

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

MOCVD 成長 GaAsN/GaAs 量子井的
深層缺陷能階與能帶研究

The deep level emission and band structure
analysis of the GaAsN/GaAs quantum well grown
by MOCVD

研究生：柯忠廷

指導教授：陳振芳 教授

中華民國九十六年七月

MOCVD 成長 GaAsN/GaAs 量子井的深層缺陷能階與能帶研究

The deep level emission and band structure analysis of
the GaAsN/GaAs quantum well grown by MOCVD

研究生：柯忠廷

Student : Chung-Ting Ke

指導教授：陳振芳教授

Advisor : Prof. Jenn-Fang Chen

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

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 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

MOCVD 成長 GaAsN/GaAs 量子井的深層缺陷能階與能帶研究

學生：柯忠廷

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘 要

本篇論文主要研究GaAs_{1-x}N_x量子井的物理特性，對半導體量子結構而言，能帶圖是其一個非常重要的特性，量子井的能帶即代表著侷限電子與電洞的位勢，所以能帶圖對理論計算上是非常有用的，在本研究中，利用各種不論是光性或是電性的量測技術，藉由比較不同的量子井厚度與濃度，以及低溫成長所產生的缺陷，可以讓我們了解到GaAs_{1-x}N_x的量子井能帶結構。



當摻雜N於GaAs中，在PL光譜中除了量子井的訊號之外，產生了額外的深層能階其發光能量大約在 1.1 eV附近，這個深層能階產生了與量子井相同的紅移現象，而這個現象是因為量子井的尺寸效應所產生的，加入氮時主要是下降CB(conduction band)，所以這個深層能階的訊號主要是由量子井與在VB上 0.2 eV的V_{Ga}缺陷能階之間的躍遷，利用實驗上所量測得到這個缺陷能階與GaAsN CB及GaAs CB間躍遷的能量值，我們可以發現所量測的樣品能帶結構為type-II的結構，量測不同的氮濃度可以計算得其VB offset分別為 0.6%為 0.022 eV而 1.8%為 0.003 eV，可以初步推測當氮濃度增加時，其能帶結構由type-II慢慢轉變到type-I。而樣品熱退火的結果也符合深層能階為我們所推論的V_{Ga}，但是在較低溫的熱退火溫度下會發現氮的成分波動效應將會加強，如果將熱退火溫度增加到 800 °C便可以降低成分波動效應的影響。如前面所說的摻雜一點點氮時主要會下降CB edge但對VB的影響很小，而這個情形下的能帶結構為雜質的型態，故可以利用微擾理論下的BAC模型去計算GaAs_{1-x}N_x的能隙，而這個計算結果也與我們實驗所量測的結果相當接近。

除了光學特性上量測的結果之外，我們也利用電性量測技術去量測出樣品的缺陷能

階。首先在 C-V 量測上可以發現在接近樣品表面的區域存在 EL2 的缺陷對樣品產生空乏，而當量子井厚度增加的時候，量子態會降低使載子所面對到的能量位障較高，在較高的位障以及 EL2 缺陷的空乏影響下，量子態中的電子被空乏，當我們再較厚的量子井結構下，會有較大的 EL2 空乏，此時 DLTS 與電容導納頻譜中我們會量測到二到三個缺陷訊號，而其中之一便是由氮的成分波動效應所表現出來的訊號，藉由量測與分析各個不同厚度與氮濃度的量子井，我們可以分析出各個不同氮濃度所產生的成分波動效應能階，最後我們將電性量測與 PL 的數據相比，會發現到在電性以及光性我們分別量測到成分波動效應的訊號且相當接近。

在這個研究當中我們量測出 GaAsN/GaAs 量子井結構的能帶，且利用因為低溫成長所造成的深層能階量測證實了這是一個 type-II 的結構，藉由缺陷的出現，本研究得以分析量子井的能帶結構，且在高溫的熱退火作用下便可將其去除掉，而成份波動效應也出現在訊號當中，且低溫熱退火會增加成分波動效應的現象。在電性量測上除了量測到 EL2 缺陷的出現，而電性上與光性可以量測到同樣接近的氮的成分波動效應訊號，所以本研究是利用了缺陷量測去分析樣品的能帶結構，與探討氮的成分波動效應。



The deep level emission and band structure analysis of the GaAsN/GaAs quantum well grown by MOCVD

Student : Chung-Ting Ke

Advisors : Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

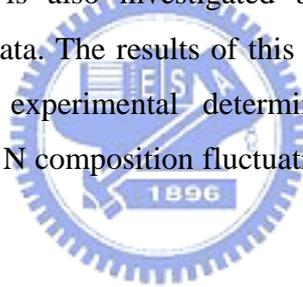
ABSTRACT

This thesis studies the physical properties of GaAs_{1-x}N_x/GaAs quantum wells with emphasis on the experimental determination of the electronic band structure. When N is incorporated into the GaAs, the PL spectra of GaAs_{1-x}N_x/GaAs heterostructures revealed a deep level emission at ~1.1 eV. This emission displays a similar size confinement effect as the quantum-well emission. Since the addition of N mainly shifts downward the conduction-band edge, this emission is attributed to a transition involving a V_{Ga} defect level at ~0.2 eV above the GaAsN valence-band edge. From the observed transition energy between this deep level and GaAs conduction band (CB), the GaAsN-GaAs band alignment is determined to be type-II with valence band offsets of 0.022 eV and 0.003 eV for x=0.6% and x=1.8%, respectively. As the composition of N increases, the band alignment likely transforms from type-II to type-I. The results of annealing support the assignment of V_{Ga} as the deep level. Annealing at a low temperature is found to increase N composition fluctuation. When the annealing temperature is increased to 800 °C, the N composition fluctuation is decreased. Dilute N incorporation lowers the conduction-band edge but has a little affect on the valence band. Because the band structure of dilute N is impurity like, we use the band anticrossing (BAC) model to predict the band gap of GaAs_{1-x}N_x and the calculated results are found to close to our experimental data under strain.

Beside the PL analysis, we also investigate the N composition fluctuation of the

GaAs_{1-x}N_x/GaAs quantum well by electric measurement. In the samples with a thick quantum well, the C-V measurement reveals significant carrier depletion near the sample surface due to EL2 trap whose presence is proved by photocapacitance measurement. This EL2 trap can deplete carriers in the quantum level. In thick GaAsN layer, DLTS and admittance measurement reveal two or three trapping signals. One of them is considered as the emission from the N composition fluctuation. From the temperature dependence of the emission time, the CB offset is obtained. By comparing with the PL data, the activation energy observed by the DLTS is very comparable. The N composition fluctuation is observed both by PL and DLTS measurement.

In summary, the band structure of the GaAs_{1-x}N_x/GaAs quantum well is studied. A type-II alignment is determined by analyzing a deep level emission probably induced by a low temperature growth. This deep level emission can be removed by high-temperature annealing. The N composition fluctuation reveals a small emission peak and increases after annealing. The N composition fluctuation is also investigated by electric measurements and the activation energy is close to PL data. The results of this work demonstrate the possibility of utilizing defect states for the experimental determination of the band structure of semiconductor nanostructure. The N composition fluctuation is also measured by the different measurement.



誌謝

碩士班兩年感覺很快就過去了，在這短短的兩年當中真的學習到了不少的東西，最要感謝的是指導教授陳振芳老師辛苦的指導，非本科系出生的我在老師的指導底下才能循序漸進的完成這本論文，尤其在趕論文的期間老師費盡心力幫我更改論文及英文，真的很感謝老師的耐心指導，在老師的指導底下做研究除了學習到研究的態度之外，也學習到面對事情應有的態度。在電物的兩年期間也有許多老師不論是在課業上或是其他面有所指導在這邊都感謝曾經教導過我的老師。

在研究上所多學長姊給我指導以及鼓勵，博士班的學長姊馬景時、謝明達、江振豪、謝佩珍、王俞授、余之周沒有你們的幫忙相信碩士班兩年會相當辛苦，另外也要感謝汪炎宗及吳春慧，尤其是炎宗多虧你幫忙分擔實驗室的雜務，也還好有你跟江振豪、謝佩珍以及王俞授這些已經像是朋友的學長姊及同學，碩士班兩年才能過的這麼開心。此外也要感謝下一屆的學弟妹謝孟謙、徐榕美、黃正皓以及黃英子，有你們的幫忙實驗是真的逐漸茁壯，希望在未來實驗是能在你們這一屆發揚光大，之後回到實驗室能再跟你們打屁聊天。其他還有畢業學長陳乃權、蕭茹雄以及李世昌學長、工研院的季東緯及范文忠學長，還有許多曾經幫過我許多忙的學長姊，在這邊感謝你們。

最後則是要感謝我的家人及女友，這兩年來你們總是給於我最大的支持與鼓勵，因為你們我才能無後顧之憂的做完這本論文，在我失落的時候看到你們總是會在鼓起勇氣，希望在未來的我，能不讓你們失望成為你們的驕傲。再次感謝大家。

2007/7/11

目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
致謝	v
目錄	vi
表目錄	viii
圖目錄	ix
第一章 緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 GaAsN/GaAs 材料簡介	2
1.3 論文架構	3
第二章 樣品成長與量測系統簡介	7
2.1 樣品成長	7
2.1.1 MOCVD成長GaAs _{1-x} N _x /GaAs量子井系統	7
2.1.2 初步量測	7
2.1.3 製備電性樣品	8
2.2 量測系統簡介	8
2.2.1 光激發螢光量測系統(PL)	8
2.2.2 電流電壓量測(I-V)	10
2.2.3 電容與導納頻譜量測(C-V、C-F、G-F)	10
2.2.4 暫態電容量測(transient)	11
2.2.5 深層能階暫態電容量測(DLTS)	11
第三章 深層能階光學特性與能帶討論	16
3.1 深層能階	16
3.1.1 量子井厚度光激發螢光量測	16
3.1.2 氮濃度與深層能階	20
3.2 GaAs _{1-x} N _x 能帶系統討論	21
3.3 熱退火效應	22
3.4 BAC model 理論計算能隙	26

第四章 缺陷隨量子井厚度與氮濃度之演化	61
4.1 不同厚度樣品量測	61
4.1.1 電流電壓與電容電壓量測	61
4.1.2 缺陷與能帶量測	64
4.2 氮濃度對缺陷的影響	66
4.2.1 電容電壓量測	66
4.2.2 缺陷與能階探討	67
第五章 總結	94
5.1 結論	94
5.2 未來展望	96
參考文獻	98
附錄.....	100



表目錄

表 2.1 一系列不同厚度量子井樣品編號與對應厚度.....	12
表 2.2 厚度 250 Å 下成長三個不同氮濃度的量子井.....	12
表 3.1 BAC 模型使用的參數範圍.....	27
表 3.2 BAC 模型所使用參數表.....	28
表 3.3 整理由BAC模型計算GaAs _{1-x} N _x 的波長與成份波動效應對應濃度.....	30
表 4.1 整理各量測所得不同濃度的 CB offset.....	71
表 4.2 整理各濃度與厚度缺陷活化能與捕獲截面積.....	71



圖目錄

圖 1.1 半導體材料晶格常數與能隙關係圖.....	5
圖 1.2 晶格受到應力作用下能隙變化的情形.....	6
圖 2.1 樣品結構圖.....	12
圖 2.2 不同厚度的GaAs _{1-x} N _x 量子井x ray繞射圖形.....	13
圖 2.3a 厚度 295 Å 樣品的 TEM 圖形.....	14
圖 2.3b 厚度 295 Å 樣品的 TEM 圖形縮小所照的範圍.....	14
圖 2.4 PL 量測系統架設圖.....	15
圖 3.1a 厚度 40 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形.....	31
圖 3.1b 厚度 40 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	31
圖 3.2 厚度 40 Å 濃度 1.8% 以相同激發強度量測變溫的 PL 圖形.....	32
圖 3.3a 厚度 60 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形.....	33
圖 3.3b 厚度 60 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	33
圖 3.4 厚度 60 Å 濃度 1.8% 以相同激發強度量測變溫的 PL 圖形.....	34
圖 3.5a 厚度 120 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形.....	35
圖 3.5b 厚度 120 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	35
圖 3.6 厚度 120 Å 濃度 1.8% 相同激發強度量測變溫的 PL 圖形.....	36
圖 3.7a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形.....	37
圖 3.7b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	37
圖 3.8 厚度 175 Å 濃度 1.8% 相同激發強度量測變溫的 PL 圖形.....	38
圖 3.9 厚度 250 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	39
圖 3.10 厚度 295 Å 濃度 1.8% 低溫下變化激發強度的 PL 圖形.....	39
圖 3.11 厚度 590 Å 濃度 1.8% 低溫下變化激發強度的 PL 圖形.....	40
圖 3.12 各能階之間躍遷的示意圖.....	40
圖 3.13a 厚度 60 Å 濃度 1.8% 背面訊號的變溫 PL 圖形.....	41
圖 3.13b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 背面訊號的變溫 PL 圖形.....	41
圖 3.14 成長 20 層GaAs _{1-x} N _x 量子井結構的低溫PL圖形.....	42
圖 3.15 不同厚度下的量子井發光能量比較.....	42
圖 3.16a 發光能量隨著量子井厚度變化趨勢.....	43

圖 3.16b 量子井與深層缺陷能階發光能量的比較.....	43
圖 3.17a 厚度 250 Å 濃度 1.2% 低溫下低激發強度的 PL 圖形.....	44
圖 3.17b 厚度 250 Å 濃度 1.2% 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	44
圖 3.18a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 低溫下低激發強度的 PL 圖形.....	45
圖 3.18b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	45
圖 3.19 厚度 250 Å 不同濃度低溫下 PL 圖形的比較.....	46
圖 3.20 各發光訊號隨著氮濃度變化的比較.....	46
圖 3.21 濃度為 1.8% 時量子井的能帶圖形.....	47
圖 3.22 濃度為 1.2% 時量子井的能帶圖形.....	47
圖 3.23 濃度為 0.6% 時量子井的能帶圖形.....	48
圖 3.24a 厚度 60 Å 濃度 1.8% 經過熱退火作用過後低溫下.....	49
低激發強度的 PL 圖形	
圖 3.24b 厚度 60 Å 濃度 1.8% 低溫下比較原本樣品與經過.....	49
熱退火樣品的 PL 圖形	
圖 3.25a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 不同退火溫度的 PL 圖形.....	50
圖 3.25b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 低溫下比較公過熱退火後各發光能量.....	50
圖 3.26 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	51
圖 3.27a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 低激發強度的變溫 PL 圖形.....	52
圖 3.27b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 高激發強度的變溫 PL 圖形.....	52
圖 3.28a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 700 °C 低溫變化激發強度的 PL 圖形.....	53
圖 3.28b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 800 °C 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	53
圖 3.29 成分波動效應能階與量子井基態.....	54
圖 3.30 厚度 250 Å 濃度 1.8% 不同熱退火溫度低溫的 PL 圖形比較.....	54
圖 3.31a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 的變溫 PL 圖形.....	55
圖 3.31b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 熱退火 700 °C 的變溫 PL 圖形.....	55
圖 3.32a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 低溫下低激發強度的 PL 圖形.....	56
圖 3.32b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 低溫下高激發強度的 PL 圖形.....	56
圖 3.33a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 低激發強度的變溫 PL 圖形.....	57
圖 3.33b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 高激發強度的變溫 PL 圖形.....	57
圖 3.34 GaAs _{0.99} N _{0.01} 其能階與波向量的關係.....	58

圖 3.35a 由BAC模型所求得GaAs _{1-x} N _x 能隙與氮濃度x的關係.....	59
圖 3.35b 由 BAC 模型所反求得成份波動效應的氮濃度 x.....	59
圖 3.36a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 有應力下與沒有應力的能隙與實驗值相比較.....	60
圖 3.36b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 有應力下與沒有應力的能隙與實驗值相比較.....	60
圖 4.1 厚度 60 Å 濃度 1.8% 蕭基特性的電流電壓圖.....	72
圖 4.2a 厚度 40 Å 濃度 1.8% 頻率 100K Hz 的變溫 C-V 圖形.....	73
圖 4.2b 厚度 40 Å 濃度 1.8% 頻率 100K Hz 的變溫縱深圖形.....	73
圖 4.3a 厚度 60 Å 濃度 1.8% 頻率 1M Hz 的變溫 C-V 圖形.....	74
圖 4.3b 厚度 60 Å 濃度 1.8% 頻率 1M Hz 的變溫縱深圖形.....	74
圖 4.4a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500k Hz 的高溫與低溫 C-V 圖形.....	75
圖 4.4b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500 Hz 的高溫與低溫縱深圖形.....	75
圖 4.5a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 5M Hz 的變溫 C-V 圖形.....	76
圖 4.5b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 5M Hz 的變溫縱深圖形.....	76
圖 4.6a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500 Hz 的高溫 C-V 圖形.....	77
圖 4.6b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500 Hz 的高溫 C-V 圖形.....	77
圖 4.7a 厚度 295 Å 濃度 1.8% 頻率 100k Hz 的變溫 C-V 圖形.....	78
圖 4.7b 厚度 295 Å 濃度 1.8% 頻率 100k Hz 的變溫縱深圖形.....	78
圖 4.8 厚度 60 Å 濃度 1.8% 偏壓 -2.5 V/-4.5 V 的 DLTS 圖形.....	79
圖 4.9 厚度 250 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0.8 V 的變溫 C-F 圖形.....	79
圖 4.10 厚度 250 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0 V/-1.25 V 的 DLTS 圖形.....	80
圖 4.11 厚度 250 Å 濃度 1.8% 低溫各偏壓下 photocapacitance 圖形.....	80
圖 4.12a 厚度 295 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0.5 V/-2.5 V 低溫部分的 DLTS 圖形.....	81
圖 4.12b 厚度 295 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0.5 V/-2.5 V 的 DLTS 圖形.....	81
圖 4.13 不同GaAs _{0.982} N _{0.018} 量子井厚度的DLTS圖形比較.....	82
圖 4.14 不同GaAs _{0.982} N _{0.018} 量子井厚度的Arrhenius圖形比較.....	83
圖 4.15 厚度 250 Å 濃度 1.2% 室溫下不同頻率的 C-V 圖形.....	83
圖 4.16 厚度 250 Å 濃度 1.2% 偏壓 -1.7 V 的變溫 C-F 圖形.....	84
圖 4.17 厚度 250 Å 濃度 1.2% 偏壓 -1 V/-2 V 的 DLTS 圖形.....	84
圖 4.18a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 頻率 100k Hz 的變溫 C-V 圖形.....	85
圖 4.18b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 頻率 100k Hz 的變溫縱深圖形.....	85

圖 4.19a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -0.8 V 的變溫 C-F 圖形.....	86
圖 4.19b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -2.5 V 的變溫 C-F 圖形.....	86
圖 4.20a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V/-1.5 V 的 DLTS 圖形.....	87
圖 4.20b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1.5 V/-2 V 的 DLTS 圖形.....	87
圖 4.21 厚度 250 Å 濃度 0.6% 各個偏壓下的 DLTS 圖形.....	88
圖 4.22 厚度 250 Å 濃度 0.6% 低溫各偏壓下 photocapacitance 圖形.....	89
圖 4.23a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V/-2 V 速率窗.....	90
2.15 ms 變化填充偏壓的 DLTS 圖形	
圖 4.23b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V/-2 V 速率窗.....	90
0.86 ms 變化填充偏壓的 DLTS 圖形	
圖 4.24a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V/-1.5 V 各溫度的 transient 圖形.....	91
圖 4.24b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1.5 V/-1 V 各溫度的 transient 圖形.....	91
圖 4.25 不同氮濃度經由光學以及電特性所得 CB offset.....	92
圖 4.26 不同濃度與厚度 Arrhenius 圖比較.....	92



第一章 緒論

1.1 研究動機

由於近年來的科技進步，奈米(nano-)或是次奈米(sub nano-)尺度的各類型半導體奈米結構紛紛問世，這也有賴於 MOCVD、MBE...等長晶技術的蓬勃發展，對於這些半導體奈米結構，各研究團隊也積極的投入其中，像是量子點(quantum dot, QD)、量子井(quantum well, QW)、量子線(quantum wire)...等，針對這些新穎的異質接面的結構作深入的討論，而這些半導體奈米結構也在個應用層面上廣泛的被運用，例如 M. Kondow[1] 在 1995 年所提出 InGaAsN 四元化合物便是現今大量運用於光通訊的材料，但是這些結構在工業界運用之外，其實包含有許多特別的物理特性於其中，尤其在半導體材料成長在奈米結構時，其所展現的特性與一般塊材結構下是完全不同的，當結構成長的尺寸相當於電子的物質波波長時，這時候所展現的效應在古典力學中是完全無法預測的，在這樣的結構底下，量子力學便會大大的被運用，所以在半導體的奈米結構上我們主要都是使用量子力學的理论。而就最簡單的量子井結構，以一般單電子的假設下，我們想要去計算其電子所被量子井結構侷限的位勢，卻會發現到我們無法確切的知道量子井結構的侷限位勢，對一般 type-I 的結構而言，電子所面對到的是兩個材料間 CB(Conduction Band) offset，而對於現今許多異質接面的研究，在能帶的分析上面仍舊不多，一般大多針對半導體的量子態作大量的研究，在這邊我們希望利用材料光以及電的特性去做分析，來了解半導體奈米結構的能帶。

半導體結構上一般會表現出來的特性大多跟量子態有關，因為大量的載子受到位勢的侷限而聚集在量子態中，所以不論在光或是電的特性都是由量子態所主導，在這邊我們希望能去針對異質接面的能帶作分析，便可以藉助缺陷的幫助，在樣品成長過程中，大多都會出現缺陷的產生，而缺陷的出現便代表著完美的量子態結構被破壞，如此一來，

藉由缺陷的產生我們也許可以利用其量測出能帶相關的數值，也利用量子力學的特性，適當的成長我們的結構，形成較不具量子效應的結構，分別針對不同的樣品去做量測與比較，試著解析出半導體奈米結構的能帶。這邊我們所選擇的異質界面為 GaAsN/GaAs 量子井結構，選擇這個材料的原因在於其能帶上的表現比較特殊，其為一個高應力下的結構，且通常會大量的降低 CB 而對 VB 的影響甚小，但在我們的研究當中仍然針對其 VB 做了一番討論，原因在於這個材料結構下其能帶為 type-I 或是 type-II 引發眾多的討論，在下面我們會做更仔細的介紹。另外在量子井結構上，我們可以很簡單的調變我們所成長的厚度以及氮濃度去控制量子井的量子效應程度，通常在這樣的簡單結構當中，我們比較好去掌握其最基本的物理特性，而不會有太多其他的效應產生，所以在這邊我們以量子井結構成長 GaAsN/GaAs 的異質界面去對其做能帶的深入探討。

1.2 GaAsN/GaAs 材料簡介



$\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ 是最新穎的三五族半導體材料之一，當 $y \sim 3x$ 時其與 GaAs 基板晶格匹配，其應用的範圍很廣，不僅只有在光通訊，例如 multijunction solar cell 和 Heterojunction bipolar transistor。但是因為砷(arsenide)和氮(nitride)原子之間的差異性很大，所以很難去製造出高品質的砷化氮化合物，而這些特性會更直接的表現在 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 三元化合物材料當中。當加入少量的氮時會大幅度的改變化合物的光學特性以及能帶結構，一般來說，半導體的能隙與晶格常數的大小成反比，我們由 Vegard's law 可以得到這樣的結果，當晶格常數增加，對應的半導體能隙便隨之下降。但是這對 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 三元化合物在 x 小於 0.015 時卻不如此成立，由圖[1.1]可以看到室溫下 GaAs 與 GaN 的能隙分別是 1.42 eV 和 3.4 eV 如果以 Vegard's law 去計算 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 能隙一定會大於 1.42 eV，但是實際上 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 的能隙並非界在 GaAs 和 GaN 之間，這是因為其 bowing coefficient 很大，所以在這邊 Vegard's law 並不適用，當加入的氮小於百分之五時，會強烈的降低 GaAs 價帶能量，如此一來 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 材料系統其能隙可以涵蓋 1.0~1.4 eV。除此之外因為 GaN 的晶格常數遠小於 GaAs，當成長 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 在 GaAs 基板上時承受著雙軸向的張力(biaxial tensile strain)如圖

[1.2]所示，在此張力之下會使GaAs_{1-x}N_x產生一個較小的能隙且晶格不匹配約百分之二十，這些特殊的性質引起了對GaAs_{1-x}N_x材料很多的興趣。

如同前面所提到的，砷原子與氮原子其大小與軌道能量的差異性都很大，所以造成GaAs_{1-x}N_x材料的optical bowing coefficient與氮濃度的相關性很高。Wei 和 Zunger[2]將GaAs_{1-x}N_x材料的能隙分為兩大類(i)band like region對應的bowing coefficient相對較小，(ii)impurity like region對應的bowing coefficient較大與加入的氮濃度相關性較高。對於GaAs_{1-x}N_x能帶Sakai [3]由理論上去預測為type-II，Sun[4]則是由光學實驗證明其為type-II，但是由Bellaiche[4]及Krispin[5]等人的理論計算與實驗結果卻為type-I，所以目前GaAs_{1-x}N_x是type-I或是type-II仍有爭論，在這邊我們想藉由深層的缺陷能階來探討能帶的結構，且利用電性量測針對GaAs_{1-x}N_x材料中的缺陷作討論，希望能藉由量測一系列不同厚度、不同濃度的GaAs_{1-x}N_x材料量子井結構光特性以及電特性來分析在這個結構下的能帶以及缺陷彼此之間的關係，讓我們能夠完全解析出當摻雜氮時對能帶的影響以及產生的缺陷。



1.3 論文架構

本篇論文利用許多基本的光學以及電性的量測，來探討 1.2 GaAs_{1-x}N_x/GaAs 量子井結構下的特性，利用這些基本量測如：PL (Photoluminescence)、TRPL (Time-Resolved photoluminescence)、C-V (Capacitance-Voltage)、DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy)...等，希望能深入的探討其特性以及產生的原因，並且討論其運用之價值。下面我們要介紹這篇論文的章節安排：

第一章介紹材料的一些基本知識，針對我們所探討的GaAs_{1-x}N_x量子井系統作初步的簡介，來便是說明這篇論文的動機。

第二章我們將針對樣品的製作以及作電性量測前的一些處理，但是關於樣品的成長並

不是這篇論文的重點，所以樣品成長的細節並不會詳加描述，但為了確保我們所研究的樣品特性，我們針對樣品將會進行一些基本的量測，如 TEM、X-ray，對我們所實驗的樣品作初步的了解。除了樣品的成長以及製備過程之外，在這章中我們也會稍微提及我們所有使用的量測系統，基本的原理因為儀器使用皆相當廣泛，所以基本原理在這邊就不詳加描述。

第三章開始針對我們的量測作探討，在這章我們利用光學量測去了解材料系統的能帶情形，其中包含針對各個不同厚度以及不同氮濃度的量子井。在本章的最後面我們會針對GaAs_{1-x}N_x當氮濃度很低的時候，我們可以利用一個簡單的理論計算去了解其能帶在應力下隨溫度變化的情形。

第四章則是以基本的電性量測去探討缺陷隨著量子井厚度或是氮的濃度的變化，在這個章節中我們會利用各種不同的量測去探討缺陷的基本特性，利用在各種變化下所量測得的結果去討論，找出樣品中所屬的缺陷是何種類型，進而找出產生缺陷的原因。

第五章也是本篇論文的最後一個章節，在這章我們將簡單的回顧我們在各種量測下所作出的結論，最後會針對的未來可以進行的研究作討論，希望能對GaAs_{1-x}N_x量子井系統有一個完整的認識。

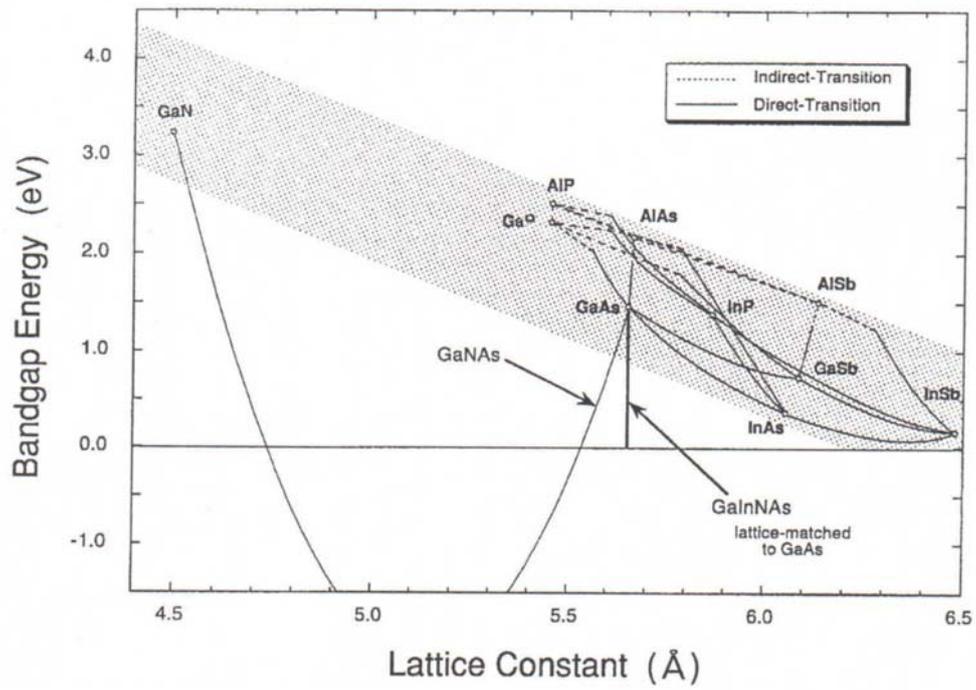


圖 1.1 半導體材料晶格常數與能隙關係圖

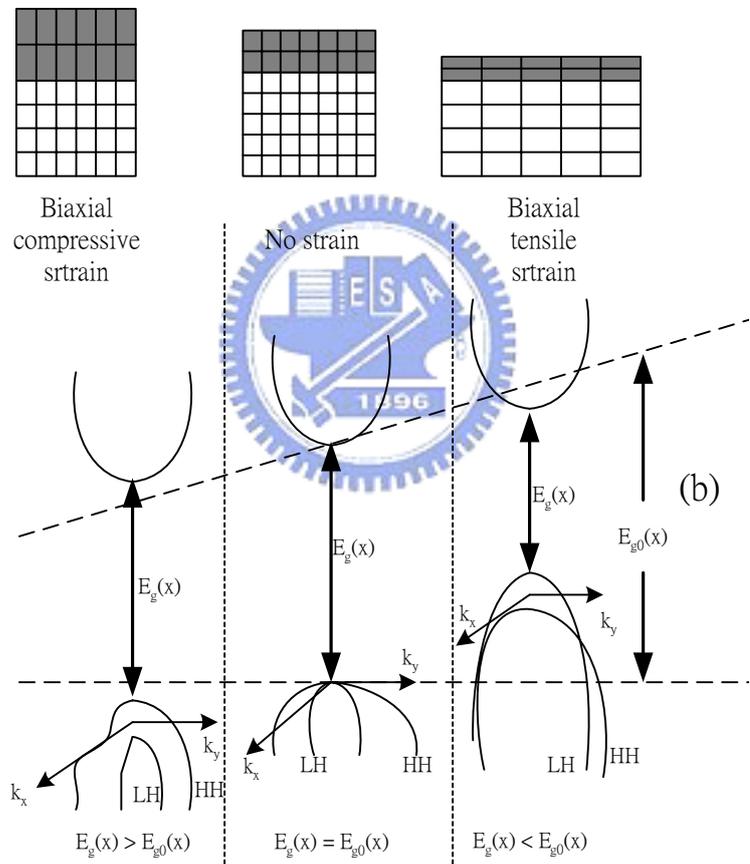
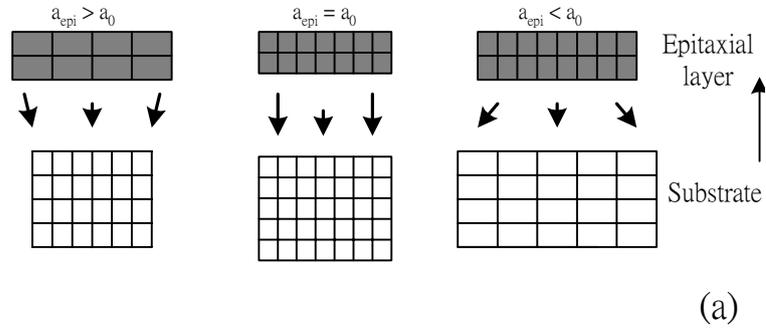


圖 1.2 晶格受到應力作用下能隙變化的情形

第二章 樣品成長與量測系統簡介

2.1 樣品成長

2.1.1 MOCVD成長GaAs_{1-x}N_x/GaAs量子井系統

本篇論文的樣品都是由李威儀老師實驗室所提供，而所有的樣品都是由有機金屬氣相沉積法(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)所成長，其長晶所使用的基板為(100)方向的n⁺-GaAs基板厚度大約是 0.4μm，成長溫度固定在 550 °C，各種元素所使用的材料分別是 Ga 使用 TEGa(triethylgallium)、As 使用 arsine，而 N 則是使用 DMHy(dimethylhydrazine)，n型的摻雜是使用Si摻雜濃度大約是在 $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3} \sim 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ 左右，以上面的條件來成長一系列GaAs/GaAs_{1-x}N_x/GaAs單一層量子井的樣品，其厚度變化一直由 40 Å、60 Å、120 Å、175 Å、250 Å與 295 Å，其中在 250 Å的厚度之下除了原本的 1.8%，還成長了另外兩個不同的氮濃度分別是 1.2%與 1.8%，圖[2.1]是我們所成長的樣品結構圖，在其旁邊的表[2.1]與表[2.2]分別列出兩個系列的編號與參數，其中除了在 250 Å的厚度下其上層的GaAs是 0.2 μm其餘的厚度則都是成長 0.3 μm。詳細的長晶參數可以參考文獻[6]。

2.1.2 初步量測

在成長完樣品之後，我們可以利用 x-ray、TEM...等量測儀器先對我們所成長的樣品作初步的量測與了解，圖[2.2]是各個厚度下量測出來的結果，在成長的各個厚度下都可以看到很好的干涉條紋，代表著我們所成長的樣品仍然維持著不錯的特性，量子井的結構完整並沒有因為太強的應力而產生鬆弛(relax)的現象。另外圖[2.3a]與圖[2.3b]是厚度 295 Å的 TEM 圖形，第一張圖[2.3a]是在較大的範圍內所看到的圖形，另外一張圖則是縮小範圍內照出來的圖形，圖中未標明量子井與 GaAs 間的介面，我們將介面處以線段作為標示，由 TEM 的圖形很明顯的看到量子井的結構很完整，並沒有出現太多很明顯

的缺陷如插排...等，且介面也很平整代表我們所量測的樣品是處在應力作用下的情形。

2.1.3 製備電性樣品

論文中大部分樣品的電極是由王錦雄學長與莊銘宏學長所製作，成長完的樣品為了要製作電性量測所需要的電極，我們利用熱蒸鍍方法在樣品的正面度上 Al 形成蕭基界面 (Schottky contact)，利用調變蕭基界面所形成的空乏區，讓我們得以量測樣品不同區域的特性。除了蕭基界面之外我們仍然需要在樣品的背面製作歐姆界面 (Ohmic contact) 如此我們才能量測得樣品的訊號。在製作樣品之前需要一連串清理的步驟，其清理的步驟如下：

- (1) 沖泡 D.I water (去離子水)，約 3 分鐘 (去除表面一般雜質)，並用氮氣吹乾。
- (2) 將晶片浸泡於 A.C.E (丙酮溶液) 中，約 2~3 分鐘，去除表面油漬。
- (3) 沖泡 D.I water (去離子水)，約 3 分鐘 (去除 A.C.E)，並用氮氣吹乾。
- (4) 至入經由稀釋過的鹽酸溶液 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) 中，約 2~3 分鐘 (去除陽離子及氧化層)。
- (5) 沖泡 D.I water (去離子水)，約 3 分鐘 (去除殘留的酸液)，並用氮氣吹乾。

經過清理後的樣品，在其上覆蓋我們所需要的mask定出我們的金屬接面的面積大小，而本篇論文中所量測的面積大小為 0.01767 cm^2 ，之後再置入蒸鍍機內等待真空至 3×10^{-6} torr下，便開始以熱蒸鍍的方式鍍上Al。另外歐姆界面我們則是使用In，先在樣品的背面上點上兩個In ball經過高溫爐管約 300°C 的加熱後，在量測兩個In ball間的電阻值，使其電阻值低於 10Ω 再將其放置在塗滿In的Si基板上，如此一來便完成了我們電性量測所需要的樣品製備。

2.2 量測系統簡介

2.2.1 光激發螢光量測系統(PL)

本篇論文所使用的 PL (Photoluminescence)量測系統是楊賜麟老師實驗室所提供，其中包

含有：

- (1) 固態雷射(solid-state laser)：波長為 532 nm，最大輸出功率為 1.3 mW，雷射穩定度是在 1.9%以內，RMS 平均雜訊為 0.7%，驅動電流 6 安培，為 CW 雷射，利用此雷射可以激發樣品的發光。
- (2) 衰減濾光片組(Variable Neutral Density Filter)：為了要調整入射雷射功率所以利用衰減片去控制我們的輸入功率。
- (3) 光遮斷器(Optical chopper)：我們所使用的是 7/5 孔型式，固定頻率在 500 Hz 其目的在於使連續波的雷射形成方波的形式。
- (4) 聚光透鏡(Focus Lens)：利用聚光透鏡我們將雷射光聚焦在樣品上。
- (5) 溫控裝置：因為要量測低溫與變溫的光學特性，所以其中含低溫系統，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)。系統的最低溫大約在 21 K，利用這些低溫系統我們可以利用循環 He 的壓縮機與溫控器的加熱器相互配合可以控制我們所想要的溫度來量測。
- (6) 高通濾光片(Long-pass filter)：我們所使用的是 695 nm 的濾光片，目的為濾掉雷射光，避免其進入光偵測器中。
- (7) 分光儀(monochromator)：型號為 ARC Spectro-275，聚焦長度為 27.5 cm 內部含有三塊光柵，根據實驗所需要的波段範圍決定光柵的選擇，以本研究中的樣品，其所使用的光柵為 600 groove/mm(BLZ=1000 nm)。
- (8) 光偵測器(photodetector)：使用的是 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 STANFORD RESEARCH SYSTEM SR850，其目的是在量測微小的交流訊號。

利用上面所提到的儀器，其設備架設如圖[2.4]所示，PL 系統可以在各溫度下針對我們的樣品做量測，也可以利用不同衰減倍率的濾光片針對不同的雷射激發強度做量測，要

說明的一點是為了保護我們的儀器，PL 所量測到的訊號最高強度將設限在 0.055，故 PL 圖形當中會有部份曲線因強度的關係而被截掉，為了要作高激發強度的量測我們可以將樣品所發出的螢光在進入到分光儀之前就利用濾光片做衰減，經過衰減的圖型我們會在其上做標示。

2.2.2 電流電壓量測(I-V)

量測樣品的電流與電壓特性是在電性量測實驗中的第一個步驟，在經過前面的熱蒸鍍步驟之後，可以利用 I-V 特性的量測了解我們樣品在成長與經過電極製備後其特性是否良好，利用蕭基接面的電流特性，我們可以去擬合樣品的漏電流、串聯電阻 r_s 與理想因子 n 。本研究利用 KEITHLEY 236 作 I-V 進行量測，文中有量測的樣品其理想應子大約在 1.4 之內，而漏電流大約在 10^{-10} mA，串聯電阻約在 100~500 Ω 。

2.2.3 電容與導納頻譜量測(C-V、C-F、G-F)

蕭基接面下我們可以藉由調變其空乏區，即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納值有關。首先是 C-V 曲線，利用量測不同 DC 偏壓下的電容值可以讓我們找出各區域載子濃度變化，由縱深變化圖可以初步了解樣品是否存在有載子侷限或是存在有大量缺陷而造成空乏，而縱深變化圖可以藉由平行版電容公式所求得。在 C-V 量測下我們可以調變 AC 訊號的頻率，看載子在不同頻率下的反應。而對頻率的詳細研究便需要 C-F 與 G-F 量測，利用我們可以調變 AC 的頻率由 100 Hz 到 15M Hz，在不同的溫度之下可以藉由量測 C-F 與 G-F 頻譜探測載子的時間常數 τ ，一般稱作放射時間(emission time)，藉由電容導納對頻率的量測可以了解到缺陷在各個溫下其不同的輻射時間進而求得其活化能 E_a 與捕獲截面積 σ_n ，除此之外針對不同偏壓下的量測也可以了解缺陷所發生的區域。這邊我們所使用的儀器是 HP4194 阻抗/增益相位分析儀對我們樣品進行上面的量測，除了上面描述的量測之外，transient 的量測也是利用此分析儀進行。

2.2.4 暫態電容量測(transient)

暫態電容量測所使用的原理很簡單，基本上是利用調變蕭基的空乏區，當我們要量測缺陷放射載子時，先加上一個較小的 DC 偏壓(一般為小的逆向偏壓)在經過一段填充時間(filling pulse width)之後，將 DC 偏壓加到逆向大偏壓，此時空乏區擴大，原本捕抓載子的缺陷區域便會開始釋放出載子，當 DC 調變回來時同時會有 AC 訊號加入開始量測電容變化，因為缺陷釋放出自由載子為維持蕭基空乏區內的電中性，所以空乏區寬度會漸漸變小，如此一來由前面的平行板電容公式可知隨著空乏區的縮小電容值會慢慢變大，直到缺陷完全釋放完電子，但如果缺陷濃度極高如 dislocation...等，則電容值將不會飽和而 transient 將呈現對數的圖形，反之如果電容值會飽和代表此缺陷是呈現 point defect 的特性為指數變化。另一方面想量測缺陷捕抓載子的特性，只需將前面所加的偏壓交換，變形成量測缺陷捕抓載子的特性。

2.2.5 深層能階暫態電容量測(DLTS)



最後是我們的深層能階暫態電容量測，這個量測與 transient 的量測原理相同，但是這邊是利用連續不斷的暫態電容量測，其隨著溫度的變化量測最大電容變化值的溫度，藉由儀器我們可以調整我們的速率窗(rate window)，控制量測的放射時間常數 τ ，當其電容變化最大值時代表其缺陷在最大變化值的溫度下放射載子的時間常數與我們所設定的時間常數最接近，如此一來便可以找出我們所設定的時間常數其對應的溫度範圍。DLTS 可以量測多數(majority carrier)與少數(minority carrier)載子的缺陷，同時其靈敏度很高尤其是較深層的能階也可以被觀察到，所以廣泛運用在半導體的缺陷量測。

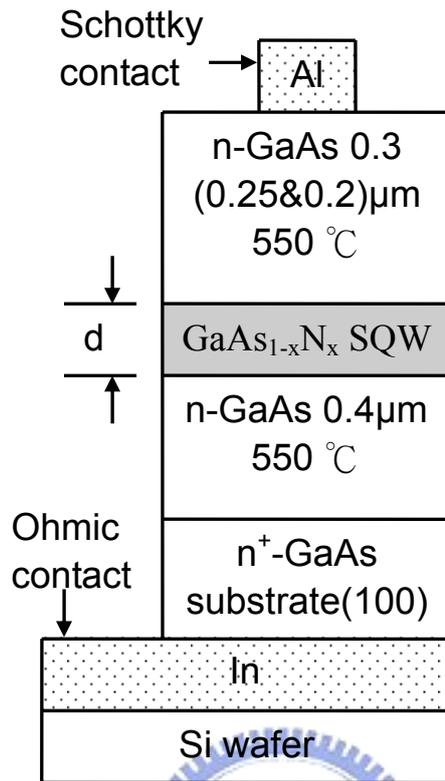


表 2.1 一系列不同厚度量子井樣品編號與對應厚度

Sample No.	19	21	38	39	63	40
d(X=1.8%)	40 Å	60 Å	120 Å	175 Å	250 Å	295 Å

表 2.2 厚度 250 Å 下成長三個不同氮濃度的量子井

Sample No.	63	65	66
X(d=250 Å)	1.8%	1.2%	0.6%

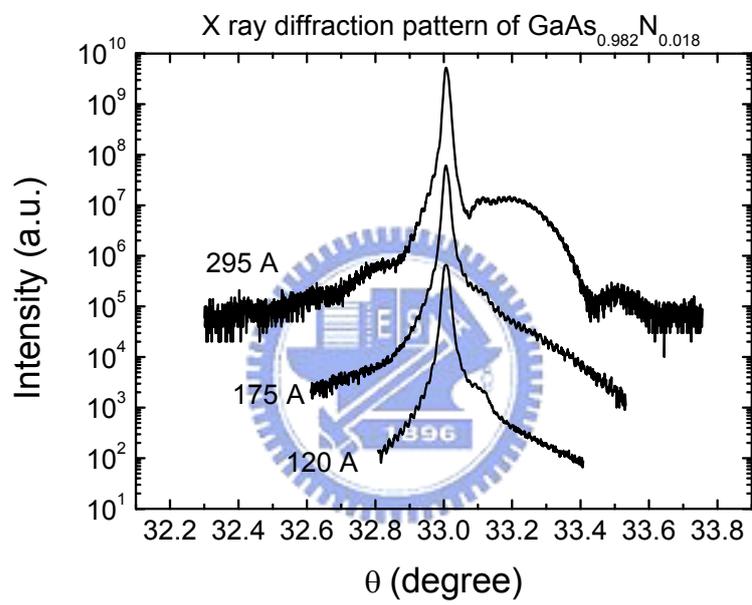


圖 2.2 不同厚度的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 量子井x ray繞射圖形

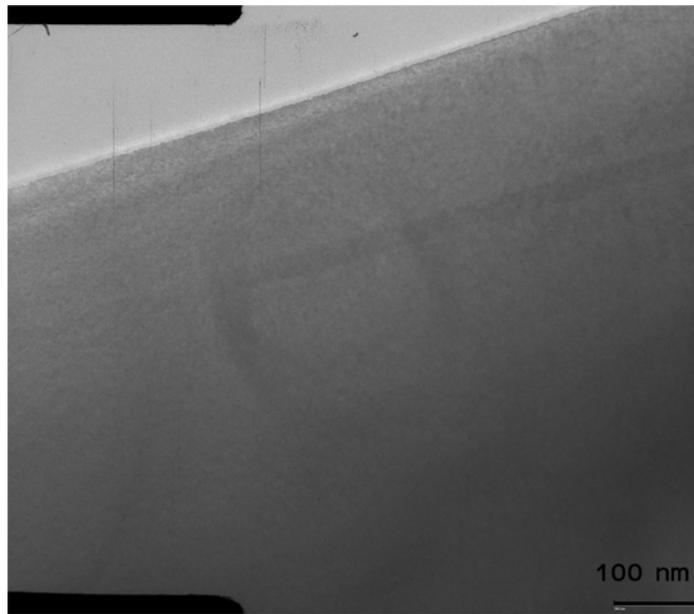


圖 2.3a 厚度 295 Å 樣品的 TEM 圖形

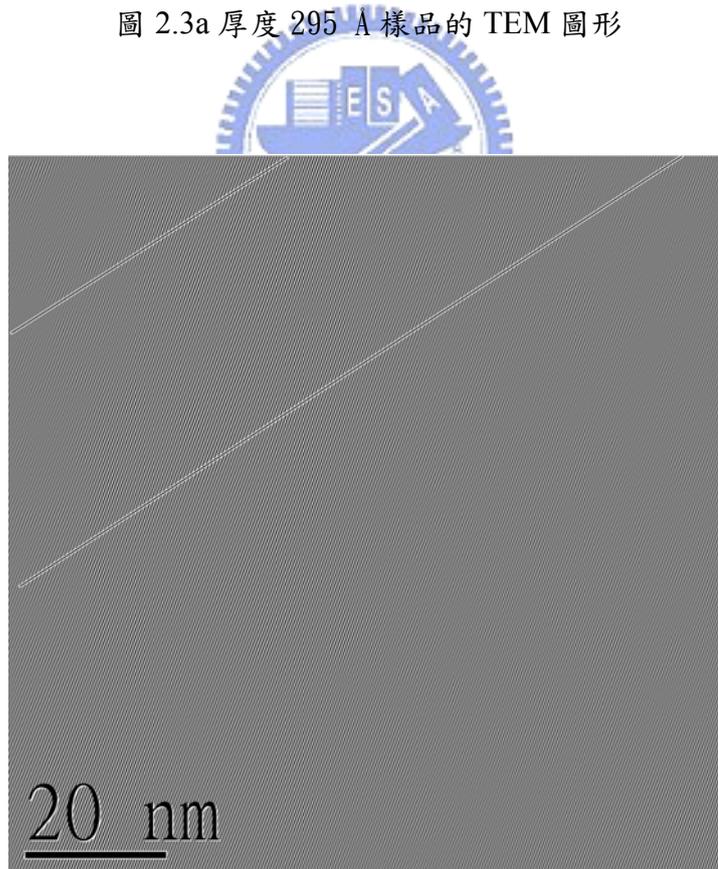


圖 2.3b 厚度 295 Å 樣品的 TEM 圖形縮小所照的範圍

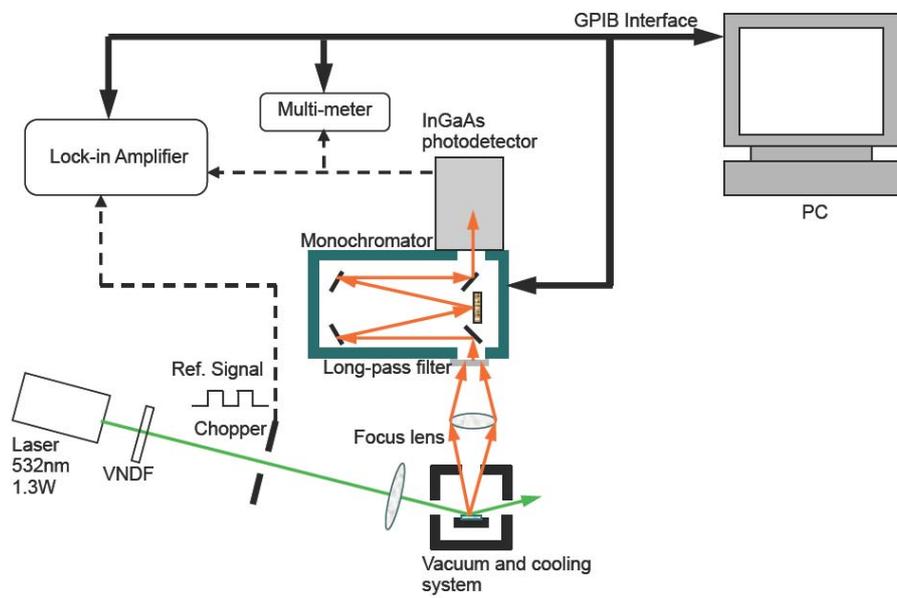


圖 2.4 PL 量測系統架設圖

第三章 深層能階光學特性與能帶討論

3.1 深層能階 (Deep-Level emission)

3.1.1 量子井厚度光激發螢光量測 (thickness dependence of the PL spectra)

首先利用 photoluminescence (PL) 量測系統針對不同厚度而氮濃度皆是 1.8% 的樣品作基本量測再加以討論，分別對低溫改變激發強度 (power dependence) 與固定激發強度改變溫度 (temperature dependence) 兩種基本量測，對樣品的特性作探討。首先針對一系列不同厚度的量子井作量測，圖[3.1a]、圖[3.1b]以及圖[3.2]分別為 40 Å 低溫 30K 下低激發強度 (low excitation)、高激發強度 (high excitation) 以及固定激發強度下變化溫度 PL 圖形，除了這個厚度以外本研究同時也量測了 60 Å (圖[3.3a]、圖[3.3b]及圖[3.4])、120 Å (圖[3.5a]、圖[3.5b]及圖[3.6])、175 Å (圖[3.7a]、圖[3.7b]及圖[3.8])、250 Å (圖[3.9])、295 Å (圖[3.10]) 以及 590 Å (圖[3.11]) 圖中我們標示出對應的發光能量，激發強度以及變化溫度。在這些 PL 頻譜中可以看到一些相當一致的特性，除了高能量的量子井訊號 (quantum emission) 之外，在低能量出現了另外一個分佈很廣的缺陷訊號這訊號在先前的文獻中也可以發現到 [7][8][9]，這個訊號相較於量子井是非常的胖而且一直到 0.9 eV~0.8 eV 都有其訊號的分佈，相較之下很明顯高能量的訊號是來自於 $\text{GaAs}_{0.982}\text{N}_{0.018}$ 量子井的訊號，因為樣品的結構是單一層量子井結構，所以一般最主要發光特性是來自於量子井訊號，但現在除了量子井訊號之外，額外產生的低能量訊號便有可能是源自於某種缺陷所造成的載子復合中心 (recombination center)，如圖[3.12]所示標示了各種可能的躍遷，除了原本的 band to band transition 之外，如果在接近 Valence Band (VB) 產生一個 acceptor deep-level 時便會產生 band to acceptor transition，反之同理如果在靠近 Conduction Band (CB) 附近產生一個 donor shallow-level 便也會產生 donor to band transition 出現，所以這邊我們可以暫且將低能量的訊號看成一個缺陷訊號，但目前尚無法確定其是何種 transition 及何種缺陷所造成。除了上面所描述的特性之外，還可以觀察到另外一些針對量子井以及缺陷訊號的特

性。首先對激發強度作分析可以很明顯的發現，當低激發強度時缺陷訊號與量子井訊號強度相當接近甚至超過量子井訊號，但隨著激發強度增強量子井訊號也隨之增強，但缺陷訊號增強幅度遠小於量子井訊號。當我們增加輸入的光子數讓更多電子電洞對產生之後便有較多的載子躍遷到量子井的基態(ground state)，而缺陷訊號雖然也增加強度但過了特定強度之後卻相對弱的許多，也就是在高激發強度下量子井的光譜主導了整個PL頻譜，反之在低激發強度下缺陷便主導整個頻譜。這可以解讀為當電子電洞對數目增加時缺陷訊號逐漸呈現飽和，也就是缺陷並沒有無限制的補抓載子，當載子增加到一定的數目之後缺陷被填滿，絕大部分的載子便躍遷到量子井的能態，所以到了高激發強度才會由量子井訊號所主導。為了確認缺陷訊號的來源，我們再加以確認樣品的背面訊號，由圖[3.13a]及圖[3.13b]分別是 60 Å背面的變溫圖形以及 250 Å低溫改變激發強度的量測，其發光訊號大約都在 1.255 eV左右與正面的缺陷訊號有一段差距，而且量子井與基板之間還間隔了約 0.4μm，所以正面缺陷訊號不大可能是來自於背面的訊號，這個缺陷訊號在先前許多研究都有在低溫成長下liquid encapsulated Czochralski (LEC)的GaAs基板中發現到[10], Chiang *et al*[11]. and Ohbu *et al*[12]也都有量測到這個訊號且將其來源是GaAs本身 V_{Ga} 的點缺陷(point defect)，而點缺陷也與前面PL針對激發強度的相關量測相符合特性相符合，在高激發強度之下深層能階的訊號會達到飽和，而點缺陷通常在強度上會有飽和的情形出現。除了上面有提到的樣品之外，也成長了兩個二十個週期的量子井結構，由圖[3.14]中可以看到其低溫PL量測結果，同樣的除了量子井的訊號之外，也可以很清楚的看到前面所討論的深層缺陷訊號，代表在這一系的樣品之中都可以看到相同的現象，且跟結構無關。

過了 295 Å 之後，量子井在這個厚度已經開始接近沒有量子效應的出現了，這可以由基本的量子力學去做估計，也就是說這個厚度開始已經漸漸的不具有量子井的結構，而從 295 Å 以及 590 Å 的 PL 圖形中也確實可以看到，對 295 Å 而言一直要激發強度高到 326 mW 才能有類似像量子井的訊號出現，而對 590 Å 已經看不到量子井的訊號了，所以隨著厚度上的變化可以很清楚的看到當量子井的愈厚其品質愈差發光的強度也愈

弱，當其厚度不斷的增加，侷限電子與電洞的波函數的範圍變愈大，入射雷射光時便是將電磁場加諸在樣品之上，如此一來電子電洞其波函數會各自朝不同方向去產生偏移，此時如果侷限波函數的範圍很大則會降低兩個波函數之間的重合的部分，由量子力學可知電子電洞對產生復合的機率與波函數重合的多寡有關，故當量子井厚度增加時電子電洞對復合的機率將會降低，這與我們所量測到的結果完全一致。要加以說明的是，因為儀器量測的限制其可接收的訊號強度最高只能到 0.055，所以有部分的圖形是因為量測限制才被截掉，而高激發強度則是將樣品螢光訊號作衰減之後所作的量測，其衰減比例都標示在圖中。另外高激發強度下會發現樣品有些微的紅移，這部分可能是因為輸入的雷射訊號較高造成樣品本身些微的加溫，如此所產生的紅移現象。在變溫的量測上在各個厚度的特性是十分一致，一般很基本的高溫紅移以及強度減弱的現象都可以很清楚的在各圖形中發現到，這是因為材料能隙隨溫度增加而變小故發光波長產生紅移，而高溫載子獲得更多熱動能使其更容易跳出量子井之外，如此一來變造成了其發光強度下降。除此之外針對缺陷的訊號，可以發現到其隨溫度的變化相較於量子井是相當敏感，也就是隨著溫度增加缺陷補抓載子的能力下降，其中也可能是缺陷接近於 VB 或者是 CB 隨著溫度增加其釋放出其補抓的載子，所以高溫時只剩下量子井訊號而缺陷訊號幾乎是看不見的。

由前面的討論可以知道，在氮濃度為 1.8%時我們改變不同的量子井厚度都可以發現到除了量子井之外的另一個缺陷訊號，所以在圖[3.15]將各個厚度PL圖形畫在一起做比較可以發現到，隨著厚度的增加除了先前所提到的量子井訊號減弱以外，還可以明顯看到紅移的趨勢。由基本的量子力學理論可知量子井隨著厚度增加其量化的能態高度是隨之下降即 $E \propto 1/L^2$ ，其中 E 為量化所提升的能態而 L 便是量子井寬度，所以隨著厚度增加便會產生紅移的趨勢，在圖[3.16a]中將各厚度量子井的發光能量對厚度作成圖可以更明顯的看到這個趨勢，當厚度加到 250 Å量化的程度便已經降到很低的能量，所以在 250 Å之後的厚度基本上都可以視作由 $\text{GaAs}_{0.982}\text{N}_{0.018}$ 的 CB edge到 VB edge的能量，在文獻當中[13][14][15][16][17]可以知道當加入一點點氮(dilute nitride)時會大幅的降低CB edge但

卻對VB的影響很小，所以加入氮的效應幾乎可以看成主要是降低CB edge，如此一來，隨著量子井厚度增加而產生的訊號紅移可以看成主要原因是由於CB基態的能量降低。除此之外在圖[3.15]中會發現到另一個很特別的現象，除了量子井訊號的紅移可以很清楚的看到之外缺陷訊號也同時產生紅移的現象，而缺陷訊號的紅移量與量子井訊號幾乎相等，在圖[3.16b]整理出量子井與缺陷訊號的發光能量便可以更清楚了解到其變化趨勢，所以這兩者的訊號之間大約都維持著接近 0.2 eV左右，在VB之上 0.2 eV便很接近GaAs點缺陷 V_{Ga} 所造成的能階。而深層能階缺陷訊號的載子復合行為應該是與量子井的CB基態有關，因為背面訊號與量子井的基態相距了 0.4 μm 以上故不大可能產生與基板的缺陷復合，而是在量子井附近或其中的深層能階缺陷所造成，如果這個訊號跟基板所產生的訊號是同一個來源其也就是必須由基板一路延伸到量子井附近才有機會產生如此的復合訊號，而能量上的差距便可以視為在很高應力作用下使能態產生偏移，而加入氮會使CB降低大約 300 ~400 meV這是否會對缺陷能階造成一定的影響也尚未有定論。所以暫且將缺陷訊號看成電子由 $\text{GaAs}_{0.982}\text{N}_{0.018}$ 的CB與附近或是其中深層缺陷訊號的電洞產生復合而出現的訊號，如此一來深層能階是比較容易抓電洞的缺陷所形成的一個復合中心，其訊號所對應的能量值便是由CB的基態到深層能階間之間的能量差值，如果以上面的能量去計算深層缺陷比較有機會是對應到 V_{Ga} 點缺陷大約是在VB上 0.2 eV，而在文獻大約是 0.25 eV及比較接近背面的訊號，這些微的差值應該便是在 $\text{GaAs}_{0.982}\text{N}_{0.018}$ 量子井中高應力下或是 $\text{GaAs}_{0.982}\text{N}_{0.018}$ 的CB影響造成能量偏移。

我們針對 250Å 圖[3.9]再作更仔細的探討，可以發現到除了在其他厚度都有顯現的訊號之外額外又出現了兩個訊號，其中一個比較明顯的是 1.319 eV，另一個介於量子井的訊號以及缺陷訊號之間較不明顯的 1.172 eV。對 1.319 eV 其訊號強度很弱且也類似於缺陷的訊號是比較胖，不同於量子井本身的訊號，這個訊號在各厚度都沒能看到，而比較有可能是來自於 GaAs 的 CB 到深層能階之間的躍遷，在較厚度較小的量子井當中其量子井訊號正好會在這個額外訊號的附近，而 250 Å 是所有厚度當中發光強度最弱即復合能力最差但仍然可以清楚的看見量子井訊號的厚度，這也許是只有 250 Å 可以看見到這

個訊號的原因。而另外一個訊號是低於量子井訊號大約 42 meV 這個訊號我們暫且猜測其為加入氮所造成的成分波動效應(N composition fluctuation)所產生的訊號，因為在先前的研究中[18]也發現到，當氮濃度為 2%時也可以看到一個低於量子井約 30 meV 的訊號，而這個訊號便是因為氮的成分波動效應所造成的。

3.1.2 氮濃度與深層能階(N composition dependence of deep-level emission)

這個段落分別針對 250 Å 作更深入的探討，在這個厚度下我們成長了三個不同氮濃度的量子井結構，其濃度分別是 1.8%、1.2%以及 0.6%。而這三塊樣品除了氮濃度上的差別之外，結構上完全相同，希望藉由量測這些樣品這樣可以了解深層能階的訊號與氮濃度的關係。由於 1.8%的圖形在前面已經出現過，所以這邊不在重複，而圖[3.17a]、[3.17b]與圖[3.18a]、[3.18b]分別是氮濃度為 1.2%以及 0.6%的低溫 PL 改變激發強度的圖形，在激發強度上的變化可以發現和前面相當一致的趨勢，當高激發強度時，主導整個頻譜的便是量子井訊號，藉由這樣的特性可以很好去區分子態的訊號，而比較三個濃度可以知道當氮濃度最多的 1.8%其訊號是最差，而 0.6%次之最好的是 1.2%，這也許是因為氮濃度最高時量子井的品質最差，當氮濃度降低時量子井的品質變好但如果在持續降低氮濃度會讓 CB edge 抬升很多，此時量子井的侷限最差所以載子侷限在量子態中的量減少，如此一來 0.6%的訊號便又再降低。在圖[3.19]是將三個不同濃度的低溫 PL 圖形畫在一起做比較(為了好比較其中 1.8%是在 22 K)，同樣的與 1.8%看到除了量子井與深層缺陷訊號之外的額外訊號，在低於量子井訊號的地方都有看到一個新出現的訊號，但是在 1.2%與 0.6%的 PL 中卻沒能看到如 1.8%中高於量子井訊號的 1.319 eV，可能是因為在 1.2%時量子井侷限的效應較好如此一來便比較難看到 GaAs 與深層能階之間的訊號，或是太接近量子井訊號的關係，而 0.6%其發光訊號卻與 1.319 eV 的訊號重合，所以在這兩個濃度下都比較難去看到這個高於量子井訊號，來自於 GaAs 與深層能階間的復合訊號，但是我們相信這個訊號在三個樣品之內都是會產生的但只是因為其他的原因讓其訊號在 PL 頻譜圖上無法明顯的看到。

三個樣品都有出現的低於量子井訊號的額外訊號分別是 1.172 eV ($X=1.8\%$)、1.245 eV ($X=1.2\%$)與 1.33 eV ($X=0.6\%$)，將這些訊號整理成圖[3.20]相互比較，很明顯的三個發光訊號：量子井訊號、在量子井低能量附近的新訊號與深層能階的缺陷訊號都有接近相同的紅移趨勢，紅移的原因與前面厚度變化產生的原因相似，減少氮濃度的量便會使 CB edge 抬升如此便會產生紅移的情形，而量子態與深層能階間的紅移都已在前面解釋過了，新出現的訊號也隨之產生相同的紅移，在前面我們曾經猜測 1.8%低於量子井的發光訊號是氮的成分波動效應所造成的，而這邊減少氮濃度 CB edge 抬升而隨之抬升，這更確認了我們再前面的假設，所以再 250 Å 時不同的氮濃度下可以看成在 CB edge 之下會有一個氮成分波動效應造成的訊號。其實除了 250 Å 之外圖[3.10]的 295 Å 在高激發強度之下也可以看到些微的訊號出現，但是因為強度較弱且 295 Å 量化的能態更低使訊號十分接近，所以量測上並沒有辦法把兩個訊號區隔開來。



3.2 GaAs_{1-x}N_x能帶系統討論(Band diagram of the GaAs_{1-x}N_x)

藉由前面針對厚度以及濃度的一連串分析，我們可以大致上去了解到GaAs_{1-x}N_x量子井系統的發光特性，在這個段落當中我們希望藉由其發光特性，尤其是產生了深層能階的訊號，來了解GaAs_{1-x}N_x/GaAs材料系統所形成的能帶。前面的章節曾經提過，當加入了一點點氮(dilute nitride)時會大幅的降低CB edge而對VB有較小的影響，而GaAs_{1-x}N_x/GaAs材料系統是type-I或是type-II在各方仍有爭論，而現在我們便利用前面的光學量測去做分析。利用 250 Å不同濃度的樣品，在圖[3.21]、圖[3.22]及圖[3.23]分別畫出各個不同氮濃度下的能帶圖形，圖形中包含有許多能量，以粗線標示出PL上所量測到的躍遷能量，其餘的則是利用量測到的躍遷能量去計算出來的，而要注意的是這邊都是利用低溫所量得的結果去做計算。首先看到 $X=1.8\%$ ，因為在這個濃度下可以量測到GaAs CB edge與深層能階之間的躍遷 1.319 eV，所以利用這兩個能階復合的能量與量子井中的深層缺陷能階去相減，可以找出GaAs_{0.982}N_{0.018}/GaAs異質接面的CB offset大約是 0.294 eV，除此之外可以直接求的還有因為氮的成分波動效應所產生的能階，距離量子

井基態大約相差 0.042 eV，對 250 Å 因為量子井厚度已經很厚，在前面的圖[3.15a]可以知道量子井基態的量子化已經十分接近CB edge，所以姑且就將量子井的基態看作於CB edge，如此一來量子井的發光能量便可以看成由CB edge到VB edge的能量為 1.214 eV，再加上我們已經有GaAs_{1-x}N_x/GaAs的CB offset的能量差值，將這兩個能量相加便是由GaAs的CB edge到GaAs_{0.982}N_{0.018}的VB edge，如此應該可以藉由扣掉GaAs的能隙(Band gap)1.505 eV來去找到VB offset，但是去計算之後會發現其產生了負的VB offset約為 -0.003 eV，由於這是一個很小的VB offset在實驗誤差之內是有可能產生的，故我們只能估計當氮濃度為 1.8%時幾乎是接近沒有VB offset的(nil VB offset)。另外由圖[3.21]看到X=1.2%的能帶圖形，以同樣的方式可以計算出VB offset的能量大小為-0.006 eV，但X=1.2%時並未量測到GaAs CB到深層能階間的躍遷，所以這邊是利用在X=1.8%中量測到的 1.319 eV作為X=1.2%及X=0.6%中GaAs的CB edge到深層能階的能量，在前面已經提過當氮濃度為 1.2%與 0.6%時量測不到這個躍遷的原因，這邊我們便利用 1.8%所量測到的能量去計算其他兩個濃度。再濃度是 1.2%時仍然是得到一個很小且為負的能量，雖然這個能量依舊不是很大但我們已經可以看的出來在GaAs_{1-x}N_x/GaAs系統下當X=1.8%與X=1.2%，所形成的能帶是接近於nil VB offset與type-II之間。而在進一步降低氮濃度到N=0.6%時，以同樣方法所得到的結果為-0.022 eV，這便很清楚是一個type-II的能帶，而其VB offset大約 22 meV，這個能量的大小已經超出我們的誤差範圍之外，所以對濃度為 0.6%而言GaAs_{0.994}N_{0.006}/GaAs系統已經是一個type-II的能帶結構了。以這三個濃度大約可以看出一個趨勢是當氮濃度逐漸的減少，能帶是愈趨向明顯的type-II能帶結構，反之再氮濃度比較高的時候，其對應的VB offset是很小的甚至是接近於沒有VB offset，這也許是先前的研究在兩種能帶結構皆有發現可能的原因，因為樣品的限制我們只能量測到氮濃度為 1.8%，如果有機會再針對氮濃度更高的樣品作量測，也許便可以更清楚到其能帶隨著氮濃度的增加由type-II轉換至type-I。

3.3 熱退火效應(effects of the rapid thermal annealing)

為了要了解深層能階的特性是否與我們所推測的點缺陷相符合與了解樣品在經過熱退火後是否有更好的特性，我們將樣品分別經過不同的熱退火溫度分別是 600 °C、700 °C 以及 800 °C，針對這些溫度我們去做低溫的變化激發強度量測，希望能了解熱退火對 GaAs_{1-x}N_x/GaAs 量子井結構與深層能階的影響。我們由不同厚度的量子井結構來討論，首先是 60 Å 熱退火溫度 600 °C 時間 1 min，由圖[3.24a]可以看到熱退火過後的樣品 PL 低溫量測結果，圖形大致上維持著原本的特性，因為長晶溫度大約有 550 °C，所以當熱退火溫度只有高於長晶溫度 50 °C 時，對原本的樣品特性並沒有太大的改變。將經過熱退火的樣品與原本的樣品畫在一起做比較於圖[3.24b]便可以很明顯的看到，大致上訊號都有存在而深層缺陷能階的訊號並沒有明顯的降低，但是除此之外可以比較明顯發現的不同點是在量子井訊號與深層能階訊號之間多出了一個額外的訊號，這個訊號很類似前面所談到的氮的成分波動效應所造成的訊號，而這邊的訊號與量子井的訊號大約相差 50 meV 與前面在 250 Å 所發現的 42 meV 相去不遠，也許是因為熱退火效應讓氮分子有機會在活動起來，但是溫度較低的情形下氮分子可以獲得的動能應該不大，使其容易與附近的氮分子聚集在一起反而加強了氮的成分波動效應而形成氮的群聚(N cluster)，如此反而在經過較低溫度熱退火的樣品中才出現這樣的訊號。而在量子井以及深層缺陷能階的訊號上會看到些微的紅移現象，這也許是因為在晶格空隙中的 N_i(interstitial N) 進入到晶格位置上形成對晶格有造成貢獻的 substitute，如此一來會使氮的濃度些微增加便會降低 CB edge 造成量子井訊號的紅移，而且再深層能階訊號也可以看到些微的紅移現象。由於這個厚度下所剩的樣品數目太少，所以我們再針對更厚的量子井去做不同溫度的熱退火探討，圖[3.25a]與圖[3.25b]整理了 175 Å 三個不同的熱退火溫度，其分別是 600 °C、700 °C 及 800 °C 三個溫度且都以三分鐘的時間進行熱退火，在圖[3.25a]是在相同的激發強度之下可以清楚的看到隨著熱退火的溫度增加，訊號的強度也越強且在高溫的熱退火之下深層缺陷能階的訊號已經明顯的減弱許多，到了 700 °C 或 800 °C 接近看不到深層缺陷能階的訊號，這也符合前面所猜測訊號來源為點缺陷所產生的能階，極有可能是前面所提到的 V_{Ga}，一般點缺陷都可以藉由高溫將其濃度減少或是將其去除掉，但是由前面的 PL 量測可以看到的樣品深層缺陷能階的訊號很強，所以缺陷濃度勢必很高才能產生這

麼強的訊號，在經過高溫的熱退火已經大量的降低了缺陷訊號，但是在這麼高的缺陷濃度下也許所用的熱退火溫度還不足以完全將缺陷去除掉。另外經過熱退火之後，除了深層缺陷能階的訊號被降低之外，在量子井訊號以及其他能量上都有些改變，這邊可以做更仔細的探討，在圖[3.25b]中選擇適合的強度去標出個各訊號的能量會發現在經過熱退火的樣品其訊號會有紅移的現象，且在熱退火溫度為 600 °C 時，可以清楚的看到兩個訊號的出現，這和前面的 60 Å 在 600 °C 時也有相同的現象出現，如前面所說這個訊號也可能是來自於氮的成分波動效應所產生的，針對這個厚度下再作更仔細的量測，對熱退火溫度 600 °C 的樣品在低溫 30 K 量測不同激發強度下的 PL 圖形，可以很明顯的看到在低激發強度時訊號主要的訊號來源是由低於原本的量子井訊號產生的新訊號 1.198 eV 主導，反之在高激發強度下便會出現由未經過熱退火作用 (as grown) 的樣品中出現的 1.24 eV 量子井訊號，所以在高激發強度下入射的光子數目較多，在低能態因氮成分波動效應所產生的能階被填滿之後，再向上填入到較高能階的量子井能態。除了低溫的量測之外，我們分別針對這兩個訊號以不同的激發強度去探討其對溫度的變化，圖[3.27a]與圖[3.27b]就分別是以 13 mW 及 326 mW 來量測其對溫度的變化，當激發強度為 13 mW 時，氮成分波動效應所產生的新訊號比量子井訊號來的強，但隨著溫度的增加其訊號下降的很快，到了 120 K 之後已經看不見訊號了，反之在高激發強度以 326 mW 量測之下由原本的量子井訊號較為明顯，而隨著溫度的變化一直到高溫也可以看到清楚的訊號，這可以更確定我們在高激發強度下所看到的是量子井訊號。不但 600 °C 可以發現到高激發強度會出現原本的量子井訊號，在 700 °C 與 800 °C 同樣可以分別在 650 mW 與 326 mW 下會出現較原本低激發強度下量測到的訊號更高且更接近原本量子井訊號的高能量訊號，也就是在這個厚度之下我們發現到當對樣品作熱退火處理時，氮的成分波動效應所產生的訊號會在低激發強度下漸漸的主導，需要加高激發的強度才會出現原本的量子井訊號，在圖[3.28a]與圖[3.28b]可以非常清楚的看到，對熱退火溫度 800 °C 其低基發強度下是顯現一個較低能量的訊號，但增加雷射激發強度到 650 mW 之後便會出現兩個訊號並存，原本量子井的高能量態便顯現了出來，在更高的 1300 mW 下便會只有量子井的訊號出現，我們將其可能的能帶結構圖畫在圖[3.29]中，成分波動效應所造成的能階較低，

但在高溫或高激發強度時，載子的能量或數目較多所以必須填到較高能階的量子井基態。進一步我們在量測更厚的樣品，針對 250 Å 不同的氮濃度去做熱退火的量測，圖[3.30]是濃度為 1.8% 下 250 Å 不同熱退火溫度低溫下 PL 的圖形，很明顯的也可以看到量子井的訊號增強，且深層能階的訊號漸漸隨著熱退火的溫度增加而消失，其中與前面比較不一樣的是，在這個厚度下的熱退火並沒有讓氮的成分波動效應更加明顯，除了在 600 °C 訊號紅移的較為嚴重，猜測是受到氮的成分波動效應所影響，且在這兩個熱退火的溫度之下先前在 1.172 eV 所看到由氮的成分波動效應所造成的訊號已經不大明顯了，所以有可能是兩個訊號混和在一起對量子井本身的訊號造成偏移，但是在更高的熱退火溫度下訊號再藍移了回來由量子井訊號成為主導，為了釐清各個訊號針對 600 °C 及 700 °C 作變溫的量測，針對 600 °C 我們以較高的激發強度去做變溫的 PL 量測，圖[3.31a]中可以看到在 30 K 時發光的能量較低，當升溫到 50 K 反而產生了一點點的藍移，這便是前面所猜測的當經過熱退火之後，氮的成分波動效應影響了主要的量子訊號，且針對 600 °C 的熱退火溫度量子井訊號比較弱其所受到的影響可能會變的比較大，在變溫的量測當中可以很明顯看到訊號一直到高溫都還算穩定下降，與先前量測到由氮成分波動效應所主導的訊號在過了大約 120 K 之後便看不見有所不同，這很明顯的證實我們所量測的訊號是來自於量子井的訊號，而且在 50 K 藍移所量得的訊號大約是 1.216 eV 與原先沒有熱退火作用的訊號已經相當接近，所以這邊可以看成當高溫時氮的成分波動效應影響漸漸減弱，無法像先前在低溫那樣去影響量子井訊號，故高溫所量測到的都是以量子井訊號為主。到了 700 °C 情況就比較簡單一點，如圖[3.31b]所示，因為低溫下就是以量子井訊號為主導且訊號強度很好，所以只需要以較低的激發功率作量測，而變溫的結果也比較正常並沒有太特別的變化。再來便是針對相同厚度之下氮濃度較低的 0.6%，經過先前的討論可以知道當熱退火溫度在 600 °C 時會產生比較特殊的變化，所以針對這個濃度我們由 600 °C 這個溫度作仔細的量測，圖[3.32a]與圖[3.32b]分別是低溫在低激發強度與高激發強度下的 PL 圖形，針對激發強度前面也作了不少分析，這邊的圖形與前面所作的分析大致上都相同，但是針對這個能量低於量子井一點點的訊號較氮濃度為 1.8% 來的明顯，且在低激發強度下甚至會高過量子井訊號與尚未經過熱退火的樣品相比較有紅移的現象出

現，而在前面也分析過在這個濃度之下量子井的訊號與氮成分波動效應所造成的訊號是分的最開的，大約有 60 meV這也許是在這個濃度下可以最清楚看見兩個訊號分開的最明顯的原因，另外值得一提的是在圖[3.32b]成分波動效應所產生的訊號在高激發強度下是產生了比較接近原本的 1.33 eV經過熱退火其所量測到的能量為 1.326 eV當降低激發強度之後便又在以另外一個較低能量的訊號為主，在前面根據各濃度的分析我們曾經談到，在濃度為 1.8%的時候可以量測到一個 1.319 eV的訊號出現，但是在 1.2%與 0.6%便比較難去看到這個訊號，其中針對 1.2%是因為訊號太接近其量子井訊號，另外 0.6%便是因為氮的成分波動效應與CB offset較小所以無法量測到，但是經過熱退火作用之後，卻發現有可能因為熱退火的效應使由GaAs CB到深層能階的訊號再被顯現出來了如圖[3.33a]與圖[3.33b]所示，其能量 1.312 eV也與 1.319 eV十分接近，但是因為在這個量測下，1.312 eV的訊號十分微弱，所以其能量值比較沒有辦法精確量測到且其受到另外一個成份波動效應的訊號影響，故還是以濃度 1.8%所量測到的值最為一個標準值。另外在經過熱退火之後，成分波動效應所造成的影響除了在熱退火溫度為 600 °C上可以比較明顯的看到，對厚度為 250 Å時其他溫度並沒有都出現很明顯的成分波動效應訊號，這麼一來由於所顯現的資訊較少，比較難去判斷經由熱退火之後是否會對成分波動效應所造成的能階產生偏移，所以在這方面我們仍然需要再作更多且更仔細的研究，以釐清熱退火效應對其造成的影響。

3.4 BAC model 理論計算能隙(Band Anticrossing model)

當摻雜入的氮於GaAs的濃度很低大約是 $X < 5\%$ 時(dilute nitride)，會發現到一些很特別的現象，除了前面所說的其會使CB edge大幅的下降以外，還會產生一個額外的能帶 E_+ 在CB edge之上，而電子的有效質量也會變大[19][20][21]，在先前的研究都有已經有被觀察到。除此之外對於摻雜氮並不會對VB造成太大的影響，由前面的能帶分析也可以很清楚的看到，當摻雜氮很少量的時候VB offset接近於數個到數十個meV相較於CB offset是幾乎沒有改變到VB。在這邊可以利用一個很簡單的模型Band anticrossing (BAC)

model[22]去對樣品作初步的模擬。BAC模型是考慮CB與在CB edge之上一個很強烈侷限下(strong localized)由氮所產生的能階 E_N 相互作用，圖[3.34]是文獻[21]所截取的圖，可以分別看到 E^c 可以看作GaAs CB edge，而 E^N 便是氮所產生的能階。在塊材時其對應的Hamiltonian可以對應成一個簡單的形式：

$$\begin{pmatrix} E_M(k) & V_{NM} \\ V_{NM} & E_N \end{pmatrix}$$

其中 $E_M(k)$ 是主要材料GaAs主體M的CB dispersion，而 V_{NM} 代表GaAs與之後加入的氮所形成的能階之間的耦合，這邊將兩個能階之間的相互作用看成一種微擾，所以可以利用下面的特徵值問題去解出我們所出要的能量：

$$\begin{vmatrix} E - E_M & V_{NM} \\ V_{NM} & E - E_N \end{vmatrix} = 0$$

藉由上面可以解得：

$$E_{\pm} = \left(E_N + E_M \pm \left[(E_N - E_M)^2 + 4V_{NM}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right) / 2$$

其中 E_+ 是較高的能態，而 E_- 便是對應到 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 的CB edge，在這只用到 E_- 且我們只考慮 $k=0$ 的值即 Γ point位置上的能量，針對 E_+ 因為在較高的能態這邊沒有作更仔細的量測，另外 $V_{NM} = C_{NM}\sqrt{x}$ 其中的 x 便是對應到氮的濃度，而 C_{NM} 就反映了GaAs CB與氮能階交互作用大小，表[3.1]列出了近期研究上關於BAC模型所使用的參數範圍。

表 3.1 BAC 模型使用的參數範圍

	E_M	C_{NM}
GaAsN	1.65-1.71 eV	2.3-2.7 eV

除了BAC模型所計算出來的能態解之外，因為樣品的結構是 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ 量子井結構，在前面曾經提到加入了氮之後會產生很大的應力，所以在這邊我們加入了應力的考

量[23]：

$$E_g(\text{strained}) = E_-(x) + 2a\left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon + b\left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon$$

其中 C_{11} 為 C_{12} 為彈性係數， a 是hydrostatic potential而 b 則是shear deformation potential，另外 $\varepsilon = (a_0 - a(x))/a_0$ 為其承受的應力， a_0 為GaAs的晶格常數， $a(x)$ 則是GaAs_{1-x}N_x所對應的晶格常數，這邊所有的參數都是藉由加入氮的比例去作計算，所以係數都與氮的濃度有關係，利用前面BAC模型計算的結果將代表Band edge的 E_- 帶入到應力作用下的能隙，其所需要GaAs與GaN的參數列在表[3.2]中。

表 3.2 BAC 模型所使用參數表

	<i>GaAs</i>	<i>GaN</i>
a_0 (Å)	5.6533	4.5
a (eV)	-8.33	-7.4
b (eV)	-1.7	-2
C_{11} (Gpa)	118.79	293
C_{12} (Gpa)	53.76	159

在先前曾經說過，因為對摻雜些微的氮其對VB的影響很小，所以在這邊我們將零位面定在VB top，便可以將所求到的 E_- 當作GaAs_{1-x}N_x的能隙，且因為是很少量的摻雜氮，所以這邊便可以再利用GaAs能隙對溫度的變化去計算GaAs_{1-x}N_x其能隙隨著溫度變化的情形，其中使用GaAs的參數為 $\alpha=5.408 \times 10^{-4}$ eV/K、 $\beta=204$ K，在 0 K時其對應的能隙為 $E_{\text{GaAs}}(0)=1.512$ eV，所以隨著溫度的變化情形利用Varshni function為：

$$E(T) = E_{\text{GaAs}}(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

首先在圖[3.35a]與可以看到隨著濃度的變化情形，利用 BAC 模型我們可以滿準確的去計算當氮濃度很小時其能隙大約的值是多少，但這邊我們是假設沒有 VB offset 的方式去作計算，所以我們是以 GaAs 的 VB 作為能量的零點，如此一來與實驗值相互比較時

會相差了一個 VB offset，這也許是實驗值與理論值有些微差距的原因，但是就前面的量測結果，VB 最大也只有數十 meV 所以實際上這邊計算的值與實驗值相去不遠。另外圖 [3.35b] 中將量子井訊號以及氮成分波動效應的訊號放在一起與 BAC 模型所預測的能隙做比較，圖中將因為成分波動的效應所量測到的能量，對應到 BAC 模型中氮濃度用直線標的出來，對應的氮濃度我們標示在交點位置處，其各個濃度樣品會產生依個濃度較高的氮成分，不同氮濃度分別是 0.6% 產生 0.89%、1.2% 產生 1.53%，而 1.8% 產生 2.19%，隨著氮濃度的增加氮成分波動效應所產生的較多氮聚集的量也越多，由 0.29% 變化到 0.39% 可以很明顯的看到，氮成分的增加成分波動效應所產生對應的濃度值也是隨之增加，與我們原本所預期的相當符合，在表 [3.3] 整理了所有量測到的氮能量以及 BAC 模型的結果與模擬下所求出成份波動效應的值。最後是以 GaAs 能隙隨溫度變化作的計算結果，這邊我們將有應力下與沒有應力下的能隙去與 PL 所量測到的能量值相互作比較，可以很明顯的看到圖 [3.36a] 是當氮濃度為 1.8% 時，實驗的數據與有應力下的結果相當接近，但是由於量測的誤差，在部分溫度仍舊有稍大的偏離，但是大致上的趨勢都相當一致。相較於 1.8%，圖 [3.36b] 的 0.6% 也是有跟 1.8% 有很接近的結果，但是不同的是有應力與沒有應力之間的差距可以看到是明顯的減少了，這也符合預期的結果。所以不論是 1.8% 或是 0.6% 這邊都提供了一個相當好的結果，利用 BAC 模型去擬合實驗的數據，便可以利用這樣的結果去探討因為氮成分效應所造成的訊號，反由訊號去推測出局部上可能形成的氮集團濃度為多少，在藉由其他的量測方式例如二次離子繞射儀 (SIMS)... 等，針對我們的氮濃度作更仔細的量測便可以驗證理論的正確性，在之後面可以利用這樣的方式去估算樣品中，氮的成分波動效應影響的程度與大小。

表 3.3 整理由BAC模型計算GaAs_{1-x}N_x的

波長與成份波動效應對應濃度

	X=0.6%	X=1.2%	X=1.8%
PL 量測能量	1.393	1.296	1.214
BAC 模型(eV)	1.375	1.287	1.214
能量差值(eV)	0.018	0.009	0.000
對應 VB offset(eV)	0.022	0.006	0.003

由 BAC 模型計算氮成份波動效應

對應 N rich 濃度	0.89%	1.53%	2.19%
原本濃度差值	0.29%	0.33%	0.39%



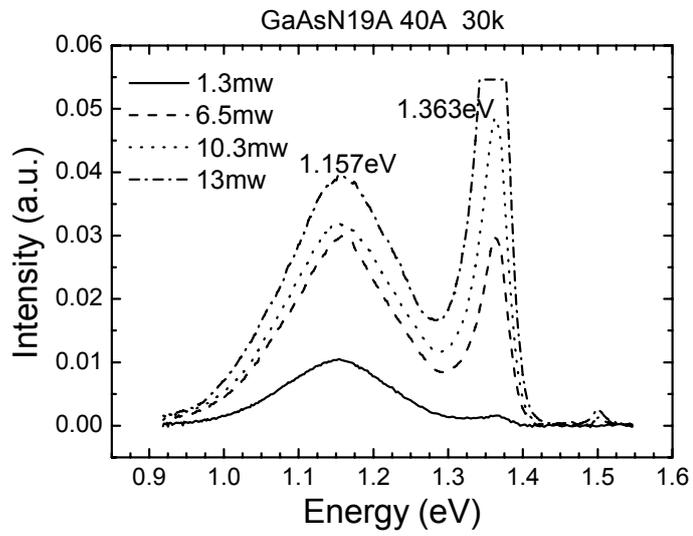


圖 3.1a 厚度 40 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形

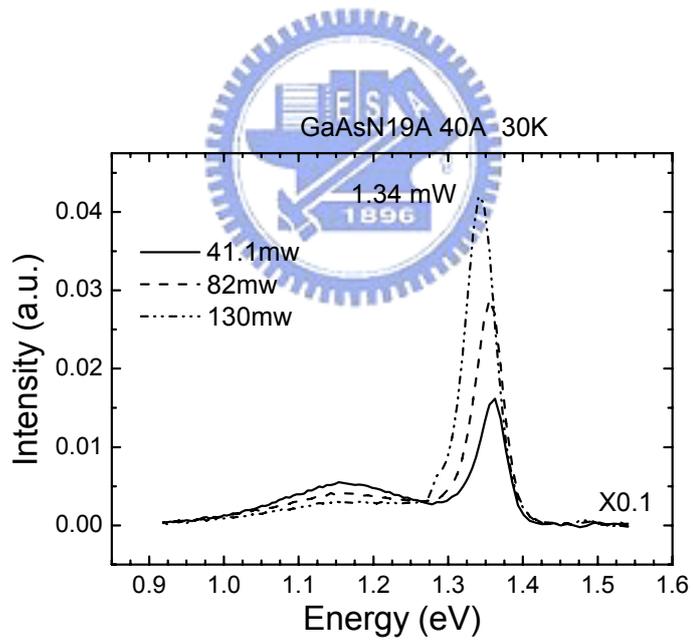


圖 3.1b 厚度 40 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形

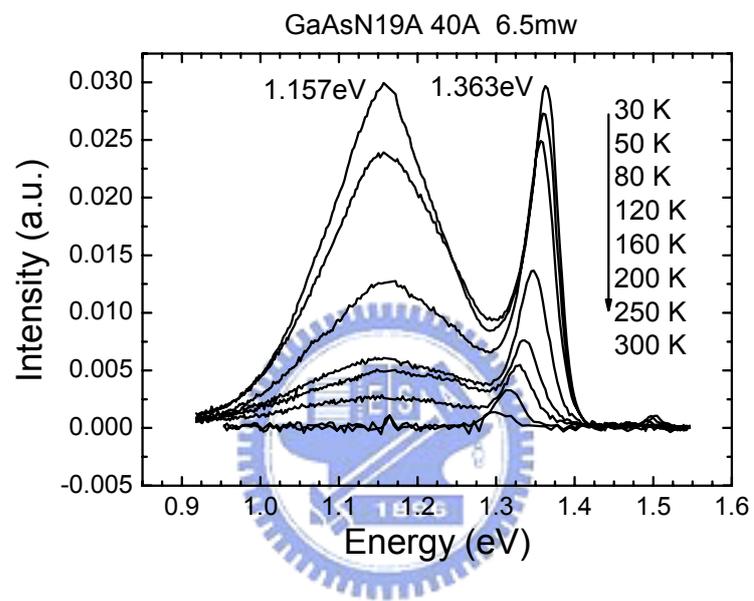


圖 3.2 厚度 40 Å 濃度 1.8% 以相同激發強度量測變溫的 PL 圖形

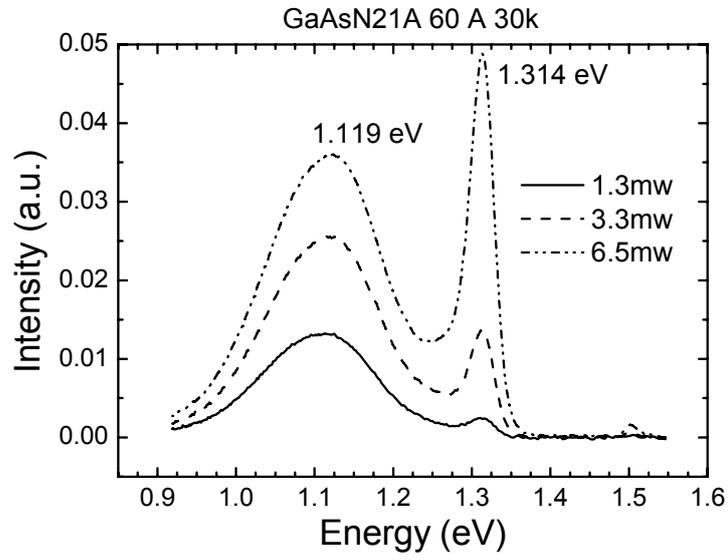


圖 3.3a 厚度 60 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形

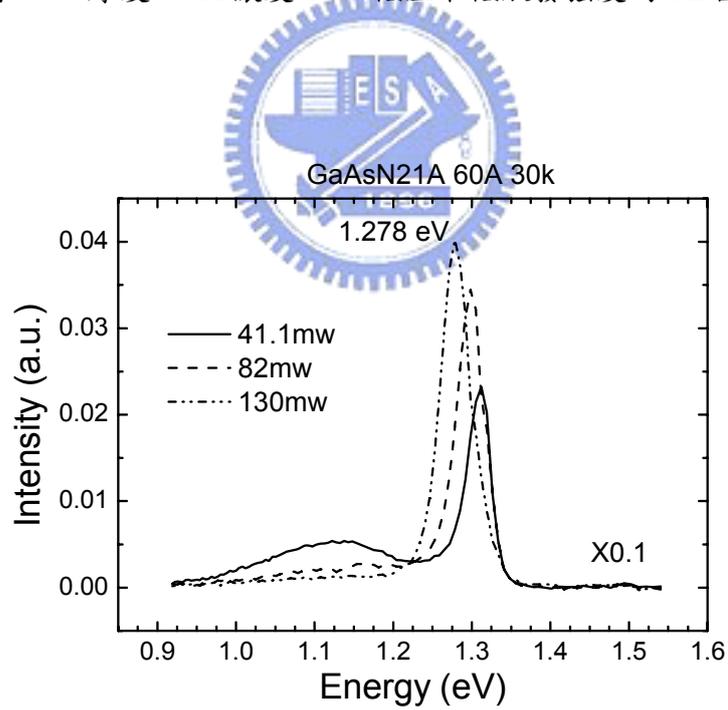


圖 3.3b 厚度 60 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形

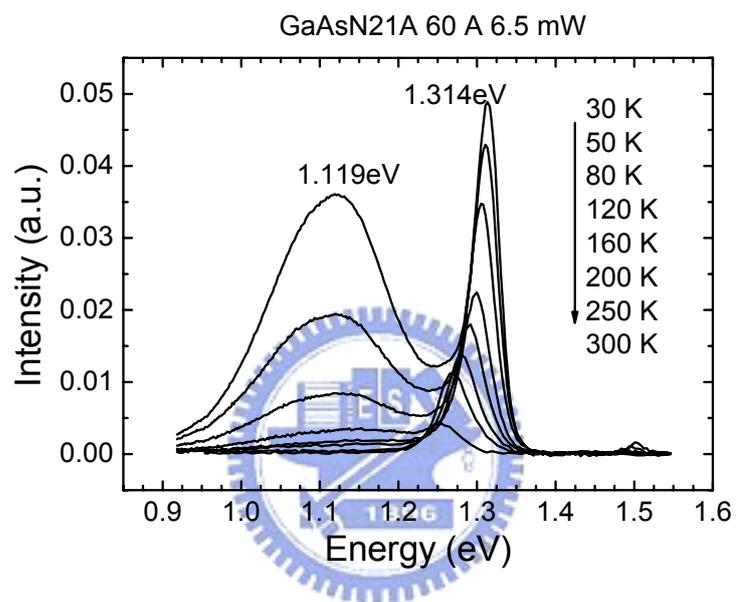


圖 3.4 厚度 60 Å 濃度 1.8% 以相同激發強度量測變溫的 PL 圖形

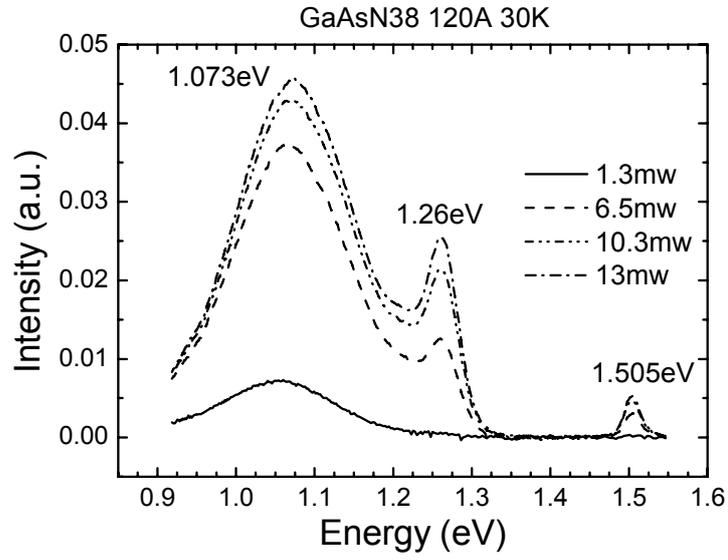


圖 3.5a 厚度 120 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形

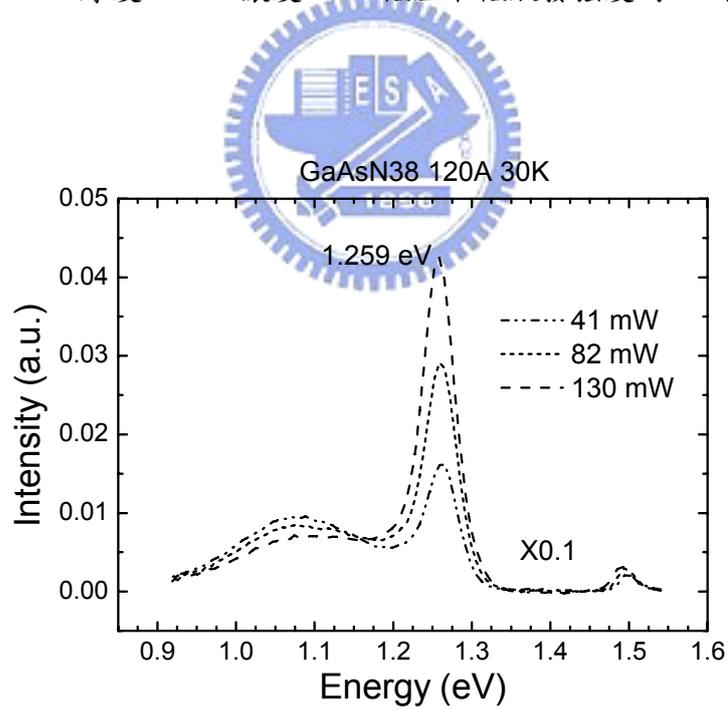


圖 3.5b 厚度 120 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形

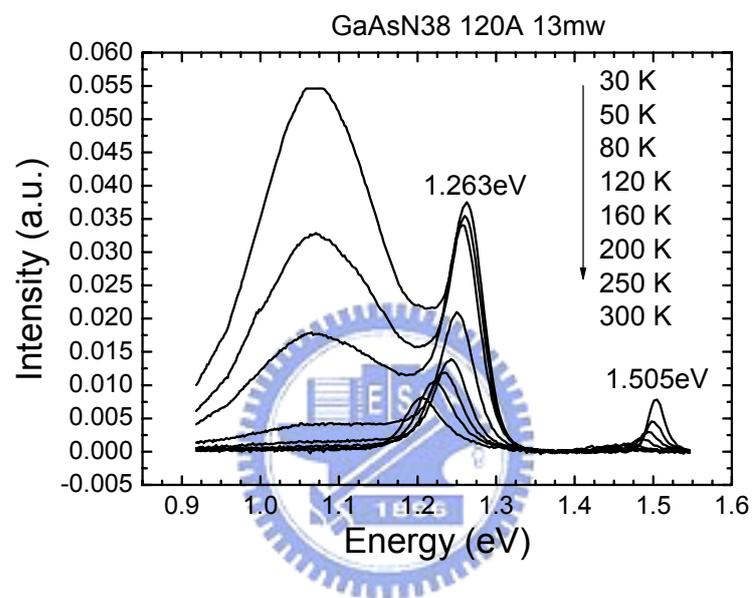


圖 3.6 厚度 120 Å 濃度 1.8% 相同激發強度量測變溫的 PL 圖形

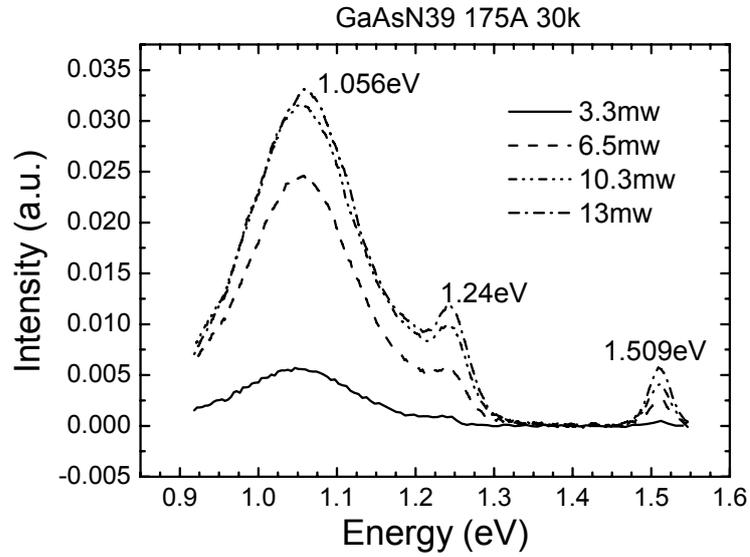


圖 3.7a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 低溫下低激發強度的 PL 圖形

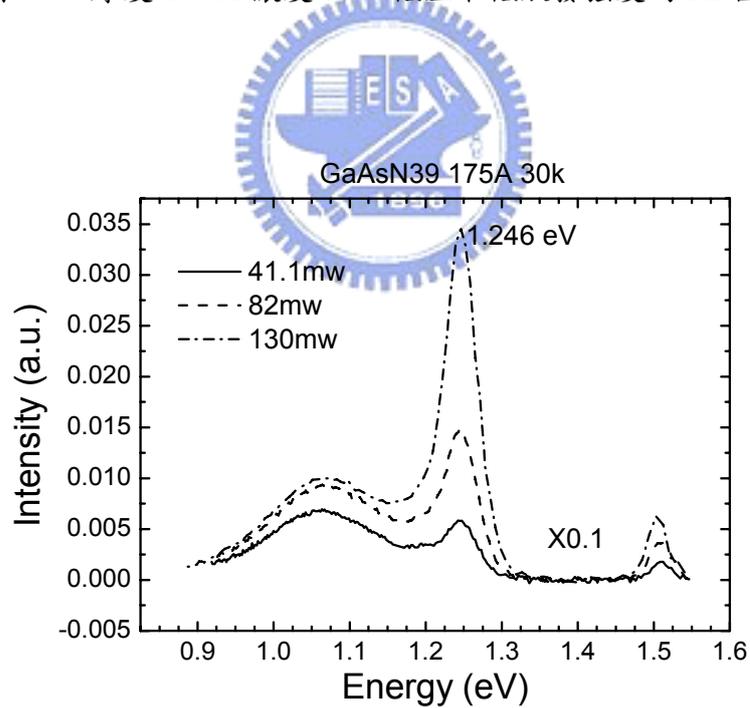


圖 3.7b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形

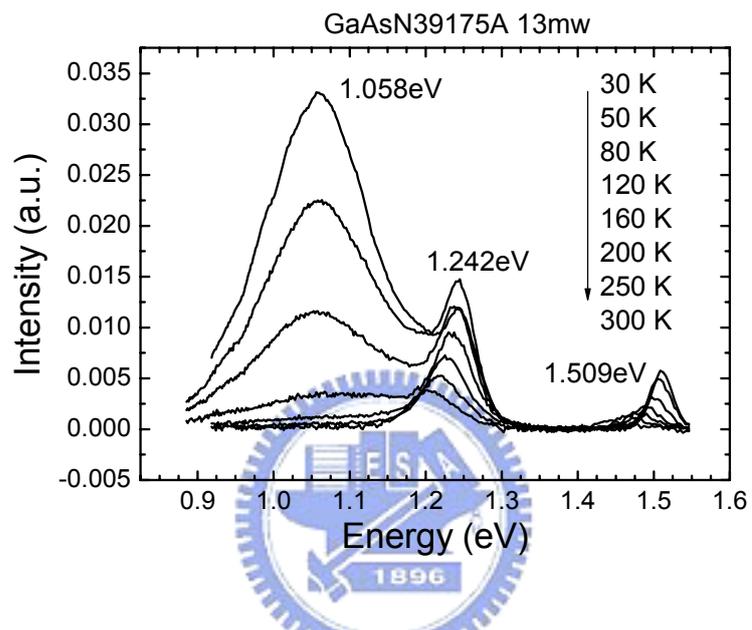


圖 3.8 厚度 175 Å 濃度 1.8% 相同激發強度量測變溫的 PL 圖形

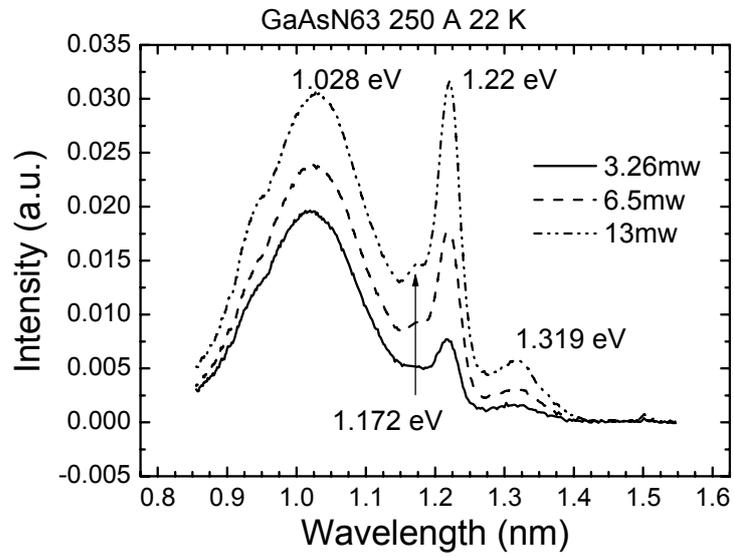


圖 3.9 厚度 250 Å 濃度 1.8% 低溫下高激發強度的 PL 圖形

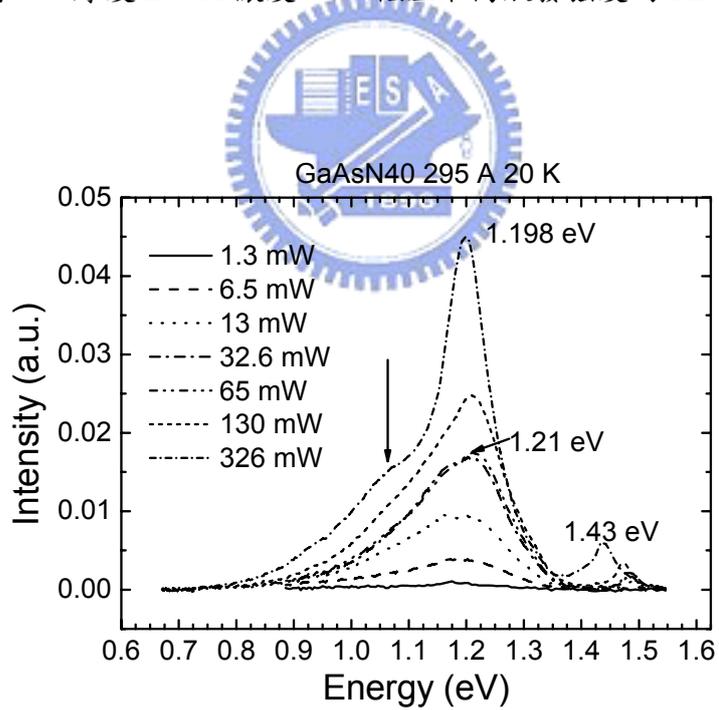


圖 3.10 厚度 295 Å 濃度 1.8% 低溫下變化激發強度的 PL 圖形

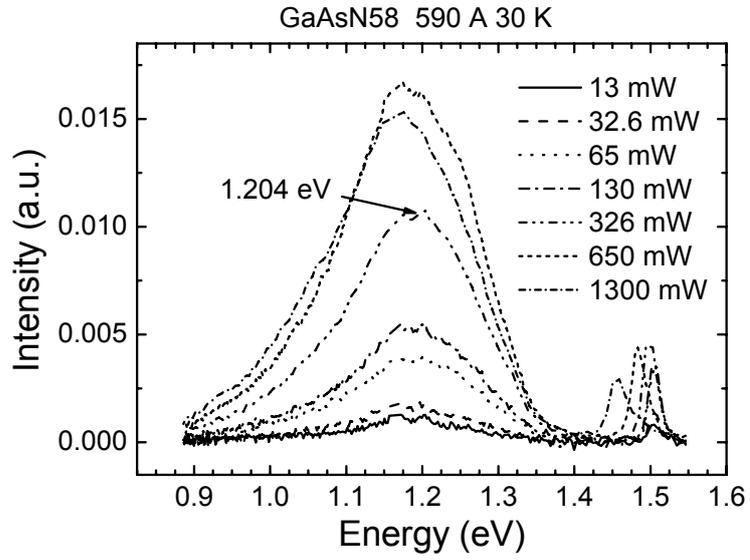


圖 3.11 厚度 590 Å 濃度 1.8% 低溫下變化激發強度的 PL 圖形

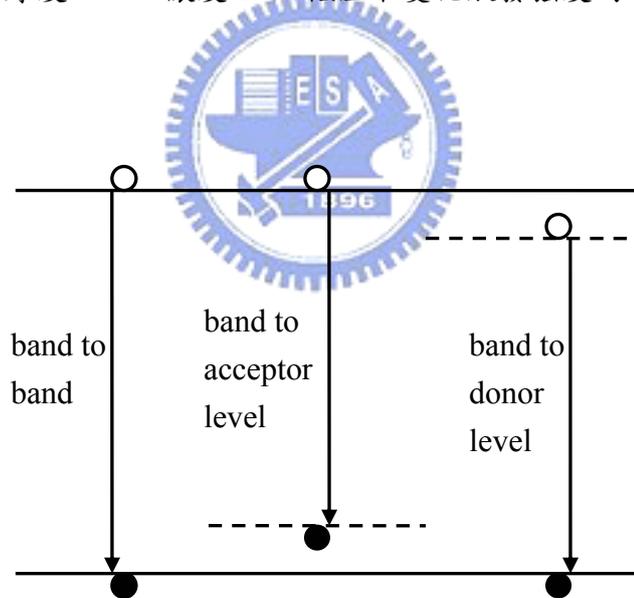


圖 3.12 各能階之間躍遷的示意圖

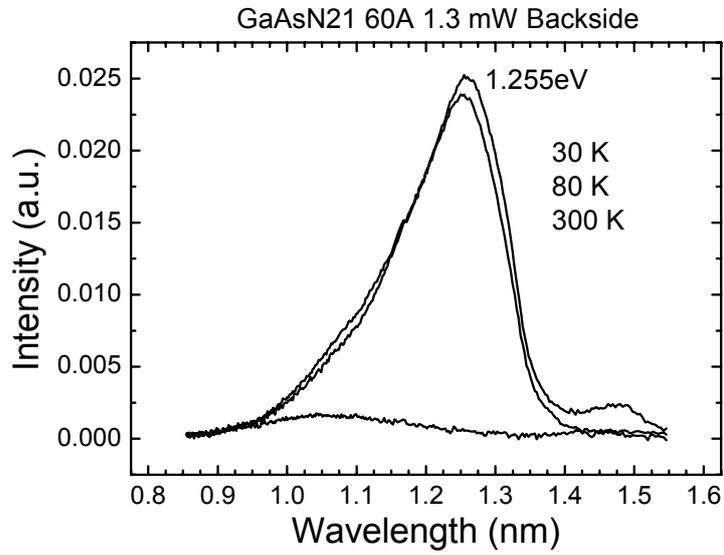


圖 3.13a 厚度 60 Å 濃度 1.8%背面訊號的變溫 PL 圖形

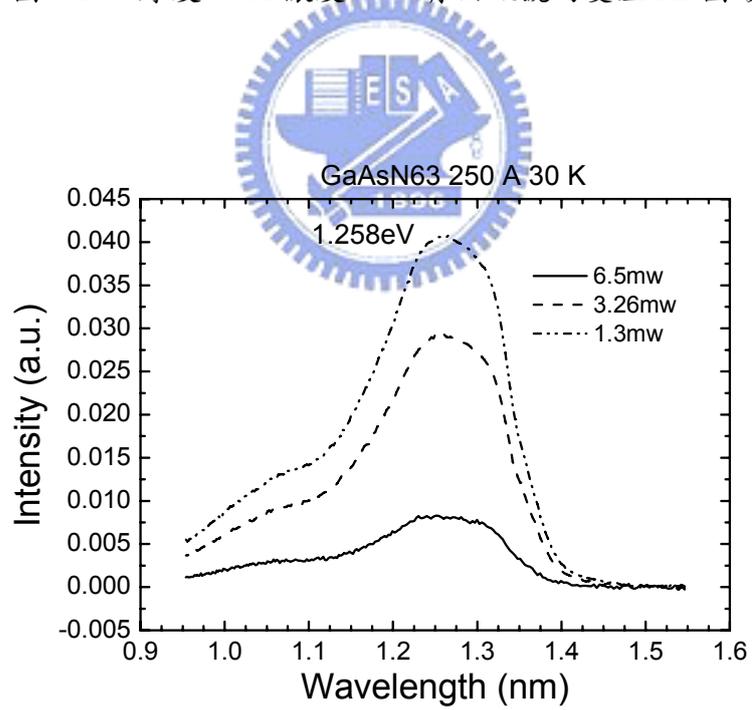


圖 3.13b 厚度 250 Å 濃度 1.8%背面訊號的變溫 PL 圖形

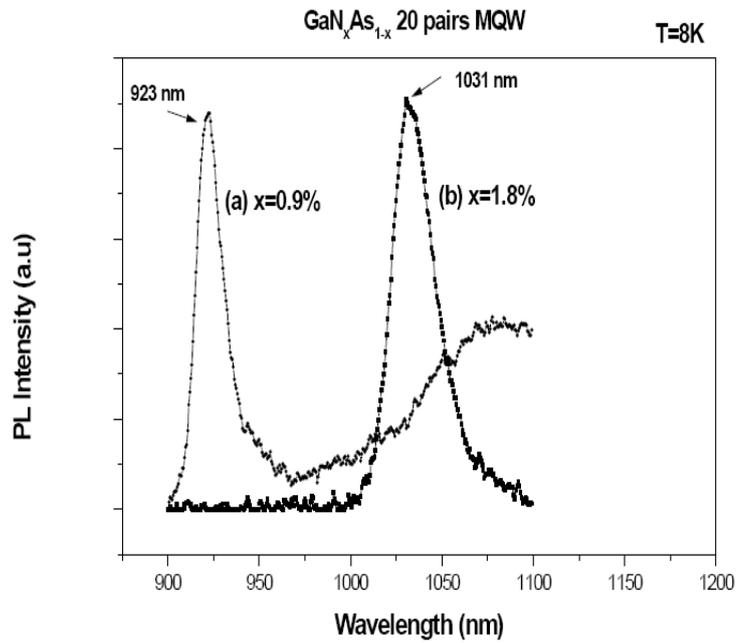


圖 3.14 成長 20 層 GaAs_{1-x}N_x 量子井結構的低溫 PL 圖形

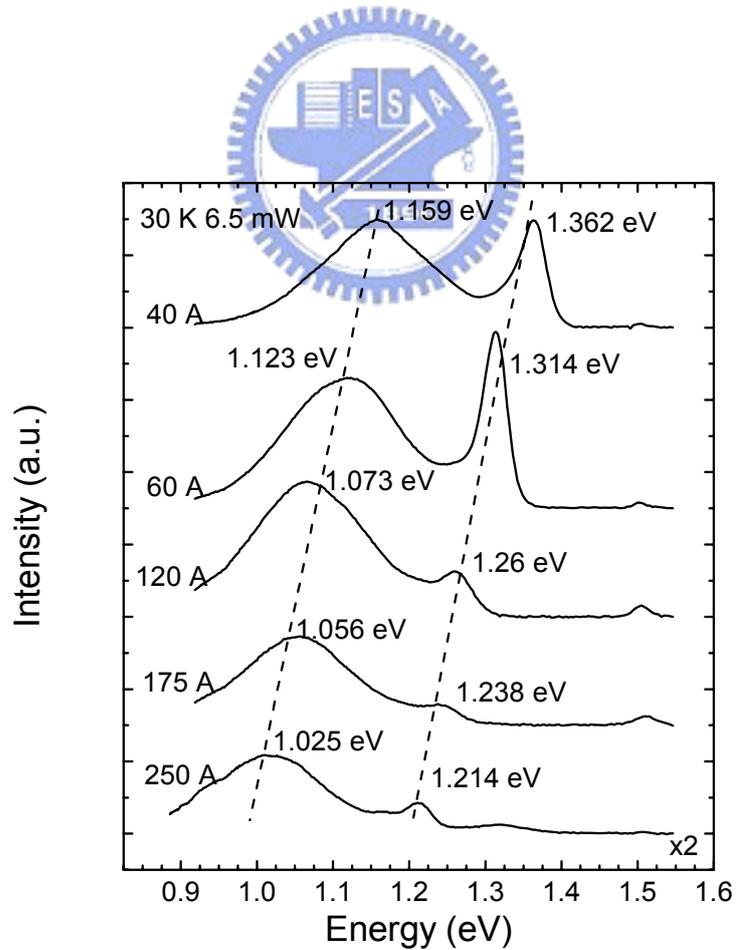


圖 3.15 不同厚度下的量子井發光能量比較

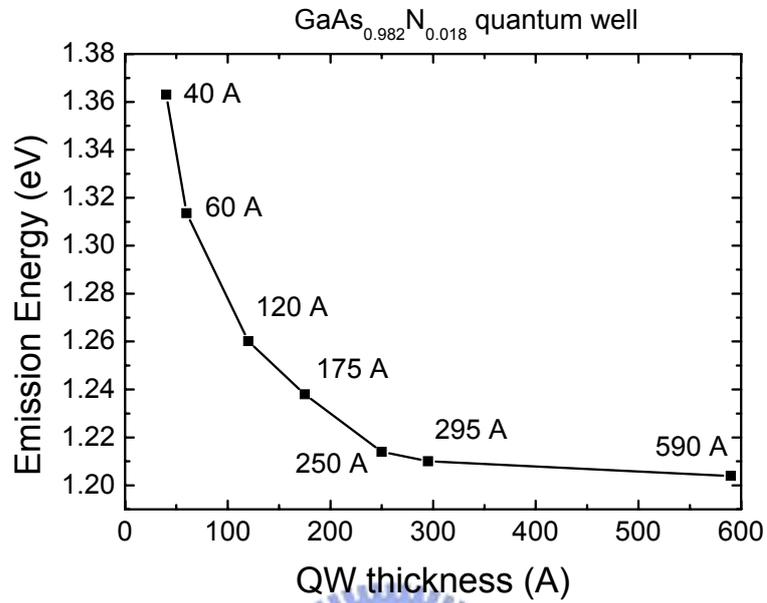


圖 3.16a 發光能量隨著量子井厚度變化趨勢

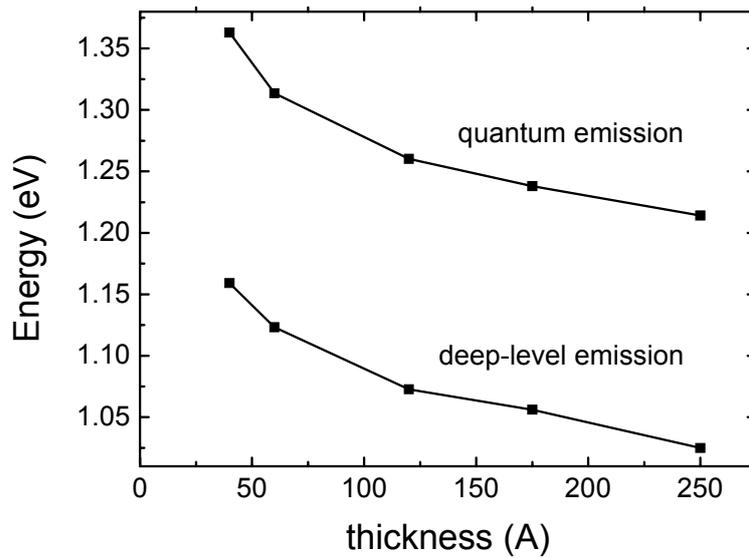


圖 3.16b 量子井與深層缺陷能階發光能量的比較

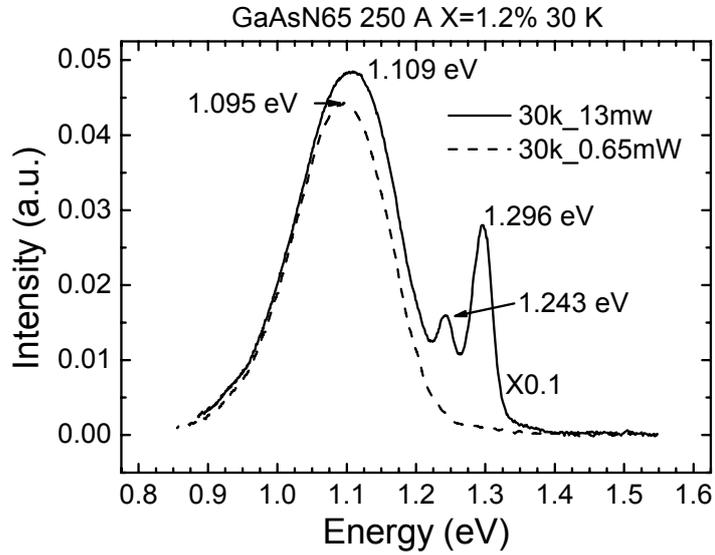


圖 3.17a 厚度 250 Å 濃度 1.2% 低溫下低激發強度的 PL 圖形

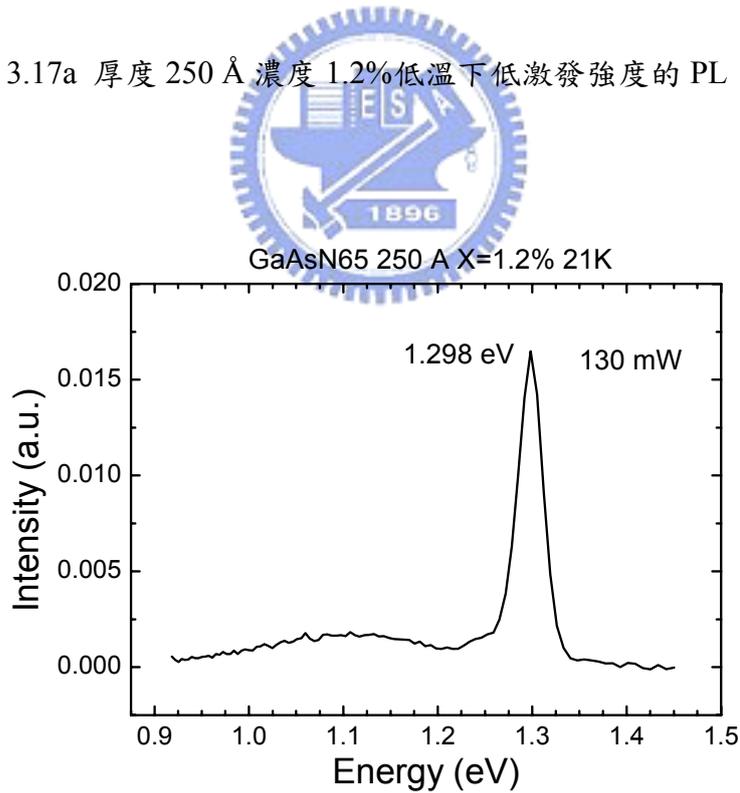


圖 3.17b 厚度 250 Å 濃度 1.2% 低溫下高激發強度的 PL 圖形

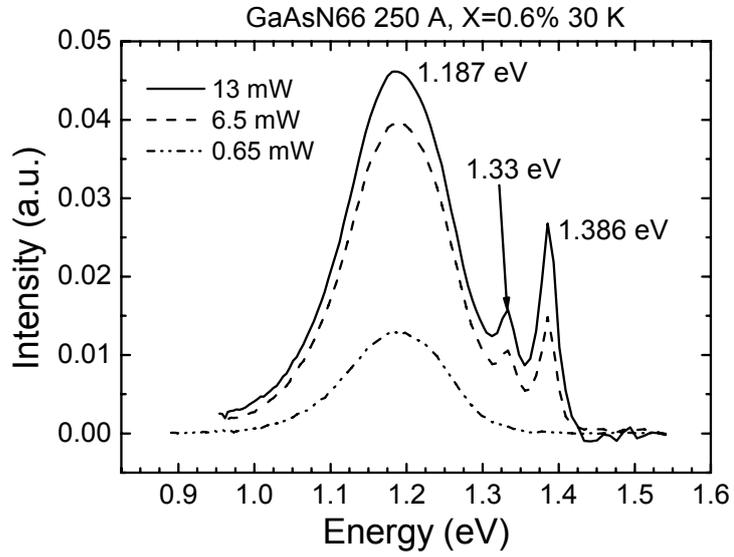


圖 3.18a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 低溫下低激發強度的 PL 圖形

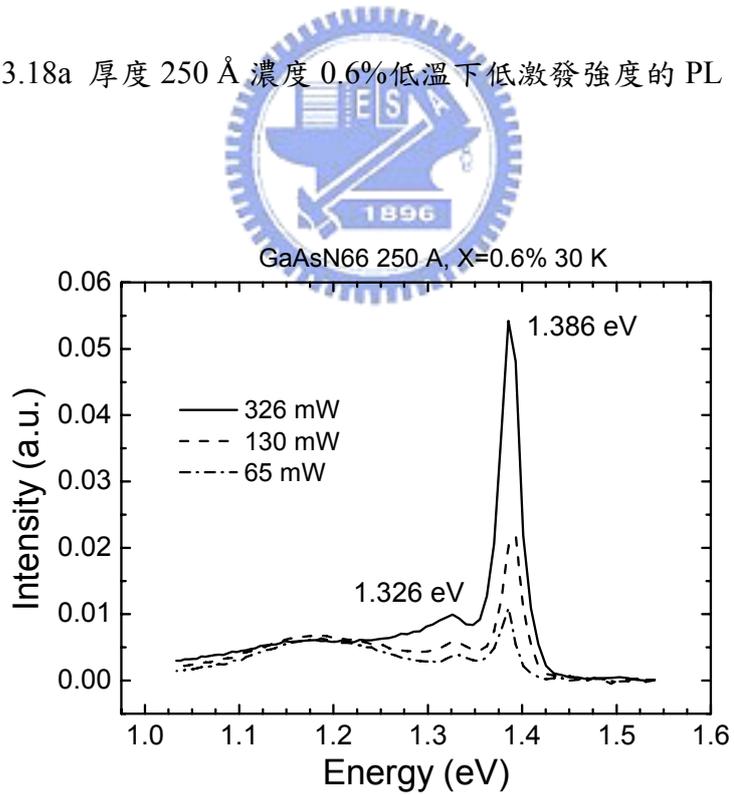


圖 3.18b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 低溫下高激發強度的 PL 圖形

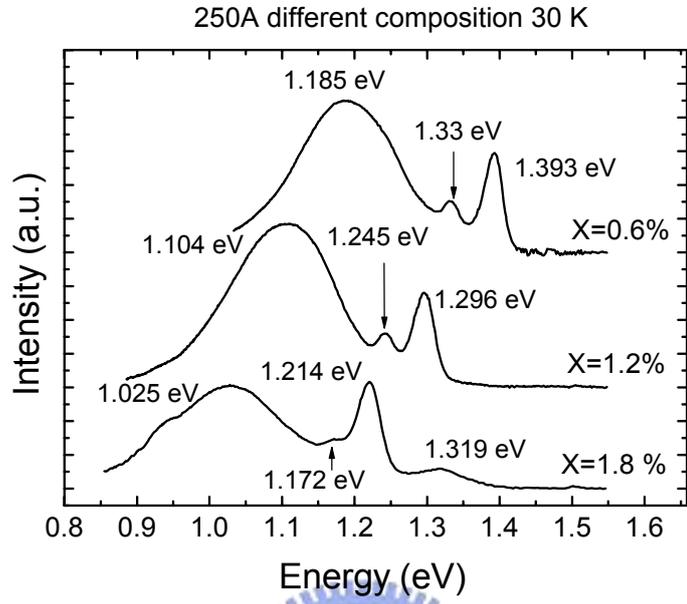


圖 3.19 厚度 250 Å 不同濃度低溫下 PL 圖形的比較

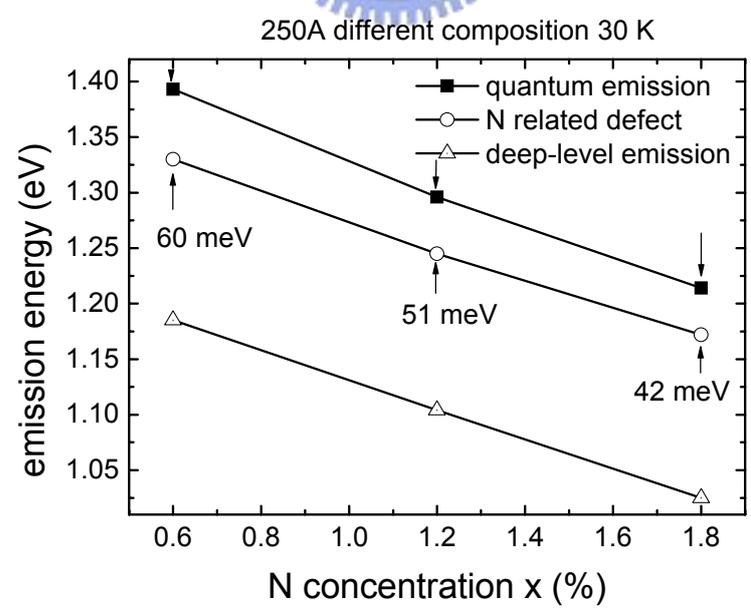


圖 3.20 各發光訊號隨著氮濃度變化的比較

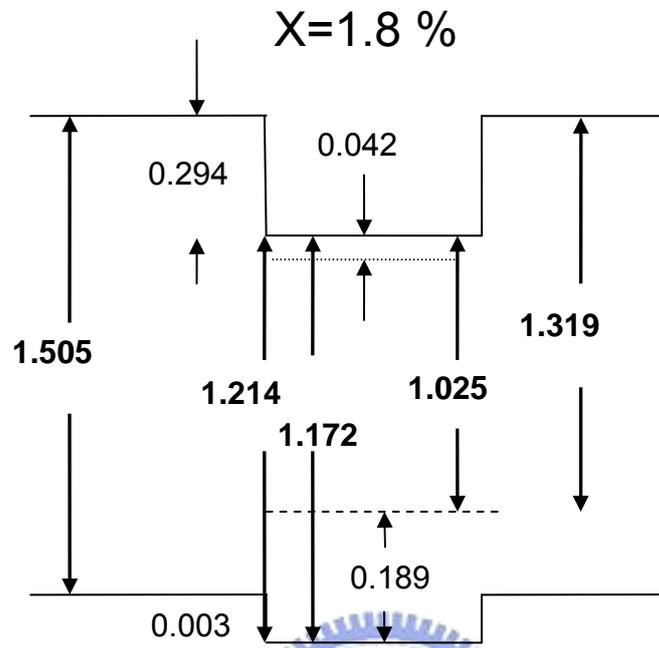


圖 3.21 濃度為 1.8%時量子井的能帶圖形

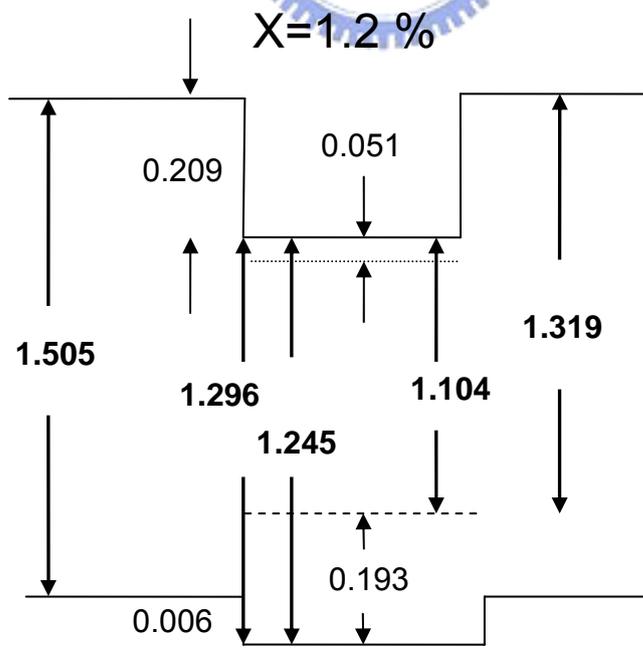


圖 3.22 濃度為 1.2%時量子井的能帶圖形

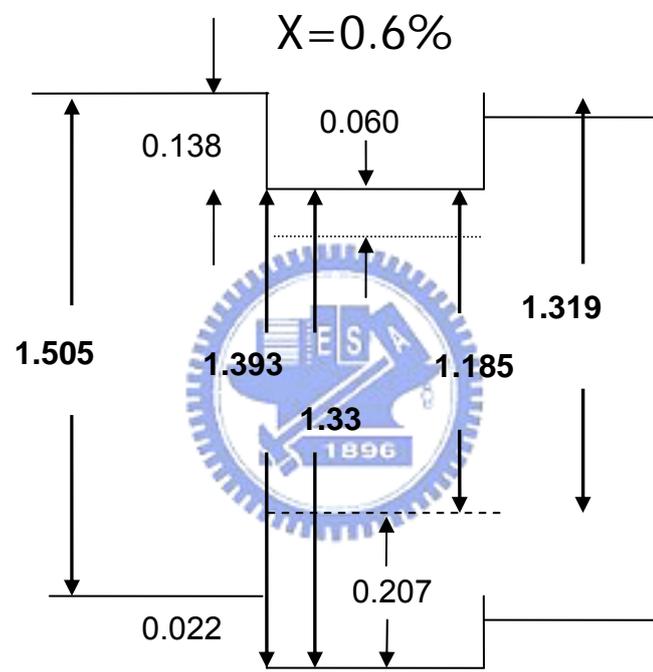


圖 3.23 濃度為 0.6%時量子井的能帶圖形

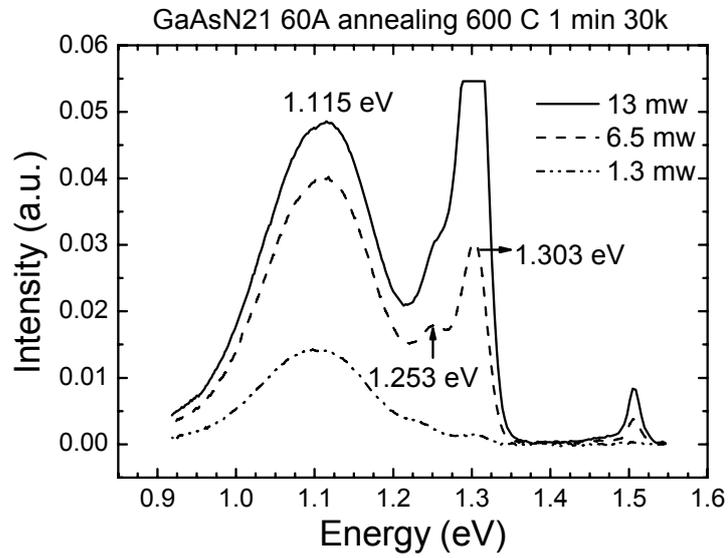


圖 3.24a 厚度 60 Å 濃度 1.8% 經過熱退火作用過後低溫下低激發強度的 PL 圖形

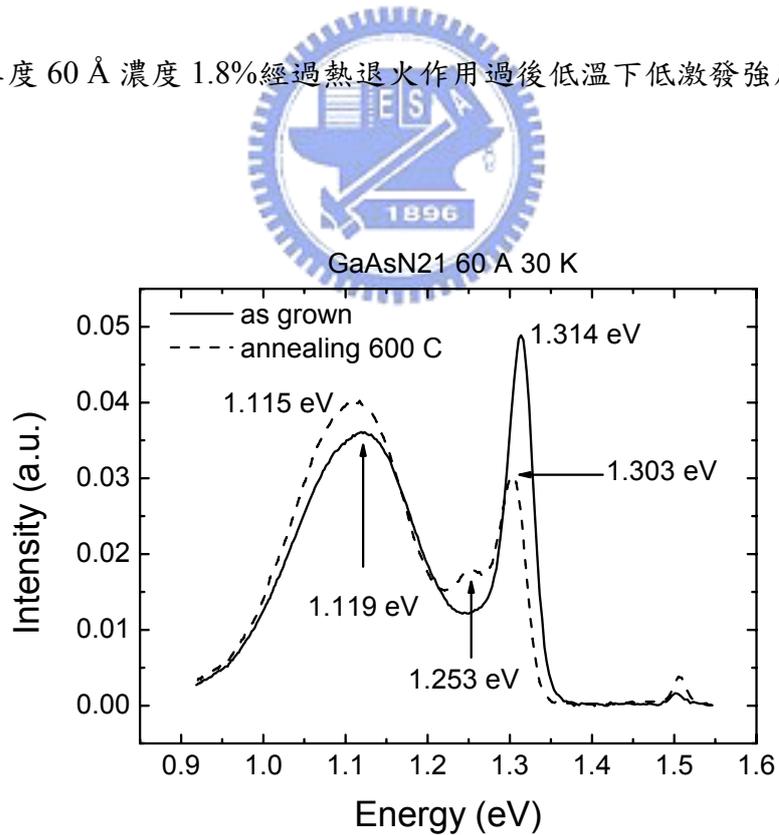


圖 3.24b 厚度 60 Å 濃度 1.8% 低溫下比較原本樣品與經過熱退火樣品的 PL 圖形

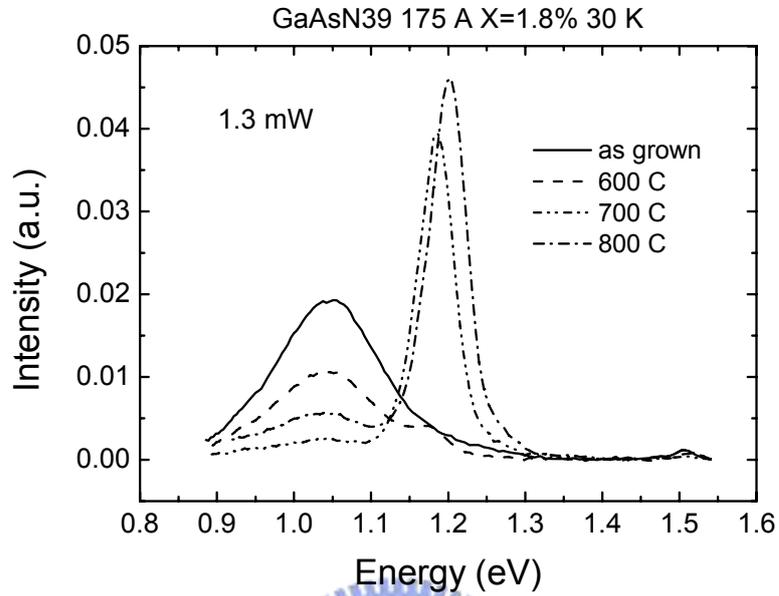


圖 3.25a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 不同退火溫度的 PL 圖形

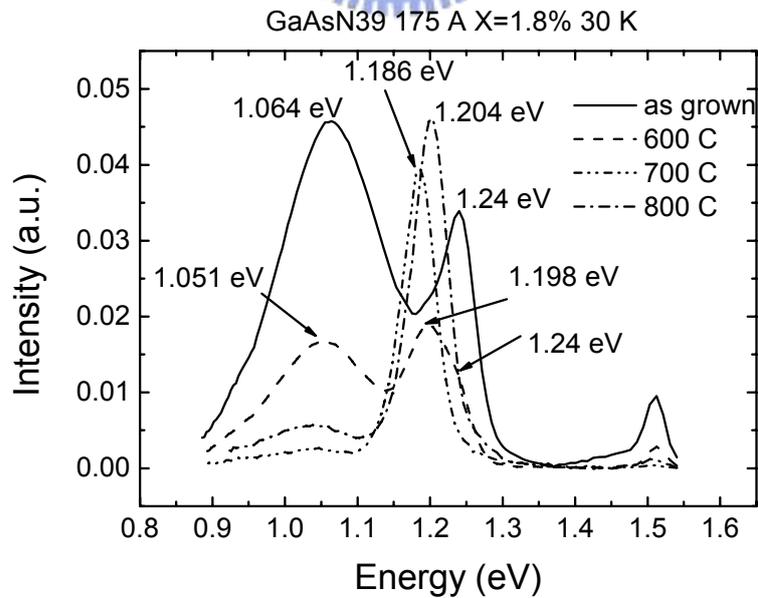


圖 3.25b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 低溫下比較公過熱退火後各發光能量

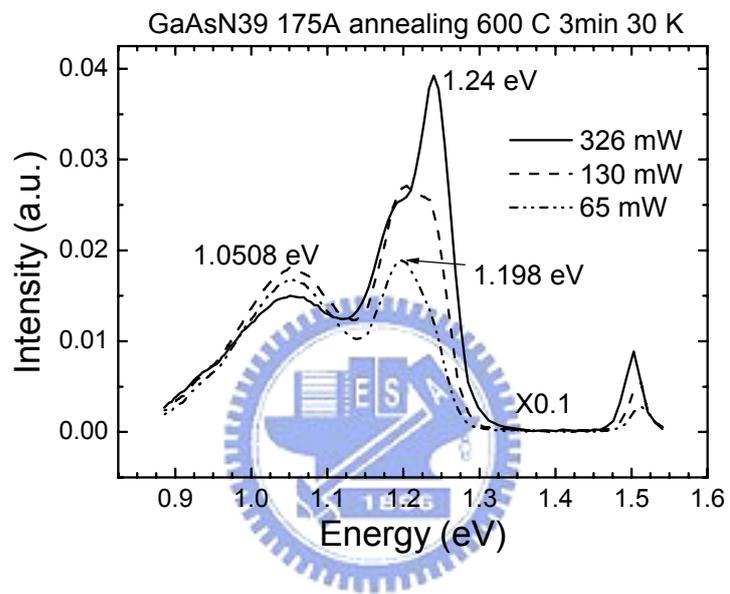


圖 3.26 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 低溫下高激發強度的 PL 圖形

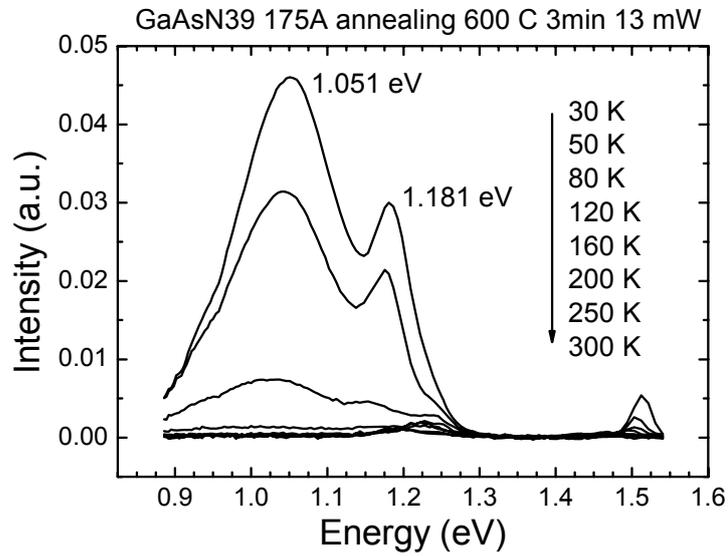


圖 3.27a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 低激發強度的變溫 PL 圖形

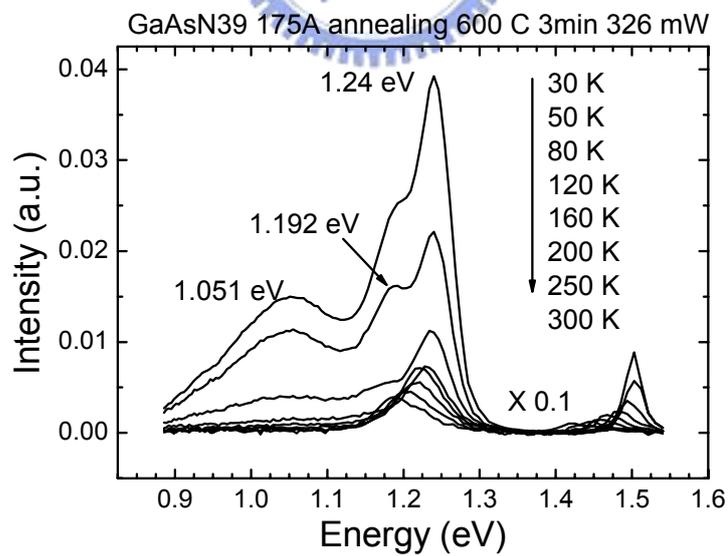


圖 3.27b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 高激發強度的變溫 PL 圖形

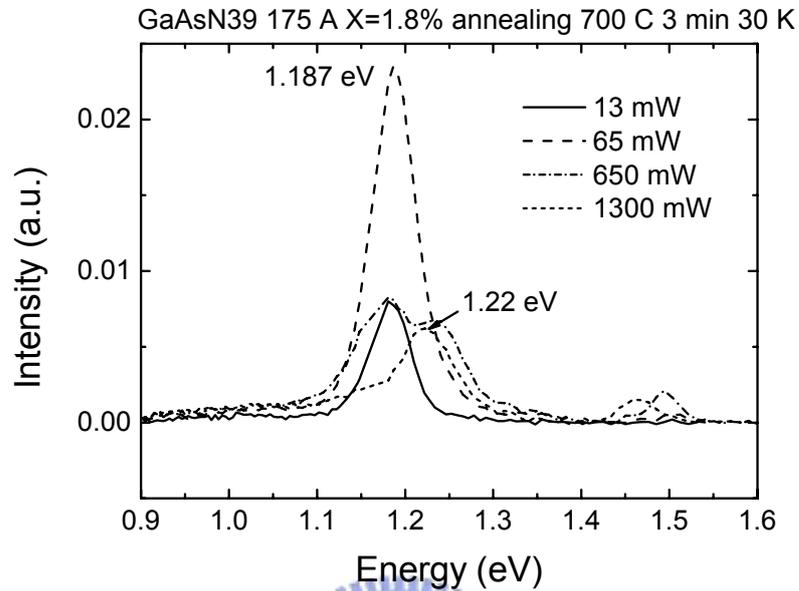


圖 3.28a 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 700 °C 低溫變化激發強度的 PL 圖形

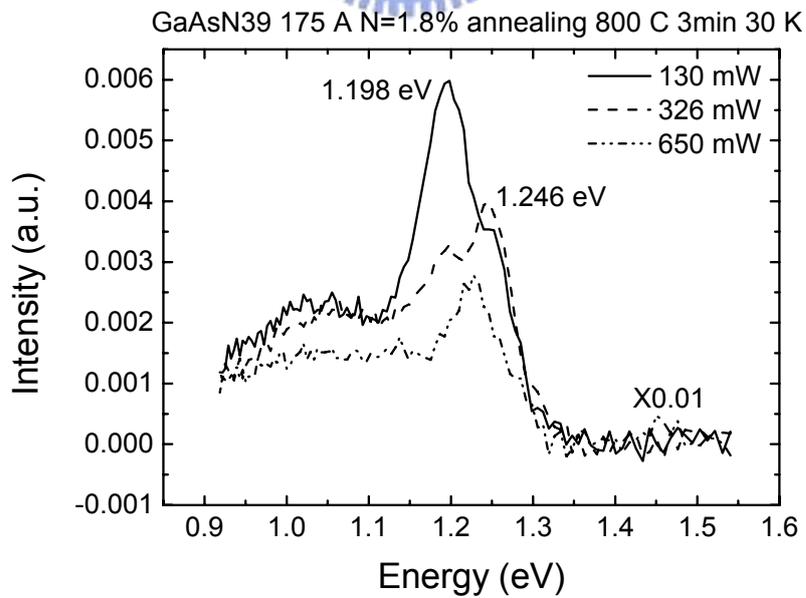


圖 3.28b 厚度 175 Å 濃度 1.8% 熱退火 800 °C 低溫下高激發強度的 PL 圖形

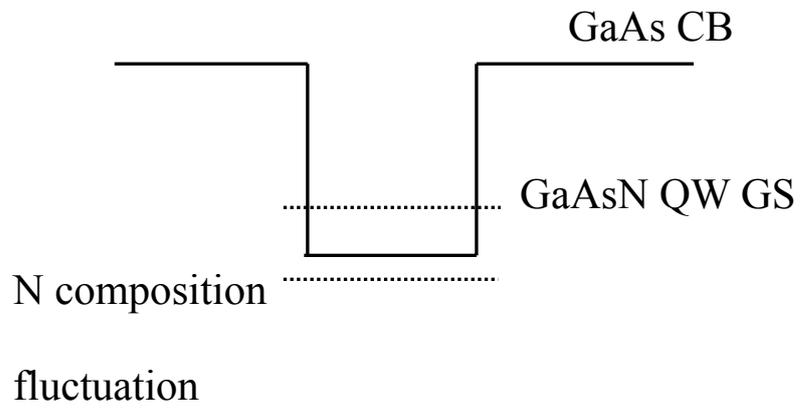


圖 3.29 成分波動效應能階與量子井基態

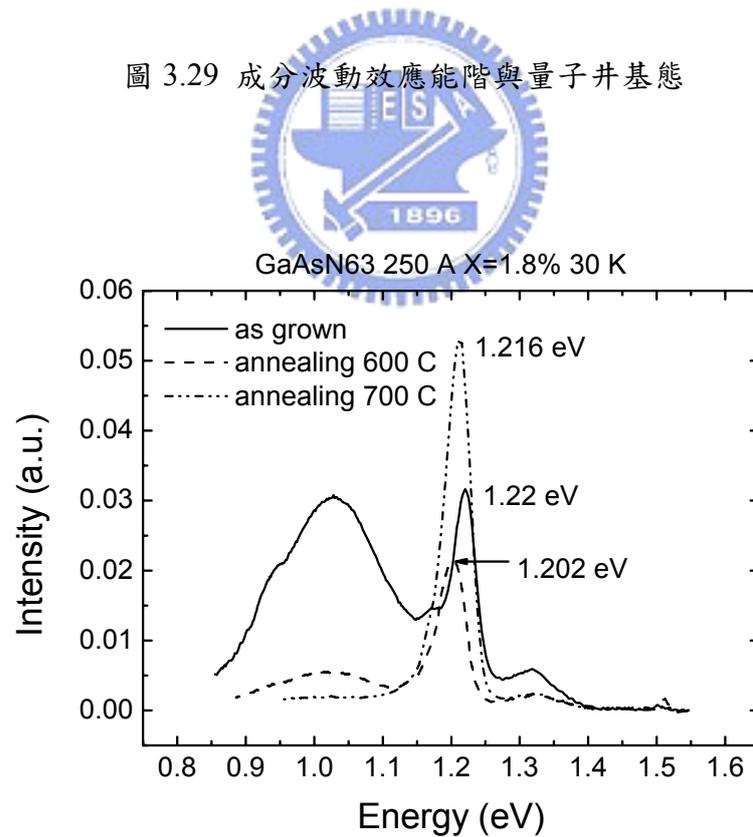


圖 3.30 厚度 250 Å 濃度 1.8% 不同熱退火溫度低溫的 PL 圖形比較

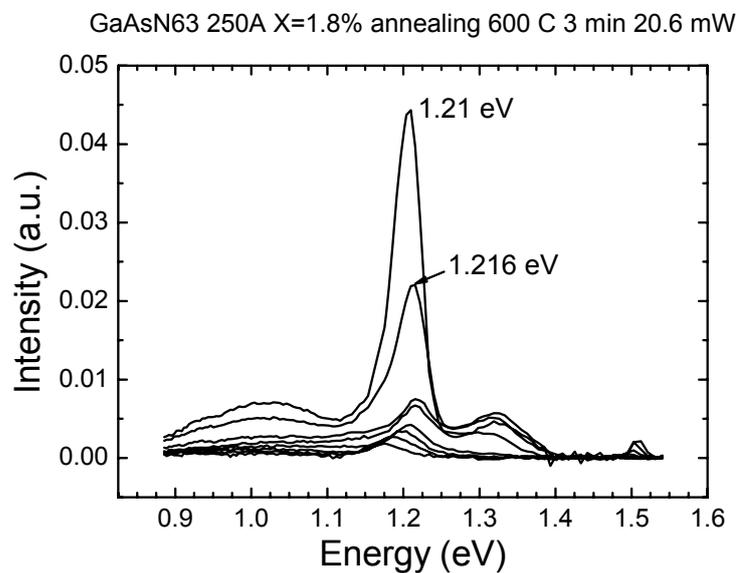


圖 3.31a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 熱退火 600 °C 的變溫 PL 圖形

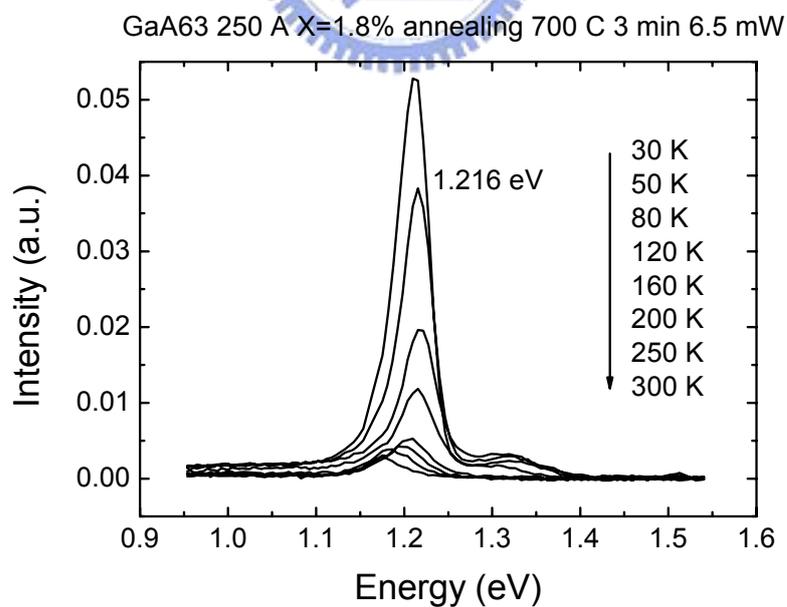


圖 3.31b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 熱退火 700 °C 的變溫 PL 圖形

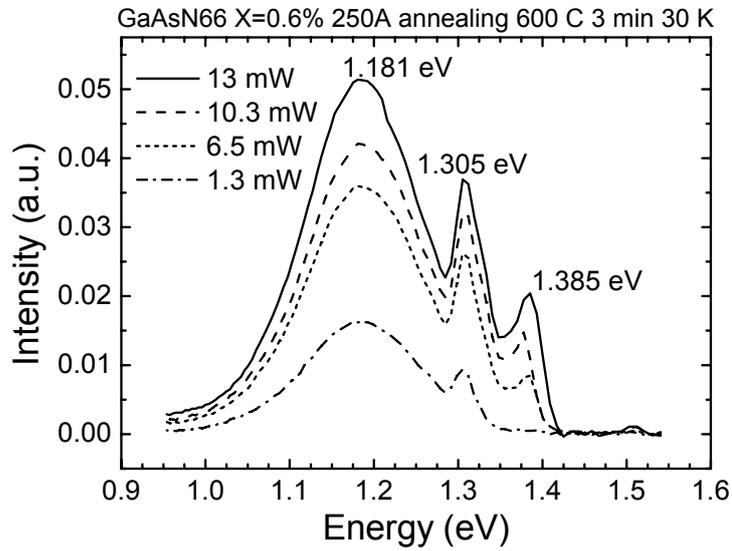


圖 3.32a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 低溫下低激發強度的 PL 圖形

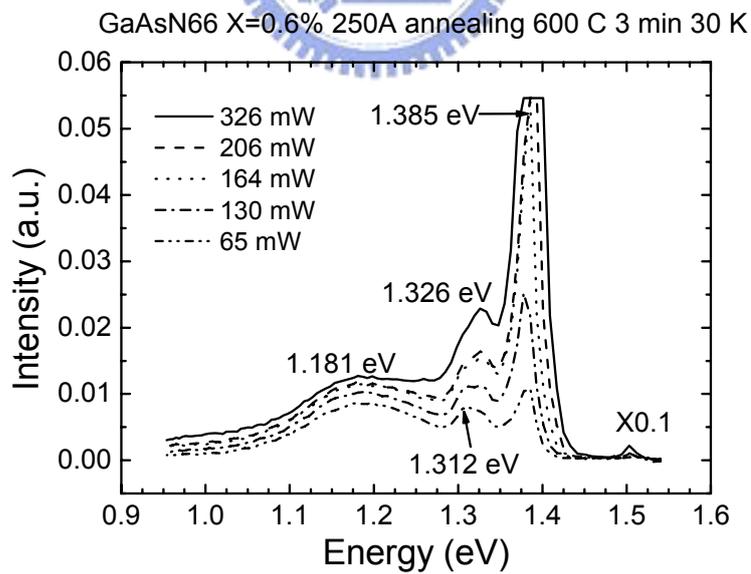


圖 3.32b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 低溫下高激發強度的 PL 圖形

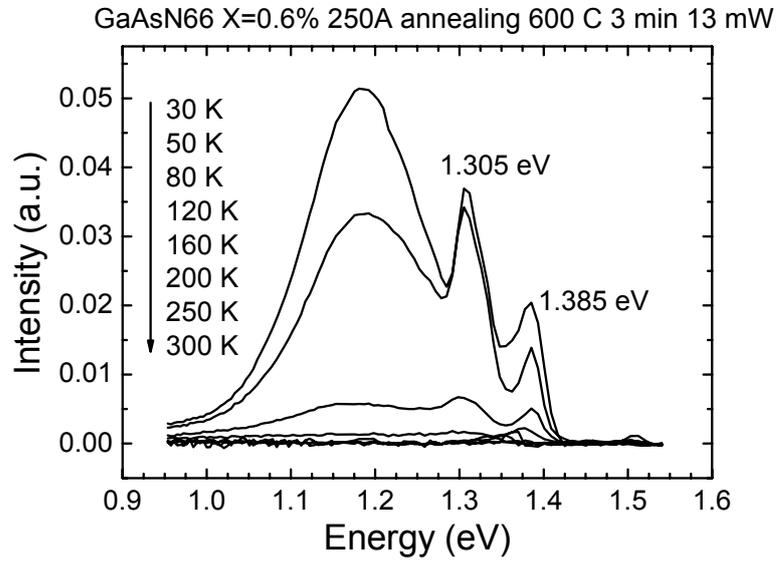


圖 3.33a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 低激發強度的變溫 PL 圖形

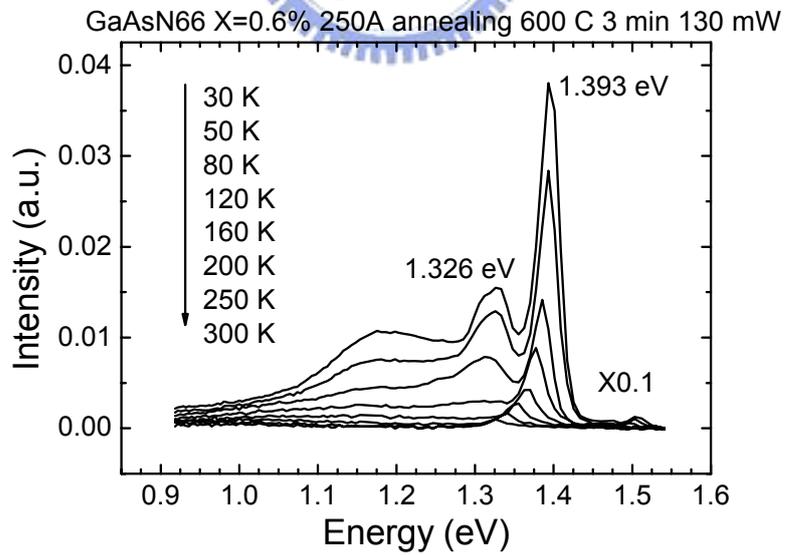


圖 3.33b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 熱退火 600 °C 高激發強度的變溫 PL 圖形

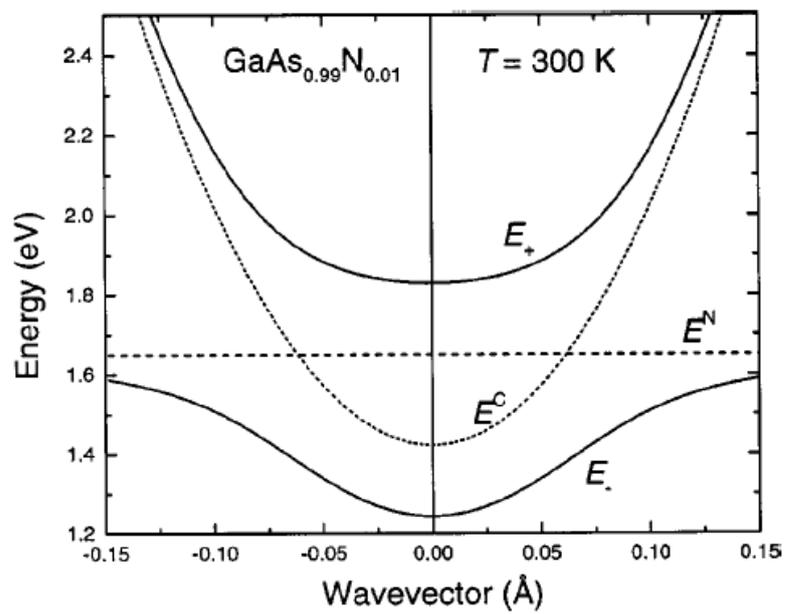


圖 3.34 GaAs_{0.99}N_{0.01}其能階與波向量的關係

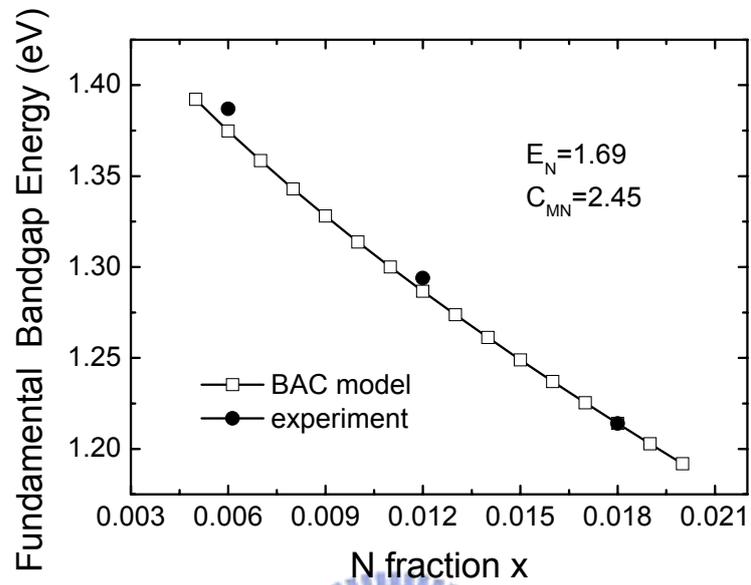


圖 3.35a 由BAC模型所求得 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 能隙與氮濃度 x 的關係

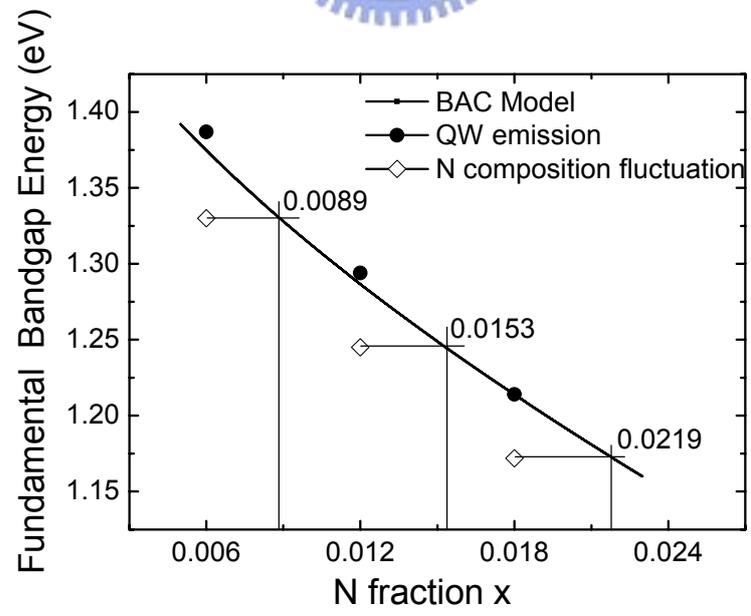


圖 3.35b 由 BAC 模型所反求得成份波動效應的氮濃度 x

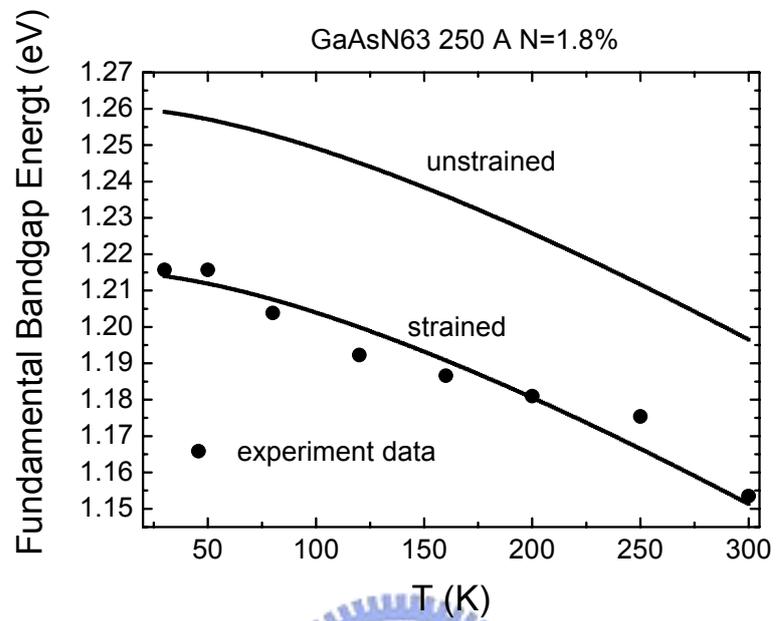


圖 3.36a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 有應力下與沒有應力的能隙與實驗值相比較

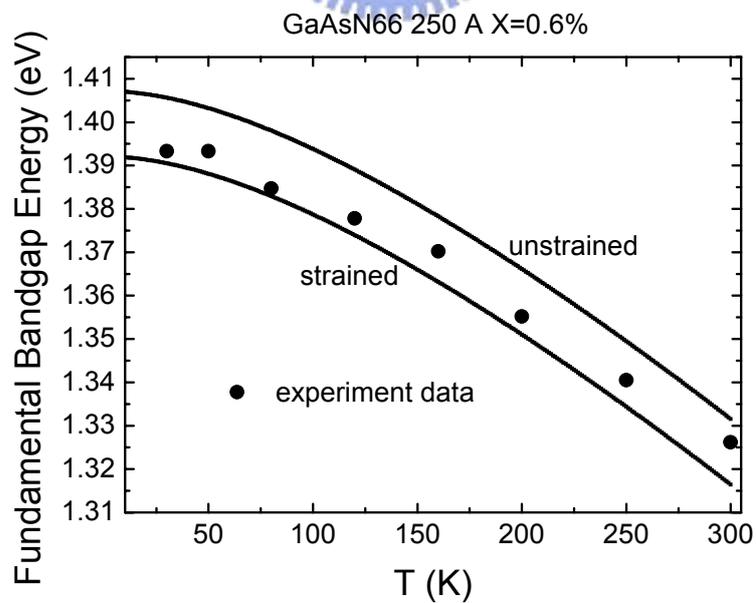


圖 3.36b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 有應力下與沒有應力的能隙與實驗值相比較

第四章 GaAsN 量子井缺陷與態量測

4.1 不同厚度樣品量測 (The different thickness of the QW)

4.1.1 電流電壓與電容電壓量測 (I-V & C-V measurement)

為了更深入的了解先前眾多樣品其更深一層的物理特性，這邊我們利用電性量測的方式，希望能針對各個樣品利用各種量測方式來了解GaAs_{1-x}N_x/GaAs量子井結構下的缺陷特性。為了要進行電性的量測，樣品都已經過先前在第二章所描述的製備過程，當完成樣品的電極之後，我們便針對完成的樣品進行電性量測，首先由電流電壓量測來確定我們所製作的電極以及樣品本身的特性是否良好。這個段落我們先針對氮濃度為 1.8%但不同量子井厚度的樣品作量測，由先前的研究[24][25]可以知道厚度為 120 Å 以及 175 Å 的樣品其摻雜濃度過高大約在 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，這麼高濃度的摻雜會導致我們量測時漏電流過大影響到我們的量測，使得我們所要量測的主要區域被漏電流所影響，所以後面的討論我們將針對摻雜濃度不會過高，大約在 $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的樣品作討論。在這邊利用電流電壓的量測如圖[4.1]，利用蕭基接面的電流特性去作擬合，我們可以得知所量測的樣品其理想因子(n)、漏電流(I_0)及串聯電阻(R_s)，針對特性較好的樣品其理想因子大約在 1.4 之內而漏電流大約在 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{ mA}$ ，串聯電阻大約數百歐姆左右，在這先情況下適當的選取量測偏壓範圍便可以針對我們所想要的區域作調變。

在經過電流電壓的量測確認過樣品特性之後，我們便可以進行電容電壓的量測。首先我們先針對厚度比較薄的量子井樣品作量測，圖[4.2a]與圖[4.2b]分別是厚度為 40 Å 的樣品其電容電壓量測結果與對應下載子縱深分佈圖，我們以 100k Hz 的頻率量測不同溫度下的變化情形，在各個溫度之下都可以由電容電壓圖看到因為載子侷限所產生的平台，對應的縱深分佈圖便可以更明顯的顯示出載子被侷限在量子井結構當中，其深度大約在 $\sim 0.4 \text{ }\mu\text{m}$ 與我們所成長量子井的深度相差約 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 但是縱深圖的表面是由約 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 開

始，所以相當於整個縱深圖平移了一段距離，若是將其往回平移便會接近到我們成長的位置，在量子井兩旁可以看到因為被量子井侷限而產生空乏的區域，在空乏的區域載子濃度相對減少幾乎快到一個數量級，再往更深或是更淺的區域載子的濃度變趨於一個定值，這便是接近我們所n型摻雜的背景圖度大約是在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，另外可以很清楚的看到隨著環境溫度愈高時，對應縱深分佈下量子井所侷限的載子濃度就變愈低，在低溫時載子因為所處的環境溫度低其因為熱效應而產生的動能便很少，如此載子本身的能量很低，所以有能量跳出量子井侷限位勢的載子數目很少，根據Fermi-Dirac分佈可以知道，能量大於Fermi level往愈高能量所分佈的載子數目越少，而當溫度增加之後在高能量的電子分佈數目會越多，所以隨著溫度增加便會由載子的縱深分佈圖看到量子井侷限的載子濃度變少。因為各個溫度下在高頻率都可以量測的到載子侷限的訊號，所以受到侷限載子的速度很快也就是一般量子訊號，因為量子井訊號的載子速度比起缺陷訊號來的快的許多一般在psec，而以我們目前的量測儀器與技術量子井的訊號速度是超出了我們可以量測的範圍之外，反之若是在特定溫度範圍下對我們的量測產生了頻率響應，便有可能是由缺陷所造成的載子放射，因為缺陷所造成的載子侷限會更強且在較深的能量處，如此一來載子再特定溫度下的放射時間常數會遠大於量子井侷限電子的時間常數，在我們的各種量測系統之下便可以看到缺陷對特定溫度及頻率的反應。圖[4.3a]與圖[4.3b]是對應更厚一點的量子井，其厚度為 60 Å 的電容電壓與載子縱深分佈圖，與 40 Å 的特性相近都有相同的趨勢與特性，只是在 60 Å 下量子井所侷限的載子濃度最高與前面我們所量測PL特性相呼應，在PL量測上 60 Å 的量子井光學特性比 40 Å 更好，量子井訊號有更強的發光強度，這便是載子濃度較高所產生的結果，之所以會產生較高的侷限載子濃度原因，由比較這兩個厚度背景濃度大約可以看的出來，60 Å 的背景濃度大約是 $\sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 這個濃度大概是 40 Å 的四倍左右，所以在量子井中的載子濃度 60 Å 較 40 Å 高出許多，而較高的載子濃度便會有較多的電子電洞對產生復合，如此一來在 60 Å 的PL量子井訊號才會有較強的發光強度。但是仔細觀察這兩個厚度下的載子縱深圖會發現在接近表面的區域，60 Å 的樣品有一個較大的載子空乏，也就是對較厚的 60 Å 存在一個缺陷影響了這個後厚下的載子縱深圖，之後會對這個厚度的缺陷再做探討。

更厚的樣品因為前面所提到的 120 Å 與 175 Å 的特性不好，所以我們直接由 250 Å 與 295 Å 的樣品作量測與討論，圖[4.4a]與圖[4.4b]分別是 250 Å 的電容電壓與載子縱深分佈圖，其量測的溫度分別是高溫的 380 K 與較低溫的 200 K，由電容電壓圖可以看到在這兩個不同溫度下作量測，其所展現出來的特性完全不一樣，再低溫 200 K 時幾乎完全看不到載子侷限，這與前面所量測兩個厚度較薄的量子井相差很多，當量子井越長越厚時如前面所說的量子態會越來越低，以我們前面 PL 的量測上推論，在 250 Å 的厚度之下量子態幾乎已經接近到 CB edge 如此一來對電子而言便會存在一個很大的能障大約 0.3 eV。當溫度升到高溫之後在接近 0.4 μm 會產生一個載子的訊號根據這個訊號我們做了更仔細的量測，圖[4.5a]與[4.5b]是在高頻下量測訊號隨溫度的變化，圖[4.6a]與[4.6b]則是在較低頻一點所量測到的結果，再過了 300 K 之後頻率為 500k Hz 的量測已經可以量測到這個訊號，但是如果頻率高到 5M Hz 便會很明顯的看到訊號不見了如圖[4.5b]所示，這個訊號在 300 K 時於高頻會有趕不上量測速度的情形出現，這與前面的量子井訊號很明顯的不一樣，其特性與缺陷所產生的特性很像，在低溫的時候載子被侷限且需要很長的時間才會將載子釋放出來，一直到了高溫才有能量讓載子由能階中激發出來被我們量測到，但這邊我們尚未定論這個態是否來自於缺陷能階，在後面我們會做更詳細的討論。在更厚的量子井結構 295 Å 同樣的在圖[4.7a]與圖[4.7b]可以看到量測的結果，同樣我們量測了各個不同溫度下的情形，在縱深分佈圖可以看到在存在一個很大的空乏區域，也就是有大部分的載子原本應該被侷限在量子井當中卻都被空乏掉，代表著在這個厚度之下與 250 Å 相同存在有大量的缺陷，在圖中可以看到低溫下並沒有明顯的載子堆積出現，也就是有大部分載子都被一個很高的位障給侷限，且在低溫下載子能量低並沒有辦法克服能障，所以到了高溫可以看到在大約 0.43 μm 會有一個類似於 250 Å 也有看到的訊號出現，在較深的位置上出現的載子峰值可以看成在量子井中較深的位置所量測到的態，費米能階需要較大的偏壓才能調變到，故縱深圖會顯示在較深的位置處。為了更深入了解所以在下面我們針對這些樣品作利用其他量測方式作探討。

4.1.2 缺陷與能態量測 (defect and energy level measurement)

在這邊我們利用深層能階頻譜儀(DLTS)及其他量測技術去針對對各個厚度的樣品作缺陷的分析，在較薄的厚度因為有較好的量子井結構與特性，所以我們量測其中一個厚度 60 Å，圖[4.8]是利用DLTS去量測 60 Å的結果，就如同前面所說的 60 Å的量子井訊號很好，所以並沒有看到很嚴重的缺陷，在這邊只有量測到微弱的訊號，因為其訊號過於微弱很難去判斷其出現極值的溫度位置，所以很無法計算其對應的活化能。前面分析可以知道當厚度變厚時，量子井所出現的缺陷增加且CB能障也增加，所以更厚的 250 Å與 295 Å應該會出現更明顯的缺陷訊號。在 250 Å其電容電壓圖形已經可以看到清楚的頻率響應，所以我們先利用電容導納頻譜(C-F & G-F)去量測其特定偏壓與溫度下電容與導納隨著頻率的變化，圖[4.9]便是 250 Å的電容頻譜圖，很明顯電容隨著頻率的變化存在有反曲點，這個反曲點代表在特定溫度下載子趕上我們所量測的頻率，其反曲點頻率值便反應了在對應溫度下釋放出載子所需要的放射時間(emission time)，而當釋放載子所對應的時間是與我們量測上的頻率相符合時，便會反映在電容值的變化上面使電容值下降。而我們畫出此缺陷的Arrhenius圖可以求得對應活化能為 0.34 eV。除了C-F之外，也利用DLTS針對這個樣品作量測，圖[4.10]是在偏壓 0 V到-1.25 V下量測的結果，圖中出現了三個缺陷訊號分別是在低溫 220 K左右的Ea、300 K左右的Eb與高溫 400 K才出現的Ec，我們用Ea、Eb與Ec在圖中標示其在DLTS圖形中所對應的位置，這代表這在 250 Å的樣品中可能有不只一種缺陷存在，而是兩種或是三種缺陷並存著，對應其前面的量測其實我們已經知道在這個厚度之後樣品都存在有大量的缺陷，所以這邊會有這樣的量測結果並不意外，這三個缺陷分別對應三個不同的活化能值，在圖[4.14]我們畫出其Arrhenius圖同樣可以求得Ea、Eb與Ec分別對應 0.34~0.404 eV、0.447 eV與 0.753 eV，在圖[4.14]中另外可以看到Ea與C-F所量測到的結果幾乎連成一線，所以這兩個訊號可以看程式來自於相同的缺陷來源，在這邊我們尚無法確認這些缺陷可能的來源是什麼，但是可以根據所量得能量作一些推論，第一個是Ea訊號很接近由我們前面所分析GaAs_{0.982}N_{0.018}的CB edge 0.294 eV，在我們前面C-V的量測分析中可以看到，這邊我們並沒有量測到一般所謂的量子井訊號，但是從缺陷的量測與分析當中卻發現到一個很接近我們量子態能量

的Ea訊號大約是 0.344 eV，因為對 250 Å而言已經是很厚的一個結構了，如同前面所說量子態已經接近到CB edge了，且在低於量子態的位置上會出現成分波動效應所產生的能階，由PL的量測上成分波動效應所產生的能階大約距離量子態大約 40~50 meV，這個訊號在電訊號上面應該也會有所反應，而這邊所量測到的訊號能量大約在 0.344 eV，其比PL上所估計的CB offset大約 0.294 eV相差了大約 50 meV，所以這邊量測到的Ea便可能是由氮的成分波動效應所產生的能階躍遷到GaAs CB，尤其在氮成分比較高的情況下EL2 大量空乏量子井的載子，所以載子會先填入到較低能態的成分波動效應能階，在C-V量測上也同樣可以看到，在較深的偏壓下可以量測到載子的峰值，這便是對應到成分波動效應的能態位置上。另外的Ec其活化能很接近因低溫成長GaAs而產生的EL2 即As_{Ga}，文獻中可知其對應的活化能大約在 0.75~0.84 eV[26][27][28]，為了確認我們所量測的樣品其中是否含有EL2，我們利用photocapacitance[29][30]的方法去對樣品作量測，圖[4.11]是量測後的結果，在固定偏壓下可以看到-1 V到-5 V都出現有EL2 的訊號，隨著時間的變化電容值減少這是因為EL2 的缺陷補抓載子，為要維持蕭基空乏區內的電中性所以空乏區會稍微變大，如此一來便會使樣品電容值下降，在進行量測當中我們藉由打入光源去激發載子，再量測的某段時間內將光源關閉，便會使電容值下降，在這段期間因為少了光源的激發EL2 缺陷中的載子減少，但是因為EL2 會產生一個metastable state在一開始打入光源時便會儲存載子，所以當光源關上時載子會由metastable state補充至EL2 缺陷能階，當光源再打開時電容值便會立刻恢復到關掉光源前的電容值，經由這樣的量測結果我們大概可以確定Ec所對應的應該是GaAs中本身所產生的缺陷，且在偏壓分析上可以看到其分佈是很廣的，接近整個結構區都有其訊號。

而當增加厚度到 295 Å 時，在這個厚度下我們知道在電容電壓圖中與 250 Å 相同在溫度比較高時會有將載子從缺陷趕出來的訊號，所以我們對其對應的偏壓作 DLTS 的量測，圖[4.12a]與圖[4.12b]是在相同的量測之下，但是我們將前面訊號較為弱的部分取出來避免被後面很強的訊號給干擾，所以在這個厚度也可以看到兩個清楚的缺陷訊號，其中溫度較低的對應上接近前面厚度為 250 Å 的 Ea，另外一個訊號則是接近到 Ec 的 Ec1，

在較低溫的 Ea 訊號太弱所以很難求得其活化能，而 Ec1 的訊號其能量大約是 0.489 eV，雖然能量比較低但是從圖[4.14]我們將其 Arrhenius 圖與 250 Å 畫在一起可以看到其與 250 Å 時所量測到的 Ec 相當接近，所以這邊我們可以將他們看作是同一個類型的缺陷所造成，也就是在前面所提的 EL2。此外我們將前面所量測不同厚度的 DLTS 畫在圖[4.13]作為比較，在厚度為 295 Å 的樣品下會看到很強的 Ec1 訊號，在前面我們說明過這個訊號對應到 GaAs 中的 EL2，而這代表著對應 295 Å 下 EL2 存在很強的訊號，同時可以發現 295 Å 的載子縱深濃度圖存在有很大的空乏，所以對應上我們可以確定 EL2 會嚴重的使樣品表面區域的載子空乏，而這個空乏也就如同我們前面所說的其會壓迫到量子井中的載子堆積，在厚度較厚且濃度較高的情形下，載子因為 EL2 的空乏擠壓使得載子多數堆積在下層的 GaAsN 與 GaAs 介面，所以對應較厚量子井結構的縱深圖形上，在高溫下載子可以有能量激發過 CB offset 的能障，但是都是產生的載子訊號在接近於 0.4~0.43 μm 而與 60 Å 的 0.28 μm 有一段差距，便是因為需要調變到較深區域的原因，而在 250 Å 與 295 Å 的高溫縱深都可以看到很狹窄的訊號在較深的位置出現，這個訊號便是前面所說因為高溫激發出來的，一般在較厚的量子井結構其波函數較不受到局限通常會是比較胖的訊號，但這邊看的訊號卻是十分狹窄，這便是載子受到 EL2 缺陷影響被擠壓到下層介面的最好證明。

4.2 氮濃度對缺陷的影響 (The influence on the defect state of N composition)

4.2.1 電容電壓量測 (C-V measurement)

這個部分我們將針對相同厚度 250 Å 下，三個不同氮濃度的 GaAs_{1-x}N_x 量子井結構去作討論，而樣品與前一章所討論的相同氮濃度分別為 1.8%、1.2% 及 0.6%。一開始同樣以電流電壓量測去確認樣品特性，經過電流電壓量測之後我們直接由電容電壓量測去探討這三個不同濃度下的特性。首先氮濃度為 1.8% 的樣品在前面已經介紹過了，所以這邊直接由另外兩個濃度 1.2% 與 0.6% 開始，圖[4.15]是濃度為 1.2% 樣品的電容電壓圖，再室溫下量測可以很明顯的看到有頻率響應的圖形出現，且沒有出現明顯的平台，所以在

這邊載子也如同 1.8% 產生空乏，代表存在有載子缺陷。另一個則是氮濃度最低的樣品，其濃度為 0.6%，圖[4.18a]與圖[4.18b]分別為其電容電壓與載子縱深濃度圖，與先前其他樣品很不一樣的是，不論是在低溫或是高溫，都可以很清楚的看到量子井的訊號而不再是如同 1.8% 與 1.2% 所顯現的具有頻率響應的訊號，一般量子井訊號不論是在什麼溫度底下因為其放射速度很快所以都會量測的到，由此可知在這個氮濃度底下量子井特性是比較好的，在前面曾經提到在濃度較高且量子井厚度較厚的樣品中量子態很低，因此我們在 1.8% 的 250 Å 樣品中其無法展現量子特性，而在 0.6% 的樣品中其 CB edge 抬升了將近 0.2 eV 如此一來在量子態中的載子可以很輕易的躍遷出來被我們所量測到而且展現出量子態的特性，在這麼低的能障下電子較容易穿透位障形成很快速的穿隧，另外尤其縱深分佈圖可以看到比較對稱一點空乏區域，代表 EL2 的空乏比較不嚴重，所以在 0.6% 這個樣品當中量子態是看不見頻率響應的，相同的我們去比較 60 Å 的量子井因為量子效應的抬升，利用 PL 的量測結果假設對量子態再 VB 的影響很小，則其大約抬升了 0.1 eV 左右，所以相較之下可以發現隨著厚度增加，量子態越低載子越不容易躍遷出來，以我們一系列的樣品而言當到了濃度為 1.8% 厚度為 250 Å 時，量子態已經無法展現原本的特性，除非減少厚度或是氮濃度，否則此時量子態會展現出類似於缺陷的特性。但除此之外對 0.6% 的樣品其大約 0.43 μm 仍然有些微的頻率響應與載子堆積，這與濃度較高的樣品有相同的特性，且在接近表面的空乏區域相較於後面的空乏區也是比較大，所以載子在兩邊的空乏程度不相同代表尚有缺陷存在於樣品中。

4.2.2 缺陷與能階探討(Defect and energy level discussion)

在 1.2% 的樣品中有清楚的頻率響應，所以我們針對這個偏壓下去量測 C-F 如圖[4.16] 所示，和 1.8% 相同的我們也可以看到同樣有電容變化的情形出現，且由其 Arrhenius 圖可以求得其活化能為 0.322 eV，這與 1.8% 所量測到的 E_a 相當接近，所以這邊我們將其令為 $E_{a'}$ ，在圖[4.17]的 DLTS 量測中同樣與 1.8% 相同的是可以看到在低溫出現了 $E_{a'}$ 其活化能為 0.345 eV 且高溫也出現了 E_c ，這個 E_c 與前面所量到的溫度範圍幾乎一模一樣，所以在 1.2% 的樣品內也含有 EL2 缺陷的存在，至於 $E_{a'}$ 我們將 C-F 與 DLTS 的訊號

相比較會發現其十分接近可以看作是同一個來源，所以將這些點畫在 Arrhenius 圖上可以求得其活化能為 0.304 eV，這個訊號與前面的 E_a 對應，也可以看作是由成分波動效應所造成的能階，在前面 PL 的量測 CB offset 大約 0.21 eV，可是這邊同樣量測到較大活化能，應該也是與 1.8% 相同由較深的成分波動效應態所產生的訊號。除了這兩個訊號，我們並沒有看到前面 1.8% 所量測到的 E_b ，這也可能是量測上偏壓加的不夠細或是參數上設定的問題，在之後有機會可以再作更仔細的量測。再來利用 C-F 去作量測希望針對氮濃度為 0.6% 的樣品中造成載子縱深空乏的缺陷做探討，但是因為這個樣品因為頻率響應很小，所以在圖[4.19a]與圖[4.19b]分別可以看到針對兩個不同的偏壓去量測，但是因為變化很小都沒有辦法求得其對應的活化能，在較深的偏壓 -2.5 V 其實是可以看到些微的變化，而這個偏壓下也就對應到我們所說的 0.43 μm 的位置。利用電容頻譜沒辦法確切的量得缺陷，所以我們進而利用 DLTS 去作量測，我們分別量測了兩個偏壓的區域圖[4.20a]-1~-1.5 V 以及圖[4.20b]-1.5~-2.5 V，在這兩個偏壓的範圍我們分別看到兩個缺陷的訊號出現，與 1.8% 相同的是在低溫 150 K 左右存在有 E_a'' 與出現溫度較高大約在 230 K 的 E_b' 這兩個訊號相較於 1.8% 是往低溫偏移了一些，所以其活化能也較 1.8% 所量到的活化能來的小，分別為 E_a'' 是 0.247 eV 而 E_b' 則是 0.384 eV 這兩個訊號能量都比較低，由於其他兩個樣品偏壓上的解析還不夠仔細，所以針對各個樣品之間缺陷訊號的比較還需要更多的量測才能解析，圖[4.21]是仔細去解析濃度為 0.6% 的樣品在各個偏壓下當速率窗(rate window)為 8.6 ms 時的 DLTS 變化，再一開始的偏壓下是並沒有缺陷的存在，而到了小偏壓下一開始其實是由 E_a'' 所主導的，但到了 -1.5 V~-2 V E_b' 的訊號便突然之間便的很強，所以 E_b' 是可以看成在深一點的位置上，而之後的偏壓仍然可以看到些微的兩個訊號出現，其中 E_b' 的訊號一直到 -3.5 V 都可以量測的到，但在 -1.5 V~-2 V 之間是最強的訊號，如果 E_b' 位置上是在量子井附近較深的能階，主要的躍遷是與量子井的能階，而較深的偏壓上會量測到訊號是某段偏壓間費米能階因為載子在介面累積被定在 GaAsN 與 GaAs 之間，但是這邊可以由縱深圖形發現對 0.6% 的樣品其表面的空乏較少，所以載子被擠壓在下層介面的量必定較少，所以費米能階只會有一段偏壓被定在那邊而與 1.8% 的樣品不同，並全部量測到下層介面的特性，且由圖[4.22]便是一

系列低溫下變化偏壓的 photocapacitance 量測，與 1.8% 有類似的現象在 0.6% 的樣品深一點的偏壓大約 -2 V~-4 V 都可以看到有 EL2 缺陷的存在，但是與 1.8% 的樣品相比較其電容變化量變的比較少，且 0.6% 需要在深一點的偏壓才量測的到，所以可以看成在 0.6% 的樣品中其 EL2 的缺陷量較少，如此與我們在 C-V 上所量測到的結果也相吻合，因為 EL2 是深層的缺陷會很嚴重的侷限載子，當 EL2 缺陷濃度高時，很容易會吃掉載子侷限在深層能階中，所以要到高溫才能將載子激發出來，反之對 0.6% 而言其對應的 EL2 濃度較低所以其量子井中仍可以保存較多的載子，反映在 C-V 便可以清楚的看到量子井的訊號。我們分別對 E_a'' 與 E_b' 進行另外兩種量測。首先針對 E_b' 的訊號，我們利用 DLTS 在填充偏壓的變化上，圖[4.23a]與圖[4.23b]分別是兩個不同速率窗 2.15 ms 與 0.86 ms 的量測結果，在這兩個圖上相同結果， E_b' 的訊號是會飽和的這代表著 E_b' 是來自於一種點缺陷，且我們利用填充偏壓的變化去計算其補抓位障(capture barrier)會發現對 E_b' 而言幾乎沒有補抓位障的存在，所以就我們的量測而言是看不到缺陷的補抓而只會量測到缺陷的放射載子。再來針對 0.6% 中 E_a'' 我們也利用 transient 針對其特性作量測，圖[4.24a]與圖[4.24b]分別是量測 E_a'' 缺陷的放射(emission)以及補抓(capture)，當溫度大約 130 K 到 160 K 附近可以量測到其放射的特性，但是反觀補抓卻沒有辦法量到很明顯的補抓情形，這與前面量測 E_b' 有類似的結果，在放射的部分可以看到 E_a'' 隨著時間變化會飽和呈現指數變化也符合一個點缺陷的特性。

接下來我們針對 0.6% 所量測到的 E_a'' 與 E_b' 作一些討論，在這個樣品下量子態是清晰可見的，與其他兩個濃度有較大的差異，而在先前兩個濃度下所量測到的 E_a 與 E_a' 都很接近於 CB offset，對 0.6% 而言，所以在這邊 E_a'' 也是由成分波動效應所造成的能態躍遷到 GaAs CB，如同前面 PL 所量測到的在 0.6% 的樣品當中，氮的成分波動效應所產生的能階大約在 CB 之下約 60 meV 在 GaAs CB 下大約 0.198 eV 左右，這很接近到 transient 所量測到的 0.213 eV，因為量子態的電子在 0.6% 下是量測不到其時間常數的，所以 E_b' 缺陷能階應該是躍遷到 $\text{GaAs}_{0.994}\text{N}_{0.006}$ 量子井的基態，而且在 250 Å 的厚度之下量子井的基態與產生 E_b' 能階的缺陷是很容易重合而產生躍遷機率的，另外在 1.8% 中所量測到的 E_b 與

0.6%不同則是躍遷到GaAs CB所以這兩個能量間大約接近到 0.07 eV，因為成分波動效應所產生的是localized state，其能階可能是產生一個範圍的能帶，所以其躍遷到的位置有可能會量測到一個範圍的值，而DLTS量測之下也是有可能產生誤差，造成我們所量測到的值有點偏差。由我們的推論，再與前面的結果做比較對應到光性量測的結果，其CB offset隨著氮濃度的變化由 0.138 eV(0.6%)、0.209 eV(1.2%)與 0.294 eV(1.8%)，如果再加上由DLTS所量測的值當作CB offset則其能量值隨著氮的增加呈現接近線性變化，圖[4.25]可以看到我們將各濃度計算到的CB offset分別對應不同濃度畫在一起，並將各量測所得的CB offset列在表[4.1]，在表中可以看到，再 250 Å下 1.8%與 1.2%所量測到的活化能在電性上的結果相較於光性上所得的值來大了一些，前面提到這是因為氮的成分波動效應所產生的結果，且成分波動效應所產生的並不會是單一個能態，所以在量測上電訊號可能都是在某個特定範圍內而不會是接近於一定的值，針對這兩個樣品我們所量測的值應該是接近到底層的介面處受到應力的作用以及EL2的空乏，加上成分波動效應所造成的能階影響，所以由所量測到的結果推論，成分波動效應所產生的能態可能集中在層的介面處，但是並沒有辦法直接證明我們的猜測，再之後可以進行更仔細的探討。再來由圖[4.25]利用線性迴歸可以計算的隨著氮濃度變化CB offset大約滿足方程式：

$$Y(CB_offset) = 0.05767 + 0.13X(N_composition_x) \text{ in eV}$$

這個方程式與文獻上所得的值有一小段差距，一般大約一個百分比的氮會產生 150 meV 左右的 CB offset，而這邊如果不考慮截距也有大約 130 meV，所以這邊我們所求得的方程式並不是很準確，原因可能是來自於，在光性量測中其包含有 VB 的參與，而電特性只單純包含 CB 的部份，另外量測的誤差也要考慮在內，所以這邊才會產生大約 30~60 meV 的誤差。

表 4.1 整理各量測所得不同濃度的 CB offset

	光學 PL 量測(eV)	電特性量測(eV)
0.6%	0.138	0.213
1.2%	0.209	0.304
1.8%	0.294	0.344

最後我們將這一系列不同濃度的量測總結在圖[4.26]的Arrhenius圖內，再將所有量測到的缺陷活化能與捕獲截面積整理在表[4.2]，在表中可以看到針對我們Ea、Ea'以及Ea''的量測其活化能都在一個範圍內，這也許是因為氮的成分效應造成量測上會變的比較不那麼準確，由前面可以知道在這三個濃度下大約都有個 40~60 meV的成分效應能階再量子井之下，經電性上的量測會得到與光性相當接近的結果，但在電性分析上我們針對熱退火的樣品還沒有做探討，所以這方面我們在未來還要深入研究，希望能更加釐清我們的樣品特性。經由一系列不同厚度與不同濃度的量測，我們大致上可以看出來這些缺陷的一些基本特性，也推測其可能與GaAs內的點缺陷與氮的成分波動效應有關。另外針對Eb缺陷其來源我們尚無法確定其可能的來源是哪些，但對應到GaAs的點缺陷其能量很接近於EL5，但這些推論仍然有待我們做更深入的探討。

表 4.2 整理各濃度與厚度缺陷活化能及捕獲截面積

樣品		缺陷	活化能(eV)	捕獲截面積(cm ⁻²)
250 Å	GaAsN63(N=1.8%)	Ea	0.344~0.404	1.355*10 ⁻¹⁴
		Eb	0.447	5.937*10 ⁻¹⁵
		Ec	0.753	5.084*10 ⁻¹⁴
	GaAsN65(N=1.2%)	Ea'	0.322~0.345	1.679*10 ⁻¹⁵
	GaAsN66(N=0.6%)	Ea''	0.213~0.247	8.376*10 ⁻¹⁷
		Eb'	0.384	1.411*10 ⁻¹⁵
295 Å	GaAsN40(N=1.8%)	Ec1	0.489	2.89*10 ⁻²⁰

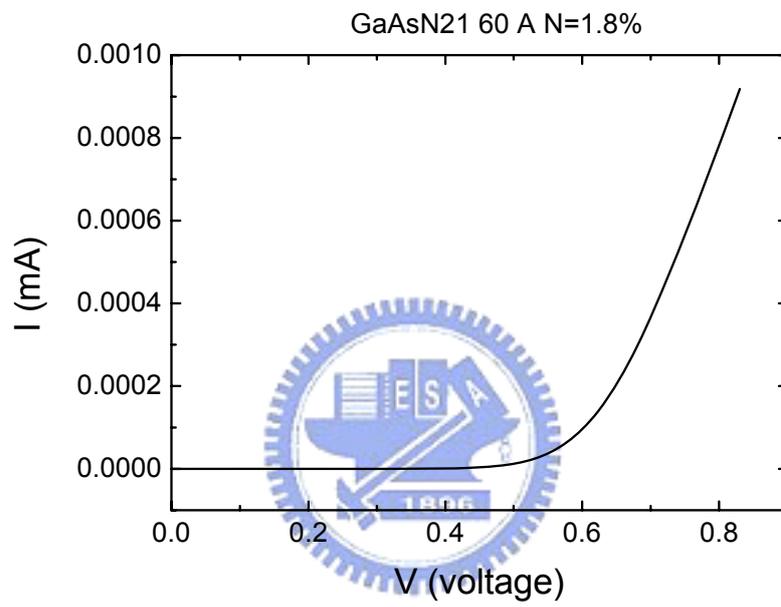


圖 4.1 厚度 60 Å 濃度 1.8% 蕭基特性的電流電壓圖

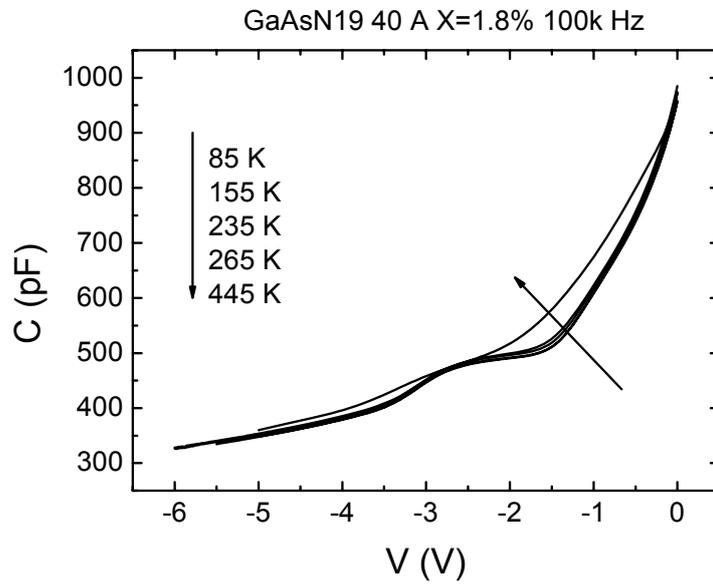


圖 4.2a 厚度 40 Å 濃度 1.8% 頻率 100K Hz 的變溫 C-V 圖形

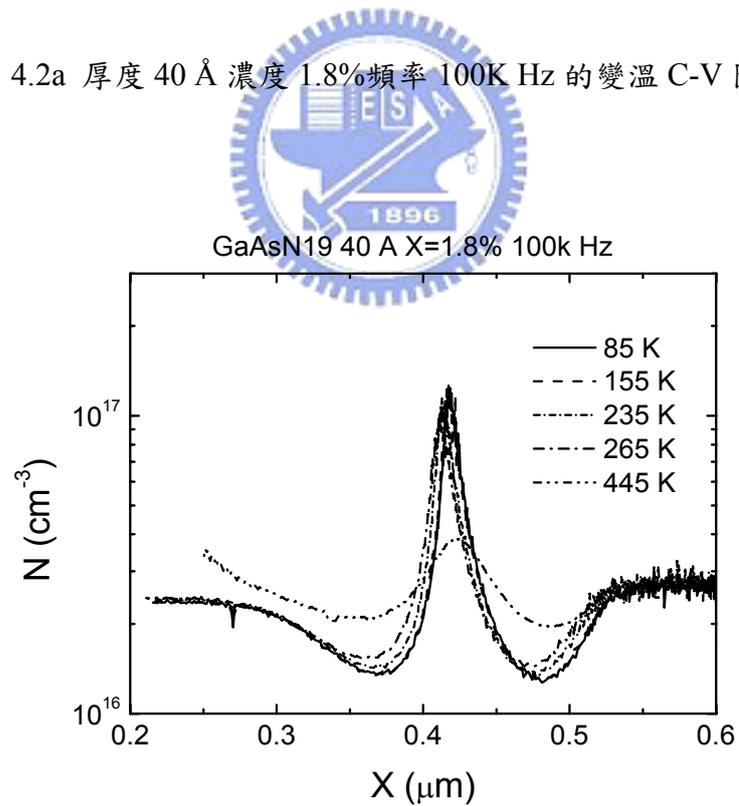


圖 4.2b 厚度 40 Å 濃度 1.8% 頻率 100K Hz 的變溫縱深圖形

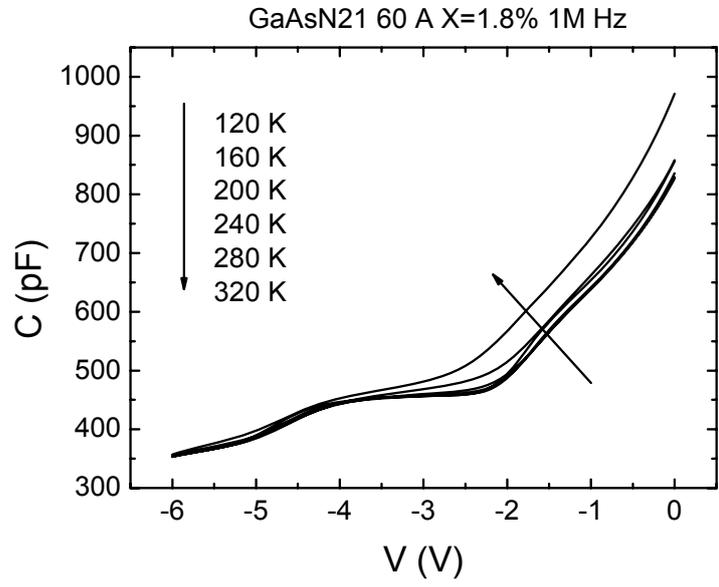


圖 4.3a 厚度 60 Å 濃度 1.8% 頻率 1M Hz 的變溫 C-V 圖形

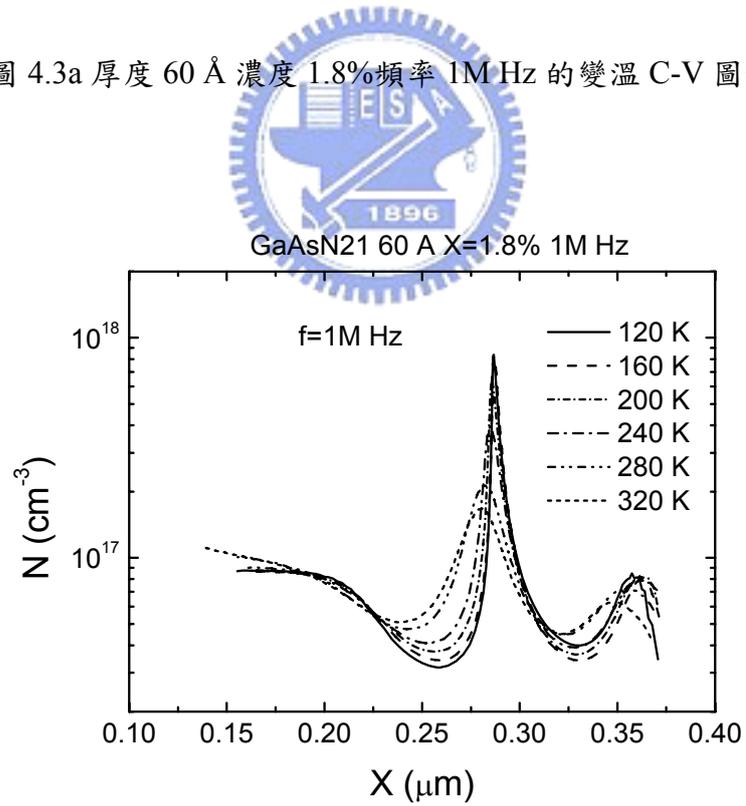


圖 4.3b 厚度 60 Å 濃度 1.8% 頻率 1M Hz 的變溫縱深圖形

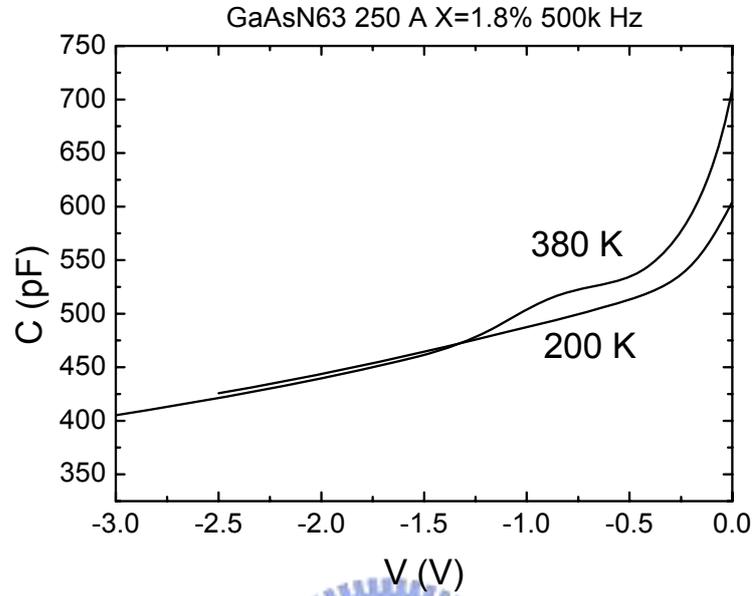


圖 4.4a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500k Hz 的高溫與低溫 C-V 圖形

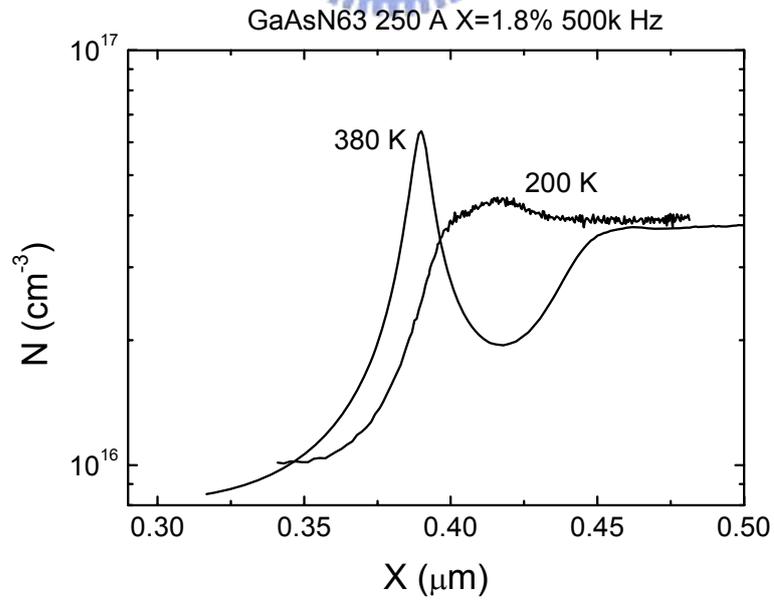


圖 4.4b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500 Hz 的高溫與低溫縱深圖形

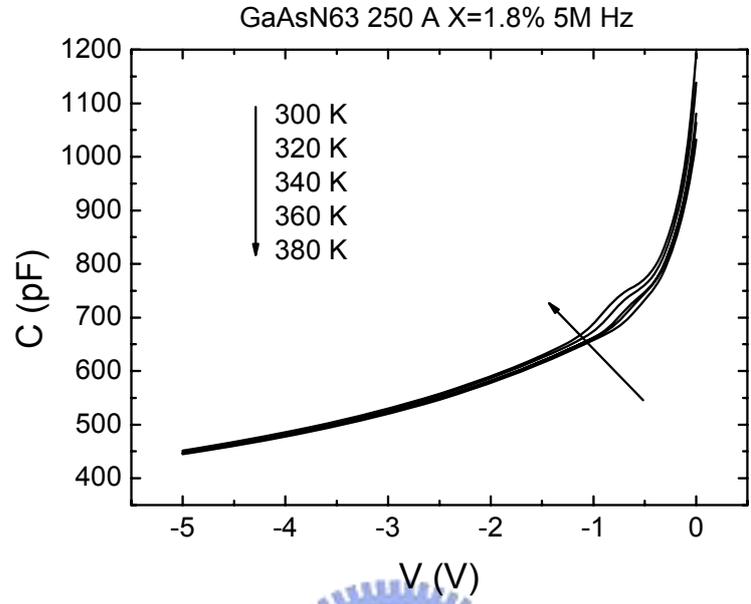


圖 4.5a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 5M Hz 的變溫 C-V 圖形

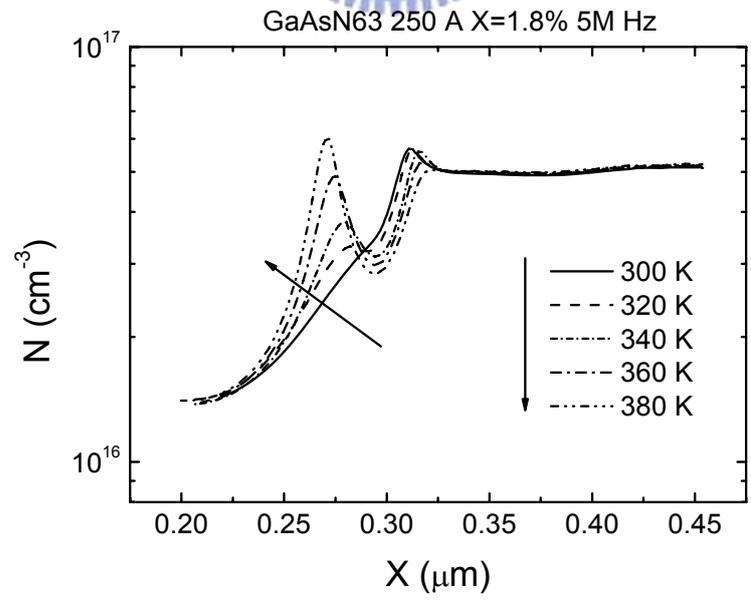


圖 4.5b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 5M Hz 的變溫縱深圖形

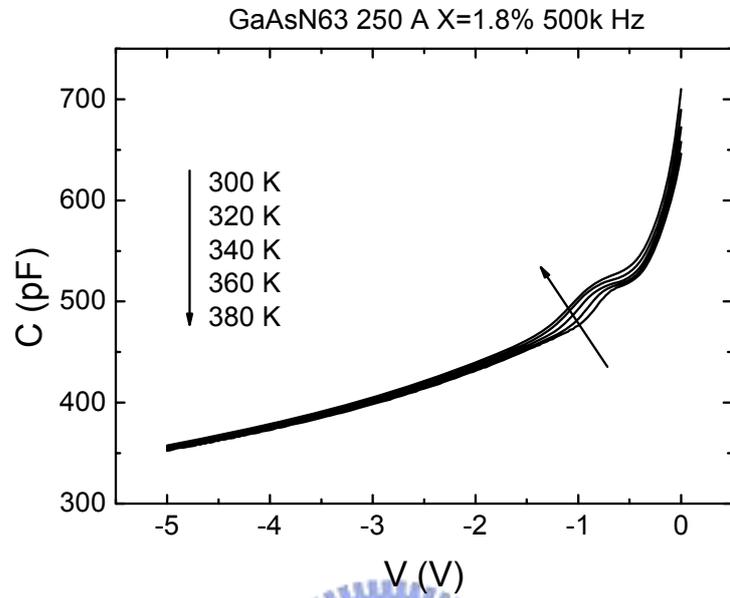


圖 4.6a 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500 Hz 的高溫 C-V 圖形

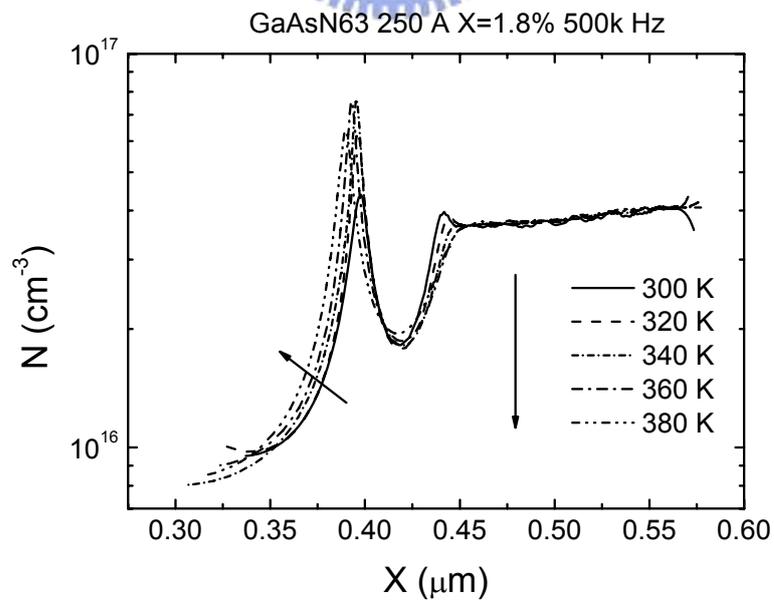


圖 4.6b 厚度 250 Å 濃度 1.8% 頻率 500 Hz 的高溫 C-V 圖形

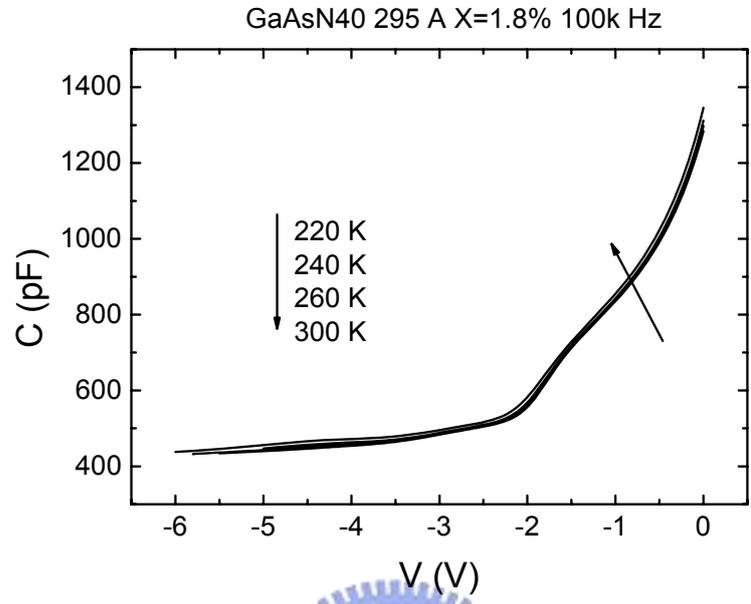


圖 4.7a 厚度 295 Å 濃度 1.8% 頻率 100k Hz 的變溫 C-V 圖形

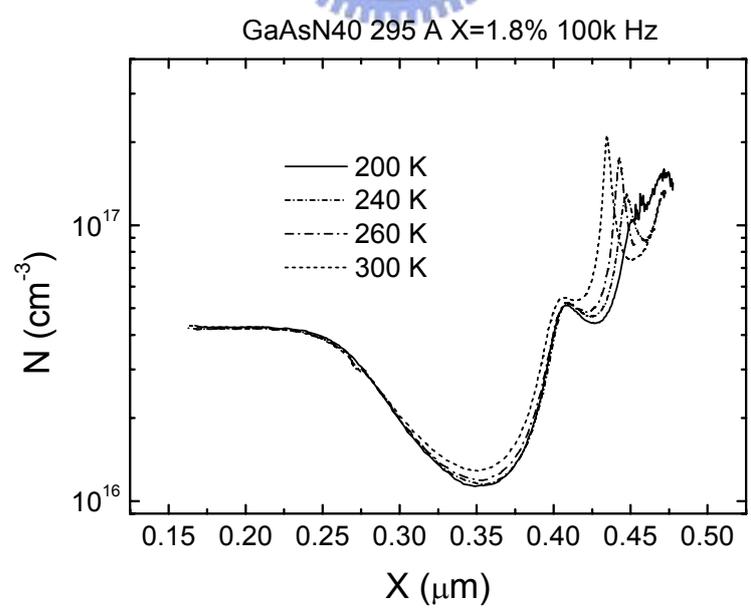


圖 4.7b 厚度 295 Å 濃度 1.8% 頻率 100k Hz 的變溫縱深圖形

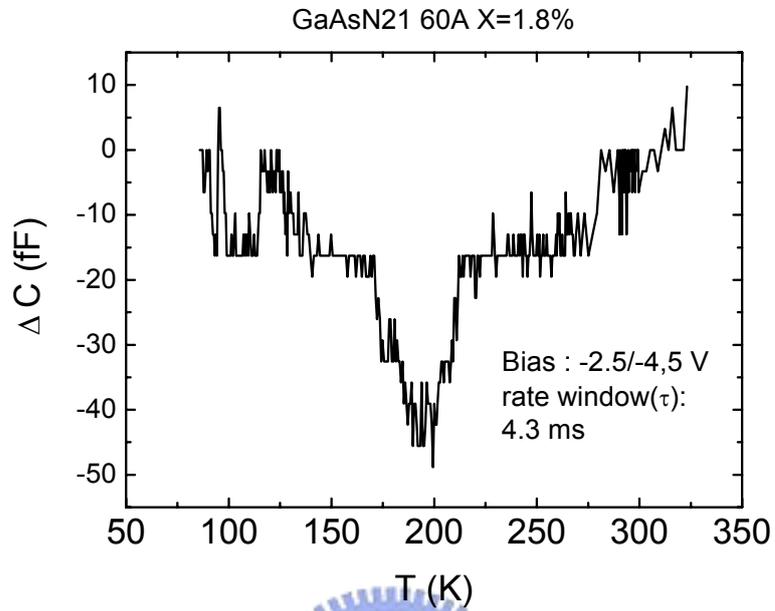


圖 4.8 厚度 60 Å 濃度 1.8% 偏壓 -2.5 V/-4.5 V 的 DLTS 圖形

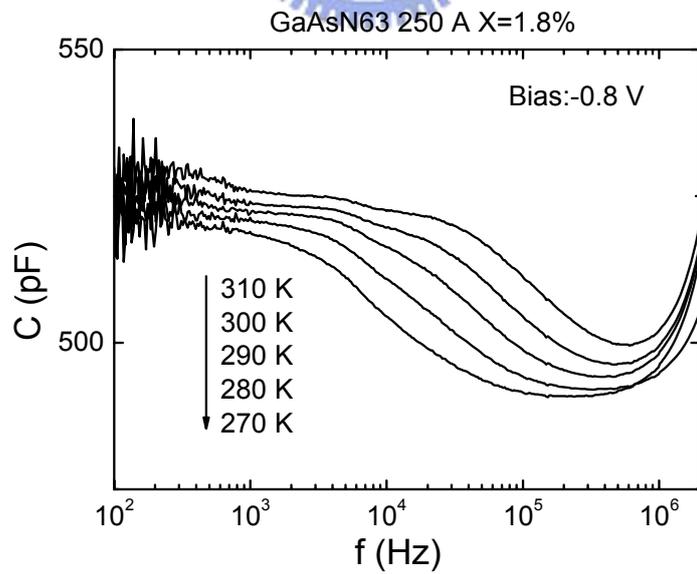


圖 4.9 厚度 250 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0.8 V 的變溫 C-F 圖形

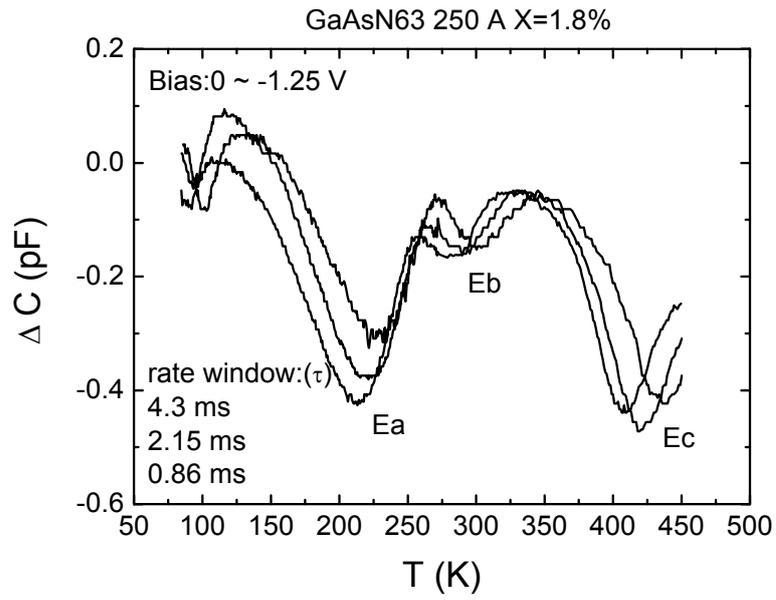


圖 4.10 厚度 250 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0 V/-1.25 V 的 DLTS 圖形

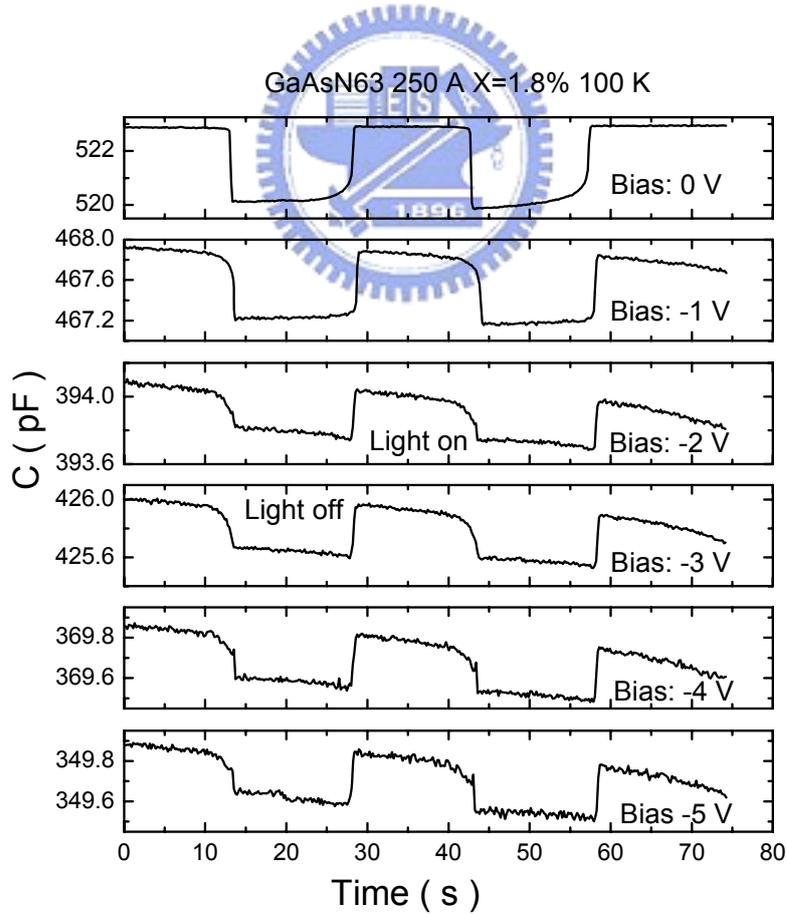


圖 4.11 厚度 250 Å 濃度 1.8% 低溫各偏壓下 photocapacitance 圖形

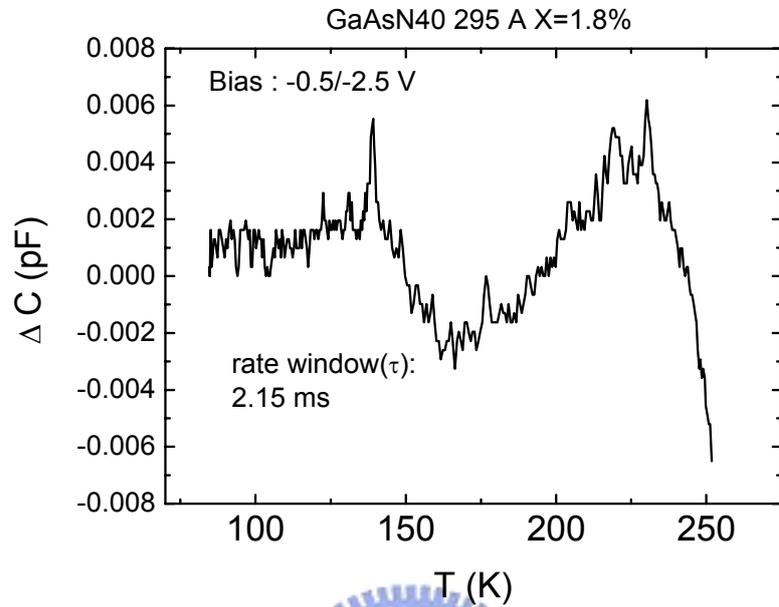


圖 4.12a 厚度 295 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0.5 V/-2.5 V 低溫部分的 DLTS 圖形

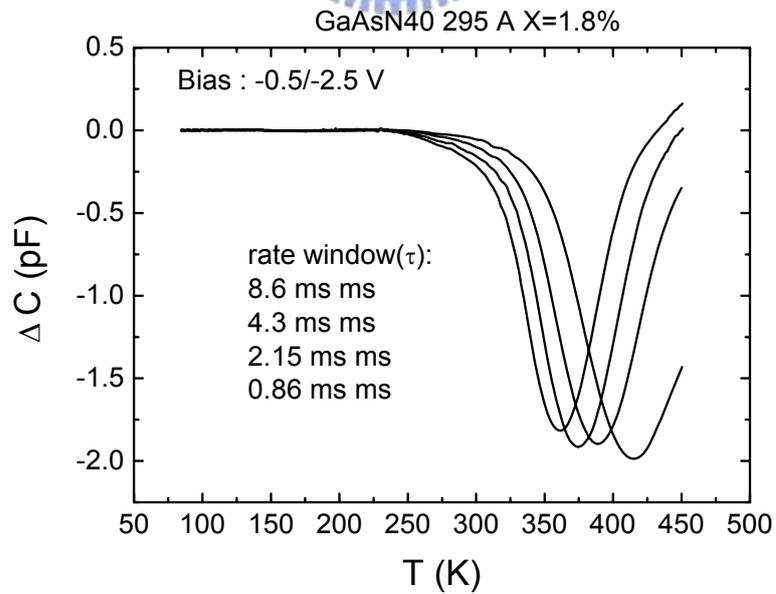


圖 4.12b 厚度 295 Å 濃度 1.8% 偏壓 -0.5 V/-2.5 V 的 DLTS 圖形

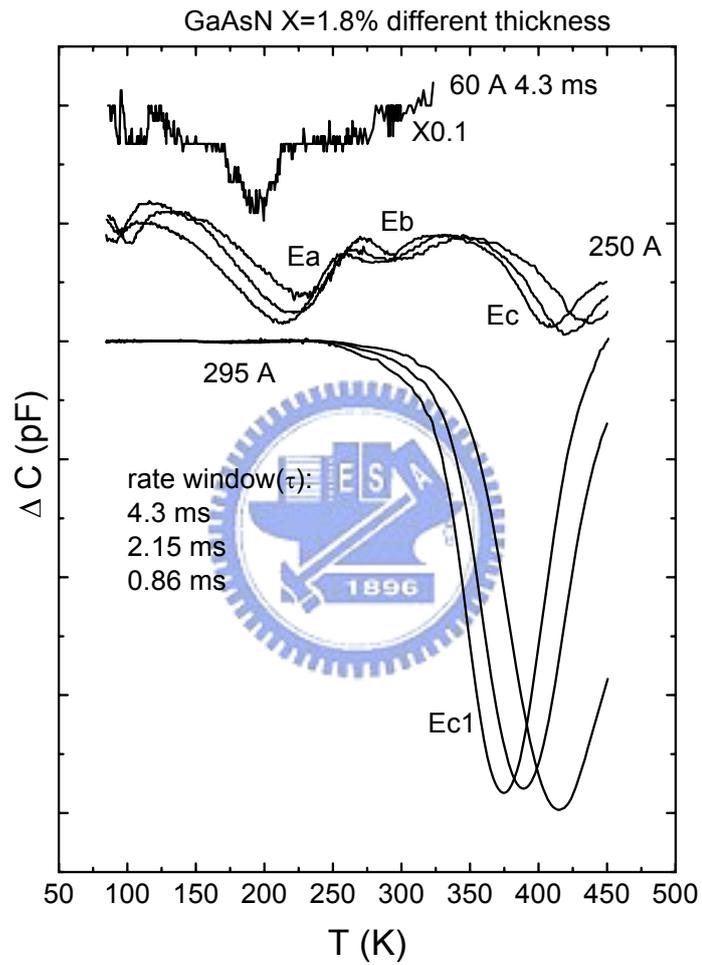


圖 4.13 不同GaAs_{0.982}N_{0.018}量子井厚度的DLTS圖形比較

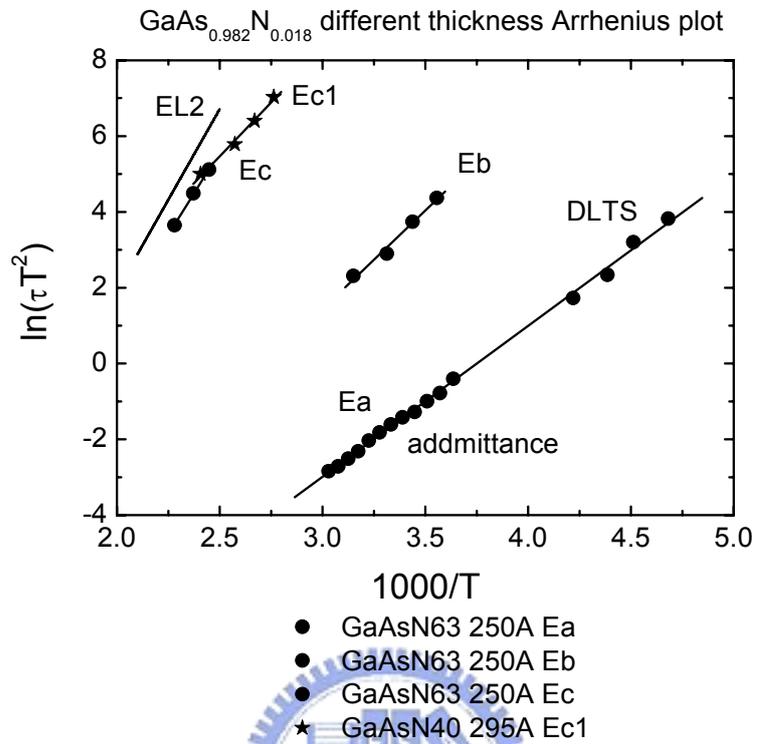


圖 4.14 不同GaAs_{0.982}N_{0.018}量子井厚度的Arrhenius圖形比較

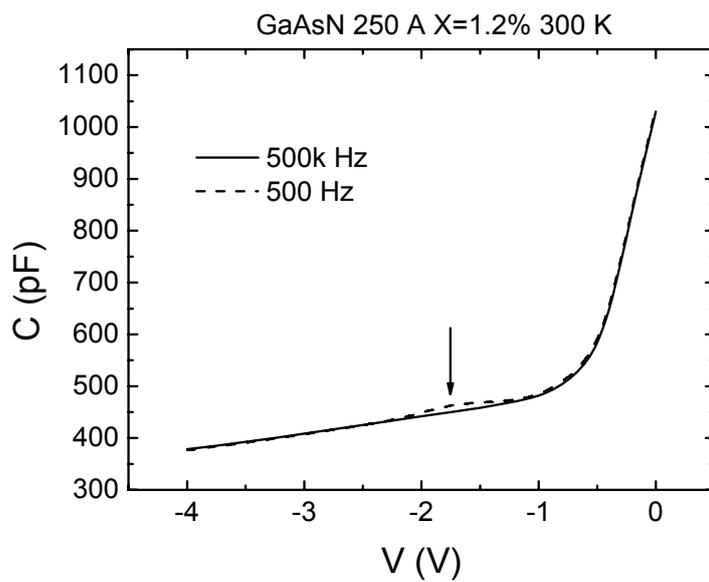


圖 4.15 厚度 250 Å 濃度 1.2% 室溫下不同頻率的 C-V 圖形

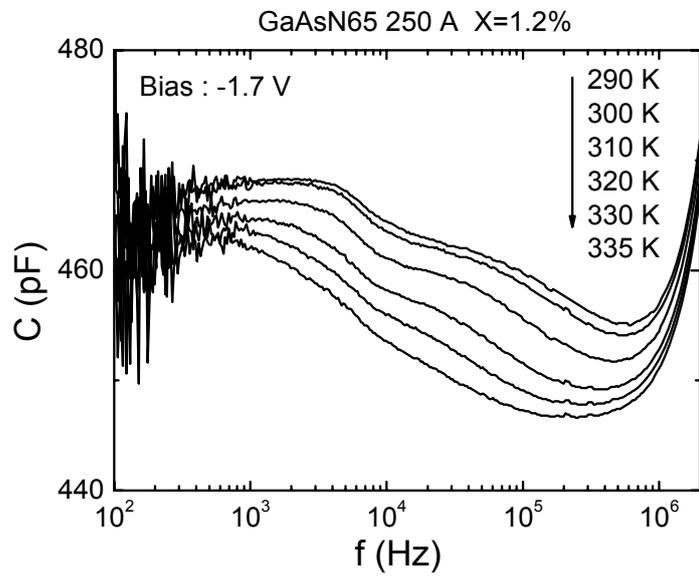


圖 4.16 厚度 250 Å 濃度 1.2% 偏壓 -1.7 V 的變溫 C-F 圖形

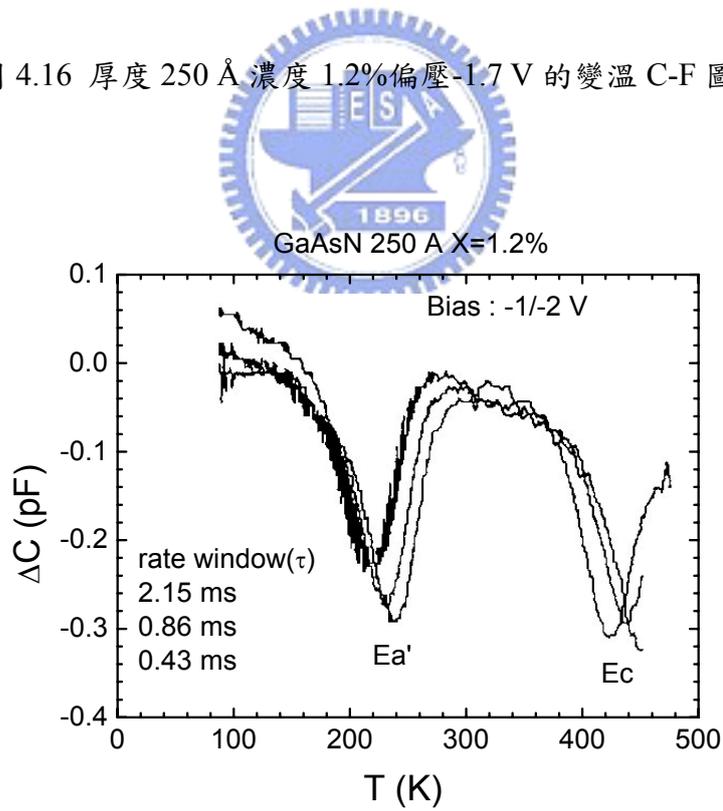


圖 4.17 厚度 250 Å 濃度 1.2% 偏壓 -1 V/-2 V 的 DLTS 圖形

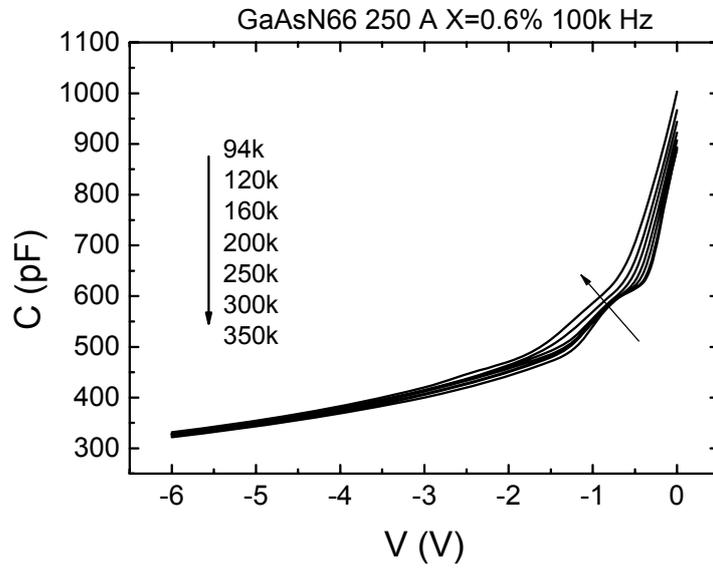


圖 4.18a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 頻率 100k Hz 的變溫 C-V 圖形

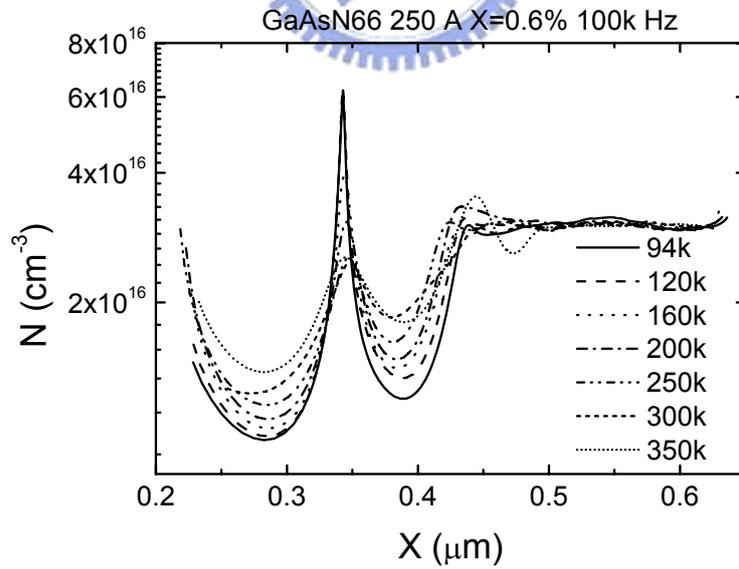


圖 4.18b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 頻率 100k Hz 的變溫縱深圖形

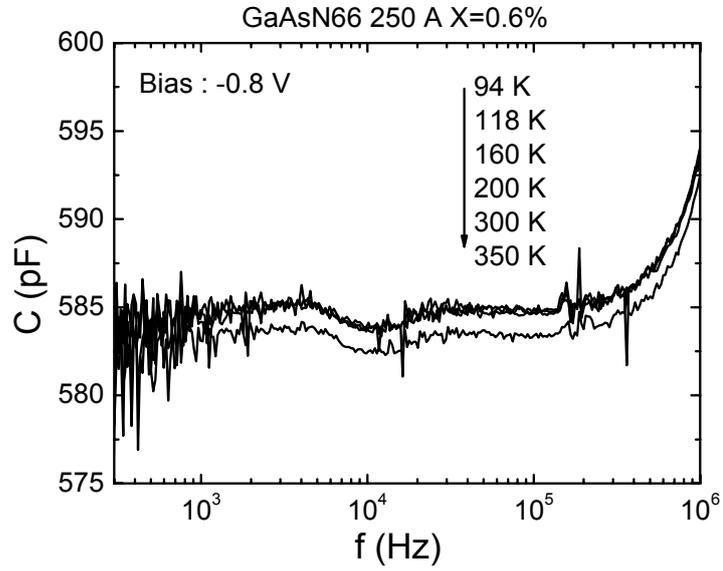


圖 4.19a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -0.8 V 的變溫 C-F 圖形

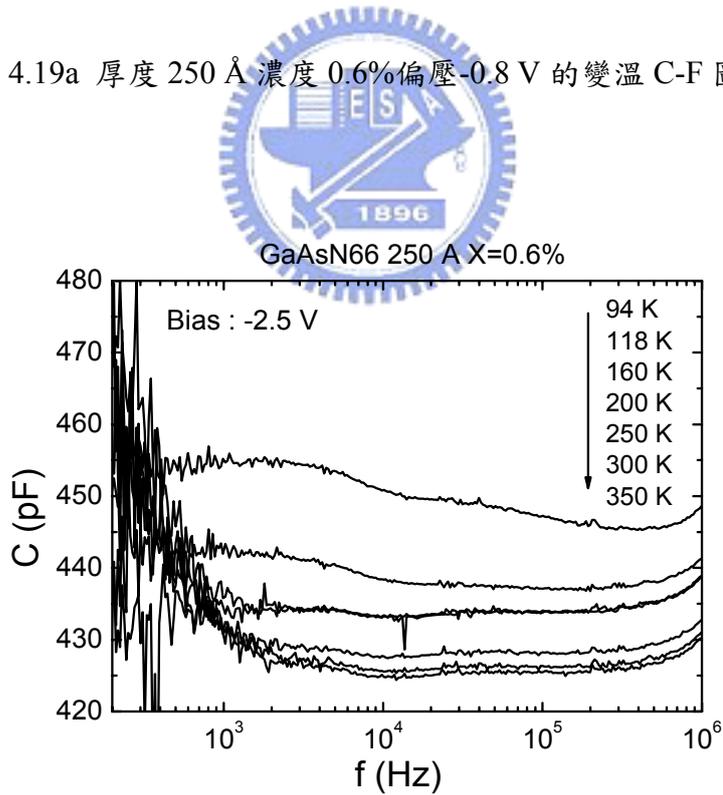


圖 4.19b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -2.5 V 的變溫 C-F 圖形

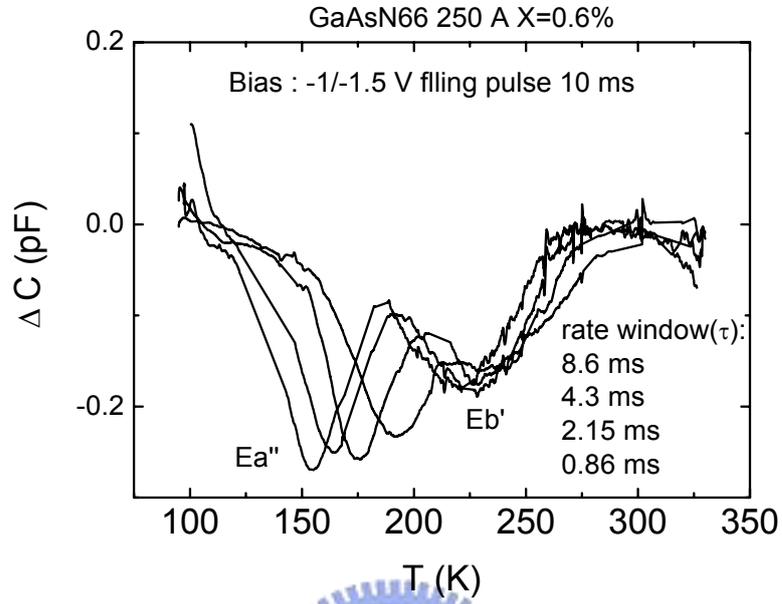


圖 4.20a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V/-1.5 V 的 DLTS 圖形

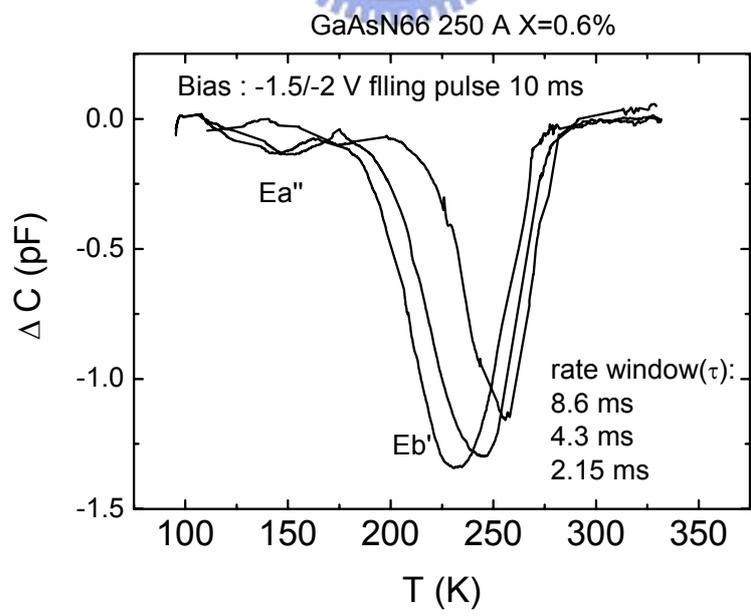


圖 4.20b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1.5 V/-2 V 的 DLTS 圖形

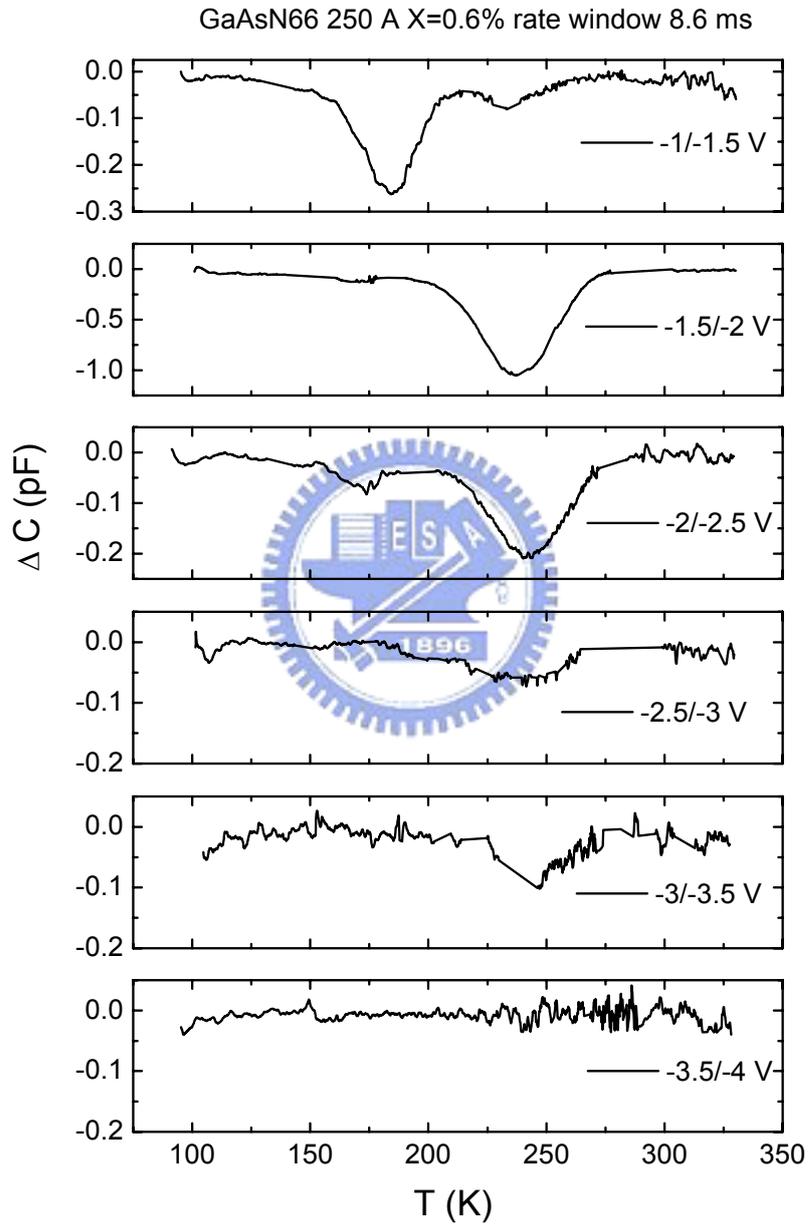


圖 4.21 厚度 250 Å 濃度 0.6% 各個偏壓下的 DLTS 圖形

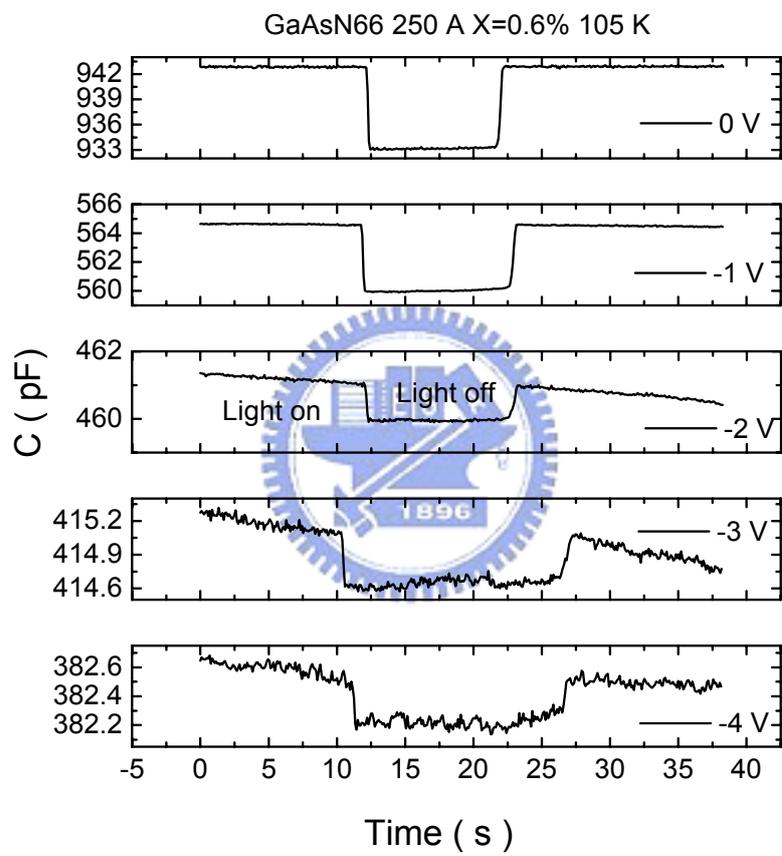


圖 4.22 厚度 250 Å 濃度 0.6% 低溫各偏壓下 photocapacitance 圖形

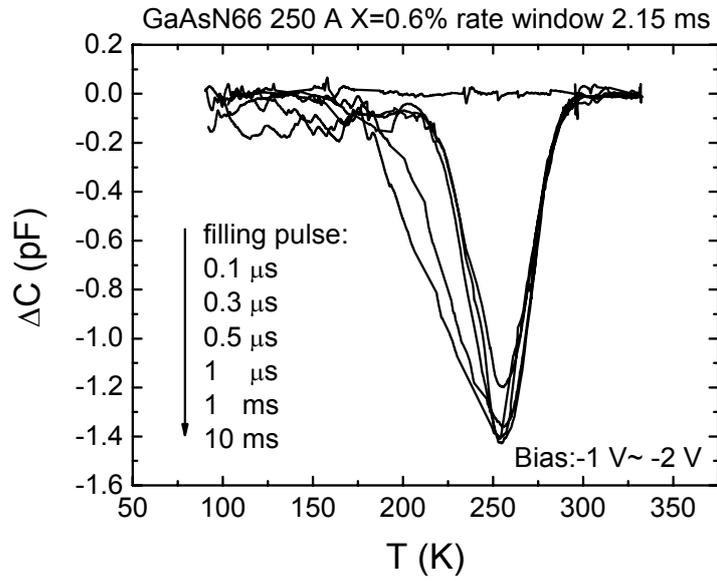


圖 4.23a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V / -2 V 速率窗

2.15 ms 變化填充偏壓的 DLTS 圖形

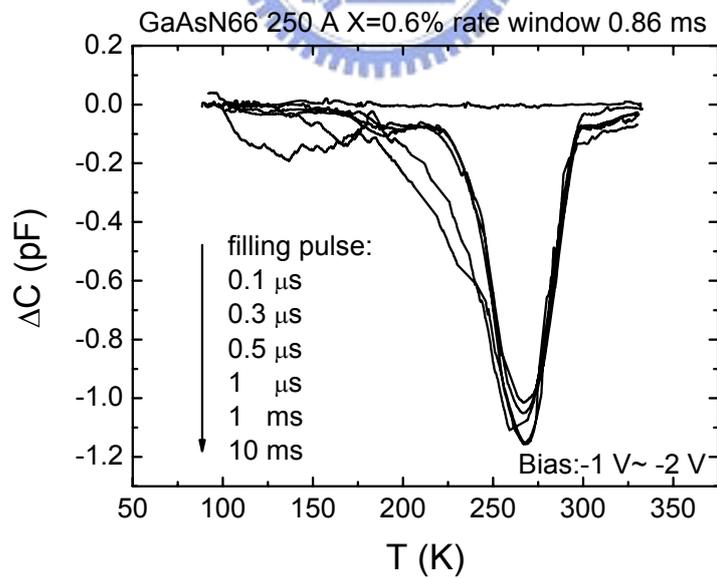


圖 4.23b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V / -2 V 速率窗

0.86 ms 變化填充偏壓的 DLTS 圖形

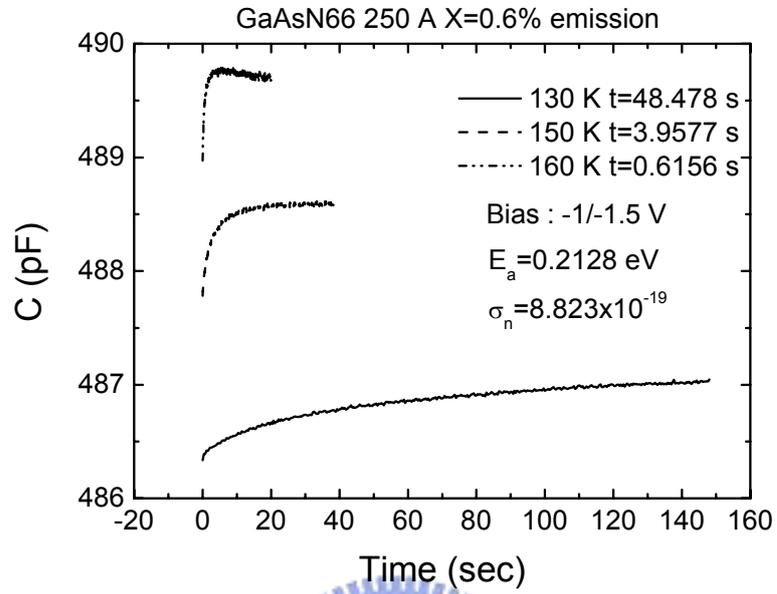


圖 4.24a 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1 V/-1.5 V 各溫度的 transient 圖形

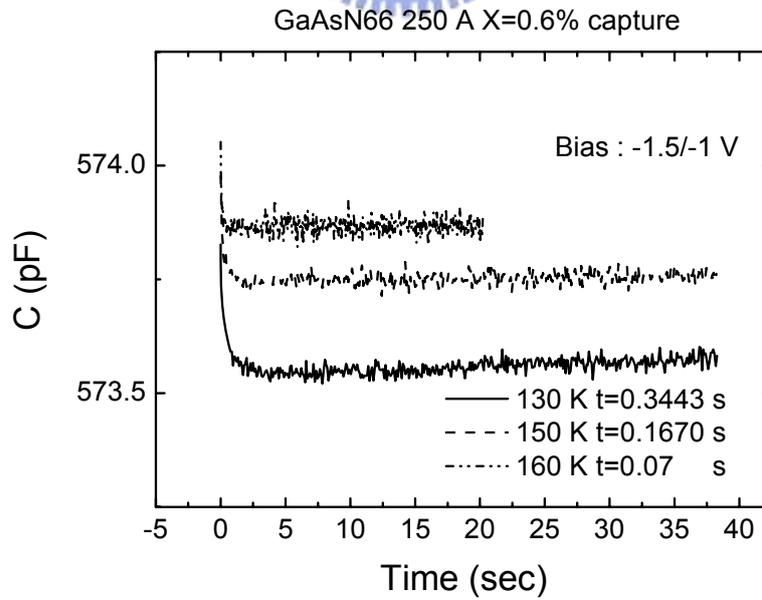


圖 4.24b 厚度 250 Å 濃度 0.6% 偏壓 -1.5 V/-1 V 各溫度的 transient 圖形

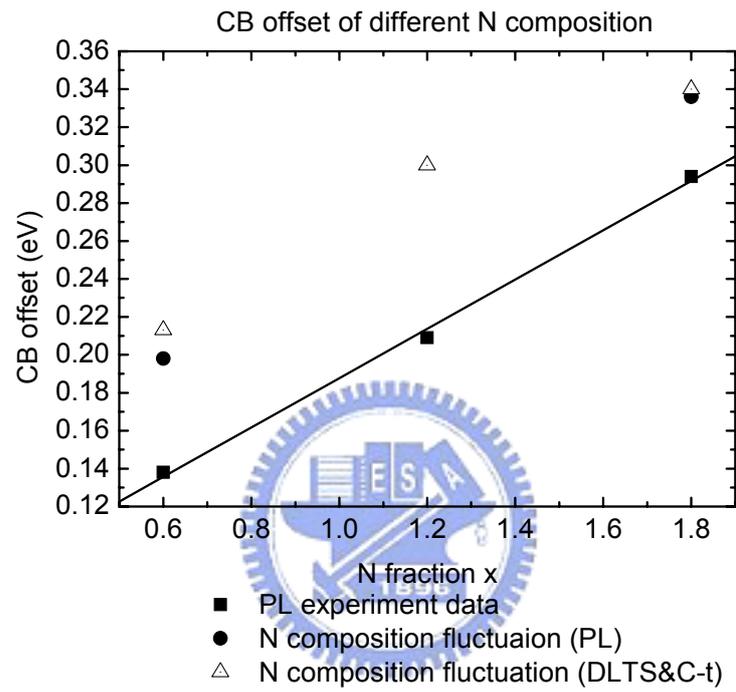


圖 4.25 不同氮濃度經由光學以及電特性所得 CB offset

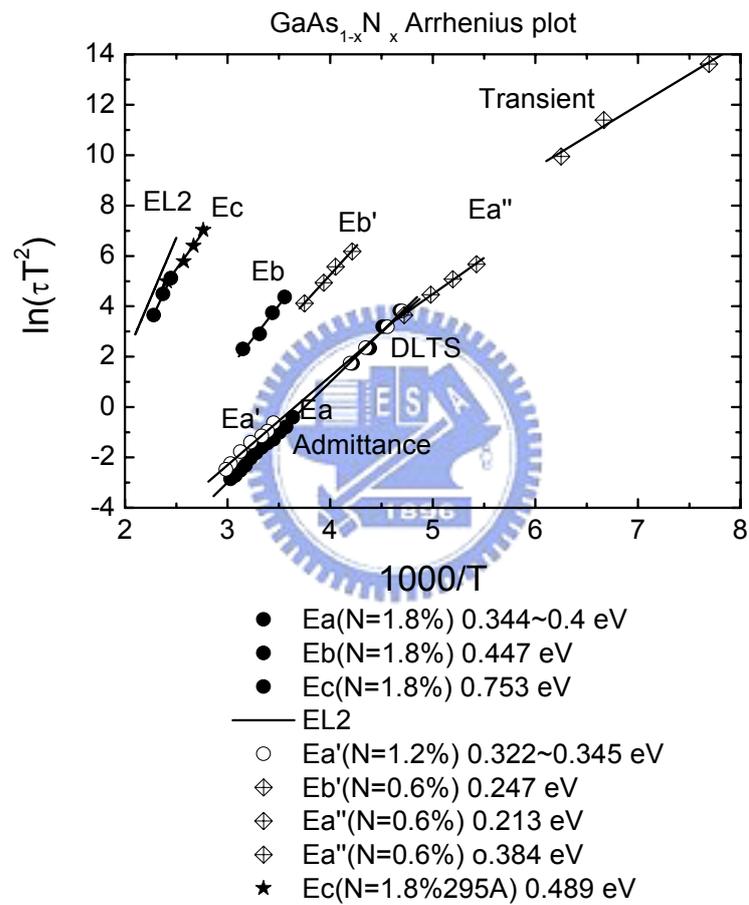


圖 4.26 不同濃度與厚度 Arrhenius 圖比較

第五章 總結

5.1 結論

這篇論文當中我們主要著墨在兩個部份，第一個是GaAs_{1-x}N_x/GaAs量子井結構中出現了一個深層能階所產生的訊號，第二則是藉由量測缺陷了解到量子井的能接特性。首先第一部分是針對深層能階所產生的缺陷訊號做探討，而訊號可能的來源是GaAs本身的點缺陷V_{Ga}(gallium vacancy)所造成，這個訊號大約在VB以上 0.2 eV的位置與文獻所提及在GaAs的VB之上 0.25 eV很接近，故這邊我們可以將其看作V_{Ga}所產生的深層缺陷訊號。這個訊號特別的是其隨著我們量子井厚度的增加與量子井訊號同樣有著尺寸效應(size effect)的紅移現象，代表其與我們量子井的CB的基態有關，除此之外，我們也針對這兩個訊號對雷射激發強度與溫度的關係做過詳細的探討，深層能階訊號所展現出來的特性都相當符合我們所推測的情形。而在特定厚度之下(250 Å)我們觀察到了除了原本的兩個訊號之外(包含量子井與深層缺陷訊號)，多產生了一到兩個額外的訊號，而根據這些訊號所產生的能量，我們可以發現其來源可能是來自於氮的成分波動效應與GaAs的CB到深層能階之間的載子複合，藉由這邊的量測結果讓我們得以去分析GaAs_{1-x}N_x/GaAs在高應力下量子井結構的能帶情形。經過我們的分析可以發現隨著氮濃度的增加會發現GaAs_{1-x}N_x/GaAs能帶由type-II漸漸的轉換到nil VB offset或是type-I，對應VB的offset能量由 0.022 eV轉變到 0.003 eV。這邊最重要的一個重點是，因為低溫成長量子井結構造成的深層能階缺陷，可以利用來量測我們材料的量子井結構，這是非常獨特且前所未見的一種方式。另外低溫成長除了造成缺陷之外也在 250 Å的厚度之下出現了因為氮成份波動效應所造成的訊號，針對樣品的熱退火處理我們除了看到深層缺陷的去除之外，會發現到氮的成份波動效應的影響到量子井特性，但在高溫時有減緩的趨勢而這邊我們尚未對更高溫熱退火的樣品做量測，除此之外量子井厚度與成分波動效應存在一種相關性，在較厚的樣品當中成份波動效應的現象明顯，樣品不需經過熱退火及可以看到其訊號，

而在較薄的樣品中經過熱退火的效應也可以看到其訊號的產生，在邊我們可以推論是因為厚度成長的較厚情形下，量子井承受著較大的應力作用，而這個應力作用會不會因此造成氮分子在介面處造成堆積，而熱退火效應可以使厚度較小的量子井中的氮重新分布，但是在低溫的熱退火之下氮只能與週遭的氮分子做聚集反而加強了成份波動效應，在較高的熱退火溫度時氮分子所獲得的動能較多，會使得樣品中的氮濃度變的比較均勻減少成份波動效應的影響。另外由BAC模型我們去探討了應力作用下GaAs_{1-x}N_x/GaAs的量子井結構，計算出當沒有VB offset下GaAs_{1-x}N_x能隙，與我們的實驗值相當接近隨著濃度變化會有些微的偏移，但是這個偏移與我們所計算出來的VB offset相比較趨勢一致且相當接近，所以低濃度下的偏移可以看成在是沒有VB offset的假設下所造成的。除此之外利用BAC模型我們對氮的成份波動效應做深入探討，可以發現其成份波動效應所產生的氮群聚大約與原本的濃度相差隨著氮濃度的增加由 0.29%變化到 0.39%，這個趨勢說明了隨著氮濃度增加成份波動效應所造成的濃度差異越大。



在另外一個部份中，我們利用電性量測去針對我們樣品中的缺陷做探討，利用DLTS與photocapacitance的量測當中我們會發現樣品中存在有GaAs的點缺陷EL2(As_{Ga})的存在其對應的活化能約 0.75 eV，造成樣品載子縱深圖形中接近表面的部份存在很大的空乏區域，而在DLTS量測中較低溫的區域則會出現另外兩個活化能較小的缺陷，其中在後度較厚的樣品中會發現到Ea系列的缺陷可能是因為受到EL2 空乏的原因，載子受到EL2的擠壓堆積在下層的介面當中，且厚度加厚之後量子態能量降低，載子所看到的位障大大的增加，而加入到氮的成分波動效應影響，所以我們在 250 Å與 295 Å中都可以量測到來至於成分波動效應的態訊號，除此之外針對不同的氮濃度在 1.2%下也會量測到類似的結果，其活化能大約由 0.213 eV變化到 0.344 eV，而載子堆積再下層的介面也可以由樣品的縱深分布圖可以看到，在大約 0.4 μm之後會在高溫出現載子堆積的訊號，代表著高溫下載子有能力躍過量子井CB offset所產生的位障，而當濃度降低到 0.6%之後，CB edge大大的提升於量子井中的載子所看到的位障大幅的下降，大約只有 0.138 eV，且EL2的濃度降低量子井中的載子空乏的程度不嚴重，所以這個濃度下便可以清楚

的看到量子態的特性，而由DLTS可以量測到兩個缺陷能量，但是經過我們的推論其可能是來自於與 1.8%及 1.2%相同的成分波動效應Ea以及GaAs中點缺陷Eb的訊號，而只是Eb缺陷中的載子在不同氮濃度下是躍遷到不同的能態中，其中Ea是由缺陷躍遷到GaAs的CB，另外量測到的Eb'便是躍遷到GaAsN的CB。將前面各種氮濃度所量測到的結果與光學所量測相比由電性量測所得的結果也是十分接近，不同的量測結果可以得到成分波動效應很接近的值大約相同。雖然線性歸一的結果與文獻上所預測的值有段差距，但這也許與我們的各種量測誤差，或是利用x ray估計氮濃度值有誤差...等所造成的，但大致上的趨勢都符合我們的推論。所以這邊我們提供了一些方法針對我們樣品的能帶作量測，在先前提到的低溫成長形成深層能階，於光性上我們可以量測到各種不同的躍遷得以計算VB offset及其能帶類型，另外也可以看到成分波動效應的訊號產生，另外在第二部分我們利用電性量測的方法，讓我們可以同樣的量測到成分波動效應的訊號，或是量測同一個缺陷Eb在不同的氮濃度下躍遷到不同的能態，所以這邊我們在各個不同的量測中，都可以量測到一個十分接近的結果。



5.2 未來展望

經過前面的工作與分析，我們可以在這個低溫成長的GaAs_{1-x}N_x樣品中發現許多有趣的特性，但是仍然有許多部分值得我們針對這些樣品作跟更深入的探討，在第三章中，針對成份波動效應的量測再熱退火溫度中應該在繼續增加熱退火的溫度，另外利用BAC模型所預測的氮濃度，在實驗上必需找尋方法去確認我們樣品中的氮濃度分佈，如果其與我們的預測一致便可以證實我們的推論是正確的。在BAC模型中，能量是存在有另外一組高能的解，而這組高的解其對應波長位置約在 600 nm附近短波長的位置，但因為我們量測儀器上的限制(Long-pass filter與InGaAs的光偵測器，見第二章)，所以目前無法量測得，但是如果可以對其訊號做深入的研究應該也可以發現許多有趣的現象。在第四章的部份，缺陷訊號與氮濃度間的關係尚未非常明瞭，氮濃度的增加減少是否會影響到EL2的空乏程度？EL2 與量子井高應力作用下會否有關？這邊我們都還沒有能做下一個很

明確的定論，只能定性上可以了解到EL2的缺陷與氮濃度之間的關係，如果能定量的了解當多少成分下的氮濃度會產生多大量的載子空乏，相信這對GaAsN這個材料結構是相當令人興奮的，這麼一來藉由適當的控制氮濃度，便可以去控制缺陷空乏的程度，如此便可以自由的控制缺陷影響量子井的程度，而針對成分波動效應，我們尚為了解其形成的機制，但在經過分析之後可以了結到其與氮濃度有關係，而我們所猜測其會接近到下層的介面也尚未證實，所以這部分可能需要其他的分析與量測作探討。另外在樣品中的缺陷Eb尚未明瞭其來源可能是什麼，雖然這邊我們猜測可能為GaAs中的點缺陷EL5，但是我們目前上沒有證據去證實我們的假設。最後針對熱退火的樣品中我們尚未對熱退火的樣品做過仔細的量測，如果可以在更仔細的探討經過熱退火過後，量子井與缺欠的特性，相信可以更加證實我們的推論，也希望在經過熱退火過後的樣品可以發現到缺陷會有什麼樣的變化，相信在經過這些更完整的研究與探討我們對整個GaAsN的系統可以做一個徹底的了解。最後則是要提到利用缺陷我們得以量測到GaAsN/GaAs的能帶結構，在理論應用上應該可以利用我們所得的研究成果帶入作計算，藉由理論與實驗的相互配合，應該可以讓我們所計算的數值更準確，用來預測量子井的能態以及電子的行為，此外可以藉由這種方式對不同的材料進行探討，相信對基本的半導體奈米結構上會有更深入的了解。

參考文獻

1. M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, IEEE Journal of selected Topics in Quantum Electronics 3,719 (1997).
2. S. H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 76, 664 (1996).
3. S. Sakai, and T. Abe, Exted. Abstr. 41st Spring Meeting Jpn. Soc. Appl. Phys. Tokyo, p.186 (1994).
4. L. Bellaiche, S. -H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B, 54, 17568 (1996).
5. P. Krispin, S. G. Spruytte and J. S. Harris, K. H. Ploog, J. Appl. Phys. 88, 4153 (2000).
6. 李世昌,交通大學電子物理所博士班論文”GaNAs 材料磊晶成長與AlAs 濕氧化膜之研究”(2001).
7. B. Q. Sun, D. S. Jiang, X. D. Luo, Z. Y. Xu, Z. Pan, L. H. Li, and R. H. Wu, Appl. Phys. Lett. 76, 2862 (2000).
8. M. Weyers and M. Sato, Appl. Phys. Lett. 62, 1396 (1993).
9. M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 31, L853 (1992).
10. P. W. Yu, G. D. Robinson, J. R. Sizelove, and C. E. Stutz, Phys. Rev. B 49, 4689 (1994).
11. S. Y. Chiang, and G. E. Pearson, J. Lumin. 10, 313 (1975).
12. I. Ohbu, M. Takahama, and K. Hiruma, Appl. Phys. Lett. 61, 1679 (1992).
13. T. Kitatani, M. Kondow, T. Kikawa, Y. Yazawa, M. Okai, and K. Uomi, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 38, 5003 (1999).
14. B. Q. Sun, D. S. Jiang, X. D. Luo, Z. Y. Xu, Z. Pan, L. H. Li, and R. H. Wu, Appl. Phys. Lett. 76, 2862 (2000).
15. L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B 56, 10233 (1997).
16. I. A. Buyanova, G. Pozina, P. N. Hai, W. M. Chen, H. P. Xin, and C. W. Tu, Phys. Rev. B, 63, 033303 (2000).
17. P. Krispin, S. G. Spruytte, J. S. Harris, and K. H. Ploog, J. Appl. Phys. 88, 4153 (2000).

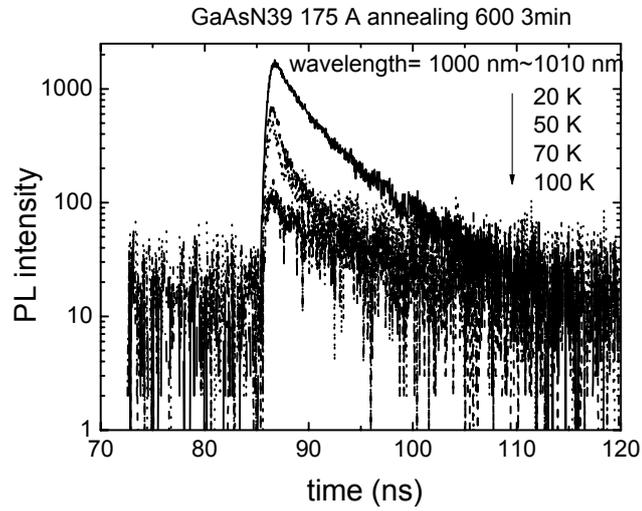
18. 謝佩珍(P. C. Hsieh), 交通大學電物所碩士班論文”InGaAsN/GaAs 量子井之成分波動效應”(2006).
19. W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. 82, 1221 (1999).
20. J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. P. Xin, and C. W. Tu, Phys. Rev. B, 64, 085320 (2001).
21. I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
22. H. Kalt and M. Hetterich (Eds.) : Optics of Semiconductors and Their Nanostructures (springer Berlin Heidelberg New York 2004).
23. W. K. Cheah, W. J. Fan, S. F. Yoon, and W. K. Loke, R. Liu and A. T. S. Wee, J. Appl. Phys. 99, 104908 (2006).
24. 王錦雄, 交通大學電物所博士班論文 ”InGaAs/GaAs 量子點與 GaAsN/GaAs 量子井的電性與光性研究”(2000).
25. 莊銘宏, 交通大學電物所碩士班論文 ”GaAsN 塊材與 GaAsN/GaAs 單一量子井電性與光性的研究”(2001).
26. K. Yokota, H. Kuchii, K. Nakamura, M. Sakaguchi, H. Takano, Y. Ando, J. Appl. Phys. 88, 5017 (2000).
27. J. R. Morante, A. Pkrez-Rodtfguez, J. Samitier, and A. Romano-Rodrfiguez, J. Appl. Phys. 70, 4202 (1991).
28. P. W. Yu, G. D. Robinson, J. R. Sizelove and C. E. Stutz, Phys. Rev. B, 49, 4689 (1994).
29. A. C. Irvine and D. W. Plamer, Phys. Rev. Lett. 68, 2168 (1992).
30. J. F. Chen, P. Y. Wang, J. S. Wang and H. Z. Wong, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 6421 (1999).
31. J. F. Chen, C. T. Ke, P. C. Hsieh, C. H. Chiang, W. I. Lee and S. C. Lee, J. Appl. Phys. 101,123515.

本篇論文部分附圖來自於[6]、[24]及[25]。

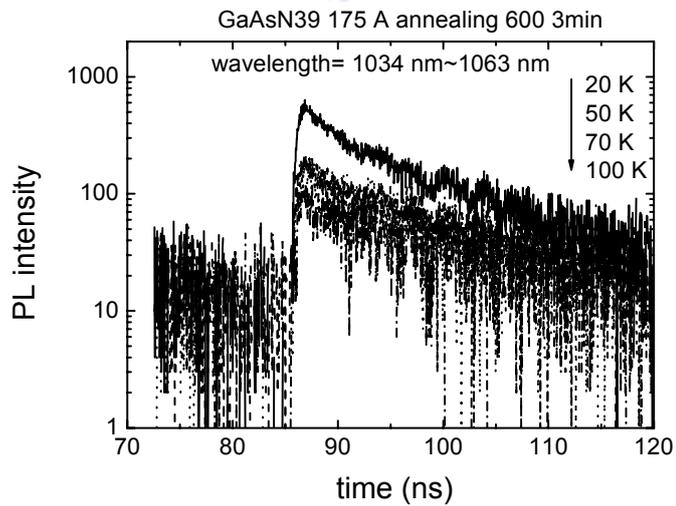
附錄

其他量測：

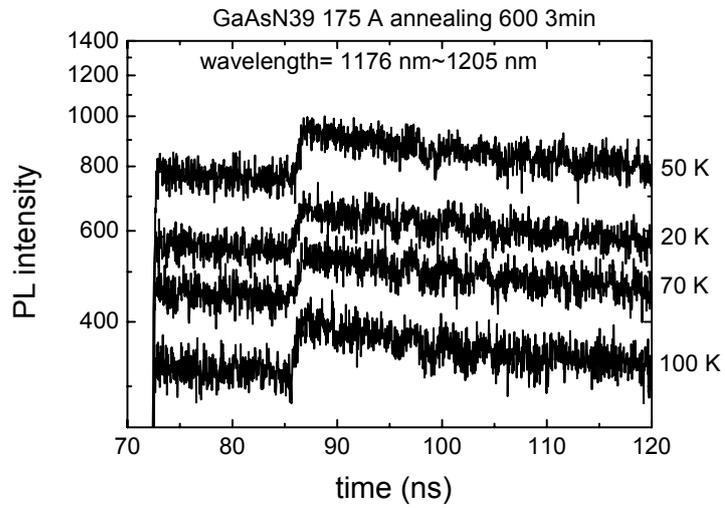
1. TRPL



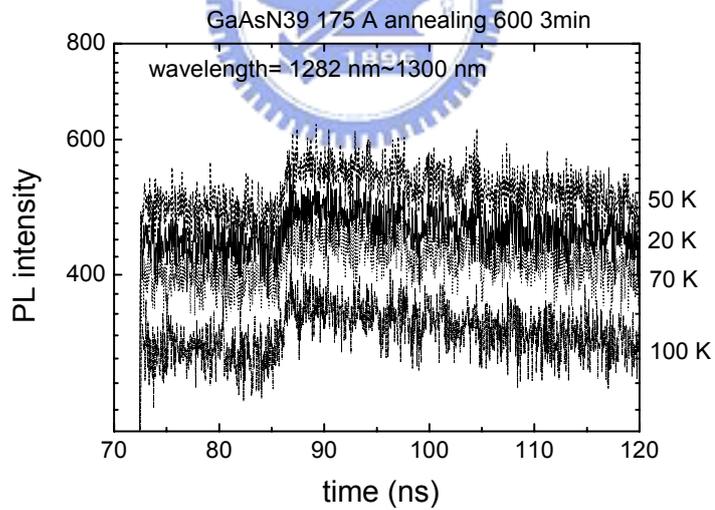
	20 K	50 K	70 K	100 K
t1(ns)	8.849	10.158	11.41	18.34
t2(ns)	2.345	1.107	0.854	1.289
λ (nm)	1000	1005	1007	1010



	20 K	50 K	70 K	100 K
t1(ns)	16.563	15.781	17.52	17.28
t2(ns)	2.637	1.323	1.78	0.707
λ (nm)	1035	1043	1054	10163

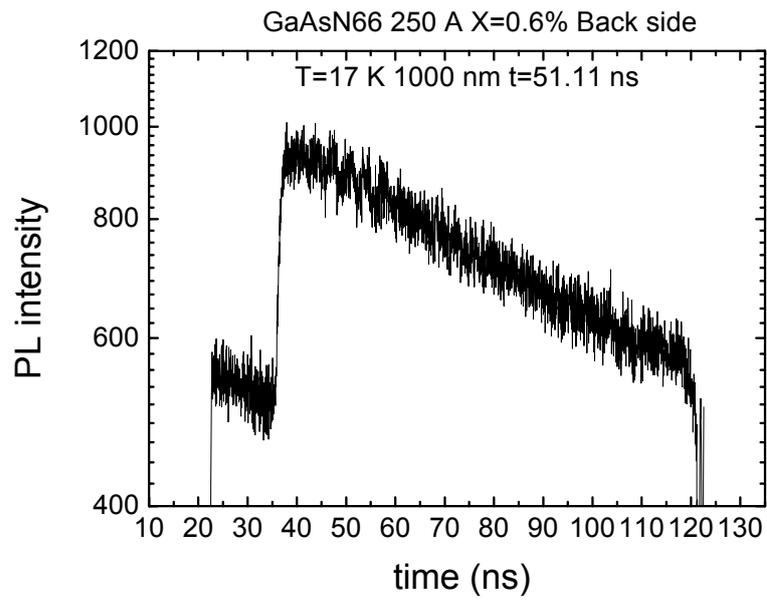


	20 K	50 K	70 K	100 K
t1(ns)	30.28	23.45	24.48	20.58
λ (nm)	1176	1190	1198	1205



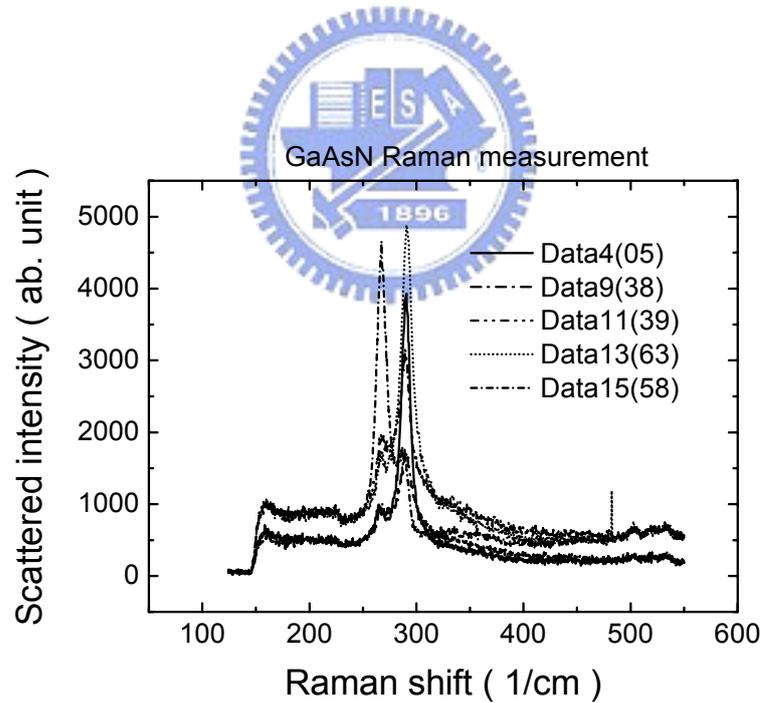
	20 K	50 K	70 K	100 K
t1(ns)	28.65	30.92	31.34	29.24
λ (nm)	1282	1282	1284	1300

量測 175 Å 經過熱退火 600 °C 的時間解析 PL 對應波長為 1000 nm、1035 nm、1176 nm 以及 1282 nm 附近，分別會有兩組或是一組的時間值出現。



250 A x=0.6%的樣品其被面訊號 1000 nm 所對應的時間常數

2. Raman



量測各個不同厚度的GaAs_{0.982}N_{0.018}的樣品，其數據對應到樣品的編號

BAC model computer code :

1. N concentration

```
EGaAs=1.512;
T=30;
k=1;
alfa=5.408*10^-4;
beta=204;
a0=5.6533;           %% GaAs lattice constant
a1=4.5;              %% GaN lattice constant
a_0=-8.33;           %% GaAs hydrostatic potential
a_1=-7.4;            %% GaN hydrostatic potential
b_0=-1.7;           %% GaAs shear deformation potential
b_1=-2;              %% GaN shear deformation potential
c11_0=118.79;        %% GaAs elastic constant
c11_1=293;
c12_0=53.67;
c12_1=159;

%% constant about GaAsN %%
for x=0.005:0.00001:0.023
ax=(1-x)*a0+x*a1
a_x=(1-x)*a_0+x*a_1
b_x=(1-x)*b_0+x*b_1
c11_x=(1-x)*c11_0+x*c11_1
c12_x=(1-x)*c12_0+x*c12_1
f=(a0-ax)/a0

%% band gap calculation %%
dE=2*a_x*(1-(c12_x/c11_x))*f+b_x*(1+2*(c12_x/c11_x))*f
En=1.69
Cmn=2.45
Em(k)=EGaAs-((alfa*(T^2))/(beta+T))
Eg(k)=0.5*(Em(k)+En-(((Em(k)-En)^2+4*x*Cmn^2)^0.5))
Eg_x(k)=Eg(k)+dE
k=k+1
end

con=0.005:0.00001:0.023
plot(con,Eg_x)
```



```

Eg_xx=Eg_x';
conn=con'
All=[conn Eg_xx]
save('d:\myworks\Egcon2.txt','All','-ascii')

```

2. T dependence

```

EGaAs=1.512;
k=1
alfa=5.408*10^-4;
beta=204;
a0=5.6533;           %% GaAs lattice constant
a1=4.5;              %% GaN lattice constant
a_0=-8.33;           %% GaAs hydrostatic potential
a_1=-7.4;            %% GaN hydrostatic potential
b_0=-1.7;            %% GaAs shear deformation potential
b_1=-2;              %% GaN shear deformation potential
c11_0=118.79;        %% GaAs elastic constant
c11_1=293;
c12_0=53.67;
c12_1=159;

%% constant about GaAsN %%
x=0.018;
ax=(1-x)*a0+x*a1
a_x=(1-x)*a_0+x*a_1
b_x=(1-x)*b_0+x*b_1
c11_x=(1-x)*c11_0+x*c11_1
c12_x=(1-x)*c12_0+x*c12_1
f=(a0-ax)/a0

%% band gap calculation %%
for T=30:300
dE=2*a_x*(1-(c12_x/c11_x))*f+b_x*(1+2*(c12_x/c11_x))*f
En=1.69
Cmn=2.45
Em(k)=EGaAs-((alfa*(T^2))/(beta+T))
Eg(k)=0.5*(Em(k)+En-(((Em(k)-En)^2+4*x*Cmn^2)^0.5))
Eg_x(k)=Eg(k)+dE
k=k+1

```



end

```
Tem=30:300
```

```
plot(Tem,Eg_x, Tem,Eg)
```

```
Eg_xx=Eg_x';
```

```
Eg_uns=Eg'
```

```
Temm=Tem'
```

```
All=[Temm Eg_xx Eg_uns]
```

```
save('c:\Eg.txt','All','-ascii')
```

