


# 藉由光電容研究深層缺陷能階與砷化銦量子點 之載子交互作用

研究生：楊政鴻

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理學系

## 摘 要



本論文主要是藉由光性及電性的量測，包括光激發螢光頻譜(PL)、電容電壓(C-V)、導納頻譜(C-F & G/f-f)、深層能階暫態頻譜儀(DLTS)的量測，來探討在InAs/InGaAs 這種 quantum dot-in-well (DWELL) 結構中，其量子能階，缺陷能階和電子放射機制做探討。樣品為完美 InAs 量子點成長 2.2 ML (無缺陷)、InAs 量子點成長 2.2 ML (有缺陷)、應力鬆弛 InAs 量子點成長 3.3 ML (有缺陷)。在厚度 2.2 ML 之 InAs 量子點樣品中導納頻譜量測分析，其量子點能帶結構受到應力影響而形成極薄的能障，使得量子點中的基態電子熱放射至第一激發態能階後穿隧至砷化鎵導帶，其放射時間常數低於微秒等級；而 3.3 ML 之 InAs 量子點因受到應力鬆弛導致產生兩群量子點可分為利用生成錯為排差來達到應力釋放的低能量量子點與藉由將銦原子往外擴散而使所承受應力減輕的高能量量子點。透過 PL 量測在 110 K 到 160K 之間 PL 積分強度增加現象，配合兩群量子點隨溫度變化的特性可知高能階量子點中的載子透過兩群量子點中的量子井傳輸至低能階的量子點中，導納頻譜量測分析顯示在 78 K~140 K 內發現載子躍遷速率有一轉折，可以證明是由載子轉移所致。

最後透過光激發下的電性量測觀察量子點樣品的內部性質。在不同的光能量激

發下之光電容量測，其光電容變化來源分為量子點跟缺陷能階的交互作用及缺陷能階兩部分。當光激發能量低於 1.3 eV 時，量子點能階與缺陷能階中產生光電子與光電洞。光電子的放射速率達到微秒等以下，但光電洞的放射速率達到數秒等，導致量子點電容的平台抬升產生光電容變化。而這些光電容的變化可以觀察到量子點中電子填充效應以及電洞佔據在缺陷能階中產生的壓降所造成的電容電壓曲線之變化。當光激發能量大於 1.3 eV 時，砷化鎵中的深層缺陷開始吸收產生光電子與光電洞。光電子被放射至砷化鎵導帶上留下正電荷於深層缺陷能階，藉由量子點周圍空乏載子所形成的能障擋住了深層缺陷所放射的光電子，使得此區如山谷狀的能帶結構，隨著光電子濃度增加造成一個壓降於此區，在定電壓下，量子點能帶結構必須往上提產生正向電壓抵銷來平衡電壓，而此物理模型也利用理論模擬方式得到驗證。比較氮砷化鎵量子井樣品，利用其量子井無電洞侷限的特性以及將此樣品熱退火處理後證明此深層能階確實是造成大量的光電容變化來源。



# Carrier Interaction between InAs Quantum Dots and Deep Level Traps Investigated by Photo-capacitance

Student: Cheng-Hong Yang

Advisor: Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University



## Abstract

The on optical and electrical properties of post-growth InAs /InGaAs dot-in-well structures grown by molecular beam epitaxy on GaAs(100) were studied by current-voltage measurement ( $I$ - $V$ ), capacitance-voltage ( $C$ - $V$ ) profiling, bias-dependent deep level transient spectroscopy (DLTS) and photoluminescence (PL) measurements. For a perfect 2.2 ML InAs QD sample (SH332),  $C$ - $V$  profile shows two accumulation peaks at the 77 K. We determine activation energy of 57 meV according to the PL spectra and admittance spectroscopy measurement. Quality of this quantum structure is good since no defects are observed by DLTS. Two quantum peaks of  $C$ - $V$  profile are probably originated from the ground and the first excited states of QD, respectively. The electrons in the ground are excited to the excited state of the QD then tunnel out of the potential well. This emission time of the electrons from the ground to excited state is about  $10^{-6}$  sec at 77 K. For a 2.2 ML InAs QD sample (TR502), the emission time of the electrons is also the same with perfect InAs QD sample. However, the top GaAs layer has defect with concentration of about  $10^{15}$  cm $^{-3}$  by low temperature grown.

As the InAs deposition exceeds of 3 ML, strain in the InAs QD is relaxed, and the bimodal QDs start to form at the same time. The existence of two types of QDs in the strain-relaxed QDs system: a low energy QD family whose strain is relaxed by the

generation of misfit dislocations, and a high energy QD family whose strain is mainly relieved by indium outdiffusion. The effect of interdot carrier transfer on temperature dependent PL is investigated. The integrated-PL intensity of low energy QDs shows two regimes (i) an unusual increment begins about 110 K (ii) and then drops rapidly above 160 K. The full width half maximum (FWHM) of the high energy QDs first decreases about 110 K and reaches a minimum value at about 200 K. The phenomenon can be attributed to that the carrier transfers between the bimodal QDs from the high to the low energy QDs through the InGaAs quantum well. Accordingly the carrier emission time determined by  $G$ - $F$  measurement exhibits a V-shape versus the similar temperature dependence (78 K~140 K) due to carrier transfer between bimodal QDs in 3.3 ML sample. Based on  $G$ - $F$  data analysis, the mechanism of carrier emission in a large electric field is likely phonon-assisted tunneling when temperature increased.

Furthermore, we investigate the carrier interaction between QD and defect states by electrical measurements under illumination. Under the illumination less than 1.3 eV, the photo-capacitance produces origins that the photo-holes trapping into the deep defect level and the photo-electrons fill up at the shallow energy level. The enhance photo-capacitance casues by the trapped holes in the deep defect level and emitted electron from the QD state to bottom GaAs conduction band. Under the illumination of 1.3 eV, the large capacitance produces, suggesting an existence of potential drop at the vally of top GaAs conduction band. At the constant bias, trapped holes and emitted electrons into the valley would produce a potential drop at the valley region near QD. In order to the applied bias balance, the Fermi-level at QD region must drop to pin the QD energy level. Hence, the QD plateau can be found at the small reverse bias under the illumination of 1.3 eV. These photo-capacitance phemonenons also can be verified by theory simulation. Compairsion with InAs QD and GaAsN QW samples, photo-holes trap into deep defect level indeed due to the property of no confinement in hole states of the GaAsN QW. After thermal annealing 700 °C, PL spectra show the transitions of QW state enhance and deep defect level to electron state of QW lower and photo-capacitance decreases, suggesting deep defect removed by thermal annealing. Therefore, the source of the photo-capacitance is caused by photo-carrier interation between the quantum state and deep defect level.

## 致 謝

回憶碩士畢業時，我仍馬不停蹄的趕往下個旅程—交通大學，開啟了人生求學的最後生涯。這兩千多個日子的旅程讓我思考成熟、研究自主，收穫裨益良多。當然這些日子我也讓認識了許多人，也因為與這些人的相遇讓我的博士求學生涯才能順利完成。對於這些讓我一路成長並給予幫助的人，我由衷的感謝你們。

首先我非常感謝我的指導教授 陳振芳博士，在這段期間給予我全力的支持與指導。還記得剛錄取的時候，我還正苦惱要進入那個實驗室的時候，老師開啟了一扇門讓我有機會成為你的學生，老師您那和藹的個性讓政鴻倍感親切，研究上政鴻所犯的盲點，老師您的精闢分析與物理直覺都照亮了政鴻的研究路途，無論老師有多繁忙，老師總是有著強大的研究熱誠，這點也是深深的影響了政鴻，對政鴻的研究態度有很深的影響。其次我要感謝我的碩士班指導教授 郭艷光博士，在大學專題時與郭老師相遇才能開啟政鴻的研究生涯，碩士班期間進入藍光實驗室也鍛鍊出一身好武藝準備挑戰博士生涯。而在就讀博士班期間，幾次回到去探望郭老師時分享研究心得，郭老師總是給我相當有益的意見，讓政鴻的博士求學生涯更平順。感謝長庚大學陳乃權老師給予我研究上的建議，您的建議對政鴻的研究都有莫大的幫助，讓政鴻這最後的博士論文內容達到盡善盡美。

感謝蕭茹雄學長與紀東煒學長提供長晶方面的樣品與熱退火的技術，在忙碌中還堆滿著笑容幫助我。感謝材料系的 TEM 權威吳岳翰學長在材料分析上給了政鴻很多實質的幫助，學長為了幫政鴻解開研究的困惑還拜託係上學弟幫忙量測更複雜的實驗讓政鴻非常感動，除了研究之外，在未來的人生、工作規劃上學長也給了政鴻許多寶貴的意見。

接著要感謝的是溫馨熱情之『威振八芳』MBE 實驗室的所有學長姐與學弟妹。在研究生涯與你們相遇也是緣分，也因為有你們在，我們才能完成許多的任務。感謝炎宗與正皓在我剛進來實驗室時的照顧，幫助政鴻瞭解實驗室工作內容；感謝英子、榕鎂能讓政鴻在模擬上給予你們一些有益的建議，也讓政鴻的研究開始漸入佳

境；感謝啟慶、怡帆、昱翔、嘉葳，跟你們一起進入實驗室分享研究與生活的點點滴滴真的很棒，也很開心的看著你們順利畢業；感謝祐誠、華安、雁婷、淳俊，你們給予政鴻許多研究的幫助，讓政鴻的研究裨益良多；感謝彥寧、妍君、茂益、紀瑩，你們在的日子裡，我們走遍風城大大小小的餐館，讓大家在研究之餘充滿了許多的歡樂與經歷；感謝亞青、國豪、俊泓，和你們相遇並帶領你們走進研究的領域，解決研究的困境讓政鴻的研究上並不孤單。感謝振豪學長，謝謝你在政鴻就讀這段期間的照顧給予政鴻許多的研究意見以及生活哲學；感謝孟謙你建立實驗室歡樂的氣氛，讓政鴻總是在在愉悅心情下工作，還有運動與競賽上也帶給大家許多的歡樂；感謝家峰在政鴻畢業前夕扛下實驗室的重擔，讓政鴻能無後顧之憂的往畢業的路途前進，希望你的研究順利、早日畢業；感謝哲倫、敬恩、家偉與政鴻一起研究照光下的物理機制，有你們的參與跟討論讓實驗室的能量達到新的里程碑，祝福今年畢業的您們工作順利；最後感謝朝聖、盛祥、承祿、志斌，有你們在實驗室幫忙打理雜務，讓每次的開會事前準備不用擔心，實驗室環境整潔也倍感舒適，祝未來這一年的您們研究生活充實順利。

原韻樂團的摯友，心智老師、婉禎、京育、守一、莉雅、岩城、執修、俊良；交大社團的同好，中成學長、吝霆、承熙、立盈、一評、依璇、林儀、詠萱、意倫、苡甄、柏廷、潤福、鑑定、泰年、永安、奕豪、芸庭；以及文華幫的朝証學長、長志、柔雯、明慧、惠媛，認識你們是政鴻最大的快樂與驕傲，讓政鴻在研究之餘還能享受音樂以及調和心境。

感謝這五年多來一路相伴的伴侶—丘麗嬌，謝謝你在我身邊度過這漫長的求學生涯，時時刻刻鼓勵我，讓我有前進的動力，也讓我的博士生涯填充的滿滿的甜蜜回憶。

最後，謹以此本博士論文，獻給我的奶奶—楊蔡綉錦與父母—楊紫鈞先生與陳雪鳳女士以及我的手足—楊凱聿大姊與楊政佑小弟，你們的養育、體諒與關愛，讓政鴻能夠心無旁騖的完成博士學位，謹以此論文表達政鴻內心最誠摯的感激。

# 目 錄

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 中文摘要.....                        | i   |
| 英文摘要.....                        | iii |
| 致謝.....                          | v   |
| 目錄.....                          | vii |
| 圖表目錄.....                        | x   |
| 第一章 序論.....                      | 1   |
| 1-1 前言.....                      | 1   |
| 1-2 量子結構簡介與特性.....               | 1   |
| 1-3 InAs/ (In)GaAs 量子點材料簡介.....  | 2   |
| 1-4 Dot-in-Well (DWELL)結構簡介..... | 3   |
| 1-5 量子結構應用之文獻探討.....             | 3   |
| 1-6 研究動機.....                    | 5   |
| 1-7 論文架構.....                    | 7   |
| 參考文獻.....                        | 11  |
| 第二章 樣品製備與量測系統簡介.....             | 15  |
| 2-1 樣品製備.....                    | 15  |
| 2-1-1 量子點樣品成長.....               | 15  |
| 2-1-2 電極製作.....                  | 16  |
| 2-2 量測系統簡介.....                  | 17  |
| 2-2-1 光激發螢光量測系統(PL).....         | 17  |
| 2-2-2 電流電壓量測(I-V).....           | 19  |
| 2-2-3 電容電壓量測(C-V).....           | 20  |
| 2-2-4 導納頻譜量測(C-F & G-F).....     | 20  |
| 2-2-5 深層能階暫態頻譜量測(DLTS).....      | 21  |

|   |     |
|---|-----|
| 2-2-6 暫態電容量測(C-t) .....   | 21  |
| 2-2-7 光激發電性量測系統.....  | 23  |
| 參考文獻.....   | 28  |
| 第三章 InAs/ GaAs 量子點的光學特性.....                                      | 29  |
| 3-1 完美 InAs/GaAs 量子點(SH332)光性分析.....                              | 29  |
| 3-2 InAs/GaAs 量子點( TR502)光性分析.....                                | 22  |
| 3-3 應力鬆弛之 InAs/GaAs 量子點( MA043 )光性分析.....                         | 30  |
| 參考文獻.....   | 38  |
| 第四章 InAs/ GaAs 量子點的電學特性.....                                      | 39  |
| 4-1 完美 InAs/GaAs 量子點(SH332)電性分析.....                              | 39  |
| 4-2 InAs/GaAs 量子點( TR502)電性分析.....                                | 40  |
| 4-3 應力鬆弛之 InAs/GaAs 量子點( MA043)電性分析.....                          | 45  |
| 4-4 總結.....   | 48  |
| 參考文獻.....   | 66  |
| 第五章 光激發電性理論與量測.....   | 68  |
| 5-1 量子點電容電壓(C-V)模擬.....   | 68  |
| 5-2 高溫下的量子點電容電壓(C-V)模擬與實驗比較.....                                  | 73  |
| 5-3 光激發電性量測原理.....  | 76  |
| 5-4 不同照光能量下的量子點電流電壓( <i>I-V</i> )實驗分析.....                        | 78  |
| 5-5 不同照光能量下的量子點電容電壓( <i>C-V</i> )實驗分析.....                        | 79  |
| 5-6 總結.....   | 81  |
| 參考文獻.....   | 99  |
| 第六章 InAs ( GaAsN ) /GaAs 量子點 ( 井 ) 結構與 GaAs 自身缺陷能階照光特性<br>影響..... | 100 |
| 6-1 光電容在量子點中產生機制與理論架構.....  | 100 |
| 6-2 不同照光能量 ( 能量 < 1.3 eV ) 激發量子點電子能階之電容電壓 ( C-V ) 實驗分             |     |



|   |     |
|---|-----|
| 析.....  | 107 |
| 6-3 不同量子點電子能階之樣品照光下電容電壓(C-V)實驗分析.....               | 111 |
| 6-4 不同照光能量(能量> 1.3 eV)激發 GaAs 缺陷之電容電壓(C-V)實驗分析..... | 113 |
| 6-5 EL2 缺陷能階電子回填.....                               | 115 |
| 6-6 總結.....   | 117 |
| 參考文獻.....   | 148 |
| 第七章 結論.....   | 149 |



## 圖 表 目 錄

|  |    |
|--|----|
| 圖1.1、三種長晶模式，由左至右分別: F-vdM、V-W 及 S-K mode.....  | 9  |
| 圖1.2、II-V 族合金半導體晶格常數與能隙關係圖.....  | 9  |
| 圖1.3、太陽能光譜的發光波長範圍.....   | 10 |
| 圖1.4、太陽能電池多層膜材料與光電轉換效率的發展.....   | 10 |
| 圖2.1、樣品(a)結構及(b)能階圖.....   | 24 |
| 圖2.2、PL 系統架構圖.....   | 25 |
| 圖2.3、左為暫態電容 C 在不同溫度之變化，右為電容差對溫度的變化，即為 DLTS 訊號.....   | 26 |
| 圖2.4、光激發量測裝置系統.....  | 27 |
| 圖3.1、InAs 量子點(SH332)於室溫下之 PL 光譜圖.....  | 33 |
| 圖3.2、InAs 量子點(SH332)各能階關係示意圖.....  | 33 |
| 圖3.3、InAs 量子點(TR502)隨溫度變化關係之 PL 光譜圖.....   | 34 |
| 圖3.4、InAs 量子點(TR502)樣品與 InAs 塊材的放射能量隨溫度變化關係之比較圖.....   | 34 |
| 圖3.5、低溫 50 K 不同厚度量子點樣品 PL 光譜圖.....   | 35 |
| 圖3.6、室溫 300 K 不同厚度量子點樣品 PL 光譜圖.....  | 35 |
| 圖3.7、(a) 2.7 ML 樣品室溫變激發功率 PL 光譜圖、(b) 3.06 ML 樣品室溫變激發功率 PL 光譜圖、(c) 3.3 ML 樣品室溫變激發功率 PL 光譜圖..... | 37 |
| 圖3.8、不同厚度的量子點樣品發光峰值能量變溫圖.....  | 37 |
| 圖4.1、InAs 量子點(SH322)在低溫 77 K 下改變頻率的(a) $C-V$ 圖及其(b)轉縱深.....                                    | 50 |
| 圖4.2、各偏壓下 InAs 量子點(SH322)之 DLTS 量測.....  | 51 |
| 圖4.3、各溫度下變頻率 $C-V$ 圖.....  | 52 |
| 圖4.4、定量測頻率 200 KHz 之變溫 $C-V$ 圖.....  | 53 |
| 圖4.5、定量測頻率 200 KHz 之變溫縱深分佈圖.....   | 53 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 圖4.6、  | 量測 $C-t$ 分析之外加偏壓與時間關係示意圖.....  | 54 |
| 圖4.7、  | 溫度 300K 之量測頻率 1 MHz $C-t$ 圖.....   | 54 |
| 圖4.8、  | 各偏壓下載子放射之 DLTS 量測.....   | 55 |
| 圖4.9、  | DLTS 觀點之缺陷濃度估計示意圖.....   | 56 |
| 圖4.10、 | 3.3 ML 樣品定頻變溫 $C-V$ 圖.....   | 56 |
| 圖4.11、 | 3.3 ML 樣品定溫變頻 $C-V$ 圖.....   | 57 |
| 圖4.12、 | 2.2 ML (TR502)樣品於溫度 100 K 之變頻 $C-V$ 圖.....   | 57 |
| 圖4.13、 | 3.3 ML 樣品定偏壓變溫 C-F 圖.....  | 58 |
| 圖4.14、 | 3.3 ML 樣品定偏壓變溫 G/F-F 圖.....  | 58 |
| 圖4.15、 | 3.3 ML 樣品各偏壓下的時間常數( $\tau$ )對溫度倒數圖.....  | 59 |
| 圖4.16、 | 3.3 ML 樣品各偏壓下的阿瑞尼士圖.....   | 59 |
| 圖4.17、 | 3.3 ML 樣品溫度 110K 能帶圖( $CB:VB=7:3$ ).....   | 60 |
| 圖4.18、 | 3.3 ML 樣品定溫 140K 變頻 $C-V$ 圖.....   | 60 |
| 圖4.19、 | 3.3 ML 樣品模擬能帶示意圖.....  | 61 |
| 圖4.20、 | 3.3 ML 樣品溫度 140 K 頻率 100 KHz 轉縱深圖.....   | 61 |
| 圖4.21、 | (a)3.3 ML 樣品偏壓 -2.2 V 兩段式模擬載子躍遷速率圖(b)3.3 ML 樣品偏壓<br>-3.2 V 兩段式模擬載子躍遷速率圖.....       | 62 |
| 圖4.22、 | (a)3.3 ML 樣品小偏壓下載子躍遷路徑圖(b) 3.3 ML 樣品大偏壓下載子躍遷<br>路徑圖.....                           | 63 |
| 圖5.1、  | (a) HP 4194 電性量測示意圖及 (b)量子點空乏能帶示意圖.....  | 83 |
| 圖5.2、  | (a)量子點內載子濃度與能階分佈圖；(b)無直流空乏效應、含直流空乏效應<br>以及同時直流空乏效應與交流載子調變效應之 $C-V$ 模擬圖.....        | 84 |
| 圖5.3、  | (a)低溫、高溫以及量子點多填充電子之 $C-V$ 模擬圖以及(b)其對應之量子點<br>內載子濃度與能階分佈圖.....                      | 85 |
| 圖5.4、  | (a)在未空量子點時量子點區域與蕭特基區域同時受到逆向偏壓空乏之能帶<br>示意圖；(b)模擬 Q 濃度分別為 0、1、10 倍量子點載子濃度的完整 $C-V$ 模 |    |

|  |     |
|--|-----|
| 擬圖.....  | 86  |
| 圖5.5、(a)厚度為 ML 的 InAs 量子點樣品 (TR502) 之變溫 $C-V$ 量測圖(b)及其轉縱深.....                     | 87  |
| 圖5.6、(a)模擬高低溫時熱平衡後弱侷限力的量子點載子分佈之 $C-V$ 圖(b)及對應之量子點內載子濃度與能階分佈圖.....                  | 88  |
| 圖5.7、(a)模擬量子點受高溫影響後產生熱載子後之量子點內載子濃度與能階分佈圖及(b)其所對應的 $C-V$ 圖.....                     | 89  |
| 圖5.8、(a)無缺陷之厚度為 2.2 ML 的 InAs 量子點樣品 (SH332) 作變溫 $C-V$ 量測圖及(b)其樣品之 DLTS 頻譜圖.....    | 90  |
| 圖5.9、缺陷放射載子在量子點前方累積造成一山谷狀能帶結構之能帶變化示意圖.....   | 91  |
| 圖5.10、光激發電性量測原理.....   | 92  |
| 圖5.11、(a)估計完美量子點照光其光電流與光電容變化圖。(b)完美量子點樣品照光與未照光下之 $C-V$ 量測圖.....                    | 93  |
| 圖5.12、厚度為 2.2 ML 之 InAs 量子點樣品為偏壓(a) $-1$ V、(b) $-3$ V 之變溫光電流量測.....                | 94  |
| 圖5.13、厚度為 2.2 ML 之 InAs 量子點樣品在溫度為(a)77 K(b)300 K 之光電容量測.....                       | 95  |
| 圖5.14、厚度為 2.2 ML 之 InAs 量子點樣品於偏壓(a) $-1$ V、(b) $-3$ V 之變溫光電容量測分析圖.....             | 96  |
| 圖5.15、(a) GaAs wafer 樣品之照光 $C-V$ 量測圖及(b) GaAs wafer 樣品於溫度 77 K 時這偏壓下的光電容量測分析圖..... | 97  |
| 圖5.16、GaAs 塊材光電容於光電流分析.....  | 98  |
| 圖6.1、(a) QD 電容平台 A、B、C 三點所對應的縱深圖位置、(b)A 點的能帶示意圖、(c)B 點的能帶示意圖、(d)C 點的能帶示意圖.....     | 119 |
| 圖6.2、樣品為厚度 2.2 ML InAs QD 之 $C-V$ 量測圖於溫度 77 K 下所定義的 A、B、                           |     |

|  |     |
|--|-----|
| C 三點.....  | 121 |
| 圖6.3、 (a)照光後產生的光電子被侷限在量子點中，並且佔據在較高的能階位置之 $C-V$ 示意圖及(b)其理論所對應的 $C-V$ 量測曲線變化與(c)對應的載子濃度.....   | 122 |
| 圖6.4、 (a)照光後產生的光電子被侷限在量子點中，但只有佔據在原本的的能階位置之 $C-V$ 示意圖及(b)其理論所對應的 $C-V$ 量測曲線變化與(c)對應的載子濃度。.....  | 123 |
| 圖6.5、 (a)照光後產生的光電子與光電洞被侷限在量子點中之 $C-V$ 示意圖及(b)其理論所對應的 $C-V$ 量測曲線變化.....   | 125 |
| 圖6.6、 (a)照光後產生的光電洞被侷限在量子點中之之 $C-V$ 示意圖及(b)其理論所對應的 $C-V$ 量測曲線變化.....  | 126 |
| 圖6.7、 (a) LED 照光設備 PL 光譜及(b)厚度為 2.2 ML 之量子點樣品變溫 PL 光譜圖.....  | 127 |
| 圖6.8、 照光能量為 0.8 eV 於溫度(a) 77 K(b) 300 K 之 $C-V$ 量測曲線.....  | 128 |
| 圖6.9、 變照光能量為(a) 0.86 eV、(b) 0.95 eV、(c) 1.03 eV 及(d) 1.16 eV 的功率於溫度 77 K 之 $C-V$ 量測.....   | 129 |
| 圖6.10、 (a)發光能量為 0.95 eV 下變掃描速率之 $C-V$ 圖、(b)改變發光能量為 0.95 eV 的功率之 $C-V$ 圖.....   | 131 |
| 圖6.11、 (a) 激發光源為 2.33 eV 與 1.37 eV 之 PL 光譜圖比較。(b)激發光源為 1.37 eV 之 PL 光譜圖高斯分析(c) 激發光源為 1.37 eV 之變溫 PL 光譜圖之高斯分析 (d) 激發光源為 1.37 eV 之載子躍遷示意圖、(e)光電容與激發光源為 1.37 eV 之 PL 光譜圖比較..... | 132 |
| 圖6.12、 照光能量為 1.32 eV，改變功率（從 0.1 mW~6.0 mW）於 77 K 之(a) $C-V$ 量測圖及(b)其轉縱深.....   | 135 |
| 圖6.13、 (a)TR502 樣品於照光能量為 1.32 eV、溫度為 200 K 之照光暫態電容量測圖、(b)照光功率與電子放射時間常數、電容變化量關係圖、(c)照光功率與   |     |

|   |     |
|---|-----|
| 電子放射時間常數倒數關係圖、(d) 照光功率與電容變化量除以電子放射時間常數關係圖.....  | 136 |
| 圖6.14、 樣品 SH332 (perfect InAs QD)、TR502 (InAs QD)、MA043 (relax InAs QD)、MO63 (GaAsN QW)與 LED 光源能量 1.16 eV 之 PL 光譜圖比較..... | 138 |
| 圖6.15、 樣品(a) SH332 (perfect InAs QD)、(b) TR502 (InAs QD)、(c) MA043 (relax InAs QD)在照光能量為 1.16 eV 變功率之 $C-V$ 量測圖.....      | 138 |
| 圖6.16、 樣品 SH332 (perfect InAs QD)在量測溫度為 300 K 時照光與未照光 $I-V$ 之量測圖.....   | 140 |
| 圖6.17、 照光能量為 1.32 eV, (a)改變功率 (從 0.1 mW~6.0 mW) 於 77 K 之 $C-V$ 量測圖;(b)固定功率為 3 mW 於 77 K 改變電壓掃描速率之 $C-V$ 量測圖.....          | 141 |
| 圖6.18、 偏壓在 -2 V/ -2.5 V 下照光能量為 1.04 eV 與 1.34 eV 之 DLTS 量測圖.....  | 142 |
| 圖6.19、 (a)TR502 樣品於溫度 280K、照光能量為 1.36 eV、功率為 0.9 mW 之 $C-V$ 量測圖、(b)未照光與(c)照光能量為 1.36 eV、功率為 0.9 mW 之暫態電容量測圖.....          | 142 |
| 圖6.20、 照光下 EL2 缺陷電子回填後產生中性區造成上層 GaAs 內部壓降降低並增加量子點能態結構之壓降使得空乏區變寬之能帶示意圖 (虛線為未照光下之能帶結構示意圖).....                              | 144 |
| 圖6.21、 樣品(a) TR502 (InAs QD)、(b) MA043 (relax InAs QD)、(c) MO63 (GaAsN QW)在照光能量為 1.32 eV 於量測溫度為 77 K 變功率之 $C-V$ 量測圖.....  | 144 |
| 圖6.22、 樣品 MO63 (GaAsN QW)樣品及其熱退火處理樣品之 (a) PL 光譜圖及(b)熱退火樣品照光下 $C-V$ 量測圖.....   | 146 |
| 表2-1、 各樣品其理想因子、漏電流及串聯電阻值.....   | 20  |
| 表4-1、 各偏壓下之缺陷的活化能以及捕獲截面積.....   | 64  |
| 表4-2、 3.3 ML 樣品各偏壓下的活化能與捕捉截面積.....  | 64  |

表4-3、 模擬的電位能與穿隧位能障和活化能的比較表.....65

表6-1、 照光各功率下之電子放射時間常數.....147

表6-2、 未照光與照光之電壓平移關係.....147



# 第一章 序論

## 1-1 前言

量子點(quantum dots, QDs)是以一種奈米晶體(nanocrystals)的方式成長存在，其尺寸約為數個到數十奈米(nanometer, nm)之間。當材料的特徵尺寸小於電子的物質波波長時，電子的波動特性將被顯現，意味著電子在此材料中的能量將被量子化(quantization)，而這樣的特性造成類似  $\delta$  function 的態密度以及能量不連續的特性[1, 2]，而量子點便是將材料的三維特徵尺寸都縮小至小於電子的物質波波長。利用在量子點中被量子化的電子之物理特性作為光電元件則具有較窄的增益頻譜(gain spectrum)[3]、低臨界電流(threshold current)[4]等優點；此結構也廣泛的被應用在半導體雷射[5, 6]、電晶體[7]、發光二極體[8]等等。而近年來，隨著量子點成長技術的提高，以及量子點本身穩定的光譜特性與光化學性，造就量子點開始被應用在生物化學、分子生物學、細胞生物學等生化醫學方面的研究[9, 10]，也意味著量子點在未來能有極大的應用前景。

## 1-2 量子結構簡介與特性

從量子力學的角度可以知道電子具有粒子與波動雙重特性，在一般塊材中電子的物質波特性中的費米波長(Fermi wavelength)， $\lambda_F = 2\pi/k_F$  是遠小於塊材尺寸，則電子在此塊材的量子效應變開始顯現。而將塊材的某一維度尺寸縮小至小於電子的費米波長，電子便只能獲得兩個維度所構成的二維空間中自由運動，這樣的結構便是「量子井」(quantum well, QW)結構；當塊材的三個維度尺寸皆縮小至小於電子的費米波長，則電子便被侷限在三維的空間裡，而這樣的結構便成為「量子點」(QDs)。由於量子點的量子侷限效應(quantum confinement effect)最為明顯，加上其不連續電子能階結構特性是類似於原子結構，也因此量子點又被



稱為「人造原子」(artificial atom)。從上述的說明中可以發現，電子在不同材料內的費米波長決定此材料尺寸是否能成為量子結構的關鍵，而非將材料尺寸縮小到數十奈米甚至數奈米等級就一定形成量子結構；一般來說金屬材料中電子的費米波長較短，例如鋁(aluminum, Al)的電子費米波長約 0.36 nm；半導體材料的電子費米波長就較長，例如砷化鎵(GaAs)的電子費米波長約 40 nm[11-13]

### 1-3 InAs/ (In)GaAs 量子點材料簡介

目前 III-V 族材料所成長的量子點應用相當廣泛，可用於量子點雷射[14]、光感測元件[15]、單電子電晶體[16]、記憶儲存[17]、觸媒、量子計算等。近年來量子點在生醫領域也有許多潛在應用，尤其是在生物感測上[18]。而在這些廣泛的應用中，極重要的應用在量子點技術為可拉長以 GaAs 為基底元件的發光波長，以達到光纖通訊傳輸所需的光源波長範圍(1.3~1.55  $\mu\text{m}$ )，而這樣的特性是非常適合應用在光纖通訊的光源或是光偵測器的應用。成長一般的光通訊元件多半是利用異質接面(hetro-structure)的方式磊晶，目前異質接面成長方式主要由兩種磊晶方法；以及磊晶模式則有三種成長機制。

異質接面的磊晶方法：

1. 有機金屬氣相磊晶(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOC-VD)是一種單向的化學反應，成長速度較快且維護方便，較適合大量生產，但成長高品質的量子點則較具挑戰性。
2. 分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 成長均勻和密集的量子點，此種成長方式中，表面能對於量子點的成核作用很重要。優點為在成份及厚度上具有良好的操控性，磊晶速率可精確到每秒低於一個分子層(ML/s)，品質及均勻度佳，且可利用反射高能電子繞射 ( reflection high energy electron diffraction, RHEED )對材料表面做即時的監控。

異質接面的磊晶模式[19]，如圖1.1所示：

1. 層接式(Frank-van der Merwe mode, F-vdM mode)[20]：磊晶材料的表面能小於或等於基板的表面能時，有利於此種成長模式。
2. 島嶼式(Volmer-Weber mode, V-W mode)[21]：磊晶材料的表面能大於基板的表面能時，則利於島嶼式的模式。
3. 層接而後島嶼式(Stranski-Krastanow mode, S-K mode)[22]：成長幾個單層後，會先在GaAs上形成沾濕層(wetting layer)，然後自我聚集形成島狀物，所以也稱為自聚式量子點(self-assembled QDs)。此種成長方式有效的提供高密度、高均勻度及無缺陷的量子點。但當厚度繼續增加，應力鬆弛後就會有插排(dislocation)等缺陷產生。

#### 1-4 Dot-in-Well (DWELL)結構簡介

Dot-in-well 顧名思義是指量子點埋在量子井中，也就是在量子點與上層覆蓋層間多了緩衝層，此結構好處是可減緩量子點與覆蓋層的應力及晶格不匹配，量子點中的能階也因多加了這層而產生平移、拉長波長，相關的研究如在 InAs 和 GaAs 之間加入 InGaAs 層[23, 24]，成功的將波長延伸至 1.3  $\mu\text{m}$  以上，另外提高 InGaAs 層中的 In 含量和增加 InGaAs 層的厚度，可以將波長拉得更長[25]，除此之外，在 2000 年中 D. Deppe 的研究團隊就證實了 InGaAs 的量子點成長在 InGaAs 的緩衝層上比直接成長在 GaAs 基板上密度要高上兩倍[26]，量子點尺寸與形狀也較均勻與完美[27]。

#### 1-5 量子結構應用之文獻探討

對於不同混合比例的半導體合金其能隙大小可由 Vegard's law [28]來決定，並且加上一個包含與混和比例無關的彎曲係數(bowing coefficient) [29]的二次式

來修正能隙，在一般 III-V 族的合金中，隨著晶格常數的降低能隙因而增加如圖 1.2 所示。利用不同的混合比例的半導體合金得到適合的能隙可以應用在相當廣泛的工程應用，例如近年來蓬勃發展的發光二極體、半導體雷射、光纖通訊、光偵測器等等應用都是利用混合不同比例得到適當的能隙作為光電轉換的橋樑。

除了 III-V 族材料本身的應用之外，利用 III-V 半導體成長量子點與量子井結構的電子元件逐漸被重視，由於此材料本身的電子電洞遷移率遠高於矽晶體，因此在積體電路的工程應用上，相同的線寬製程使用 III-V 族材料，其電性表現確實也比矽晶體製程好上許多[30-34]。而近年來在 MOS 元件製作的技術上，利用 III-V 族材料介面上製造一個二維電子氣（Two Dimensional Electron Gas，簡稱 2DEG）的通道並利用電壓來調變此通道的暢通[35-40]。藉由正向偏壓轉換成負向偏壓後導致能帶彎曲方向相反，因此可以讓量子點中所侷限的載子有機會穿隧到 2DEG，使得 2DEG 中產生電流而達到工作點位置。除了利用改變正反向偏壓的方式之外，2DEG 可以用來檢測出量子點中各能階電子躍遷出來的的特性，利用不同能階所得到的電子可以應用在記憶體上，由於量子點中的電子躍遷速度可以利用量子點本身的特性來改變，例如需要快速存取技術的記憶體可以利用無缺陷的量子點結構元件，因為量子點周圍若無缺陷，則量子點本身周圍會空乏載子形成一個極薄的能障讓電子穿隧躍遷，使得量子點中的電子躍遷時間達到微秒以下；若是要存在較永久的記憶體技術可以利用缺陷濃度來調變量子點的能帶結構，使得量子點周圍的能障變厚而增加其躍遷時間。

除了利用 2DEG 結構來幫助載子注入增加電流的方式之外，近年來由於綠能逐漸的受到重視，因此太陽能電池也因此變成炙熱的研究主題，連帶著利用光來調變的光電元件也跟著受到注目，例如光偵測器。由於光偵測器需要對光源波長有較敏感的特性，所以使用適當的能隙之 III-V 族半導體作成長的量子結構是最適合不過的了，此外配合上述的 2DEG 結構可以使的工作點偏壓大幅的改變，造

成在光源偵測的誤差降低[41, 42]

## 1-6 研究動機

應用方面在早期研究中，InAs /InGaAs 量子點結構多半磊晶成長成 dot-in-well (DWELL)結構並成為非常重要的材料系統來調整光纖通信系統在 1.3  $\mu\text{m}$  [24]位置的發光波長。使用 InGaAs 覆蓋層(capping layer)而非傳統的 GaAs 材料當作 capping layer，會幫助載子在量子點中的侷限能障(confinement potential)的減少以及降低 InAs 量子點的應力大小已改善長晶品質，因此其發射波長比傳統的 InAs/GaAs 量子點結構能拉到更長波長。而拉長波長的方式有兩種：

1. 低成長速率 ( $\sim 0.01 - 1$  MLs/sec) [43]：能使InAs 量子點的臨界尺寸推向更大的尺寸，這意味著同時使用InGaAs capping layer 以及降低成長速率能使發光波長進一步擴大；但是由於低成長率的條件下，In 的相分離的現象變嚴重，所以拉長發光波長的效益並不如預期的來的有成效。
2. 摻入低濃度的N原子：同樣使用DWELL 結構並將氮摻入到量子點亦即成長 InAsN /InGaAs 的 DWELL結構時，摻入低濃度的氮原子可使得發光能隙 (energy gap)急遽減小有助於發光波長拉長到更長的波長區段。由於氮的原子尺寸小於砷(arsenic, As)，摻入到InAs QDs中可以減少QDs的晶格常數，導致壓縮應力的減少。同樣的能夠避免利用低的成長速率去取得大尺寸的量子點以及導致In 的相分離，因為摻入氮可以拉長發光波長，而不需要增加量子點的尺寸。此外，由於InAsN 晶格常數來的較小，故摻入氮以後所形成的 InAsN 的量子點可以幫助克服一些量子點尺寸增加、應力增加而引發的缺點，如量子點內部巨大的應力而形成的錯位差排(misfit defect)。因此， InAsN 量子點的 dot-in-well (DWELL)結構是一個有利於發光波長紅移至1.3  $\mu\text{m}$  甚至是 1.55  $\mu\text{m}$  波長的結構。

除了在光纖通訊上的應用之外，InGaAs 材料系統中所成長的量子結構也適合未來太陽能電池以及光偵測器的應用發展。InGaAs 本身的能隙高達到 1 eV 左右，而且其發光波長的範圍與太陽能光譜相當接近，約為 688 nm (1.8 eV) 到 1550 nm (0.8 eV)，如圖 1.3 所示。而在 2009 年的時候許多研究都投入在太陽能電池的效能改善，其中被矚目的便是 III-V 族多層膜的量子結構，而此類型的材料分為兩大類，分別為 AlInGaAsN 與 InGaN：

1. AlInGaAsN：在 III-V 族的長晶技術中，AlGaAs 材料的磊晶技術已經相當純熟了，因此藉由此技術為基礎再將磊晶過程中摻入 In 與 N 原子，藉由成長多層膜中在層與層之間摻入少量的異原子達到吸收與發光波長的改變。雖然摻入少量異原子造成的晶格不匹配易讓點缺陷與斷鍵形成而造成元件的效率降低，但在現今的長晶技術上透過實驗與模擬的技術已漸漸的克服，並成長出 AlInGaAsN 多層膜結構。在 2010 年之前的技術仍停留在成長 InGaP/ InGaAs 的異質結構，其光電轉換效率約在 40% 左右徘徊。M. Yamaguchi 研究團隊在 Photovoltaic Specialists 研討會 [44] 指出未來十年的無機太陽能電池的發展將以 AlInGaAsN 多層膜結構為主要，其開發年度如圖 1.4 所示。

2. InGaN：由於在 2001 年左右的相關研究 [45~50] 發現 InN 材料能隙從原本以為的 1.7 eV [51, 52] 下修至 0.7 eV，因此 GaN 到 InN 的能隙變化為 3.42 eV 到 0.7 eV。這樣的材料特性也促使其應用於太陽能電池，因此許多的團隊仍致力於成長低缺陷密度的 InN 後膜作為基板並在基板上磊晶不同氮濃度的 InGaN 層，已達到較大範圍的吸收光譜。

因此由於 InGaAs 材料被廣泛的應用在太陽能電池與光偵測器技術上，因此對於照光的 InGaAs 量子點的物理機制是必須要更有系統的去探討研究，以期待太陽能電池技術與光偵測器的工程技術在精進達到商業化用途。

## 1-7 論文架構

本論文主要是利用光激發螢光法、電容電壓量測(Capacitance-Voltage measurement,  $C-V$ )、導納頻譜量測(Admittance)、深層能階暫態頻譜(Deep Level Transient Spectroscopy, DLTS)的量測，研究完美成長厚度 2.2 ML 的 InAs/InGaAs 量子點、成長厚度 2.2 ML 的 InAs/InGaAs 量子點、成長厚度 3.3 ML 應力鬆弛的 InAs/InGaAs 量子點樣品其確定電子放射機制及雙模態載子交互作用特性。藉由上述的物理量測建立三片樣品的量子點能帶結構後，再利用外接一激發光原來激發量子點中產生光電子電洞對，並探討光載子在量子點能帶結構中會有哪些不同的影響

樣品共有四片，分別是 1.成長 InAs 量子點 2.2 ML 樣品(SH332)、2.成長與 Sh332 相同量子點樣品但在成長 GaAs 覆蓋層時使用低溫 550°C 成長方式 30 秒後在升溫至 600°C 後成長之樣品 (TR502) 3. 成長 InAs 量子點 3.3 ML 樣品但在成長 GaAs 覆蓋層時使用低溫 550°C 成長方式 30 秒後在升溫至 600°C 後成長之樣品(TR502)、4.將氮原子摻入至 GaAs 層中約 1.8%形成 GaAsN 的樣品(MO63)。

以下簡介論文的章節安排：

### 第一章 緒論：

簡介量子點的成長及應用，並對研究的 InAs /InGaAs 的 DWELL 樣品作文獻探討，以及說明此研究的動機。

### 第二章 樣品的製備與量測系統：

包括了實驗樣品的成長結構及電性量測所需之電極製作，另外針對本論文所用到的量測系統做簡介以及量測原理。

### 第三章 探討 InAs 量子點樣品光學特性：

探討完美 InAs 量子點、InAs 量子點、應力鬆弛 InAs 量子點三片樣品的光學特性，並粗略建立其量子點能帶結構。

### 第四章 探討 InAs 量子點樣品電學特性：

分析電性的量測結果，包含  $C$ - $V$  profiles、admittance (G-F) 以及 DLTS，來比較三片樣品的電子躍遷速度特性及應力鬆弛後造成的雙模態特性。

#### 第五章 光激發電性理論與量測：

利用速率方程式與 Poisson's 方程式建立照光下量子點中載子的分佈模擬其電容電壓曲線並配合分光儀的變波長光源設備來探討缺陷與量子點照光下的影響。

#### 第六章 InAs (GaAsN) /GaAs 量子點 (井) 結構與 GaAs 自身缺陷能階照光特性影響：

使用高功率 LED 外加光源來激發量子點與缺陷能階產生光載子，並配合  $C$ - $V$  模擬探討光載子的分佈建立一個完整的物理模型。

#### 第七章 結論：

為本論文內容作一總結陳述。



## Self-assembled nanostructures, Self-organized quantum dots (QDs)

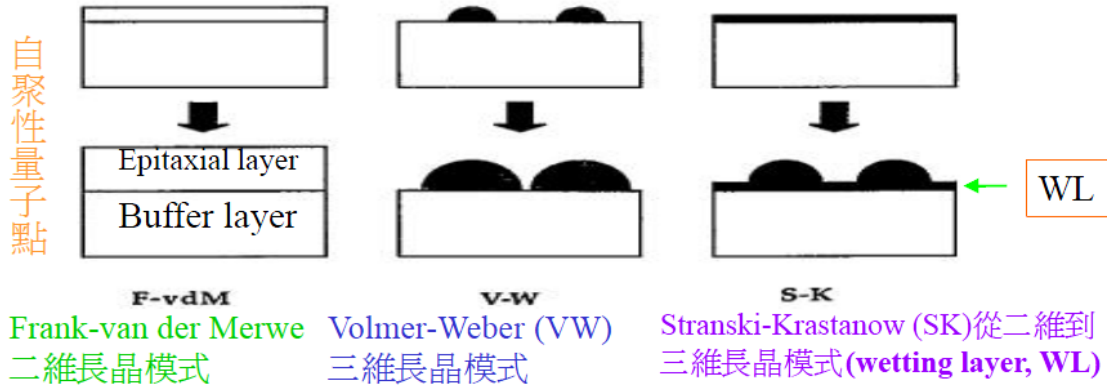


圖1.1 、三種長晶模式，由左至右分別: F-vdM 、V-W 及 S-K mode

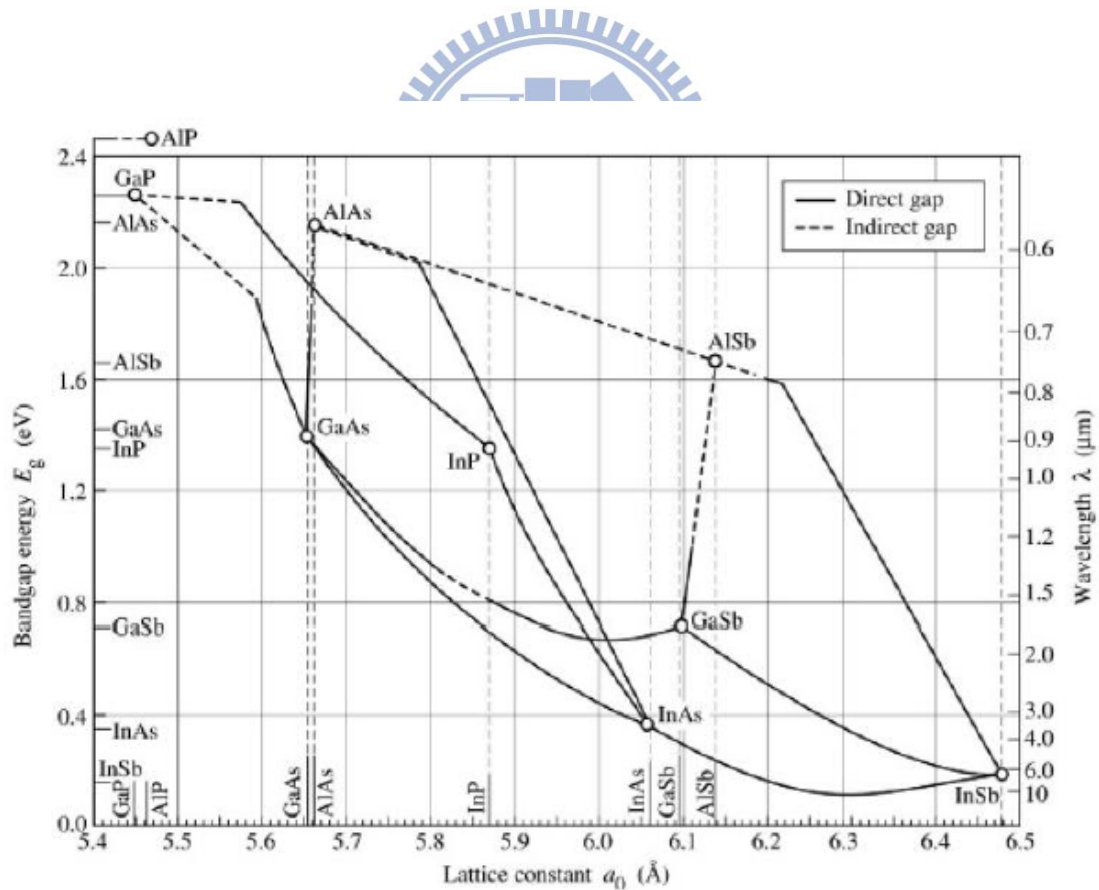


圖1.2 、III-V 族合金半導體晶格常數與能隙關係圖



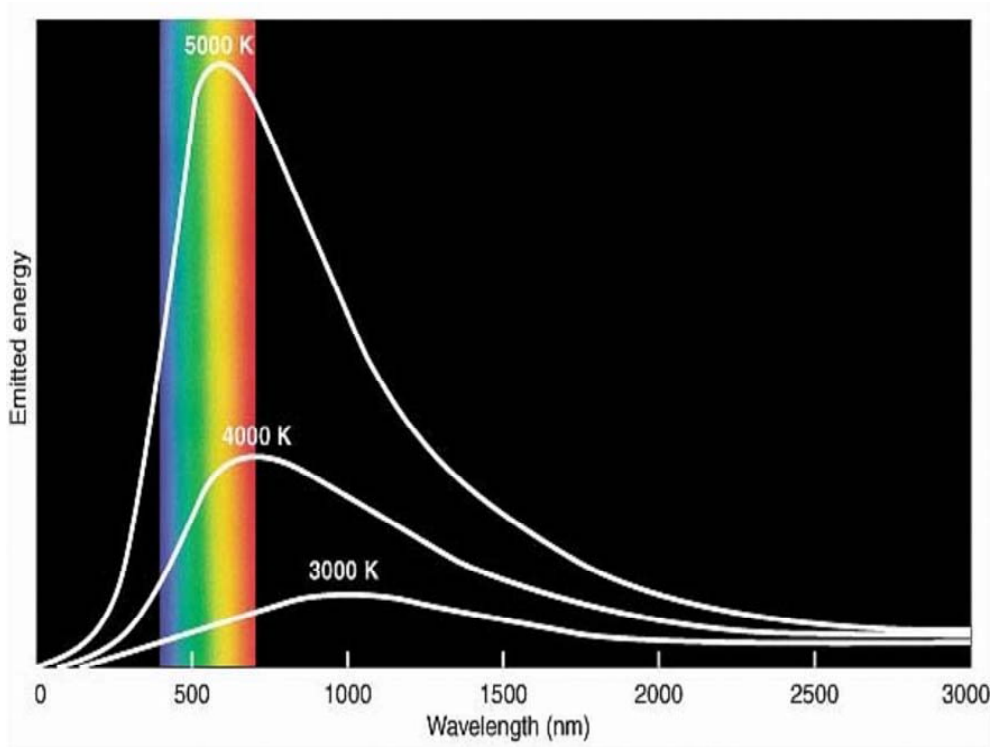


圖1.3 太陽能光譜的發光波長範圍

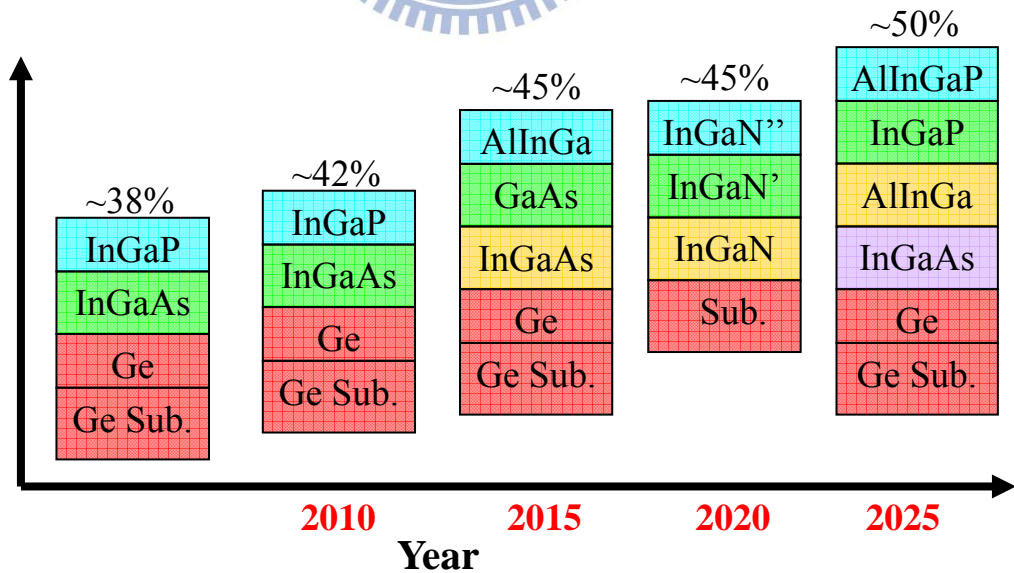


圖1.4 太陽能電池多層膜材料與光電轉換效率的發展

## 參考文獻

- [1] P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **60**, 5597 (1999).
- [2] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [3] T.-R. Lin, M.-K. Kuo, B.-T. Liao and K.-P. Hung, *Bulletin of the College of Engineering, N.T.U.* **91**, 3 (2004).
- [4] M. V. Maximov, B. V. Volovik, D. A. Bedarev, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, N. A. Bert, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, I. P. Soshnikov, and P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2347 (1999).
- [5] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O.B Shchekin, and D.G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2564 (1998).
- [6] Y. Arakawa and K. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [7] H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J. P. Kotthaus, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2252 (1994).
- [8] D. L. Huffaker and D. G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 520 (1998).
- [9] National Science and Technology Program for Nanoscience and Nanotechnology, research plan, (2004).
- [10] Seongsin M. Kim, *Proc. of SPIE*, **4999**, 423 (2003).
- [11] A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **53**, R13242 (1996).
- [12] M. E. Rubin, G. Medeiros-Ribeiro, J. J. O'Shea, M. A. Chin, E. Y. Lee, P. M. Petroff, and V. Narayanamurti, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5268 (1996).
- [13] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, and A. E. Wetsel, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 535 (1988).
- [14] Gautam Das and J. W. Y. Lit, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, **13**, 606 (2002).

- [15] S. Maimon, E. Finkman, and G. Bahir, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2003 (1998).
- [16] K. Shibata and K. Hirakawa, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 062101 (2008).
- [17] J. J. Finley, M. Skalitz, M. Arzberger, A. Zrenner, G. Böhm, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2618 (1998).
- [18] P. Alivisatos, *Nature Biotechnology* **22**, 47 (2004).
- [19] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, “Quantum Dot Heterostructures,” *Wiley*, (1999).
- [20] F. C. Frank, and J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A*, **198**, 205 (1949).
- [21] M. Volmer, and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [22] I. N. Stranski, and L. Von Krastanov, *Akad. Wiss Lit. Main Math. Natur. Kl. Iib*, **146**, 797 (1939).
- [23] F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, A. O. Kosogov and P. Werner, *Appl. Surf. Scie*, **123**, 725 (1998).
- [24] V. M. Ustinov, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovil, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N. A. Bert, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov and D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2815 (1999).
- [25] M. V. Maximov, A. F. Tsatsul'nikov, B. V. Volovik, D. A. Bedarev, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, N. A. Maleev, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, R. Heitz, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, *Physica E* **7**, 326 (2000).
- [26] D. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. Deppe, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **6**, 452 (2000).
- [27] S. Kim, H. Mohseni, M. Erdtmann, E. Michel, C. Jelen, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 963 (1998).
- [28] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).

- [29] L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **54**, 17568 (1996).
- [30] T. P. O'Regan, P. K. Hurley, B. Sorée, and M. V. Fischetti, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 213514 (2010).
- [31] K.-W. Lee, P.-W. Sze, Y.-J. Lin, N.-Y. Yang, M.-P. Houg, and Y.-H. Wang, *IEEE Electron Devices Lett.* **26**, 864 (2005).
- [32] Y. Yuan, L. Wang, B. Yu, B. Shin, J. Ahn, P. C. McIntyre, *IEEE Electron Devices Lett.* **32**, 485 (2011).
- [33] H. C. Lin, G. Brammertz, K. Martens, G. de Valicourt, L. Negre, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 153508 (2009).
- [34] Kuan-Wei Lee, Kai-Lin Lee, Xian-Zheng Lin, Chao-Hsien Tu, and Yeong-Her Wang, *IEEE Tran. Electron Devices* **54**, 418 (2007).
- [35] B. Marquardt, A. Beckel, A. Lorke, A. D. Wieck, D. Reuter, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 223510 (2011).
- [36] M. Russ, C. Meier, B. Marquardt, A. Lorke, D. Reuter and A. D. Wieck, *Phase Transitions* **79**, 765 (2006).
- [37] B. Marquardt, M. Geller, A. Lorke, D. Reuter, and A. D. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 022113 (2009).
- [38] M. Ruß, C. Meier, A. Lorke, D. Reuter, and A. D. Wieck, *Phys. Rev. B* **73**, 115334 (2006).
- [39] A. Rack, R. Wetzler, A. Wacker, and E. Schöll, *Phys. Rev. B* **66**, 165429 (2002).
- [40] E S Kannan, Gil-Ho Kim, and D A Ritchie, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 225101 (2010).
- [41] Kai Cui, Wenquan Ma, Yanhua Zhang, Jianliang Huang, Yang Wei, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 023502 (2011).
- [42] G. Yusa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 345 (1997).

- [43] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, and T. S. Jones, *Phys. Rev. B* **64** 235317 (2001).
- [44] M. Yamaguchi, *et al.*, Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC), 2009 34th, IEEE
- [45] T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, and S. Ohoya, *J. Cryst. Growth* **227**, 481 (2001).
- [46] J. Wu, W. W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
- [47] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Phys. Stat. Sol. B* **229**, R1 (2002).
- [48] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1246 (2002).
- [49] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, V. V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, and E. E. Haller, *Phys. Stat. Sol. B* **233**, R4 (2002).
- [50] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, F. Bechstedt, A. V. Mudryi, and E. E. Haller, *Phys. Stat. Sol. B* **233**, R10 (2002).
- [51] Q. Guo, and A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2454 (1994).
- [52] L. F. Jiang, W. Z. Shen, H. F. Yang, H. Ogawa, and Q. X. Guo, *Appl. Phys. A* **78**, 89 (2004).

## 第二章 樣品製備與量測系統簡介

### 2-1 樣品製備

樣品製備分為量子點樣品的成長、正極蕭基界面 (Schottky contact) 及負極歐姆界面 (Ohmic contact) 的電極製作

#### 2-1-1 樣品成長

本論文研究中所使用的樣品有成長厚度為2.2 ML之InAs量子點與成長厚度為3.3 ML之InAs量子點兩大類。2.2 ML之InAs量子點樣品有分在量子點上層中的GaAs有缺陷能階 (樣品代號: TR502) 及無缺陷能階樣品 (樣品代號: SH332); 3.3 ML之InAs量子點樣品則是有應力鬆弛量子點的特性, 接下來成長GaAs覆蓋層時使用低溫漸進方式成長及直接升溫成長方式之樣品, 而樣品都是由工研院所提供的分子束磊晶 (Molecular beam epitaxy) 成長。以下為樣品置備過程:

2.2 ML之InAs量子點系列:

長晶所使用的基板為(100)方向的 $n^+$ -GaAs ( $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), 基板成長溫度固定在 $600^\circ\text{C}$ , 而量子點(QD)與量子井(QW)的長晶溫度則設定為 $485\sim 500^\circ\text{C}$ 。其成長的步驟為:

- (1) 先在GaAs基板上成長一層 $0.3 \mu\text{m}$  GaAs緩衝層 (buffer layer, Si doping:  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
- (2) 之後成長2.2 ML InAs量子點。
- (3) 接著再以相同溫度覆蓋上一厚度為 $60 \text{ \AA}$ 的  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 的覆蓋層(capping layer)。
- (4) 然後維持量子井的溫度 ( $500^\circ\text{C}$ ) 與長晶速率先成長46秒低溫的GaAs。
- (5) 中斷成長兩分鐘的同時將溫度升到 $600^\circ\text{C}$ 後覆蓋 $0.3 \mu\text{m}$  厚的GaAs層 (Si

doping :  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  )。

成長GaAs層時使用低溫漸進方式成長及直接升溫成長方式分別為樣品代號：TR502與SH332，低溫漸進方式成長方式會導致缺陷形成，而直接成長方式便較無缺陷形成

3.3 ML之InAs量子點系列：

長晶所使用的基板為(100)方向的 $n^+$ -GaAs ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )，基板成長溫度固定在 $600^\circ\text{C}$ ，而量子點(QD)與量子井(QW)的長晶溫度則設定為 $485\sim 500^\circ\text{C}$ 。其成長的步驟為：

- (1) 先在GaAs基板上成長一層 $0.3 \mu\text{m}$  GaAs緩衝層( buffer layer，Si doping :  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  )
- (2) 接著成長3.3 ML InAs 量子點。
- (3) 接著再以相同溫度覆蓋上一厚度為 $60 \text{ \AA}$ 的  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 的覆蓋層(capping layer)。
- (4) 然後維持量子井的溫度 ( $500^\circ\text{C}$ ) 與長晶速率先成長46秒低溫的GaAs。
- (5) 中斷成長兩分鐘的同時將溫度升到 $600^\circ\text{C}$ 後覆蓋 $0.2 \mu\text{m}$  厚的GaAs層( Si doping :  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  )。

其樣品代號為MA043。本論文成長的樣品結構圖及所對應的能帶圖如圖2.1 (a)與(b)所示。

## 2-1-2 電極製作

成長完的樣品由於電性量測的需求，有製作電極的必要。主要是利用熱蒸鍍方法在樣品的正面鍍上鋁(Al)形成蕭基界面，利用逆偏壓來調變蕭基界面(Schottky contact)所形成的空乏區，來量測樣品不同區域的特性。除此之外仍然需要在樣品的背面製作歐姆界面(Ohmic contact)，以便做訊號的量測。另外在製作電極前還需要一連串清理的步驟，以免影響半導體與金屬的界面，造成實驗的

誤判。主要步驟如下：

- (1) 配合使用石英震盪器，沖泡去離子水 (D.I water) 約3分鐘 (去除表面一般雜質)，並用氮氣吹乾。
- (2) 將試片浸泡於丙酮溶液(acetone)中約2~3分鐘，去除表面油漬。
- (3) 沖泡去離子水，約3分鐘(去除殘留之acetone)，並用氮氣吹乾。
- (4) 置入稀釋過的鹽酸溶液(HCl:H<sub>2</sub>O=1:1)中約2~3分鐘 (去除陽離子及氧化層)。
- (5) 沖泡去離子水約3分鐘 (去除殘留的酸液)，並用氮氣吹乾。
- (6) 經過清理後的樣品，於其上覆蓋所需要的金屬面罩(mask)來決定金屬接面的面積大小。(本篇論文中所量測的面積大小為0.005024 cm<sup>3</sup>)
- (7) 置入蒸鍍機內，使用機械幫浦(mechanical pump)及擴散幫浦(diffusion pump)，待抽真空至 $2\sim 3\times 10^{-6}$  torr以下，再開始以熱蒸鍍的方式鍍上金屬鋁(Al)。
- (8) 歐姆接面則是使用金屬銻 (In)，先在樣品的背面上點上兩個銻球(In ball)，經過高溫爐管300 °C的加熱後，量測兩個銻球間的電阻值使低於10 Ω，具有歐姆特性，再將之置於均勻塗滿液態銻的矽基板上。以上為電性量測所需的樣品製備。

## 2-2 量測系統簡介

本研究主要對樣品進行了光性量測與電性量測，分別在 2-2-1 節及 2-2-2 至 2-2-5 節中作介紹。

### 2-2-1 光激發螢光量測系統 (PL)

本論文使用的光激發螢光法 (Photoluminescence, PL)量測系統是由楊賜麟老師實驗室所提供的，其中依實驗需求所使用的儀器設備包含：



- (1) 固態雷射(solid-state laser)：為Excel公司生產，型號為LOC-VENTUS 1000 SERIES，為CW雷射，波長532 nm，最大輸出功率1.3 mW，雷射穩定度在1.9%以內，RMS平均雜訊為0.7%，驅動電流6安培，主要利用此雷射來激發樣品發出螢光而偵測。
- (2) 衰減濾光片組(Variable Neutral Density Filter)：利用衰減片來控制、調整想要的雷射輸入功率。
- (3) 光遮斷器(Optical chopper)：目的在於使連續波的雷射形成方波的形式，所使用的型號為NEW FOCUS 3501，7/5孔型式，固定頻率在500 Hz。
- (4) 聚焦透鏡(Focus Lens)：利用聚光透鏡將雷射光聚焦在樣品上。
- (5) 溫控裝置：主要為了量測低溫與變溫的光學特性而設置，包含真空腔體(chamber)、降溫用壓縮機(compressor)、機械幫浦(mechanical pump)、冷卻水系統以及溫控器(temperature controller)。系統的最低溫約在10 K，可利用循環He的壓縮機與溫控器的加熱器相互配合以便控制所想要的溫度進行量測。
- (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(因為螢光相較於雷射光是屬於非常微弱的光)。
- (7) 分光儀(monochromator)：型號為ARC Spectro-275，聚焦長度為27.5 cm，內部含有有三塊光柵，為600 groove/mm(BLZ=1000 nm)，主要是根據實驗所需的波段範圍來選擇。
- (8) 光偵測器(photodetector)：使用Electro-Optical Systems公司所生產的InGaAs光偵測器，在300 K時所適用的波長為800 nm到1800 nm。
- (9) 訊號放大器(multi-meter)：將光偵測器所接收到的訊號放大。
- (10) 鎖相放大器(Lock-in Amplifier)：儀器型號為STANDFORD RESEARCH SYSTEM SR850，目的在量測微小的交流訊號。

PL量測設備架設如圖2.2所示，首先由固態雷射發射波長為532 nm的雷射光，經

由實驗需要調整好倍率的衰減片，來降低雷射輸出功率，然後經由光遮斷器對雷射光進行調變，並將光遮斷器的頻率送至鎖相放大器作為參考頻率，經過光遮斷器的雷射光經由第一面透鏡聚焦在樣品上，進而激發樣品放射出螢光，再經由第二片透鏡聚焦在分光儀的狹縫中進行分光，且在光進入狹縫前，另外使用一片660 nm的高通濾光片以濾掉雷射光，以避免其對訊號產生干擾，之後螢光再經由光偵測器去接收，傳送至鎖相放大器處理後再傳回電腦而存檔。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。

## 2-2-2 電流電壓量測 (I-V)

本論文所用到的電流電壓量測系統為 KEITHLEY 236。當將電性量測所需的電極利用蒸鍍的方式製備完成後，會初步利用 I-V 量測以了解樣品特性是否良好，以確保樣品適合後續其他電性發面的量測。主要是利用蕭基接面的電流特性，來擬合樣品的漏電流(leakage current)、串聯電阻  $r_s$  (series resistance) 與理想因子  $n$  (ideal factor)，Schottky 電流公式如下：

$$I = I_s \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - I r_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} \quad (2-1)$$

上式中  $I_s$  為逆向飽和電流(saturation current)， $V$  為順向偏壓， $k$  為波茲曼常數 ( Boltzmann's constant )。本量測的樣品其理想因子、漏電流、串聯電阻如下表。

表一、各樣品其理想因子、漏電流及串聯電阻值

|                        | ideal<br>factor (n) | leakage<br>current (A) | series resistance<br>( $r_s$ , $\Omega$ ) |
|------------------------|---------------------|------------------------|---|
| SH332 (InGaAs/InAs QD) | 1.3                 | $1.19 \times 10^{-11}$ | 67  |
| TR502 (InGaAs/InAs QD) | 1.2                 | $9.28 \times 10^{-11}$ | 650                                       |
| MA043 (InGaAs/InAs QD) | 1.4                 | $7.04 \times 10^{-11}$ | 350                                       |

### 2-2-3 電容電壓量測 (C-V)

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

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{W} \quad (2-2)$$

$$N(W) = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 A^2 [d(\frac{1}{C^2})/dV]} \quad (2-3)$$

其中 W 為空乏區寬度， $\epsilon$  為半導體介電係數(permittivity)，A 為元件面積(0.005024 cm<sup>2</sup>)，N(W)為空乏區為 W 時的載子濃度。

### 2-2-4 導納頻譜量測 (C-F & G-F)

由 C-V 量測發現某逆偏下載子對不同頻率有不同電容值的響應，則可進一步作 C-F 與 G-F 量測，更深入去探討被侷限的載子對外加偏壓的反應時間。調變交流的頻率由 100 Hz 到 15 MHz，理論上不同的溫度之下，載子的反應時間常數也不同（與其熱動能有關），因此可藉由量測 C-F 與 G-F 頻譜，針對不同偏壓（對應到不同區域）的量測，進而畫出阿瑞尼斯圖(Arrhenius plot)，由圖中的斜率與截距，推算缺陷或侷限能階的活化能(activation energy)及捕捉截面積(capture cross section)。根據數學推導的結果，電容及電導對應頻率的公式如下[12, 13]：

$$C_p = \frac{\epsilon\epsilon_0}{x_d} + (2e_n)^2 C_0 \left[ \frac{1}{\omega^2 + (2e_n)^2} \right] \quad (2-4)$$

$$G_p(\omega) = 2e_n C_0 \left[ \frac{\omega^2}{\omega^2 + (2e_n)^2} \right] \quad (2-5)$$

其中  $\omega$  為量測頻率， $e_n$  為電子放射率(emission rate)，由式子看出當  $\omega \ll e_n$  時，缺陷可隨交流偏壓來捕捉或放射電子，缺陷對電容便有貢獻；當  $\omega \gg e_n$  時，則對量測頻率無響應。另外由(2-4)式電容對  $\log(\omega)$  的關係圖中，反曲點會落在  $\omega=2e_n$  上，(2-5)式  $\omega=2e_n$  時也會得到最大的  $G(\omega)/\omega$  值  $C_0/2$ ，可藉此得出不同溫度的  $e_n$ 。使用 HP4194 阻抗/增益相位分析儀做以上的量測。

### 2-2-5 深層能階暫態頻譜量測 (DLTS)

DLTS 技術在 1974 年首先由貝爾實驗室的 D. V. Lang 在 J. A. P. 提出[3]，主要機制：利用週期性變化電壓施加於樣品上，改變樣品空乏區的大小，在連續不斷的暫態電容量測中，找出隨溫度變化時的最大電容變化值的溫度，來獲得深層缺陷的資訊[4]。優點：靈敏度高（可到  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  之濃度偵測範圍）、能測多數與少數載子、觀測 defect 能階範圍廣、尤其是較深層的缺陷能階（emission time 在毫秒等級）也能夠被精準量測到，提高信號對雜訊的比值（S/N ratio）等。DLTS 技術主要是給定兩時間  $t_1$  與  $t_2$ ，固定  $t_2/t_1$ ，改變  $t_1$  與  $t_2$  來設定不同速率窗（利用雙閘訊號平均器設定）電子發射速率  $e_n$  隨著系統溫度變化而改變，只有當  $e_n$  剛好落在所設之速率窗中，量測系統才達到峰值，即有  $e_{n,\max} = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}$ 。當溫度很低時， $\Delta C$  變化幅度很小（ $\Delta C \sim 0$ ），當溫度很高時， $\Delta C$  變化幅度又太快（ $\Delta C \sim 0$ ），只有當溫度在特定範圍， $\Delta C$  變化才最大，與我們所設定的時間常數最接近如圖 2.3 所示。設定不同  $t_1$  與  $t_2$  來改變不同速率窗（rate window，即  $e_{n,\max}^{-1}$ ），獲得多組不同  $e_{n,\max}$  與峰值溫度數據，再藉由 Shockley-Read-Hall 的缺陷理論公式與能態公式求出缺陷活化能與捕捉截面積。首先，電子的激發速率為：

$$e_n = \sigma_n V_{th} N_c \exp\left(-\frac{(E_c - E_T)}{kT}\right) \quad (2-6)$$

其中電子的熱運動速率  $V_{th}$  與導帶的有效態密度  $N_c$  為：

$$V_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m_n}} \quad (2-7)$$

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2-8)$$

可得到：

$$e_n T^{-2} = \gamma_n \sigma_n \exp\left(-\frac{(E_c - E_T)}{kT}\right) \quad (2-9)$$

$$\gamma_n = \frac{V_{th} N_c}{T^{1/2} T^{3/2}} = 3.25 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{m_n}{m_0}\right) \left(\frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot K^2}\right) \quad (2-10)$$

因此將 2-9 式兩邊取自然對數後作圖

$$\ln(e_n T^{-2}) = \ln(\gamma_n \sigma_n) - \left(\frac{(E_c - E_T)}{kT}\right) \quad (2-11)$$

此圖稱為 Arrhenius plot。從此圖中的斜率可以求得活化能  $(E_c - E_T)$ ，而截距可求得捕捉截面積  $\sigma_n$ ，捕捉截面積可以代表捕捉載子的機率，意味著面積越大捕捉載子的能力越大。

## 2-2-6 暫態電容量測 (Transient measurement, C-t)

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

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

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

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \quad (2-12)$$

上式中  $\tau_1$  是量測到的時間常數，當缺陷放射載子時  $A_1 < 0$ ，反之當其捕抓載子時  $A_1 > 0$ 。當存在不只單一個缺陷被量測到時，可以增加後面的指數項，代表著同時有兩個時間常數被量測到。暫態電容量測以 HP4194 儀器做量測。

### 2-2-7 光激發電性量測系統

論文中所使用的光激發電性量測系統，為本實驗室自行架設，包含以高功率（ $\sim$ mW）發光二極體（LED）作為外加光源，並配合電性量測系統（ $C-V$ ,  $I-V$  或 DLTS），以了解樣品於外加光源時的電性特性。在先前的研究中[5]，以紅外光波長為 932-nm（1.33 eV）的 LED 作為激發光源照射於樣品，可觀察到量子平台的延伸，電容值增加與缺陷訊號出現，推測在照光之後使缺陷中的載子躍遷速率加快，使之可以利用頻率加以調變。在本論文中將使用八顆不同波長的 LED 作為發光源（波長範圍為 911 nm  $\sim$  1550 nm），並將發光裝置架設至真空腔體中的另一個探針座上，使得光源容易聚焦在樣品上。在照射光源的同時並配合電性量測系統的分析。光激發量測裝置系統如圖 2.4 所示。

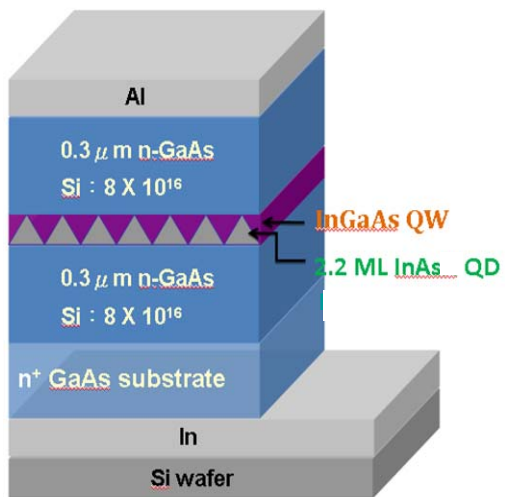


圖 2.1(a)、樣品結構圖

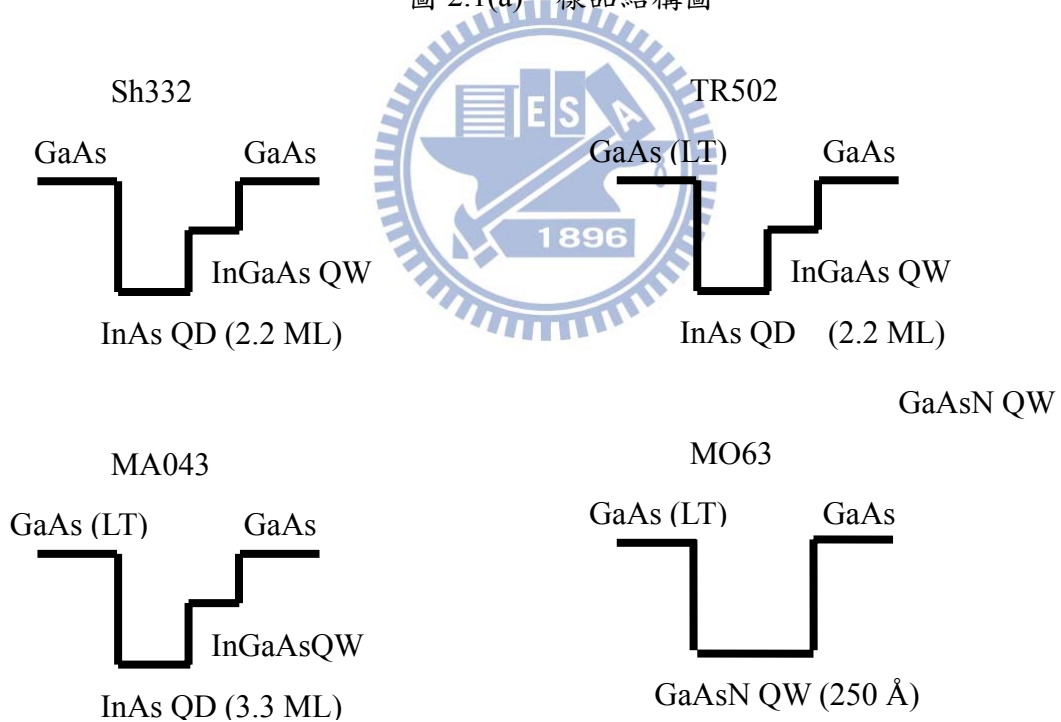


圖 2.1(b)、各樣品之能帶結構圖

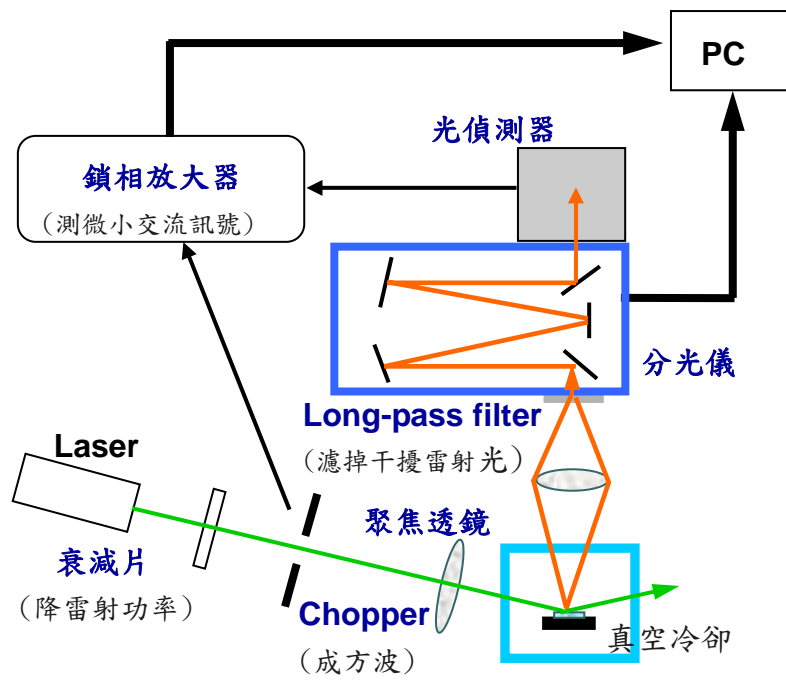
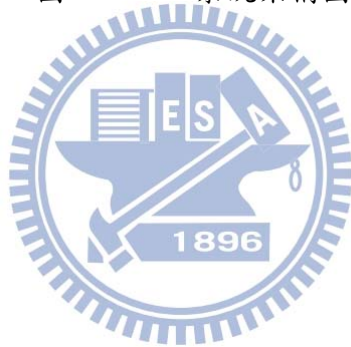


圖 2.2、PL 系統架構圖





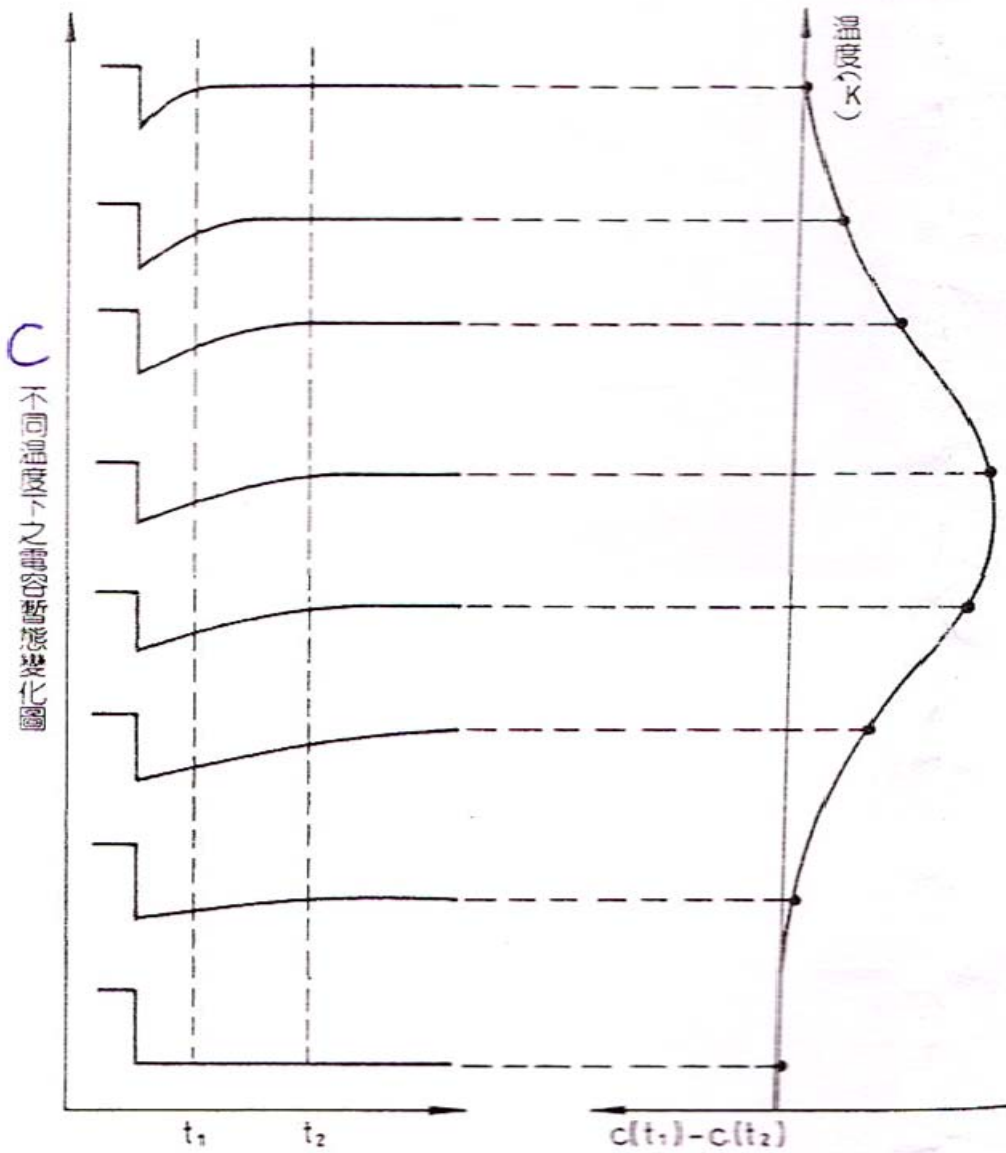


圖 2.3、左為暫態電容  $C$  在不同溫度之變化，  
右為電容差對溫度的變化，即為 DLTS 訊號

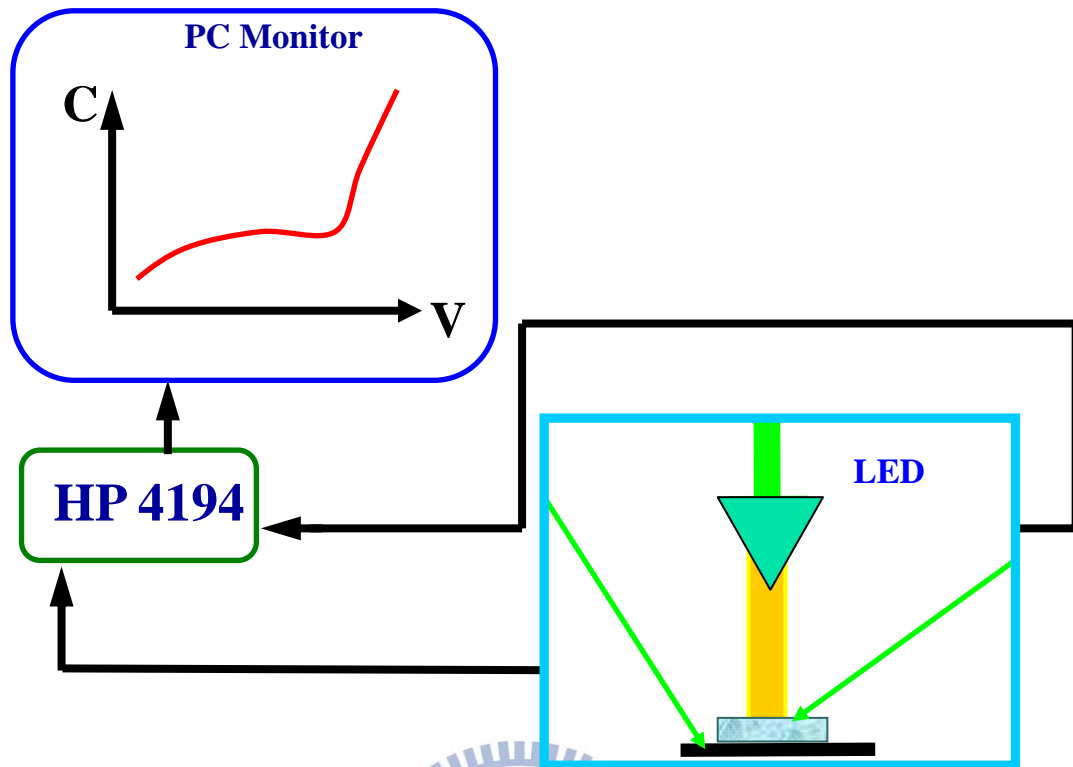
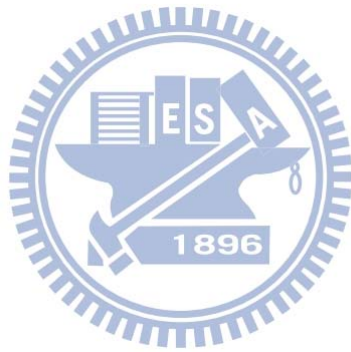


圖 2.4、光激發量測裝置系統



## 參考文獻

- [1] D.L. Losee, *J. Appl. Phys.* 46, 2204 (1975).
- [2] G. Vicent, D. Bois, P. Pinard, *J. Appl. Phys.* 46, 5173 (1975).
- [3] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [4] L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 54, 17568 (1996).
- [5] 張佑誠, 交通大學電子物理研究所碩士論文, “應力鬆弛對 InAs/InGaAs 量子點特性影響”(2010).



## 第三章 InAs/ GaAs 量子點的光學特性

本章節重點在於基本的 InAs/GaAs 量子點之光學特性分析。利用光激螢光法量測各樣品中的量子點光譜特性，並藉由 Varshni's rule [1]公式建立各樣品的量子點能帶結構。

### 3-1 完美 InAs/GaAs 量子點 (SH332) 光性分析

利用波長 532 nm 的雷射對樣品進行 PL 量測，量測功率設定為 15 mW 與 90 mW。圖 3.1 為完美量子點樣品 (SH332) 在雷射功率為 15 mW 與 90 mW 下激發後的 PL 光譜圖，圖中可以明顯的分出兩個峰值 (peak)，這兩個峰值所對應到的波長為 1305 nm (0.95 eV) 及 1204 nm (1.03 eV)。將功率提升到 90 mW 時這兩個峰值強度均變大，所以我們可以粗略確定低能量的峰值 (0.95 eV) 是量子點中的基態 (Ground State, 簡稱 GS) 能階；高能量的峰值 (1.03 eV) 是量子點的第一激發態 (First Excited State, 簡稱 FES) 能階。利用導電帶與價電帶比例為 7:3 來估計其量子點各能階的能帶結構可估出，基態的電子活化能為 329 meV ( $(1.42 \text{ eV} - 0.95 \text{ eV}) \times 0.7 = 329 \text{ meV}$ )、電洞的活化能為 141 meV ( $(1.42 \text{ eV} - 0.95 \text{ eV}) \times 0.3 = 141 \text{ meV}$ )；第一激發態的電子活化能為 273 meV ( $(1.42 \text{ eV} - 1.03 \text{ eV}) \times 0.7 = 273 \text{ meV}$ )、電洞的活化能為 117 meV ( $(1.42 \text{ eV} - 1.03 \text{ eV}) \times 0.3 = 117 \text{ meV}$ )。將估計出來的結果畫在一起，如圖 3.2 所示。此外，圖中還可以確定電子的基態於第一激發態的能量差距約為 56 meV、電洞的基態於第一激發態的能量差距約為 24 meV。

### 3-2 InAs/GaAs 量子點 (TR502) 光性分析

由於 TR502 樣品與 SH332 樣品的量子點厚度皆為 2.2 ML，所以可以預期其量子點在 PL 光譜上的結果應該相近。圖 3.3 為溫度從 80 K 升溫至 300 K，固定激發能量 10 mW 的 PL 隨溫度變化關係圖。由圖中可發現，PL 訊號強度隨溫度

上升而減弱，且訊號峰值逐漸往長波長方向移動，有明顯的紅移現象。而 PL 訊號強度隨溫度上升而減弱的原因為由於，當溫度上升量子侷限效應變差，能形成輻射復合的電子電洞對則相對變少，反應在 PL 的強度上因此減弱。另外，還可以發現圖中有兩個明顯的訊號峰值，在先前的研究中[2]可以得知此為 InAs 量子點的訊號，在低溫 80 K 時低能階訊號，GS 出現在 1215 nm (1.02 eV)，FES 出現在 1155 nm (1.07 eV)，隨溫度上升至 300 K，GS 以及 FES 訊號會紅移至 1294 nm (0.96 eV) 和 1200 nm (1.03 eV) 的位置。我們利用變溫 PL 量測此樣品其基態放射能量對溫度的變化關係，接著我們利用 Varshni rule [1]去找出擬合參數  $\alpha$ 、 $\beta$ ，而在此節我們則注重將基態放射能量隨溫度的變化曲線，與 InAs 塊材的能隙隨溫度變化的曲線互相比較。

如圖 3.4 所示，為 TR502 樣品的基態放射能量 (peak energy) 隨溫度變化關係，其中數據點為樣品以 10 mW 的激發功率在各溫度的放射能量，而實線則是依 InAs 塊材的參數[2]和 Varshni's rule 平移所得，其關係式為：

$$E_g(T) = 0.42 - 2.5 \times 10^{-4} \frac{T^2}{T + 75} \quad (\text{eV}) \quad (3-1)$$

由此方程式我們得到 InAs 塊材從 50K 到 300K 的能隙變化量為 55 meV，而 TR502 樣品放射能量變化量為 64 meV，由此可知量子點基態能階的放射能量紅位移 (redshift) 量皆比 InAs bulk 要來的多。

### 3-3 應力鬆弛之 InAs/GaAs 量子點 (MA043) 光性分析

為了瞭解應力鬆弛對於量子點光性有何影響，我們利用成長不同量子點厚度樣品來比較觀察。圖 3.5 為低溫 50 K 時固定激發能量 10 mW 下不同厚度量子點的 PL 圖，可以發現隨著量子點的磊晶厚度增加，其發光位置逐漸往長波長方向移動，有明顯的紅移現象，這便是量子點厚度增加所應該要有的變化。但當量子點的磊晶超過臨界值約 3 ML 時，DWELL (Dot in WELL) 量子點結構發生應力

鬆弛而使厚度 3.06 ML 與 3.3 ML 樣品的 PL 光譜圖中，可以觀察到一異常的藍移 (blueshift) 效應[3]，因為一般對於量子點應力鬆弛的認知在於當量子點的應力減小、砷化銦量子點的能隙回復至較接近塊材能隙的大小，使其能隙值減小，對應發光的峰值將會發生紅移的情況。而在圖 3.6 室溫下量測的 PL 圖中，針對 2.7 ML、3.06 ML、3.3 ML 三片樣品做比較，除了藍位移的現象外，發光峰值由原先的兩個轉變為三個，發光強度也大幅減弱。

在先前的研究中[4, 5]曾經比較 2.7 ML、3.06 ML、3.3 ML 三片樣品在室溫下的變功率 PL 光譜，如圖 3.7(a)-(c)，圖 3.7(a)中 2.7 ML 樣品針對主要發光 peak 作歸一化，可以發現隨著入射的激發功率增加，額外兩個峰值明顯增大。當激發功率大於 50 mW 時，發光位置在 1215 nm (1.02 eV) 的峰值強度開始大於主要峰值強度，接著持續將激發功率增強至 100 mW，波長 1140 nm (1.09 eV) 的位置出現第三個峰值。因此我們可以確定這三個發光峰值屬於同一群量子點的基態 (GS)、第一激發態 (FES)、第二激發態訊號 (Second Excited State, SES)。以同樣的方式將 3.06 ML 樣品中強度最大發光波長為 1235 nm (1.004 eV) 的主峰值作歸一化，隨著激發功率增加，長波長 1300 nm (0.95 eV) 峰值強度減弱，而短波長 1175 nm (1.055 eV) 的峰值卻增強，如圖 3.7(b) 所示，可以推測這兩個發光峰值是由兩群量子點所貢獻。相似的實驗結果同樣可以在 3.3 ML 樣品中被觀察到，如圖 3.7(c)所示。

在應力鬆弛過程中所產生的錯位缺陷對於樣品來說為非輻射復合中心，使 3.06 ML 與 3.3 ML 樣品的發光強度減弱。而藍位移的效應是由於 In/Ga 互相擴散 (interdiffusion) 的緣故導致，當量子點中的銦原子往缺陷的方向擴散，周圍的鎵原子隨之進入量子點內，使量子點中的銦含量減小，由原先的 InAs QDs 轉變為 InGaAs QDs，發光波長發生藍移。將不同厚度的量子點樣品中 In-outdiffusion QDs 基態訊號隨之發光能量隨溫度的變化做圖，如圖 3.8 所示，由圖中可發現，發光峰值的放射能量隨著溫度上升逐漸下降。依據 Varshni's rule 的概念，材料能

隙隨溫度的變化可藉公式 3-1 做實驗數據擬合。在此假設：InAs QDs 發光峰值與 InAs bulk 能隙隨溫度變化型態相似，因此可以將 Varshni's rule 的概念套用在我們的量子點樣品中，可得知當量子點樣品的組成成分不同時， $\alpha$ 、 $\beta$  的擬合參數有所不同，量子點的發光峰值隨溫度變化之斜率亦將發生改變。圖 3-8 中有 2.4 ML、2.7 ML 樣品量子點基態訊號與 3.06 ML、3.3 ML 樣品雙模態量子點中主 peak 訊號共四片樣品的發光能量隨溫度變化之曲線，圖中虛線為 2.7 ML 樣品的實驗數據，可以發現與 2.4 ML 樣品的實驗曲線幾乎是完全重合。但對 3.06 和 3.3 ML 兩片樣品而言，其放射能量隨溫度的變化斜率與 2.7 ML 有明顯差異，以 3.06 ML 樣品為例：低溫 50 K 時相對 2.7 ML 樣品的峰值藍位移量為 67 meV，室溫 300 K 時則降為 51 meV。由此推估實驗中 3.06 ML 與 3.3 ML 發光峰值所對應的量子點在組成成份上必與 2.7 ML 和 2.4 ML 樣品的量子點有所差異。因此我們推測在應力鬆弛雙模態量子點形成的過程中藍移效應確實是因為某一群量子點中的錒原子往缺陷的方向擴散，使其量子點中的錒含量減小，由原先的 InAs QDs 轉變為 InGaAs QDs 所造成。

由上述的實驗結果，我們可以做一個小結論：在應力鬆弛誘發的雙模態量子點 PL 光譜中，發光波長為 1300 nm (0.95 eV) 的發光峰值代表的是 In-cluster 量子點的訊號，而短波長的兩個波峰訊號則由 In-outdiffusion 量子點的基態與激發態所貢獻。

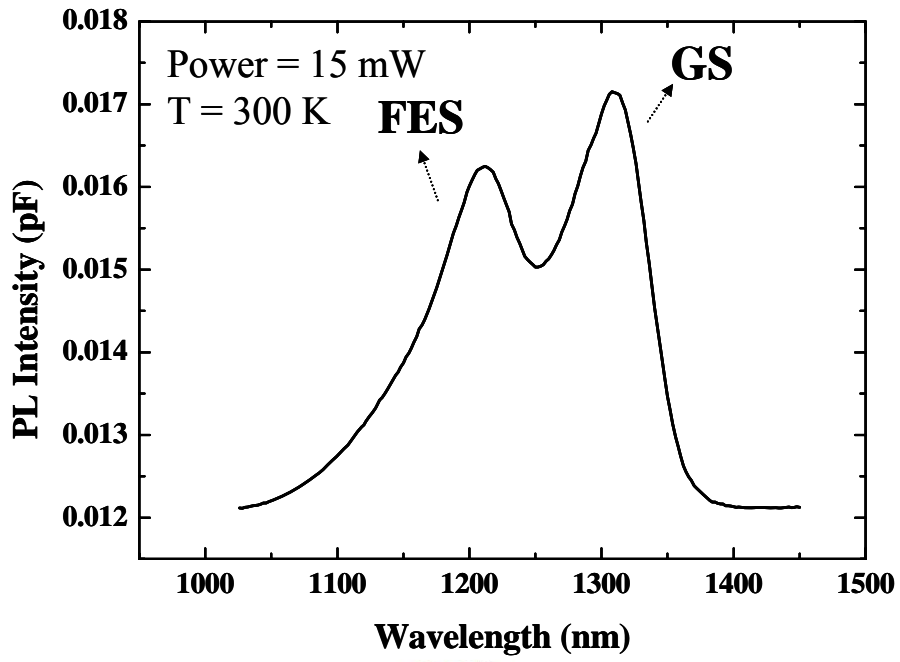


圖 3.1、InAs 量子點 (SH332) 於室溫下之 PL 光譜圖

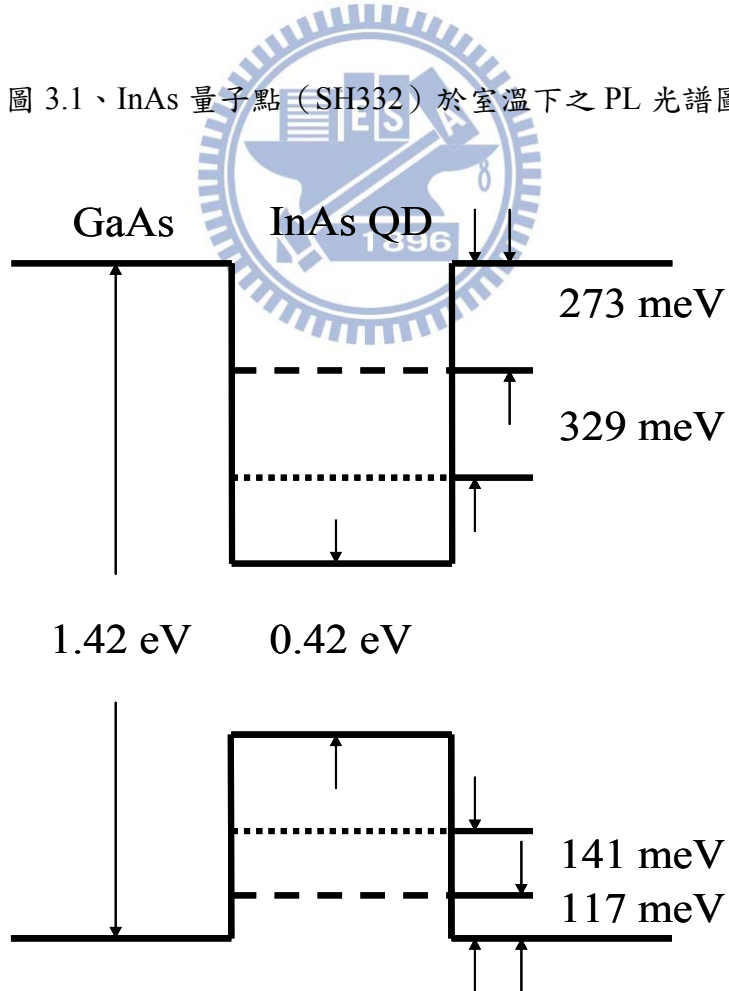


圖 3.2、InAs 量子點 (SH332) 各能階關係示意圖



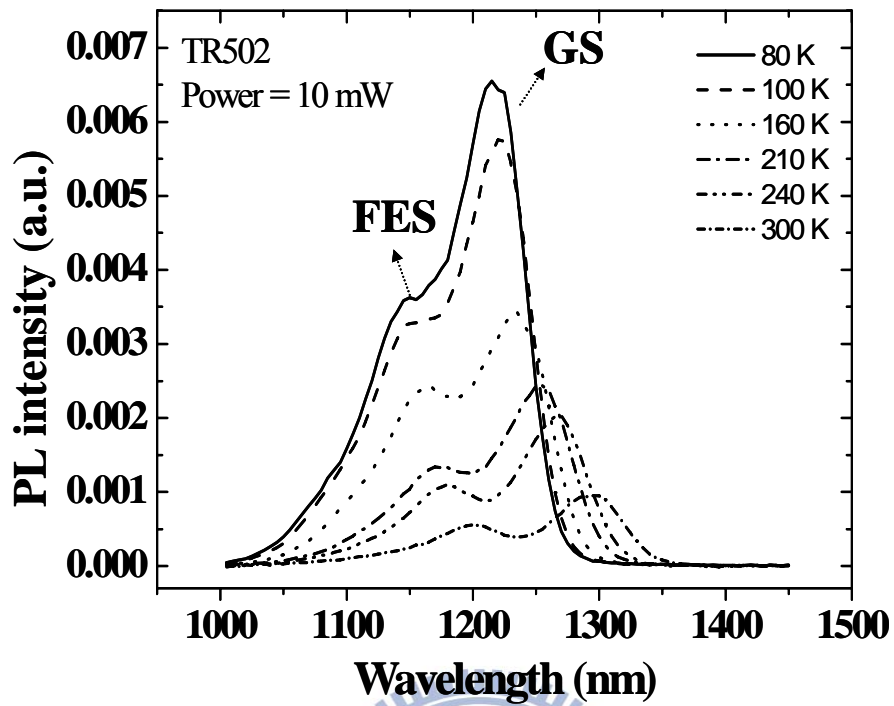


圖 3.3、InAs 量子點 (TR502) 隨溫度變化關係之 PL 光譜圖

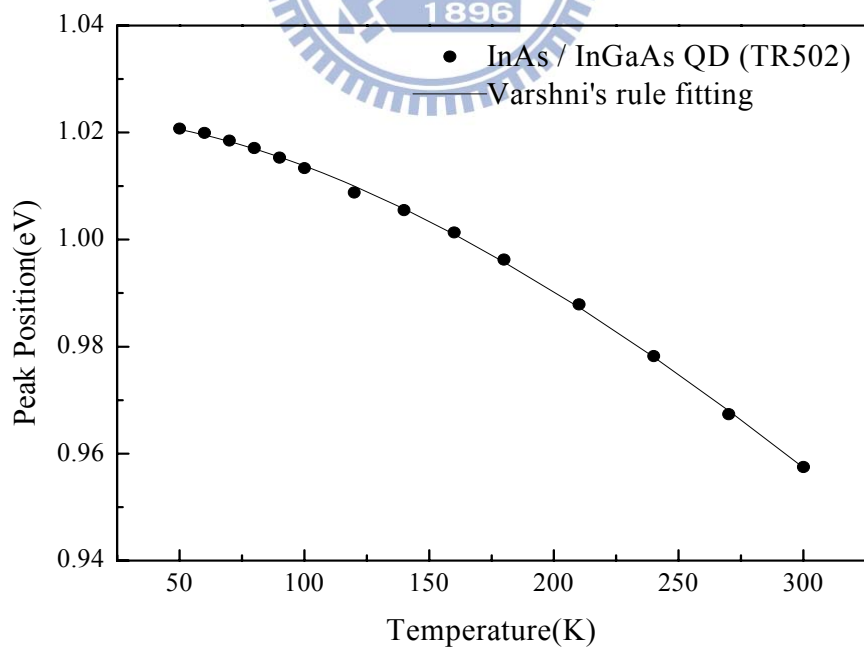


圖 3.4、InAs 量子點 (TR502) 樣品與 InAs 塊材的放射能量隨溫度變化關係之比較圖

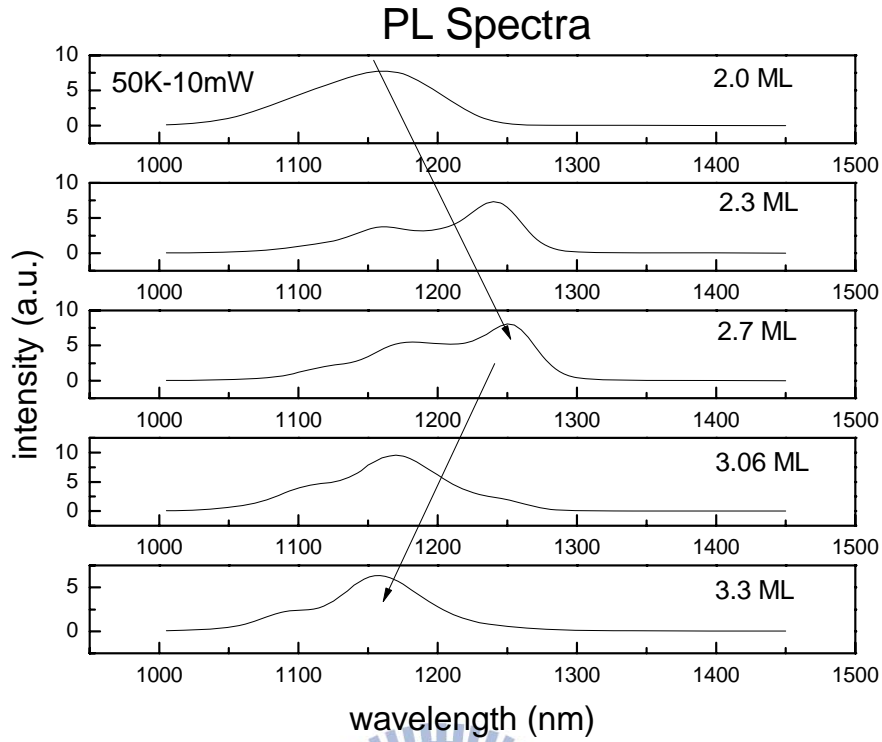


圖 3.5、低溫 50 K 不同厚度量子點樣品 PL 光譜圖

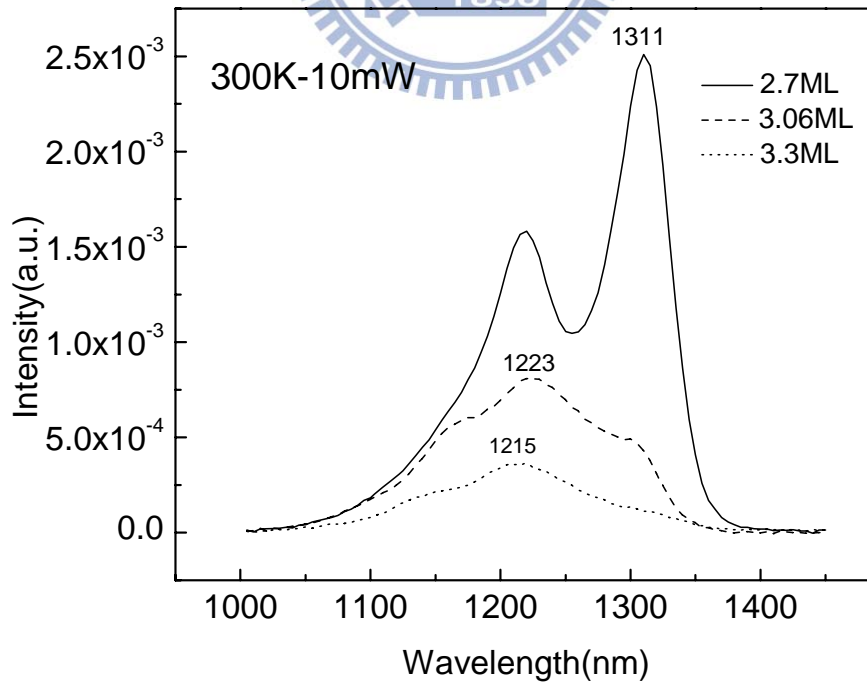
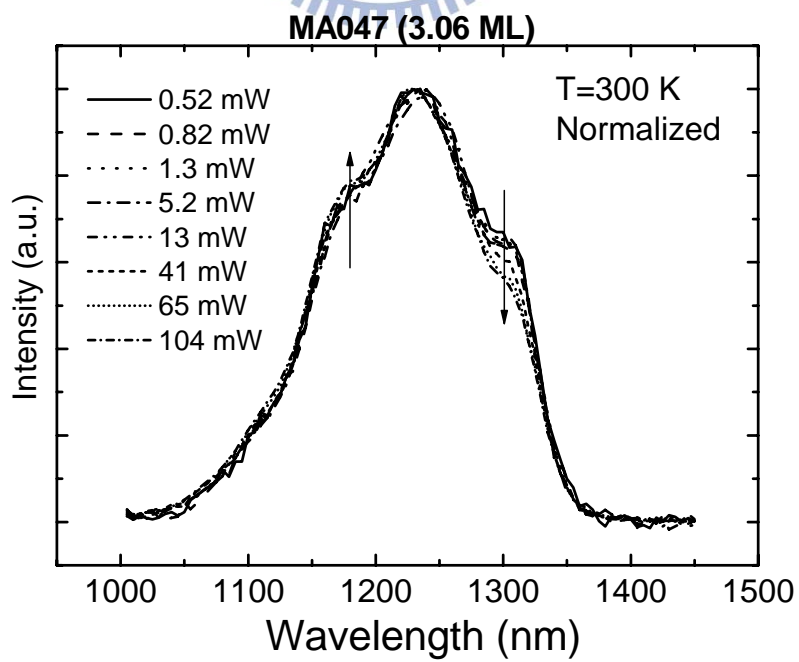
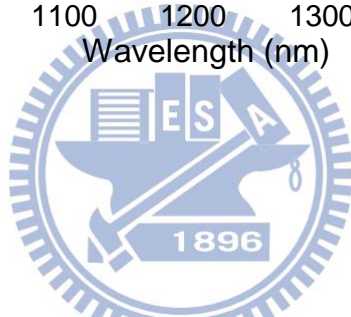
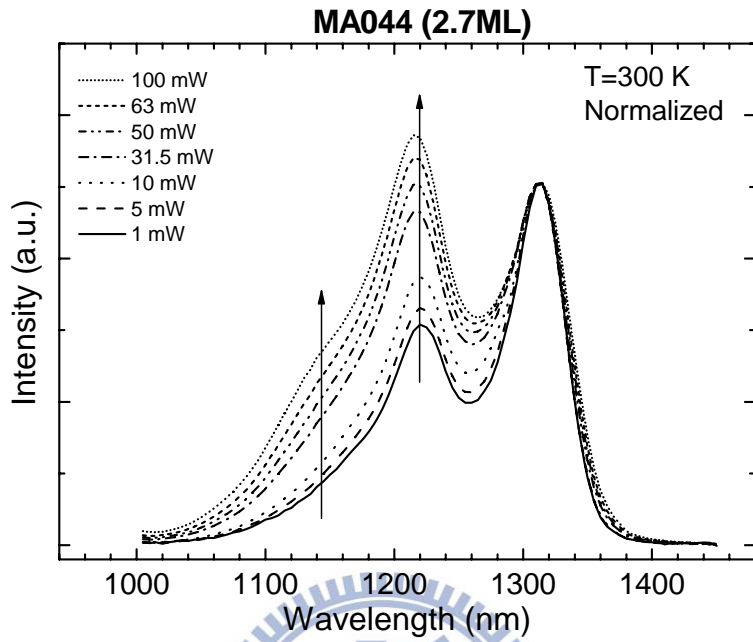


圖 3.6、室溫 300 K 不同厚度量子點樣品 PL 光譜圖



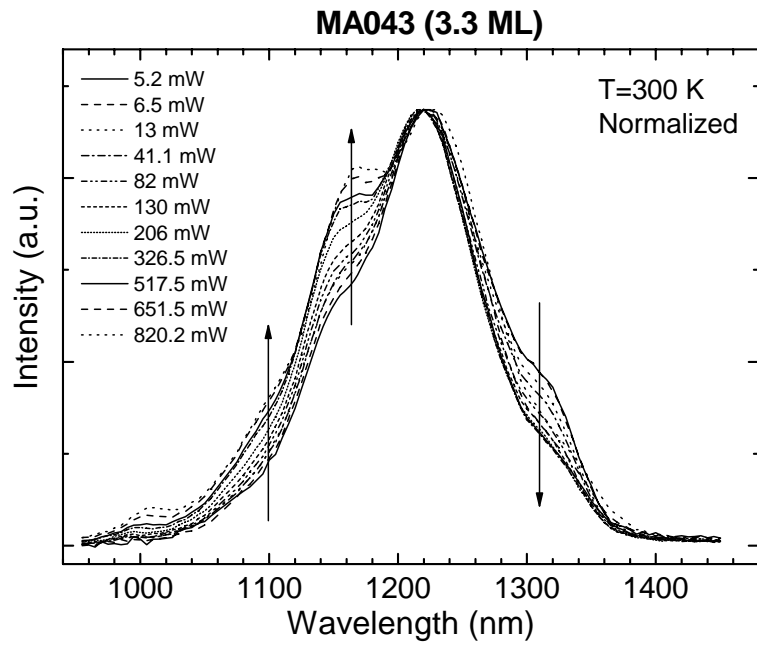


圖 3.7、(a) 2.7 ML 樣品室溫變激發功率 PL 光譜圖、(b) 3.06 ML 樣品室溫變激發功率 PL 光譜圖、(c) 3.3 ML 樣品室溫變激發功率 PL 光譜圖

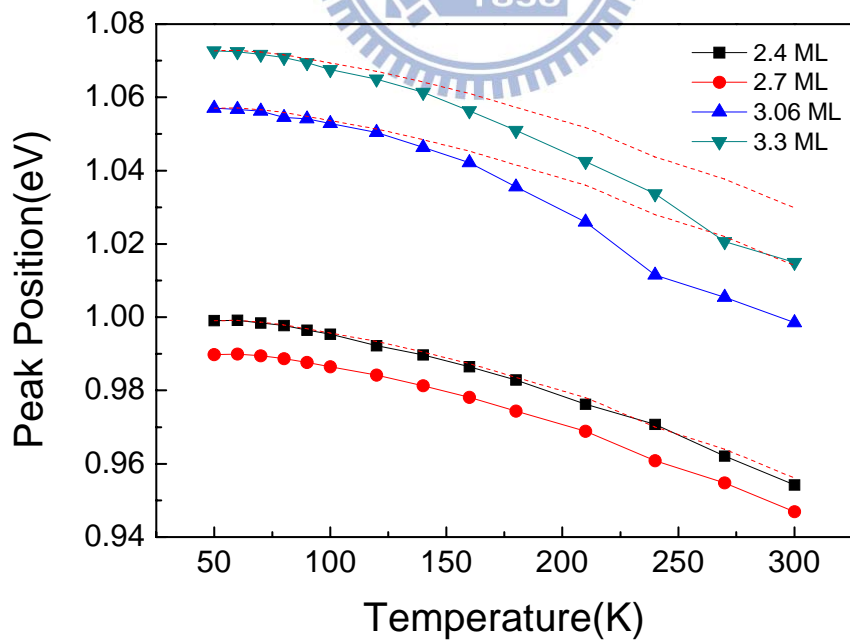


圖 3.8、不同厚度的量子點樣品發光峰值能量變溫圖

## 參考文獻

- [1] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [2] 陳育志, 交通大學電子物理研究所碩士論文, “摻雜不同氮含量的 InAs/InGaAs 量子點與不同長晶速率的 InGaAsN 單一量子井之電性研究”, (2003)
- [3] 陳宜屏, 交通大學電子物理研究所碩士論文, “氮含量與砷化銦厚度對砷化銦/砷化鎵量子點光性影響”, (2003)
- [4] 汪炎宗, 交通大學電子物理研究所碩士論文, “InAs 量子點應力鬆弛所引發缺陷對量子躍遷機制”, (2008)
- [5] 徐榕鎂, 交通大學電子物理研究所碩士論文, “應力鬆弛引發之缺陷 InAs/InGaAs 量子躍遷機制”, (2003)



## 第四章 InAs/ GaAs 量子點的電學特性

本章節重點在於基本的 InAs/GaAs 量子點之電學特性分析。上個章節討論了各樣品的 PL 光性分析後粗略的並建立出各樣品的量子能階位置之後，再來量測各樣品量的電容電壓 ( $C-V$ )、暫態電容 ( $C-t$ ) 和深層能階質譜儀 (DLTS) 之電性量測，確立各樣品的量子點電子放射速率以及缺陷的存在，並估算各樣品的缺陷濃度。

### 4-1 完美 InAs/GaAs 量子點 (SH332) 電性分析

一開始先觀察完美 InAs/GaAs 量子點樣品 (SH322) 在低溫 77 K 下改變頻率的  $C-V$  圖，如圖 4.1(a) 所示。平台的位置 ( $-1.5$  V 至  $-2.5$  V) 表示量測到 InAs 量子點訊號的偏壓範圍，並且隨著溫度變化實驗曲線並沒有顯著的變化。我們接著將圖 4.1(a) 作轉縱深，如圖 4.1(b) 所示。在量測溫度變化下當然也是只看到一個量子點的電子累積訊號，而且其量子點侷限電子能力也相當強，幾乎不受溫度影響。從之前的文獻探討[1-5]中可以知道為應力鬆弛的量子點因為受到很大的應力造成其周圍的能帶彎曲，而這能帶彎曲的寬度極薄，使得量子點中的電子是利用穿隧放射 (tunneling emission) 的方式躍遷到 GaAs 的導帶上。在先前的研究中指出，利用了電導對溫度 ( $G-T$ ) 量測可以得到一個活化能約為 58 meV，這與上個章節中 SH332 樣品之 PL 光譜圖所看到的電子基態與第一激發態之間的能量差距為 56 meV 相近[5]，而從文獻[6, 7]上也指出量子點中的電子確實會從基態躍遷到第一激發態，接著在穿隧出去。

雖然其電子放射速率相當快，在室溫約為微秒 ( $\sim \mu\text{sec}$ ) 等級以下，但是為了確認其訊號是來自於量子點能階的電子放射，因此將 SH332 樣品作 DLTS 量測，如圖 4.2 所示。DLTS 量測溫度範圍為 80 K  $\sim$  350 K 之間內並沒有缺陷訊號出現，所以可以進一步的推斷此樣品中的缺陷濃度必遠低於背景濃度，所以幾乎可以視為沒有缺陷，因此  $C-V$  量測所得到的電子累積平台確實是來自於量子點

能階中的電子放射[8, 9]。

## 4-2 InAs/GaAs 量子點 (TR502) 電性分析

InAs/GaAs 量子點樣品 (TR502) 從低溫 77 K 至高溫 350 K，各溫度下改變頻率的  $C-V$  圖，如圖 4.3(a)、(b)、(c) 所示。平台的位置 (-1 V 至 -3.5 V) 表示量測到 InAs 量子點訊號的偏壓範圍。在低溫 77 K 至 200 K 時，改變交流調變頻率 1 KHz 到 500 KHz， $C-V$  訊號沒有隨交流訊號而改變，亦即無頻率響應，表示量子點中的載子躍遷速率遠超過實驗中的量測頻率，因此量子點的平台位置都存在，這與先前的研究結果相同[10]。接著當量測溫度升高至 300 K 和 350 K 時，則發現有頻率響應的現象，發生位置在偏壓為 -1 V 至 -3.5 V 之間，代表載子躍遷會隨實驗中改變量測頻率而被調變到。其中，一般認知量子點載子躍遷速率的範圍是高頻程級[11]。然而，在這裡的實驗數據中觀察到頻率響應的範圍為低頻 (1 KHz~5 KHz)，因此推測造成此頻率響應的原因應該是來自於缺陷 (defect) 的訊號。在低溫量測變頻  $C-V$  圖時，無頻率響應現象；高溫 300 K 和 350 K 量測時，有頻率響應現象，並猜測頻率響應的原因是缺陷的影響，在此小節進而以定頻率改變溫度的量測做觀察。圖 4.4(a) 為定量測頻率 200 kHz 作變溫度的  $C-V$  圖，從圖中可以發現在溫度 77 K 至 200 K 時  $C-V$  圖的變化不大，溫度上升至 250 K 時可發現電容值略有向上抬升的現象，當溫度升高至 300 K 時，可以發現在偏壓 -0.5 V 至 -1.5 V，有一明顯增加的平台。接著將圖 4.4(a) 中的  $C-V$  變溫圖轉成縱深分佈圖更能看出載子堆積的情形，如圖 4.4(b) 所示。低溫 77 K 時在 0.23  $\mu\text{m}$  ~ 0.25  $\mu\text{m}$  有一明顯電荷堆積的峰值，依先前 PL 光譜的研究[5]，量測到基態 (Ground State, GS) 和第一激發態 (First Excited State, FES) 的訊號，並且對應於樣品長晶結構的 InAs 位置，因此我們認為在 0.24  $\mu\text{m}$  的峰值為 InAs 量子點第一激發態 (FES) 的訊號，而在 0.25  $\mu\text{m}$  略出現的峰值為基態 (GS) 的訊號。量子訊號出現於縱深圖的位置小於結構中的位置原因為，在製作 Schottky 接面前有先將樣品做蝕刻的動作，以便於電性量測可觀察到量子點的訊號。此外，載子堆

積的峰值有隨溫度上升而下降的趨勢，尤其是 FES 的訊號。在低溫時量子侷限效應極佳，載子容易侷限於量子點中，因此外加逆向偏壓時，電子受到場的影響而會躍遷出，貢獻在電容的平台上和縱深分佈圖的電荷累積訊號；而當溫度上升時量子侷限效應變差，所以侷限的載子量也相對變少，反映在電荷累積上也減小，因此同時也可以看到在 0.2  $\mu\text{m}$  附近背景摻雜濃度 (background doping concentration) 的提升。再來，隨溫度升高至 350 K 時，也能在 0.15  $\mu\text{m}$  的位置發現電荷堆積的現象，這裡是對應到  $C-V$  圖偏壓 -0.5 V 至 -1.5 V 之間位置的平台抬升。這裡推測造成升溫時出現電荷累積訊號是由缺陷訊號貢獻而成的，呼應於圖 4.1(c) 在高溫時觀察到頻率響應的現象。

此缺陷訊號在高溫才能被調變的原因，這裡先排除是交流訊號調變的影響。在前一小節中，可以觀察到缺陷訊號的調變是在低頻時 (1 KHz~5 KHz) 才能觀察到，而在圖 4.4(a) 中的量測頻率為 200 KHz，因此足以說明此交流訊號頻率並不會調變此缺陷的躍遷，間接也說明缺陷訊號是受到直流偏壓的影響而躍遷出來。缺陷訊號原在低溫時因躍遷速率太慢以致於測量不到訊號，在溫度升至高溫後，根據 4-1 式缺陷訊號受升溫 ( $T$  增加) 的關係使得載子受熱激發主導的躍遷速率加快，

$$e_{th}(T) = \gamma T^2 \sigma_n \exp\left(-\frac{E_{trap}}{k \cdot T}\right) \quad (4-1)$$

其中， $\gamma$  為一常數，對 n-type GaAs 而言其值為  $2.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ， $\sigma_n$  為捕捉截面積， $E_{trap}$  為缺陷能階活化能。因此，在升溫的過程中，缺陷能階的載子能藉由熱激發的關係在直流偏壓掃過之後而躍遷出來，(即費米能階之上的載子有機會藉由熱激發而跳出) 而能在  $C-V$  圖中看到平台的貢獻及縱深圖載子堆積的現象。

接著我們將利用  $C-t$  量測與 DLTS 方式，再次確認缺陷訊號的存在，並進一步去瞭解此缺陷的特性。量測的方式如圖 4.5 示意圖所表示。一開始在量測之前 ( $t < 0$ ) 是不加任何偏壓，即沒有偏壓狀態，當開始量測之後 ( $t > 0$ )，外加連續相同的逆向偏壓直到量測結束，藉由量測時間逐漸增加，加以觀察電容值的變



化。圖 4.6 為溫度 300K，量測頻率為 1 MHz 的  $C-t$  圖，實驗觀察出當外加偏壓-2 和-3 V 時，都可以觀察到隨時間變化電容值呈現一個指數型態的增加，這表示有一載子躍遷隨所加偏壓的時間增加，而躍遷出來貢獻於電容值。從  $C-t$  圖中可以看出電容值抬升是隨著秒的程級而逐漸上升，我們一般認為只有缺陷訊號的躍遷速率才會以秒的範圍作傳輸，所以確認此為缺陷的訊號。這與  $C-V$  分析中所得的推測相互呼應，這邊認為  $C-V$  分析與  $C-t$  分析所得的缺陷來源為同一個。為了確立這缺陷的來源，進一步以 DLTS 分析來做確認。圖 4.7 為各偏壓下量測載子放射 (emission) 的 DLTS 量測結果，量測偏壓為逆向偏壓(0 V/ -0.5 V~-3 V/ -3.5 V)，不同量測偏壓範圍表示探測樣品深度的不同，各偏壓下 filling pulse 為 10 ms，rate window 分別為 430 ms、215 ms、86 ms 和 43 ms。可以發現在各偏壓下均有量測到在高溫 300 K 至 350 K 範圍的缺陷訊號，

接著將各偏壓下所對應到的峰值溫度繪製成阿瑞尼士圖(Arrhenius plot)，如圖 4.8，可由此得到缺陷的活化能 (activation energy,  $E_a$ ) 以及捕獲截面積 (capture cross section,  $\sigma_n$ )，所得之數據整理在表 4-1 中。活化能值大約介於 580 meV 至 1100 meV 之間，捕獲截面積則在  $10^{-13}$   $\text{cm}^2$  到  $10^{-15}$   $\text{cm}^2$  之間，將此活化能對照於 PL 所得之 GS 和 FES 發光能量位置繪成能帶圖，如圖 3-10 所示。對照文獻依據 [12, 13]，我們認為此活化能與捕獲截面積所對應的缺陷類似於 EL2 的缺陷，而且從表 4.1 中可以發現，若將第一個活化能 (580 meV) 與最後一個活化能 (810 meV) 相加後，其總和為 1.39 eV，而這個值也相當接近砷化鎵的能隙 (高溫-350K 時的砷化鎵能隙低於 1.42 eV)，因此，我們認為此 EL2 缺陷除了是一個典型的電子缺陷能階，事實上在高溫時，某個程度上也可視為一個自生載子能階中心 (generation center) [14]。

然而，造成此缺陷產生原因是：在成長 InAs/GaAs 量子點時，一般以低溫(480 °C) 成長量子點，以助於銻有效聚集，再蓋上 GaAs layer，然而，GaAs 的長晶溫度通常在高溫 600 °C 左右，在這溫度下原子具有足夠的動能，此時磊晶層的狀態則屬於熔融不穩定的情況，若直接在 InAs 量子點上覆蓋高溫成長的 GaAs，將發

生銦/鎵內部擴散(In/Ga interdiffusion)及量子點蒸發消失的問題，因此在蓋上 GaAs 時會先以低溫的方式先成長薄薄一層，最後再蓋上一般溫度的 GaAs layer[15, 16]。在許多文獻中說明此低溫成長 GaAs layer 的方式，由於 As 會取代 Ga ( $\text{As}_{\text{Ga}}$  anti-site)，容易形成 EL2 的缺陷[17]，這與本論文相同。因此在量測中也發現大量類似的 EL2 缺陷造成的量測影響，由此可知，從  $C$ - $V$  分析、 $C$ - $t$  分析在溫度為高溫時容易量測到缺陷訊號，在變溫  $C$ - $V$  的縱深圖中，位在  $0.15 \mu\text{m}$  電荷堆積的來源也是來自於 top GaAs layer 的 EL2 缺陷所貢獻。

此外，在表 4-1 中，不僅可以觀察到典型的 EL2 活化能 ( $0.75 \text{ eV} \sim 0.8 \text{ eV}$ ) [12]，也能發現偏小 ( $\sim 0.6 \text{ eV}$ ) 以及偏大的活化能值 ( $\sim 1.1 \text{ eV}$ )。對應於文獻的探討，許多研究團隊針對 EL2 缺陷去做分析，在 P. Leyral 等人的研究中[18]，發現 EL2 缺陷具有 metastable state 的特性，在 PL 量測上得到  $0.65 \text{ eV}$  的放射訊號；另外在 T. Wosinski 的研究中[19]，則發現 EL2 有兩種形態的能階訊號，一是在  $0.75 \text{ eV}$ ，另外則是在  $1.05 \text{ eV}$ 。皆能對應於本論文的實驗結果。

針對所量測到的缺陷，進一步以 DLTS 量測和  $C$ - $V$  量測估計各區段偏壓下缺陷濃度以及所對應的缺陷深度。先以 DLTS 量測觀點做說明，在做 DLTS 分析時，主要是利用週期性變化電壓施加於樣品上，以改變樣品中空乏區大小，進而獲得訊號值。藉由 DLTS 量測的結果，可得知其量測範圍內局部侷限能階的缺陷濃度 (trap concentration,  $N_t$ )。一般常見的缺陷濃度轉換方式，是建立在缺陷濃度遠小於背景摻雜濃度 (background doping concentration,  $N_d$ ) 的假設之下，即  $N_t \ll N_d$ ，並且假設缺陷濃度是均勻分佈於結構之中。然而，對於本研究的實驗方式，其假設不適用於估算空間中局部分佈的缺陷濃度，因此這裡重新推導適用於局部侷限能階的缺陷濃度轉換方式。首先，由 DLTS 原理得知，當缺陷能階所捕捉之電子得到足夠熱能後，其可由缺陷能階躍遷出至空乏區邊緣 (Edge Of Depletion, EOD)，而造成空乏區寬度改變 ( $\Delta X$ )，產生 DLTS 的訊號值  $\Delta C_{\text{DLTS}}$ ，如圖 4.9(a) 所示。並從 Poission's equation 可知：

$$V_R + V_{bi} = \frac{q}{2\varepsilon} N_d L_{Eod}^2 - \frac{q}{2\varepsilon} N_t L \quad (4-2)$$

當達到穩態時將兩邊微分求得空乏區變化量與曲線濃度關係：

$$0 = \left( \frac{q}{\varepsilon} N_d L_{Eod} \right) \cdot \Delta L_{Eod} - \left( \frac{q}{\varepsilon} N_t L \right) \cdot \Delta L \quad (4-3)$$

經過整理後可得：

$$N_t \cdot \Delta L = N_d L_{Eod} \cdot \Delta L_{Eod} / L \quad (4-4)$$

經由 DLTS 量測可以知道其缺陷訊號所產生的暫態電容變化影響到的空乏區寬度變化可以表示成：

$$\Delta L_{Eod} = \varepsilon \cdot A \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C + \Delta C_{DLTS}} \right) = \varepsilon \cdot A \frac{\Delta C_{DLTS}}{C^2} = L_{Eod} \frac{\Delta C_{DLTS}}{C} \quad (4-5)$$

$$N_t \cdot \Delta L = \frac{N_d}{L} \cdot L_{Eod}^2 \frac{\Delta C_{DLTS}}{C} \quad (4-6)$$

其中， $N_d$  為掃動電壓時對應之空乏區的背景摻雜濃度（即長晶時的摻雜濃度， $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）， $\varepsilon$  為半導體材料介電係數， $A$  為樣品的電極面積， $\Delta C_{DLTS}$  為 DLTS 量測的訊號值（如圖 4.6）， $C$  為在  $t_2$  秒時的暫態電容值， $C(t_2)$ ，且 DLTS 量測儀器讀取的電容差值（ $\Delta C_{DLTS} = C(t_2) - C(t_1)$ ）之時間比例為  $r = t_2 / t_1 = 11.5$ 。再來，從  $C-V$  量測觀點做說明，與 DLTS 量測相同的偏壓作對應，假設局部侷限能階的缺陷濃度是均勻分佈於此空乏區空間中，當在  $C-V$  量測時掃動此偏壓範圍的空乏區  $\Delta L$ ，如圖 4.9(a)，總共捕捉  $\Delta N_t$  的電子量，根據 Schottky 空乏理論可得知，捕捉的總電子量  $\Delta N_t$  滿足下式：

$$N_t \cdot \Delta L = \frac{N_d}{L} \cdot L_{Eod}^2 \frac{\Delta C_{DLTS}}{C} \quad (4-7)$$

其中， $N_t$  為量測局部侷限能階之空乏區中的缺陷濃度， $\varepsilon$  為半導體材料介電係數， $A$  為樣品的電極面積， $C$  和  $C + \Delta C_{DLTS}$  為能量測到此最大缺陷濃度時的溫度對應之電壓  $V_1$ 、 $V_2$  的高頻電容值（如圖 4.9(b)）。從圖 4.6 中不同偏壓下所對應到的 DLTS 訊號代表著各偏壓下的空乏區中所含有的缺陷濃度，以  $0 \text{ V} / -0.5 \text{ V}$  的 DLTS 頻譜為例，速率窗（rate window, rw）為 43 msec 的  $\Delta C_{DLTS}$  最大值約為 16

pF，此時所對應到 C-V 量測圖中的電容值約為 400 pF，所以可以估計出在 -0.5 V 時的缺陷跳出來的缺陷載子面濃度密度約為  $3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ，而接著缺陷濃度隨著空乏偏壓越大開始逐一遞減。

### 4-3 應力鬆弛之 InAs/GaAs 量子點 (MA043) 電性分析

在第一章中提到 S-K mode 是利用材料間的應力產生出自聚式量子點，因此這種量子點結構是受到相當大的應力，但隨著成長的厚度越厚，所能承受的應力也越大，當達到臨界厚度的時候量子點便發生應力鬆弛 (strain relaxation) 現象，而 InAs QD 的臨界厚度約為 3.0 ML，而當量子點發生了應力鬆弛後會引發銻原子群聚反應，導致量子點結構形成雙模態分別為 In-outdiffusion QDs (高能階) 與 In-cluster QDs (低能階) [20]。所以使用量子點厚度為 3.3 ML 的樣品 (MA043) 來比較未應力鬆弛與應力鬆弛下的量子點有何不同。

在 3.3 ML 量子點樣品 (MA043) 的 C-V 量測中，當偏壓掃到 -1.5 ~ -3.5 V 時可以觀察到電容平台，如圖 4.10 所示，代表著在此偏壓範圍下存在著載子累積。做電容電壓的高頻量測，使 Fermi level 的調變速度大於量子點中侷限載子的躍遷速率，實驗上所得到的 C-V 曲線即是單純的蕭基接面電容，不包含調變量子點中電荷所造成的電容平台，故隨頻率變化會有明顯的頻率響應效應，如圖 4.11 所示。比較為應力鬆弛樣品 (TR502)，不論高低頻率的量測條件下皆可觀察到量子平台，因此我們可推測未應力鬆弛樣品之載子躍遷速率是大於 1 MHz，如圖 4.12 所示；而應力鬆弛後樣品之載子躍遷速率則是約在 1 KHz。在先前的研究中 [21] 發現，由應力鬆弛而誘發的雙模態量子點在形成的過程中所產生的錯位缺陷會對量子點底層的空乏區寬度造成影響，進而使量子點內載子的躍遷速度減慢，故在 3.3 ML 樣品 (MA043) 中可以觀察到頻率響應。

在頻率響應的偏壓範圍下做導納頻譜量測，配合不同的量測溫度，每個偏壓下都可以得到一組電容對頻率圖 (C-F)，而大偏壓 -2.8 V 的量測結果如圖 4.13 所示，將其轉換為 G/F-F 圖，如圖 4.14 所示，圖中反曲點所對應的頻率值即是量子

點中載子躍遷速率。在圖4.13與圖4.14中，低溫78 K時載子躍遷的頻率約為 $2.8 \times 10^5$  Hz，升溫至130 K時反曲點出現在更低頻的 $1.6 \times 10^5$  Hz位置，而當溫度持續上升至300 K，對應頻率將往高頻方向移動。頻率與時間呈倒數關係，代表在78 K至130 K這溫度區間內量子點中的載子躍遷速率隨著溫度上升而減慢，這現象與以往我們認知的由熱激發所主導的載子躍遷速率將隨溫度上升而速度加快有所矛盾。

將各偏壓下所得到的導納頻譜量測結果繪製成時間常數對溫度倒數圖，如圖4.15所示，由圖中可發現3.3 ML 樣品 (MA043) 的載子躍遷速率大致分為兩個區域，低溫的載子躍遷速率基本上不隨溫度改變而變動，由穿隧機制主導。高溫時隨溫度上升載子躍遷速率增加，明顯受到熱激發所影響。值得注意的是當負偏壓大於2.6 V時，載子躍遷速率在溫度120 K附近有一V型的變化，屬於先變慢再變快的情形，根據先前的研究[21, 22]，此現象與兩群量子點間的載子轉移有關，在低溫78 K至120 K溫度區間內會先量測到高能階 In-outdiffusion QDs 的躍遷時間，其侷限能階與 GaAs 導帶間的能量差較小，因此載子的躍遷速率較快。而當溫度上升至140 K的過程中，高能階 In-outdiffusion QDs 中的載子會轉移至低能階 In-cluster QDs 中，Fermi-level 掃到低能階量子點，這時候量測到的載子是由較深的侷限能階躍遷而出，故我們得到的載子躍遷速率將減慢。由此我們可以知道兩群量子點間的載子轉移與偏壓、溫度皆有很大的關係。

將  $G/F-F$  實驗中所得到的載子躍遷速率與溫度平方乘積取對數後對溫度倒數作阿瑞尼士圖(Arrhenius plot)圖，如圖4.16所示，我們先針對熱激發主導載子躍遷速率的溫度區域以4-1式擬合，求出各偏壓下所對應的活化能值，如表4-2所示。由表中可知隨著外加負偏增大，Fermi-level 往量子點底部的方向掃動，量子點中的載子受熱激發躍遷而出時所必須克服的位能障即是由公式所擬合出的活化能。若將擬合出的活化能值與圖4.17中由 PL 量測所得到的能帶圖相比較，可以發現由電性量測所得到的模擬值遠小於由光性量測的結果，代表在高溫時的載子躍遷機制應該不是單純由量子點內部獲得足夠熱能後跳至 GaAs 導電帶的熱

躍遷。若同時考慮摻雜濃度與外加偏壓條件下，我們將會得到非常大的電場，以摻雜濃度  $N_D - N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、外加偏壓  $V_a = -3 \text{ V}$  為例，系統中得到的電場高達  $10^8 \text{ V/m}$ ，因此我們必須將電場效應考慮進受熱激發的載子躍遷過程中。由圖 4.15 可以知道，在負偏大於  $-2.6 \text{ V}$  下，溫度  $140 \text{ K}$  時載子躍遷機制處於熱激發與穿隧機制的臨界點。利用  $140 \text{ K}$  時的高頻  $C-V$  量測下的電容值，如圖 4.18 所示，可計算出空乏區寬度  $W$ 、電場  $E$ 、電位  $\Phi$ ，如圖 4.19 所示：

$$C_H = \frac{\epsilon A}{W} \quad (4-8)$$

$$F = \frac{q}{\epsilon} N_d (W - L_{\text{dot}}) \quad (4-9)$$

$$\Phi = \frac{q}{2\epsilon} N_d (W - L_{\text{dot}})^2 \quad (4-10)$$

其中  $C_H$  為高頻電容值、介電常數與自由空間電容率相乘  $\epsilon = 13.1 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 、金屬接面面積  $A = 5.024 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 、量子點於表面的距離  $L_{\text{dot}} = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ ，由圖 4.20 的轉縱深圖得到樣品的等效摻雜濃度  $N_d = 0.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，各偏壓下計算得到的電場與電位如表 4-9 所示。由模擬出的電位值可與圖 4-17 中 PL 量測所得的能帶圖相互對應，可知各偏壓下 Fermi-level 所掃到的能階位置。將模擬出的電位能與由  $G-F$  實驗所得到的活化能值相對應，可以發現在大負偏下的活化能遠小於電位能，因此我們推測在大偏壓下，載子的躍遷機制應屬於兩段式的放射過程，載子受熱激發後由侷限能階躍遷一段能量距離至某一能階位置後，再克服位能障礙後穿隧而出。將各偏壓下隨溫度變化的載子躍遷時間分別以公式 4-11 與公式 4-12 針對高溫區的熱躍遷與的低溫區的穿隧機制進行擬合

$$e_{th}(T) = \gamma T^2 \sigma_n \exp\left(-\frac{E_h}{kT}\right) \quad (4-11)$$

$$E_{\text{tun}}(F) = \frac{qF}{4\sqrt{2m^*E_b}} \exp\left(\frac{-4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m^*E_b^3}}{q\hbar F}\right) \quad (4-12)$$

其中  $F$  為電場、 $m^*$  為等效質量、 $E_b$  為穿隧能障 (tunneling barrier height)，由公式 4-12 可看出當外加偏壓固定時，穿隧速率是一個與溫度無關的固定值。大小

偏壓下載子躍遷時間的模擬結果如圖 4-21(a)、(b)所示，高溫區的熱躍遷位能障  $E_h$  即是活化能  $E_a$ ，而以低溫區的實驗數據則可得到穿隧位能障的高度，將其統計於表 5-3 中。由表 5-3 我們可知，小偏壓下模擬得到的穿隧位能障與活化能大小極為近似，此時的 Fermi-level 掃到較淺的能階，故低溫時載子的放射機制屬於純穿隧效應，當量測溫度升高，載子獲得足夠熱能，將改以單純熱激發的方式躍遷離開侷限能階，如圖 4-22(a)所示。而當外加偏壓增大，Fermi-level 掃到的能階位置較深，模擬得到的穿隧位能障  $E_b$  與 InGaAs QW 和 GaAs 導帶能階差相近。活化能大小則近似於侷限能階至 InGaAs QW 的能量距離。由此我們可知當溫度上升，載子會先由侷限能階躍遷至 InGaAs QW 能階後再穿隧而出，如圖 4-22(b)所示，屬於兩段式的載子放射機制，故將活化能與穿隧位能相加總後的值近似於電位能。二段式的載子躍遷過程即屬於聲子助穿隧效應 (phonon assisted tunneling) [23]，同時考慮電場效應與聲子耦合 (phonon coupling) 效應，電子與聲子間的偶合作用 (electron-phonon coupling) 對引起熱助穿隧 (thermally assisted tunneling) 有很大的幫助，而載子總躍遷速率為純熱躍遷速率與純穿隧速率的總合：

$$e_{total} = e_{th}(T) + e_{tun}(F) \quad (4-13)$$

由公式 4-13 可知，對載子的兩段式躍遷而言，其載子逃脫速率會遠比單純的熱躍遷或穿隧來得快。

## 4-4 總結

本章節主要利用  $C-V$ 、 $G-F$ 、DLTS、 $C-t$  等電性量測實驗來分析「完美 InAs/GaAs QD」(SH332)、「InAs/GaAs QD」(TR502)、「應力鬆弛 InAs/GaAs QD」(MA043) 三片樣品的載子放射速率關係與能帶結構。在「完美 InAs/GaAs QD」(SH332) 樣品的電性量測分析中利用  $G-F$  量測可以得到約 58 meV 的活化能與量子點電子能階基態與第一激發態之間的能量差 60 meV 相近，而其載子的速率在室溫下是快於 1 MHz (時間常數：1  $\mu$ sec)；在「InAs/GaAs QD」(TR502) 樣

品的電性量測分析中除了可以確定其電子放射速率與「完美 InAs/ GaAs QD」(SH332) 樣品的電子放射速率接近之外，從 DLTS 量測可以發現在量子點前的 GaAs 層中有一缺陷能階的存在，但由於此缺陷不會影響到量子點的能帶結構而改變電子的放射路徑；在「應力鬆弛 InAs/ GaAs QD」(MA043) 樣品的電性量測分析中利用  $C-V$  量測可以得到在室溫下量子點電子放射速率約為 1 KHz(時間常數：1 msec)，而這的結果也可以從  $G-F$  量測中驗證，此外利用變溫的方式量測  $G-F$  頻譜，可以發現其電子放射速率並非單純的熱放射方式而是電子會先由侷限於量子點能階躍中遷至較高的能階後再穿隧而出，屬於兩段式的載子放射機制。





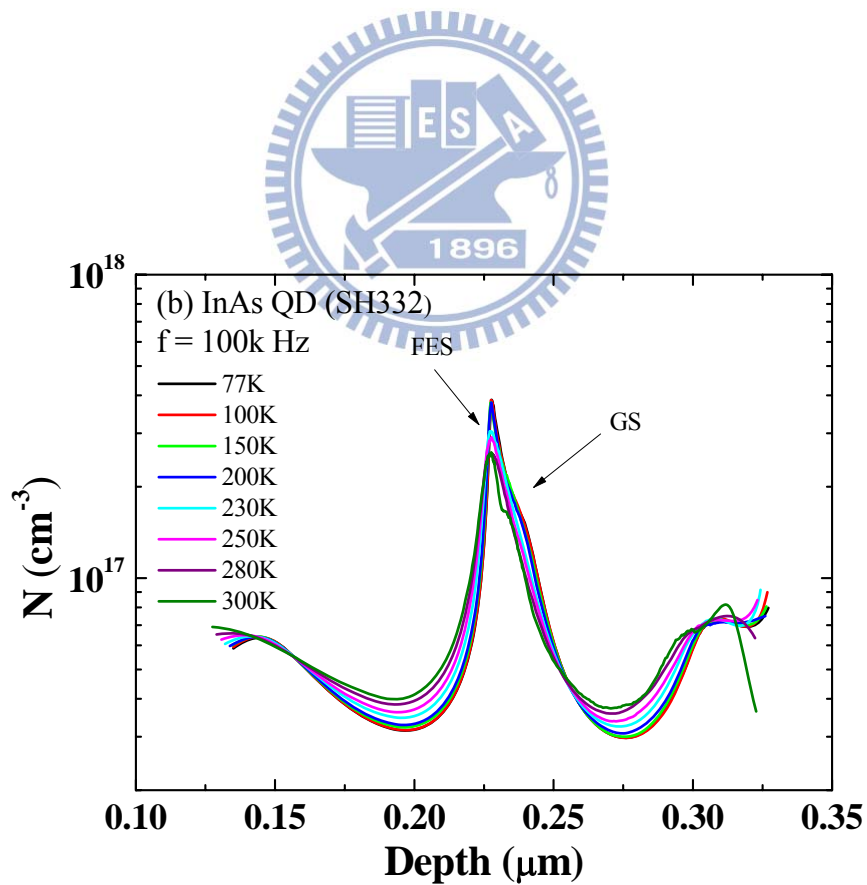
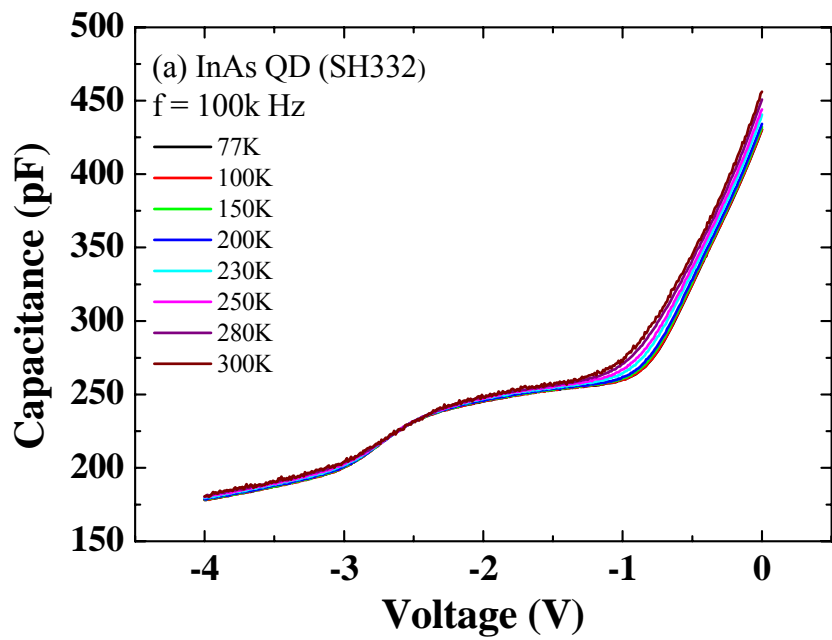


圖 4.1、InAs 量子點 (SH322) 在低溫 77 K 下改變頻率的(a) $C-V$  圖及其(b)轉縱深

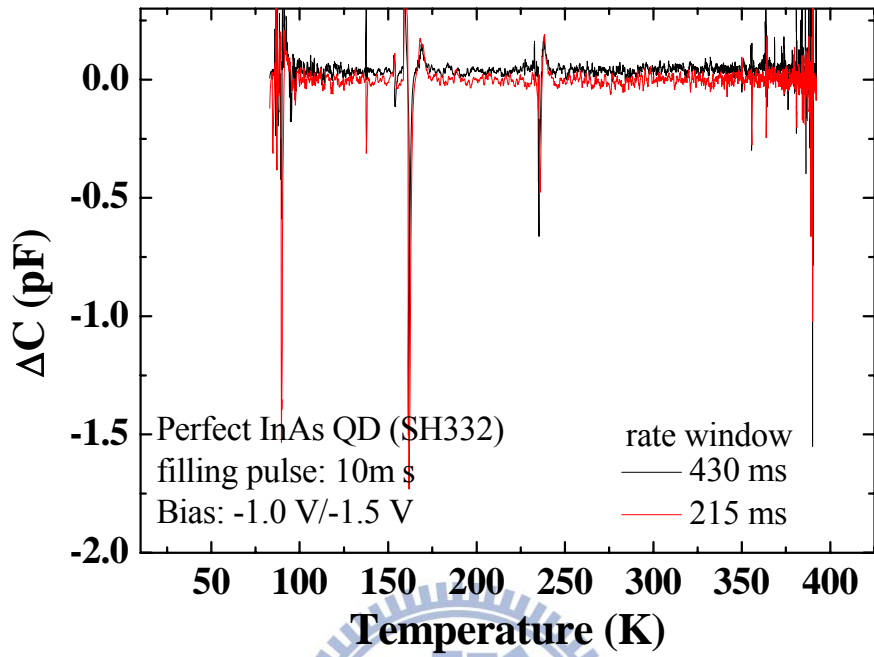


圖 4.2、InAs 量子點 (SH322) 之 DLTS 量測圖

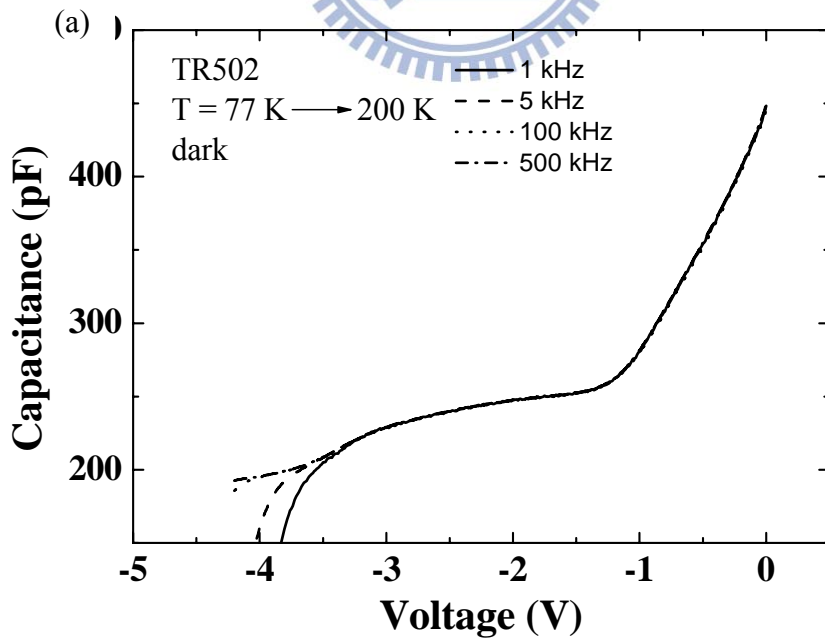


圖 4.3(a)、溫度 77 K~200 K 下變頻率 C-V 圖

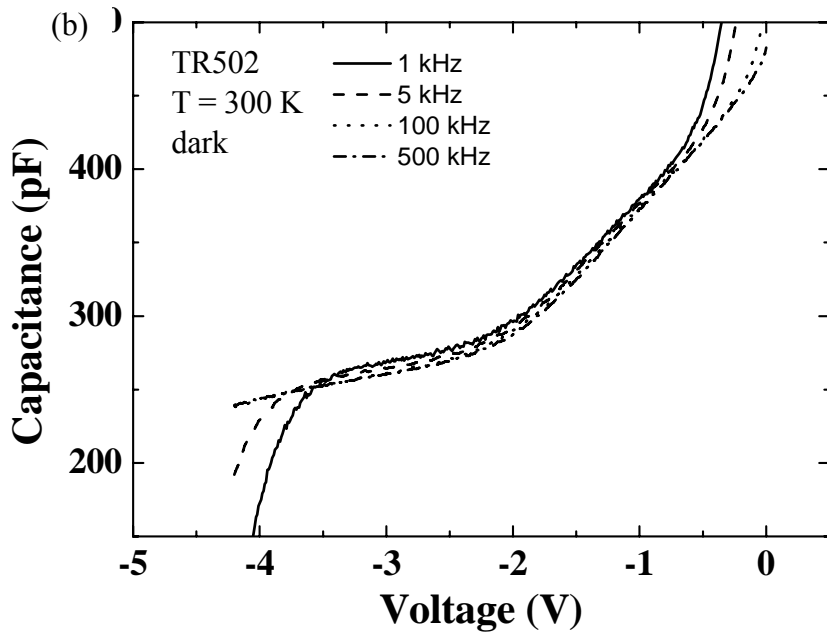


圖 4.3(b)、溫度 300 K 下變頻率  $C-V$  圖

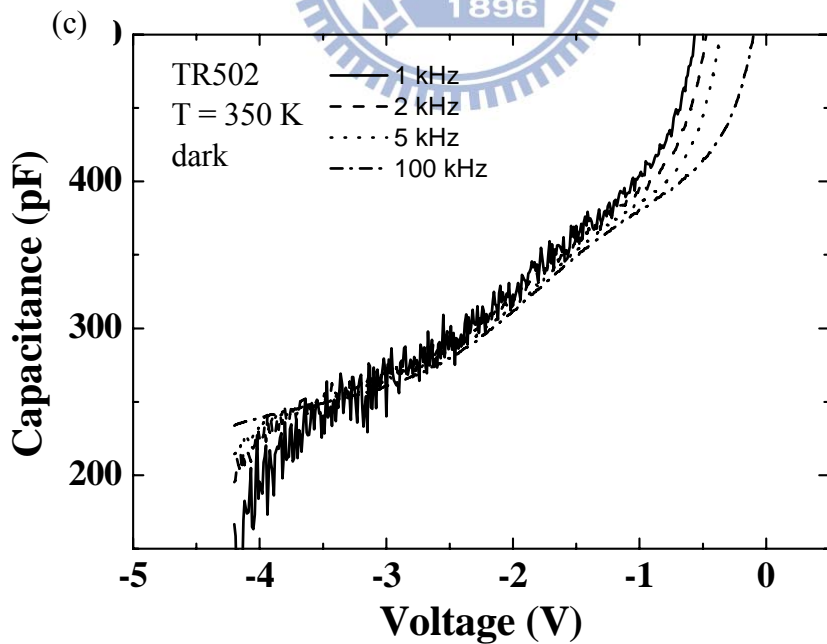


圖 4.3(c)、溫度 350 K 下變頻率  $C-V$  圖

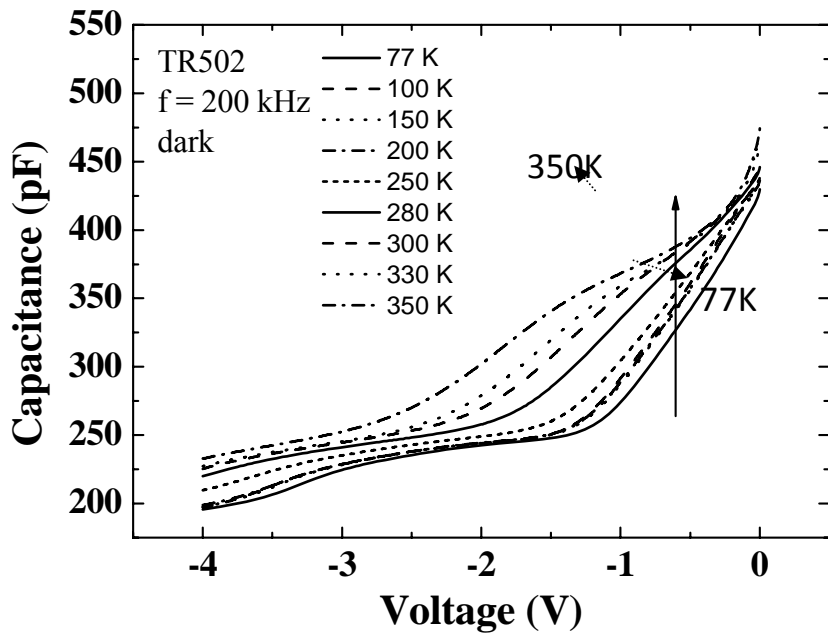


圖 4.4、定量測頻率 200 KHz 之變溫 C-V 圖

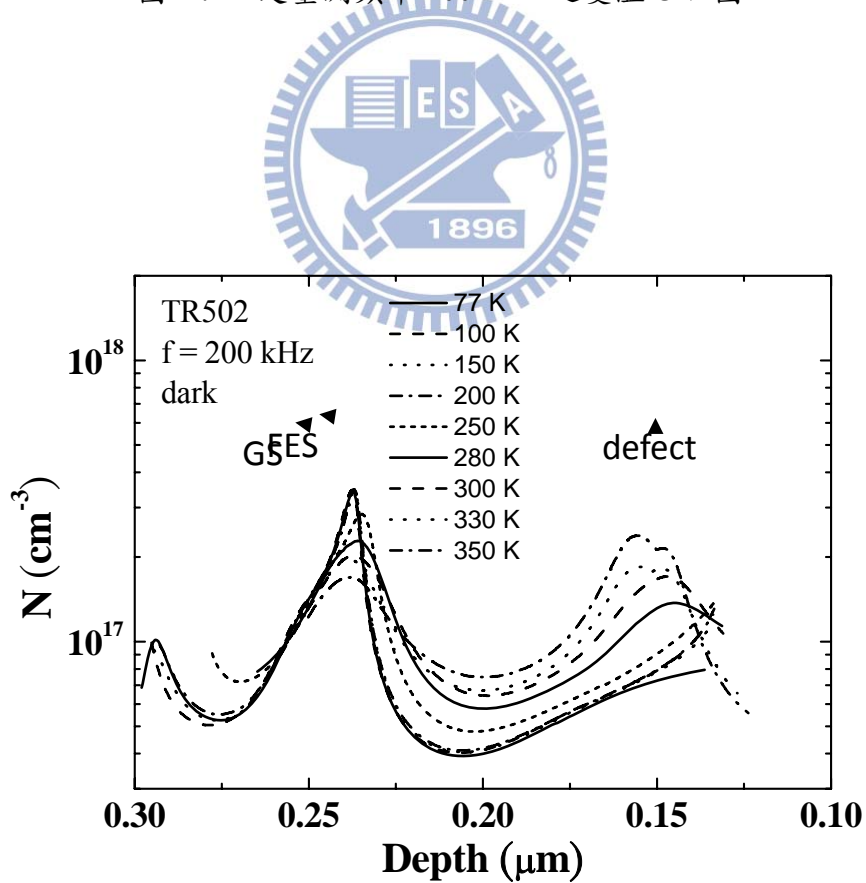


圖 4.5、定量測頻率 200 KHz 之變溫縱深分佈圖

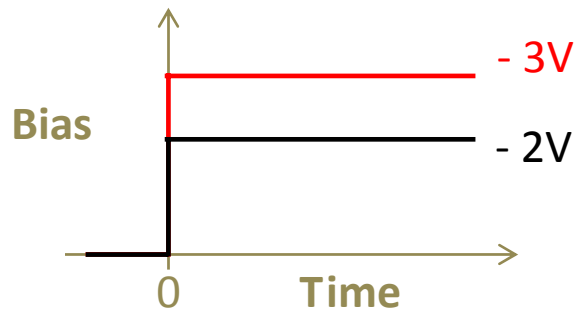


圖 4.6、量測  $C-t$  分析之外加偏壓與時間關係示意圖

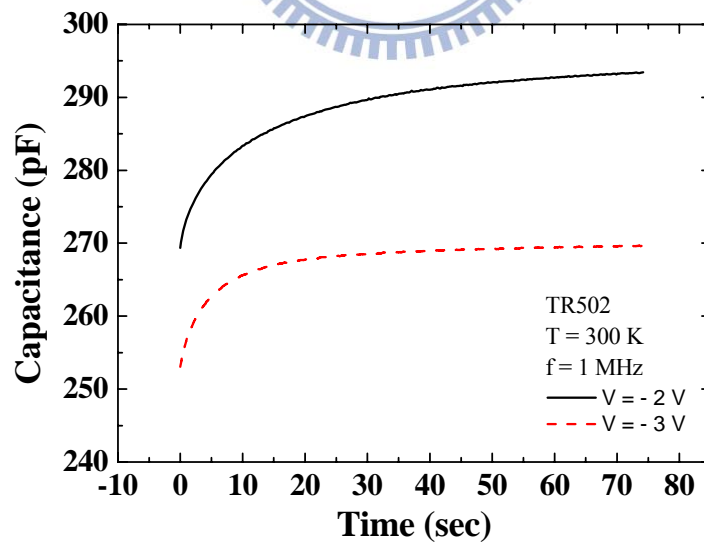


圖 4.7、溫度 300K 之量測頻率 1 MHz  $C-t$  圖

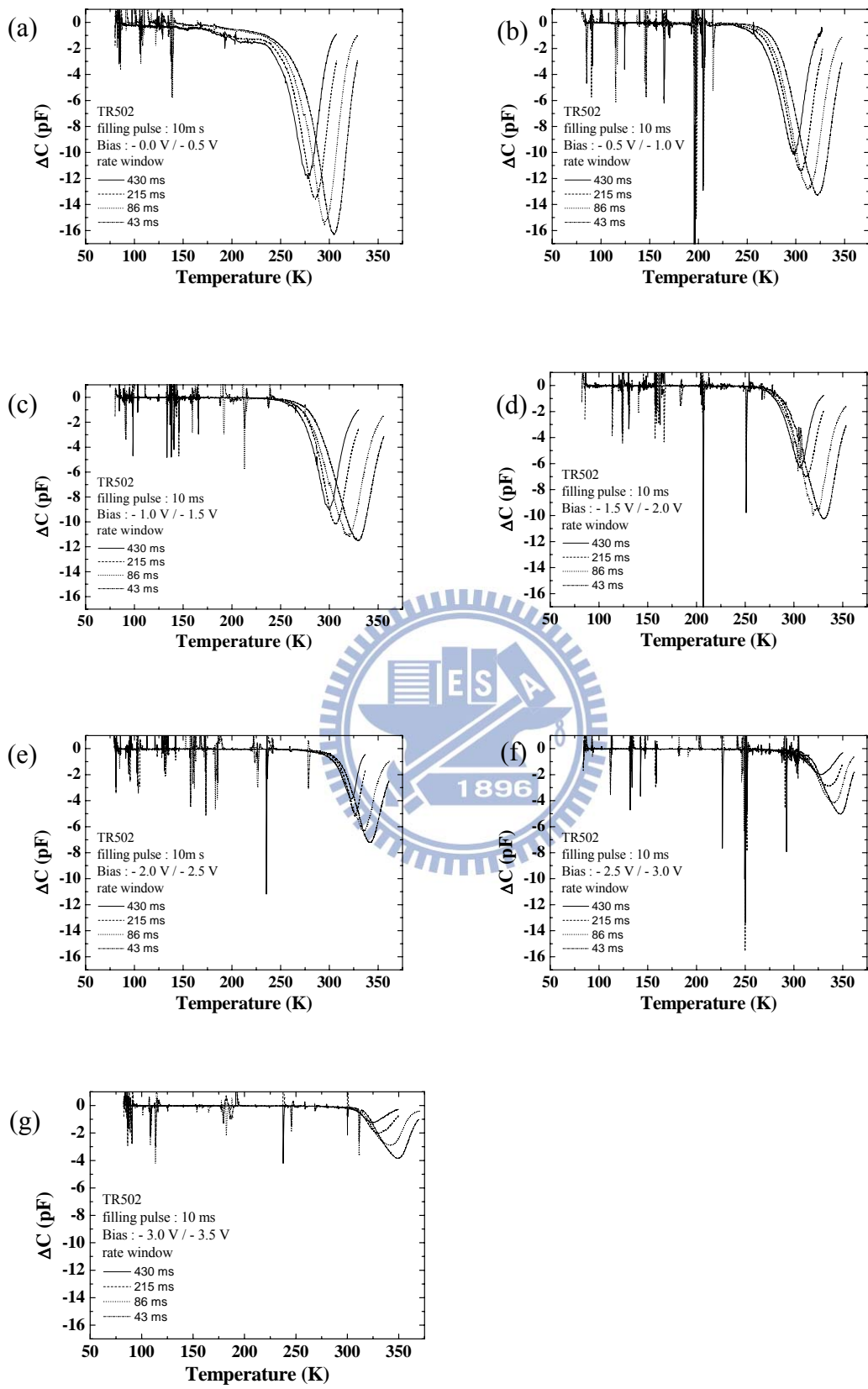


圖 4.8、各偏壓下載子放射之 DLTS 量測

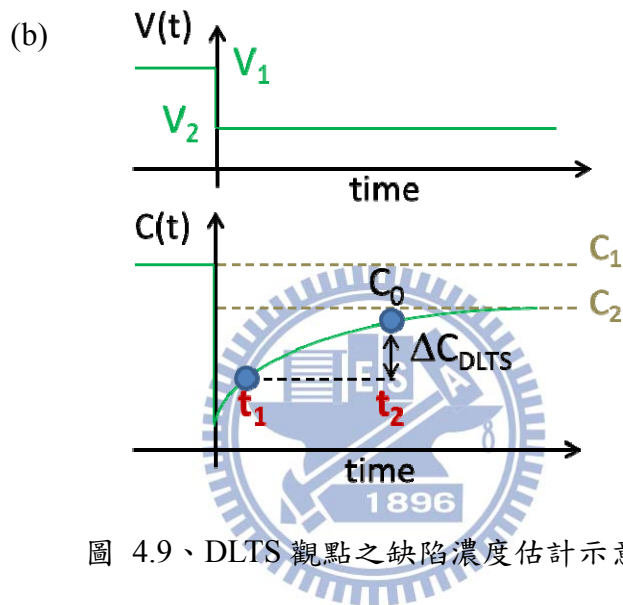
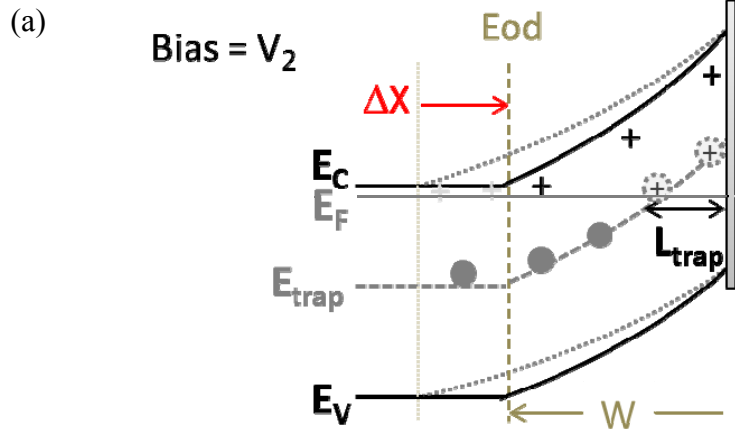


圖 4.9、DLTS 觀點之缺陷濃度估計示意圖

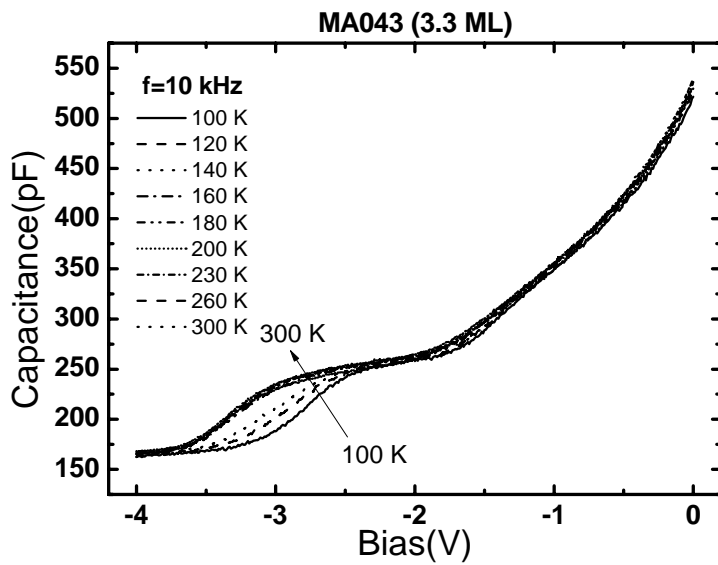


圖 4.10、3.3 ML 樣品 (MA043) 定頻變溫  $C-V$  圖

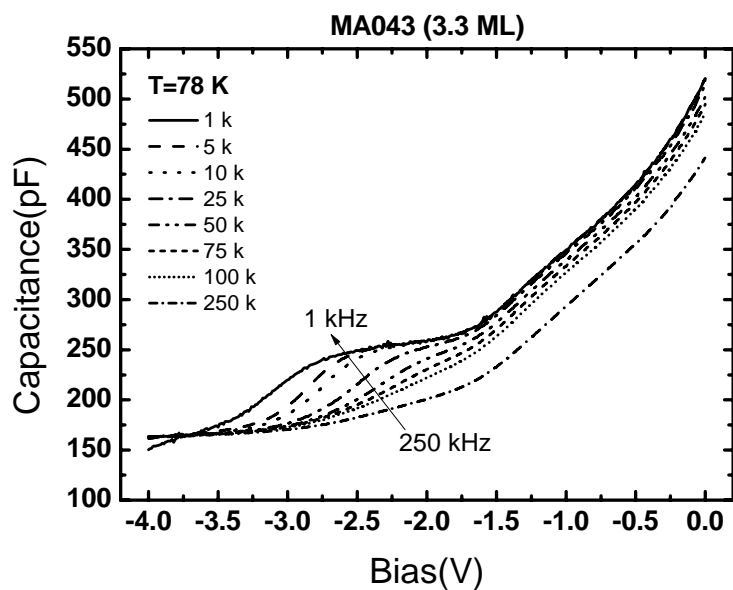


圖 4.11、3.3 ML 樣品 (MA043) 定溫變頻 C-V 圖

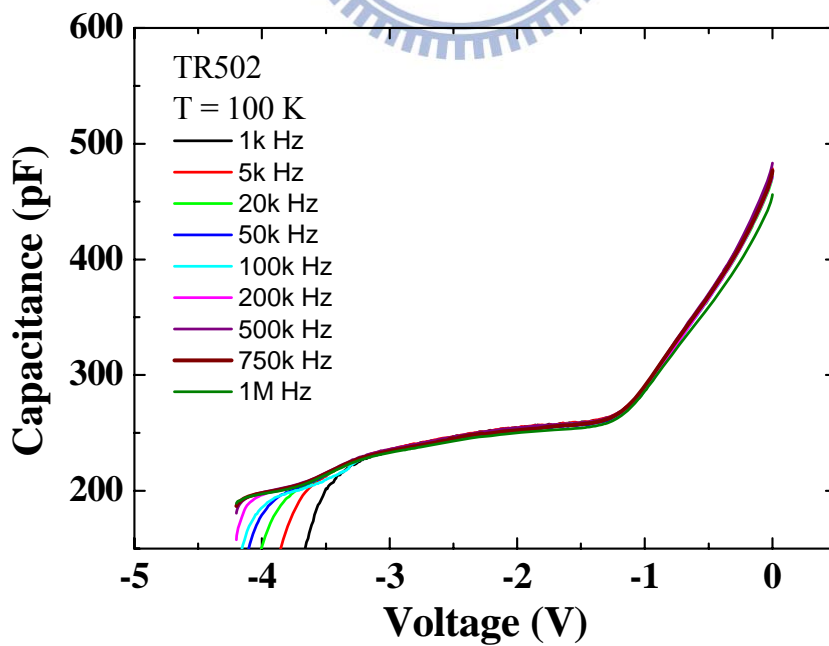


圖 4.12、2.2 ML 樣品 (TR502) 於溫度 100 K 之變頻 C-V 圖



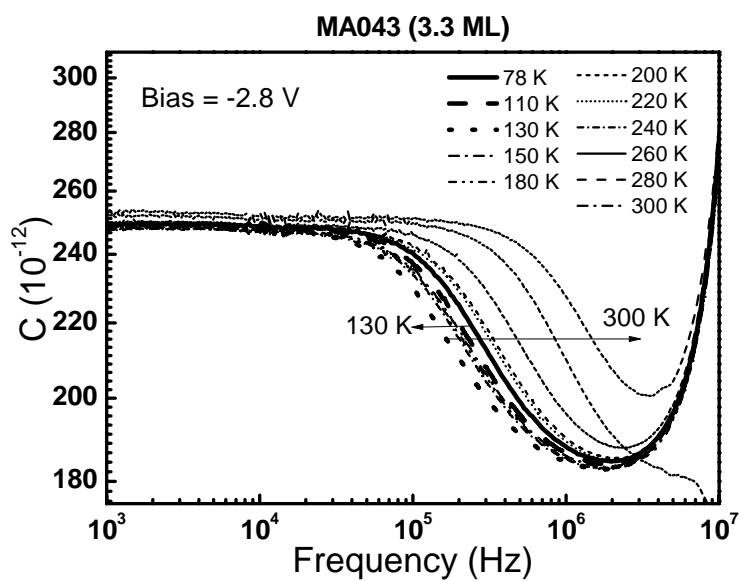


圖 4.13、3.3 ML 樣品 (MA043) 定偏壓變溫 C-F 圖

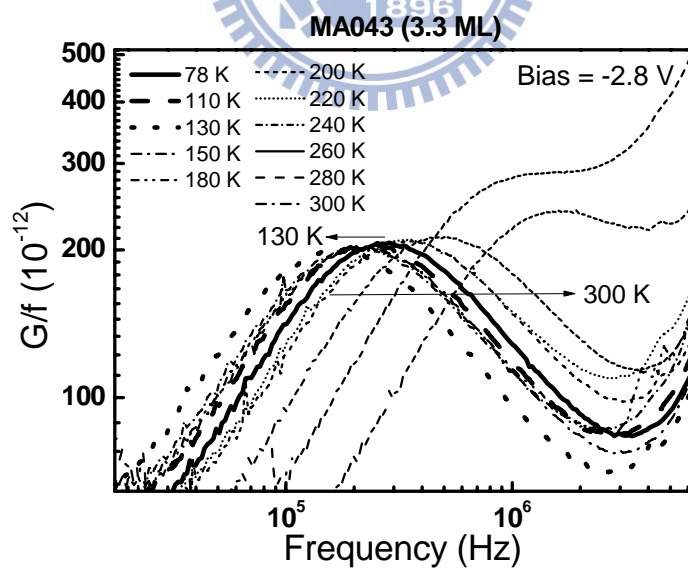


圖 4.14、3.3 ML 樣品 (MA043) 定偏壓變溫 G/F-F 圖

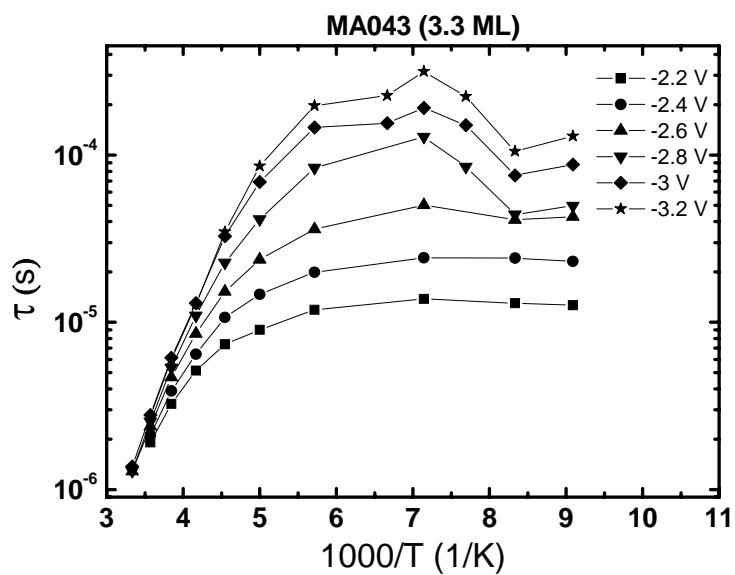


圖 4.15、3.3 ML 樣品 (MA043) 各偏壓下的時間常數 ( $\tau$ ) 對溫度倒數圖

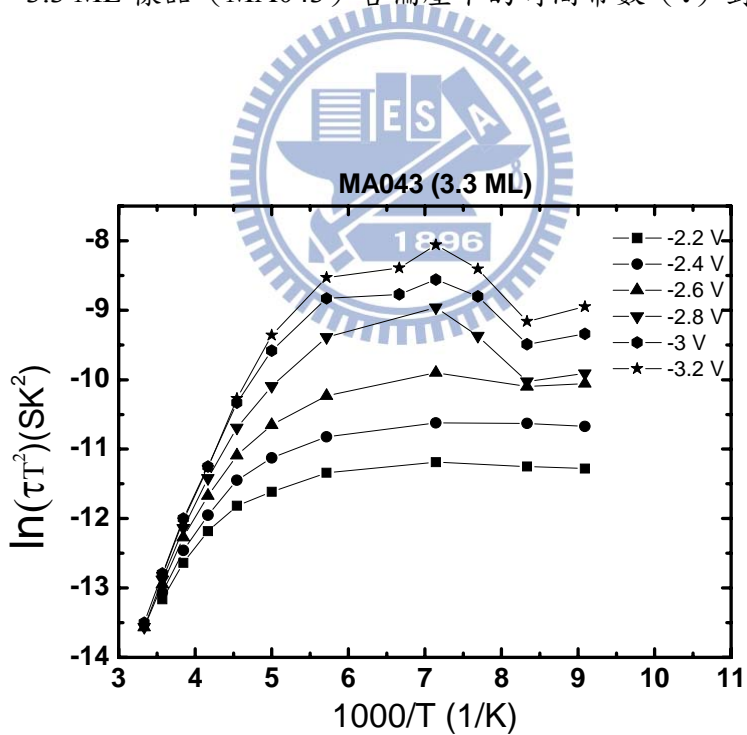


圖 4.16、3.3 ML 樣品 (MA043) 各偏壓下的阿瑞尼士圖

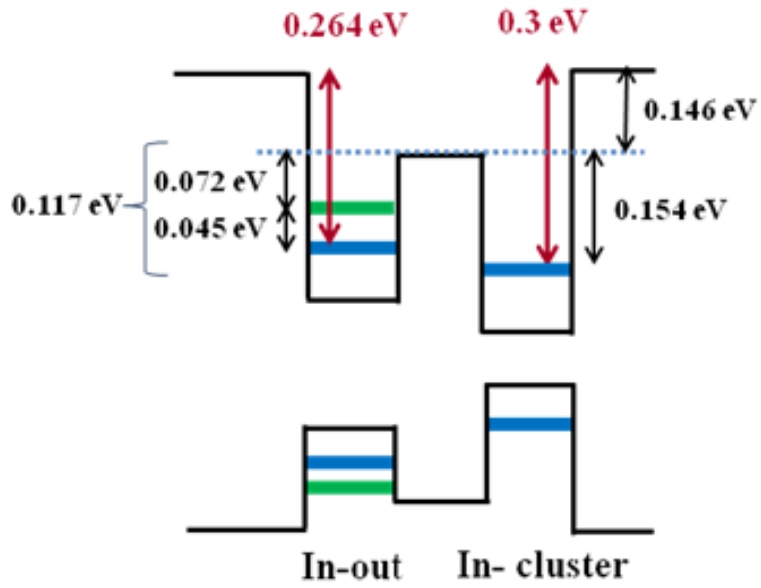


圖 4.17、3.3 ML 樣品 (MA043) 溫度 110K 能帶圖 (CB : VB = 7 : 3)

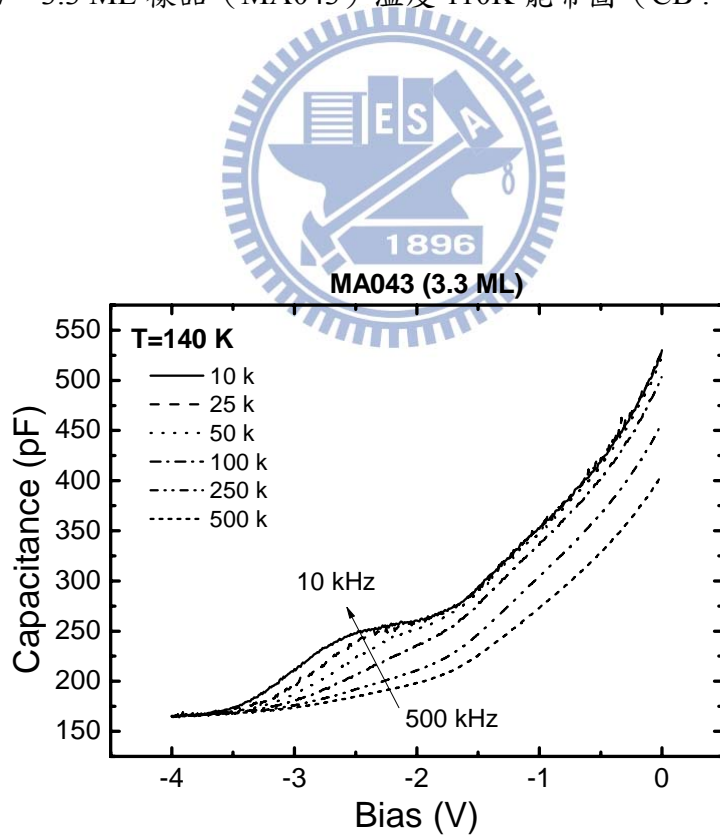


圖 4-18、3.3 ML 樣品 (MA043) 定溫 140K 變頻 C-V 圖

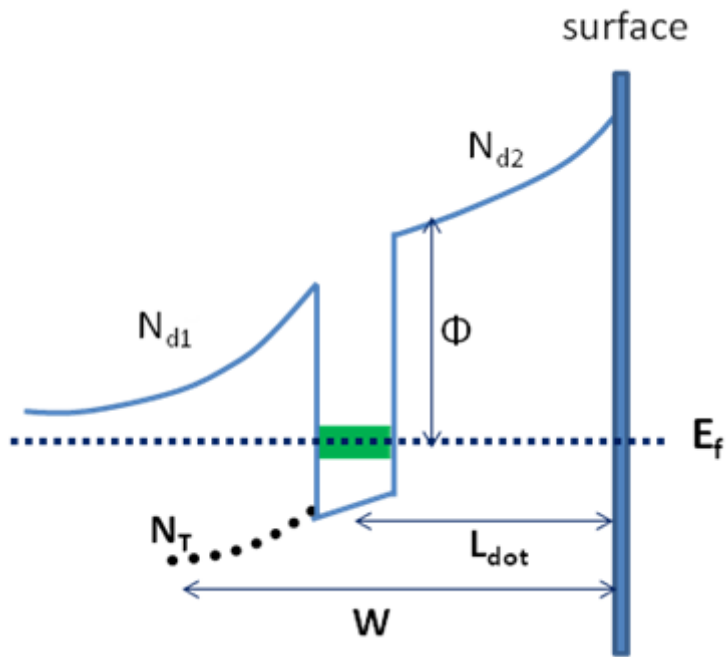


圖 4.19、3.3 ML 樣品 (MA043) 模擬能帶示意圖

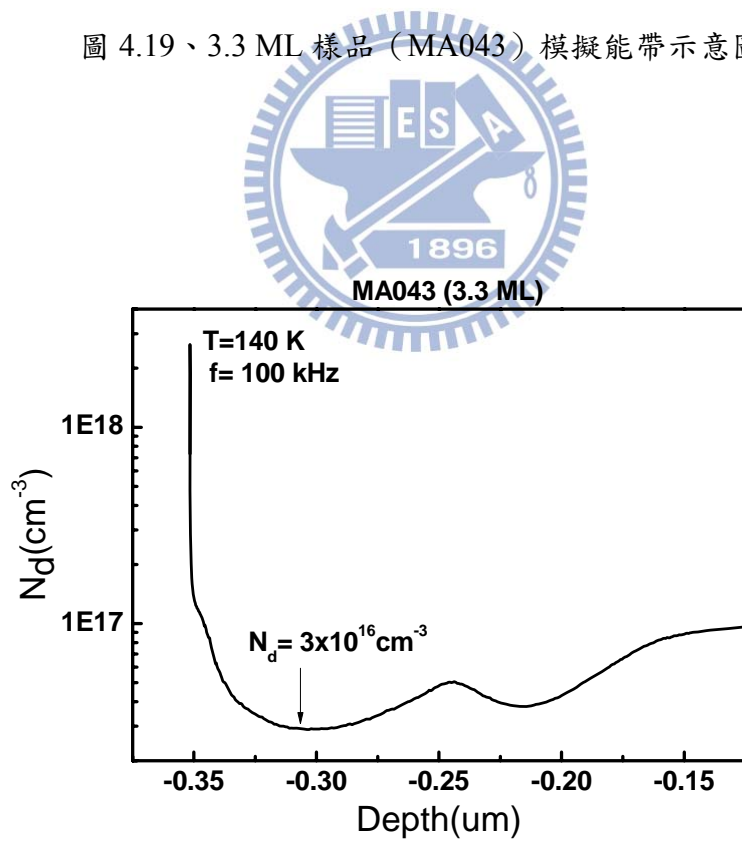


圖 4.20、3.3 ML 樣品 (MA043) 溫度 140 K 頻率 100 KHz 轉縱深圖

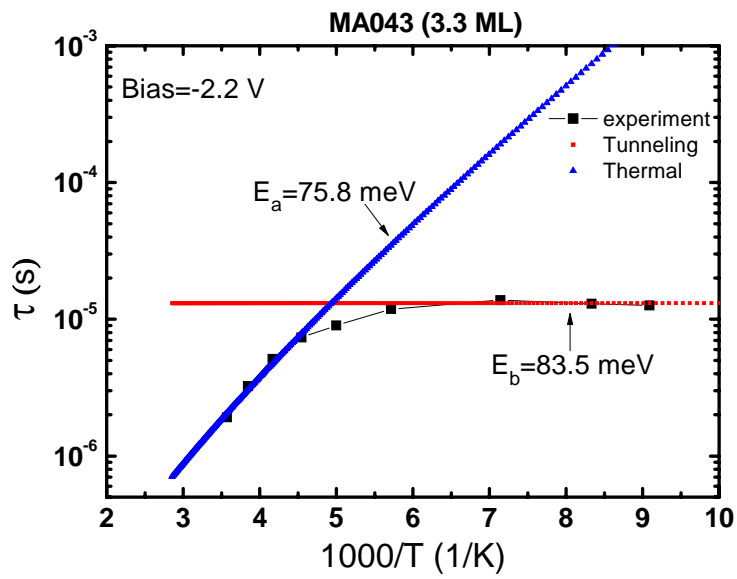


圖 4.21(a)、3.3 ML 樣品 (MA043) 在偏壓-2.2 V 兩段式模擬載子躍遷速率圖

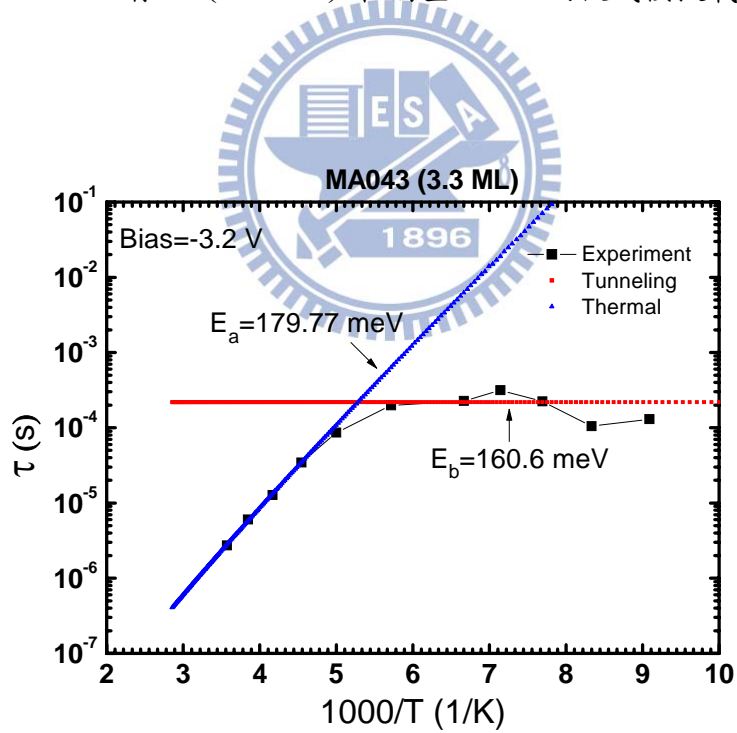


圖 4.21(b)、3.3 ML 樣品 (MA043) 在偏壓-3.2 V 兩段式模擬載子躍遷速率圖

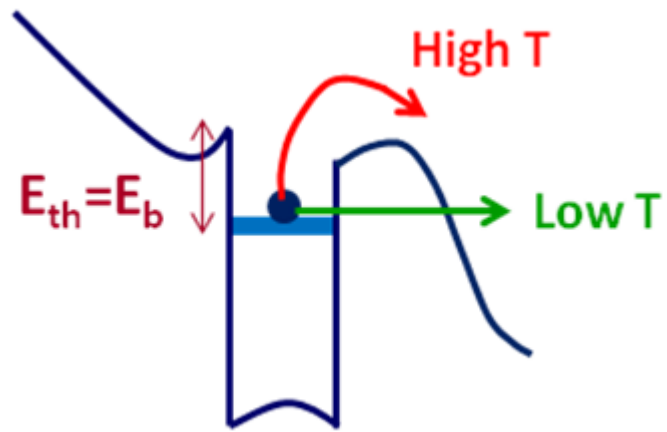


圖 4.22(a)、3.3 ML 樣品 (MA043) 小偏壓下載子躍遷路徑圖

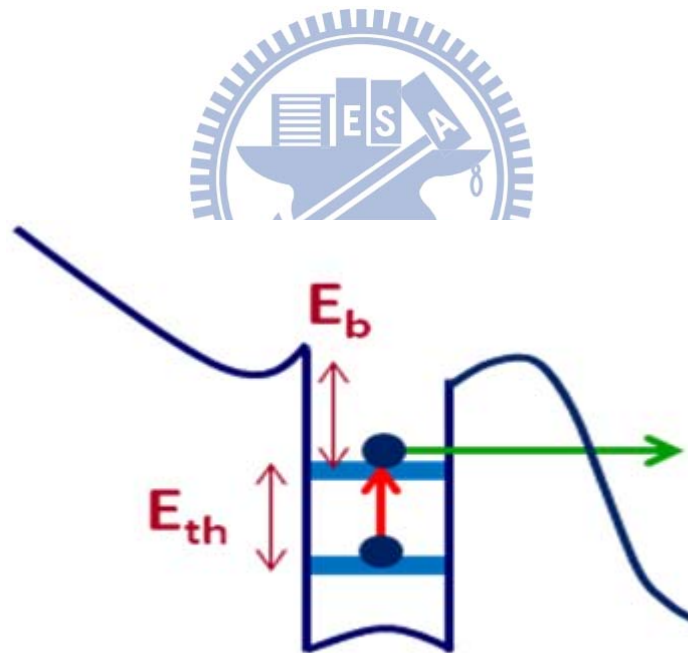


圖 4.22(b)、3.3 ML 樣品 (MA043) 大偏壓下載子躍遷路徑圖

表 4-1 各偏壓下之缺陷的活化能以及捕獲截面積

| Bias (V)          | $E_a$ (eV) | $\sigma_n$ (cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------|------------|-------------------------------|
| - 0.0 V / - 0.5 V | 0.580      | $4.517 \times 10^{-15}$       |
| - 0.5 V / - 1.0 V | 0.749      | $5.877 \times 10^{-13}$       |
| - 1.0 V / - 1.5 V | 0.599      | $1.476 \times 10^{-15}$       |
| - 1.5 V / - 2.0 V | 0.761      | $4.096 \times 10^{-13}$       |
| - 2.0 V / - 2.5 V | 1.079      | $7.982 \times 10^{-9}$        |
| - 2.5 V / - 3.0 V | 1.146      | $3.666 \times 10^{-8}$        |
| - 3.0 V / - 3.5 V | 0.810      | $4.142 \times 10^{-13}$       |



表 4-2 3.3 ML 樣品各偏壓下的活化能與捕捉截面積

| Bias (V) | $E_a$ (meV) | Capture Cross section (cm <sup>2</sup> ) |
|----------|-------------|--|
| -2.2     | 97.55       | $1.62 \times 10^{-18}$                   |
| -2.4     | 115.92      | $3.1 \times 10^{-18}$                    |
| -2.6     | 150.76      | $1.23 \times 10^{-17}$                   |
| -2.8     | 160.03      | $1.68 \times 10^{-17}$                   |
| -3.0     | 180         | $3.51 \times 10^{-17}$                   |
| -3.2     | 179.77      | $3.42 \times 10^{-17}$                   |

表 4-3 模擬的電位能與穿隧位能障和活化能的比較表

| $V_R$<br>(V) | $C-V$<br>$\Phi$ (meV) | $G-F$<br>$E_a$ (meV) | $G-F$<br>$E_b$ (meV) |
|--------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| -2.2         | 73                    | 76                   | 83                   |
| -2.4         | 116                   | 116                  | 100                  |
| -2.6         | 167                   | 151                  | 116                  |
| -2.8         | 239                   | 160                  | 134                  |
| -3.0         | 306                   | 180                  | 150                  |
| -3.2         | 369                   | 180                  | 160                  |





## 參考文獻

- [1] P. Krispin, J.-L. Lazzari, and H. Kostial, *J. Appl. Phys.* **84**, 6135 (1988).
- [2] W.-H. Chang, W. Y. Chen, M. C. Cheng, C. Y. Lai, and T. M. Hsu, *Phys. Rev. B* **64**, 125315 (2001).
- [3] G. Vicent, D. Bois, and P. Pinard, *J. Appl. Phys.* **46**, 5173 (1975).
- [4] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- [5] 陳宜屏, 交通大學電子物理研究所碩士論文, “氮含量與砷化銦厚度對砷化銦/砷化鎵量子點光性影響”, (2003).
- [6] C. M. A. Kapteyn, F. Heinrichsdorff, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, *Phys. Rev. B* **60**, 14265 (1995).
- [7] J. Ibanez, R. Leon, and D. T. Vu, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2013 (2001).
- [8] P. N. Brounlov, A. Polimeni, S. T. Stoddart, M. Henini, L. Eaves, and P. C. Main, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1092 (1998).
- [9] C. M. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, and D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1573 (2000).
- [10] 陳育志, 交通大學電子物理研究所碩士論文, “摻雜不同氮含量的 InAs/InGaAs 量子點與不同長晶速率的 InGaAsN 單一量子井之電性研究”, (2003).
- [11] C. M. A. Kapteyn, F. Heinrichsdorff, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, N. D. Zakharov, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **60**, 14265 (1999).
- [12] G. M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea, *Electronics Letters* **13**, 191 (1977).
- [13] A. C. Irvine and D. W. Palmer, *Physical Review Letters* **68**, 2168 (1992).
- [14] N. C. Chen, P. Y. Wang, and J. F. Chen, *J. Appl. Phys.* **83**, 1403 (1998).
- [15] Mikhail V. Maximov, Igor V. Kochnev, Yuri M. Shernyakov, Sergei V. Zaitsev, Nikita Yu. Gordeev, Andrew F. Tsatsul'nikov, Alexey V.

- Sakharov, Igor L. Krestnikov, Petr S. Kop'ev, Zhores I. Alferov, Nikolai N. Ledentsov, Dieter Bimberg, Alexander O. Kosogov, Peter Werner and Ulrich Gösele, *Jpn J. Appl. Phys.* **36**, 4221 (1997).
- [16] Ming-Chin Chen, Hao-Hsiung Lin, and Chih-Wei Shie, *J. Appl. Phys.* **83**, 3061 (1997).
- [17] M. O. Manasreh, D. C. Look, K. R. Evans and C. E. Stutz, *Phys. Rev. B* **41**, 10272 (1990).
- [18] P. Leyral, G. Vincent, A. Nouailhat, G. Guillot, *Solid State Comm.* **42**, 67 (1982).
- [19] T. Wosinski, *Appl. Phys. A* **36**, 213 (1985).
- [20] 林妍君, 交通大學電子物理研究所碩士論文, ”應力誘發之雙模態 InAs/InGaAs 量子點特性”(2011).
- [21] 張佑誠, 交通大學電子物理研究所碩士論文, ”應力鬆弛對 InAs/InGaAs 量子點”(2010).
- [22] 傅昱翔, 交通大學電子物理研究所碩士論文, ”InAs 量子點中缺陷效應影響下之量子躍遷機制”(2009).
- [23] V. Ciulin, S. G. Carter, M. S. Sherwa, Huntington, and L. A. Coldren, *Phys. Rev. B* **70**, 115312 (2004).

## 第五章 光激發電性理論與量測

在上述的章節中，我們利用長厚量子點來改變電子能階的深度以達到調變量子點中電子放射時間常數從毫數秒 (msec) 等級橫跨到微秒 ( $\mu\text{sec}$ ) 等級，並利用電性量測作了一系列的分析，確立量子點的能階結構與能階上佔據電子放射行為。由於 InGaAs 材料對於未來工程上如太陽能電池、光偵測器、光記憶體等等應用是相當熱門的，也因此瞭解受光後的 III-V 材料及包含量子點元件中產生的光載子對於能帶的影響以及其放射行為是相當重要的。所以，本章節將探討選擇照射不同光源能量 ( $0.8\text{ eV} \sim 1.56\text{ eV}$ ) 來激發量子點中的自生多餘光載子 (excess generation photo-carriers)，並探討這些過量的自生多餘光載子在量子點，藉由電性量測分析其光載子在量子點能帶結構中的放射行為所帶來的影響。在探討照光的實驗結果前，我們需要在理論模擬上去探討在照光前後時載子在量子點能帶上的分佈所造成  $C-V$  量測的影響，因此本章節將從完整的模擬未照光  $C-V$  量測圖瞭解隨著溫度變化下熱平衡所產生的載子分佈是如何影響  $C-V$  量測。接著改變光源的功率去探討過量的自生多餘載子造成能帶結構上的變化在  $C-V$  量測的影響，最後則是將模擬的結果與實驗結果作一系列的樣品比較並提出合理的模型機制來解釋。

### 5-1 量子點電容電壓 ( $C-V$ ) 模擬

在瞭解光激發後的量子點電性特性之前，必須先清楚的了解在未照光的狀態下，量子點裡的載子躍遷機制是如何影響整個能帶。也因此，要將這些問題解答就必須從電容電壓 ( $C-V$ ) 模擬的方式來著手，因此在此節我們將從基礎的 Poisson's equation 理論模擬量子點怎樣的能帶結構上與實驗結果相符。

在模擬電容之前我們必須先瞭解儀器是如何量測電容，而在本小節中我們將電容電壓模擬分為兩部分：(1) 費米能階掃至量子點能階後產生載子的交流調變 (AC modulation) (2) 費米能階未掃至量子點能階在前空乏前層 GaAs 時從蕭特

基區域空乏變成蕭特基區域與量子點區域空乏。首先在電容量測上，HP 4194 所量測電容其實是給壓降量電容，從電容與電壓的關係式： $C = dQ/dV$  可知電容值是根據給一壓降下此時空乏區邊緣所被量測到的自由電子數量，經過轉換得出所對應的電容值，如圖 5.1(a)所示。瞭解了儀器如何量測電容變化之後，接下來將利用 Poisson's 方程式解出電容電壓量測曲線。

(1) 費米能階掃至量子點能階後產生載子的交流調變 (AC modulation)：

在費米能階掃至量子點能階時會發生兩個效應，分別是直流空乏效應 (DC depletion) 與交流載子調變效應 (AC modulation)。所謂的直流空乏效應指的是當量子點中的載子隨著偏壓增大時，因為能帶彎曲使得載子必須受電場影響穿隧至 GaAs 層的導帶，這時量子點中的載子開始減少所以造成當空乏不同深度之量子點能階時因為掃出的載子越來越少，所以在相同的電壓變化，其可以空乏的寬度會越來越多，我們將此概念套用在 Poisson's 方程式中為：

$$V_R + V_{bi} = \frac{q}{2 \cdot \epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_2)^2 - \frac{q}{\epsilon} \cdot n_{QD} \cdot L_2 \quad (5-1)$$

其中  $V_R$  為樣品上所施加的逆向偏壓、 $V_{bi}$  為蕭特基能障所造成的壓降、 $L_1$  為空乏至量子點後層 GaAs 層的空乏寬度、 $L_2$  為前層 GaAs 層寬度、 $n_{QD}$  為量子點內的載子濃度 (面電荷密度)；其能帶示意圖如圖 5.1(b)所示。由於在第四章節中提到量子點面密度約為  $3 \sim 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，所以我們假設量子點面密度為  $3.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，然後每個量子點都捕捉了兩個電子，因此估算出量子點內的電荷密度為：

$$n_{QD} = 3.5 \times 10^{10} \times 2 = 7 \times 10^{10} (\text{cm}^{-2}) \quad (5-2)$$

假設費米能階在掃描量子點能階時，量子點內的載子都未躍遷出來，也就是說  $n_{QD}$  在  $L_1$  的變化來說為一常數項，因此將 5-1 式對  $L_1$  微分可得：

$$\Delta V_R = \frac{q}{\epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_2) \cdot \Delta L_1 \quad (5-3)$$

其中  $\Delta V_R$  為  $V_R$  對  $L_1$  的微分微變量、 $\Delta L_1$  為  $L_1$  的微分微變量；接著求出在

此空乏區寬度的微變量下可以掃出的自由載子電荷量 ( $\Delta Q$ ) 可表示為：

$$\Delta Q = q \cdot N_d \cdot \Delta L_1 \cdot A \quad (5-4)$$

其中 A 為樣品電極的面積，所以從  $C = dQ/dV$  的關係求出電容值：

$$C = \frac{q \cdot N_d \cdot \Delta L_1 \cdot A}{\frac{q}{\epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_2) \cdot \Delta L_1} = \frac{\epsilon \cdot A}{L_1 + L_2} \quad (5-5)$$

上述的公式都是在描述量子點中的載子未被費米能階掃出去的狀況，因此接下來我們可以設計量子點中各能階載子受費米能階掃出後與後層 GaAs 寬度的關係：

$$q \cdot n \cdot A = C_{QD} \cdot V_{QD} = C_{QD} \cdot [V_{CB} - E(L_1)] \quad (5-6)$$

$$E(L_1) = \frac{q}{2 \cdot \epsilon} N_d L_1^2 \quad (5-7)$$

其中  $C_{QD}$  為量子點中各能階的態密度 (Density of State, DOS)、 $V_{QD}$  為量子點內部所有載子產生的壓降，而各能階載子被費米能階掃出的關係為  $V_{CB} - \frac{q}{2 \cdot \epsilon} N_d L_1^2$ ，因此量子點各能階的態密度與後層 GaAs 空乏區寬度關係如圖 5.2(a) 所示，在此為設計一個活化能約為 200 meV 的高斯分佈的態密度。確定的量子點中載子所產生的直流空乏效應，接著就必須考慮載子受交流訊號調變效應；若考慮載子受交流訊號調變了話，在  $\Delta L_1$  的微分微變量下壓降跟電荷變化量都與  $L_1$  有關，所以壓降與電荷的微變化量 ( $\Delta V_R$ 、 $\Delta Q$ ) 與電容 ( $C$ ) 可表示成：

$$\Delta V_R = \frac{q}{\epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_2) \cdot \Delta L_1 + \frac{q}{\epsilon} \cdot \Delta n \cdot L_2 \quad (5-8)$$

$$\Delta Q = q \cdot N_d \cdot \Delta L_1 \cdot A + q \cdot \Delta n \cdot A \quad (5-9)$$

$$C = \frac{q \cdot N_d \cdot \Delta L_1 \cdot A + q \cdot \Delta n \cdot A}{\frac{q}{\epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_2) \cdot \Delta L_1 + \frac{q}{\epsilon} \cdot \Delta n \cdot L_2} = \frac{C_2 \cdot (C_1 + C_{QD})}{C_1 + C_2 + C_{QD}} \quad (5-10)$$

最後將這三個狀況利用 Mathcad 數學軟體模擬  $C-V$  曲線如圖 5.2(b) 所示。圖中就可以發現受到直流空乏效應 (DC depletion) 時比未受到直流空乏

效應的曲線有抬升現象，這也符合在相同的空乏區（電容值）下受到直流空乏效應下會產生較大的逆偏壓，亦即此量子點內的載子濃度比未受直流偏壓效應來的載子濃度低（量子點內載子躍遷出去）；再較受交流調變效應與直流空乏效應曲線，可以發現交流調變載子下產生一個電容平台，這平台就是量子點中的載子因被調變到，導致費米能階被載子累積固定住而產生電容平台。接著為了要瞭解此量子點內載子的濃度變化與  $C-V$  曲線變化相關性，我們再設計兩個狀況來比較。第一個狀況將模擬高溫（HT）下量子點內的載子分佈較低溫（LT）寬廣，但前提是量子點內載子濃度不變（事實上量子點內載子濃度應該會隨著溫度升高而造成侷限載子能力下降）；第二個狀況將模擬量子點填充的效應（Filling），原本每個量子點內填入 2 個電子變成填入 4 個電子的  $C-V$  狀況，其載子分佈圖如圖 5.3(a) 所示。圖中可以發現原本載子的濃度固定約為  $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，HT 與 LT 的分別就是載子分佈寬度不同，而 Filling 的載子濃度則是其餘兩者的兩倍（ $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ），最後模擬出來的  $C-V$  曲線如圖 5.3(b) 所示。比較 HT 與 LT 的狀況，由於其量子點內部的載子濃度是相同的，所以在一開始的壓降是一樣的（約在  $-2 \text{ V}$  的位置），隨著偏壓增加 HT 與 LT 不同的地方在於平台的明顯程度，HT 的狀況下可以發現平台的形狀變得不明顯，幾乎快成了蕭特基曲線，但空乏完全部的量子點內載子後，最後 HT 與 LT 的偏壓條件又相同了，所以最後還是重合（約在  $-6 \text{ V}$  的位置）。接著再比較 LT 與 Filling 的狀況；Filling 填充的數量為 LT 的兩倍，因此在一開始空乏到量子點時內部的載子濃度不同，所以 Filling 的狀況其壓降比較 LT 狀況小（約在  $-1.7 \text{ V}$  的位置），隨著偏壓增加，空乏寬度也隨之增加，從量子點內被空乏的載子卻變多了，這也表示可以形成的電容平台也比較明顯如圖 5.3(b) 所示。

(2) 費米能階未掃至量子點能階前在空乏前層 GaAs：

在剛開始空乏蕭特基元件時應該事先空乏蕭特基區域後，接著同時空乏蕭

特基與量子點區域，而這個轉變偏壓在不同的樣品上便會有不同的偏壓點，因此很難去界定在什麼條件下的偏壓才會轉變，因此我們在此都考慮偏壓為 0 V 時就開始同時空乏量子點與蕭特基區域。在費米能階未掃到量子點能階前、偏壓為 0 V 時其能帶示意圖如圖 5.4(a) 所示。其能帶結構有兩個邊界條件；第一個是外加偏壓為 0 V 所以可得其 poisson 's 方程式與方程式 5-1 相同。第二個則是在量子點區域取一高斯

$$\frac{q}{2 \cdot \epsilon} N_d (2 \cdot L_3)^2 - \frac{q}{\epsilon} \cdot C_{QD} \cdot V_{QD} \cdot L_3 = 0 \quad (5-11)$$

面其偏壓也為 0 V，如圖 5.4(a) 中的虛線方框所示，此時量子點前後的空乏區寬度相同（亦即  $L_1 = L_3$ ）所以可得：

$$\frac{q}{2 \cdot \epsilon} N_d (2 \cdot L_3)^2 - \frac{q}{\epsilon} \cdot C_{QD} \cdot V_{QD} \cdot L_3 = 0 \quad (5-11)$$

因此從式中便可以決定  $L_3$  的寬度約為 4.3 nm。接著開始增加偏壓後 5-11 式便必須改寫成：

$$\frac{q}{2 \cdot \epsilon} N_d (2 \cdot L_3)^2 - \frac{q}{\epsilon} \cdot C_{QD} \cdot V_{QD} \cdot L_3 = V \quad (5-11)$$

這個時候其能帶結構示意圖如圖 5.4(b) 所示，在量子點往蕭特基表面離  $L_3$  處便有一個壓降  $V$  表示，而此處由於此壓降  $V$  的產生會造成一個如山谷狀（valley）的能帶結構，其侷限的載子電荷濃度  $Q$  可表示為：

$$Q = Q_0 \cdot \exp\left(\frac{-V}{k \cdot T}\right) \quad (5-12)$$

因此多了這項山谷狀的能帶結構所侷限的載子，poisson's 方程式也就必須改寫為：

$$V_R + V_{bi} = \frac{q}{2 \cdot \epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_2)^2 - \frac{q}{\epsilon} \cdot n_{QD} \cdot L_2 - \frac{Q_0}{\epsilon} \exp\left(\frac{-V}{k \cdot T}\right) \quad (5-13)$$

從圖 5.4(b) 中可以看到當在偏壓一增加時空乏區會有兩個地方產生載子，一個便是山谷狀能帶結構的  $Q$  以及空乏量子點後方的自由載子  $Q_f$ ，所以將兩者對  $L_1$  微分後可得：

$$\Delta Q = \frac{Q}{k \cdot T} \cdot \frac{q}{\varepsilon} N_d \cdot (L_1 + L_3) \Delta L_1 \quad (5-14)$$

$$\Delta Q_f = q \cdot N_d \cdot \Delta L_1 \quad (5-15)$$

接著利用  $C = dQ/dV$  關係求得電容 ( $C$ ):

$$C = \frac{(\Delta Q_f + \Delta Q) \cdot A}{\frac{1}{\varepsilon} \cdot [\Delta Q_f \cdot (L_1 + L_2) + \Delta Q \cdot (L_2 - L_3)]} = \frac{\varepsilon \cdot A}{L_1 + L_2} \cdot \frac{1 + \left| \frac{\Delta Q}{\Delta Q_f} \right|}{1 + \left| \frac{\Delta Q}{\Delta Q_f} \right| \cdot \frac{L_2 - L_3}{L_1 + L_2}} \quad (5-16)$$

最後模擬整個  $C-V$  曲線如圖 5.4(b) 所示, 此外我們還設計將  $Q$  的濃度改變成與量子點載子濃度一樣以及量子點載子濃度十倍的狀況下得到另外兩條曲線也如圖 5.4(b) 所示; 從圖中可以發現  $Q$  的濃度越高其所產生的曲線平移就越明顯。

## 5-2 高溫下的量子點電容電壓 ( $C-V$ ) 模擬與實驗比較

在未照光的量子點  $C-V$  量測下, 一旦升溫後其載子都遵守著熱平衡的條件下而重新分佈, 然後再從偏壓下所對應的自由載子量測出其所對應的電容值, 所以在完成  $C-V$  模擬後, 接著我們試圖改變載子的分佈與其所影響的能帶結構模擬量子點在高溫時的狀況所呈現的  $C-V$  曲線會是如何呈現。首先從實驗結果來分析量子點內載子隨溫度如何變化, 將厚度為 2.2 ML 的 InAs 量子點樣品 (TR502) 作變溫  $C-V$  量測, 如圖 5.5(a) 所示、其轉縱深如圖 5.5(b) 所示。 $C-V$  圖中發現四個特徵, (1) 從低溫到高溫量子點平台開始往大負偏壓高電容方向出現 (2)  $C-V$  曲線逐漸趨向於蕭特基二極體曲線; (3) 轉縱深後低溫明顯的可以看到一個量子點中載子累積的峰值, 但隨溫度升高後量子點的載子累積峰值降低兩側空乏區升高之外 (4) 還有一個額外的載子累積峰值出現在前面 GaAs 層, 其位置相當接近一開始蕭特基接觸 (Schottky contact) 所產生的能障空乏區邊緣。

隨著量測溫度升高, 因為熱平衡關係所以量子點的載子分佈範圍會變寬, 而



且侷限的載子也會變少，因此設計一個原本的高斯分佈以及將範圍變寬但總載子濃度變低的高斯分佈的  $C-V$  曲線模擬圖，如圖 5.6(a) 所示，其載子高斯分佈圖如圖 5.6(b) 所示。但比較模擬與實驗的結果除了一開始空乏量子點位置高溫的模擬曲線比低溫模擬曲線高，但隨著外加偏壓增加高溫的曲線往下掉的程度比低溫大並且其電容平台也逐漸的消失使得  $C-V$  曲線如蕭特基曲線一樣，這也意味著實驗結果在同樣的電容下 (250 pF)，量測溫度越高，其逆向偏壓也跟著增加所以其量子點內部的載子濃度是比低溫時還高，因此溫度升高後量子點內的載子侷限能力可能沒有降低太多，反而溫度升高後量子點內可能會產生熱電子電洞對，改變了高溫時的  $C-V$  曲線。在量測溫度為 250K 以下時我們可以發現圖 5.5(a) 中量子點電容平台是往大偏壓平移之外，還有電容平台尾部有抬升的現象，因此若假設量子點受熱產生了熱電子電洞後，其 poisson's 方程式與後層 GaAs 層空乏區寬度就要改寫成：

$$V_R + V_{bi} = \frac{q}{2 \cdot \epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_2)^2 - \frac{q}{\epsilon} \cdot n_{QD} \cdot L_2 + \frac{q}{\epsilon} \cdot (\delta p - \delta n) \cdot L_2 \quad (5-16)$$

$$L_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot (V_{CB} - E(L_1) - \delta V_{QD})}{q \cdot N_d}} \quad (5-16)$$

設計一個小高斯分佈在淺能階上，如圖 5.7(a) 所示作為填入高能階的熱電子，其濃度約為  $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (平均一個量子點產生 2 個熱電子)，然後熱電洞濃度為  $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (也就是量子點產生 4 個熱電子電洞對，但是 50% 的熱電子無法侷限在量子點內而流失)，由於一開始量子點內就有電子侷限，所以當量子點產生等量的熱電子電洞對時其熱電子侷限濃度必定低於熱電洞。將這些條件代入模擬計算後得到其  $C-V$  曲線如圖 5.7(b) 所示，圖中有三個曲線分別為每個量子點填充兩個電子、兩個電子加上兩個熱電子電洞對以及兩個電子加上兩個熱電子與四個熱電洞的狀況。從圖 5.7(b) 中可以發現第三個模擬結果比較接近實驗結果，也就是說隨著溫度升高，量子點內部開始受熱產生熱電子電洞對，然後熱電子因為侷限的較少而導致整體熱電洞濃度高於熱電子濃度。最後當溫度提升到 300 K 以

上時，在前面有一個新的平台出現，而這平台在高溫 350 K 下從轉縱深得到一載子累積，而這載子的累積是來自於缺陷中的載子受熱放射至 GaAs 導帶上。由於前方的載子累積現象是在高溫 300 K 以上才會出現，這讓我們懷疑溫度上升在 300~350 K 的區間時，當樣品做 DLTS 量測也是在此溫度區間內量到有一個缺陷訊號，而這樣的缺陷能階因為溫度夠高熱放射出來後就會再此處累積載子。為了更確立前方載子累積是來自於缺陷，我們利用量子點厚度幾乎相同但在前方 GaAs 層中無缺陷的樣品 SH332 作變溫  $C-V$  量測，如圖 5.8(a) 所示；而其 DLTS 量測結果為無訊號（意即無缺陷），如圖 5.8 (b)所示。SH332 樣品在變溫過程的  $C-V$  圖變化幾乎不變，也就是說升溫造成 TR502 樣品中的  $C-V$  變化並不是量子點造成，而是由缺陷造成。在之前利用 DLTS 量測 TR502 樣品中我們發現將此訊號歸類為捕捉電子型缺陷（electron trap），並利用阿瑞尼士圖估計此缺陷能階的活化能是相當怪異的，其活化能範圍約 0.5~1.1 eV 之間，並且是無趨勢的忽大忽小變化；而這樣的活化能變化是由於當此偏壓下在掃缺陷中的載子時，前方空乏區中的載子仍還在做熱放射過程，因此 DLTS 所量到的暫態電容便不是一個完美的指數函數，也就說，前面缺陷的載子放射變化會影響此處的載子放射速率，導致我們量測的活化能無趨勢性變化，唯一可以確定的是此溫度區間下 GaAs 層中的缺陷確實有載子放射累積現象。當在小偏壓下高溫時缺陷放射載子會在 GaAs 的導帶中累積，但從 GaAs 的能帶結構上可以發現空乏區外的中性區應該會將載子吸收才對而非累積載子現象，但當量子點因捕捉周圍載子後造成了一個能障（energy barrier）結構，此結構就有可能將缺陷放射後的電子侷限在 GaAs 的導帶上並形成一個山谷（valley）狀的能帶結構造成空間上有一個電子累積區域，如圖 5.4(a)所示。當在蕭特基表面附近產生了一電子累積區域，這時外加偏壓不變下會使得能帶結構改變；假設外加偏壓為  $V$ ，在未升溫前 GaAs 層並未有載子累積，這個時候外加偏壓  $V$  全部拿來空乏 GaAs 層至  $L_1$  位置；當溫度升高後缺陷所捕捉的載子受熱放射後到 GaAs 的導帶中，並被量子點周圍空乏所產生的能障擋住，此時這些電荷會形成一電位  $V_Q$ ，而在外加偏壓不變下， $V_Q$  的存在

會造成前方 GaAs 蕭特基層與後面的量子點層所佔據的分壓改變。假設在低溫時，某偏壓下的能帶結構如圖 5.9(a)所示，此偏壓下因為空乏區還未到 L<sub>QD</sub> 所以並不能調變到量子點中的載子，當溫度上升後山谷形狀的能帶結構形成侷限了缺陷放射出來的電子累積，而這樣的累積造成費米能階上抬，但其他處的費米能階不動如圖 5.9(b)，所以將整體的費米能階連成一直線時便會使得後面的量子點能帶往上提使得山谷狀的能帶結構更明顯如圖 5.9(c)，同時費米能階也因為相對位置降低使得原本無法調變的量子點載子被調變到了。

### 5-3 光激發電性量測原理

在升溫過程中缺陷隨溫度變化而反應產生載子並被侷限在量子點前方變化我們已有初步的解釋。接著我們將量子點樣品在照射不同波長的光源下作 *C-V* 量測，來觀察樣品在照光下會有何反應；再觀察其反應前先利用 rate equation 方程式[1]與 Schottky 空乏理論 (Schottky depletion theory) [2]出發探討光電容、光電流和輻射再結合三者之間的關係進一步的描述。

以圖 5.10 來作光激發電性量測原理的說明。在電性量測同時照射一連續光源 ( $h\nu$ )，並在足以被光源激發的能階位置中，產生成對的電子電洞對 (電子的濃度 =  $\Delta n$ ，電洞的濃度 =  $\Delta p$ )，此時施加逆向偏壓於結構中，由於 quantum confined stark effect [3]效應顯著，使得電子和電洞波函數重疊率降低，造成輻射復合的機率下降[4]，進而使電子、電洞從結構中躍遷出來。因電子與電洞分別的有效質量 (effective mass) 不同，進而影響兩者的躍遷時間的大小 ( $\tau_{p,esc} > \tau_{n,esc}$ )，這裡以  $\tau_{n,esc}$ 、 $\tau_{p,esc}$  分別表示電子、電洞的躍遷時間常數 (time constant)。照射光源產生的電子電洞濃度與時間的變化關係可以下式的 rate equation 作表示：

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = G - \frac{\Delta n}{\tau_{n,esc}} - \frac{\Delta n \Delta p}{\tau_{rec}} \quad (5-10)$$

$$\frac{\partial(\Delta p)}{\partial t} = G - \frac{\Delta p}{\tau_{p,esc}} - \frac{\Delta n \Delta p}{\tau_{rec}} \quad (5-11)$$

其中， $\partial(\Delta n)/\partial t$  與  $\partial(\Delta p)/\partial t$  表示在單位時間內電子與電洞的濃度改變量， $G$  為照

光時產生電子電洞對的速率， $\Delta n/\tau_{n,esc}$ 、 $\Delta p/\tau_{p,esc}$  分別為電子與電洞的躍遷速率， $\Delta n\Delta p/\tau_{rec}$  為電子電洞對輻射復合的速率。在此章節中，將以在穩態( $t=0$ )的情形作分析探討，因此將 rate equation 簡化成以下關係式：

$$G = \frac{\Delta n}{\tau_{n,esc}} + \frac{\Delta n\Delta p}{\tau_{rec}} \quad (5-12)$$

$$G = \frac{\Delta p}{\tau_{p,esc}} + \frac{\Delta n\Delta p}{\tau_{rec}} \quad (5-13)$$

這兩個式子代表在一個固定的照射光源下，亦即產生速率 ( $G$ ) 固定，會等於電子、電洞躍遷速率加上電子電洞對形成輻射復合的速率。當環境達穩態時 (即固定量測偏壓下作探討)，電子、電洞躍遷速率受各逆向偏壓改變而改變，能讓電性量測得到光電流訊號 (photocurrent,  $I_{PC}$ ) 以及光電容訊號 (photocapacitance,  $C_{PC}$ ) 的不同。此時，電洞的躍遷速率 ( $\Delta p/\tau_{p,esc}$ ) 主導光電流訊號的產生，即當外加場的大小使電子電洞躍遷出來的量是成對的，電子、電洞分別往正極和負極流動，則會形成電流迴路貢獻成光電流的訊號；然而，當結構中有淨電荷存在時 (即  $\Delta n/\tau_{n,esc} - \Delta p/\tau_{p,esc}$ )，電子的躍遷速率則會主導光電容訊號的產生；最後，不因外加偏壓躍遷出的電子電洞對，則會形成輻射復合貢獻於光性量測時的 PL 訊號。

由於 InAs 與 GaAs 材料中電子的有效質量比電洞小，所以在量子點中的電子放射主要的穿隧放射 (tunneling emission) 速度比電洞快，通常在相同量子點結構中電子放射速率是高於電洞一個等級數[5]；因此假設量子點中的電子放射速率為 10 nsec，則電洞放射速率為 100 nsec。我們解速率方程式(5-13)可得：

$$\Delta n(t) = G \cdot \tau_n \cdot [1 - \exp(-t/\tau_n)] \quad (5-14)$$

$$\Delta p(t) = G \cdot \tau_p \cdot [1 - \exp(-t/\tau_p)] \quad (5-15)$$

所以成對的電子電洞對所形成的電流便可以由放射速率較慢的載子 (在此例為電洞) 決定：

$$J_{PC}(t) = \frac{\Delta p}{\tau_p} = G \cdot [1 - \exp(-t/\tau_p)] \quad (5-16)$$

當在一照光下量子點中產生了等量多餘光電子電洞對，由於電子與電洞的放射速率不同，在一段時間內量子點電子與電洞數量並不成對，所以在定偏壓下若有多餘的內部電子 (net electrons) 則必須造成空乏區收縮以達到電中性平衡，所以在 poisson's 方程式中對時間的微分可寫為：

$$\frac{q}{2\epsilon} \cdot N_d \cdot (L_1 + L_{QD}) \cdot (\Delta L_1 / \Delta t) + \frac{q}{\epsilon} \cdot (\Delta p / \Delta t - \Delta n / \Delta t) \cdot L_{QD} = 0 \quad (5-17)$$

最後我們可以求得回縮空乏區寬度與時間關係：

$$\frac{\Delta L_1}{\Delta t} = \frac{L_{QD} \cdot G \cdot \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right]}{N_d \cdot (L_1 + L_{QD})} \quad (5-18)$$

$$\Delta L_1(t) = \frac{L_{QD} \cdot G \cdot \left\{ \tau_p \cdot \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) - 1 \right] - \tau_n \cdot \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) - 1 \right] \right\}}{N_d \cdot (L_1 + L_{QD})} \quad (5-19)$$

從式 5-19 計算結果可得圖 5.11(a)。由圖可知電洞的放射速率為 100 nsec，所以當時間達到 100 nsec 時電流量已達到飽和的 70% 左右，反觀電容變化幾乎不變，這是因為載子的速率太快了導致回縮空乏區寬度很小（遠小於 1 nm），所以要產生大電容的變化量則載子間必須要有一個放射速率慢到接近 msec 或是 sec 等級才可能發生。圖 5.11(b) 為完美量子點樣品照光後的  $C-V$  量測圖，經過照光後電容變化在電容平台的起點（約在 -1 V）只有產生 5 pF 的變化，我們將此數據代入 5-19 式中求出當達到穩態後其量子點內部的純電洞面電荷濃度約為  $2.36 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，若量子點密度為  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  來估計，一個量子點最多就只能存 0.78 個淨電洞，這與其他團隊研究出無缺陷之 InAs 量子點，其一個量子點內部最多只能填一個靜電洞的結論相符[6]。

#### 5-4 不同照光能量下的量子點電流電壓 ( $I-V$ ) 實驗分析

照射光源能量以 20 meV 為間隔、外加功率為 180 W，能量範圍從 0.8 eV (1550 nm) 至 1.56 eV (795 nm) 之間，做  $I$ - $V$  量測，藉著不同逆向偏壓改變，觀察低溫至高溫 (77 K、100 K、200 K 和 300 K) 光電流變化情形。這裡將照光時的電流訊號相扣於不照光時的電流訊號，而得到光電流的訊號，如圖 5.12(a)、(b)。從溫度的變化來觀察，可發現隨著溫度的上升，光電流強度隨之上升，至 300 K 時強度為最大，這是由於在低溫時電子電洞受侷限能力較佳，而不易於載子躍遷形成電流迴路；在高溫時量測，因熱使得載子躍遷速率變快，電子、電洞更容易躍遷出結構，當電子與電洞躍遷出的量值相等時，則能形成電流迴路。從偏壓的觀點觀察定溫度下的量測，也能發現到隨逆向偏壓越大光電流訊號強度越大，這是由於偏壓加越大，能帶彎曲狀況越明顯，使得電子電洞更容易躍遷出來。由此可說明，利用提升溫度以及改變逆向偏壓大小的方式皆能控制載子躍遷速率，光電流隨溫度及逆向偏壓的變化也在文獻中可觀察到[7, 8]，文獻也提及載子躍遷機制能藉由熱激發和穿隧的機制來做引證[8]。

## 5-5 不同照光能量下的量子點電容電壓 ( $C$ - $V$ ) 實驗分析


本節我們利用分光儀將汞燈光源分割成不同波長的光源，並照射 InAs 量子點厚度為 2.2 ML 的樣品 (TR502) 作  $C$ - $V$  量測並將偏壓定在 -2 V 下且溫度為 77 K 與 300 K 下去觀察光源能量從 0.8 eV 到 1.56 eV 的變化對電容的變化，如圖 5.13(a)與(b)所示。由於此電容變化是受光照射下所產生的，因此這些電容變化我們定義為光電容 (photo-capacitance)。在光電容的分析中，以 20 meV 為間隔，照射光源外加功率為 180 W，能量範圍從 0.8 eV (1550 nm) 至 1.56 eV (795 nm) 之間作  $C$ - $V$  量測，並將照光的電容值與不照光的電容實驗值在相同逆向偏壓下作相減。從圖 5.13(a)中可以發現光源發光能量在 0.8 eV 到 1.0 eV 區間幾乎沒有光電容變化，接著從 1.0 eV 到 1.3 eV 區間開始有些微的光電容抬升變化，當光源發光能量大於 1.3 eV 之後開始有一大光電容變化。但隨著溫度升到至 300 K

之後所呈現的光電容變化如圖 5.13(b)所示，我們發現從 1.0 eV 到 1.3 eV 區間中光電容有明顯的抬升變化，而 1.3 eV 到 1.56 eV 區間的光電容卻明顯的下降。由於照光下的光電容變化在高低溫時高能量的區間是如此劇烈，因此我們則再作變溫的過程將各溫度的光電容與發光能量作圖，於圖 5.14(a)與(b)。溫度變化分別是從低溫 (77 K) 至高溫 (300 K) 環境溫度的改變，並定量測頻率為 100 KHz。從途中可以觀察到隨溫度上升整體光電容有下降的趨勢，這是由於電子與電洞受溫度上升的影響，受侷限能力隨之下降，因此在高溫量測時，電子與電洞容易躍遷。隨溫度變化，光電容整體下是都在變小，但在 1.0 eV 到 1.3 eV 區間與 1.3 eV 到 1.56 eV 區間中其變化的趨勢是相反的。隨著溫度增加在 1.3 eV 到 1.56 eV 區間的光電容變化是相當劇烈的變小，反而在 1.0 eV 到 1.3 eV 區間中的光電容與 1.3 eV 到 1.56 eV 區間的光電容比例有增加的趨勢；由於這兩個曲線的趨勢行為，因此可以判定這兩個物理機制一定是不一樣的來源造成如此大的差異性。

為了確定 1.0 eV 到 1.3 eV 區間與 1.3 eV 到 1.56 eV 區間的光電容來源不同，我們使用 GaAs 的 wafer 並蒸鍍成蕭特基二極體，以得到只有 GaAs 層的蕭特基元件。將樣品蒸鍍製作成蕭特基二極體後量測其在不同光源下照射後的  $C-V$  量測變化，為了簡化光對元件的反應，我們取光源能量為 1.1 eV (代表 1.0 eV 到 1.3 eV 區間) 與 1.32 eV (代表 1.3 eV 到 1.56 eV 區間) 曲線與為照光下的  $C-V$  曲線比較，如圖 5.15(a)所示。可以發現到當光源能量在 1.1 eV 時其電容幾乎沒有變化，這也意味著 1.0 eV 到 1.3 eV 區間的光電容變化是來自於量子點的載子貢獻，而接著觀察到只有當光源能量在 1.32 eV 的時候其光電容有相當大的變化。我們再將各光源能量對其所對應的光電容作圖，如圖 5.15(b)。所以當照光能量達到 1.3 eV 時所量測到的光電容變化可能是來自於 GaAs 本身塊材對光的反應或是底層 GaAs 層中可能擁有與前 GaAs 層相同的缺陷造成光電容變化。從文獻中[9]可以知道當一個 GaAs 塊材中若含有 EL2 缺陷，所呈現的光電容訊號會隨著光源能量上升，如圖 5.16 所示。然而在圖 5.15(b)中我們發現當 GaAs 的 wafer 樣品其照光能量在 0.8 eV 開始幾乎沒有光電容的變化，比較於文獻上的數據並

沒有一個準確的依據，所以我們認為 GaAs 本身的光電容變化很小，所以主要的光電容變化都是來自於量子點、電子缺陷能階[10-12]與電洞缺陷能階[13, 14]。然而在本研究的低溫量測觀察中，發現照光能量在 1.0 eV 到 1.3 eV 區間的光電容變化是因為被結構中的 InAs 量子點吸收，然而在低溫下，量子點中的載子復合速率是遠大於載子躍遷速率[8]因此光電容的變化是較低的，但隨著量測環境的溫度增加之後，載子躍遷速率漸漸的比載子復合速率大時，這時候光電容的變化便開始逐漸的增加，而這現象也會伴隨著隨著量測環境溫度上升使得 PL 量測中載子輻射再結合後產生的 PL 訊號隨溫度上升而減弱，這也證明量子點在高溫時的輻射再結合能力較差，因此光電容的貢獻便增加。接著，為了方便分析，我們將分成兩個部分來分別探討照光（照光能量 < 1.3 eV）後受量子點影響的光電容變化分析以及照光後（照光能量 > 1.3 eV）受缺陷能階影響的光電容變化分析。

## 5-6 總結



本章節從基礎的  $C-V$  模擬出發探討升溫後量子點內部電子受熱平衡改變分佈後對  $C-V$  量測曲線變化。藉由此模擬理論來驗證升溫後量子點元件受到量測環境溫度改變後的異象，但真實實驗樣品本身除了量子點結構外還有在 GaAs 層中有些本身缺陷的存在，使得因溫度夠高造成這些缺陷中被捕捉的載子放射而影響整個元件的電子濃度分佈，繼而影響整個  $C-V$  量測曲線變化。缺陷能階的電容變化可藉由照光實驗來去驗證其存在以及此缺陷的相關資訊（例如活化能深度），所以為了更瞭解缺陷能階的相關特性，從光激發電性量測原理來分別探討電子、電洞缺陷以及自生載子中心（generation center）對於載子瘦小訊號調變時所達到的速率平衡後如何影響光電容變化。從實驗上我們也確定了：當照光能量低於 1.3 eV 之前是無法激發 GaAs 層中的本身缺陷，但卻能激發樣品中的量子點產生電子電洞對並形成光電容與光電流；當照光能量高於 1.3 eV 之後便能激發 GaAs 層中的本身缺陷，而這本身缺陷能階所產生的光電容強度遠大



於量子點的影響。因此在下個章節，我們利用不同能量的光強度來檢測量子點與 GaAs 本身缺陷對於光電容與光電流的變化並提出一完整的物理模型理論。



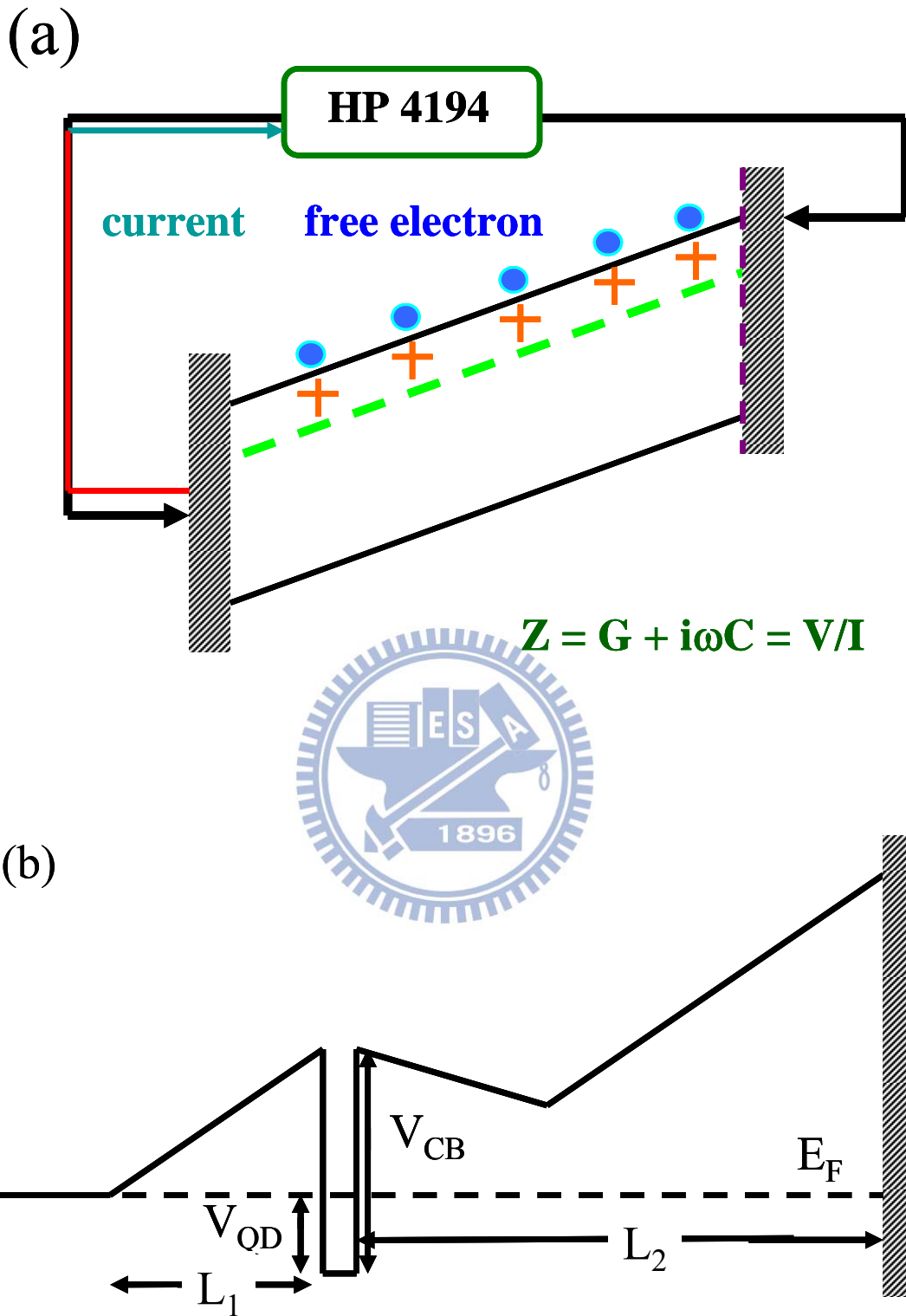


圖5-1、 (a) HP 4194 電性量測示意圖。藉由蕭特基二極體特性，利用偏壓改變空乏區產生掃出的自由載子變成電流，經過 HP 4194 後估計出此偏壓下的阻抗進而轉換成電容與電導。(b)量子點空乏能帶示意圖。

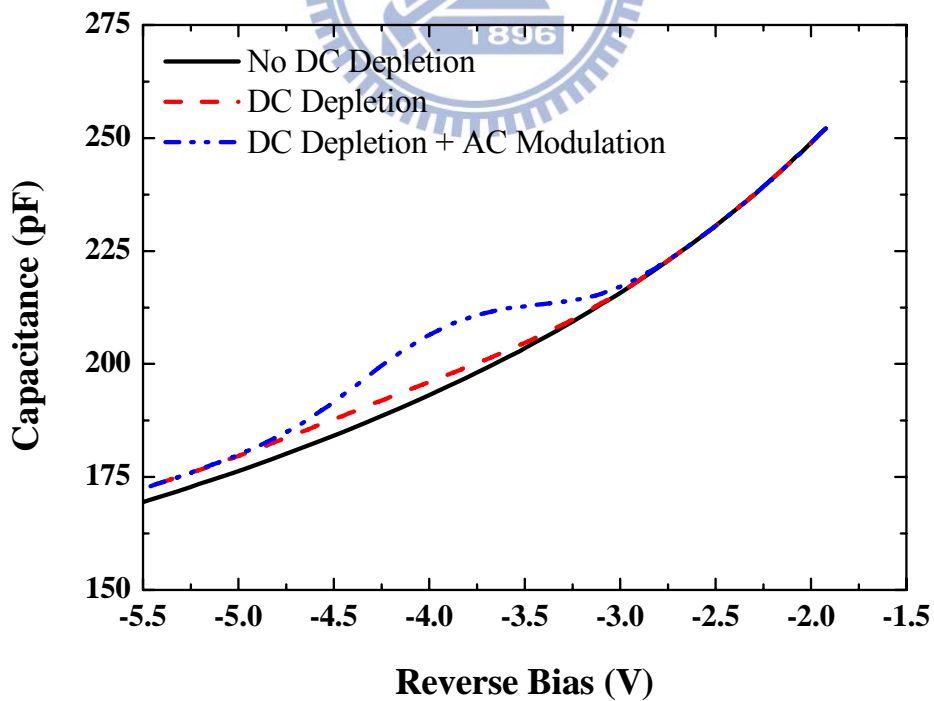
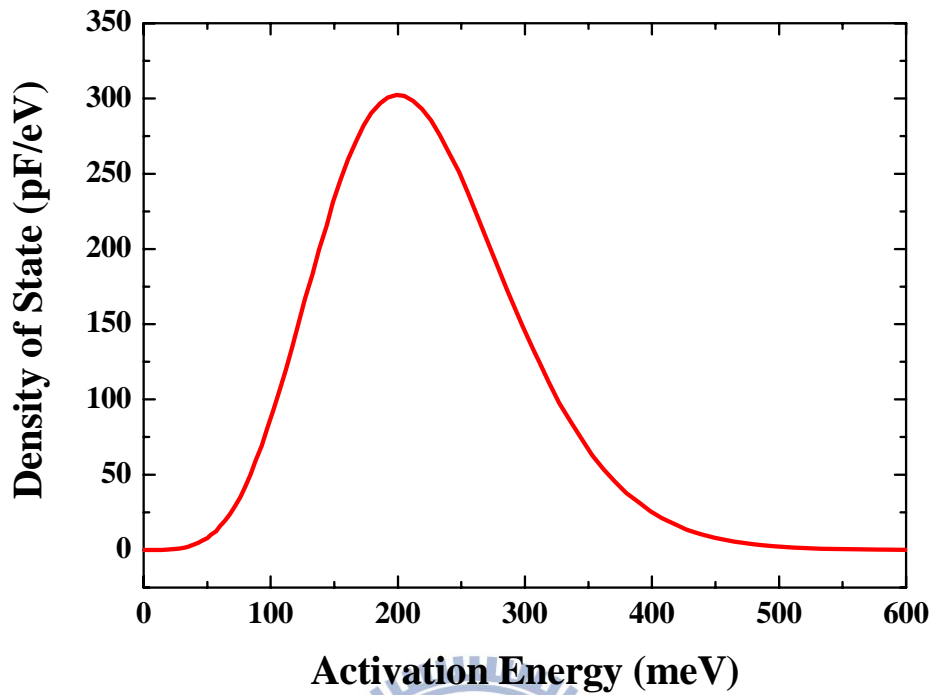


圖5-2、 (a)量子點內載子濃度與能階分佈圖；(b)無直流空乏效應、含直流空乏效應以及同時直流空乏效應與交流載子調變效應之  $C-V$  模擬圖。

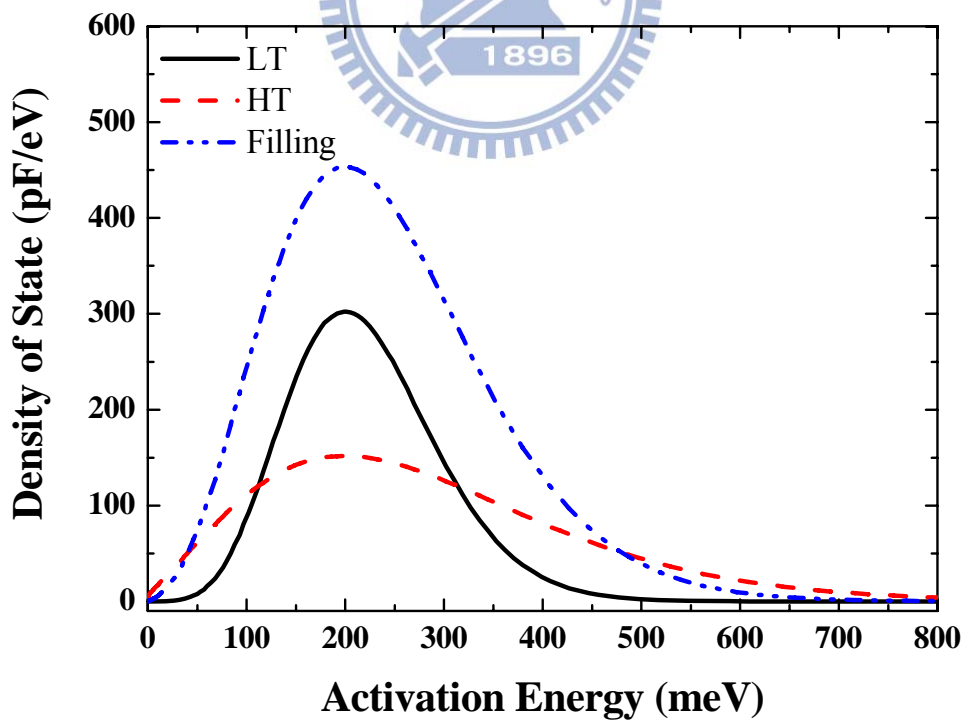
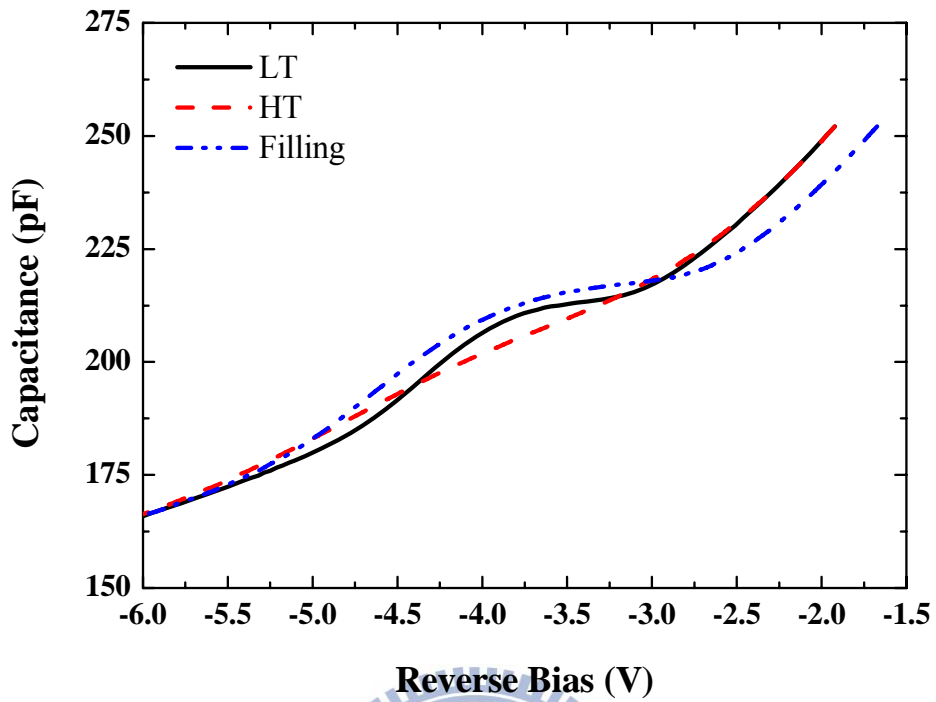


圖5-3、 (a)低溫、高溫以及量子點多填充電子之  $C-V$  模擬圖以及(b)其對應之量子點內載子濃度與能階分佈圖。

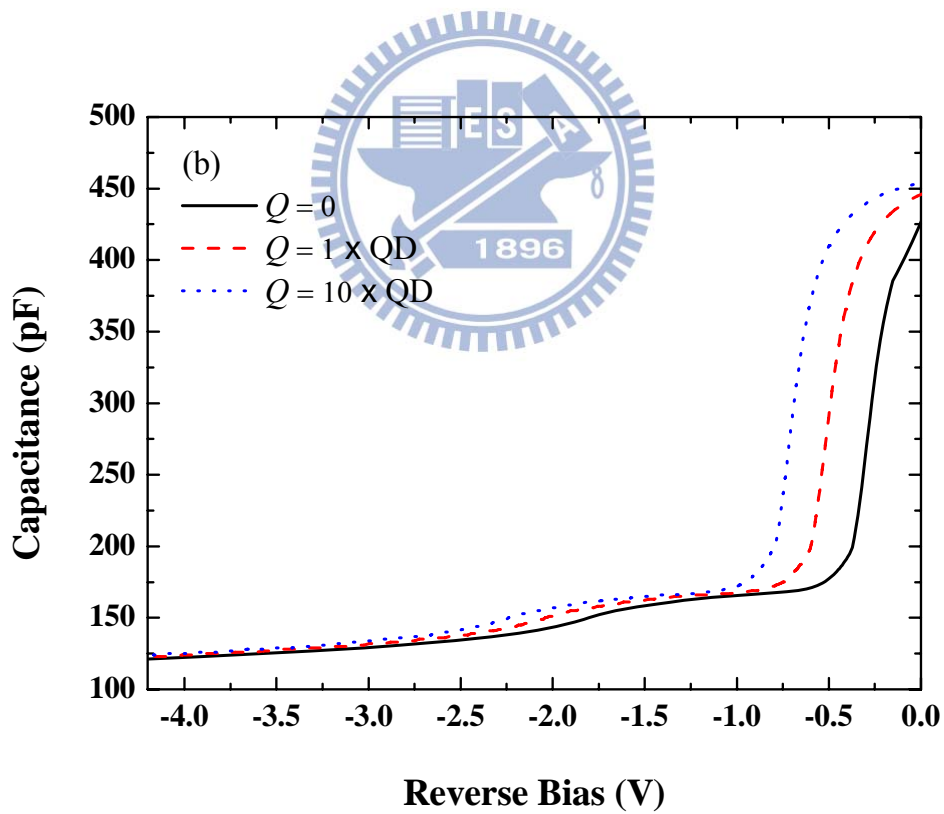
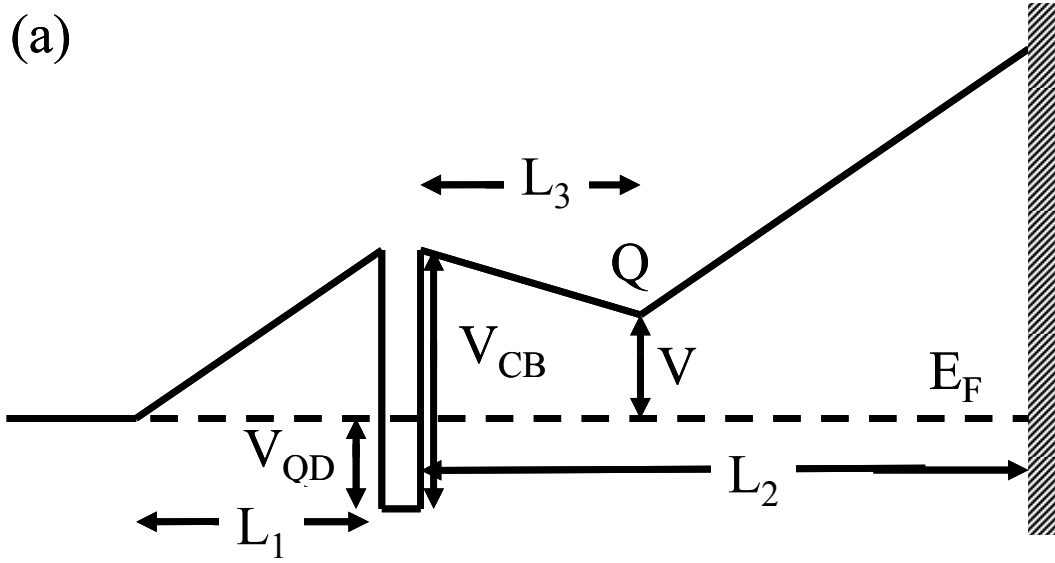


圖5-4、 (a)在未空量子點時量子點區域與蕭特基區域同時受到逆向偏壓空乏之能帶示意圖；(b)模擬  $Q$  濃度分別為 0、1、10 倍量子點載子濃度的完整 C-V 模擬圖。

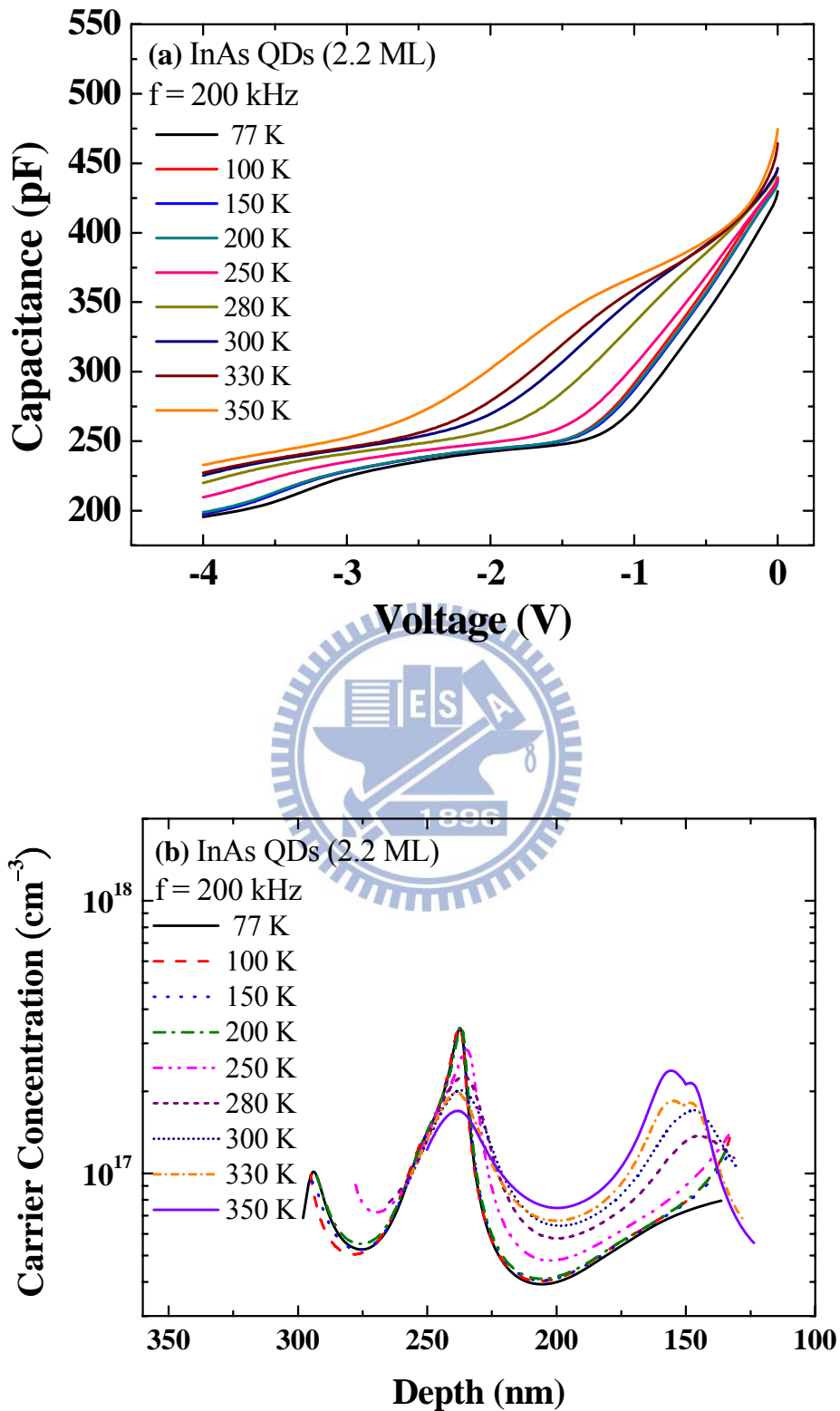


圖5-5、(a)厚度為 ML 的 InAs 量子點樣品 (TR502) 之變溫  $C$ - $V$  量測圖(b)及其轉縱深。

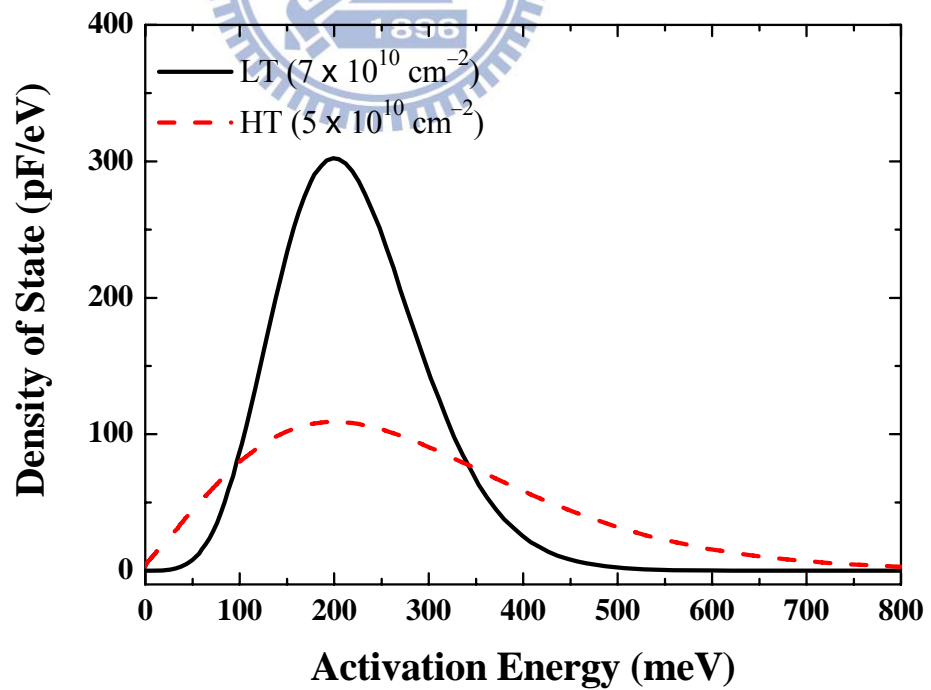
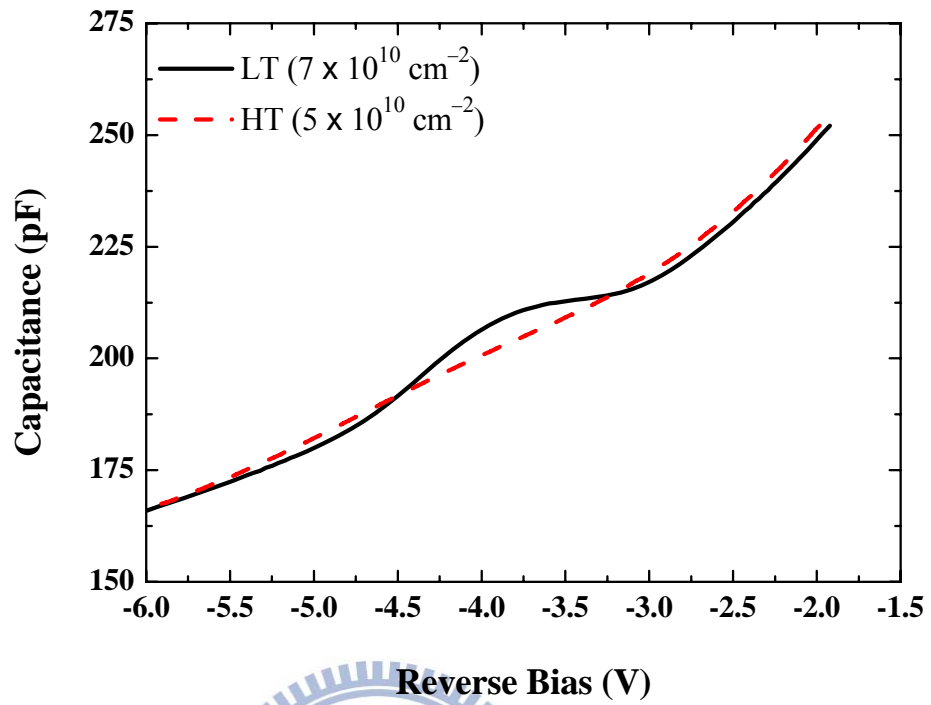


圖5-6、 (a)模擬高低溫時熱平衡後弱侷限力的量子點載子分佈之 C-V 圖(b)及對應之量子點內載子濃度與能階分佈圖。

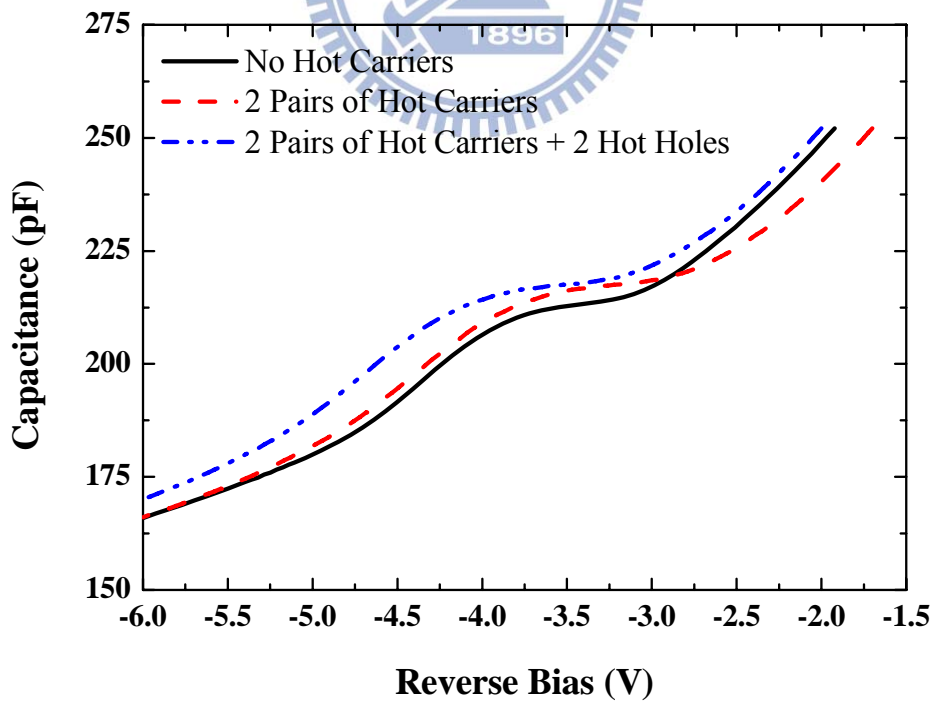
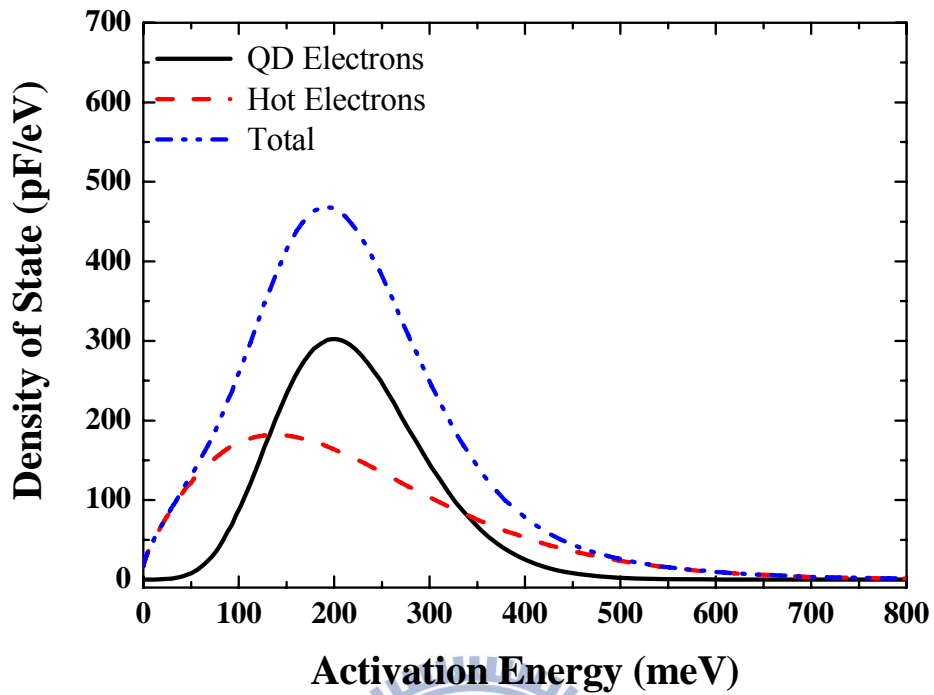


圖5-7、(a)模擬量子點受高溫影響後產生熱載子後之量子點內載子濃度與能階分佈圖及(b)其所對應的  $C-V$  圖。



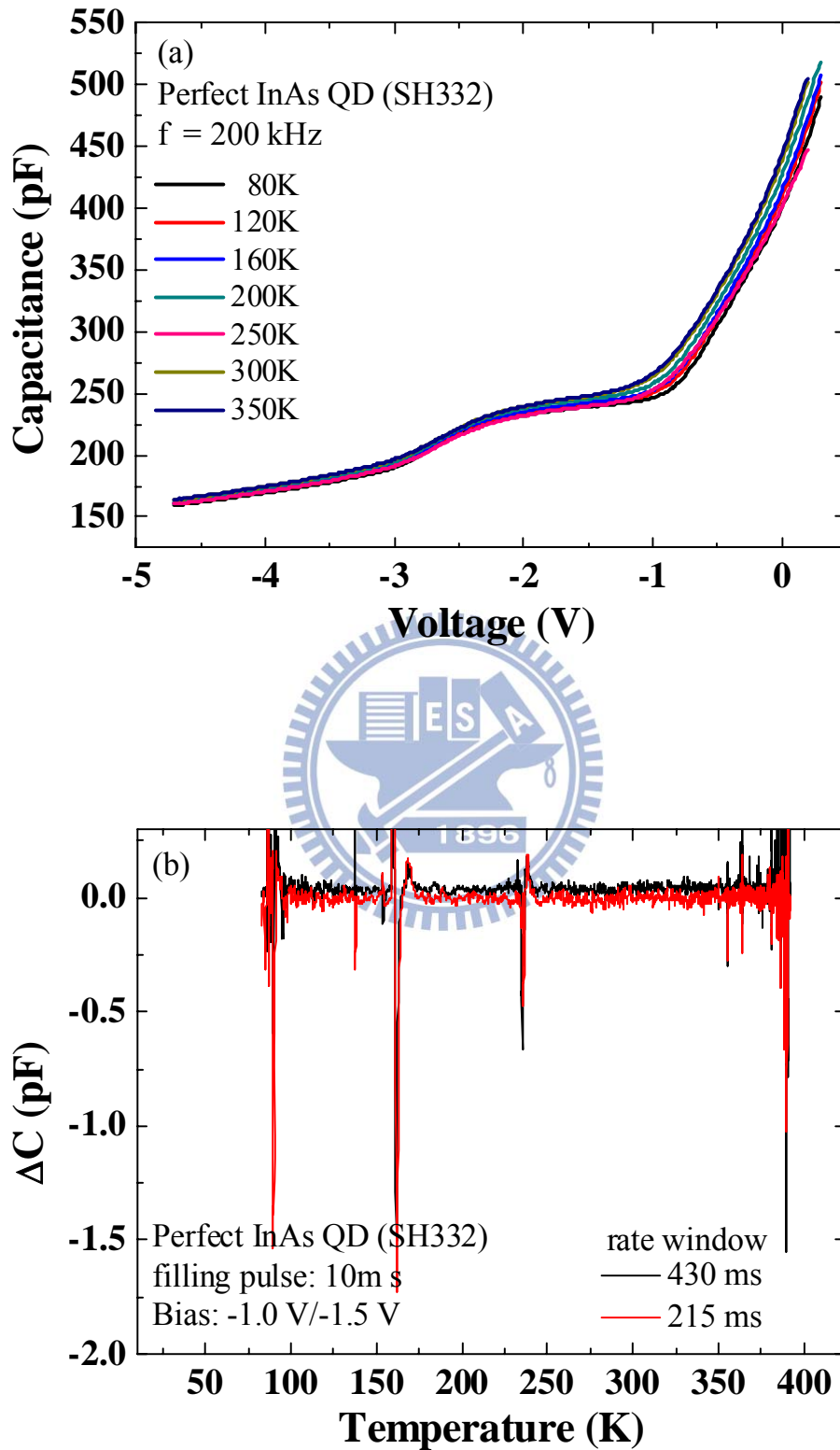


圖5-8、(a)無缺陷之厚度為 2.2 ML 的 InAs 量子點樣品 (SH332) 作變溫  $C-V$  量測圖及(b)其樣品之 DLTS 頻譜圖。

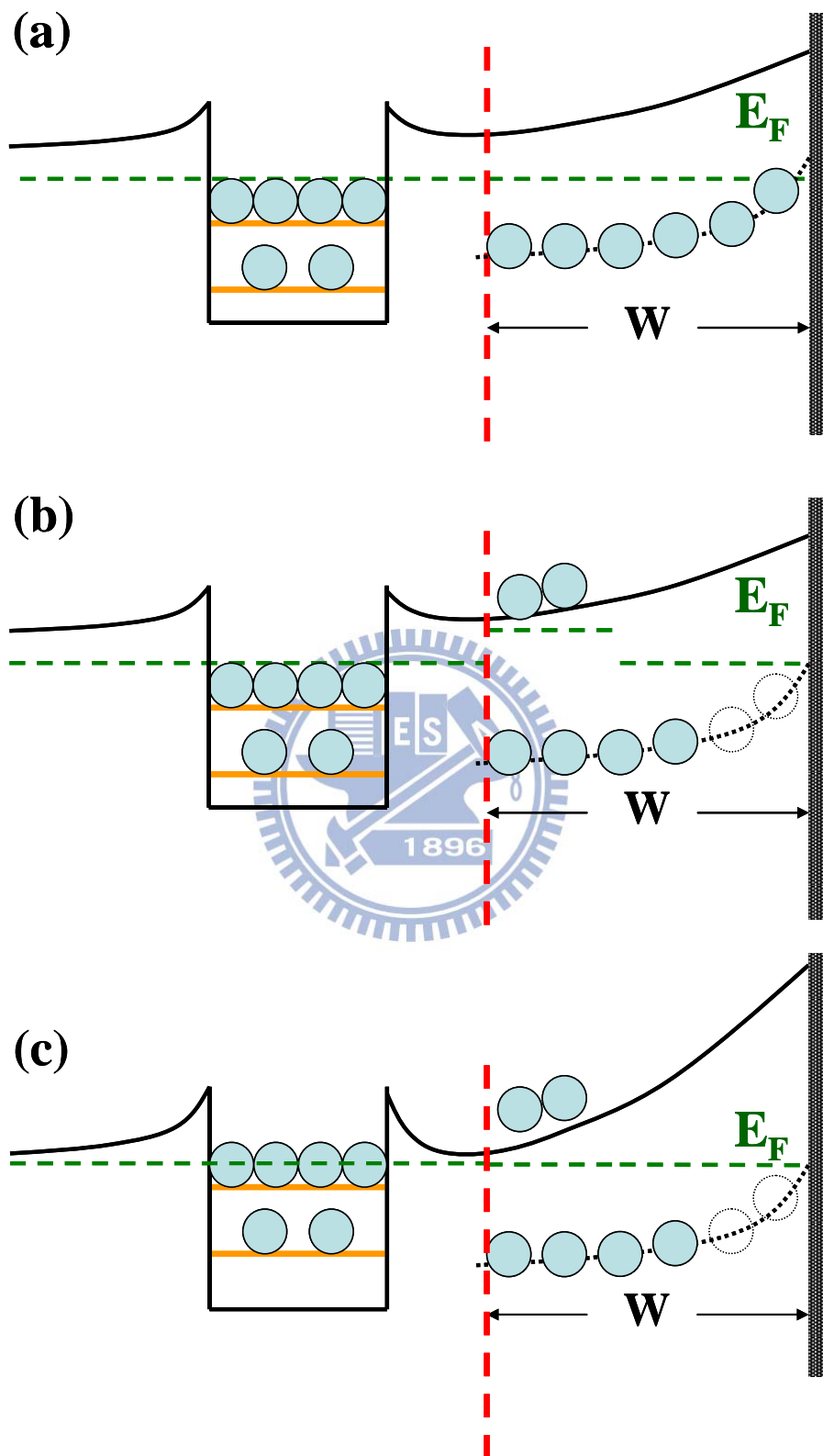
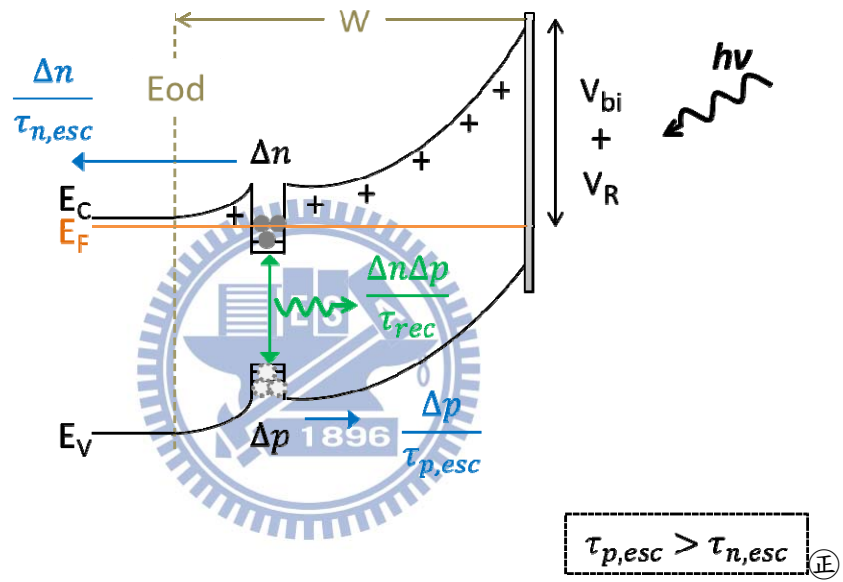


圖5-9、 缺陷放射載子在量子點前方累積造成一山谷狀能帶結構之能帶變化示意圖。

**At constant Bias**



$$\begin{cases}
 I_{PC} : \text{Photocurrent} \rightarrow \frac{\Delta p}{\tau_{p,esc}} \\
 C_{PC} : \text{Photocapacitance} \rightarrow \frac{\Delta n}{\tau_{n,esc}} - \frac{\Delta p}{\tau_{p,esc}}
 \end{cases}$$

圖5-10、光激發電性量測原理

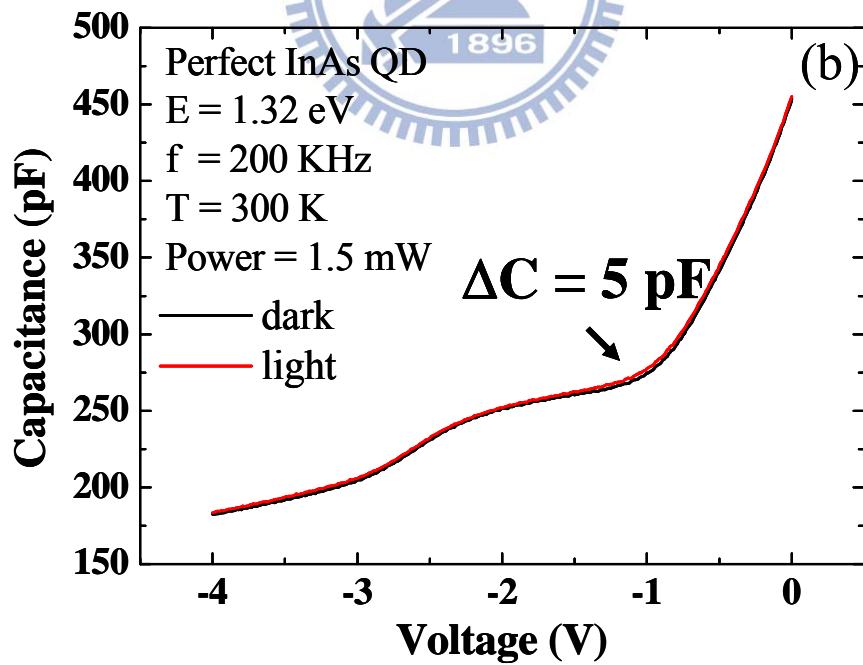
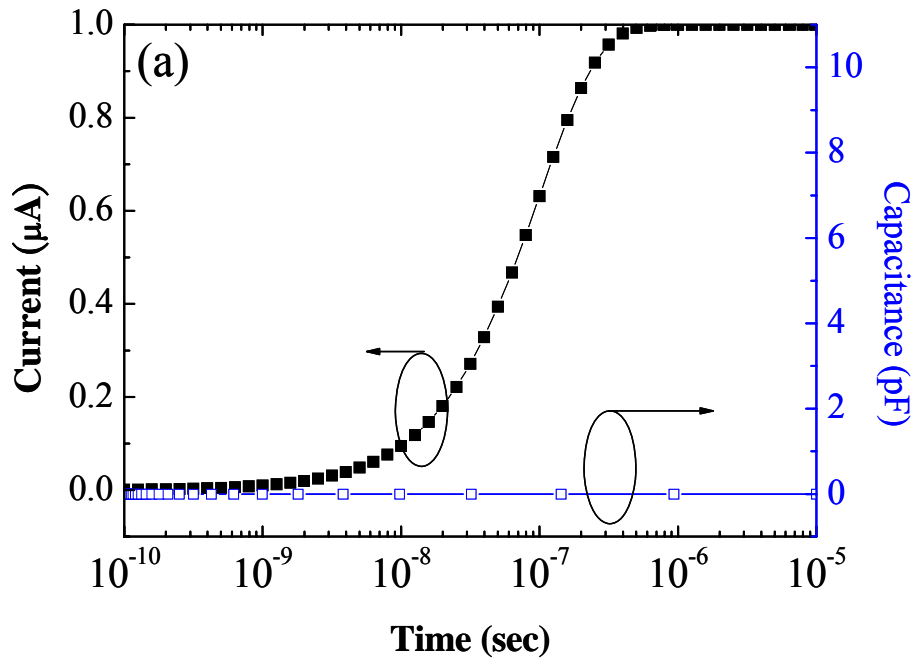


圖5-11、(a)估計完美量子點照光其光電流與光電容變化圖。(b)完美量子點樣品

照光與未照光下之 C-V 量測圖。

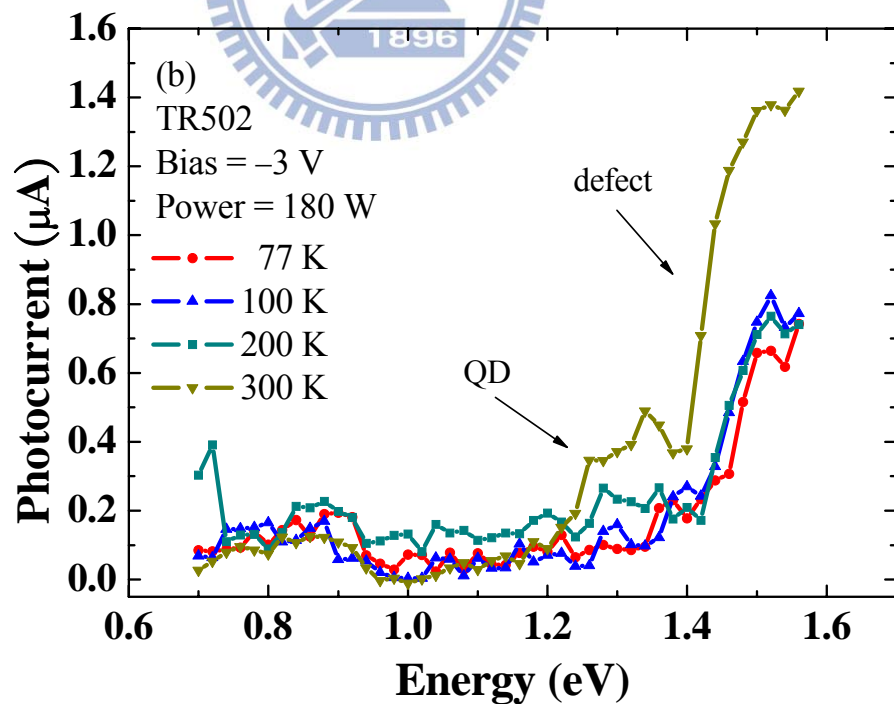
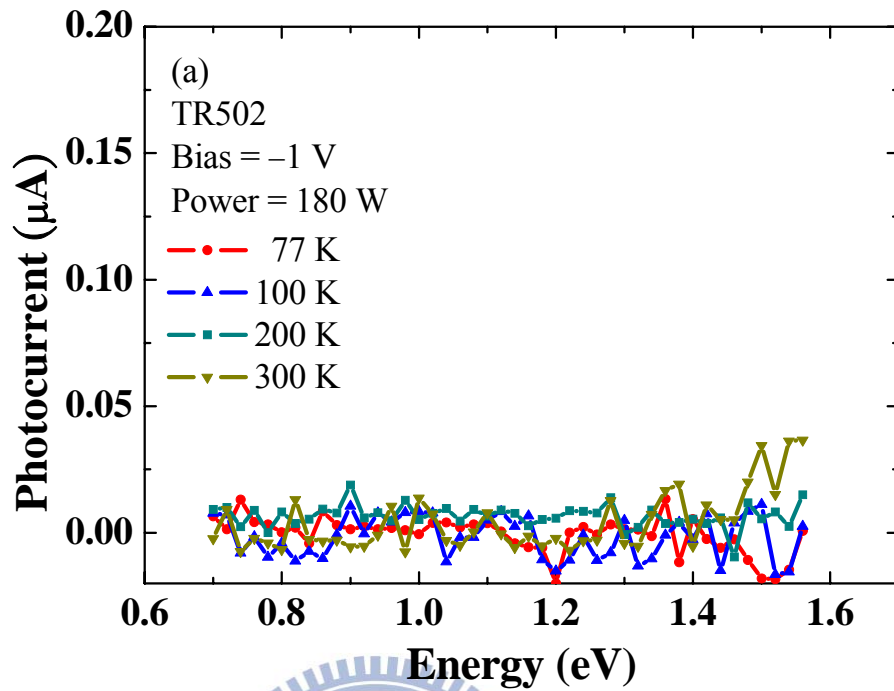


圖5-12、厚度為 2.2 ML 之 InAs 量子點樣品為偏壓(a) -1 V、(b)-3 V 之變溫光電流量測。

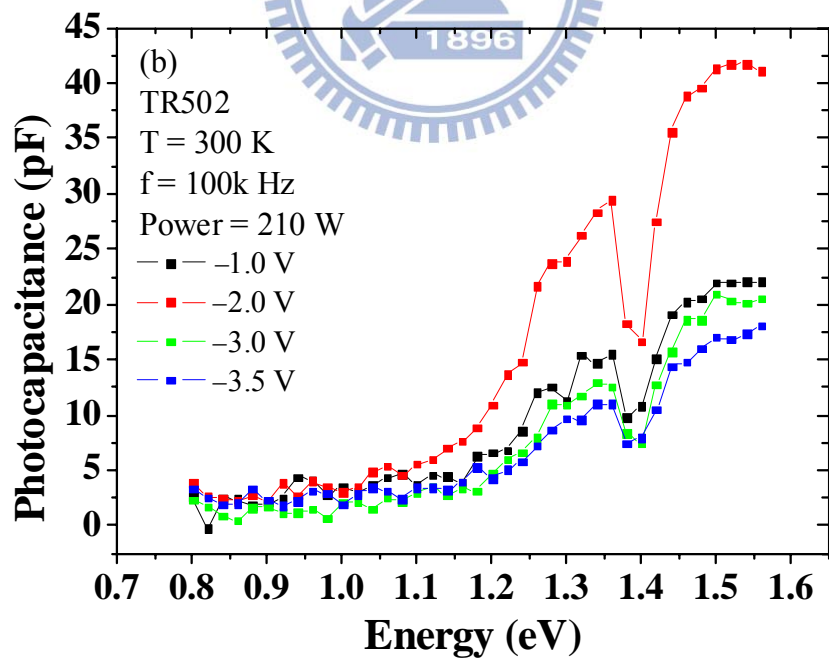
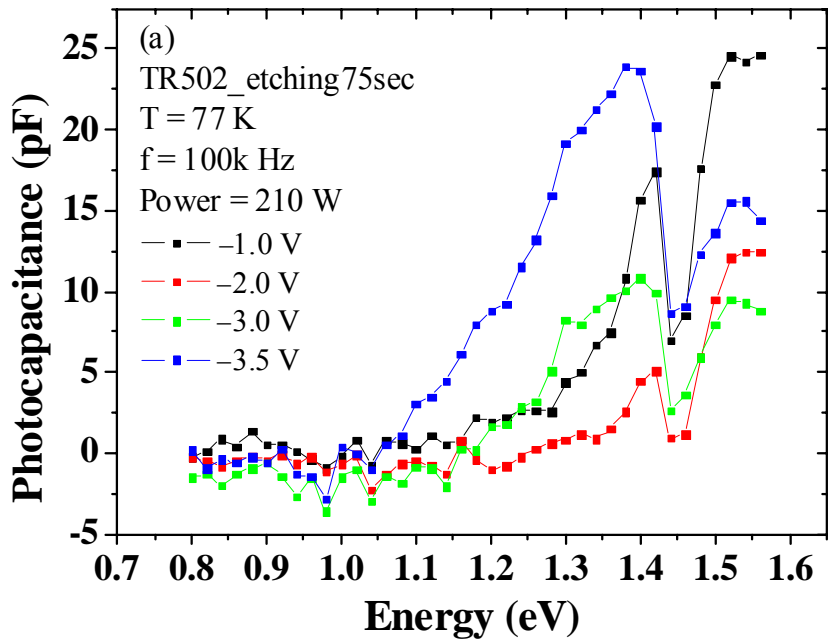


圖5-13、厚度為 2.2 ML 之 InAs 量子點樣品在溫度為(a)77 K(b)300 K 之光電容量測。

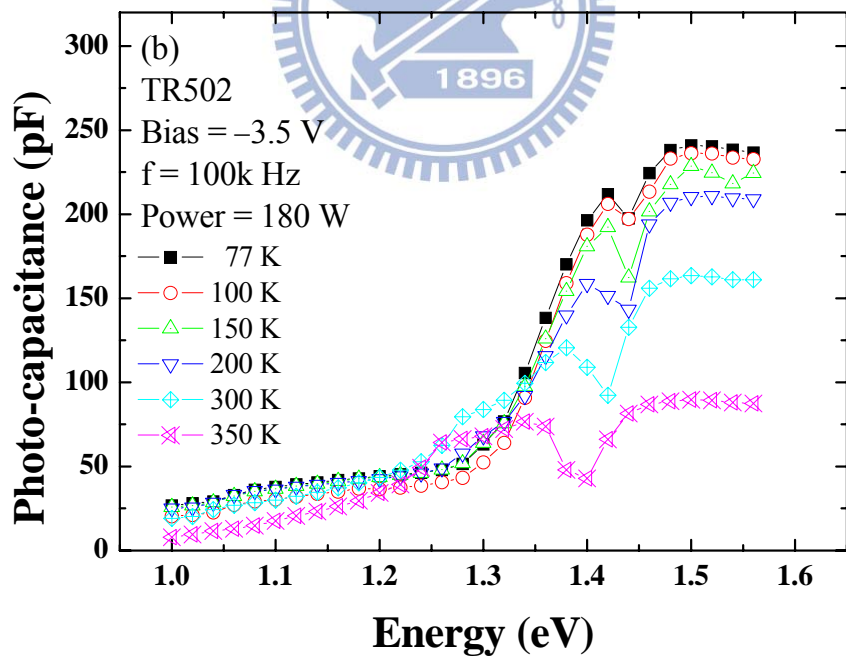
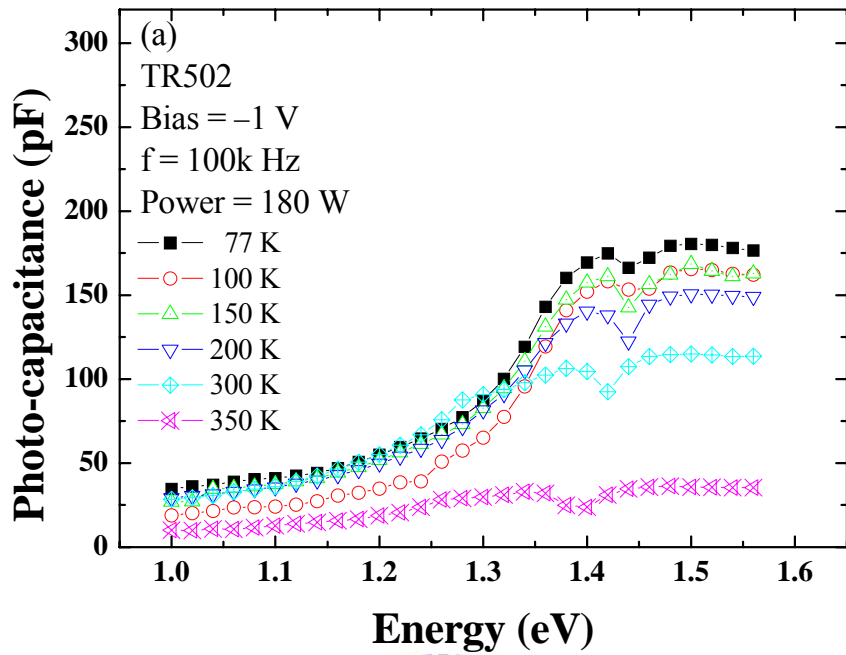


圖5-14、厚度為 2.2 ML 之 InAs 量子點樣品於偏壓(a) -1 V、(b)-3 V 之變溫光電容量測分析圖。

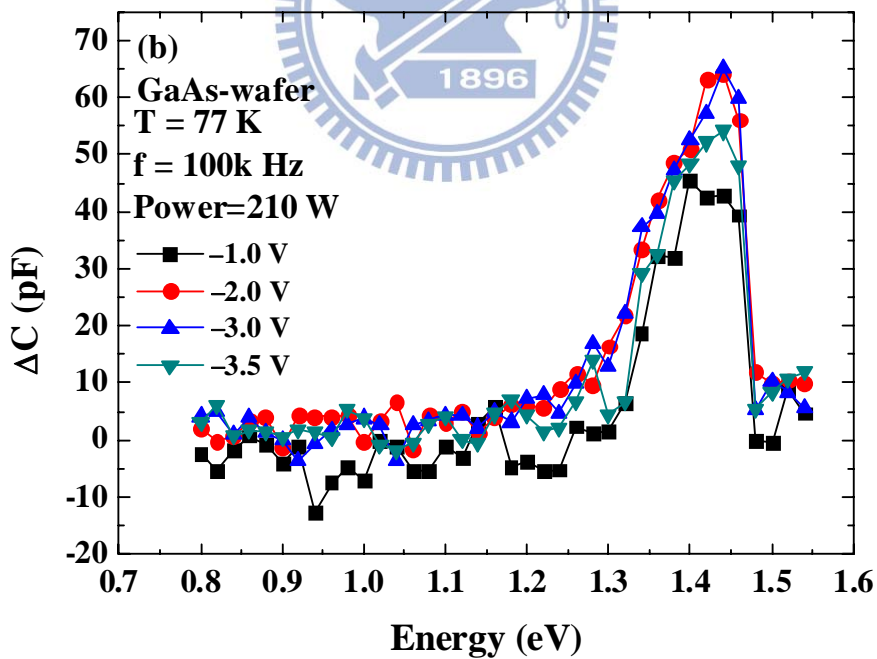
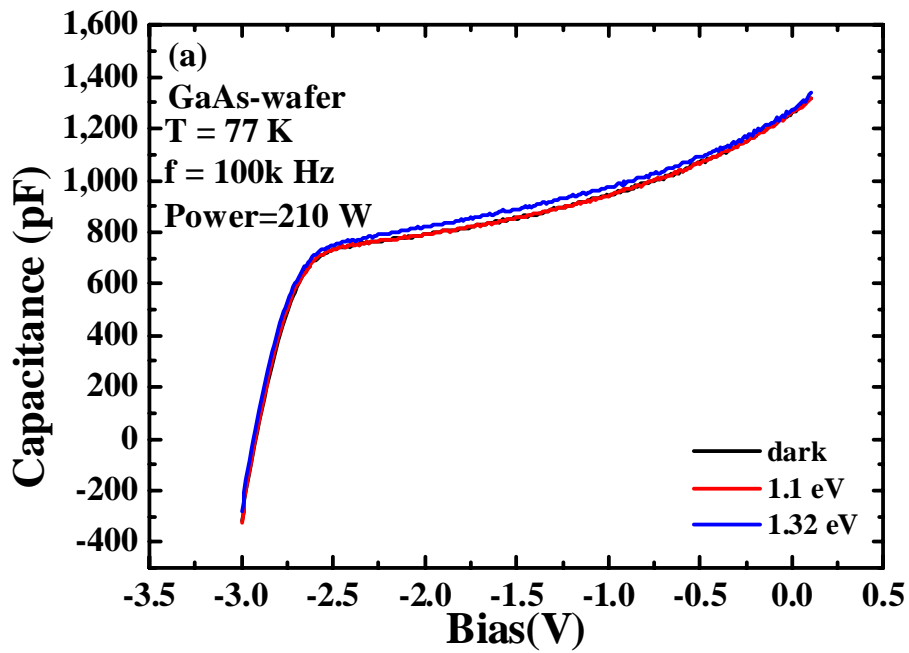


圖5-15、 (a) GaAs wafer 樣品之照光  $C-V$  量測圖及(b) GaAs wafer 樣品於溫度 77 K 時這偏壓下的光電容量測分析圖。



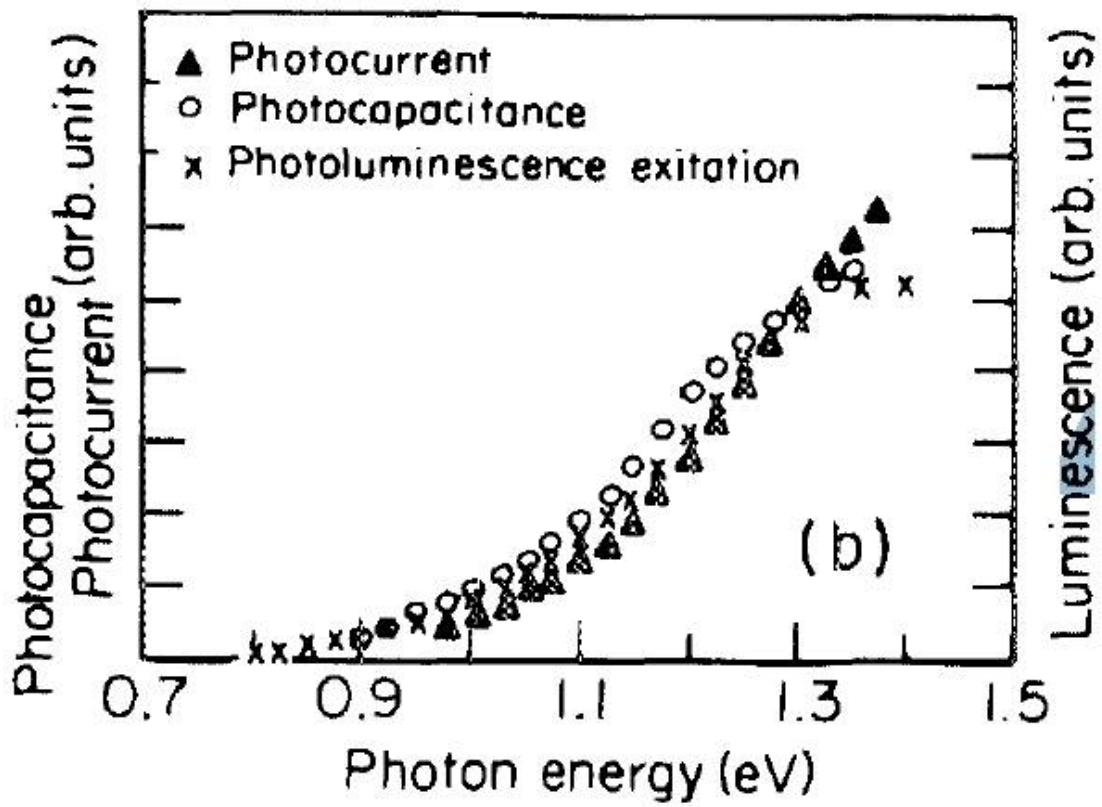


圖5-16、 GaAs 塊材光電容於光電流分析[7]。

## 參考文獻

- [1] P. Bhattacharya: *Semiconductor Optoelectronic Devices* (2nd Prentice Hall New Jersey 1994).
- [2] D. K. Schroder: *Semiconductor Material and Device Characterization* (Wiley, New York, 2006).
- [3] Shu-Shen Li and Jian-Bai Xia, *Journal of Applied Physics* **88**, 7171 (2000).
- [4] E. E. Mendez, G. Bastard, L. L. Chang, L. Esaki, H. Morkoc, and R. Fischer, *Phys. Rev. B* **26**, 7101 (1982).
- [5] C. M. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, D. Bimberg, P. N. Brunkov, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1573 (2000).
- [6] H. Pettersson, L. Baath, N. Carlsson, W. seifert, and L. Samuekson, *Phys. Rev. B* **65**, 073304 (2002)
- [7] A. F. G. Monte and Fanyao Qu, *Journal of Applied Physics* **109**, 053722 (2011).
- [8] W.-H. Chang, T. M. Hsu, C. C. Huang, S. L. Hsu, C. Y. Lai, N. T. Yeh, T. E. Nee, and J.-I. Chyi, *Phys. Rev. B* **62**, 6959 (2000).
- [9] M. Skowronski, J. Lagowski, and H. C. Gatos, *Journal of Applied Physics* **59**, 2451 (1986).
- [10] S. Dhar, N. Halder, J. Kumar, and B. M. Arora, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 964 (2004).
- [11] S. Dhar, N. Halder, A. Mondal, B. Bansal, and B. M. Arora, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 1168 (2005).
- [12] S. Dhar, N. Halder, and A. Mondal, *Thin Solid Films* **515**, 4427 (2007).
- [13] K. Mallik and S. Dhar, *Phys. Status Solidi B* **184**, 393 (1994).
- [14] D. V. Lang, and R. A. Logan, *J. Appl. Phys.* **47**, 1533 (1976).

## 第六章 InAs (GaAsN) /GaAs 量子點 (井) 結構與 GaAs 自身缺陷能階照光特性影響

在上個一章節我們確認了樣品中量子點結構與 GaAs 本身缺陷對於光源能量反應中，以能量為 1.3 eV 的位置前後分為兩個區間，比 1.3 eV 小的能量可以激發量子點結構、比 1.3 eV 大的能量則可以激發 GaAs 自身缺陷。因此本章節將利用發光二極體 (LED) 光原來取代汞燈及分光儀設備以克服汞燈及分光儀設備所產生的光源功率低落的問題，並且在較強的光源下去觀察量子點結構與 GaAs 自身缺陷的光電容與光電流反應，分析載子於樣品中的傳輸機制。

### 6-1 光電容在量子點中產生機制與理論架構

由於本章中將運用照光後的電性量測：光電流量測 (photo-current measurement)、光電容量測 (photo-capacitance measurement) 來作為我們的探討方式。因此在本節中，我們將先探討光電流與光電容在量子點中產生機制，並藉此為我們接下來對於量子點樣品中光激發載子 (light-induced excess carriers) 的特性與傳輸行為之探討先建立一個完整的分析模型。

首先，藉由定性方式來敘述量子點在照光下其光激發載子的行為來探討光電流與光電容在量子點中所產生機制的。在未照光前，在此固定逆向偏壓可以調變到量子點之電子能階上的電子，因此量子點中的費米能階 (Fermi level) 的位置會與量子點之電子能階相交。當有一可激發量子點之電子能階的外加光源 ( $h\nu > E_g(\text{QD}) = h\nu > \text{band gap of QD}$ ) 從樣品表面打入時，此時量子點中的電子可以得到足夠的能量而躍遷至量子點之電子能階上。因此，在照光的一開始時，可激發量子點之電子能階的外加光源會在量子點中產生等量的電子-電洞對 (electron-hole pairs)。在照光後的一開始時，量子點中將會有部分的電子-電洞

對發生復合 (electron-hole pairs recombination)，因而有部分的電子-電洞對將轉換為在 PL 量測中所觀察到的螢光訊號。而當量子點被持續地施加逆向偏壓時，量子點中將會有著電場的存在；根據第四章的探討中可得知，當量子點中有著電場的存在時，量子點中的電子與電洞會藉由聲子輔助穿隧放射 (phonon assisted tunneling) 之方式逃脫至 GaAs 層中 (電洞穿隧至上層 GaAs 與電子穿隧至底層 GaAs)。當電子的放射速率 ( $e_n=1/\tau_n$ ) 大於電洞的放射速率 ( $e_p=1/\tau_p$ ) 時 (即  $e_n > e_p$  或  $\tau_p > \tau_n$ )，此時量子點中未發生復合的電子與電洞將會以不同的速率放射至 GaAs 層中，因而有著不等量的電子與電洞 (電子數 > 電洞數) 逃脫至 GaAs 層中。而對於逃脫至 GaAs 層中的電洞而言，其將會往結構的負極移動，並與等量且往正極移動的電子形成電流路徑 (current path)，進而造成光電流 (photo-current) 的產生。並且，由於有著不等量的電子與電洞 (電子數 > 電洞數) 逃脫至 GaAs 層中，所以對於未與電洞形成電流路徑的電子而言，其將會逃脫至底層 GaAs 的空乏區中並與空乏區中的正電荷中和，因而造成底層 GaAs 空乏區的寬度向內縮減 (從  $W_{\text{dark}}$  到  $W_{\text{light}}$ )。而此電子逃脫至底層 GaAs 空乏區中所造成的空乏區寬度之縮減亦等同於量子點中有著不等量的電子與電洞存在時所造成之結果。因此，當量子點中的光激發電洞數多於光激發電子數時 (即電子的放射速率 ( $e_n=1/\tau_n$ ) 大於電洞的放射速率 ( $e_p=1/\tau_p$ ) 時)，則底層 GaAs 空乏區的寬度將會縮減；反之，當量子點中的光激發電子數多於光激發電洞數時 (即電洞的放射速率 ( $e_p=1/\tau_p$ ) 大於電子的放射速率 ( $e_n=1/\tau_n$ ) 時)，則底層 GaAs 空乏區的寬度將會增加。當一可激發量子點的外加光源從樣品表面持續打入且達到穩定狀態 (steady-state) 時，底層 GaAs 空乏區寬度的縮減量 (或增加量) 將會固定，而空乏區寬度的縮減量將會反映在電容的變化上，也就是形成所謂的光電容 (photo-capacitance)，且光激發載子所造成的光電流也將持續地在結構中產生。

在定性地敘述量子點在照光下其光激發載子的行為後，接著利用光電半導體元件物理來描述量子點中光激發載子的行為。在第五章中我們利用 Poisson's

equation 解出各點的電場、電壓、電容來模擬量子點的  $C-V$  量測曲線[1-4]；當在量測量子點時若有一外加光源持續的在激發量子點中的載子，這些多餘的載子就會造成  $C-V$  量測曲線的改變。為了讓理論更加的清楚說明，我們簡化了模擬所用的方程式並在模擬的  $C-V$  量測平台中定義的三個位置，分別為：A 點-剛開始空乏量子點時、B-空乏到量子點中載子濃度最高處、C-空乏完量子點中的載子，如圖 6.1(a)所示；而將此三個位置所對應的能帶示意圖將如圖 6.1(b)、(c)、(d)所示。A 點：當偏壓加至剛空乏量子點中的載子時，量子點本身所需要的壓降  $V_{1_a}$  為：

$$V_{1_a} = \frac{q}{2\epsilon} N_d L_{1_a}^2 = V_{CB} - V_{QD_a} \quad (6-1)$$

從 6-1 式可求得從空間中量子點位置到空乏區距離  $L_{1_a}$  可表示為：

$$L_{1_a} = \sqrt{\frac{2\epsilon \cdot (V_{CB} - V_{QD_a})}{q \cdot N_d}} \equiv \sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD_a})} \quad (6-2)$$

所以此時的電容  $C_a$  可表示為：

$$C_a = \epsilon \cdot \frac{A}{(L_{1_a} + L_2)} = \epsilon \cdot \frac{A}{(\sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD_a})} + L_2)} \quad (6-3)$$

接著，根據 Poisson's equation 可求得此能帶所需要的壓降  $V_{R_a}$  為：

$$V_{R_a} = V_{1_a} + V_2 = \frac{q}{2\epsilon} N_d (L_{1_a} + L_2)^2 - \frac{q}{\epsilon} C_{Q_a} V_{QD_a} L_2 - V_{bi} \quad (6-4)$$

其中  $C_Q V_{QD} = \Delta n$  為量子點在穩態下全滿的電子濃度，單位為面電荷密度 ( $\#/cm^2$ )、 $V_{bi}$  則為蕭特基能障 (Schottky barrier height)。B 點：當偏壓加至空乏到量子點中載子濃度最高處時，量子點本身所需要的壓降  $V_{1_b}$  為：

$$V_{1_b} = \frac{q}{2\epsilon} N_d L_{1_b}^2 = V_{CB} - V_{QD_b} \quad (6-5)$$

從 6-5 式可求得從空間中量子點位置到空乏區距離  $L_{1_b}$  可表示為：

$$L_{1_b} = \sqrt{\frac{2\epsilon \cdot (V_{CB} - V_{QD_b})}{q \cdot N_d}} \equiv \sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD_b})} \quad (6-6)$$

所以此時的電容  $C_b$  可表示為：

$$C_b = \varepsilon \cdot A / (L_{1_b} + L_2) = \varepsilon \cdot A / (\sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD_b})} + L_2) \quad (6-7)$$

接著，根據 Poisson's equation 可求得此能帶所需要的壓降  $V_{R_b}$  為：

$$V_{R_b} = V_{1_a} + V_2 = \frac{q}{2\varepsilon} N_d (L_{1_a} + L_2)^2 - \frac{q}{\varepsilon} C_{Q_b} V_{QD_b} L_2 - V_{bi} \quad (6-8)$$

其中  $C_{Q_b} V_{QD_b}$  為量子點在穩態下半滿的電子濃度。C 點：當偏壓加至空乏完量子點中的載子時，量子點本身所需要的壓降  $V_{1_c}$  為：

$$V_{1_c} = \frac{q}{2\varepsilon} N_d L_{1_c}^2 = V_{CB} \quad (6-9)$$

從 6-9 式可求得從空間中量子點位置到空乏區距離  $L_{1_c}$  可表示為：

$$L_{1_c} = \sqrt{\frac{2\varepsilon \cdot V_{CB}}{q \cdot N_d}} \equiv \sqrt{\alpha \cdot V_{CB}} \quad (6-10)$$

所以此時的電容  $C_c$  可表示為：

$$C_c = \varepsilon \cdot A / (L_{1_c} + L_2) = \varepsilon \cdot A / (\sqrt{\alpha \cdot V_{CB}} + L_2) \quad (6-11)$$

接著，根據 Poisson's equation 可求得此能帶所需要的壓降  $V_{R_c}$  為：

$$V_{R_c} = V_{1_c} + V_2 = \frac{q}{2\varepsilon} N_d (L_{1_c} + L_2)^2 - V_{bi} \quad (6-12)$$

此時量子點中並無載子，所以壓降全部來自於空乏區的寬度所造成。推導出 A、B、C 三點的偏壓與電容表示式之後便可以在 C-V 曲線上定義出其三點的位置如圖 6.2 所示；這三點分別位在平台的前端（A 點）、後端（B 點）以及平台結束位置（C 點）。此外，從 6-1 式到 6-4 式中電容的變化是關係到量子點中載子是否能調變到而決定出空乏區寬度，這樣的物理現象是屬於交流效應，也就是說需要藉由改變小交流訊號的頻率來匹配量子點中的電子放射速率達到電容抬升的效果；而從 Poisson's equation 的理論基礎下，量子點的壓降是取決與其量子點內部的侷限載子濃度，所以壓降的變化不是所謂的交流效應而是直流效應（意指與小交流訊號的頻率無關）。

接著我們要來討論照光後產生的四個狀態下，這三點會如何變動，而這四個狀態分別是照光後（1）在量子點上只侷限光電子並填充至較高的能階，光電洞

不被侷限而流失、(2) 在量子點上只侷限光電子但卻是填充相同的能階，光電洞不被侷限而流失、(3) 在量子點上光電子與光電洞都被侷限、(4) 在量子點上只侷限光電洞，而光電子不被侷限而流失：

(1)：在量子點上只侷限光電子並填充至較高的能階，光電洞不被侷限而流失。所以在 A 點時量子點中侷限的並沒有變多，只是能侷限電子的能階更高，也意味著量子點所佔據的壓降更大，而此時的  $V_{1_a}'$  為：

$$V_{1_a}' = \frac{q}{2\varepsilon} N_d L_{1_a}'^2 = V_{CB} - V_{QD_a} - \delta V_{QD} \quad (6-13)$$

從 6-1 式可求得從空間中量子點位置到空乏區距離  $L_{1_a}'$  可表示為：

$$L_{1_a}' = \sqrt{\frac{2\varepsilon \cdot (V_{CB} - V_{QD_a}')}{q \cdot N_d}} \equiv \sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD_a}')} \quad (6-14)$$

所以此時的電容  $C_a'$  可表示為：

$$C_a' = \varepsilon \cdot \frac{A}{(L_{1_a}' + L_2)} = \varepsilon \cdot \frac{A}{(\sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD_a}')} + L_2)} \approx \varepsilon \cdot \frac{A}{L_2} \quad (6-15)$$

接著，根據 Poisson's equation 可求得此能帶所需要的壓降  $V_{R_a}'$  為：

$$V_{R_a}' = V_{1_a}' + V_2 = \frac{q}{2\varepsilon} N_d (L_{1_a}' + L_2)^2 - \frac{q}{\varepsilon} C_{Q_a} (V_{QD_a} + \delta V_{QD}) L_2 - V_{bi} \quad (6-16)$$

從公式 6-15、6-16 可以推導出此時 A 點的壓降比照光前小、電容值也比照光前大，所以平台的前端 A 點受照光後會移向小偏壓大電容方向如圖 6.3(a) 所示。隨著偏壓的增大，當空乏完照光下所激發的光電子後，接著空乏至量子點中電子佔據濃度最高處的 B 點以及空乏完量子點中的載子的 C 點與未照光前的狀態是一樣的，將上述的理論模型模擬其 C-V 曲線，如圖 6.3(b) 所示確實與圖 6.3(a) 所示相似，此外其電子濃度分佈如圖 6.4(bc) 所示。

(2)：在量子點上只侷限光電子但卻是填充相同的能階，光電洞不被侷限而流失。所以在 A 點時量子點中侷限的電子是變多了，也意味著量子點所佔據的壓降更大，而此時的  $V_{1_a}'$  為：

$$V_{1_a}' = \frac{q}{2\varepsilon} N_d L_{1_a}'^2 = V_{CB} - V_{QD_a} - \delta V_{QD} \quad (6-17)$$

從 6-1 式可求得從空間中量子點位置到空乏區距離  $L_{1\_a}'$  可表示為：

$$L_{1\_a}' = \sqrt{\frac{2\varepsilon \cdot (V_{CB} - V_{QD\_a})}{q \cdot N_d}} \equiv \sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD\_a})} = L_{1\_a} \quad (6-18)$$

所以此時的電容  $C_a'$  可表示為：

$$C_a' = \varepsilon \cdot A / (L_{1\_a} + L_2) = \varepsilon \cdot A / (\sqrt{\alpha \cdot (V_{CB} - V_{QD\_a})} + L_2) = C_a \quad (6-19)$$

接著，根據 Poisson's equation 可求得此能帶所需要的壓降  $V_{R\_a}'$  為：

$$V_{R\_a}' = V_{1\_a}' + V_2 = \frac{q}{2\varepsilon} N_d (L_{1\_a} + L_2)^2 - \frac{q}{\varepsilon} (C_{QD\_a} + \delta C_{QD}) V_{QD\_a} L_2 - V_{bi} \quad (6-20)$$

從公式 6-19、6-20 可以推導出此時 A 點的壓降比照光前小、但電容值不變，所以平台的前端 A 點受照光後會移向小偏壓方向如圖 6.4(a) 所示，圖中前面的蕭特基曲線往小偏壓方向移動是表示當量子點中的侷限載子增加會影響量子點內部之熱平衡，進而影響周圍空乏區的寬度，當量子點中侷限的電子增加會使得周圍的空乏區變大，自由載子的濃度降低。隨著偏壓的增大，當空乏完照光下所激發的光電子後，接著空乏至量子點中電子佔據濃度最高處的 B 點時，狀況如同 A 點一樣所產生的空乏區寬度不變，但會受因量子點中的電子增加而造成壓降往小偏壓方向變動，如圖 6.4(a) 所示。接著空乏完量子點中的載子的 C 點與未照光前的狀態是一樣的，所以如圖 6.4(a) 所示並沒有變動，將上述的理論模型模擬其 C-V 曲線，如圖 6.4(b) 所示確實與圖 6.4(a) 所示相似，此外其電子濃度分佈如圖 6.4(bc) 所示。

(3)：在量子點上光電子與光電洞都被侷限。比較狀況 (1) 來說，在 A 點時量子點內部電子濃度分佈狀況是一樣的，此時的  $V_{1\_a}'$  與 6-13 式相同，所以求得從空間中量子點位置到空乏區距離  $L_{1\_a}'$  也與 6-14 式相同，當然此時的電容  $C_a'$  仍與 6-15 式相同。比較 (1) 與 (3) 中光電子分佈所產生的壓降與電容變化是相同的，但對於電洞來說，由於內部量子點中有等量的光電洞佔據在價帶上，這些光電洞因被侷限在較深的能階上，不容易放射而造成電容的變化，所以只會在量子點位置形成一壓降  $V_p$ ，其表示如下：



$$V_p = \frac{q}{\epsilon} \cdot \delta p \cdot L_2 \quad (6-21)$$

此式中  $\delta p$  就是光電洞的濃度（單位為面電荷密度），所以根據 Poisson's equation 所求得此能帶所需要的壓降  $V_{R_a}''$  便可以改寫為：

$$V_{R_a}'' = V_{R_a}' + V_p = V_{R_a}' + \frac{q}{\epsilon} \cdot \delta p \cdot L_2 \quad (6-22)$$

從公式 6-21、6-22 可以推導出此時 A 點的壓降與電容值都比照光前大，所以平台的前端 A 點受照光後會移向大偏壓方向如圖 6.5(a) 所示，圖中前面的蕭特基曲線也往大偏壓方向移動是表示當量子點中的侷限載子中多了電洞的增加會影響量子點內部之熱平衡，進而影響周圍空乏區的寬度，所以當量子點中多了侷限的電洞會使得周圍的空乏區變小，自由載子的濃度提高。隨著偏壓的增大，當空乏完照光下所激發的光電子後，接著空乏至量子點中電子佔據濃度最高處的 B 點時，狀況如同 A 點一樣所產生的空乏區寬度不變，但會受因量子點中多了光電洞的佔據而造成壓降往大偏壓方向平移一個  $V_p$  的量，如圖 6.5(a) 所示。最後空乏完量子點中的載子的 C 點與未照光前的狀態對電子來說是一樣的，不同的是差在照光後多了光電洞的佔據而造成壓降，所以如圖 6.5(a) 所示 C 點往大偏壓平移一個  $V_p$  的量，將上述的理論模型模擬其 C-V 曲線，如圖 6.5(b) 所示確實與圖 6.5(a) 所示相似。

(4)：在量子點上只侷限光電洞，而光電子不被侷限而流失。比較未照光與照光下的 A 點狀況由於照光後產生的光電子並沒有被佔據在量子點中，此時所需要的壓降與  $V_{1_a}'$  與 6-1 式相同，所以求得從空間中量子點位置到空乏區距離  $L_{1_a}'$  也與 6-2 式相同，當然此時的電容  $C_a'$  仍與 6-3 式相同。但對於整個量子點狀況來說卻還多了光電洞的佔據，而光電洞的佔據則也產生了一個  $V_p$  的量，所以在 A 點必須往大偏壓方向平移一個  $V_p$  的量如圖 6.6(a) 所示。隨著偏壓加大空乏至量子點中電子佔據濃度最高處的 B 點時，狀況如同 A 點一樣所產生的空乏區寬度不變，但會受因量子點中多了光電洞的佔據而造成壓降往大偏壓方向平移一個  $V_p$  的量，如圖 6.6(a) 所示。最後空乏完量子點中的載子的 C 點與未照光前的狀態

對電子來說是一樣的，不同的是差在照光後多了光電洞的佔據而造成壓降，所以如圖 6.6(a)所示 C 點往大偏壓平移一個  $V_p$  的量，將上述的理論模型模擬其 C-V 曲線，如圖 6.6(b)所示確實與圖 6.6(a)所示相似。總結簡化整個理論架構後，讓我們了解照光下的 C-V 曲線理論是如何變化，接下來我們將利用此理論架構來幫助分析照光下的實驗 C-V 曲線。

## 6-2 不同照光能量（能量 < 1.3 eV）激發量子點電子能階之電容電壓（C-V）實驗分析

在作照光 C-V 實驗之前，照光設備中，總有七個波長可供選擇，其發光波長分別為：1550 nm (0.8 eV)、1442 nm (0.86 eV)、1305 nm (0.95 eV)、1204 nm (1.03 eV)、1070 nm (1.16 eV)、939 nm (1.32 eV)、與 912 nm (1.36 eV)，其發光波長範圍如圖 6.7(a)所示。由於本節將要先探討量子點照光下產生了光電子與光電洞的物理機制影響，所以對於圖 5-14(b)來說，可以從 1.3 eV 為界，低於 1.3 eV 能量照光下只會影響量子點；高於 1.3 eV 能量照光下則會不只影響到量子點還有 GaAs 層的深層缺陷能階也會被受影響。所以我們將採用照光光源能量低於 1.3 eV 的 LED，其發光波長（能量）分別為 1550 nm (0.8 eV)、1442 nm (0.86 eV)、1305 nm (0.95 eV)、1204 nm (1.03 eV)、1070 nm (1.16 eV)。

首先我們將 InAs 量子點厚度為 2.2 ML 的樣品 (TR502) 在不同波長光源照射下以及變溫過程下作一系列的 C-V 量測；比較其量子點發光的 PL 頻譜如圖 6.7(b)所示與照光設備 LED 光譜對照量子點的發光範圍約在 0.85 eV~1.25 eV，所以我們可以預測 LED 只會激發樣品中的量子點產生光電子電洞對，則使用光源能量為 0.86 eV~1.16 eV 這個範圍作為量子點對光激發載子影響研究是最適當不過的。第一個使用的照射光源波長為 1550 nm (0.8 eV) 其照光下的 C-V 量測圖如圖 6.8 所示。從圖上可以發現 6.8 (a)與 6.8 (b)中分別在溫度為 77 K 與 300 K 時照光下的曲線與不照光下的曲線完全重合，也就是說此光源能量不足以激發量

子點，因此當光子進入到樣品中並無法產生光電子與光電洞對。接著我們比較量測溫度為 77 K 時照光 LED 能量為 0.86 eV、0.95 eV、1.03 eV、1.16 eV 之四個光源下變換功率的  $C-V$  量測圖，如圖 6.9(a)-(d) 所示。隨著照光能量增加，照光後造成電容平台抬升的偏壓是往小逆向偏壓方向減少，也就是說照光產生的光電子電洞對需要在偏壓掃至能激發的能階，藉由壓降產生的電場將其原本佔據的載子掃出後才能夠自生光電子電洞對產生電容平台的變化。比較四個不同照光能量後的  $C-V$  曲線變化，其結果是與 6-1 小節中量子點產生多於電子電洞然後電子被掃走電洞留下的理論模型相似，在平台抬升的偏壓下，由於照光產生的光電子電洞數量是一樣的，因此對於量子點結構來說產生的光載子是不會有壓降產生，但隨著逆向偏壓增加，光電子逐漸的被掃出去後整體電洞數量比電子數量高時，光電洞所產生的壓降便開始作用，此外還有光電子被掃出去時產生的交流調變效應，而這兩個效應都會造成量子點電容平台抬升。

為了確定此電容抬升現象是來自於量子點照光後產生的光載子，我們利用改變量測掃瞄電壓速率 (sweep rate,  $r_{sw}$ ) 觀察其電容電壓量測變化，如圖 6.10(a) 所示。理論上由於量子點中的載子其放射速率是接近微秒等級，因此若樣品照光後造成的電容抬升是來自於量子點自生的光載子，則量測掃瞄電壓速率從 27 mV/sec~864 mV/sec 變化下其電容是不會變化，但從圖中可以發現其電容抬升的部分是隨著量測掃瞄電壓速率變化，當掃瞄速率越小則電容抬升量就越大，而這樣的變化如同改變不同照光功率下的  $C-V$  量測，如圖 6.10(b) 所示，也就是說光照強度增加，光載子濃度也跟著增加，電容也隨即抬升，類比於改變量測掃瞄電壓速率變化則可以視為量測的越慢可以掃瞄到的光載子就越多，故光載子的放射速率必定在秒的等級，因此此電容抬升現象並非只是單純量子點中光載子所造成。

比較激發光源能量為 1.37 eV 與 2.33 eV 激發 2.2 ML 量子點樣品 (TR502) 之 PL 光譜如圖 6.11(a) 所示。當激發光源能量為 1.37 eV 時所激發的 PL 光譜中多了兩個載子自發輻射路徑，我們將其光譜作高斯分析 (Gaussian Fit) 發現可以利用四

個高斯分佈來擬合如圖 6.11(b)所示，其發光峰值位置分別為 0.95 eV、1.03 eV、1.08 eV 與 1.12 eV。對照於激發光源為 2.33 eV 所激發的 PL 光譜中，除了原本的量子點基態能階（1.03 eV）與第一激發態能階躍遷（1.08 eV），而多的這兩個載子激發光譜其半高寬與量子點比較起來的寬，所以這讓我們猜想其載子躍遷的機制可能來自於光子激發缺陷能階中的電子躍遷至量子點後留下電洞，並且此電洞的放射時間常數高達數秒，而電子則留在量子點中，其放射速率卻還是原本的  $\mu\text{sec}$ 。比較激發光源為 1.37 eV 之各峰值能量對應溫度如圖 6.11(c)所示。隨著溫度升高，我們可以發現四個峰值都有紅位移的現象，而且發光峰值能量越大，其紅位移的現象也越明顯，並且發光能量為 1.12 eV 的位置離 InGaAs 覆蓋層的發光峰值接近（990 nm、1.25 eV）所以其載子躍遷放射方式可能為光子激發缺陷中的電子躍遷到 InGaAs 覆蓋層能階中，其各峰值的躍遷能階關係如圖 6.11(d)所示。最後將溫度 80 K 下的光電容變化與激發光源為 1.37 eV 的 PL 光譜對照後如圖 6.11(e)所示，發現其光電容在激發光源能量為 1.0~1.3 eV 之間較無變化是由於光子激發的電子電洞對在低溫時有較高的復合效率，隨著溫度升高自發輻射速率降低才有機會產生多餘載子造成光電容變化。我們利用照射光源能量為 1.32 eV 變功率對 TR502 樣品作  $C-V$  量測如圖 6.12(a)所示，隨著照光功率越來越強，量子點的電容平台也隨之抬升並且達到飽和。接著我們圖 6.12(a)再將作轉縱深分析如圖 6.12(b)所示，我們可以發現藉由不同的倍率相乘將量測曲線區分比較後，在未照光下的量子點電子累積只有基態與第一激發態的訊號，但隨著功率的增加，第一激發態電子訊號前又增加了一新的電子累積訊號，而對照圖 6.11(b)與(d)的結果更能確定這新的電子累積訊號是來自於 InGaAs 層的量子井能階的電子放射訊號。所以我們可以合理的推論，以 TR502 樣品（2.2 ML InAs QD，前層 GaAs 有一缺陷存在）為例，由於在 PL 光譜（激發光為 1.37 eV）上有量測量子點附近有一缺陷能階存在，這也說明了照光所產生的光電子電洞對是來自於光子將缺陷能階中的電子激發躍遷至量子點導帶電子能階，在一電場的作用下放射，光電洞會受到缺陷的阻礙導致放射速率大幅下降。從上述的實驗結果可知，

此缺陷能階擁有對光很敏感的特性，因此我們利用 S.R.H. 定理來分析此缺陷能階的特性。S.R.H. 定理是描述在熱平衡狀態下某能階中電子與電洞作放射與捕捉的四個過程之速率平衡關係，當照光後產生了光載子則必須要引入光速率（optical rate）[5]作修正。首先我們考慮 n 型半導體樣品中只有電子放射與捕捉的過程（少數載子電洞不考慮）並在外加光源下之速率方程式：

$$\frac{d[N_t \cdot f(t)]}{dt} = R_{cn} - R_n - R_n^o \quad (6-23)$$

其中電子捕捉、電子放射與光速率方程可表示為：

$$R_{cn} = C_n \cdot n \cdot N_t [1 - f(t)] \quad (6-24)$$

$$R_n = C_n \cdot n' \cdot N_t \cdot f(t) \quad (6-25)$$

$$R_n^o = \sigma^o \cdot \phi \cdot N_t \cdot f(t) \quad (6-26)$$

上述式子中  $N_t$  為缺陷能階的總載子數、 $C_n$  為熱速率與捕捉載子面積相乘、 $f(t)$  為載子佔據機率、 $n$  為導帶上的電子濃度（在空乏區內為 0）、 $n'$  為缺陷能階上的電子濃度、 $\sigma^o$  為光捕捉載子面積（optical capture cross section）、 $\phi$  為光強（與光通量成正比）。在穩態下可以解出  $f(t)$ ：

$$f(t) = \frac{C_n \cdot n}{C_n \cdot (n + n') + \sigma^o \cdot \phi} \quad (6-27)$$

進而求得載子放射時間常數（ $\tau$ ）與缺陷能階中載子濃度（ $p_t$ ）：

$$\tau = \frac{1}{C_n \cdot (n + n') + \sigma^o \cdot \phi} \quad (6-28)$$

$$p_t = N_t \cdot [1 - f(t)] = \frac{C_n \cdot n + \sigma^o \cdot \phi}{C_n \cdot (n + n') + \sigma^o \cdot \phi} \cdot N_t \quad (6-29)$$

由於此缺陷照光後產生了光電子電洞對後便將光電子放射至 GaAs 導帶只留下光電洞，所以缺陷濃度才用  $p_t$  表示。導出缺陷能階載子特性後我們利用照光來改變暫態電容方式量測並探討此缺陷能階的放射時間常數與光強度關係，其實驗結果如圖 6.13(a) 所示。此暫態電容量測方式為將偏壓固定在 -2 V 後先量測一段時間（約 17 秒）接著打開光源照射樣品，使得電容開始抬升，當量測時間到達 100 秒時再關掉光源。照射光源後電容抬升的時間常數越來越短，我們將其時間常數

求出並整理如表 6-1 所示。當照光強度越強其缺陷的電子放射速率可以從 82.6 秒變快到 1.2 秒相當是一個數量級的變化。我們再將時間常數、電容變化量與光源功率作圖，如圖 6.13(b)所示。電子放射時間常數與照光功率呈現反比現象，因此，我們再作電子放射時間常數的倒數與光源功率關係圖，如圖 6.13(c)所示便可以得到線性結果，這也與 6-28 式的結果是一樣的。另一方面，電容變化量卻呈現某一正比關係，我們可以知道電容的變化量與載子濃度是成正比的，所以我們將電容變化量除以電子放射時間常數再對光源功率作圖，如圖 6.13(d)所示便也可以得到一線性關係，而這斜率是正比於光捕捉載子面積。

### 6-3 不同量子點電子能階之樣品照光下電容電壓 ( $C-V$ ) 實驗分析

利用不同的照光能量激發量子點中不同能階，使得其激發能階上的光電子與光電洞佔據在不同的深度的能階上，而這樣的現象會因為量子點受溫度造成各能階對載子的侷限能力與各偏壓下造成的穿隧效應影響，所以為了能夠更確定前一小節中量子點激發後產生的光電子與光電洞造成的光電容變化分析，本小節將利用不同電子能階深度的量子點樣品並固定照光光源能量為 1.16 eV 下作  $C-V$  量測來觀察其光電容的變化。

本節作  $C-V$  量測所使用的樣品有 SH332、TR502、MA043。在本文第三、四章中已經有提到我們利用光性與電性量測不同量子點與量子井樣品來觀察其量子點發光位置與電子放射時間從快到低於微秒 ( $\mu\text{sec}$ ) 變慢到毫秒 ( $\text{msec}$ ) 的變化確定其電子與電洞能階位置，來確定這些樣品的特性：(1) SH332 樣品為厚度 2.2 ML InAs QD 結構，但在前層的 GaAs 層並沒有缺陷，其電子放射時間常數在常溫下約微秒 ( $\text{sec}$ ) 以下。(2) TR502 樣品為厚度 2.2 ML InAs QD 結構，但在前層的 GaAs 層有一深層缺陷，其電子放射時間常數在常溫下約微秒 ( $\text{sec}$ ) 以下。(3) MA043 樣品為厚度 3.3 ML InAs QD 結構，在前層的 GaAs 層有一深層缺陷，

以及後層的 GaAs 層也有一缺陷，所以電子放射受後面缺陷的影響造成電子放射速率變慢，其電子放射時間常數常溫下約毫秒範圍 (msec)。我們比較低溫 77 K 時四個樣品的 PL 頻譜與光源 1.16 eV 的頻譜，如圖 6.14 所示。確定光源 1.16 eV 的頻譜確實都能激發這四個樣品的量子能階，接著我們將四個樣品於量測溫度為 77 K 作照光 C-V 量測，如圖 6.15(a)、(b)、(c)所示。從圖 6.15(a)中，在 SH332 樣品中我們發現照光與未照光的 C-V 量測曲線幾乎重合，沒有光電容的變化，根據第五章中我們所描述的速率方程式中光所產生的光載子會被三項途徑所消耗，分別是輻射再結合、光電流與光電容，所以我們對 SH332 樣品作變溫下的照光  $I-V$  量測，如圖 6.16(a)所示。隨著溫度升高照光下的光電流都比未照光下的暗電流高，所以可以肯定照光產生的光電子與光電洞都無法被侷限在量子點中而放射出去，而光電子與光電洞放射出去會形成一個電流路徑 (current path) 而產生了光電流，其電流路徑示意圖如圖 6.16(b)所示，此外若形成的電流路徑中，電洞不能與電子結合，而是分別在量子點兩側侷限著，這樣的載子分佈就會造成一個壓降差，導致在固定的逆向偏壓下會使得量子點能帶結構往上提而改變 C-V 曲線。比較 SH332 與 TR502 樣品，同樣是 2.2 ML 厚度的量子點結構，其 PL 發光頻譜也相當接近，但是比較圖 6.15 (a)與(b)的光電容變化，TR502 樣品的光電容確有極大的變化。從速率方程式理論來推敲，要產生光電容便表示光電流的電流路徑必須是困難的被建立，所以當光電子與光電洞若本身的放射速率有極大的差距，一旦達到穩態便會產生多餘的光載子侷限在量子點中而形成光電容，其表示式為：

$$G - \frac{\Delta n \Delta p}{\tau_{rec}} = G - PL = \frac{\Delta n}{\tau_{n,esc}} \quad (6-30)$$

$$G - \frac{\Delta n \Delta p}{\tau_{rec}} = G - PL = \frac{\Delta p}{\tau_{p,esc}} \quad (6-31)$$

$$\Delta p - \Delta n = (G - PL) \cdot (\tau_{p,esc} - \tau_{n,esc}) = I_{PC} \cdot (\tau_{p,esc} - \tau_{n,esc}) \quad (6-32)$$

上述的方程式中  $PL$  指的是輻射再結合項、 $I_{PC}$  則代表光電流，所以當光電子與光

電洞的放射速率有所差異時 (即  $\tau_{p,esc} - \tau_{n,esc} \neq 0$ )，這就會使得量子點中產生淨光載子電荷不為電中性 (即  $\Delta p - \Delta n \neq 0$ )，而這些淨電荷便會產生光電容 (即  $\Delta p - \Delta n = C_{PC} \cdot \Delta V$ )，最後將公式整理如下所示：

$$\tau_{p,esc} = \tau_{n,esc} + \frac{C_{PC} \cdot \Delta V}{I_{PC}} \quad (6-33)$$

從 6-26 式中可以發現  $C_{PC}$  與  $I_{PC}$  互為反比，也映證了當量子點中的光電子與光電洞放射速率幾乎無差異時  $I_{PC}$  會遠大於  $C_{PC}$ ，所以呈現在光電流量測上，如 SH332 樣品光電流量測；反之當量子點中的光電子與光電洞放射速率有所差異時  $C_{PC}$  會遠大於  $I_{PC}$ ，所以呈現在光電容量測上，如 TR502 樣品光電容量測。接著比較 **圖 6.15(b)、(c)** 的光電容量測；MA043 樣品的光電容變化對於 TR502 樣品的光電容變化相對來說較小，兩個樣品的結構差別除了量子點之電子放射速率有將近三個數量及的差距之外，MA043 樣品的電子、電洞能階都比 TR502 樣品來的深，當然也會反映在較強的載子侷限能力。比較平台前端 A 點，TR502 樣品呈現出因為一開始淨光載子偏向正電造成  $V_p$  效應的平移，但 MA043 樣品則是呈現出 A 點幾乎不動的現象，也就是說 MA043 在侷限高能階電子的能力比 TR502 來的好，而這較強電子侷限能力是來自於量子點後面的 misfit 缺陷造成電子放射速率降低所致。所以從 6-26 式中將電子放射速率 ( $\tau_{n,esc}$ ) 提高則會連帶的影響到光電容 ( $C_{PC}$ ) 的降低也可以被相對應。

## 6-4 不同照光能量 (能量 > 1.3 eV) 激發 GaAs 缺陷之電容電壓 (C-V) 實驗分析

在第五章的變波長量測光電容實驗中，我們將照光能量在 1.3 eV 位置作為一個分水嶺，當照光能量低於此分水嶺時光源只會在量子點中產生光電子電洞對；當照光能量高於分水嶺時光源除了會激發 GaAs 層中的深層缺陷能階產生光電子躍遷至量子點電子能階中、光電洞則留在缺陷能階中之外，還會有一部份光



源是用來激發 GaAs 層中的深層缺陷能階中的電子躍遷至 GaAs 導帶上，而且此深層缺陷能階的光電容變化是遠大於缺陷能階與量子點能階交互作用的變化現象。因此在討論完照光下缺陷能階與量子點能階交互作用產生的光電子電洞對後影響了光電容變化之後，接下來我們必須從理論架構出發考慮 GaAs 層的深層缺陷能階是會如何影響光電容變化。

圖 6.17(a) 為 TR502 樣品於照光能量 1.32 eV 光源之  $C-V$  量測圖。從圖中可以發現當照射光源功率增加電壓空乏方式從原本的先空乏上層 GaAs 之蕭特基區再空乏量子點中的載子改變成先空乏量子點中的載子再空乏上層 GaAs 之蕭特基區。我們將此樣品照射較弱的功率 (3 mW) 下改變掃瞄速率如圖 6.17(b) 所示。當掃瞄的速率越慢量子點中的載子就越早被空乏，這說明了光電容的變化是來自於 GaAs 層中一深層缺陷導致 (其電子放射速率與電壓掃瞄速率相近)。仔細觀察圖 6.17(a) 中當照光功率低於 1.5 mW 時其  $C-V$  曲線呈現往大偏壓方向移動也就表示照光下產生了不分光電洞在缺陷能階中，造成上層 GaAs 形成正向偏壓，所以其 Poisson's 方程式便可以表示為：

$$V_R + V_{bi} = \frac{q}{2 \cdot \epsilon} \cdot N_d \cdot L^2 + \frac{q}{\epsilon} \cdot p(t) \cdot L_t \quad (6-34)$$

式中  $p(t)$  為光電洞面電荷濃度、 $L_t$  為其位置離表面電極距離。當在一固定偏壓下，將 6-34 對時間微分可得一電壓偏移量：

$$\frac{q}{\epsilon} \cdot N_d \cdot L \cdot \Delta L = \frac{q}{\epsilon} \cdot p_t \cdot \Delta L_t \cdot L_t \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] = \Delta V \quad (6-35)$$

所以量子點電容平台起點隨著照光強度增加產生的電壓偏移量便造成平台往大偏壓平移，再者當時間達到平衡時可改寫為：

$$\Delta V = \frac{q}{\epsilon} \cdot p_t \cdot \Delta L_t \cdot L_t \cdot \frac{t}{\tau} = \frac{q}{\epsilon} \cdot p_t \cdot \Delta L_t \cdot L_t \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \left( \frac{V_R}{r_{sw}} \right) \quad (6-35)$$

因此可知當要產生偏壓平移就必須要有足夠長時間 (掃瞄電壓速率不能太快或是缺陷能階的電子放射速率不能太快)。接著照光功率超過 1.5 mW 時量子點電容平台開始往小偏壓方向平移，這表示在持續照光下產生夠多的光電子放射至 GaAs 的導帶上，這時開始中和導帶上的正離子使得此區變成中性區而造成上層

GaAs 內部由正偏壓轉成負偏壓而這樣的物理機制將會導致到 EL2 缺陷能階受到電子回填現象，而此物理現象將在下一小節闡述。

## 6-5 EL2 缺陷能階電子回填

圖 6.18 為不同照光能量之 DLTS 量測圖。由圖中可以發現隨著光源能量增加 EL2 缺陷訊號振幅也隨之增加，出現的溫度也逐漸減少。當照光能量達到 1.34 eV 時，其 DLTS 的訊號圖形與圖 4.8(a) 中量測的速率窗為 430 ms 之訊號圖形雷同，因此讓我們懷疑照光下量測 DLTS 時會產生一偏壓平移，因此我們取相同照光條件之 C-V 量測圖，如圖 6.19(a) 所示，並定義未照光下的某一偏壓 (dark bias) 如同照光下的某一偏壓 (light bias)，其關係整理如表 6-2 所示，接著依據表 6-2 設定量測暫態電容如圖 6.19(b)、(c) 所示可以發現未照光的暫態電容曲線與照光下的暫態電容曲線幾乎一模一樣，因此更確立了照光下回產生一偏壓平移。

照光下產生一偏壓平移也就是意味著在未照光下偏壓若定在  $-2.5$  V 時，照光後能帶開始改變，使得空乏區回復到  $-0.5$  V 的狀態，因此在未照光前原本已被空乏之 EL2 缺陷中的電子就會受照光下而回填到 EL2 缺陷。而回填 EL2 缺陷的電子來源則是靠照光激發上層 GaAs 內部的深層能階中產生光電子並放射至 GaAs 的導帶上接著再被 EL2 缺陷捕捉回復到電中性。所以在 EL2 缺陷捕捉光電子時，深層能階一直產生光電洞所以造成一正向偏壓平移，而這現象在固定偏壓的條件下會使得量子點內部的費米能階需要往上移造成量子點電子回填來達到電中性平衡；一旦 EL2 缺陷能階填飽了，但光電子仍然還在產生，因此產生的光電子就會在 GaAs 的導帶上中和正離子形成一中性區，因此造成上層 GaAs 受所的壓降必須降低，但在固定偏壓條件，為了達到電中性平衡，量子點中的費米能階就必須往下移動使得空乏區變寬而調變到更深的量子點能階之電子放射。在圖 6.17(a) 中，我們觀察在偏壓為  $-2.5$  V 時未照光下其量子點電容平

台約還空乏一半量子點內的載子，但當照光功率達到 6 mW 時已經將量子點內部載子都空乏光了，因此這個結果也符合上述 EL2 回填後所產生的物理機制，其能帶結構如圖 6.20 所示，其中虛線能帶為未照光下的能帶結構。

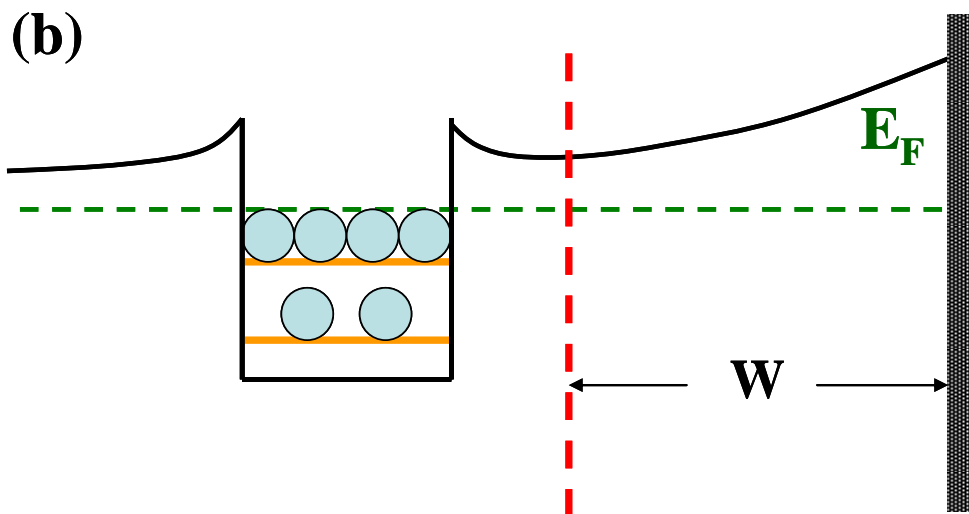
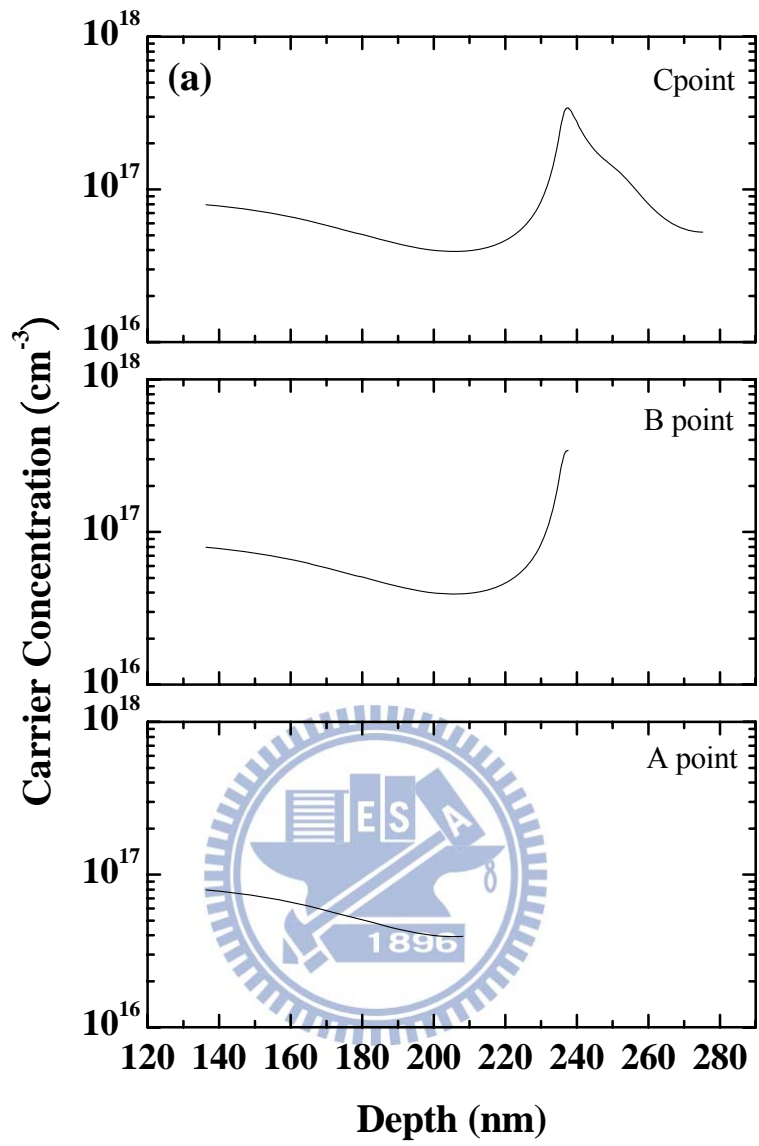
為了更確定我們的物理模型的正確性，我們比較了量子點 (TR502、MA043) 與量子井 (MO63) 結構樣品的光電容變化來分析。圖 6.21(a)、(b)、(c) 分別為樣品 TR502 (量子點厚度為 2.2 ML、前層 GaAs 有缺陷)、MA043 (量子點厚度為 3.3 ML 已經應力鬆弛、前後層 GaAs 都有缺陷)、MO63 (GaAsN 量子井結構、前層 GaAs 有缺陷) 在照光光源能量為 1.32 eV 改變光源強度於量測溫度為 77 K 的  $C-V$  量測圖。首先我們來看電容平台前端的 A 點，量子點的樣品都呈現出 A 點隨著照光強度的增加而往大偏壓移動，但是量子井樣品的 A 點卻呈現出往小偏壓移動的相反趨勢。由於 MO63 樣品是 GaAs 塊材成長過程中在某區摻雜了 1.8% 的氮原子產生的量子井結構，而 GaAsN/GaAs 的材料特性是幾乎沒有電洞的侷限能力，所以從這三片樣品的 PL 光譜我們可以推敲出其量子點與量子井的能帶結構與能階分佈。值得注意的是當在大偏壓下 ( $-4$  V) 還是可以看到量測曲線中在量子點樣品都有重合的現象，這便是強烈的證據去證明當掃完量子結構中的電子後，接著缺陷能階中的電洞也跟著要被掃出去以達到各照光條件下其量子點區域內部所剩的佔據載子狀態是一樣的，當然以量子井樣品 (MO63) 來說缺陷上佔據的光電洞其放射速率是相當小，所各照光條件下顯示的是照光功率越高，其佔據的光電子濃度就越高，但在功率為 1 mW 之前，其光電容變化僅限於量子結構區域。然後接下來我們觀察在大功率 (光源發光功率  $> 1$  mW) 下的光電容變化；TR502 樣品確實可以很清楚的看到隨著照光功率越高平台往上移的現象就越明顯，而這現象在 MO63 樣品上也有發現，但是由於量子井結構中幾乎不太侷限電子 (井寬太寬) 與電洞 (沒有價帶的能帶凹槽結構)，所以其光電容的變化幾乎來自於缺陷放射的電子侷限在量子結構前方的山谷狀能帶結構中所造成的結果。而比較 TR502 與 MA043 量子點樣品，在同樣的照光功率下，後者樣品卻無法呈現出量子點電子平台往上抬升得現象，也就是說當量

子點長的夠厚時，其侷限載子的能力也比較強，所以當照光到應力鬆弛之量子點樣品中，大部分的光子會在量子點與缺陷能階中交互作用產生光電子電洞對並侷限在其中，反觀 TR502 樣品，由於量子點厚度較薄，所以本身侷限載子的能力就比較差，所以能侷限的光電子比較有限，因此在相同的照光功率下當量子點能侷限的電子飽和後，剩下的光子才會去激發缺陷能階中產生電子的前提下，當量子點可以吸收的光子越多，缺陷能階吸收的光子越少，山谷狀的能帶結構所產生的效應相對的就變的比較小。由於山谷狀的能帶結構所產生的壓降可以造成量子點中的電子提前被調變，因此造成此山谷狀的能帶結構的缺陷能階是扮演相當重要的角色，為了更確定此缺陷放射的電子是用來形成山谷狀的能帶結構造成壓降，因此我們對 MO63 樣品作熱退火方式處理，企圖將 GaAs 的自身缺陷消除掉，進而降低光電容的變化。如圖 6.22(a)所示為 MO63 與將此樣品作熱退火 700 °C 處理後的 PL 光譜，圖中可以發現熱退火處理後樣品中除了量子井發光效率明顯的改善，缺陷能階躍遷到量子井能階的發光途徑變小了許多，也就是說熱退火方式處理確實是有效的改善載子在量子井中作輻射再結合，而缺陷能階的濃度也受到熱退火而減少；接著講熱退火後的 MO63 樣品去作照光  $C-V$  實驗量測，如圖 6.22(b)所示。由於外加光源能量為 1.37 eV，此能量是能激發量子井能階也能激發缺陷能階躍遷至量子井能階，所以是可以發生上述的山谷狀的能帶結構造成的壓降產生的光電容變化，但圖中卻顯示出幾乎沒有光電容的變化，也因此更能確立 GaAs 層中的自身缺陷放射的電子是形成山谷狀的能帶結構造成壓降使得量子點中的電子提前被調變的強烈證據。

## 6-6 總結

本章節，我們將照光光源能量以 1.3 eV 作為分水嶺利用實驗數據與理論分析，分別探討照光光源只影響量子點產生光載子後的光電容現象以及照光光源影響了量子點與缺陷產生光載子後的光電容現象。在照光能量低於 1.3 eV 時，

光子被量子點與深層缺陷吸收後產生光電子與光電洞。但由於量子點的導帶中本來就有電子，所以光電子被侷限的數量低於光電洞，造成在空乏量子點載子時，量子點電容平台前端開始往大偏壓移動進而影響整個  $C-V$  量測曲線，而這個平移也影響了前方蕭特基區的載子濃度，使得此區載子濃度受量子點侷限的載子便多而提升。隨著偏壓加大至  $-4\text{ V}$  時  $C-V$  量測曲線仍然沒有重合，也意味著光電洞在此偏壓下仍然還被侷限在深層能階中，而隨溫度上升之後，量子點中的光電洞侷限能力也越來越差，造成光電洞在高溫大偏壓下最後還是得流失掉，所以才可以在觀察到  $C-V$  量測曲線重合，而這樣的現在在不同厚度的量子點中仍然可以發現。在照光能量高於  $1.3\text{ eV}$  時，光子被量子點約缺陷吸收後產生光電子與光電洞。所以除了原本量子點與深層能階載子相互作用的光電容反應外，最主要的是缺陷照光後產生的光電子放射至 GaAs 層的導帶中而留下正電洞在缺陷能階上，而產生的光電子會被 EL2 缺陷捕捉回到電中性，並且一旦 EL2 缺陷達到飽和則深層能階所產生的光電子便會開始中和 GaAs 導帶上的正離子使得此區變成中性區而降低上層 GaAs 的壓降，而這樣的機制在固定偏壓條件下則會造成量子點內費米能階下降使得更深的量子點能階所佔據載子的能夠被調變。



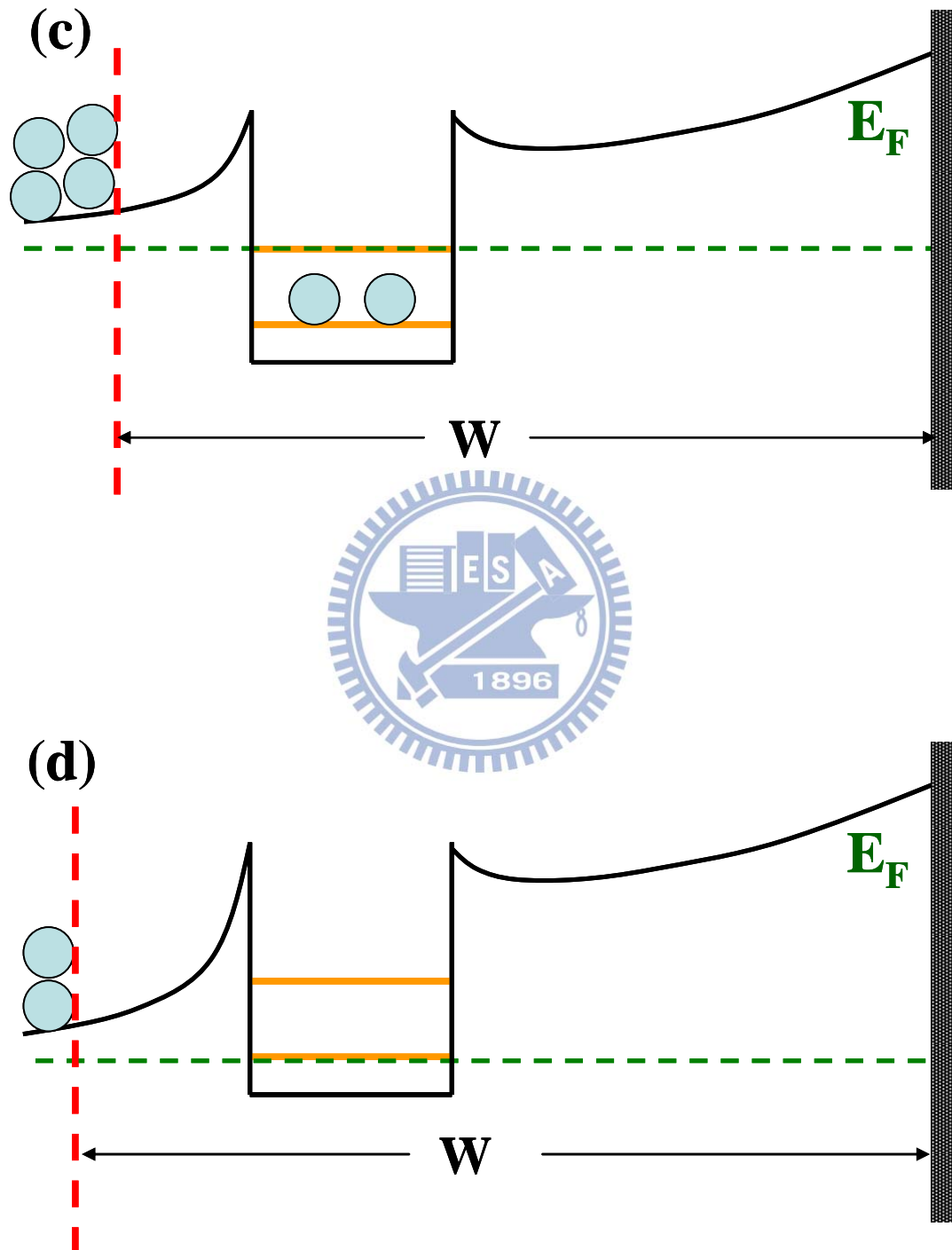


圖 6.1、(a) QD 電容平台 A、B、C 三點所對應的縱深圖位置、(b)A 點的能帶示意圖、(c)B 點的能帶示意圖、(d)C 點的能帶示意圖。

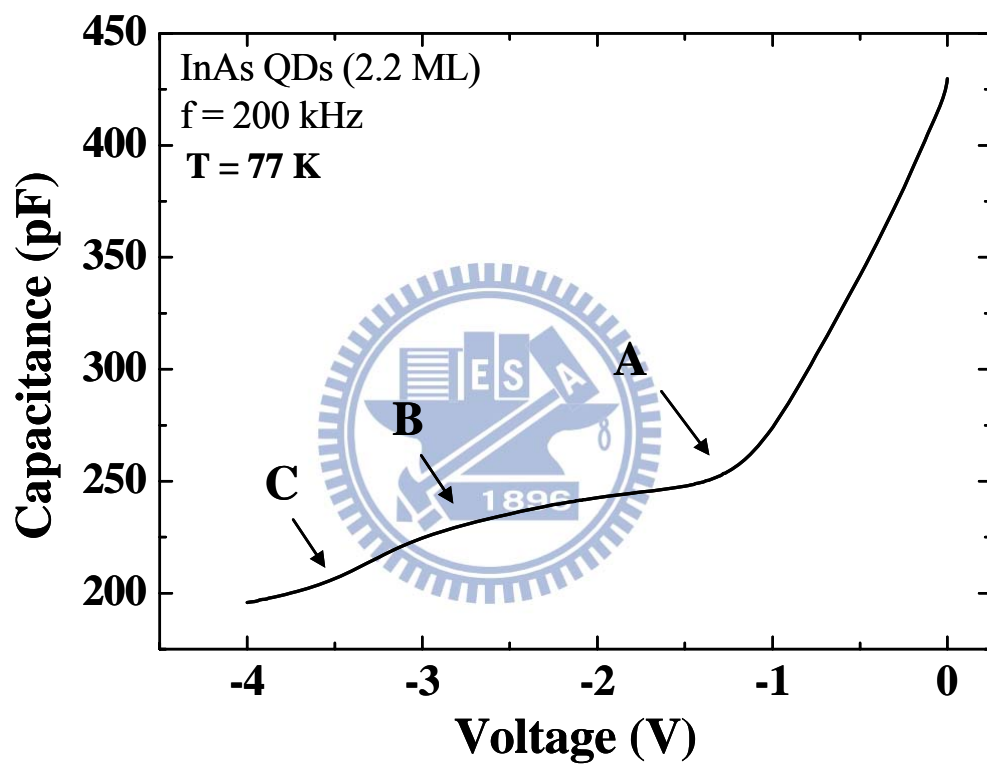
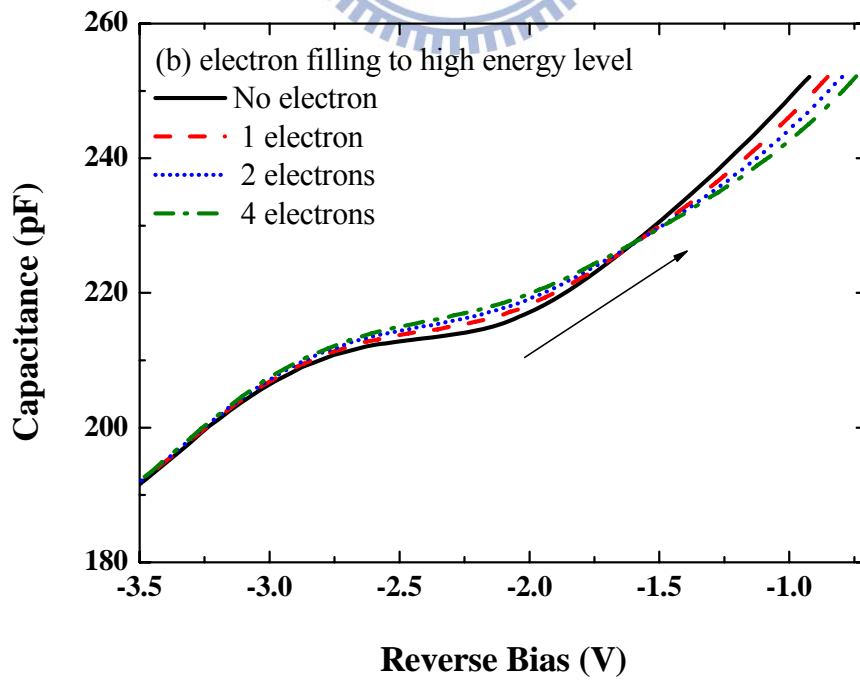
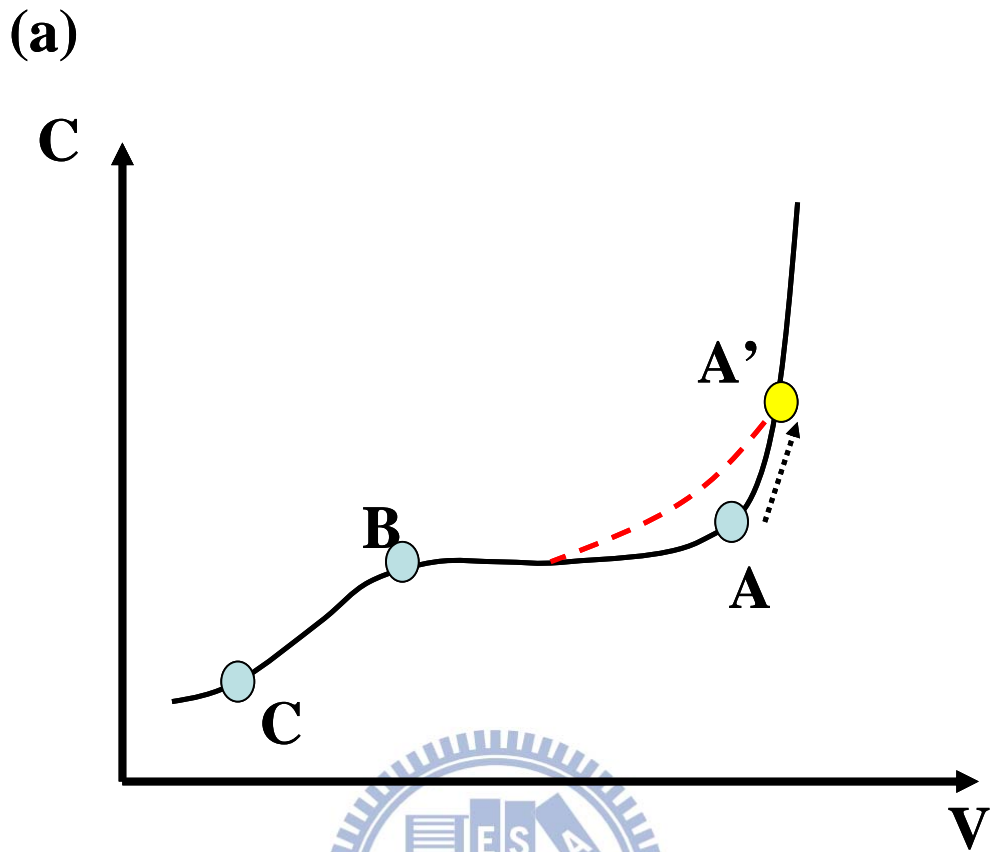


圖 6.2、樣品為厚度 2.2 ML InAs QD 之  $C-V$  量測圖於溫度 77 K 下所定義的 A、B、C 三點。





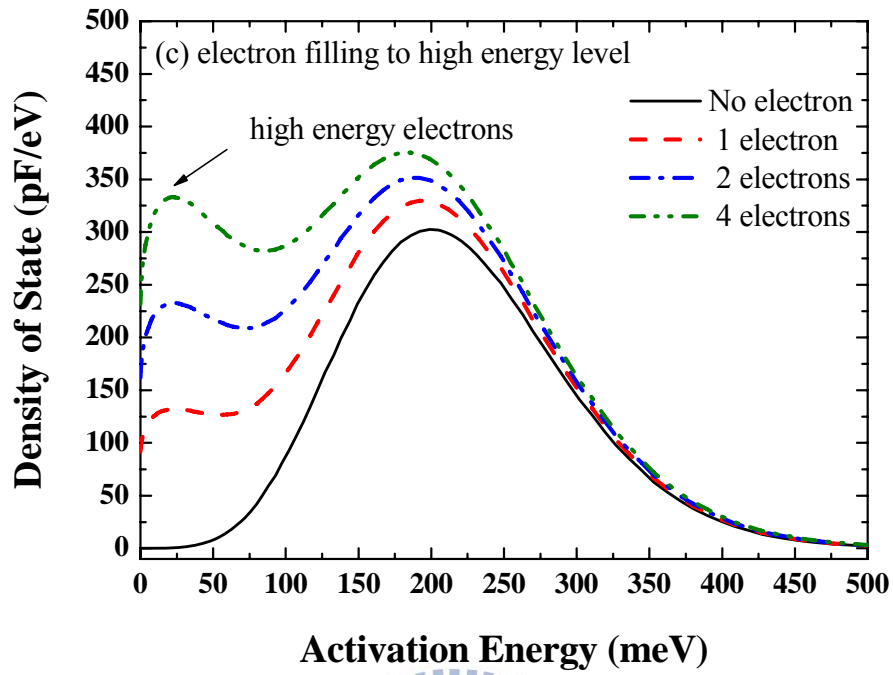
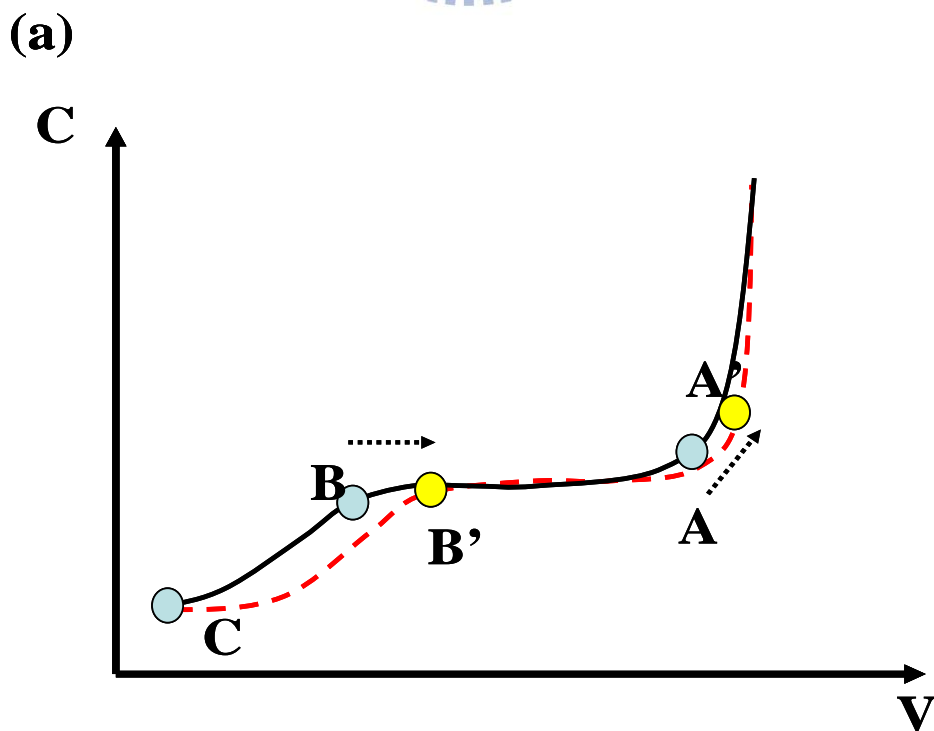


圖 6.3、(a)照光後產生的光電子被侷限在量子點中，並且佔據在較高的能階位置之  $C-V$  示意圖及(b)其理論所對應的  $C-V$  量測曲線變化與(c)對應的載子濃度。



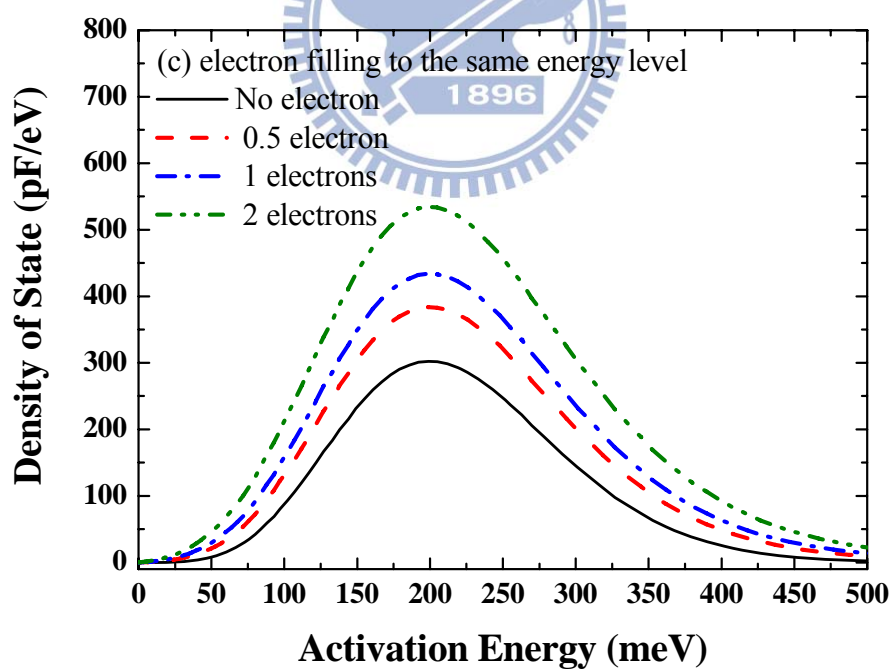
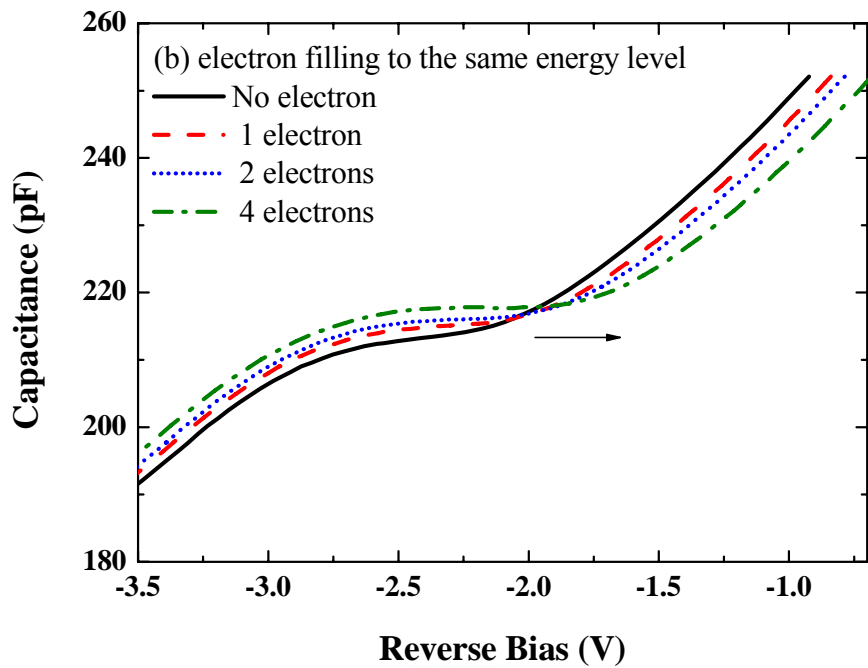


圖 6.4、(a)照光後產生的光電子被侷限在量子點中，但只有佔據在原本的的能階位置之  $C-V$  示意圖及(b)其理論所對應的  $C-V$  量測曲線變化與(c)對應的載子濃度。

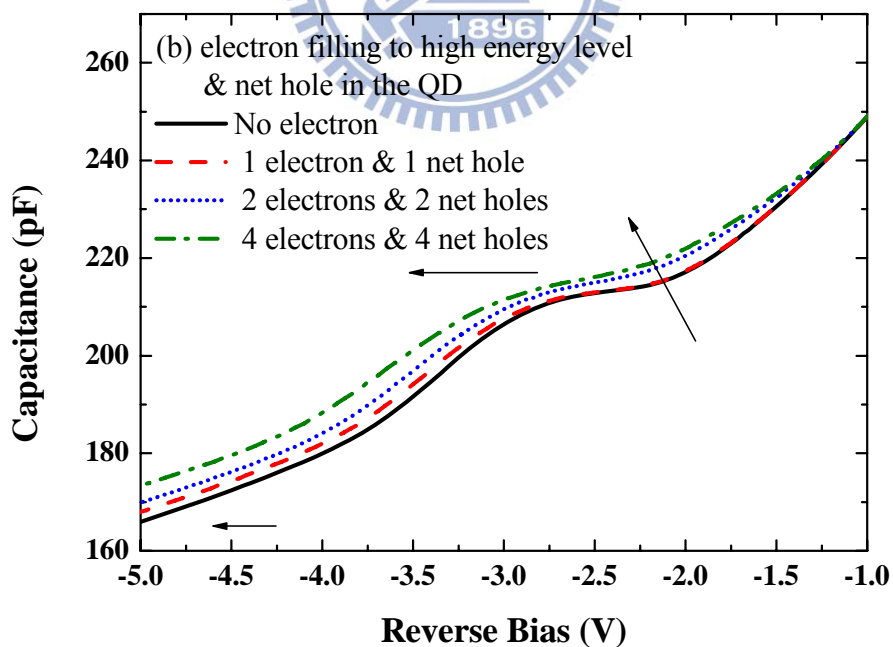
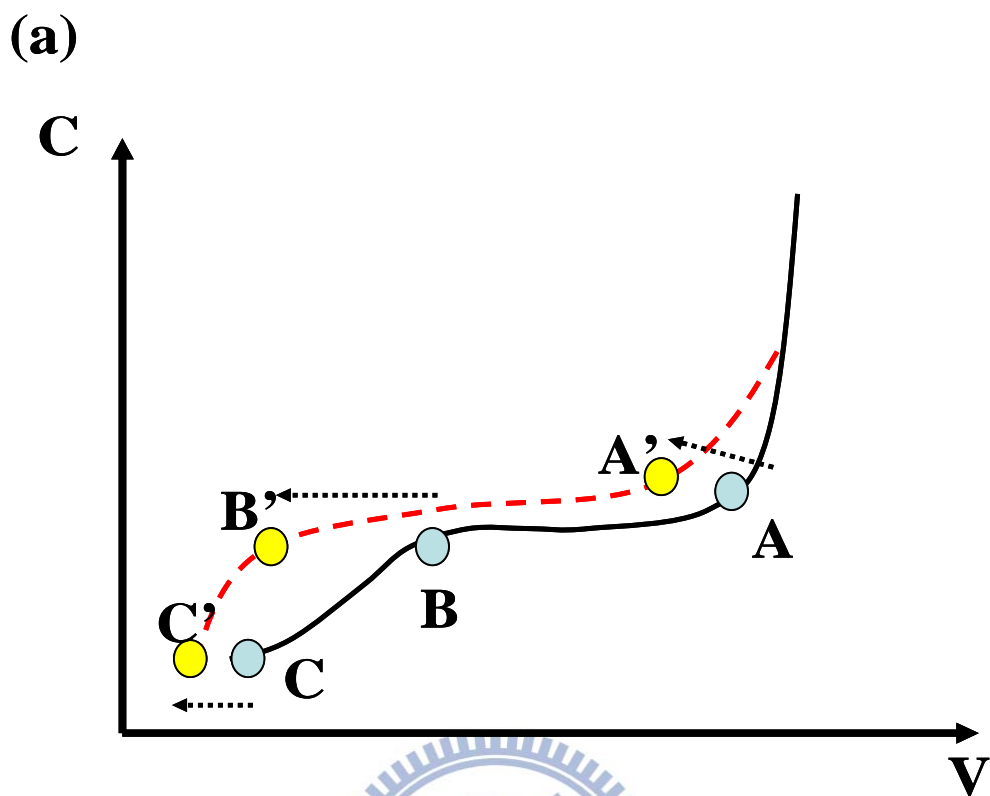


圖 6.5、(a)照光後產生的光電子與光電洞被侷限在量子點中之  $C-V$  示意圖及(b)其理論所對應的  $C-V$  量測曲線變化。

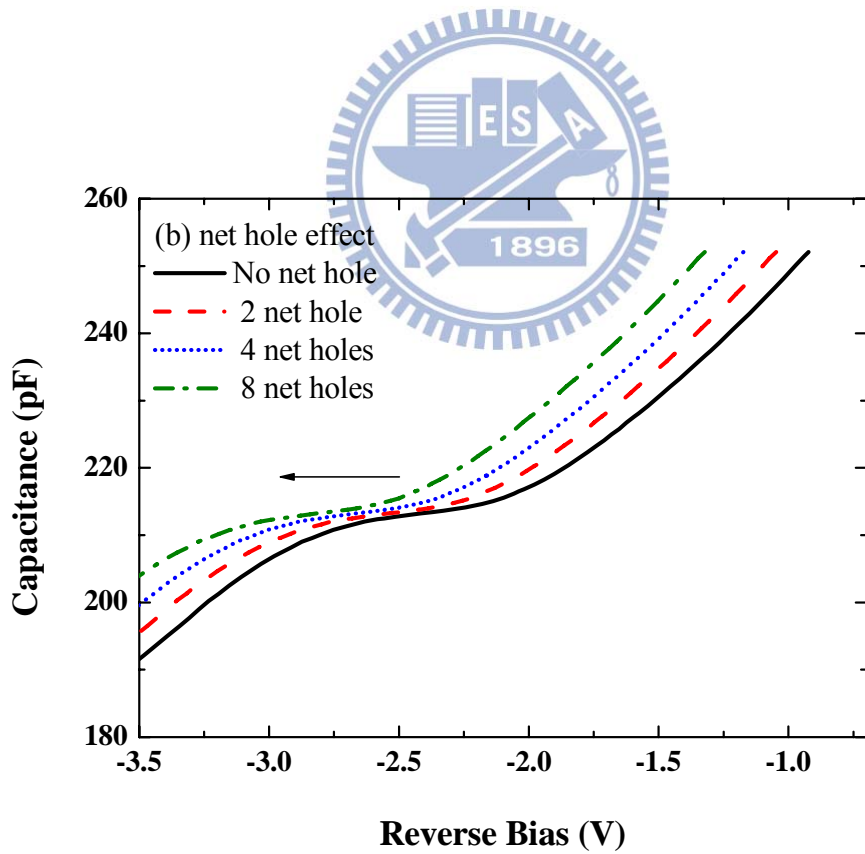
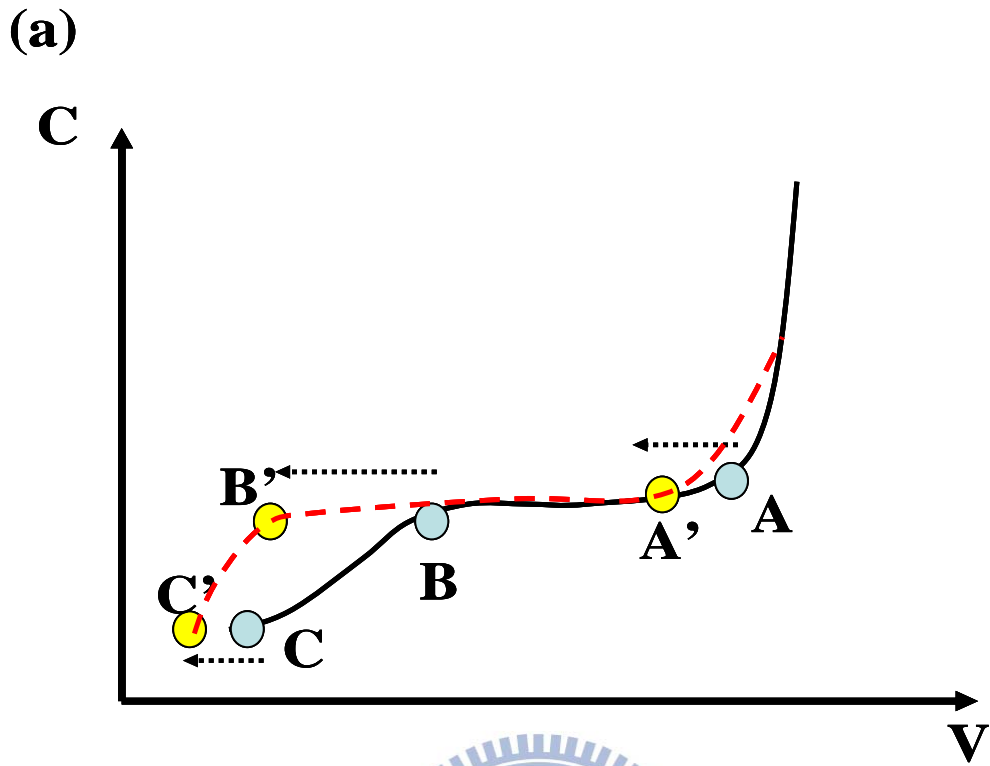


圖 6.6、(a)照光後產生的光電洞被侷限在量子點中之之  $C-V$  示意圖及(b)其理論所對應的  $C-V$  量測曲線變化。

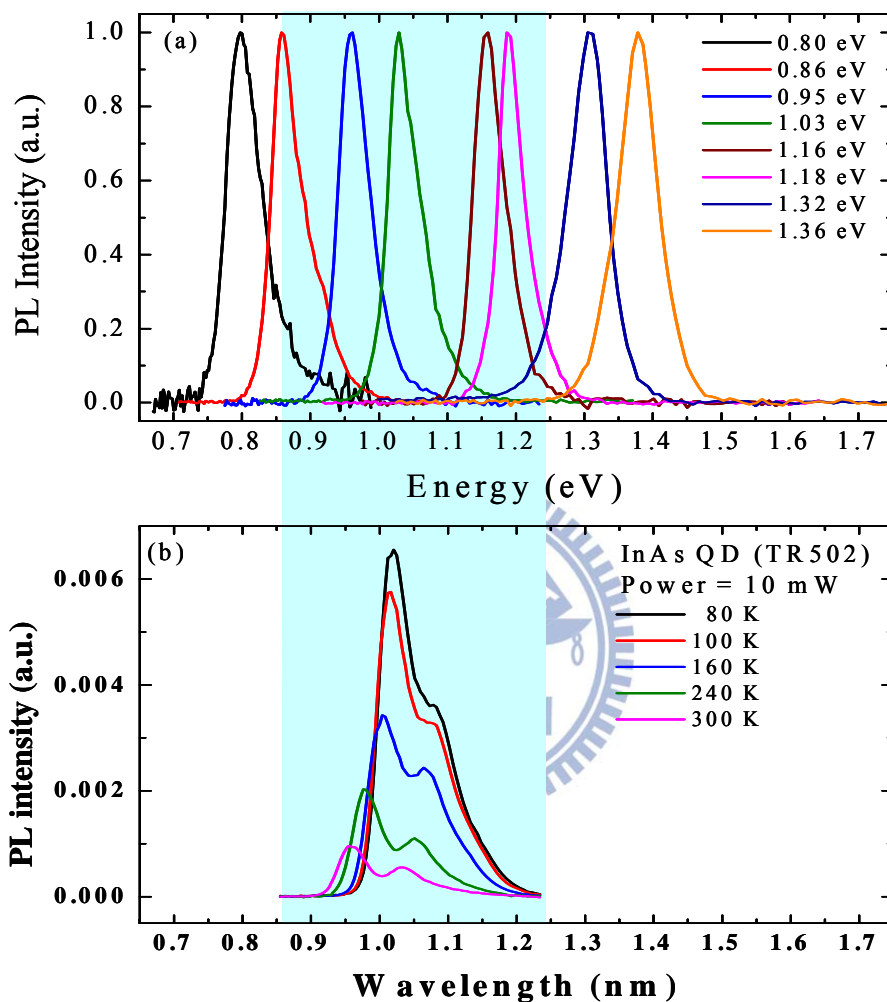


圖 6.7、(a) LED 照光設備 PL 光譜，發光能量(波長)分別是 0.8 eV (1550 nm)、0.86 eV (1441 nm)、0.95 eV (11305 nm)、1.03 eV (1204 nm)、1.16 eV (1069 nm)、1.18 eV (1051 nm)、1.32 eV (939 nm)、1.36 eV (912 nm)。 (b) 厚度為 2.2 ML 之 InAs 量子點其各溫度下的 PL 光譜，陰影處為量子點發光頻譜對應到照光設備的能量範圍。

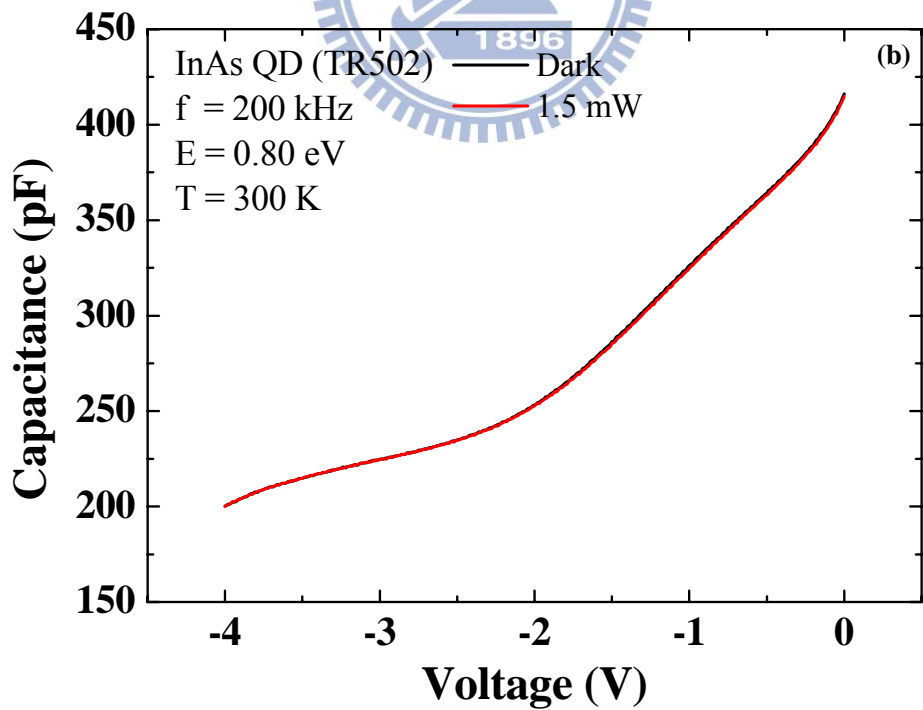
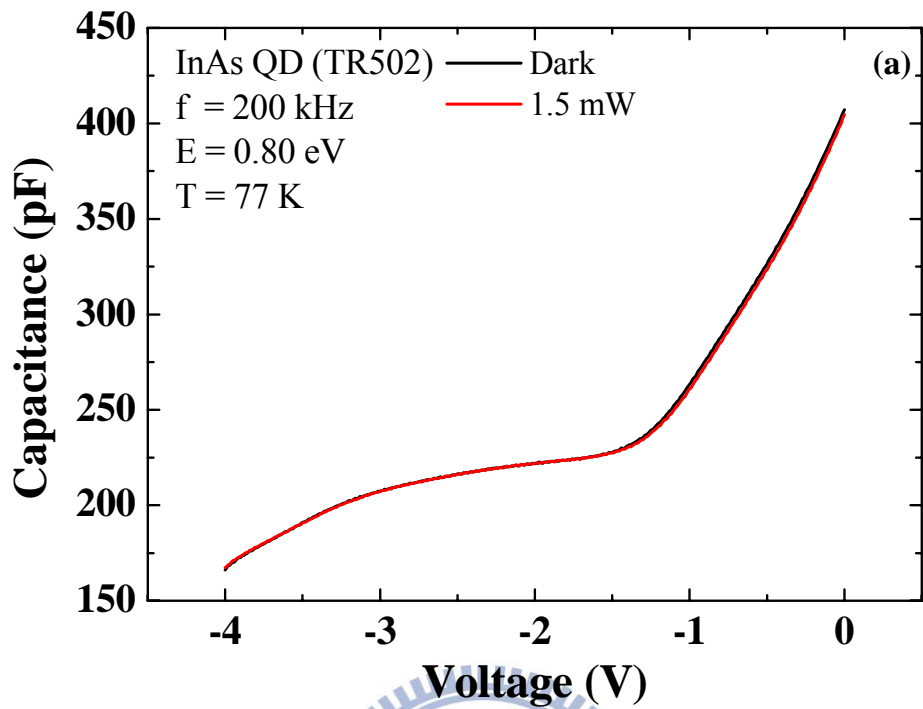
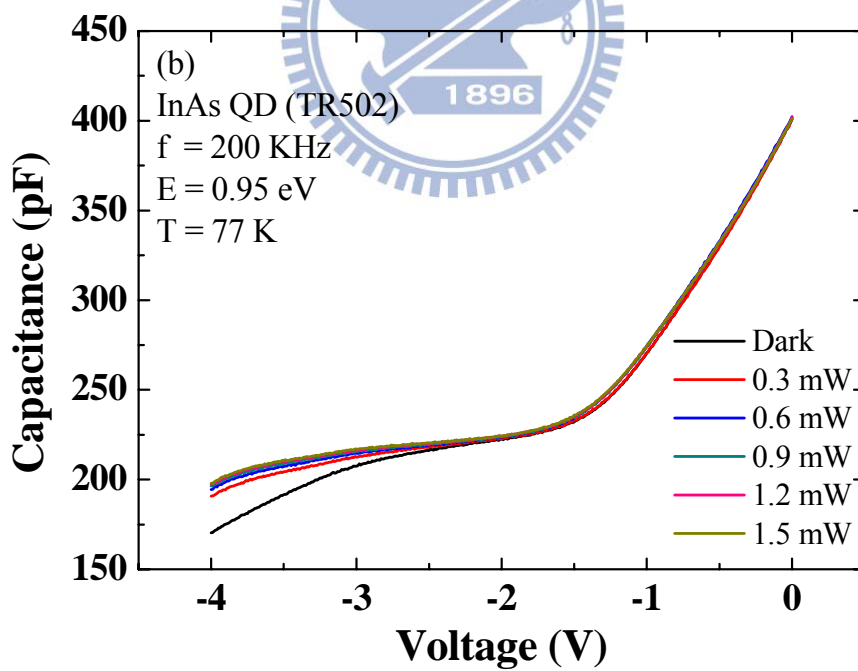
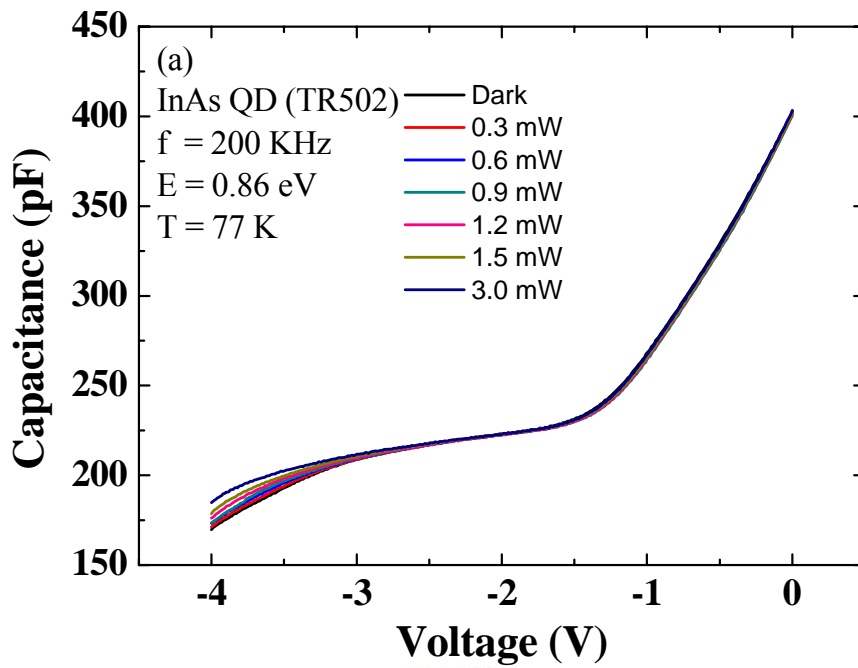


圖 6.8、照光能量為 0.8 eV 於溫度(a) 77 K 及(b) 300 K 之  $C-V$  量測曲線。





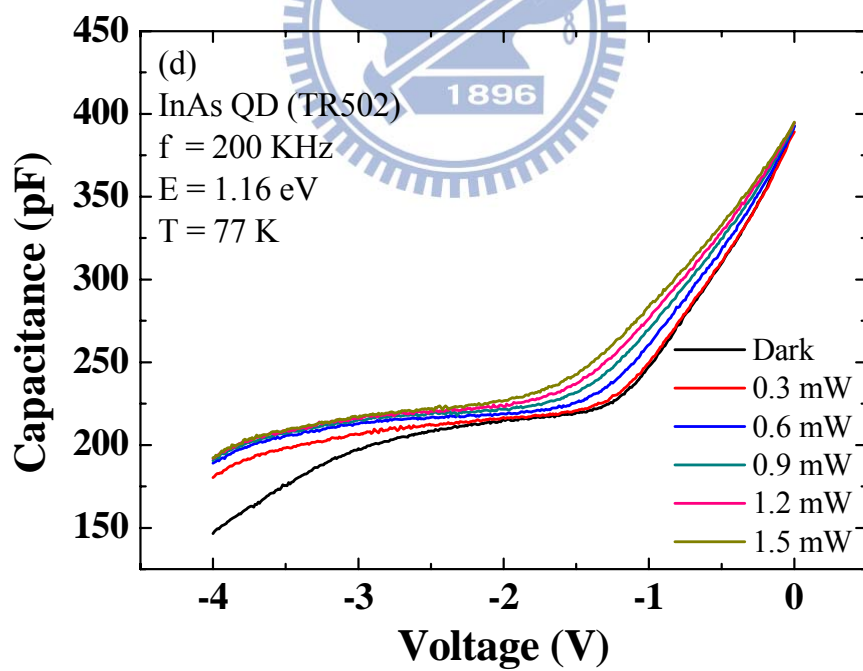
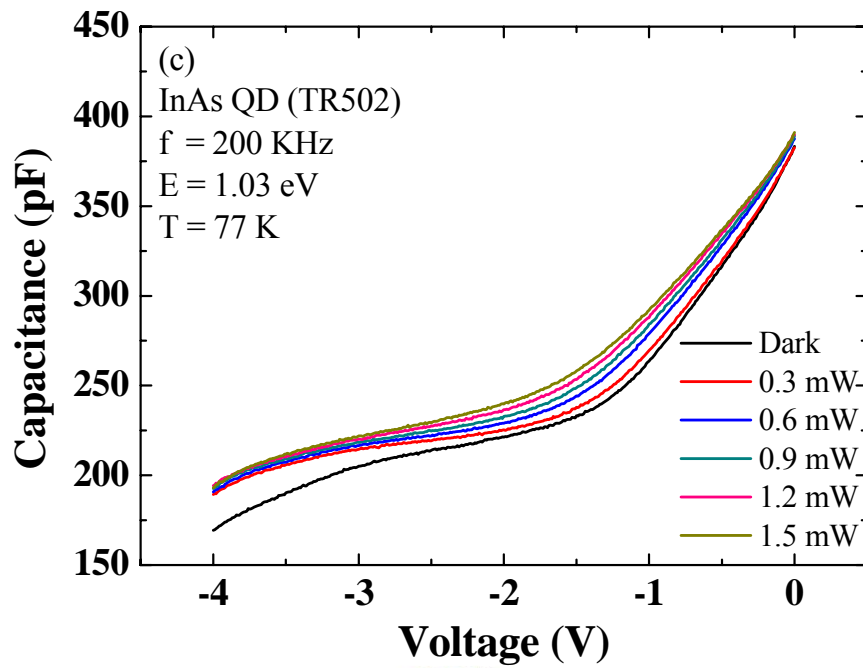


圖 6.9、變照光能量為(a) 0.86 eV、(b) 0.95 eV、(c) 1.03 eV 及(d) 1.16 eV 的功率於溫度 77 K 之  $C-V$  量測。

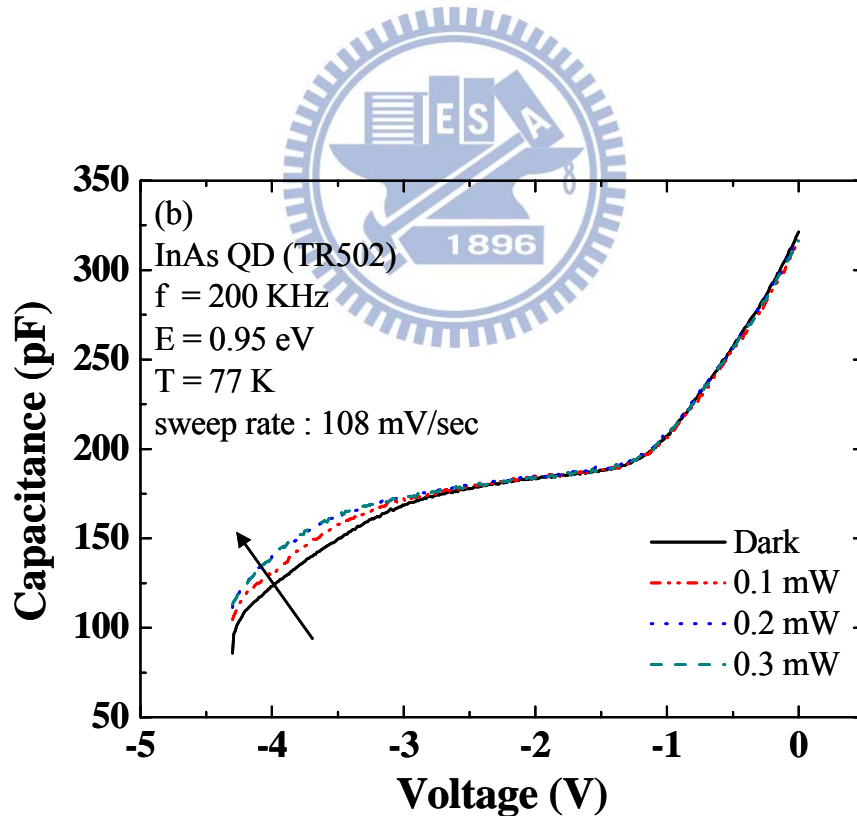
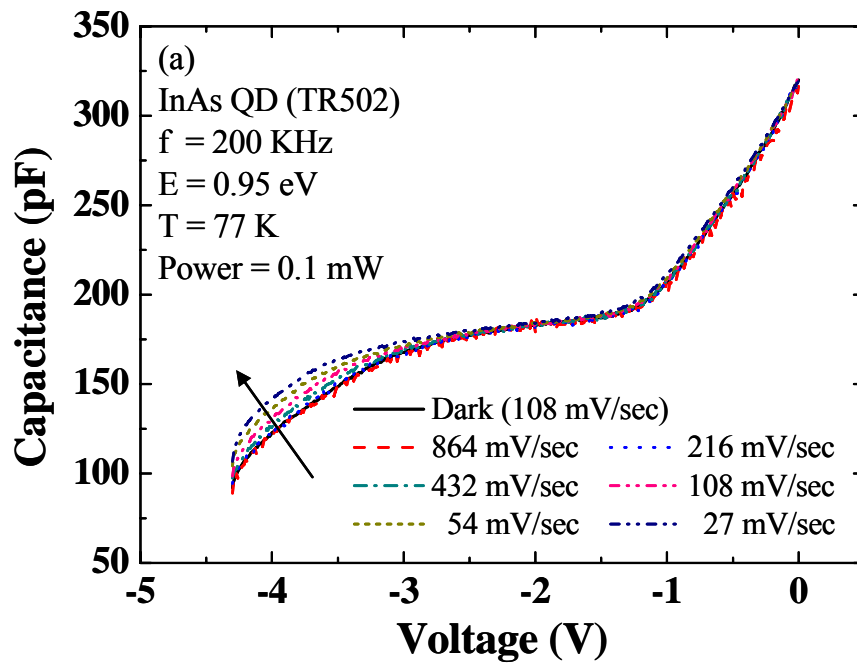


圖 6.10、(a)發光能量為 0.95 eV 下變掃瞄速率之  $C-V$  圖、(b)改變發光能量為 0.95 eV 的功率之  $C-V$  圖。

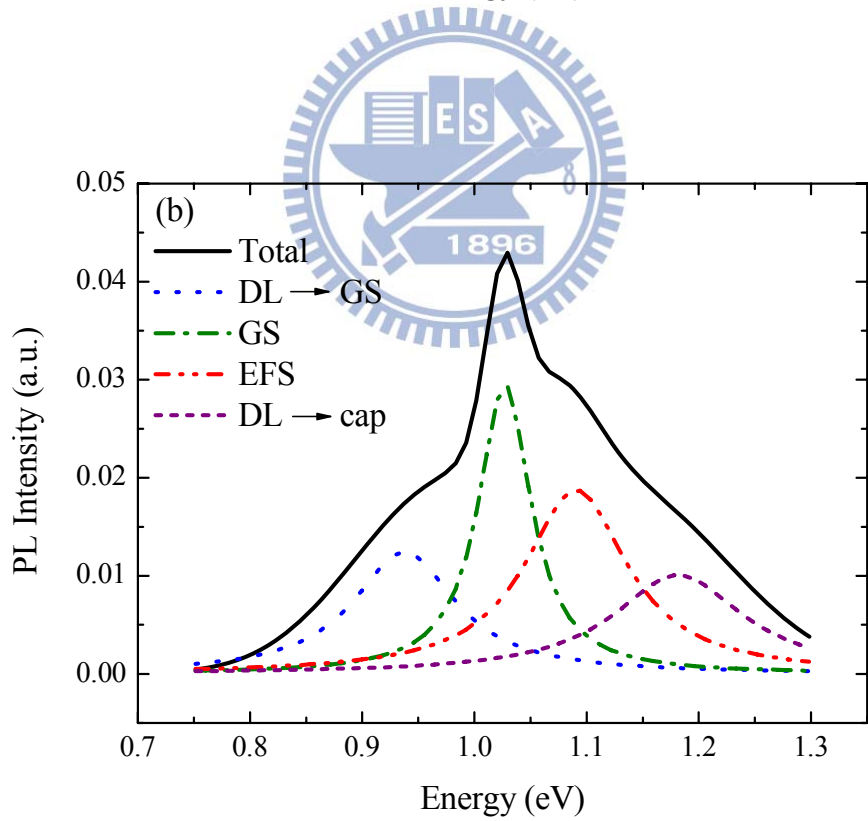
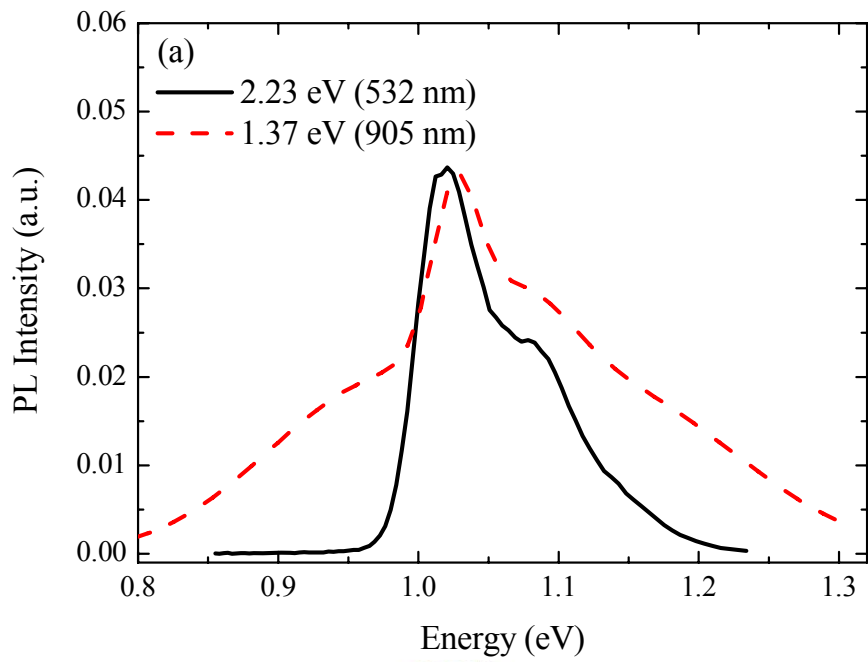


圖 6.11、(a) 激發光源為 2.33 eV 與 1.37 eV 之 PL 光譜圖比較。(b) 激發光源為 1.37 eV 之 PL 光譜圖高斯分析。

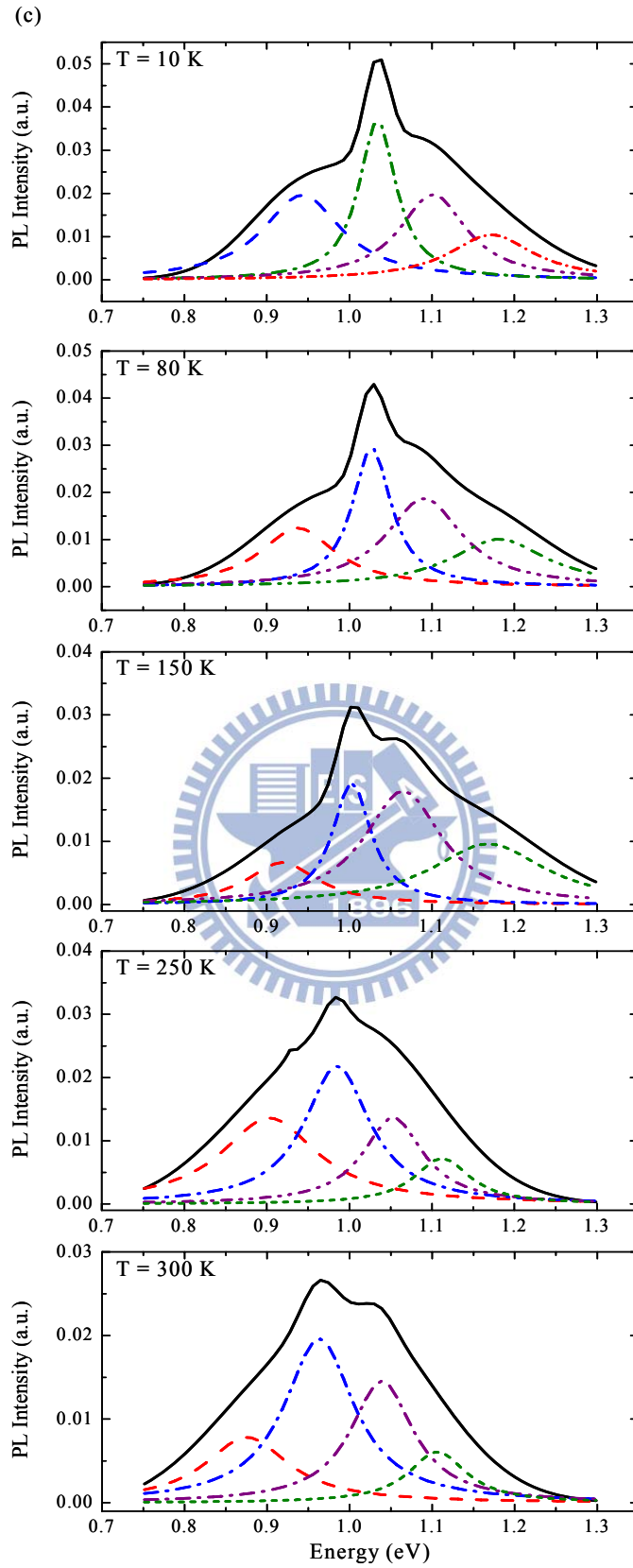


圖 6.11、(c) 激發光源為 1.37 eV 之變溫 PL 光譜圖之高斯分析。

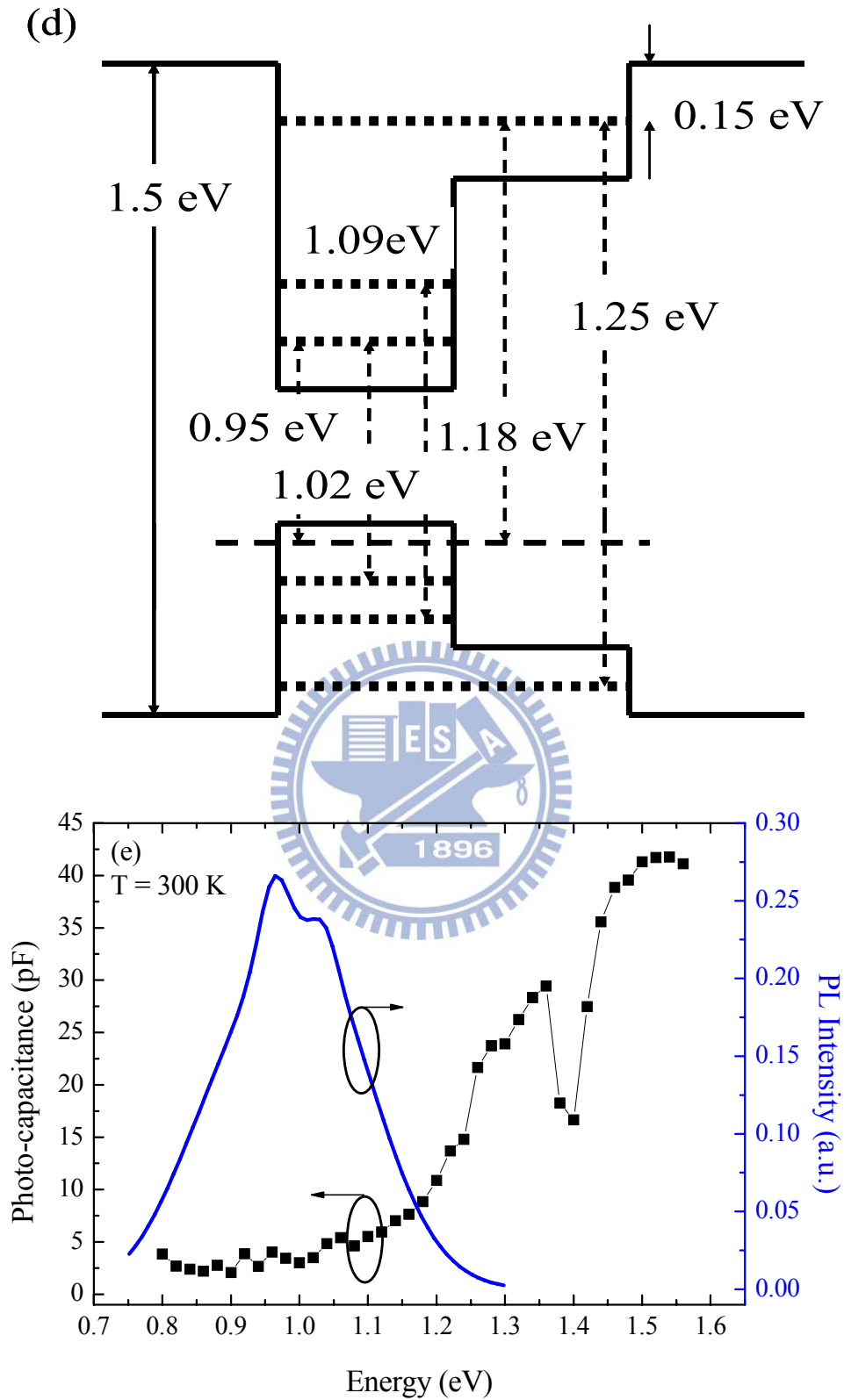


圖 6.11、(d) 激發光源為 1.37 eV 之載子躍遷示意圖、(e)光電容與激發光源為 1.37 eV 之 PL 光譜圖比較。

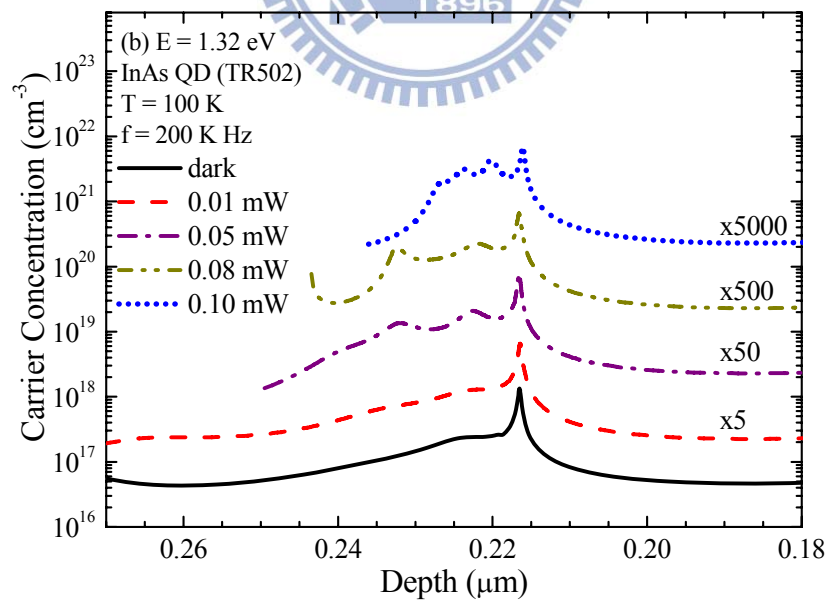
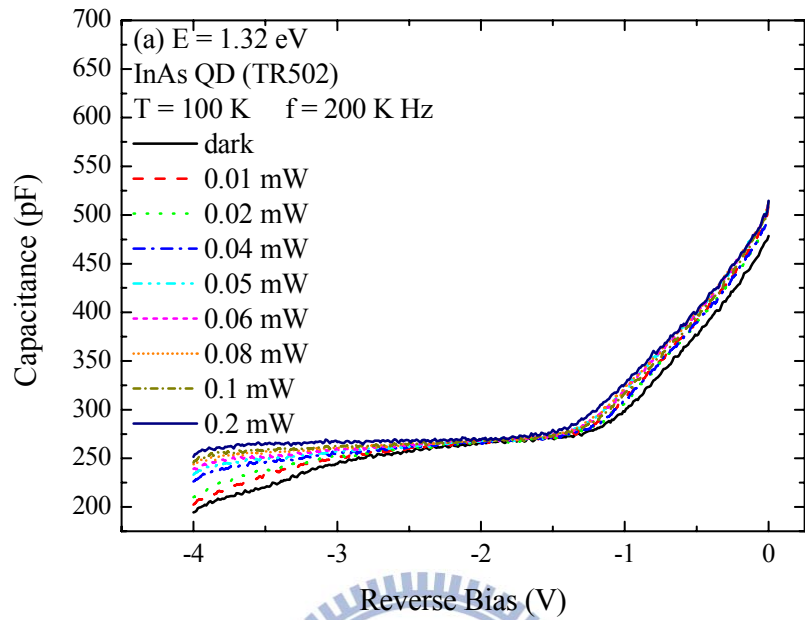


圖 6.12、照光能量為 1.32 eV，改變功率（從 0.1 mW~6.0 mW）於 77 K 之(a) $C$ - $V$

量測圖及(b)其轉縱深。

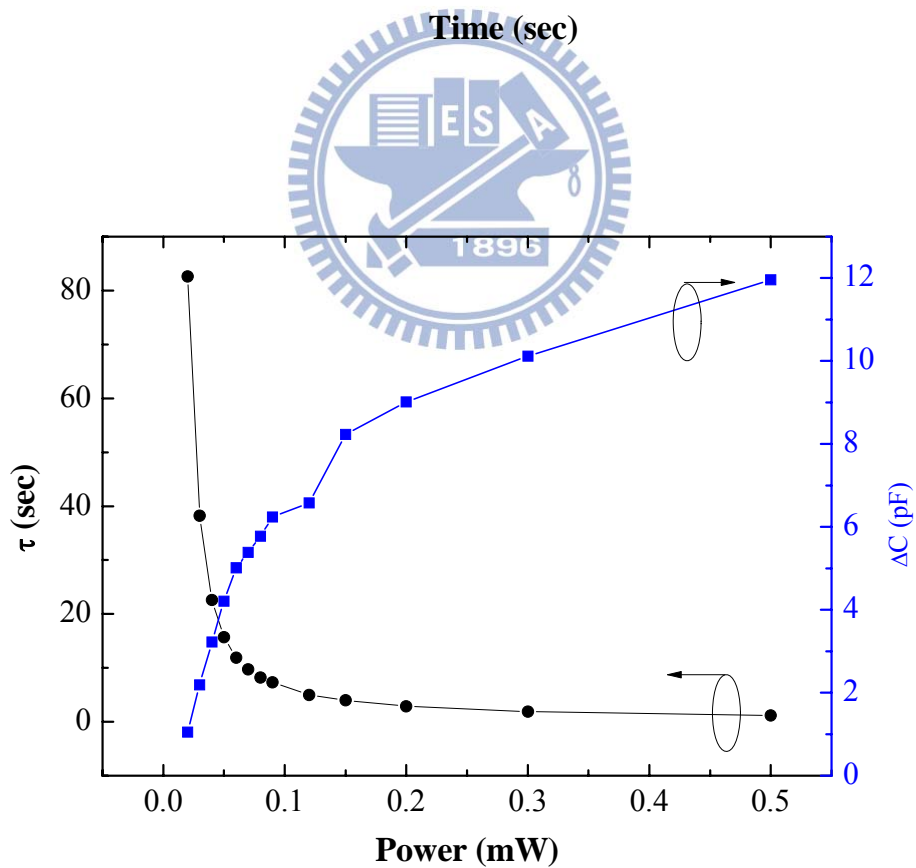
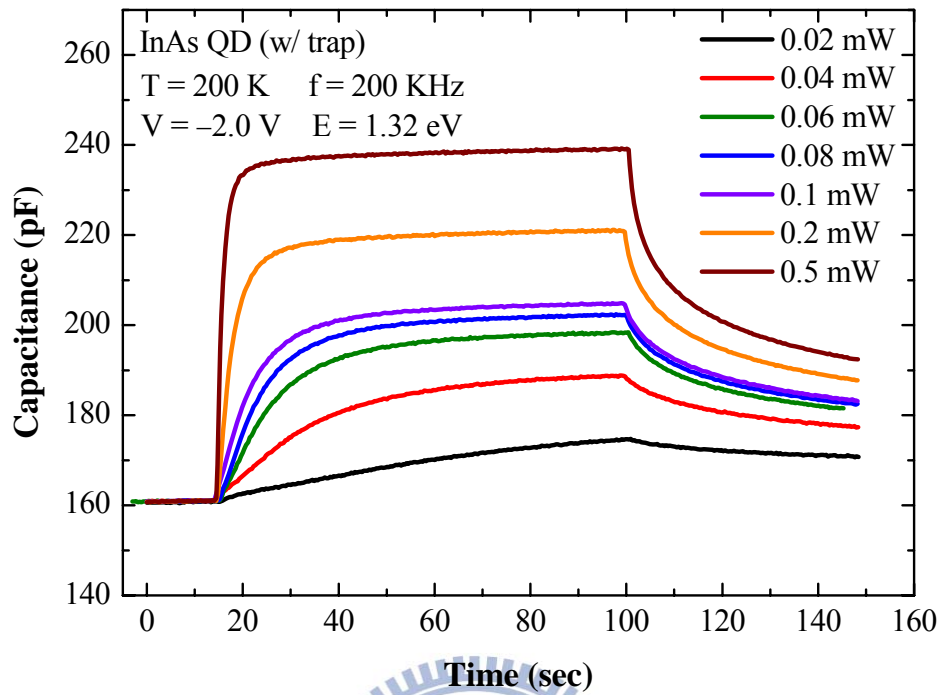


圖 6.13、(a)TR502 樣品於照光能量為 1.32 eV、溫度為 200 K 之照光暫態電容量

測圖、(b)照光功率與電子放射時間常樹、電容變化量關係圖。

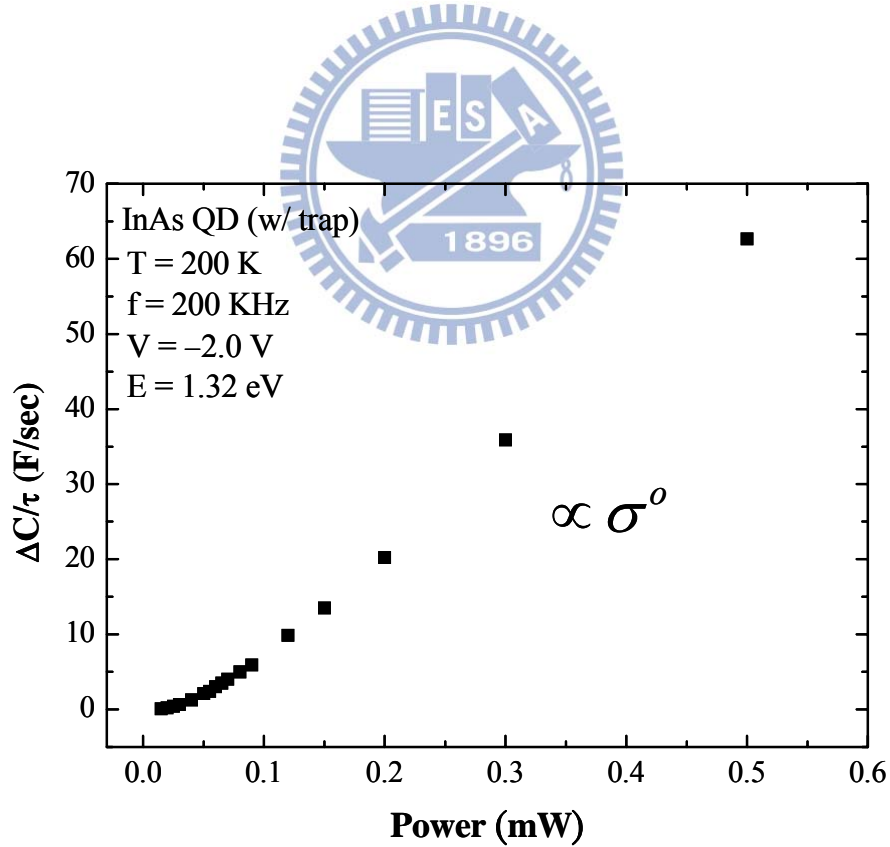
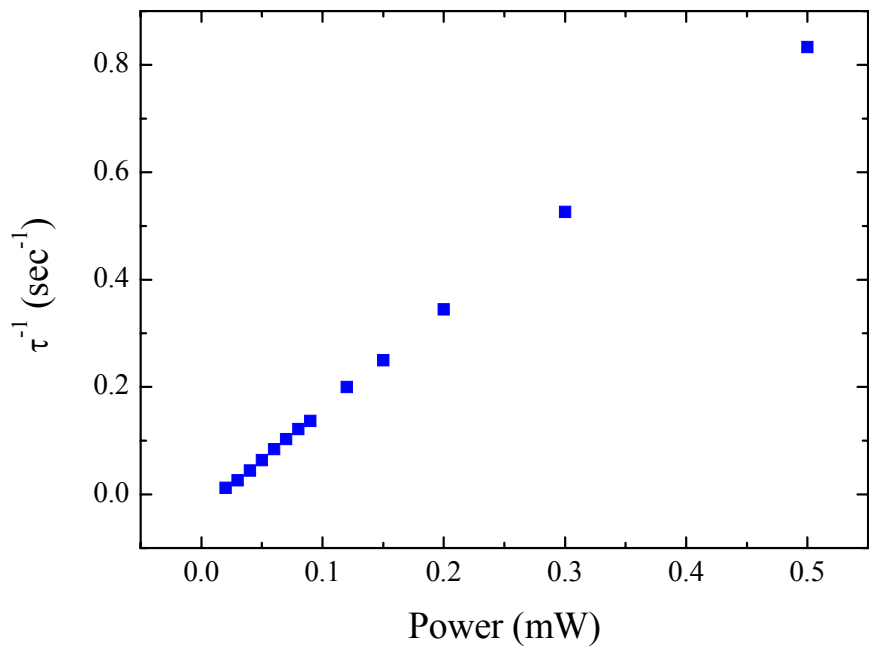


圖 6.13、(c)照光功率與電子放射時間常數倒數關係圖，(d) 照光功率與電容變化量除以電子放射時間常數關係圖。



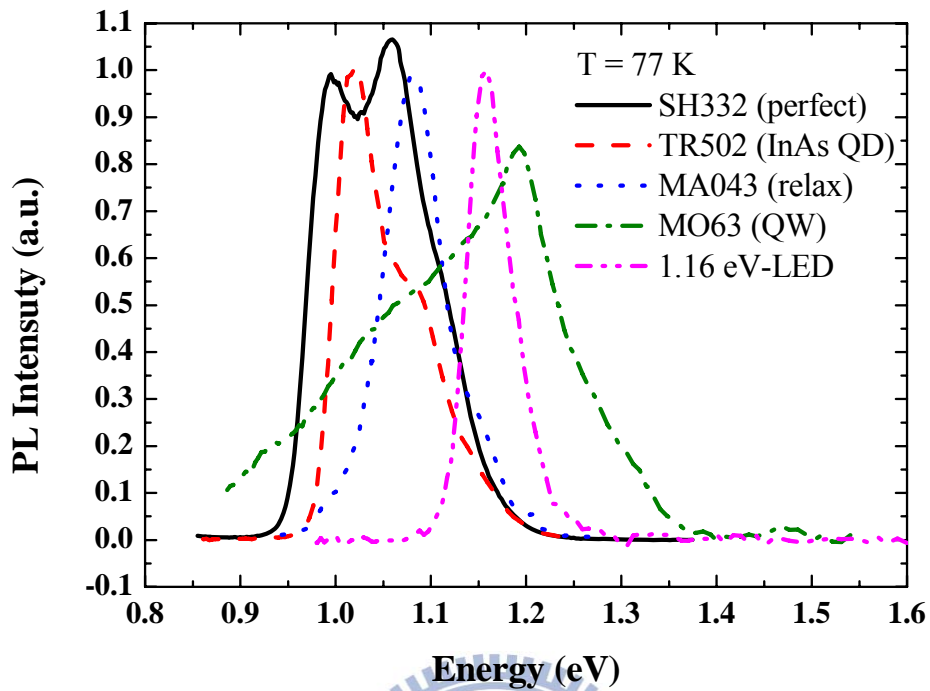
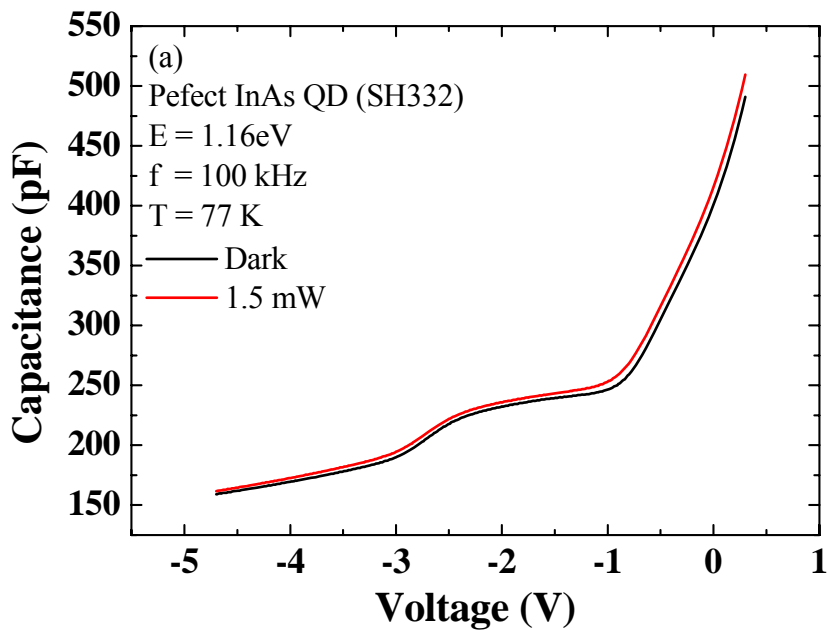


圖 6.14、樣品 SH332 (perfect InAs QD)、TR502 (InAs QD)、MA043 (relax InAs QD)、MO63 (GaAsN QW)與 LED 光源能量 1.16 eV 之 PL 光譜圖比較。



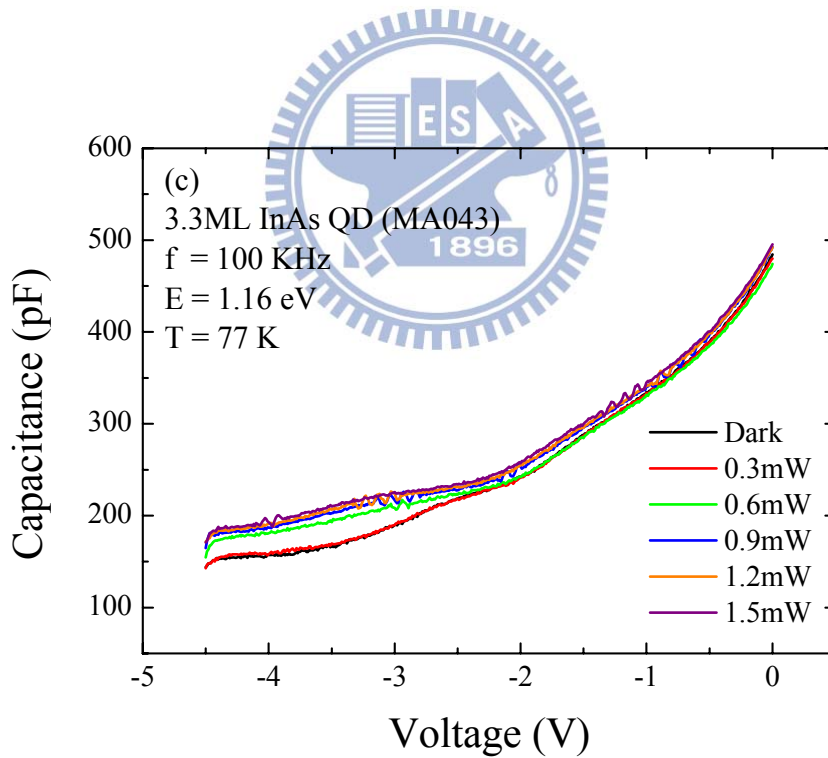
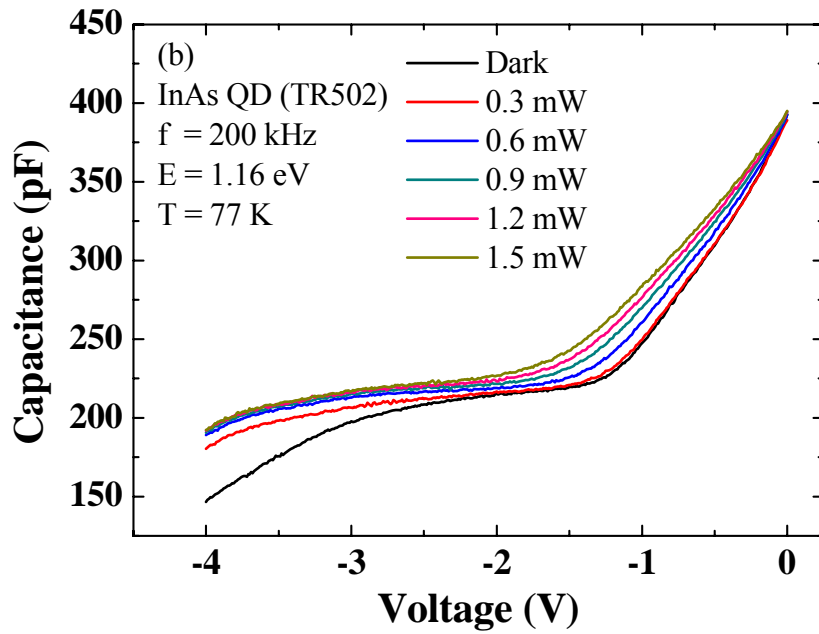


圖 6.15、樣品(a) SH332 (perfect InAs QD)、(b) MA043 (relax InAs QD)、(c) MO63 (GaAsN QW)在照光能量為 1.16 eV 變功率之  $C$ - $V$  量測圖。

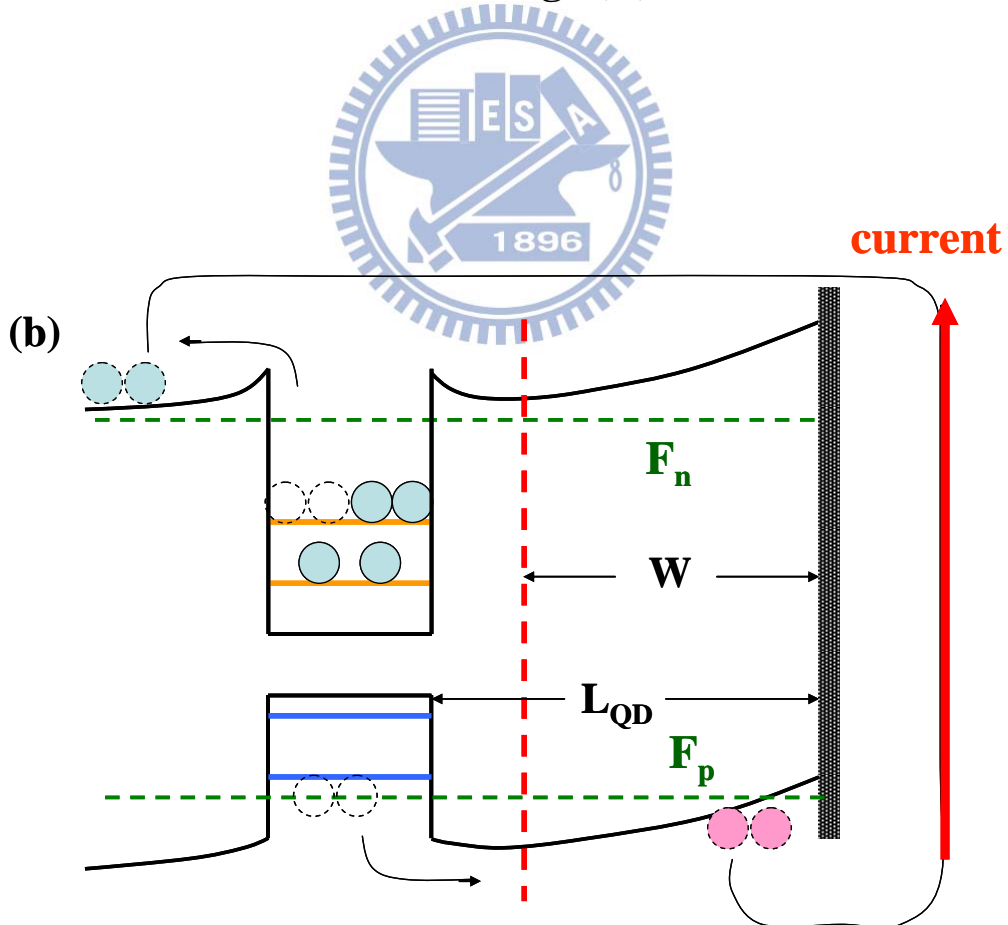
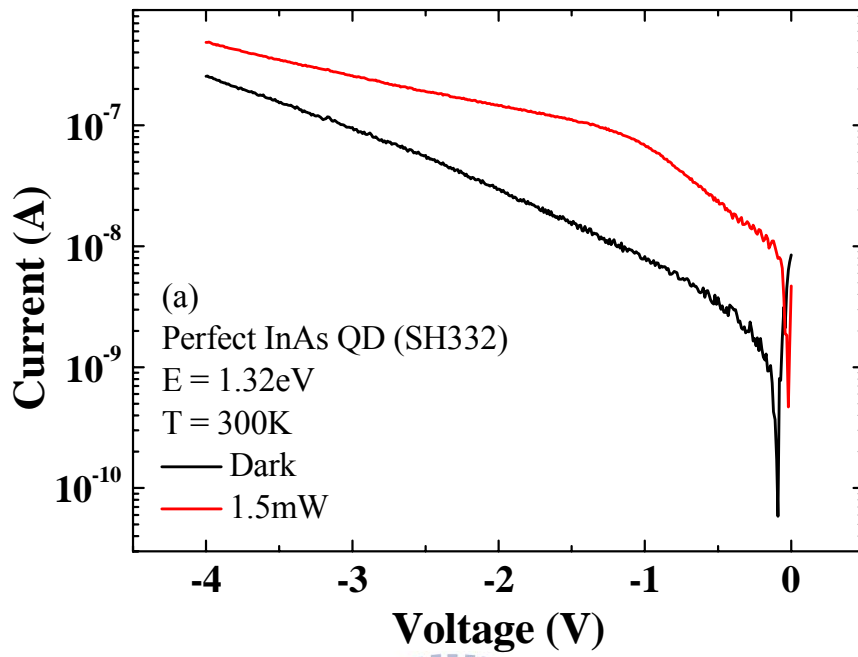


圖 6.16、樣品 SH332 (perfect InAs QD) 在量測溫度為 300 K 時照光與未照光  $I-V$  之量測圖。

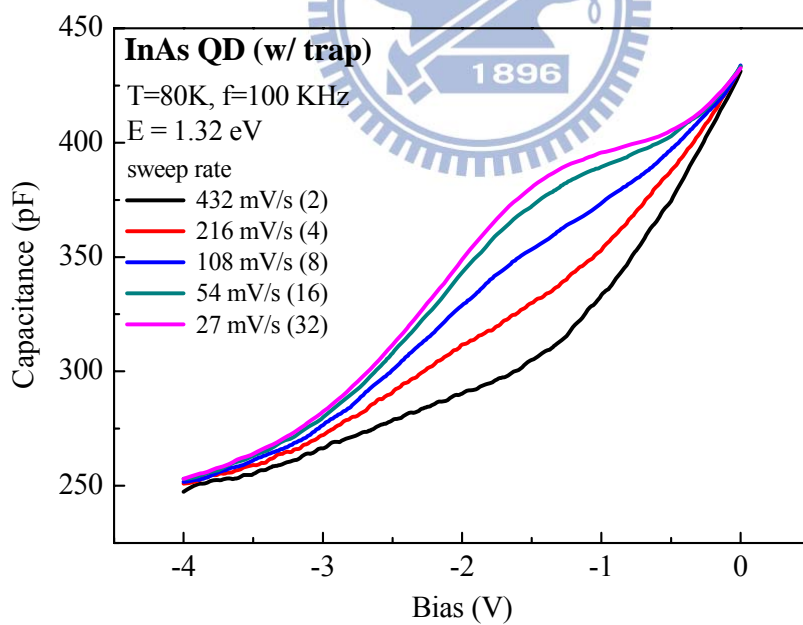
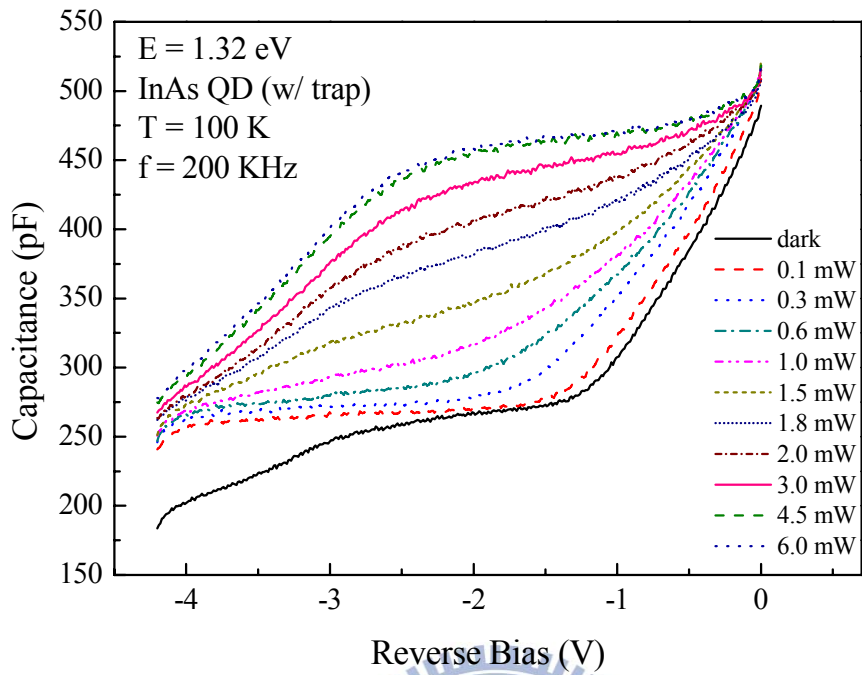


圖 6.17、照光能量為 1.32 eV，(a)改變功率（從 0.1 mW~6.0 mW）於 77 K 之 C-V 量測圖；(b)固定功率為 3 mW 於 77 K 改變電壓掃瞄速率之 C-V 量測圖。

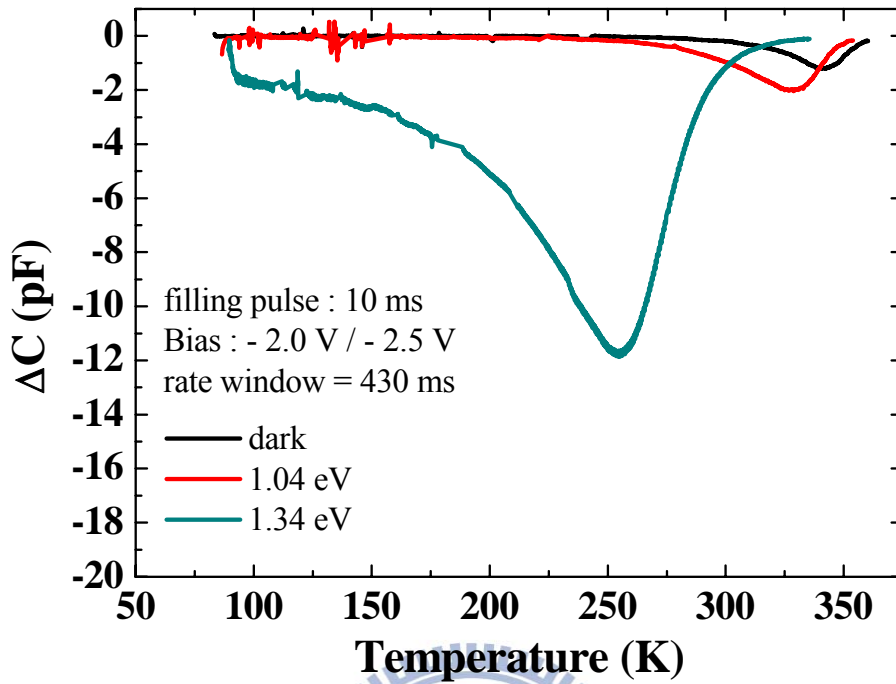
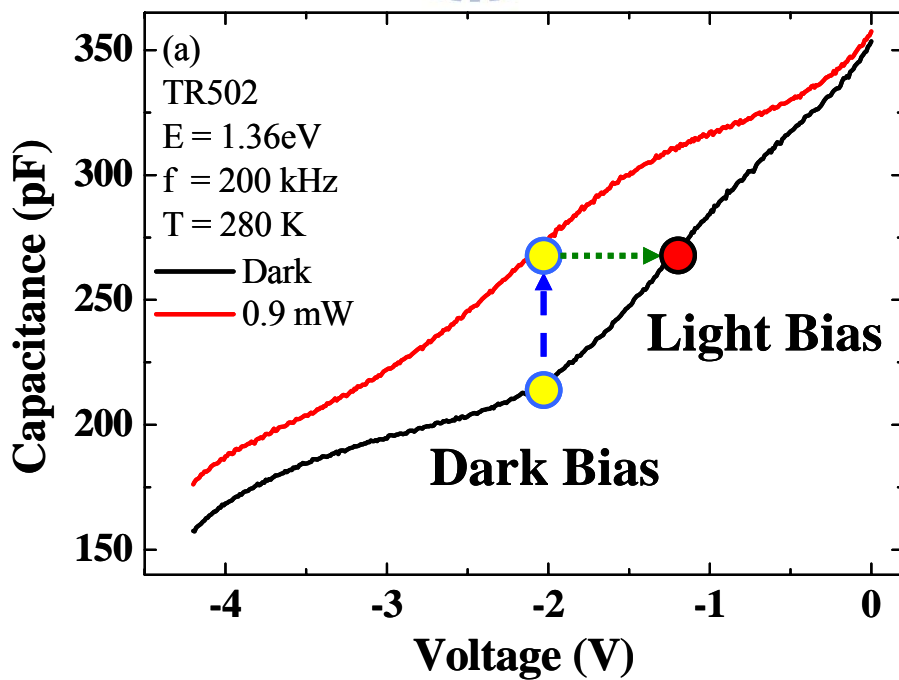


圖 6.18、偏壓在-2 V / -2.5 V 下照光能量為 1.04 eV 與 1.34 eV 之 DLTS 量測圖。



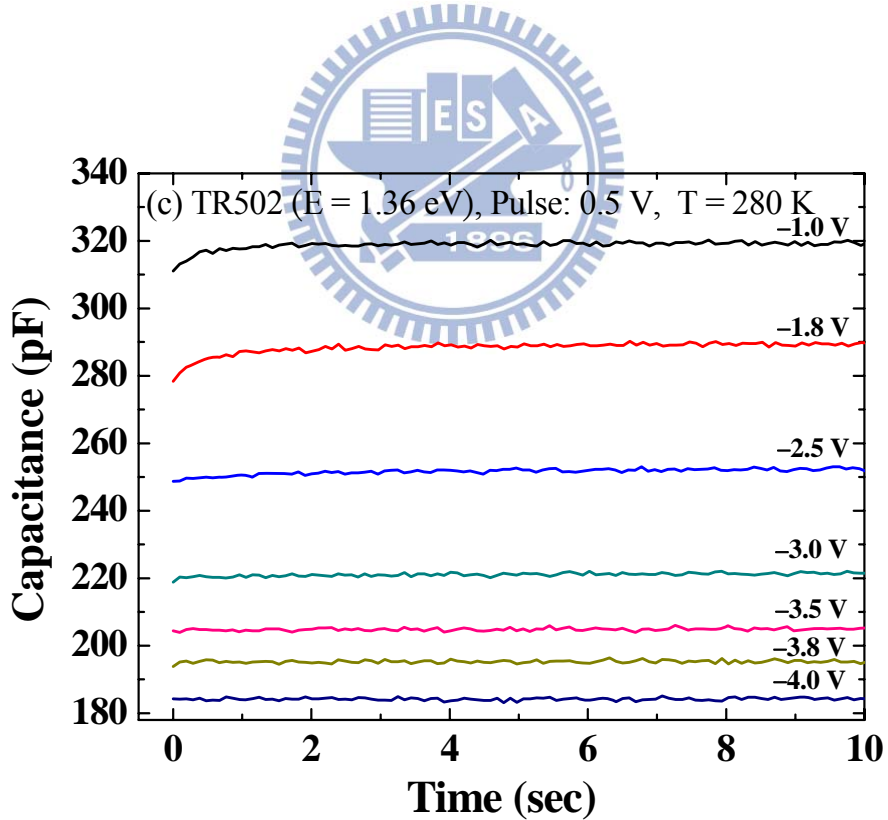
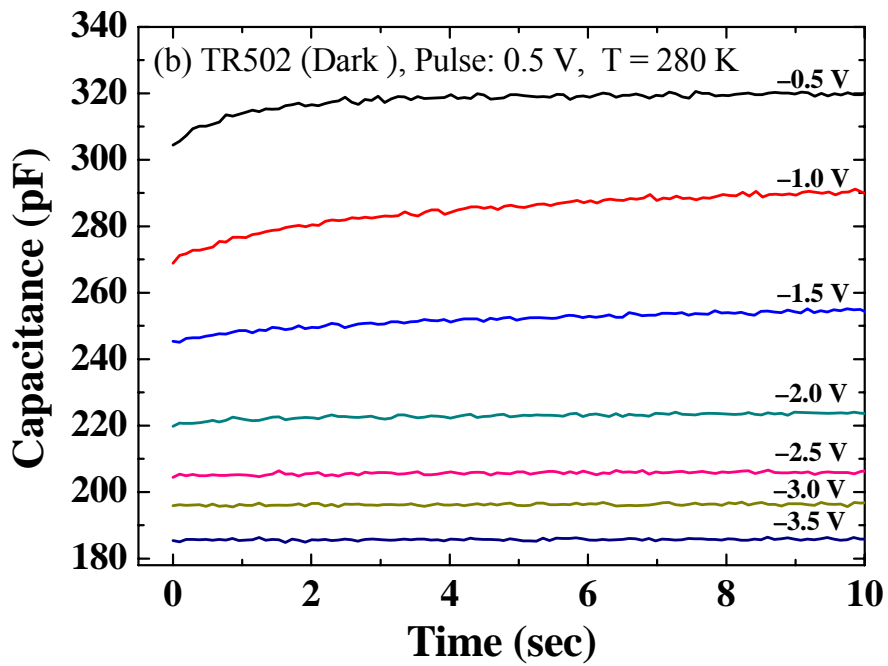


圖 6.19、(a)TR502 樣品於溫度 280K、照光能量為 1.36 eV、功率為 0.9 mW 之  $C-V$  量測圖、(b)未照光與(c)照光能量為 1.36 eV、功率為 0.9 mW 之暫態電容量測圖。

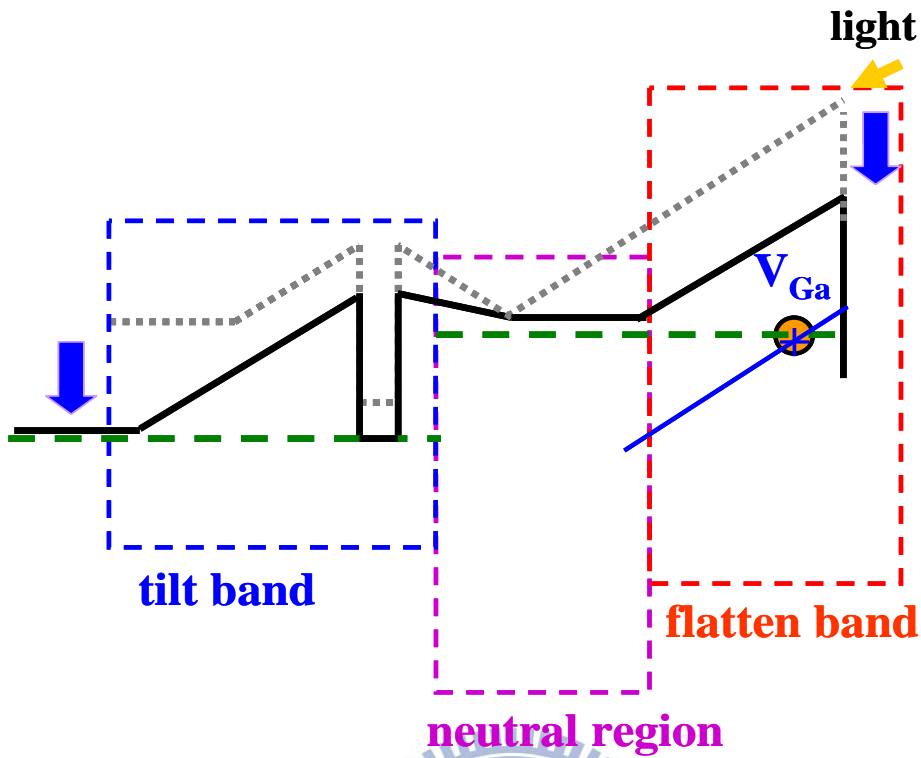
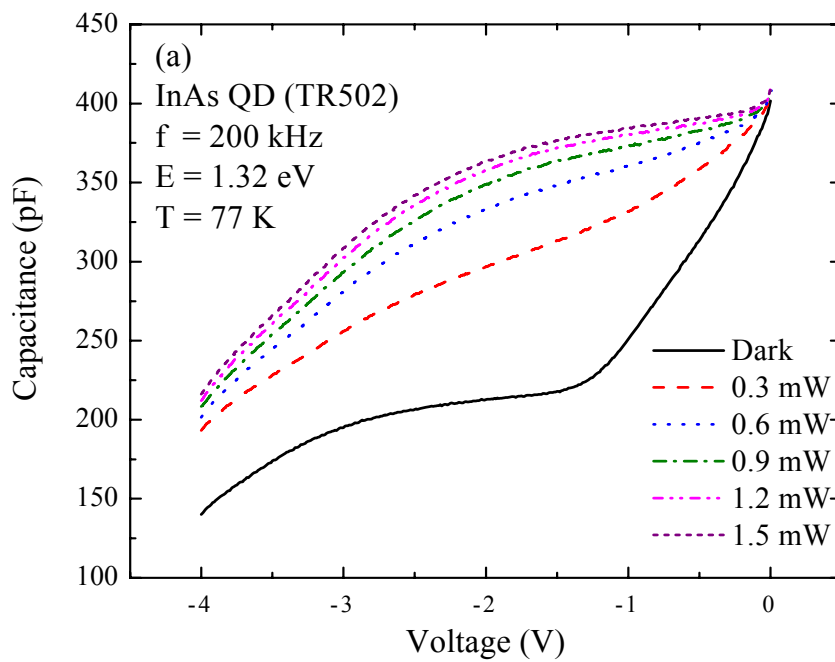


圖 6.20、照光下 EL2 缺陷電子回填後產生中性區造成上層 GaAs 內部壓降降低並增加量子點能態結構之壓降使得空乏區變寬之能帶示意圖（虛線為未照光下之能帶結構示意圖）。



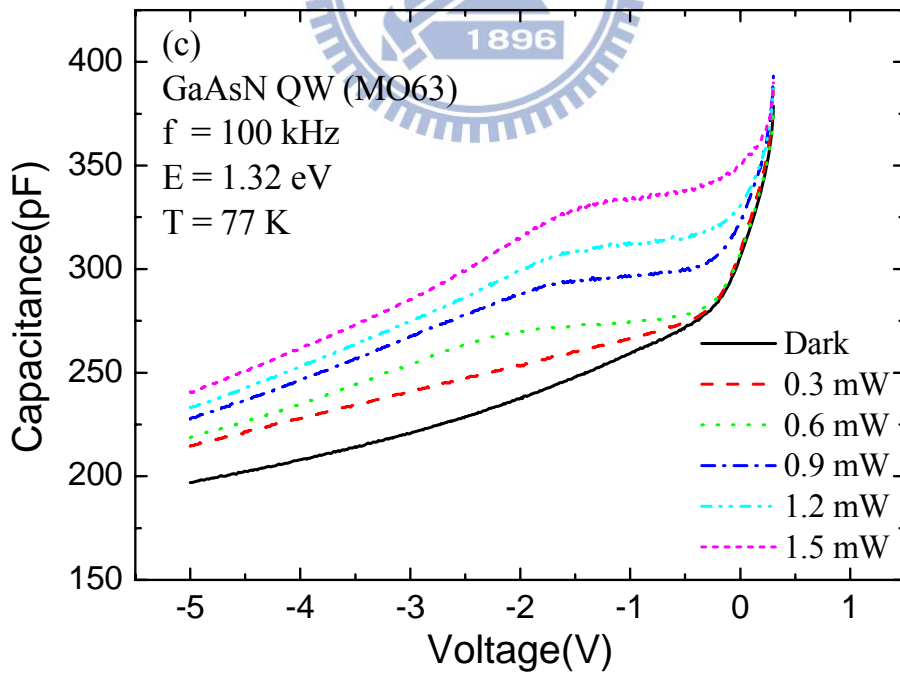
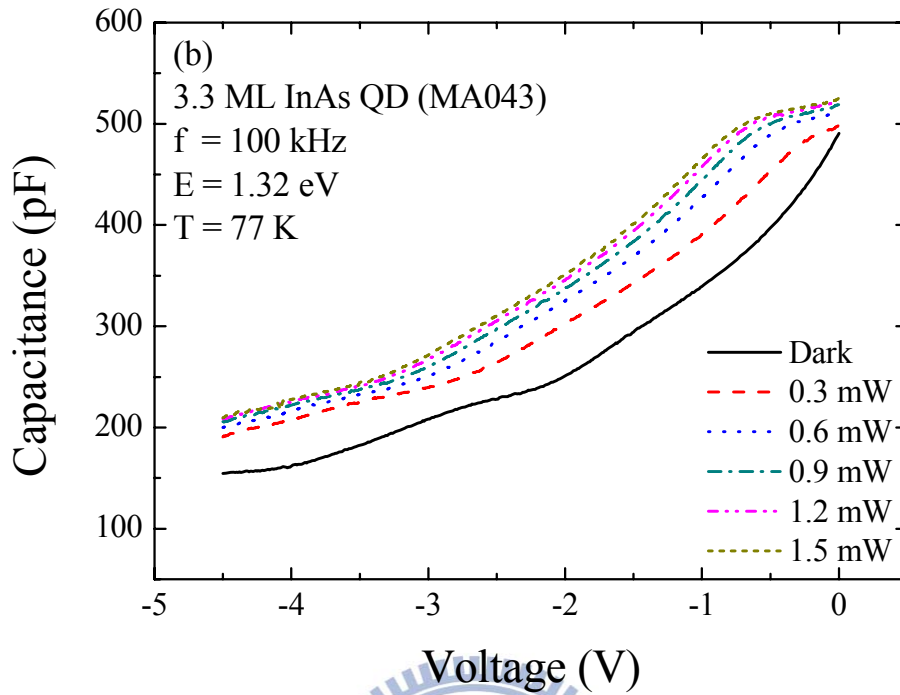


圖 6.21、樣品(a) TR502 (InAs QD)、(b) MA043 (relax InAs QD)、(c) MO63 (GaAsN QW)在照光能量為 1.32 eV 於量測溫度為 77 K 變功率之  $C-V$  量測圖。



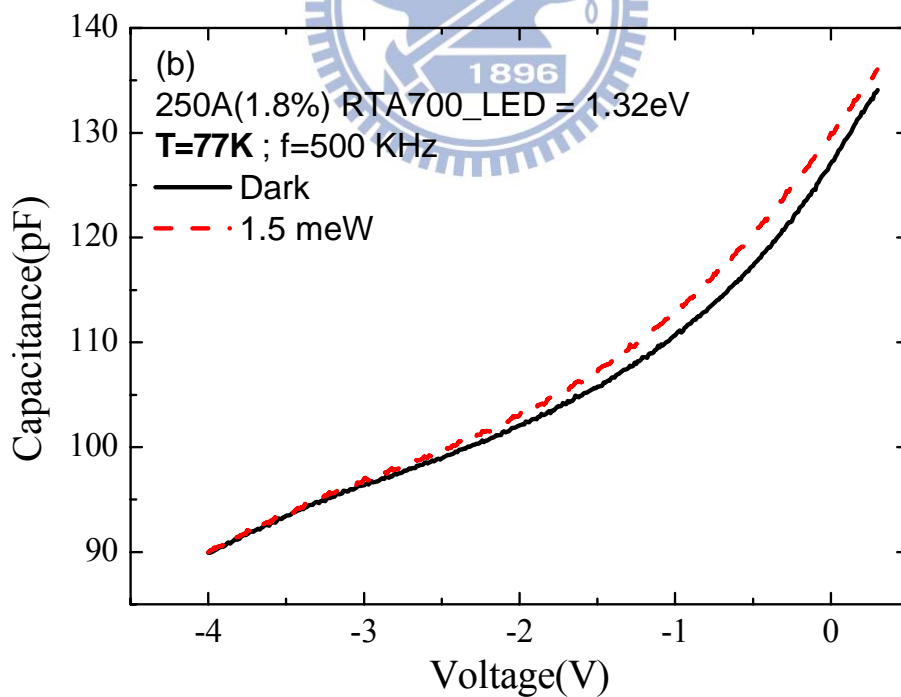
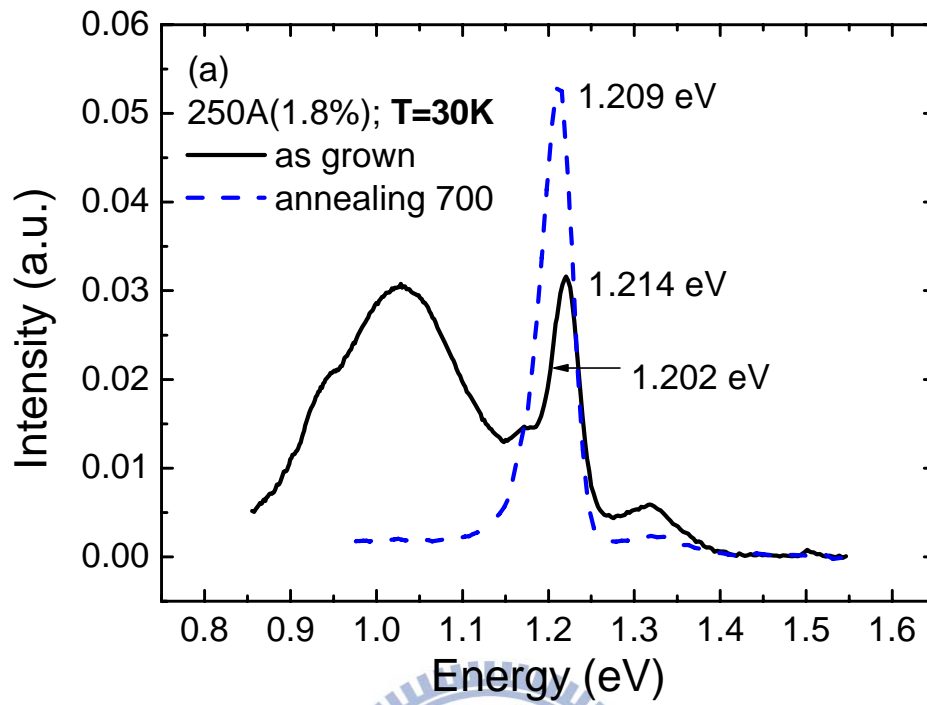


圖 6.22、樣品 MO63 (GaAsN QW)樣品及其熱退火處理樣品之 (a) PL 光譜圖及(b)

熱退火樣品照光下  $C-V$  量測圖。

表 6-2 照光各功率下之電子放射時間常數

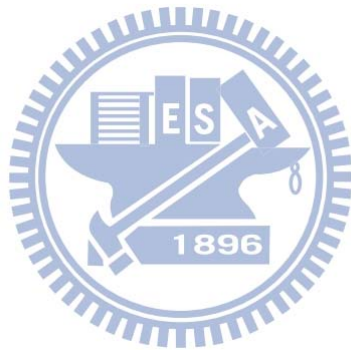
| Power (mW) | $\tau$ (sec) | Power (mW) | $\tau$ (sec) |
|------------|--------------|------------|--------------|
| 0.02       | 82.6         | 0.09       | 7.3          |
| 0.03       | 38.2         | 0.12       | 5.0          |
| 0.04       | 22.6         | 0.15       | 4.0          |
| 0.05       | 15.7         | 0.2        | 2.9          |
| 0.06       | 11.9         | 0.3        | 1.9          |
| 0.07       | 9.7          | 0.5        | 1.2          |

表 6-2 未照光與照光之電壓平移關係

| Dark Bias | Light Bias | Shift Bias |
|-----------|------------|------------|
| -0.5 V    | -1.0 V     | 0.5 V      |
| -1.0 V    | -1.8 V     | 0.8 V      |
| -1.5 V    | -2.5 V     | 1.0 V      |
| -2.0 V    | -3.0 V     | 1.0 V      |
| -2.5 V    | -3.5 V     | 1.0 V      |
| -3.0 V    | -3.8 V     | 0.8 V      |
| -3.5 V    | -4.0 V     | 0.5 V      |

## 參考文獻

- [1] E. E. Mendez, G. Bastard, L. L. Chang, L. Esaki, H. Morkoc, and R. Fischer, *Phys. Rev. B* **26**, 7101 (1982).
- [2] P. Bhattacharya: *Semiconductor Optoelectronic Devices* (2nd Prentice Hall New Jersey 1994).
- [3] Shu-Shen Li and Jian-Bai Xia, *Journal of Applied Physics* **88**, 7171 (2000)
- [4] D. K. Schroder: *Semiconductor Material and Device Characterization* (Wiley, New York, 2006).
- [5] P. Leyral, G. Vincent, A. Nouailhat, G. Guillot, *Solid State Communications* **42**, 67 (1982).



## 第七章 結論

近年來 III-V 族光電半導體元件已經被大量的應用於光纖通訊、光偵測器以及太陽能電池等等。量子點的結構可以非常適合用來在電能與光能互相轉換的利器，而對於未來工程應用，利用光來調變積體電路所發展的光記憶體、積體光路等等都是相當炙熱的研究，因此從理論與實驗上配合瞭解 III-V 族半導體的量子點元件在外加光源的調變下所隱藏的物理機制也就顯得相當重要。本論文主要研究關於量子點樣品中量子點與 GaAs 自身缺陷受外來激發光源產生的光載子並因為光載子的分佈影響了能帶結構。在一開始的研究，我們藉由光學與電學量測，量測完美 InAs 量子點 (SH332)、InAs 量子點 (TR502)、應力鬆弛的 InAs 量子點 (MA043) 樣品，研究結果發現量子點在未受應力鬆弛前的電子能階躍遷時間常數是快於微秒 ( $\mu\text{sec}$ ) 等級，並且從光與電學量測皆可驗證其電子基態與第一激發態的能量差約為 56~58 meV，其電子躍遷方式是從電子基態能階熱躍遷至第一激發態能階在穿隧躍遷至 GaAs 的導帶上；當成長量子點厚度超過臨界厚度後，量子點引而應力鬆弛產生了雙模態的量子點結構，其分別為 In outdiffusion 量子點及 In cluserer 量子點。應力鬆弛後造成量子點周圍能障變厚，使得量子點中的電子躍遷方式在高溫是由熱躍遷主導，在低溫則是利用 phonon assisted tunneling 方式主導。此外從導納頻譜中可發現在溫度約為 110 K~140 K 之間由於雙模態的量子點間有載子轉移現象，導致 In outdiffusion 量子點中的電子轉移到 In cluserer 量子點，這造成 In cluserer 量子點中的電子增加使得費米能階下降而量測到速度更慢的電子躍遷，其電子躍遷時間常數是在約為毫秒 (msec) 等級。

確定了各樣品的電子躍遷速度後，我們先利用分光儀作變波長的光電容分析，研究結果發現在外加光源能量為 1.3 eV 以上的時候會產生急速飆升的光電容現象約幾十到幾百 pF；而當外加光源能量低於 1.3 eV 時則只有十幾個 pF 的光電容變化。為了瞭解上述現象的物理機制，在此利用理論計算方式推論出當量子

點中有光電子與光電洞的存在對於  $C-V$  量測曲線的影響，配合使用高功率的 LED 作為外加光源的  $C-V$  量測來映證，但抬升的光電容變化卻會受到掃動偏壓速度影響，因此照光產生的光載子必定其一放射時間常數近乎於數秒，而從激發光源為 1.37 eV 的 PL 光譜發現深層缺陷能階與量子點電子能階交互作用，而且此發光波長與量子點本身發光波長接近（深層缺陷能階很接近導帶的電洞能階），因此確立了在小功率照光下光電容的變化來自於量子點電子能階與深層缺陷能階交互作用所致；藉由理論與實驗結果顯示當光源能量在 1.3 eV 以下時的光電容變化是由於量子點與深層缺陷能階經偏壓掃掉原本佔據的載子受照光下產生了光電子與光電洞，經一偏壓掃動時量子點中的電子較容易躍遷至 GaAs 導帶上而留下了光電洞在缺陷能階中產生了  $V_p$  效應，當在固定偏壓下， $V_p$  效應會使得上層 GaAs 所承受的壓降增加，因此為了達到壓降平衡，此時空乏區寬度必須回縮，使得費米能階上升造成電子回填量子點中的現象。而隨著照光能量越大（從 0.86 eV~1.16 eV）此效應會越明顯。此外，當量測溫度越高時，光電洞因為缺陷能階的侷限能力下降導致高溫時的光電容變化量變小，而取代的是光電流的增加，而這實驗現象也可以從速率方程式來驗證。

當外加光源能量大於 1.3 eV 時，由於 GaAs 層有一會吸光的自身缺陷產生光載子造成巨大的光電容變化，而此缺陷不同於在 DLTS 頻譜上所量到的類似 EL2 缺陷，其缺陷中的電子躍遷時間常數為數秒等級。當外加光源激發了自身缺陷產生光電子與光電洞後，光電子躍遷出來到 GaAs 導帶上中和空乏區內的正離子，當持續照光下所產生的光電子越來越多，則 GaAs 導帶的空乏區會因會光電子中和正離子而形成一中性區使得樣品元件分成兩部分，分別為上層 GaAs 的蕭特基元件以及量子點元件。當照光強度較弱時，光電子慢慢中和正離子，所以在轉縱深圖中可以發現量子點載子累積前方的背景濃度開始增加，此時由於上層 GaAs 內部仍有足夠大的光電洞在缺陷能階內，因此所額外產生的正偏壓降會由電子回填量子點的方式來抵銷平衡壓降；當光源強度增加後，中性區形成使得此區光電

子濃度越來越高，這時造成上層 GaAs 內部由正偏壓轉變為負偏壓，這時量子點內的費米能階必須往下移動，使得空乏區寬度增加，因此而在小偏壓下便同時空乏蕭特基空乏區以及量子點結構，因此改變光源功率可以發現原本的量子點平台會隨著照光功率的增加平台會往小偏壓方向移動。這個 GaAs 自身缺陷能階可以從 GaAsN /GaAs 樣品中的 PL 光譜中發現，量子井的電子平台也會受照光後的影響造成在小偏壓下就可以被空乏到；當利用熱退火方式可以將此缺陷消除掉後，其光電容的變化卻急遽變小，因此可以確認量子點樣品中也有 GaAs 自身缺陷，而且這個 GaAs 自身缺陷能階是扮演著與量子結構中的載子交互作用的角色。

