國立交通大學

電子物理系

碩士論文

熱退火對掺入氮砷化銦量子點電子放射率之影響 The annealing effect of a nitrogen-induced state on the electron emission in InAs quantum dots

> 研究生:余之周 指導教授:陳振芳博士

中華民國九十六年七月

熱退火對掺入氮砷化銦量子點電子放射率之影響

The annealing effect of a nitrogen-induced state on the electron emission in InAs quantum dots

研究生:余之周

指導教授:陳振芳博士

Student : Chih-chou Yu Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen



Submitted to Department of Electrophysics College of Science National Chiao Tung University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science In Electrophysics July 2007

Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

誌謝

首先要非常感謝指導教授陳振芳老師在我碩士班期間對我的教導與 鼓勵,老師對學問充滿了熱忱,認真積極與努力不懈的態度值得我們學習, 當我在研究上遇到瓶頸時,老師總是很有耐心的給予指導,指引著正確的 方向,幫助我克服許多難題,也讓我學習到做學問應有的態度,感謝老師 這段期間的教導。

再來要感謝已畢業博班學長蕭茹雄,工研院的祁錦雲博士,王日富博 士,紀東煒學長提供磊晶樣品及許多研究所需的資源給我們。接下來要感 謝馬景時、王俞授、黃任鋒、黃文鎬、謝明達學長,江振豪,謝佩珍同學 分享許多學習以及實驗量測上寶貴的經驗。感謝柯忠廷、汪炎宗、黃正皓 謝孟謙學弟,吳春慧,徐榕美、黃英子學妹,分擔處理實驗室的雜務。實 驗室的電腦設備曾經出現大狀況,整個系統都癱瘓掉,還好有柯宗廷與謝 孟謙學弟花時間精神解決這棘手的問題,讓實驗得以繼續運作。

最後要感謝我的父母與家人,從小對我細心的栽培與照顧,在碩士這 段期間給予我生活上最大的照顧,與精神上最強的支持,讓我能專心完成 學業。謹以此篇論文獻給我最珍愛的家人。

2007/08

熱退火對掺入氮砷化銦量子點電子放射率之影響

研究生:余之周

指導教授: 陳振芳 博士

國立交通大學電子物理系碩士班

摘要

本篇論文樣品是以分子束磊晶(MBE)成長,藉由高解析穿透式電子顯 微鏡(HRTEM),光激發螢光(PL),電流-電壓(IV),電容-電壓(C-V),導納 頻譜以及深層能階暫態頻譜儀(DLTS)等量測方式探討在 InAs 量子點結構 中掺入氮引致缺陷態,再經過熱退火處理後對量子結構的電子放射率之影 響。總共有掺入氮原始樣品及四片不同溫度時間熱退火處理的樣品。先前 實驗室的研究結果顯示,在沒有掺入氮的量子點結構中,載子從量子能階 基態躍遷到第一激發態,然後再穿隧出去,求得 0.058eV 基態至第一激發 態間的活化能。掺入氮的樣品中,在量子點區域產生了缺陷,我們並探討 這缺陷對量子點能帶結構圖的電子放射率之影響。掺入氮樣品在量子點區 域的電子放射由兩個機制所主宰,一個很強且寬活化能為 0.38eV 的訊號 E1,及很弱活化能為 0.15eV 的訊號 E2,分別對應到缺陷能階至 GaAs 導帶, 量子點基態至 GaAs 導帶的能階差。我們發現熱退火可以削弱 E1(缺陷)訊 號, 增強 E2(量子)訊號, 減少電子的放射時間及活化能階。從掺入氮樣品 一直到熱退火800℃五分鐘樣品,我們看到一直連續不斷減少的量子躍遷 能階活化能。此種現象可以以載子在量子能階的穿隧機制來解釋。掺入氮 導致下層的 GaAs 區域載子空乏,並抑制了量子能階載子的穿隧機率。熱 退火可以去除缺陷並恢復量子區的電子。增加熱退火溫度可以增強穿隧效

Ι

應,導致愈來愈小的量子能階活化能,及愈來愈短的放射時間。因此,我 們可以藉由在結構量子點裡製造一個缺陷態,再把這樣品拿去做熱退火處 理,進而改變量子點穿隧機率來調變電子放射率。



The annealing effect of a nitrogen-induced state on the electron emission in InAs quantum dots

Student: Chih-Chou Yu

Advisor: Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics National Chiao Tung University

ABSTRACT

ALLINA. The annealing effect of a nitrogen-induced state on the electron emission in InAs self-assembled quantum dots (QDs) has been investigated transmission electron by high resolution microscope (HRTEM), photoluminescence (PL), current-voltage (I-V), capacitance-voltage (C-V), admittance spectroscopy, and deep level transient spectroscopy (DLTS). As grown and four different annealing temperature and time samples are studied. Without N incorporation, electron emission from the QD to the GaAs conduction band occurs by tunneling through the first excited state with 0.058 eV, corresponding to the energy spacing between the QD electron ground and the first-excited states. With N incorporation, a deep defect trap in the QD is induced and we can investigate the effect of the electronic band structure of the QD on the electron emission with this trap. For as grown sample, the electron-emission properties in the QD region is governed by two emissions: a strong and broad emission E1 with 0.38 eV and a weak emission E2 with 0.15 eV, corresponding to the energy spacing between defect level and GaAs conduction band, the quantum dots ground state and GaAs conduction band edge, respectively. We find that annealing can weaken E1(defect) emission, enhance E2(quantum) emission, and significantly reduce the electron emission time and energy. A continuous reduction of electron-emission energy in quantum dots is observed from as grown to annealing 5 minutes at 800°C. This change of emission time and energy is explained by tunneling through the QD state. The N-induced traps in the GaAs bottom layer can induce additional carrier depletion and suppress tunneling emission rates. Annealing can remove the traps there and recovers the electrons in the QD. Increasing annealing temperature enhances the tunneling emission, leading to the continuous reduction of emission time and energy. Thus, by placing a defect state in the QD, annealing can be used to modify its electron-emission time by

controlling the tunneling rate.



中文摘要		I				
英文摘要						
目錄	目錄V					
圖表目錄	象					
第一章	緒論	淪1				
	1.1	前言1				
	1.2	InAs/GaAs 成長方法與應用簡介2				
	1.3	研究動機4				
	1.4	氮(N)對長晶的影響5				
	1.5	Dots in well 結構介紹5				
	1.6	論文架構				
第二章	樣品製備與量測系統簡介					
	2.1	樣品製備				
	2.2 電極的製作					
		2.2-1 蕭基接面製作7				
		2.2-2 歐姆接面製作8				
	2.3	量測系統簡介9				
		2.3-1 光性量測系統9				
		2.3-2 電性量測系統11				
第三章	TEM 2	及 PL 量測與分析12				
	3.1	HRTEM 掃描與分析12				
	3.2	光激發螢光 PL(photoluminescence)量測與分析12				
第四章	電性	量測與分析14				
	4.1	電流-電壓(I-V)量測與分析14				

	4.2	電容-電	電容-電壓(C-V)與導納頻譜量測的基礎理論			
		4.2-1	電容-電壓(C-V)量測基礎理論	15		
		4.2-2	導納頻譜量測基礎理論	16		
	4.3	C-V、導	\$納頻譜及 DLTS 的量測與分析	19		
	4.4	四片樣	品的綜合比較	23		
第五章	結論			24		
參考文獻	č			25		
附圖						



圖表目錄

圖2-1	掺入氮(N)量子點樣品的能帶與結構圖	29
圖2-2]	PL量測系統之架構圖	30
圖3-1]	InAsN as grown 樣品的HRTEM圖	31
圖3-2]	InAsN as grown 樣品的HRTEM圖(經過傅立葉轉換)	32
圖3-3]	InAsN as grown 樣品在(a)量子點上方,(b)量子點區域,(c)量子點下方	經
	過傅立葉轉換的的HRTEM圖	33
圖 3-4 ((a)室溫下T=300K各樣品的PL圖 (b)低溫下T=25K各樣品的PL圖	34
圖3-5	700°C annealed 2mins的變溫PL圖	35
圖3-6 8	800°C annealed 5mins的變溫PL圖	35
圖3-7 9	900°C annealed 5mins的變溫PL圖	36
圖4-1 -	各樣品室溫下的IV曲線圖	.37
圖4-2	電容/電導對頻率關係圖	.37
圖4-3(a)	as grown樣品定頻變溫的電容-電壓關係圖	38
圖4-3(b)	as grown樣品定頻變溫的載子濃度分佈圖	.38
圖4-4(a)	as grown樣品在偏壓-1.5V的變溫C-F圖	.39
圖4-4(b)) as grown樣品在偏壓-1.5V的變溫G-F圖	39
圖4-5(a)	as grown樣品在偏壓-2V的變溫C-F圖	.40
圖4-5(b)) as grown樣品在偏壓-2V的變溫G-F圖	.40
圖4-6(a)	as grown樣品在偏壓-2.5V的變溫C-F圖	.41
圖4-6(b)) as grown樣品在偏壓-2.5V的變溫G-F圖	41
圖4-7 8	as grown樣品G-F的阿瑞尼士圖	.42
圖4-8 а	as grown樣品的能帶圖	.42
圖4-9(a)	as grown樣品在偏壓-1.5V~-2V的暫態電容圖	43
圖4-9(b)) dC(t)/dC(0)對時間的圖形	.43

圖4-10 as	grown樣品缺陷的阿瑞尼士圖,與其他相關結構材料樣品做比較44
圖4-11(a)	as grown樣品在-1.5V~-2V的DLTS圖45
圖4-11(b)	as grown樣品在-2V~-2.5V的DLTS圖45
圖4-11(c)	as grown樣品在-2.5V~-3V的DLTS圖46
圖4-12 as	grown樣品在G-F,暫態電容及DLTS的阿瑞尼士圖46
圖4-13(a)	700°C annealed 2mins的定頻變溫圖47
圖4-13(b)	700°C annealed 2mins的縱深圖47
圖4-14(a)	700°C annealed 2mins量子訊號的G-F圖48
圖4-14(b)	700°C annealed 2mins量子訊號的G-F圖48
圖4-15 70	00°C annealed 2mins量子訊號的阿瑞尼士圖49
圖4-16(a)	700°C annealed 2mins缺陷的G-F圖49
圖4-16(b)	700°C annealed 2mins缺陷的G-F圖50
圖4-17 70	00°C annealed 2mins缺陷的阿瑞尼士圖50
圖4-18(a)	700°C annealed 2mins缺陷的G-T圖51
圖4-18(b)	700°C annealed 2mins缺陷的阿瑞尼士圖51
圖4-19(a)	700°C annealed 2mins在偏壓-1V~-1.5V的DLTS圖52
圖4-19(b)	700°C annealed 2mins在偏壓-1.5V~-2V的DLTS圖52
圖4-20 70	00°C annealed 2mins DLTS的阿瑞尼士圖53
圖4-21(a)	800°C annealed 3mins的DLTS圖53
圖4-21(b)	800°C annealed 3mins的DLTS圖54
圖4-22(a)	800°C annealed 3mins偏壓-1V的G-F圖54
圖4-22(b)	800°C annealed 3mins偏壓-1.2V的G-F圖55
圖4-22(c)	800°C annealed 3mins偏壓-1.3V的G-F圖55
圖4-22(d)	800°C annealed 3mins偏壓-1.5V的G-F圖56
圖4-22(e)	800°C annealed 3mins偏壓-1.8V的G-F圖56
圖4-23 80	00°C annealed 3mins G-F的阿瑞尼士圖57

圖4-24(a) 800°C annealed 5mins 的定温變頻C-V圖57
圖4-24(b) 800°C annealed 5mins 的定溫變頻載子縱深圖58
圖4-25(a) 800°C annealed 5mins偏壓-0.8V的G-F圖58
圖4-25(b) 800°C annealed 5mins偏壓-1V的G-F圖59
圖4-25(c) 800°C annealed 5mins偏壓-1.3V的G-F圖59
圖4-26 800°C annealed 5mins G-F的阿瑞尼士圖60
圖 4-27(a) 800°C annealed 5mins 的DLTS 圖60
圖4-27(b) 800°C annealed 5mins 的DLTS圖61
圖4-28 A7,A85樣品表面產生的缺陷與其他樣品的阿瑞尼士比較圖62
圖4-29 各樣品在高溫的載子縱深濃度圖63
圖4-30 各樣品在偏壓-1v~-1.5v的DLTS圖64
圖4-31 各樣品在G-F上量子訊號的阿瑞尼士圖65
圖4-32 各樣品量子訊號的能帶圖

第一章 緒論

1.1 前言

由於近年來奈米科技的發展,大家一窩鋒爭相投入研究,從光電半導體 材料,化學觸媒,一直到生物醫學等多方領域,而其中我們又對光電半導體材 料的量子井,量子點最為感興趣,量子點為一奈米儲存晶體,隨機分布於成 長的樣品[1],直徑僅有數個~數十奈米,因為晶粒體積非常小,故量子點內 具有三維的能量屏障,由於量子點是在空間中三維的小尺寸結構,當一個材 料的大小縮小到跟電子的物質波波長接近時,電子會被侷限住並具有波動的 性質而且電子的能階會分裂成不連續的能階,具有 δ 函數的能態密度[2-3], 類似原子的能階,有量子侷限效應,所以電子與電洞會被侷限在此一微小晶 粒內,其結合機率變大,發光效率變高,因此量子點的光、電、磁性質不同 於一般我們所熟知的巨觀性質。更令我們感到興奮的是量子點的能態密度隨 著其尺寸大小而變,也就是說光、電、磁性質可以單純的由尺寸變化來改變。 例如,對半導體量子點而言,尺寸變小後,能帶邊緣的能態密度變小,產生 分裂,故其能隙將會變大,發光波長變短,換句話說,只要能控制尺寸,即 能控制發光波長。以上所說的量子點特性,即一般我們常聽到的量子點侷限 效應 (quantum confinement effect) 或量子點尺寸效應(quantum size effect)。又因為光纖通訊的發展,因此光通訊用的雷射扮演著一個非常重要 的角色,一般利用 InAs/GaAs 材料所製造的量子點雷射,波長都只能成長到 1.25μm,但經過適當的摻雜,或加入其他層結構,波長就可以增至 1.3µm[4],適合做為光纖通訊之用,1.3µm 常被用來作為長距離的光通訊波 段,主要是因為光纖在此波段具有最低的色散衰減率,很低的能量損耗之故, 就理論上而言,以量子點結構做成的雷射會有比較高的增益(gain),而且操

作條件對溫度比較不敏感,在光電元件的應用上非常具有潛力。而半導體雷射可以擁有在高頻下操作、成本低廉等優勢。

1.2 InAs/GaAs 量子點成長方法與應用簡介

InAs/GaAs 量子點是一種半導體的奈米結構(nanostructure),可將電子 侷限在一個很小的尺度內,目前量子點的製造方法主要有以下四種:(1) 化學 溶膠法(chemical colloidal method),(2) 自組成法(self-assembly method)[5],(3) 微影蝕刻法(lithography and etching),(4) 分開法 (split-gate approach)。本論文所探討的樣品是採用自組成法來製作量子點 結構,採分子束磊晶(molecular-beam epitaxy)來成長異質薄膜,並利用晶 格不匹配(lattice mismatch)的原理,使量子點在特定基材表面自聚生長 要成長高度完美的晶格結構,材料的選擇有兩個原則:

1. 磊晶層表面能小於基板表面能(surface free energy)

a. 晶格不匹配的應力(lattice mismatch stress)引發的應變能(strain energy)必須在材料彈性允許範圍內。

對於第二點,是成長材料的基本原則。對於第一點,當磊晶層表面能小 於基板時,在基板能夠提供足夠表面供給磊晶材料釋放表面能,磊晶成長會 是一層層(layer by layer)堆疊上去,稱為[Frank-van der Merwe (F-M) mode]2D成長模式[6]。反之,當磊晶層表面能大於基板時,在基板無法提供 足夠表面供給磊晶材料釋放表面能,磊晶材料必須尋求與外界有更大的接觸 表面以釋放表面能,磊晶成長會是島嶼式[Volmer-Weber (V-W) mode]3D成 長模式[7]。另外還有在上述兩種成長模式之間轉換的層接而後島嶼式 [Stranski-Krastanow(S-K) mode][8],利用晶格常數的不匹配(lattice mismatch)產生彈性應變能,初期磊晶層的表面能較基板的表面能小,並有晶格不匹配存在時,起始成長模式為層接式,後轉島嶼式,成長模式轉變原因有兩個觀點:(1)由應力觀點,當磊晶厚度達到一定的程度時,彈性應變能增加,導致晶格會藉由晶格鬆弛來降低應變能,使系統的總能量下降,因此使得成長模式轉為島嶼式成長。(2)由表面能觀點,當磊晶厚度達到一定的程度時,磊晶材料被壓縮使其比基板的相對表面能持續增加,當相對表面能超過基板即轉為島嶼式成長。

InAs/GaAs self-assembled 量子點即是利用 S-K mode 成長模式, InAs 的晶格常數大於 GaAs 的晶格常數, 在長晶表面的方向上會產生壓縮 (compressive)應變, 約到 1.7 ML 即轉為三維島嶼式的長晶模式, 當長晶厚 度在一定的臨界值以內時,這樣的晶格鬆弛並不會產生缺陷, 為晶格完美的 量子點, 但是當厚度繼續增加時就會有差排, 堆疊錯誤(stacking fault)等 缺陷產生。

量子點為一個三維小體積的奈米結構,以此當工作區的半導體雷射具有 超低的起始電流密度、高特徵溫度(characteristic temperature, T₀)、高材 料增益(gain)、較窄的譜線寬度、操作條件對溫度不敏感...等優點,用途也 很廣泛,可用於藍光雷射、光感測元件、單電子電晶體(single electron transistor, SET)、記憶儲存、觸媒以及量子計算(quantum computing)等, 在工業的應用上,目前著重在量子點雷射的開發、光學記憶體及紅外線探測 器,其可以於軍事用途的夜視鏡,而在基礎科學的研究上,量子點提供了一個 『零』維度(zero-dimensional)的電子系統,有助於科學界了解低維度電子 系統的一些特性。 1.3 研究動機

由文獻中得知不同氮含量對 InAs/GaAs 量子點光性的影響,發現掺 1%的 N 在 InO. 14GaO. 86As 量子井中,可將波長拉至 1344nm,但 PL 強度卻減弱, 而直接摻 N 在量子點中,因為產生了大量的缺陷使得品質變得更差[9]。

一個晶格系統形成時,粒子之間是以最低能量的穩定狀態鍵結方式存在 著,如果此狀態被破壞掉,則此系統將會找尋因為這個破壞因子的另一個最 低能量的穩定狀態存在,缺陷能階因而產生。今天我們想要創造一個缺陷, 研究此缺陷及其對整體結構的影響,一般來說都要晶格鬆弛後才會產生缺 陷,而若要發生晶格鬆弛的話,量子點的厚度一定要長的夠厚到超過其臨界 厚度(critical thickness),可是這樣就被限制住方法而沒有彈性,因此我 們試圖尋找其他的方法來試試,找出不一定要長很厚也可以產生缺陷的方 法。把 N 加入 GaAs 中似乎就是一個很好的方法, N 和 As 顆粒一小一大, N 小, AS大,鍵結能差很多,N加入後馬上就會產生一個缺陷。而為了要確定讓這 個缺陷產生,N的含量要加夠多,所以我們掺入高達17%的N,並期望產生一 個 0.3 多電子伏特的缺陷,再來看看這個缺陷是以什麼型式的缺陷存在,它 分布的位置在哪,濃度的多寡,以及它對量子能階、量子放射的影響。我們 又從文獻中知道,由加入N產生的缺陷可以經由熱退火(annealing)後消除 [10],於是我們把樣品拿去做700℃兩分鐘,800℃三分鐘,800℃五分鐘,及900℃三分鐘共四種不同溫度與時間的熱退火處理,看看產生缺陷的樣品 經過熱退火後,缺陷濃度會不會變少,載子傳輸的機制如何,光激螢光訊號 的大小以及波長的變化,量子效應是否有復甦的跡象,如果有的話,量子的 放射時間又有什麼變化,這些等等都是值得我們深入探討與研究的。

1.4 氮(N)對長晶的影響

在材料系統中加入氮常遇到的一個問題就是容易產生相分離(phase separation),因為氮相對於其他原子特別輕,所以氮在材料中的溶解度並不高。從許多文獻中[11-13]得知加入氮後,氮的含量、長晶溫度、長晶速率, 在光性上的表現都會有顯著的差異。

1.5 Dots in well 結構介紹

Dots in Well 結構是結合量子點與量子井這兩種結構形成有如夾心餅乾一樣 的構造,也就是說在長完第一層量子井的時候接著再成長量子點,之後在長第二層 量子井覆蓋在量子點上,變成量子點夾在兩層量子井中間的夾心構造,但是本論文 所成長的 DWELL 結構則是只有成長一邊的量子井,也就是在 substrate 上就直接成 長量子點,之後再覆蓋量子井,其能帶圖有如階梯式的形狀,如圖 1-2。而成長 DWELL 結構最主要的目的是為了當應力緩和層以減少晶格不匹配程度、拉長波長[14-24]、 降低臨界電流密度及增加量子侷限的載子[25-26]。

1.6 論文架構

論文的章節安排如下:

- 第一章:緒論
- 第二章: 樣品製備與量測系統
- 第三章: HRTEM 及 PL 的量测分析
- 第四章: 電性量測與分析。
- 第五章: 結論。

第二章 樣品製備與量測系統簡介

2.1 樣品製備

分子束磊晶技術(molecular beam epitaxy, MBE)其原理類似一個超高真空 蒸鍍的系統,與蒸鍍系統不同的是,在磊晶過程基板會加熱到一定的高溫, 使分子沈積於基板表面後有足夠的熱能移動到適當的位置,形成高品質的單 晶薄膜。分子束是由己加熱的坩鍋中,從液化元素或固態元素蒸汽壓得來的, 利用蒸汽壓將分子束射向磊晶基板,故名為分子束磊晶。在磊晶過程可由改 變坩鍋的溫度以控制分子束的通量,即磊晶速率。我們也可以使用 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)來監視薄膜成長的好壞, 確保薄膜成長的品質。分子束磊晶之所以會採用超高真空系統,主要是為了 減少其他雜質融入磊晶層中,影響材料的光、電特性。

本論文所研究的樣品皆為博士班蕭茹雄學長於工研院使用 MBE 磊晶製 作,描述如下

掺入氮(N)量子點的樣品是以分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)來成 長,使用(100)方向 n-type GaAs substrate。先成長 0.3µm 矽掺雜 GaAs buffer layer (8×10¹⁶ cm⁻³),長晶溫度為 600°C,之後將基板溫度降至適當溫 度再依序成長 InAs 的量子點(QD),同時以射頻電漿 (RF Plasma) 游離氮分 子的方式將 17%的氮原子加入 InAs(QD) layer,接著覆蓋 60Å InGaAs 量子井 (QW)在 QD 上面,活性層的長晶溫度約為 485℃~500℃,最後再覆蓋 0.3µm GaAs:Si (8×10¹⁶) cap layer,長晶溫度為 600°C,此為樣品的結構與長晶方 式。此外我們再將此樣品拿去作熱退火處理,分別為 700℃ 兩分鐘,800°三 分鐘和五分鐘,以及 900℃ 三分鐘。圖 2.1 為摻入氮(N)量子點樣品的能帶與 結構圖,相關長晶參數整理列於表[2-1]。為方便我們的撰寫,我們以編號 As,A7,A83,A85及A9分別代表樣品TR507,TR507-7,TR507-83,TR507-85, 和TR507-9。

夷	[9-1]	1
N	1 <u>1</u> 1	L

样口	从上推	伯毕	n-GaAs 層	熱退火溫度	氮含
依四	6 伸	《册 3元	掺雜濃度,温度	及時間	壨
TR507	InAsN/InGaAs	As	8×10 ¹⁶ cm ⁻³ , 600°C	無	17%
TR507-7	InAsN/InGaAs	A7	8×10 ¹⁶ cm ⁻³ , 600°C	700°C 2mins	17%
TR507-83	InAsN/InGaAs	A83	8×10 ¹⁶ cm ⁻³ , 600°C	800°C 3mins	17%
TR507-85	InAsN/InGaAs	A85	8×10 ¹⁶ cm ⁻³ • 600°C	800°C 5mins	17%
TR507-9	InAsN/InGaAs	A9	8×10 ¹⁶ cm ⁻³ ,600°C	900°C 3mins	17%
		21			



2.2 電極的製作

樣品的電極製作分為兩個方面,分別為正面的蕭基接面(Schottky contact)製作與背面的歐姆接面(Ohmic contact)製作。

2.2.1 蕭基接面製作

經由 MBE 成長樣品後,需在樣品表面蒸鍍金屬圖形(pattern),使其形成 蕭基接面(Schottky contact),再進一步量測元件的電性,元件的直徑我們使用 為 800µm(面積為 0.005024cm²)。蒸鍍的金屬與樣品黏著是否良好,關係金 屬與半導體接面的電性,影響著我們一連串的量測結果的準確性,所以蒸鍍 前清洗樣品的工作是非常重要的。以下簡敘流程。

(1) 置入去離子水(D.I. water) 用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→去除一般雜質

(2) 置入丙酮(A.C.E) 溶液中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→去除油漬。

(3) 置入去離子水中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→去除丙酮。

(4)將晶片放入稀釋過的鹽酸溶液(HC1:H20=1:1)中10秒

→去除陽離子以及表面的氧化層。

(5) 置入去離子水中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→去除殘餘的鹽酸溶液,並用氮氣吹乾。

清洗完成後,迅速將晶片放於載具(holder)上,放上金屬遮罩(mask)固 定後(事前先將載具跟金屬遮罩用丙酮擦拭過並用氮氣吹乾)一起放入蒸鍍機 中固定放好,接下來將清潔過後的鎢舟(Tungsten boat)及靶材鋁放入蒸鍍機 中,用 pump 將真空度抽到 5×10⁻⁶ torr 以下時即可以開始蒸鍍,通電流約 50A 加熱使鋁汽化蒸鍍在晶片上,如此即完成正面的 Schottky contact 製作。

2.2.2 歐姆接面製作

完成正面 Schottky contact 的製作後,接著在樣品背面做 ohmic contact。我們在已蒸鍍完成的樣品背面黏上二顆銦(Indium)球,送入通入氮 氣的高溫爐管(320℃)中約兩分鐘,再對背面任兩點銦做 I-V 量測,再回爐管 直到確定電阻降至小於 10 歐姆,這是為了避免背面電阻過大影響量測。接著 將矽基板放在加熱平台上加熱至 200°C(超過 In 熔點),均勻地塗上一層銦, 藉著銦將樣品背面黏於矽基板上,即完成背面 ohmic contact 的製作。

2.3 量測系統簡介

量測系統分為光性量測跟電性量測兩部分。

2.3.1 光性量測系統

本實驗所使用的 PL(Photoluminescence)量測系統是由楊賜麟老師實驗 室所提供,所使用的儀器設備有:

- (1)固態雷射(solid-state laser):此儀器為 Excel 公司所產,型號為 Excel 1000,波長為 532 nm,驅動電流 6 安培,雷射穩定度 1.9% 內,RMS 平均雜訊 0.7%,最大輸出功率為 1.5W,此雷射的目的是用 來激發樣品發光。
- (2)溫控裝置:包含真空腔體(vacuum chamber)、降溫用壓縮機 (compressor)、機械幫浦(mechanical pump)、溫控器(temperature controller)。在降溫之前,先以機械幫浦將真空腔體抽至粗真空 (10⁻³torr),避免因為水氣凝結,造成溫度無法下降,然後再使用氦 氣作為冷媒的壓縮機降溫,因為此壓縮機是水冷式的,所以在開壓縮 機之前,必須先開冷卻水,以防止壓縮機過熱造成損害。等溫度降至 最低,再使用溫控器去設定想要量取的環境溫度。
- (3)冷卻水冷凍系統:冷卻水系統是Firstek Scientific 公司出產,型 號CF-100,主要用來冷卻壓縮機與固態雷射。
- (4)聚光透鏡組(Focus lens):用來聚焦雷射光與PL訊號。
- (5)高通濾光片(high-pass filter):本實驗所使用的是 695 nm 的 high-pass filter,其目的為濾掉雷射光,避免使雷射光進入光偵測 器中。
- (6)衰減濾光片組(Variable Neutral Density Filter):配合雷射功率 依需要使用適當的衰減片(filter)來達到所要的入射功率。

- (7)光遮斷器(Optical chopper):型號為 NEW FOCUS 3501,我們選擇的 葉片形式為 7/5 孔,所使用的頻率為 500HZ,其目的在使雷射激發光 源調制成方波的形式。
- (8)分光儀(monochromator):此儀器的型號為 ARC Spectro-275,其焦 距長度為 27.5 cm,內部裝置三塊光柵,光柵的選擇是依據實驗所量 測的波長範圍而定,而本實驗皆屬長波長範圍,因此使用的光柵為 600 groove/mm (BLZ=1000 nm)。
- (9)鎖相放大器(Lock-in Amplifier):此儀器的型號為 STANDFORD RESEARCH SYSTEM SR850,其參考頻率限制在 105kHZ 以下,參考頻率 的電壓必須在 400mV 以上,其目的在於測量微小的交流訊號。
- (10)訊號放大器(signal amplifier):將光偵測器的訊號整理放大再傳給鎖相放大器。
- (11)光偵測器(photodetector):此儀器是由 Electro-Optical Systems
 公司所生產的砷化銦鎵(InGaAs)光偵測器,其在 300K 的適用波長範 圍為 800nm 至 1800nm。

圖 2.2 所示為整個 PL 量測系統之架構圖,首先由最大輸出功率為 1.5W 固態雷射(solid-state laser)發射出波長為 532 nm 的雷射光,經由一片或 兩片衰減片(VNDF)降低雷射功率(視實驗需要),然後將雷射光通過光遮斷 器,對雷射光進行調變,並將光遮斷器的頻率送至鎖相放大器作為參考頻率, 經過光遮斷器的雷射光經由第一面透鏡聚焦在樣品上,對樣品進行激發 (excitation)。而樣品被激發所放射的螢光再經由第二片透鏡聚焦在分光儀 的狹縫中進行分光,且在光進入狹縫前,使用一片 695 nm 的高通濾光片(high pass filter),其目的即在於濾掉雷射光,以避免其對訊號產生干擾(因為螢 光相較於雷射光是屬於非常微弱的光),之後螢光會由分光儀背後的狹縫射 出,再經由光偵測器去接收,最後將偵測到的訊號送至鎖相放大器處理之後 再傳回電腦,我們在電腦上進行操控動作。

2.3.2 電性量測系統

(1)Keithley 236:用來量測電流-電壓(I-V)的特性曲線。

 (2)HP 4194 阻抗/增益相位分析儀:可以用來量測電容-電壓(C-V)、電容-頻率(C-F,亦稱為 admittance spectroscopy)、導納-頻率(G-F)、導納-溫度(G-T)、暫態電容(transient capacitance)和特性曲線。

(3)DLTS 系統(SULA technology):包含脈衝產生器、溫控系統、雙閘訊號

平均器、電容計、降溫系統及水平垂直紀錄器等。

(4)變溫量測系統:包括 Cryogenic、真空幫浦、真空腔體、LakeShore 330 溫控加熱器、三軸探針台及液態氮鋼瓶。



第三章

TEM 及 PL 量測與分析

3-1 HRTEM 掃描與分析

HRTEM(high resolution transmission electron microscope)為一高 解析的工具,它的成像主要由不同晶面組成,可以利用傅立葉轉換的技術, 用來了解在不同晶面上原子排列的狀況,我們想要知道加入N的 as grown 樣 品在晶格面上有什麼變化,就把加入N的 as grown 樣品拿去做 HRTEM 掃描, 如圖 3.1,HRTEM 可依照樣品結構上質量的大小或應力的強弱,在圖形上以不 同深淺的陰影解析出,從圖中可看到一個三角椎狀的陰影,我們算出陰影的 部分寬約 30~40nm,高約 10nm,符合一顆量子點的大小,推斷它是量子點,我 們把圖中量子點下方畫一條線,為 wetting layer 所在。把圖 3.1 經過傅立 葉轉換之後,結果如圖 3-2,我們再把此圖分別標示在量子點上方,量子點 自己,及量子點下方的三個圓圈區域放大,如圖 3-3(a)(b)(c),可以看到每 個地方都有很多晶格錯位的 dislocation 存在,而其他附近位置沒有秀出來的 圖,也一樣是這樣的情形,至於離量子點更遠的地方,dislocation 缺陷濃度逐 漸變弱至無,因此我們可以推斷加入N的 InAs 結構中,已經如我們所預期的 產生了缺陷,且這個缺陷為差排缺陷(misfit dislocation),分布範圍是從 top GaAs,越過量子點,一直到 bottom GaAs,缺陷的濃度也相當的高。

3-2 光激發螢光 PL(Photoluminescence) 量測與分析

在PL的量測系統中,我們所使用的雷射為532nm的固態雷射,最大的輸出

功率為1.3W,可以利用衰減片來調變我們需要的量測功率,使用的光偵測器 為InGaAs偵測器,其在室溫所能偵測的波長範圍為800nm到1800nm。圖3.4(a) 為室溫300K下的As、A7、A85、A9四片樣品PL圖,量子發光訊號波段約在 1230nm,我們使用功率高達1W對As樣品光激發,圖形中還是顯現極為低落的 量子訊號,且訊號的範圍非常寬廣,從波長1000nm分布到1600nm,反應出N 的加入造成了嚴重的載子空乏,幾乎已經沒有量子訊號,這點可跟我們HRTEM 圖形所掃描到的dislocation吃載子來做印證。另外一點值得注意的是,As 樣品的InAs量子點厚度只有2.6ML,文獻上以及我們實驗室之前的研究顯示, 要成長到約3.3ML的InAs量子點厚度樣品才會因為晶格鬆弛產生缺陷,吃掉載 子空乏量子訊號,由此我們可以推測,在InAs中掺入N這個元素,可以使晶格 鬆弛提早發生。接著看其他三片樣品,發光波長幾乎沒有變動,雖然強度還 是很低,但峰值強度有隨著熱退火溫度升高而增強的趨勢。半高寬方面一樣 很寬,表示能量不集中。圖3.4(b)為低溫25K下的As、A7、A85、A9四片樣品 PL圖,我們一樣對AS用較大功率的能量,看到他表現出來的行為雷同於室溫, 峰值低落與半高寬高,接著我們再看其他樣品,有隨著退火溫度上升訊號愈 強的態勢,不一樣的是A85、A9樣品在波長850nm有一個相對於As、A7,有一 個逐漸明顯的的訊號產生,這是GaAs本身塊材訊號,在波長1050nm地方的另 一個訊號,我們猜測它可能是加入N後在價帶上方產生的deep level缺陷,但 這並不是我們要討論的範圍。另外一個不一樣的地方是,A9的量子訊號已經 超過深層能階的訊號。整體而言,AS樣品經過退火後,量子訊號變的更明顯, 且退火溫度愈高強度愈強。圖3.5、3.6、及3.7分別為A7、A85、及A9在定功 率下的變溫圖。

第四章

電性量測與分析

4-1 電流-電壓(IV)量測與分析

為了了解 Schottky contact 品質好壞,我們必須先針對樣品做 I-V 電流 -電壓量測。從順向偏壓的 I-V 量測可以得知樣品的 ideal factor、串聯電 阻大小、以及 Schottky barrier height,判斷樣品結構是否形成良好的 Schottky 接面,另外也可得知反向偏壓對應的漏電流大小。根據 Schottky 的 電流公式:

$$I = I_s \{ \exp[\frac{q(V - Ir_s)}{nkT}] - 1 \}$$
(4-1)

其中 I_s 為逆向飽和電流(saturation current), r_s 為串聯電阻(series resistance), n為理想因子(ideal factor), k 為波茲曼常數(Boltzmann's constant), T 為溫度, V 為順向偏壓。由 n 的大小可以判斷 Schottky 特性的好壞,當 n 值愈接近 1 代表 Schottky 特性愈好。

利用最小平方差法,將四片樣品之室溫 I-V 曲線,如圖 4-1 所示,以(4.1) 式做擬合,求取最佳化的逆向飽和電流,理想因子及串聯電阻,如下表 4-1 所示。

編號	樣品	n	Rs	Is
As	InAs(N) as grown	1.9	1832	2. 9*10 ⁻¹¹
Α7	700 annealed 2mins	1.7	318	$1.3*10^{-10}$
A83	800 annealed 3mins	1.2	105	$3.2*10^{-10}$
A85	800 annealed 5mins	1.5	442	2. $7*10^{-11}$

表 4-1

可以看到三片樣品的理想因子都在2以內,還算不錯的 Schottky 特性, 但 As 樣品的串聯電阻高達將近 2K 歐姆, , 串連電阻的來源一般是由基材電 阻或接面電阻所造成, 也可能與樣品結構內部的缺陷有關係。A7、A83, A85 樣品的理想因子及串聯電阻都比 As 樣品來的好, 可以推斷經過熱退火處理 後, 樣品的 Schotty 整流特性變好。

4-2 電容-電壓(C-V)與導納頻譜量測的基礎理論

4-2-1 電容-電壓(C-V)量測基礎理論

C-V 量測與 Schottky 結構空乏區有直接的關係,故 C-V 量測可以提供我們 Schottky 結構中載子堆積情形以及相關電的特性。

all to

考慮空乏區為一平行板電容:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{W}$$
(4.2)

其中 ₩ 為空乏區寬度, ε 為半導體介電係數, A 為元件面積 已知空乏區寬度與反向偏壓關係:

1

$$W = \left[\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V_{bi} + V_R)}{eN_d}\right]^{\overline{2}}$$
(4.3)

改變外加反向偏壓,元件空乏區寬度改變,同時調變電容,利用 C=dQ/dV

$$=A\left[\frac{e\varepsilon\varepsilon_0 N_d}{2(V_{bi}+V_R)}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(4.4)

故我們只需將C-V曲線換算成1/C²-V即可斜率與截距得到摻雜載子濃度 Na與 內建位勢障 Vbi,由於

 $V_{\rm bi} = \phi - \phi_{\rm n}$

其中 ϕ_n 為 $E_c - E_f$

$$\phi_n = \frac{KT}{e} \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \tag{4.5}$$

進而得到 Schottky barrier height ϕ 。[27]

最後利用

$$N(W) = \frac{2}{q\varepsilon\varepsilon_0 A^2(\frac{dC^{-2}}{dV})}$$
(4.6)

即可從 C-V 曲線換算成載子的縱深分佈。

外加反向偏壓時,除了直流偏壓,我們還外加一個 A.C 小訊號(osc level=0.05V)。改變交流訊號的頻率,倘若量子能階或缺陷捕捉的載子的放 射速率恰落於儀器的量測頻率範圍內,我們就可以量測到它。高頻時由於載 子放射速度趕不上 A.C 訊號而對電容沒有貢獻;反之低頻時,載子放射速度 趕的上 A.C 訊號所以會對電容有貢獻,故從高頻與低頻的量測,我們可以判 斷載子從能階跳要出來所需要的 time constant。

4-2-2 導納頻譜量測基礎理論

導納頻譜分析(Admittance Spectroscopy)是在準平衡 (quasi-equilibrium)條件下[28-30],利用小訊號調變欲量測的元件。導納 頻譜分析具有下列優點:

1. 非常淺或者反應非常快的缺陷能階亦能被分析出來。

2. 在量測過程中由於元件依然是維持在準平衡狀態下,因此在能帶、位能障

或其他參數的計算上仍可用準平衡下的近似條件。

- 3. 利用小訊號調變,因此元件對漏電流具有較高的容忍力。
- 具有頻譜分析之特性,亦即量測過程中一個峰值會對應一個缺陷能階,峰 值的高度則對應到缺陷的濃度高低。

我們對元件施加一 A.C 小訊號Ve^{jwt},則元件會得到一個對應的小電流訊號 號Ie^{jwt},所以元件所對應的導納應為:

$$Y = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}} = G + jwC$$
(4.7)

經過繁複的數學運算會得到



以上呈現的是缺陷對導納量測的影響,其中 $\omega_i = 2e_n$,而 e_n 為缺陷的 emission rate。

另外我們考慮串聯電阻對導納量測的影響,當我們考慮電容 C(二極體的 接面電容或是缺陷電容等)與某種原因產生的電阻 R 串聯時,其導納的形式 為:

$$C_{R}(\omega) = \frac{C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^{2}}$$
(4.10)

$$G_{R}(\boldsymbol{\omega}) = \frac{\left(\frac{\boldsymbol{\omega}}{\boldsymbol{\omega}_{RC}}\right)^{2} \boldsymbol{\omega}_{RC} C}{1 + \left(\frac{\boldsymbol{\omega}}{\boldsymbol{\omega}_{RC}}\right)^{2}}$$
(4.11)

其中 $\omega_{RC} = (RC)^{-1}$ 。

比較缺陷以及串聯電阻對導納頻譜量測的影響,我們發現二者所呈現的 形式大同小異,所以在分析量測結果時需格外小心判斷。

從 C-log(w)圖,圖[4.2],可發現當儀器量測頻率小於曲線的反曲點位 置對應的頻率,此時載子從能階跳躍出來的速度趕的上儀器交流訊號的調 變,所以會對電容有貢獻;但隨著儀器量測頻率高於曲線的反曲點,載子從 能階跳躍出來的速度漸漸趕不上儀器交流訊號的調變,所以對電容的貢獻越 來越少。當能階上的載子完全趕不上交流訊號的調變,此時的電容完全由自 由載子所提供。利用載子在不同溫度下對應的放射速度會不同的特性,來推 算出載子的放射能階。

考慮(4.8)式,我們取電容 C 對 log(w)做二次微分得到值為零,亦即 C-log(w)圖中反曲點(inflexion point)的位置w恰等於wt/ $\sqrt{3}$ 。再考慮(4.9) 式,將 G/w 對 w 做一次微分為零,即 G/w 為最大值的位置,w 恰等於 wt;而 由於 $\omega_i = 2e_n$,當我們得到了 wt亦即得到了載子的 emission rate $e_n[31]$ 。所 以我們利用固定溫度下電容對頻率的關係圖,或者是固定頻率下的電導對溫 度圖以得到載子的 emission rate e_n ,將每個溫度對應的 emission rate e_n ($e_n=1/\tau_e$) 畫成阿瑞尼士圖 (Arrhenius plot),其關係如下:

$$\tau_e T^2 = \frac{\exp(\frac{E_c - E_t}{KT})}{\gamma_n \sigma_n}$$
(4.12)

故

$$\ln(\tau_{e}T^{2}) = (\frac{E_{c} - E_{t}}{K})(\frac{1}{T}) - \ln(\gamma_{n}\sigma_{n})$$
(4.13)

取n型GaAs 材料, $\gamma_n = 2.28 \times 10^{20} cm^{-2} S^{-1} K^{-2}$,

 $E_c - E_t = E_a$ 即活化能(activation energy)。

 $\sigma_n = 捕獲截面積(cross section)$

將 $\ln(\tau_e T^2) - 1/T$ 做圖,從斜率就可得到活化能 E_a ,從 $\frac{1}{T} = 0$ 曲線和縱軸 的截距可以得到捕獲截面積(cross section) σ_n 。

4-3 C-V、導納頻譜及DLTS的量測與分析

以下 as grown 樣品的量測是參照學長陳育志及黃任鋒的論文[32-33], 圖 4-3(a)為 As 樣品在定頻變溫的電容-電壓,圖 4-3(b)為其轉換成載子縱深 濃度分布圖,我們看到在溫度 350K,偏壓-1.5 到-3 區間有一緩慢變化的電 容平台,對應到縱深圖在 X=-0.3µm 有載子堆積的情形,表示高溫的時候載 子有較高的能量跳出來,而在較低溫 280K 以下,濃度都很低,形成一段載子 空乏區域,這個現象跟量子能階在愈低溫載子侷限能力愈好相反,且此間坐 落於樣品結構 InAs 量子點區域,從 HRTEM 我們已經知道量子點區域產生許多 的差排缺陷,且這個訊號要在很高的溫度下才會有反應,其時間常數比一般 量子訊號要長很多,所以我們推斷量到的是缺陷載子隨溫度變化的情形,缺 陷會改變能帶的結構,缺陷愈多的區域載子就會被空乏,空乏區就變很寬。 從變溫定頻 C-V 量測可以看到缺陷載子隨溫度頻率的變化。

接著我們進一步的利用導納頻譜方法來對 As 樣品,針對在 C-V 圖上有頻 率響應區的偏壓,也就是縱深載子堆積峰值區域做量測。 圖 4-4(a)(b)為偏壓 -1.5V 的變溫 C-F 及 G-F 圖, C-F 圖上的兩個反曲點對應到 G-F 圖上兩個峰值。

大的峰值毫無疑問對應到縱深圖上缺陷載子堆積的訊號。隨著溫度愈高載子 從缺陷能階跳出來的速度愈快,溫度高熱激發的關係,缺陷載子強度也愈來 愈強。因為此偏壓是對應到量子點區域,且 PL 上還可看到強度很小的量子訊 號,所以多了一包的小峰值訊號我們猜測是量子訊號,只是他的強度相對微 弱,因為大部分都被空乏掉了,雖然在此偏壓對應到縱深圖上約 0.26µm 的地 方沒有看到量子載子堆積,但我們從 G-F 圖上還是可以看到它的存在。接著 我們再以更大的偏壓-2V 及-2.5V 量測,如圖 4-5(a)(b)及 4-6(a)(b),跟-1.5V 偏壓不同的地方是,兩個偏壓的 G-F 上各只出現一個峰值,為缺陷載子所貢 獻,微弱的量子訊號在此偏壓區間已不存在。我們由各偏壓 G-F 圖上不同溫 度曲線的峰值,可得到所對應的電子放射率,畫成阿瑞尼士圖,如圖 4-7。 求得缺陷的活化能為 0.34eV ~ 0.41eV、量子訊號的活化能為 0.15eV。我捫 將量子訊號及缺陷訊號畫成能帶圖來表示,如圖 4-8,我們大概估計缺陷能 階存在於量子點旁的 GaAs 導帶下方約 0.38eV,量子訊號則存在於 GaAs 導帶 下方 0.15eV 的位置,其為量子點基態所在位置。

我們接下來取偏壓-1.5V~-2V,做暫態電容 C-T 量測,如圖 4-9(a),將 其 dC(t)/dC(0)取對數座標對時間作圖,如圖 4-9(b)非常近似於線性,顯示 暫態電容為指數函數,且會飽和。我們將此缺陷和文獻上及實驗室學長所量 測到的 misfit 缺陷畫在同一張圖比較,如圖 4-10,發現它們位處在同一條 線上,可以確定是相同的來源,更加證實此缺陷為 misfit 缺陷。更值得注意 的一個地方是,我們看到其他樣品的量子點厚度大約都在 3ML 以上,所以一 般要讓量子點 relax 都要長到夠厚,而我們掺入氮的量子點厚度只有 2.6ML, 卻也 relax 產生缺陷,因此得到一個結論,加入 N 的確可以讓 QD 提早 relax。

我們再用 DLTS 儀器來量測分析,使用填充偏壓(filling pulse)和觸發 電壓(trigger voltage)的差值為 0.5v ,分別為-1.5V~-2V、-2V~-2.5V、 -2.5V~-3V,如圖 4-11(a)(b)(c),得到 0.21eV~0.32eV 的缺陷活化能。把從

導納頻譜,暫態電容及 DLTS 的圖畫在同一張圖上,如圖 4-12,發現他們在 同一條線上,確定為同一個來源,至於活化能的差異是因為量測到的峰值所 對應的溫度不同造成的。

接著我們針對 A7 樣品在頻率固定 F=7KHz 變溫圖,如圖 4-13(a)(b),我 們看到在溫度 250K 偏壓-1V~-1.3V 以及偏壓-1.8V~-2V 間有兩個對應到縱深 載子堆積的電容變化,根據 As 樣品的接續,以及 A7 在 PL 上的顯現來判斷, 前面那包較淺比較早掃到的是量子訊號,後面那包較深的是缺陷訊號,兩個 訊號同時存在著,隨著溫度升高熱激發,缺陷載子訊號增強,峰值高度的平 移,是因為在低溫時要用較大的 D.C bias, Fermi level 往下移動越過 defect level 後,才能將缺陷載子趕出來。

我們對縱深圖上量子訊號存在的區域做 G-F 量測,偏壓為-1V 及-1.2V, 如圖 4-14(a)(b),再畫成阿瑞尼士圖,如圖 4-15,得到 0.14eV 的活化能。 同樣的對缺陷存在的區域,-1.8V 及-2V,如圖 4-16(a)(b),轉成阿瑞尼士圖, 如圖 4-17,得到 0.25ev 的活化能。接下來我們在-1.8V 的地方做 G-T 量測, 得到 0.29eV 的活化能,如圖 4-18(a)(b),跟 G-F 上量到的是同一個來源的。 至於為何 A7 缺陷的活化能比 as grown 樣品來的小呢?推測有兩種可能,一 是缺陷能階往上提升,二是缺陷能階只跳到量子某個能階後就穿隧出去。我 們 再 對 A7 樣品在 -1V~-1.5V 及 -1.5V~-2V 區 間 做 DLTS 量 測,如圖 4-19(a)(b),發現-1V~-1.5V 在低溫處有兩包接連的訊號, 由先前 GF 的量測 來推斷,較低溫處的是量子所貢獻,其旁邊為缺陷訊號,這跟我們在縱深上 看到兩包連在一起的訊號是吻合的。對-1.5V~-2V 偏壓而言,量子訊號不存 在,只有缺陷訊號。圖 4-20 為缺陷訊號的阿瑞尼士圖,DLTS 缺陷訊號量測 到活化能比 G-F 少的原因跟 as grown 樣品一樣,因為量測的峰值溫度不同所 造成的。從 DLTS 上可知 A7 樣品經過退火後,原本 As 就存在的缺陷濃度被 熱退火掉變少,量子效應些微的變明顯,但在表面產生了新的缺陷,出現在

高溫 T>300K 之後。接著我們再來看 A83 樣品,我們先做偏壓-1V~-1.5V 及 -1.5V~-2V 的 DLTS 量測, 如圖 4-21(a)(b)我們看到在低溫處的缺陷訊號比原 先 A7 樣品的更加微弱,800°C 較高溫的熱退火讓缺陷濃度更少了,相對的量 子訊號一定會變的更明顯,但為何原先A7樣品的低溫量子訊號,在這邊卻沒 有看到呢,這是因為缺陷濃度變少後,缺陷對量子的穿隧效應抑制能力變弱, 量子在耀遷過程中不用跳到最高的能階,只要跳到較低的能階就可經由穿遂 出去,也就是量子跳出活化能變小,因此我們可以推測它會出現在更低溫 T<90K 的地方,只因為已經超過了我們量測溫度的範圍,才會沒看到它的存 在。接下來我們對量子點區域的偏壓做 G-F 量測來印證上面的說法,如圖 4-22(a)(b)(c)(d)(e),得到 98meV~116meV 之間的活化能,如圖 4-23,從 DLTS 上可知缺陷訊號很微弱,因此我們可以推斷此訊號為量子所貢獻, 且比 A7 更低的活化能剛好可以證實缺陷濃度下降,抑制量子穿遂機率降低。接著我 們對 A85 樣品,也就是退火溫度攝氏 800°C 時間五分鐘的樣品,同 A83 樣品 一樣退火溫度,但退火時間更長兩分鐘,做定溫變頻的 C-V 量測及縱深轉換, 如圖 4-24(a)(b),可以看到在偏壓-1V 的地方有明顯的量子訊號,於是針對 這量子結構區域做 G-F 量測,如圖 4-25(a)(b)(c),畫成阿瑞尼士圖,求得 67meV~98meV 的活化能,如圖 4-26,這個值比 A83 更低了,量子從能階中跳 出來時間更短更快,只要在跳到某個很低的能階後就可以藉由穿遂而出。接 下來我們對 A85 樣品做-1V~-1.5V 及-1.5V~-2V 的 DLTS 量測,圖 4-27(a)(b), 如我們預期的,缺陷濃度非常的低,幾乎已經沒有看到缺陷的存在,這可跟 我們在 G-F 上量到很低的量子活化能相呼應。証實在高溫較長時間的熱退火 下,原本 as grown 樣品因為加入 N 產生的缺陷已經消失了。同 A7 樣品,在 高温處都產生另一個缺陷,我們將它們跟以前實驗室學長量到的 Threading dislocation 畫在一起,如圖 4-28,發現它們是相同的來源,所以證實他是 熱退火後產生的 threading dislocation。

4-4 四片樣品的綜合比較

由前小節的探討,我們發現量子行為有隨熱退火溫度升高、退火時間增 長而復甦的跡象。為了看整個演進過程的趨勢,現在我們把四片樣品在高溫 下的縱深圖畫在同一張圖來看,因為 etching 時間不同的關係,我們有經過 適當的平移讓載子鋒值相對應,方便我們觀看比較。如圖 4-29,從圖中我們 可以很清楚的看到 as grown 樣品在 0.32 µ m 地方缺陷載子堆積的鋒值,對應 到 0.38eV 的活化能。從 G-F 偏壓-1.5V 上可看到微小的量子訊號,對應到 0.15eV的活化能,只是他比較微弱,縱深圖上沒看到,但他還是存在著。經 過 700 °C 熱退火後,我們看到在 $0.26 \mu m$ 地方有量子的堆積鋒值出現,比 as grown 樣品更明顯了, 0.32 µ m 的缺陷訊號還是存在著。在經過更高溫 800°C 3 分鐘退火後,缺陷侷限的載子下降,量子侷限的增加,也彼此相對的消長 情形,在看最下面的圖形,是經過更長時間,5分鐘 800°C 的熱退火,我們 看到量子訊號鋒值強度大,載子侷限好,缺陷濃度非常的少。我們再把這四 片樣品在偏壓-1V~-1.5V 的 DLTS 圖畫在一起來看,如圖 4-30, as grown 樣 品缺陷濃度大,量子訊號很微弱沒顯現,700°C 熱退火後,缺陷被退火掉一 些,濃度變低,量子訊號出現,800°C3分鐘及800°C5分鐘熱退火後缺陷 訊號更加減少,幾乎快要消失,量子訊號變的明顯,只是它出現在溫度 T<90°K,超過我們儀器量測的範圍。圖 4-31 為各樣品在 G-F 上量子訊號的阿 瑞尼士圖,可以看到隨著熱退火溫度時間的增加,量子訊號往低溫移動,活 化能變低,放射時間變快。圖 4-32 為其能帶示意圖,整個過程我們可以看到 隨著熱退火溫度升高,缺陷變少,抑制載子穿隧機制降低,載子穿隧率提高, 所量到的量子活化能愈來愈小。

第五章

結論

實驗室在尚未 relax 的 InAs/InGaAs 結構中量到一個 58meV 的活化能 [34],這是量子在低溫從基態耀遷至第一激發態的能階差,之後再藉由穿遂 到 GaAs 導帶。同樣結構的樣品我們在 InAs 中滲入 N,讓樣品在沒有長很厚 的情況下,提早發生 relax(一般要在 InAs 量子點長晶超過其臨界厚度才會 發生),產生一個位於 InAs 量子點旁 GaAs 導帶下方 0.38eV 的缺陷能階,經 由 HRTEM 及暫態電容的量測分析,我們發現它是一個呈指數函數會飽和的 localized misfit dislocation defect,因為大量缺陷產生造成載子被空 乏,量子訊號只微弱僅少的存在,且受到缺陷的 suppressing 效應,猶如看 到一座很高大的山,使得量子點穿隧機制受到抑制,只能乖乖的往上跳, as grown 樣品量到的 0.15eV 的活化能,是從量子能階基態跳到上面的 GaAs 導 带。我們接著把這樣品拿去做不同溫度時間的熱退火處理。經過 700°C annealed 後,我們看到變淡的缺陷濃度,以及較為明顯的量子訊號,活化能 為 0.14eV。再經過 800°C annealed 3mins 後,從縱深上我們看到相對更弱 的缺陷訊號,量子訊號相反的變的更強,G-F上量到一個 98meV~116meV 的活 化能,此為量子能階所貢獻,在 DLTS 上在低溫處僅存在極為微弱的缺陷訊 號,量子訊號推算出出現在更低溫 T<90K,超過我們量測儀器範圍,所以沒 看到。最後經過 800°C annealed 5mins 後,缺陷的濃度更少了,從 G-F 量到 68meV~98meV 的量子活化能,是量子從基態跳到上面很低的階層然後穿隧出 去。綜觀整個過程,我們發現可以藉由掺入氮產生缺陷,空乏量子訊號,再 用不同溫度時間的熱退火,屏除由 N 掺入所導致的缺陷,回復量子訊號,藉 以調變量子訊號在躍遷過程的穿隊機率,進而改變電子的放射速率。
參考文獻

- [1] M. Grundmann and D. Bimberg, "Theory of random population for quantum dots", Phys. Rev. B 55,9740 (1997)
- [2] M. Grundman, J. Christen, N. N. Ledenstov, J. Bohrer, D. Bimbery, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich, V. M. Ustinor, A.Y. Zgorou, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov, "Ultranarrow Luminescence Lines from Single Quantum Dots", Phys. Rev. Lett. 74,4043 (1995)
- [3] W. H. Chang, T. M. Hsu, K. F. Tsai, T. E. Nee, J. I. Chyi, and N. T. Yeh, "Excitation Density and Temperature Dependent Photoluminescence of InGaAs Self-Assembled Quantum Dots", Jpn. J. Appl. Phys. 38, 554 (1999).
- [4] V. M. Ustinov, N.A. Maleev, A. E. Zhukov, A.R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N.A. Bert, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov and D.Bimberg, "InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at 1.3µm" Appl. Phys. Lett. 74, 2815 (1999).
- [5] A. Konkar, A. Madhukar,a) and P. Chen, "Stress-engineered spatially selective self-assembly of strained InAs quantum dots on nonplanar patterned GaAs(001) substrates", Appl. Phys. Lett. 72,220 (1998)
- [6] F. C. Frank, and J. H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London A 198, 205 (1949).
- [7]M. Volmer, and A. Weber, Z. Phys. Chem. 119, 277 (1926).
- [8]I. N. Stranski, and Von L. Krastanow, Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Natur. K1. Iib 146, 797 (1939).
- [9] 陳宜屏 交通大學電子物理研究所碩士論文, "氮含量與砷化銦厚度對砷化銦/砷化鎵量子點光性影響", 2003.
- [10] P. Krispin, S. G. Spruytte, J. S. Harris and K. H. Ploog," Origin and annealing of deep-level defects in p-type GaAs/Ga(As,N)/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. 89,6294 (2001)

- [11] J. S. Wang, A. R. Kovsh, L. Wei, et al. Nanotechnology 12 (2001)430-433
- [12] J.-M. Chauveau, A. Trampert, and K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett., Vol.82, No.20(2003)
- [13] M. Sopanen, H. P. Xin, and C.W. Tu, Vol.76, No.8(2000)
- [14] V. M. Ustinov, N. A. Maleev, et al. Appl. Phys. Lett. 74, 2815 (1999)
- [15] A. Stintz, et al. IEEE Photon. Tech. Lett. 12, 591 (2000)
- [16]V. M. Ustinov and A. E. Zhukov," GaAs-based long-wavelength lasers" Semicond. Sci. Technol. Vol.15, No 8, R41-R54, (2000)
- [17]H. Y. Liu, M. Hopkinson, C. N. Harrison, et al." Optimizing the growth of 1.3 μm InAs/InGaAs dots-in-a-well structure" J. Appl. Phys. 93, 2931 (2003)
- [18]K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J. Lee," A narrow photoluminescence linewidth of 21 meV at 1.35 µm from strain-reduced InAs quantum dots covered by In0.2Ga0.8As grown on GaAs substrates" Appl. Phys. Lett. 74, 1111(1999)
- [19]H. Y. Liu, I. R. Sellers, T. J. Badcock, et al." Improved performance of 1.3 μm multilayer InAs quantum-dot lasers using a high-growth-temperature GaAs spacer layer" Appl. Phys. Lett. Vol85, No5, 704 (2004)
- [20]I. R. Sellers, H. Y. Liu, M. Hopkinson, D. J. Mowbray, and M. S. Skolnick, "
 1.3 μm lasers with AlInAs-capped self-assembled quantum dots" Appl. Phys. Lett. 83, 4710 (2003)
- [21]A. R. Kovsh, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, et al. "InAs/InGaAs/GaAs quantum dot lasers of 1.3 μm range with enhanced optical gain", J. Cryst. Growth 251, 729 (2003)
- [22]H. Y. Liu, I. R. Sellers, M. Gutiérrez, K. M. Groom, et al. "Influences of the spacer layer growth temperature on multilayer InAs/GaAs quantum dot structures", J. Appl. Phys. 96, 1988 (2004)
- [23]X. Huang, A. Stintz, C. P. Hains, G. T. Liu, J. Cheng, and K. J. Malloy, "Very Low Threshold Current Density Room Temperature Continuous-Wave Lasing from a Single-Layer InAs Quantum-Dot Laser", IEEE Photonics Technol. Lett.

Vol.12, iss.3, 227 (2000)

- [24]G. Park, O. B. Shchekin, D. L. Huffaker, and D. G. Deppe, "Low-Threshold Oxide-Confined 1.3-μm Quantum-Dot Laser", IEEE Photonics Technol. Lett. 12, 230 (2000)
- [25] A. Stinitz, G. T. Liu, H. Li, L. F. Lester and K. J. Malloy, "Low-Threshold Current Density 1.3-µm InAs Quantum-Dot Lasers with the Dots-in-a-Well(DWELL) Structure" IEEE Photonics Technology Letters 12 (6) (2000).
- [26] V. M. Ustinov, N.A. Maleev, A. E. Zhukov, A.R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N.A. Bert, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov and D.Bimberg, "InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at 1.3μm" Appl. Phys. Lett. 74(19) 2815 (1999).
- [27] Naoto Horiguchi, Toshiro Futatsugi, Yoshiaki Nakata and Naoki Yokoyama, "Dynamics Properties of InAs Self-Assembled Quantum Dots Evaluated by Capacitance-Voltage Measurements", Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1246-L1249 (1997).
- [28] W.-H. Chang, W. Y. Chen, M. C. Cheng, C. Y. Lai, and T. M. Hsu, "Charging of embedded InAs self-assembled quantum dots by space-charge techniques", Phys. Rev. B64, 125315 (2001).
- [29] 陳乃權 交通大學電子物理所博士論文 "分子束磊晶低溫成長砷化鎵電 性量測分析"(1998)
- [30] G. Vicent, D. Bois and P. Pinard, J. Appl. Phys. 46, 5173(1975)
- [31] J. Barbplla, S. Duenas, L. Balon, Solid-State Electronics, Vol.35 No.3 P285, 1992.
- [32] 陳育志 交通大學電子物理所碩士論文 "掺雜不同氮含量 InAs/InGaAs 量子點與不同長晶速率的 InGaAsN 單一量子井之電性研究"(2003)
- [33] 黃任鋒 交通大學電子物理所碩士論文 "InAs/GaAs自聚式量子點滲入銻

與氮之特性研究"(2004)

[34] 謝明芳 交通大學電子物理所碩士論文 "自聚式 InAs 量子點上覆蓋 Ino.14A1As / Ino.14GaAs 複合層之研究" (2004)





圖2-1 掺入氮(N)量子點樣品的能帶與結構圖



圖2-2 PL量测系統之架構圖



圖 3-1 InAsN as grown 樣品的HRTEM圖



圖 3-2 InAsN as grown 樣品的 HRTEM 圖(經過傅立葉轉換)



圖3-3 InAsN as grown 樣品在(a)量子點上方, (b)量子點區域, (c)量子點下方經過傅立葉轉換的的HRTEM圖



圖 3-4 (a) 室溫下T=300K各樣品的PL圖 (b) 低溫下T=25K各樣品的PL圖



圖 3-5 700°C annealed 2mins 的 變溫PL圖



圖 3-6 800°C annealed 5mins 的 變溫PL 圖



圖 3-7 900°C annealed 5mins的變溫PL圖









圖4-2 電容/電導對頻率關係圖

tr507 C-V(f=3kHz)



圖4-3(a) as grown樣品定頻變溫的電容-電壓關係圖



圖4-3(b) as grown樣品定頻變溫的載子濃度分佈圖



圖4-4(a) as grown樣品在偏壓-1.5V的變溫C-F圖



圖4-4(b) as grown樣品在偏壓-1.5V的變溫G-F圖





圖4-5(b) as grown樣品在偏壓-2V的變溫G-F圖



圖4-6(a) as grown樣品在偏壓-2.5V的變溫C-F圖



圖4-6(b) as grown樣品在偏壓-2.5V的變溫G-F圖



圖4-8 as grown樣品的能帶圖



圖4-9(b) dC(t)/dC(0)對時間的圖形



Uchida et al. 700A In_{0.2}Ga _{0.8}As QW

圖4-10 as grown樣品缺陷的阿瑞尼士圖,與其他相關結構材料樣品做比較



圖4-11(a) as grown樣品在-1.5V~-2V的DLTS圖



圖4-11(b) as grown樣品在-2V~-2.5V的DLTS圖





圖4-12 as grown樣品在G-F,暫態電容及DLTS的阿瑞尼士圖



圖4-13(a) 700°C annealed 2mins的定頻變溫圖



圖4-13(b) 700°C annealed 2mins的縱深圖



圖4-14(b) 700°C annealed 2mins量子訊號的G-F圖



圖4-15 700°C annealed 2mins量子訊號的阿瑞尼士圖



圖4-16(a) 700°C annealed 2mins缺陷的G-F圖



圖4-16(b) 700°C annealed 2mins缺陷的G-F圖



圖4-17 700°C annealed 2mins缺陷的阿瑞尼士圖



圖4-18(a) 700°C annealed 2mins缺陷的G-T圖



圖4-18(b) 700°C annealed 2mins缺陷的阿瑞尼士圖



圖4-19(a) 700°C annealed 2mins在偏壓-1V~-1.5V的DLTS圖



圖4-19(b) 700°C annealed 2mins在偏壓-1.5V~-2V的DLTS圖



圖4-20 700°C annealed 2mins DLTS的阿瑞尼士圖



圖4-21(a) 800°C annealed 3mins的DLTS圖



圖4-21(b) 800°C annealed 3mins的DLTS圖



圖4-22(a) 800°C annealed 3mins偏壓-1V的G-F圖



圖4-22(b) 800°C annealed 3mins偏壓-1.2V的G-F圖



圖4-22(c) 800°C annealed 3mins偏壓-1.3V的G-F圖



圖4-22(d) 800°C annealed 3mins偏壓-1.5V的G-F圖



圖4-22(e) 800°C annealed 3mins偏壓-1.8V的G-F圖



圖4-23 800°C annealed 3mins G-F的阿瑞尼士圖



圖4-24(a) 800°C annealed 5mins 的定溫變頻C-V圖



圖4-24(b) 800°C annealed 5mins 的定溫變頻載子縱深圖



圖4-25(a) 800°C annealed 5mins偏壓-0.8V的G-F圖



圖4-25(b) 800°C annealed 5mins偏壓-1V的G-F圖



圖4-25(c) 800°C annealed 5mins偏壓-1.3V的G-F圖



圖4-26 800°C annealed 5mins G-F的阿瑞尼士圖



圖4-27(a) 800°C annealed 5mins 的DLTS圖








Wosinski et al. plastic deformed GaAs bulk (Ea=0.68ev 2E-14cm²)

圖4-28 A7,A85樣品表面產生的缺陷與其他樣品的阿瑞尼士比較圖



圖4-29 各樣品在高溫的載子縱深濃度圖



圖4-30 各樣品在偏壓-1V~-1.5V的DLTS圖





圖4-32 各樣品量子訊號的能帶圖