國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

缺陷能階與量子點之載子躍遷光電容產生機制

The Photo-capacitance Induced by Carrier Transfer between Deep Levels and Quantum Dots

研究生:蔡哲倫 指導教授:陳振芳博士

中華民國一零二年七月

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

缺陷能階與量子點之載子躍遷光電容產生機制



研究生:蔡哲倫

指導教授:陳振芳 博士

中華民國一零二年七月

The Photo-capacitance Induced by Carrier Transfer between Deep Levels and Quantum Dots

研究生:蔡哲倫

Student : Che-Lun Tsai

指導教授:陳振芳 博士

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

國立交通大學

電子物理學系





缺陷能階與量子點之載子躍遷光電容產生機制 研究生: 蔡哲倫 指導教授: 陳振芳 博士

國立交通大學電子物理學系

摘 要

本論文利用三片樣品分別為 2.34ML、3.3ML 量子點樣品及砷化鎵基板樣品 之間的比較,透過光性與電性量測分析來瞭解其樣品的光電特性,接著透過光激 發下的電性量測觀察樣品中的光電容訊號。由於本實驗室照射光源皆在近紅外光 區域,而且小於砷化鎵在室溫下的的能隙,因此優先討論光電容產生的機制;而 在樣品 2.34ML 量子點樣品的低溫光電容圖中,當照光能量在 1.3eV 附近時,發 現有一包明顯的光電容訊號產生,透過和砷化鎵基板樣品在低溫下的光電容相比, 兩者在照光 1.3eV 能量下的光電容趨勢相當類似,因此判斷在 2.34ML 樣品 1.3eV 附近的電容值抬升源自於缺陷的貢獻,而為了確認量子點是否有貢獻在光電容上, 我們利用量子點載子侷限能力較佳的 3.3ML 樣品來實驗,藉由改變照光能量的 CV 圖發現,當照光能量逐漸提升(0.8eV、0.95eV、1.16eV)至可激發量子點基態 能量時,CV 圖上光電容產生的位置也正好出現在電壓空乏量子點基態的位置, 表示量子點的確有貢獻在光電容上;為了釐清量子點樣品當中的光電容來自於缺 陷或者是量子點,我們透過調變量測速率實驗證實 3.3ML 量子點的平台抬升和 缺陷有關係,由能帶上的相對位置,我們提出光激發後缺陷能階和量子點間的載 子躍遷模型為電子從 1.3eV 深層缺陷跳至量子點上的能階,因而被量測調變到, 並利用照光下的頻率響應佐證我們的論點;而本論文後半段則主要為理論模擬, 分成兩部分,第一部分為量子點樣品照光後,只靠量子點本身產生光電容的機制

模擬,模擬結果告訴我們由於量子點內正電荷發射時間常數(time constant)的級數 小,因此只靠量子點本身要產生明顯的電容值抬升機會並不大,第二部分則是砷 化鎵基板樣品的光電容模擬,透過照光量測暫態電容實驗發現無法觀測到樣品內 的 Optical pump 現象,來確認量測到的光電容是否為缺陷發射電子的變化,並藉 由缺陷正電荷造成空乏區回縮的模型,模擬出了和實驗趨勢相近的結果。



The Photo-capacitance Induced by Carrier Transfer between Deep Levels and Quantum Dots

Student: Che-Lun Tsai

Advisor: Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics National Chiao Tung University



The electrical and optical properties of 2.34ML \cdot 3.3ML quantum dots (QDs) samples and GaAs bulk sample are studied using the photo-capacitance measurements. First of all, we discuss the mechanism of the photo-capacitance illuminated by near-infrared light source. Secondly, according to the photo-capacitance measurements, the deep level traps near 1.3eV exist in both QDs-samples and GaAs bulk sample. In order to investigate how the QDs contribute the photo-capacitance, we measured the 3.3ML QDs-sample with better carrier confinement. The photo-capacitance of 3.3 ML QDs-sample is observed if the illuminating energy is larger than the ground state of the QDs. Therefore, the quantum structure can enhance the photo-capacitance indeed. In addition, if we change the sweeping rate of bias in the C-V measurements, the photo-capacitance in the QDs plateau can be modulated. It

means that the photo-capacitance near the plateau of the QDs is related to defects with slow time constant. We establish a model to explain the interaction between the deep level traps and the QDs, and the photo-capacitance is simulated based on the QDs and deep level traps respectively. In summary, the photo-capacitance is caused by the QDs and the deep level traps of 1.3 eV.



致謝

人生中單純的求學生涯將暫時畫下句點,感恩這一路上護持我的親朋好友以 及老師們,在這兩年的碩士生涯中,很慶幸自己有幸進入到一間這麼有人情味的 實驗室,首先非常感恩我的指導老師陳振芳教授,老師對於研究上的熱忱、毅力 以及責任心讓我深受啟發,還記得剛升上碩二那時,模擬迴圈遇到障礙老師曾說: 『我做這份工作20年了,對於研究我仍保持著熱忱!迴圈有困難就用手算,我 一天算十個點,十多天就能算完!』這些話如雷灌耳,一直謹記在心,而研究上 每每在遇到困難時,老師總是耐心的幫助我釐清問題、建立正確的觀念,真慶幸 自己能遇到這麼好的老師,感恩您!老師!

回想當初大學時代進入實驗室做專題,感恩華安帶我進入半導體的世界,非 常謝謝你的耐心教導,再來是用愛的教育來帶領我的孟謙學長,一開始覺得你嘴 巴很壞,但後來發現你其實很細心 人很 nice,感恩你當初的領導方式,讓我 養成更加獨立思考的好習慣,雖然那時我很幹,每次問問題都被洗臉 XD。而實 驗室最有耐心教人的非政鴻學長莫屬了,學長博學多聞,每次聽你講話都覺得好 有道理,但你很壞心常挖洞讓我跳T.T,相信我以後一定會懷念揮哥開講的吃飯 時光,最後感恩你的教導,常幫助我釐清許多觀念,不愧是補教名師!以後我小 孩能請你當家教嗎?說到實驗室最讓人有安全感的就是家峰啦,感恩你常在我心 情低落時來關心我,也教會我更加了解實驗室的儀器操作及實驗結果的分析,而 且你很喜歡棒球,愛棒球的男兒果然都很 nice,但由於你是象迷,我怕你會丟 水瓶進場,我們還是不要一起去看球好了,避免在旁的我被 tag 上電視,嘿!實 驗室之後你要帶八個學弟妹,辛苦啦!能力越強責任越重!Fighting!

再來是我的老同學兼實驗室同袍戰友敬恩,很開心能和你在同一間實驗室, 我之後肯定會很懷念你爽朗的大笑聲以及崩潰尖叫聲,一起吐苦水做實驗的日子 也很溫馨,你真誠、獨特的邏輯思維常讓我發笑,讓我欣賞到獨樹一格的思考模 式;而另一位戰友就是咱們的大帥哥熱舞金童家偉啦!你的整理歸納能力真的超 強,而且講話超有梗,冷場時多靠你救回來,也謝謝你的衣服啦,在穿著上讓我 深受啟發!另外你好耐操,28 個 round 的 DLTS 真不是蓋的!且儘管碩二再怎麼 忙,仍看到你堅持不斷付出努力在喜愛的熱舞上,行動派的個性深深感染了我, 祝你舞技不斷精進!早日成為一代宗師!讓小弟沾個光 XD。

要上火線的咪咪、罐頭、大樹、志斌,實驗室未來靠你們啦,看到你們有新 的題目做其實很羨慕,要好好把握歐!期待你們的表現,我會回來拜讀你們的大 作的!這一整年你們辛苦啦,有你們的大力支援讓我們能夠更加專心做研究,咪 咪很全能也很貼心,不愧是開悟的師兄!就是眼睛有點小,咪聽常讓我誤會你在 睡覺 XD; 罐頭你雖然有點懶,但看得出你有想要努力突破的決心,且你心思很 細膩,邏輯能力很強,相信你可以的!大樹學長就不用誇了,處理事情真的太讓 人安心了,你的小旅遊規劃好猛,到現在還是很懷念,而你踏實的行動力,相信 一定能幫助你碩二生涯過的相當順利,加油啦!阿斌!最喜歡這樣叫你了,你是 個很溫柔的人,人真的很 nice,又會做精緻有趣的小禮物,你未來的女友一定 會很幸福,祝你早日找到好女孩!實驗順利啦!嘿嘿~最後就是新進的碩零啦! 思雅、軒逸、真豪、慈舫~雖然和你們相處的時間很短,但感覺得出來你們都很 優秀,相信在未來研究所的生涯一定也能一帆風順!

接著要感恩我的禪修師父 妙禪師父!指引我找到人生最重要的方向,讓我 面對研究所生涯不會心慌,能夠安定、踏實的完成研究所學業,也幫助我卸下許 多的面具,更加真誠的待人!感恩 師父!讚歎 師父!最後要感恩接引我的直屬 學長-岡儒和許多禪行路上的小天使們,願大家都能走在 師父的中道上,一起回 家!致謝的最後,要感恩我的家人,感恩爸爸在大太陽底下辛苦工作養育我,感 恩姐姐常陪我說心裡話,因為有你們的支持,我才能一路順順利利的完成學業, 謝謝你們。

哲倫 於新竹交大

2013.08

| , . |
|-----|
| |

| 中文摘要 | <u>ب</u> |
|------|-------------------------------|
| 英文摘要 | <u>*</u> iii |
| 致謝 | v |
| 目錄 | vii |
| 圖表目錄 | 条 |
| 第一章 | 緒論1 |
| | 1-1 InAs/InGaAs/GaAs 量子點材料簡介1 |
| | 1-1-1 量子點簡介及其特性1 |
| | 1-1-2 Dot-in-well (DWELL)簡介 |
| | 1-2 研究動機 |
| | 1-3 論文架構 |
| 第二章 | 2-1 量測系統簡介 1896 |
| | 2-1-1 光激發螢光量測系統(PL)7 |
| | 2-1-2 電流電壓量測(I-V) |
| | 2-1-3 電容電壓量測(C-V)9 |
| | 2-1-4 暫態頻譜量測(C-t)10 |
| | 2-1-5 深層能階暫態頻譜量測(DLTS)10 |
| | 2-1-6 膜厚儀器量測(α-step)11 |
| | 2-2 研究樣品備製 |
| | 2-2-1 量子點磊晶樣品成長11 |
| | 2-2-2 銷基接面&歐姆接面電極製作12 |
| 第三章 | 基本特性量測 |
| | 3-1 TEM 量測16 |
| | |

| | 3-2 | PL 量測17 |
|------|-----|--------------------|
| | 3-3 | CV 量測17 |
| | 3-4 | DLTS 量測19 |
| 第四章 | 光激 | 發下之電容量測 |
| | 4-1 | 光電容原理簡介28 |
| | 4-2 | α-step 量測29 |
| | 4-3 | 量子點樣品光電容模型30 |
| 第五章 | 引入 | 缺陷的光電容模型 |
| | 5-1 | 砷化鎵基版樣品之光電容分析及模擬4(|
| | 5-2 | 砷化鎵樣品缺陷討論4 |
| | 5-3 | 量子點樣品的缺陷觀察 |
| 第六章 | 結論 | |
| 參考文獻 | | 1896 1896 |
| | | |

圖表目錄

| 圖 1-1 | 不同侷限維度之結構所對應的能態密度6 |
|---------|--|
| 圖 1-2 | 三種長晶模式,由左至右分別: F-vdM、V-W 及 S-K mode6 |
| 圖 1-3 | 以S-K mode 方式成長 InAs 量子點6 |
| 圖 2-1 | PL 系統架構圖14 |
| 圖 2-2 | α-step 膜厚量測原理14 |
| 圖 2-3 | 量子樣品結構及所對應之能帶圖15 |
| 圖 2-4 | 砷化鎵基板結構示意圖15 |
| 圖 3-1 | 2.34 ML 量子點之 TEM 暗場圖21 |
| 圖 3-2 | 3.3 ML 樣品之 TEM 傅立葉轉換圖與缺陷分佈 |
| 圖 3-3 | 2.34ML 樣品變溫度 PL 光譜圖E.S |
| 圖 3-4 | 3.3ML 樣品變溫度 PL 光譜圖 |
| 圖 3-5 | 3.3ML 樣品室溫下變功率 PL 光譜圖 |
| 圖 3-6 | 2.34ML 樣品未照光下升溫 CV 圖 |
| 圖 3-7 | 2.34ML 樣品未照光下升溫轉縱深圖23 |
| 圖 3-8 | 3.3ML 樣品未照光下 78K 變頻圖24 |
| 圖 3-9 | 3.3ML 樣品底部缺陷造成的位勢障24 |
| 圖 3-10(| (a) 3.3ML 樣品未照光下升溫 CV 圖25 |
| 圖 3-10(| (b) 3.3ML 樣品未照光下升溫縱深圖25 |
| 圖 3-11 | GaAs母片樣品未照光下升溫CV圖26 |
| 圖 3-12 | 2.34 ML 樣品 DLTS 偏壓為-0.5/0.0/-0.5 下變 rate window 圖 |
| 圖 3-13 | 3.3 ML 樣品 DLTS 偏壓為-1.0/0.0/-1.0 下變 rate window 圖27 |
| 圖 3-14 | GaAs母片樣品 DLTS 偏壓為-0.5/0.0/-0.5 下變 rate window 圖27 |
| 表 3-1 | 各樣品小偏壓下之活化能與捕捉截面積27 |

| 圖 4-1(a) 施加光源進行光激發 CV 量測, 左為光源為汞燈; 右為 LED | 36 |
|--|----|
| 圖 4-1(b) 施加光源進行光激發 CV 量測,光源為 Laser Diode | 36 |
| 圖 4-2 2.34ML 樣品低溫 78K 下光電容圖 | 36 |
| 圖 4-3 多光子吸收示意圖,此圖為雙光子(TPA)吸收模式 | 37 |
| 圖 4-4 α-step 量測求取鋁薄膜厚度 | 37 |
| 圖 4-5(a) 2.34ML 樣品低溫 78K 下不同能量下 CV 圖 | 37 |
| 圖 4-5(b) 2.34ML 樣品低溫 78K 下不同能量下縱深圖 | |
| 圖 4-6 CV 模型示意圖 | |
| 圖 4-7 照光後量子點樣品 CV 示意圖 | |
| 表 4-1 入射光子能量換算肌膚深度 | |
| 圖 5-1 砷化鎵基板樣品低溫 78K 下照光電容圖 | 48 |
| 圖 5-2 Shockley-Read-Hall 復合理論引入照光激發項 | 48 |
| 圖 5-3 砷化鎵基板樣品低溫 78K 下照光暫態電容圖 | 49 |
| 圖 5-4 砷化鎵樣品光電容除以暫態時間常數將正比於照光功率 | 49 |
| 圖 5-5(a) 空乏區回縮模型分段示意圖-第一段 | 50 |
| 圖 5-5(b) 空乏區回縮模型分段示意圖-第二段 | 50 |
| 圖 5-5(c) 空乏區回縮模型分段示意圖-第三段 | 50 |
| 圖 5-6 留存在缺陷內電子的函數,時間常數以 exponential curve 表示 | 51 |
| 圖 5-7 低溫 78K 下,實驗與空乏區回縮模擬圖 | 51 |
| 圖 5-8(a) 空乏區回縮模擬-改變缺陷發射時間常數 | 52 |
| 圖 5-8(b) 空乏區回縮模擬-改變缺陷分佈為高斯分佈 | 52 |
| 圖 5-8(c) 空乏區回縮模擬-改變缺陷分佈、濃度 | 53 |
| 圖 5-9 砷化鎵基板樣品低溫 78K 下光電容圖 | 53 |
| 圖 5-10 文獻中砷化鎵樣品在低溫下對不同能量的吸收係數 | 54 |
| 圖 5-11(a) 文獻中砷化鎵樣品中DX centors 的 CV 特性 | 54 |

| 圖 | 5-11(b) 我們量子點樣品中DX centors 的CV 特性 | .55 |
|---|--|-----|
| 圖 | 5-12 光源為 0.95eV 的 PL 訊號與量子點 PL 訊號 | .55 |
| 圖 | 5-13 3.3ML 樣品照射 0.95eV 變照光功率 CV 圖 | 56 |
| 圖 | 5-14(a) 3.3ML 樣品照射 0.95eV & 0.3mW 變量測速率 CV 圖 | .56 |
| 圖 | 5-14(b) 3.3ML 樣品照射 0.95eV & 0.6mW 變量測速率 CV 圖 | .57 |
| 圖 | 5-15 3.3ML 樣品照射 1.16eV 調變 AC 頻率觀察照光下頻率響應 | 57 |



第一章 緒論

1-1 InAs/InGaAs/GaAs 量子點材料簡介

近十幾年來,量子點因其特殊的物理性質、應用價值而受到許多的注目。本研究著重在探討當 InAs 量子點上方覆蓋一層 InGaAs 量子井,形成 Dot-in-well (DWELL)結構時,不同量子點厚度下造成的特殊光電容現象。以下先針對量子點特性、磊晶成長方式及 Dot-in-well (DWELL)結構作簡介。

1-1-1 量子點簡介及其特性

(1). 量子點特性與應用:

材料三個維度的尺寸微縮到在數条米之間時,其物理已非傳統巨觀的古典 物理能解釋,須考量到量子力學。當其特徵尺寸小於或相近於 de Broglie 波長(約 10 nm)或電子平均自由路徑,電子在移動時受到 X.Y.Z 三個維度的限制,將形 成量子點結構,並產生對應的能態密度 (density of states) 為δ-function、能 階分立不連續的等特性[1,2],如圖 1-1 所示。圖 1-1 表示不同局限維度下所對應 的能態密度,依序為塊材、量子井、量子線及量子點,很明顯可看出量子點能 態密度為不連續的脈衝型式,類似於原子中不連續的電子能階結構,因此量子 點又被稱為人造原子(artificial atom)。而量子點中的三度空間量子侷限效應 (quantum confinement effect) 有助於電子與電洞產生復合,進而有效提升發光 效率。

隨著長晶技術的成熟,量子點已多元應用在電子與光電元件,例如量子點雷射[3,4]、紅外光偵測器[5,6]、單電子電晶體[7]、光記憶體結構[8,9]、量子運算[10.11] 光二極體(LEDs)[12]。近幾年在太陽能電池[13]及生醫方面的生物螢光檢測上[14] 也有許多潛在應用。此外,有許多研究團隊致力於拉長量子點的放射波長,使量 子點發光波長達到光纖通訊所需的波長範圍(1.3~1.55 μm),有助於使光在光纖中 的傳輸距離提升!

(2). 異質接面三種磊晶模式的成長機制:

早期量子點的形成主要是利用蝕刻(Etching)的方式,雖可形成高均勻度的量 子點,但在蝕刻過程中卻很容易在介面產生缺陷(如 dangling bond),影響量子點 本身性質[15]。目前量子點的形成多利用應力誘發的原理,主要以有機金屬氣相 磊晶(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)與分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)方式成長:

- 有機金屬氣相磊晶(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD):主要 利用單向的化學反應,其成長速度較快且維護方便,適合大量生產,為目前 廣泛應用於成長薄膜的方式之一,但在成長高品質與高均匀的量子點方面仍 不如MBE。
- 2. 分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE):在成長過程中利用反射高能電子 绕射(reflection high energy electron diffraction, RHEED)的現象,使其在磊晶過 程中隨時能監控磊晶層厚度與成份,控制精確度可達單原子層(Monolayer)的 程度,磊晶速率亦可精確到每秒低於一個分子層(ML/s),對於量子點的成核 作用有重要影響;一般來說以 MBE 方式成長的量子點具有較佳的特性,可 形成較均勻和密集的量子點。

目前在成長異質接面結構有三種磊晶模式[15](如示意圖 1-2),這些成長模式的機制就是利用系統的演變總會傾向最低的能量:

 層接式(F-vdM mode, Frank-van der Merwe mode)[16]:適用磊晶材料的表面能 (interfacial energy)小於或等於基板的表面能(or 磊晶材料與基板的晶格常數匹 配),為層狀堆疊結構。

- 島嶼式(V-W mode, Volmer-Weber mode)[17]: 磊晶材料的表面能大於基板的表面能時(磊晶材料與基板晶格常數差異極大),一開始就形成三維島狀結構。
- 3. 層接而後島嶼式(S-K mode, Stranski-Krastanow mode)[18]: 磊晶材料與基板的 晶格常數雖然不同,但相較於島嶼式(V-W mode)而言有較小的表面能。S-K mode 成長幾個單層後,會先形成一層二維結構的沾濕層(wetting layer);隨著 沾濕層厚度增加,材料間的晶格常數(lattice constant)不匹配而使應力持續上 升堆積,當應力累積至一臨界厚度(critical thickness)時,會藉由自我聚集 (self-assembly)形成零維島狀結構來達到應力釋放的效果,這種由二維轉三維 自我聚集形成的量子點又稱為自聚式量子點 (self-assembled QDs),是目前 主要成長量子點的方式。這種成長方式有效提供高密度、高均勻度與少缺陷 的量子點;值得一提的是,若持續增加量子點厚度,將發生應力鬆弛(strain relax)的現象以釋放彈性能(量子點崩解成大大小小顆)。對砷化銦/砷化鎵而言, 在砷化鎵上方成長砷化鐳,二者間的晶格不匹配約達7.2%,晶格常數較大的 砷化銦會以壓縮晶格的方式匹配底部晶格常數較小的砷化鎵,當磊晶厚度達 臨界厚度1.7 個單原子層 (monolayer, ML),會由二維磊晶模式轉為三維磊晶 模式,自聚式量子點開始形成,如圖 1-3 所示;但若持續增加砷化銦量子點 厚度超過3 ML 時,將產生應力鬆弛造成缺陷。

1-1-2 Dot-in-well (DWELL) 簡介

許多研究中指出,在量子點結構上覆蓋一層與量子點晶格常數較接近的磊晶 層材料作為應力緩衝層,形成類似將量子點埋入量子井中的 Dot-in-well 結構, 可以大幅降低晶格常數不匹配的問題,減少量子點所承受的壓縮應力,有效提升 量子點的密度與尺寸均勻性,使得在光激螢光譜(photoluminescence, PL)量測中可 得到較大的發光強度與較小的半高寬(Full width half maximum, FWHM)。但除了 上述的優點, Dot-in-well 結構因量子井的存在,會造成量子點侷限位能障降低, 使量子點的侷限能力變差。以砷化銦(InAs)量子點為例,在 InAs QDs 和 GaAs 之間加入 InGaAs 層[19-21],藉由調變砷化銦鎵層的厚度與銦含量的比例能成功的 將波長延伸至 1.3µm 以上,大幅增加量子點的密度並提升發光效率。解決直接蓋 上 GaAs 覆蓋層(capping layer)時 InAs 量子點因應力過高而產生差排缺陷的問 題。

1-2 研究動機

實驗室近年來對於不同樣品結構,如不同量子點厚度、不同掺氮濃度的量子 井等做了許多探討,但對於照射近紅外光源下的光電容特性,尚未建立一套合理 的機制,因此本研究著重於探討光電容劇烈抬升的主要來源,及量子點在光電容 量測上的響應部分,並嘗試探討其中載子躍遷的機制。



1-3 論文架構

本研究利用光性(PL)、電性(C-V、DLTS 等)量測和光性結合電性量測(Photo Capacitance)來了解量子點樣品光電容產生的來源、以及載子躍遷的機制,並搭配模擬分析來佐證我們所作的推測。

以下為本論文的章節安排:

第一章:說明三種量子點的長晶模式和 DWELL 結構優勢並針對量子點特性 與其應用作簡介,說明研究動機與論文架構。

第二章:介紹實驗所用的量測系統設備及樣品製備。

量測系統包括了光性量測:變溫光激螢光(Photoluminescence,PL) 與電性量測:電容-電壓(C-V)、深層能階暫態頻譜(Deep-level transient spectroscopy,DLTS)、α-step 膜厚量測儀。

樣品製備包跨了長晶條件與電性量測方面所需的正負電極製備 。

第三章:基本電性量測,主要介紹三片樣品的基本性質如光學特性的 PL、

TEM 結構形貌上的介紹和 CV、DLTS 的電性量測初步分析,主

要在探討尚未照光情形下的電性量測。

第四章:光激發下之電容量測,包含了光電容原理簡介,以及膜厚量測和量 子點樣品的光電容模型與數學模擬,探討量子點本身產生光電容的 可能性。

第五章:承接第四章,透過實驗和模擬佐證,加入缺陷產生光電容的因素 ,並建立一套模型來解釋砷化鎵樣品看到的光電容現象。

第六章:結論。





圖 1-1 不同侷限維度之結構所對應的能態密度



圖 1-2 三種長晶模式,由左至右分別: F-vdM 、V-W 及 S-K mode



圖 1-3 以 S-K mode 方式成長 InAs 量子點

第二章 量测系統簡介與樣品製備

2-1 量测系統簡介

2-1-1 光激發螢光量測系統(Photoluminescence, PL)

本論文使用的 PL (Photoluminescence)量測設備由電物所楊賜麟老師實驗室 提供,其原理為對實驗樣品激發一大於或等於其能隙的光源,使價電帶(valence band, VB)中的電子吸收雷射光的激發能量後激發至導電帶(conduction band, CB) 上,而在價電帶上則產生了電洞,形成電子電洞對(electron-hole pair, E-H pair), 電子電洞彼此受到庫倫力所吸引,一般稱為激子(exciton),激子在經過一段生命 週期後電子落回價電帶與電洞復合,過程中可能是放出光子的輻射復合(radiative recombination),或熱輻射、聲子等非輻射復合 (non-radiative recombination)。

PL 量測系統所包含的儀器設備:

- (1). 固態雷射(solid-state laser):為 Excel 公司生產,型號為 LOC-VENTUS 1000 SERIES,為 CW 雷射,波長 532 nm,最大輸出功率 1.3 mW,雷射穩定度 在 1.9%以內, RMS 平均雜訊為 0.7%,驅動電流 6 安培,主要利用此雷射 來激發樣品發出螢光而偵測。
- (2). 衰減濾光片組(Variable Neutral Density Filter):利用衰減片來控制、調整實驗 所需的雷射輸入功率。
- (3). 光遮斷器(Optical chopper):目的在於使連續波的雷射形成方波的型式,所使用的型號為 NEW FOCUS 3501,7/5 孔型式,固定頻率在 500 Hz。
- (4). 聚焦透鏡(Focus Lens):利用聚光透鏡將雷射光聚焦在樣品上。
- (5). 溫控裝置:主要為了量測低溫與變溫的光學特性而設置,包含真空腔體 (chamber)、降溫用壓縮機(compressor)、機械幫浦(mechanical pump)、冷卻 水系統以及溫控器(temperature controller)。系統的最低溫度約在10K,可利

用循環氦的壓縮機與溫控器的加熱器相互配合以控制實驗所需的溫度進行量測。

- (6). 高通濾光片(Long-pass filter): 雷射光強度遠大於樣品所放射出的螢光,使用 695 nm 的濾光片將雷射光過濾掉,避免其進入光偵測器中干擾實驗結果。
- (7). 分光儀(monochromator):型號為 ARC Spectro-275,聚焦長度為 27.5 cm,內部含有有三塊光柵,為 600 goove/mm(BLZ=1000 nm),可根據實驗所需的
 波段範圍來選擇。
- (8). 光偵測器(photodetector):使用 Electro-Optical Systems 公司所生產的 InGaAs 光偵測器,在 300 K 時所適用的波長為 800 nm 到 1800 nm。
- (9). 訊號放大器(multi-meter):將光偵測器所接收到的訊號放大。
- (10). 鎖相放大器(Lock-in Amplifier):儀器型號為 STANDFORD RESEARCH SYSTEM SR850,目的在量測微小的交流訊號。

PL量測系統以如圖2-1所示進行架設,將波長532 nm固態雷射所發出的雷射 光,用不同倍率衰減片以降低輸出功率。將雷射光經由光遮斷器調變為方波形式, 並將光遮斷器的頻率送至鎖相放大器作為參考頻率。經過光遮斷器調變的雷射會 先光經過第一面透鏡後聚焦在樣品上,樣品受激發後進而放出螢光,螢光會經由 第二片透鏡將聚焦並通過一片695 nm的高通濾光片,將雷射光濾掉(為避免雷射 光訊號產生倍頻干擾)後進入分光儀的狹縫中進行分光,最後光偵測器會將偵測 到的螢光訊號傳送至鎖相放大器將與光遮斷器相同頻率與相位的訊號加以放大, 再傳回電腦存檔並讀出光激螢光光譜。

2-1-2 電流電壓量測(I-V)

實驗室所使用的電流電壓(I-V)量測系統為 KEITHLEY 236。我們會利用 I-V 量測來檢驗樣品經過蒸鍍或其它電極備製後特性的好壞,以確保樣品適合後續其 他電性發面的量測,再者我們也會利用 I-V 量測來探討照光下光電流的訊號。其 主要是利用蕭基接面的電流特性,來擬合樣品的漏電流(leakage current)、串聯電阻 r_s (series resistance) 與理想因子 n (ideal factor), Schottky 電流公式如下:

$$I = I_{s} \left\{ exp \left[\frac{q(V - Ir_{s})}{nkT} \right] - 1 \right\}$$
 -----(2-1)

上式中 I_s 為逆向飽和電流(saturation current), V 為順向偏壓, k 為波茲曼常數 (Boltzmann's constant)。本論文量測樣品量子點 2.34ML、3.3ML 及 GaAs 基板其 理想因子大約在 1.0~1.3 之間, Schottky 特性都不錯, 而漏電流大約在 10^{-12} ~ 10^{-9} mA, 串聯電阻約在 100~400 Ω 。

2-1-3 電容電壓量測(C-V)

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

$$C = \frac{\mathscr{E}_0 A}{W} \qquad -----(2-2)$$

N (W)
$$\Rightarrow \frac{2}{q \varepsilon_0 A^2 [d \frac{1}{C^2}) / d V}$$
 -----(2-3)

其中W為空乏區寬度, ε為半導體介電係數(permittivity), A為元件面積(2.34 ML 樣品 0.00785 cm², 3.3 ML 樣品及 GaAs 基板樣品 0.005024 cm²), N(W)為空乏區 為W時的載子濃度。

2-1-4 暫態電容量測(Transient measurement,C-t)

暫態電容量測的原理:利用調變蕭基的空乏區,來控制載子進出缺陷,以量測缺 陷釋放載子或捕捉載子的時間。例如量測缺陷放射載子時:

- 1. 首先樣品處於一逆向偏壓,建立一段空乏區。
- 加入一順向脈衝(減小逆向偏壓值),注入載子,空乏區減小,電容變大,載子 被空乏區內的缺陷捕捉住。
- 經過一段填充時間(filling pulse width)後,恢復原先的逆偏,被捕捉的載子還 來不及被場掃走,因此為了維持電中性電場平衡,空乏區會比原先大,電容 也因而更小。
- 2. 足夠時間後,多數載子由於熱激發慢慢被釋放,電容也隨之增加,慢慢飽和 呈現指數變化(point defect 的特性)。

但如果缺陷濃度極高如 dislocation...等,則電容值將不會飽和而 C-t 量測將呈現 對數的圖形。另一方面量測缺陷捕抓載子時,只需將前面所加的偏壓交換即可。 藉由量測完的圖形則利用下面的公式去擬合缺陷放射與捕捉時間:

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}_0 + \mathbf{A}_1 \exp(\frac{-\mathbf{t}}{\tau_1}) \tag{2-4}$$

上式中 τ₁ 是量測到的時間常數,當缺陷放射載子時 A₁<0,反之當其捕抓載子時 A₁>0。當存在不只單一個缺陷被量測到時,可以增加後面的指數項,代表著同 時有兩個時間常數被量測到。暫態電容量測以 HP4194 儀器做量測。

2-1-5 深層能階暫態頻譜量測(DLTS)

DLTS 技術在 1974 年首先由貝爾實驗室的 D. V. Lang 在 J. A. P 期刊上.提出 [22]。利用週期性變化電壓施加於樣品上,改變樣品空乏區的大小,在連續不斷 的暫態電容量測中,找出隨溫度變化時的最大電容變化值的溫度,來獲得深層缺 陷的資訊[23]。優點:靈敏度高(可到 10¹⁰ cm⁻³之濃度偵測範圍)、能測多數與少 數載子、觀測 defects 能階範圍廣、尤其是較深層的缺陷能階(emission time 在毫 秒等級的)也能夠被精準量測到,提高信號對雜訊的比值(S/N ratio)等。DLTS 技 術主要是給定兩時間 t1 與 t2,固定 t2/ t1,改變 t1 與 t2 來設定不同速率窗(利用 雙開訊號平均器設定),電子發射速率 en隨著系統溫度變化而改變,只有當 en 剛 好落在所設之速率窗中,量測系統才達到峰值,即有 $e_{n,max} = \frac{\ln(t2/t1)}{t2-t1}$ 。當溫度很 低時, ΔC 變化幅度很小($\Delta C \sim 0$),當溫度很高時, ΔC 變化幅度又太快($\Delta C \sim 0$), 只有當溫度在特定範圍, ΔC 變化才最大,與我們所設定的時間常數最接近。設 定不同 t1 與 t2 來改變不同速率窗(rate window,即 $e_{n,max}^{-1}$),獲得多組不同 $e_{n,max}$ 與峰值溫度數據,可同樣求出缺陷活化能與捕捉截面積。

2-1-6 α-step 膜厚儀器量测

為了量測熱蒸鍍的電極鋁厚度,我們進行了α-step 膜厚量測,其原理 很直觀,如圖2-2 所示,此量測方式為破壞性量測,原理很簡單,將探針從沒蒸 鍍的區域移入有蒸鍍的區域時,其感受到的表面平整度會改變,故可藉由這種方 式偵測熱蒸度金屬的膜厚;量測時設定好探針下壓的力道,我們量測時將之設定 為3mg,第一次量測完成後,由結果可推估樣品表面是否垂直正交於探針,若否 則調整平臺水平,之後再做第二次量測求得正確的膜厚值。

2-2 研究樣品備製

2-2-1 量子點磊晶樣品之備製

本實驗中所使用到的樣品為工研院所提供,利用分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)機台在(100)方向的 n⁺-GaAs(10¹⁸ cm⁻³)基板上進行晶片的成長。基板成長 溫度固定在 600 ℃。而 QD、QW 的長晶溫度則設定為 485~500 ℃。成長的步驟 如下:

(1). 首先將基板溫度固定在 600 °C, 並以每秒 0.28 奈米(nm)的速率在 GaAs 基板

上成長 0.2 µm n-GaAs (Si-doping: 10¹⁷ cm⁻³)緩衝層(buffer layer)

(2).利用成長緩衝層的最後3分鐘時間,於長晶的同時將基板溫度降至550℃。
 接著中斷成長(Growth interruption, GI)2分鐘的時間內把把基板溫度再降至磊
 晶量子點結構所需的480~500℃

(3). 之後以每秒 0.027 nm 的速率依序成長上不同厚度 InAs QD, 量子點結構的磊 晶厚度為 2.34 個原子層(monolayer, ML)、3.3 ML

(3). 接著再以相同的基板溫度並配合長晶速率每秒 0.16 nm,覆蓋上厚度為 4.8 nm 的 In_{0.15}Ga_{0.85}As QW

(4). 維持磊晶量子井的基板溫度(500 ℃)與長晶速率先成長上 20 秒低溫 GaAs

(5). 中斷成長 2 分鐘的同時將基板溫度升 550 ℃,緊接著則是花 3 分鐘的時間利 用邊升溫邊磊晶 GaAs 的條件將基板溫度升回 600 ℃,覆蓋 0.2 μm n-GaAs(Sidoping: 10¹⁷ cm⁻³) 覆蓋層(cap layer)。

完整的 2.34ML 和 3.3ML 磊晶結構與能帶圖如圖 2-3 所示

本實驗所用的砷化鎵(GaAs) wafer 則為 MITSUBISHI 公司使用 VPE 成長, 結構如圖 2-4 所示。

2-2-2 蕭基接面及歐姆接面之電極製作

由於電性量測時我們是利用探針,與樣品正負極接觸,所以做為電性量測的 樣品需要製作上正負電極,利用電極施與逆向偏壓於量測樣品上,以調變空乏區 的大小,來得到量子點樣品的電性。首先以熱蒸鍍的方式將鋁(Al)金屬蒸鍍於樣 品的磊晶面上,所形成的蕭基接面(Schottky contact)即為我們的正電極。而負電 極的製作則是在樣品的 GaAs 基板背面點上高純度銦球(In ball)並將其置於均勻 塗滿熔融狀態之銦薄膜的矽基板上,使正負電極皆在同一方向上,方便我們三點 探針基台的量測。

詳細的蕭基接面的製備過程如下:

- (1). 首先將樣品與蒸鍍金屬 Al 進行清潔,確保蒸鍍完成的蕭基接面有良好的品質。第一個步驟將其沖泡於去離子水(D.I water)中 3 分鐘,並配合使用石英 震盪器,去除表面的一般雜質。
- (2). 緊接著將試片浸泡於丙酮溶液(Acetone)中約 3~5 分鐘,將表面油漬除去。
- (3). 利用沖泡去離子水約3分鐘的時間將殘留的 Acetone 去除。
- (4). 將水與鹽酸以一比一的比例調配稀釋鹽酸,接著樣品置入溶液中 15 秒,去 除陽離子及氧化物。
- (5). 以同樣比例的稀釋鹽酸將金屬 Al 表面的氧化層去除,使 Al 的表面成為乳白色。
- (6). 最後則是沖泡去離子水約 3 分鐘,去除表面殘留的酸液,並用氮氣將其吹乾。
- (7). 將清洗完成的樣品以真空膠帶黏貼於載台上,覆蓋上圓形光罩(Mask),利用 Mask 決定了蕭基接面的大小(2.34 ML 樣品面積為 0.00785 cm², 3.3 ML 樣 品及 GaAs 基板樣品為 0.005024 cm²)。
- (8). 置入蒸鍍機內,使用機械幫浦(mechanical pump)粗抽至真空度為 1x10⁻² torr 後再利用擴散幫浦(diffusion pump)將真空度達到 2~3x10⁻⁶ torr 以下,開始以 熱蒸鍍的方式鍍上 Al。

詳細的歐姆接面的製備過程如下:

- (1). 當樣品成功的蒸鍍上蕭基接面後,我們會在樣品的 GaAs 基板背面點上約 3 個高純度的銦球(In ball)。
- (2). 將其送入高溫 300 ℃的爐管裡加熱,使 In ball 與基板的黏合性增加,透過電 性量測確保兩 In ball 間的電阻值小於 10 Ω,有良好的歐姆特性。
- (3). 再將其與一表面有覆蓋一層均勻度很高的熔融狀 In 薄膜之矽基板相連接後 即完成電性量測所需要的樣品備製。



圖 2-2 α-step 膜厚量測原理



圖 2-4 砷化鎵樣品結構示意圖

第三章 基本特性量测

本章節將先針對主要研究的三片樣品做基本特性介紹,樣品分別為2.34ML 、3.3ML 量子點樣品以及單純基板的 GaAs-Schottky 結構;基本特性包含穿透式 電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)上的所看到的量子點分佈情 形、以及發生應力鬆弛後的缺陷分佈;光激發螢光光譜量測(PL)來觀察其量 子點發光位置所對應之能量;未照光情形下變溫的電容電壓量測(Dark-CV),利 用縱深圖分析量子點對應的偏壓、空乏區位置、以及升溫後異常的縱深討論;深 層能階暫態頻譜量測(DLTS),找出三片試片中的缺陷(defects)位置及分佈情形。

3-1 穿透式電子顯微鏡(TEM) 量測

圖 3-1 為 2.34 ML 量子點樣品的橫切面暗場圖,圖中影像亮暗程度對應了原 子序的大小,亮到暗代表原子序由大到小,因此圖中亮的部分代表其分佈範圍存 在原子序較高的元素(InAs),反之暗的部分為原子序較小的元素(In_{0.15}Ga_{0.85}As、 GaAs);在 2.34 ML 的 TEM 圖中,其亮點皆位於量子井中,且其分佈大小與形 狀大致上相近,並皆呈現橢圓形或梯形,這表示 2.34 ML 樣品其量子點結構在大 小跟形狀上是均勻的,而根據前人研究對其寬度與高度的統計,可知 2.34 ML 樣 品的量子點平均高度約為 19.6 nm,基底寬度約為 8.4 nm。

由先前研究發現,當量子點磊晶厚度超過臨界厚度約 3ML 時,量子點將會發生應力鬆弛,而由於我們樣品為 DWELL 結構,在量子點上方有 InGaAs 緩衝層,使得應力鬆弛後,所產生的差排缺陷將大部分在量子點內部及底層 GaAs 處, 圖 3-2 為 3.3ML 之 TEM 傳立葉轉換圖,經傳立葉轉換後,可清楚看到量子點樣 品晶格的排列、缺陷分佈,圖中斜直線為 wetting layer 位置,虛線框出之橢圓形 為量子點的區域,而其餘不規則曲線圈出的即為插排缺陷的分佈。

3-2 光激發螢光(PL) 量測

藉由光激發螢光光譜量測(PL),可得到量子點群整體的發光能量資訊。圖 3-3 為 2.34 ML 樣品在光源能量 2.33eV、固定激發強度 10 mW 下,隨溫度變化的 PL 圖,其訊號有兩包 peak,分別為較低能量位置的 QDs 基態發光訊號(Ground State, G.S.);和在較高能量位置的第一激發態發光訊號(First Excited State, F.E.S.),而圖 中隨著溫度上升,其兩包訊號皆有往低能量紅移的趨勢,以基態為例,隨著溫度 上升其發光位置由低溫 50 K 的 1.0eV 逐漸紅移到高溫 300 K 的 0.96 eV,而造成 紅移的主因來自於 QDs 能隙會隨溫度上升而變小。

3.3ML 樣品的 PL 圖則較為複雜,由先前研究,應力鬆弛後 QDs 會變小顆, 高度也變小,造成量子能階抬升,使得 PL 訊號藍移,如圖 3-4 為 3.3ML 樣品的 變溫 PL 圖,另外為了更加釋放應力,在 QDs 介面處會發生 In 和 Ga 的 Intermixing 現象[24,25],這也是造成 PL 訊號藍移的原因之一。而圖 3-5 為 3.3ML 樣品在室 溫下變功率歸一化的 PL 圖,主要由四包 Peak 構成(A、B、C、D),由先前研究 發現,對 B 訊號歸一化後,C、D 的訊號強度隨著功率上升而上升,故 B、C、 D 應分別為 QDs 的基態、第一激發以及第二激發態;而圖中 A 訊號則推測為鬆 弛後形成的兩群大小不同 QDs,其為殘留的長波長未鬆弛的 QDs,因而造成 A 訊號存在。

3-3 電容電壓(CV)量測

電容電壓量測為電性量測,藉由電容值的變化,對應其曲率轉折的偏壓,透 過單純 Junction-Capacitance 的轉縱深公式(2-2-3 式),可推得量子點的大致位置, 並得到各個空乏區下的載子濃度分佈圖,而物理上量子點、量子井其捕捉的電荷 一般認知為熱平衡下藉由散射(Scattering)捕捉其兩旁 GaAs 的摻雜離子[26],故 在縱深圖上會看到量子點訊號兩旁的載子被空乏的情形。

圖 3-6 為 2.34ML 樣品在未照光情形下,由低溫 78K 至高溫 350K 的 CV 變

溫圖;在低溫下,-2V 左右開始出現一平台直到-4.5V,平台的出現表示有大量 跟得上 AC 信號的載子在空乏區邊緣被調變到,此為量子點訊號,而-4.5 之後電 容值的極速下沉則為逆向電流值太大,造成電容值快速下降,非樣品本身的量子 訊號。

溫度升至高溫後,可發現在-1V 左右,有最大 115(pF)電容值抬升的溫度響應,表示升溫後有大量載子產生,推測這些載子並非為摻雜的載子,由式(3-1), 簡單推測其隨溫度的游離率:

$$\frac{n_0}{n_d + n_0} = \frac{1}{1 + \frac{2N_d}{N_c} \exp \frac{E_c - E_d}{kT}}$$
-----(3-1)

在78K 解離率為49.8%,在350K 則為66%,差值為16.2%,在如此差異下 要造成電容值抬升115(pF)似乎不可能,因此推測這些載子的產生並非來自於雜 質解離率的不同;圖3-7 的縱深圖可清楚觀察到升溫後量子點濃度下降,GS 和 ES 變得不明顯,而 Capping Layer 的 GaAs 其被量子點捕捉空乏的載子濃度也回 升,符合量子點在高溫下侷限能力較差,更證明其為量子點訊號;而升溫後,在 0.12(µm)處有一載子濃度累積,由於雜值解離率不可能造成如此差異,在此初步 推測其為缺陷捕捉的電子在高溫下貢獻出來的載子訊號,即高溫下佔據缺陷的電 子能由缺陷跳出,貢獻在電容值上。

圖 3-8 為 3.3ML 樣品低溫 78K 下變頻 CV 圖,量子點信號出現-2V 左右,而 由於應力鬆弛後,底部產生差排缺陷,空乏大量載子,在能帶上的結構可以想成 在量子點下方有一位勢障產生,如圖 3-9,當量子點內的電子隨外加 AC 信號在 空乏區邊緣被調變,表示量子點的發射速率落在 AC 信號調變範圍內,此稱為頻 率響應,此電子發射速率跟得上 AC 信號時(25kHz),會在空乏區邊緣貢獻多的 電荷變化量而電容值抬升,而當跟不上 AC 信號時(100kHz),無法在空乏區邊緣 貢獻多的電荷變化量,因此電容值較小;而由於溫度上升會增加載子的熱運動, 造成發射速率上升,因此頻率響應會隨溫度上升而消失,此3.3ML 樣品頻率響應消失的溫度約為200K。圖3-10為3.3ML 樣品在未照光情形下,由低溫78K 至高溫350K的CV 變溫圖、縱深圖,前方小偏壓的電容值也會隨溫度上升而小 幅上升,但不會像2.34ML 樣品劇烈抬升。

圖 3-11 為 GaAs 母片樣品在未照光情形下,由低溫 78K 至高溫 350K 的 CV 變溫圖,可發現其電容值也會隨溫度上升而些微上升,因此三片樣品的變溫 CV 圖在小偏壓的趨勢是一致的,推測在量子點樣品、GaAs 樣品中皆有缺陷存在, 且此缺陷可能為強力的產生和復合中心,因此將針對此三片樣品在小偏壓部分做 DLTS 缺陷量測。

3-4 深層能階暫態頻譜(DLTS)量測

為了確認前一小節中推論在三片樣品中皆存在缺陷,並探討缺陷在空間結構 上的分佈、缺陷多寡、以及活化能,分別對三片樣品做 DLTS 量測,以求得缺陷 詳細的資訊。實驗的偏壓範圍皆控制在小偏壓內(1V內),固定偏壓及 filling pulse width 去做 DLTS 量測,如圖 3-11 到圖 3-13。量測結果發現,由 Peak 強度推估 而得的缺陷濃度以 2.34ML 樣品最大,與我們 CV 變溫圖看到 2.34ML 樣品電容 值抬升最多不謀而合;利用阿瑞尼士(Arrhenius Plot)做圖法,由式(3-2)可擬合出 缺陷活化能及捕捉截面積,如表 3-1。

$$e_{th}(T) = \gamma T^2 \sigma_n \exp[-\frac{Ea}{kT}]$$

-----(3-2)

其中 為一常數,對 n-type GaAs 而言其值為 2.18×10²⁰ cm⁻²s⁻¹K⁻², σ_n 為捕 捉截面積、Ea 為活化能。表 3-1 中,整體而言在三片樣品中皆看到在 Capping Layer 的 GaAs 存在著缺陷,只是這個缺陷和我們 CV 升溫所看到的電容值抬升量還無 法完全斷定是否有直接關係,且 DLTS 量出來的缺陷濃度過低(三片樣品級數皆 ~10¹⁵ [#/cm⁻³]),若考慮升溫的電容變化值~100pF,由(3-3)式傳統 DLTS 估計缺陷 濃度的式子並仍假設掺雜濃度遠大於缺陷濃度,則求得缺陷濃度~10¹⁶ [#/cm⁻³], 因此我們推測缺陷濃度資訊並沒有完全被我們擷取到,其可能來自於無法在缺陷 中灌滿電子,導致電子放射訊號偏弱;在之後章節,我們透過光電容量測,發現 有另一個更深的缺陷(1.3 eV),其可能為主導升溫電容值抬升的因素之一,不過 該缺陷資訊在未照光情形下並沒有被 DLTS 擷取到。

$$N_{T} \approx 2N_{D} \frac{\Delta C_{0}}{C_{0}}$$
 -----(3-3)





圖 3-1 2.4 ML 量子點之 TEM 暗場圖



圖 3-2 3.3 ML 樣品之 TEM 傅立葉轉換圖與缺陷分佈



圖 3-3 2.34ML 樣品變溫度 PL 光譜圖



圖 3-4 3.3ML 樣品變溫度 PL 光譜圖



圖 3-5 3.3ML 樣品室溫下變功率 PL 光譜圖


圖 3-6 2.34ML 樣品未照光下升溫 CV 圖



圖 3-7 2.34ML 樣品未照光下升溫轉縱深圖







圖 3-9 3.3ML 樣品底部缺陷造成的位勢障



圖 3-10(a) 3.3ML 樣品未照光下升溫 CV 圖



圖 3-10(b) 3.3ML 樣品未照光下升溫縱深圖



圖 3-11 GaAs 母片樣品未照光下升溫 CV 圖



圖 3-12 2.34 ML 樣品 DLTS 偏壓為-0.5/0.0/-0.5 下變 rate window 圖



圖 3-13 3.3 ML 樣品 DLTS 偏壓為-1.0/0.0/-1.0 下變 rate window 圖



圖 3-14 GaAs 母片樣品 DLTS 偏壓為-0.5/0.0/-0.5 下變 rate window 圖

| Sample | Bias | Ea (eV) | σ(cm ²) |
|-----------|--------------|---------|-------------------------|
| 2.34ML | 0 V / -0.5 V | 0.401 | 6.775×10 ⁻¹⁹ |
| 3.3ML | 0 V /- 1 V | 0.648 | 2.613×10 ⁻¹⁵ |
| GaAs bulk | 0 V /-0.5 V | 0.486 | 1.914×10 ⁻¹⁶ |

表 3-1 各樣品小偏壓下之活化能與捕捉截面積

第四章 光激發下之電容量測

本節開始進入本論文的研究重點:照光下的光電容量測,方法為量測 CV 時,在樣品上施加光源進行光激發 CV 量測,如圖 4-1,光源分為三種,第一種 為分光後發光波段在 500 nm~1600 nm 的鹵素燈(Halogen lamp);第二種為近紅外 光波段的 LED (THORLABS 公司製造);第三種為 LaserDiode,其波段也在近紅 外光,輸出功率在這三種光源裡最大。藉由照光後某電壓值下的的電容值扣掉未 照光下的電容值,即可得到光電容值(Photo-Capacitance),利用不同波段的光源 照射,可得到隨不同照光波段下的光電容圖,如圖 4-2,為樣品 2.34ML 在低溫 78K 下對應不同照光波段、不同電壓值下的光電容圖,可以發現在照光能量為 1.3 eV 時,有一劇烈的電容值抬升,本研究論文將針對此 1.3 eV 訊號做討論,而 其他能量位置訊號之後也將一一做說明,但在此章節我們將先探討光電容產生的 原理,以及探討量子點樣品中量子點本身產生劇烈光電容抬升的可能性。

1896

4-1 光電容原理簡介

若以能量為 hv 的光源來激發樣品,當光子能量大於能隙時(hv > Eg),能激 發價帶電子躍遷至導帶上,形成電子電洞對,若一部分『等量』的電子電洞藉由 漂移(Drift)、擴散(Diffusion)等過程同時抵達電極上,將產生所謂的光電流(Photo-Current)訊號,一般而言,電洞速率較慢,為主導光電流大小的主要因素;另外, 有一部分電子電洞在抵達電極前,會產生復合現象(Recombination),此將形成螢 光訊號(PL)訊號;最後,若把所有激發出來的電洞數目,扣除貢獻在光電流和 PL上的部分,代表此時空乏區內等效多出來的電洞數目(在此假設電子速率快, 皆已全數抵達電極),而等效上多出來的電洞為了滿足電位守衡(Constant potential),會造成空乏區回縮,造成電容值的抬升,而要觀察到光電容的現象, 前提是電容暫態變化的時間必需足夠長到能讓我們量測儀器測量到。

當光子能量小於能隙時(hv < Eg),如果不考慮聲子(Phonon)效應,已知有 三種激發出電子電洞對的可能性,第一種為激子(exciton)的產生,其利用激子本 身的束縛能(Binding Energy),使得吸收所需要的光子能量降低,即 Eg = hv + Binding Energy,藉此產生電子電洞對,但此效應受限於我們量測機台的靈敏度, 應該無法量測到,一般而言,要看到激子的時間解析度約 nanosecond ~ picosecond, 而我們機台量測等級在 0.1 秒,故在我們實驗中量測到的幾乎都是穩態(Steady state)電容值;第二種為瞬間多光子吸收(Multiphoton Absorbtion)來產生電子電洞 對,圖4-3為示意圖,即價帶的電子藉由一次吸收多顆光子激發至導帶上,此種 吸收機制前提為光子能量加總必須等於能隙能量,即 Eg=m×hv,m 為整數,而 且瞬間光源功率須達到 GW 等級,不過此效應在我們量測系統中也不需考慮, 因我們光源功率在 mW 等級; 第三種為能隙中若存在著施體型態的缺陷能階 (Donor-like trap = hole trap),當其濃度可觀時,假設佔據缺陷中的電子能吸收光 子,並激發至導帶上而留下空缺的正電荷,施加電場後電子被掃走留下等效正電 荷,一樣為了滿足電位守衡(Constant potential),會造成空乏區回縮,造成電容值 的抬升。

4-2 α-step 量測

由於我們樣品的 Schottky contact 為鋁(Al)並非透明電極,而我們的光罩 (Mask)也沒有開光窗(window),因此熱蒸鍍形成的電極為一完整的圓圈型接面, 在量測光電容時,方法為將入射的光源直接打在熱蒸鍍的金屬上方,如圖 4-1, 結果發現量測到不小的電容抬升量(大於 100 pF),為了確認光子能進入半導體內 部,需考慮肌膚深度(Skin depth),即電磁波能入射金屬的深度,表 4-1 為計算各 入射波段下的肌膚深度值,可以發現幾乎在 5 nm 左右的數量級,另外在參考資 料中[27]也提到衰減長度(Attenuation length)對鋁來說,若要有較好的光響應 (Photo response),其厚度極限約在 10 nm。 由於實驗室的熱蒸鍍機沒有加裝石英震盪計,蒸鍍時無法即時監控鋁的膜 厚,在蒸鍍完成後,進行了α-step 量測以求得膜厚,如圖4-4,測量而得的2.34ML 樣品其鋁膜厚約250nm,另外兩片樣品也差不多。由膜厚結果發現光子不太可 能直接穿透金屬入射到半導體內部,但由於光電容的量測確實有量到不小的電容 變化,推測光子的確有進到半導體內部,在此我們推測有兩種可能:第一種為仍 有部分的光子從側向(Lateral)進入到了半導體內部、第二種為我們的照光面積其 實涵蓋整個 pattern,照射在金屬 AI 的光子雖被反射,但光子能透過未蒸鍍到的 部分而進入到半導體內,甚至穿透整個半導體至底層歐姆接面的砷化鎵/銦層, 光子在此介面被大量反射回半導體內而造成光響應。

4-3 量子點樣品光電容模型......,

由我們的量子點樣品其 PL 發光的波長,可發現 2.34ML 樣品在 80K 下的基 態(GS)約在 1.00 eV,第一激發態(ES)約在 1.06 eV,當我們激發光源的能量為(4-1) 式如下: 1896

 $h\nu = Eg(InAs) + E1 + E_{hh1} \qquad -----(4-1)$

其中,E1為量子點基態能量,E_{hh1},為量子點價帶中重電洞的基態能量,當 激發光能量大於 PL 發光基態能量(約 1.00eV),假設量子點導帶上存有多餘的電 子能階位置,則價帶中電子能吸收光子跳躍上去,在量子點中形成電子電洞對。 如圖 4-5(a)、(b),為 2.34ML 樣品的低溫變能量 CV 圖,可以發現打小能量 1.0、 1.1 eV 時,在量子點空乏到最後皆有一平台的延伸,而照光能量加大後,CV 圖 的趨勢加上縱深圖後,我們覺得量子點的訊號好像一直在往前(表面)跑,且照光 能量大於 1.3 eV 後,可由縱深圖中發現多出了一包訊號在 0.19 um 的位置,考慮 打光的能量高達 1.3 eV, 能把量子點價帶中的電子打至導帶的高能階上,因此我 們懷疑該訊號為量子點中高能階的電子訊號;由於量子點樣品並非單純的基板元 件,並不適用等效正電荷造成空乏區回縮,進而造成光電容的原理,因此我們必 須先建立量子點的光電容產生機制。

我們先建立了量子點在未照光情形下,CV 量測的物理模型加上數學式子表 示,如圖 4-6,定義開始空乏量子點內電子的起始點為 A 點,空乏完量子點內全 部電子為 B 點,圖 4-6(a)、(b)、(c)為未照光情形下,分別是量子點樣品的 CV 圖 示意圖、空乏區於 A 點的導帶示意圖、空乏區於 B 點的導帶示意圖,其中 V_{CB} 為砷化鎵(GaAs)和砷化銦(InAs)異質接面導帶能量隙差值(Band offset);一般物理 上,量子點內電子被視為從兩旁鄰近的寬能隙材料為了滿足熱平衡而抓電子進入 量子點中,因此 V_{QD} 為量子點內的電子在零偏下,以能態密度 C_Q 的分佈方式填 充量子點內電子的位勢高度,且兩旁的寬能隙材料其靠近量子點的導帶會因被空 乏而隆起,L_S 為量子點空間上距表面的距離,L_{QD} 為量子點兩邊砷化鎵(GaAs) 的空乏寬度。在 A 點時,量子點內的電子正要開始被調變出來,由 Poisson's equation,此時 V₁ 可表示:

$$\frac{q}{2\epsilon} N_D L_{QD}^2 = V_1 = V_{CB} - V_{QD}$$
 (4-2)
1896
為:

由(4-2)式可求出 L1 為:

$$L_{QD} = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V_{CB} - V_{QD})}{qN_D}} \quad -----(4-3)$$

而壓降可表示如式(4-4),以求出 CV 圖上 A 點的施加電壓 V_R[(4-5)式]:

$$\frac{q}{2\varepsilon}N_D(L_{QD} + L_S)^2 - \frac{q}{\varepsilon}C_Q V_Q L_S = V_{bi} + V_R^{------(4-4)}$$

$$V_{R} = \frac{q}{2\epsilon} N_{D} \left(\sqrt{\frac{2\epsilon (V_{CB} - V_{QD})}{qN_{D}}} + L_{S} \right)^{2} - \frac{q}{\epsilon} C_{Q} V_{Q} L_{S} - V_{bi}$$
------(4-5)

此時A點對應的電容值可表示成:

$$C = \varepsilon / (\sqrt{\frac{2\varepsilon (V_{CB} - V_{QD})}{qN_D}} + L_S)$$
 ------(4-6)

當施加的逆向偏壓逐漸加大,把所有量子點內電子空乏出來後,V1增大、 LoD 也隨之增大,CV 圖上來到 B 點位置,此時 V1 可表示成:

$$\frac{q}{2\varepsilon} N_D L_{QD}^2 = V_1 = V_{CB}$$

由(4-7)式可求出 L1 為:

$$L_{QD} = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{CB}}{qN_D}}$$
------(4-8)

壓降可表示成(4-9)式, CV 圖上 B 點的施加電壓 V_R變成(4-10)式:

$$\frac{q}{2\varepsilon}N_{\rm D}(L_{\rm QD}+L_{\rm S})^2 = V_{\rm bi} + V_{\rm R}$$
 -----(4-9)

$$V_{R} = \frac{q}{2\epsilon} N_{D} (\sqrt{\frac{2\epsilon(V_{CB} - V_{QD})}{qN_{D}}} + L_{S})^{2} - V_{bi}$$
------(4-10)
此時 B 點對應的電容值可表示成:
$$C = \epsilon / (\sqrt{\frac{2\epsilon(V_{CB})}{qN_{D}}} + L_{S})$$
------(4-11)

由式(4-6)、(4-11)電容表示式,可以發現空乏完量子點電子後,由於量子點 內沒有了電子造成的位勢降 V_{QD},因此電容值會降低一些些,這也符合我們一般 量子點樣品 CV 實驗圖上的趨勢。

當量子點樣品照光後,在量子點內形成電子電洞對,我們假設產生額外的電荷在量子點內時,會改變量子點能帶的高低位置,造成能帶上提δV_{QD},則CV 圖中A點的V₁、L_{OD}皆會改變,(4-2)、(4-3)式可改寫如下:

$$\frac{q}{2\epsilon} N_{\rm D} L_{QD}^{2} = V_{\rm 1} = V_{\rm CB} - (V_{\rm QD} + \delta V_{\rm QD})^{------(4-12)}$$

$$L_{QD} = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V_{CB} - V_{QD} - \delta V_{QD})}{qN_D}}$$
------(4-13)

而在 A 點的壓降,式(4-4)、(4-5)也需改寫成(4-14)、(4-15):

$$\frac{q}{2\epsilon} N_{D} (L_{1} + L_{2})^{2} - \frac{q}{\epsilon} C_{Q} (V_{Q} + \delta V_{QD}) L_{2} + \frac{q}{\epsilon} \delta p L_{2} = V_{bi} + V_{R}^{----(4-14)}$$

$$V_{R} = \frac{q}{2\epsilon} N_{D} (\sqrt{\frac{2\epsilon(V_{CB} - V_{QD} - \delta V_{QD})}{qN_{D}}} + L_{2})^{2} - \frac{q}{\epsilon} C_{Q} V_{Q} L_{2} + \frac{q}{\epsilon} (\delta p - C_{Q} \delta V_{QD}) - V_{bi}$$
----(4-15)

A 點電容值(4-6)式改為:

 V_{R}

$$C = \varepsilon / (\sqrt{\frac{2\varepsilon (V_{CB} - V_{QD} - \delta V_{QD})}{qN_D}} + L_S)$$
 ------(4-16)

由於無法確認 δV_{QD}、δp、C_QδV_{QD}之間的大小關係,A點電壓值可能會增大 或變小,但其電容值會抬升,產生與未照光情形下 CV 圖的差異。同樣的道理, 當逆向偏壓大,把照光產生的額外電子都空乏的位置定義為 B 點,假設電子皆 被空乏出去,留下正電荷 δp 在量子點內,由於導帶上電子空乏完的位勢仍為 V_{CB} 故(4-7)、(4-8)式仍適用,但電壓降(4-9)、(4-10)式需修改如下:

$$\frac{q}{2\varepsilon} N_{D} (L_{QD} + L_{S})^{2} + \frac{q}{\varepsilon} \delta p L_{S} = V_{bi} + V_{R}$$
------(4-17)
$$= \frac{q}{2\varepsilon} N_{D} (\sqrt{\frac{2\varepsilon(V_{CB} - V_{QD})}{qN_{D}}} + L_{S})^{2} + \frac{q}{\varepsilon} \delta p L_{S} - V_{bi}$$
------(4-18)

而由於空乏區(4-8)式不變,故電容值(4-11)也適用,故我們可得到照光後, 假設一些條件下,得到如圖 4-7 的照光後 CV 示意圖,其中可發現 A 點的電容值 抬升,電壓值則可能增大或縮小從而無法判定,我們在此假設變小;而 B 點電 容值在沒有增大的情形下,只會有電壓值水平平移大的現象,而此單純由量子點 造成的光電容現象,在我們實驗室其他樣品(SH332)光電容實驗中得到印證。

在上面的照光模型中,我們假設了三個條件,第一個為照光後造成能帶上 提、第二為假設照光產生的額外電子皆被空乏出去,留下正電荷δp在量子點內、 第三是沒有考慮 PL 復合,接下來我們將在模型當中將能帶上提的假設移除掉, 並引入 PL 復合項,以及考慮量子點內過量載子的發射常數,藉此觀察其變化的 結果為何。假設量子點的過量載子生命期和缺陷一樣,皆能用蕭克萊-里德-霍爾 (Shockley-Read-Hall)復合理論來決定,則其照光產生的過量載子可表示如下:

$$\delta n = (G - R_{PL}) \tau_n [1 - \exp(-t/\tau_n)]$$
 -----(4-19)

$$\delta p = (\mathbf{G} - \mathbf{R}_{PL})\tau_p [1 - \exp(-t/\tau_p)] \qquad -----(4-20)$$

其中, δn、δp為量子點內照光後的電荷量;G為照光過量載子的產生速率, 其和光源功率、吸收係數及逆向偏壓下的產生復合電流有關;τ_n、τ_p分別為過 量電子、電洞的發射速率常數,我們可以將其套用到照光下A點的壓降[(4-15) 式],並將其改寫為:

$$\frac{q}{2\varepsilon}N_{D}(L_{QD}+L_{S})^{2} - \frac{q}{\varepsilon}C_{Q}V_{Q}L_{S} + \frac{q}{\varepsilon}(\delta p - \delta n)L_{S} = V_{bi} + V_{R}^{----(4-21)}$$

由於光電容的觀察前提為其暫態電容時間必須足夠常到讓我們量測到,因此為了觀察照光、定電壓下暫態電容的改變,即空乏區L_{QD}的變化,我們將(4-21) 式對時間微分,得到:

$$\frac{dL_{QD}}{dt} = -\frac{L_{S}(G - R_{PL}) \times [exp(-t/\tau_{p}) - exp(-t/\tau_{n})]}{N_{D}(L_{QD} + L_{S})} \qquad ----(4-22)$$

由(4-22)式我們可以得到以時間為函數的空乏區收縮量表示式、和穩態下的 空乏區寬度變化值:

$$\Delta L_{QD}(t) = \int_{0}^{t} (\frac{dL_{QD}}{dt}) dt = -\frac{L_{S}(G - R_{PL}) \times \{\tau_{n}[\exp(-t/\tau_{n}) - 1] - \tau_{p}[\exp(-t/\tau_{p}) - 1]\}}{N_{D}(L_{QD} + L_{S})}$$
$$\Delta L_{QD}(\infty) = -\frac{L_{S}(G - R_{PL}) \times \{\tau_{p} - \tau_{n}\}}{N_{D}(L_{QD} + L_{S})} - -----(4-23)$$

對於一般量子點而言,電洞的發射速率常數級數小,因此要觀察到空乏區的 變化,由(4-23)式可發現並不容易!理論模擬告訴我們在我們機台量測極限下, 量子點的光電容應該會不明顯,而在文獻[28]中,也指出InAs成長在InP系統中, 即便其電洞侷限能高達 430meV 最多也只能造成 1pF 變化的光電容量,每顆量子 點最多也只抓一顆電洞,這也更加佐證我們的論點,因此我們推論造成劇烈光電 容抬升量的主要來源並非量子點;在下一章節中,我們藉由砷化鎵樣品低溫光電 容實驗引入缺陷因素,此缺陷資訊並沒有被我們 DLTS 量測到,且其位於能隙中 1.3 eV,並推測其為造成光電容抬升的主因!





圖 4-1(a) 施加光源進行光激發 CV 量測, 左為光源為汞燈; 右為 LED



圖 4-1(b) 施加光源進行光激發 CV 量測,光源為 Laser Diode



圖 4-2 2.34ML 樣品低溫 78K 下光電容圖



圖 4-3 多光子吸收示意圖,此圖為雙光子(TPA)吸收模式



圖 4-4 α-step 量測求取鋁薄膜厚度



圖 4-5(a) 2.34ML 樣品低溫 78K 下不同能量下 CV 圖



圖 4-5(b) 2.34ML 樣品低溫 78K 下不同能量下縱深圖





圖 4-7 照光後量子點樣品 CV 示意圖

| λ(nm) | E(eV) | Depth(nm) |
|-------|-------|-----------|
| 1550 | 0.80 | 5.894 |
| 1450 | 0.86 | 5.701 |
| 1300 | 0.95 | 5.398 |
| 1200 | 1.03 | 5.186 |
| 1070 | 1.16 | 4.897 |
| 1050 | 1.18 | 4.851 |
| 940 | 1.32 | 4.590 |
| 910 | 1.36 | 4.516 |

表 4-1 入射光子能量換算肌膚深度

第五章 引入缺陷的光電容模型

在上節中,我們發現光靠量子點本身要產生明顯的光電容變化可能性不高, 本節中將從實驗角度切入,從觀察砷化鎵基板樣品照光後的電容反應,發現即使 是純基板樣品其照光後電容在 1.3 eV 照光能量急遽抬升,為了解釋此一現象, 我們開始引入缺陷因素並做了數值模擬與分析;而在 3.3ML 量子點樣品中,利 用頻率響應(Frequency Response)和調變施加偏壓的速率(Sweep rate),發現的確需 要引入缺陷因素進入量子點樣品中;最後我們整合了量子點和缺陷因素,提出一 種包含缺陷的模型來解釋量子點樣品中觀察到的光電容現象。

5-1 砷化鎵基板樣品之光電容分析及模擬

由於我們的照光光源是照射在樣品電極表面,為了確認當光子通過 Capping Layer 的砷化鎵層時,不會有光電容響應,因此對砷化鎵基板樣品做光電容實驗 測試,照射光源仍為近紅外光光源(LED 光源),能量為 1.32 eV,實驗結果如圖 5-1,為砷化鎵基板樣品低溫 78 下的 CV 圖,由 Varshini`s equation [(5-1)式]:

$$Eg(T) = 1.519 - \frac{5.405 \times 10^{-4} \times T^2}{T + 204}$$
 ------(5-1)

可知在 78K 下的砷化鎵其能隙大小約為 1.507 eV,當光源能量為 1.32 eV 的 光子通過 1.507 eV 的能隙結構時,理論上不會被半導體吸收造成在價帶導帶產 生過量電子電洞對,但若結構中存在著缺陷能階,且此缺陷吸收係數不容忽視, 則能吸收入射光子,因此由實驗結果可以斷定,砷化鎵基板樣品存在著缺陷能階, 能夠吸收入射光子。

假設砷化鎵基板樣品的缺陷為施體形態(donor-like=hole trap),則照光後使得 原本發射速率(emission rate)慢,在費米能階(Fermi level)以上,佔據缺陷能階的 電子吸收光子後,加速激發至導帶上而被施加的逆向偏壓電場掃走,在缺陷能階 中留下正電荷,為了滿足施加電壓下的等電壓降(Constant potential),缺陷內的正 電荷將造成邊緣空乏區的回縮,進而造成光電容值的抬升,利用蕭克萊-里德-霍 爾(Shockley-Read-Hall)復合理論,加入照光下的激發速率項(Optical rate),缺陷 捕捉以及激發可用圖 5-2表示, $e^t \ e^t$ 分別為熱激發的電子、電洞發射速率; $e^o_n \ e^o_p$ 為吸收光子而激發的電子、電洞發射速率, $R_{cn} \ R_{cp}$ 為缺陷捕捉電子和電洞 的速率,缺陷佔據電子的機率可表示為:

 $d(N_t f)/dt = (R_{cn} + e_p^{t} + e_p^{0})N_t(1 - f) - (R_{cp} + e_n^{t} + e_n^{0})N_t f \quad \dots (5-2)$

化簡(5-2)式,並分別代換各項表示得:

$$df / dt = (\mathcal{C}_n n + \mathcal{C}_p p' + \sigma_p^o \varphi)(1 - f) - (\mathcal{C}_p p + \mathcal{C}_n n' + \sigma_n^o \varphi)f \quad \dots (5-3)$$

由於樣品為 n 型材料,忽略少數載子項($C_p p$),且由於低溫 78K下,假設

忽略缺陷的熱激發速率項 $(C_p p, C_n)$, 再化簡(5-3)式得:

我們可以得到電子隨時間佔據缺陷的機率表示式:

$$f(t) = [f(0) - f(\infty)] \exp^{-t/\tau} \frac{0}{1 + f(\infty)}$$
 -----(5-5)

$$f(0) = 1 \quad ; \quad f(\infty) = \frac{C_n n + \sigma_n^O \varphi}{C_n n + (\sigma_n^O + \sigma_p^O)\varphi} \quad ; \quad 1/\tau^0 = C_n n + (\sigma_n^O + \sigma_p^O)\varphi$$

而照光後缺陷內正電荷造成邊緣空乏區回縮進而造成電容值抬升的表示式可用下列表示,在此假設缺陷為均勻分布,套用一般平行板通道電容(Junction Capacitance)公式,得到未照光[(5-6)式]、以及照光下的電容[(5-7)式]表示:

$$C_{dark}^{2} = \frac{q\varepsilon}{2} \frac{N_{D}}{V_{bi} + V_{R}}$$

$$C_{ill}^{2} = \frac{q\varepsilon}{2} \frac{N_{D} + N_{t}^{+}}{V_{bi} + V_{R}}$$
-----(5-7)

缺陷電子激發後留下正電荷量可用下式表示:

$$\frac{C_{ill}^{2} - C_{dark}^{2}}{C_{dark}^{2}} = \frac{N_{t}^{+}}{N_{D}}$$
------(5-8)

令 $C_{ill} = nC_{dark}$,則正電荷量表示可寫成下式: $N_t^+ = N_t [1 - f(t)] = N_D \times \frac{C_{ill}^2 - C_{dark}^2}{C_{dark}^2} = N_D \times \frac{(n+1)\Delta C}{C_{dark}}$ -----(5-9)

由(5-9)式加入穩態下缺陷佔據機率項[(5-5)式],則照光後光電容抬升量:

由(5-10)式可發現光電容抬升量除以照光後的電容態暫時間常數將會成現正 比於照光功率的關係式,實驗上砷化鎵樣品的暫態光電容隨照光功率改變如圖 5-3,將照光後穩態的電容值除以透過擬合而得的暫態電容時間常數,結果如圖 5-4,可發現大致上成線性,與我們理論預測相符;而檢視照光起始點附近觀察(圖 5-3),由於光電容抬升時間過長(秒級數)顯示我們其實沒有觀測到 Optical pump 現象,這可能來自於進入半導體中的光子數過少。

確認缺陷照光後電子從缺陷加速激發出來造成光電容的物理機制後,我們提出了一套理論-『空乏區回縮模型』,我們將之用數學式子表達,(5-11)式為砷化 鎵樣品不包含缺陷情況下,單純的載子空乏情形,(5-12)式則為單位電壓改變量 下空乏空間上局部的壓降表示:

$$\frac{q}{2\varepsilon}N_{\rm D}L^2 = V_{\rm bi} + V_{\rm R} = V_{\rm bi} + rt$$
-----(5-11)

$$\frac{q}{\epsilon} N_D L \times \Delta L = \Delta V \qquad -----(5-12)$$

其中,L為空乏區邊緣位置;r為外加電壓掃動的速率; Δ L為單位電壓改 變量下該點空乏寬度值; Δ V則為單位電壓改變量並假設起始空乏區位置為 L_0 。 圖 5-5(a)-(c)為空乏區回縮模型分段示意圖,在圖 5-5(a)中 L_0 為零偏壓時,內建 電位造成的空乏區長度,當施加逆向偏壓 Δ V後,空乏區延伸 ΔL_1 的距離,而 由於缺陷電子吸收光子留下正電荷,造成邊緣空乏區回縮 Δ W1 的長度,為了避 免太過複雜的計算,我們假設施加逆向偏壓 Δ V後,裸露在 Fermi level 以上的缺 陷寬度等同於空乏寬度增加量 ΔL_1 ,並且令缺陷能階發射電子的時間常數(time constant)為 τ 且為指數函數,即尚未被光激發留存在缺陷內的電子數目可用指數 曲線表示如圖 5-6 所示,由等電位降可得(5-13)式,(5-12)式改寫為(5-14)式:

ALLINA.

$$\frac{q}{\epsilon} N_{t} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{D} \Delta w_{1} (L_{0} + \Delta L_{1}) \qquad -----(5-13)$$

$$\frac{q}{\epsilon} N_{D} L_{0} \times \Delta L_{1} = \Delta V \qquad -----(5-14)$$

利用(5-14)式可求得時間經過 Δt 後,當施加電位降為 ΔV 下,考慮缺陷造成 空乏區回縮時的空乏寬度值 L₁[(5-15)式]:

$$L_1 = L_0 + \Delta L_1 - \Delta w_1$$
 -----(5-15)

當經過 2Δt,施加電位降增加 ΔV 時,空乏區邊緣寬度增加 ΔL₂,壓降可 表示為(5-16)式,而前一段 ΔL₁ 內的缺陷仍在釋放電子至導帶上,因此也必須考 慮其造成的回縮量,加總 ΔL₁、ΔL₂ 造成的回縮量[(5-17)式],最終空乏區寬度 值 L₂[(5-18)式]:

$$\frac{q}{\epsilon} N_{\rm D} L_1 \times \Delta L_2 = \Delta V \qquad -----(5-16)$$

$$\frac{q}{\epsilon} N_{t} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{2} (\Delta L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{t} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{D} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{D} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{D} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{1} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{1} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{1} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{1} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{1} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{\epsilon} N_{1} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1} \approx \frac{q}{\epsilon} N_{1} \Delta w_{2} (L_{1} + \Delta L_{2}) + \frac{q}{$$

$$L_2 = L_1 + \Delta L_2 - \Delta w_2$$
 -----(5-18)

同樣的道理,當時間為 $3\Delta t$,施加電位降又增加 ΔV 時,空乏區邊緣寬度增加 ΔL_3 ,壓降可表示為(5-19)式,加總 ΔL_1 、 ΔL_2 、 ΔL_3 造成的回縮量[(5-20)式], 最終空乏區寬度值 L_3 [(5-21)式]:

$$\frac{q}{\epsilon} N_D L_2 \times \Delta L_3 = \Delta V$$
 -----(5-19)

$$\frac{q}{\epsilon} N_{t} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{3} (\Delta L_{1} + \Delta L_{2} + \Delta L_{3})$$

$$+ \frac{q}{\epsilon} N_{t} \exp^{-\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{2} (\Delta L_{1} + \Delta L_{2})$$

$$+ \frac{q}{\epsilon} N_{t} \exp^{-2\Delta t/\tau} (1 - \exp^{-\Delta t/2\tau}) \Delta L_{1} \Delta L_{1}$$

$$\approx \frac{q}{\epsilon} N_{D} \Delta w_{3} (L_{2} + \Delta L_{3})$$

$$-----(5-20)$$

$$L_{3} = L_{2} + \Delta L_{3} - \Delta w_{3}$$

由上列式子串列可發現其為遞迴函數,整理可得兩種表示方式,一種為固定 空乏電壓為基礎的表示,另一種為固定每次空乏的空乏區寬度為基礎的表示,如 下[(5-22)式、(5-23)式]:

-----(5-23)

為了方便我們數值模擬,選用固定每次空乏的空乏區寬度[(5-23)式]來模 擬,圖 5-7 為低溫 78K、未照光(Dark)和照光 1.32 eV (1.5mW)的條件下,實驗與 模擬圖,模擬參數假設缺陷為均勻分布,缺陷電子發射時間為 0.1s,單位變化時 間 dt 為 1s,我們可以發現 Dark 情形下的 CV 圖非常近似蕭基空乏結構(Schottky diode),顯示 Dark 下的缺陷電子由於發射時間常數遠大於量測時間,所以幾乎無 法躍遷發射出來;而照光後的實驗和模擬曲線整體有點落差,推測應該和缺陷的 發射時間常數、分佈、濃度有關,圖 5-8(a)、(b)、(c)分別為不同時間常數、改變 缺陷分佈為高斯分佈(Gaussian distribution)存在某區域中和調變缺陷濃度圖,在 圖 5-8(a)中,可發現其趨勢吻合圖 5-1 照光變功率強度的實驗圖,模擬的假設是 調變缺陷不同發射時間常數,當時間常數越長,在相同量測時間下能激發調變出 來的缺陷電子貢獻就少,而調變功率則是增加激發出來的電子量,某種程度上兩 種機制很相近,因此趨勢相同;在圖 5-8(b)中、觀察到改變缺陷分佈比較吻和實 驗值但在表面小偏壓附近仍有差距,為了方便觀察缺陷分佈,我們放大缺陷濃度 如圖 5-8(c),缺陷峰值主要分佈在 1.5V 附近,因此或許在砷化鎵基板樣品中, 其缺陷分佈方式可能不是均勻的,而是在分別分佈在不同的局部區域內。

5-2 砷化鎵樣品缺陷討論

我們利用光電容量測確認在砷化鎵基板樣品中存在缺陷,此呼應第三章第三 小節的 CV 量測,那時初步推測基板樣品存在著缺陷,且為產生-復合中心(G-R centors),但由於一般 G-R centors 在能隙中央效率最高,因此為了探討這點,我 們對基板樣品做了變能量的光電容量測,如圖 5-9 所示,發現當激發能量大於 1.3 eV 時,光電容才開始明顯上升,而此光電容趨勢和我們量子點 2.34ML、3.3ML 樣品非常相近,因此藉由基板樣品,我們推測量子點樣品中在 1.3eV 附近的顯著 光電容抬升應該來自於 Capping Layer 的砷化鎵貢獻。

而要產生電子電洞對進而形成光電容,須考慮到不同照光能量下的吸收係 數、光源功率等,圖 5-10 為參考文獻[29]中,砷化鎵樣品的缺陷吸收係數,圖 5-10中的曲線(b)和我們的光電容圖很類似,文獻中將其定義為DX centors 缺陷, 為了印證其為 DX 缺陷,由參考文獻[30]中的 E 小節,其實驗方式為低溫下照射 光子後,關閉光源在 Dark 情形下再量測,該研究團隊發現照射光子後的低溫電 容值抬升至室溫電容值附近,此現象在我們量子點樣品中也有看到,如圖 5-11(a)、 (b),而該文獻中也有提到 DX centors 的濃度不太容易量測到,只要 DX centors 佔據缺陷的電子數量級足夠和雜質摻雜(doping)比擬的話,傳統適用量測缺陷的 DLTS 也會產生誤判,故由實驗值和參考文獻裡,我們推測砷化鎵樣品和量子點 樣品中皆存在 DX centors 缺陷,且其對我們光電容量測的影響力不容忽視。

引入缺陷模型後,可發現圖 42 的 2.34ML 量子點光電容趨勢和砷化鎵基板 一樣,也是在 1.3 eV 開始劇烈抬升,因此我們覺得在量子點樣品中的 1.3 eV 位 置,其光電容為缺陷因素。為了研究量子點貢獻在光電容的效應,我們針對照光 能量小於 1.3eV 的能量範圍,利用 3.3ML 的樣品,照射小能量 0.95 eV 光源時, 激發光源的 PL 訊號和量子點基態(GS)PL 訊號重疊[圖 5-12],此時進行變照光功 率[圖 5-13]及調變量測速率(Sweep rate)實驗[圖 5-14(a)、(b)],在圖 5-13 中的 CV 平台延伸也確實出現在空乏到量子點底部(GS)的地方,首先推測非常可能來自於 量子點照光產生的光電容訊號,而之所以拿 0.95 eV 當作激發光源,是由於光源 為 0.8 eV 時,幾乎不會有任何的電容、電流產生,故可確定光源能量要涵蓋到 或大於量子點 PL 的基態訊號才行,而此也能更加肯定此光電容訊號和量子點有 關;圖 5-14(a)、(b)為固定照光能量 0.95 eV,固定光源功率分別為 0.3mW、0.6mW 下,調變量測速率實驗,可發現當我們量測速率越慢,平台延伸及電容值抬升的 趨勢和圖 5-13 變功率實驗一模一樣,這決定性的證據顯示,照光後在空乏到量 子點底部(GS)時,可能不只包含量子點本身的照光訊號,必定包含著缺陷訊號, 因足夠慢到被我們的量測速率所影響的可能性只有缺陷,而透過和砷化鎵基板樣 品比較,其光電容抬升在 1.3 eV 之後,由能帶圖推測相對位置,我們提出缺陷 和量子點間載子躍遷機制模型,即深層缺陷(1.3 eV)的電子躍遷至量子點的能階 上,因此在小能量(0.95eV)即被我們在量子點平台尾端調變量測到,為了驗證此 一模型,必須證明照射小能量後,CV 平台延伸的部分除了缺陷正電荷造成的壓 降效應外,也必須包含由於空乏區回縮而回填到量子點內電子訊號,因此我們利 用照射小能量 1.16eV 的激發光源,做照光下的頻率響應實驗,結果如圖 5-15, 由於延伸的 CV 平台也在做頻率響應,可確定其含有電子訊號,故缺陷和量子點 間載子躍遷的模型是可能存在的。





圖 5-1 砷化鎵基板樣品低溫 78K 下照光電容圖



圖 5-2 Shockley-Read-Hall 復合理論引入照光激發項



圖 5-3 砷化鎵基板樣品低溫 78K 下照光暫態電容圖



圖 5-4 砷化鎵樣品光電容除以暫態時間常數將正比於照光功率



圖 5-5(a) 空乏區回縮模型分段示意圖-第一段



圖 5-5(b) 空乏區回縮模型分段示意圖-第二段



圖 5-5(c) 空乏區回縮模型分段示意圖-第三段



圖 5-6 留存在缺陷內電子的函數,時間常數以 exponential curve 表示



圖 5-7 低溫 78K 下,實驗與空乏區回縮模擬圖



圖 5-8(a)空乏區回縮模擬-改變缺陷發射時間常數



圖 5-8(b) 空乏區回縮模擬-改變缺陷分佈為高斯分佈



圖 5-8(c) 空乏區回縮模擬-改變缺陷分佈、濃度



圖 5-9 砷化鎵基板樣品低溫 78K 下光電容圖



FIG. 1. Absorption coefficient vs photon energy for *n*-type melt-grown GaAs containing (a) EL2 at a concentration of 2×10^{16} cm⁻³ and (b) for EL2-free ($< 5 \times 10^{14}$ cm⁻³) crystal (see text).





FIG. 14. C-V curves in Si-doped AlGaAs with (a) x = 0.35 and (b) x = 0.74.

圖 5-11(a) 文獻中砷化鎵樣品中 DX centors 的 CV 特性



圖 5-11(b) 我們量子點樣品中 DX centors 的 CV 特性



圖 5-12 光源為 0.95eV 的 PL 訊號與量子點 PL 訊號



圖 5-13 3.3ML 樣品照射 0.95eV 變照光功率 CV 圖



圖 5-14(a) 3.3ML 樣品照射 0.95eV & 0.3mW 變量測速率 CV 圖



圖 5-14(b) 3.3ML 樣品照射 0.95eV & 0.6mW 變量測速率 CV 圖



圖 5-15 3.3ML 樣品照射 1.16eV 調變 AC 頻率觀察照光下頻率響應

第六章 結論

本論文利用三片樣品分別為 2.34ML、3.3ML 量子點樣品及砷化鎵基板樣品 之間的比較,發現在未照光情形下的 CV 量測,三片樣品在高溫時的 CV 曲線皆 有明顯的抬升,由於不同溫度下的解離率差異不可能造成如此的電容值差異,推 測為缺陷造成,而透過 DLTS 量測,在量子點樣品內的 Capping Layer 和基板樣 品也都證實有缺陷存在,但由於量測到的濃度值不可能造成如此顯著的電容值抬 升,因此造成升溫電容值劇烈抬升的缺陷資訊或許沒有被 DLTS 解析出來。

當量測光電容時,首先探討光電容產生的機制,光電容訊號必須要有足夠長 的暫態電容變化時間讓我們能觀測到,而我們也做了膜厚確認了光子無法穿透電 極而是從側向進入,顯示我們的樣品對光非常靈敏,接下來我們發現三片樣品皆 有光電容值的抬升,透過模擬並利用量子點本身電子和電洞的 emission time constant 近似且級數小,排除靠量子點本身產生劇烈光電容值抬升的可能性;而 透過模擬 CV 圖上轉折點的改變,讓我們可得知能帶的變化反應在 CV 圖上的結 果為何,這對於日後分析量子點 CV 圖能更加快速判讀。

最後搭配砷化鎵基板樣品的光電容實驗,我們引入了 1.3 eV 缺陷的存在, 為了解釋其光電容的機制,我們提出了空乏區回縮的模型,並探討 1.3 eV 缺陷 的來源,初步推測應為 DX centors [29];而利用 3.3ML 樣品照射不同光源能量的 實驗,當激發光源的 PL 訊號和 3.3ML 的量子點 PL 訊號重疊時,在 CV 圖上照 光產生的位置也正好從電壓空乏量子點基態的位置開始;當照光能量上升,則在 CV 圖上看到的變化也涵蓋到了電壓空乏量子點激發態的位置,因此推測量子點 有貢獻光電容的作用;藉由照射 0.95 eV 光源調變量測速率實驗,可發現平台來 自於缺陷訊號,而砷化鎵樣品其光電容抬升在 1.3 eV,由能帶上的相對位置,提 出一個模型,即深層缺陷(1.3 eV)的電子躍遷至量子點的能階上,因此在照射小 能量光源時即被我們調變量測到,並利用頻率響應的實驗加以佐證。由實驗以及
模擬結果,三片樣品中皆存在 1.3 eV 缺陷,且影響我們光電容量測的效應不容 忽視,這也解釋在我們實驗室其他樣品(perfect QDs-SH332)中,沒有缺陷存在的 樣品其光電容幾乎都在 5pF 值以下,顯示量子點和缺陷兩者對於光電容的產生相 輔相成。

本論文主要在探討光電容的成因,當中還有許多地方需要加以驗證,如辨識 缺陷身份、造成升溫後電容值劇烈抬升的缺陷是否和造成劇烈光電容的缺陷相同、 缺陷和量子點間的載子躍遷實際機制等,仍須更加深入的探討;實驗室也還有許 多尚待解決的問題,未來可從電極製作著手,如製作 finger tip 型的電極、電極 開光窗等,讓大量光子能順利進入半導體中,如此也能對照光系統做定量討論; 樣品能帶的模擬,以幫助我們分析非平衡狀態下的能帶結構;照光 DLTS 實驗來 驗證一些模型,以及照光下載子雙極性傳輸特性等,都需要再深入研究探討。



參考文獻

- [1] P. Hawrylak, Phys. Rev. B 60, 5597 (1999).
- [2] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, Nature 400, 542 (1999).
- [3] Y. Arakawa, H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. 40, 939 (1982).
- [4] N. N. Ledentsov, V. A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Bo hrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, S. V. Zaitsev, N. Yu, Gordeev, and Zh. I. Alferov, *Phys. Rev. B* 54, 8743 (1996).
- [5] S. Kim, H. Mohseni, M. Erdtmann, E Michel, C. Jelen, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 73, 963 (1998).
- [6] K. Stewart, M. Buda, J. Wong-Leung, L. Fu, C. Jagadish, A. Stiff-Roberts, and P. Bhattacharya, J. Appl. Phys. 94, 5283 (2003).
- [7] N. YOKOYAMA, S. MUTOt, K. IMAMURA, M. TAKATSU, T. MORI,Y.
 SUGIYAMA, Y. SAKUMA, H. NAKAO and T. ADACHIHARA, Solid-state Electronics. 40, 505(1996)
- [8] G. Yusa, H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. 70, 345 (1997).
- [9] S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. 57, 2110 (1990).
- [10] Mark S, Sherwin, Atac Imamoglu, Thomas Montroy, Phys. Rev. B 60, 3508(1999).
- [11] Charles H. Bennett & David P. DiVincenzo, Nature 404, 247 (2000).
- [12] D. L. Huffaker and D. G. Deppe, Appl. Phys. Lett. 73, 520 (1998).
- [13] Matthew C. Beard, Aaron G. Midgett, Mark C. Hanna, Joseph M. Luther, Barbara K. Hughes, and Arthur J. Nozik, Nano Letters 10, 3019–3027 (2010)
- [14] P. Alivisatos, Nature Biotechnology, 22, 47 (2004).
- [15] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, "Quantum Dot Heterostructures," (Wiley, Chichester, 1999)
- [16] F. C. Frank, and J. H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London A, **198**, 205 (1949).
- [17] M.Volmer, A. Weber, and Z. Phys. Chen., 119, 277 (1926).
- [18] I. N. Stranski, and L. Von Krastanov, Akad. Wiss Lit. Main Math. Natur. K1. Iib, 146, 797 (1939).

- [19] V. M. Ustinov, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, A.R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovil, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N. A. Bert, P.S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2815 (1999).
- [20] M. V. Maximov et al., *Physica E*. 7, 326-330 (2000).
- [21] N.-T. Yeh, T.-E. Nee, J.-I. Chyi, T. M. Hsu, and C. C. Huang, Appl. Phys. Lett. 76, 1567 (2000).
- [22] D.V. Lang, , J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974).
- [23] Dieter K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization"-2nd ed. (New York :Wiley 1998).
- [24] P. B. Joyce et al., "Optical properties of bilayer InAs/GaAs quantum dot structures: Influence of strain and surface morphology", Phys. Rev. B 66, 075316 (2002).
- [25] M. O. Lipinski, H. Schuler, O. G. Schmidt, and K. Eberl, "Strain-induced material intermixing of InAs quantum dots in GaAs", Appl. Phys. Lett. 77, 1789 (2000).
- [26] M. Grupen and K. Hess, "Simulation of Carrier Transport and Nonlinearities in Quantum-Well Laser Diodes," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 34, no.1, pp. 120–140,(1998).
- [27] C. R. CRowELL, W. G. SPITZKR, L. E. HOWARTH, AND E. E. LABATE, PHYSICAL REVIEW(1962)
- [28] H. Pettersson, L. Ba°a°th, N. Carlsson, W. Seifert, and L. Samuelson, Phys. Rev. B 65,073304(2002)
- [29] M. Kaminska, M. Skowronski, J. Lagowski, J. M. Parsey, and H. C. Gatos, Appl. Phys. Lett. 43, 302 (1983)
- [30] P. M. Mooney, J. Appl. Phys. 67, R1 (1990)