

國立交通大學

照明與能源光電研究所碩士班

碩士論文

型態II銻化鎵/砷化鎵量子環之特性分析及其發
光元件應用

**The Characteristics of Type-II GaSb/GaAs
Quantum Ring and Their Application in
Light-Emitting Device**

研究生: 王鎧威

指導教授: 林建中 博士 (Dr. Chien-chung Lin)

林時彥 博士 (Dr. Shih-Yen Lin)

中華民國一百零二年六月

The Characteristics of Type-II GaSb/GaAs Quantum Ring and Their Application in Light-Emitting Device

研究生：王鎧威

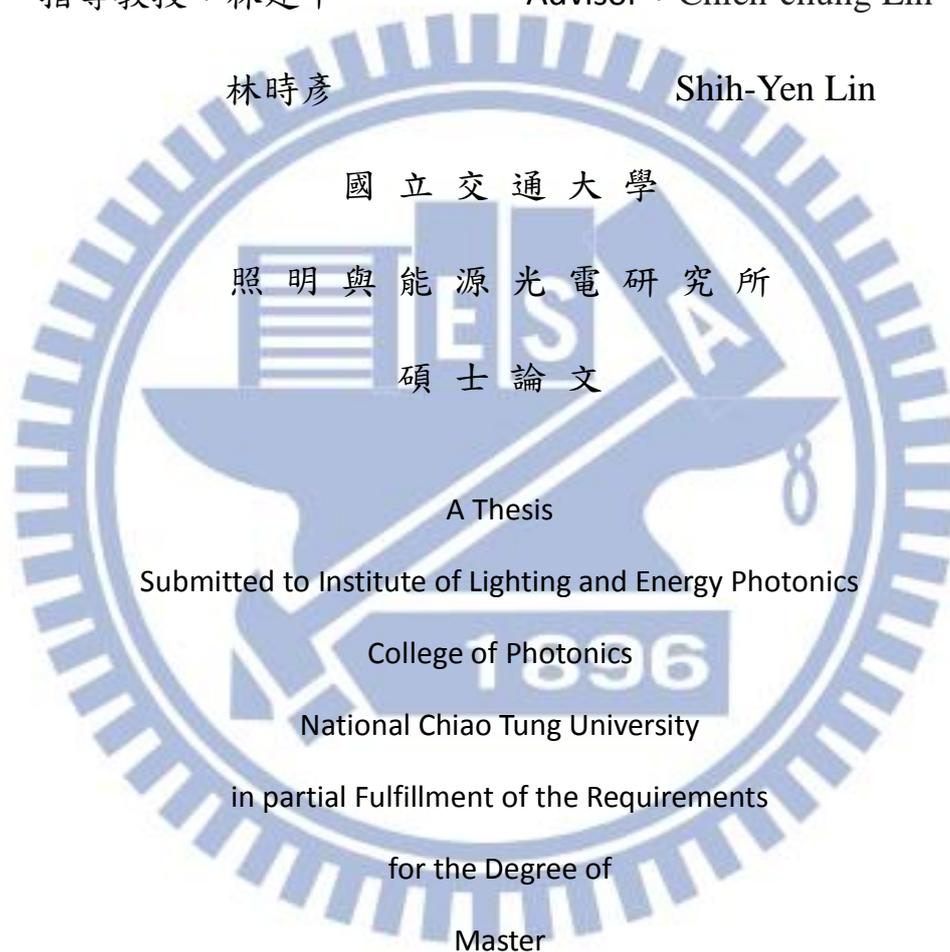
Student : Kai-Wei Wang

指導教授：林建中

Advisor : Chien-chung Lin

林時彥

Shih-Yen Lin



國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Lighting and Energy Photonics

June 2013

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國 102 年 6 月

摘要

國立交通大學 照明與能源光電研究所碩士班

學生:王鎧威

指導教授:林建中博士、林時彥博士

本論文主要是探討型態 II 砷化銻/砷化鎵量子環的表面形貌、發光特性及相關的元件應用。藉由在執行成長後銻原子浸潤時 (Sb post soaking) 時改變銻與背景砷原子的比例，我們可控制量子點或是量子環的形成。相較於量子點結構，量子環較強的螢光強度，其原因是由於擁有較大的電子電洞波函數覆蓋及較多圍繞在量子環周遭的電子數目。為了要更進一步的強化型態 II 量子環的螢光強度、我們提出具有薄砷化鎵間隔層的耦合量子環概念。當隔離層降低到五奈米時、耦合量子環結構呈現了更強的光致發光強度與較大的波峰藍移量，其原因在於此結構改善了電子的侷限效果進而使得較多的電子累積在薄砷化鎵隔離層中。若再更進一步的降低隔離層的厚度到兩奈米時，樣品的螢光強度甚至超過了單層的型態 I 砷化銻/砷化鎵量子點樣品。由此可知，型態 II 耦合量子環結構可在複合發光強度上的增進同時保持其本身型態 II 的特點，這些結果對於型態 II 奈米結構在具有特殊表現的發光元件上的應用將有很大的幫助。

Abstract

Institute of Lighting and Energy Photonics National Chiao Tung University

student : Kai-Wei Wang Advisors : Dr.Chien-chung Lin 、 Dr.Shih-Yen Lin

In this thesis, the surface morphologies and optical characteristics of type-II GaSb quantum-ring (QR) structures and its optical device applications are investigated. By changing Sb/background As flux ratios during the post-growth Sb soaking procedure, either fully quantum-dot (QD) or QR morphologies can be obtained. The intense luminescence of GaSb QR structures is observed due to the increasing electron-hole wave function overlapping and more surrounding electron shells over the QRs. To further improve the luminescence intensities of the type-II QRs, coupled QRs separated by thin GaAs spacer layers are proposed. With 5 nm GaAs spacer layers, both stronger photoluminescence (PL) intensity and larger PL blue shift are observed, which are attributed to the larger number of electrons accumulated in the thin GaAs spacer layer resulted from improved electron confinement. With further reducing the GaAs spacer layer to 2 nm, the PL intensity of the sample is even more intense than a single-period type-I InAs QDs. The demonstration of intense luminescence of the type-II coupled-QR structure is advantageous for their application in optical devices with the unique characteristics.

致謝

光陰似箭，在交大一轉眼就待了兩年，隨著碩士學位的拿到，也即將邁向另一個不一樣的旅途。我會帶著師長對我的教導來面對人生的挑戰。

完成一本論文，並非一個人就能夠完成。所以我要誠摯的感謝在這條道路上首先幫忙以及協助我的師長與朋友。首先最感謝的就是我兩位指導教授林建中博士與林時彥博士。兩位博士不只教導我在學理上的知識、做實驗的態度、解決問題的方法以及做人處事的大道理。還有感謝我的口試委員，施閔雄博士、林聖迪副教授，感謝你們對我論文的指導與建議，讓我受益良多。

我也要感謝實驗室的所有夥伴：林暉勛學長、廖昱安學長、林孟佑學長、吳孟勳學長、郭威慶學長及陳鵬羽學長，感謝你們在我碩士班的時候教導我做實驗。尤其是林暉勳學長，他提供我所有實驗所需的磊晶樣品與實驗方向。另外趙翊凱、王柏堯、蘇宸鋒與陳彥豪，感謝你們在實驗上的幫助與討論，讓我的實驗能夠順利的完成。

最後我由衷的感謝我的父母與家人，沒有你們在我求學路上一路上的支持與鼓勵，我無法走到今天的這一步，謝謝。

目錄

摘要(中/英文)	I
致謝	III
目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	IX
第一章 緒論	1
1-1 簡介	1
1-2 論文架構	4
第二章 實驗系統與長晶程序	6
2-1 分子束磊晶系統	6
2-1-1 介紹分子束磊晶系統	6
2-1-2 樣品成長前的準備與成長程序	8
2-2 原子力顯微鏡與穿透式電子顯微鏡	14
2-3 光激發光 (PL) 與電激發光 (EL) 系統	21
2-4 發光元件的製作程序	26
第三章 不同的成長參數對銻化鎵/砷化鎵量子環表面形貌與光學特性的影響	28

3-1 實驗.....	28
3-2 結果與討論.....	30
3-2-1 銻和背景砷流量比例對銻化鎵結構形貌與光學特性的影響	30
3-2-2 成長後銻浸潤時間(post Sb soaking time)對銻化鎵量子環表面形貌與光學特性的影響.....	35
3-2-3 室溫操作下的型態II銻化鎵/砷化鎵量子環發光電子元件.	37
3-3 結論.....	38
第四章 耦合結構銻化鎵/砷化鎵量子環發光強度的增強與變溫光致發光特性的討論	55
4-1 實驗.....	56
4-2 結果與討論.....	57
4-2-1 耦合銻化鎵/砷化鎵量子環結構在複合發光強度的增進	57
4-2-2 耦合銻化鎵/砷化鎵量子環與標準量子環的變溫度光致發螢光量測與載子動力學的結果與討論	62
4-3 結論.....	65
第五章 總結	77
參考文獻.....	79

圖目錄

圖 2-1 Riber Compact 21 固源分子束磊晶系統	10
圖 2-2 標準分子束磊晶系統構造圖	11
圖 2-3 量子點成長機制示意圖。當 2D 成長轉換成 3D 成長時， RHEED 顯示圖形會從 streaky 變成 spotty.....	12
圖 2-4 GaSb 量子環的成長程序示意圖	13
圖 2-5 Veeco Dimension Icon 原子力顯微鏡量測系統	17
圖 2-6 原子力顯微鏡原理結構圖	18
圖 2-7 原子力顯微鏡奈米感應矽針尖的掃描電子顯微鏡示意圖	19
圖 2-8 Jeol 2100F 穿透式電子顯微鏡	20
圖 2-9 PL 過程中，載子複合發光機制的概念圖	23
圖 2-10 PL 量測裝置示意圖	24
圖 2-11 EL 量測裝置示意圖	25
圖 2-12 發光元件頂視圖	27
圖 3-1 PIN 銻化鎵量子環 LED (a)元件結構圖 (b)頂視圖	40
圖 3-2 PIN LED 元件製作程序	41
圖 3-3 樣品 A、B、C 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡顯示圖	42

圖 3-4 樣品 D、E 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡顯示圖	43
圖 3-5 不同的銻/背景砷流量比例下之量子點和量子環的密度.....	44
圖 3-6 銻化鎵量子點至量子環的成長轉換機制圖。Case I (a) 代表在銻/背景砷比例超過 5 時，表面將會維持完整的量子點形貌。在 Case II 中，量子環將會銻/背景砷比例低於 5 時形成。而由量子點轉換到量子環的轉換機制將描述在(b)到(f).主要由四個關鍵步驟所造成，分別為 (c) 砷銻置換反應，(d) 銻原子的 segregation 作用，(e)銻原子向外擴散 及 (f) 鎵原子的蒸發.....	45
圖 3-7 樣品 A、B、C 在 10 K 時光激發光頻譜	46
圖 3-8 樣品 A、B、C 激發雷射功率和 PL 波峰位置能量關係圖	47
圖 3-9 樣品 D、E 在 10 K 時 PL 頻譜	48
圖 3-10 樣品 A、C、D 在 10 K 時光激發光頻譜	49
圖 3-11 (a) 銻化鎵量子環有較不陡峭的銻化鎵/砷化鎵接面，使它的電子電洞對波函數重疊能提升 (b) 銻化鎵量子環比銻化鎵量子點有更多面積暴露於砷化鎵層，有更多電子圍繞在銻化鎵量子環表面 ...	50
圖 3-12 樣品 F、G、H 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡圖	51
圖 3-13 在不同成長後銻浸潤時間 60、90、120 秒下的樣品，即樣品 F、G、H 所對應的(a)量子環高度(b)內徑(c)外徑	52

圖 3-14 樣品 F、G、H 在 10 K 時的 PL 頻譜.....	53
圖 3-15 室溫下的 (a) I-V 曲線 (b) 發光元件樣品 L 的 EL 頻譜， 內部右上角附圖為 EL 波峰位置與注入電流的關係圖.....	54
圖 4-1 樣品 M 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡圖	67
圖 4-2 樣品 N 在亮場下的掃描穿透式電子顯微鏡圖	68
圖 4-3 樣品 M 和 N 在 300K 時，相同雷射能量大小 (0.5 W/cm^2) 下 的光致發光頻譜.....	69
圖 4-4 樣品 M 和 N 的 PL 波峰位置能量與激發雷射功率密度關係圖	70
圖 4-5 (a) 標準量子環 (樣品 M) 的能帶圖 (b) 耦合量子環 (樣品 N) 的能帶圖.....	71
圖 4-6 (a) 樣品 M 及 (b) N 在室溫下時間解析光激螢光 (Time-Resolved Photo-luminescence, TRPL) 頻譜的衰減軌跡.....	72
圖 4-7 樣品 N 和 O 的 (a) 室溫 PL 頻譜 (b) PL 波峰位置能量與雷射 能量功率密度關係圖	73
圖 4-8 樣品 O 和單層砷化銦量子點 (2.4ML) 的室溫 PL 頻譜	74
圖 4-9 (a) 樣品 M 和 N 在變溫過程中的 PL 頻譜及 (b) 樣品 M 和 N 量子環與潤濕層對應的 PL 波峰位置能量與雷射能量關係圖	75

圖 4-10 (a) 樣品 M 和 N 量子環與潤濕層所對應的 PL 積分規一化強度與溫度倒數的關係及 (b) 樣品 M 和 N 在變溫過程中的量子環波峰半高寬(FWHM)變化圖..... 76

表目錄

表 1 A、B、C、D、E 樣品結構表..... 39

表 2 F、G、H 樣品結構表..... 39

表 3 M、N、O 樣品結構表..... 66



第一章

緒論

1-1 簡介

近十幾年來，由於其特殊的光電特性，量子點結構 (quantum dots, QDs) 吸引了許多科學家的注意，而利用分子束磊晶系統以 S-K 成長模式成長量子點在砷化鎵基板上為其中最主要的研究方向，以材料區分，量子點的材料選擇主要有兩種，一個就是砷化銦 (InAs) 另外一個就是銻化鎵 (GaSb)，由於這兩個材料的晶格常數非常接近，所以形成出來的量子點型貌非常接近，但這兩種量子點在結構上有著相當大的差異，砷化銦量子點屬於形態 I 異質結構，而銻化鎵量子點是形態 II 異質結構，而先前的研究結果中顯示形態 II 異質結構的樣品呈現出與形態 I 許多不同的光學性質 [1-9]，例如有較長的載子生命週期 (carrier life time) 及較低的電子-電洞複合機率 (electron-hole recombination rate)。兩者間的主要不同為形態 II 量子點中電洞被侷限在量子點結構中，而電子只會受到庫倫吸引力而寬鬆地環繞著形態 II 量子點而處於砷化鎵障礙層，但形態 I 卻是電子跟電洞都被侷限在量子點結構中 [10]。這個特點代表形態 II 奈米結構會有較低的光學複合機率與較長的載子生命週期。在此情況下，普遍認為形態 II 奈米結

構不適合做發光元件方面的應用。所以大部分的發光元件普遍是利用型態 I 的奈米結構，而不是型態 II 的奈米結構。而型態 II 異質結構，例如銻化鎵/砷化鎵量子點，多半應用於記憶元件(memory devices) 或太陽能電池上 [11-12]。在先前的文獻中，型態 II 的銻化鎵/砷化鎵量子點光致發光 (photo-luminescence; PL) 要在低溫才可觀察到 [13-14]。但最近在我們實驗室所研究出的成果 [15-16] 顯示，銻化鎵量子點結構在室溫下會有清楚可見的 PL 與電致發光 (electroluminescence; EL)，而且量子點表面形貌仍然可維持住。另外我們也確定它的發光確實是來自型態 II 量子點，因為隨著雷射激發源功率/注入電流的增加，其光致發光與電致發光的波峰都會隨之藍移。所以只要控制好銻化鎵/砷化鎵界面與成長參數，型態 II 奈米結構是具有應用在發光元件的潛力。所以只要我們將型態 II 奈米結構複合發光強度提升，它將可做成有別於型態 I 量子點性質的發光元件 (light emitting device; LED)。

相較於傳統的型態 I 砷化銻/砷化鎵量子點結構，銻化鎵/砷化鎵量子點已被證實為型態 II 異質結構且有較大的能帶偏移 (band offset) [17]。同時型態 II 量子點結構的 LED 也被證實有較寬廣的波長範圍 [18, 19]，若做成紅外線偵測器則有比較高的操作溫度 [20]，做成記憶元件則有較長的載子儲存時間 [21]。然而雖然砷化銻及銻化鎵具

有相似的晶格常數，相較於砷化銻/砷化鎵量子點，銻化鎵/砷化鎵奈米結構的研究文獻就少很多。主要原因是由於銻化鎵與砷化鎵之間的界面很難控制，因為此界面原子容易產生銻砷置換的反應 [22] 與銻隔離效應 (Sb segregation)。所以在無法得到適合生長條件的情況下，樣品的光複合機率會下降，故銻化鎵/砷化鎵奈米結構會產生較差的光特性與電特性，故解決此問題將會變得很重要。

由於別的研究團隊已經指出銻化鎵/砷化鎵量子環 (quantum rings, QRs) 在光特性上比銻化鎵/砷化鎵量子點更有潛力，即有更優越的複合發光強度 [23]。造成此結果的原因為銻化鎵量子環對於砷化鎵覆蓋層的暴露面積比較大，而量子點比較小。在這種情形下，會有較多的電子環繞於量子環外，所以有更多的電子電洞對可供複合發光。因此雖然它們同樣是型態 II 異質結構，但可觀察到銻化鎵/砷化鎵量子環有較強的光致發螢光強度。所以如何生長出穩定且少缺陷的銻化鎵量子環就變得很重要。我們使用的方法是在成長後銻浸潤 (Sb post soaking) 的程序中控制背景砷及銻的比例來形成量子環。由於我們已經知道銻成長後浸潤程序時調控砷的比例將會促使量子點轉換成量子環 [24]，所以我們可以先成長出銻化鎵量子點並在成長後銻浸潤的程序中調控背景砷及銻的比例成長出銻化鎵量子環，故成長後銻浸潤時間與背景砷及銻的比例這兩個條件將會相當重要，而這些部

份都將會在本論文中討論。而在得到最佳成長條件後，將會討論此樣品及元件的光特性及電特性。

1-2 論文架構

在這篇論文中，所有的樣品與元件都是利用固態源分子束磊晶系統 (Solid Source Molecular Beam Epitaxy, MBE) 成長在砷化鎵基板上。而第二章主要是論述本論文所需要用到的所有實驗器材設備。分別有固源分子束磊晶系統，而材料分析系統有原子力顯微鏡 (atomic-force microscope; AFM) 與穿透式電子顯微鏡 (transmission-electron microscope; TEM)。而光學量測系統分別有 PL 與 EL 系統，而元件的半導體製作過程也會在這章討論。

在第三章中，我們會討論不同成長參數對銻化鎵量子環所造成的影響。在進行成長後銻浸潤程序時，改變銻與背景砷的比例可以得到完全都是量子環或完全都是量子點表面形貌的樣品。從中可發現當表面完全都是銻化鎵量子環時，因為會有更多的電子電洞波函數重疊和有更多的電子環繞在量子環表面，所以其複合發光強度會比量子點來得強。而另一個改變的參數是銻化鎵量子環成長後銻浸潤時間，結果顯示隨著成長後銻浸潤時間的增長，銻化鎵量子環的縱深高度與內徑都會增加，這代表銻與砷的置換反應不只發生在垂直方向，也發生在

水平方向。隨著銻化鎵量子環得到最佳成長參數後，我們製作出銻化鎵量子環 LED，並會在此章節討論其光特性與電特性。

在第四章中，我們將會討論利用耦合量子環結構使型態 II 銻化鎵量子環複合發光強度更進一步增強。當耦合銻化鎵量子環中砷化鎵間隔層為 5 nm 時，可發現耦合量子環比標準量子環結構有更強的 PL 強度與更大波峰藍移量，這是因為砷化鎵間隔層提供更好的電子侷限效果，使得有更多的電子累積在間隔層中，進而增加可進行光複合的電子電洞對數目。而在變溫過程的 PL 量測實驗中可發現耦合量子環在溫度上升時，其 PL 強度會衰減比較慢，這代表耦合結構會抑制熱抑制 (thermal quenching) 的效應。另外在本章還會討論變溫過程中其載子分佈及其半高寬的關係。而當我們把耦合砷化鎵間隔層厚度降至 2 nm 時，會發現其 PL 強度比單層的砷化鎵量子點還強。這代表耦合銻化鎵量子環在 LED 應用方面上有很大的潛力，且可同時保持住其型態 II 奈米結構的特點。

第五章為本論文結論，而參考文獻將以編號方式註解於文中，並在本論文末有參考文獻統整。

第二章

實驗系統與長晶程序

在此章中我們將會介紹此篇論文會用到的所有實驗設備，其中含

2-1 分子束磊晶系統: 用於樣品的準備

2-1-1 介紹分子束磊晶(MBE)系統

2-1-2 樣品成長前的準備與成長程序

2-2 原子力顯微鏡與穿透式電子顯微鏡：用於樣品材料的形貌分析

2-3 光激發光 (PL) 與電激發光 (EL) 系統：用於樣品的材料特性分析

2-4 發光元件的製作程序

2-1 分子束磊晶(MBE)系統

2-1-1 介紹分子束磊晶(MBE)系統

最早的分子束磊晶系統出現在20世紀60年代後期 J. R. Arthur 和 Alfred Y.Cho 的貝爾實驗室，在此論文中，我們用Riber Compact 21 固態源分子束磊晶系統去生長我們所需的所有樣品與元件，其中圖 2-1 為 Riber Compact 21 固態源分子束磊晶系統。此系統主要由三個主要的腔室所組成，分別為生長室 (growth chamber)、緩衝室

(buffer chamber) 及負載室 (loading chamber)。生長室主要是負責樣品的生長，緩衝室作用是排除氣體和儲放樣本，而負載室的作用是負責樣品進出真空環境。為了維持生長室的超真空環境，將會在生長室安裝低溫幫浦 (cryo-pump)、離子幫浦 (ion-pump)、鈦昇華幫浦 (titanium sublimation pump; TSP)。而緩衝室安裝了離子幫浦與鈦昇華幫浦，而滾輪幫浦 (scroll-pump) 與渦旋幫浦 (turbo pump) 是裝在負載室，這些幫浦功用是讓系統內部大氣壓力降至我們所需條件。而為了維持每個腔室的壓力值與清潔度，每一個腔室的閘門閥都是分開的。而樣品成長材料來源是以加熱固態源材料產生分子束再引入生長室中，其中固態源材料是放在坩堝(crucible)內，而坩堝又是裝在 effusion cell 內。圖2-2為標準分子束磊晶系統的結構圖。

而對於成長量子環樣品，有一個很重要的分析工具，它就是反射式高能電子束繞射系統 (reflection high energy electron diffraction system; RHEED)，它的功用是可讓我們在樣品成長期間觀看及控制樣品表面形貌建造與形成。當我們在使用它時，在它的視窗窗口會依照不同表面形貌而出現不同的繞射圖型，故反射式高能電子束繞射系統是一個對量子點成長非常有用的工具。而在這篇論文中所有銻化鎵量子點樣品的成長模式都是用S-K模式 [25]，又量子環的成長基本上都是依照量子點的成長模式和配合砷促使量子環形成有關。在量子點成

長到臨界厚度之前，樣品會依照一層疊一層的方式成長，而此時的 RHEED 圖示為 streaky 圖型。當成長到臨界厚度之後，此時會有量子點產生且可觀察到 RHEED 圖示有 spotty 圖型的出現。而量子點形成前與形成後的 RHEED 圖型顯示於圖2-3。故可透過控制到達臨界厚度的時間與整體成長時間去控制銻化鎵量子環的成長速率與覆蓋率。而由於 MBE 有緩慢沉積速率的特性，這性質使得此技術可成長出層次分明和好控制的厚度，摻雜和組成的界面，故可生長出很高品質的磊晶層。又由於有反射式高能電子束繞射，所以我們有能力去控制晶圓表面的各種情形。因此 MBE 是一個製造奈米維度異質結構晶圓的強大工具。

2-1-2 樣品成長前的準備與成長程序

為了得到高品質樣品與維持各腔室的清潔，我們需要一個成長樣品前的前置程序，其中我們會把切割好且拋光後的晶圓，稱為 epi-ready wafer，再將其安裝在支架上並放入負載室中。在背景壓力降至 5×10^{-8} torr 時，晶圓會被轉放到一個加熱區且被放入緩衝室 (buffer chamber) 進行脫除氣體 (degas) 的動作。在這種情況下，每一個樣品將會被烘烤到 350°C 以除去水和有機物質。當壓力低於 1.5×10^{-8} torr 時，加熱區的溫度冷卻至室溫，長晶的前置動作就結束了。然

後清潔過的晶圓會被放入生長室 (growth chamber) 進行異質結構生長。而生長量子環結構的程序大致有五點，以下分別列出。而圖2-4 為其成長程序的示意圖

(1) 我們是使用 GaAs 基板，在成長GaSb奈米結構前，我們會先成長 GaAs buffer 確保 wafer 表面的平坦性。

(2) 之後降溫到 470 度 C，在成長GaSb量子點前我們會先執行 pre Sb soaking 的動作，其程序為把 As shutter 關掉然後打開 Sb shutter 使 GaAs 表面從 As rich 變成 Sb rich。

(3)把Ga shutter打開成長GaSb量子點、此時RHEED pattern 會從 streaky 逐漸變成 spotty。

(4)在覆蓋 2 個原子層 (ML) 的 GaSb 後把 Ga shutter 關閉。執行 post Sb soaking，在此程序中選擇適當的 Sb/background As比例 那麼量子點就會變成量子環，而 RHEED pattern 也會從spotty 逐漸再變成streaky。

(5)最後成長 GaAs layer 覆蓋 GaSb 量子環。

藉由這樣的手法 我們就可以成長出 GaSb 量子環，而如何得到銻化鎘量子環最佳生長條件將會在第三章更進一步討論。

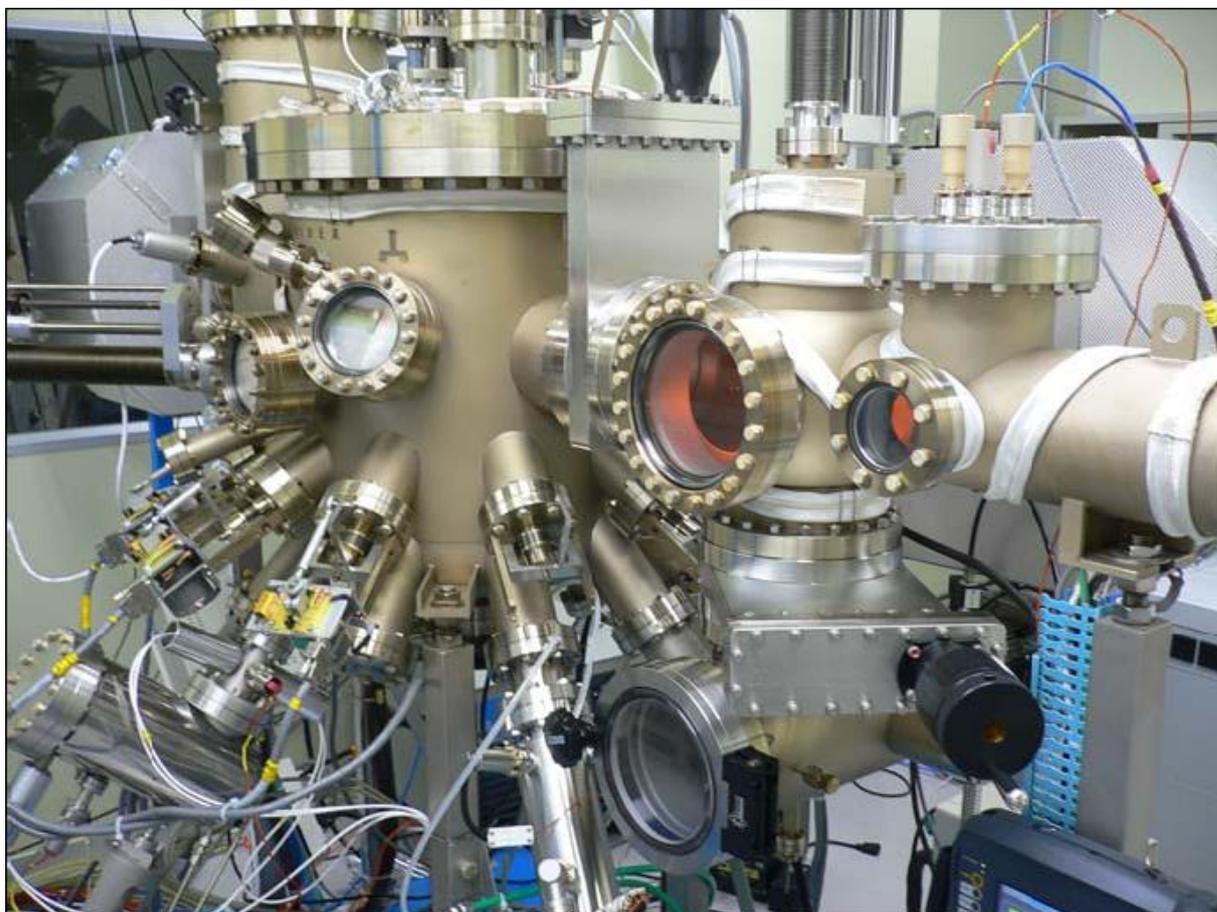


圖 2-1 Riber Compact 21 固源分子束磊晶系統。

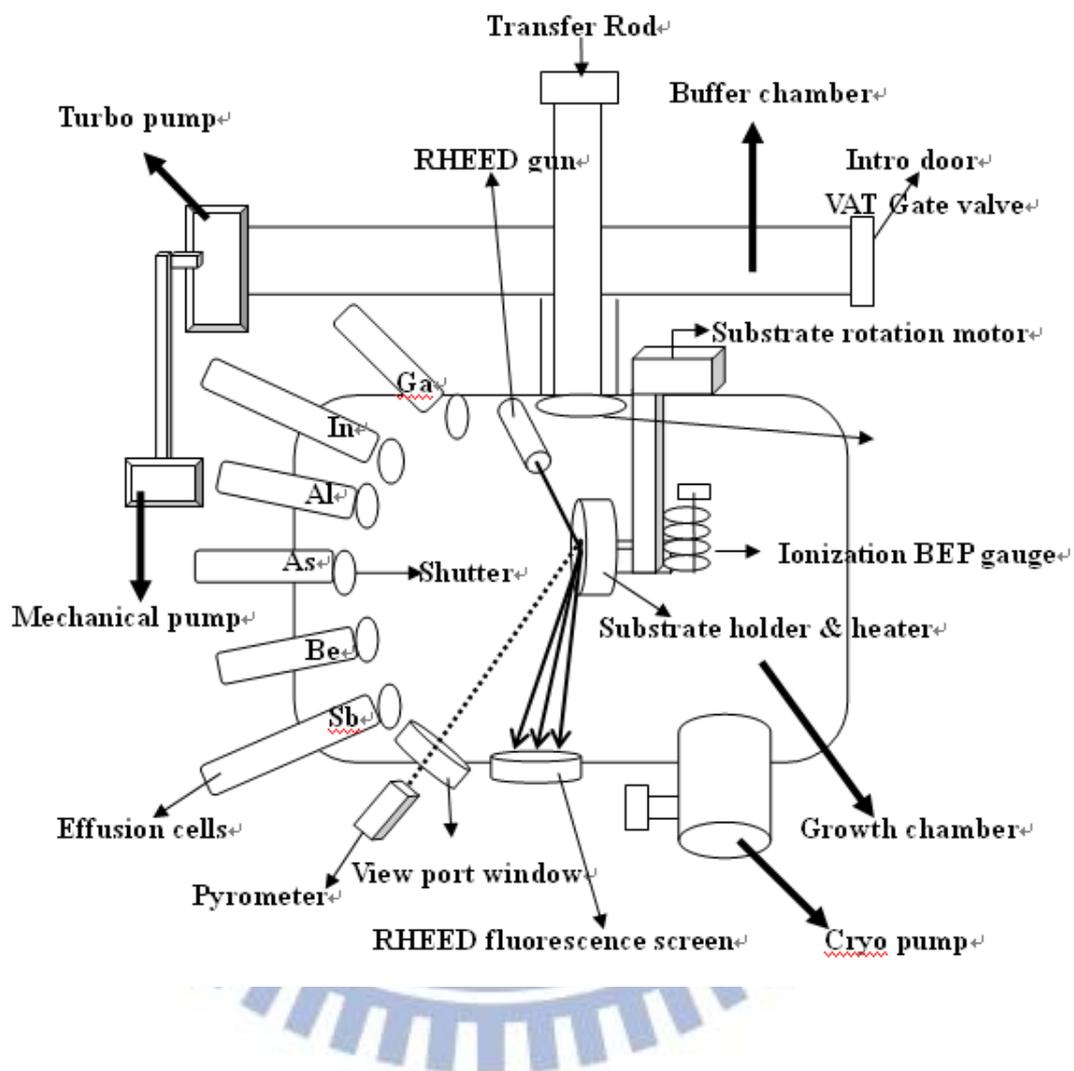


圖 2-2 標準分子束磊晶系統構造圖。

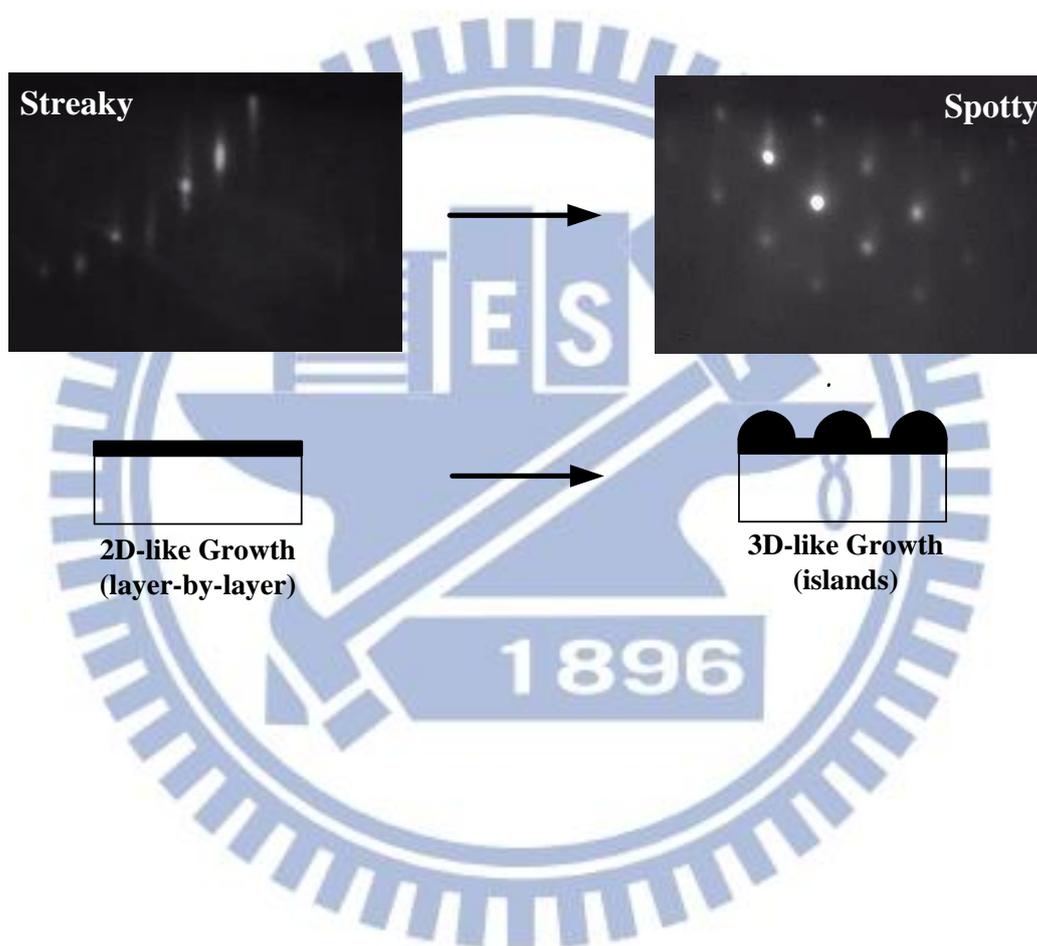


圖 2-3 量子點成長機制示意圖。當 2D 成長轉換成 3D 成長時，RHEED 顯示圖形會從 streaky 變成 spotty。

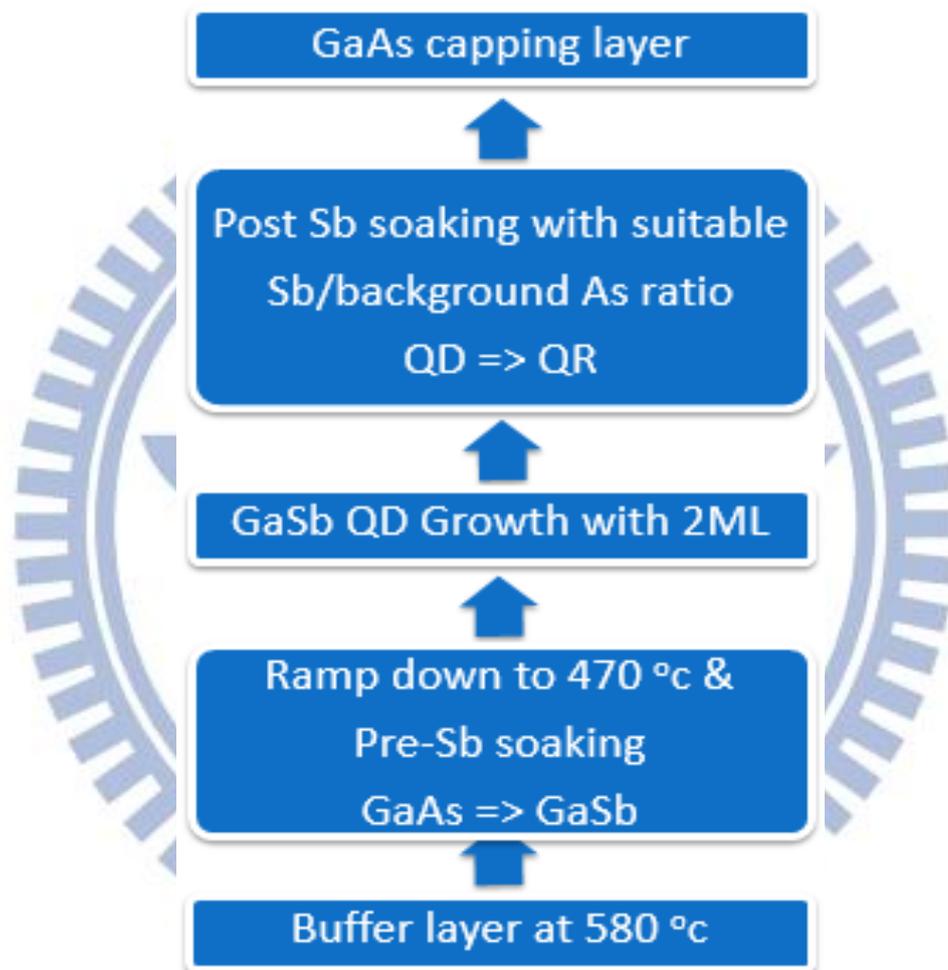


圖 2-4 GaSb 量子環的成長程序示意圖。

2.2 原子力顯微鏡 (AFM) 和 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 量測系統

當尺寸降到奈米尺度時，此時很難使用傳統的光學顯微鏡觀察其形態。在這個尺度中，AFM 和 TEM 就變為非常重要的工具，其可觀察樣品的形貌，晶體結構，晶體的品質和可能的缺陷分佈。原子力顯微鏡通常用來測量奈米結構的表面形貌，例如量子點或量子環的大小、高度、密度等等。在這篇論文中，我們有用原子力顯微鏡掃量子點或量子環的表面形貌。然而對於生長環境相同的嵌入量子點/環層，原子力顯微鏡便無法觀察出來，所以我們用穿透式電子顯微鏡觀察樣品縱向的橫截面，即確認嵌入量子點/環層的形貌。而此篇論文中所用到的原子力顯微鏡系統是採用 Veeco Dimension Icon 系統，如圖 2-5 所示。AFM 適用的環境多在一般大氣環境下，而且 AFM 對掃描樣品也不會有太大侷限，可適用於導體、半導體、絕緣體以及生物樣品的掃描。AFM 系統可分為四部分所組成的，包括探針、掃描偵測器、壓電掃描器和步進器、SPM 控制器。分別介紹如下：(1) AFM 探針的關鍵在於探針懸臂的影響和探針針頭的粗細來決定可否提高掃描解析力。而探針懸臂的取決在於探針懸臂所鍍上的材料，會因材料的不同而影響探針的共振頻率；另外，懸臂的尺寸也會因為不同掃描模式的不同而有所限制。AFM 針尖對樣品所形成原子間的相互作用力，包括凡得瓦力 (Van der Waals' force) 和排斥力 (repulsive force)。

凡得瓦力是原子的偶極與誘導偶極力之間的吸引力，亦就是利用原子間的長吸引力，不過凡得瓦力對距離變化的敏感小，因此凡得瓦力的操作約為幾奈米的距離下；反之，排斥力對距離變化較敏感，因此排斥力的操作約幾埃 (Å) 的距離，(2)掃描偵測系統由紅光二極體雷射 (Diode laser)、反射鏡、四象限的光電探測器 (four quadrant photo detector) 所組成當針尖與樣品表面產生交互作用力，使探針的懸臂擺動，此時紅光二極體雷射會打在探針懸臂的針頭背面，雷射光會經由反射到四象限的光電探測器上，其反射光的位置會隨探針的懸臂擺動而造成偏移量，而透過偏移量會由四象限的光電探測器的光強度的計算，再經由回饋訊號記錄垂直偏移與水平偏移。另外，紅光雷射會打在探針懸臂的針頭背面，會因探針懸臂所鍍上不同的材料以及不同模式下，會造成不同四象限的光電探測器的光強度，影響探針的共振頻率，(3) 壓電掃描器和步進器屬於共同一體。而壓電掃描器進行掃描時用來控制 x-y 方向的位置，亦會隨著樣品的起伏透過回饋訊號而控制 z 方向的垂直距離；另外，針尖與樣品表面非常接近表面，同樣會透過回饋訊號，將 z 方向會與探針懸臂產生共振，而接近樣品表面。步進器通常在針尖與樣品間距離非常遠 (約幾毫米到幾微米) 的情況下操作，當步進至探針懸臂接近樣品表面產生的鏡像 (由 CCD 觀察之)，才利用壓電掃描器來控制接近樣品表面，(4) SPM 控制器

透過連接回饋系統、步進器和壓電掃描器、掃描偵測系統。SPM 控制器將掃描偵測系統中，探針對樣品間的交互作用力作回饋放大的訊號； SPM 控制器連接回饋系統來控制壓電掃描器； SPM 控制器將回饋放大的訊號轉出，並讀入電腦顯示樣品的表面形貌。

AFM 探針對樣品表面的狀況，針對不同操作模式下進行掃描，而操作模式，可分為：接觸式 (contact mode)、非接觸式 (non-contact mode) 以及半接觸式 (semi-contact mode)。通常會使用半接觸模式亦稱作輕敲模式 (tapping mode)，由於輕敲模式比非接觸模式的掃描距離更接近表面，掃描樣品距離約 2~10 nm，利用探針輕敲樣品表面所造成的凡得瓦力來進行回饋，同時會透過共振頻率的影響造成振幅的變化，來掃描出樣品起伏的高低。而原子力顯微鏡原理示意圖如圖 2-6 所示。而我們所使用的探針是 n 型摻雜奈米感測矽針尖 (力常數 $K=40\text{N/M}$)，而針尖頂部的半徑小於 7 nm，原子力顯微鏡針尖的掃描電子顯微鏡圖案示於圖 2-7。而在這篇論文裡 AFM 系統模式是採用輕敲式 (tapping mode) 來量測 GaSb 奈米結構，穿透式電子顯微鏡的系統模式是採用 Jeol 2100F 系統，而穿透式電子顯微鏡的構造圖如圖 2-8 所示。



圖2-5 Veeco Dimension Icon 原子力顯微鏡量測系統

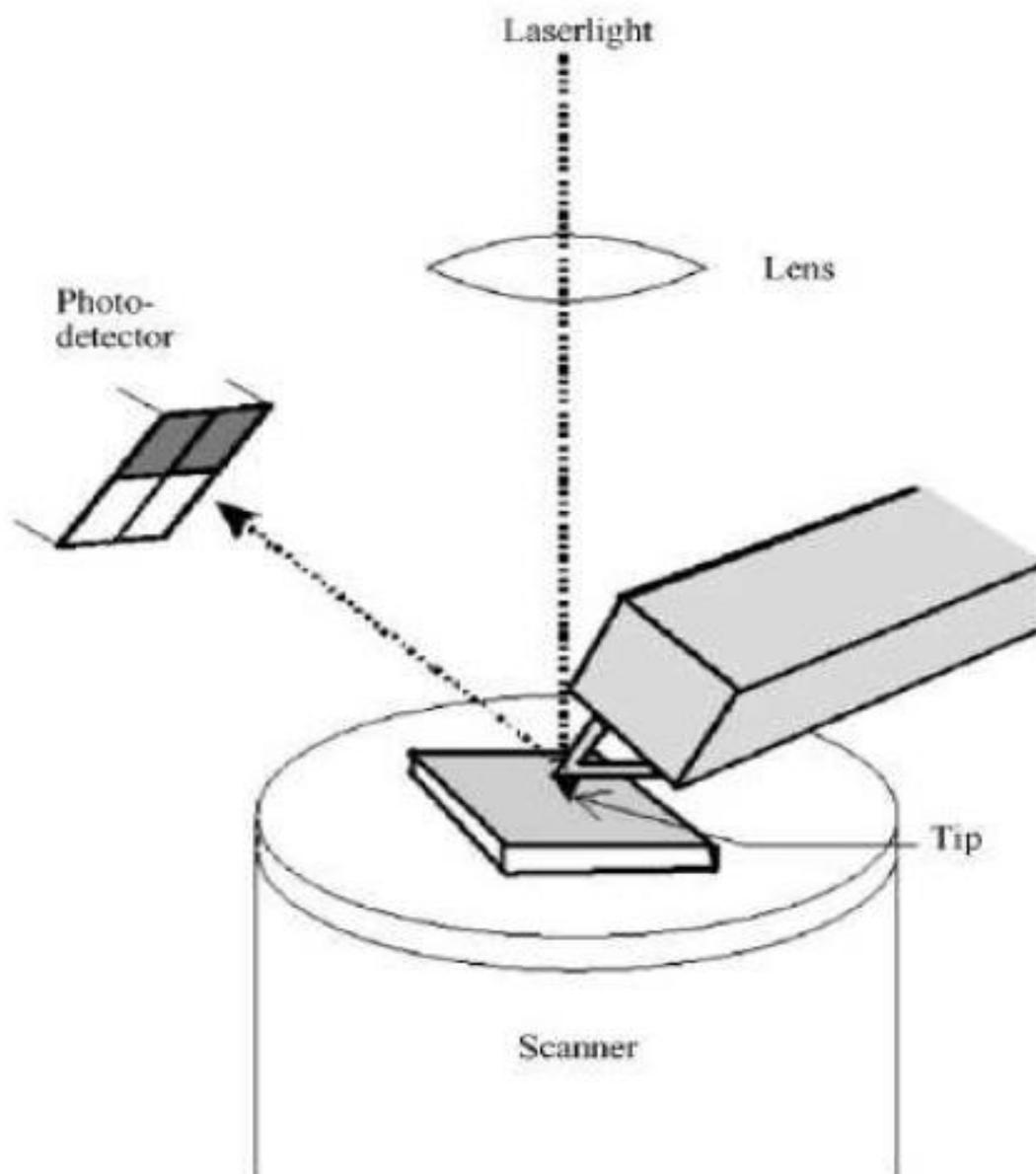


圖2-6 原子力顯微鏡原理結構圖

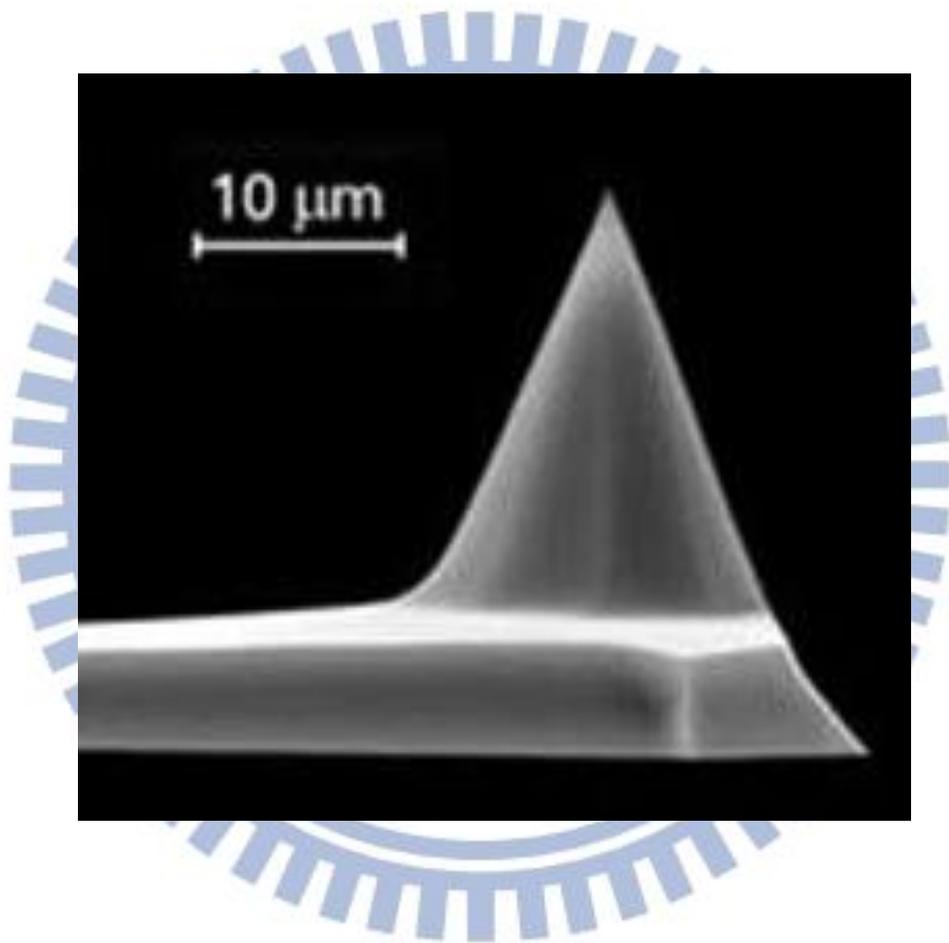


圖2-7 原子力顯微鏡奈米感應矽針尖的掃描電子顯微鏡示意圖



圖2-8 Jeol 2100F 穿透式電子顯微鏡

2.3 光致發光 (Photoluminescence; PL) 和電激發光 (Electroluminescence; EL)量測系統

因為光致發光 (PL) 量測的非接觸性與非破壞性，所以 PL 量測在半導體材料特性分析上是很有用的光學分析工具。一般情形下，光致發光量測多是採用雷射當作激發光源，雷射會直接照射在樣品上，並在結構上產生可進行複合發光的電子電洞對。當電子電洞複合時，會有符合樣品能隙的光被激發出來。原則上，光致發光的波長、強度、波峰位置、半高全寬 (Full width at half maximum, FWHM) 高度依賴於該奈米結構的長晶品質與均勻性。所以 PL 量測是一項瞭解 III-V 族半導體材料特性的重要工具。在複合發光的過程中會造成電子由較高能量的激發態 (excited state) 回到較低能量的基態 (ground state) 時，過多的能量可能會透過輻射複合發光或非輻射的方式釋放，故光致發光的能量和激發態與基態的能帶差有關，也代表光致發光跟輻射程序 (radiation processes) 有關，且過多的能量也會透過聲子 (phonon) 與半導體晶格震動釋放能量。圖2-9代表在 PL 過程中，載子複合發光過程的概念圖。

電致發光 (EL) 相較於光致發光 (PL)，差別在於電致發光的激發源是注入電流，而光致發光的激發源是雷射光，其餘實驗器材與

原理大致相同。對於一個P-N接面的異質結構而言，電子與電洞可以直接由外部所提供。在這篇論文裡的元件可因為電子電洞對複合而發光，其波長符合異質結構的能帶差。接近於光致發螢光，電致發光的波長、強度、波峰位置、半高全寬也是高度依賴於奈米結構的長晶品質與均勻性。此螢光量測系統是由 Jobin Yvon's Nanolog3 系統加上一個負責把樣品降到低溫的Janis低溫系統。另外，此論文中 PL 的激發光源是一個 633 nm 氬-氬雷射，而 Stanford SR 830 鎖相放大器是用來從偵測器中提取電壓訊號，而圖 2-10為本論中的PL實驗裝置系統圖。EL 量測系統，跟上述 PL 類似，只是將入射激發源從雷射改至 Keithley 2602A 電壓電流源，而 EL 的量測系統裝置圖如圖 2-11所示。為了增加電致發光頻譜的訊號與雜訊的比例，我們 EL 量測都是採用注入脈衝交流電流來進行量測，並使用鎖相放大器是從偵測器中提取電壓訊號。

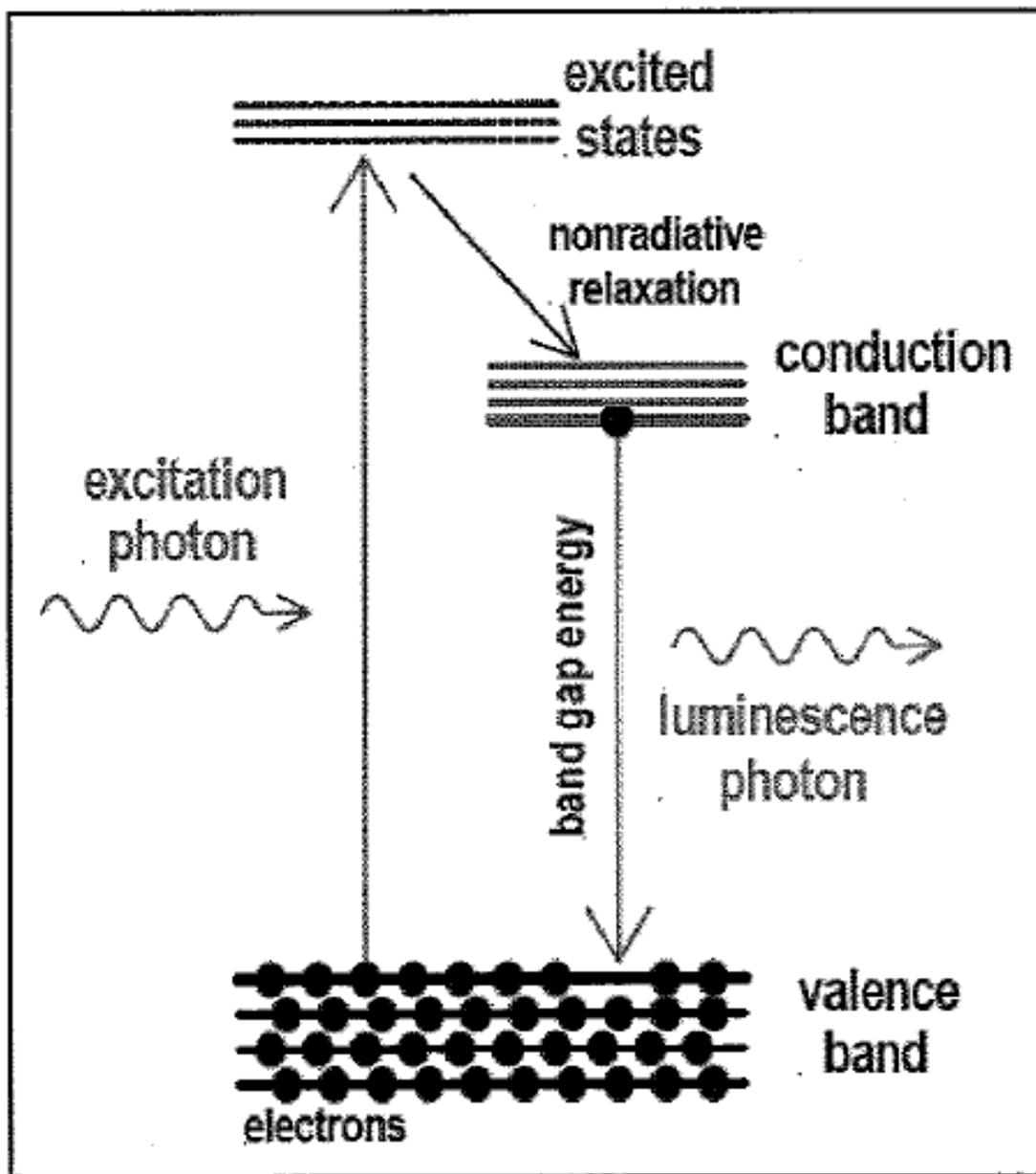


圖2-9 PL過程中，載子複合發光機制的概念圖。

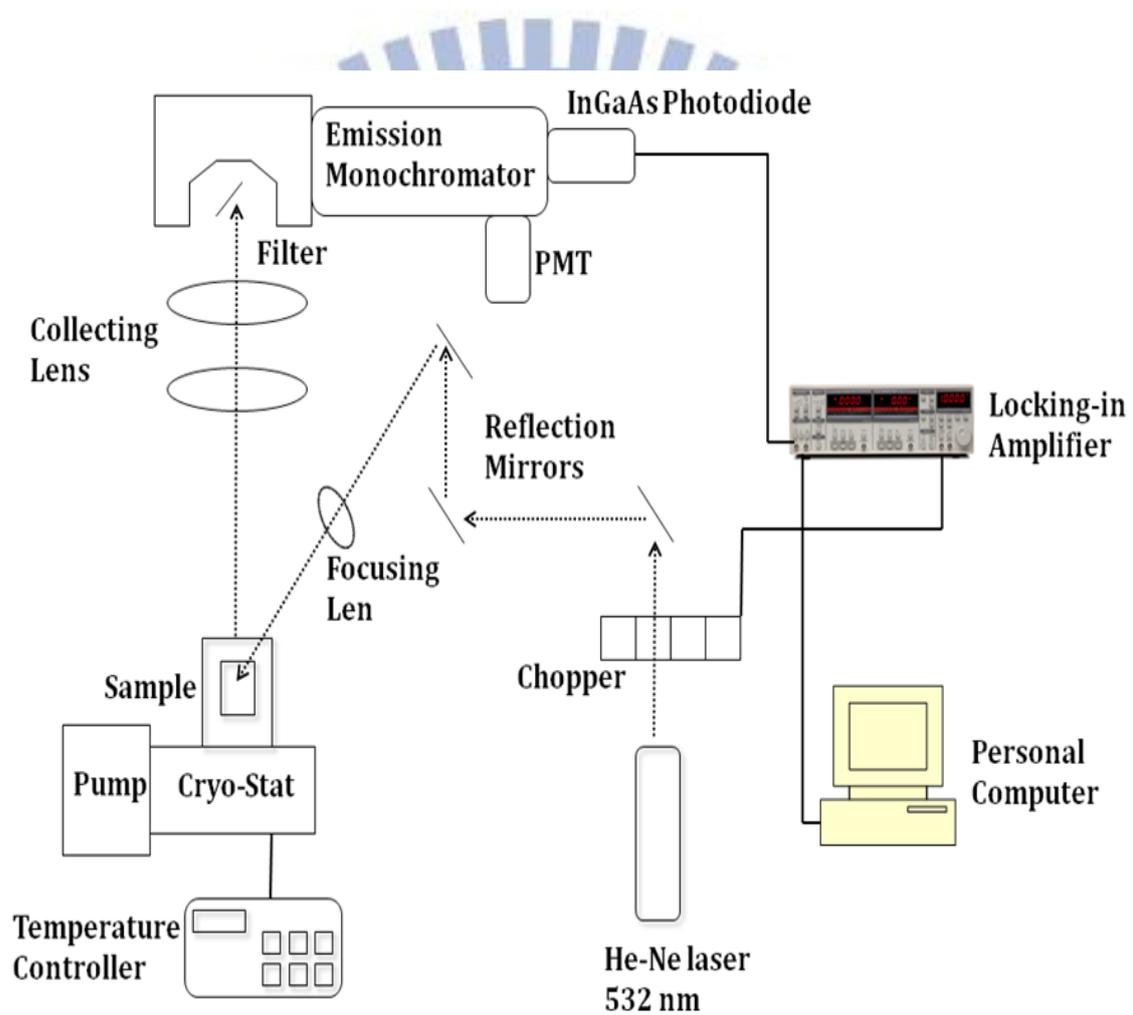


圖2-10 PL量測裝置示意圖。

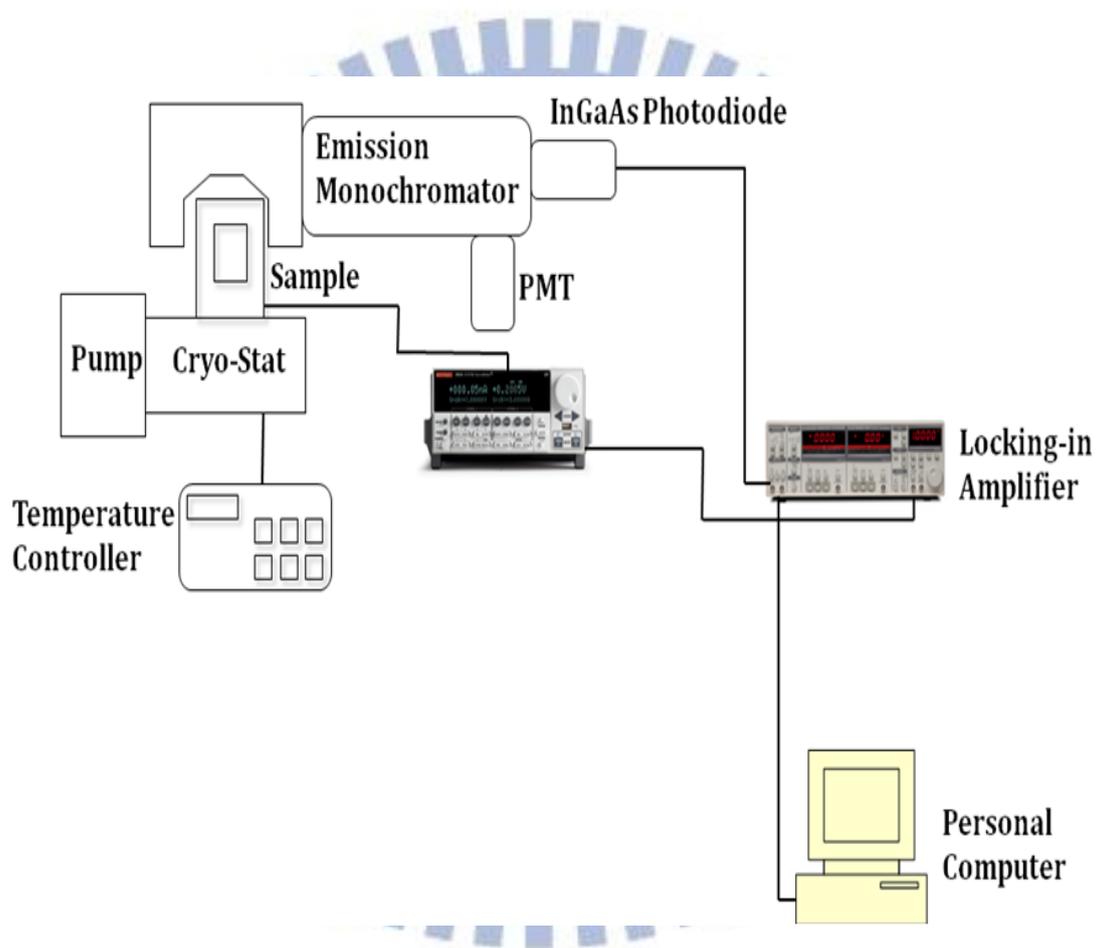


圖2-11 EL量測裝置示意圖。

2.4 發光元件的製作程序

在這篇論文中，銻化鎵奈米結構發光元件之半導體製程步驟如下所示。首先在元件大小部份，我們的尺寸是 $630 \times 450 \mu\text{m}^2$ ，然後利用化學蝕刻搭配在光阻上曝光顯影技術去定義去我們所需要的圖形。而化學蝕刻溶液的配置比例是 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:38$ ，而對於砷化鎵這類材料蝕刻速率是每分鐘蝕刻約 100 奈米。再來是 P 型與 N 型的歐姆接面 (Ohmic contact) 金屬，在頂部接面 (Top contact) 與底部接面 (bottom contact) 方面，它們是經由熱蒸鍍系統來蒸鍍。在本論文中，P型歐姆接面金屬是選擇金/鋅/金，N型歐姆接面金屬是選擇金/鍺金合金。在金屬沉積之後，為了完成歐姆接面金屬的形成，我們把樣品拿去熱退火 (thermal annealing) 的爐管，而N型歐姆接面與P型歐姆接面的退火條件分別為 $350 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ 和 $400 \text{ }^\circ\text{C} \text{ ?/min}$ 。圖 2-12為製造完成的發光元件的頂視圖。元件製作完成後，元件被安裝在陶瓷基板上且電極透過金線與連接線路至量測系統。封裝完成的元件被放入真空腔體中，並配合溫度控制器，如此可進行不同溫度的EL量測，而更詳細的元件製程條件與過程將會在第三章決定樣品最佳成長條件後詳敘。

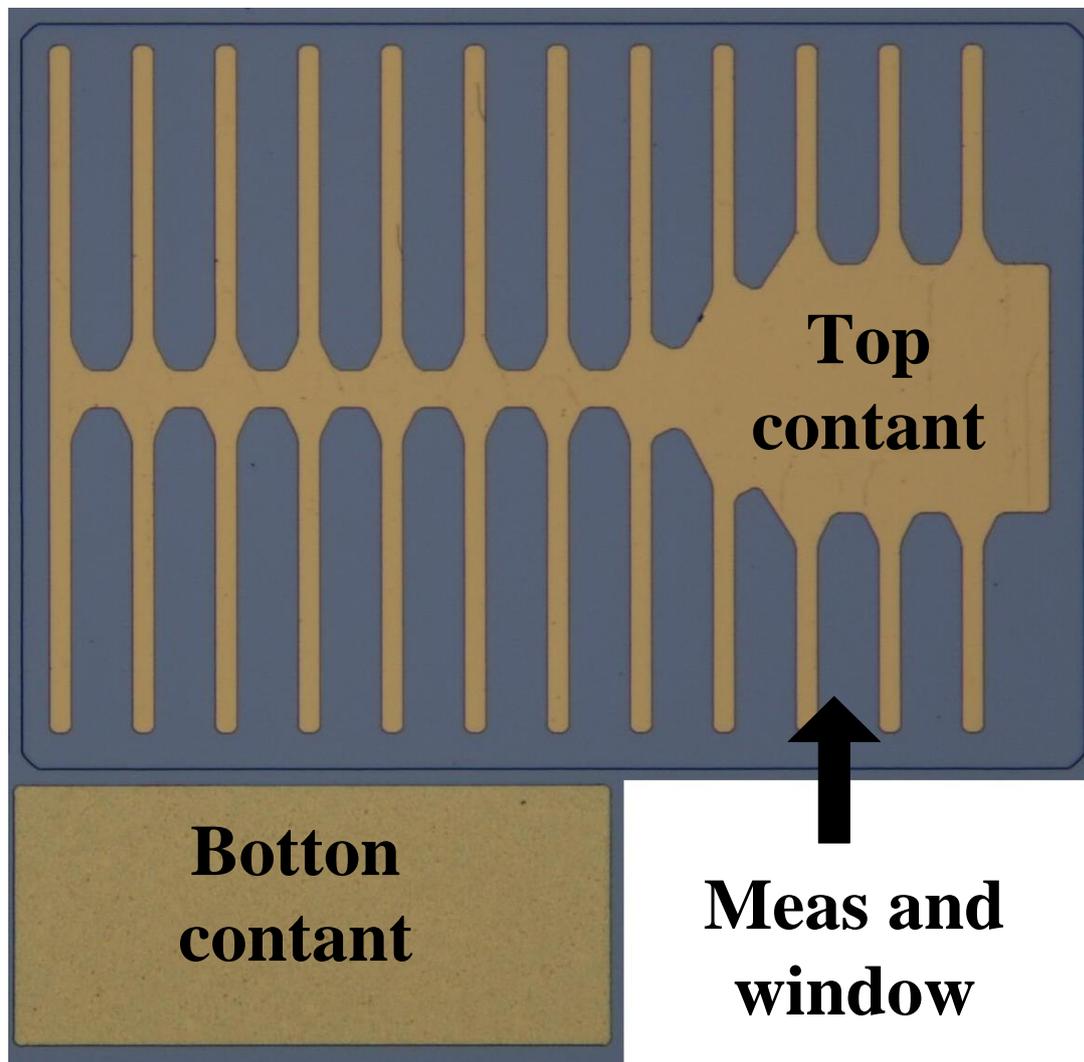


圖2-12 發光元件頂視圖

第三章

不同的成長參數對銻化鎵/砷化鎵量子環表面形貌與光學特性的影響

在這個章節中，我們將會討論不同的成長參數對銻化鎵/砷化鎵量子環的表面形貌與光學特性的影響。在成長後銻浸潤 (post Sb soaking) 程序中，調整銻和背景砷的比例可以簡單地得到表面形貌全部都是量子環或全部都是量子點的樣品。我們也觀察到銻化鎵量子環比銻化鎵量子點結構有更強的 PL 強度，這是因為量子環有較大的電子電洞對波函數重疊和較多電子環繞在量子環附近所致。而當成長後銻浸潤的時間從 60 秒拉長至 120 秒時，我們發現量子環的內徑會跟著變大，這代表銻-砷的置換關係不只發生在縱向，也發生在側向。隨著我們得到最佳化的銻化鎵量子環成長參數後，我們也製作了一個型態 II 銻化鎵量子環發光元件，並在室溫下進行 EL 量測實驗，並討論其結果與特性。

3-1 實驗

在本章中，所有樣品與元件晶圓都是成長在(100)晶向的砷化鎵基板上，在固態源分子束磊晶系統中，我們使用具有 needle valve 的

effusion cells 來精準地控制銻和砷的原子釋放量。在本小節中我們準備了八個在不同環境生長的樣品 A、B、C、D、E、F、G、H，並利用 AFM 和 PL 量測系統量測與討論這些樣品的特性。

首先我們固定前五個樣品的成長後銻浸潤時間 (post Sb soaking time) 為 120 秒與成長溫度為攝氏 470 度，再調整它們的銻與背景砷的比例。雖然砷擋板在成長後銻浸潤步驟時是關起來的，但我們還是可以用砷的 needle valve 大小去改變背景砷的流量。對樣品 A、B、C 而言，銻的 needle valve 是全開，如此可使銻的流量到達 8.6×10^{-7} torr，再變動砷的 needle valve 使得樣品 A、B、C 的銻/背景砷的比例分別是 5.02、3.44、2.15。而對於 D 和 E 而言，為了得到小於 1 的銻/背景砷的比例，所以我們把銻的流量降至 1.5×10^{-7} torr，使 D、E 的銻/背景砷的比例分別是 0.68 和 0.2，這五個樣品詳細的結構圖如表 1 所示。

為了研究成長後銻浸潤時間長短對奈米結構的表面形貌與光學特性的影響，我們成長了三個樣品，分別是樣品 F、G、H，而這三個樣品的銻/背景砷的比例都固定是 0.2，而成長溫度則都是固定攝氏 470 度。樣品 F、G、H 的成長後銻浸潤時間分別是 60、90、120 秒，它們的結構如表 2 所示。

從上方實驗中我們將會得到樣品最佳的成長條件，利用此條件成

長我們所需元件的晶圓，再透過半導體製程步驟將發光元件完成，以下是半導體元件製程步驟。我們的元件尺寸是 $630 \times 450 \mu\text{m}^2$ ，我們利用化學蝕刻和在光阻上曝光顯影技術去定義所需要的圖型，其中蝕刻液的配方比例是 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (1 : 1 : 38)$ 。圖3-1為元件的結構圖與頂視圖。第二步是利用熱蒸鍍在底部接面(bottom contact)蒸鍍上 60 nm 的鍺化金和 300 nm 的金，然後把金屬舉離 (lift off)，然後對歐姆接面進行 350 °C 的熱退火五分鐘。第三步是利用熱蒸鍍在頂部接面(top contact)蒸鍍上 20 nm 金，30 nm 的鋅和 300 nm 的金，然後把金屬舉離，然後對樣品進行 450 °C 的熱退火五分鐘，同時讓頂電極及底電極形成歐姆接點 (Ohmic contact)，以上相關製程流程如圖3-2所示。再利用Keithley 2400去量測此元件電流對電壓的特性，而Keithley 2602則是當作此元件的電流源，其中我們用脈衝交流電流當作我們的注入電流，空循環 (duty cycle) 為百分之五十，而操作頻率為25赫茲。

3-2 結果與討論

3-2-1 銻和背景砷流量比例對銻化鎵奈米結構表面形貌與光學特性的影響

圖 3-3 表示 A、B、C 在不同的銻/背景砷比例下的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原

子力顯微鏡顯示圖。由圖可知樣品 A 可維持整個樣品表面都是量子點，這代表大範圍的量子點可顯現在比較高的銻/背景砷的比例。隨者降低銻/背景砷的比例，樣品 B、C 會逐漸出現量子環，根據原子力顯微鏡圖顯示，可知 A、B、C 的量子點與量子環的密度分別是 3.27/0，1.93/0.69 和 $1.03/1.72 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，可算出銻化鎵量子點所佔的比例分別是 100, 74 和 37%。這結果顯示即使在較大銻流量和砷擋板關閉下，背景砷還是可使量子點轉換成量子環。我們藉由 AFM 圖也觀察到樣品 A、B、C 量子點/量子環的高度比例會隨著銻/背景砷流量的比例下降而下降，分別是 5.2/0，2.5/1.1 及 2.2/1.3 nm。根據圖 3-3，我們可發現樣品 C 的量子環比例已經上升到 73%，由前述討論可知要得到表面形貌全都是量子環的樣品需要把銻/背景砷流量比例降得更低，所以我們把銻的流量降低，樣品 D、E 就是在相同的成長後銻浸潤步驟下把銻的流量降低，以得到更低的銻/背景砷流量的比例。

圖3-4為樣品 D、E 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡顯示圖。由於 D、E 的銻/背景砷流量的比例都低於1，所以都可以在表面得到百分之百都是銻化鎵量子環，而沒有量子點出現。同時我們也觀察到樣品 D、E 的量子環高度會隨著銻/背景砷流量比例降低而下降，分別是 1.1 和 0.9 nm。由此可知，我們可藉由銻/背景砷的比例有效控制銻化鎵量子點或量子環的出現與比例等材料參數。

圖3-5為樣品 A、B、C、D 量子點和量子環的密度對上銻/背景砷流量比例的關係圖。從圖可知，隨著銻/背景砷流量比例的下降，銻化鎵量子點密度會下降，而銻化鎵量子環密度會上升，但量子點和量子環的密度總和卻幾乎沒變，代表銻化鎵量子點會隨著銻/背景砷流量的下降而逐漸轉換成量子環，而且量子點最後會全部轉換成量子環，主要原因是成長後銻浸潤期間會有強烈的砷銻置換反應的發生 [24]。

為了解釋這個現象，我們提出一個銻化鎵量子環成長機制模型，如圖 3-6 所示。在這個機制中，分成 Case I 和 Case II。首先在 Case I 中，銻/背景砷比例超過 5，這代表銻原子數量遠超過砷原子，如此砷原子就幾乎不會到達銻化鎵量子點表面。在此情形下，砷和銻置換反應將會被大大抑制，而量子環將不會出現，故表面將全部都是量子點。而在 Case II 中，銻/背景砷流量比例低於 5，如此砷原子碰觸到銻化鎵量子點表面的機會將會大增。由於在銻化鎵量子點表面有比較大的應變 (strain) 作用，所以銻原子會在銻化鎵量子點表面頂端與砷原子進行排斥作用和砷-銻置換反應。而跑到表面下方的銻原子會跟表面進行隔離且會再一次跟砷原子進行置換反應。經由重複地砷銻置換和銻原子的向外擴散，銻化鎵量子點最終會形成銻化鎵量子環。因為以上這些步驟都是高度仰賴背景砷原子的數量，所以較低的銻/背

景砷流量比例會造成較低的量子環高度，這代表有更多的砷原子會參與以上步驟。

樣品 A、B、C 在 10K 時的 PL 頻譜如圖 3-7。如圖所示，PL 強度會隨著銻/背景砷流量比例的下降而上升，其可能的機制在於隨著銻/背景砷比例下降時會導致更強銻/砷置換作用，進而造成銻化鎵/砷化鎵界面較不陡峭，在此情況下，型態 II 的量子環會有更多的電子電洞對波函數重疊 (overlapping)，使得複合發光效果提升 [26]。同時我們也觀察到從 A 至 C 的 PL 波峰是呈現紅移而非藍移，這跟我們預測它因為銻/背景砷比例下降，而使奈米結構變小而呈現波峰藍移的猜測相反。我們推論其原因是在成長後銻浸潤程序時，我們使用了大量的銻，使過剩的銻原子和砷化鎵覆蓋層結合產生作用。若是如此，在砷化鎵層與銻化鎵量子環之間就不單是銻化鎵/砷化鎵界面，也有可能造成銻化鎵/銻砷化鎵界面。因此隨著銻/背景砷比例下降時，銻的含量在銻化鎵/銻砷化鎵界面也會下降，這將會造成銻砷化鎵界面傳導帶能階下降，使得能隙變小而造成波峰紅移現象。

而為了證明樣品 A、B、C 的光致發光都來自型態 II 的異質結構，我們分別利用給不同雷射功率大小去量測這三個樣品的 PL 波峰位置能量，如圖 3-8 所示。此三個樣品的波峰位置能量和能量功率密度的立方跟會呈線性關係，這代表它們的光致發光確實都是來自型態 II

的異質結構 [27]。

而圖 3-9 是樣品 D 和 E 的 10 K PL 頻譜，結果顯示隨著銻/背景砷比例下降至小於 1 時，PL 波峰會呈現藍移而不是紅移。因為樣品 D、E 在銻浸潤程序時的銻/背景砷比例低到小於 1，所以樣品 D、E 相較於 A、B、C 有比較低的銻流量，故銻和砷化鎵覆蓋層幾乎不會產生結合作用。而在原子力顯微鏡方面，可以看到其量子環或量子點的高度仍然會隨銻/背景砷比例下降而下降。由此可知，主要造成樣品 D、E 的 PL 波峰藍移現象的主因是量子環高度會隨著銻/背景砷比例下降而下降，而量子環高度下降會造成侷限能階提升，進而造成 PL 波峰藍移。

另外一個有趣現象是這五個樣品都有很強的 PL 強度，樣品 A、C、D 在 10 K 時的 PL 頻譜如圖 3-10 所示，它們的 PL 強度會隨著銻/背景砷比例下降而上升，其中樣品 D 的 PL 強度大約為樣品 A 的 20 倍。而造成樣品 D 有較強 PL 強度的可能機制有兩個，一個是當銻/背景砷比例下降時會造成強烈的砷-銻置換效應，使得它有較不陡峭的銻化鎵/砷化鎵界面，進而造成電子電洞對波函數重疊變多。另一個原因是量子環比量子點有更多的周圍電子環繞，所以量子環比量子點有更好的複合發光效果 [23,28]，而這兩個機制的示意圖分別為圖 3-11 (a) 和 (b) 所示，圖 3-11 (a) 表示銻化鎵量子環有比較不陡峭

的銻化鎵/砷化鎵界面，使它的電子電洞對波函數重疊提升，圖 3-11 (b) 表示銻化鎵量子環比銻化鎵量子點有更多面積暴露於砷化鎵層，所以有更多的電子圍繞在銻化鎵量子環表面而形成更多可供複合的電子電洞對。

3-2-2 成長後銻浸潤時間(post Sb soaking time)對銻化鎵量子環表面形貌與光學特性的影響

為了研究成長後銻浸潤時間(post Sb soaking time)對銻化鎵量子環的表面形貌與光學特性的影響，我們成長了三個樣品，分別是樣品 F、G、H，我們固定了其他成長參數，而把它們的銻浸潤時間分別以 60、90、120 秒做區別，表 2 為 F、G、H 結構表，其中它們 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡圖顯示在圖 3-12，由圖可知樣品 F、G、H 表面完全都是量子環而沒有量子點。這結果顯示我們可利用銻/背景砷的比例和超過 60 秒的成長後銻浸潤時間來控制銻化鎵量子環的形成，而圖 3-13 為這三個樣品的 AFM 統計分析 (a) 量子環縱深高度 (b) 內徑及 (c) 外徑。由圖可知，量子環縱深高度與內徑和成長後銻浸潤時間有相當大的關係，外徑則三個樣品都差不多。由前面討論可知量子環的形成跟砷銻置換與銻原子的向外擴散（尤其在量子點頂端）有很大的關係，而外徑大小與變化可能只跟起初量子點的外徑有關。根據

這個結果，量子環縱深高度及內徑會隨銻浸潤時間的增加而增加代表
砷銻置換效應該是縱向及側向都會發生，而透過這個途徑，我們可推
論縱向的砷銻置換效應該會比橫向來的快，因為銻原子在不同的(100)
與(111) 晶向上有不同的鍵結能量，所以才會在縱側向造成不同的銻
置換速率。

而圖 3-14 為樣品 F、G、H 在 10 K 時的 PL 頻譜，由圖可看出
PL 強度會隨著銻浸潤時間增加而變強。類似於量子點與量子環的比
較，強烈的砷銻置換效應是因為隨著銻浸潤時間的增加而造成較不陡
峭的砷化銻/銻化銻界面，而使型態 II 異質結構電子電洞對波函數重
疊增加，故會有更高的複合發光機率。這個結果支持銻化銻量子環
PL 強度比銻化銻量子點來的強的觀察。另外在圖 3-14 中可看到這
三個樣品都有兩個 PL 波峰，一個在 1.1 eV 另一個在 1.2 eV 附近，
因為高能量的 peak 始終都是維持在同一個位置，而低能量的 PL 波
峰會隨著成長後銻浸潤時間增加而產生藍移，因此我們可以知道低能
量的發光機制是來自於電子與量子環內的電洞的複合，而高能量的發
光機制是來自於電子跟銻化銻潤濕層內的電洞複合發光所產生。

3-2-3 室溫操作下的型態 II 銻化鎵/砷化鎵量子環發光電子元件

隨著前兩節的討論，我們已經得到銻化鎵量子環的最佳成長條件。為了印證銻化鎵量子環有優異的光學特性，我們透過半導體製程步驟製造出一個砷化鎵 PIN 結構的發光元件，其內部嵌入一層銻化鎵量子環，並編號為樣品 L。樣品 L 的銻化鎵量子環長晶條件跟樣品 D 相同。此元件的電流對電壓曲線圖 (I-V curve) 為圖 3-15 (a)，由圖可知它的漏電流小於 10^{-7} A，代表這元件有一個很好的 PN 接面。而它室溫時的 EL 頻譜(條件為 0.7 mA，頻率為 1 KHz 脈衝交流注入電流)在圖 3-15(b)。如圖所示，它有很強的 EL 強度且 EL 波峰在 1.05eV，這個值和樣品 D 的 PL 頻譜很接近，此結果顯示量子環結構具有很高的複合發光效果。而不同注入電流大小所對應 EL 波峰位置能量的關係圖在圖 3-15 (b) 中的右上方，其 EL 峰值位置能量和注入電流的立方根呈線性關係，這代表致發出來的光確實是來自型態 II 銻化鎵/砷化鎵量子環結構 [29]，故型態 II 銻化鎵量子環發光元件在室溫下確實是可應用的，由此結果可看出此結構在發光元件上具有很大的潛力。

3-3 結論

為了得到最佳銻化鎵量子環成長條件，在本章裡我們調整銻和背景砷的比例與成長後銻的浸潤時間這兩個參數，並討論這兩樣參數對銻化鎵量子結構的影響。首先觀察到當銻/背景砷比例下降時，銻化鎵量子點有轉換到量子環的趨勢，而且我們可以精準地控制銻/背景砷比例，進而得到我們想要的量子環結構。另外當量子點轉換成量子環時，可觀察到 PL 強度會增強，這是由於有較大的電子電洞對波函數覆蓋和較多電子環繞著量子環所導致。而當成長後銻的浸潤時間從 60 秒拉長至 120 秒時，我們發現量子環的縱深高度跟內徑都會變大，這代表砷-銻的置換關係不只發生在縱向，也發生在側向。隨著我們得到最佳化的銻化鎵量子環成長參數，我們由此參數製作了一個型態 II 銻化鎵量子環發光元件，並在室溫下量測。從量測資料中得知 EL 波峰位置能量和注入電流立方根呈線性關係，這代表複合發光確實來自型態 II 銻化鎵/砷化鎵量子環的光學複合機制。而且它在室溫下的 EL 清楚可見，這代表型態 II 銻化鎵/砷化鎵量子環在發光元件的應用上是可行的，且具有很大的潛力。

表 1 A、B、C、D、E 樣品結構表

Samples	A	B	C	D	E
120 sec. soaking (Sb Flux: 10^{-7} torr)	8.6	8.6	8.6	1.5	1.5
Sb/background As ratios	5.06	3.44	2.15	0.68	0.2
GaSb QD	3.0 ML				
Barrier layer	50 nm undoped GaAs				
120 sec. soaking (Sb Flux: 10^{-7} torr)	8.6	8.6	8.6	1.5	1.5
Sb/background As ratios	5.06	3.44	2.15	0.68	0.2
GaSb QD	3.0 ML				
Buffer layer	200 nm undoped GaAs				
Substrate	350 μ m GaAs S-I substrate (100)				

表 2 F、G、H 樣品結構表

Samples	F	G	H
Soaking time	60 sec.	90 sec.	120 sec.
GaSb QD	3.0 ML		
Barrier layer	50 nm undoped GaAs		
Soaking time	60 sec.	90 sec.	120 sec.
GaSb QD	3.0 ML		
Buffer layer	200 nm undoped GaAs		
Substrate	350 μ m GaAs S-I substrate (100)		

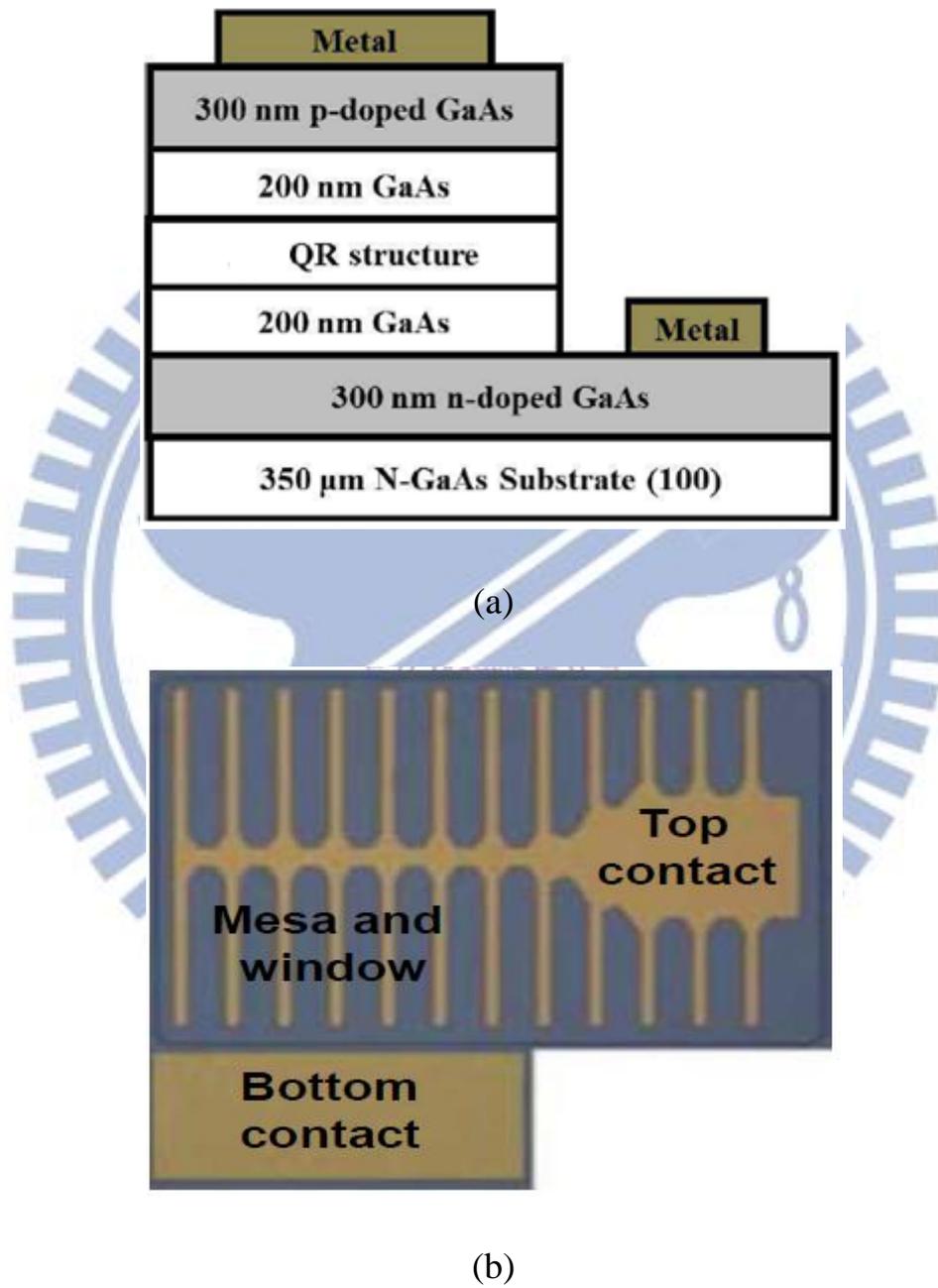
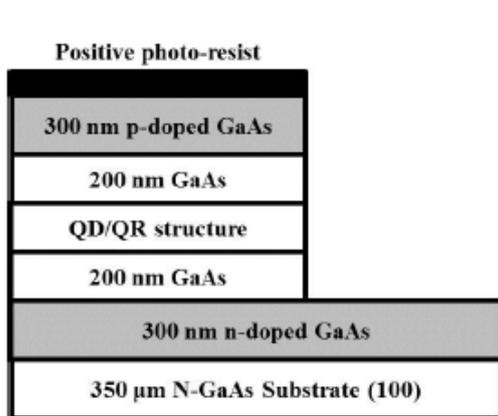
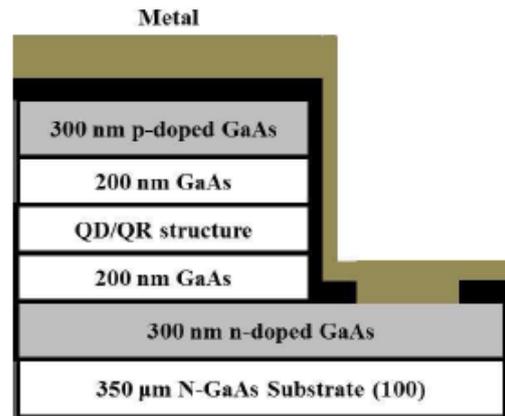


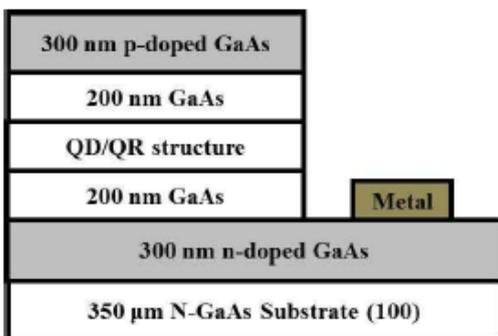
圖 3-1 PIN 銻化鎵量子環 LED (a)元件結構圖 (b)頂視圖



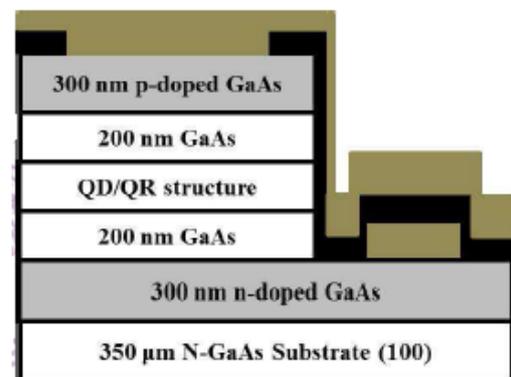
Mesa etching



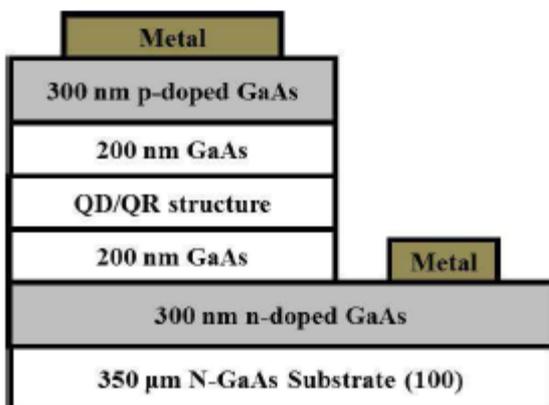
Metal Evaporation (Au/AuGe)



Metal lift-off and thermal annealing



Metal Evaporation (Au/Zn/Au)



Metal lift-off and thermal annealing

圖 3-2 PIN LED 元件製作程序

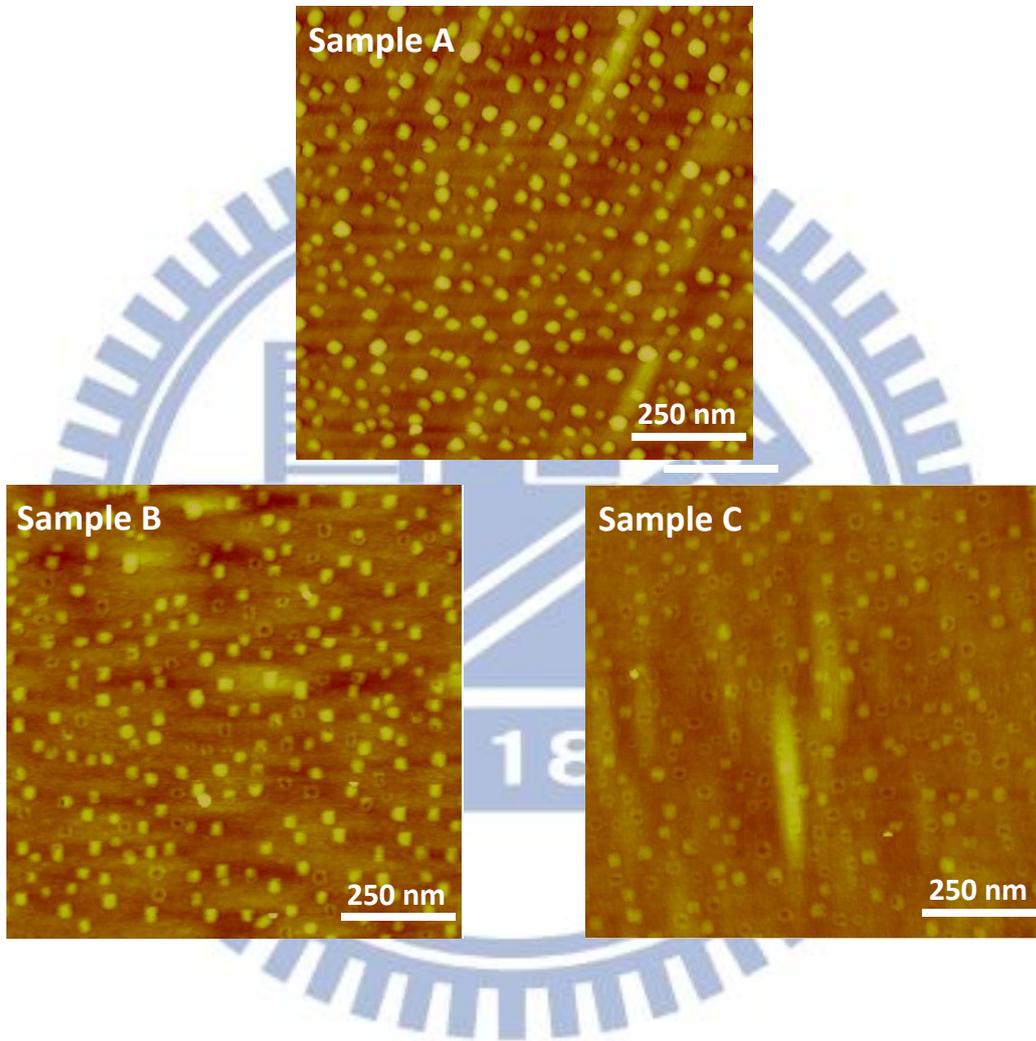


圖 3-3 樣品 A、B、C 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡顯示圖

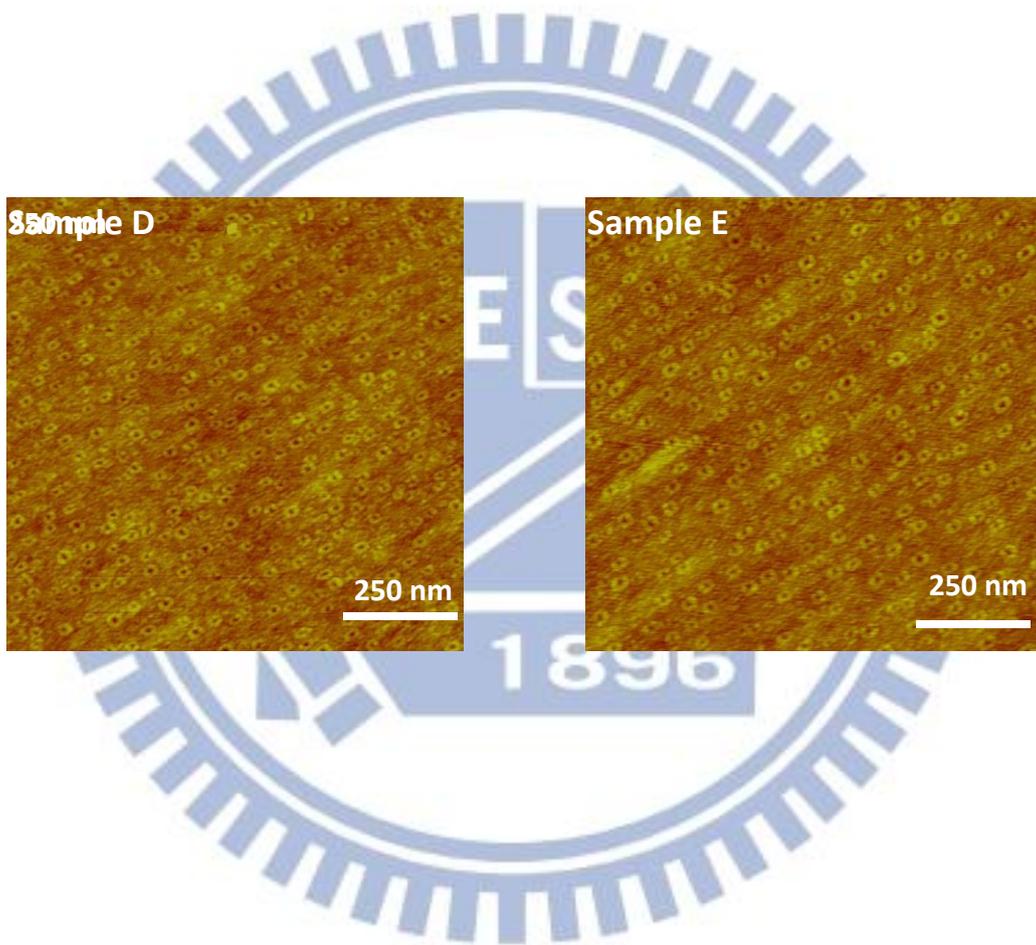


圖 3-4 樣品 D、E 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡顯示圖

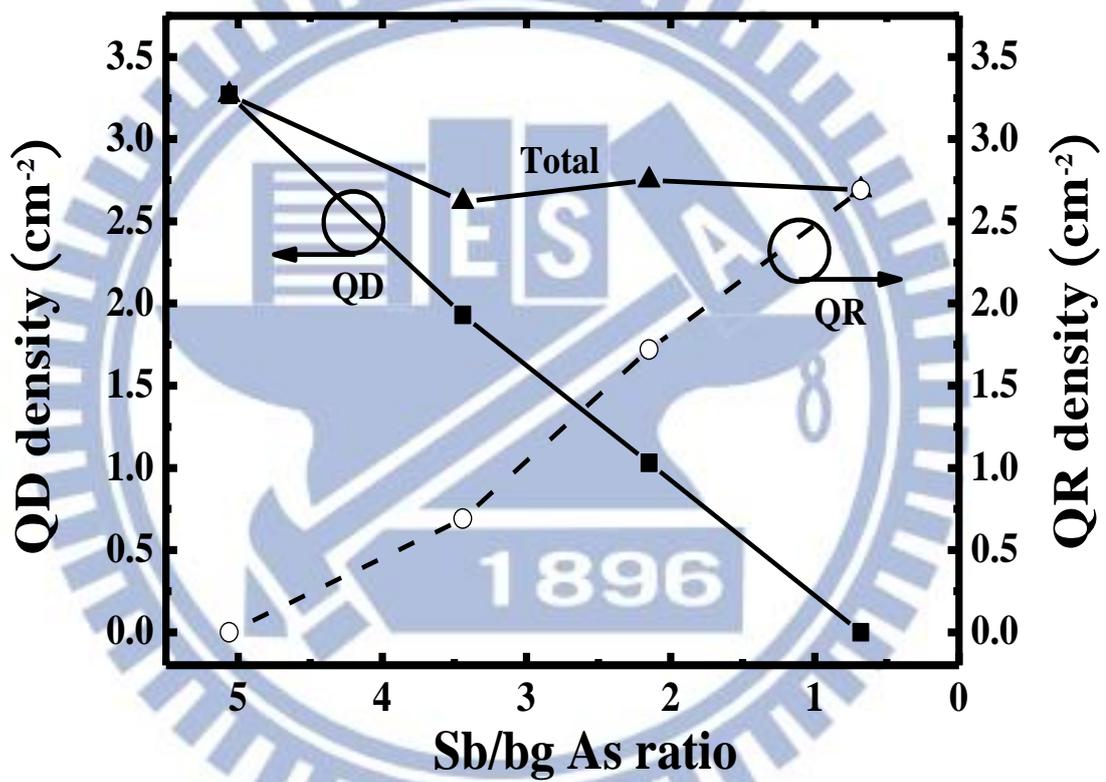


圖3-5 不同的銻/背景砷流量比例下之量子點和量子環的密度。

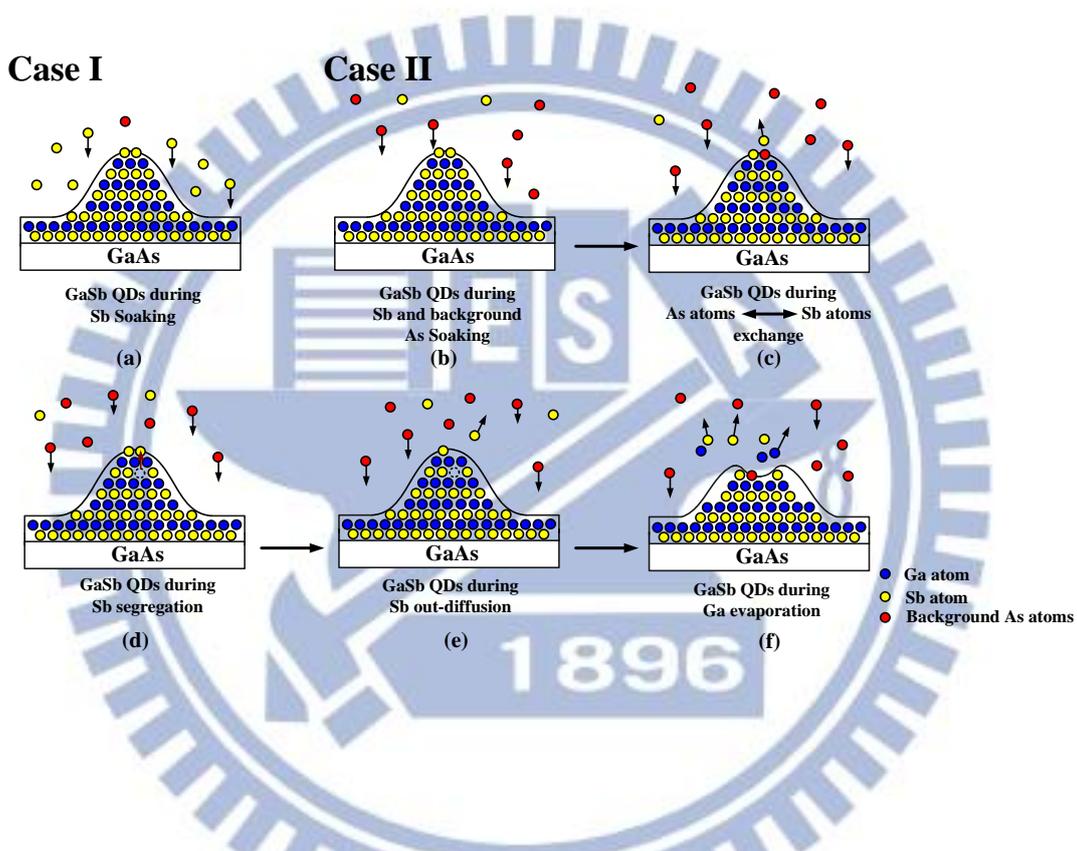


圖 3-6 銻化鎵量子點至量子環的成長轉換機制圖。Case I (a) 代表在銻/背景砷比例超過 5 時，表面將會維持完整的量子點形貌。在 Case II 中，量子環將會銻/背景砷比例低於 5 時形成。而由量子點轉換到量子環的轉換機制將描述在(b)到(f).主要由四個關鍵步驟所造成，分別為 (c) 砷銻置換反應，(d) 銻原子的 segregation 作用，(e)銻原子向外擴散 及 (f) 鎵原子的蒸發。

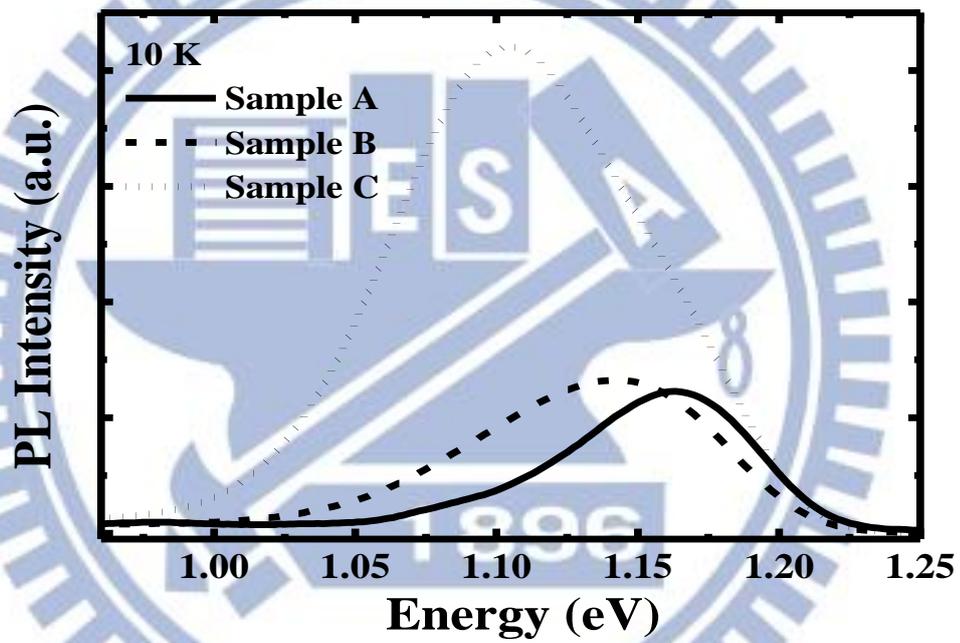


圖 3-7 樣品 A、B、C 在 10 K 時光激發光頻譜。

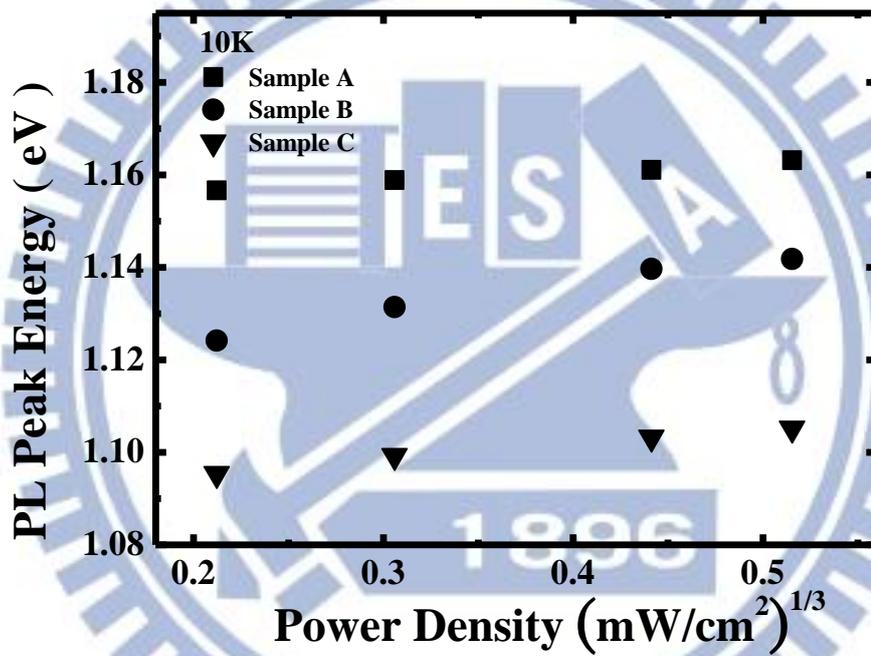


圖 3-8 樣品 A、B、C 激發雷射功率和 PL 波峰位置能量關係圖。

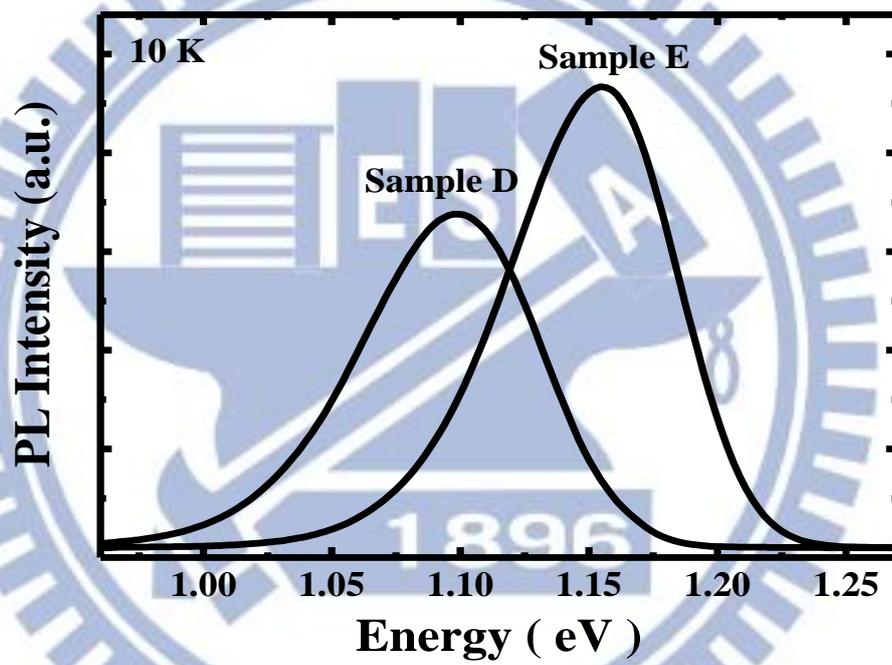


圖 3-9 樣品 D、E 在 10 K 時 PL 頻譜

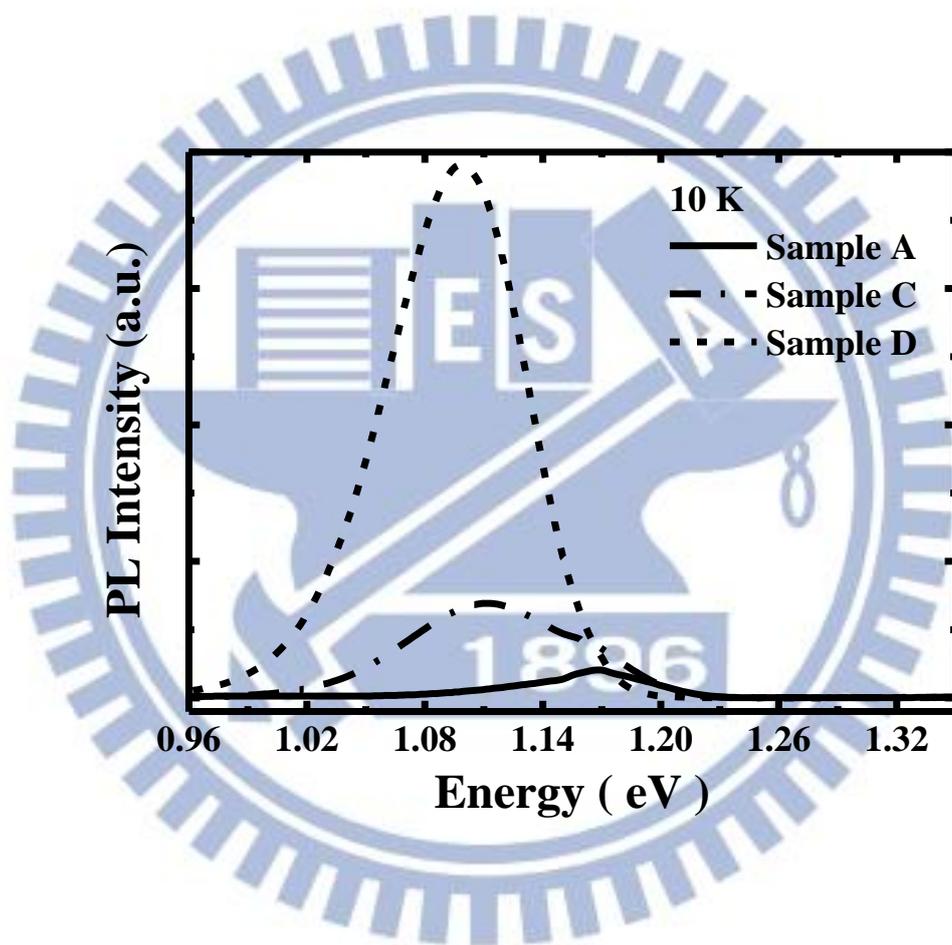


圖 3-10 樣品 A、C、D 在 10 K 時光激發光頻譜

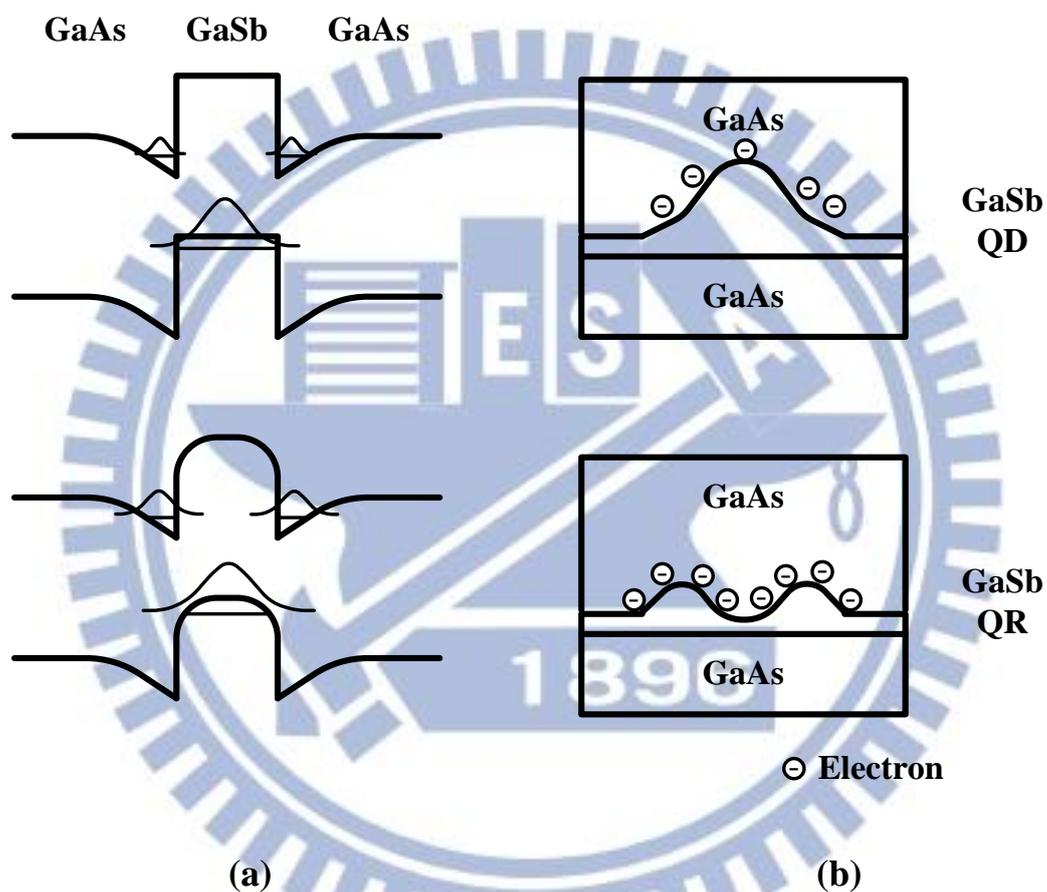


圖 3-11 (a) 銻化鎵量子環有較不陡峭的銻化鎵/砷化鎵界面，使它的電子電洞對波函數重疊能提升 (b) 銻化鎵量子環比銻化鎵量子點有更多面積暴露於砷化鎵層，所以有更多的電子圍繞在銻化鎵量子環表面。

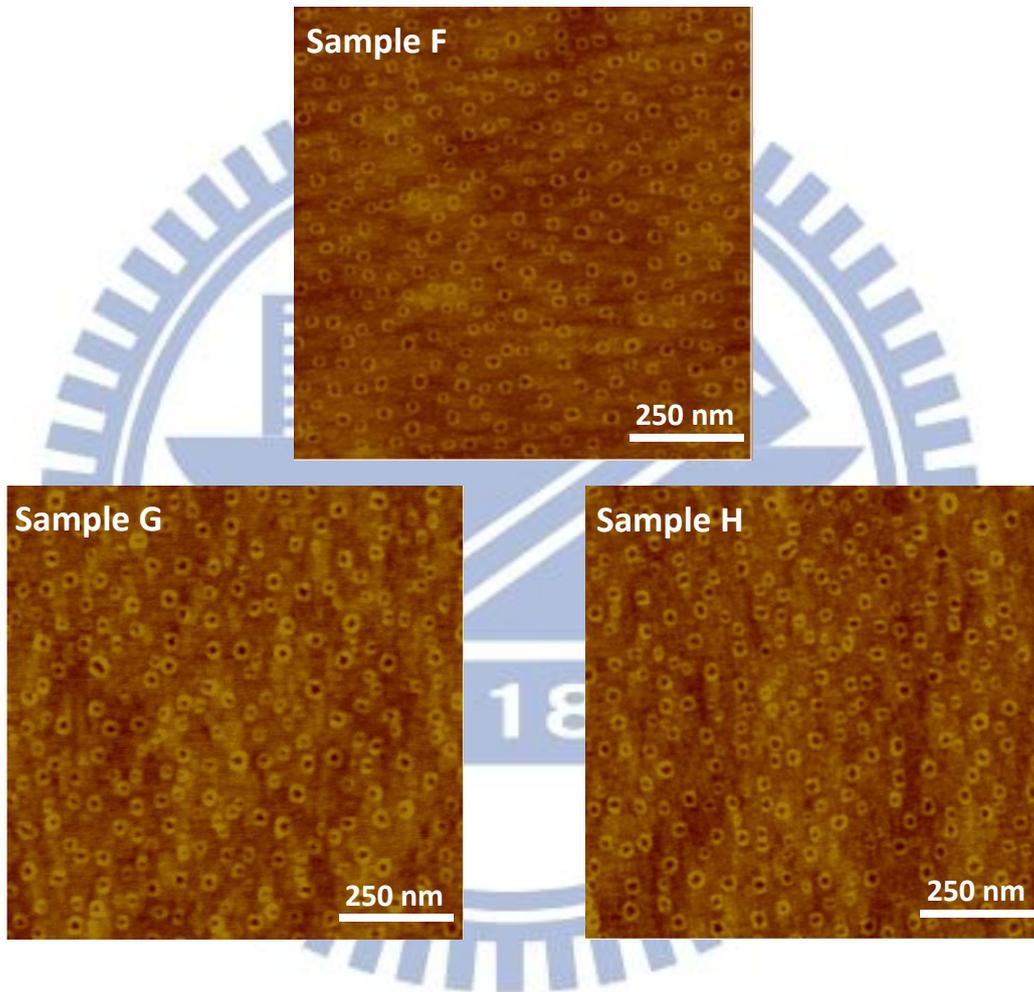


圖 3-12 樣品 F、G、H 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡圖

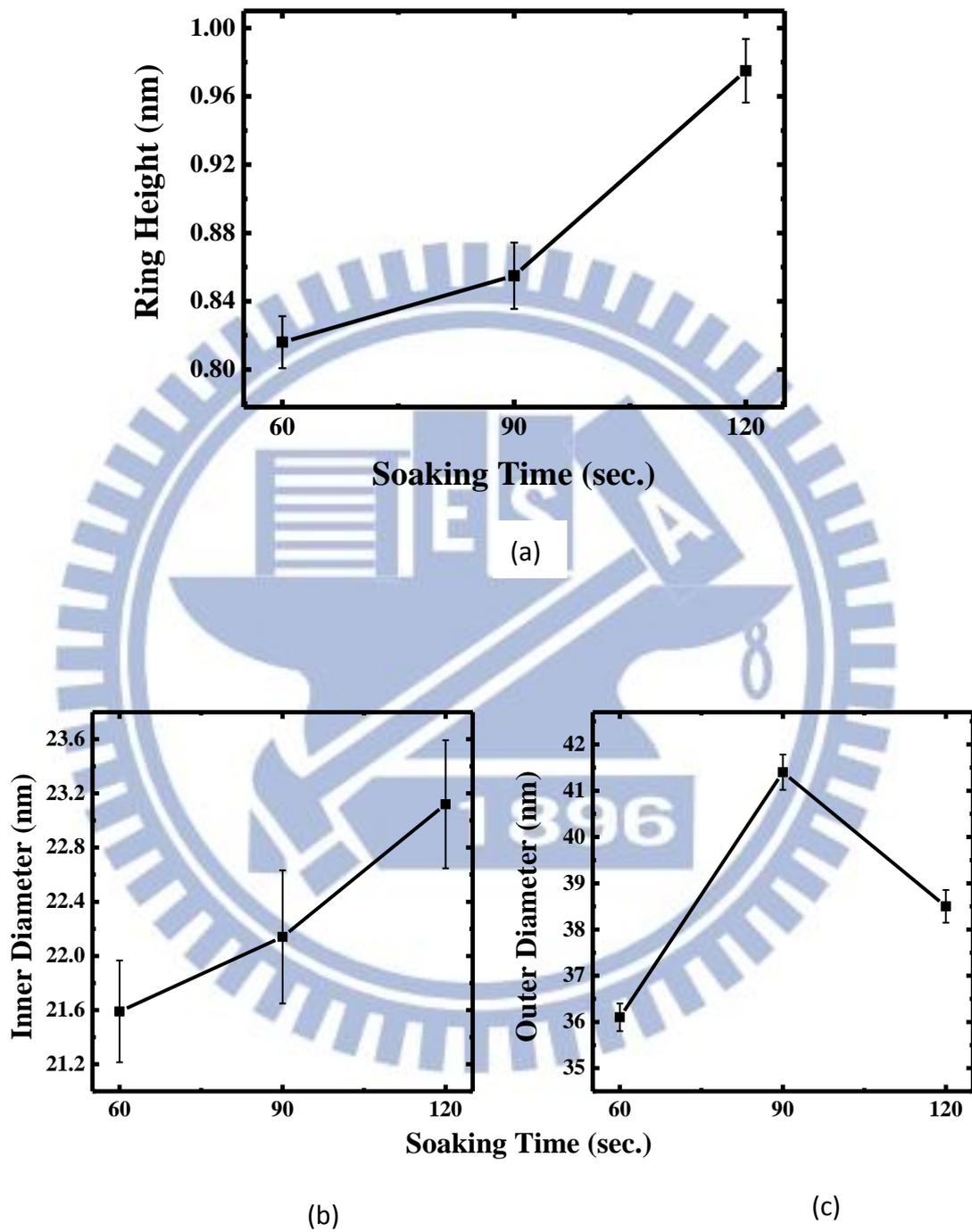


圖 3-13 在不同成長後銻浸潤時間 60、90、120 秒下的樣品，即樣品

F、G、H 所對應的(a)量子環高度(b)內徑(c)外徑

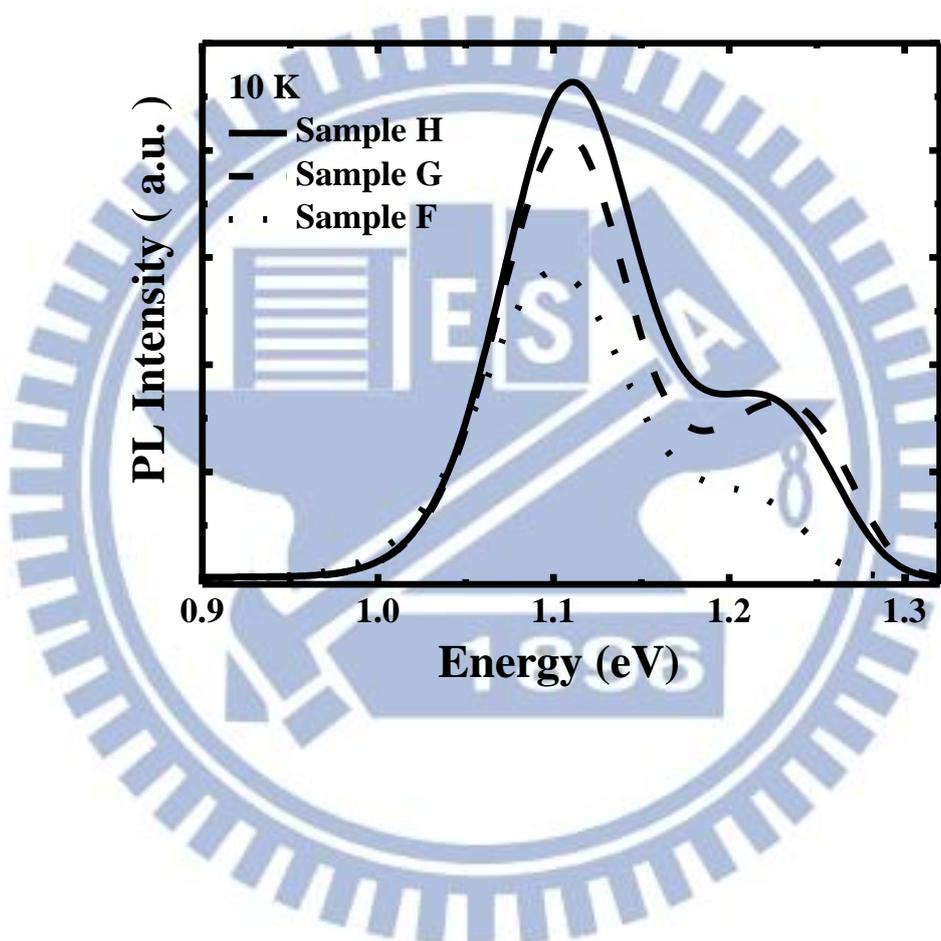
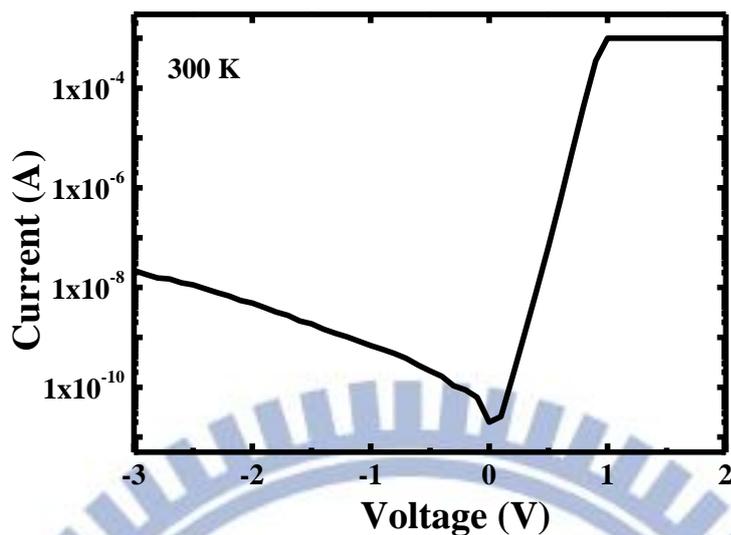
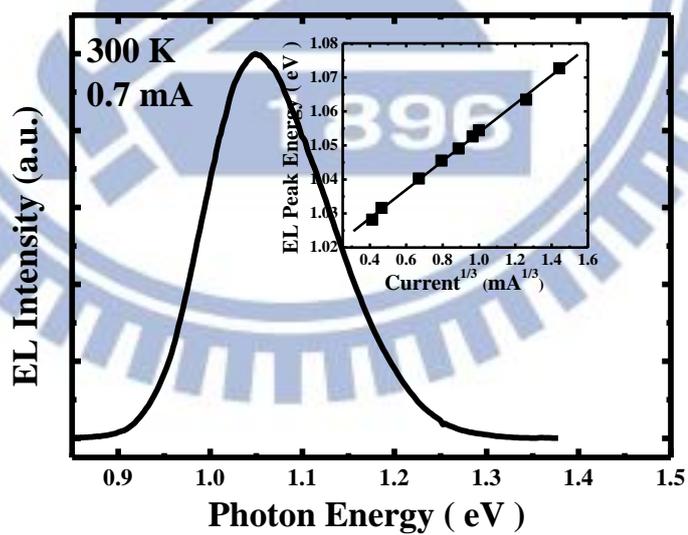


圖 3-14 樣品 F、G、H 在 10 K 時的 PL 頻譜。



(a)



(b)

圖 3-15 室溫下的 (a) I-V 曲線 (b) 發光元件樣品 L 的 EL 頻譜，內部右上角附圖為 EL 波峰位置與注入電流的關係圖。

第四章

耦合結構銻化鎵/砷化鎵量子環發光強度的增強與變溫光致發光特性的討論

雖然第三章討論的量子環已經可以在室溫下量到光致發光與電致發光，但其實在它的發光強度還是比型態 I 的砷化鎵量子點來的弱，所以我們想了一個方法就是利用兩個個別的量子環層，中間間隔 5 nm 的砷化鎵間隔層，而形成耦合量子環看可不可以增加 type-II 銻化鎵量子環的發光強度。故在此章中，我們會討論型態 II 的耦合量子環與標準量子環之間發光強度的比較及其變溫 PL 特性的比較。當在兩層銻化鎵量子環層中嵌入一層薄砷化鎵間隔層，這便是耦合量子環的概念，而使砷化鎵間隔層厚度降至 5 nm 時，我們觀察到耦合量子環會比標準型態量子環有更強的光致發光強度與更大的 PL 波峰藍移量，這是因為砷化鎵間隔層造成電子侷限效果增強，而使電子累積數量增加。另外我們也觀察到在 Time Resolve PL 中耦合量子環有較長的載子生命週期，這代表耦合量子環複合發光效果相對於標準量子環來得強，而且電子逃脫現象也較不明顯。而隨著砷化鎵間隔層厚度降至 2 nm，可觀察到它的光致發光強度強過型態 I 的砷化鎵量子點，這代表耦合結構的銻化鎵量子環使它在發光元件上的應用更有潛力。

而變溫度的 PL 量測與相對應的載子動力機制和半高寬的關係也會在本章討論。另外我們也觀察到當溫度上升時耦合量子環的光致發光強度會衰減的比較慢，這代表耦合量子環結構有助於抑制熱抑制 (thermal quenching) 效應。

4-1 實驗

在這章中，所有的測試樣品或元件的晶圓都是利用 Riber Compact-21 固態源分子束磊晶系統生長，而基板是(100)晶向的砷化鎵。為了討論耦合量子環中砷化鎵間隔層對銻化鎵量子環光學特性的影響，我們準備了三個樣品，分別是樣品 M（內含標準銻化鎵量子環層）、樣品 N 和 O（其中 N、O 內含耦合的銻化鎵量子環層）。其中樣品 M、N 無頂部砷化鎵層覆蓋，所以我們可用原子力顯微鏡去觀察樣品 M、N 的表面形貌。而表 3 為這三個樣品 M、N、O 的結構表，而樣品 N、O（代表耦合量子環）的差異主要是兩層銻化鎵量子環層分別被 5 和 2 nm 的砷化鎵間隔層所隔開，而樣品 M 代表標準量子環結構。本章的所有量子環結構都是利用前章所得到的最佳量子環成長條件去成長，故可得表面形貌完整的銻化鎵量子環。最後再把這三個樣品拿去做光激發光量測。

4-2 結果與討論

4-2-1 耦合銻化鎵/砷化鎵量子環結構在複合發光強度上的

增進

圖 4-1 為樣品 M 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡圖，從此圖可看出表面全部都是量子環，這是我們利用第三章所討論的銻/背景砷的比例成長的結果，而它們的平均量子環高度和外徑分別是 1.5 和 46.7 nm。而圖 4-2 為樣品 N 利用掃描穿透式顯微鏡 (scanning transmission electron microscopy; STEM) 在亮場成像環境下所得到橫截面，而圖裡的上層量子環會沿著下層的量子環而成長是因為下層的量子環的應力所誘發產生的自對準生長所致。這現象代表 5 nm 的砷化鎵間隔層無法完全釋放下層量子環的應力，所以上層量子環才會優先長在下層量子環之上。另外砷化鎵間隔層的晶胞可能受到銻化鎵奈米結構較大晶胞的拉張作用，即有受到拉伸應變，而所自對準生長的量子環則形成一對耦合量子環，類似的現象也出現砷化銻量子點上 [30]。而圖 4-3 代表樣品 M、N 在相同激發雷射能量 0.5 W/cm^2 下的室溫光致發光頻譜。如圖所示，兩個樣品有類似的波型與波峰位置，但樣品 N 的光致發光強度至少強過樣品 M 約百倍以上。而樣品 M、N 有類似的 PL 波型，這代表樣品 N 雖然受應力誘發量子環自對準生

長，但由於電子狀態的能量分佈是跟銻化鎵量子環大小形狀及成分組成有關，所以樣品 N 電子狀態的能量分佈仍然跟標準量子環樣品 (即樣品 M) 類似。而造成 PL 強度有如此大的差異，應該是耦合銻化鎵量子環中的砷化鎵間隔層造成電子有一個三維的屏障侷限效應，也就是說耦合量子環結構扮演了一個類似載子倉庫的角色，它提供此奈米結構有足夠的載子庫存及維持一定的載子密度。若是這樣的話，雖然電子電洞對的輻射複合機率可能不會很明顯地上升，但由於有更多的電子累積，所以造成更多的電子電洞對，故樣品 N 的光激發強度才會急遽地增強。而圖 4-4 表示樣品 M 和 N 的 PL 波峰位置能量和激發雷射能量的關係圖，由圖可知樣品 M 有比 N 高的 PL 波峰位置能量，這代表環繞在耦合量子環 (樣品 N) 的砷化鎵晶胞承受比標準量子環 (樣品 M) 更多的拉伸應變。從圖可知這兩個樣品的 PL 波峰位置能量和激發能量的立方根呈線性比例，這代表它們複合發光的來源確實是來自型態 II 異質結構的發光機制 [27]。另外由圖 4-4 可看出 N 比 M 有比較大的 PL 波峰藍移量。而根據理論推測，如果有較多的載子存在於型態 II 異質結構，電子和電洞之間會有比較大的庫倫力，而使限制電位 (confinement potential) 變大，如此會加大電子和電洞能帶之間的能隙，所以會導致 PL 波峰藍移量增大 [27]。故樣品 N 有較大的 PL 波峰藍移量這件事代表有更多的電子累積在耦合量子環之中。

其實樣品 N 在室溫下的 PL 強度增強與其 PL 波峰藍移量增加都代表有更多的電子累積在此結構中。而標準量子環 (樣品 M) 與耦合量子環 (樣品 N) 載子累積的差異可以從圖 4-5 中看出，圖 4-5 是這兩個奈米結構的能帶圖，圖 4-5 (a)代表標準量子環(樣品 M)，4-5 (b)代表耦合量子環 (樣品 N)。對於標準量子環 (樣品 M) 而言，由於各種散射和非輻射過程所造成的洩漏時間 (leakage time τ_{leak}) 明顯短於輻射複和時間 (radiative recombination lifetime τ_{rad})，所以其電子會傾向逃離量子環而跑到砷化鎵連續態 (continuum states)。即樣品 M (標準量子環) 相較於耦合量子環會有較少的電子環繞著量子點週圍，所以導致它的 PL 強度相對較弱。而對耦合量子環 (樣品 N)，由於在兩個自對準生長量子環中的砷化鎵間隔層有受到拉伸應變作用，所以導致能隙收縮，使電子所處的能階下降，所以才會造成耦合量子環得 PL 位置能量較低。而且耦合量子環樣品間 (樣品 N) 有電子束縛態，但標準量子環樣品(樣品 M)沒有電子束縛態，因此電子束縛態可以對電子產生很好的侷限效果，使其停留在耦合量子環周圍的時間加長。又束縛態中的載子熱化 (thermal-ionization) 和洩漏 (leakage) 效應很小，主要影響是由輻射複合作用所主導，而在束縛態中的輻射複合時間記為 $\tau_{\text{rad,b}}$ 。而圖 4-5 主要是在討論樣品 M 和 N 中 PL 頻譜中波峰位置能量較低的波峰，即型態 II 銻化鎵量子環所造成的 PL 波峰。

從以上的討論可知，如果要在室溫下得到一個有良好發光特性的型態 II 樣品，除了要有良好的異質界面外，另一個就是要有效的抑制電子逃脫的現象。

另外圖 4-6 代表樣品 M 和 N 在室溫下的時間解析光致發光 (time-resolved PL; TRPL) 整體衰減時間軌跡。型態 II 異質結構的輻射複合時間 (約 10^{-9} 秒) 通常比型態 I 異質結構來的長，原因是它們的電子電洞被限制在不同的區域。假設它們的衰減都是根據單一自然對數 $\exp(-t/\tau)$ ，其中 t 為時間， τ 為其整體 PL 衰減時間，它反映了型態 II 奈米結構中載子的 PL 衰減速率[31]。而樣品 M 和 N 的衰減時間分別是 0.24 和 2.71 ns，此結果顯示樣品 N 的衰減時間比樣品 M 長很多，而且還是型態 II 奈米結構在室溫情況下的量測結果。而樣品 M 的衰減時間比樣品 N 小了將近 10 倍，這代表熱化、洩漏 (leakage)、電子逃脫和非輻射機制對標準量子環的電子電洞對複合發光影響很大。

從前面的討論可知，當型態 II 耦合量子環結構的砷化鎵間隔層降至 5 nm 時，其光致發螢光強度為標準耦合量子環結構的數百倍。所以合理的推論，當砷化鎵間隔層降至比 5nm 更小時，會有更強的光致發螢光強度。為了證明這一點，我們準備了樣品 O，它也是型態 II 耦合量子環結構，但其砷化鎵間隔層降至 2 nm。而圖 4-7 (a) 為樣

品 N 和 O 在室溫下的光致發光頻譜，從圖可知樣品 O 的光激發螢光強度約為樣品 N 的 2 倍。從此可知我們推論降低砷化鎵間隔層厚度會造成型態 II 耦合量子環 PL 強度增強是正確的。圖 4-7(b) 為樣品 N 和 O 的 PL 波峰位置能量和雷射功率密度的關係圖。從圖可知，在相同的雷射能量範圍下樣品 O 的波峰藍移量為 18.6 meV，而樣品 N 為 15meV，這代表樣品 O 相較於樣品 N 有更多的載子累積。而相同的比較 (樣品 M 和 N) 在之前已經討論過，更多的載子累積代表會有強的光致發光強度及更多的 PL 波峰藍移量。同時我們也從圖 4-7 (b) 觀察到，樣品 O 比樣品 N 有更低的 PL 波峰能量位置，這現象代表當型態 II 耦合量子環結構的砷化鎵間隔層厚度下降時會有更大的拉伸張力，所以導致能隙收縮得更厲害，。

對發光元件的應用，雖然耦合量子環不能有效提高輻射複合機率，但由於銻化鎵耦合量子環中砷化鎵間隔層有受拉伸應力的作用，而使其有更好的電子侷限效果，累積更多載子使複合發光的電子電洞對增多，進而使型態 II 奈米結構發光效果更好。而圖 4-8 為樣品 O 和一個單層砷化銻量子點結構樣品 (2.4 ML) 的室溫光激發光頻譜。如圖所示，樣品 N 的 PL 強度會比砷化銻量子點樣品來的強，這結果顯示耦合量子環結構在發光元件這方面有很大的潛力。

4-2-2 耦合銻化鎵/砷化鎵量子環與標準量子環的變溫度光

致發螢光量測與載子動力學的結果與討論

在上一節中，我們討論了耦合銻化鎵量子環結構會比標準量子環結構有更好的光致發螢光強度與更好的電子侷限效果。在這節中，我們會討論樣品 M 和 N 在變溫度情形下的載子動力學與光學性質，而溫度的範圍是 10 K 至 300 K，間隔點是 20 K。而圖 4-9 (a) 為樣品 M 和 N 變溫過程的光致發螢光頻譜，而注入雷射能量大小為 0.5 W/cm^2 。從圖可看出這兩個樣品在溫度上升時，較高能量的 PL 波峰強度衰減速度會比低能量的 PL 波峰來的快，而且當溫度超過 110 K 時，這兩個樣品較低能量的波峰強度都會遠大過高能量的波峰強度，由此可看出較低能量波峰的複合發光機制應是由銻化鎵量子環所造成，較高能量波峰的複合發光是由電洞逃脫機率較大的複合機制所造成，所以才會在溫度上升時其 PL 強度會下降的比較快。因此我們可以推論低能量的波峰轉換機制是電子和被束縛在銻化鎵量子環的電洞複合發光，而高能量的波峰轉換機制是電子和被束縛在銻化鎵潤濕層 (wetting layers; WL) 的電洞複合發光所致。從圖 4-9 (a) 可看出樣品 N 在 10 K 時量子環和潤濕層所對應的兩個波峰，其 PL 強度差不多。而對耦合量子環結構而言，相對強的電子侷限效應會導致在砷化

鎵間隔層累積更多的電子。而這些電子將會等效地和下層量子環與上層潤濕層的電洞進行複合發光，所以才會造成樣品 N 的量子環與潤濕層所對應的波峰強度在 10 K 時差不多。

接下來我們要討論活化能與本實驗的關係，首先利用 Arrhenius equation [32] 求得圖 4-10 (a)，圖 4-10 (a)分別為樣品 M 和 N 在變溫過程中量子環與潤濕層所對應之 PL 強度規一化積分值關係圖，其中圖的 Y 軸為自然對數 $\ln(\text{各溫度的 PL 積分強度}/10 \text{ K 時的 PL 積分強度})$ ，X 軸為溫度的倒數。根據此結果可得到樣品 M 和 N 的量子環波峰活化能都約為 300 meV，樣品 M 和 N 的潤濕層(WL)波峰活化能都約為 50 meV，而這種討論活化能的方法在之前的文獻也用過 [32]。我們可推論低與高位置能量的 PL 分別是由量子環和潤濕層的電子電洞複合所產生。從圖 4-9 (a)可看出樣品 M 量子環對應的 PL 波峰在溫度升高時，其強度相較於樣品 N 量子環對應的 PL 強度會下降地更快。因為這兩個樣品的 QR 或 WL 對應之波峰的活化能都差不多，這代表樣品 M 量子環對應的 PL 在溫度升高時強度會衰減比較快這個現象的主因不是活化能，因為兩者活化能差不多。對標準量子環結構 (即樣品 M)，其電子只是寬鬆地環繞在量子環附近。當溫度上升時，電子會受熱得到能量而克服庫倫力的束縛，此時它的電子會很容易從砷化鎵/銻化鎵界面中逃脫，所以才會造成樣品 M 在溫度升高時，其量子

環對應的 PL 強度會衰減比較快。而對耦合量子環結構 (即樣品 N) 而言，砷化鎵間隔層將會在升溫時抑制電子逃脫。所以耦合銻化鎵量子環結構可以抑制型態 II 奈米結構的熱抑制效應 (thermal quenching effect) 進而在室溫觀察到強螢光強度。

而圖 4-10 (b) 為樣品 M 和 N 在變溫過程中量子環對應 PL 波峰的半高寬 (Full Width At Half Maximum; FWHM) 關係圖。從此圖可看出，在溫度 150K 以下時樣品 M 的 PL 波峰的半高寬約為 75 meV，當溫度超過 150 K 時其半高寬會急遽上升至 100 meV，這代表樣品 M 的銻化鎵量子環結構有比較大的價電帶偏移，所以在 150 K 以下時很難透過熱激化使束縛的電洞重新分佈到鄰近的量子環，故樣品 M 在溫度 150K 以下的波峰半高寬才不會有太大變化。當溫度在 150K 以上時，因為樣品 M 對電子的侷限效果較差與聲子 (phonon) 交互作用下，將會使其半高寬急遽上升。

對樣品 N 而言，溫度 10K 到 170K 之間其 PL 半高寬會從 92 持續降至 86 meV，在溫度超過 170K 以後，其 PL 半高寬會緩慢的上升。此結果代表束縛在耦合量子環的電洞會因受熱而躍遷到鄰近的量子環，即電洞會重新分佈和累積到附近較大的量子環。此現象會導致它在此溫度區間的半高寬加寬效應被抑制，故樣品 N 的 PL 波峰半高寬在溫度區間為 10 K 至 170 K 會呈下降的趨勢。當溫度超過 170 K

時，樣品 N 會有類似樣品 M 的電子與聲子交互作用，導致樣品 N 的半高寬一樣會加寬，但樣品 N 有較好的電子侷限環境，故樣品 N 在高溫時的半高寬加寬作用會比樣品 M 來的不明顯。

4-3 結論

我們從實驗上得知型態 II 銻化鎵/砷化鎵耦合量子環結構中自對準生長效應會使其複合發光效果增加很多，耦合量子環的 PL 強度比標準量子環大約強數百倍以上。會有如此大的 PL 強度增長是因為耦合量子環中砷化鎵間隔層有拉伸應力使其有更好電子的束縛態。而當我們把砷化鎵間隔層厚度從 5 nm 降至 2 nm 時，型態 II 耦合量子環 PL 強度會變得更強，其強度甚至比型態 I 的砷化銻量子點還強。在變溫過程的光致發光量測，耦合量子環結構在隨著溫度上升時，其 PL 強度會衰減的比標準量子環來的慢，而且耦合量子環在升溫過程中，量子環所對應的 PL 波峰半高寬會呈現會下降後上升的趨勢。在本章中我們已提出一個合理的機制去解釋這個現象。而這個結果代表較長的銻化鎵量子環載子生命週期與複合發光強度可透過加強型態 II 異質結構中加強電子侷限效應而得。又型態 II 耦合量子環結構在室溫中可得到強大的複合發光效果，這將會是它將來用在發光元件的一大優勢。

表 3 樣品 M、N、O 的結構表

Sample	M	N	O
GaSb QRs	3.0 ML	3.0 ML	
Barrier layer	40 nm GaAs	45 nm GaAs	48 nm GaAs
GaSb QRs		3.0 ML	3.0 ML
Spacer layer	10 nm GaAs	5 nm GaAs	2 nm GaAs
GaSb QRs	3.0 ML	3.0 ML	3.0 ML
Buffer layer	200 nm undoped GaAs		
Substrate	350 μm GaAs S-I substrate (001)		

← 3x ←

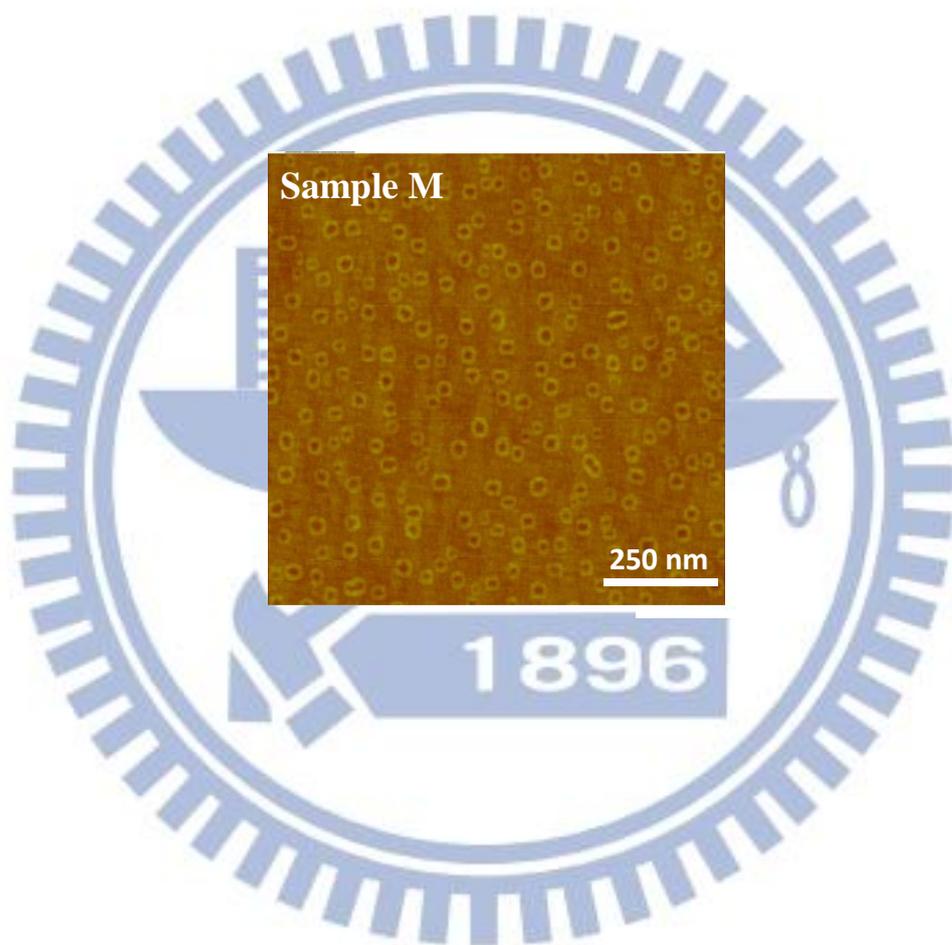


圖 4-1 樣品 M 的 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 原子力顯微鏡圖

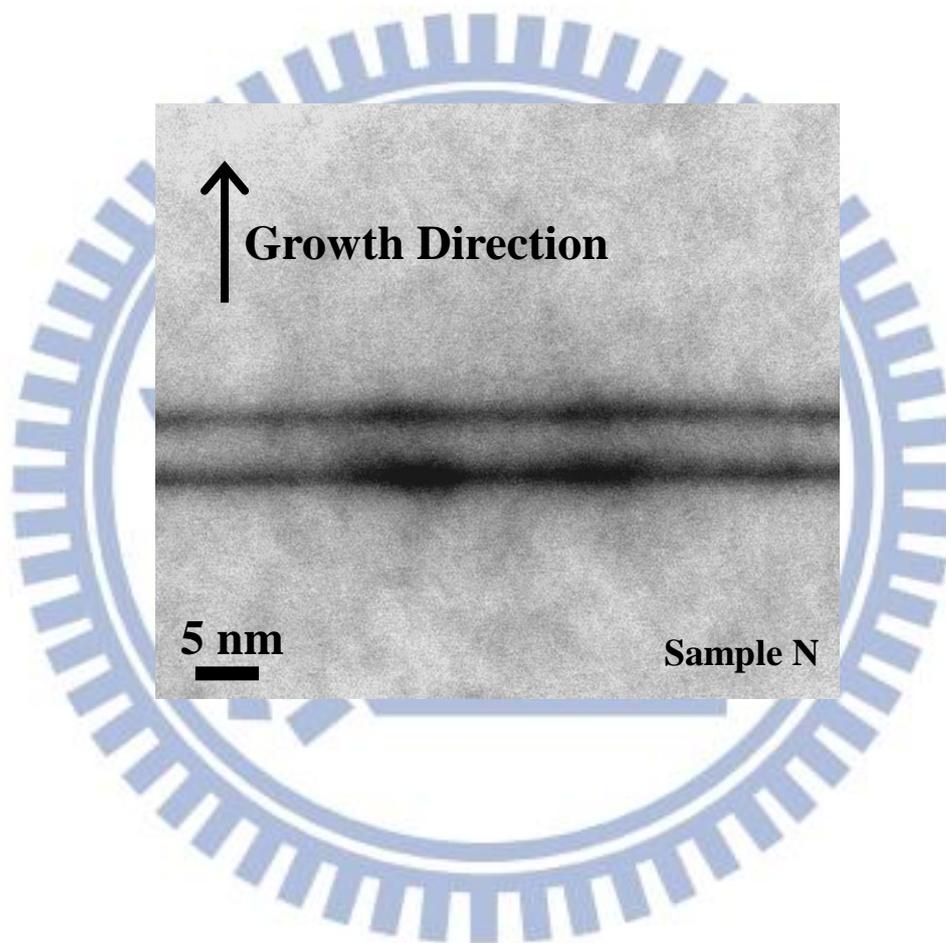


圖 4-2 樣品 N 在亮場下的掃描穿透式電子顯微鏡圖

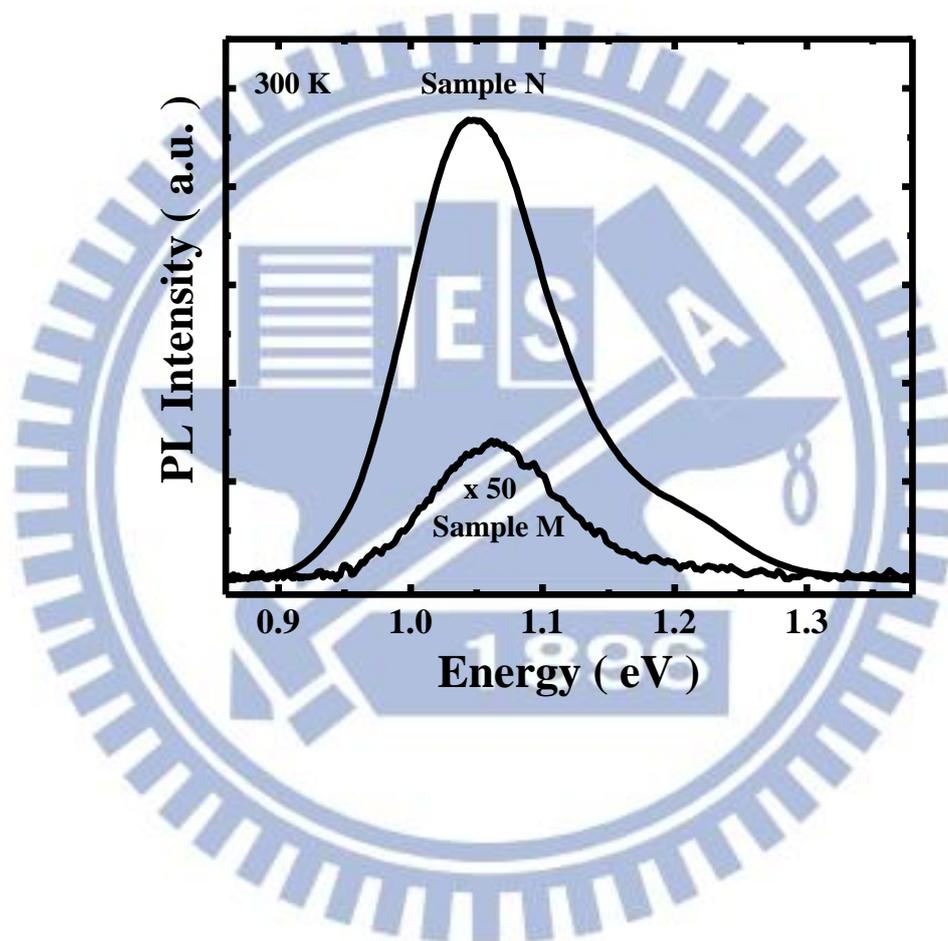


圖 4-3 樣品 M 和 N 在 300K 時，相同雷射能量大小 (0.5 W/cm^2) 下的光致發光頻譜。

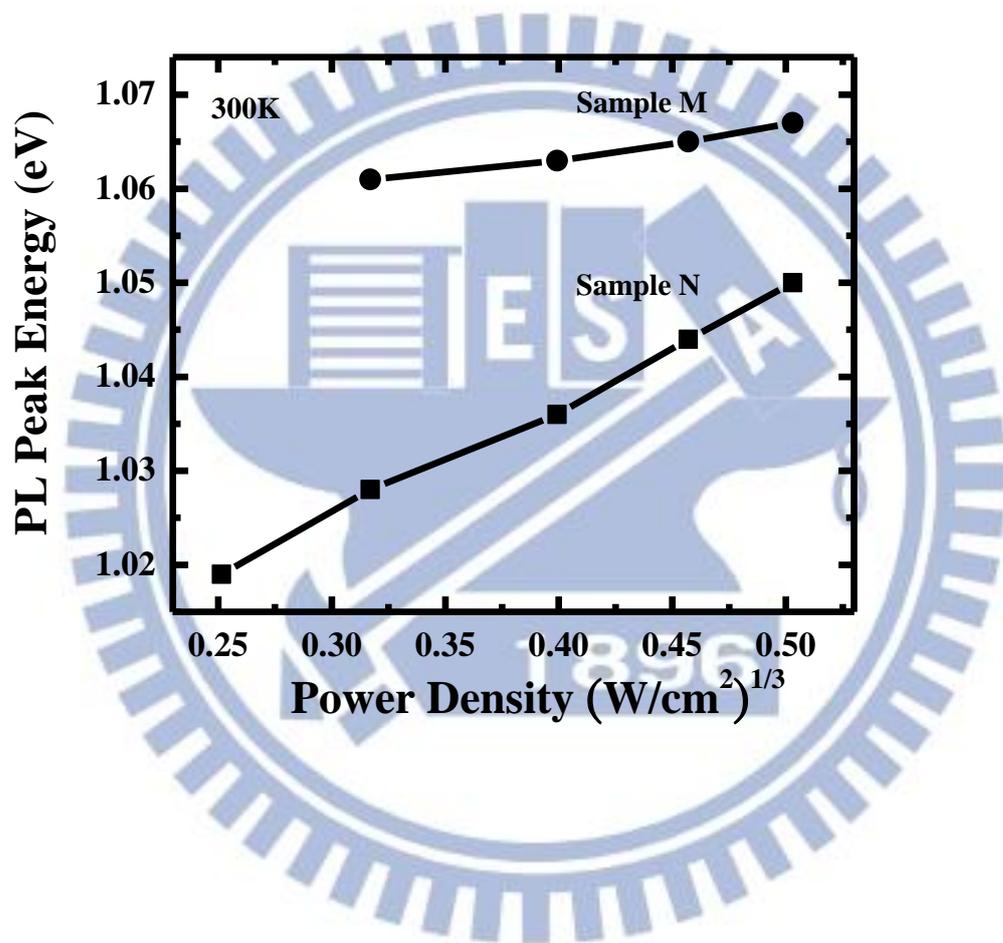


圖 4-4 樣品 M 和 N 的 PL 波峰位置能量與激發雷射功率密度關係圖。

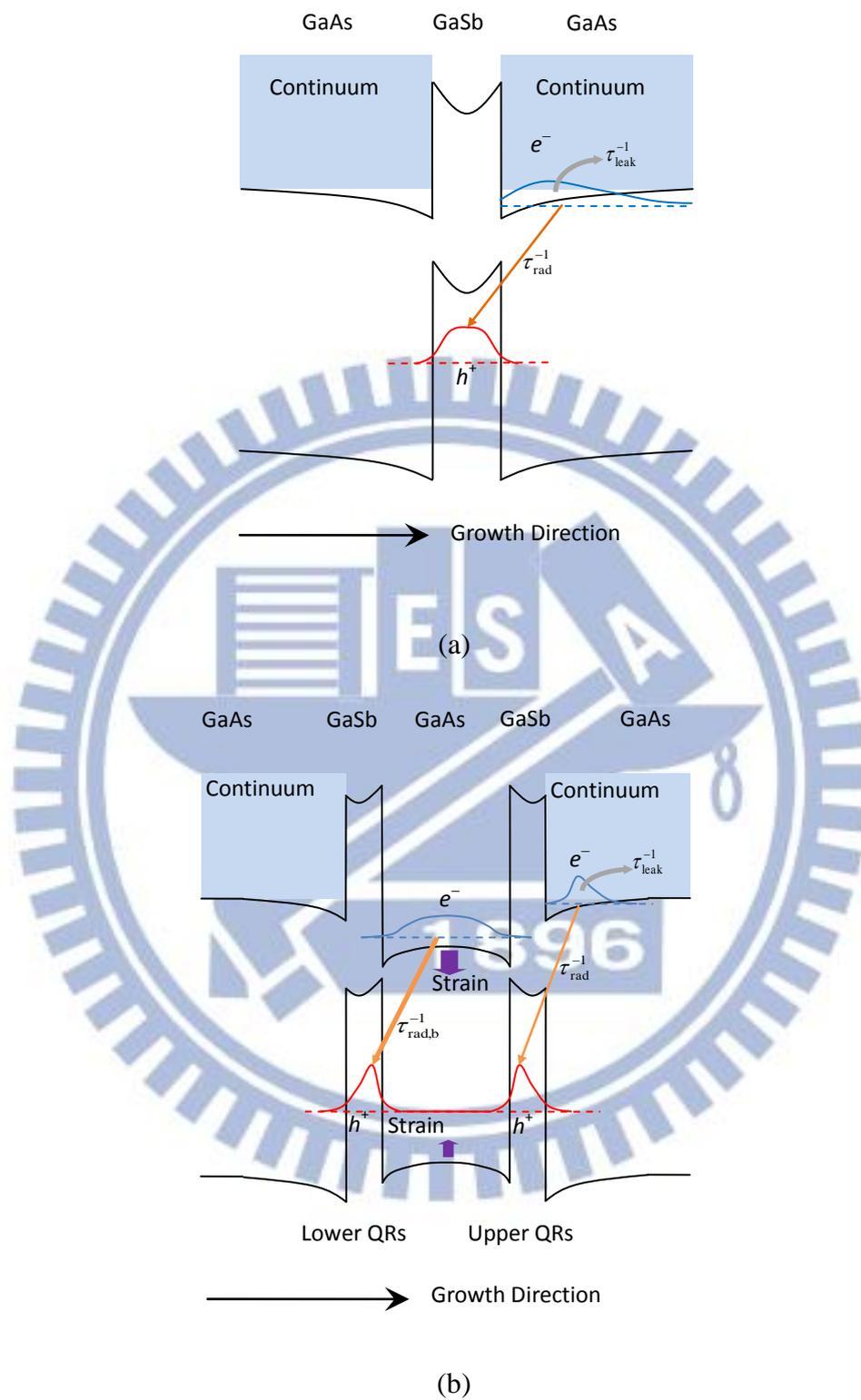


圖 4-5 (a) 標準量子環 (樣品 M) 的能帶圖 (b) 耦合量子環 (樣品 N) 的能帶圖。

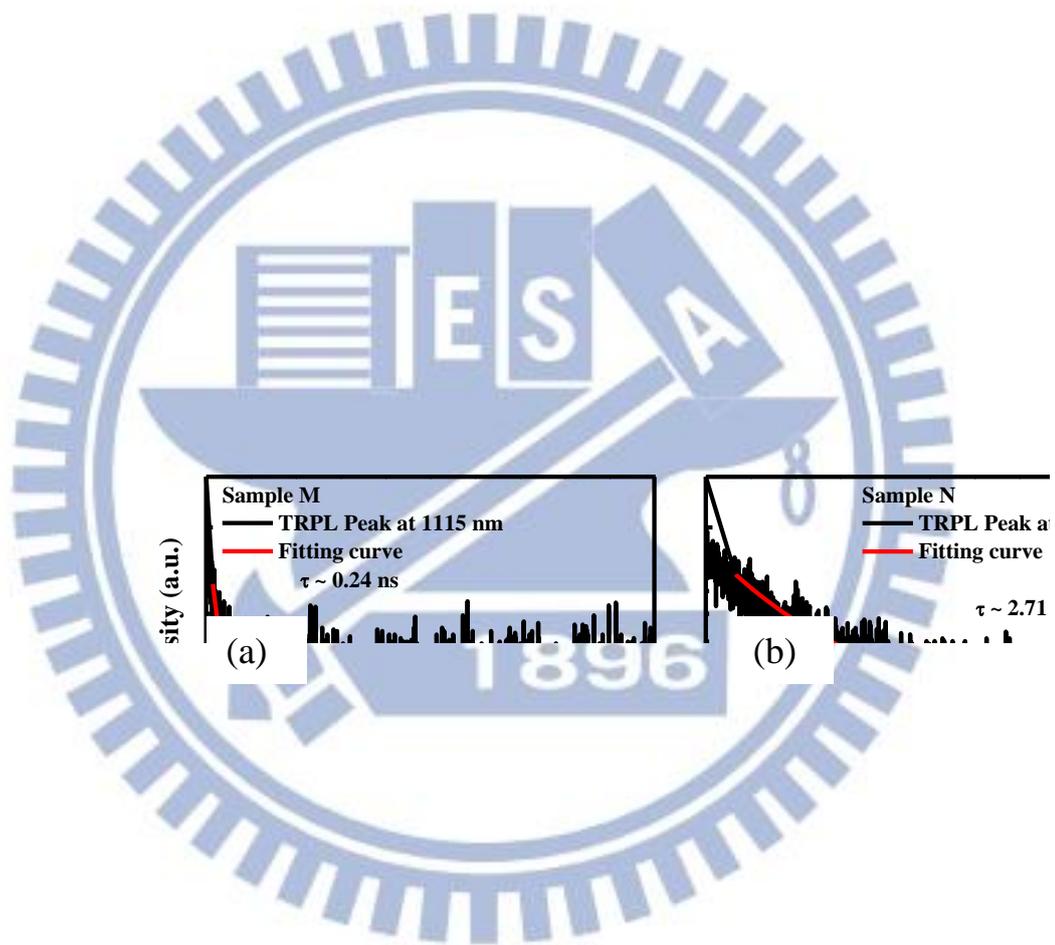
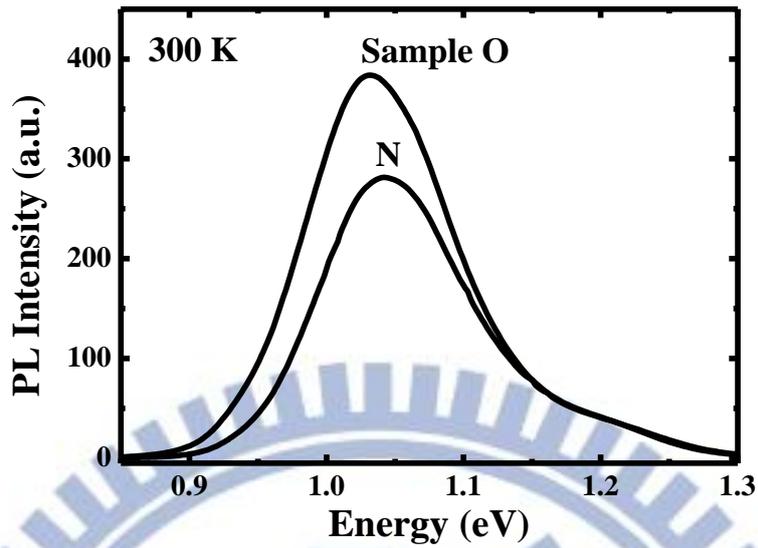
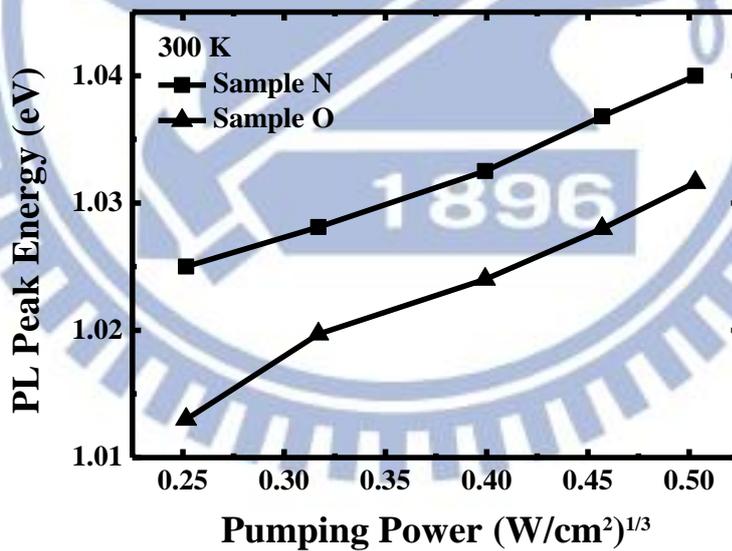


圖 4-6 (a) 樣品 M 及 (b) N 在室溫下時間解析光激螢光 (Time-Resolved Photo-luminescence, TRPL) 頻譜的衰減軌跡。



(a)



(b)

圖 4-7 樣品 N 和 O 的 (a) 室溫 PL 頻譜 (b) PL 波峰位置能量與雷射能量功率密度關係圖。

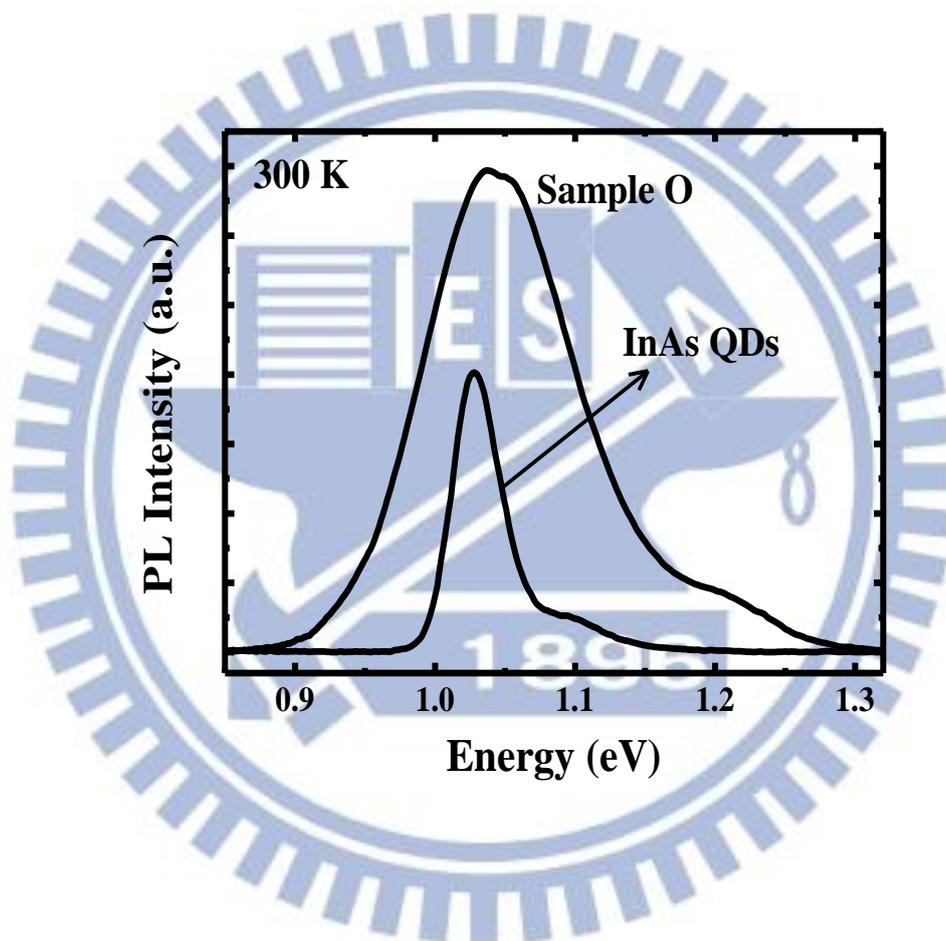
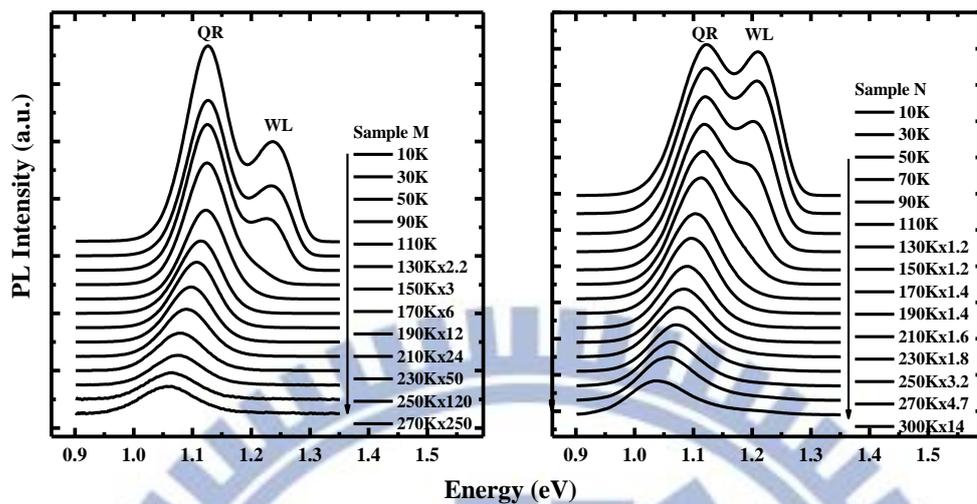
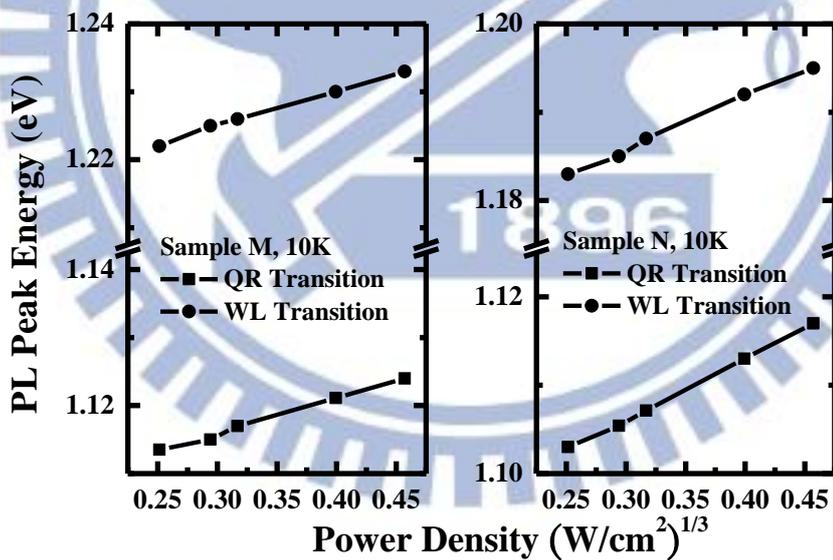


圖 4-8 樣品 O 和單層砷化銦量子點 (2.4ML)的室溫 PL 頻譜。

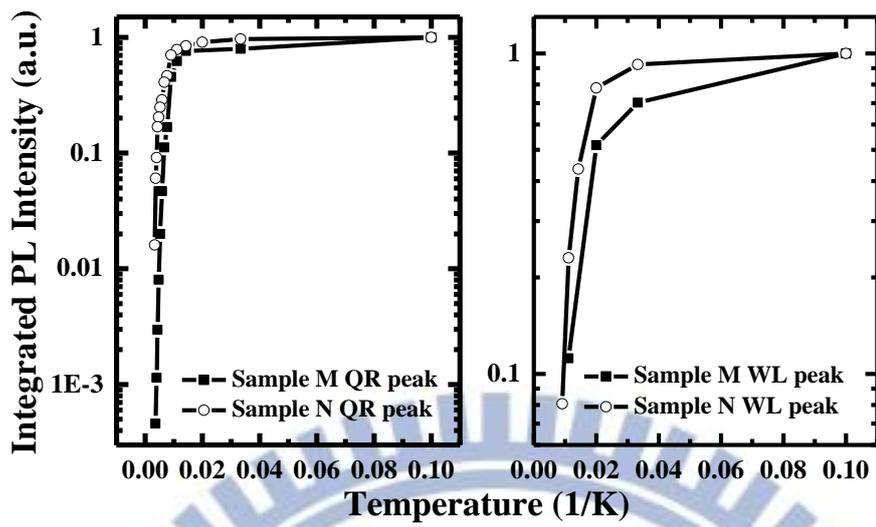


(a)

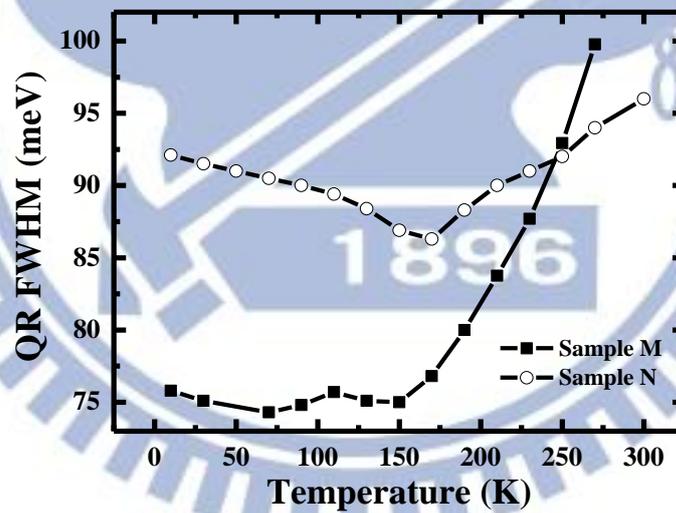


(b)

圖 4-9 (a) 樣品 M 和 N 在變溫過程中的 PL 頻譜及 (b) 樣品 M 和 N 量子環與潤濕層對應的 PL 波峰位置能量與激發源雷射能量關係圖。



(a)



(b)

圖 4-10 (a) 樣品 M 和 N 量子環與潤濕層所對應的 PL 積分規一化強度與溫度倒數的關係及 (b) 樣品 M 和 N 在變溫過程中的量子環波峰半高寬(FWHM)變化圖。

第五章

結論

本論文主要是研究型態 II 銻化鎵/砷化鎵量子環的材料特性及其發光元件的應用。在第三章中，為了得到最佳的銻化鎵/砷化鎵量子環成長環境，我們討論各成長參數對銻化鎵量子環成長的影響。隨著銻/背景砷比例的下降，可發現銻化鎵量子點會逐漸轉換成銻化鎵量子環，利用此性質我們可以控制我們想要的結構與表面形貌。當其表面形貌從量子點轉換到量子環時，我們觀察到其光致發螢光強度會隨之增強，這是因為電子電洞對波函數覆蓋提升與累積更多的電子環繞著量子環所致。而當我們把成長後銻浸潤時間從 60 秒增至 120 秒時，可發現量子環的縱深高度與內徑都會增加，這代表銻砷的置換反應不只發生在縱向，也發生在側向。在得到最佳的銻化鎵量子環成長參數後，我們製造出銻化鎵量子環發光元件，而它的電致發螢光波峰位置和注入電流的立方根呈線性關係，這代表其複合發光機制確實來自型態 II 的銻化鎵/砷化鎵量子環結構。

在第四章中，我們驗證了耦合銻化鎵量子環會有量子環自對準生長效應，而其常溫下的光致發光強度比標準型態量子環強約百倍，造成此結果的原因是耦合量子環中的 5 nm 銻化鎵間隔層受到拉伸應

力的影響，進而使電子有更好的侷限環境。當我們把耦合量子環的砷化鎵間隔層厚度降至 2 nm 時，其光致發光強度變得更強，甚至強過型態 I 的砷化鎵量子點。而在變溫過程的光致發螢光量測中，耦合量子環在升溫過程中的光致發光強度會衰減得比較慢。而耦合量子環 PL 半高寬先降後升的變化趨勢與兩者之間的差異，也在本文中有合理的機制去解釋。這些結果顯示我們可透過型態 II 異質結構中加強電子侷限狀態，而使其複合發光強度增強並保持鎵化鎵量子環的長時間載子生命週期，而這些特點都代表型態 II 鎵化鎵耦合量子環應用在發光元件上有很大的潛力。



參考文獻

- [1]K. Akahane, N. Yamamoto, N. Ohtani, *Physica E* 21 (2004) 295.
- [2]F. Hatami, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, J. Bo'hrer, F. Heinrichsdorff, M. Beer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Go'sele, J. Heydenreich, U. Richter, S. V. Ivanov, B. Ya. Meltser, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.* 67, 656 (1995).
- [3]S. Kim, B. Fisher, H. Eisler, M. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 11466.
- [4]Y.D. Jang, T.J. Badcock, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, J. Park, D. Lee, H.Y. Liu, M.J. Steer, M. Hopkinson, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 251905.
- [5]C.K. Sun, G. Wang, J.E. Bowers, B. Brar, H.R. Blank, H. Kroemer, M.H. Pilkuhn, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 1543.
- [6]S. Kim, Y.T. Lim, E.G. Soltesz, A.M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J.A. Parker, T. Mihaljevic, R.G. Laurence, D.M. Dor, L.H. Cohn, M.G. Bawendi, J.V. Frangioni, *Nature Biotechnology* 22 (2004) 93.
- [7]A. Marent, M. Geller, A. Schliwa, D. Feise, K. Pötschke, D. Bimberg, N. Akçay, and N. Öncan, "10⁶ years extrapolated hole storage time in GaSb/AlAs quantum dots", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 242109-1-242109-3, December 2007.
- [8]J. Tatebayashi, A. Khoshakhlagh, S.H. Huang, G. Balakrishnan, L.R. Dawson, D.L. Huffaker, D.A. Bussian, H. Htoon, V. Klimov, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 261115.
- [9]S.Y. Lin, C.C. Tseng, W.H. Lin, S.C. Mai, S.Y. Wu, S.H. Chen, J.I. Chyi, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 123503.
- [10]K. Gradkowski, T.J. Ochalski, N. Pavarelli, H.Y. Liu, J. Tatebayashi,

D.P. Williams, D.J. Mowbray, G. Huyet, D.L. Huffaker, *Physical Review B* 85 (2012) 035432

[11]C.K. Sun, G. Wang, J. E. Bowers, B. Brar, H.-R. Blank, H. Kroemer, and M. H. Pilkuhn, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1543 (1996).

[12]J. Tatebayashi, B. L. Liang, R. B. Laghumavarapu, D. A. Bussian, H. Htoon, V. Klimov, G. Balakrishnan, L. R. Dawson, and D. L. Huffaker, *Nanotechnology* 19, 295704 (2008).

[13]F. Hatami, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, J. Bo'hrer, F. Heinrichsdorff, M. Beer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Go'sele, J. Heydenreich, U. Richter, S. V. Ivanov, B. Ya. Meltser, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.* 67, 656 (1995).

[14]K. Gradkowski, N. Pavarelli, T. J. Ochalski, D. P. Williams, J. Tatebayashi, G. Huyet, E. P. O'Reilly, and D. L. Huffaker, *Appl. Phys. Lett.* 95, 061102 (2009).

[15]C. C. Tseng, S. C. Mai, W. H. Lin, S. Y. Wu, B. Y. Yu, S. H. Chen, S. Y. Lin, J.-J. Shyue, and Meng-Chyi Wu, *IEEE J. Quantum Electron.* 43, 335 (2011).

[16]S. Y. Lin, C. C. Tseng, W. H. Lin, S. C. Mai, S. Y. Wu, S. H. Chen, and J. I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* 96, 123503 (2010).

[17]F. Hatami, *et al.*, "Radiative recombination in type-II GaSb/GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 5, pp. 656–658, 1995.

[18]S. Y. Lin, *et al.*, "Room-temperature operation type-II GaSb/GaAs quantum-dot infrared light-emitting diode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 12, pp. 123503–123505, 2010.

[19]C. C. Tseng, W. H. Lin, S. Y. Wu, S. H. Chen, and S. Y. Lin, "The

transition mechanisms of type-II GaSb/GaAs quantum-dot infrared lightemittingdiodes,” *J. Cryst. Growth*, vol. 323, no. 1, pp. 466–469, 2011.

[20]W. H. Lin, *et al.*, “Wavelength-tunable InGaAs-capped quantum-dot infrared photodetectors for multi-color detection,” *Infr. Phys. Technol.*, vol. 54, no. 3, pp. 220–222, 2011.

[21]M. Geller, C. Kapteyn, L. Müller-Kirsch, R. Heitz, and D. Bimberg, “450 meV hole localization in GaSb/GaAs quantum dots,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 16, pp. 2706–2708, 2003.

[22]R. Timm, *et al.*, “Self-organized formation of GaSb/GaAs quantum rings,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 25, pp. 256101–256104, 2008.

[23]R. J. Young, E. P. Smakman, A. M. Sanchez, P. Hodgson, P. M. Koenraad, and M. Hayne, “Optical observation of single-carrier charging in type-II quantum ring ensembles”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, pp. 082104-1-082104-4, February 2012.

[24]C. C. Tseng, S. C. Mai, W. H. Lin, S. Y. Wu, B. Y. Yu, S. H. Chen, S. Y. Lin, J. J. Shyue, and M. C. Wu, “The Influence of As on the Morphologies and Optical Characteristics of GaSb/GaAs Quantum Dots”, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. 47, pp. 335-339, March 2011.

[25]K. Suzuki, R. A. Hogg, and Y. Arakawa, “Structural and optical properties of type II GaSb/GaAs self-assembled quantum dots grown by molecular beam epitaxy”, *J. Appl. Phys.*, vol. 85, pp. 8349-8352, Mar. 1999.

[26]T. Kawazu and H. Sakaki, “Effects of Sb/As intermixing on optical properties of GaSb type-II quantum dots in GaAs grown by droplet

epitaxy”, Appl. Phys. Lett., vol. 97, pp. 261906-1-261906-3, December 2010.

[27]D. Alonso-Álvarez, B. Alén, J. M. García, and J. M. Ripalda, “Optical investigation of type II GaSb/GaAs self-assembled quantum dots”, Appl. Phys. Lett., vol. 91, pp. 263103-1-263103-3, December 2007.

[28]S. Kobayashi, C. Jiang, T. Kawazu and H. Sakaki, “Self-Assembled Growth of GaSb Type II Quantum Ring Structures”, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 43, pp. L662-L664, April 2004.

[29]T. Kawazu and H. Sakaki, “Effects of Sb/As intermixing on optical properties of GaSb type-II quantum dots in GaAs grown by droplet epitaxy”, Appl. Phys. Lett., vol. 97, pp. 261906-1-261906-3, December 2010.

[30]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., vol. 76, pp. 952-955, February 1996.

[31]W. H. Chang, Y. A. Liao, W. T. Hsu, M. C. Lee, P. C. Chiu, and J. I. Chyi, “Carrier dynamics of type-II InAs/GaAs quantum dots covered by a thin $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sbx}$ layer”, Appl. Phys. Lett., vol. 93, pp. 033107-1-033107-3, July 2008.

[32]C. Jiang and H. Sakaki “Sb/As Intermixing in Self-assembled GaSb/GaAs Type II Quantum Dot Systems and Control of Their Photoluminescence Spectra”, Physica E, vol. 26, pp. 180-184, February 2005.