國立交通大學

電子物理系

碩士論文

InGaAsN/GaAs 量子井之成份波動效應

Effect of composition fluctuation in InGaAsN/GaAs single quantum well

Manna P

研究生:謝佩珍 指導教授:陳振芳博士

中華民國 九十五年 七月

InGaAsN/GaAs 量子井之成份波動效應

Effect of composition fluctuation in InGaAsN/GaAs single quantum well

研究生:謝佩珍

指導教授:陳振芳博士

Student : Pei-Chen Hsieh

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen



A Thesis Submitted to Department of Electrophysics College of Science National Chiao Tung University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master In Electrophysics July 2006

Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十五年 七月

InGaAsN/GaAs 量子井之成份波動效應

研究生: 謝佩珍

指導教授: 陳振芳 博士

國立交通大學電子物理所

摘要

本篇論文主要是藉由光激發螢光頻譜(PL)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、電容-電壓(C-V)、導納頻譜、深層能階暫態頻譜(DLTS)等量測方式,探討 InGaAsN 單一量子井其成份波動效應。我們成長三種不同長晶速率的樣品,分別為 4.4 Å/s、2.8 Å/s、0.506 Å/s,實驗結果顯示降低長晶速率惡化量子井的成份波動。 從低溫 PL 的量測結果發現, InGaAsN 主峰值旁出現一低能量的小 peak,次快 的其低能量小 peak 更明顯,可推知量子井中有局部 N-rich 的區域存在;而長 晶速率最慢的樣品的訊號則是非常弱且寬,對照其 TEM 圖可看到 InGaAsN 層 變成三維成長,已不具量子井結構。因此,長晶速率最慢的樣品已出現含氮材 料常見的相分離問題,摻雜的氮原子有群聚跟分離的情形,長晶速率較快的兩 片雖無明顯相分離,但是量子井層依舊存在成份波動效應。

從量子井層的載子濃度分布圖中,在主要載子堆積峰值旁出現一小突起, 顯示在量子井的基態下有能態存在,其活化能可能和 PL 中分裂的 InGaAsN 激 發訊號差值雷同。因此,量子井中的局部區域可能產生一電子能階。再由導納 頻譜及 DLTS 量測結果,組成波動效應於 0.506 Å/s 樣品量子井層形成較淺連 續能階(0~83 meV)及較深的缺陷能階(0.21~0.25 eV)。和其他兩片樣品比較,較 深的能階其活化能隨著長晶速率下降,由 0.1 eV (4.4 Å/s 及 2.8 Å/s)增大為 0.25 eV(0.506 Å/s),且隨偏壓變化的趨勢比另外兩片明顯,推測此較深的缺陷能階

i

是成份波動程度太嚴重而導致相分離,因此不只形成深層缺陷更造成一寬能帶。另一淺連續能階,則可能是成份波動效應所引發的晶格膨脹或是侷限能 態,所造成的結構缺陷。



Effect of composition fluctuation in InGaAsN/GaAs single quantum well

Student : Pei-Chen Hsieh

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics National Chiao Tung University

Abstract

Effect of the composition fluctuation in InGaAsN/GaAs single quantum well is investigated by photoluminescence (PL), capacitance-voltage (C-V), admittance spectroscopy, deep-level transient spectroscopy (DLTS) and cross-sectional transmission electron microscope (TEM). Three samples were grown by molecular beam epitaxy (MBE) with different growth rates, 4.4, 2.8 and 0.506 Å/s, respectively. PL studies show that the composition fluctuation causes a splitting of the InGaAsN emission into a main emission and a low-energy bump. Lowering the growth rate degrades the composition fluctuation, as indicated by the broadening of the InGaAsN emission and enhancement of the low-energy bump, suggesting the presence of the local N-rich regions in the well. Further lowering the deposition rate leads to a three-dimensional growth, destroying the size-quantization effect of the well.

According to the carrier distribution in the well, the existence of a carrier bump following an accumulation peak suggests the presence of an energy state below the ground state of the well. The activation energy of this energy state is comparable to the energy separation between the InGaAsN emission and the low-energy bump. Therefore, the local N-rich region probably induces an electron state below the ground state of the InGaAsN layer. From admittance and DLTS results, two defect states, one shallow at 0~83 meV and the other deeper at 0.21~0.25 eV, are present in

the 0.506 Å/s sample due to composition fluctuation. Decreasing the growth rate is found to increase the activation energy of the deeper energy state from 0.1 eV(4.4 and 2.8 Å/s) to 0.25 eV(0.506 Å/s). Furthermore, the activation energy of the deeper state is more bias-dependent in 0.506 Å/s sample than others, implying that this state broadens into a band as a result of increased composition fluctuation. As to the shallow state, it is probably related to structural defects produced by lattice expansion or localized state due to composition fluctuation.



誌謝

轉眼間,兩年的碩士生涯即將結束,從懵懵懂懂到完成自己的論文,首先 要感謝指導教授 陳振芳老師的教導,在與老師討論的過程中學到許多作研究 的方法、態度以及找問題癥結的敏銳度。

感謝蕭茹雄學長在工研院辛苦磊晶提供研究樣品,且不時關心我論文的方向及進度,給了許多寶貴的意見;感謝工研院紀東煒學長,不厭其煩的回答我 們長晶方面的問題以及量測上的協助;感謝材料所吳岳翰學長,協助 TEM 量 測及相關資訊;感謝楊賜麟老師實驗室提供 PL 量測儀器,張國彬、蔡東昇等 學長從旁協助及問題諮詢。

還要感謝實驗室學長文鎬、任鋒、明達在量測儀器及實驗上耐心的教導, 還有同學振豪、之周以及學弟妹炎宗、忠廷和春慧,這兩年來與你們相互切磋 討論、彼此照應,因為你們的陪伴讓實驗室不再枯燥無味。在實驗室這個大家 庭中,除了研究上的討論,不少待人接物上的道理以及應對進退的方法我也受 益不少。

最後要感謝辛苦栽培我的父母及家人,有你們的支持與包容,我才能無後 顧之憂順利完成學業;感謝男友益民給我許多中肯的建議,在生活起居上的體 貼照顧,在不順心的時候耐心聽我發牢騷。

中文摘要	要		i
英文摘要	要		iii
誌謝	•••••		V
目錄	•••••		vi
圖目錄.	•••••	V	iii
表目錄.	•••••		X
第一章	緒論	j	1
	1.1	前言	.1
	1.2	研究動機	1
	1.3	論文架構	2
第二章	樣品	製備與量測系統簡介	3
	2.1	晶片的成長ELS	3
	2.2	電極製作	4
		2.2-1 Schottky Contact 的製作	4
		2.2-2 Ohmic Contact 的製作	5
	2.3	量測系統簡介	6
		2.3-1 光激發螢光量測系統(Photoluminescence)	6
		2.3-2 電性量測系統	8
第三章	光性	量測結果與分析	.11
	3.1	三片樣品 PL 的概略比較	.11
	3.2	變溫 PL 分析與討論	.11
	3.3	TEM 與 X-ray 分析與討論	.13
第四章	電性	量測結果與分析	.19
	4.1	電容-電壓量測(C-V)	.19
	4.2	導納頻譜量測	.21

		4.3	DLTS 與活化能綜合比較	
		4.4	熱退火效應	23
第五	章	結論		40
附錄	•••••			41
參考	文獻			45



圖目錄

圖 2-1 InGaAsN 單一量子井之結構圖	9
圖 2-2 PL 量測系統之架構圖	10
圖 3-1 InGaAsN 量子井樣品之室溫 PL 圖	14
圖 3.2 InGaAsN 量子井樣品之低溫 PL 圖	14
圖 3.3 變溫 PL 圖(a)HGR(b)MGR(c)LGR	15
圖 3.4 MGR 樣品 30 K PL fitting 圖	16
圖 3.5 LGR 樣品背面之變溫 PL 圖	16
圖 3.6 上圖為 HGR 樣品切面之 TEM 圖,中為 MGR 樣品,下[圖則為 LGR 樣
品	17
圖 3.7 三片樣品之 X-ray 圖	18
圖 4.1 InGaAsN 量子井樣品之載子分布圖;由上至下,分別為]	HGR、MGR 及
LGR.	25
圖 4.2 HGR 樣品 125K 之 C-V 圖, 左上角為縱深圖	26
圖 4.3 MGR 樣品 80K 之載子分布圖	26
圖 4.4 LGR 樣品 80K 之載子分布圖	
圖 4.5 HGR 樣品-3.5 V 之電導/頻率-頻率關係圖	
圖 4.6 HGR 樣品 125 K 之電導/頻率-頻率關係圖	29
圖 4.7 HGR 樣品 150 K 之電導/頻率-頻率關係圖	29
圖 4.8 HGR 樣品 175 K 之電導/頻率-頻率關係圖	
圖 4.9 HGR 樣品 200 K 之電導/頻率-頻率關係圖	
圖 4.10 HGR 樣品-2.5 V 之電導/頻率-溫度關係圖	31
圖 4.11 HGR 樣品-3.5 V 之電導/頻率-溫度關係圖	
圖 4.12 MGR 樣品-3 V 之電導/頻率-頻率關係圖	32
圖 4.13 MGR 樣品-4 V 之電導/頻率-頻率關係圖	32
圖 4.14 MGR 樣品-4.5 V 之電導/頻率-頻率關係圖	
圖 4.15 LGR 樣品-3 V 之電導/頻率-頻率關係圖	

圖	4.16 LGR 樣品-3.5 V之電導/頻率-頻率關係圖	.35
圖	4.17 LGR 樣品-4 V 之電導/頻率-頻率關係圖	.35
圖	4.18 DLTS 圖(a)MGR,(b)LGR	.36
圖	4.19 三片樣品活化能比較圖	.37
圖	4.20 MGR 樣品經過熱退火處理之變溫 PL 圖	.39
圖	4.21 LGR 樣品經過熱退火處理之變溫 PL 圖	.39



的長晶條件表	3
漾品活化能數據比較表	38



第一章 緒論

1.1 前言

光通訊波段所用的長波長雷射(1.3 μm ~ 1.55 μm)在光纖通訊產業扮演著 非常重要的角色,且由於長晶方法的成熟與創新,近年來有不少研究群持續的 嘗試新材料或結構,以期達到光通訊的目標。例如 M. Kondow[1]早在 1995 提 出,對於 $In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$,以低濃度的氮(y≤0.02)且 x≈3y 使其對 GaAs 晶格匹 配,可以得到較小的 bandgap(≤1.0 eV),將波長拉至 1.3 ~ 1.55 μm[2~4]。 $In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$ 與 GaAs 所形成之異質接面,大幅提高其能帶偏差值(band offset),因此加強電子在傳導帶上量子侷限效應,高溫時電子不易溢出位能井, 使得元件適合在較高溫度操作。然而在 InGaAs 材料中掺雜入氮原子,卻引發 相分離(phase seperation)、成分波動效應(composition fluctuation)、界面起伏不 平整(interface undulation)等嚴重問題,對磊晶技術為一大挑戰。

1.2 研究動機

降低長晶溫度可避免成分波動效應以及界面起伏不平整,但是卻減弱了 PL 的強度[5,6],一般認為是 ion damage、來自 plasma cell 的污染、及相分離等 原因產生的缺陷所造成的[7,8]。經由熱退火程序可有效改善 PL 的激發訊號, 但也同時伴隨著波長藍移的效應[9~11]。然而對於造成介面不平整的原因及成 分波動效應的起源,還有磊晶條件與微觀結構之間的關聯性,尚無電性上的詳

細研究,因此我們接續本實驗室陳育志學長的研究[12],希望更進一步地了解 最基本的成因,藉由降低長晶速率使原子之間有足夠時間遷移,造成量子井層 中成分波動效應加劇,再由光性及電性量測分析此效應對樣品所產生的影響。

1.3 論文架構

- 第二章:樣品的製備與量測系統簡介,簡述樣品的製作過程及所使用的量 測儀器。
- 第三章:光性量測與分析,對樣品做光激發螢光量測,再針對所得量測數 據加以分析和討論。
- 第四章:電性量測與分析,對樣品做電性量測,再分別分析討論其量測結果。

Manna .

第五章:結論

第二章 樣品製備與量測系統簡介

2.1 晶片的成長

本論文所研究的 InGaAsN 單一量子井樣品,是以固態源分子束磊晶術 (Solid Source Molecular Beam Epitaxy)所成長。在 n⁺-GaAs(100)基板上,成長一 層厚度為 0.3 µm 且摻雜矽的 n-GaAs buffer layer,矽摻雜濃度為 8*10¹⁶ cm⁻³, 其成長溫度為 600°C。之後將溫度降至 420°C~460°C,接著再長 60Å InGaAsN (In:37.5%)單一量子井(SQW),並且變化三種不同長晶速率,4.4 Å/sec (High Growth Rate, HGR)、2.78 Å/sec (Medium Growth Rate, MGR)、以及 0.506 Å/sec (Low Growth Rate, LGR),最後再覆蓋厚度為 0.3 µm 的 n-GaAs layer,摻雜矽 濃度同樣為 8*10¹⁶ cm⁻³,此為量子井樣品的長晶方式。

圖[2.1]為樣品的結構圖,相關長晶參數及樣品編號列於下表。

编號	InGaAsN 厚度	氮含量	長晶溫度	長晶速度
LGR	60 Å	2%	420°C	0.506 Å/sec
MGR	60 Å	2%	420°C	2.78 Å/sec
HGR	65 Å	1.6%	420°C	4.4 Å/sec

表 2.1 樣品的長晶條件表

2.2 電極製作

經由 MBE 磊晶成長的樣品,須在表面蒸鍍金屬使其為 Schottky contact (正極),樣品背面則為 ohmic contact (負極)即可,電極製作完成後其樣品才能做電性量測。

2.3-1 Schottky Contact 的製作

本實驗樣品我們以鋁作為 Schottky 電極, pattern 為直徑 800 μm 的圓形(面 積為 0.005024 cm²)。由於蒸鍍金屬與樣品之間的接面特性,影響金屬與半導體 接面的電阻大小,對我們實驗量測結果的準確性有很大的影響,因此,蒸鍍前 的樣品潔淨程序是很重要的。

以下簡述樣品的潔淨步驟:

- (1)將樣品及鋁條沖泡 D.I water(去離子水),用超音波震盪器震盪約3分
 鐘→去除表面一般雜質。
- (2) 將樣品及鋁條浸泡於 A.C.E(丙酮溶液)中,用超音波震盪器震盪約3分
 鐘→去除表面有機分子。
- (3) 再將樣品及鋁條沖泡 D.I water(去離子水),用超音波震盪器震盪約3分鐘→去除樣品殘留的 A.C.E。
- (4) 樣品放入稀釋過的鹽酸溶液(HCI:H₂O=1:1)中,約 15 秒鐘;鋁條則浸 在鹽酸溶液中以鎳子刮除表面氧化層,直到鋁條表面成乳白色→去除

表面陽離子及氧化層。

- (5) 樣品及鋁條沖泡 D.I water(去離子水),用超音波震盪器震盪約3分鐘
 →去除殘留的鹽酸溶液。
- (6) 以 H₂SO₄: H₂O₂: H₂O=1:1:10 的溶液,對樣品蝕刻 1~2 秒,接著一樣沖 泡去離子水;樣品和鋁條皆用氮氣吹乾。

潔淨後的樣品置於固定座上,並用鋼製光罩(mask)覆蓋固定(固定座與光罩 皆用丙酮擦過),將螺絲鎖緊後,然後把固定座與鋁條一起放入 chamber 中,再 用 pump 分段將 chamber 內壓力抽至 3*10⁻⁶ torr 以下,即可加熱鋁使其汽化鍍 在樣品上,如此便完成 Schottky contact 的製作。



2.3-2 Ohmic Contact 的製作

接著製作樣品背面的 ohmic contact。首先在已蒸鍍完成的樣品背面黏上兩 點銦粒(Indium ball),再送入通有氮氣的高溫爐管(溫度 320℃)約 30 秒,之後量 這兩點銦粒的 I-V 曲線,確定其 I-V 曲線為線性且電阻小於 10 Ω。另外將矽基 板裁切適當大小作為樣品的基座,並放在加熱平台上加熱至 180℃~200℃ (超 過 In 熔點),便可在矽基板上均匀抹上一層銦,最後再將樣品背面黏在基板上, 如此即完成 Ohmic contact 的製作。上述正負電極結構,可參考圖[2.1]樣品結 構圖。

2-3 量測系統簡介

2.3-1 光激發螢光量測系統(Photoluminescence)

本實驗所使用的 Photoluminescence 量測系統(PL)是由楊賜麟老師實驗室 所提供,儀器設備如下:

- (1) 固態雷射(solid-state laser):此儀器為 Excel 公司所產,型號為 LOC-VENTUS 1000 SERIES,波長為 532 nm,驅動電壓 6 安培,鐳射穩定度 1.9 %內, RMS 平均雜訊 0.7%,最大輸出功率為 1.3 W,而此雷射的目的是用來激 發樣品發光。
- (2) 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)。
- (3) 光遮斷器(chopper):此調置裝置的型號為 NEW FOCUS 3501,我們選擇的 葉片形式為 7/5 孔,所使用的頻率為 500 Hz,其目的在使雷射激發光源調 制成方波的形式。
- (4) 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 300 K 的適用波長範圍為 800 nm 至 1800 nm。
- (5) 濾波片(filter):本實驗所使用的是 695 nm 的 long-pass filter,其目的為濾 掉雷射光,避免使雷射光進入光檢測器中。

- (6) 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 105 kHz 以下,參考頻率的電壓必須 在 400 mV 以上,其目的在於測量微小的交流訊號。
- (7) 溫控裝置:包含壓縮機(compressor)、壓縮機控制器、真空室(chamber)、機械幫浦、和型號為 Neocera LTC-11 的溫控器。在降溫前,先以機械幫浦將 真空腔室抽至粗真空(10⁻³ torr),如此可避免因為水氣凝結,造成溫度無法 下降的情況發生,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 造成任何損害。通常等溫度降至最低,再使用溫控器去設定想要量取的環 境溫度。

如圖[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 1.3 W 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(filter)去降低雷射輸出功率(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,我們另外使用一片 695 nm 的高通濾波鏡(long 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

在電腦上顯示我們所要的數據並存檔之。

7

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,

2.3-2 電性量測系統

樣品製作完成後,將進行電性量測,所使用的設備如下:

- (1) Keithley 236: 是用來量測基本的電壓-電流(I-V)特性曲線。
- (2) HP 4194 阻抗/增益相位分析儀:主要用來量測電容-電壓(C-V)、電容-頻率
 (C-F,又稱為 Admittance Spectroscopy)與暫態電容(Transient Capacitance)等
 特性曲線。
- (3) 深層能階暫態頻譜系統(Deep Level Transient Spectroscopy, DLTS): 共包含 脈衝產生器、電容計、雙閘訊號平均器、溫控系統、降溫系統及水平垂直 紀錄器等部份。
- (4) 變溫量測系統包含 Cryogenic、真空幫浦、溫控器(LakeShore330)、液態氮 鋼瓶、真空腔體與三軸探針台。

所有實驗量測數據,都是藉由電腦透過 GPIB 介面控制卡來控制儀器與讀取數 據,再經由軟體處理與作圖。



圖 2.1 InGaAsN 單一量子井之結構圖



圖 2.2 PL 量測系統之架構圖

第三章 光激發螢光量測與分析

3.1 三片樣品 PL 的概略比較

樣品的長晶品質,可由 PL 量測頻譜得到初步的判斷。在室溫 300 K 及低 溫 30 K 下,我們使用大功率 325 mW 來激發 LGR 和 MGR 樣品,才激發出較 明顯的訊號,而 HGR 用 6.5 mW(300 K)和 1.3 mW(30 K)即有很強的 peak[圖 3.1] [圖 3.2],代表 HGR 的量子井結構最佳,有良好的載子侷限效應;LGR 則幾乎 沒有任何載子訊號出現,有可能已不具二維量子結構。HGR 的波長約在 1260 nm (300K),MGR 則紅移至 1337 nm (300K),這些微量的偏移歸因於成長時降 低長晶速率,更多的氮原子有機會溶進量子井層,使得量子井層中氮含量增 加,當氮含量愈多則導電帶的 band offset 愈大,因而拉長發光波長。

100000

3.2 變溫 PL 分析與討論

圖[3.3(a)(b)(c)]為各樣品的變溫 PL 頻譜圖,各樣品所用的激發功率如圖上 所示。HGR 樣品在 21K 時在 1183 nm 有很強的激發訊號,且半高寬非常狹窄 約 21 meV,然而 InGaAsN 主峰值旁卻出現一低能量的小 peak(如圖[3.3(a)]箭頭 所標示),隨著溫度升高,小 peak 漸漸與主訊號融合在一起。相似的不對稱訊 號在 N-As alloy 的結構中也出現[13],在文獻中提到此低能量的不對稱訊號, 是成份波動效應(composition fluctuation)在能帶末端所產生的侷限能階所捕捉 的激子(exciton)行再複合作用所產生的。HGR 樣品其低能量小 peak 隨著溫度

升高趨向於不明顯,可解釋為被侷限的光載子受熱得到能量,從侷限能階躍遷 至非侷限能階,這也同時說明當含氮量高時,樣品不可避免的會受到成份波動 效應的影響。HGR 樣品溫度降低所出現的小 peak,約與 InGaAsN 主峰值相差 30 meV (此數值直接由圖得知,因為 LGR 的小 peak 太弱,無法精確 fitting 出 來),可推知量子井中局部區域的氮含量特別高,也就是有 N-rich 的區域存在。

至於略為降低長晶速率的 MGR 樣品,從 InGaAsN 激發訊號半高寬變寬, 以及主訊號旁的低能量 peak 增強(如圖[3.3(b)]箭頭所標示),可看出其成份波動 效應更為明顯。值得注意的是, MGR 樣品的低能量 peak 似乎隨著溫度升高而 與 InGaAsN 主峰值一起紅移,代表低能量 peak 的能階可能與 InGaAsN 基態 pin 在一起。MGR 樣品溫度降低所出現的 peak,由圖[3.4] PL fitting 的數據得 知,約與 InGaAsN 主峰值相差 38 meV,與 HGR 所得到的 30 meV 非常接近。

我們更進一步將長晶速率降低,從 LGR 樣品的變溫 PL 頻譜[圖 3.3(c)]只 有在 1070 nm 有較明顯的訊號出現,但完全沒有 InGaAsN 的激發訊號,推測 其成份波動效應更劇烈使得樣品不具量子結構。為了確定 1070 nm 訊號的來 源,同時我們也量了 LGR 樣品背面訊號的變溫 PL 圖,發現同樣在 1065 nm 處 有明顯 peak(如圖[3.5]),與圖[3.3(c)]比較後可以證實 1070 nm 來自背面訊號, 可能是使用了大功率的雷射束激發樣品,連帶著把背面的訊號也激發出來。其 實三片樣品在低溫 PL 頻譜中都可以看到此背面訊號,只是 HGR 樣品由於所使 用的雷射激發功率弱(1.3mW),背面訊號在圖中只看到微微突起,並不明顯, 加上其 InGaAsN 主訊號很強,更使得背面訊號很微弱; MGR 樣品相較於 HGR 其主訊號較弱,背面訊號就更明顯; 至於 LGR 完全沒有 InGaAsN 的激發 peak, 因而更加突顯背面訊號; 若改為較小功率激發,會減弱此背面訊號,比較不造 成影響,但也會影響主訊號的激發強度,權商之下我們還是以大功率的量測結 果為主。

3.3 TEM 與 X-ray 分析與討論

圖[3.6]為 HGR、MGR 與 LGR 的 TEM 圖, HGR 及 MGR 的界面平滑整齊, 沒有明顯的缺陷存在;而 LGR 樣品的 InGaAsN 層可看到變成三維成長,界面 非常不平整,甚至表面呈現波浪狀扭曲,證實已不具量子井結構。再由 X-ray 圖可知(圖[3.7]),長晶速率最慢的樣品並無晶格應力鬆弛現象,因此可排除此 原因造成 PL 訊號很弱的可能,其 TEM 圖所看到不平整的情形,推測 LGR 樣 品已出現含氮材料常見的相分離問題,造成摻雜的氮原子有群聚跟分離的情 形。長晶速率較快的兩片雖無明顯相分離,但是量子井層依舊存在成份波動效 應。

MGR 樣品的量子井界面平滑,也可經由 X-ray(400)繞射圖來驗證,圖中可 清楚看到 interference patterns。而 HGR 有可能量子井長晶品質更好,幾乎沒有 任何晶格不匹配存在,因此繞射圖形看不出為兩種材料,也無 interference patterns 產生。



圖 3.2 InGaAsN 量子井樣品之低溫 PL 圖



圖 3.3 變溫 PL 圖(a)HGR(b)MGR(c)LGR



圖 3.5 LGR 樣品背面之變溫 PL 圖



圖 3.6 上圖為 HGR 樣品之 TEM 圖,中圍 MGR 樣品,下圖則為 LGR 樣品



第四章 電性量測結果與分析

相關量測原理可參照實驗室歷屆學長姐的論文,或如附錄所附,本論文中不再贅述。

4.1 電容-電壓量測(C-V)

磊晶時,長晶速率緩慢可使得表面 adatoms 進行遷移,助長成份波動效應, 從載子濃度分布圖也可發現此效應增強的事實,圖[4.1]為室溫下三片樣品 C-V 轉縱深圖,HGR 與 MGR 皆有典型的量子井載子堆積 peak (10 kHz),載子濃度 約 10¹⁸ cm⁻³,且當溫度降低時 peak 的強度也隨之增加(Debye-length 效應);LGR 的縱深圖與前兩片相較之下,在主 peak 兩側各多出一個 peak,其中央的載子 堆積濃度就明顯被分散而下降(2*10¹⁷ cm⁻³),三個峰值分別為 0.28 μm、0.3 μm 和 0.325 μm,除此之外,兩個側邊的 peak 有相似的頻率響應,當頻率從 10 kHz 增大為 1 MHz 時,兩個 peak 漸漸消失,因此我們可大略得知,在室溫 300 K 時載子跳出時間介於 10⁻⁶ 和 10⁻⁴ 秒之間,相較於 quantum emission 時間常數 (ps),其載子來源應為缺陷能階才有如此長的時間常數,加上兩個 peak 對頻率 響應一致,可能來自同一個缺陷。

圖[4.2]為 HGR 樣品 125 K之 C-V圖, 左上角為對應之縱深圖, InGaAsN 量子井基態所堆積的自由載子,由 C-V圖出現的平台及其對應之載子堆積峰值 可知。除了載子堆積峰值外,在 0.35 μm 處還有一小凸起,對應 C-V圖約在-3.5 V處,隨著頻率增加電容略微下降,此現象可解釋為量子井基態下方有一能階

存在,當我們改變測量頻率時,電子無法跟上調變速率而沒有跳出來,因此電量減少則電容值下降。由前一章 PL 數據已知,HGR 主訊號與低能量小 peak 約差 30 meV,現從 C-V 又得知基態下方有一能階存在,因此我們推測基態與此能階差約為 30 meV,與 PL 所得數量級雷同,電性與光性結果互相映證下,證明成份波動效應在高含氮樣品中,即使量子井長晶品質佳,依然不可避免。

圖[4.3]為 MGR 在低溫 80 K 環境下,頻率由 2 kHz 變化至 400 kHz 之載子 分布圖,左上角的插圖為對應之 C-V 曲線。C-V 圖隨著頻率增加有往下平移的 趨勢,在縱深圖上則是載子峰值愈來愈深(往右平移),這是電極接面處有串聯 電阻的影響,導致電容值下降。另外,逆偏壓在-4 V 至-5 V 範圍時,電容值明 顯下降,顯示載子在此偏壓範圍對頻率有響應,其載子濃度分布圖和 LGR 室 溫的圖趨勢相似,除了主要堆積 peak 外,也多出了兩個側邊 peak,載子放射 的時間常數也與 LGR 相近,介於 2.5*10⁻⁶秒和 10⁻⁴ 秒之間,差別則在頻率響應 的溫度,LGR 在室溫 300 K 而 MGR 則約 150 K 時才出現。

圖[4.4]為LGR 在低溫 80 K之載子濃度分布圖,頻率由3 kHz 增加為 500 kHz, 左上角為相對應之 C-V 圖。在偏壓-2 V 時,清楚可看到頻率響應,而其 載子濃度隨著頻率變大而降低,在 80 K 時載子放射時間為 10⁻⁵~10⁻⁴秒。與室 溫結果比較(圖[4.1]), LGR 樣品因成份波動效應所產生的缺陷在室溫時還跟得 上頻率調變,因此在主堆積 peak 旁貢獻兩個小 peak;而降至 80 K後,兩個小 peak 卻消失了,這是因為當調變頻率增加,缺陷所捕獲的載子放射速率跟不上 調變速率,所以對載子濃度沒有貢獻,甚至量子井的自由載子也幾乎完全被缺 陷補獲,使得量子井層載子被空乏,其主要載子濃度峰值就隨著頻率變大而降 低。

綜合以上三片樣品的 C-V 及縱深圖數據,長晶速率由快到慢,成份波動效應也由輕微到嚴重。HGR 量子井基態下方出現缺陷能階,溫度降至 80 K 時缺陷能階載子才有頻率響應行為,MGR 則提早至 150 K 左右出現,LGR 甚至在

室溫時就觀察到缺陷能階載子,表示缺陷隨著長晶速率變慢,由淺變深,缺陷 濃度也隨之增加。

4-2 導納頻譜量測

我們再進一步以導納量測,來探討成份波動效應造成什麼樣的缺陷。電容-頻率圖(C-F)與電導/頻率-頻率關係圖(G/F-F),原理上是相同的,C-F 圖的反曲點可對應至 G/F-F 圖的最大峰值,藉由量測不同溫度兩者皆可求出缺陷在不同 溫度下的放射速率(emission rate),再依此求出缺陷的活化能(activation energy) 與捕獲截面積(cross section)。另外,當量測頻率大於4 MHz 時,電容值會快速 上升,這是由於量測機台(HP4194)在高頻所產生的電感效應所造成的。

利用從 C-V 量測可得知缺陷載子對頻率響壓的偏壓範圍,HGR 為-3~-4V 之間(圖[4.2]),因此我們從 0~-4 V 每 0.5 V 量測一次,特別在-3~-4 V 頻率響 應處以間隔 0.1 V 細掃。圖[4.5]為 HGR 樣品在偏壓-3.5 V 之 G/F-F 關係圖,隨 著溫度增加(125 K~225 K),G/F 的峰值由 10 kHz 偏移到 1 MHz 附近,也就是 載子放射時間常數由慢到快(10⁻⁵~10⁻⁶秒),與 C-V 所量測到的頻率響應範圍同 (圖[4.2])。圖[4.6][4.7][4.8][4.9]分別為 HGR G/F-F 關係圖,在各溫度下對偏壓 詳細的變化情形,插圖為粗掃結果,當偏壓慢慢加大,G/F 峰值也隨之偏移, 顯示此缺陷之活化能隨著逆偏增大有輕微增加的趨勢。接下來我們看電導/頻率 -溫度關係圖(G/F-T),圖[4.10][4.11]分別為-2.5 V 及-3.5 V 偏壓下的 G/F-T 圖, 其對應之活化能分別為 0.1 eV 及 32 meV(圖[4.19])。-3.5 V G/F-T 圖的每條頻率 曲線在 150 K 及 230 K 附近,各有一峰值出現,230 K 的峰值較弱且不隨溫度 變化而移動,有可能是源自結構上的電阻-電容(RC)時間常數所影響,因此並 非我們所感興趣的缺陷行為;150 K 左右所出現較強的峰值,隨著頻率加快而

往高溫偏移,畫成 Arrhenius 圖,得到一活化能(32 ± 24 meV)及捕獲截面積 (1.3*10⁻¹⁸cm²)(如圖[4.11]之插圖,或是圖[4.19]),因此, InGaAsN 導電帶基態 下方 32 meV 處存在一能態,當外加一調變訊號時,電子由此能階躍遷至 InGaAsN 基態,接著再躍遷至底部 GaAs 電極,後者躍遷速率太快因此我們無 法量到。

至於 MGR 的樣品,一樣由 C-V 圖找出其頻率響應的偏壓範圍,圖 [4.12][4.13][4.14]分別為-3 V、-4 V與-4.5 V 偏壓下,其 G/F-F 對溫度的關係圖。 比較三個偏壓的數據,G/F 的峰值皆由 10 kHz 偏移到 1MHz 附近,也就是載子 放射時間常數由慢到快(10⁻⁵~10⁻⁶ 秒),不過隨著偏壓增大,偏移趨勢傾向低頻 處,代表載子放射時間常數增加,載子放射速率變慢,從 Arrhenius 圖可看出 其活化能微微增加,其數值約為 0.1 eV 左右(詳細數值參考圖[4.19])。除此之 外,-3 V 圖中可看到在低溫時(約 80 K~120 K),G/F 的峰值快速增大接著趨於 緩慢,-4 V 時較不明顯,只有一小段劇增(約 80 K~100 K),推測低溫時載子有 另外傳輸的機制,因此我們取活化能是取高溫區段。

同樣對LGR 樣品做導納量測,圖[4.15]為130 K~240 K 偏壓-3 V 下之 G/F-F 圖,圖[4.16]為190 K~290 K 偏壓-3.5 V 下之 G/F-F 圖,圖[4.17]為210 K~330 K 偏壓-4 V 下之 G/F-F 圖。比較三個偏壓的數據,G/F 的峰值皆由10 kHz 偏移 到1MHz 附近,也就是載子放射時間常數由慢到快(10⁻⁵~10⁻⁶秒),與 MGR、HGR 所得結果相同。隨著偏壓加大,峰值偏移區段向高溫移動,代表高溫大偏壓時 可掃出更深能階的載子,從 Arrhenius 圖可看出其活化能隨偏壓增大幅度比另 兩片樣品劇烈,其數值從0.11 eV 變化為0.25 eV(圖[4.19])。在LGR 樣品的G/F-F 圖中,反而沒有觀測到 MGR G/F-F 圖低溫 peak 遽增的現象。

4-3 DLTS 與活化能綜合比較

LGR 以及 MGR 兩片樣品的 DLTS 量測結果,在陳育志學長的論文中已有 陳述,學長所量的數據如圖[4.18]。長晶速率最快的 HGR 樣品,其 DLTS 並無 量到任何缺陷訊號,降低長晶速率後,MGR 在 250 K 左右出現一微弱缺陷訊 號,而 LGR 除了 200 K 出現的缺陷外,在 50 K 附近多出一缺陷訊號,高溫缺 陷訊號活化能為 0.25 eV(捕獲截面積 2.8*10-16cm2)(圖[4.19])。

將三片樣品經由導納量測及 DLTS 量測所得之活化能,通通畫在一起比較 (圖[4.19])。HGR 在-2.5 V 所量到的 0.1 eV、MGR -3 V~-4.5 V 量到的 0.1 eV、 還有 LGR 導納量測所得 0.11~0.25 eV 與 DLTS 所得 0.25 eV 皆為同一缺陷,此 缺陷在 DLTS 量測出現的溫度與 G/F-F 圖出現最大值的溫度區段相符合,載子 時間常數也相近,也是造成 LGR 及 MGR 載子堆積 peak 多出兩個側邊 peak 的 原因。從 PL 量測我們已知成分波動效應為最主要缺陷形成原因,隨著長晶速 率減慢,成分波動效應變強,其缺陷濃度愈高,加上 LGR 缺陷活化能對偏壓 增加非常敏感,其活化能變化量最大,推斷其缺陷已分散為一小能帶,不再是 能階而已。至於只在 LGR DLTS 50 K 時所看到的微弱缺陷變化,其活化能(捕 獲截面積)約為 0~83 meV (2.1*10-15 cm2),此訊號較複雜,有可能為淺層連續 能態。

4-4 熱退火效應

由圖[4.18(a)]MGR 樣品的 DLTS 圖,經過 800℃、5 分鐘的熱退火處理後 之 MGR 樣品,其原有 250 K 的缺陷訊號消失了,圖[4.20]則是 anneal 後的 PL

頻譜圖,激發功率為13mW,其PL強度明顯增強且半高寬變窄,因成分波動效應而分裂出的小peak也消失不見,70K時波長在1235nm處。

LGR 樣品原本完全沒有 InGaAsN 的 PL 激發訊號,經過熱退火處理後出現 了 InGaAsN 的 PL 激發訊號,圖[4.20]為熱退火處理後之 LGR 樣品變溫 PL 圖, 激發功率為 104 mW, 30 K 時其波長為 1240 nm,但低溫時還是可以略微發現 背面訊號的存在。

因此,含氮量子井的確可以經由熱退火程序來減低其成分波動效應的影響,許多文獻也早已提及,熱退火雖可提高 PL 強度,但伴隨著激發訊號藍移效應,這些特徵在我們的樣品中同樣可以觀測到。





圖 4.1 InGaAsN 量子井樣品之載子分布圖;

由上至下,分別為 HGR、MGR 及 LGR。



圖 4.3 MGR 樣品 80K 之載子分布圖







圖 4.7 HGR 樣品 150 K 之電導/頻率-頻率關係圖



圖 4.9 HGR 樣品 200 K 之電導/頻率-頻率關係圖



圖 4.11 HGR 樣品-3.5 V 之電導/頻率-溫度關係圖



圖 4.13 MGR 樣品-4 V 之電導/頻率-頻率關係圖







圖 4.17 LGR 樣品-4 V 之電導/頻率-頻率關係圖



圖 4.18 DLTS 圖(a)MGR, (b)LGR



圖 4.19 三片樣品活化能比較圖

符號	樣品編號	量測方式	偏壓(V)	活化能(eV)	捕獲截面積(cm ⁻²)
	LGR	C-F	-3	0.11	1.6*10 ⁻¹⁷
	LGR	C-F	-3.5	0.17	6.7*10 ⁻¹⁷
	LGR	C-F	-4	0.25	2.2*10 ⁻¹⁶
	MGR	C-F	-3	0.094	2.7*10 ⁻¹⁷
0	MGR	C-F	-4 4	0.096	1.5*10 ⁻¹⁷
\triangle	MGR	C-F	-4.5	0.088	5.2*10 ⁻¹⁸
▼	HGR	G-T	-3.5	0.032	1.3*10 ⁻¹⁸
*	HGR	G-T	-2.5	0.1	5.4*10 ⁻¹⁷
•	LGR	DLTS	-2~-2.5	0.25	2.8*10 ⁻¹⁶

表 4.1 三片樣品活化能數據比較表



圖 4.21 LGR 樣品經過熱退火處理之變溫 PL 圖

第五章 結論

綜合以上章節所述,我們針對 InGaAsN 單一量子井結構,深入探討長晶速 率反映在成分波動效應的行為。在長晶速率最快的 HGR 樣品,PL 頻譜所量到 額外多出來的低能量 peak 與 C-V 量到載子小 peak 有關,導納量測則進一步告 訴我們其載子小 peak 活化能約與 PL peak 差值數量級相同,約為 32meV,因 此成份波動效應使得量子井基態下方產生一能量態,此能量態與 LGR 所量到 0~83 meV 的缺陷以及 MGR 在低溫時 G/F-F 峰值的轉折可能有關,但還需要進 一步証實;另有一較深的缺陷存在,其活化能約為 0.1 eV (G/F-T 所量到)。

長晶速率變慢其成分波動效應愈嚴重,甚至使得量子井相分離以及局部 N-rich 的情況,缺陷活化能由 HGR 與 MGR 的 0.1 eV 變大為 LGR 0.25 eV,缺 陷分布更分散成一小範圍能帶,造成缺陷活化能隨偏壓增大而增加。經由熱退 火程序,可降低成份波動效應所造成的缺陷濃度,提高 PL 激發訊號的強度, 且波長不可避免會因此而藍移。 A.導納頻譜(C-F)原理

Admittance Spectroscopy 很早就被用在研究金屬半導體的結構上,在此簡 單敘述導納頻譜量測的理論基礎,並且分別探討串聯電阻與缺陷對導納量測的 影響,詳細原理見[14]。導納頻譜是對元件輸入一小電壓訊號Ve^{jwt},則元件將 會得到一個對應的小電流訊號Ie^{jwt},所以元件所對應的導納應為:

and the second

$$Y = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}} = G + jwC$$
(A-1)

(1)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,其阻抗為:

$$Z(\omega) = R(\omega) + \frac{1}{j\omega C(\omega)} , \qquad (A-2)$$

而導納為

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)}, \qquad (A-3)$$

$$= \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2 \omega_{RC} C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2 + j\omega \frac{C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2}, \qquad (A-4)$$

$$= G(\omega) + j\omega C(\omega), \qquad (A-5)$$

其中 ω_{RC}=(RC)⁻¹, 而量測所得之電容與電導分別為:

$$C_{R}(\omega) = \frac{C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^{2}},$$
 (A-6)

$$G_{\rm R}(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2 \omega_{RC} C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2}$$
(A-7)

此即為串聯電阻效應所造成的 RC 時間長數效應。

(2)缺陷對導納量測的影響

$$C_{t}(\omega) = \frac{C_{0}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{t}}\right)^{2}}$$
(A-8)

$$G_{t}(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_{t}}\right)^{2} \omega_{t} C_{0}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{t}}\right)^{2}}$$
(A-9)

其中 ω_t 與缺陷的 emission rate e_n 成正比。

由(A-8)式可知電容值隨著頻率的升高而減少,即當量測頻率遠低於 en 時, 缺陷可以趕得上外加的交流電壓而進行捉放載子,即充電與放電,此時缺陷對 元件電容值有貢獻;反之,當量測頻率遠高於 en 時,缺陷便來不及捕捉與釋放 載子,所以此時缺陷所貢獻的電容值為零。在特定的溫度範圍下,量測電容隨 頻率變化的關係曲線,其頻率以 log(ω)做圖,則曲線的反曲點即為 log(ωt)。如 此我們將可得到每個溫度所對應到的 ωt,便可做阿瑞尼士圖求出對應的活化 能。

同理由電導的部分來看(A-9)式,我們一樣可以得到缺陷所貢獻的電導值比 上頻率(G/w)隨溫度及量測頻率的變化,當量測頻率等於 wt 時,G/w 會是最大 值,即在圖形上形成峰值,因此在量測上,可以在定溫下量測此值隨頻率的變 化,或是利用定壓下量測其隨溫度的變化。因此我們可以透過導納隨頻率、溫 度變化的方法量測缺陷,再配合 DLTS 的量測,可以對同一缺陷在很大的溫度 範圍進行觀測。

B.深層能階暫態頻譜(DLTS)的實驗原理

深層能階暫態頻譜是量測半導體缺陷時常用的技術,最早是由 D.V.Lang[15] 所提出,其主要可量測多數載子缺陷或是少數載子缺陷。其量測方式是先將缺 陷填入電子,在施加一個反向偏壓來空乏它。N型半導體蕭基結構的電容與載 子濃度,缺陷濃度的關係式為:

$$C(t) = A_{\sqrt{\frac{q \varepsilon \varepsilon_0}{2}}} \sqrt{\frac{N_d - n_t(t)}{(V_{bi} - V)}}$$
(B-1)

$$n_t = 2N_d \frac{C(\infty) - C(0)}{C_0}$$
 (B-2)

將 DLTS 的量測結果換算成阿瑞尼司圖(Arrhenius plot),其關係式如下:

$$\tau_e T^2 = \frac{\exp(\frac{E_c - E_t}{KT})}{\gamma_n \sigma_n}$$
(B-3)

$$=>\ln(\tau_e T^2) = (\frac{E_c - E_t}{K})(\frac{1}{T}) - \ln(\frac{1}{\gamma_n \sigma_n})$$
(B-4)

對 n 型 GaAs 材料而言, $\gamma_n = 2.28 \times 10^{20} cm^{-2} S^{-1} K^{-2}$ 。因此, 我們將 1/T-ln($\tau_e T^2$)做 圖,從斜率就可得到活化能 $E_a = E_c - E_t$ (activation energy), 而從 $\frac{1}{T} = 0$ 和縱軸的 截距可以得到捕獲截面積(cross section) σ_n 。



參考文獻

- [1] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, and M. Okai, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 3, 719 (1997).
- [2] M. Weyer, M. Sato, and H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., part 1, 31, 853(1992).
- [3] S. Sato, Y. Osawa, and T. saitoh, J. Appl. Phys., part 1,36, 2671(1997).
- [4] B.V. Volovik, A. R. Kovsh, W. passenberg, H. Kuenzel, N. N. Ledentsov, and V. M. Ustionv, *Technical Physics Letters*, vol. 26, no.5, (2000).
- [5] H. P. Xin, and C. W. Tu, Appl. Phys. Lett., 72, 2442 (1998).
- [6] A. Kaschner, T. Lüttgert, H. Born, A. Hoffmann, A. Yu. Egorov, and H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1391 (2001).
- [7] J. S. Wang, A. R. Kovsh, L. Wei, J. Y. Chi, Y. T. Wu, P. Y. Wang and V.M. Ustionv, *Nanotechnology*, **12**, 430-433 (2001).
- [8] J. S. Wang, L. Wei, R. S. Shiao, and J. Y. Chi, J. Vac. Sci. Technol. B, 20, No.3 (2002).
- [9] W. Li, M. Pessa, T. Ahlgren, and J. Decker, Appl. Phys. Lett., 79, 1094 (2001).
- [10] Z. Pan, L. H. Li, W. Zhang, Y. W. Lin, R. H. Wu, and W. Ge, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1280 (2000).
- [11] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedmen, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, and N. Karam, Appl. Phys. Lett., 78, 748 (2001).
- [12] 陳育志, 交通大學電子物理研究所碩士論文, "摻雜不同氮含量的

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).

- [13] I. A. Buyanova, W. M. Chen, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 501 (1999).
- [14] G. Vicent, D. Bois and P. Pinard, J. Appl. Phys., 46, 5173(1975).
- [15] D. V. Lang, J. Appl. Phy., 45, 3023(1974).

