

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

GaAsSb/GaAs 量子結構與元件(2/2) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-368-
執行期間：95 年 08 月 01 日至 96 年 07 月 31 日
執行單位：國立臺灣大學電子工程學研究所

計畫主持人：林浩雄

計畫參與人員：臨時工：鄒李昌、林佑儒、徐震宇

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 96 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告
☐ 期中進度報告

GaAsSb/GaAs 量子結構與元件

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-368

執行期間：94 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：林浩雄 教授

共同主持人：

計畫參與人員：鄒李昌、林佑儒、徐震宇

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐ 赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☐ 二年後可公開查詢

執行單位：國立台灣大學電子工程學研究所

中 華 民 國 96 年 10 月 31 日

中文摘要

本計畫研究的目的是發展新型的銻砷化鎵(GaAsSb)材料與量子結構。在計畫的第一年期間，我們利用等效質量法對 GaAsSb/GaAs 第二型量子井結構建立模擬計算模型。在此計算中我們考慮由載子分佈所造成的電場效應，並且成功的利用此模擬工具計算 GaAsSb/GaAs 量子井的發光波長與增益。經由計算模型我們獲得此異質結構的能帶排列，並且成功的利用模擬計算與磊晶成長，完成室溫發光波長為 1245 nm 的 GaAsP/GaAs/GaAsSb 應力補償多重量子井結構，可作為在光纖通訊光源上極有潛力的主動層結構。在計畫的第二年期間，我們利用氣態源分子束磊晶法成長 (111)B 方向的 GaAsSb/GaAs 塊材與量子井結構，並且開發出新型的 GaAsSb/GaAs 量子點結構。在 (111)B 方向的 GaAsSb 樣品中，我們發現成長溫度低於 525°C 時會出現相分離(phase separation)的現象。然而在相同的成長條件下，(100)方向的 GaAsSb 樣品均不會出現相分離的現象，顯示在(111)B 方向上成長時會非常接近熱平衡的成長條件。由吸收(absorption)與室溫 PL 的量測與分析比較中，可以發現 GaAsSb 磊晶層成分的混亂(disorder)程度隨成長溫度升高而變的比較嚴重。而成長在(111)B 方向上的多重量子井結構，由變溫和變激發光強度的光激發螢光(photoluminescence, PL)量測結果中，顯示其放光來自於 interband transition，且擁有第二型量子井結構隨激發光強度增加而造成 PL 之峰值能量藍位移的特性。最後，我們利用砷化銦(InAs)量子點當作應力子(stressor)，造成 GaAsSb/GaAs 量子井局部的應力變化，開發出新型的 GaAsSb/GaAs 量子點結構。GaAsSb/GaAs 量子點結構的樣品比量子井結構的樣品的 PL 峰值能量紅移了 44meV。當 InAs 量子點與 GaAsSb 磊晶層之間的 GaAs 間隔層(spacer)為 5-nm 時，其量子點會比一般 InAs 量子點結構有較高的密度與較佳的均勻度。

關鍵詞：銻銻化鎵、應力補償、第二型量子井、GaAsSb/GaAs 量子點

Abstract

This project aimed at the development of novel GaAsSb-based materials and quantum structures. In the first year, we developed a simulation model for GaAsSb/GaAs type-II quantum well (QW) based on effective mass approximation. The effect of the electric field induced by carrier separation in the QW is also included in this calculation. This simulation tool has been successfully used to calculate the gain spectrum and cavity-length-dependent wavelength of GaAsSb/GaAs QW. Through fitting procedure, we studied and obtained the band alignment of the heterosystem. The information was then utilized to design and grow a strain-compensated GaAsP/GaAs/GaAsSb multiple QWs, which successfully demonstrates a room temperature photoluminescence (PL) emission at 1245 nm, indicative of a promising active medium for fiber communication light source. In the second year, our efforts were devoted on the growth of (111)B GaAsSb/GaAs bulk layers and QWs by gas-source molecular beam epitaxy and a novel composite GaAsSb/GaAs quantum dot structure. In respect of (111)B GaAsSb, we found the existence of phase separation in the layers grown below 525°C. Since the phenomenon was not observed in the GaAsSb epilayers grown on (100) substrates with the same conditions, the observation indicates that the growth on (111)B is very close to thermal equilibrium. The room temperature PL and absorption spectra of these samples were measured and compared. Luminescence from tail-states induced by compositional disorder was observed. Its behavior reveals higher growth temperature tends to result in stronger disorder. For (111)B GaAsSb/GaAs MQWs, luminescence from interband transition in the QW is identified by using the temperature dependent PL measurement. And the peak wavelength shows significant blue shift as the excitation level increases, which evidences the type-II band alignment in this heterostructure. Finally, we report a novel GaAsSb/GaAs QD structure induced from GaAsSb/GaAs QW by the stress resulting from the InAs QDs deposited on top of the QW. As compared with the GaAsSb/GaAs QW without QD stressors, the QD structure demonstrates a red-shift of 44-meV in 19K PL. Furthermore, we found that the InAs QDs on the GaAsSb layer with 5-nm-thick GaAs spacer have much high density and much better uniformity as compared with the normal InAs QD.

Keywords : GaAsSb 、 strain-compensated 、 type-II quantum well 、 GaAsSb/GaAs quantum dot

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
計畫的緣由與目的.....	2
研究方法.....	3
結果與討論.....	4
A : type-II 量子井能階與 Gain 的計算.....	4
B : GaAsSb 塊材的成長與 HRXRD 量測.....	5
C : 相圖(phase diagram).....	6
D : 吸收譜(absorption).....	9
E : 光激發螢光(photoluminescence, PL).....	11
F : 材料能隙(band gap energy).....	16
G : GaAsP/GaAs/GaAsSb 應力補償多重量子井結構.....	17
H : (111)B GaAsSb/GaAs 量子井結構.....	18
I : 應力誘發(strain-induced)之銻砷化鎵量子點(quantum dot)結構.....	20
結論.....	24
參考文獻.....	25

計畫的緣由與目的

在 III-V 族半導體材料系統中，發光波長適用於 1.3- μm 的基板材料有砷化鎵(GaAs)以及磷化銦(InP)。一般傳統上成長放光波長為 1.3- μm 的雷射是採用磷砷化銦鎵(InGaAsP)之四元材料作為主動層成長在 InP 基板上，然而其溫度特性差、基板價格昂貴、且成長垂直共振腔面射型雷射(VCSEL)時無適用之布拉格反射層(DBR)材料，使得其應用受到限制。相較之下，成長在 GaAs 基板上的雷射，其溫度特性表現來的傑出許多。除此之外，在 GaAs 基板上擁有砷化鋁鎵/砷化鎵(AlGaAs/GaAs)高折射率差之反射層材料可直接成長於 GaAs 基板上當作 DBR，而在 InP 基板上則無適當之 DBR 材料，可以採用粘合(bonding)之技術將 AlGaAs/GaAs 材料黏貼當作 DBR，不過成本亦相對提高了，特性也沒有直接成長在 GaAs 基板上來的好。目前成長於 GaAs 基板且放光波長達 1.3- μm 之主動層材料包括氮砷化銦鎵(InGaAsN)量子井[1]、砷化銦(鎵) (InAs)量子點[2]、銻砷化鎵(GaAsSb)量子井[3]結構。在本計畫中我們選擇 GaAsSb 為研究材料。GaAs_{1-x}Sb_x 三元化合物的發光波長可由 0.87 μm ($x=0$, 1.43eV)到 1.7 μm ($x=1$, 0.73eV) [4]，雖然發光波長範圍很大，但是並非所有發光波長範圍內的樣品皆可由磊晶成長實現，這是由於 GaAs_{1-x}Sb_x 三元化合物在 $0.39 < x < 0.62$ 的範圍存在混溶隙(miscibility gap) [5]，會限制均勻單晶磊晶層的成長。然而 GaAsSb/GaAs 量子井之異質接面為第二型的能帶排列(type-II band alignment)，電子大部分會被侷限於 GaAs 位障層，而電洞則被侷限於 GaAsSb，由於這種空間上的載子分佈不平均將造成一電場使得能帶開始出現彎曲的現象，因此結構參數對光增益(optical gain)的影響較傳統的第一型(type-I)的量子井來的複雜，需要對結構進行模擬設計，以獲得最佳化的發光特性。

成長多重量子井結構可提高雷射的輸出功率限制，同時可使起振之發光波長較長[6]。由於 GaAsSb 相較於 GaAs 基板為壓縮應力(compressive strain)，成長 GaAsSb/GaAs 多重量子井主動層結構所累積的壓縮應力過大，可能造成缺陷使得發光特性變差。我們選擇加入磷砷化鎵(GaAsP)當作應力補償(strain compensated)層，由於 GaAsP 相較於 GaAs 基板為伸張應力(tensile strain)，藉此減少應力的累積而改善特性[7-9]。此外，應力補償結構亦會改善 GaAsSb 因承受高壓縮應力所造成的成分之波動現象 [10]。

雖然目前大部分的研究都注重在(100)方向 GaAs 基板上的磊晶成長，但是在非(100)方向 GaAs 基板上的磊晶成長也有其應用的價值。含有應力的磊晶層成長在(111)B 方向基板上，因為壓電效應(piezoelectric field)而產生極大的內建電場，將會改變異質結構的特性，使得存在非線性光學(nonlinear optical)的特性和電光(electro-optical)的效應[11-12]。文獻中提出利用超快雷射改變內建電場產生超音波(ultrasonic waves)，可將超音波技術的解析度提高至奈米等級[13]。目前文獻的研究大部分都是成長砷化鎵銦(InGaAs)材料在(111)B 方向 GaAs 基板上[14-15]，然而 GaAsSb 材料卻相對的很少被研究[16-17]。而 GaSb 的壓電常數(piezoelectric constant)比 InAs 來的大[18]，預期能夠存在較大的壓電場與較為明顯的電光(electro-optical)效應。在實驗中我們成功的利用分子束磊晶法在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上成長 GaAsSb 磊晶層，研究不同的成長溫度對磊晶層特性差異。

我們已知量子點也是一種成長於 GaAs 基板且放光波長達 1.3- μm 的主動層材料之一[19]。在此研究中我們提出一種新型的 GaAsSb/GaAs 量子點結構，其概念是來自於應力誘發(strain-induced)量子點結構[20]。在 GaAsSb 上成長 InAs 量子點，兩者之間以 GaAs 當作間隔層(spacer)隔離，利用 InAs 量子點當作應力子(stressor)，造成 GaAsSb/GaAs 量子井局部的應力變化使得在長晶面上形成二維的量子侷限效應。因為 GaAsSb/GaAs 量子井異質接面為第二型的能帶排列，提供沿長晶方向的侷限效應，使得此結構存在三個維度的侷限效應。我們成功的成長 GaAsSb/GaAs 量子點結構，且對其表面量子點形態與發光特性做初步的研究與探討。

研究方法

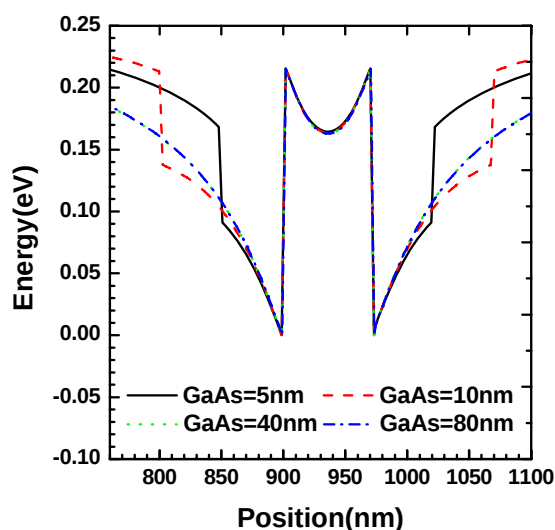
本實驗中的樣品均使用 VG-V80H 氣態源分子束磊晶機(gas-source molecular beam epitaxy, GSMBE)成長。砷(As)和磷(P)是由 As/P gas cracker cell 經由 1000°C 裂解氫化砷(AsH_3)和氫化磷(PH_3)產生。銻(Sb)源則是由 Sb cracker cell 產生，經過 1050°C 裂解成 Sb 和 Sb_2 。三族元素鎵(Ga)和銦(In)源分別由 sumo cell 和 standard K-cell 提供。

我們利用高解析度 X 光繞射儀(high resolution X-ray diffraction, HRXRD)、光激發螢光(photoluminescence, PL)、吸收(absorption)和原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM)量測，分析與討論其結構、光學特性及表面量子點型態。

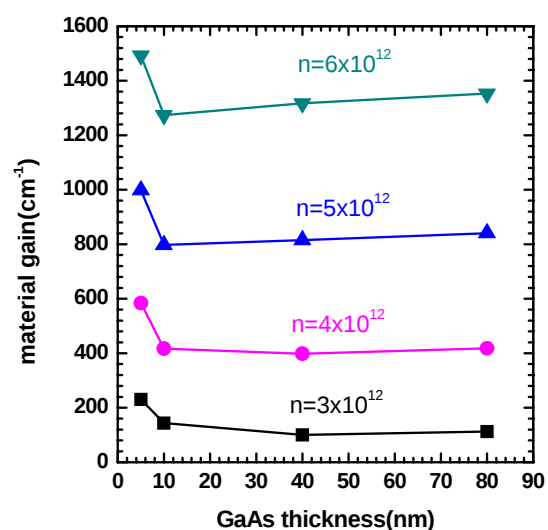
結果與討論

A : type-II 量子井能階與 Gain 的計算

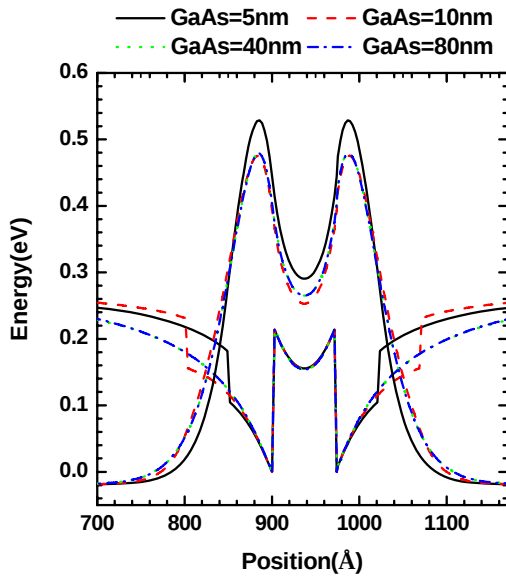
在 GaAsSb/GaAs 第二型量子井之能帶結構中，電子分布在位障層(GaAs)中，而電洞分佈在量子井(GaAsSb)中，因為空間上電荷分布不平均造成能帶彎曲的現象，在 GaAsSb/GaAs 介面處形成三角位能井，使得電子侷限於此三角位能井中。此種能帶彎曲現象，以及藉由三角位能井侷限電子之行為在載子濃度低時尚不明顯，此時電子均勻的分佈在位障層中。隨著載子的增加，能帶彎曲的現象會越來越明顯，三角位能井侷限電子的能力也越來越強，能帶彎曲會造成波長藍位移之現象，這是第二型量子井結構中的缺點。因此單純的使用三角位能井來侷限電子並非最佳的結構設計。我們藉由減少位障層厚度形成 W 型態的結構，目的是希望利用位障層外側較高能隙的材料來達成另一種電子侷限的效果。因為位障層厚度減少，在低載子濃度時電子就已經侷限在較靠近量子井的區域，隨著載子增加所造成的能帶彎曲現象會相對的較小，同時也減小藍位移的現象。圖一所示為不同位障層厚度時的導電帶能帶圖，可以發現位障層較薄的結構，其能帶彎曲現象較小，且三角位能井侷限能力亦較小，可利用位障層外側較高能隙的材料來侷限電子。但是我們也發現了在高載子濃度下，位障層較厚(40-nm 和 80-nm)之結構反而比起厚度為 10-nm 時有較大的增益，如圖二所示。這是因為在高載子濃度時，位障層較厚之結構能帶彎曲現象較為嚴重，導致有較佳的侷限電子能力。圖三與圖四分別為不同載子濃度($3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 和 $6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$)時的導電帶能帶圖與基態(Ground state)電子波函數分佈，在低載子濃度時，位障層較厚的結構其電子大部分落在外層；而在高載子濃度時，隨著三角位能井彎曲程度增加，會將電子侷限至中心處，位障層較厚的結構其電子侷限能力也逐漸超越位障層厚度為 10-nm 的結構。所以在設計結構時為了避免操作於此一區域，位障層厚度為 5-nm 的結構擁有最佳的特性。



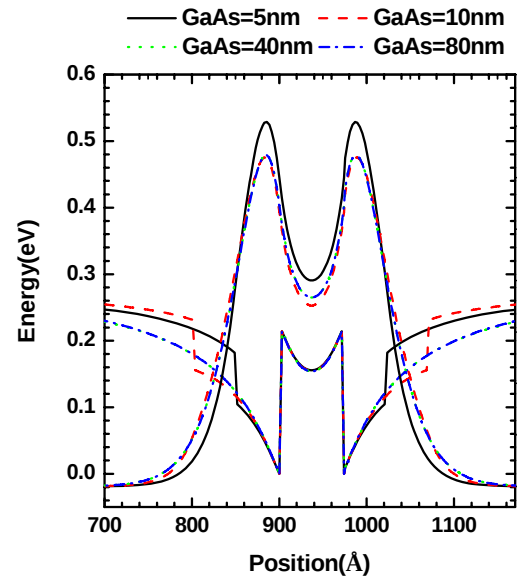
圖一：具不同 GaAs 位障層厚度之 GaAsSb/GaAs 量子井導電帶能帶圖。



圖二：具不同位障層厚度的 GaAsSb/GaAs 量子井在不同載子濃度的光增益圖。



圖三：載子濃度為 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 時，具不同位障層厚度 GaAsSb/GaAs 量子井之導電帶能帶圖和基態電子波函數分佈圖。



圖四：載子濃度為 $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 時，具不同位障層厚度 GaAsSb/GaAs 量子井之導電帶能帶圖和基態電子波函數分佈圖。

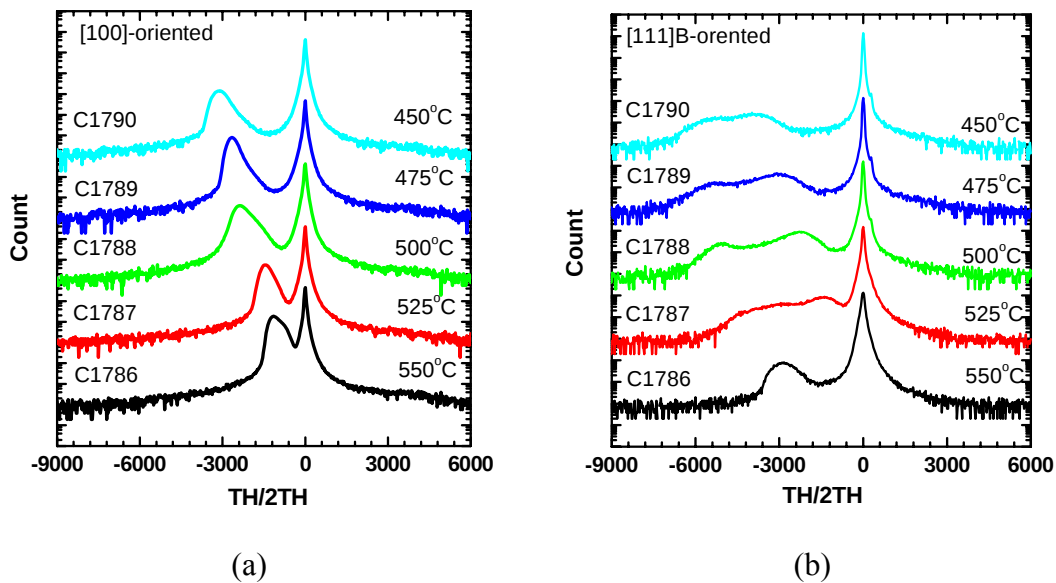
B : GaAsSb 塊材的成長與 HRXRD 量測

我們將半絕緣(semi-insulating)(100)和偏(100)方向 2 度的(111)B 方向 GaAs 基板以邊靠邊的方式黏貼在鉬(Mo)平板上，且將(100)方向 GaAs 基板置於 Mo 平板中間，再置入磊晶成長機台的成長腔體內，使得兩種不同方向的基板能夠維持相同的長晶條件同時成長。其成長過程如下，首先將晶片升溫至 620°C 高溫清除表面的氧化物，並用 RHEED 觀察其繞射圖形，繞射圖形為 2×4 ，確認表面氧化層的去除。隨後將溫度降到 600°C 成長 $0.3 \mu\text{m}$ 的 GaAs 緩衝層，再將基板溫度降到預定磊晶成長 GaAsSb 的溫度，成長 $1 \mu\text{m}$ 厚的 GaAsSb 磊晶層。預計的成長溫度範圍由 450°C 到 550°C ，以每 25°C 的間格成長一組樣品，總共在五個不同溫度條件下成長五組共十片樣品。詳細的長晶條件如表一所示。

表一 砷銻化鎵三元化合物塊材之長晶條件。

Sample No.	oriented	Sb/Ga BEP	$T_{\text{sub.}}$ $^{\circ}\text{C}$	AsH_3 torr	HRXRD Sb composition	relax %
C1786	(100)	1.45	550	900	0.104	54
C1787	(100)	1.45	525	900	0.153	fully relaxed
C1788	(100)	1.45	500	900	0.223	fully relaxed
C1789	(100)	1.45	475	900	0.259	fully relaxed
C1790	(100)	1.45	450	900	0.306	fully relaxed
C1786	(111)	1.45	550	900	0.164	93
C1787	(111)	1.45	525	900	0.087 / 0.278	-
C1788	(111)	1.45	500	900	0.136 / 0.347	-
C1789	(111)	1.45	475	900	0.189 / 0.356	-
C1790	(111)	1.45	450	900	0.234 / 0.369	-

圖五(a)和(b)分別為在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上成長的 GaAsSb 磊晶層的 HRXRD 圖譜。在(100)方向 GaAs 基板上成長的樣品量測(004)面，其布拉格角度為 33.025° ；而在(111)B 方向 GaAs 基板上成長的樣品則量測(333)面，其布拉格角度為 45.071° 。由圖五(a)中可以觀察到在成長溫度 450°C 至 550°C 的範圍內，成長在(100)方向 GaAs 基板上的 GaAsSb 磊晶層隨成長溫度上升，磊晶層中的銻含量會隨之減少，這是由於銻原子有較高的昇華能量(sublimation energy)所致[21]，所以在不同溫度的條件下成長時，Sb 是主導成分變化的主要因素。在(111)B 方向 GaAs 基板上成長的 GaAsSb 磊晶層的 HRXRD 圖譜如圖五(b)所示，除了成長溫度在 550°C 的 HRXRD 圖譜顯示為單一相(single phase)之外，其他成長溫度低於 525°C 的樣品均出現相分離(phase separation)的現象，可能是因為銻原子在(111)B 方向上有較佳表面移動性(mobility)[22]，而(100)方向表面移動能力較差，使得(100)方向樣品的相分離情況被抑制，在 450°C 至 550°C 的成長溫度範圍內均呈現單一相的圖譜。我們亦藉由量測非對稱之(115)及 $(\bar{1}\bar{1}5)$ 面的 HRXRD 圖譜，計算 GaAsSb 磊晶層的鬆弛(relax)程度和 Sb 的成分含量，結果示於表一中。



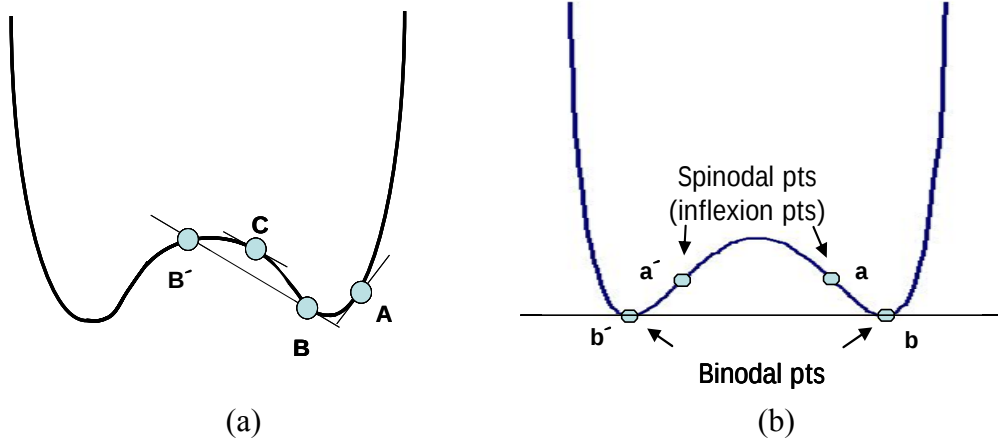
圖五:(a)和(b)分別為成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上之 GaAsSb 磊晶層的高解析 X 光繞射(HRXRD)圖譜。(100)方向的樣品量測(004)面，而(111)B 方向的樣品量測(333)面。

C：相圖(phase diagram)

在 GaAsSb 三元化合物半導體的成長中，因為混溶隙(miscibility gap)的存在[5]，會限制均勻單晶的磊晶成長。在我們成長溫度 450°C 到 550°C 的範圍中，由 HRXRD 的量測圖譜結果可以觀察到成長在(100)方向和(111)B 方向 GaAs 基板上的 GaAsSb 磊晶層有很大的差異。在成長溫度的範圍中，成長在(100)方向 GaAs 基板上的樣品，其 HRXRD 圖譜均為單一相(single phase)，而成長在(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品，僅在 550°C 的成長溫度下，其 HRXRD 圖譜為單一相，低於 525°C 成長的樣品均產生相分離。在本章節中我們利用相圖的計算結果，討論混溶隙對樣品造成相分離的影響。

圖六所示為化合物自由能對成分關係的示意圖，橫軸代表化合物的成分，縱軸代表化合物的自由能。我們由 A、B 和 C 三點說明自由能在不同區域的特性，由於過 A 點的切線在自由能曲線之下，所以在 A 點成分為可以穩定的成長區域(stable region);過 B 點的切線雖然在 B

點附近的區域位於自由能曲線之下可以穩定成長，但若有足夠大的能量，足以越過自由能所造成的能量障礙到達 B' 點則將產生相分離的現象，故 B 點成分存在的區域為半穩定態的成長區域(meta-stable region)；然而過 C 點的切線均位於自由能曲線的上方，所以在 C 點成分為不穩定的成長區域(unstable region)，無法在此成分下穩定的成長。我們可以將自由能對成分關係的示意圖區分成三個區域，在 spinodal 點到 spinodal 點間的區域為不穩定態的成長區域；binodal 點到 spinodal 點間的區域為半穩定態的成長區域；而 binodal 點之外的區域為穩定態的成長區域。由自由能曲線上的 spinodal 點所圍繞形成的區域，即稱之為混溶隙區域。



圖六：化合物自由能對成分的關係示意圖。橫軸代表成分，縱軸代表自由能。

我們利用 strictly regular solution approximation (SRSA)[23]和 delta-lattice- parameter(DLP) model[24]計算化合物的自由能。以 SRSA 計算三元化合物 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的自由能 F 表示式如下：

$$F = \omega_{\text{GaAs}}(1-x) + \omega_{\text{GaSb}}x + \alpha_{\text{GaAs-GaSb}}(1-x)x + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad (1)$$

其中 ω_A 為二元化合物 A 的單位自由能， α_{A-B} 為 A 和 B 兩個二元化合物間的反應參數， T 為絕對溫度， R 為氣體常數。Spinodal 曲線為自由能曲線的反曲點所組成。反曲點可經由下列計算取得：

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0 \quad (2)$$

將(1)式代入(2)式中，可以得到：

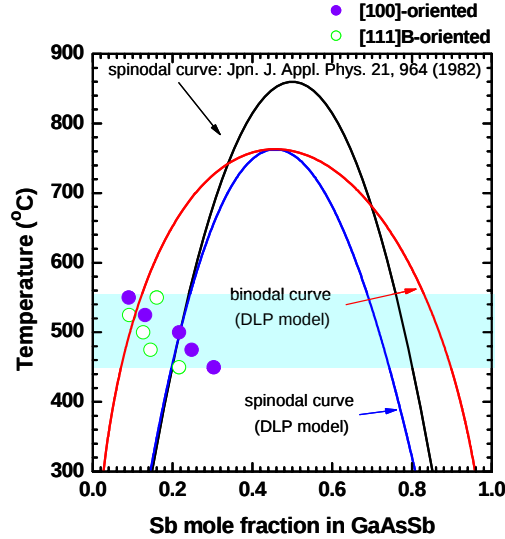
$$RT = 2(1-x)x\alpha_{\text{GaAs-GaSb}} \quad (3)$$

其中 GaAs 與 GaSb 二個二元化合物間的反應參數使用參考文獻[23]中的參數 $\alpha_{\text{GaAs-GaSb}}=4500$ cal/mole。計算結果可得知 GaAsSb 三元化合物的混溶隙區域如圖七所示。

我們亦利用 DLP model 計算化合物的自由能。以 DLP model 計算三元化合物 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的自由能 F 表示式如下：

$$F = -K a_0^{-2.5} + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] \quad (4)$$

其中 K 為經驗常數。我們使用參考文獻[24]中的參數 $K = 1.15 \times 10^7 \text{ cal mole}^{-1} \text{ \AA}^{-2.5}$ 。由圖六可以得知 binodal 點是由兩個不同成分固態相 b 和 b' 的組成，而且 b 和 b' 要符合由同一切線切過的唯二兩點，spinodal 點則為自由能對成分關係圖中的反區點 a 和 a' 。我們利用數值分析計算不同溫度下的 binodal 曲線，且利用(2)式計算 spinodal 曲線。Binodal 和 Spinodal 曲線的計算結果如圖七所示。在計算結果中，我們可以發現利用 SRSA 和 DLP model 所計算的 spinodal



圖七：GaAsSb 三元化合物的相圖(phase diagram)計算結果。實心圓和空心圓點分別為成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品，Sb 的成分是利用 EPMA 量測測定。圖中曲線是利用 SRSA 和 DLP model 計算所得的 spinodal 曲線和 binodal 曲線。

曲線存在明顯差異，當 Sb 的成分大於 0.25，利用 SRSA 計算的 spinodal 曲線所對應的臨界溫度(critical temperature)會高於利用 DLP model 計算所得的臨界溫度。GaAs 與 GaSb 二個元化合物間的反應參數由 DLP model 推導所得為 3355 cal/mole[24]，然而在文獻[23]中，其 SRSA 的計算中套用 GaAs 與 GaSb 二個元化合物間的反應參數為 4500 cal/mole，因為在不同的文獻中提及的最佳反應參數不同，而導致 spinodal 曲線計算的結果也有所差異。

在我們樣品的成長溫度 450°C 到 550°C 的範圍內，可以藉由 spinodal 曲線預期 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 三元化合物會落入混溶隙區域內形成相分離的 Sb 成分範圍。磊晶層的 Sb 成分由 EPMA 量測得知。成長在(100)方向 GaAs 基板上的樣品，可以發現成長溫度為 550°C ($\text{GaAs}_{0.911}\text{Sb}_{0.089}$)和 525°C ($\text{GaAs}_{0.871}\text{Sb}_{0.129}$)的樣品落在混溶隙區域之外，而成長溫度為 500°C ($\text{GaAs}_{0.785}\text{Sb}_{0.215}$)、 475°C ($\text{GaAs}_{0.756}\text{Sb}_{0.244}$)和 450°C ($\text{GaAs}_{0.704}\text{Sb}_{0.296}$)的樣品則落入混溶隙區域之內，詳細的資料如表二所示。然而在 HRXRD 量測圖譜中，成長在(100)方向 GaAs 基板上且落入混溶隙之內的樣品(C1788-C1790)，仍呈現為單一相的圖譜，並沒有因為落入混溶隙之內而產生相分離。相對於成長在(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品，可以發現除了成長溫度為 550°C ($\text{GaAs}_{0.840}\text{Sb}_{0.160}$)的樣品，在 HRXRD 的量測圖譜中呈現單一相之外，其它成長溫度低於 525°C 的樣品(525°C - 450°C , C1787-C1790)則出現相分離的圖譜。我們認為造成成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上 GaAsSb 磊晶層的差異性，是因為 Sb 原子在(111)B 方向上的表面移動性(mobility)比在(100)方向上的表面移動性佳[22]。因(100)方向上較差的 Sb 原子表面移動性，抑制了落入混溶隙之內的樣品產生相分離。而成長在(111)B 方向 GaAs 基板面上的樣品，因為 Sb 原子有較佳

的表面移動性，所以在相同長晶條件下，比在(100)方向上的樣品容易形成相分離的情況。樣品 C1786(550°C, GaAs_{0.840}Sb_{0.160})呈現單一相的 HRXRD 圖譜有兩個主要的原因:(1)此成分的成長條件位於混溶隙區域之外(2)樣品為部分鬆弛(partial relax)，存在的應力(strain)使得自由能降低[25]，導致樣品的成長條件更遠離相分離的區域，使得成長條件位於穩定態的成長區域。

表二 表中所示為利用 EPMA 量測所測定的 Sb 成分，與利用 DLP model 計算所得的混溶隙區域範圍。

Sample No.	oriented	T _{sub.} °C	EPMA Sb composition	Miscibility gap Sb composition range
C1786	(100)	550	0.089	0.242 – 0.491
C1787	(100)	525	0.129	0.230 – 0.705
C1788	(100)	500	0.215	0.218 – 0.718
C1789	(100)	475	0.244	0.208 – 0.731
C1790	(100)	450	0.296	0.198 – 0.743
C1786	(111)	550	0.16	0.242 – 0.491
C1787	(111)	525	0.091	0.230 – 0.705
C1788	(111)	500	0.126	0.218 – 0.718
C1789	(111)	475	0.145	0.208 – 0.731
C1790	(111)	450	0.216	0.198 – 0.743

D：吸收譜(absorption)

室溫穿透譜量測系統中，實驗之光源我們使用型號為 ASB-W-030 的 Tungsten-Halogen 白光光源，光源先經過 250Hz 的斷波器(chopper)調變，經過透鏡聚焦照射於待測樣品上，再將穿透的光經由型號為 SPEX 500M 的分光儀分成單調光，然後利用 InGaAs 偵測器接收且轉換成電流訊號，最後由 Stanford Research SR530 鎖相放大器解調信號。我們先量測 GaAs 基板的穿透光當做參考訊號(S_{GaAs})，再將已磊晶完成後之樣品的量測值(S_{epi})除以參考訊號，由此得到磊晶層的穿透率(T_{epi})，再利用穿透率與吸收係數(α_{epi})的關係式，求得吸收係數。我們利用的文獻[26]中的關係式擬合吸收譜，其擬合的公式如下所示：

$$\alpha_{epi} \cdot hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad \text{for } hv > E_g \quad (5)$$

其中 A 為常數。由吸收譜的量測結果中，我們發現除了在能隙以上的吸收之外，在能隙以下仍有吸收，並非如理想材料在能隙以下吸收係數為零。能隙以下的吸收是因為成分的不均勻所造成 tail state 的吸收，我們使用文獻[27]中的所提出的公式擬合能隙以下的吸收，擬合公式如下所示：

$$\alpha_{epi} \cdot hv = B[-(E_g - hv)/E_0] \quad \text{for } hv < E_g \quad (6)$$

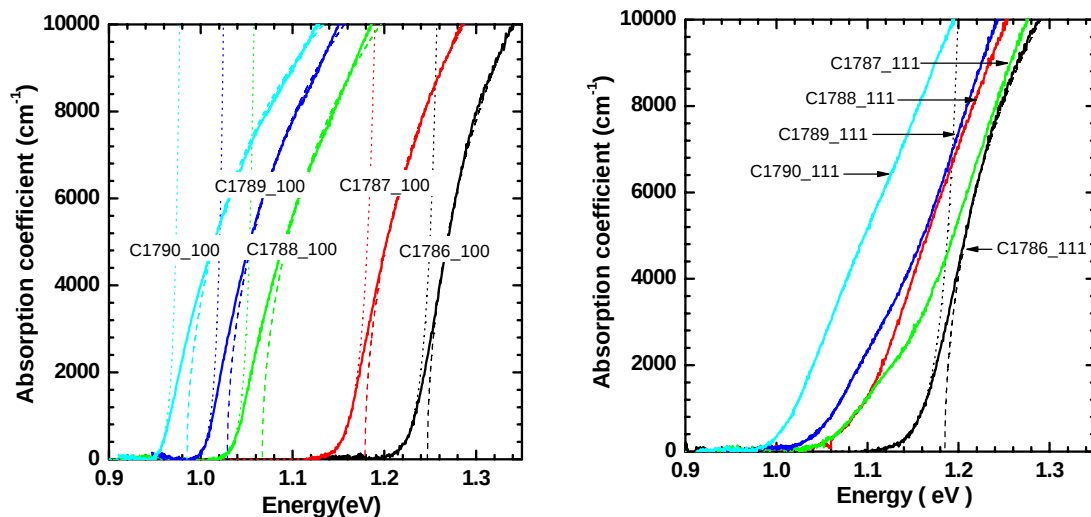
其中 B 為常數，E₀ 為能隙以下的吸收斜率。我們利用(5)式與(6)式對樣品吸收譜的結果進行擬合，分別擬合能隙以下與能隙以上的吸收部分。

我們將成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品，在室溫下量測其吸收係數，並且利用(5)式擬合得到磊晶層的能隙。圖八中實線為各樣品的吸收譜，而虛線則是利用(5)式所做的擬合曲線，詳細的擬合結果如表三中所示。

表三 利用(6)式與(7)式擬合的材料能隙(E_g)和能隙以下的吸收斜率(E_0)。

Sample No.	oriented	$T_{\text{sub.}}$ $^{\circ}\text{C}$	HRXRD Sb composition	E_g (eV)	E_0
C1786	(100)	550	0.104	1.247	10.8
C1787	(100)	525	0.153	1.177	11.5
C1788	(100)	500	0.223	1.067	6.8
C1789	(100)	475	0.259	1.029	6.0
C1790	(100)	450	0.306	0.984	5.6
C1786	(111)	550	0.164	1.185	16.5
C1787	(111)	525	0.087 / 0.278	-	-
C1788	(111)	500	0.136 / 0.347	-	-
C1789	(111)	475	0.189 / 0.356	-	-
C1790	(111)	450	0.234 / 0.369	-	-

圖八(a)為成長在(100)方向樣品的吸收譜，由能隙的擬合結果可以發現當成長溫度由 450°C 增加到 550°C 時，能隙的變化亦由 0.984eV 增加到 1.247eV ，這是因為 Sb 成分隨成長溫度的升高而變少，能隙亦隨 Sb 的成分減少而變大。在圖八(a)中我們可以看到在能隙以下還有吸收，我們利用(6)式去擬合並且取得能隙以下 tail 的變化(E_0)，擬合曲線如圖中點線所示。隨成長溫度越高， E_0 也隨之變大，我們認為這是因為在高溫的成長條件下，造成較為嚴重的成分不均勻(composition disorder)所致，使得能隙以下的吸收較為明顯。圖八(b)為成長在(111)B 方向樣品的吸收譜，除了成長溫度在 550°C 的樣品(C1786)可以利用(5)式與(6)式擬合外，其它成長溫度低於 525°C 的樣品(C1787-C1790)均無法經擬合得到吻合的吸收譜擬合結果。在能隙以上的擬合公式中，吸收係數與能量的 $1/2$ 次方成正比，但由 C1787-C1790 樣品的吸收譜結果中，我們可以發現吸收係數與能量成線性或次方大於 1 的關係，以致無法利用(6)式擬合得到吻合的結果。我們認為是因為 GaAsSb 磊晶層內存在嚴重的成分不均勻，造成吸收譜量測的結果並非由單一 Sb 成分的吸收結果組成，而是由多個不同 Sb 成分各自的吸收



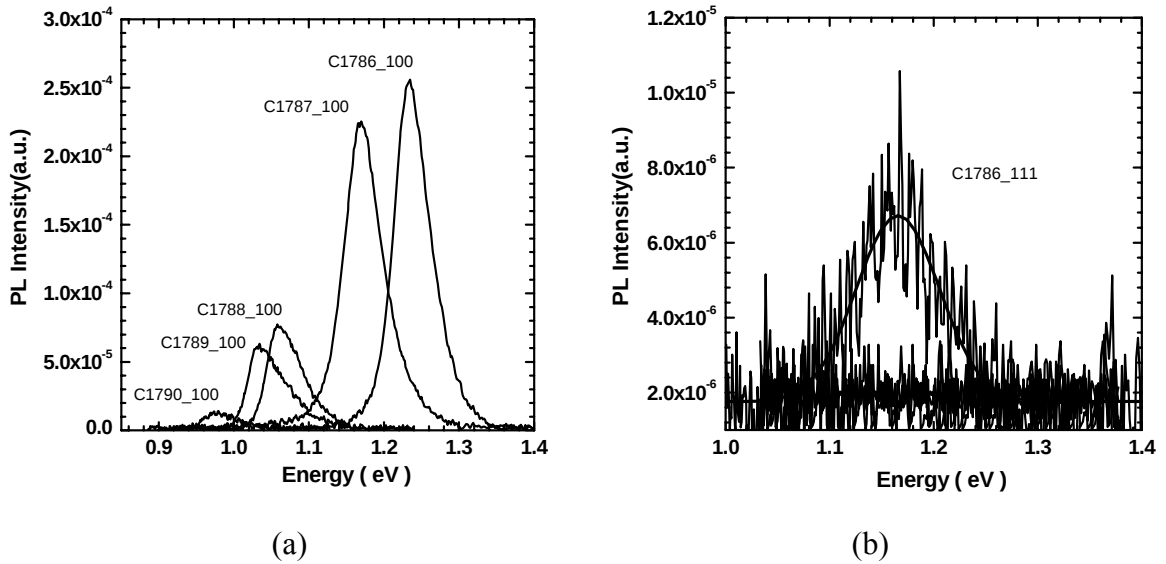
圖八：(a)和(b)分別為成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品在室溫下的吸收譜(absorption spectrum)量測結果。利用(6)式擬合能隙以上的吸收譜結果，如圖中虛線所示；利用(7)式擬合能隙以下的吸收譜結果，如圖中點線所示。

相互累積所致。在(111)B 方向 GaAs 基板上成長的樣品，由 HRXRD 圖譜中也可以觀察到因成分的不均勻造成的相分離情況，這與吸收譜有相同的分析結果。而單一相的樣品(C1786)因為成分的均勻度較佳，在吸收譜的擬合中可以利用(5)式和(6)式擬合得到吻合的結果，然而相分離會使得樣品(C1787-C1790)存在嚴重的成分不均勻，導致吸收譜無法利用單一的擬合公式擬合。

E：光激發螢光(photoluminescence, PL)

光激發螢光(photoluminescence, PL)量測系統中，使用的光源為 532nm diode-pumped solid-state(DPSS)雷射。雷射光源先經過兩個用來確定雷射光路水平的 pin hole，以及用來調變信號的 1kHz 斷波器(chopper)之後，以透鏡聚焦於待測樣品上。待測樣品被雷射光源所激發出的螢光，經由兩個透鏡的聚焦後，最後由型號為 SPEX 500M 的分光儀將光分成單調光，然後利用 InGaAs 偵測器接收且轉換成電流訊號，利用 Stanford Research SR830 鎖相放大器解調信號。為了避免雷射光源進入分光儀中造成量測上的干擾，我們在分光儀前加上濾光片(long pass filter)將波長在 560nm 以下光濾除。

圖九(a)和(b)分別為成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品在室溫的 PL 光譜圖。由圖九(a)我們可以發現 Sb 成分較高的三個樣品(C1788-C1790)，其 PL 光譜圖在高能量側呈現指數(exponential)形式的譜型，而低能量側呈現較為陡峭(sharp)的譜型，而 Sb 成分較低的兩個樣品(C1786 和 C1787)，雖然 PL 的放光強度較強，但是其 PL 光譜圖則呈現較為對稱的譜型，這可能是因為存在較多的帶尾能階(tail states)，使得 PL 光譜圖在低能量側的半寬變大而呈現對稱的譜型。

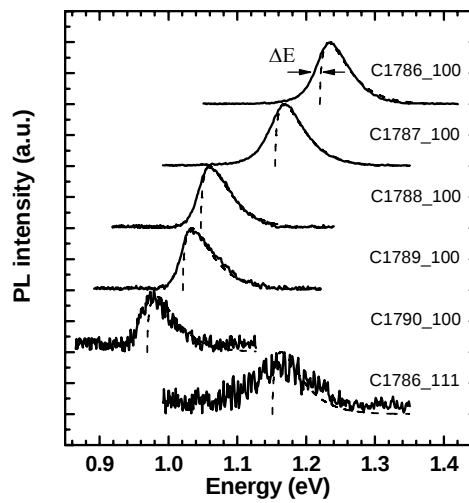


圖九：室溫下的 PL 光譜圖。(a)和(b)分別為成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上之 GaAsSb 樣品的量測結果。

我們利用能帶到能帶(band-to-band)的模型去擬合室溫量測的 PL 光譜圖。能帶到能帶的室溫 PL 光譜可以由下列關係表示：

$$I_{ch}(h\nu) \propto N(h\nu)f(\epsilon) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{(h\nu - E_g)}{kT}\right] \quad (7)$$

圖十所示為室溫 PL 光譜對放光強度做歸一化(normalized)的光譜圖，虛線為利用(7)式所做的擬合曲線。經擬合得到的材料能隙(E_{PL})和 PL 量測光譜與擬合曲線在低能量側的半高寬差(ΔE)示於表四中。由擬合結果可以發現量測光譜與擬合曲線在低能量側的半高寬差會隨成長溫度的不同而有所差異，在 550°C 成長的樣品其半寬差為 11.8meV ，而在 450°C 成長的樣品其半高寬差則為 7.2meV 。半高寬差會隨成長溫度升高而變大，這是因為磊晶層成分的混亂(disorder)程度隨成長溫度提高而變的較為嚴重，而帶尾能階(tail states)增加使得半寬差也隨之變大。圖九(b)為(111)B 樣品的室溫 PL 光譜圖。除了在 550°C 成長的樣品(C1786)可以在室溫量測到 PL 訊號之外，其餘低於 525°C 成長的樣品(C1787-C1790)均無法在室溫量測到 PL 訊號。由 HRXRD 的量測分析中可知，成長在(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品，除了在 550°C 成長的樣品(C1786)為單一相的圖譜，其餘低於 525°C 成長的樣品(C1787-C1790)均出現相分離的結果，相分離的樣品顯示其存在嚴重的成分的不均勻，這是造成無法在室溫下量測到 PL 訊號的原因。



圖十：對 PL 放光強度做歸一化(normalized)的室溫光譜圖與能帶到能帶(band-to-band)的擬合曲線。虛線部分為利用(3)式所擬合的擬合曲線。圖中標示之 ΔE 為 PL 量測光譜與擬合曲線在低能量側的半高寬差。

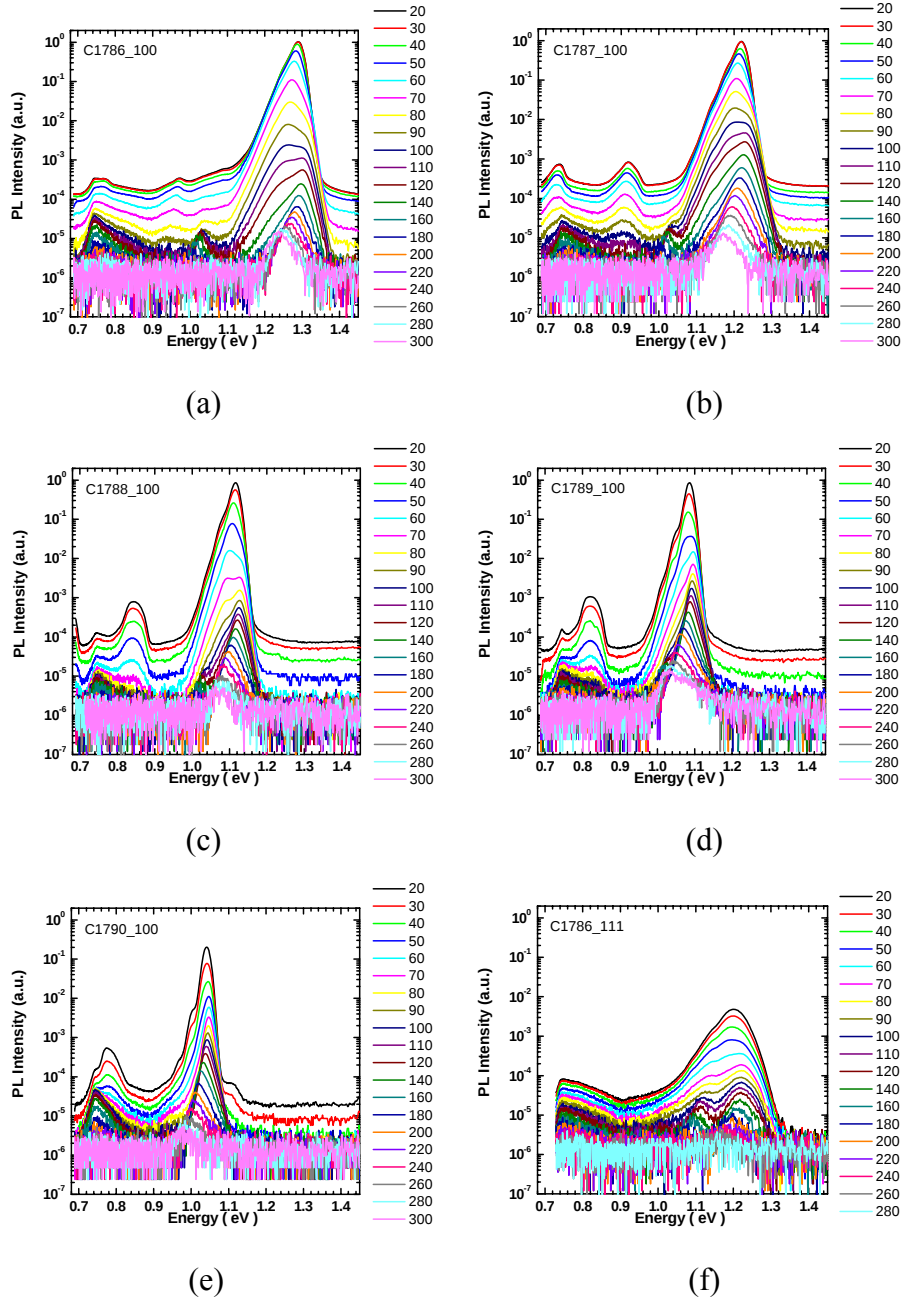
表四 利用能帶到能帶(band-to-band)的擬合曲線(3)式擬合在室溫下的 PL 光譜圖的分析結果。 E_{PL} 為材料能隙， ΔE 為 PL 量測光譜與擬合曲線在低能量側的半高寬差。

Sample No.	oriented	$T_{\text{sub.}}$ $^{\circ}\text{C}$	HRXRD Sb composition	E_{PL} (eV)	ΔE (meV)
C1786	(100)	550	0.104	1.220	11.8
C1787	(100)	525	0.153	1.155	12.2
C1788	(100)	500	0.223	1.047	7.6
C1789	(100)	475	0.259	1.021	5.7
C1790	(100)	450	0.306	0.969	7.2
C1786	(111)	550	0.164	1.151	27.3
C1787	(111)	525	0.087 / 0.278	-	-
C1788	(111)	500	0.136 / 0.347	-	-
C1789	(111)	475	0.189 / 0.356	-	-
C1790	(111)	450	0.234 / 0.369	-	-

圖十一(a)~(e)與(f)分別為成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上樣品的變溫量測 PL 光譜圖。我們利用 Varshni formula[28]來擬合材料能隙隨溫度變化的關係，其公式如下：

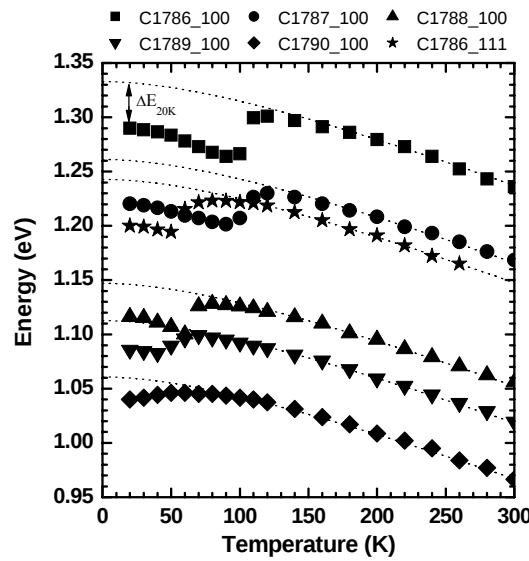
$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (8)$$

其中 $E_g(0)$ 為材料在 0K 時的能隙，參數 α 為一經驗常數， β 則與 Debye temperature 有關。我們使用 GaAs 和 GaSb 的 α 和 β 值，利用線性內插法求得 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 三元化合物在不同 Sb 成分下的 α 和 β 值。GaAs 和 GaSb 二元化合物的 α 和 β 值分別為 0.5405、0.378meV/k 和 204、94k[29]。



圖十一：變溫量測的 PL 光譜圖。圖(a)-(e)為成長在(100)方向 GaAs 基板上之 GaAsSb 樣品的量測結果，圖(f)則為成長在(111)B 方向 GaAs 基板上之 GaAsSb 樣品的量測結果。

利用(8)式的擬合結果如圖十二所示。由圖中可以發現所有的樣品在較低溫的區域(<120K)隨著溫度上昇均呈現”S-曲線(S-shape)”的現象，我們認為在低溫時 PL 峰值能量偏離 Varshni 曲線的原因是因為來自於帶尾(band-tail)的侷限態(localized state)復合發光造成，而在較高溫的區域(>120K)，可以看見樣品的放光會脫離侷限態的發光機制進入能帶間(band to band)的發光機制。由擬合的結果可以發現隨成長溫度下降(由 550 ⁰C 下降到 450 ⁰C)，在低溫(20K)的 PL 峰值能量與 Varshni 曲線的偏離量(ΔE_{20K})隨之減少(由 33.3meV 下降到 24.2meV)，詳細的偏離量如表五所示。偏離量會隨成長溫度下降而隨之減少，可能的原因為原子的遷移能力隨溫度增加而增強，使得分子束在噴發到成長基板上時，原子有足夠能量可以移動到自由能最低的位置，使得 GaAsSb 三元化合物進入亞穩態(metastable)或不穩態(unstable) 的區域，造成樣



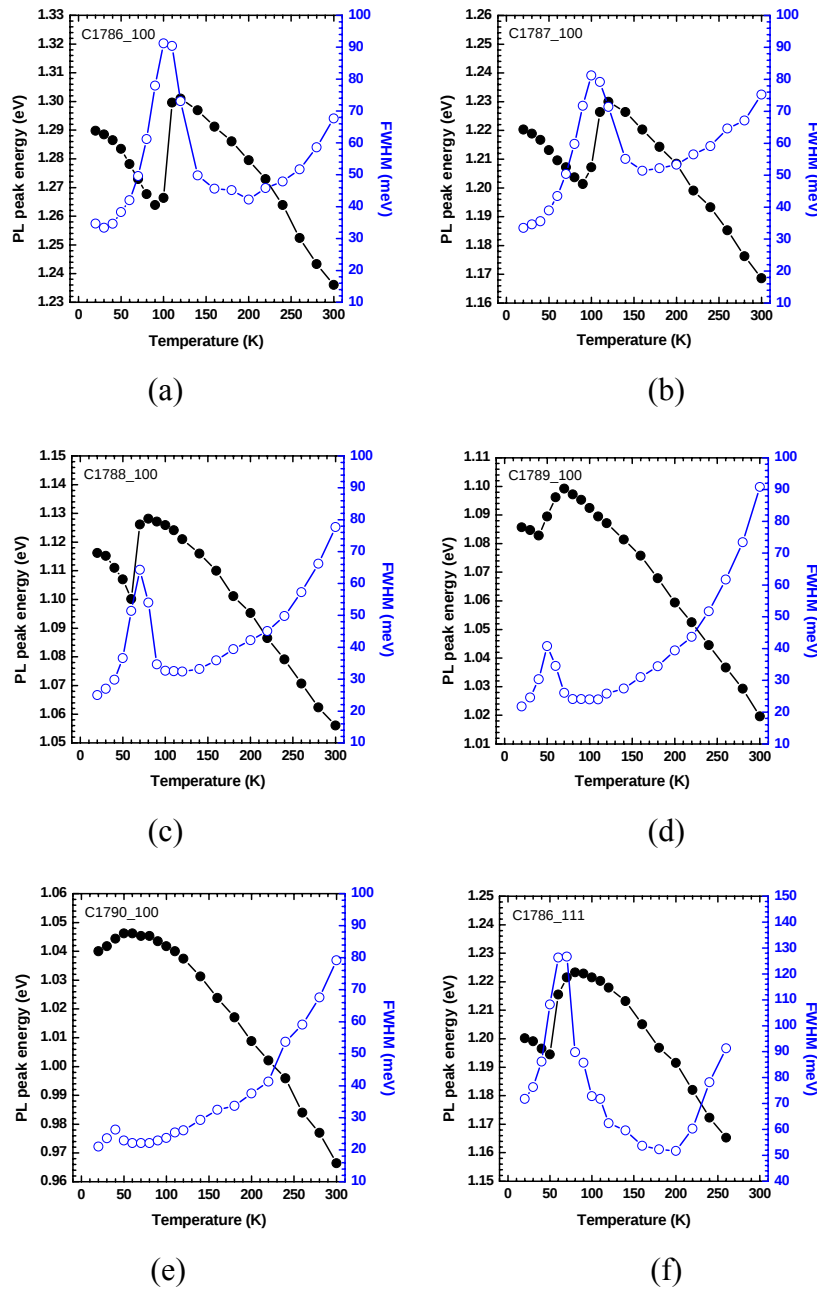
圖十二：各樣品的 PL 峰值能量對溫度的關係圖。利用 Varshni formula 擬合材料能隙隨溫度變化的關係。實心點為各樣品在不同溫度下的放光能量，虛線為擬合的 varshni 曲線， ΔE_{20K} 為在 20K 時實驗點的 PL 峰值能量與 Varshni 曲線的偏離量。

表五 利用 Varshni formula 擬合得到的擬合數值。 $E_g(0)$ 為材料在 0K 時的能隙， ΔE_{20K} 為在 20K 時實驗點的 PL 峰值能量與 Varshni 曲線的偏離量。

Sample No.	oriented	$T_{sub.}$ ⁰ C	HRXRD Sb composition	$E_g(0)$ (eV)	ΔE_{20K} (meV)
C1786	(100)	550	0.104	1.331	33.3
C1787	(100)	525	0.153	1.255	32.5
C1788	(100)	500	0.223	1.152	29.4
C1789	(100)	475	0.259	1.115	28.3
C1790	(100)	450	0.306	1.061	24.2
C1786	(111)	550	0.164	1.243	41.6
C1787	(111)	525	0.087 / 0.278	-	-
C1788	(111)	500	0.136 / 0.347	-	-
C1789	(111)	475	0.189 / 0.356	-	-
C1790	(111)	450	0.234 / 0.369	-	-

品裡成分的不均勻(composition disorder)，此結果和吸收譜分析結果中觀察到成長溫度影響能隙以下 tail 的變化(E_0)、和成長溫度影響室溫 PL 量測光譜與擬合曲線在低能量側的半高寬差(ΔE_1)有相同的結果，均可以發現隨成長溫度的上升，樣品成分的不均勻情況也隨之變的嚴重。成長在(111)B 方向樣品(C1786)的 PL 峰值能量與 Varshni 擬合的結果如圖十二中所示，在低溫(20K)的 PL 峰值能量與 Varshni 曲線的偏離量為 41.6meV，成長在(111)B 方向的樣品其偏離量大於成長在(100)方向的樣品，顯示成長在(111)B 方向 GaAs 基板上的樣品其成分的不均勻較為嚴重。

圖十三(a)~(e)與(f)分別為成長在(100)和(111)B 方向 GaAs 基板上的 GaAsSb 磊晶層樣品的 PL 峰值能量與半高寬(FWHM)對溫度的關係圖。由圖中可以發現所有樣品的 FWHM 對溫度

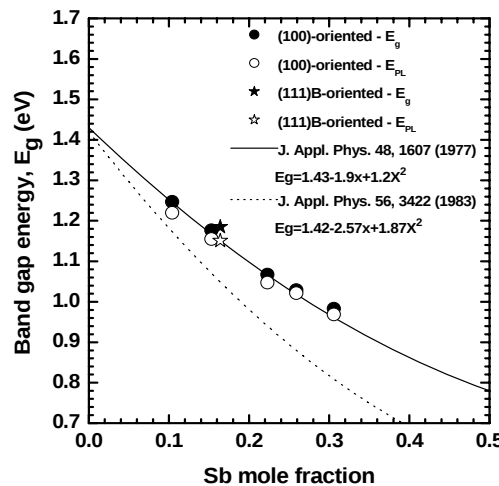


圖十三：PL 峰值能量與半高寬(FWHM)對溫度的關係圖。(a)-(e)為成長在(100)方向 GaAs 基板上之 GaAsSb 樣品的量測結果，(f)為成長在(111)B 方向 GaAs 基板上之 GaAsSb 樣品的量測結果。實心圓點和空心圓點分別為在不同量測溫度下的 PL 峰值能量和半高寬。

的變化呈現”反 S-曲線(inverse S-shape)“的現象，且反 S-曲線轉折的溫度介於 PL 峰值能量開始藍移至藍移的最高能量點間的溫度範圍內。以圖十三(d)成長在(100)方向 GaAs 基板上的樣品(C1789)為例子說明 PL 峰值能量與 FWHM 對溫度的變化關係。我們認為樣品 C1789 在低溫時主要放光機制為侷限態發光，隨著量測溫度的上升(20K-40K)，載子因溫度升高獲得熱能量(thermal energy)，使得載子有機會越過局部的能量障礙跳至更低能量的侷限態放光，所以 PL 峰值能量隨溫度上升而變小，且因為侷限態的態密度較低，隨溫度升高出現 band filling 的現象使得 FWHM 隨之變大。隨溫度上升至更高溫(40K-80K)時，載子獲得足夠熱能量可以跳脫侷限態至能帶放光，使得侷限態放光大幅減少，所以 FWHM 隨之變小。當溫度大於 80K 以後，因為大部分載子均跳至能帶間放光，故 PL 峰值能量隨溫度上升逐漸縮減，FWHM 也隨 thermal broadening 的現象逐漸變寬。

F：材料能隙(band gap energy)

圖十四為 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 三元化合物在室溫的材料能隙對 Sb 成分的關係圖。材料能隙是利用吸收譜和 PL 光譜圖的擬合結果得到，詳細的擬合結果示於表三與表四中。由圖中我們可以發現材料能隙經由 PL 光譜圖擬合得到的結果(E_{PL})比吸收譜擬合得到的結果(E_{g})來的低，而且兩種擬合方式所造成的能隙差異，會隨能隙以下的吸收斜率(E_0)和 PL 量測光譜與擬合曲線在低能量側的半寬差(ΔE)的增加而隨之變大。我們認為影響能隙的差異是由於成分的混亂所形成的帶尾能階不同所造成。PL 的譜型是由在帶尾能階和能帶上載子的熱分佈(thermally distribution)決定，當低載子注入的情況時，可能會因為佔據帶尾能階與能帶的載子數量差異不大，受到帶尾能階放光影響而過於低估材料能隙。然而材料吸收的部分能量會高於價電帶(valence band)到導電帶(conduction band)間的最小能量，其態密度會比在能帶邊界和帶尾能階中大的多，所以來自帶尾能階所造成的影響可以忽略。雖然會因此造成材料能隙擬合結果上的差異，但是由表三與表四的擬合結果中可以知道差異很小，最大的差異僅 2.2%，可知在我們的擬合結果中，使用兩種方式決定的材料能隙均有其參考價值。

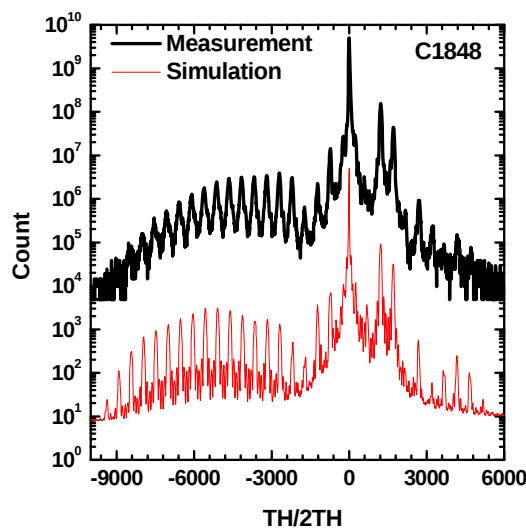


圖十四：GaAsSb 三元化合物在室溫下材料能隙對 Sb 成分之關係圖。材料能隙是利用吸收譜和 PL 光譜圖擬合得到。實心圓點(●)和空心圓點(○)分別為成長在(100)砷化鎵基板上的樣品，利用吸收譜和 PL 光譜圖擬合而得的能隙值。實心星型點(★)和空心星型(☆)點分別為成長在(111)B 砷化鎵基板上的樣品，利用吸收譜和 PL 光譜圖擬合而得的能隙值。實線曲線和虛線曲線分別為文獻[30]和文獻[16]中提及在室溫下材料能隙對 Sb 成分的關係曲線。

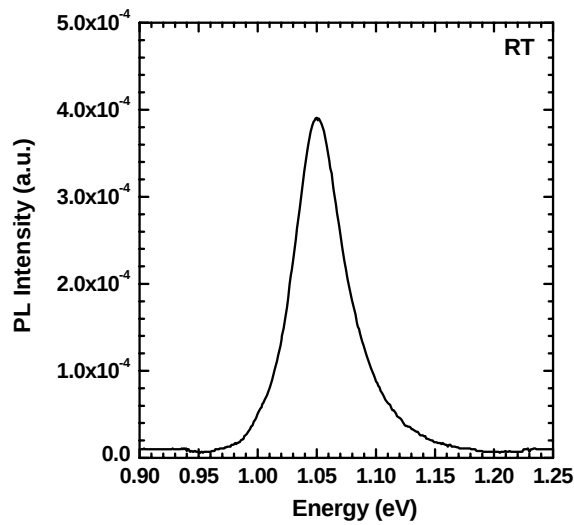
我們將實驗中所得的 GaAsSb 三元化合物能隙擬合結果與文獻中提出的材料能隙對 Sb 成分的關係做比較，如圖十四所示，實線與虛線分別為 Nahory et. al. [30]和 Castaño et. al. [16]提出的材料能隙對 Sb 成分的關係曲線。文獻中的樣品均是利用 liquid-phase epitaxy(LPE)成長，其能隙是由室溫 PL 的量測結果得知。利用 LPE 的成長三元材料時，在磊晶成長的過程中，液態的成分在降溫的過程中會隨著成分的析出而發生變化，因此所成長的三元材料時會沿成長方向形成成分的變化。PL 量測會因為不同的激發光源而探測到樣品不同的深度區域，而且材料的成分是利用 EPMA 量測方式所得，亦會因為深度的成分不均勻分佈造成量測上的差異，這可能是造成 Castaño et. al.提出的材料能隙對 Sb 成分的關係曲線與文獻[17,31]中利用吸收量測得到的結果有所差異的原因，而我們的實驗點與 Nahory et. al.和文獻[17,31]的結果相當吻合。

G : GaAsP/GaAs/GaAsSb 應力補償多重量子井結構

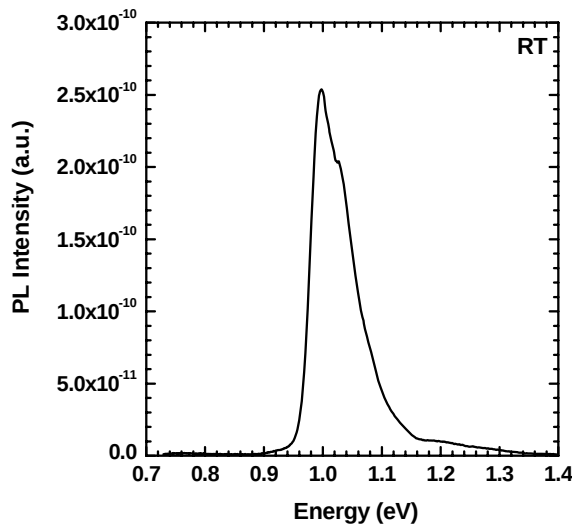
我們成功的成長出五週之 GaAsP/GaAs/ GaAsSb/GaAs/GaAsP 應力補償之多重量子井結構。圖十五為應力補償結構之樣品(C1848)的 HRXRD 量測結果，由衛星峰值(satellite peak)的 FWHM 可以顯示樣品的品質極佳。由 HRXRD 計算得知量子井結構中成分與厚度參數分別為 GaAs_{0.84}P_{0.16}/GaAs/GaAs_{0.69}Sb_{0.31} /GaAs/GaAs_{0.84}P_{0.16} 和 251Å/45.8Å/45.8Å/45.8Å / 251Å。圖十六為樣品 C1848 的室溫 PL 量測結果，其發光波長在 1180-nm (1.05eV)且 FWHM 為 50.8 meV。我們亦成長的成長出五週之應力補償多重量子井雷射樣品(C1975)，圖十七為雷射樣品在室溫的 PL 量測結果，顯示其發光波長為 1245-nm(0.996 eV)，由此可知應力補償之結構可作為在光纖通訊光源上極有潛力的主動層結構。



圖十五：五週之 GaAsP/GaAs/GaAsSb 應力補償多重量子井樣品(C1848)之 HRXRD 量測結果。粗實線和細實線分別為量測與模擬結果。



圖十六：五週之 GaAsP/GaAs/GaAsSb 應力補償多重量子井樣品(C1848)的室溫 PL 光譜圖。發光波長和半高寬分別為 1180-nm(1.05eV)與 50.8meV。

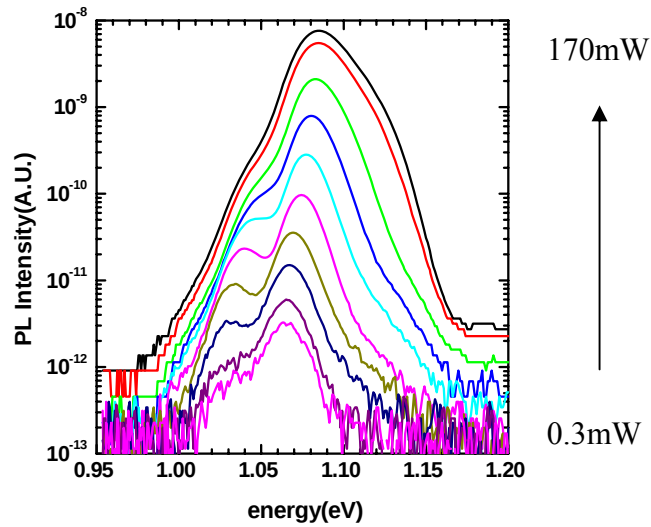


圖十七：五週之 GaAsP/GaAs/GaAsSb 應力補償多重量子井雷射結構(C1975)的室溫 PL 光譜圖。發光波長為 1245-nm(0.996eV)。

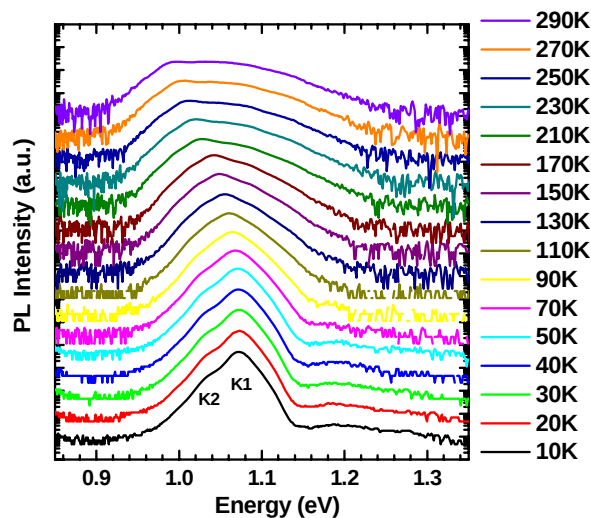
H : (111)B GaAsSb/GaAs 量子井結構

在(111)B 方向 GaAs 基板上成長五週之 GaAsSb/GaAs 多重量子井結構，量子井與位障層厚度分別為 5-nm 與 300-nm，量子井的成分為 $\text{GaAs}_{0.73}\text{Sb}_{0.27}$ 。圖十八為在低溫(10K)時不同激發光強度下的 PL 量測結果，可以發現 PL 之峰值能量隨激發光強度增加(0.3mW-170mW)藍位移了 21.5meV，由此特性可以得知(111)B 方向的 GaAsSb/GaAs 多重量子井為第二型量子井結構。圖中可以發現低能量側出現一明顯的放光側峰訊號，當激發光強度增加時，放光強度隨之增加，且漸漸的併入主要峰值，我們認為低能量的側峰訊號是由於侷限態(localized state)

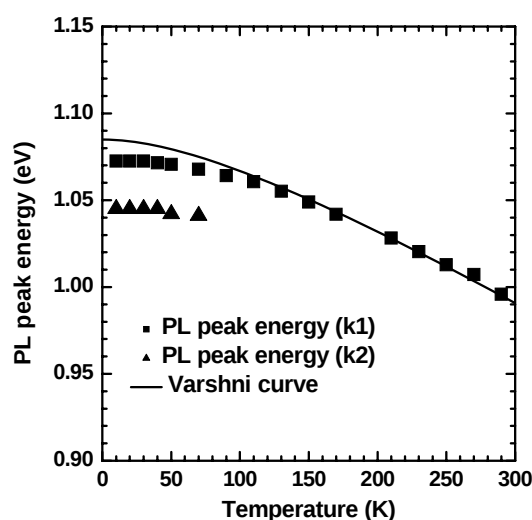
放光所致。當激發光強度逐漸增大時，在高能量側會出現一放光側峰訊號，這是因為較多的載子所造成的載子填充(carrier filling)現象。圖十九為變溫的 PL 量測結果。隨著量測溫度的上升(10K-70K)時，由於載子獲得足夠熱能量可以跳脫侷限態至能帶放光，使得侷限態放光大幅減少，當溫度大於 70K 以後，大部分載子均跳至能帶間放光。在高能量側的 PL 光譜譜型會隨溫度的增加而改變，這是因為載子的熱分佈(thermally distribution)隨溫度升高改變所致，而且可以發現隨溫度的變化與 Boltzmann 的分佈有相同趨勢。圖二十所示為 PL 峰值能量對溫度的關係圖。實心點為實驗的資料點，虛線為計算之 Varshni Curve。K1 與 K2 分別表示為高能量側和低能量側的低溫(<70K) PL 峰值能量。當溫度在大於 70K 時，可以發現 PL 峰值能量與 Varshni curve 有相同的趨勢，顯示其放光來自於 interband transition。溫度小於 70K 時，PL 峰值能量與 Varshni 曲線有所差異，在 10K 時兩者差異為 12.4meV，此差異遠小於 PL 的線寬(linewidth)，顯示在低溫放光仍為 interband transition。



圖十八：(111)B 方向 GaAsSb/GaAs 多重量子井樣品在低溫(10K)變激發光強度的 PL 量測結果。激發光強度變化為 0.3mW 至 170mW。



圖十九：(111)B 方向 GaAsSb/GaAs 多重量子井樣品變溫的 PL 量測結果。



圖二十：(111)B方向GaAsSb/GaAs多重量子井樣品之PL峰值能量對溫度的關係圖。實心點為實驗之資料點，虛線為計算之Varshni 曲線。

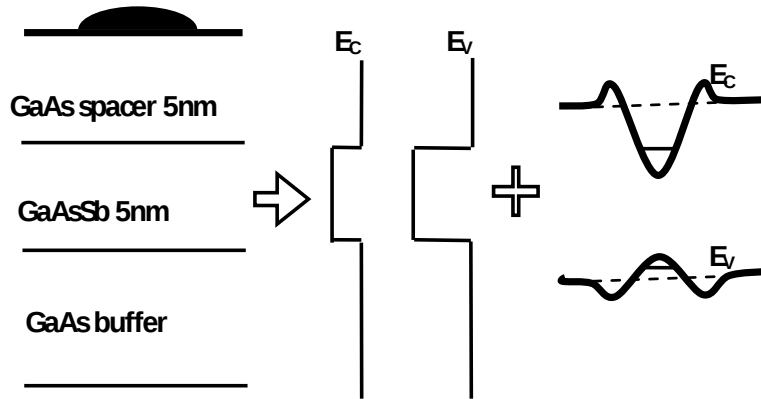
I：應力誘發(strain-induced)之銻砷化鎵量子點(quantum dot)結構

我們在 n-type (100)砷化鎵基板上成長 500-nm 的砷化鎵緩衝層，然後再依序成長銻砷化鎵/砷化鎵/砷化銻量子點，接著成長 500-nm 砷化鎵的覆蓋層，最後在覆蓋層上重複成長銻砷化鎵/砷化鎵/砷化銻量子點結構。內部與表面的銻砷化鎵/砷化鎵/砷化銻量子點結構分別用來分析光學特性與表面型態，詳細的成長結構如表六所示。銻砷化鎵/砷化鎵/砷化銻量子點結構的成長溫度為 490⁰C 之外，其餘成長溫度皆在 590⁰C 成長。量子點的成長速率為 0.085ML/sec。除了應力誘發(strain-induced)的量子點結構之外，我們亦用相同的長晶條件成長 2ML 的砷化銻量子點與 5nm 的銻砷化鎵單一量子井結構當作比較樣品，銻的成份約為 30%。由於上層的砷化銻量子點對下層的銻砷化鎵量子井產生局部應力，在砷化銻量子點正下方與邊緣處的銻砷化鎵，因為受到應力作用使得晶格分別產生伸展(tensile)形變和壓縮(compressive)形變，能帶示意圖如圖二十一所示。在與成長方向垂直的平面上，銻砷化鎵因為區域性的應力作用形成二維的量子侷限效應。由於銻砷化鎵量子井與砷化鎵異質介面為第二型量子井的能帶形式，電子與電洞分別侷限於砷化鎵位能障(barrier)與銻砷化鎵位能井，長晶方向也因為載子分佈所形成的三角位能井而受到侷限，因此形成三維的量子侷限效應。因應力誘發(strain-induced)的銻砷化鎵量子點為第二型量子井的能帶形式，載子濃度的多寡亦會造成放光能量的改變。

表六 應力誘發(strain-induced)之量子點樣品的長晶結構。

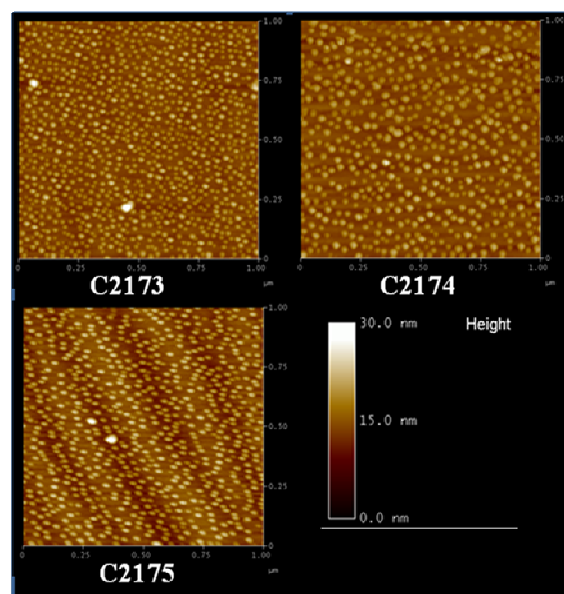
Sample No.	GaAs _{0.7} Sb _{0.3} thickness	GaAs thickness	InAs QDs thickness
C2173	5 nm	5 nm	2 ML
C2174	5 nm	10 nm	2 ML
C2175	-	-	2 ML
C2176	5 nm	-	-

在文獻中第二型銻化鎵量子點成長在砷化鎵基板上，其放光峰值會隨激發源的功率大小而改變[32]。在此研究中，我們成功的成長 strain-induced 的銻砷化鎵量子點結構，利用光激發螢光(photoluminescence, PL)和原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM)對樣品作量測與分析。



圖二十一：第二型量子井與應力誘發量子點的結構和能帶示意圖。

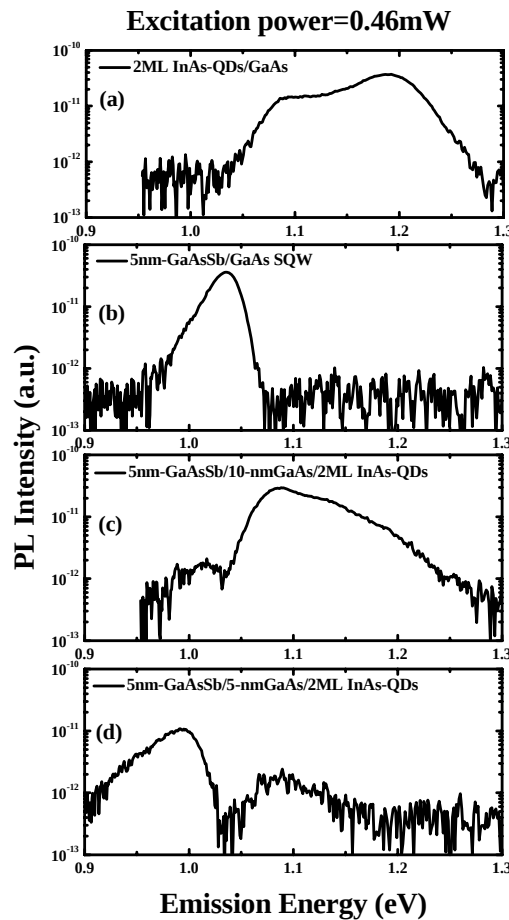
圖二十二為三個樣品(C2173-C2175)表面量子點的原子力顯微鏡影像圖。雖然表面與內部的量子點會因為成長披覆層與升降溫步驟上的差異，造成量子點型態的不同，但是我們認為表面量子點的型態與內部有披覆層的量子點型態在密度、大小和整體的均勻度有定性上的關連。圖二十二中可以得知 2ML 砷化銻量子點樣品(C2175)的量子點密度為 $5.9 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ，平均直徑與標準差分別為 18.4-nm 和 6.4-nm。而相隔 10-nm 砷化鎵間隔層的銻砷化鎵量子點結構的樣品(C2174)，其量子點密度下降至 $4.9 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ，平均直徑與其標準差則分別增加為 24.2-nm 和 6.9-nm。相隔 5-nm 砷化鎵間隔層的樣品(C2173)，其量子點密度增加至 $9.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ，且平均直徑(18.5-nm)與標準差(5.4-nm)清楚的顯示量子點整體均勻度有大幅度改善。雖然銻砷化鎵磊晶層並沒有超過臨界厚度，但是銻砷化鎵所產生的應力可能影響到上層砷化銻量子點的成長。對於相隔 10-nm 砷化鎵間隔層的樣品，由於銻砷化鎵與砷化銻量子



圖二十二：C2173、C2174 與 C2175 三個樣品的表面原子力顯微鏡(AFM)影像。

點相隔距離變大，使得應力的效應變小到幾乎可以忽略。然而在表面殘留的銻原子可能扮演活化劑(surfactant)的功用，用以改善原子的遷移能力，使得成長出直徑較大且密度較低的量子點。然而，相隔 5-nm 砷化鎵間隔層的樣品可能因為應力直接影響到量子點的形成，使得量子點的密度較高且有較佳的均勻度。

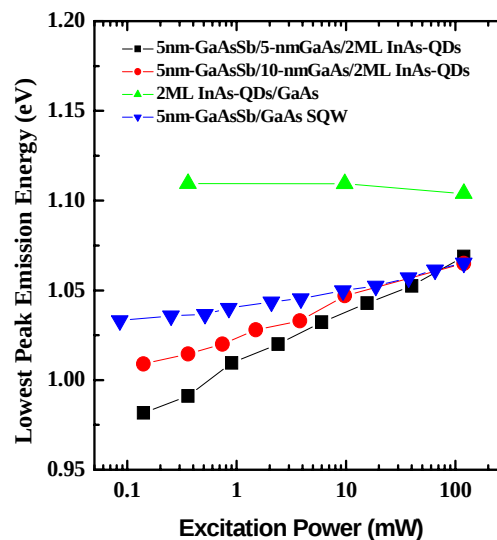
圖二十三所示為各樣品在 19K 的 PL 光譜圖。圖二十三(a)為 2ML 砷化銦量子點樣品(C2175)的 PL 光譜圖，可以由兩個高斯分佈(Gaussian distribution)擬合成兩個能量峰值分別為 1.109eV 和 1.188eV 的圖譜。而 GaAsSb/GaAs 單一量子井樣品(C2176)的 PL 光譜圖如圖二十三(b)所示，其放光的能量峰值為 1.036eV。由 C2176 的 PL 光譜圖中可以明顯的看到低能量側呈現指數(exponential)形式的譜型，這是因為磊晶層成分混亂(disorder)所造成的帶尾能階(tail states)放光所致[33]。由於 GaAsSb/GaAs 異質介面為第二型量子井的能帶形式，其電子存在於砷化鎵位能障(barrier)，而電洞則存在於銻砷化鎵位能井內，為一介面型態的復合放光，因此介面不平整會形成較多的侷限態(localized state)而影響復合放光，帶尾放光也因此較為明顯。圖二十三(c)為相隔 10-nm 砷化鎵間隔層的銻砷化鎵量子點樣品(C2174)之 PL 光譜圖，可以發現能量峰值為 1.086eV，非常接近單層 InAs 量子點樣品 C2175 的低能量峰值。由 AFM 的結果可以得知樣品 C2174 的量子點平均直徑大於樣品 C2175，使得樣品 C2174 的 PL 能量峰值略大於樣品 C2175。我們認為樣品 C2174 的能量峰值來自於砷化銦量子點的輻射放光，而較低能量的峰值(1.016eV)則是由於應力誘發的銻砷化鎵量子點輻射放光的訊號，其能量比銻砷化鎵單一量子井樣品(C2176)的能量峰值還要小。相較於主要的能量峰值強度，銻砷化鎵量子點的發光強度相對的非常微弱，這表示大部分的載子被頂端的砷化銦量子點捕捉，我們



圖二十三：C2173 - C2176 四個樣品在 19K 時的 PL 光譜圖。激發光強度為 0.46mW。

認為這是因為電洞無法由砷化銦量子點穿隧過 10nm 厚的砷化鎵間隔層到底部的銻砷化鎵量子點。圖二十三(d) 為相隔 10-nm 砷化鎵間隔層的銻砷化鎵量子點樣品(C2173)之 PL 光譜圖，其能量峰值為 0.992eV 和 1.09eV，分別為應力誘發的銻砷化鎵量子點與砷化銦量子點的輻射放光訊號。與銻砷化鎵單一量子井樣品(C2176)的能量峰值對照，應力誘發的銻砷化鎵量子點能量紅移約 44meV。由於砷化鎵間隔層厚度為 5-nm，被頂端的砷化銦量子點捕捉的電洞會有的機率穿隧到銻砷化鎵量子點中與電子復合放光，所以銻砷化鎵量子點的 PL 放光強度明顯的比樣品 C2174 來的強。

沿著磊晶成長方向，量子點的能帶是第二型能帶排列。為了檢驗第二型躍遷的模式，我們在 19K 下進行變激發光強度的 PL 光譜量測。圖二十四所示為在不同激發光強度下的能量峰值變化。我們可以發現砷化銦量子點(C2175)的峰值能量幾乎不隨激發光強度變化而改變，由此可知為這是第一型異質接面能帶排列。然而，對於結構中含有銻砷化鎵層的樣品(C2173、2174C 和 2176)均隨激發光強度增強而有藍移的現象。單一量子井的樣品(C2176)，載子濃度隨激發光強度增加而增加，使得在異質接面上的空間電荷增加，造成放光能量藍移的現象。對於第二型量子點而言，額外的二維空間侷限可能導致更強的電場，會造成更明顯的能量藍移現象。



圖二十四：C2173-C2176 四個樣品在 19K 時的 PL 峰值能量對激發光強度的關係圖。

結論

在本計畫中我們研究的主題為銻砷化鎵/砷化鎵(GaAsSb/GaAs)量子結構。首先我們利用等效質量法計算 GaAsSb/GaAs 第二型量子井結構的量子能階，藉由計算分析能帶彎曲效應、量子井結構厚度與成分對光增益的影響，以獲取最佳的結構設計。我們利用模擬計算來取捨發光波長與增益，由計算結果得知在量子井結構中使用厚度為 5-nm 的 GaAs 位障層時，可以獲得最佳特性。我們利用應力補償結構來達成上述結構並維持適當的光學侷限。除了模擬之外，也成功地成長出五週 GaAsP/GaAs/GaAsSb 應力補償之多重量子井結構。其室溫的 PL 顯示放光波長達 1245-nm。

我們同時在(100)與(111)B 方向 GaAs 基板上成長 GaAsSb/GaAs 塊材與量子井結構。我們發現樣品成長的溫度明顯的影響 GaAsSb 磊晶層中的 Sb 成分的變化，當成長溫度由 450⁰C 上昇到 550⁰C 時，樣品的 Sb 成分由 0.306 減少至 0.104。在高解析度 X-ray 量測中發現成長在(111)B 方向 GaAs 基板上的 GaAsSb 磊晶層，成長溫度低於 525⁰C 的樣品出現相分離(phase separation)的現象。我們利用吸收(absorption)與室溫 PL 的量測與分析結果，發現 GaAsSb 磊晶層成分的混亂(disorder)程度隨成長溫度升高而變的比較嚴重。(111)B 方向的多重量子井結構包括五週的 GaAs_{0.73}Sb_{0.27}/GaAs，厚度分別為 5-nm/300-nm。由 PL 之能量峰值隨溫度變化的關係中，與 varshni formula 擬合的結果有相同的趨勢，顯示其放光來自於 interband transition，且 PL 之峰值能量隨激發光強度的增加顯示明顯的藍位移，由此特性可以得知(111)B 方向的 GaAsSb/GaAs 多重量子井為第二型量子井結構。

我們亦成功成長出新型的 GaAsSb/GaAs 量子點結構。利用砷化銦(InAs)量子點當作應力子(stressor)，造成 GaAsSb/GaAs 量子井局部的應力變化，因而形成 GaAsSb/GaAs 量子點結構。與 GaAsSb/GaAs 量子井結構比較，可以發現 GaAsSb/GaAs 量子點在 19K 時的 PL 峰值能量紅移了 44meV。當 InAs 量子點與 GaAsSb 磊晶層之間的 GaAs 間隔層(spacer)為 5-nm 時，其量子點會有較高的密度與較佳的均勻度。

參考文獻

1. T. Takechuchi, Y. L. Chang, M. Leary, D. Mars, Y. K. Song, S. D. Eoh, H. C. Luan, L. M. Mantese, A. Tandon, R. Twist, S. Belov, D. Bour and M. Tan, "Al Contamination in InGaAsN Quantum Wells Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition and 1.3 μm InGaAsN Vertical Cavity Surface Emitting Lasers," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 43, pp. 1260-1263, 2004
2. J. A. Lott, N. N. Ledentsov, A. R. Kovsh, V. M. Ustinov and D. Bimberg, "Multiple stacks of InAs/InGaAs quantum dots for GaAs-based 1.3 μm vertical cavity surface emitting lasers," IEEE 16th Annual Meeting. 2, pp. 499-500, 2003
3. M. Yamada, T. Anan, K. Kurihara, K. Nishi, K. Tokutome, A. Kamei and S. Sugou, "High-performance 1.3- μm VCSELs with GaAsSb/GaAs quantum wells," IEEE 14th Annual Meeting. 2, pp. 598-599, 2001
4. M. B. Thomas, W. M. Coderre, and J. C. Wooley, "Energy gap variation in $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloys," Phys. Status Solidi A2, pp. K141-144, 1970
5. M. F. Grattton and J. C. Woolley, "Phase diagram and lattice parameter data for the $\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ system," J. Electron. Mater., vol. 2, pp. 455-464, 1973
6. M. Yamada, T. Anan, K. Kurihara, K. Tokutome, A. Kamei, K. Nishi and S. Sugou, "Low-threshold operation of 1.3- μm GaAsSb quantum-well lasers directly grown on GaAs substrates," IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 12, pp. 1041-1135, 2000
7. X. H. Zheng, D. S. Jiang, S. Johnson and Y. H. Zhang, "Structural and optical properties of strain-compensated GaAsSb/GaAs quantum well with Sb composition," Appl. Phys. Lett., vol. 83, pp. 4149-4151, 2003
8. S. R. Johnson, S. Chaparro, J. Wang, N. Samal, Y. Cao, Z. B. Zhen, C. Navarro, J. Xu, S. Q. Yu, D. J. Smith, C. Z. Guo, P. Dowd, W. Braun, and Y. H. Zhang, "GaAs-substrate-based long-wave active material with type-II band alignments," J. Vac. Sci. Technol. B 19(4), pp.1501 – 1504, 2001
9. P. Dowd, S. R. Johnson, S. A. Feld, M. Adamcyk, S. A. Chaparro, J. Joseph, K. Hilgers, M. P. Horning, K. Shiralagi and Y. H. Zhang, "Long wavelength GaAsP/GaAs/GaAsSb VCSELs on GaAs substrates for communications applications," Electron. Lett., vol. 39, pp. 987-988, 2003
10. P. Dowd, S. R. Johnson, S. A. Field, M. Adamcyk, S. A. Chaparro, J. Joseph, K. Hilgers, M. P. Horning, K. Shiralagi and Y. H. Zhang, Electron. Lett. vol. 39, pp.987-988, 2003
11. K. W. Goossen, E.A. Caridi, T. Y. Chang, J. B. Stark, D. A. B. Miller, and R. A. Morgan, "Observation of room temperature blue shift and bistability in a strained InGaAs-GaAs <111> self-electro-optic effect device," Appl. Phys. Lett., vol. 56, pp. 715-717, 1990
12. A. S. Pabla, J. Moodhead, R. Grey, G. J. Ressa, J. P. R. David, M. A. Pate, and P. N. Robson, "All-optical switching in a strained piezoelectric self-electro-optic effect device," Electron. Lett., vol. 30, pp.1521-1522, 1994
13. C. K. Sun, J. C. Liang, and X. Y. Yu, "Coherent acoustic phonon oscillation in semiconductor multiple quantum wells with piezoelectric fields," Phys. Rev. Lett., vol. 84, pp. 179-182, 2000
14. R. A. Hogg, T. A. Fisher, A. R. K. Willcox, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, D. J. Mowbray, J. P. R. David, A. S. Pabla, G. J. Ressa, R. Grey, J. Woodhead, J. L. Sanchez-Rojas, G. Hill, M. A. Pate, and P. N. Robson, "Piezoelectric-field effect on transition energies, oscillator strengths,

- and level widths in (111)B-grown (In,Ga)As/GaAs multiple quantum wells,” Phys. Rev. B, vol. 48, pp. 8491-8494, 1993
15. X. R. Huang, A.N. Cartwright, D. R. Harken, D. S. McCallum, Arthur L. Smiel, J. L. Sanchez-Rojas, A. Sacedon, E. Calleja, and E. Muñoz, “Per-carrier nonlinear optical response of [111]-oriented piezoelectric InGaAs/GaAs multiple quantum wells,” J. Appl. Phys., vol. 79, pp. 417-423, 1996
 16. J. L. Castaño, and J. Piqueras, “Photoluminescence and dpoing in liquid phase epitaxial GaAs_{1-x}Sb_x,” J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 3422-3426, 1983
 17. G. A. Antypas, and L. W. James, “Liquid Epitaxial Growth of GaAsSb and Its Use as a High-Efficiency, Long-Wavelength Thershold Photoemitter,” J. Appl. Phys., vol. 41, pp. 2165-2171, 1970
 18. W. F.Boyle and R.J. Sladek, “Piezoelectric stiffening and attenuation of ultrasonic wave in the n-type GaSb doped with sulfur,” Phys. Rev. B, vol. 12, pp. 673-679, 1975
 19. N. N. Ledentsov, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, D. Bimberg, A. E. Zhukov, M. V. Maximov, Zh. I. Alferov, and J. A. Lott, “Quantum-Dot Heterostructure Lasers,” IEEE J. Select. Top. Quantum Electron., vol. 6, pp. 148–160, 2000
 20. H. Lipsanen, M. Sopanen, and J. Ahopelto, “Luminescence from excited states in strain-induced In_xGa_{1-x}As quantum dots,” Phys. Rev. B, vol. 51, pp.13868-13871, 1995
 21. C. A. Chang, R. Ludeke, L. L. Chang, and L. Esaki, “Molecular beam epitaxy (MBE) of In_{1-x}Ga_xAs and GaSb_{1-y}Sb_y,” Appl. Phys. Lett, vol. 31, pp. 759-761, 1977
 22. T. Higashino, Y. Kawamura, M. Fujimoto, A. Kondo, H. Takasaki, and N. Inoue, “Molecular beam epitaxial growth and characterization of GaAs_{1-y}Sb_y layers on (111)B InP substrates,” Jpn. J. Appl. Phys. vol. 41, pp. 1012-1015, 2002
 23. K. Onabe, “Unstable region in quaternary III-V Quaternary Sdlid Solutions Composition Plane Calculated with Strictly Regular Solution Approximation,” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 21, pp. L323- L325, 1982
 24. G. B. Stringfellow, “Miscibility gaps and spinodal decomposition in III/V quaternary alloys of the type A_xB_yC_{1-x-y}D,” J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 404-409, 1983
 25. D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Chen, M. Kawaguchi, T. Kondo, E. Gouardes, J. Gemmer, C. Gmmer, F. Koyama and K. Iga, “Inclusion of strain effect in miscibility gap calculations for III-V semiconductors,” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, pp. 5751-5757, 2000
 26. E. J. Johnson, “Semiconductors and Semimetals,” edited by R. K. Willardson, and A. C. Beer (Academic New York), vol. 3, chap. 6.
 27. E. H. Reihlen, M. J. Jou, Z. M. Fang, and G. B. Stringfellow, “Optical absorption and emission of InP_{1-x}Sb_x alloys,” J. Appl. Phys., vol. 68, pp. 4604-4609, 1990
 28. Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” Physica, vol. 34, pp. 149-154, 1967.
 29. V. Swaminathan, A. T. Macrander, Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures, Chap. 1, pp. 18.
 30. R. E. Nahory, M. A. Pollack, J. C. Dewinter, and K. M. Williams, “Growth and properties of liquid-phase epitaxial GaAs_{1-x}Sb_x,” J. Appl. Phys., vol. 48, pp. 1607-1614, 1977
 31. M. B. Thomas, W. M. Coderre, and J. C. Wooley, “Energy gap variation in GaAs_xSb_{1-x} alloy,”

Phys. Status Solidi A 2, pp. K141-K143, 1970

32. F. Hatami, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, J. Brörer, F. Heinrichsdorff, M. Beer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Grele, J. Heydenreich, U. Richter, S. V. Ivanov, B. Ya. Meltser, P. S. Kopev, and Zh. I. Alferov, “Radiative recombination in type –II GaSb/GaAs quantum dots,” Appl. Phys. Lett., vol. 67, pp. 656-658, 1995
33. M. Diun, J. E. Cunningham, F. Quochi, and J. Shah, “Optical properties of strained antimonide-base heterostructures,” J. Appl. Phys., vol. 94, pp. 1506-1512, 2003