

# 分子束磊晶技術與原子力顯微術 在二六族化合物半導體奈米結構 之應用

## The Application of Molecular Beam Epitaxy and Atomic Force Microscopy in II-VI Compound Semiconductor Nano-Structures

周武清、楊祝壽、郭明錦、賴怡仁

Wu-Ching Chou, Chu-Shou Yang, Ming-Chin Kuo, Yi-Jen Lai

本文主要簡介分子束磊晶系統與原子力顯微鏡，並且介紹以分子束磊晶技術成長二六族化合物半導體奈米結構、以原子力顯微術與光激螢光譜觀察其表面特性與光學特性。最後對奈米發光二極體的製作過程作詳細討論。

In this works, the molecular beam epitaxy and the atomic force microscopy were introduced. The nano-structures based on the II-VI compound semiconductor were grown by molecular beam epitaxy. The surface morphologies and optical properties were studied using atomic force microscopy and photoluminescence. Finally, we also illustrated the growth process of the nano-light emitting diodes.

### 一、前言

二六族化合物半導體之發光波段涵蓋可見光到紫外光，因此可以應用在短波長光電元件上，諸如發光二極體、雷射二極體與光偵測器等，目前發白光的硒化鋅發光二極體已經被成功的開發出來，其亮度可達到 7 燭光以上，壽命已可超過 3000 小時。

由於磊晶技術的發展，使得量子井、量子線與

量子點等奈米結構的製作已經可以實現，尤其是量子點。由於量子點的三維尺寸都在數奈米至數十奈米之間，使得載子在量子點中受到極大的量子侷限效應<sup>(1,2)</sup>。因此，若以量子點結構製作之雷射二極體將可降低啟動電流 (low turn on current density)、提高增益性 (higher gain) 以及提高量子效率 (higher quantum efficiency)。目前已有許多二六族化合物半導體量子點被仔細地研究過，例如硒化鋅／硫化鋅

<sup>(3)</sup>、硒化鎘／硒化鋅<sup>(4,5)</sup>、碲化鋅／硒化鋅<sup>(6,7)</sup> 與碲化鎘／碲化鋅<sup>(8)</sup> 等自聚性量子點。甚至以硒化鎘／硒化鋅量子點所製作之雷射二極體也已經成功地被開發出來<sup>(9)</sup>。

在本文中，我們將介紹分子束磊晶系統與原子力顯微鏡，並且詳述二六族自聚性量子點的磊晶過程。以硒化鎘／硒化鋅與碲化鋅／硒化鋅自聚性量子點為例，利用原子力顯微鏡探究量子點的表面特性，並將碲化鋅自聚性量子點應用在發光二極體中。

## 二、實驗裝置

本文將以本實驗室之 NT-MDT Solver-P47 原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM) 及 Veeco Applied EPI 620 分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 系統為例，分別介紹原子力顯微鏡及分子束磊晶系統之基本裝置與工作原理。

### 1. 原子力顯微鏡

圖 1 為 NT-MDT Solver-P47 原子力顯微鏡的整體外形。原子力顯微鏡的操作模式可用探針與樣品間的作用力形式來作分類，當兩者之間為排斥力作

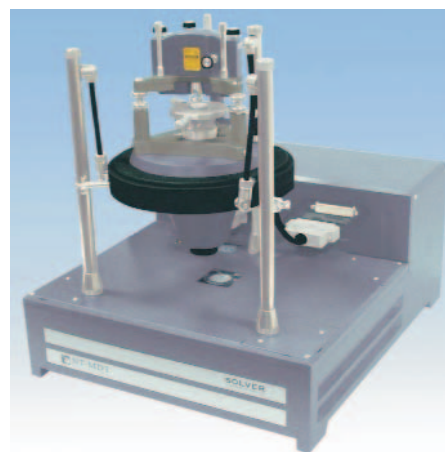


圖 1. NT-MDT SOLVER P47 原子力顯微鏡。

用時是接觸式，若是吸引力作用時則是非接觸式，而介於接觸式與非接觸式之間的就是半接觸式。在下文中將以圖 2 說明原子力顯微鏡的工作原理。

以接觸式為例，在掃描時利用一組懸樑臂 (cantilever) 及針尖 (tip，其成分為 Si 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，尖端直徑為 20 至 100 奈米) 組成之探針 (probe，如圖 3 所示)，將探針帶到靠近樣品表面數埃 (1 埃 = 0.1 奈米) 的距離，藉由針尖與樣品間產生的原子作用力，使懸樑臂產生位移，造成反射之雷射光在光偵測器上發生偏移，經由控制器 (controller) 將光偏移

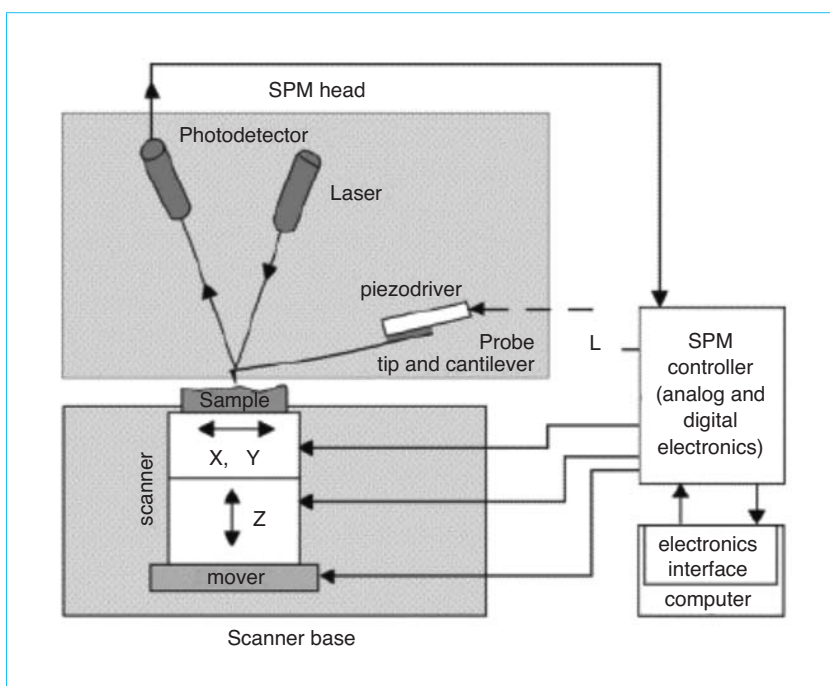


圖 2. 原子力顯微鏡工作原理示意圖。

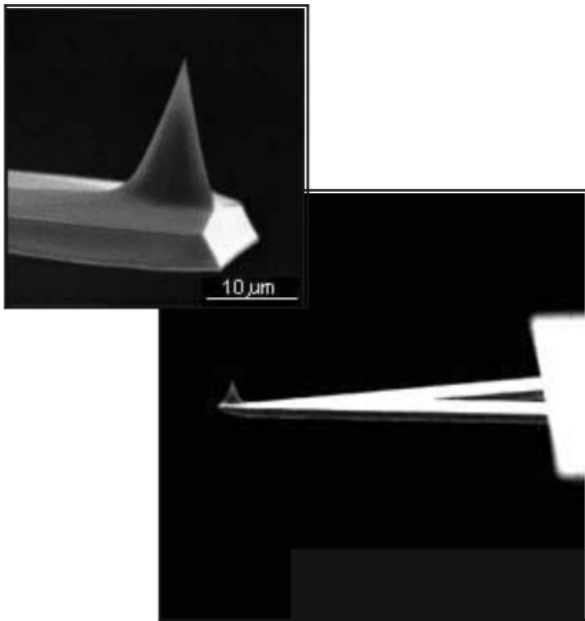


圖 3. 原子力顯微鏡之探針 (懸樑臂及針尖)。

量分析並轉變為電子訊號，最後傳回電腦將訊號轉換為高度差，因而測得樣品表面的結構形狀，此量測技術具有原子級的解析度。

對於非接觸式以及半接觸式而言，在掃描之前先使懸樑臂在自然共振的狀況下接近樣品，藉由針尖與樣品間的原子作用力會因兩者之間的距離而不同，相對的會影響探針的共振頻率，利用此共振頻率的變化量來呈現樣品的表面形貌。

原子力顯微鏡除了可以量測樣品表面的結構形狀外，根據不同的掃描模式與不同種類的探針還可以量測樣品的黏滯力 (adhesion force microscopy)、電阻散布 (spreading resistance imaging)、靜電力 (EFM)、磁力 (MFM) 以及探針蝕刻術 (voltage lithography) 等。

## 2. 分子束磊晶系統

分子束磊晶系統為一超高真空系統 ( $< 10^{-10}$  torr)，在此環境下，具有較低的成長速率 (可控制到  $0.1 \text{ \AA/s}$ )，因此可以精確的控制磊晶層的厚度。由於可以換裝不同元素且各自獨立的分子束源，我們可以組成不同成分的半導體化合物。所以分子束磊晶系統可以用來成長單一磊晶層 (epilayer)、單一量子井 (single quantum well)、多重量子井

(multiple quantum well)、複合量子井 (mixed quantum well)、量子點 (quantum dot) 等不同的結構。

Veeco Applied EPI 620 分子束磊晶系統 (圖 4) 是由兩個腔室 (載入腔及成長腔)、三個抽真空幫浦、六支分子束源以及一個反射式高能電子繞射裝置 (reflection high energy electron diffraction, RHEED) 所組成。

載入腔 (introduction chamber) 屬於高真空區的環境，與成長腔之間以手動的閥門 (I-G valve) 隔開，基板在此經由傳送軸 (transfer rod) 送入成長腔中。成長腔 (growth chamber) 屬於超高真空的環境，其上方有一個基板的固定座，下方為六支分子束鎗 (effusion cell)，每支分子束鎗各自擁有一片氣動式的分子束源擋板 (source shutter)。除了個別的分子束源擋板之外，另外中間還有一個主要擋板 (main shutter)，將待成長的基板與分子束源隔開來。

瓣膜幫浦 (diaphragm pump) 與渦輪幫浦 (Turbo V-250) 對載入腔進行初抽，當渦輪幫浦達到  $56 \text{ krpm}$  時真空度可達到  $1 \times 10^{-8}$  Torr 以下。而成長腔則是藉由冷凝幫浦 (cryo-pump) 的低溫葉片吸附分子，使真空度達到  $1 \times 10^{-10}$  Torr 以下。除此之外，成長腔的壁室夾層空間可藉由填充液態氮 (LN<sub>2</sub>) 來降低成長腔壁的溫度，也可以吸附殘餘的氣體分子以提高成長腔內的真空度，降低殘餘氣體分子進入磊晶結構的機會。

目前實驗室中的六個分子束源都已裝載分子束源，分別為錳 (Mn)、硒 (Se)、碲 (Te)、鋅 (Zn)、

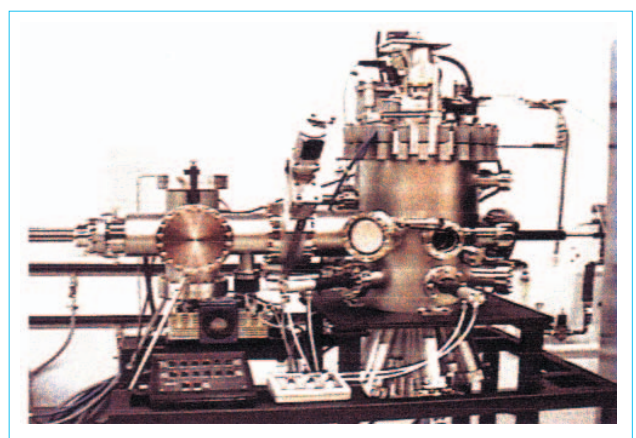


圖 4. Veeco Applied EPI 620 分子束磊晶系統。

鎘 (Cd) 以及做為 *n*-type 摻雜的氯化鋅 (ZnCl<sub>2</sub>)。其中鎘使用標準的分子束源鎗 (standard effusion cell)，鋅、碲、硒、鎘以及氯化鋅則使用低溫的分子束源鎗 (low temp. effusion cell)，其元素的純度都是 99.9999% 的固體分子束源。藉由電阻加熱的方式控制分子束源鎗的溫度，以控制分子束源的流量，達到我們預期的磊晶條件。

反射式高能電子繞射裝置藉由調制電場調變位置和亮度，使高能量的電子經過晶格的繞射，投影於顯示幕上，由此監控磊晶的品質。

### 三、二六族奈米結構之製作

成長二六族化合物半導體大部分以砷化鎵作為基板，其優點為價格便宜且與硒化鋅晶格常數相近，因此在成長量子點前會先成長硒化鋅磊晶層當作緩衝層。

在成長硒化鋅緩衝層之前，先利用 H<sub>2</sub>O : NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10 : 1 : 1 的化學溶液清洗砷化鎵基板 2 分鐘，以去除砷化鎵表面的氧化物<sup>(8)</sup>，然後將清洗完的基板迅速送入真空腔內，在成長腔中將基板加熱至 650 °C 以清除表面殘餘的氧化物，由反射式高能電子繞射裝置所產生的電子以小角度入射基板表面而造成的繞射圖形判斷其表面達最佳磊晶條件時，降溫至 350 °C 成長硒化鋅磊晶層。但由於在三五族砷化鎵基板上成長硒化鋅磊晶層會產生三硒化二鎵的缺陷<sup>(9)</sup>，因此在降溫時開鋅分子束源，減少缺陷的產生。硒化鋅緩衝層包含兩部分：利用強化遷移磊晶法 (migration enhance epitaxy, MEE) 先成長數個原子層的硒化鋅後，如圖 5 所示。再利用傳統分子束磊晶法成長 20 奈米的硒化鋅磊晶層。此方法成長出的硒化鋅緩衝層比直接在砷化鎵基板上成長硒化鋅緩衝層能得到較平整的表面，其高低差可達 ± 1 奈米。在此一平面上我們成長碲化鋅量子點結構，也將強化遷移磊晶法應用於量子點結構的成長，此成長方式有助於量子點的形成與尺寸分布。由 RHEED 的繞射圖形由線形 (streaky) 變化成點狀 (spotty) 可看出量子點的形成。在碲化鋅／硒化鋅量子點結構中，其最佳的成長溫度為 260 °C，覆蓋厚度介於 2.0 至 4.0 個原子

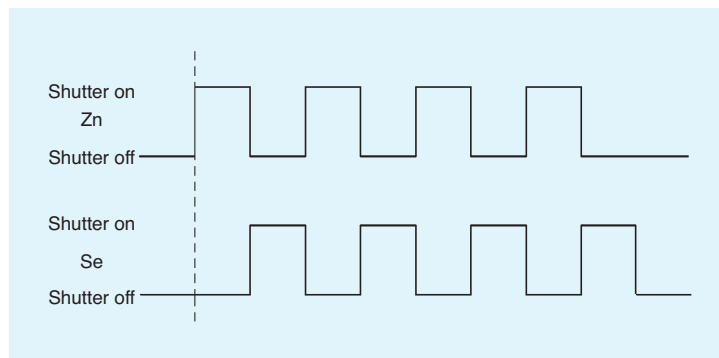


圖 5. 強化遷移磊晶法用於成長硒化鋅緩衝層的示意圖，此方法也用於成長量子點結構。

層之間，藉由 NT-MDT Solver-P47 原子力顯微鏡與光激螢光量測系統，觀察碲化鋅量子點的表面型態與光學特性。

### 四、表面分析、物性量測及元件應用

#### 1. 硒化鎘／硒化鋅自聚性量子點

一般而言，以原子力顯微鏡觀察樣品的表面形貌。舉例來說，可以藉由原子力顯微鏡觀察硒化鎘／硒化鋅自聚性量子點 (CdSe/ZnSe self-assembled quantum dots) 在不同硒化鎘覆蓋厚度下的表面形貌變化，證實硒化鎘／硒化鋅量子點是以 Stranski-Krastanov 磊晶模式 (S-K growth mode) 成長。圖 6(a) 為只有硒化鋅緩衝層的樣品表面，其表面的平均不平整度 (average roughness) 小於 2.8 埃；圖 6(b) 為覆蓋於硒化鋅緩衝層上之硒化鎘的厚度小於臨界厚度 (critical thickness, H<sub>c</sub>) 時的樣品表面，此臨界厚度約為 2.7 個原子層 (MLs) 左右，在這個範圍內，硒化鎘是以二維的磊晶模式進行成長，在原子力顯微鏡的觀測下，並沒有看到明顯的三維島狀結構，不過由於界面 (interface) 間應力 (stress) 的影響，使得表面的平整度較只有硒化鋅緩衝層的樣品表面略為差了一些；圖 6(c) 為硒化鎘的覆蓋厚度超過臨界厚度時的樣品表面，在原子力顯微鏡的觀測下，可以看到明顯的三維量子點結構，其平均密度約為 2.3 × 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>。換句話說，當硒化鎘的覆蓋厚度超過臨界厚度時，由於結構中累積足夠的應力，因此表面開始形成量子點結構以釋放應力，這

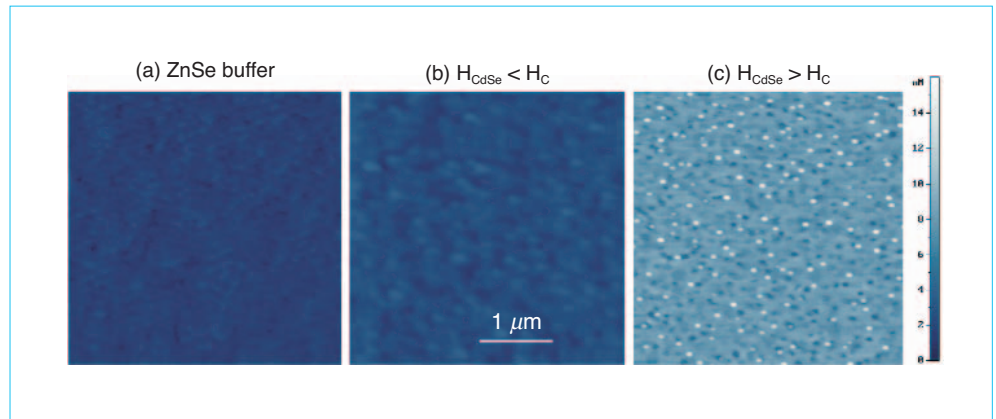


圖 6. 碲化鎘自聚性量子點的二維原子力顯微影像。

種二維轉變為三維的磊晶模式，即為 Stranski-Krastanov 磊晶模式。

## 2. 碲化鋅／硒化鋅自聚性量子點

圖 7 為碲化鋅／硒化鋅自聚性量子點 (ZnTe/ZnSe self-assembled quantum dots) 的二維原子力顯微影像，其中碲化鋅的覆蓋厚度為 3.0 個原子層。由圖上我們可以清楚的觀察到島狀結構的碲化鋅量子點，量子點的密度為  $1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，其平均寬度與高度分別為 40.5 奈米與 7.86 奈米。以光激螢光譜探討不同碲化鋅覆蓋厚度的樣品之光學特性，圖 8 是碲化鋅覆蓋厚度分別為 2.5、3.0、3.5 與 4.0 個原子層碲化鋅量子點的光激螢光譜，其中光子能量在 2.800 電子伏特附近的譜峰是由硒化鋅磊晶層所造成的近能隙螢光。對於 2.5、3.0、3.5 與 4.0 個原

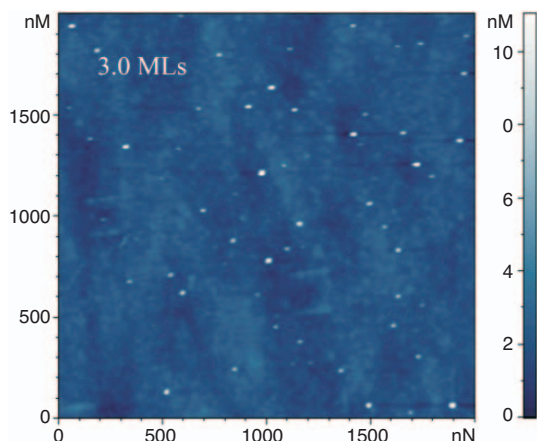


圖 7. 碲化鋅／硒化鋅自聚性量子點的二維原子力顯微影像。

子層碲化鋅量子點的螢光則分別位在 2.282、2.181、2.066 與 1.958 電子伏特。當覆蓋厚度增加時，譜峰值有紅位移的現象，意味著碲化鋅量子點的大小隨著覆蓋厚度遞增。

## 3. 碲化鋅自聚性量子點的應用

將上述的碲化鋅自聚性量子點應用在發光二極體上。圖 9 是碲化鋅自聚性量子點發光二極體的結構圖。以負型碲化鎘 (載子濃度 =  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 為基板，在厚度 700 奈米的負／正型碲化鋅磊晶層之間，成長無摻雜的碲化鋅／硒化鋅量子點結構，其中碲化鋅覆蓋厚度為 3.0 個原子層，而無摻雜碲化鋅磊晶層為 10 奈米。當外加偏壓時，此發光二極體發橘色光 (如圖 10 所示)。其室溫電致螢光的發光波段在 582.1 至 629.3 奈米之間。

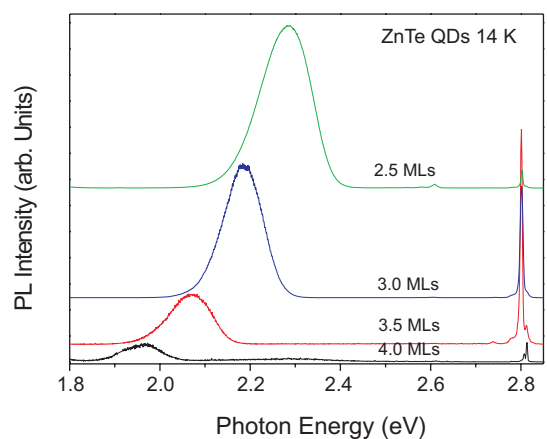


圖 8. 碲化鋅自聚性量子點的光激螢光譜，碲化鋅的覆蓋厚度分別為 3.0、3.5 與 4.0 個原子層。

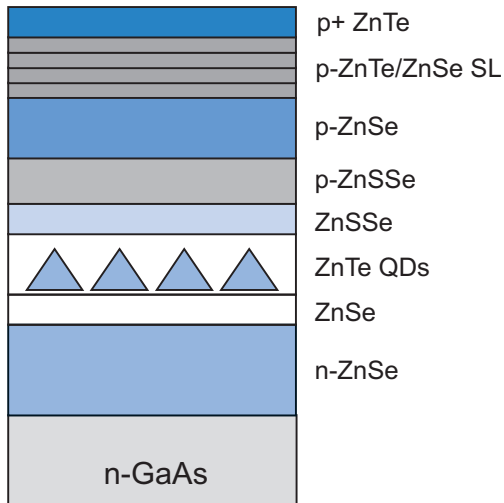


圖 9. 碲化鋅自聚性量子點發光二極體的結構圖。

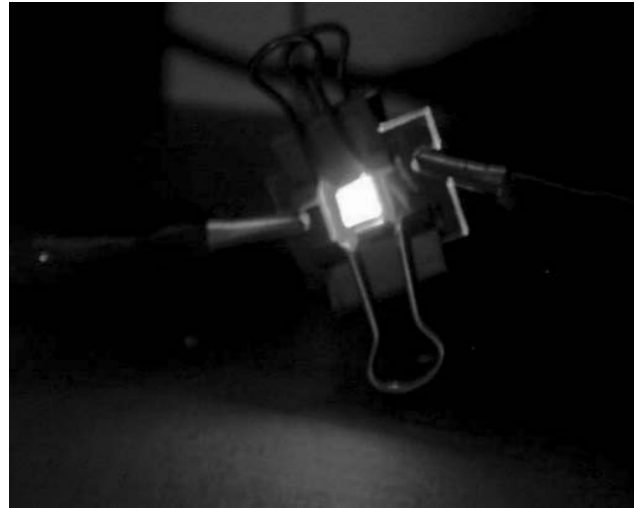


圖 10. 碲化鋅自聚性量子點發光二極體的電致螢光。

## 五、結語

在本文中，筆者簡介分子束磊晶系統與原子力顯微鏡，並且介紹二六族化合物半導體奈米結構的製作過程。以碲化鎘／碲化鋅與碲化鋅／碲化鋅自聚性量子點為實例，簡述其物理特性，並將碲化鋅自聚性量子點應用於發光二極體中。

## 參考文獻

1. M. Shima, Y. Sakuma, Y. Awano, and N. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 441 (2000).
2. A. J. Shields, M. P. O'Sullivan, I. Farrer, D. A. Ritchie, R. A. Hogg, M. L. Leadbeater, C. E. Norman, and M. Pepper, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3673 (2000).
3. T. Tawara, S. Tanaka, H. Kumano, and I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 235(1999).
4. J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 214 (1999).
5. M. Strassburg, T. H. Deniozou, A. Hoffmann, R. Heitz, U. W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. Schwedhelm, K. Lischka, and D. Schikora, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 685 (2000).
6. J. Lee, W. C. Chou, and G. J. Jan, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2082 (2002).
7. M. C. Kuo, C. S. Yang, P. Y. Tseng, J. Lee, J. L. Shen, W. C. Chou, Y. T. Shih, C. T. Ku, M. C. Lee, and W. K. Chen, *J. Cryst. Growth*, **242**, 533 (2002).
8. G. Karczewski, S. Maćkowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3011 (1999).

9. R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, and D. Gerthsen, *J. Appl. Phys.*, **86**, 5578 (1999).
10. S. K. Hong, E. Kurtz, J. H. Chang, T. Hanada, M. Oku, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 165 (2001).
11. A. Taïke, M. Kawata, T. Kikawa, M. Momose, J. Gotoch, and S. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6165 (1997).

周武清先生為美國紐約州立大學物理博士，現任國立交通大學電子物理學系教授。

楊祝壽先生為中原大學應用物理所博士，現任國立交通大學電子物理所博士後研究員。

郭明錦先生現就讀於中原大學應用物理所博士班。

賴怡仁先生現就讀於中原大學應用物理所博士班。

Wu-Ching Chou received his Ph.D. in physics from the State University of New York at Buffalo, USA. He is currently a professor in the Department of Electro-physics at National Chiao Tung University.

Chu-Shou Yang received his Ph.D. in physics at Chung Yuan Christian University. He is currently a post doctor researcher in the Department of Electro-physics at National Chiao Tung University.

Ming-Chin Kuo is a Ph.D. candidate in physics at Chung Yuan Christian University.

Yi-Jen Lai is a Ph.D. student in the Physics Department at Chung Yuan Christian University.