我們利用 HRTEM 影像來觀察橫截面式的 InAs/GaAs 量子點試片在化學精細拋光處理後的效果。

圖 4-16 (a) 為離子削薄後 InAs/GaAs 量子點與試片邊緣在(010)面的 HRTEM 影像。在圖中，晶格影像並不清晰，同時藉由 FFT 的分析了解，該 HRTEM 影像的清晰程度只能顯示出微弱的{004}繞射點，這應該是試片表面覆蓋了一層 GaAs 非晶質層的緣故。圖 4-16 (b) 為使用化學處理後同一顆量子點的 HRTEM 影像，白色箭頭是量子點結構所產生的應力對比(Strain contrast)，這是確認量子點位置常用的判定依據。[4.20-4.21] 很明顯地，在使用化學處理後 InAs/GaAs 量子點的試片呈現出很清晰的晶格影像，藉由 FFT 的分析，{004}和{400}繞射點都有很強的繞射訊號。在圖 4-16 (c) 觀察使用化學處理後試片量子點附近的潤濕層(Wetting layer)也得到了清晰的晶格影像，白色上下箭頭的範圍指出因在潤濕層中組成於週圍組成不同所造成的晶格特徵差異。這顆量子點高約為 4 nm，寬約為 12 nm，而潤濕層厚度約為 3 monolayers(MLs)。綜合以上觀察，試片在局部以 InGaAs 組成的區域，利用化學處理後也可以去除表面 GaAs 非晶質層，進而獲得清晰的晶格影像。

因此，我們可以推論在製備 TEM 試片內含以 GaAs 為主的異質結構，可以利用化學精細拋光處理來得到 HRTEM 影像清晰的試片。

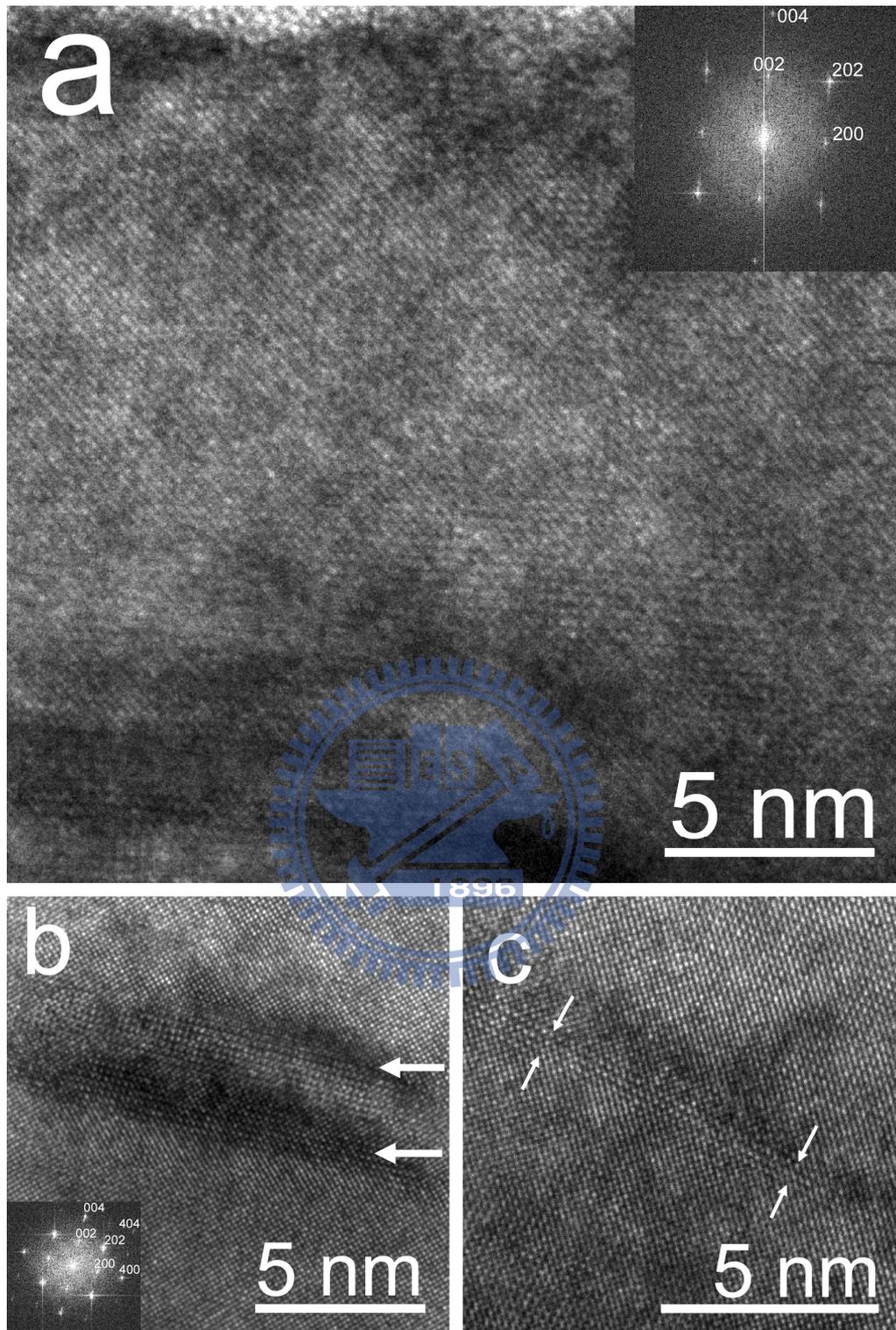


圖 4-16 (a)離子削薄後 InAs/GaAs 量子點與試片邊緣的(010)面 HRTEM 影像，在右上  
 角為相對應的 FFT 影像。(b)相同量子點在使用化學拋光處理後的 HRTEM 影  
 像，白色箭頭指出量子點的應力對比，而圖中左下角式相對應的 FFT 影像；  
 (c)為處理後的潤濕層 HRTEM 影像，白色箭頭為潤濕層的厚度。

### 4.3.6 電漿清潔法對 GaAs 試片的改善狀況

目前在製備 TEM 試片的儀器開發上，除了超低能量的離子削薄機之外，還有射頻 (Radio frequency, RF) 能量的電漿清潔系統 (Plasma cleaning system)。該清潔系統主要是利用氬氣+氫氣配方 (Ar+H<sub>2</sub>) 或是氬氣+氧氣 (Ar+O<sub>2</sub>) 配方的電漿清除試片表面的碳氫化合物 (hydrocarbon)，還有鍵結較弱的非晶質層。在這裡，我們使用 Gatan Solarus™ (Model 950) Advanced Plasma Cleaning System 處理在離子削薄後 GaAs (001) 面的試片，並使用 HRTEM 影像確認使用後的效果。

圖 4-17(a) 與 (b) 分別是使用氬氣+氫氣配方和氬氣+氧氣配方的電漿清潔 10 分鐘後，GaAs 試片 [001] 方向的晶格影像，比較圖 4-8(a) 可以得知，電漿清潔系統可以去除幾乎全部對比較弱的碳非晶質層和少部分對比強的 GaAs 非晶質層，進而讓晶格影像較為清楚，GaAs 的非晶質層厚度減少到約 12nm，但是清晰程度仍然不及化學精細拋光處理後的影像。此外，比較兩個氣體配方的影像，似乎沒有差別。在 2009 年 Janbroers 等人也證明使用電漿清潔 12 分鐘後，可以去除 12nm 的非晶碳層，然而其他材料的非晶質結構沒有辦法被去除。[4.22]

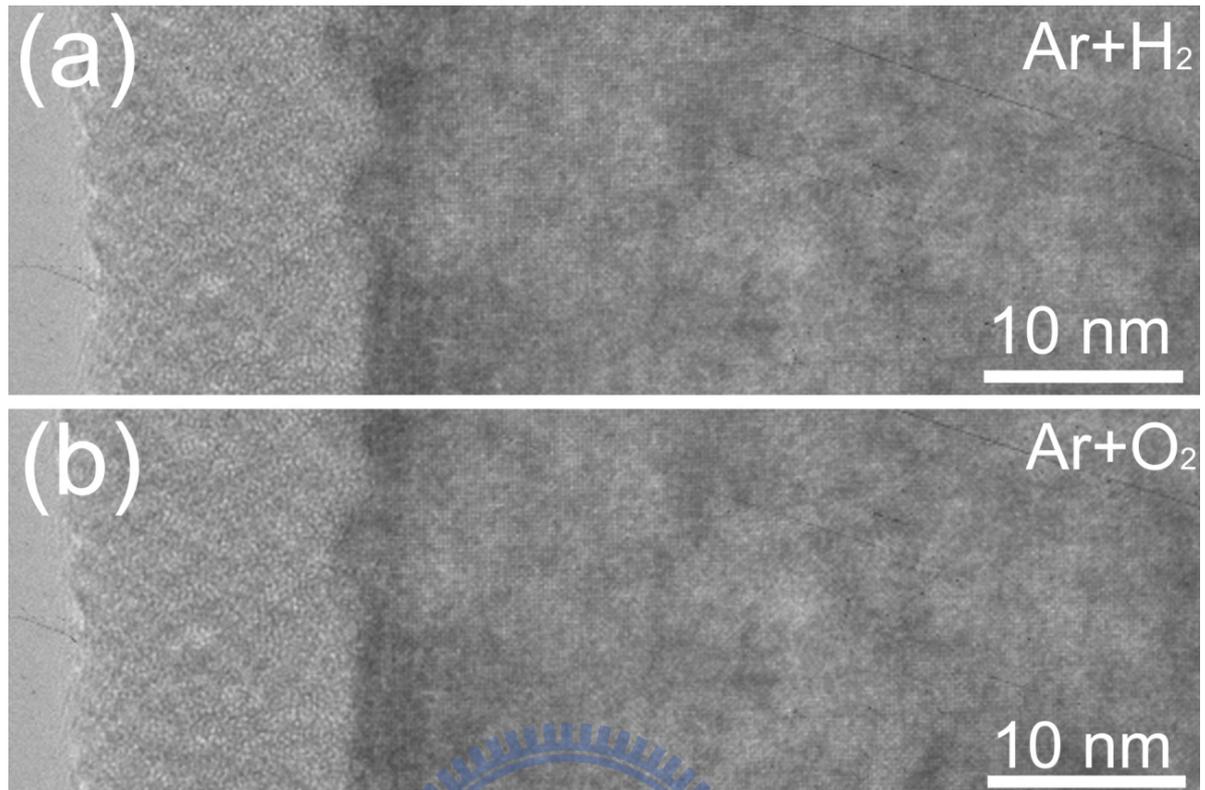


圖 4-17 電漿清潔系統處理 10 分鐘後的 GaAs (001)面試片的 HRTEM 影像，(a) 使用 Ar+H<sub>2</sub> 配方，(b)Ar+O<sub>2</sub> 配方。

## 4.4 結論

在本章節中，我們介紹了一個新的方法，化學精細拋光，來處理離子削薄後 GaAs 的 TEM 試片，並使用 HRTEM、EELS 與 SPM 等分析儀器去了解這個新方法與傳統製備試片方法的差異。GaAs 材料的 TEM 試片在傳統的製備方式上，常常會因為離子削薄機的能量轟擊(>3KeV)造成離子損傷，而這裡所謂的離子損傷主要是在試片的表面形成 GaAs 的非晶質層。藉由非晶質結構下元素的電子穿透率分析，GaAs 比 Carbon 的非晶質層在同一厚度下電子穿透率會衰減 100 倍，因此可以了解 GaAs 非晶質層對影像干擾的嚴重性。在使用化學處理後，從 HRTEM 影像的觀察，無論是(001)和(110)面的晶格影像均能有明顯地改善，以{002}的晶格影像為例，訊雜比大幅地增加 40%，這主要是因為 GaAs 非晶質層被大幅地去除的緣故。由於 TEM 分析除了影像的觀察之外，還有一部分是局部地化學分析，因此使用 EELS 去量測是否有所使用的化學溶液的汙染以及了解化學處理後的表面乾淨程度也極為重要。在使用化學精細拋光處理後試片的 EELS 結果中，並沒有氮跟硫的訊號，同時，原本表面氧化層的訊號消失而碳的訊號也大幅減少，由此可知，這個方法除了能增加影像的訊號強度，同時也兼顧了避免化學汙染。最後，我們在 SPM 的量測結果下，發現一般傳統的製備方法在離子削薄後會造成表面的粗糙度 RSM 約為 6.0nm，但是在使用化學處理後能改善到粗糙度 RSM 約為 2.9nm，如此可以減少試片局部厚度差異過大造成對比干擾。

爲了要確認以 GaAs 爲主的異質結構試片也能藉由使用這個化學處理來改善試片品質，我們觀察在使用前後 InAs/GaAs 量子點結構的晶格影像發現，在使用後量子點與潤濕層的晶格影像都能被改善。另外，我們也比較了 GaAs 試片在使用目前新型 TEM 試片電漿清潔系統後的 HRTEM 影像，發現影像的清晰程度仍無法和化學精細拋光處理後的影像相比。從以上的結果可以相信，製備 GaAs 的 TEM 試片在使用化學精細拋光處理後可以得到晶格影像清晰、乾淨和平整的試片。在之後的章節中，也將使用這個方法來幫助我們去觀察 InAs/GaAs 奈米結構的 HRTEM 和 HAADF 影像。

## 4.5 參考文獻

- [4.1] I.L. Singer, J.S. Murday, and L.R. Cooper, “Surface composition changes in GaAs due to low-energy ion bombardment.”, *Surf. Sci.* **108**, 7-24 (1981)
- [4.2] A. Barna, B. Pece, and M. Menyhard, “Amorphisation and surface morphology development at low-energy ion milling.”, *Ultramicroscopy* **70**, 161-171 (1998)
- [4.3] S. Rubanov, and P. R. Munroe, “Damage in III-V compounds during focused ion beam milling.”, *Microsc. Microanal.* **11**, 446-455 (2005)
- [4.4] Y. Yabuuchi, S. Tametou, T. Okano, S. Inazato, S. Sadayama, Y. Yamamoto, K. Iwasaki, and Y. Sugiyama, “A study of the damage on FIB-prepared TEM samples of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .”, *J. Electron Microsc.* **53**, 471-477 (2004)
- [4.5] D.G. Yu, C.H. Chen, A.L. Holmes, Jr., E.L. Hu, and S.P. DenBaars, “Comparing ion damage in GaAs and InP.”, *Microelectron. Eng.* **35**, 95-98 (1997)
- [4.6] H. Kakibayashi, and K. Nagata, “Composition dependence of equal thickness fringes in an electron microscope image of  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  multilayer structure.”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L905-L907 (1985)
- [4.7] D.B. Williams, and C.B. Carter, “Transmission electron microscopy” Plenum, New York (1996)
- [4.8] R.F. Egerton, “Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy” Plenum, New York (1996)
- [4.9] J.P. Mccaffrey, and J. Hulse, “Transmitted color and interference fringes for TEM sample preparation of silicon”, *Micron* **29**, 130-144 (1998)
- [4.10] M. Rei Vilar, J. El Beghdadi, F. Debontridder, R. Artzi, R. Naaman, A.M. Ferraria, and A.M. Botelho do Rego, “Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces.”, *Surf. Interface Anal.* **37**, 673–682 (2005)
- [4.11] C.C. Chang, P.H. Citrin, and B. Schwartz, “Chemical preparation of GaAs surfaces

and their characterization by Auger electron and X-ray photoemission spectroscopies.”, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 943-952 (1977)

[4.12] Z. Liu, Y. Sun, F. Machuca, P. Pianetta, W.E. Spicer, and R.F.W. Pease, “Optimization and characterization of III–V surface cleaning.”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 1953-1958 (2003)

[4.13] L. Reimer and K.H. Sommer, “Messungen und Berechnungen zum elektronen-mikroskopischen Streukontrast für 17-1200keV Elektronen.”, *Z. Naturforsch A* **23**, 1569 (1968)

[4.14] Z. Liu, Y. Sun, F. Machuca, P. Pianetta, W.E. Spicer, and R.F.W. Pease, “Preparation of clean GaAs(100) studied by synchrotron radiation photoemission.”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 212-218 (2003)

[4.15] G.C. DeSalvo, C.A. Bozada, J.L. Ebel, D.C. Look, J.P. Barrette, C.L.A. Cerny, R.W. Dettmer, J.K. Gillespie, C.K. Havasy, T.J. Jenkins, K. Nakano, C.I. Pettiford, T.K. Quach, J.S. Sewell, and G.D. Via, “Wet chemical digital etching of GaAs at room temperature.”, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3652-3656 (1996)

[4.16] D. Enslin, R. Hunger, D. Kraft, T. Mayer, W. Jaegermann, M. Rodrigues-Girones, V. Ichizli, and H.L. Hartnagel, “Pulse plating of Pt on n-GaAs (100) wafer surfaces: Synchrotron induced photoelectron spectroscopy and XPS of wet fabrication processes.”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* **200**, 432-438 (2003)

[4.17] C. Bryce, and D. Berk, “Kinetics of GaAs Dissolution in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O Solutions.”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 4464-4470 (1996)

[4.18] M.V. Lebedev, D. Enslin, R. Hunger, T. Mayer, W. Jaegermann, “Synchrotron photoemission spectroscopy study of ammonium hydroxide etching to prepare well-ordered GaAs(1 0 0) surfaces.”, *Appl. Surf. Sci.* **229**, 226-232 (2004)

[4.19] J. Dienelt, K. Zimmer, J. Sonntag, B. von Rauschenbach, and C. Bundesmann,

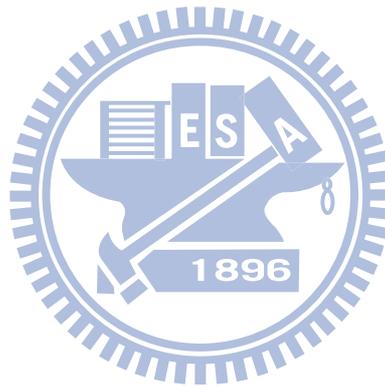
“Roughness and damage of a GaAs surface after chemically assisted ion beam etching with  $\text{Cl}_2/\text{Ar}^+$ .”, *Microelectron. Eng.* **78-79**, 457-463 (2005)

[4.20] M. De Giorgi, A. Taurino, A. Passaseo, M. Catalano, and R. Cingolani,

“Interpretation of phase and strain contrast of TEM images of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  quantum dots.”, *Phys. Rev. B.* **63**, 2453021-9 (2001)

[4.21] K. Scheerschmidt and P. Werner, “Characterization of structure and composition of quantum dots by transmission electron microscopy.” *Nano-Optoelectronics: Concepts, Physics and Devices*, Springer-Verlag, Heidelberg, 67-98 (2002)

[4.22] S. Janbroers, T.R. de Kruijff, Q. Xu, P.J. Kooyman, and H.W. Zandbergen, “Preparation of carbon-free TEM microgrids by metal sputtering.”, *Ultramicroscopy* **109**, 1105-1109 (2009)



# 第五章 層距對於超晶格 InAs/GaAs 量子點的影響

## 5.1 前言

InAs/GaAs 量子點所具有優越的物理與電子結構特性，一直是讓學術界和業界持續地關注，然而在將其商品化於光通訊應用的過程上，仍有幾個地方需要考慮，其中發光強度是十分重要的考慮因素。目前在相關文獻上有關解決這個問題，除了增加二維平面量子點的單位密度之外，也可以利用成長超晶格結構的量子點結構來增加三維立體量子點的單位體積絕對數量。由於一般成長量子點的沉積量受限於 Stranski-Krastanow Mode 成長理論，約為 3.4~3.7 MLs，過多的沉積厚度會造成在量子點結構形成缺陷，使用發光效率大幅度的降低。因此，在固定沉積量的前提下，一般增加二維平面量子點的單位密度會使得平均量子點尺寸縮小，造成電子結構的激發能階變大，激發光的波長變小，不利於光通訊的應用。所以，成長超晶格結構來增加量子點的單位體積數量是目前比較可行的解決方法。

有關於超晶格結構 InAs/GaAs 量子點結構的文獻，首次由 Goldstein 等人在 1985 年發表。[5.1]至此之後，越來越多學者因為這種結構的特殊物理特性紛紛投入相關的研究。[5.2-5.5] 在 1995 年，Xie 等人首次發現多層量子點的關聯性排列(Correlated arrangement)現象，而後 Shchukin 等人也藉由理論的推導，詳細地說明了這個現象是由於 InAs 量子點和 GaAs 層距(Spacer thickness)的應力場交互作用後所造成的，層與層之間的臨界厚度為 40 nm。[5.6] 另外，Liu 等人也在 1999 首次發現了在超晶格結構中特有的自我調整響應(Self-organized replication)現象，同時，Furukawa 等人也在 10 nm 層距的超晶格量子點結構中發現了這個現象。[5.7-5.8] 層距除了影響量子點的幾何排列，也會影響量子結構的光學特性。[5.9-5.10] 這些都暗示了藉由調整層距的不同可以控制量子點的形態，

可以得到不同的光學性質。

在這一章中，我們利用 PL、TEM 與 HAADF 等分析儀器去研究單層量子點與不同層距，30nm、20nm 和 10nm，對於超晶格結構量子點光學與結構特性上的差別。一般量子點特性的研究都是成長單層結構，因此，我們利用單層結構當作對照組來了解 30 層改變不同層距的影響。最後，我們藉由 HAADF 的影像得到了實際量測量子點在尺寸上的自我調整響應現象與層距的關係，也藉由模擬上的結果比較了實際收斂的自我調整響應現象。而這個結果是第一次在相關研究中所提出的。

## 5.2 實驗設備與方法

### 5.2.1 分析技術與儀器

#### (1) 高角度環狀暗場影像 (High-angle angular dark field, HAADF)

高角度環狀暗場影像是一種對原子序( $Z$ )相當敏感的訊息影像，一般截取系統的示意圖如圖 5-1。在該影像中，對比較亮的區域是該區域存在較大原子序的元素，這是因為當垂直入射電子穿透待測試片後，電子會與試片原子交互作用造成不同程度的非同調散射電子 (Incoherence scattering electron)。這裡所謂的非同調散射電子指的是穿出試片的電子並非垂直試片表面，而是呈現一定範圍的散射角度，將這個散射角度的電子藉由圖 5-1 的環狀偵測器收集起來利用投影透鏡(Projective Lens)成像即可得到 HAADF 影像。HAADF 影像的對比與原子序的關係以下列方程式表示：[5.11]

$$\ln \frac{I_{av}}{I_0} \approx a + v \ln Z \quad (5.1)$$

在這個方程式中， $Z$  為原子序， $a$  是與收集角度相關的儀器參數， $v$  是散射作用相關參數，一般是在 1.6~1.9， $I_0$  背景強度。藉由這個方程式的結果可以了解，在 HAADF 影

像中應力對比(Strain contrast)的影響較小。Crozier 等人也證明了在環狀偵測器收集 90~250mrad 的訊號成像幾乎能夠完全避免掉應力對比。[5.12]

在這裡我們使用日本電子 JOEL 2010F，STEM 的電子束大小約為 1nm，環狀偵測器收集角設定值為 200mrad。(大約為收集器的正中央位置)

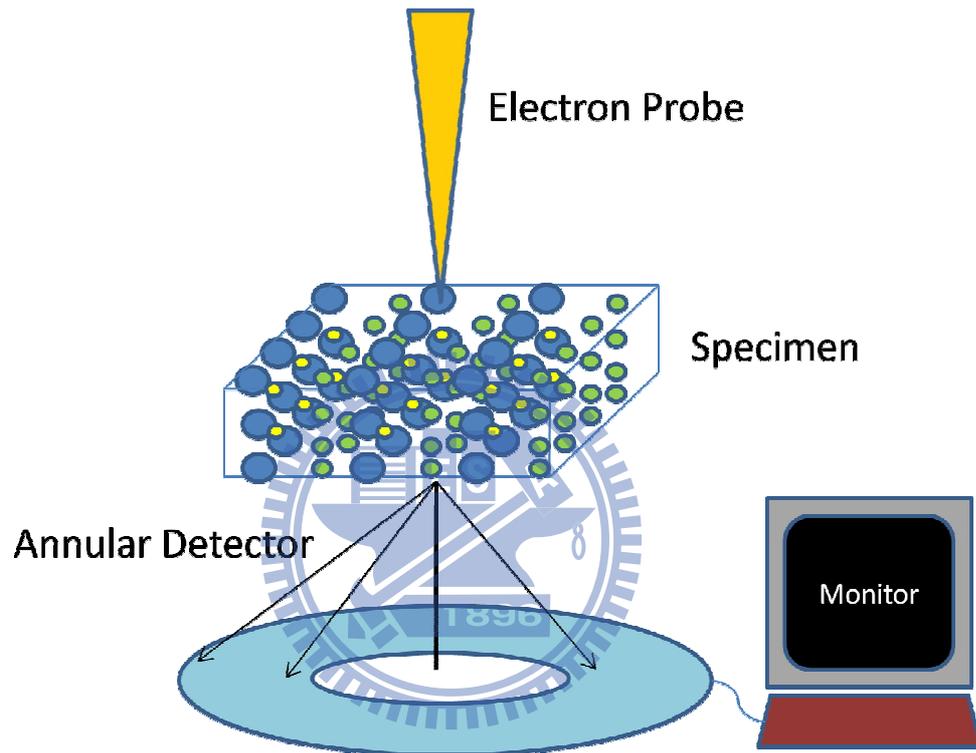


圖 5-1 高角度環狀暗場影像成像系統。

## (2)光機發光光譜儀 (Photoluminescence, PL)

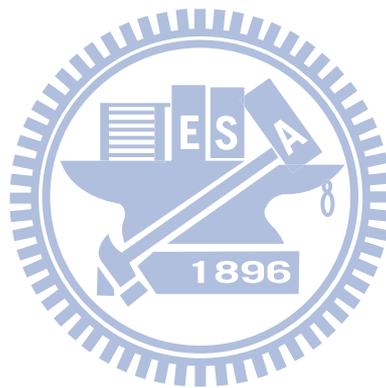
這個光譜儀是使用 532nm 倍頻紅寶石雷射(double-frequency-aluminum-garnet (YAG):N laser)，同時配備循環式液態氮降溫試片台。

## (3)弱電子束條件暗視野影像 (Weak-beam dark field image, WBDF image)

明視野影像(Bright-field, BF)是試片材料在倒空間(Reciprocal space) $g=0$  的繞射點與因電子束能量所形成的 Ewald 球交會後所形成的影像結果，如圖 5-2 的 BF。由於該繞

射點可以看做試片與電子束交互作用後，全部繞射點的平均貢獻，因此，明視野影像對比訊息有包含散射對比(Scattering contrast)和繞射對比(Diffraction contrast)。一般來說，缺陷週圍的應力場會有較強的繞射對比，所以在明視野影像中觀察缺陷狀況並不十分理想。

在圖 5-2 的 DF 指的是弱電子束條件暗視野影像。藉由將試片沿著特定晶體軸向傾斜，電子束的 Ewald 球交會到  $g=0$  和  $3g$  的倒空間繞射點，此時，在繞射圖譜(Diffraction pattern)上  $g=0$  和  $3g$  的繞射點的強度會比較亮，在將其  $3g$  的繞射點移至光軸(Optical axis)中央後強度會變弱，再將其成像即可得到弱電子束條件暗視野影像。此時在影像上特定差排(dislocation)會呈現白色細紋的對比，而沒有繞射對比的干擾，因此可以很清晰的觀察差排的狀況。圖 5-3 為沿著 $[100]_{\text{GaAs}}$  方向傾斜的真實弱電子束條件暗視野繞射影像。



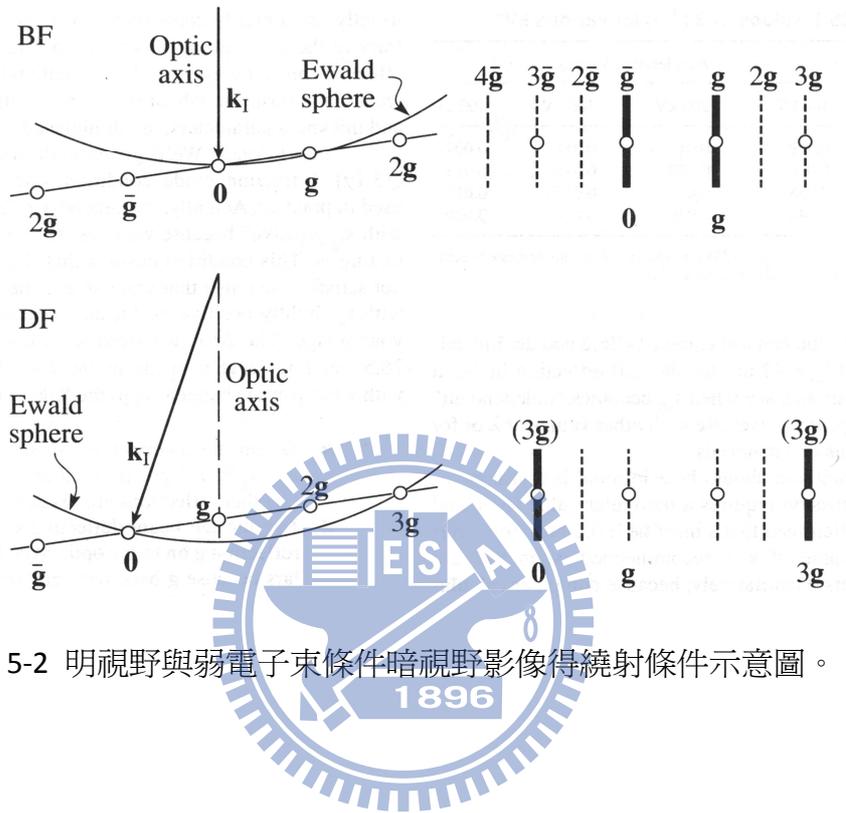


圖 5-2 明視野與弱電子束條件暗視野影像得繞射條件示意圖。



圖 5-3 真實弱電子束條件暗視野繞射影像。

## 5.2.2 實驗流程

(1) 試片成長：量子點結構是由分子束磊晶系統成長。單層量子點是以  $0.028 \text{ ML s}^{-1}$  成長速率在  $490^\circ\text{C}$  的溫度下成長純的 InAs 2.6 MLs，這個鍍膜厚度在 SK Mode 成長機制下會形成量子點與潤濕層結構，同時，沒有超過材料的彈性極限而形成缺陷。再者，在量子點的上方以  $1 \text{ ML s}^{-1}$  成長速率在  $600^\circ\text{C}$  的溫度下成長 300nm 的 GaAs 覆蓋層，而與覆蓋層相同條件的 GaAs 300nm 緩衝層在量子點位置的下方已先成長。30 層量子點結構的成長條件與單層相同，但在層與層之間的層距分別是 30nm、20nm 與 10nm 的 GaAs，而在這個週期性結構上下都有成長 60nm GaAs 和 30nm AlAs 的典型雷射反射腔(Cavity)。在單層與 30 層的量子結構上下 GaAs 的厚度差異並不會影響量子點的特性，因為覆蓋層均已超過層與層相互影響的臨界厚度 40nm。

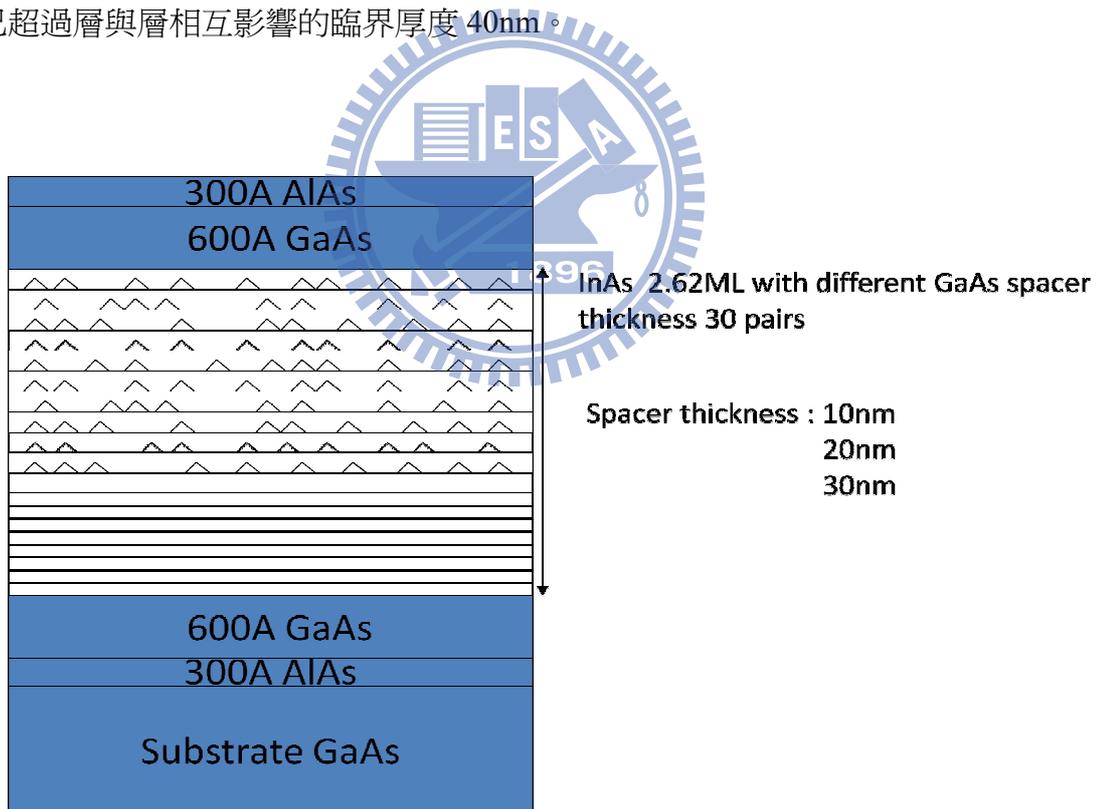
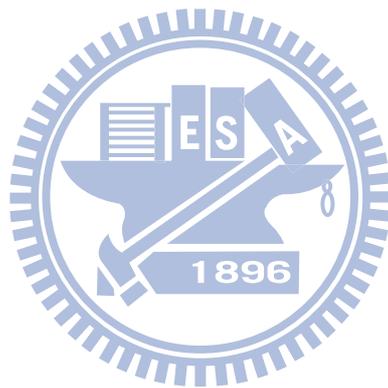


圖 5-4 30 層 2.6MLs InAs/GaAs 結構圖。

(2) TEM 試片製備：與前一章節準備 TEM 試片的方法相同，製備了  $[010]_{\text{GaAs}}$  方向的 2.6 MLs 量子點單層與 30 層結構層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的試片。

- (3) 材料結構與光學性質分析：藉由 PL、TEM 與 HAADF 等分析儀器研究單層與超晶格結構層距 30nm、20nm 與 10nm 的光學與物理特性的變化。



## 5.3 實驗結果與討論

### 5.3.1 光激發光光譜分析

光激發光光譜(PL)在量子點相關研究上是一種非常有用的分析方法。圖 5-5 是在低溫 20K 與低雷射激發能量 0.13mW 的狀態下量測單層與超晶格結構層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的光學特性。在這裡使用低溫 PL 的原因是為了避免熱效應干擾量子點光學特性的量測，而低激發能量主要是防止雷射能量加熱 (Laser-induced heating) 試片。這四個試片的低溫光譜均可以由高斯分佈解析成 2 個發光峰(Emission peak)，在低能量的峰為基態(Ground state, GS)，在高能量的峰稱為第一激發態(The 1<sup>st</sup> excited state, ES)。在這個章節中，我們著重基態的光學特性，因為已被證明直接與量子點的結構特性相關，而激發態的發光機制目前並沒有比較明確的定論。

[5.13-5.14]

初步觀察光譜的形狀，10nm 層距量子點的光譜很明顯地與其他量子點光譜就基態與第一激發態的強度比例有很大的差別，一般量子點的基態強度會大於第一激發態強度，如同單層與 3 超晶格結構層距為 30nm 和 20nm 的量子點；然而，10nm 層距的量子點在第一激發態強度卻大於基態強度的 4 倍左右。上述現象的原因，在目前的文獻上並沒有理論的討論，而就觀察的結果，Kim et al. 歸因於量子點高寬比 (Aspect ratio, AR)，就他們的觀察發現當量子點有較小的 AR 值時，會有第一激發態強度大於基態的 PL 光譜。[5.14]

單層 2.6MLs InAs/GaAs 量子點在溫度 20K 下的基態能量為 1.059 eV，半高寬為(a full width at half maximum, FWHM) 23 meV。30 層量子結構在相同條件下，試片間層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的基態能量依序為 1.030 eV、1.050 eV 與 1.077 eV，而半高寬依序為 27 meV、32 meV 與 35 meV。一般來說，量子點的尺寸會越大則基態能量越低，不過，量子點高度與寬度的值對於基態能量的變化有不同程度的差異；而基態的半高寬一般是與量子點的尺寸分佈和缺陷有關。由於影響量子點光學特性的因素，在目

前相關研究的文獻上往往不只是單一原因影響。因此，在後面的小節中均會以 TEM 與 HAADF 影像直接觀察配和統計的結果來探究 PL 的差異。

除了低溫PL光譜之外，變溫PL光譜也是量子點光學特性中重要的量測項目之一，藉由這個量測可以了解量子點電子結構在不同溫度下的變化。圖5-6(a)和(b)分別是在變溫PL光譜中基態與第一激發態的能量變化。在圖5-6(a)，基態能量的變化趨勢似乎可以分成兩群：較平緩變化為單層與層距為30nm的量子點結構，較劇烈變化為超晶格結構層距為20nm與10nm的試片。這說明使用30nmGaAs的層距，可以讓超晶格結構量子點的電子結構與單層相似，有比較好的熱穩定性，而過小的層距可能會造成量子點的熱穩定性不佳，這可能是因為層距較小造成垂直相鄰的量子點有較大相互影響的應力場(Strain field)。當溫度變化時，結構附近的晶格長度會因為熱效應而改變，造成週遭地應力場會有較劇烈的變化，同時，讓量子點的電子結構比較不穩定。這四個試片與GaAs和InAs塊材形式的基態變溫光譜均符合Varshni定律(如圖5-6(a))，這個暗示了內層量子點的尺寸分佈是單一自然分佈。[5.16-5.17] 在圖5-6(b)，四個不同結構的試片在第一激發態的變溫PL光譜上似乎沒有太大的分別。在變溫PL光譜上，值得一提的是層距為10nm的量子點在溫度100K後已無發光訊號，這可能是因為結構中有比較高的缺陷密度造成當試片溫度上升超過100K時，缺陷態(Defect states)會侷限大部分的載子，讓量子結構的發光強度不足以被量測出來。[5.18-5.20]

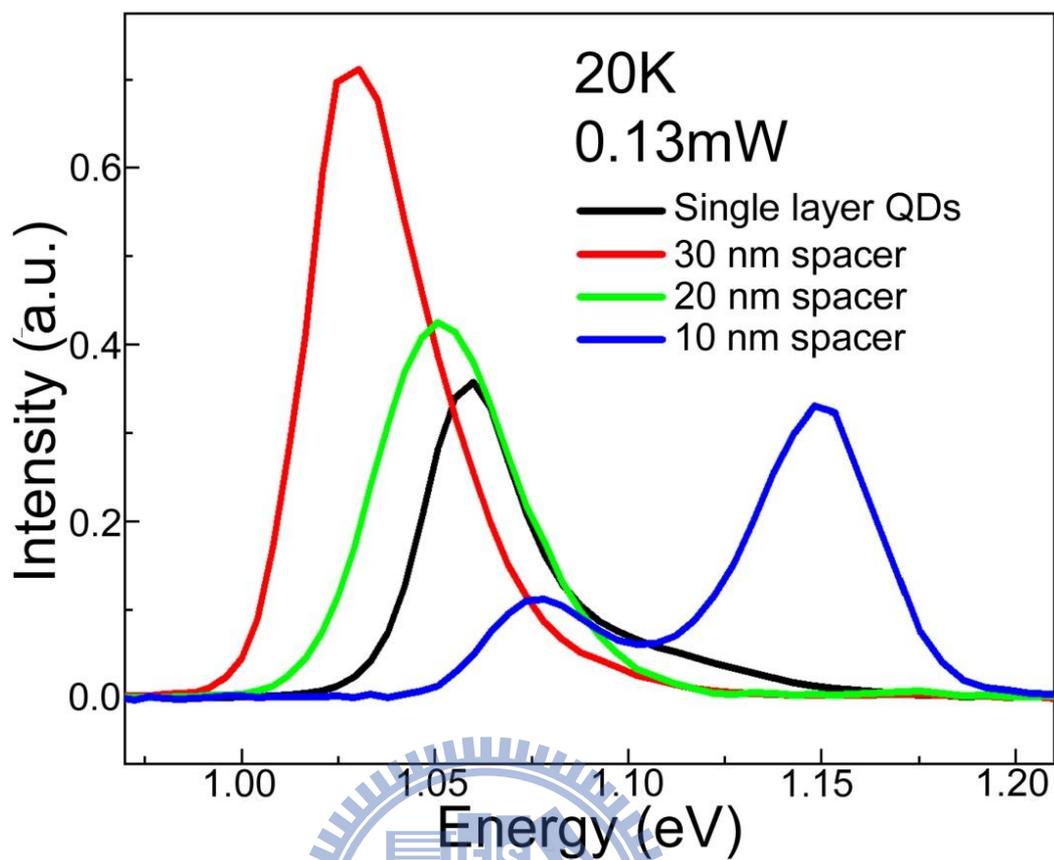


圖 5-5 低溫低雷射能量下單層與 30 層層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的 PL 光譜。

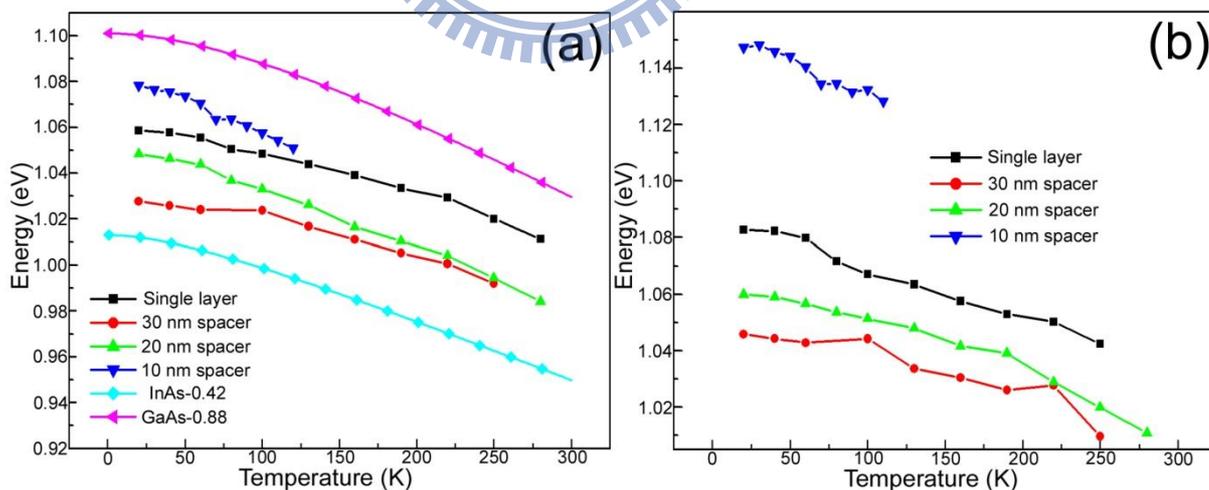


圖 5-6 (a)單層與 30 層不同層距的量子點在變溫 PL 光譜中基態能量的變化。

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。

### 5.3.2 明視野影像分析

明視野(Bright field,BF)影像在傳統 TEM 擷取影像中十分常見。在量子點相關研究中，明視野影像可以提供大範圍地內部結構的初步觀察，同時，也藉由應力對比(Strain contrast)與質量-厚度對比(Mass-thickness contrast)可以確定量子點的位置。

圖 5-7(a)、(b)和(c)分別為層距為 30nm、20nm 與 10nm 的 30 層 2.6MLs InAs/GaAs 量子點 BF 影像。BF 影像的觀察中，在不同層距的條件下，垂直排列分佈有顯著的差異。藉由二維明視野投影影像的觀察，層距為 30nm 的量子點排列似乎為弱關聯性排列，層與層之間的量子點排列大致上呈現  $65^{\circ}\sim 85^{\circ}$  的排列角度；而在 20nm 與 10nm 層距的結構中，95%的量子點均呈現  $90^{\circ}$  的垂直排列，這代表在層與層之間的量子點有強關聯性。[5.21]

在 Shchukin et al.的理論計算結果，多層量子點結構關聯性與反關聯性排列 (Correlation and anti-correlation)均有特定條件，而就層距小的條件下，超晶格量子點結構均會以強關聯性排列，這是因為鄰近層的量子點有較強的應力場交互作用原因。

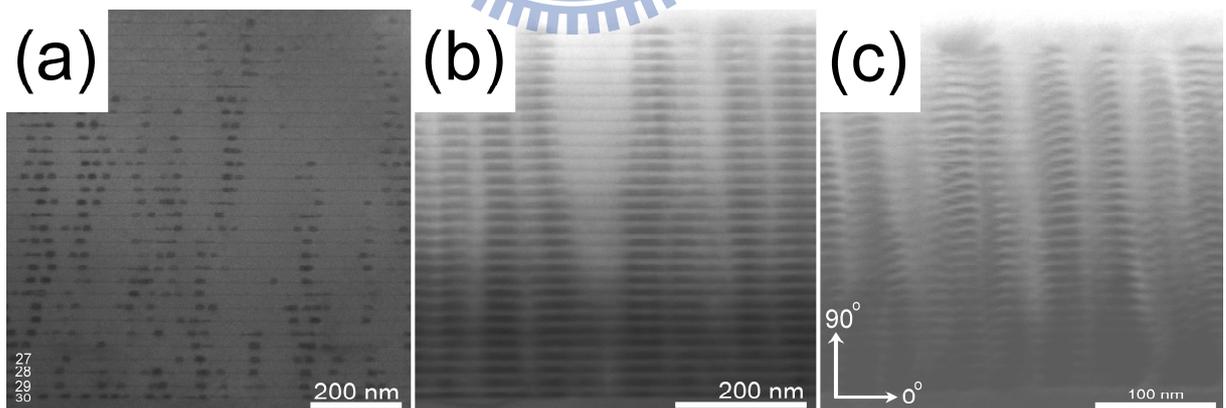


圖 5-7 層距為(a) 30nm、(b) 20nm 和(c) 10nm 的 30 層量子點明視野影像。

### 5.3.3 缺陷分析

在變溫 PL 的量測中，10nm 層距的 30 層 2.6MLs InAs/GaAs 量子點在溫度 100K 時就無發光訊號，就結果推論應該是缺陷造成發光強度的大幅降低。因此，在這個小節中，我們藉由 BF 與 WBDF 影像觀察 10nm 層距的量子點結構中缺陷狀況。圖 5-8(a)為該結構中缺陷密度較高的區域。很明顯地，缺陷存在的區域與沒有缺陷的區域在 BF 影像上有很大的差異，比較圖 5-7(c)與 5-8(a)可以得到在缺陷集中的區域，藉由對比幾乎無法判定量子點的位置與形貌，因為許多由缺陷的繞射對比所形成的黑線干擾了整個影像的觀察。圖 5-8(a)的紅色方框內是圖 5-8(b)的區域。圖 5-8(b)是弱電子束條件下的明視野影像，與一般明視野影像相比，繞射對比的干擾較少。圖 5-8(c)、(d)與(e)是在不同  $g$  方向的 WBDF 影像，如圖所示。在三個不同弱電子束條件暗視野影像中，白色線所表示的是  $g$  值方向與差排  $Burge$  方向垂直後，符合  $g \cdot b = 0$  條件所形成的對比。很明顯地，在同一個區域中三個不同的成像條件的白色缺陷條紋說明了 10nm 的層距會讓量子點形成了不同形式的差排如：穿過層與層之間的線差排(Threading dislocation)、還有部分差排(Partial dislocation)。這些缺陷影像提供了之前變溫光譜上 10nm 層距量子點在高於量測溫度 100K 後，就沒有發光訊號的解釋。

爲了研究在缺陷密度較低的區域是否也有缺陷存在，利用一般 BF 影像中沒有與圖 5-8(a)相似的區域做 WBDF 影像觀察。在圖 5-9(a)中量子點週圍並沒有黑線分佈，同時，量子點的形貌也可以被觀察出來，這是缺陷密度較低的區域。藉由在圖 5-9(b)中 WBDF 影像的觀察，該區域仍有線差排與部分差排存在，不過數目已經少很多。在圖 5-9(b)的左邊有一個線差排從底部穿過量子結構層到表面，而量子點週圍的部分差排也大部份沿著同一個  $Z$  軸方向產生。這可以證明在 10nm 層距的量子點結構中即使在一般 BF 影像上觀察到沒有明顯存在缺陷的區域，利用 WBDF 影像可以呈現出特定條件的缺陷。因此，10nm 層距對於 30 層 2.6 MLs InAs/GaAs 量子點的成長會造成應力累積超過材料的臨界極限形成缺陷，進而影響結構的光學特性。

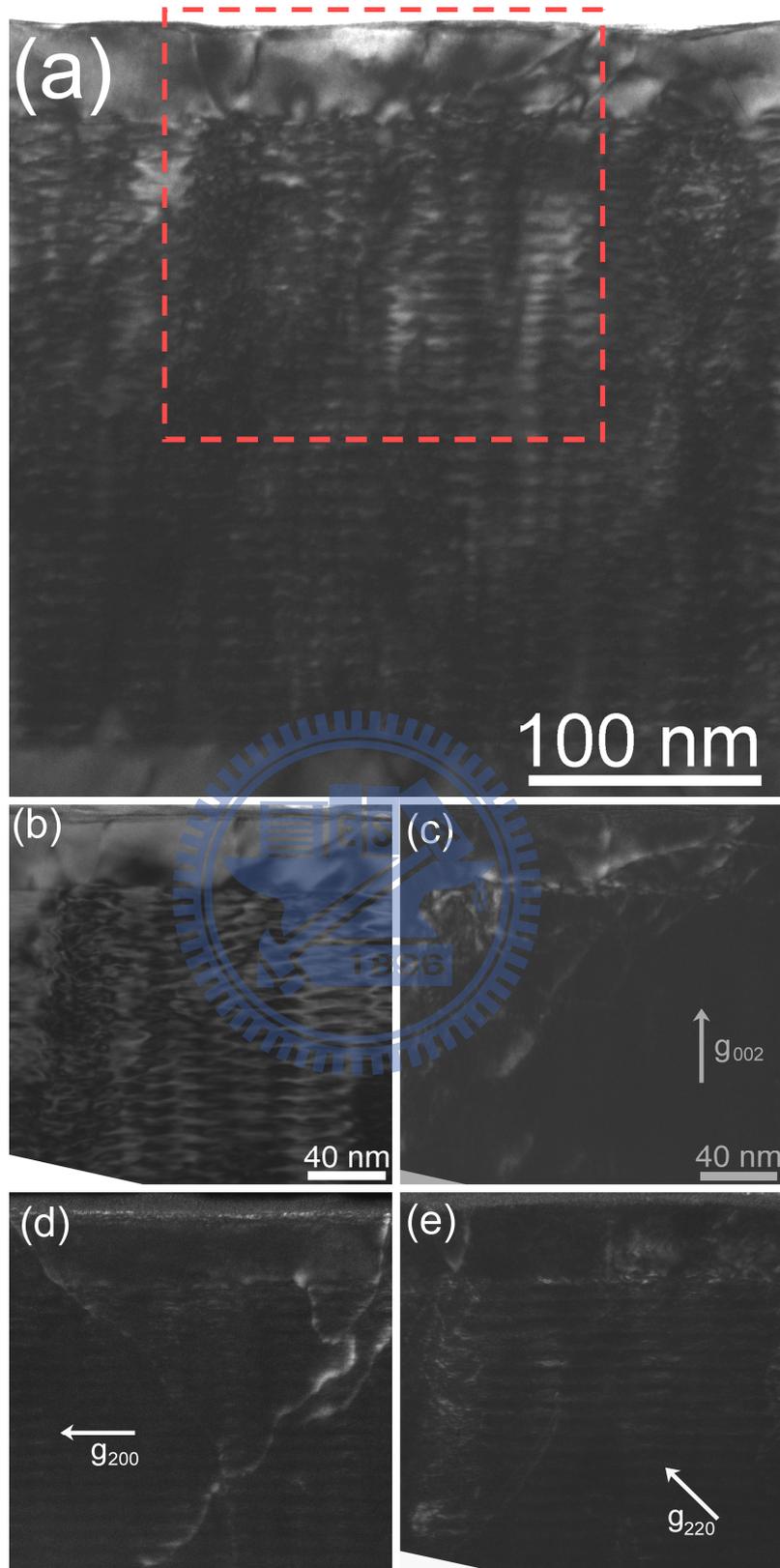
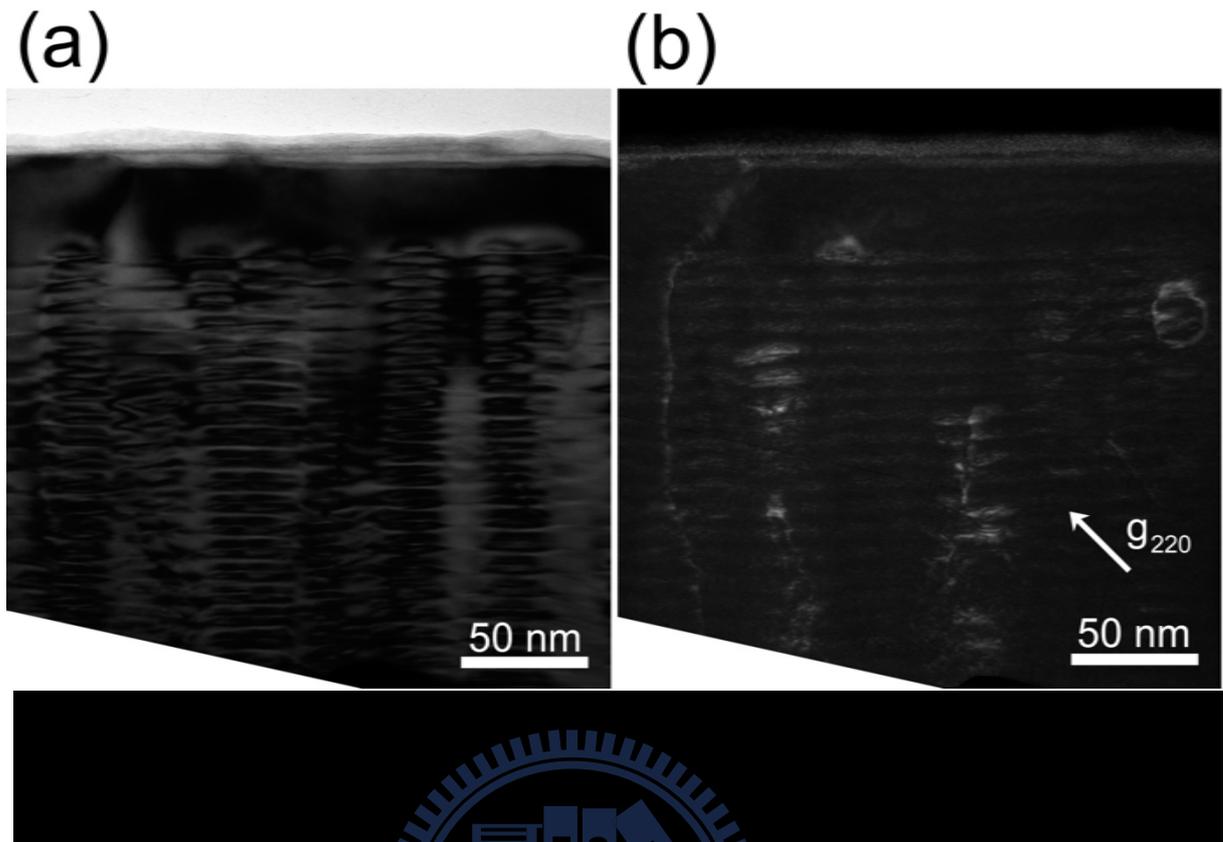


圖 5-8 (a) 10nm 層距量子點結構在缺陷密度較高區域的 BF 影像，紅色方框為(b)影像的區域。(b)為弱電子束條件明視野影像，而(c)、(d)和(e)分別是不同的  $g$  值方向的 WBDF 影像。



除了線差排與部分差排存在外，我們藉由 HRTEM 影像觀察是否有晶格不匹配差排 (Misfit dislocation)，同時利用互相垂直的 $\{220\}$ 和 $\{\bar{2}20\}$ 面來觀察晶格排列的狀況。圖 5-10(a)是在 30 層中的第 27 和 28 層的 HRTEM 影像，該影像是沿著 $[010]_{\text{GaAs}}$  方向擷取，量子點和潤濕層位置大致可以從晶格特徵(Lattice feature)的不同來辨別。圖 5-10(b)是圖 5-10(a)的 FFT 影像，藉由個別對 $\{\bar{2}20\}$ 和 $\{220\}$ 的繞射點做反 FFT 分析可以得到與圖 5-10(a)同區域的 $\{\bar{2}20\}$ 和 $\{220\}$ 面依序為圖 5-10(c)和(d)。觀察圖 5-9(c)和(d)可以發現，在上下兩層量子點內和之間均有晶格不匹配差排的存在(紅色圓圈)，但是在潤濕層卻沒有。這可以推論在 10nm 層距的結構中 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的區域臨界應力釋放是藉由在量子點裡面和週圍產生晶格不匹配差排，而幾乎不在潤濕層週圍產生。

最後，我們使用 HAADF 影像分析在 10nm 層距的結構中缺陷區域的元素變化。圖 5-11(a)和(b)分別為同區域的 WBDF 和 HAADF 影像。很明顯地，在兩張圖中用白色箭頭指出的地方各別是缺陷與相對應的重元素位置完全吻合，這說明了銾(In)元素會沿著

線或是部分缺陷分佈。這個現象會影響量子點的侷限效應(Quantum confinement effect)，造成光譜的半高寬變寬，這個現象符合 Bimberg *et al.* 推論的缺陷會形成鉚濃度較高的部分。[5.22] 此外，從上述的結論來看 10nm 與 20nm 層距結構的基態半高寬與 BF 影像可以推斷差排缺陷的對於超晶格結構中量子點排列關係並沒有太大的影像。因為，就基態半高寬來判斷，10nm 層距結構相較於 20nm 層距結構應該存在較多的差排。不過，在 BF 影像的觀察中，這兩個結構的量子點排列並沒有太大的差異。



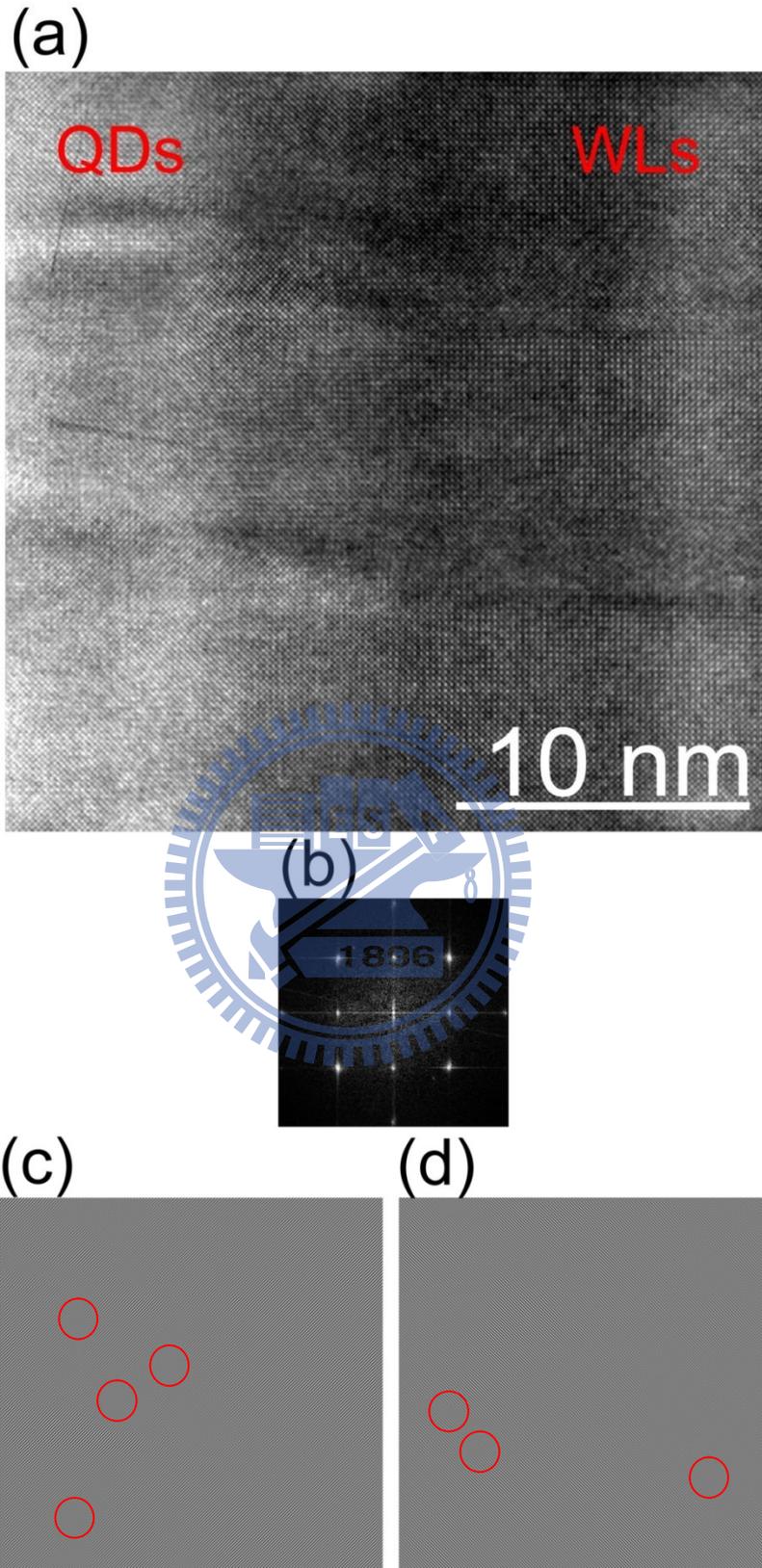


圖 5-10 (a)第 27 和 28 層量子點與潤濕層的 HRTEM 影像。(b)為全區域的 FFT 影像。(c)和(b)分別為 $(\bar{2}20)$ 和 $(220)$ 面的晶格條紋，面積與(a)相同。

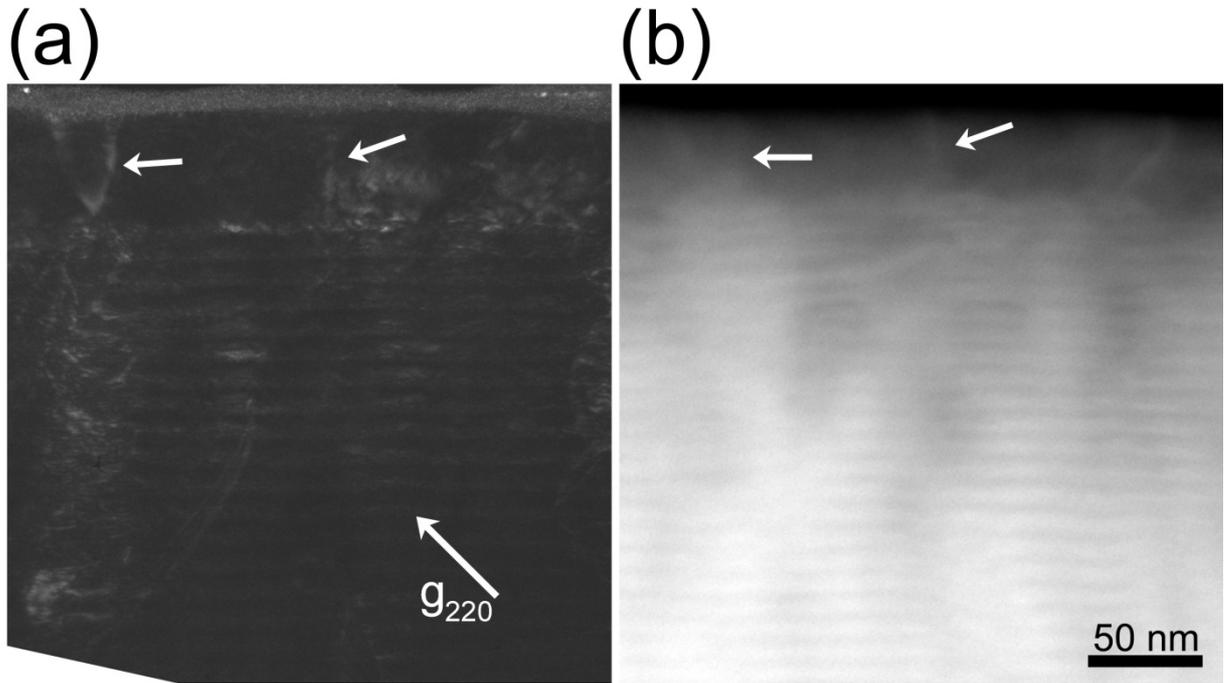


圖 5-11 相同區域的 WBDF 野影像(a)與高角度環狀暗場影像分析。

白色箭頭是缺陷相對應的位置。



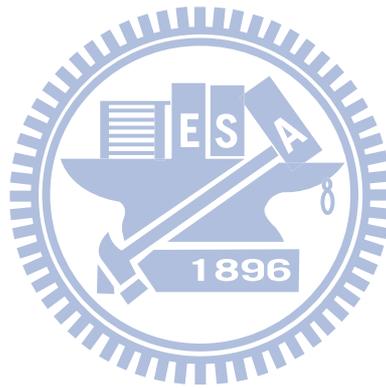
### 5.3.4 高角度環狀暗場像(HAADF-STEM)分析

在內層量子點的相關研究中，尺寸的量測往往是十分困難，一般會使用 AFM 量測與內部量子點相同成長條件的表面量子點當作內層量子點的尺寸，但是即使成長條件都相同，但表面與內層量子點無論是 PL 光譜的量測結果與實際觀測結果還是有差異，因此，藉由使用 TEM 技術觀測真實內層量子點的結構特性是必要的。[5.23-5.24] 再者，使用一般 TEM 影像觀察內部量子點會因為受到應力對比(Strain contrast)的影響，而無法確定真正的尺寸，所以在這個小節中，我們使用高角度環狀暗場像分析與統計四個結構不同的內部量子點尺寸。

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，這些影像是試片沿著[010]GaAs 方向擷取。在這裡，取得 HAADF 影像需要說明的是試片厚度不能太厚，同時擷取影像倍率也不能太小，否則會喪失量測量子點尺寸的解析度。在 HAADF 影像上，對比為白色的區域是重元素濃度較高的區域。藉由圖 5-12 的觀察，發現量子點尺寸與幾何結構均有明顯地不同，其次，在多層結構的量子點關聯性排列上與 BF 影像觀察一致。

爲了要瞭解尺寸與結構的關係，我們藉由量測各個結構多張的 HAADF 影像來統計，如圖 5-13。圖 5-13(a)和(b)分別是單層(SL)與超晶格結構層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的量子點高與寬統計圖。藉由圖中的量子點尺寸計算，單層量子點的平均高度為  $6.4 \pm 1.0 \text{ nm}$ ，平均寬度為  $19.7 \pm 1.0 \text{ nm}$ ；而層距為 30nm 的量子點平均高度與寬度分別為  $11.0 \pm 1.0 \text{ nm}$  和  $20.5 \pm 1.0 \text{ nm}$ ，層距為 20nm 的量子點平均高度與寬度分別為  $7.5 \pm 1.0 \text{ nm}$  and  $30.5 \pm 1.0 \text{ nm}$ ，層距為 10nm 的量子點平均高度與寬度分別為  $4.1 \pm 1.0 \text{ nm}$  and  $27.7 \pm 1.0 \text{ nm}$ 。在量子點的幾何結構與 PL 光譜中基態能量的對應上，似乎高度對於能階的變化影響比較大。[5.24] 在量子點的高寬比上(Aспект ratio, AR)，單層量子點值為 0.32，層距為 30nm 量子點為 0.54，層距為 20nm 量子點為 0.25，層距為 10nm 量子點為 0.15。一般來說，量子點的高寬比與量子點形成週圍的應力場有關，這個現象與不同的覆蓋層材料造成量子點

應力場調整進而改變量子點的尺寸研究相似。[5.26-5.27] 以單層的值為比較的依準，層距為30nm的2.6MLs InAs/GaAs量子點受到上層量子點應力場舒展作用，造成量子點的高度比較高；而20nm與10nm的量子點應該是擠壓作用。在圖5-13上，很明顯地層距為10nm的量子點具有較一致性的尺寸，而單層與層距為30nm的量子點尺寸分布較廣，這和一般認知的PL光譜中基態的半高寬與量子點尺寸的關係違背，因此，我們可以就前一章節的分析結果推論在PL光譜中的基態半高寬應該與缺陷存在的密度有關。同時，這個藉由HAADF影像量測內層量子點尺寸分佈在不同層距的結果與Howe等人的研究相同，不過他們利用AFM量測不同層距的表面量子點尺寸分佈。[5.28]



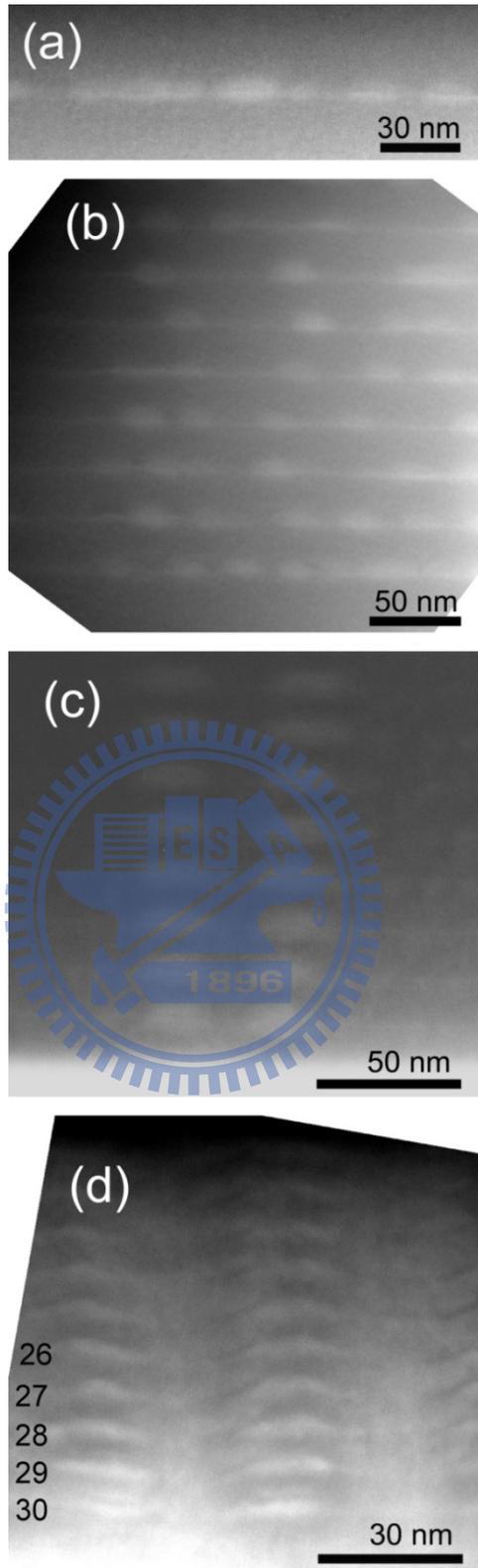


圖 5-12 (a)、(b)、(c)和(d)依序為單層和 30 層層距為 30nm、20nm 與 10nm 的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點底部幾層的 HAADF 影像，這些影像是沿著 $[010]_{\text{GaAs}}$  方向擷取。

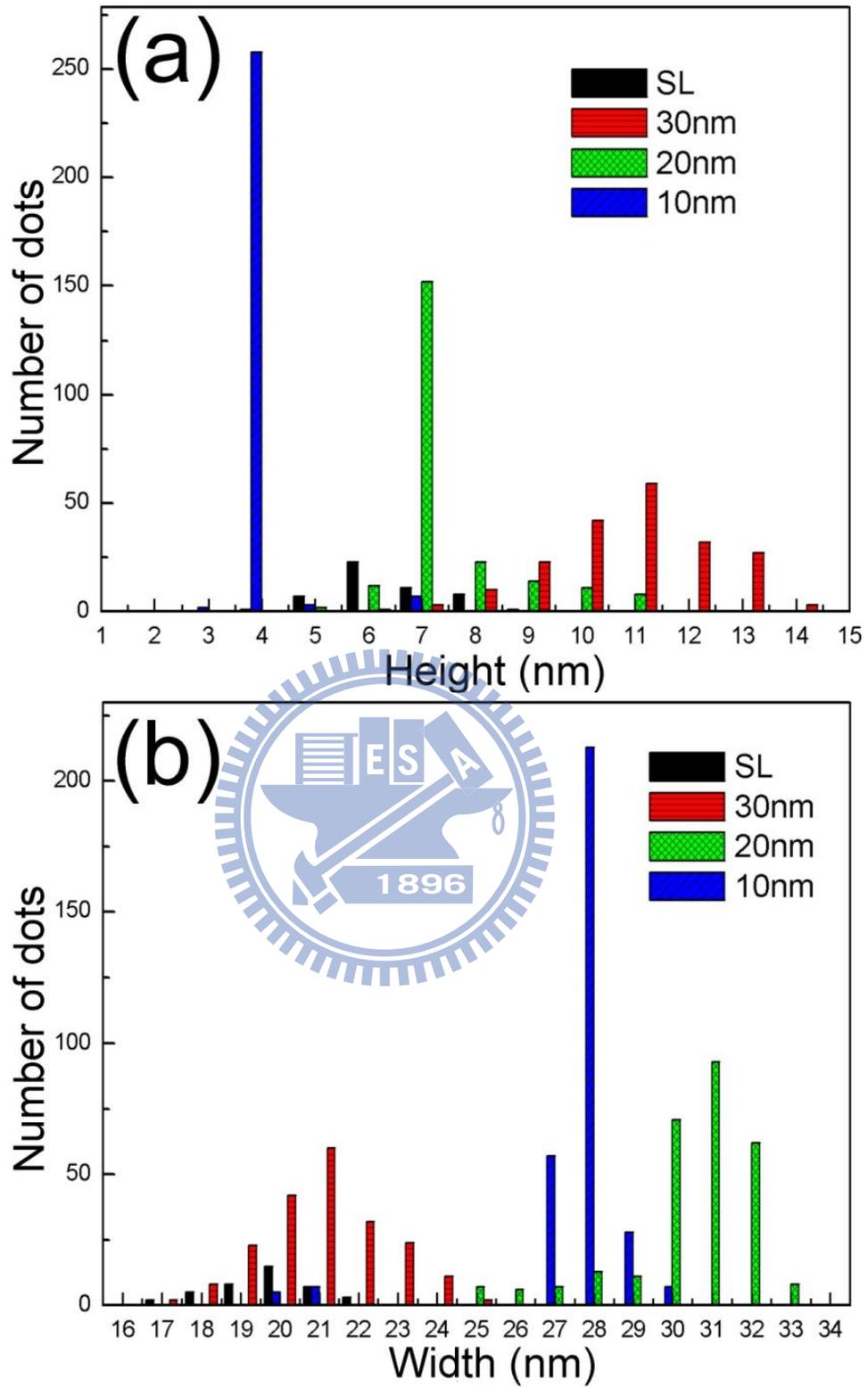


圖 5-13 藉由 HAADF 影像的量測單層(SL)與 30 層層距分別為 30nm、20nm 與 10nm 的 2.6MLs InAs/GaAs 量子點的高 (a)與寬(b)統計長條圖。

### 5.3.5 自我調整響應現象與層距的分析

在這個小節中，將呈現在超晶格量子點結構中自我調整響應現象與層距的關係，量測的結果將與理論模擬的數據做比較。這個特殊的現象是在 1999 由 Liu 等人首先提出，由於 GaAs 層距的不同可以對 InAs 量子點週圍的應力場造成不同程度上的影響，這個應力場的影響會在底部幾層的量子點反應結構上的變化。[5.7] 理論的關係如以下方程式：

$$\epsilon(x) = -\epsilon(L)[\zeta(1 + \zeta^2)^{-3/2}(2 + \zeta^2) - \eta(1 + \eta^2)^{-3/2}(2 + \eta^2)] \quad (5.2)$$

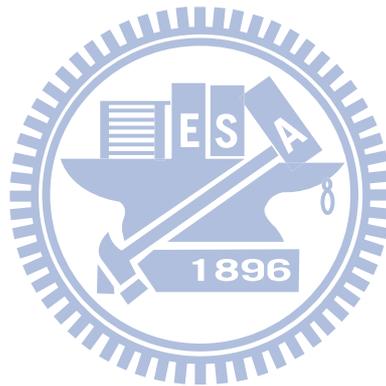
在這個方程式中， $\epsilon(L) = CH/L^2$ ， $\zeta=(x+W)/L$ ， $\eta = (x - W)/L$ ，C 為晶格不匹配與結構中材料彈性的相關參數，H 為量子點的高度，W 為量子點一半的寬度，x 為空間軸向。為了理論上計算，Liu 等人假設

$$B_i/x_{oi} = 0.75 \quad (5.3)$$

在這個方程式中， $B_i$ 為 第i層中量子點的寬度， $x_{io}$ 為第i層延伸的應力場範圍。藉由在多層量子點結構中沒有明顯缺陷的區域量測HAADF影像，得到底部幾層量子點實際的結構參數。圖5-14(a)為從第30層到第24層的實際量測的量子點高度的變化。層距為 30nm的量子點變化與其他兩組試片有明顯的差異，第30層量子點的高度是最低然後升高到第26層厚維持平衡；而其他兩組試片則是第30層最高而後降低，又以層距為10nm的量子點變化最劇烈，10nm的結果也與Furukawa等人觀察的結果相同。[5.8] 這個現象推測是由於層與層之間應力場相互影響所形成的結果。[5.29] 在圖5-6的三個圖中可以觀察出，無論是哪一個層距的結構，底層的量子點數目似乎較多，而隨著層數向上量子點的數目減少，一般認為是因為成長多層結構時，一開始的第30層(最底層)量子點成長與單層相

似，隨著成長層數漸漸增加，多層結構量子點長時間在製程溫度下，有較充足地時間藉由擴散與應力便話來調整量子點的結構。[5.30-5.32]

圖5-14(b)是從第30層到第24層的實際量測的量子點高寬比的變化與理論計算的結果。在這理，理論方程式中的C值假設為1。層距為30nm的量子點高寬比值變化不大，大約都在0.5左右，這可以證明30nm層距的使用在30層量子結構中可以造成量子點週圍應力較為均勻；而20nm與10nm層距的量子點高寬比隨著向上的層數減少，又以10nm得最的劇烈，這個結果可以再次支持20nm與10nm層距會使得量子點受到上層量子點的擠壓而變矮。這些實際量測的結果與理論計算的結果趨勢相似，這可以說明理論的公式大致上可以預測實際量測結果的趨勢。再仔細觀察，隨著層距的增加，理論的計算結果會有較大誤差。因此，可以推論C值可能會因為層距的不同而改變。



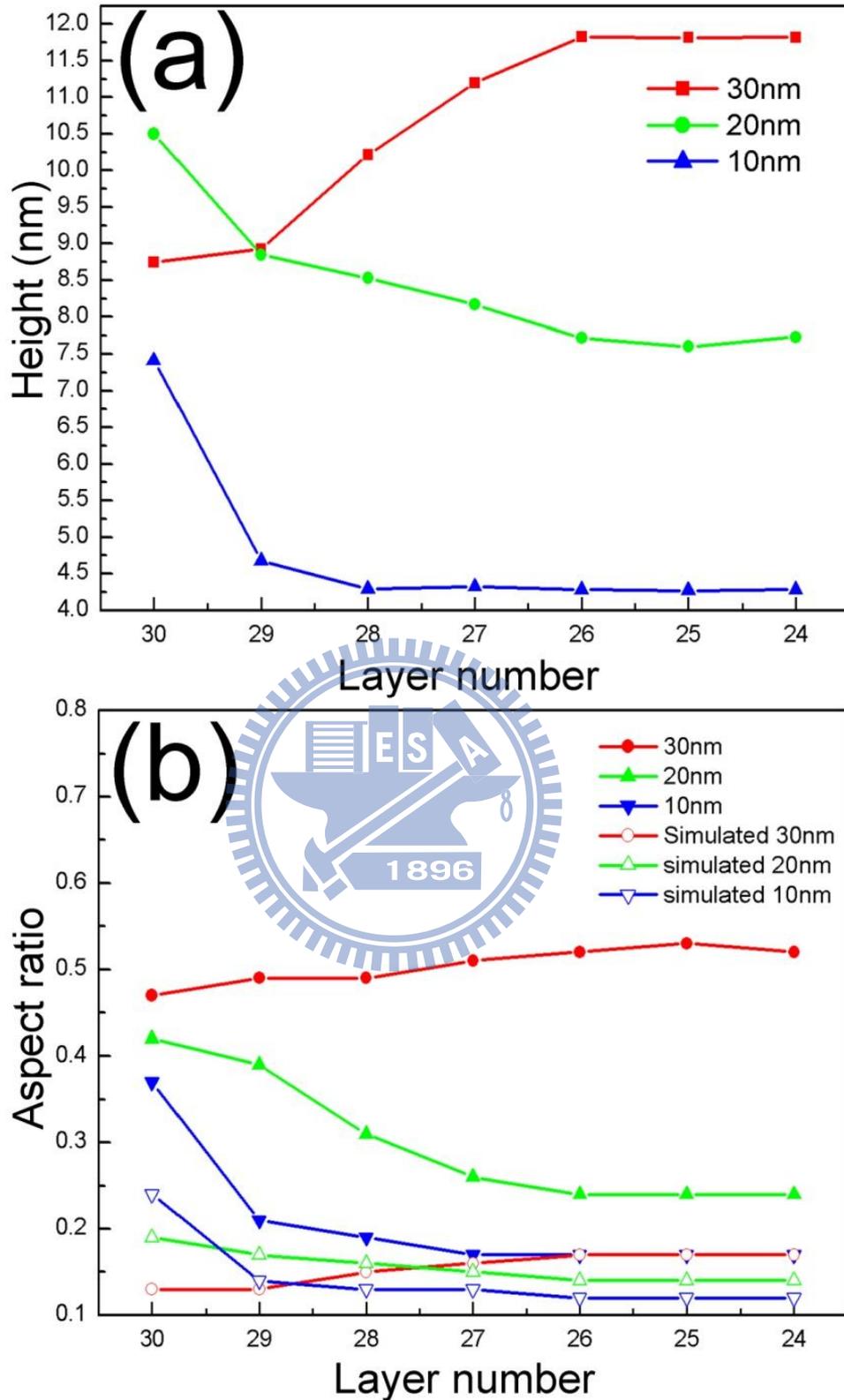


圖 5-14 從最底層第 30 層到第 24 層層距為 30nm、20nm 與 10nm 的量子點高度變化(a)和高寬比變化(b)。在(b)中，中空符號是理論計算的結果。

## 5.4 結論

在這一個章節中，我們呈現 30 層 2.6MLs InAs/GaAs 量子點在不同的層距影響下，量子點光學與結構特定的變化。在 PL 結果中，30nm 層距的使用可以得到最低的基態能量，同時也對具有較佳溫度的穩定性；而 20nm 與 10nm 的光學特性相對於言比較差。10nm 層距的使用更會產生線缺陷與部分缺陷，而晶格不匹配缺陷都會在量子點附近產生。HAADF 影像的觀察得到與 PL 結果相符合的量子點幾何特徵，在這個結果中，可以支持量子點的高度對於基態的能量有較直接的影響，同時也獲得藉由層距的不同會影響量子點幾何與尺寸上的不同。最後，多層量子點結構中特有的自我調整響應現象藉由 HAADF 影像也被觀察獲得。在最後幾層量子點的幾何尺寸會因為應力場在層距的不同有不同的變化。以量子點高度來說，層距為 30nm 的量子點與其他兩組試片不同，這可能是由於層距的不同造成上層量子點的應力場對與下層量子點有所不同；以量子點的高寬比來說，30nm 層距的使用可以讓量子點週圍地應力場較為均勻，而 20nm 與 10nm 的層距會讓量子點受到上層量子點較大的壓應力使得平衡狀態的量子點較為扁平。

## 5.5 參考文獻

- [5.1] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, and G. LeRoux, "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices.", *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985)
- [5.2] 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)
- [5.3] S. Chakrabarti, N. Halder<sup>1</sup>, S. Sengupta<sup>1</sup>, Sandip Ghosh, T.D. Mishima, and C.R. Stanley, "Vertical ordering and electronic coupling in bilayer nanoscale InAs/GaAs quantum dots separated by a thin spacer layer.", *Nanotechnology* **19**, 505704 (2008)
- [5.4] B. Lita, R. S. Goldman, J. D. Phillips, and P. K. Bhattacharya, "Nanometer-scale studies of vertical organization and evolution of stacked self-assembled InAs/GaAs quantum dots.", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2824 (1999)
- [5.5] C.Y. Lee, J.D. Songa, J.M. Kim, K.S. Chang, Y.T. Lee, T.W. Kim, "Dependence of the optical properties on the GaAs spacer thickness for vertically stacked InAs/GaAs quantum dots.", *Mater. Res. Bull.* **39**, 135-139 (2004)
- [5.6] Q. Xie, P. Chen, and A. Madhukar, "InAs island-induced-strain driven adatom migration during GaAs overlayer growth.", *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2051 (1994)
- [5.7] F. Liu, E. Davenport Sarah, M. Evans Heather, and M.G. Lagally, "Self-Organized Replication of 3D Coherent Island Size and Shape in Multilayer Heteroepitaxial Films.", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2528 (1999)
- [5.8] Y. Furukawa, S. Noda, M. Ishii, A. Wakahara, and A. Sasaki, "Stacking Number Dependence of Size Distribution of Vertically Stacked InAs/GaAs Quantum Dots.", *J.*

*Electron. Mater.* **28**, 452 (1999)

- [5.9] 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)
- [5.10] T. Srinivasan, S.N. Singh, Umesh Tiwari, R.K. Sharma, R. Muralidharan, D.V. Sridhara Rao, R. Balamuralikrishnan, and K. Muraleedharan, “Structural and photoluminescence characteristics of molecular beam epitaxy-grown vertically aligned In<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>As/GaAs quantum dots.”, *J. Cryst. Growth* **280**, 378-384 (2005)
- [5.11] P. Hartel, H. Rose, and C. Dinges, “Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM.” *Ultramicroscopy* **63**, 93- 114 ( 1996)
- [5.12] P.A. Crozier, Massimo Catalano, and R. Cingolani, “A modeling and convolution method to measure compositional variations in strained alloy quantum dots.”, *Ultramicroscopy* **94**, 1 (2003)
- [5.13] T.V. Torchynska, M. Dybiec, and S. Ostapenko, “Ground and excited state energy trend in InAs/InGaAs quantum dots monitored by scanning photoluminescence spectroscopy.”, *Phys. Rev. B* **72**, 195341 (2005)
- [5.14] C.Y. Ngo, S.F. Yoon, W.J. Fan, and S.J. Chua, “Effects of size and shape on electronic states of quantum dots.”, *Phys. Rev. B* **74**, 245331 (2006)
- [5.15] J.S. Kim, C.R. Lee, J.I. Lee, and J.Y. Leem, “Shape-dependent optical properties of self-assembled InAs/GaAs quantum dots.”, *J. Cryst. Growth* **289**, 68 (2006)
- [5.16] Y.P. Varshni, “Temperature dependence of energy gap in semiconductors.”, *Physica (Amsterdam)*, **34**, 149 (1967)
- [5.17] Y.C. Zhang, C.J. Huang, F.Q. Liu, B. Xu, D. Ding, W.H. Jiang, Y.F. Li, X.L. Ye, J. Wu, Y.H. Chen, and Z.G. Wang, “Temperature dependence of electron redistribution in modulation-doped InAs/GaAs quantum dots.”, *J. Cryst. Growth* **219**, 199-204 (2000)

- [5.18] Y.T. Dai, J.C. Fan, Y.F. Chen, R.M. Lin, S.C. Lee, and H.H. Lin, “Temperature dependence of photoluminescence spectra in InAs/GaAs quantum dot superlattices with large thicknesses.”, *J. Appl. Phys.* **82**, 4489 (1997)
- [5.19] Q. Xie, P. Chen, A. Kalburge, T. R. Ramachandran, A. Nayfonov, A. Konkar, and A. Madhukar, “Realization of optically active strained InAs island quantum boxes on GaAs(100) via molecular beam epitaxy and the role of island induced strain fields.”, *J. Cryst. Growth* **150**, 357 (1995)
- [5.20] J.F. Chen, R.S. Hsiao, Y.P. Chen, J.S. Wang, and J.Y. Chi, “Strain relaxation in InAs/InGaAs quantum dots investigated by photoluminescence and C-V profiling.”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 141911 (2005)
- [5.21] 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)
- [5.22] D. Bimberg, M. Grundmann, and N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Wiley, New York, **78** (1999)
- [5.23] 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)
- [5.24] 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)
- [5.25] D. Pan, Y.P. Zeng, J. Wu, H.M. Wang, C.H. Chang, J.M. Li, and M.Y. Kong, “Self-formed InGaAs/GaAs quantum dot superlattice and direct observation on strain distribution in the capped superlattice.”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2440 (1997)
- [5.26] G.D. Lian, J. Yuan, L.M. Brown, G.H. Kim, and D.A. Ritchie, “Modification of InAs quantum dot structure by the growth of the capping layer.”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 49

(1998)

[5.27] F.Y. Chang, C.C. Wu, and H.H. Lin, “Effect of InGaAs capping layer on the properties of InAs/InGaAs quantum dots and lasers.”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4477 (2003)

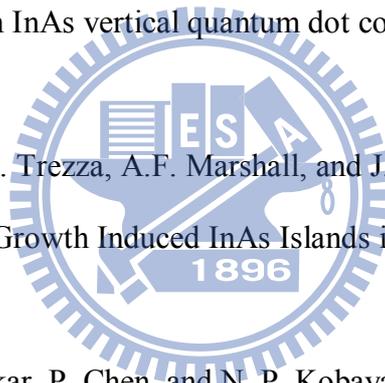
[5.28] P. Howe, E.C. Le Ru, E. Clarke, B. Abbey, R. Murray, and T.S. Jones, “Competition between strain-induced and temperature-controlled nucleation of InAs/GaAs quantum dots.”, *J. Appl. Phys.* **95**, 2998 (2004)

[5.29] M. Gutiérrez, M. Herrera, D. González, R. García, and M. Hopkinson, “Role of elastic anisotropy in the vertical alignment of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum dot superlattices.”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 193118 (2006)

[5.30] G.S. Solomon, W. Wu, J.R. Tucker, and J.S. Harris Jr., “Vertical InAs diffusion and surface ordering processes in InAs vertical quantum dot columns.”, *Physica E (Amsterdam)* **2**, 709 (1998)

[5.31] G.S. Solomon, J.A. Trezza, A.F. Marshall, and J.S. Harris Jr., “Vertically Aligned and Electronically Coupled Growth Induced InAs Islands in GaAs.”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 952 (1996)

[5.32] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi, “Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100).””, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2542 (1995)



# 第六章 超晶格量子點三維結構之電子 斷層攝影術研究

## 6.1 前言

InAs/GaAs量子點尺寸與幾何關係的研究一直是讓學術界十分感到有興趣的領域。[6.1-6.6]一般來說,研究內層量子點的尺寸與幾何關係目前所使用的量測儀器是以SPM、TEM與掃描式穿隧顯微鏡(Scanning tunneling microscopy, STM)為主,然而使用不同的儀器在實際量測內層量子點的訊息上,仍然有不同程度的困難。在使用SPM量測上,首先成長與內部量子點相同成長條件的表面量子點,然後藉由量測表面量子點的形貌來視為內層量子點的結構特性。[6.7-6.8] Saito與 Liang等人已經證明即使相同成長條件,表面與內層量子點的光學特性有很明顯差異,他們認為是由於量子點成長在內層和表面會有一定的結構差異。[6.9-6.10] 在使用STM量測上,通常需要先準備內層量子點橫截面方向的試片,而且表面需要十分乾淨且平整,然後藉由量測表面電位差異才能獲得可靠的原子級數據。然而,最大的問題是試片表面量子點的剖面位置是否可以代表整個量子點結構,若需要量測多顆量子點以統計數據來代表,這樣會造成製備試片上的極大困擾。在使用TEM量測上,準備試片方式於第四章已經大致介紹了,在這裡不多做描述,最大困擾是TEM影像主要藉由電子束穿透試片投影來獲得,因此,試片內量子點的剖面位置與試片的厚度極有可能影響量測結果,因此也需要增加量測數量以統計數據代表量子點的結構訊息。

電子斷層攝影術(Electron tomography, ET)是一種藉由TEM/STEM相關方法擷取試片中不同角度的投影影像來重構試片中三維訊息的技術,如圖6-1(a)所示。在早期,三維重構的技術主要是應用在生物體上,使用不破壞生物體的低能量訊號來源,例如低能量X光、超音波與低能量電子束等,將不同角度的影像數據重構三維生物體。[6.11] 但

是，在一般固態材料結構需要三維技術分析都是小尺度，因此考慮解析度的原因需要較高能量的電子束。[6.12-6.13] 在電子斷層測影術的應用中，有三種不同的TEM相關技術的影像可以被使用：BFTEM影像、能量過濾穿透電子顯微鏡(Energy-filtered transmission electron microscopy, EFTEM)影像與HAADF影像。不過，相較於HAADF影像，BFTEM與EFTEM影像比較會受到試片狀況影響。以BFTEM為例：在固態結晶體試片中，繞射與質量-厚度對比會因為試片傾斜造成訊號干擾，無法有效的重構試片內部結構；而EFTEM影像雖然可以將上述干擾對比減到最小，特別是量子點異質結構具有較大的晶格不匹配，易受strain contrast影響。再者，由於擷取影像時需要大範圍地傾斜試片，這會造成在高角度時電子束穿透試片的距離會變大，然而EFTEM的影像訊號需要試片厚度小於 $0.7\lambda$ ，所以在高角度時影像就可能沒有辦法有效得擷取。[6.13-6.15] HAADF影像因為其成像原理，因此可以減少或避免干擾對比，同時，又因為藉由掃描穿透式電子顯微鏡(Scanning transmission electron microscopy, STEM)具有訊號強度與解析度較佳的電子束使用，可以在試片傾斜於高角度中仍能擷取到足夠強的影像訊號。[6.14-6.15] 因此，在ET技術應用在研究晶質材料中，HAADF-STEM方法是最適合的。

目前ET的應用中，有關研究量子點(非奈米顆粒)的文獻只有三篇，而這三篇文獻都是研究單層量子點的結構特性。[6.16-6.18] Arslan和Ozasa等人的研究著重在介紹在ET技術應用前量子點結構試片的製備，同時也因為擷取影像的倍率不足，所以無法得到清楚的量子點重構訊息。[6.16-6.17] 而在2008年Inoue等人發表的研究中，單層內部3.6MLs InAs/GaAs量子點的結構特性藉由ET技術的運用被揭露出來，內部量子點是底部為正方型的火山形形貌。[6.18] 在上一個章節中，30層不同層距和單層2.6MLs InAs/GaAs量子點的結構與幾何特性利用TEM技術大致上已經能夠被完整觀察與研究，不過在層距為30nm的結構中，量子點的弱關聯性排列問題因為使用投影影像無法被明確地觀察。因此，在這一章中，藉由ET重構層距30nm中特定層來了解弱關聯性的幾何特性。

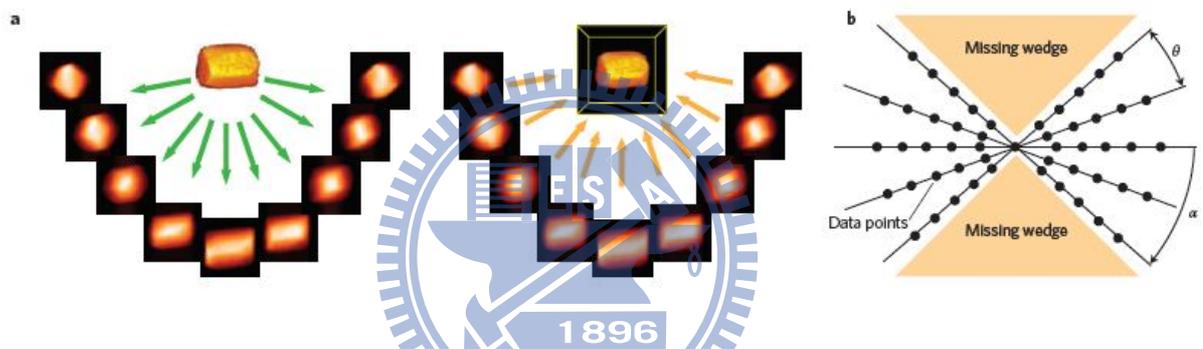


圖 6-1 (a)電子斷層攝影術示意圖。左圖為實際物體在不同角度攝影的投影影像，而右圖是將其一系列投影影像重構後可以還原成物體的三維結果。(b)在不同角度攝影時，由於可能無法完全擷取 $\pm 90$ 度，因此有損失角度存在。

## 6.2 ET 分析技術原理

目前，重構技術分成實空間(Real space)和傅立葉空間(Fourier space)兩種三維重構法。  
 [6.19-6.20] 在這一個章節中，我們是利用實空間影像重構，因此不對傅立葉空間方法做介紹。傳統上，實空間三維重構是以加權背向投影演算法(Weighting back-projection algorithm)為主。爲了要簡化方程式以符合實際量測狀況，在這一個小節中，我們只討論單一軸向轉動的重建。首先，物體在三維空間中的我們以  $f(x,y,z)$  來描述，同時沿著轉動軸方向的一系列投影維  $p_j = (x_j, y_j)$ 。在物體轉前幾何座標爲  $r=(x,y,z)$ ，而藉由沿著  $z$  軸方向以固定角度轉動後幾何座標成爲  $r^j = (x^j, y^j, z^j)$ ，可以藉由轉動矩陣  $D_{\phi_j}$  表示：

$$r^j = D_{\phi_j} \cdot r \quad (6.1)$$

$$D_{\phi_j} = \begin{pmatrix} \cos\phi_j & \sin\phi_j & 0 \\ -\sin\phi_j & \cos\phi_j & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

在這裡， $\phi$  爲轉角。而將物體投影到  $xy$  平面上時，不同層  $z$  軸層次形成

$$p_j = \int f(x^j, y^j, z^j) dz^j \quad (6.3)$$

背向投影物體在二維投影的對比延伸方程式爲

$$I_j = \delta(x^j, y^j) c(z^j) \quad (6.4)$$

$$c(z^j) = \begin{cases} 1, & z^j \text{ 值在分析空間內 } -a \leq z^j \leq +a \\ 0, & \text{除此之外} \end{cases} \quad (6.5)$$

在方程式 6.5 中， $z^j$  在  $2a$  是指任意大於欲重構物體的範圍。

所以投影物體的空間分佈為

$$p_j^b(x^j, y^j, z^j) = \iint p_j(x^j, y^j) \cdot l(x^j - x'^j, y^j - y'^j, z^j) dx'^j dy'^j \quad (6.6)$$

將所有的投影影像重構後為三維物體

$$b(x, y, z) = \sum_j p_j^b(x^j, y^j, z^j) \quad (6.7)$$

隨著增加不同方向性的投影影像重構後

$$b(x, y, z) \approx f(x, y, z) \quad (6.8)$$

在這裡，值得說明的是加權指數一般在單軸角度旋轉會呈現為常數項，因此不會對影像重構有任何影響。

此外，由於重構訊息是使用一定角度範圍的連續投影影像，所以角度間隔對於重構後三維訊息的解析度有很大影響。這個研究是使用單軸傾斜連續影像來重構，則重購後訊息的解析度為[6.21]

$$d = 2\pi \frac{D}{N} \sin \theta_0, \text{ 對於 } N \text{ 為偶數} \quad (6.9)$$

$$d = \frac{2\pi D \sin \theta_0 \cos \theta_0}{N \sqrt{\sin^2 \theta_0 (\pi/2N)^2 + \cos^2 \theta_0}}, \text{ 對於 } N \text{ 為基數} \quad (6.10)$$

在上述兩個方程式中， $\theta_0$  為固定單位傾斜的擷取角度， $d$  為重構後三維訊息的解析度， $D$  為物體的尺寸， $N$  為擷取投影影像的張數。