

電子物理學系

碩士論文

InAs 量子點應力鬆弛所引發缺陷

對量子躍遷之影響

Strain relaxation induced misfit defects and their effects on the electron emission of InAs quantum dots

研究生:汪炎宗

指導教授:陳振芳 博士

中華民國九十六年七月

InAs 量子點應力鬆弛所引發缺陷

對量子躍遷之影響

Strain relaxation induced misfit defects and their effects on

the electron emission of InAs quantum dots

研究生: 汪炎宗

Student : Yan Zung Wang

指導教授:陳振芳 博士

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen



A Thesis Submitted to the Institute of Electrophysics College of Science National Chiao Tung University in partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Electrophysics June 2007 Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

InAs 量子點應力鬆弛所引發缺陷對量子躍遷之影響

研究生: 汪炎宗 指導教授: 陳振芳博士

國立交通大學電子物理所

摘要

本論文主要利用光激發螢光頻譜(PL)、電壓-電容(C-V)、導纳頻譜(G-F)、 深層能階暫態導纳頻譜(DLTS)等電性量測、光性量測及 TEM 表面分析技術去探 討 InAs/InGaAs 量子點在應力鬆弛狀態下所引發的缺陷,對於量子躍遷所造成的 影響。研究樣品分別為三片不同厚度的 InAs 量子點分別為 2.0 ML、2.3 ML 及 3.3ML,量子井(InGaAs)厚度均為 60Å。

由實驗上得知當 InAs 量子點超過一臨界厚度(介於 2.7~3.0ML 之間),會發 生晶格鬆弛而產生差排缺陷(misfit dislocation)。從 DLTS、TEM、C-V 量測上,我 們發現到位於底層 GaAs 的差排缺陷,會使量子點區的載子放射時間拉長,因為 在另一片 2.8 ML InAsSb 量子點鬆弛樣品,觀測到其量子躍遷無頻率響應情形, 而從 TEM 上得知此樣品的缺陷分佈只有在量子點內部與底層 GaAs,代表這些缺 陷對於穿遂效應完全無抑制作用,所以只有當缺陷分佈於底層 GaAs,代表這些缺 陷對於穿遂效應完全無抑制作用,所以只有當缺陷分佈於底層 GaAs 才會抑制穿 遂效應,而其機制為差排缺陷會在底層 GaAs 處形成載子空乏區,或對載子產生 散射效應,而抑制載子直接從量子點激發態穿遂至底層 GaAs 導帶,導致載子是 從量子能階受熱激發躍遷至 GaAs 導帶,增加其躍遷時間。另外,從 3.3 ML 應 力鬆弛量子點 DLTS 量測所獲得此缺陷捕捉載子的濃度比較於從 TEM 量測所得 到的差排缺陷濃度小兩個數量級,這暗示著此差排缺只有百分之一為 active trap。 利用此缺陷拉長量子躍遷時間的作用,可以從 G-F 與 C-V 量測中,獲得躍蹮能量 0.160 eV 與 0.068 eV 分別為量子點基態與激發態相對於 GaAs 導帶的侷限能量; 相對於沒有應力鬆弛的樣品,只能觀察到一對應於量子點基態躍蹮至第一激發態 60 meV 的放射能。為了更進一步了解缺陷對於量子躍遷的影響,我們把這鬆弛 樣品做 700℃ 1min.熱退火,我們發現到熱退火後,缺陷載子的躍遷時間常數變 短,推測是因為 In 與 Ga 之間的擴散使得量子點能帶結構改變而造成。



Strain relaxation induced misfit defects and their effects on the electron emission of InAs quantum dots

Student: Yan Zung Wang

Advisor: Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics National Chiao Tung University

Abstract

The electrical and optical properties of relaxation-induced lattice misfits and their effects on the electron emission of InAs QD are investigated by photoluminescence (PL), current-voltage (CV), admittance spectroscopy, deep-level transient spectroscopy (DLTS), and cross-sectional transmission electron microscopy (TEM). Three samples with different InAs deposition thicknesses of 2.0, 2.3, 3.3 ML are grown by molecular beam epitaxy (MBE). From previous experiments, when the InAs thickness exceeds the critical thickness (between 2.7 and 3.0 ML), strain is relaxed by introducing misfits in the QD and neighboring GaAs bottom layer. In a relaxed 3.3 ML sample, capacitance-voltage profiling shows an electron accumulation peak at the QD with a long emission time, followed by additional carrier depletion caused by the misfits in the GaAs bottom layer. By comparison with anther 2.8 ML relaxed InAsSb QD which displays no emission-time increase because the relaxation-induced misfits are not located in the GaAs bottom layer but are located in the QD, the emission-time lengthening in the relaxed sample is explained by the suppression of tunneling for the QD excited states due to the additional carrier depletion caused by misfits in the bottom GaAs. As a result, electrons are thermally activated from the QD states to the GaAs conduction band, consistent

with the CV and conductance-frequency (G-F) measurements which show emission energies of 0.160 and 0.068 eV, close to the confinement energies of the QD electron ground and first-excited states, respectively, relative to the GaAs conduction band. This is in contrast to non-relaxed samples in which emission energy of 60 meV is observed, corresponding to the emission from the QD electron ground state to the first-excited state. Thus, placing the misfit dislocations in the GaAs bottom layer can have the effect of lengthening the emission time for electrons escaping from the QD.

DLTS reveals a trap at 0.41 eV in the bottom GaAs layer, which is attributed to the misfits. Its intensity is about two orders of magnitude less than the misfit intensity, suggesting that most of the misfits are not active traps. The effect of post-growth annealing on the 3.3 ML relaxed sample is also studied. After annealing at 700 °C for 1min, a blueshift of both the ground-state and first-excited-state emissions is observed, suggesting an interdiffusion between In and Ga after annealing. Annealing is found to increase the emission time foe the electrons trapped on the misfit-related traps.

誌 謝

在碩士這兩年的求學過程中,首先最感謝我的指導教授陳振芳博士對我的耐 心指導與包容,並且在實驗上提供了我許多建議,最重要讓我學習到對於研究上 應有的態度與精神,使得我的論文可以順利完成。

接下來感謝已畢業博班蕭茹雄學長所提供的研究樣品,以及感謝他教導我許 多長晶的知識,且也感謝材料所吳岳翰學長與光電所紀東煒學長在樣品結構分析 上幫助我許多;感謝周武清老師實驗室狗哥學長協助我們去中原做實驗;感謝 我的同學忠廷與春慧在實驗上的相互扶持,特別是忠廷同學在我熬夜做實驗時, 還在實驗室陪我奮鬥到最後,然後一起吃宵夜;感謝博班學長姐明達、振豪、佩 珍、俞授,特別是佩珍學姊在實驗的分析上幫忙我很多,另外對於振豪學長我更 由衷的感謝,因為學長對待我就像朋友一樣,在實驗上的幫助就不用多說,在生 活上更是讓我碩士兩年裡增添許多樂趣以及快樂的回憶,希望他跟玲玲學姊能一 直幸福;感謝實驗室的學弟妹正皓、阿鎂、孟謙、英子,其中感謝阿鎂學妹在我 實驗之餘,會準備她親自下廚的新產品給我嚐試,而感謝孟謙學弟偷偷幫我報名 三對三籃球賽,所幸得了第三名,增添了我美好的回憶,再來感謝正皓學弟講一 堆笑話,讓實驗室裡充滿笑聲。

最後感謝我的家人在我這兩年來一直支持我,特別是我的老哥在這兩年來 一直給我加油打氣,使得我有能量支持到最後,進而讓我的畢業論文順利完成, 大家對於我的支持與鼓勵,我永遠都忘不了的,謝謝你們!

2007 / 7 于交大工六

目

中文摘要		i			
英文摘要					
誌謝		v			
目錄		vi			
圖目錄		viii			
第一章	緒論	1			
1-1	InAs/InGaAs 量子點結構及材料介紹				
1-2	Dot in Well (DWELL) 結構介紹	2			
1-3	研究動機	2			
1-4	論文架構	3			
第二章、	樣品成長與量測系統簡介	6			
2-1-1	MBE 成長 InAs/InGaAs dot in well 量子點系統	6			
2-1-2	製備電性樣品	6			
2-2	量测系統簡介	7			
2-2-1	光激發螢光量測系統(PL)	7			
2-2-2	電流電壓量測(I-V)	8			
2-2-3	電容與導納頻譜量測(C-V、C-F、G-F)	9			
2-2-4	暫態電容量測(transient)	9			
2-2-5	深層能階暫態電容量測(DLTS)	10			
第三章、	光性量測分析與結果	13			
3-1	不同厚度量子點的室溫與低溫 PL 分析	13			
3-2	3.3 ML relaxed QD 經由熱退火之分析比較	14			
第四章	電性量測分析與結果	21			
4-1	室溫 CV 量測比較分析	21			
4-2	TEM(Transmission Electron Microscope)量測分析	21			
4-3	DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)量测分析	22			
4-4	低溫 CV 變頻量測比較分析	24			
4-5	量子躍遷訊號的證明	25			
4-6	G/F-F 量测分析探討	27			
4-7	解析基態與激發態在能帶上所對應的位置	28			
4-8	初步比較3.3 ML relaxed QD 熱退火後的效應	30			

第五章	結論	46
參考文獻 附錄		47 49



圖目錄

圖 1.1	晶格不匹配系統 strain 形式圖	4
圖 1.2	三片樣品能帶結構圖	5
圖 2.1	三片樣品空間結構圖	11
圖 2.2	PL 系統架構圖	11
圖 3.1(a)	不同厚度樣品之室溫 PL 比較圖	16
圖 3.1(b)	不同厚度樣品之低溫 PL 比較圖	16
圖 3.2(a)	3.3 ML 熱退火樣品之室溫 PL 比較圖	17
圖 3.2(b)	3.3 ML 熱退火樣品之低溫 PL 比較圖	17
圖 3.3(a)	3.3 ML 樣品之 PL 變溫圖	18
圖 3.3(b)	3.3 ML 熱退火樣品之 PL 變溫圖	18
圖 3.4	3.3 ML 熱退火樣品放射能量隨溫度變化關係比較圖	19
圖 3.5	3.3 ML 熱退火樣品 FWHM 隨溫度變化關係比較圖	19
圖 3.6	3.3 ML 熱退火樣品強度隨溫度變化關係比較圖	20
圖 3.7	3.3 ML 熱退火樣品能帶結構比較圖	20
圖 4.1(a)	不同厚度樣品之室溫 CV 比較圖	32
圖 4.1(b)	不同厚度樣品之室溫 NX 比較圖	32
圖 4.2	3.3 ML 樣品 TEM 分析圖	33
圖 4.3	不同厚度樣品之之 DLTS 比較圖	34
圖 4.4	3.3 ML 樣品不同速率窗 DLTS 圖	34
圖 4.5	3.3 ML 樣品缺陷活化能	35
圖 4.6	3.3 ML 樣品不同填充偏壓 DLTS 圖	35
圖 4.7(a)	3.3 ML 樣品之低溫變頻 CV 圖	36
圖 4.7(b)	3.3 ML 樣品之低溫變頻 NX 圖	36
圖 4.8	2.4 MLInAs/InAlAs QD 樣品低溫變頻 NX 圖	37
圖 4.9	2.3 與 3.3 ML 樣品變溫 PL 比較圖	37
圖 4.10	無蝕刻 2.3 ML 與 3.3 ML 樣品室溫 NX 比較圖	38
圖 4.11	2.8 MLInAsSb QD 樣品之低溫變頻 NX 圖	38
圖 4.12	3.3 ML 樣品之 C-F 圖	39
圖 4.13	3.3 ML 樣品之 G/F-F 圖	39
圖 4.14	3.3 ML 樣品各偏壓的阿瑞尼斯圖	40
圖 4.15(a)	3.3 ML 樣品之變溫 CV 圖	41
圖 4.15(b)	3.3 ML 樣品之變溫 NX 圖	41
圖 4.16	文獻所提供的圖	42
圖 4.17	3.3 ML 樣品之 7K Hz 變溫 CV 圖	42
圖 4.18	3.3 ML 樣品之 240K PL 圖	43

圖 4.19	3.3 ML 樣品之能帶結構圖	43
圖 4.20	3.3 ML 與 2.3 ML 樣品之能帶示意圖	44
圖 4.21(a)	3.3 ML 熱退火樣品之低溫變頻 CV 圖	45
圖 4.21(b)	3.3 ML 熱退火樣品之低溫變頻 NX 圖	45



第一章 緒論

1-1 InAs/GaAs 量子點結構及材料介紹

量子點(quantum dot) 是一種準零維(qusai-zero-dimensional)的奈米結構, 其三個維度的尺寸都在100 nm 以下,由於此三個維度方向均形成位能障,故可將 電子侷限在一個很小的尺度內,並提供高效率的侷限優點。由於量子點侷限效 應,會使得電子在其運動方向上受到限制,而導致在運動方向上能量量子化,此 現象類似於原子的不連續電子能階結構,故量子點又被稱為「人造原子」(artificial atom)。此外,類似於量子點奈米結構的還有如:量子線、量子井,分別對於電 子運動行為是一維侷限和二維侷限。

目前常見的量子點長晶模式可分為三種模式:(1)層接而後島嶼式 (Stranski-Krastanow mode)[1];(2)層接式(Frank-van Merwe mode)[2];(3) 島嶼式(Volmer-Weber mode)[3],然而這三種長晶模式主要的差別在於晶格常 數的匹配程度,因為晶格常數的不匹配會有彈性應變能的現象產生,若磊晶材料 表面能比基板表面能小時,則最初的長晶模式為層接式,但當磊晶厚度超過一定 限度時,由於彈性應變能增加而導致晶格會藉由晶格鬆弛來降低應變能,此時會 轉為島嶼式成長。當磊晶厚度在一定的臨界值內,晶格鬆弛不會產生出堆疊錯誤 (stacking fault)或差排(dislocation)等缺陷[4],但若超過臨界厚度將會有差排 或堆疊錯誤等缺陷情形發生。

InAs 的晶格常數大於 GaAs,故 InAs 材料磊晶在 GaAs 基板上會在平行 長晶的方向上產生壓縮應變,如圖 1.1 所示,故只要累積厚度達到一定程度,就 可形成三維島嶼式的長晶模式。原則上 InAs QDs 隨著長晶厚度增加,發光波長 往長波長移動,或調整 In 與 Ga 含量比例,亦可拉長波長。當成長厚度達某臨界 厚度時,在 InAs 與 GaAs 介面會出現應力效應 (strain effect),此應力有可能導 致能帶(band)結構變化,不可忽略。本實驗主要是探討當 InAs/InGaAs dot in well

QD 成長厚度超過其臨界值, InAs QD 會受到應力鬆弛效應的作用而產生缺陷, 而此缺陷對於量子點內的載子躍遷行為有何作用和影響。本實驗將使用電流-電壓 (I-V)、電容-電壓(C-V)、電容-頻率(C-F)、PL、TEM 等量測詳加探討缺陷與 載子躍遷行為的物理特性。

1-2 Dots in Well (DWELL) 結構介紹

Dots in Well 結構是結合量子點與量子井此兩種結構,外形有如夾心餅乾一樣 的構造,意味著在磊晶完第一層量子井再成長量子點,之後再磊晶第二層量子井 覆蓋在量子點上,變成量子點夾在兩層量子井中間,類似於夾心構造,但是本實 驗的 DWELL 樣品結構則是只有成長一邊的 InGaAs 量子井,也就是在 substrate 上就直接成長量子點,之後再覆蓋 InGaAs 量子井,其能帶圖有如階梯式的形狀, 如圖 1.2。而成長 DWELL 結構最主要的目的是為了減少晶格不匹配程度、拉長 波長、降低臨界電流密度及增加量子侷限的載子[5,6]。

440000

1-3 研究動機

在 InAs/InGaAs QD 利用實驗方式量得載子活化能去決定其量子能帶結 構,有一很大的問題存在於穿遂效應對載子躍遷的影響。當載子受熱激發從基態 躍遷至第一激發態時,會受到穿遂效應而穿遂至 GaAs 導帶,所以利用實驗所求 得的活化能大部分約在 60 meV,也就是因為穿遂效應的受限,大概只能求得基 態到激發態之間的能階差,而無法完全獲得 InAs/InGaAs QD 在能帶上的物理特 性,但是當 InAs/InGaAs 3.3 ML QD 成長厚度超過其臨界值,因為受到應力鬆弛 效應而會產生差排缺陷,我們認為這些差排缺陷所產生的載子空乏區或其他效應 可能會作用於量子躍遷的物理行為,意味著也可能會對穿遂效應產生影響,所以 我們利用 InAs/InGaAs 3.3 ML relaxed QD 所引發的缺陷效應來探討對於量子點 內載子躍遷行為的影響。

1-4 論文架構

第二章: 樣品成長與量測系統簡介。

第三章:光性量測分析與結果,將樣品及熱退火後的樣品作 PL 的量測作分析與討論。 第四章:電性量測分析與結果,利用 I-V、C-V、G-F 及 DLTS 研究探討缺陷對載

子躍遷的影響。

第五章:結論





圖 1.1 晶格不匹配系統 strain 形式圖







第二章 樣品成長與量測系統簡介

2-1 樣品成長

2-1-1 MBE 成長 InAs/InGaAs dot in well 量子點系統

本篇論文的樣品都是由工研院所提供的,而所有的樣品都是由分子束磊晶 (Molecular beam epitaxy)機金屬氣相沉積法所成長的,其長晶所使用的基板為(100) 方向的n⁺-GaAs(10¹⁸ cm⁻³)基板,成長溫度固定在 600 °C,且QD、QW的長晶溫度設 定為 600°C。成長的過程為先在GaAs基板上成長一層 0.2 µm GaAs緩衝層(doping Si 10^{17} cm⁻³),之後再成長InAs QD,QD一共成長了三種不同後的分別為 2.0 ML、2.3 ML 及 3.3 ML,接著再長 60Å InGaAs QW蓋在QD上面,長完QW後再低溫長 20 秒的 (500°C)GaAs,最後再覆蓋 0.2 µm GaAs cap layer(doping Si 10^{17} cm⁻³)。圖 2.1 是我們 所成長的樣品結構圖及所對應的能帶圖,表 2-1 為樣品的名稱與差異整理。

2-1-2 製備電性樣品



這邊大部分樣品的電極是由王建國學長與林士傑學長所製作,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 形成蕭基接面(Schottky contact),利用調變蕭基接面所形成的空乏區,讓我們得以 量測樣品不同區域的特性。除了蕭基接面之外我們仍然需要在樣品的背面製作歐 姆接面(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 (HCl : H₂O =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如此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 0.005024 cm⁻³,之後在置入蒸鍍 機內等待真空至 3x10⁻⁶ torr下,便開始以熱蒸鍍的方式鍍上Al。另外歐姆接面我們 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℃的加熱後, 在量測兩個In ball間的電阻值,使其電阻值低於 10 Ω再將其放置在塗满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型式。

(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,其目的為濾掉雷射光,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 內部含有有三塊光柵,根據我們要實驗所需要的波段範圍決定光柵的選擇,所以這邊我們所使用的光柵為 600 goove/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 STANDFORD 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[2.2]所示,利用 PL 系統在各溫度 下可以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。

電性量測系統

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。與理想因子n。

上式中I。為逆向飽和電流。本篇論文利用KEITHLEY 236 作I-V進行量測,文中有量

测的樣品其理想應子大約在 1.0~1.4 之間,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)

在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纳值 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 域的載子濃度變化,利用縱深變化圖可以初步了解樣品其是否存在有載子侷限或 是存在有大量缺陷空乏大量載子。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。

藉由電容導纳對頻率的量測可以了解到缺陷在各個溫度下其不同的輻射時間,進而求得其活化能Ea與捕獲截面積 σn,除此之外針對不同偏壓下的量測也可以了解到缺陷所發生的區域。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,再將 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。藉由量測完的圖形我們可以利用下面的公式去擬合缺陷放射 與捕抓時間:

 $y = y_0 + A_1 e^{-t/\tau_1}$

上式中t₁是我們所量測到的時間常數,當缺陷放射載子時A₁是大於零,反之當其 捕抓載子時A₁是小於零的。當存在不只單一個缺陷被量測到時,可以增加後面的 指數相,代表著同時有兩個時間常數被量測到。

and the second

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。



圖 2.2

樣品編號	MA046	MA045	MA043
量子點厚度(ML)	2.0	2.3	3.3

表 2-1



第三章 光性量測分析與結果

3-1 不同厚度量子點的室溫與低溫 PL 分析

在PL 的量测系統中,我們所使用的雷射為 532 nm 的固態雷射,最大的輸出 功率為 1.3 W,可利用衰減片來調變我們需要的量測功率,使用的光偵測器為 InGaAs 偵測器,其在室溫所能偵測波長範圍為 800 nm 至 1800 nm。圖 3.1(a)與(b) 為不同厚度量子點樣品在室溫與低溫的 PL 比較圖,其雷射激發功率為 10 mW。 在室溫下,圖 3.1(a)中我們可以發現到當量子點沉積厚度從 2.0 ML 至 2.3 ML,因 為量子點體積越來越大,所以波長往長波長移動,且 PL 強度增加,其中個別峰 值波長為 1238 nm 與 1300 nm。但是當量子點沉積厚度到達 3.3 ML,發光波長峰 值 1215 nm 為往短波長移動,且 PL 強度比起 2.0 ML 與 2.3 ML 的樣品減弱許多。 在低溫下,3.1(b)圖中我們可以看到 2.0、2.3 和 3.3 ML 量子點發光波長趨勢和室 溫一致,然而比較特別的是 3.3 ML 樣品在低溫下,PL 強度增加最為顯著,其中的 原因推測為 3.3 ML 量子點的發光波長最短,所以相對其能隙較大,故從量子侷限 的角度來看,3.3 ML 量子點樣品侷限載子能力較差,於是當溫度一升高,載子容 易從量子點內跑走,造成發光效率隨溫度上升而明顯下降,故在低溫與高溫的發 光強度相差甚大。

為什麼當量子點沉積厚度達到 3.3 ML 時,理論上量子點的體積會越大,因此 侷限能力應該要越好,而發光波長應該要拉長[7],但是在實驗數據上卻是波長藍 移的行為表現,因為當量子點磊晶厚度超過一臨界值(2.7 ML ~ 3.0 ML),量子點所 受的應力過大而產生應力鬆弛現象[8],此時量子點會有缺陷的存在,並且使其量 子點內侷限載子的能階位置有所改變,所以 3.3 ML 發光波長藍移的表現,並非量 子點的 size 變小而形成;在這裡我們所提到的缺陷會在後半部的電性分析中詳加 探討。

由於 3.3 ML 量子點樣品經由應力鬆弛而產生能帶結構上變化,導致發光波 長藍移,所以我們把 3.3ML 樣品經由條件 700℃ 1 分鐘快速熱退火來研究與比較 光性上的變化。圖 3.2(a)與圖 3.2(b)分別為室溫與低溫 3.3 ML 量子點樣品經由熱退 火後的比較圖; 室溫下樣品經由熱退火後,發光波長從 1215 nm 藍移至 1170 nm, 而低溫下發光波長從 1155 nm 藍移至 1095 nm, 我們認為這是因為經由熱退火後, InAs 量子點相鄰接面處有 In 與 Ga 相互擴散,而導致熱退火後的量子點成分改變, 使得晶格長數變小、能隙變大,所以發光波長藍移[9,10]。圖 3.3(a)與圖 3.3(b)分別 為 3.3 ML 樣品及熱退火後的變溫 PL 圖,由圖中可發現 PL 強度隨溫度上升而減 弱,且其發光波長往長波長方向移動;另外,我們可以發現到一特殊的現象,在 經由熱退火後的樣品,在變溫 PL 圖 3.3(b)中, PL 強度訊號在 220 K 之後隨即減弱 消失,這是因為經由熱退火後的樣品發光波長藍移,所以對應到能帶結構圖上, 即為量子點內的量子能階(基態與第一激發態)提升,導致量子能階與 GaAs 導帶相 對的能階差縮小,這也代表著熱退火後量子點侷限能力變差,載子容易受到熱能 而從量子能階內熱激發至 GaAs 導帶,導致 PL 發光訊號強度隨溫度的上升而衰減 很快。之後我們根據 PL 變溫圖,利用 Gaussian function 模擬基態與激發態的發光 波長位置、FWHM、強度來對我們量測的溫度變化做圖比較分析。在圖 3.4 中實 線與虛線分別代表 3.3 ML 量子點和熱退火後的基態與第一激發態波長隨溫度的 變化趨勢,可以看到經由熱退火後,基態與第一激發態之間的能階差從 70~80 meV 縮小至~54 meV,且從基態或第一激發態的發光波長來看,可明顯看出熱退火後 的發光波長隨溫度變化偏移量變大,我們認為此現象為經由熱退火後, In 與 Ga 之間的相互擴散造成量子點內的結構或侷限能力改變(變差)而造成。圖 3.5 為 FWHM 對溫度做圖比較,我們知道 FWHM 越小代表量子點均勻性越好,而在圖 中發現熱退火後 3.3 ML 量子點 PL 訊號的 FWHM 變小,所以量子點均勻性變好,

 P_r :發光躍遷(radiative transition)的機率,並假設其與溫度無關

$$\begin{split} P_{nr} &: 非發光躍 遹(\text{nonradiative transition})的機率, 其與溫度的關係可以表示為: \\ P_{nr} &= P_{nr0} \exp(-E_a/kT) \dots (3-2) \\ &= (3-1)式和(3-2)式可以推導出發光效率與溫度的關係為: \\ &\eta &= \frac{P_r}{P_r + P_{nr0} \exp(-E_a/kT)} = \frac{1}{1 + \frac{P_{nr0}}{P_r} \exp(-E_a/kT)} = \frac{1}{1 + C \exp(-E_a/kT)} \dots (3-3) \\ &\Rightarrow I(T) &= \eta I_0 = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a/kT)} \dots (3-4) \end{split}$$

上式中 I₀代表某 PL peak 在 0K 時的積分強度, E_a 為活化能(activation energy), C 即 為 P_{nr0}/P_r, kT 則為該溫度之熱能量。所以我們利用(3-4)式來擬合我們的實驗值, 進一步求得活化能 Ea,結果顯示出經由熱退火後的 Ea 從 64 meV 縮減至 47 meV, 而就此活化能的值來看,不可能是量子能階至 GaAs 導帶之間的能階差,更不可 能是缺陷能階至 GaAs 導帶間的能階差,所以我們認為此活化能為基態與第一激 發態的能量間隔[11],然後我們把樣品經由熱退火後物理特性上的變化以能帶結 構圖 3.7 表達出來。經由上述的分析與比較後,我們認為 3.3 ML 量子點熱退火後 所造成的光性改變,主因為 InAs 量子點與 GaAs 中 In 與 Ga 之間的擴散所形成。



圖 3.1(b) 不同厚度樣品之低溫 PL 比較



圖 3.2(b) 3.3 ML 熱退火樣品之低溫 PL 比較



圖 3.3(b) 3.3 ML 熱退火樣品之 PL 變溫





圖 3.5 3.3 ML 熱退火樣品 FWHM 隨溫度變化關係比較圖







圖 3.7 3.3 ML 熱退火樣品能帶結構比較圖

第四章 電性量測分析與結果

4-1 室溫 CV 量測比較分析

一開始我們先比較不同厚度 QD 室溫 CV 與濃度-縱深分布圖,分別為圖 4.1(a)與圖 4.1(b),我們可以發現到在濃度-縱深分佈圖中,2.0 ML 與 2.3 ML 量子 點的侷限載子濃度特性幾乎一樣,但是 3.3 ML 量子點侷限載子濃度差於厚度較薄 的量子點,而且發現到一大範圍的載子空乏區位於 0.25 µm ~ 0.32 µm 及位於~0.32 µm 的載子濃度急劇上升,我們認為造成此現象是因為量子點厚度超過其臨界厚 度(2.7 ML ~ 3.0 ML),使得在材料結構上產生差排缺陷[12],進而此缺陷抓住自由 載子,而導致有載子空乏區產生及載子濃度下降的情形,而在~0.32 µm 載子濃度 急劇上升,我們認為是費米能階因 DC 偏壓持續加大,費米能階位置移動至缺陷 能階底下,進而把缺陷所捕捉的自由載子掃出而造成的,然而缺陷在空間上與能 帶上的所在位置,在後續的 TEM 與 DLTS 分析會詳加探討; 另外,C-V 電性上所 顯示出不同厚度 QD 特性的比較與在光性上的趨勢是一樣的。

4-2 TEM(Transmission Electron Microscope)量测分析

TEM量測分析可以幫助我們了解 3.3 ML QD 奈米尺度下的空間結構,更重 要可以讓我們清楚知道樣品中的缺陷類型與所在位置。圖 4.2 是我們 3.3 ML QD 的TEM 橫切面圖形,其中從(a)小圖至(e)小圖是QD TEM量測結果,解析度由小至 大排列。圖 4-2(a)為 3.3 ML量子點TEM橫切面圖,圖中間所顯示的黑色細線為量 子點,並且我們可以看到頂層的GaAs沒有threading dislocations的存在;圖 4-2(b)顯 示出一顆量子點的形貌,其大小形狀相似於無受到應力鬆弛的正常量子點,而此 量子點的形狀似於高約 10 nm、基底寬約 20 nm的梯形;圖 4-2(c)為圖 4-2(b)更高 解析度的QD TEM圖,圖中橢圓虛線即為量子點的形貌與所在位置,而斜直線代

表wetting layer的大概位置; 圖 4-2(d)是把圖 4-2(c)做傅立葉轉換所得的TEM圖,利 用此項轉換技術,我們可以很清楚的看出樣品結構是否存在缺陷與缺陷所在的位 置,之後我們把圖 4-2(d)放大為圖 4-2(e)來讓我們更容易觀察樣品是否存在缺陷, 結果發現到在圖 4-2(e)中,大約有 10 條misfit dislocations位於QD內部(橢圓虛線包 圍區域)實線所包圍區域內,而鄰近於QD底層的GaAs區域大約有 8 條misfit dislocations,其中較小的2條實線環狀內部各有2條misfit dislocations,而較大的實 線環狀內部有~4條misfit dislocations,然而在QD與QD之間GaAs的區域及蓋在QD 頂層的InGaAs和GaAs區域內在圖 4-2(e)明顯看出並無misfit dislocations的存在,這 是因為頂層的InGaAs 量子井扮演著應力減緩層的角色,所以才會造成QD與底層 GaAs接面處因應力鬆弛作用而產生的misfit dislocations集中於底層的GaAs及量子 點內部而無延伸至頂層GaAs,此種侷限misfit dislocations分佈情形類似於 InGaAs/GaAs應力鬆弛的異質接面結構[13];經由TEM的分析,我們更加確認從C-V 量測上, 3.3 ML relaxed QD濃度-縱深圖中所顯現的空乏區, 是由misfit dislocations 所造成。另外,我們可以從TEM圖估計misfit dislocations的平均濃度約為 5 x 10¹¹ cm²,此項估計值將與之後的DLTS量測分析做比較,並用來判斷由應力鬆弛作用 下所產生的misfit dislocations是否為很強的active defects。

4-3 DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)量测分析

從TEM量測結果,我們知道 3.3 ML QD內部有缺陷存在,所以底下我們將 利用DLTS的量測方法找出此樣品的缺陷能階特性。圖 4.3 是不同厚度QD的DLTS 量測結果,我們可以發現到在DWELL區域的量測偏壓範圍內(-1.5V~-3.5V),無應 力鬆弛的 2.0 ML與 2.3 ML QD沒有缺陷訊號,但是 3.3 ML relaxedQD在溫度 270 K 附近有一缺陷峰值訊號存在,而圖 4.3 內部的小圖為 3.3 ML QD固定rate window改 變量測偏壓範圍的DLTS,其中在偏壓 0 V~-0.5 V與-0.5 V~-1.5 V內無發現缺陷

訊號, 而在-1.5 V~-3 V有發現一缺陷訊號峰值位於約 270 K, 然而在-1.5 V~-3 V的 偏壓範圍,對應到CV量測上,其電容曲線為一平台區段,此偏壓區間的電容質主 要貢獻於量子點區域,所以DLTS 270 K的缺陷訊號來自於量子點鄰近區域; 換言 之,0V~-1.5V此偏壓範圍是量測到top GaAs,這暗示著 3.3 ML relaxedQD樣品頂 層的GaAs無缺陷訊號存在,然而大約在OD內部與OD底層的GaAs有缺陷訊號存 在,這也與我們在TEM量測上結果幾乎吻合。圖 4.4 是我們進一步針對 3.3 ML relaxed OD固定量測偏壓範圍-1.3 V~-2.3 V改變不同的rate windows做DLTS量測, 量測結果我們可以利用不同的rate windows所對應到各別缺陷峰值訊號溫度值,依 據理論公式畫出阿瑞尼斯圖 4.5 來求得此缺陷的活化能為 0.41 eV,我們推測此缺 陷能階位於QD鄰近底層GaAs導帶底下 0.41 eV處,之後我們再固定量測偏壓範圍 -1.3 V~-2.3 V與rate window 2.15 ms改變不同填充載子時間量測DLTS,量測結果為 圖 4.6, 圖 4.6 中我們可以看到當填充時間改變到 3 ms時, 缺陷峰值訊號開始達到 飽和狀態,此狀態意味著 3.3 ML relaxed QD在固定偏壓下,量測此樣品的電容值 隨時間的變化曲線為一指數函數[14],這代表著此缺陷類型為point defect而不是電 容值隨時間變化曲線為對數函數的threading dislocation [15,16]。利用圖 4.6 我們可以 得知缺陷飽和狀態峰值 $\Delta C = 0.3 \text{ pF}$,然後經由理論公式 $N_T = N_D(\Delta C/C_0^2) \epsilon A$,其中 N_T 為缺陷所捕捉到的載子濃度; $N_D = 1 \times 10^{17}$ cm⁻³為 樣品參雜濃度; $C_o = 300$ pF為初 始電容值; A = $5x10^{-3}$ cm²為量測面積及介電常數 $\varepsilon = 1.14x10^{-10}$ F/m,我們把 Δ C值帶 入計算可以得到NT等於~2.5 x 10^9 cm⁻², 然後再利用TEM量測估計底層GaAs所含 misfit dislocations濃度為~2.4x10¹¹ cm⁻²與Nr做比較,結果我們得知大約 100 個misfit dislocations 只有一個會抓住自由載子,換言之,經由應力鬆弛效應所產生的misfit defects只有百分之一為active trap。另外,我們一般量子點的濃度約為 $3\sim 5x10^{10}$ cm⁻², 所以 3.3 ML relaxed QD的量子點濃度大概也在此數量級,然而卻大於 N_T (~2.5 x 10⁹ cm^2),所以也代表此misfit defects並未完全把量子點內的自由載子空乏掉,這樣的 情形也符合於TEM與DLTS對misfit defect的分析結果。相似的情況也發生在InAsSb relaxed的QD中[14],雖然QD經由strain relaxation但還是可以看到QD的量子躍遷特

性。最後經由TEM與DLTS的分析,我們很清楚了解到 3.3 ML relaxed QD雖然經由 應力鬆弛作用而產生缺陷,但並未完全破壞掉QD的基本物理特性。

4-4 低溫 CV 變頻量測比較分析

利用低溫 CV 變頻量測可以讓我更清楚了解到 3.3 ML relaxed QD 電子躍遷 的一些物理特性。圖 4.7(a)與圖 4.7(b)分別為 3.3 ML relaxed QD 低溫 110K CV 變頻 和縱深濃度分佈量測結果。在圖 4.7(a)中,可以看到 3.3 ML relaxed QD 在量測偏 壓 0 V ~ -1.8 V 與-2 V ~ -3 V 頻率介於 1K Hz ~ 200K Hz 有響應現象, 而在 0 V ~ -1.8 V的頻率響應現象主要是由於 RC 時間常數所造成,但在-2 V~-3 V 偏壓間所量 測的區域大約涵蓋整個量子點,且其電容質平移程度不同於OV~-1.8V所得的電 容值,這代表-2 V~-3 V 間的頻率響應並非 RC 時間常數的表徵,之後我們把圖 4.7(a)換算成縱深濃度分佈圖,如圖 4.7(b)所示,我們可以看到唯一一個侷限載子 的峰值訊號位於~0.2 µm 處,且此峰值隨著 ac 量測頻率的增加,電子躍遷時間常 數因趕不 ac 量測頻率,使得載子峰值隨頻率增高而下降,另外在量子點靠近基板 位置約 0.25µm~0.32 µm 處載子被空乏,是由於 3.3 ML relaxed QD 因超過臨界厚 度而產生缺陷吃掉自由載子所造成,而在載子空乏區域我們觀察到載子濃度隨 ac 量測頻率上升而變大,那是因為前面峰值的載子若趕不上 ac 訊號出來,那麼 dc 偏壓掃至後面也就是載子空乏區時,所有前面沒被趕出的載子勢必都被 dc 電壓給 提出來而造成此情形,然而在~0.33 µm 處有一載子濃度急遽上升情形,這在前面 的室溫 CV 量測分析就有做解釋,在此不再詳加探討。倘若我們把圖 4.7(b)中的載 子堆積峰值訊號視為量子點內載子在量子能階上躍遷的訊號,那麼其中最特別的 情況為量子躍遷時間常數居然在量測頻率 200K Hz 以上就趕不上,因為一般而言 正常無缺陷的量子點,其載子在量子能階上躍遷,會受到量子穿遂效應的影響, 使載子由基態接收到熱能被熱激發至第一激發態,然後穿遂至 GaAa 導帶[17],在 這過程中載子的躍遷時間常數極短,幾乎不會隨著量測頻率改變而響應,而此穿

送效應可以在圖 4.8 中明顯看到,圖中所顯示的就是一正常厚度 2.4ML 量子點在 低溫 80 K 變頻的縱深濃度圖, 位於 0.305 µm 的高載子濃度峰值是由於載子從第 一激發態直接穿遂至 GaAs 導帶造成,其中頻率從 10K Hz 至 1M Hz 此載子堆積濃 度峰值因為穿遂效應所以對頻率無任何變化, 然而在 0.315 µm 較低載子濃度峰 值,是因為載子在基態上受熱激發至第一激發態被量測到而形成,並且會隨頻率 而響應, 然後利用 G-T 量測進一步得知 non-relaxed 2.4 ML QD 基態與激發態之間 的能量差約 60 meV,所以在穿遂效應的影響下,一般來說我們利用電性量測上, 大部分只能量測到基態與激發態之間的能量,在文獻[18]對於此 2.4 ML QD 有更 詳細的探討。所以說接下來我們的重點為主要確認及探討在 3.3 ML relaxed QD 低 溫 CV 變頻的縱深濃度圖中,此載子濃度峰值訊號到底是載子從 QD 內躍遷而得 的訊號還是缺陷內載子的躍遷訊號所造成。

4-5 量子躍遷訊號的證明

底下我們將分別利用光性及電性量測上的結果,來探討 3.3 ML relaxed QD 在低溫縱深濃度圖中,會隨頻率變化的載子堆積峰值主要來源為何。在光性上, 從圖 4.9 中,圖(a)與圖(b)分別為 3.3 ML relaxed QD 與 2.3 ML non-relaxed QD 固定 功率 10 mW 量測變溫 PL,我們可以清楚看到 3.3 ML relaxed QD 的量子點特性如 發光訊號強度或半高寬與 2.3 ML non-relaxed QD 的量子點特性差不多好,這代表 著 3.3 ML QD 經由應力鬆弛後所產生的缺陷,並不會完全破壞其量子點特性,這 也意味著在我們的電性量測上,理應也可以看到量子點的行為特性表現。接下來 在電性量測上,圖 4.10 中為 non-relaxed 2.3 ML QD 與 3.3 ML relaxed QD 室溫低頻 的縱深圖,其中此兩片樣品在做電極過程中,完全沒有蝕刻動作,然而我們可以 確定 2.3 ML non-relaxed QD 室溫低頻縱深圖,位於約 0.22 µm 處的載子峰值為量 子點內載子躍遷所形成,因為它的載子訊號不會有頻率響應的情況,且 2.3 ML QD

因為漏電流的影響而造成,然而在 3.3 ML relaxed QD 室溫低頻的縱深圖,位於約 0.22 µm 處的載子堆積訊號,比較於 2.3 ML QD,我們相信此峰值也是由量子點內 載子躍遷所形成而不是缺陷所捕捉住的載子造成,因為載子堆積訊號出現的位置 同於 2.3 ML non-relaxed QD 樣品,而且此兩片樣品的 QD 是成長於表面 GaAs 深處 約 0.2 um 附近,更能讓我們相信所量到約在 0.2 um 載子堆積訊號是由量子點內 部造成。另外,在先前的 DLTS 與 TEM 量測分析上,我們知道 3.3 ML relaxed QD 所產生的 misfit dislocations 抓載子能力並不強,故不會把 QD 內的載子完全空乏 掉,而在 DLTS 量測所求得的缺陷活化能 0.41 eV,也就說是有一缺陷能階位於 GaAs 導帶底下 0.41 eV 處,然而此缺陷在能帶上所在位置轉換成空間上的位置, 大約是在圖 4.7(b)中 0.33 µm 處,而不是在~0.2 µm 處,經由上述的分析,足以證 明在圖 4.7(b)約在 0.2 µm 處的載子堆積訊號並非缺陷訊號,而是量子點內的載子 躍遷行為所造成,但是一般而言量子躍遷均會受到穿遂效應影響,使得躍遷時間 常數極短而不會有頻率響應,而在 3.3 ML relaxed QD 所看到的量子躍遷時間常數 卻被拉長,而有頻率響應狀況,形同於缺陷的行為,底下我們將針對這一點做解 釋。在圖 4.11 中為 2.8 ML InAsSb relaxed QD 的低溫濃度縱深圖,此 2.8 ML InAsSb relaxed QD 樣品並無覆蓋 InGaAs well 結構於 QD 上面,導致應力鬆弛效應是發生 在頂層的 GaAs 與 QD 介面處之間而不是像 3.3 ML relaxed QD 發生於底層 GaAs 與 QD 介面處之間,從 TEM 量測[14]可清楚知道 2.8 ML InAsSb relaxed QD 應力鬆弛 所產生的缺陷分佈在 QD 內部類型為 misfit dislocations 和在頂層 GaAs 內類型為 threading dislocations, 從圖 4.11 中, 可以看到 2.8 ML InAsSb relaxed QD 充分反應 出缺陷的行為與量子點內部載子躍遷的現象,像在 0.17 µm ~ 0.27 µm 處有一大載 子空乏區,這是缺陷捕捉自由載子所造成,而在 ~ 0.28 μm 處有一載子堆積峰值 不隨頻率改變而變化,此峰值是 QD 內載子躍遷行為所導致,在這裡我們發現一 個很重要的觀點,就是在 3.3 ML relaxed QD 與 2.8 ML InAsSb relaxed QD 於圖 4.7(b) 與圖 4.11 中,均同樣的都量測到缺陷及量子行為表徵,但是在 2.8 ML InAsSb relaxed OD 所表現出的量子躍遷行為因受到穿遂效應影響,所以量子躍遷時間常

數極短而不隨 ac 頻率而改變,然而 3.3 ML relaxed QD 所表現出的量子躍遷時間常 數被拉長,對 ac 頻率變化有響應,暗示著量子穿遂效應有被抑制才會造成此情 況,然而 3.3 ML relaxed QD 與 2.8 ML InAsSb relaxed QD 最大的不同處就是缺陷的 分佈位置,3.3 ML relaxed QD 的缺陷分佈於 QD 內部與底層 GaAs 中;2.8 ML InAsSb relaxed QD 缺陷分部於 QD 內部與頂層 GaAs 中,而穿遂效應是載子從第一 激發態穿遂至底層 GaAs 導帶,所以我們推測會導致 3.3 ML relaxed QD 的量子躍 遷時間常數被拉長是底層 GaAs 缺陷抑制了穿遂效應,相對於 2.8 ML InAsSb relaxed QD 在 top GaAs 所產生的缺陷,對於穿遂效應完全沒作用。經由上述的種 種量測比較探討,我們可以確信在圖 4.7(b)中,位於 ~0.2 µm 處的載子堆積訊號, 是 QD 內部量子躍遷所形成,而不是缺陷的行為表徵。

4-6 G/F-F 量测分析探討

在圖 4.7(a)中,每一個頻率代表一量子躍邊常數,如 10⁵秒是對應到偏壓 掃至-1.9 V載子從QD躍遷出來的時間常數下,同理 2×10⁵秒對應到-2V、10⁴秒對應 到-2.2 V、10³秒對應到-2.4 V,這表示當偏壓打越深,Fermi level往下平移,量測 到更深能階的載子躍遷行為,故載子的躍遷常數為偏壓的函數,而之間的關係我 們可以從G/F-F量測中詳加探討,故底下我們將利用G/F-F量測 3.3 ML relaxed QD 來更深入探討QD內載子躍遷的物理特性。我們將偏壓選定在-2 V ~ -3.4 V去做 G/F-F量測,偏壓的範圍對應到圖 4.7(a)中,可清楚看到是量測QD整個區域,而目 的是在探討量子點內載子躍遷的物理特性。量測結果以圖 4.12 與圖 4.13 作為代 表,圖 4.12 中C-F的曲線轉折點與圖 4.13 G/F-F的峰值點所對應的頻率,在物理意 義上代表量測到量子點內載子躍遷的時間常數。從G/F-F量測中,我們對每個峰值 點對應到的量測溫度與頻率,經由理論公式轉換得到每個量測偏壓下對應到量子 點內載子躍遷的活化能之阿瑞尼斯圖,如圖 4.13 所示。從圖 4.13 中,可看到從量 測偏壓-2 V~-3.2 V在高溫(200 K~300 K)求得的活化能,從 0.068 meV變大至 0.182

eV,因當偏壓加大,Fermi level往下平移,量測到的載子所在能階越深,故其活 化能越來越大是很合理的,然而這些活化能我們是認為是缺陷抑制了載子的穿遂 效應,導致在量子點內量子能階上的載子,當偏壓掃至這些能階時,載子接受到 熱能進而熱激發至GaAs導帶上,而不是載子從量子能階直接穿遂至GaAs導帶。另 外在低溫所求得各偏壓活化能的值極小,我們是認為在低溫下,仍然穿遂效應的 能力還是很強,因為載子所接受到的熱能並不高,所以求得的活化能,是以載子 從量子能階穿遂至GaAs導帶為主,然而此低溫顯現出量子穿遂效應的表徵,通常 見於量子點的物理特性中[17,19,20],這也讓我們更加確信圖 4.7(b)中位於~ 0.2 µm 的載子堆積訊號,是QD的量子躍遷訊號。接下來我們更進一部討論 0.068 eV ~ 0.182 eV此範圍活化能的物理意義,在文獻中[17],提到InAs QD 基態能階的侷限 能量大約是 0.190 eV,因此我們認為量測到活化能 0.182 eV,可能是對應到InAs QD 基態能階至GaAs導帶之間的能量差,而0.068 eV有可能是對應到第一激發態能階 至GaAs導帶之間的能量差,因為一般量子點的密度從AFM量測上估計大約在 3~5×10¹⁰ cm⁻², 而在圖 4.7(b)低溫低頻下的濃度縱深曲線, 我們估計載子堆積曲線 底下面積,得到侷限載子的濃度大約在 1×10¹¹ cm⁻²,換言之,每顆QD大約填 3~4 個電子,若考慮自旋效應下,電子在基態能階會填滿,而填至第一激發態,所以 我們才會認為 0.068 eV有可能是量測到載子從第一激發態熱激發至GaAs導帶之間 能量差的活化能。

4-7 解析基態與激發態在能帶上所對應的位置

既然我們在 G/F-F 量測分析中所獲得的 0.068 eV ~ 0.182 eV 活化能認為 是載子在基態與第一激發態熱激發至GaAs導帶所形成,那麼邏輯上我們在CV量 測上面應該可以看到載子分別在基態與第一激發態的躍遷與侷限行為訊號,所以 我們再重新仔細對3.3 ML relaxed QD做變溫CV量測。圖4-15(a)與4-15(b)為3.3 ML QD 在頻率70 K Hz下所做的變溫CV圖和經由公式轉換而得的濃度縱深圖,圖

4-15(a)中我們可以很明顯看有兩個平台的存在,這也代表有兩個載子濃度侷限的 現象,所以從圖4-15(b)中,我們發現到從溫度93K~180K之間,有兩個載子堆積 峰值存在,到更高溫200 K以上,此兩個載子堆積訊號合而為一無法解析,我們認 為量測到的此兩訊號為量子躍遷訊號,其中一個位於~0.29 um的載子堆積訊號是 由存在基態上的載子所造成,另一個位於~0.25 um的載子堆積訊號是由存在第一 激發態上的載子所造成,而且基態所存在的載子濃度的大於第一激發態,這也合 乎於我們先前推論在考慮自旋效應下,大約有~2個載子存在於基態,而大約有~1 個載子存在於第一激發態。而在高溫200 K以上,基態與第一激發態無法解析,這 也合乎於我們在3.3 ML relaxed QD光性上的研究結果如圖3.3(a)所示,基態與第一 激發態的發光訊號,在高於溫度200 K以上後,其第一激發態發光波長無法解析, 完全符合於電性上量測到的結果,而且如圖4.16為文獻[21]中,利用CV低溫量測 到基態與第一激發態所存在的載子在電容貢獻上的反應行為,在這裡可以看到, 我們所量測到的CV曲線趨勢相似於文獻中的CV圖,所以說我們確信在圖4-15(b) 所量到的兩個載子堆積訊號為基態與第一激發態的量子躍遷訊號。然而在更低頻 低溫下,更能把基態與激發態解析出,所以在圖4.17中,可以很清楚看到在量測 頻率7K Hz下的變溫CV圖,兩個平台的解析程度比起量測頻率70K Hz明顯,然而 我們無法利用G/F-F量測來解析此兩訊號的活化能,因為這兩個載子堆積訊號在低 溫下才能解析出,又因低溫下穿遂效應較為顯著,我們只能利用圖4.17中兩平台 所對應到的偏壓位置(~-2 V和 ~-2.8 V箭頭所指處)來對應圖4.14各偏壓的活化 能,大略估計載子從基態熱激發至GaAs導帶之間的能量差及載子從第一激發態熱 激發至GaAs導帶之間的能量差,結果分別為0.160 eV和0.068 eV,而先前有人做過 InAa QD的量子能階模擬計算[22],其基態與第一激發態到GaAs導帶的值分別為 0.177 eV與0.086 eV,另外在實驗上也有人量測到0.190 eV與0.096 eV [17],以上的 值跟我們所量測到的值差不多,這讓我們更加確信此0.160 eV和0.068 eV兩個值, 是代表基態與第一激發態的活化能。之後我們利用3.3 ML relaxed OD在光性量測 上所獲得的發光能量與在電性上所獲得基態與第一激發態的活化能,去對我們的

能帶結構圖做進一步的分析,如圖4.18是3.3 ML relaxed OD在溫度240 K的PL圖, 我們利用高斯函數去fit基態發光能量與第一激發態的發光能量,結果分別為1.034 eV 與1.115 eV,之後我們把光性上所獲得的發光能量與電性上所得到的量子能階 活化能再利用GaAs在高温的能隙約1.42 eV書成能帶結構圖,如圖4.19所示,利用 此結構圖我們可以進一步得到3.3 ML relaxed OD位於價帶中的基態至GaAs價帶之 間的能量差,獲得的結果為~ 0.237 eV,而在文獻[21]上理論計算所得到的值為 0.205 eV,與我們實驗上所求得的值大小差不多。另外值得一提的是,我們所求 得的活化能均是在高温200 K~300 K熱激發的機制下所量測到,意味著我們量測 得到的活化能直接是決定於溫度與量子躍遷的關係,進而抿除掉串聯電阻的效 應,因為若是從CV量測上所對應的偏壓位置模擬來求得,那麼會受到串聯電阻的 影響,所得的活化能可能不比較準。最後回歸到我們的重點,在圖4.20中,左手 邊與右手邊分別為non-relaxed QD與3.3 ML relaxed QD的能帶示意圖,從圖裡面可 以表達出我們對此研究的重點與成果,而且也說明了之所以我們可以量測到這些 量子物理特性,是因為3.3 ML QD應力鬆弛所產生的缺陷,抑制了量子穿遂效應, 進而拉長載子躍遷時間,而其抑制穿遂效應的機制,我們猜測可能是缺陷在底層 GaAs處產生很大的空乏區,導致載子無法穿遂至GaAs導帶,也有可能是當載子穿 遂至GaAs導帶期間,受到缺陷的scattering效應而抑制穿遂,或是兩個抑制效應同 時存在,而這個抑制穿遂效應機制的釐清是我們未來要詳加探討的一個重點, 初步比較3.3 ML relaxed OD 熱退火後的效應 4-8

為了再更進一步了解缺陷能階對量子躍遷效應所產生的影響,我們把 3.3 ML relaxed QD去做 700℃ 1 分鐘的快速熱退火來比較探討。在圖 4.21(a)與圖 4.21(b) 中分別為經由熱退火後的 3.3 ML relaxed QD的低溫變頻CV與縱深濃度圖。從圖 4.21(a)與圖 4.7(a)比較,可以看到原本在-3.5 V ~ - 4 V處的電容值不隨頻率而響 應,而且以一平台形式表現,對應到縱深濃度圖為一個很高的載子堆積濃度,這

是由缺陷所造成的,因為缺陷位於GaAs導帶下 0.41 eV處,是個很深的地方,載子 從缺陷躍遷至GaAs導帶之間的時間常數很長,而且其缺陷載子濃度大到把Fermi level ping住,故電容值不會隨頻率而改變,而以平台方式顯現出,但經過熱退火 後,我們發現到載子從缺陷躍遷出來時間常數變短,可以被ac電壓調變,當ac電 壓頻率越小.缺陷處的電容值越高,這意味著熱退火後改變了缺陷內載子的躍遷機 制。另外在圖 4.21(b)與圖 4.7(b)做比較,我們發現到熱退火後,載子的濃度下降, 而且峰值位置往後平移,我們認為造成這些現象,是因為經由熱退火後,3.3 ML InAs QD與GaAs發生In與Ga的相互擴散,導致InAs QD與GaAs接面處的能帶結構變 成連續圓滑,使得QD 量子能階位置改變,如圖 3.7 所示,此種假設可以在光性 上驗證,因為我們可以看到快速熱退火後,發光波長藍移,能隙變大,量子能階 往上平移,所以造成第一激發態的量子侷限效應變差,剛好與在電性上經由熱退 火所量測到的載子堆積濃度下降現象完全符合。然後我們進一步的利用圖 4.21(b) 與圖 4.7(b)中,載子濃度從最高下降至一半所對應的頻率倒數當成我們量子躍遷 的時間,從圖中得知as grown 樣品對應到的頻率為 50 KHz(2×10⁻⁵ s)、熱退火的樣 品對應到的頻率為 100 KHz(10°s),代表樣品經由熱退火後,量子躍遷的時間常數 變短,所以熱退火對量子躍遷特性的改變在電性與光性量測上是完全符合的。然 而在我們的目前限有研究資料上,我們無法知道熱退火後,缺陷載子躍遷物理機 制做何改變,只能夠得知缺陷載子的躍遷常數變短,但之後我們會在做更深入的 如DLTS 、TEM、G/F-F...等研究探討。我們相信 3.3 ML relaxed QD熱退火後的物 理現象,更能幫助我們了解缺陷的特性與缺陷對於量子躍遷的相互作用關係與物 理機制。



圖 4-1(a) 不同厚度樣品之室溫 CV 比較



圖 4-1(b) 不同厚度樣品之室溫 NX 比較圖



圖 4.2 3.3 ML 樣品 TEM 分析





圖 4.4 3.3 ML 樣品不同速率窗 DLTS



圖 4.6 3.3 ML 樣品不同填充偏壓 DLTS



圖 4.7(b) 3.3 ML 樣品之低溫變頻 NX 圖



圖 4.8 2.4 MLInAs/InAlAs QD 樣品低溫變頻 NX 50 K ^(a) 10 mw 3.33 ML 300 K intensity (a.u.) 50 K 10 mw (b) 2.3ML 300 K 1200 1100 1300 1000 1400 wavelength (nm)

圖 4.9 2.3 與 3.3 ML 樣品變溫 PL 比較



圖 4.10 無蝕刻 2.3 ML 與 3.3 ML 樣品室溫 NX 比較 6x10¹⁶) N (cm⁻³) 1111 4x10¹⁶ sh438(2.8ML) T:20K 5KHz - 10KHz 50KHz 100KHz 2x10¹⁶...0 0.15 0.20 0.25 0.30 0.35 0.40 X (μm)

圖 4.11 2.8 MLInAsSb QD 樣品之低溫變頻 NX





圖 4.13 3.3 ML 樣品之 G/F-F



圖 4.14 3.3 ML 樣品各偏壓的阿瑞尼斯圖





圖 4.15(b) 3.3 ML 樣品之變溫 NX 圖







圖 4.17 3.3 ML 樣品之 7K Hz 變溫 CV



圖 4.19 3.3 ML 樣品之能帶結構圖



圖 4.20 3.3 ML 與 2.3 ML 樣品之能帶示意圖



圖 4.21(b) 3.3 ML 熱退火樣品之低溫變頻 NX

第五章 結論

當量子點成長厚度超過臨界厚度約 2.7 ML~3.0 ML 時,會引發應力鬆弛效應 而在底層 GaAs 處產生差排缺陷,而這些缺陷會抑制量子點內載子的穿遂效應, 進而拉長載子躍遷時間,使得載子在量子點內會因接受到熱能直接被熱激發至 GaAs 導帶,而非穿遂至 GaAs 導帶,所以這可以解釋在 C-V、G-F 量測所得到的 0.160 eV 與 0.068 eV 分別為量子點內基態與第一激發態至 GaAs 導帶的能量差。另 外,我們從 TEM 量測分析可以發現到 3.3 ML InAs/InGaAs OD 經由應力鬆弛所產 生的差排缺陷分佈在底層 GaAs 處與量子點內部,且經由 DLTS 量測中顯現出位 於底層 GaAs 導帶以下 0.41 eV 處有一差排缺陷能階存在,然而從 DLTS 量測所獲 得缺陷捕捉載子的濃度小於在 TEM 量測所得到的差排缺陷濃度兩個數量級,這 暗示著此 100 差排缺陷只有一個會抓電子,所以此差排缺陷是 non-active defect, 並不會把 QD 內部的載子完全空乏。而位於 GaAs 底層的差排缺陷是如何抑制量 子穿遂效應,我們猜測有可能是在底層的 GaAs 造成一載子空乏區,增加其位能 障,或是載子在穿遂過程中受到缺陷的 scattering 影響,而抑制穿遂效應,爲了更 了解缺陷與載子躍遷之間相互關係,我們把 3.3 ML InAs/InGaAs QD 經由熱退火 來探討,初步研究我們發現經由熱退火後,因為 In 與 Ga 之間相互擴散,導致量 子點能帶結構改變,導致在光性上發光波長藍移,電性上載子侷限效應變弱,且 差排缺陷能階中的載子躍遷時間常數變短。由以上我們可以知道,在量子結構內 所存在的缺陷,它不再單單只是會造成載子空乏,而是會影響到量子躍遷的物理 行為,而且我們可以利用此特性,更深層去了解載子在量子結構中的物理傳輸行 為和能帶結構上的分析。

參考文獻

- [1] I. N. Stranski, and Von L. Krastanow, Akad. Wiss. Lit. Mainz.-Natur. Kl. Iib. 146 797(1939)
- [2] F. C. Frank, and J. H. van der Merwe, Proc. Soc. London A 198, 205 (1949).
- [3] M. Volmer, and A. Weber, Z. Phys. Chem. 119, 277 (1926).
- [4] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff "Critical layer thickness for self-assembled InAs island on GaAs", Phys. Rev. B50, 11687 (1997)
- [5] A. Stinitz, G. T. Liu, H. Li, L. F. Lester and K. J. Malloy, "Low-Threshold Current Density 1.3-µm InAs Quantum-Dot Lasers with the Dots-in-a-Well(DWELL) Structure" IEEE Photonics Technology Letters 12 (6) (2000)
- [6] V. M. Ustinov, N.A. Maleev, A. E. Zhukov, A.R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev,
 B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N.A. Bert, P. S. Kop' ev, Zh. I.
 Alferov, N. N. Ledentsov and D.Bimberg, "InAs/InGaAs quantum dot structures on
 GaAs substrates emitting at 1.3µm" Appl. Phys. Lett. 74(19) 2815 (1999).
- [7] T. Yamauchi, Y. Matsub L., Bolotov, M. Tabuchi, and A. Nakamura Appl.Phys. Lett., Vol. 77, No. 26, 25 December (2000)
- [8] 林志傑, 交通大學電子物理研究所碩士論文, "砷化銦厚度對砷化銦/砷化 銦鎵量子點中電子放射與捕捉影響研究 (2003)
- [9] H.Y. Liu,, X.D. Wang, Y.Q. Wei, B. Xu, D. Ding, Z.G. Wang Journal of Crystal Growth 220 216-219 (2000)
- [10] Chii-Chang Chen, Kun-Long Hsieh, Gou-Chung Chi, Chang-Cheng Chuo, Jen-Inn Chyi and Chin-An Chang J. Appl. Phys., Vol. 89, No. 10, 15 May (2001)
- [11] 陳宜屏, 交通大學電子物理研究所碩士論文, "氮含量與砷化銦厚度對砷

化銦/砷化銦鎵量子點光性影響 (2003)

- [12] J. S. Wang, J. F. Chen, J. L. Huang, P. Y. Wang, and X. J. Guo, Appl. Phys. Lett. 77, 3027 (2000)
- [13] Y. Uchida, H. Kakibayashi, and S. Goto, J. Appl. Phys. 74, 6720 (1993).
- [14] J. F. Chen, R. S. Hsiao, W. D. Huang, Y. H. Wu, L. Chang, J. S. Wang, and J. Y. Chi, Appl. Phys. Lett. 88, 233113 (2006)
- [15] T. Wosinski J. Appl. Phys. 65 1566 (1989)
- [16] G.P. Watson and D.G. Ast *J. Appl. Phys.* **71** 3399 (1992)
- [17] C. M. A. Kapteyn, F. Heinrichsdorff, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, and P. Werner, Phys. Rev. B 60, 14265 (1999)
- [18] J. F. Chen, R. S. Hsiao, C. K. Wang, J. S. Wang, and J. Y. Chi, J. Appl. Phys. 98, 013716 (2005).
- [19] R. J. Luyken, A. Lorke, A. O. Govorov, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Riberro, and P. M. Petroff, J. Appl. Phys. 74, 2486 (1999).
- [20] W. H. Chang, W. Y. Chen, M. C. Cheng, C. Y. Lai, T. M. Hsu, N. T. Yeh, and J. I. Chyi, Phys. Rev. B 64, 125315 (2001).
- [21] P. N. Brunkov, A. Patane, A. Levin, L. Eaves, P. C. Main, Yu. G. Musikhin, B. V. Volovik, A. E. Zhukov, V. M. Ustinov, and S. G. Konnikov PHYSICAL REVIEW B 65 085326 (2002)
- [22] J.Kim, L.W. Wang, and A.Zunger 1998 Phys. Rev. B 57 R9408; A.J. Williamson,
 L.W. Wang, and Alex Zunger, libid. 2000 62 12963





2.3 ML InAs QD PL(laser 波長非 532nm) in 中原大學

wavelength(nm)

1000 1100 1200 1300 1400 1500



2.3 ML InAs QD time-resolvEign PL(19)215nm) in 中原大學



2.3 ML InAs QD time-resolved PL(1138nm) in 中原大學



3.3 ML InAs QD time-resolved PL(1138nm) in 中原大學



3.3 ML InAs QD time-resolved PL(1067nm) in 中原大學



InAs QD 改變上下舖 GaAsSb 10A 機制室溫 PL 比較



InAs QD 改變上下舖 GaAsSb 10A 機制低溫 PL 比較





2.6 ML InAs/GaAsSb10A QD 變溫 PL



2.6 ML GaAsSb10A/InAs/GaAsSb10A QD 變溫 PL



2.6 ML GaAsSb10A/InAs QD fit G.S.& E.S.VS T



2.6 ML InAs/GaAsSb10A QD fit G.S.& E.S.VS T



2.6 ML GaAsSb10A/InAs/GaAsSb10A QD fit G.S.& E.S.VS T



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD 改變 Sb 濃度低溫 PL



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD 改變 Sb 濃度室溫 PL





2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度少變溫 PL



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度中變溫 PL



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度多且表面有長 QD 變溫 PL



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度少 fit G.S.& E.S.VS T



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度中 fit G.S.& E.S.VS T



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度多 fit G.S.& E.S. VS T



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD 改變不同 Sb 濃度量測長波長 PL



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度多有無蝕刻室溫量測 PL 比較



2.4 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度多針對長波長做變溫 PL







2.6 ML GaAsSb10A/InAs QD annealing 室溫 PL 比較



2.6 ML GaAsSb10A/InAs QD Sb 濃度多 annealing 室溫 PL 比較