

國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所

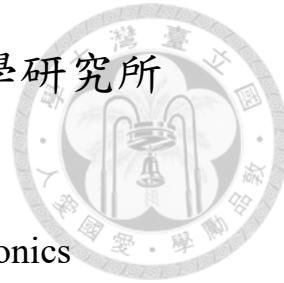
碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics

College of Electrical Engineering & Computer Science

National Taiwan University

Master's Thesis



GaAsBi / GaAs 奈米結構的成長與特性分析

Growth and Characterization of GaAsBi/GaAs

Nanostructures

張世喆

Shi-Zhe Zhang

指導教授：林浩雄 博士

Advisor: Hao-Hsiung Lin, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July 2024

# 口試委員會審定書



國立臺灣大學碩士學位論文

## 口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE  
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

GaAsBi / GaAs 納米結構的成長與特性分析  
Growth and Characterization of GaAsBi/GaAs  
Nanostructures

本論文係張世喆君（學號 R11941126）在國立臺灣大學光電工程  
學研究所完成之碩士學位論文，於民國 113 年 7 月 24 日承下列考試委  
員審查通過及口試及格，特此證明

The undersigned, appointed by the Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics, on 24 July 2024 have examined a Master's thesis entitled above presented by ZHANG, SHI-ZHE (student ID: R11941126) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

(指導教授 Advisor)

林浩維 黃朝興 翁宇中

王智祥

吳育任

所長 Director: \_\_\_\_\_

## 致謝

碩士班轉眼間就到了畢業的時候，還記得剛入學時我對磊晶領域一無所知，而現在我對其已有了一定的瞭解和掌握。



首先要感謝我的指導教授林浩雄老師，老師溫文爾雅，博學多識，是我研究上的引路人，在我對研究感到迷茫之時，您總是慷慨地向我傳授您寶貴的知識與經驗，也會經常分享您的人生故事，教導我為人處世的重要道理。其次我要感謝周結學長，周結學長關照我的實驗進度，教會我各種量測手段，在我遇到問題時會跟我一起分析，讓我對 MBE 有了更深入的瞭解。當然也要感謝佳哲學長不僅教會了我如何長晶，還教會我很多 GaAs 的必備知識。同樣感謝晏廷老哥，陪我和 MBE 度過長晶的無數夜晚，也感謝仁碩一直帶我去吃美食，哥們的營養從未落下。

此外，我非常感激昱鈞、Jack、昭俊、連晉以及康榮五位學長在研究上的寶貴指點，感謝莘瑜、天奎、逸翔、昱鈞和瀚文的各種幫助和支持。

最後，我還要感謝我的家人，感謝父母、爺爺奶奶、姥姥、小姨在這兩年中對我生活上的支持，他們給予了我堅持下去的信心。特別要感謝我的姥爺，雖然他不能親眼看到我的成就，但我知道他的鼓勵和智慧一直伴隨著我。

謹以此文獻給我的家人。

## 中文摘要



我們在半絕緣偏斜角為 $\pm 0.1^\circ$ 的砷化鎵(001)基板，半絕緣偏斜角為 $\pm 0.1^\circ$ 的砷化鎵(111)A 基板上用分子束磊晶法成長了 GaAs buffer 和 GaAsBi 薄膜，這層 buffer 我們以  $1\mu\text{m}/\text{h}$  的速率成長，成長溫度落在  $650^\circ\text{C}$ ， $\text{As}_2/\text{Ga}$  BEP 維持在 6。而在磊晶層的部分，我們以  $0.33\mu\text{m}/\text{h}$  的速率成長，將  $\text{As}_2/\text{Ga}$  的 BEP 比從 3 逐漸調整至 2， $\text{Bi}/\text{Ga}$  的 BEP 比從 0.084 逐漸調整至 0.12，並逐漸降低長晶溫度。

對於(111)A 基板的樣品，我們使用 SEM 在樣品上觀察到了奈米線(NWs)的出現，我們通過 EDX 的結果和僅成長 buffer 的樣品確定了奈米線為純 GaAsBi 的材料而非 core shell 的結構，也排除了 Vapor-Liquid-Solid 的生長機制。根據成長條件我們找到了最適合 GaAsBi NW 成長的 growth window，我們發現最佳生長溫度為  $300^\circ\text{C}$ ， $\text{As}_2/\text{Ga}$  BEP 比率為 2 且  $\text{Bi}/\text{Ga}$  BEP 比率範圍在 0.1-0.12 之間時有助於奈米線的成長。我們獲得了具有 1:10 縱橫比的砷化鎵鈷奈米線。此外，通過 TED 分析，我們在奈米線的頂部發現了 twinning 的存在。

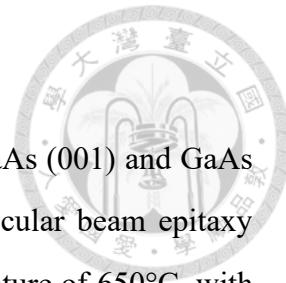
對於(001)基板的樣品，我們使用了 HRXRD、SEM、EPMA 和 RSM 這些儀器和技術進行量測。我們先用 HRXRD 的結果判斷磊晶品質，再用 SEM 確定樣品表面是否有液滴，鈷的組成則通過電子探針微區分析和倒置空間映射進行了分析，從 RSM 的結果也得到了磊晶層的 relaxation。我們樣品大部分的砷化鎵鈷層是鬆弛的。

從測量結果來看，降低生長溫度對磊晶層中鈷含量的影響似乎並不顯著，但這一改變可以有效降低磊晶層的弛豫程度。在低溫生長條件下，我們觀察到鈷原子的粘附係數接近 1。僅提升  $\text{Bi}/\text{Ga}$  的 BEP 比例，我們的樣品中鈷含量也會線性的增加而不受其他條件影響。同時，較高的鈷含量也會導致更高弛豫程度。然而在僅降低  $\text{As}_2/\text{Ga}$  的 BEP Ratio 的樣品中，降低  $\text{As}_2/\text{Ga}$  BEP 比率能夠顯著降低 Relaxation

的程度。然而，隨著 As 量的減少，Relaxation 的降低幅度也會逐漸變小。

關鍵字：分子束磊晶、鉻砷化鎵奈米線、鉻砷化鎵薄膜、鉻砷化鎵應變





## Abstract

We grew GaAs buffer and GaAsBi films on semi-insulating GaAs (001) and GaAs (111)A substrates with a misorientation angle of  $\pm 0.1^\circ$  using molecular beam epitaxy (MBE). The buffer layer was grown at a rate of 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  at a temperature of 650°C, with an As<sub>2</sub>/Ga BEP ratio maintained at 6. For the epitaxial layer, we grew it at a rate of 0.33  $\mu\text{m}/\text{h}$ , gradually adjusting the As<sub>2</sub>/Ga BEP ratio from 3 to 2 and the Bi/Ga BEP ratio from 0.084 to 0.12, while gradually lowering the growth temperature.

For the samples on the (111)A substrate, we observed the formation of nanowires (NWs) using SEM. EDX results and samples with only the buffer layer confirmed that the nanowires were made of pure GaAsBi material rather than a core-shell structure, and we ruled out the Vapor-Liquid-Solid growth mechanism. Based on growth conditions, we identified the optimal growth window for GaAsBi NWs. We found that the best growth temperature was 300°C, with an As<sub>2</sub>/Ga BEP ratio of 2 and a Bi/Ga BEP ratio range of 0.1-0.12, which facilitated NW growth. We obtained GaAsBi nanowires with an aspect ratio of 1:10. Additionally, TED analysis revealed the presence of twinning at the tops of the NWs.

For the samples on the (001) substrate, we used HRXRD, SEM, EPMA, and RSM for measurements. We assessed the epitaxial quality using HRXRD results, confirmed the presence of droplets on the sample surface using SEM, and analyzed the bismuth composition through EPMA and reciprocal space mapping (RSM), which also revealed the relaxation of the epitaxial layer. Most of the GaAsBi layers in our samples were relaxed.

Our measurement results indicate that lowering the growth temperature does not significantly affect the bismuth content in the epitaxial layer, but it effectively reduces the relaxation degree of the epitaxial layer. Under low-temperature growth conditions, we observed that the sticking coefficient of bismuth atoms approached 1. By only increasing the Bi/Ga BEP ratio, the bismuth content in our samples increased linearly without being affected by other conditions. However, higher bismuth content also led to higher relaxation. In samples where only the As<sub>2</sub>/Ga BEP ratio was decreased, lowering the

As<sub>2</sub>/Ga BEP ratio significantly reduced the degree of relaxation. However, as the arsenic amount decreased, the reduction in relaxation also gradually diminished.

**Keywords:** Molecular beam Epitaxy, GaAsBi nanowires, GaAsBi films, Strain in GaAsBi



# 目次

口試委員會審定書 .....	I
致謝 .....	II
中文摘要 .....	III
Abstract.....	V
目次 .....	VII
圖次 .....	IX
表次 .....	XI
第一章 序言 .....	1
1.1 研究背景及研究目的 .....	1
1.2 論文架構 .....	2
第二章 樣品成長 .....	3
2.1 樣品成長 .....	3
第三章 (111)A 樣品量測與分析.....	5
3.1 奈米線的表面形貌 .....	5
3.2 奈米線晶體結構 .....	9
第四章 (001)樣品量測與分析 .....	12
4.1 薄膜的表面形貌 .....	12
4.2 晶格結構與 Bi 成分 .....	14





4.2.1	HRXRD 和 EPMA 的結果分析.....	14
4.2.2	磊晶層應力應變的分析與理論推導.....	19
4.2.3	彈性模量 .....	23
4.2.4	倒置空間映射圖譜結果分析 .....	24
4.2.5	HRXRD 與 RSM (004)面結果的聯繫.....	37
4.2.6	RSM 和 EPMA 的 Bi 含量.....	39
4.3	Bi/Ga BEP Ratio 對 EPMA 的 Bi 含量 .....	40
4.4	Relaxation 和磊晶條件的關係.....	41
4.4.1	Relaxation 的理論模型.....	41
4.4.2	磊晶溫度和 Bi 含量及 Relaxation 的關係.....	42
4.4.3	Bi/Ga BEP Ratio 和 Bi 含量及 Relaxation 的關係 .....	43
4.4.4	As <sub>2</sub> /Ga BEP Ratio 和 Bi 含量及 Relaxation 的關係 .....	44
4.4.5	臨界厚度 .....	45
第五章	結論 .....	47
參考文獻 .....		48

## 圖次

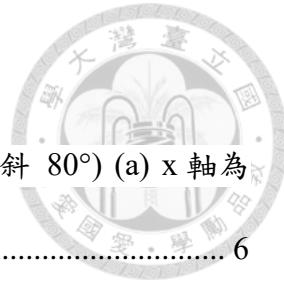


圖 3.1.1 在 GaAs 襯底上生長的 GaAsBi 奈米線的表面形貌(傾斜 80°) (a) x 軸為 Bi/Ga BEP 比值而 y 軸為 As <sub>2</sub> /Ga BEP 比值。 .....	6
圖 3.1.2 在 GaAs 襯底上生長的 GaAsBi 奈米線的表面形貌(傾斜 80°) (b) x 軸為 Bi/Ga BEP 比值而 y 軸為成長溫度。 .....	7
圖 3.1.3 S0936C、S0937C 和 S0945C 的表面形貌(傾斜 80°)。 .....	8
圖 3.2.1 GaAsBi NWs (a)HAADF (b)EDX。 .....	10
圖 3.2.2 僅成長 Buffer layer 樣品的 SEM 結果。 .....	10
圖 3.2.3 GaAsBi NWs 中心處的 TED，範圍被標記在圖 3.2.1(a)橘色圓圈。 .....	11
圖 3.2.4 GaAsBi NWs 頂部處的 TED，範圍被標記在圖 3.2.1(a)藍色圓圈。 .....	11
圖 4.1.1 S0961A (a)SE Mode (b)BSE Mode。 .....	13
圖 4.2.1 布拉格繞射示意圖。 .....	15
圖 4.2.2 樣品 HRXRD 的結果。 .....	15
圖 4.2.3 EPMA 架構圖。 .....	16
圖 4.2.4 完全鬆弛、部份鬆弛、完全形變示意圖。 .....	19
圖 4.2.5 S0924A (004)面 Qx-Qz RSM。 .....	24
圖 4.2.6 S0925A (004)面 Qx-Qz RSM。 .....	25
圖 4.2.7 S0926A (004)面 Qx-Qz RSM。 .....	25
圖 4.2.8 S0935A (004)面 Qx-Qz RSM。 .....	26
圖 4.2.9 S0936A (004)面 Qx-Qz RSM。 .....	26
圖 4.2.10 S0945A (004)面 Qx-Qz RSM。 .....	27
圖 4.2.11 S0946A (004)面 Qx-Qz RSM。 .....	27



圖 4.2.12 S0960A (004)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	28
圖 4.2.13 砂晶層倒置晶格座標偏傾示意圖。	30
圖 4.2.14 S0924A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	31
圖 4.2.15 S0925A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	31
圖 4.2.16 S0926A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	32
圖 4.2.17 S0935A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	32
圖 4.2.18 S0936A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	33
圖 4.2.19 S0945A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	33
圖 4.2.20 S0946A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	34
圖 4.2.21 S0960A (224)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	34
圖 4.2.22 S0926A HRXRD 的結果。	37
圖 4.2.23 S0926A (004)面 $Qx$ - $Qz$ RSM。	38
圖 4.2.24 樣品基於修正彈性模量的 RSM 和 EPMA 結果對比。(另圖中灰點數據引 用於“以分子束磊晶成長 GaAsBi / GaAs (001)之特性分析” )	39
圖 4.3.1 Bi/Ga BEP Ratio 對 EPMA 的結果。	40
圖 4.4.1 處於三種情況的螺旋位錯(a)共格生長(b)恰好處於臨界厚度(c)超出臨界厚 度。	45
圖 4.4.2 兩種模型基於我們樣品的臨界厚度預測。	46



## 表次

表 3.1.1 GaAsBi 奈米線的成长条件 .....	5
表 4.1.1 GaAsBi 薄膜的成长条件 .....	12
表 4.2.1 不同元素分析深度的理論推算(7kV)。 .....	17
表 4.2.2 不同元素分析深度的理論推算(10kV)。 .....	17
表 4.2.3 EPMA 的量測結果。 .....	18
表 4.2.4 參考的 GaAs , GaBi 彈性模量。 .....	23
表 4.2.5 基於不同研究者彈性模量對樣品 Bi 含量的推算結果。 .....	24
表 4.2.6 部分樣品磊晶層偏斜角度的整理。 .....	30
表 4.2.7 樣品成長條件，Bi 含量與 Relaxation 的整理。 .....	35
表 4.2.8 S0926A 不同峰值資料和相差倍率的整理。 .....	38
表 4.4.1 不同成長溫度的樣品 Bi 含量與 Relaxation 的整理。 .....	42
表 4.4.2 不同 Bi/Ga BEP Ratio 的樣品 Bi 含量與 Relaxation 的整理。 .....	43
表 4.4.3 不同 As <sub>2</sub> /Ga BEP Ratio 的樣品 Bi 含量與 Relaxation 的整理。 .....	44



## 第一章 序言

### 1.1 研究背景及研究目的

近年來，人們對高性能光電子器件的需求不斷增長，GaAs 以其卓越的電子和光電特性脫穎而出。為了進一步增強基於 GaAs 的器件的性能，GaAsBi 引起了人們的關注[1]。向 GaAs 中添加微量的鉱形成 GaAsBi, 會導致材料的能隙顯著變小，最高可達  $88 \text{ meV/Bi\%}$  以及顯著的自旋軌道分裂[2]-[3]。

在納米尺度上，GaAsBi 奈米線由於其一維結構，較高的表面積與體積比，展示出比傳統薄膜或塊材更高的表面活性和更強的量子局限效應。所以奈米線的生長方法和表面形貌的控制也是當前研究的重點，如何精確控制奈米線的直徑、長度和晶體方向，這對於實現高性能器件是至關重要的。在當前關於 GaAsBi 奈米線的研究領域，多數學者主要關注於核殼 core-shell 結構的研究。例如，Fumitaro Ishikawa 的工作主要是在 Si(111)基板上，生長 GaAs/GaAsBi 的核殼結構[4]。另一位研究者，Janusz Sadowski，則是在 GaAs(111)B 基板上通過 VLS 機制來生長這種結構[5]。然而，目前尚無研究者在 GaAs(111)A 基底上成功生長 GaAsBi 奈米線。為了填補這一空白，我們在 GaAs(111)A 基板上成長 GaAsBi NWs，通過改變成長條件，找到合適的 Growth window，並通過 TEM 等量測手段瞭解 NW 的結構。

GaAsBi 薄膜技術的研究也同樣重要。薄膜的均勻性和表面平整性直接影響到器件的性能，在砷化鎵基底上製備砷化鎵鉿薄膜時，引入的鉿原子導致鉿的偏析和砷化鎵鉿與砷化鎵之間的晶格失配，從而導致形成鉿滴、錯配位錯等缺陷。其他研究者為了避開上述問題通常只生長較薄的異質結構以謀求更高的 Bi 含量與更好的磊晶品質。例如，F. Bastiman 成長的樣品厚度僅有  $17\text{nm}$ ，Bi 含量達  $5.6\%$ [6]。R.

B. Lewis 則在不同溫度下成長了兩種厚度  $17\text{nm}$  和  $24\text{nm}$ ，Bi 含量則分別為  $22\%$  和



16%[7]。這導致到目前為止，生長條件對缺陷形成的影響，特別是對弛豫行為的影響的研究仍然有限。我們對大部分樣品的設計厚度約為 500 納米，成長出的沒有 Bi 滴狀物的 GaAsBi 層的 Bi 含量高達 9%。此外，我們還製備了含有 14% Bi 的樣品，儘管表面存在 Bi 滴狀物。對於 droplet-free 的 GaAsBi 薄膜樣品，我們深入研究了不同生長條件下成長的樣品 Bi 含量的變化，並探討了生長參數對砷化鎵在砷化鎵基底上弛豫行為的影響。同時，我們預測了 GaAsBi/GaAs 異質磊晶結構的臨界厚度，為後續研究提供了參考資料。

## 1.2 論文架構

本篇論文主要分為五章。第一章為序言，講述目前的研究背景，他人研究遇到的困難與我們研究的獨特性。第二章為樣品成長與量測，主要描述了我們使用分子束磊晶設備成長出樣品的過程。第三章為(111)A 樣品量測與分析，我們通過 SEM 觀察到了 GaAsBi NWs 的存在，並通過 TEM 和 Buffer layer 證實為單純的 GaAsBi NWs 結構。也通過 TED 觀察到了 twinning 的現象。第四章為(001)A 樣品量測與分析，我們通過 SEM 觀察到了 GaAsBi layer 的表面，僅有一個樣品出現了累積 Bi 液滴的情況。我們用 EPMA 得到了磊晶層的 Bi 含量，用 RSM 計算了磊晶層 relax 的程度。並基於磊晶條件探討了其對樣品結果的影響，並借用前人模型對目前的結果給予解釋。第五章則是結論，整理了(111)A 樣品的 growth window，與(001)樣品磊晶條件對 relaxation 的影響。

## 第二章 樣品成長



### 2.1 樣品成長

我們在半絕緣偏斜角為 $\pm 0.1^\circ$  砷化鎵(001)、半絕緣偏斜角為 $\pm 0.1^\circ$  砷化鎵(111)A 基板上用分子束磊晶法成長了 GaAs buffer 以及 GaAsBi 磊晶層, 我們使用的砷化鎵(001)和(111)A 基板為四英寸大小的 wafer, 會先經過劃片切分成 2cmx2cm 的正方形樣品並黏附在藍膜之上. 在樣品成長之前, 我們會先將其從藍膜取下並進行樣品清洗,

我們清洗使用的液體有去離子水(DI water), 丙酮(Acetone), 異丙醇(Isopropyl Alcohol). DI water 會先確定電阻率大於 18K 歐姆。我們將樣品置於聚四氟乙烯(PTFE)提籃中，浸泡於 57°C 的異丙醇(IPA)中 30 分鐘，接著使用常溫的異丙醇對樣品進行超音波震洗 3 分鐘，以去除殘膠顆粒。其次在常溫的 ACE 下超聲波震洗 3 分鐘及常溫 IPA 震洗 2 分鐘，以去除表面的有機物質。最後，樣品被移至裝有去離子水的溢流式結晶皿中沖洗 2 分鐘將有機溶液清洗乾淨。通過這一系列步驟，我們完成了樣品的清洗過程。我們用  $N_2$  吹幹 wafer 後將我們兩種不同的基板放置在 Moly 上，使用鉬的原因是因為其具有良好的導熱性且對外界的吸附性很小，是基板良好的載體同時也保證了真空系統的低壓力。

將 Moly loading 進入分子束磊晶系統後，我們會先將其中一片放入 prepare stage 設定 300°C 預烤，以去除水氣和樣品表面的部分氧化物。之後會使用 ion gauge 量測我們磊晶所使用 Ga, Bi 以及 As<sub>2</sub> 的 BEP(bean equivalent pressure)。我們將裝有單質的 cell 加熱到我們的設計溫度，這樣單質會從 cell 噴出。待 cell 溫度穩定後，噴出量就會相對固定，這樣在我們磊晶的時候就可以通過調整溫度以調整 BEP。Ga 和 Bi 的操作相對單純，而 As 因為其本身較為特殊，我們會使用 As bulk 和 As



cracking 加熱，As bulk 我們會設定  $300^{\circ}\text{C}$ ，使 As 單質從 cell 以  $\text{As}_4$  的形式進入 As cracking，As cracking 則會設定  $900^{\circ}\text{C}$  使  $\text{As}_4$  分裂成  $\text{As}_2$ ，以謀求更好的磊晶效率。

我們使用熱陰極離子真空計進行對壓力的量測，其原理是將燈絲加熱後會產生穩定的電子流，而它又會因為加正電壓的柵極的存在而運動，運動的過程中電子將氣體分子電離。這些氣體離子又會被為負電的集極吸引，這樣就可以通過離子電流的大小瞭解氣壓的大小。

量測 Ga 和 Bi 的 BEP，我們會先記錄背景壓力  $P_{\text{background}}$ ，然後打開對應元素的 shutter，並開始計時 2 min，到 2 min 時，記錄穩定後的壓力為  $P_2$ 。對應元素的分子束 BEP 值則是  $P_2 - P_{\text{background}}$ 。

而量測 As 則會待到 As bulk 和 As cracking 到達設定溫度  $4\text{ h}$  並確定穩定後，再進行 BEP 的量測。As cell 的結構與 Ga 和 Bi 些許不同，改變 As 的溫度同樣會影響 As BEP，但其穩定所需的時間很長，這導致量測的手段也要進行調整，As 噴出的歷程會先通過 cracking 處的 gate value，再經過和 Ga，Bi 相同結構的 shutter，最後到達樣品表面。所以在量測時我們會先開 shutter 再開啟 valve，通過調整 valve 打開的大小控制 As 的 BEP，當 valve 到達設計位置我們會立刻開始計時，時間到達 2 min 時記錄壓力為  $P_2$ ，之後關閉 valve 和 shutter，壓力會下降至最小值並逐漸回升，我們記錄最小值為  $P_{\text{close}}$ 。對應 As 的 BEP 則是  $P_2 - P_{\text{close}}$ 。

經過預烤和量測 BEP 後，moly 會被送進成長腔體室進行磊晶成長。我們會先在  $\text{As}_2$  的照射下，將基板溫度升至  $700^{\circ}\text{C}$ ，以去除表面氧化物。在升溫過程中，我們會觀察反射式高能電子繞射(RHEED)的變化，確認表面氧化物的去除。再將溫度降至成長 GaAs 緩衝層的溫度  $650^{\circ}\text{C}$ ，以  $\text{As}_2/\text{Ga}$  BEP 比值為 6 的條件進行 GaAs 緩衝層的成長。成長後再降至成長預計的成長溫度，進行 GaAsBi 磊晶層的成長。



## 第三章 (111)A 樣品量測與分析

### 3.1 奈米線的表面形貌

在(111)A GaAs 基板上，我們觀察到 GaAsBi 奈米線的生長。因而我們分析了 GaAsBi 奈米線的表面形貌與其成長參數，藉以瞭解 GaAsBi 的成長條件。表 3.1.1 列出各個樣品的生長參數。對於奈米線密度的評估系由掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)的觀察。我們將之分為三類：沒有奈米線、低密度奈米線，以及高密度奈米線。

表 3.1.1 GaAsBi 奈米線的成长条件

Run ID	BEP Ratio		Stage temp	Density of NWs
	As <sub>2</sub> /Ga	Bi/Ga	T (°C)	
S0840C	2.98	0.11	340	NA
S0841C	2.99	0.132	340	NA
S0883C	2.7	0.109	340	LD
S0884C	2.7	0.167	340	NA
S0885C	2.7	0.335	340	NA
S0935C	2.01	0.085	300	NA
S0936C	2.01	0.102	300	HD
S0937C	2.01	0.119	300	HD
S0945C	1.98	0.117	300	HD
S0946C	1.98	0.117	280	LD
S0947C	1.98	0.117	260	NA
S0960C	1.99	0.119	260	NA
S0961C	1.99	0.173	260	LD

NA = not available (no NW), HD = high density, LD = low density.



我們利用 SEM 觀察 GaAsBi 樣品的表面形貌。在圖 3.1.2 (a)中，我們展示了在不同的 As<sub>2</sub>/Ga BEP 比和 Bi/Ga BEP 比下生長的 GaAsBi NWs 的表面形貌。當 As<sub>2</sub>/Ga BEP 比相對較高時，我們觀察到樣品表面形成較大的液滴和小的奈米尖峰。減少 As<sub>2</sub>/Ga BEP 比後，我們觀察到形成了較高的奈米柱狀結構。然而，當 Bi/Ga BEP 比增加時，表面呈現出較大的液滴和少量圓錐形結構。除了 BEP，生長溫度也進行了調整，結果如圖 3.1.2 (b)下圖所示。我們發現，在 300°C 時 NW 的密度最高。進一步降低溫度並沒有改善 NW 的生長，反而導致形成了錐形納米尺度結構的出現。

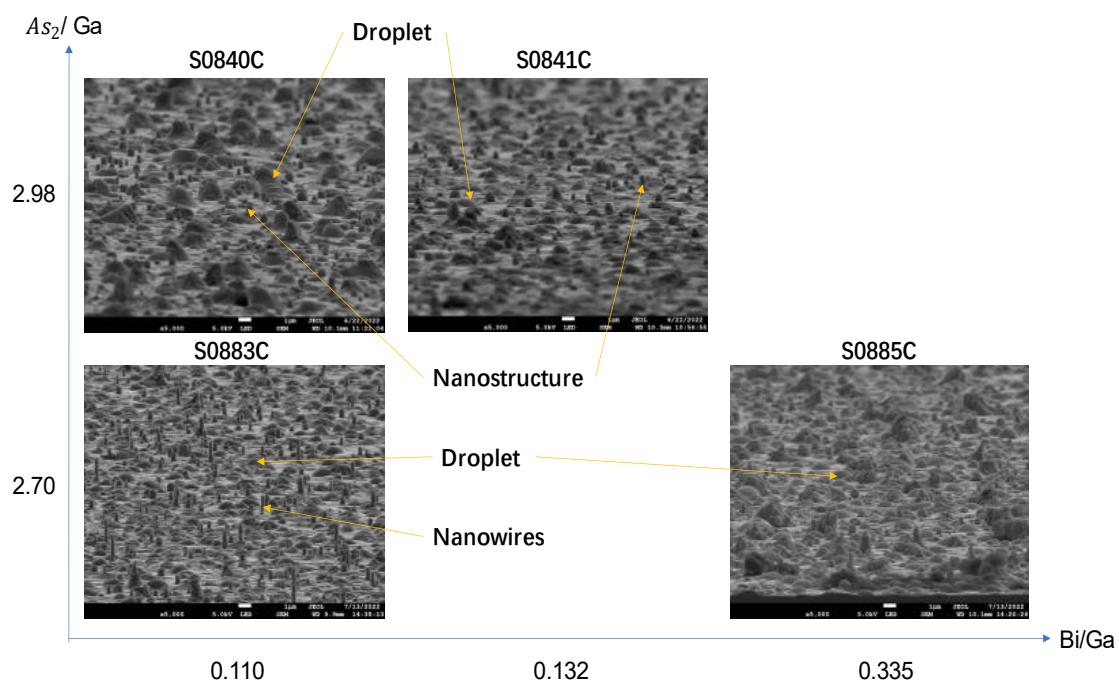


圖 3.1.1 在 GaAs 襯底上生長的 GaAsBi 奈米線的表面形貌(傾斜 80°) (a) x 軸為 Bi/Ga BEP 比值而 y 軸為 As<sub>2</sub>/Ga BEP 比值。

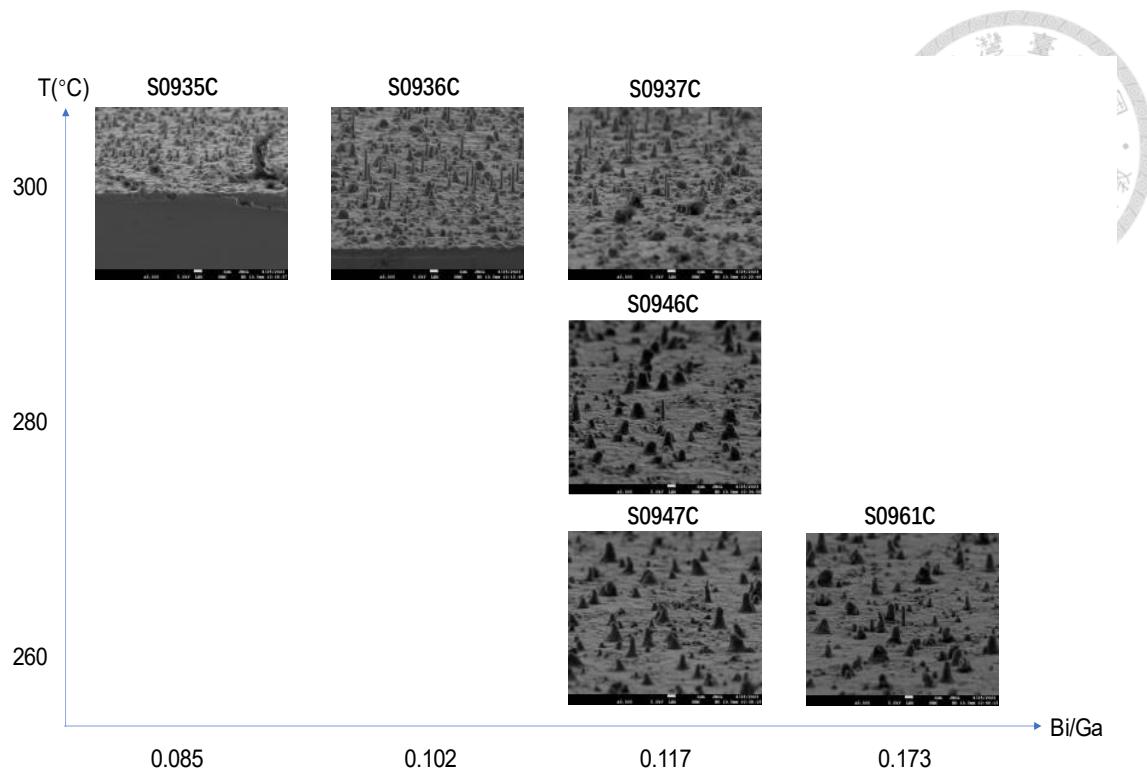


圖 3.1.2 在 GaAs 襯底上生長的 GaAsBi 奈米線的表面形貌(傾斜  $80^\circ$ ) (b) x 軸為 Bi/Ga BEP 比值而 y 軸為成長溫度。

我們特別關注三個樣品，分別是 S0936C、S0937C 和 S0945C，它們是在相似的條件下生長的，生長溫度為  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{As}_2/\text{Ga}$  BEP 比約為 2, Bi/Ga BEP 比約為 0.1。由圖 3.1.3 的 SEM 照片，我們看到在這種生長條件下，Bi 的摻入似乎增強了具有小 Bi 液滴的奈米線生長。此外，S0945C 是在與 S0937C 相同的條件下生長的，但有趣的是，它顯示出高奈米線濃度，約是其他樣品中觀察值的兩倍。我們將這種異常高的奈米線密度歸因於緩衝層 GaAs 中的缺陷[1]。

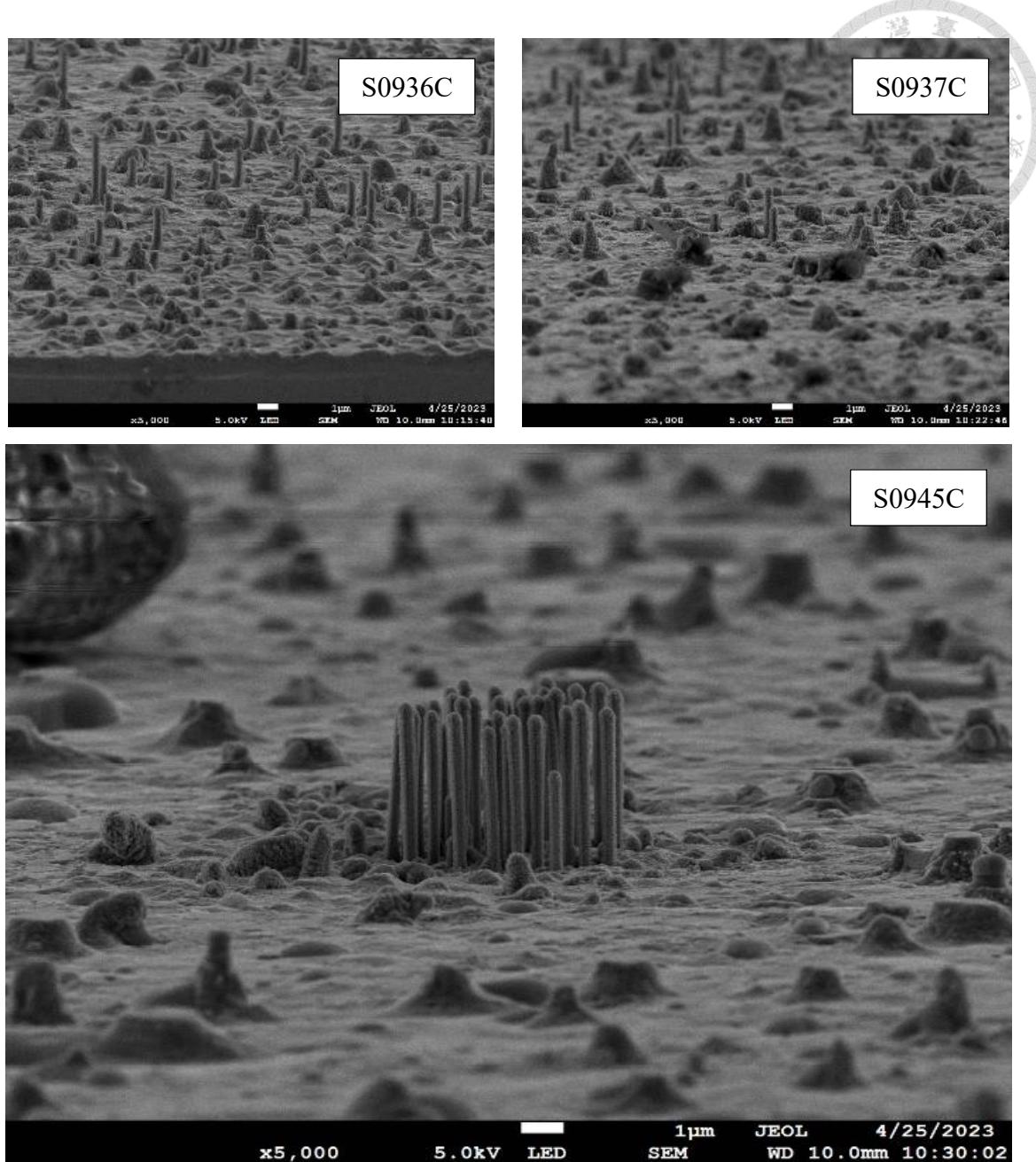


圖 3.1.3 S0936C、S0937C 和 S0945C 的表面形貌(傾斜 80°)。



### 3.2 奈米線晶體結構

我們為了研究 GaAsBi 奈米線內的晶體結構，對其進行了透射電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope)的量測，首先使用聚焦離子束(Focused Ion Beam)切割出 TEM 樣本。之後使用 STEM 模式得到了高角環形暗場(High-Angle Annular Dark Field) 如圖 3.2.1 (a)所示。在該圖中，HAADF 背景的網狀結構是銅網，用於樣本支撐，在切割 FIB 過程中，會在 NWs 上鍍了一層 Pt。從 HAADF 也能夠清晰地觀察到 GaAsBi 奈米線被 Pt 包裹的情況，我們通過圖像中的明亮度變化也確定 NWs 的位置。

為了驗證這些 NWs 確實是純 GaAsBi 結構的，而不是文獻[5]中所述的 GaAs/GaAsBi core-shell 結構，我們進行了 EDX mapping，其中圖 3.2.1 (b)展示了 Bi 的映射結果。我們也在 GaAs(111)A 基板上單獨成長了 Buffer，其中圖 3.2.2 展示了 SEM 的結果。

這兩個結果表明我們成功成長了純 GaAsBi 的奈米線，因為 Bi 元素分佈於整個奈米線的結構中。且從 SEM 圖中看是較為平坦的 Layer，說明 NWs 等結構完全是由 GaAsBi 組成。

此外，為了進一步瞭解這些奈米線的性質，我們進行了透射電子繞射(Transmission Electron Diffraction)，並將其結果呈現在圖 3.2.3 中。我們選定的晶帶軸(zone axis)為 $(1\bar{1}0)$ ，並標記了不同晶面的衍射點。奈米線中段的 TED 結果顯示了標準的單晶繞射圖案。而奈米線頂部的 TED 結果則有了孿晶的產生。

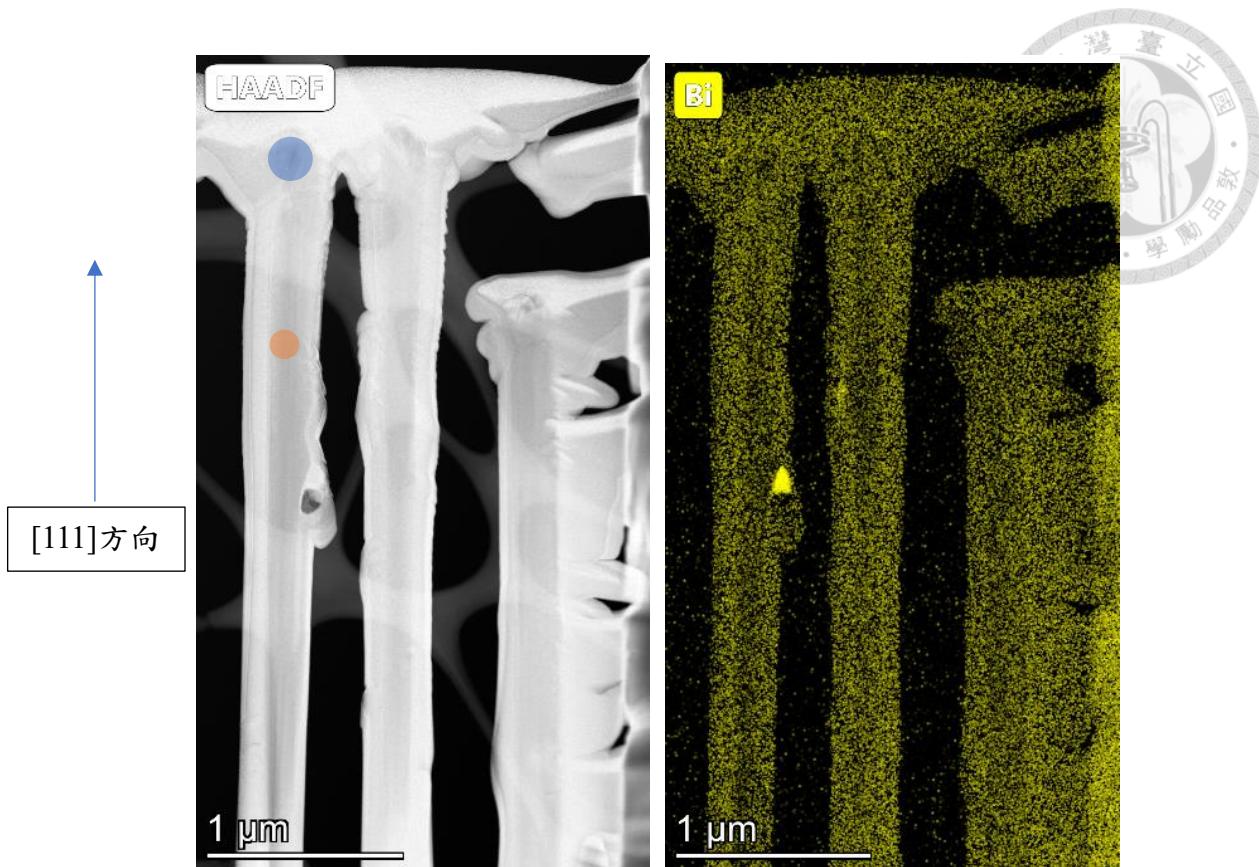


圖 3.2.1 GaAsBi NWs (a)HAADF (b)EDX。

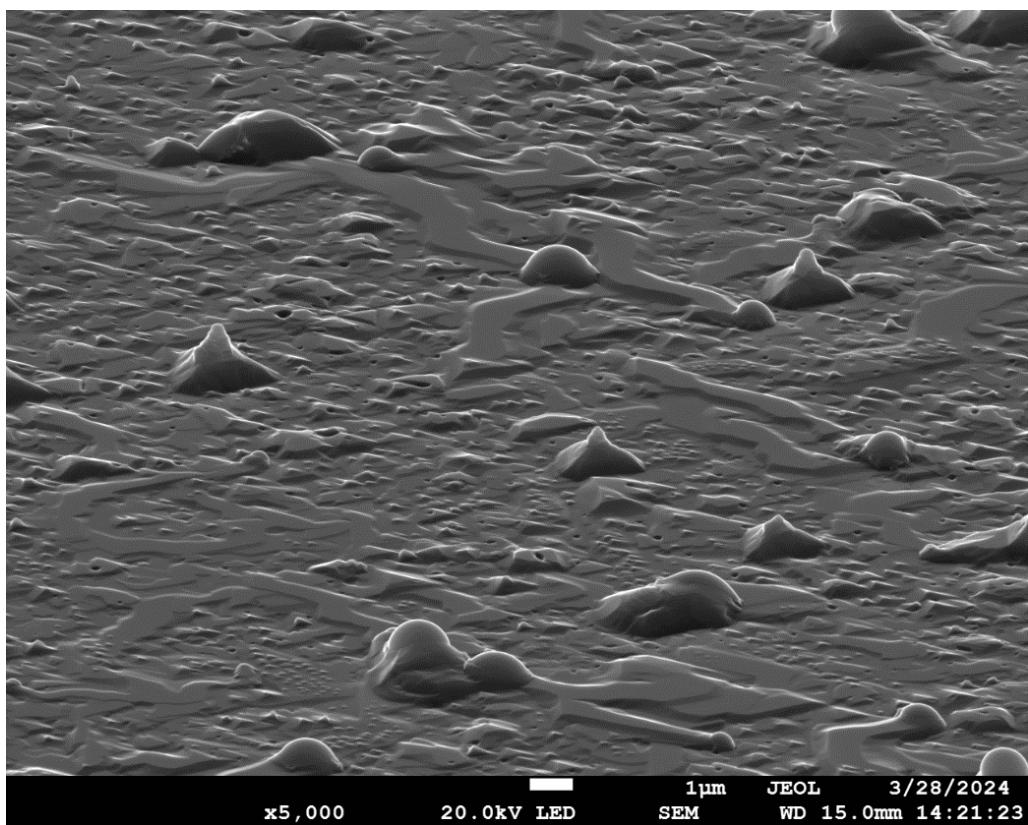


圖 3.2.2 僅成長 Buffer layer 樣品的 SEM 結果。

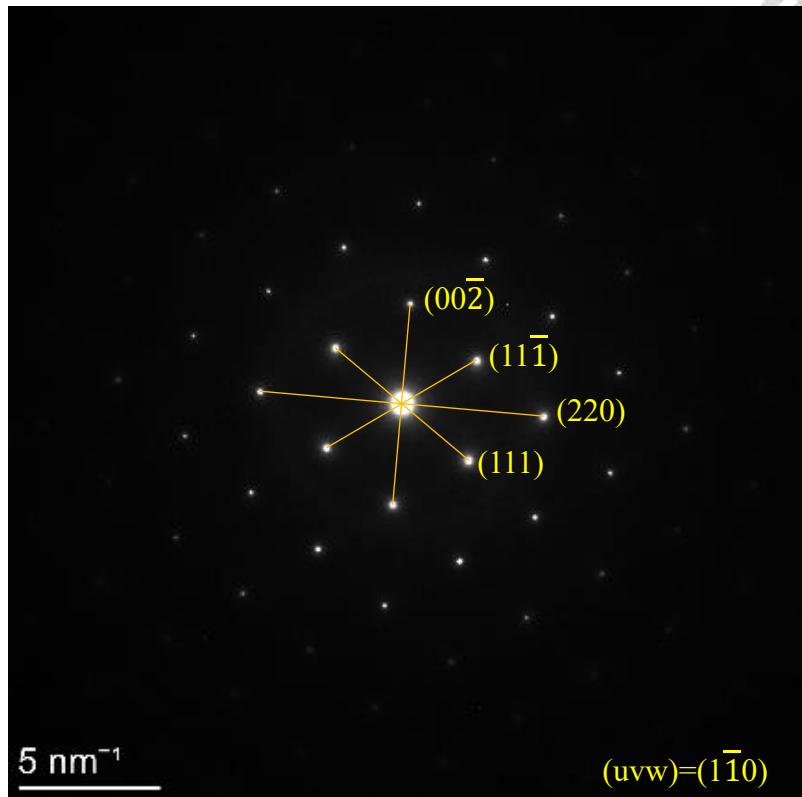


圖 3.2.3 GaAsBi NWs 中心處的 TED，範圍被標記在圖 3.2.1(a)橘色圓圈。

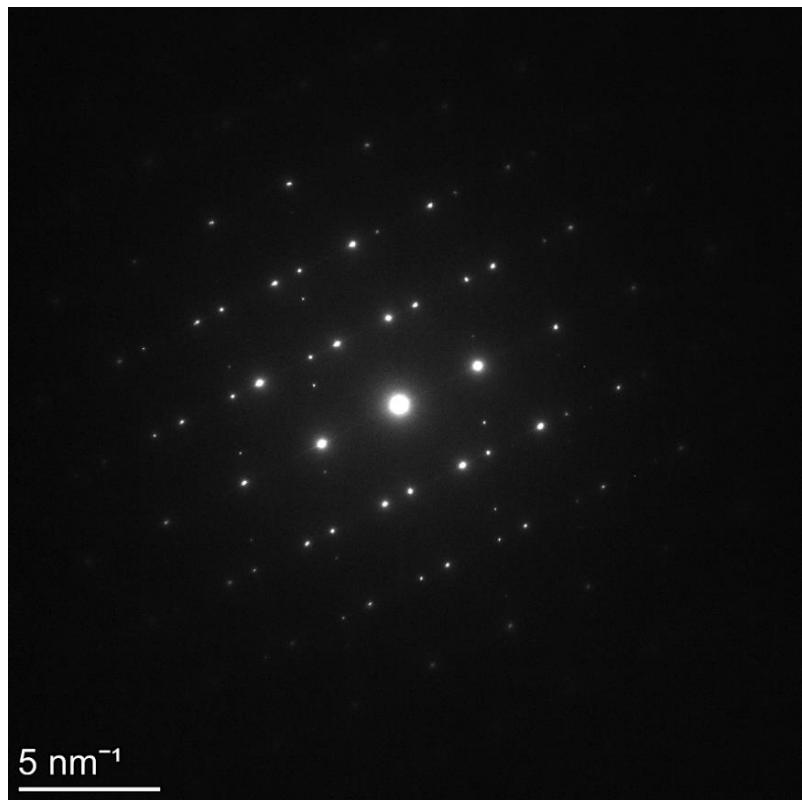


圖 3.2.4 GaAsBi NWs 頂部處的 TED，範圍被標記在圖 3.2.1(a)藍色圓圈。



## 第四章 (001)樣品量測與分析

### 4.1 薄膜的表面形貌

為了瞭解薄膜的表面形貌，我們使用掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)觀察我們的樣品。我們用二次電子(Secondary Electron)模式觀察樣品。表 4.1.1 列出各個樣品的生長參數。我們發現除了 S0961A 這個樣品外，我們其他的磊晶結果都是 droplet free 的。之後我們使用背向散射電子模式以 5000 倍去觀察 S0961A 的 droplet，結果如 圖 4.1.1(b). 我們觀察到 droplet 區域明顯更亮。這是因為原子序數較高的元素擁有更多質子，使得其原子核中的電場更為強大。當電子束與這些強電場的原子核相互作用時，能更有效地將入射電子散射回探測器。在背散射電子(Backscattered Electrons)模式下，這種現象導致成像中的高原子序數元素更亮。因此，圖像中特別亮的區域被判斷是含有 Bi 的 droplet。

表 4.1.1 GaAsBi 薄膜的成长条件

Run ID	BEP Ratio		Stage temp
	As <sub>2</sub> /Ga	Bi/Ga	
S0814A	2.98	0.109	340
S0903A	3.08	0.084	300
S0924A	2.95	0.085	300
S0925A	2.58	0.085	300
S0926A	2.02	0.085	300
S0935A	2.01	0.085	300
S0936A	2.01	0.102	300
S0937A	2.01	0.119	300
S0945A	1.98	0.117	300
S0946A	1.98	0.117	280
S0947A	1.98	0.117	260
S0960A	1.99	0.119	260
S0961A	1.99	0.173	260
S0962A	1.99	0.173	260

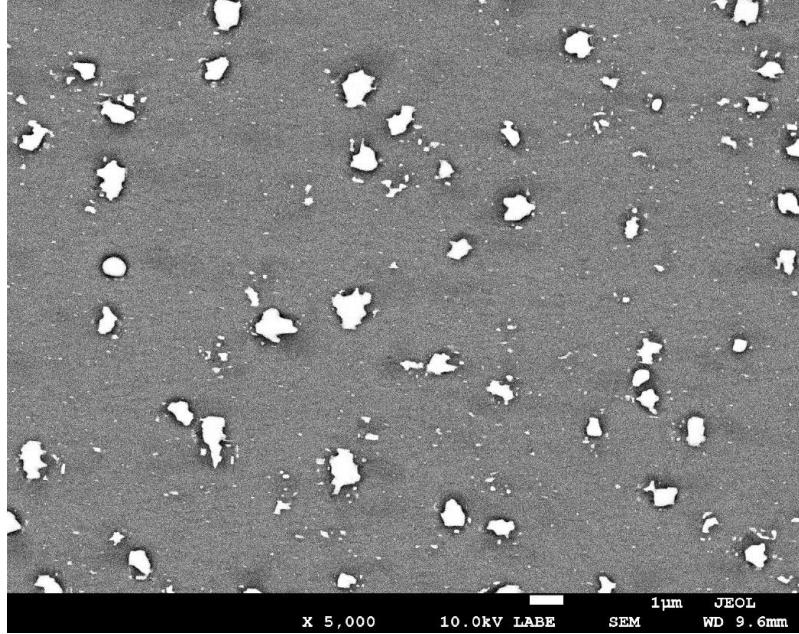
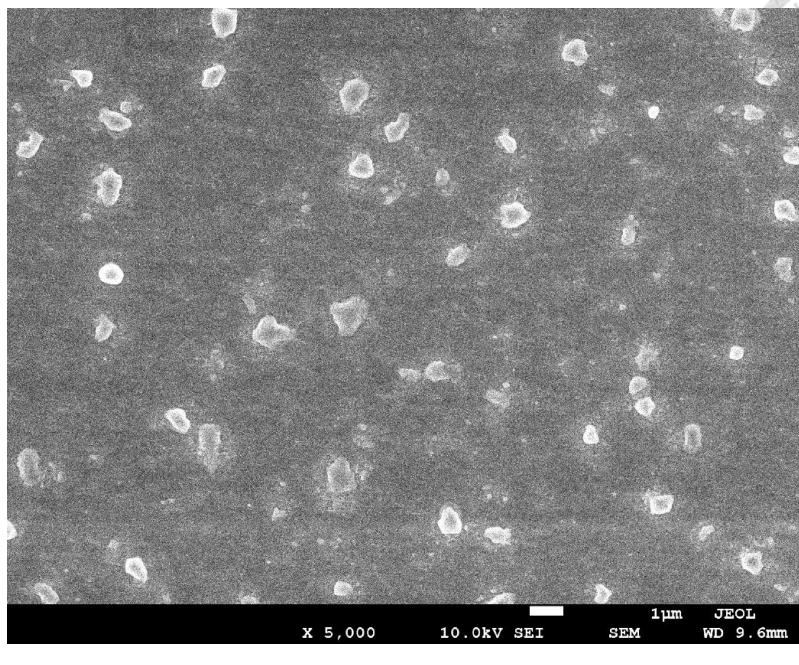


圖 4.1.1 S0961A (a)SE Mode (b)BSE Mode。



## 4.2 晶格結構與 Bi 成分

### 4.2.1 HRXRD 和 EPMA 的結果分析

GaAsBi 合金的結構是基於 GaAs 在鍵結結合之時，Bi 替換部分 As 元素形成合金，為了更好的瞭解我們的樣品，我們會基於經驗法則 Vegard's Law 式 4.2.1，從晶格常數推算出我們 Bi 的含量，GaAs 的晶格常數為  $5.6532\text{\AA}$ ，而 GaBi 目前尚未被合成出來，GaBi 的晶格常數被推算為  $6.23\text{\AA}$ [8].

$$a_{A(1-x)Bx} = (1 - x)a_A + x a_B \quad \text{式 4.2.1}$$

我們使用高解析 X 光繞射分析儀(High-Resolution X-ray Diffractometer)瞭解我們樣品的晶格排列情況，我們會先使用  $\omega$ - $2\theta$  模式去量測樣品(004)面的繞射峰，高解析 X 光繞射分析儀量測的原理基於布拉格定律式 4.2.2，儀器會讓電子打在銅靶材上並發出 X-ray，這時候射出的 X-ray 有  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$ ，兩者比例約在 2 : 1[9]，為了得到強度較高的單一波長 X-ray，會經過單色儀過濾掉  $K_{\alpha 2}$ 。

如示意圖圖 4.2.1 所示當  $K_{\alpha 1}$  的 X-ray 入射向晶體，經過散射後會出現相位的不同，當入射角度為特定的  $\theta$  時，波程差  $2dsin\theta$  的值剛好等於  $K_{\alpha 1}$  的  $\lambda$ ，兩個波會形成建設性干涉，這樣我們在接收端就能看到衍射形成的波峰，而如果不在特定的角度，兩個波會形成破壞性干涉，也就看不到波峰的存在。高解析 X 光繞射是極為靈敏且適合瞭解樣品晶格結構的手段。

$$2dsin\theta = n\lambda \quad \text{式 4.2.2}$$

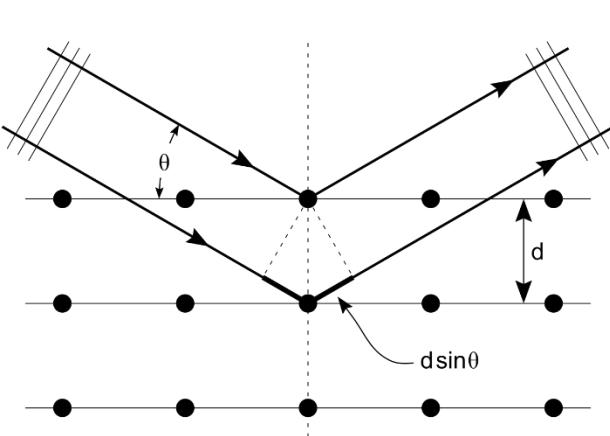


圖 4.2.1 布拉格繞射示意圖。

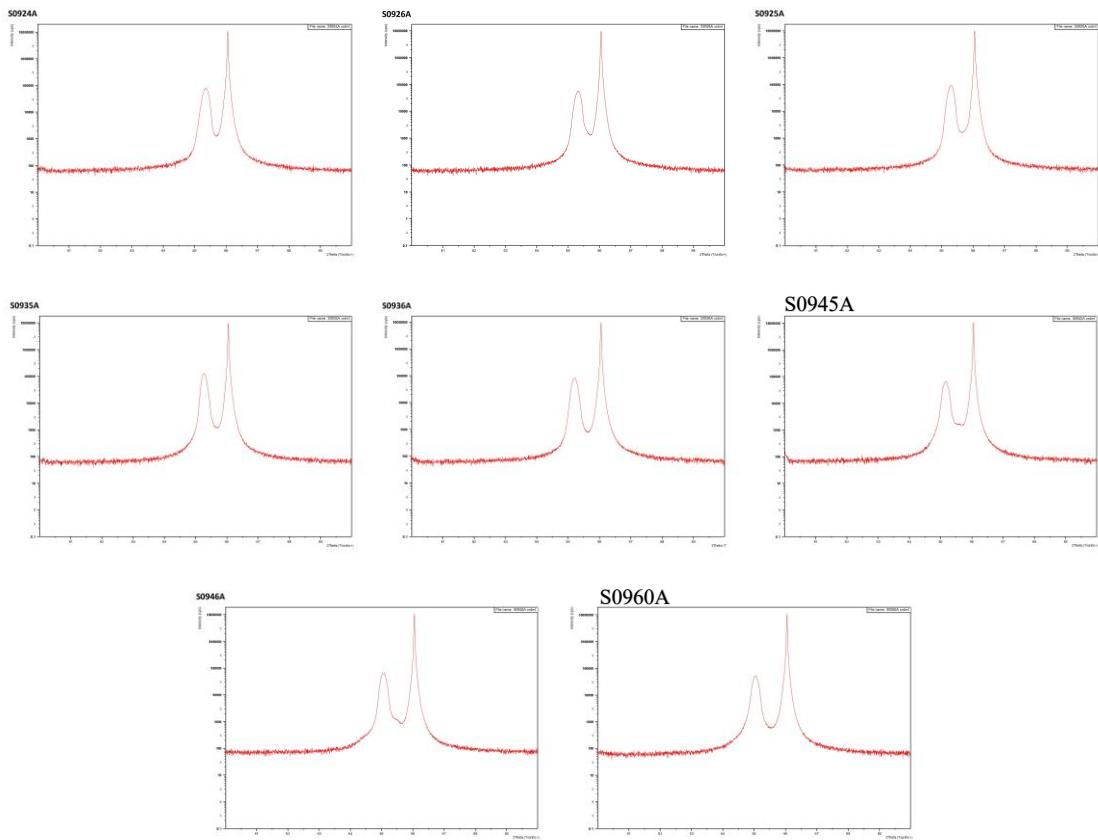


圖 4.2.2 樣品 HRXRD 的結果。

在圖 4.2.2 中我們整理了樣品的 HRXRD 結果，展示了磊晶樣品的基本狀態。

圖中右側的信號代表 GaAs 基板，而左側的信號則為 GaAsBi 磊晶層。由於 GaAsBi 磊晶層的晶格常數大於 GaAs 基板，其衍射峰相應地向左偏移。這種偏移的角度差使我們能夠估計 Bi 的含量。然而，磊晶層的 relaxation 也會影響偏移角度，而我們

通過 HRXRD 只能測量樣品的(004)面，只能瞭解垂直晶格常數，無法瞭解水平晶  
格常數，因此無法準確判斷磊晶層 relax 的程度。為此，我們後續還進行了 RSM(倒  
置空間映射)測量。此外，磊晶層峰的尖銳程度和強度也初步反映了磊晶層的品質。

我們使用電子束微探分析系統(Electron Probe Microanalysis)對我們的樣品進行  
量測，EMPA 是目前微米級(微區)元素定量分析非破壞性最準確的儀器，我們使用  
的是國立臺灣大學材料所貴重儀器中心的電場發射槍電子微探儀，型號為 JEOL  
JXA-8530F Plus。將電子束聚焦成直徑為  $1\mu\text{m}$  的點上打到樣品中，電子束的能量  
會讓 Ga, As, Bi 三種元素的電子從基態躍遷至激發態，當各個元素的電子從激發態  
回到基態時會釋放出不同波長的 X-ray。為了能分離這些 X-ray，EPMA 系統會將  
樣品、分光晶體和波譜儀放在同一個羅蘭圓中，這些不同波長 X-ray 會射向分光晶  
體並基於布拉格定律產生建設性干涉。這樣就可以通過通過分光晶體的位置得知  
元素的種類，通過波譜儀收集的信號強度得知元素的含量。

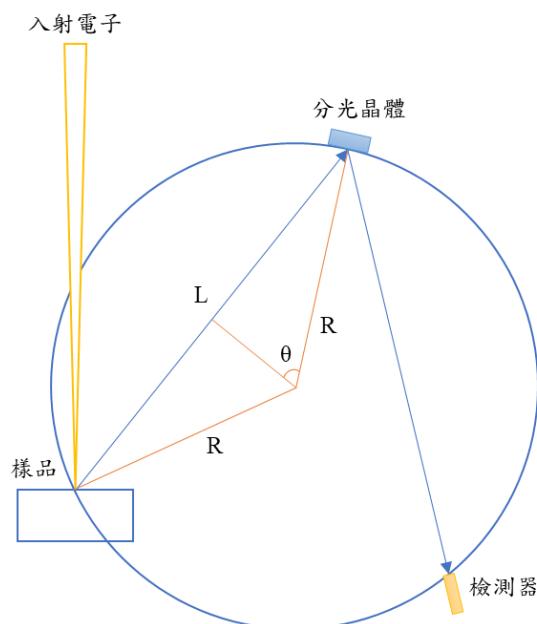


圖 4.2.3 EPMA 架構圖。

為了防止 GaAs 基板會影響到結果，推測電子束所能到達的深度是很必要的，



式 4.2.3

分析區域的深度  $Z_m(\mu\text{m})$  被表示為：

$$Z_m = 0.033(V_0^{1.7} - V_{K,L,M}^{1.7}) \frac{A}{\rho \cdot Z} [10]$$

$V_0$  為加速電壓(kV) ，我們使用的加速電壓是 7kV 和 10kV ;  $V(K,L,M)$  為電子要從 K 能態、L 能態、M 能態激發所需要的能  $(\text{keV})$  ; A 為元素的原子量；Z 為元素的原子序； $\rho$  為元素的原子密度。表 4.2.1 和表 4.2.2 是我們整理的不同元素的量測相關資訊，基於分光晶體的選擇，Ga 和 As 元素我們量測 L 譜線，而 Bi 元素我們則量測 M 譜線。

表 4.2.1 不同元素分析深度的理論推算(7kV)。

	$\rho$	Z	A	K 激發能	L 激發能	M 激發能	K 分析深度	L 分析深度	M 分析深度
Ga	5.91	31	69.72	11.864	1.116		-0.498385	0.3280989	
As	5.72	33	74.92	13.467	1.32		-0.730863	0.3369971	
Bi	9.75	83	208.98		13.397	2.596		-0.4692627	0.1897804

表 4.2.2 不同元素分析深度的理論推算(10kV)。

	$\rho$	Z	A	K 激發能	L 激發能	M 激發能	K 分析深度	L 分析深度	M 分析深度
Ga	5.91	31	69.72	11.864	1.116		-0.212224	0.6142594	
As	5.72	33	74.92	13.467	1.32		-0.432394	0.6354657	
Bi	9.75	83	208.98		13.397	2.596		-0.2750743	0.3839689

每片樣品進行三次不同位置的定量分析取平均值以降低量測上的誤差，獲得元素平均原子比率後，再將原子比率轉換成莫耳分率，我們也就得知了 Bi 濃度。

Run ID	EPMA-7kV	EPMA-10kV
	Bi(%)	Bi(%)
S0814A	3.97	3.87
S0903A	6.29	7.57
S0924A	5.80/6.36	6.60
S0925A	5.95/6.44	6.59
S0926A	5.87	
S0935A	5.84	6.62
S0936A	7.11	7.64
S0937A	7.86	8.66
S0945A	8.27	8.81



Run ID	EPMA-7kV	EPMA-10kV
	Bi(%)	Bi(%)
S0946A	8.33	9.45
S0947A	8.02	9.15
S0960A		9.14
S0961A		13.12
S0962A		6.28

表 4.2.3 EPMA 的量測結果。

表 4.2.3 展示了我們樣品的測量結果。整體來看，當加速電壓為 10 kV 時，EPMA 的測量結果較 7 kV 時的結果高，這與我們的預期相反。根據表 4.2.1 和表 4.2.2 的理論推算，10 kV 的電子應該會打穿透磊晶層導致結果受到基板信號的影響，理論上 10 kV 的 Bi 含量應略小於 7 kV 時的 Bi 含量。我們認為這種矛盾的現象可能性是因為我們的磊晶層存在縱向的不均勻性。

若基於以前對磊晶層均勻的假設，不同加速電壓的 EPMA 的結果應該相差不大，但我們的實驗結果明顯無法支持這一猜想。前人 RBS 的研究結果也表明 GaAsBi 磊晶層存在縱向的不均勻性，且目前並未發現規律。Paulauskas 的研究顯示 buffer 的晶格越大，在相同生長條件下，磊晶層中摻入的 Bi 會越多[11]，因此，隨著樣品弛豫程度的增加，水平方向的晶格常數逐漸增加。根據參考文獻的概念，這意味著越接近表層，Bi 的含量會越高。此外，這種現象也可能是由於過度降低加速電壓所致。雖然我們同樣以 7 kV 對單質進行了校正，但仍有機會導致 Bi 元素的 X 射線激發不完全以及必然的 Bi 準確度的下降。根據經驗，對重元素進行定量分析時，加速電壓通常需要達到激發能的 3 到 4 倍。

經過仔細考量後，我們認為在 7 kV 加速電壓下獲得的結果僅能覆蓋磊晶層的 40%，且由於 X 射線激發不完全，測量的準確度有所下降。而在 10 kV 時，即使電子束有可能穿透磊晶層，但相比於 7 kV，10 kV 時的 Bi 分析深度增加了一倍以上，



更符合我們對磊晶層的分析需求。基於以上原因，本文後續討論將採用 10 kV 的測量結果。

#### 4.2.2 磊晶層應力應變的分析與理論推導

GaAsBi 磊晶層因為 Bi 的加入導致其晶格常數的增加，這種增加會讓基板與磊晶層產生不匹配。

圖 4.2.4 展示了我們樣品可能的三種不同應變狀態。從左至右，第一種情況是完全放鬆(full relax)，此時磊晶層未受基板影響，其水平晶格常數與垂直晶格常數相同。第二種情況是部分放鬆(partial relaxed)，磊晶層在基板的壓縮作用下，根據晶體的彈性理論，晶格在水平方向被壓縮，這種壓縮導致晶格在垂直方向伸展，從而使得水平長度縮減而垂直長度增加。第三種情況是完全應變(full strain)，或稱為共格生長(coherent growth)，磊晶層的水平晶格常數與基板保持一致，完全受制於基板的壓縮應變。

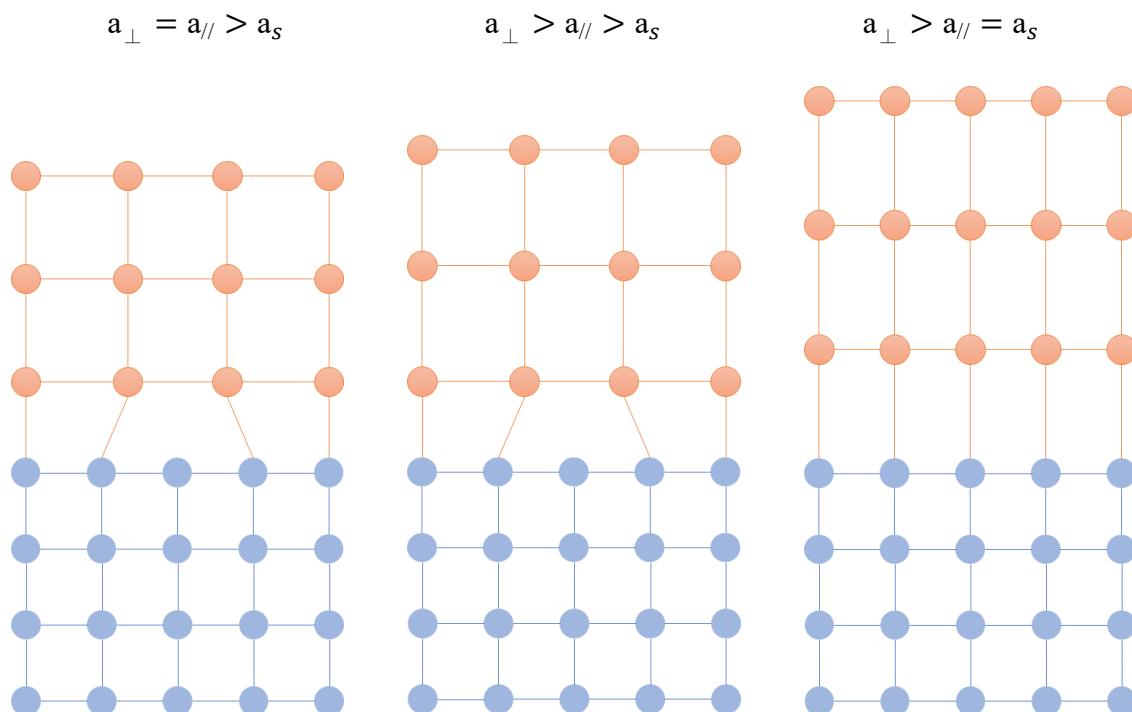
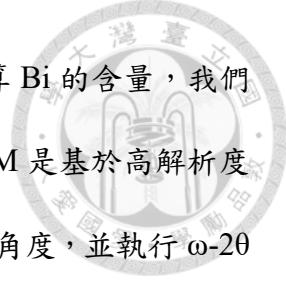


圖 4.2.4 完全鬆弛、部份鬆弛、完全形變示意圖。



為了更好的瞭解我們樣品的應變狀態，並以晶格的角度推算 Bi 的含量，我們採用了倒置空間映射(Reciprocal Space Mapping, RSM)技術。RSM 是基於高解析度 X 射線衍射的延伸方法。在進行 RSM 測量時，我們通過微調  $\omega$  角度，並執行  $\omega$ -2 $\theta$  掃描。通過整合多個  $\omega$ -2 $\theta$  掃描的結果，得到 RSM 圖像。在這項測量中，我們選擇了(004)面和(224)面進行量測，並有著雙軸應變的假設。

我們先將形變與應力的改變寫成下列矩陣形式：

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.4}$$

在式 4.2.4 中：

$\sigma_{xx}$  代表在 x 面上受到 x 方向的壓縮或伸縮力(dyne/cm<sup>2</sup>)；

$\sigma_{xy}$  代表在 x 面上受 y 方向的壓縮或伸縮力；

$\varepsilon_{xx}$  表 x 軸上受到 x 方向的形變；

$\varepsilon_{xy}$  表 x 軸上受到 y 方向的形變。

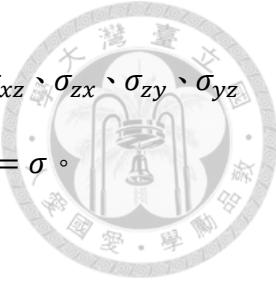
之後討論應力的改變，會將應力張量(Stress Tensor) 寫成矩陣的形式如下：

$$\begin{bmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.5}$$

其中  $\begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix}$  表要討論的面方向；而  $\begin{bmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{bmatrix}$  表要討論的面方向上所受的力。

因為我們的基板是 GaAs(001)，且晶格只受到水平方向的力，垂直方向(z 方向)沒有受到力，帶入式 4.2.5，得到下式結果。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.6}$$



由於晶格內部原子是靜態的，所以六個剪力分量 $\sigma_{xy}$ 、 $\sigma_{yx}$ 、 $\sigma_{xz}$ 、 $\sigma_{zx}$ 、 $\sigma_{zy}$ 、 $\sigma_{yz}$

具有對稱性， $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ 、 $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$ 、 $\sigma_{zy} = \sigma_{yz}$ ；且設 $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma$ 。

這樣我們就可以將應力張量A進一步寫成下式：

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma & 0 \\ \sigma & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = A \quad \text{式 4.2.7}$$

式 4.2.5 則可以改寫成下式：

$$\begin{bmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.8}$$

$$\begin{bmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma & 0 \\ \sigma & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.9}$$

我們考慮了由(001)基板引起的水平應變，它主要影響 $\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ 和 $\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$ 這兩個方向。基

於我們的雙軸應變假設，這兩個方向上的應力大小被認為是相等的，同時假設樣品不會受到剪力的作用。

式 4.2.10 和式 4.2.11 展示了對[110]和[1-10]這兩個方向應力的計算。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} + \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} + \sigma_{yy} \\ 0 \end{bmatrix} = (\sigma_{xx} + \sigma_{xy}) \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.10}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} - \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} - \sigma_{yy} \\ 0 \end{bmatrix} = (\sigma_{xx} - \sigma_{xy}) \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.11}$$

若要兩個方向應力相等，則 $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma$ 且 $\sigma_{xy}=0$ 。

因此應力張量 A 可以寫成式 4.2.12 的形式

$$A = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{式 4.2.12}$$

這樣式 4.2.4 可以更新為



$$\begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{bmatrix}$$

式 4.2.13

將矩陣化簡並帶入雙軸應變的假設， $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$ ， $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$

$$\begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon \\ \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

式 4.2.14

這樣我們就找到垂直方向應變與水平方向的關係

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon$$

式 4.2.15

我們定義 GaAsBi free 的晶格常數為( $a_0$ )、水平晶格常數為( $a_{\parallel}$ )、垂直晶格常數( $a_{\perp}$ )三者間的關係

$$a_{\perp} = a_0(1 + \varepsilon_{zz})$$

式 4.2.16

$$a_{\parallel} = a_0(1 + \varepsilon_{xx})$$

式 4.2.17

接著將式 4.2.16 和式 4.2.17 改寫成形變的形式，如下所示：

$$\varepsilon_{zz} = \frac{a_{\perp}}{a_0} - 1$$

式 4.2.18

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon = \frac{a_{\parallel}}{a_0} - 1$$

式 4.2.19

將式 4.2.18 及式 4.2.19 兩式相除，並帶入式 4.2.15，可得到下列結果：

$$a_0 = \frac{C_{11}a_{\perp} + 2C_{12}a_{\parallel}}{(C_{11} + 2C_{12})}$$

式 4.2.20

我們就可以得知基板之原始晶格常數( $a_0$ )、水平晶格常數( $a_{\parallel}$ )、垂直晶格常數( $a_{\perp}$ )三者間的關係。

經由式 4.2.20 及(224)面的 RSM，我們便能求出 GaAsBi 之原始晶格常數。



#### 4.2.3 彈性模量

目前對 GaAsBi 合金的研究尚不充分，尤其是關於其彈性模量(Elastic Modulus)的可靠資料較缺乏。研究者通常採用 GaAs 的彈性模量帶入式 4.2.20 來估算 Bi 含量，但這種方法隨著 Bi 含量增加，其準確性會逐漸降低。因此，我們採用了內插法來計算 GaAsBi 合金的彈性模量。在這個過程中，我們參考了 Sadao Adachi 和 I. Vurgaftman 的研究來獲取 GaAs 的彈性模量資料。由於純 GaBi 尚未成功合成，GaBi 的彈性模量我們則根據 S. Q. Wang 使用第一原理計算的得到的結果。內插法所需的 Bi 含量則是使用 EPMA 得到的資料。

表 4.2.4 參考的 GaAs, GaBi 彈性模量。

彈性模量	C11	C12	C44
GaAs(Sadao Adachi)[12]	11.88	5.38	5.94
GaAs(I. Vurgaftman)[13]	12.21	5.66	
GaBi(S. Q. Wang)[14]	7.3	3.27	3.63

我們將內插法得到的 GaAsBi 彈性模量計算的 Bi 含量與使用 GaAs 彈性模量計算的結果進行了對比，結果顯示在表 4.2.5 中。發現即使在高 Bi 含量的樣品(如 S0946A)中，兩種方法得到的 Bi 含量相差甚微，差距均在 0.05% 以內。考慮到 GaBi 的彈性模量是基於理論預測而並未通過實驗驗證，加之 Sadao Adachi 的研究成果較新，本論文決定採用 Adachi 的 GaAs 彈性模量來估算 Bi 含量。這樣的選擇有助於保證研究的準確性和可靠性。



表 4.2.5 基於不同研究者彈性模量對樣品 Bi 含量的推算結果。

	Sadao Adachi		經過 GaBi 修正		I. Vurgaftman		經過 GaBi 修正	
	Bi(%)	relax(%)	Bi(%)	relax(%)	Bi(%)	relax(%)	Bi(%)	relax(%)
S0925A	7.390	63.69	7.390	63.685	7.360	63.947	7.361	63.934
S0935A	6.500	29.349	6.501	29.344	6.449	29.58	6.452	29.567
S0936A	7.970	56.699	7.970	56.693	7.931	56.973	7.934	56.955
S0945A	8.954	69.986	8.955	69.98	8.924	70.22	8.926	70.201
<b>S0946A</b>	<b>9.337</b>	<b>54.778</b>	<b>9.338</b>	<b>54.77</b>	<b>9.290</b>	<b>55.054</b>	<b>9.294</b>	<b>55.031</b>
S0960A	9.237	33.563	9.239	33.556	9.169	33.812	9.174	33.791

#### 4.2.4 倒置空間映射圖譜結果分析

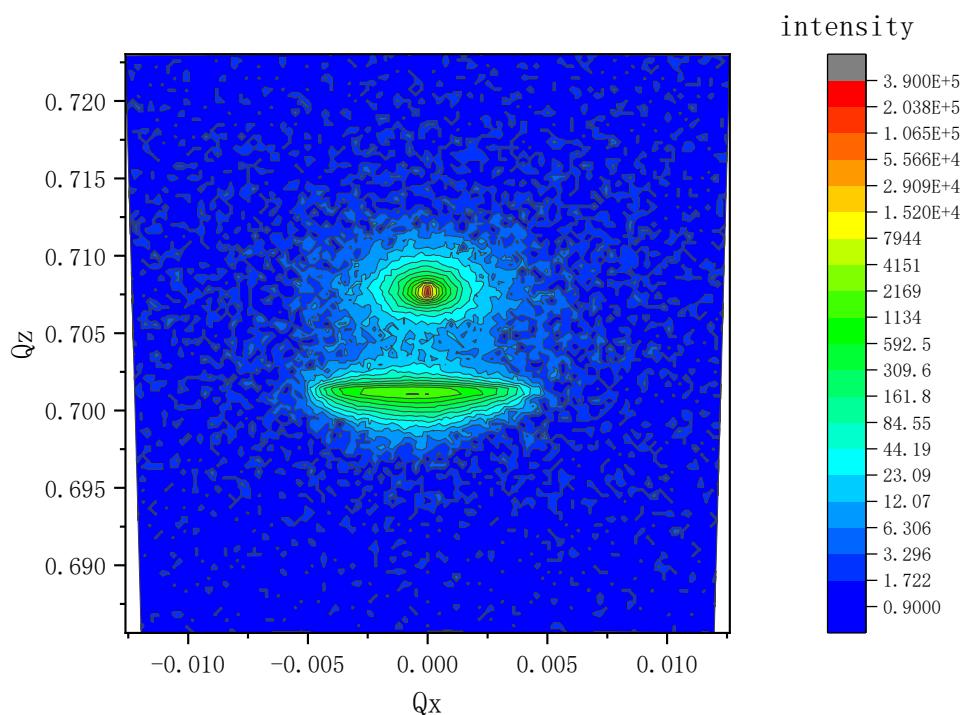


圖 4.2.5 S0924A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

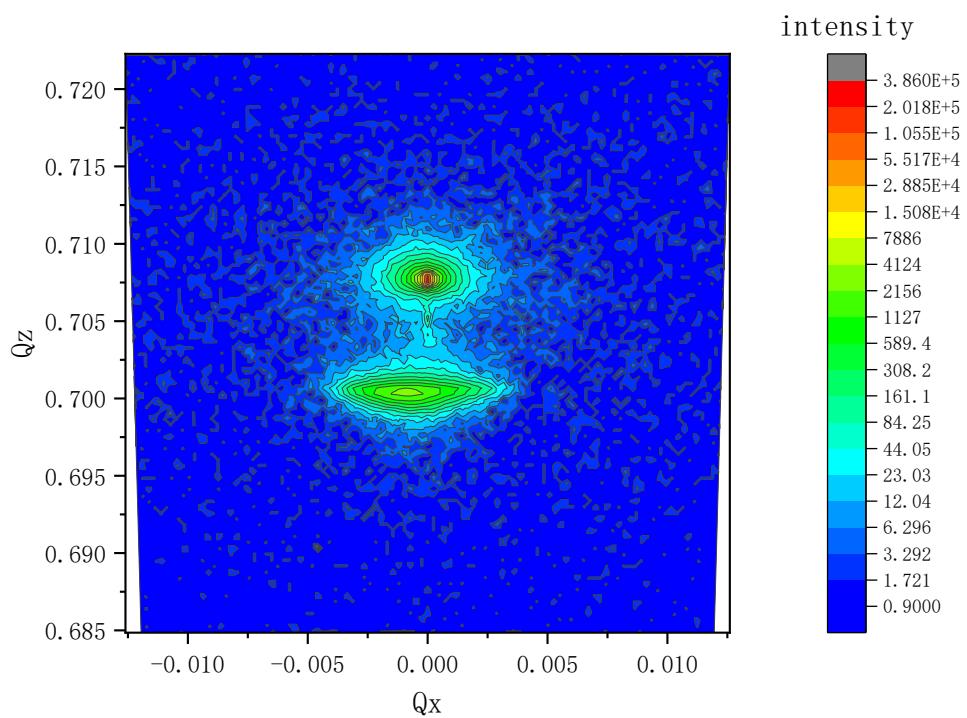


圖 4.2.6 S0925A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

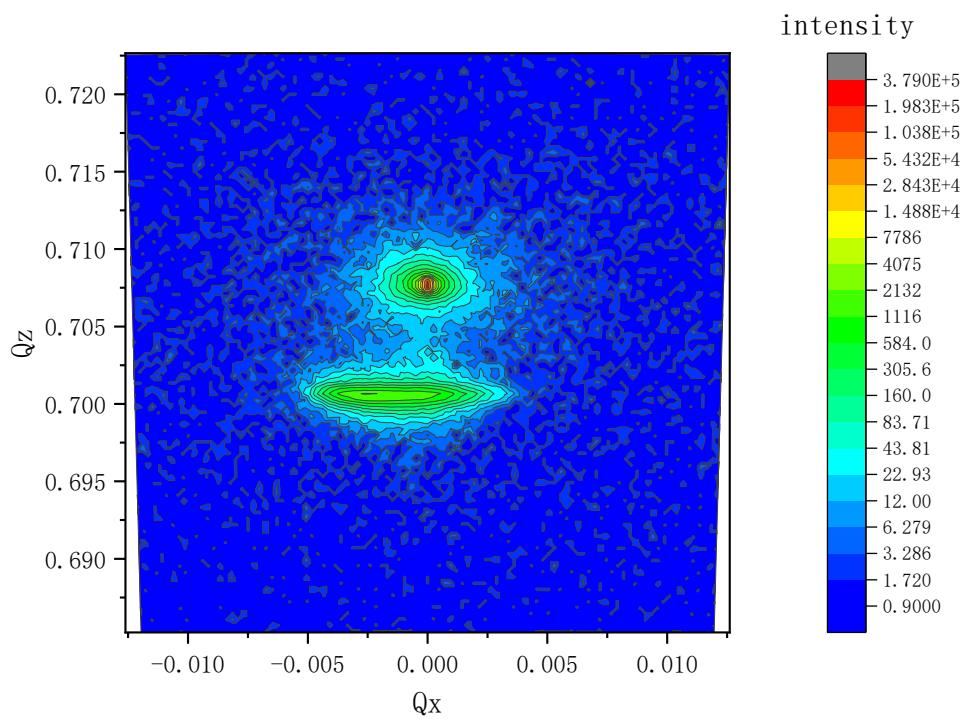


圖 4.2.7 S0926A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

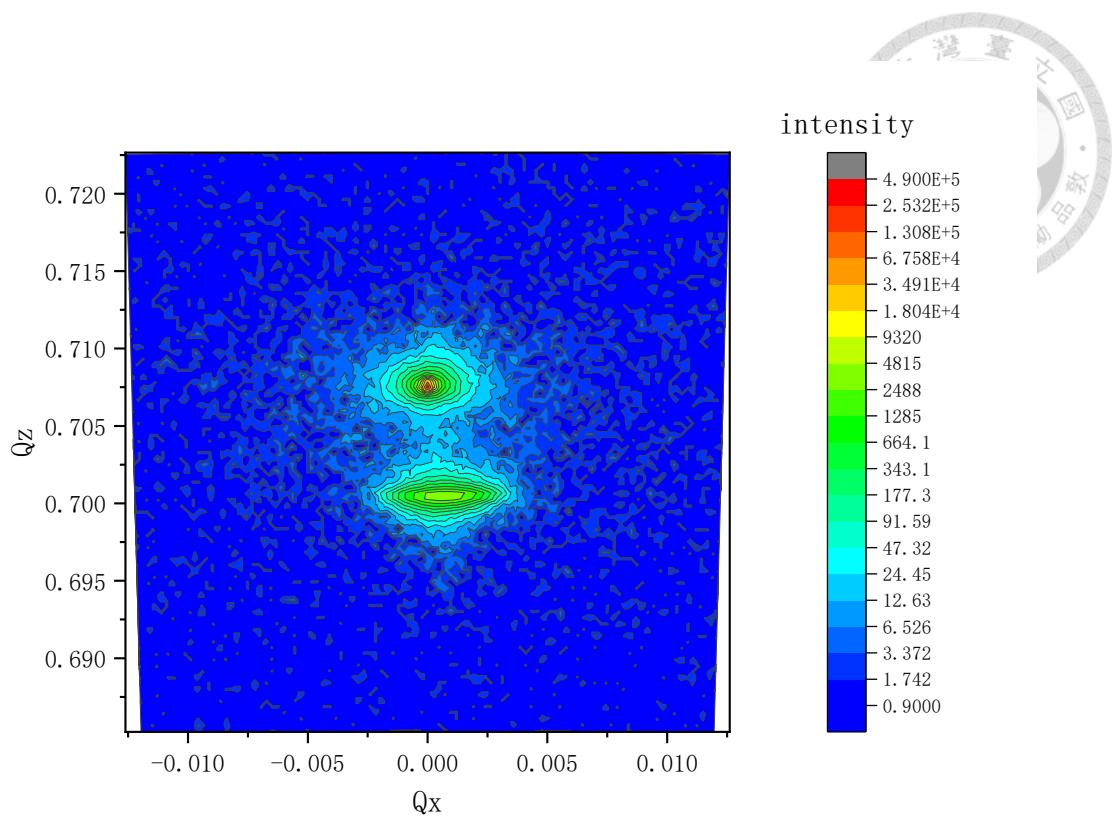


圖 4.2.8 S0935A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

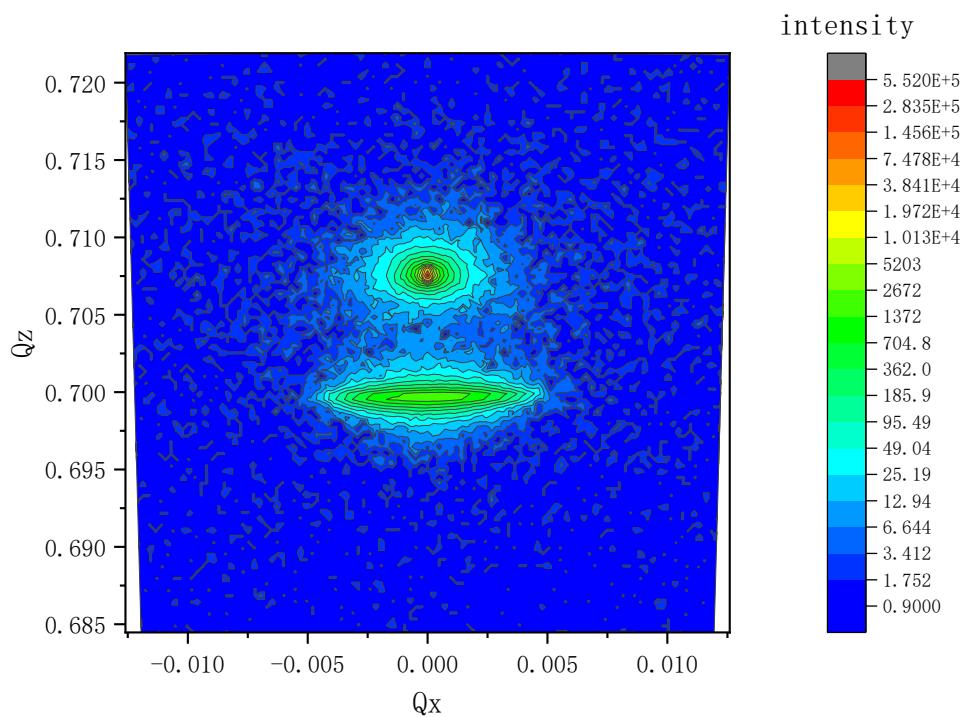


圖 4.2.9 S0936A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

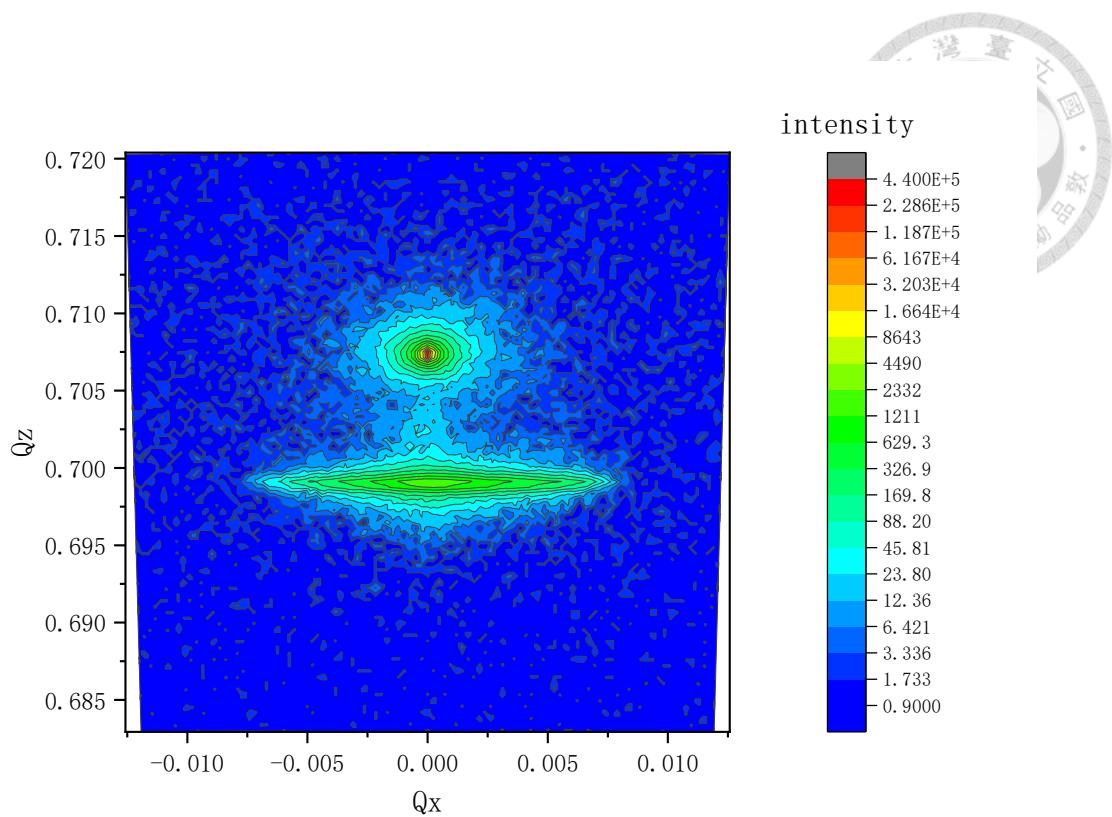


圖 4.2.10 S0945A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

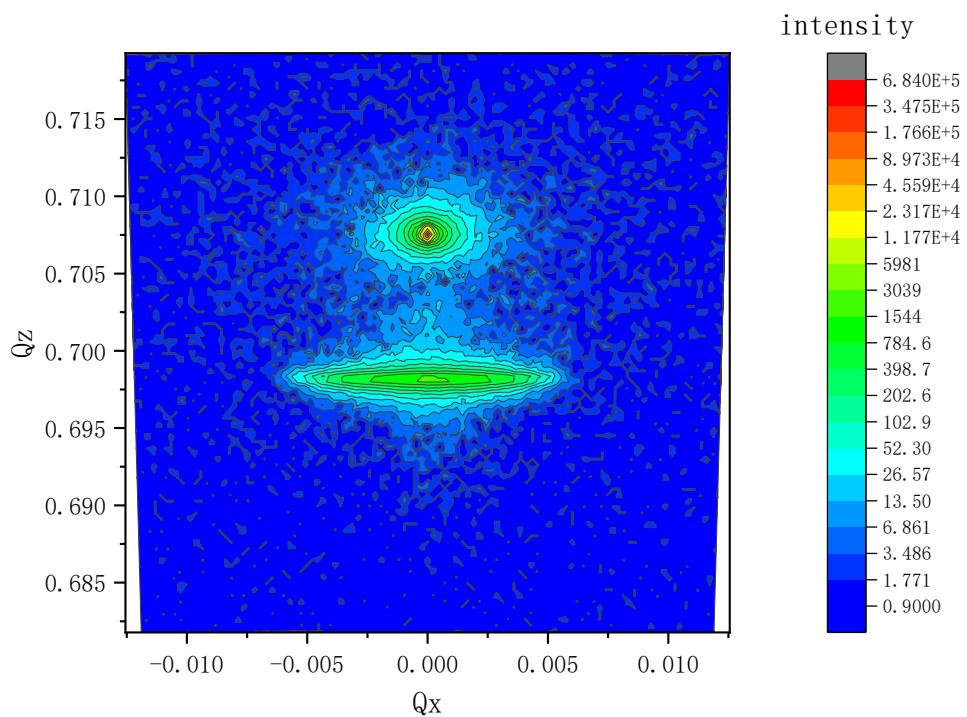


圖 4.2.11 S0946A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

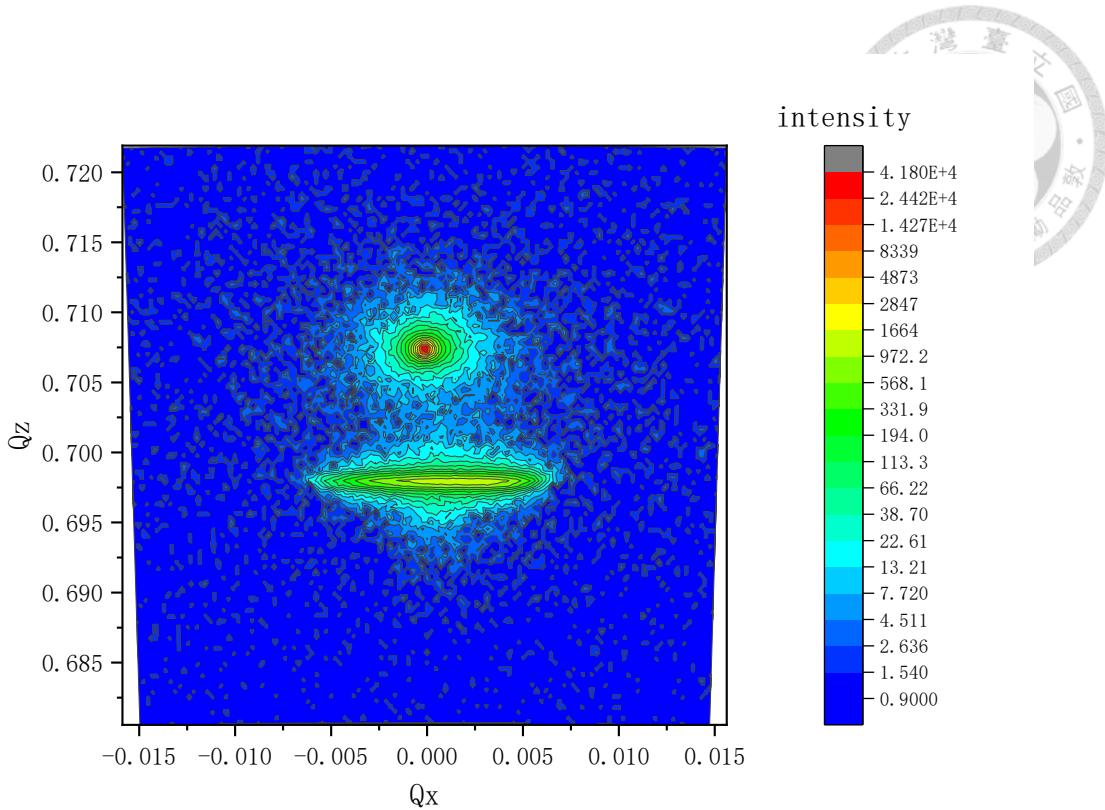


圖 4.2.12 S0960A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

圖 4.2.5 至 圖 4.2.12 展示了(004)面的倒置空間映射結果，所有結果依照基板訊號的理論位置平移，以抵消樣品量測時的偏轉誤差。我們發現所有樣品的磊晶層信號都不在  $Q_x=0$  這條直線上。這種現象的出現主要有兩個原因：首先，我們使用的是具有偏斜角度 $\pm 0.1^\circ$  的 GaAs 基板。在磊晶生長過程中，磊晶層沿著基板的臺階橫向生長。然而，由於晶格常數的不匹配，可能會導致磊晶層產生傾斜。基板的偏斜步長平均值與晶格失配的程度是影響傾角的關鍵因素[15]。其次，應力鬆弛過程中引入的一系列位錯也對磊晶層偏轉有著重要影響[16]。

因此，磊晶層的(004)面並未時刻與基板的(004)面保持平行，平面的偏轉會導致倒置空間中  $\vec{G}$  的偏轉，這也解釋了為什麼部分樣品的磊晶層的訊號  $Q_x \neq 0$ 。

圖 4.2.13 磊晶層倒置晶格座標偏傾示意圖。藍色座標軸為 GaAs 基板的倒置座標，橙色座標軸為 GaAsBi 磊晶層的座標軸。倒置晶格座標的偏傾導致(224)面的



結果需要依靠(004)面的結果進行矯正。

而對於量測所得的訊號本身，我們也常常會發現所觀測到信號強度的最大值點並不總是實際的最強點，而可能是最接近實際最強點的一個近似位置。這種現象會導致測量結果出現誤差。為了提高預測實際信號最強點位置的準確性，我們採用了一種通過已知的 RSM 資料對信號最強點位置進行預測的方法。

具體的處理方法是，首先在 RSM 測量中找到信號強度最大的點及其水平方向( $\omega$  方向)相鄰的兩個點，這三個點在  $2\theta$  值相同，僅在  $\omega$  和強度值上不同。我們將這三個點的  $\omega$  值和對應的強度值設定為(x, y)座標形式，然後擬合一個二次多項式  $y=ax^2+bx+c$ 。通過這個二次多項式，我們可以使用公式  $-b/(2a)$  來預測信號強度最大時的  $\omega$  座標。

同樣的方法也適用於在垂直方向( $2\theta$  方向)進行預測，只是此時我們選取的是在垂直方向相鄰的點，即上下兩點，而非左右兩點。

我們通過這種方法，分別預測基板(GaAs)和磊晶層(GaAsBi)實際的最強信號點，並將其  $\omega$  角度作差得到了磊晶層與基板的偏斜角度。

我們整理(004)面的結果磊晶層與基板的偏斜角度於表 4.2.6，也就是圖 4.2.13  $Q'_{xy}$  和  $Q_{xy}$  的角度差值，之後會將其補償給(224)面的結果。



表 4.2.6 部分樣品磊晶層偏斜角度的整理。

Run ID	BEP Ratio		Stage temp	Epi 角度偏移量
	As <sub>2</sub> /Ga	Bi/Ga	T (°C)	$\Delta\omega(^{\circ})$
S0924A	2.95	0.085	300	0.050607
S0925A	2.58	0.085	300	0.068326
S0926A	2.02	0.085	300	0.212289
S0935A	2.01	0.085	300	-0.05119
S0936A	2.01	0.102	300	0.009259
S0945A	1.98	0.117	300	-0.02428
S0946A	1.98	0.117	280	-0.00221
S0960A	1.99	0.119	260	-0.10718
S0961A	1.99	0.173	260	0.568591

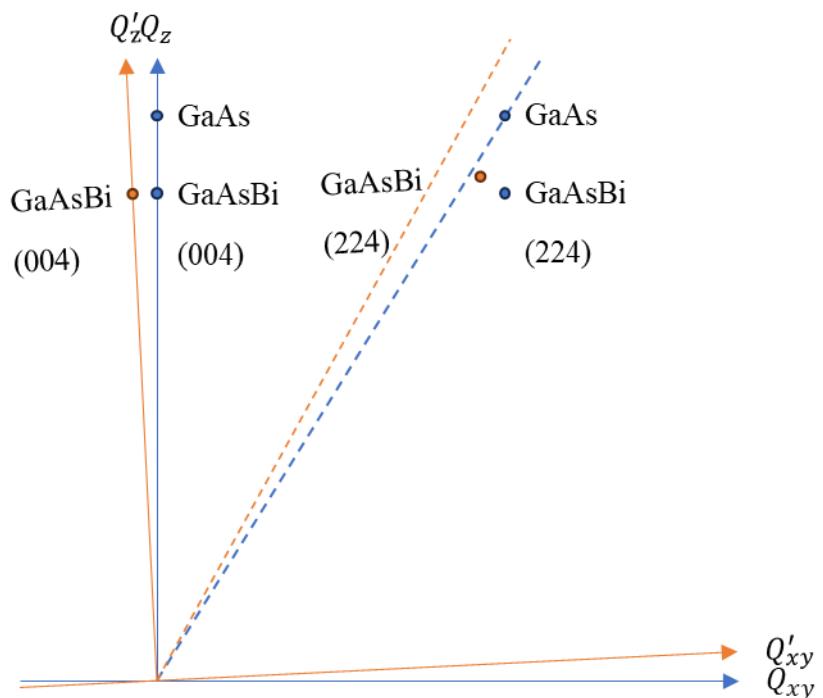


圖 4.2.13 磊晶層倒置晶格座標偏傾示意圖。

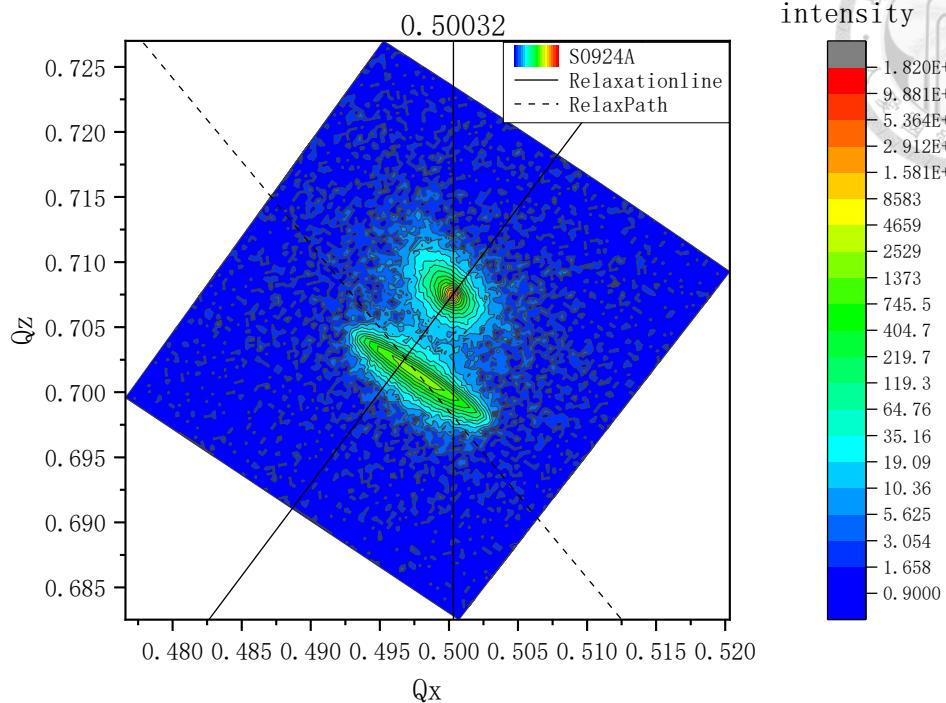
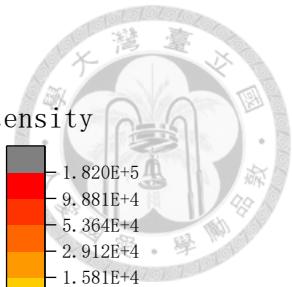


圖 4.2.14 S0924A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

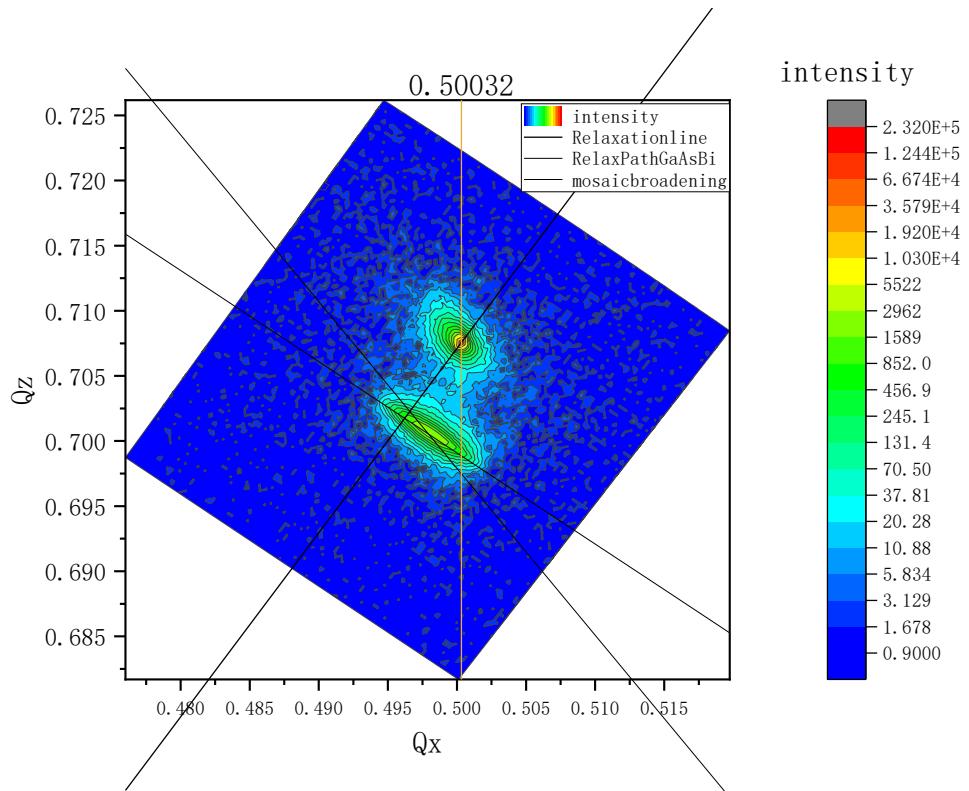


圖 4.2.15 S0925A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

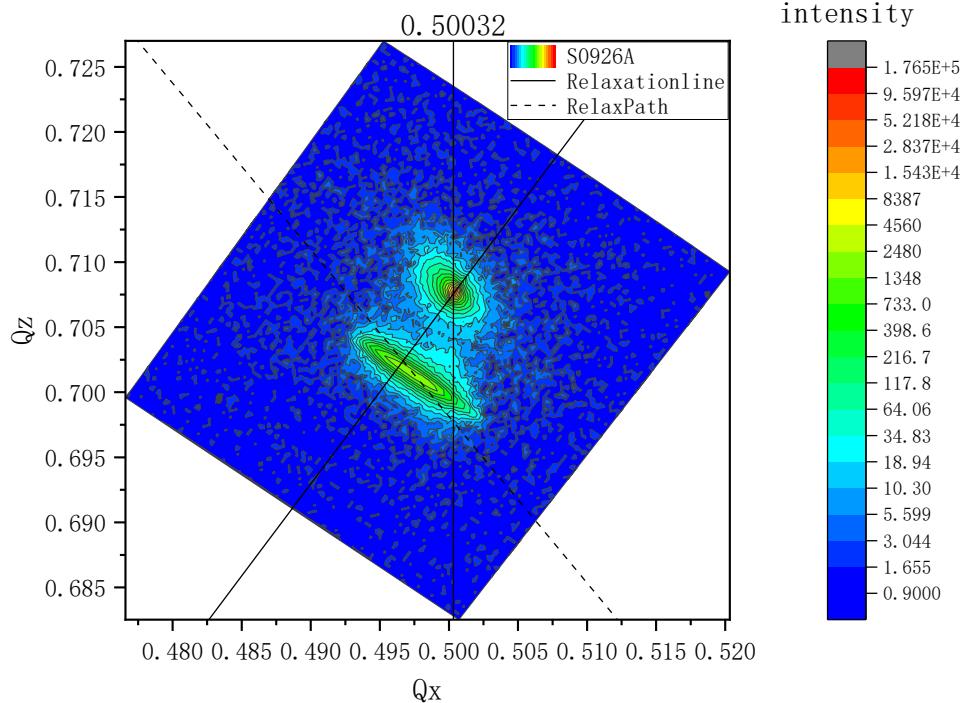


圖 4.2.16 S0926A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

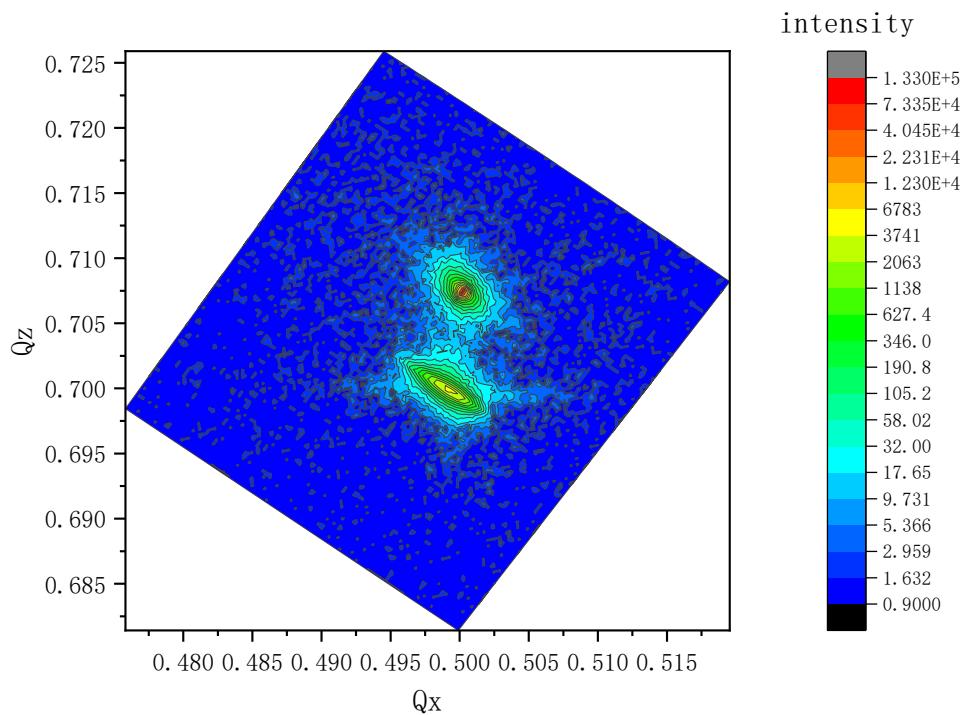


圖 4.2.17 S0935A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

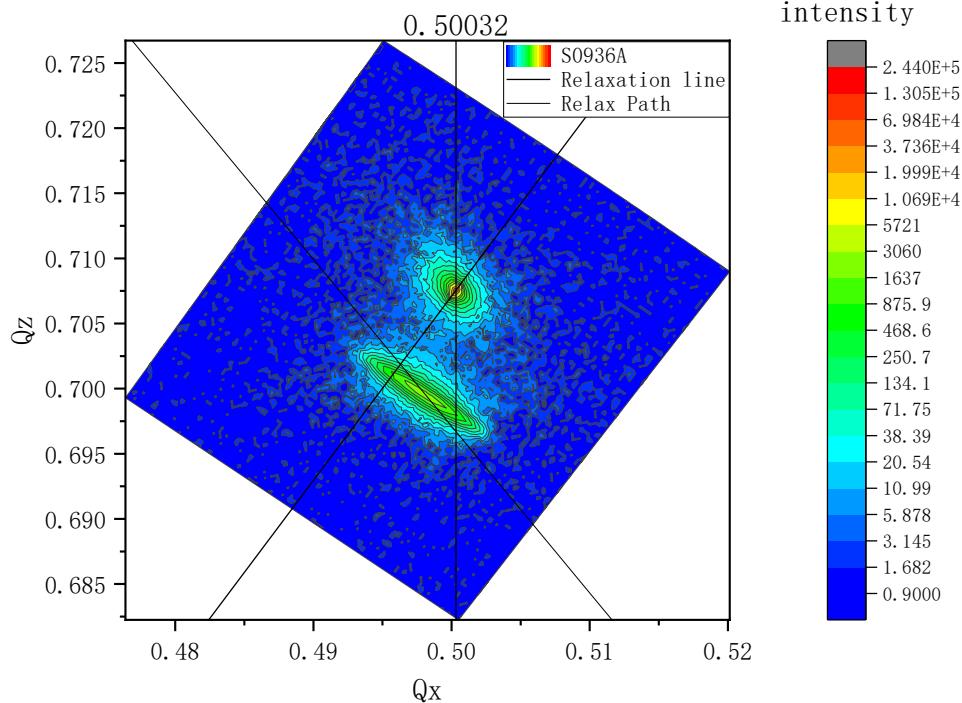


圖 4.2.18 S0936A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

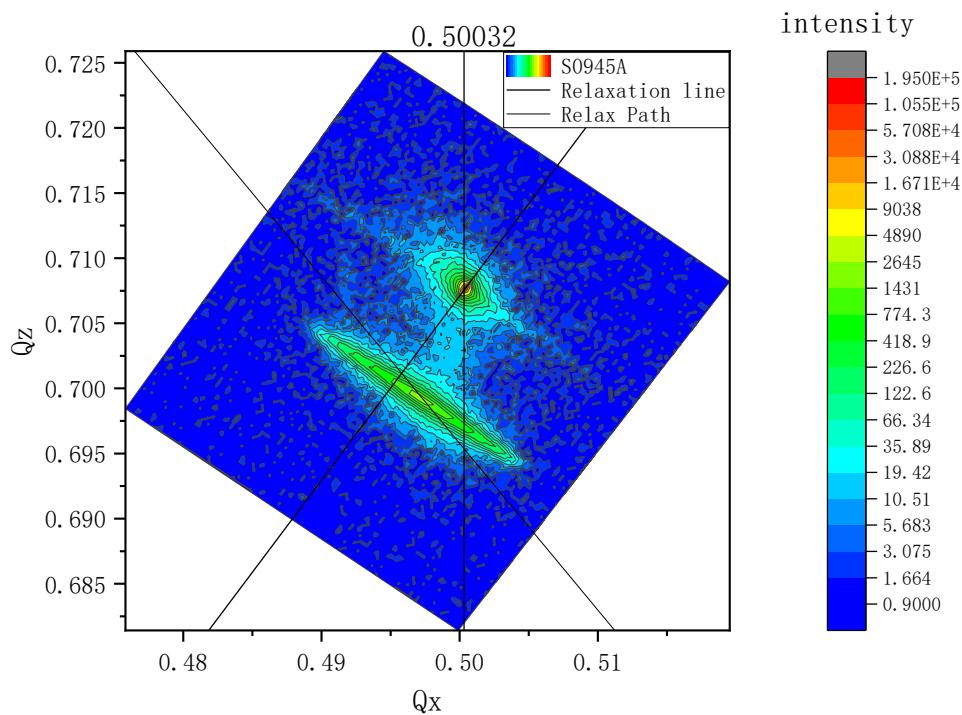


圖 4.2.19 S0945A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

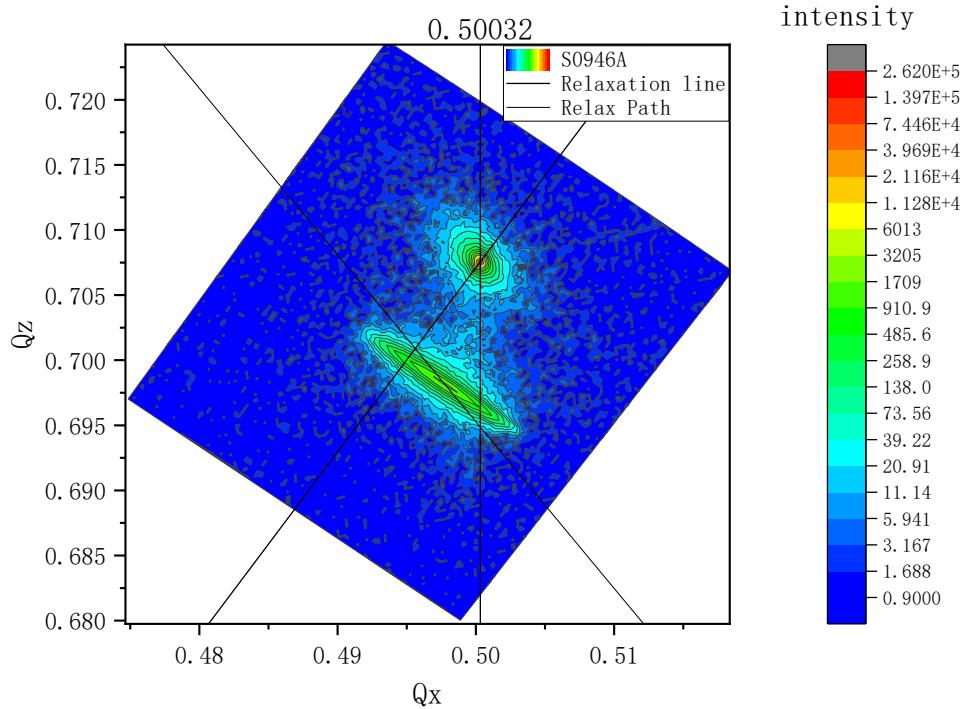


圖 4.2.20 S0946A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

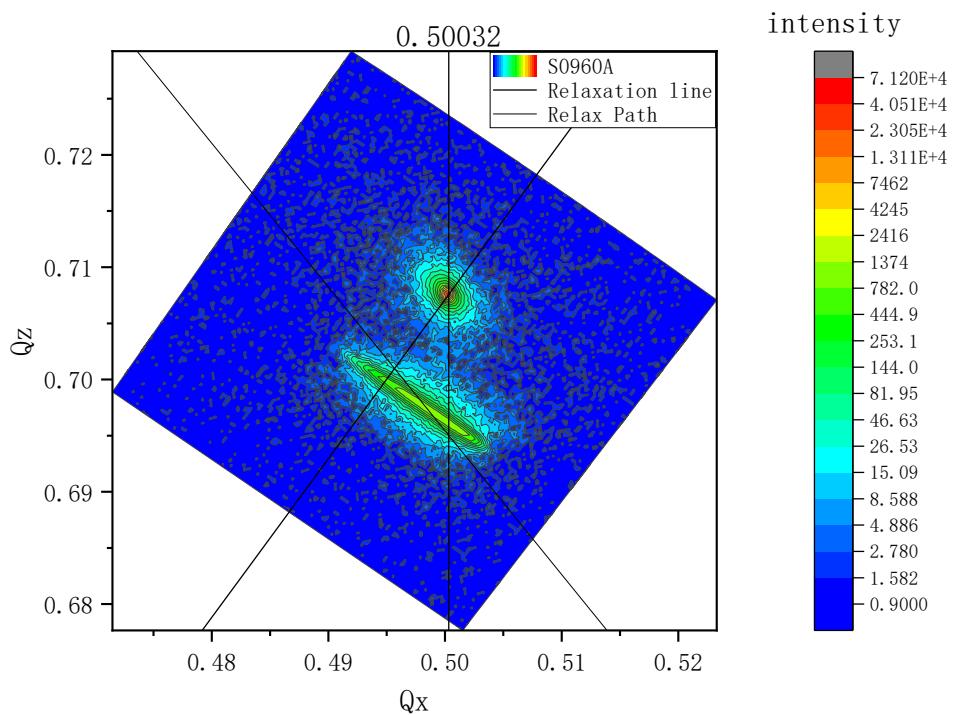


圖 4.2.21 S0960A (224)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

圖 4.2.15 至圖 4.2.21 展示了(224)面的倒置空間映射(RSM)結果，所有結果依照基板訊號的理論位置平移，以抵消樣品量測時的偏轉誤差。信號最強點的實際位置也通過上文提到的方法進行修正，我們匯總了所有結果中 GaAsBi 峰值相對於 GaAs 峰值的偏移角度，並參考表 4.2.6 整理的偏移量進行補償，並據此回推出 GaAsBi 磚晶層的水平晶格常數為( $a_{\parallel}$ )和垂直晶格常數( $a_{\perp}$ )，接著，根據式 4.2.20 計算出無應力狀態下 GaAsBi 的晶格常數( $a_0$ )。利用 Vegard's Law 和晶格偏移角度，我們得到了 Bi 的含量，並計算了磊晶層 relaxation 的程度。

$$\text{relaxation} = \frac{a_{\parallel} - a_{\text{GaAs}}}{a_0 - a_{\text{GaAs}}} \quad \text{式 4.2.21}$$

我們將計算得到的 Bi 的含量和磊晶層 relaxation 的程度與磊晶條件做結合整理出表 4.2.7，希望能找到其中的關係。

表 4.2.7 樣品成長條件，Bi 含量與 Relaxation 的整理。

Run ID	BEP Ratio		Stage temp	RSM	EPMA	Relaxation
	As <sub>2</sub> /Ga	Bi/Ga				
S0814A	2.98	0.109	340	4.06	3.87	
S0903A	3.08	0.084	300		7.57	
S0924A	2.95	0.085	300	6.508	6.60	0.6042
S0925A	2.58	0.085	300	6.871	6.59	0.4265
S0926A	2.02	0.085	300	6.185		0.0576
S0935A	2.01	0.085	300	6.607	6.62	0.4320
S0936A	2.01	0.102	300	7.887	7.64	0.5337
S0937A	2.01	0.119	300		8.66	
S0945A	1.98	0.117	300	9.312	8.81	0.7640
S0946A	1.98	0.117	280	9.325	9.45	0.5540
S0947A	1.98	0.117	260		9.15	
S0960A	1.99	0.119	260	9.539	9.14	0.5577
S0961A	1.99	0.173	260	14.28	13.12	0.7407
S0962A	1.99	0.173	260	13.39	無法測量	0.0406



我們所得的結果是基於二次函數模型預測的，因此存在誤差是正常的。瞭解誤差的範圍對於我們的分析結果非常重要。因此，我們進一步探討誤差的情況。

我們將預測點限制在  $\Delta\omega=0.02^\circ$  的範圍內，這一值是由 RSM 量測的限制決定的。通過計算預測峰值  $\omega$  及其上下限  $\omega$  的標準差，我們得出了誤差線的大小為  $0.01414^\circ$ 。然而，由於我們對信號峰值進行了四次預測，最終影響 Bi 含量和弛豫結果的  $\Delta\omega$  的誤差線會疊加至  $0.05656^\circ$ 。



#### 4.2.5 HRXRD 與 RSM (004)面結果的聯繫

我們通常認為，HRXRD 的掃描方向沿著 RSM (004)面的結果中  $Q_x=0$  的方向。

然而，由於生長過程中磊晶層逐漸鬆弛，缺陷的生成導致磊晶層平面發生偏轉。這種情況會使 HRXRD 結果的峰值強度比實際值小很多，從而影響我們對磊晶層品質的判斷。

樣品 S0926A 存在磊晶層與基板不平行且平面偏轉較大的情況。然而，在比較 S0926A 的 HRXRD 和 RSM (004)面的結果後，我們發現，HRXRD 的兩個峰的繞射強度差異倍率幾乎等同於(004)面結果的兩個繞射峰的差異倍率。因此，HRXRD 的掃描方向並非沿著  $Q_x=0$ ，而是沿著(004)面結果的兩個繞射峰的連線。

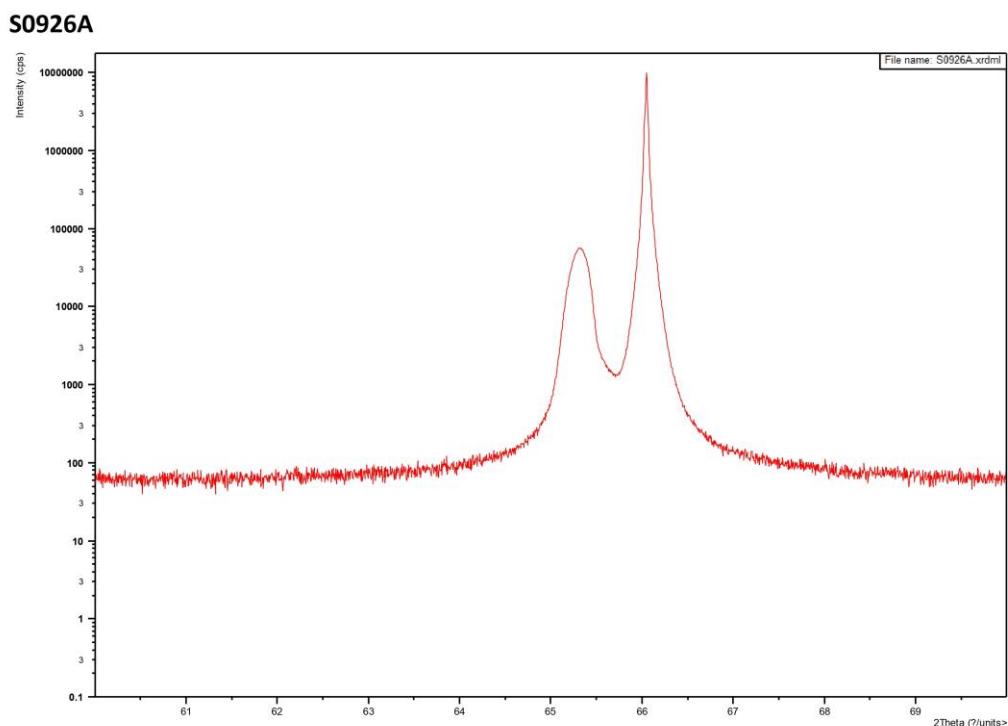


圖 4.2.22 S0926A HRXRD 的結果。

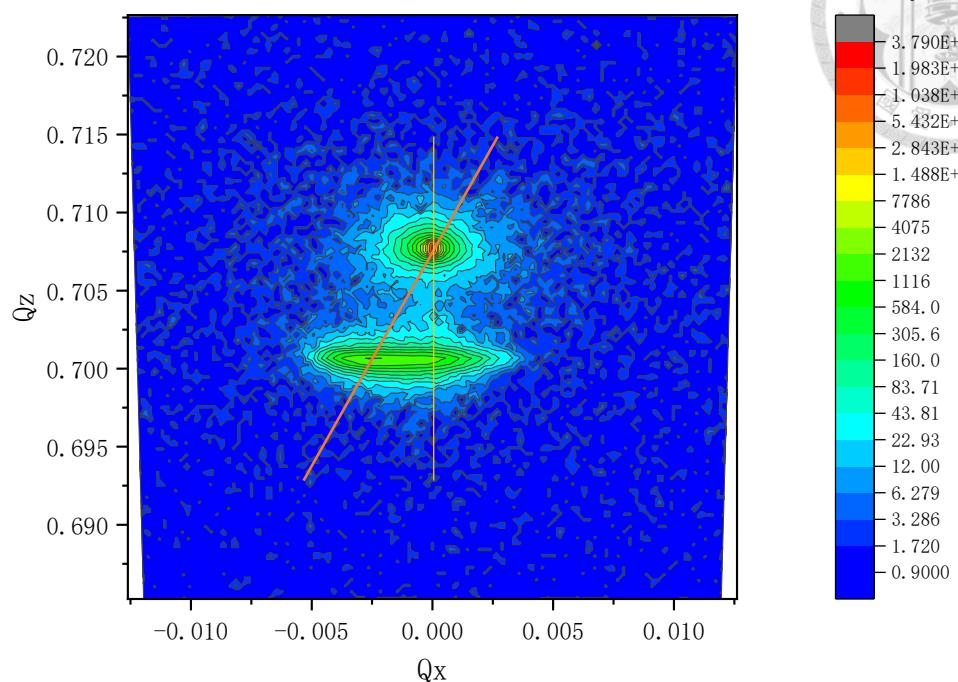
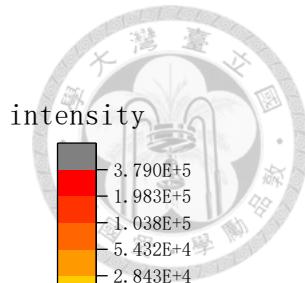


圖 4.2.23 S0926A (004)面  $Q_x$ - $Q_z$  RSM。

表 4.2.8 S0926A 不同峰值資料和相差倍率的整理。

Intensity	GaAs	GaAsBi	相差倍率
HRXRD	9956051	56973	174.75
(004)面 RSM 兩個繞射峰的連線	378917	2218	170.83
(004)面 RSM $Q_x=0$	378917	1513	250.44



#### 4.2.6 RSM 和 EPMA 的 Bi 含量

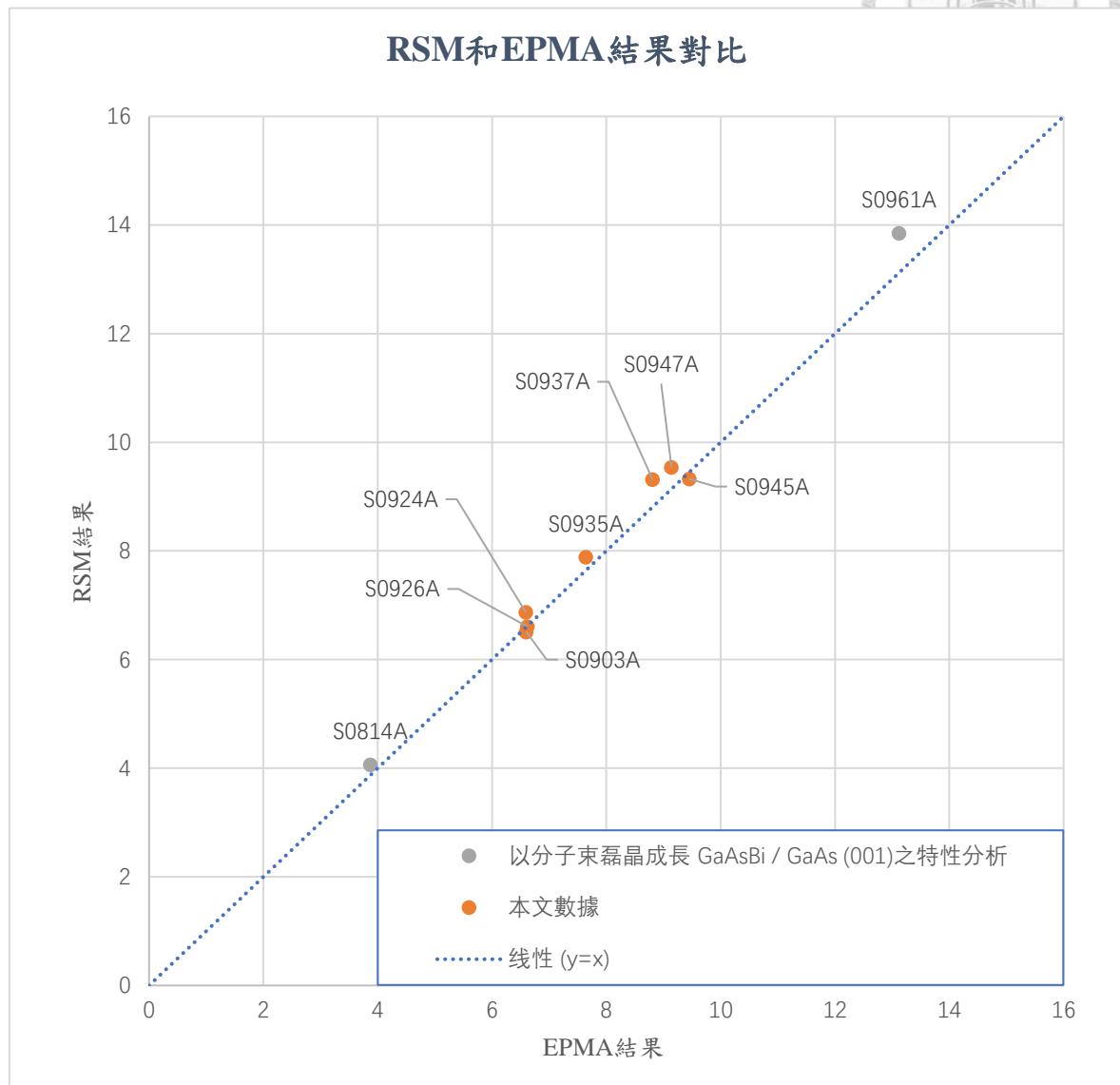


圖 4.2.24 樣品基於修正彈性模量的 RSM 和 EPMA 結果對比。(另圖中灰點數據引用于“以分子束磊晶成長 GaAsBi / GaAs (001)之特性分析”[17])

在討論 RSM 和 EPMA 結果之間的細微差異時，我們認為這種差異可能源於幾個因素。首先，RSM 的結果是樣品整體衍射後疊加在一起的訊號，而 EPMA 僅能獲取到電子束入射的特定區域(直徑為  $0.3\mu\text{m}$  的圓)的信號，雖然我們進行了多點取樣並進行了平均化處理，但偏差仍是正常現象。

其次，RSM 的測量是基於我們雙軸應變假設的單次量測，然而實際情況下樣



品  $[110]$  與  $[1\bar{1}0]$  方向所受之應力一定會有著些許差異。這種假設上的不匹配也可能導致兩種測量結果存在偏差的原因之一。

但總體而言，RSM 與電子探針顯微分析的結果還是具有良好的一致性。

### 4.3 Bi/Ga BEP Ratio 對 EPMA 的 Bi 含量

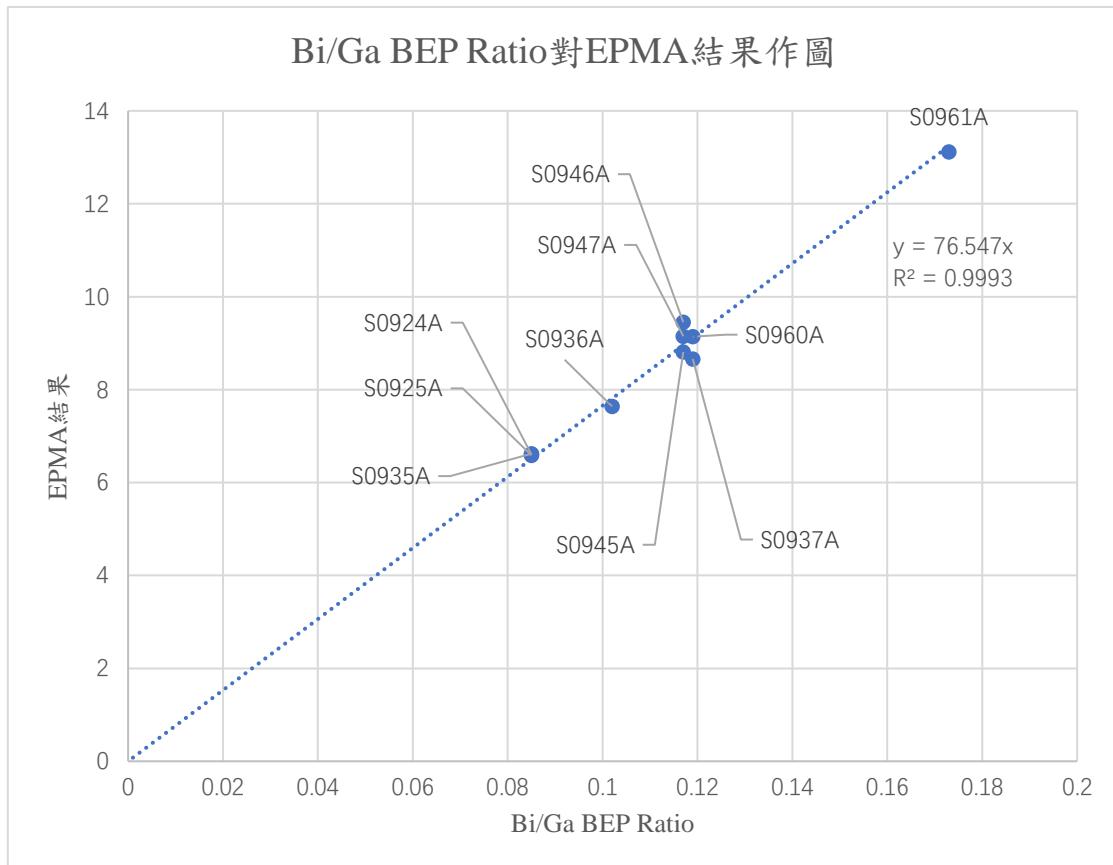


圖 4.3.1 Bi/Ga BEP Ratio 對 EPMA 的結果。

圖 4.3.1 我們通過將 Bi/Ga BEP 比率與 EPMA 結果(10kV)進行作圖分析，發現了 Bi/Ga BEP 比率與 EPMA 結果之間的線性關係。這種線性關係持續存在，即使樣品的其他生長條件，如溫度和 As<sub>2</sub>/Ga BEP 比率有所不同。這表明磊晶層中的 Bi 含量很可能主要由 Bi/Ga BEP 比率決定，這與我們通常認為的 V 族元素吸附為競爭機制的看法相悖。我們的結果顯示，在 300°C 下，Bi 的粘附係數接近 1。這一發現為我們在 GaAsBi 材料中實現高 Bi 含量的生長提供了重要參考。



## 4.4 Relaxation 和 磚晶條件的關係

### 4.4.1 Relaxation 的理論模型

為了更好的瞭解磚晶層 Relaxation 程度和磚晶條件的內在關係，我們參考了 Takuo Sasaki[18]和 Dodson[19]的研究，兩位研究者提出的動力學模型皆考慮了應變區域的位元元錯滑移速度式 4.4.1

$$V = V_0 \tau_{eff} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad \text{式 4.4.1}$$

在式 4.4.1 中， $V_0$  是一個常數， $\tau_{eff}$  是有效應力， $U$  是活化能， $T$  是成長溫度

另外模型中的有效應力  $\tau_{eff}$  可以被寫成式 4.4.2

$$\tau_{eff} = \frac{2(1+\nu)}{(1-\nu)} \mu(f_0 - \gamma(t) - r(h)) \quad \text{式 4.4.2}$$

$\nu$  是 Poisson's ratio， $\mu$  是剪切模量， $f_0$  是基板和磚晶層的晶格失配， $\gamma(t)$  是隨時間變化的應變消除程度， $r(h)$  是與厚度有關的均勻應變。

Dodson 的模型通過 rate equation 描述了應變消除的過程。

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = bK\tau_{eff}V\gamma(t) \quad \text{式 4.4.3}$$

將  $V$  和  $\tau_{eff}$  引入式 4.4.3 後我們得到了式 4.4.4

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = C\mu^2[f_0 - \gamma(t) - r(h)]^2\gamma(t) \quad \text{式 4.4.4}$$

而 Takuo Sasaki 則是基於 Dodson 的研究將 rate equation 優化成三個階段以更符合自己的樣品，分別是：

$$\text{Initial} \quad \frac{d\gamma}{dt} = bK_0\tau_{eff}V \quad \text{式 4.4.5}$$

$$\text{Rapid} \quad \frac{d\gamma}{dt} = b(K_0\tau_{eff}V + K_0\tau_{eff}Vb^{-1}\gamma) \quad \text{式 4.4.6}$$

$$\text{Saturation} \quad \frac{d\gamma}{dt} = b(K_0\tau_{eff}V + K_0\tau_{eff}Vb^{-1}\gamma - K_2\tau_{eff}Vb^{-2}\gamma^2) \quad \text{式 4.4.7}$$



#### 4.4.2 磷晶溫度和 Bi 含量及 Relaxation 的關係

我們將目光先關注在 S0945A，S0946A，S0960A 這三個樣品上，他們的磷晶條件和樣品狀況被匯總在表 4.4.1。

表 4.4.1 不同成長溫度的樣品 Bi 含量與 Relaxation 的整理。

Run ID	BEP Ratio		Stage temp	RSM	EPMA	Relax
	As <sub>2</sub> /Ga	Bi/Ga				
S0945A	1.98	0.117	300	9.312	8.81	0.7640
S0946A	1.98	0.117	280	9.325	9.45	0.5540
S0960A	1.99	0.119	260	9.539	9.14	0.5577

這三個樣品有著相同的 BEP Ratio，僅在磷晶溫度有著不同。對應到樣品的 Bi 含量和 Relaxation 的程度也有著一定的不同。就前人經驗來說，相對較低的磷晶溫度會改善磷晶層 Bi 的含量，但從實際的量測結果看起來溫度與 Bi 含量之間的關係似乎不顯著。此外降低磷晶層的生長溫度可以有效減少磷晶層的弛豫程度，這與預期結果一致。以式 4.4.1 的角度來思考，較低的磷晶溫度代表著更低的位元元錯滑移速度，可以有效減緩位錯的形成和擴展，從而減少磷晶層 Relaxation 的程度。這也基本符合前人的模型，更低的位元元元錯滑移速度意味著更低的 Relaxation 的速度，三個樣品磷晶時間相同，且同樣為 500nm 厚，更低的 Relaxation 的速率也讓我們對 RSM 展現的結果，Relaxation 的程度更低有了信心。而 S0960A 表現出比 S0946A 更高的 Relaxation 的程度，我們將其歸因為 Bi/Ga BEP Ratio 的提高導致樣品整體 Bi 含量的增加進而導致了 Relaxation 程度的變化。

當磷晶層弛豫的程度較低時，其生長更趨向於共格生長(coherent growth)，這種情況下通常會產生較少的缺陷。因此，控制磷晶溫度，在 GaAsBi/GaAs 異質磷晶中是非常重要的。



#### 4.4.3 Bi/Ga BEP Ratio 和 Bi 含量及 Relaxation 的關係

我們將目光再關注到 S0935A，S0936A，S0945A，S0960A，S0961A 這五個樣品上，以溫度的不同將他們分類成兩個批次，他們的磊晶條件和樣品狀況被匯總在表 4.4.2。

表 4.4.2 不同 Bi/Ga BEP Ratio 的樣品 Bi 含量與 Relaxation 的整理。

Run ID	BEP Ratio		Stage temp	RSM	EPMA	Relax
	As <sub>2</sub> /Ga	Bi/Ga				
S0935A	2.01	0.085	300	6.607	6.62	0.4320
S0936A	2.01	0.102	300	7.887	7.64	0.5337
S0945A	1.98	0.117	300	9.312	8.81	0.7640
S0960A	1.99	0.119	260	9.539	9.14	0.5577
S0961A	1.99	0.173	260	14.28	13.12	0.7407

以 S0935A，S0936A，S0945A 舉例，這三個樣品有著相同的磊晶溫度，而唯一的不同則在 Bi/Ga 的 BEP Ratio。我們發現更高的 Bi/Ga BEP Ratio 提供更多的 Bi，導致磊晶層最後有著更高的 Bi 含量。是影響 relaxation 的程度主因。式 4.4.2 描述了有效應力  $\tau_{eff}$ ，更高的 Bi 含量會導致基板和磊晶層的晶格失配  $f_0$  更大，也就意味著磊晶最初有著更大的有效應力。以前人的模型來看，更大的有效應力意味著更高的 Relaxation 的速度，而又因為  $\gamma$  和 RSM 計算的 Relaxation 的程度都是比例，所以最後以模型預測的結果不會受到初始更大有效應力的影響，且與 RSM 展現的結果趨勢相符。而另一批次(S0960A，S0961A)表現出相似的弛豫行為也印證了我們的判斷。

我們在研發高鉻含量的 GaAsBi 合金的過程中，如果同時追求較低的弛豫程度，將會面臨較大的挑戰。



#### 4.4.4 As<sub>2</sub>/Ga BEP Ratio 和 Bi 含量及 Relaxation 的關係

而對於 S0924A，S0925A，S0926A 這三個樣品，他們的磊晶條件和樣品狀況被匯總在表 4.4.3。

表 4.4.3 不同 As<sub>2</sub>/Ga BEP Ratio 的樣品 Bi 含量與 Relaxation 的整理。

Run ID	BEP Ratio		Stage temp	RSM	EPMA	Relax
	As <sub>2</sub> /Ga	Bi/Ga				
S0924A	2.95	0.085	300	6.508	6.60	0.6042
S0925A	2.58	0.085	300	6.871	6.59	0.4265
S0926A	2.02	0.085	300	6.185		0.0576
S0935A	2.01	0.085	300	6.607	6.62	0.4320

這四個樣品有著相同的磊晶溫度，而唯一的不同則在 As<sub>2</sub>/Ga 的 BEP Ratio。我們經驗上認為五族元素之間存在競爭機制，認為更低的 As<sub>2</sub>/Ga 的 BEP Ratio 會導致樣品中的鉍含量會有所增加。但實際上 EPMA 與 RSM 的結果並不能支持這一猜想。而是如 4.3 章所言，在 300°C 下，Bi 的黏著率接近 1。

S0926A 目前呈現出較為反常的弛豫現象。我們推測可能的原因一是 S0926A 和 S0935A 並非皆量測(224)面，有可能出現一方量測( $\bar{2}4$ )面的情況，這不僅意味著二者的結果不能直接比較，也意味著我們的矯正方向與實際所需相反。

另外在通過(004)面矯正的部分，我們量測得到的結果只是二維的結果，但因為繞射點的分佈實際上是在三維空間，所以在(004)面的結果中還會隱藏了偏轉角度，這與機台的設定極其相關。設定上可能略有不同，導致矯正角度的偏差，進而影響最終結果。

從除 S0926A 以外的三個樣品我們得知，降低 As<sub>2</sub>/Ga BEP 比率能夠顯著降低 Relaxation 的程度。然而，隨著 As 量的減少，Relaxation 的降低幅度也會逐漸變小。



#### 4.4.5 臨界厚度

臨界厚度是磊晶技術中一個非常關鍵的概念。基於前人模型的推導，我將預測我們樣品的臨界厚度，並與實驗結果進行對比分析。首先，我需要計算與我們樣品相關的參數，這通常包括泊松比(Poisson ratio)、布爾格斯向量(Burgers vector)和晶格常數(Lattice constant)。

泊松比我們會採用 GaAs 的參數，因為目前對 GaAsBi 的泊松比的研究相對空白，GaBi 也並未被成功成長。使用 GaAs 的資料可能導致高 Bi 含量的樣品有著些許誤差。

布爾格斯向量與晶體結構密切相關。考慮到我們使用的基板是 GaAs(001)並具有閃鋅礦(Zinc Blende, ZB)結構，磊晶生長的 GaAsBi 層會通過共價鍵與基板結合。因此，我們的磊晶層也將呈現 ZB 結構。在這種情況下，布爾格斯向量定義為兩個相鄰原子之間的最短距離，即晶格常數除以 $\sqrt{2}$ 。

Matthews-Blakeslee 基於力平衡的概念，給出了臨界厚度的計算公式式 4.4.8。

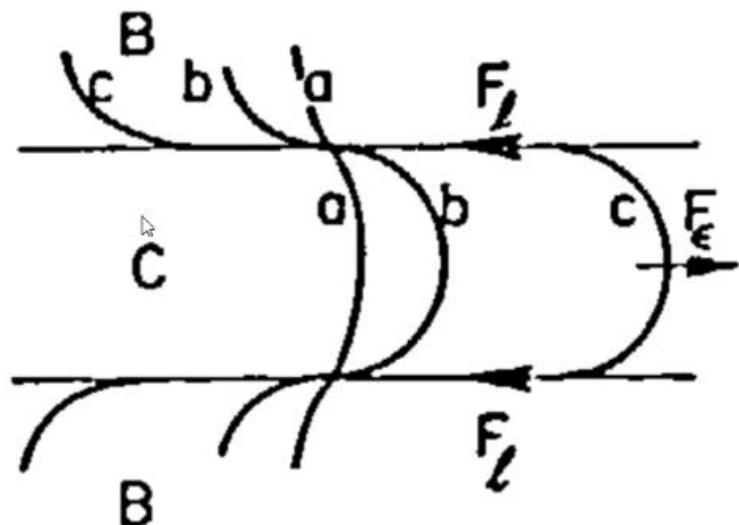


圖 4.4.1 處於三種情況的螺旋位錯(a)共格生長(b)恰好處於臨界厚度(c)超出臨界厚度。[20]



$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{(1 + \nu) \cos \lambda} (\ln \frac{h_c}{b} + 1)$$

其中  $\alpha$  表示位錯線與其布爾格斯向量之間的角度，而  $\lambda$  表示滑移方向與薄膜平面中垂直於滑移面與介面交線的方向之間的角度。對於  $\cos \alpha$  和  $\cos \lambda$ ，它們的取值均為  $\frac{1}{2}$ 。其中 Matthews-Blakeslee 的理論值都比實驗值低的多。[21]

而 People and Bean 則基於能量平衡的概念，給出了臨界厚度的計算公式式 4.4.9。[22] 當失配應變能密度加熱應變能密度等於位能密度時，磊晶層達到臨界厚度。而 People and Bean 的理論值則與實驗相近但有些偏高。[21]

$$h_c = \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \frac{b}{16\pi\sqrt{2}} \left[ \frac{b^2}{a(x)} \right] \left[ \left( \frac{1}{f^2} \right) \ln \frac{h_c}{b} \right] \quad \text{式 4.4.9}$$

我們基於上述兩種模型對我們的樣品進行預測，並將結果整理在圖 4.4.2

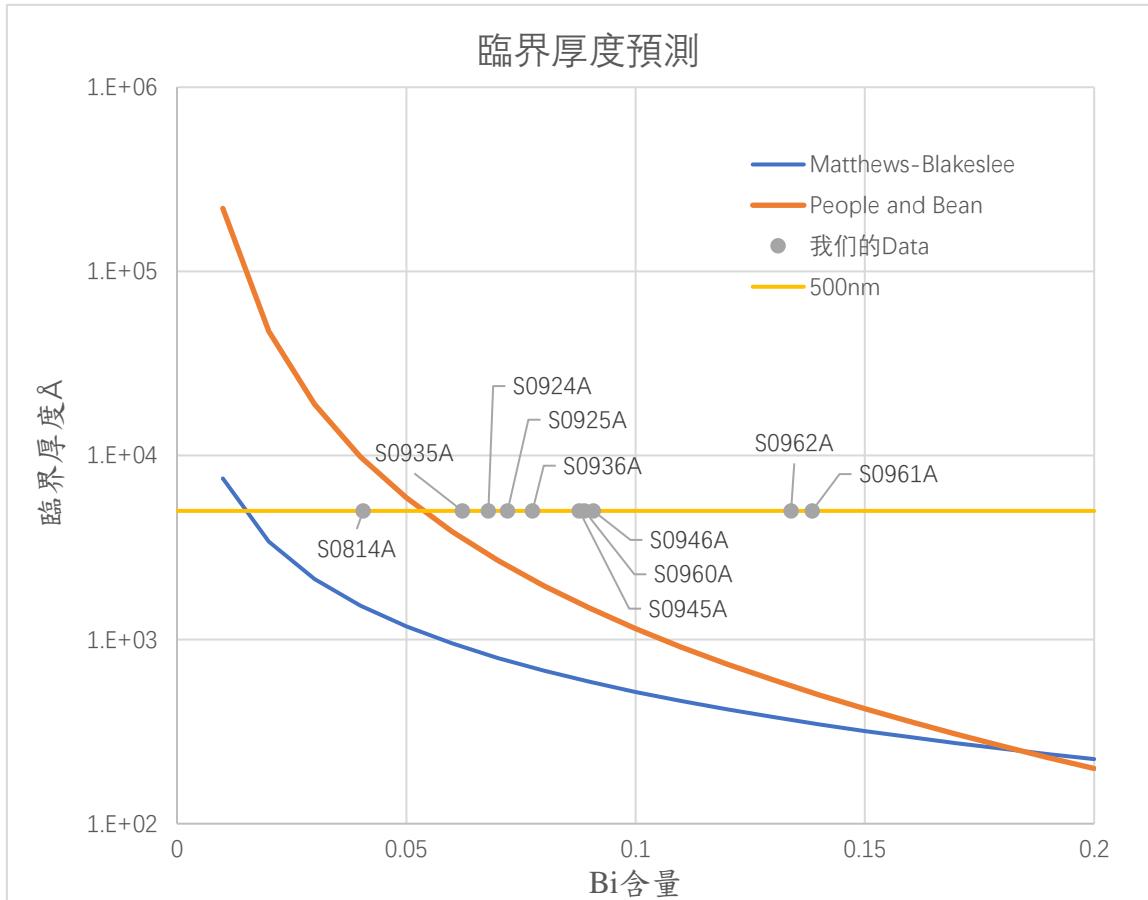


圖 4.4.2 兩種模型基於我們樣品的臨界厚度預測。

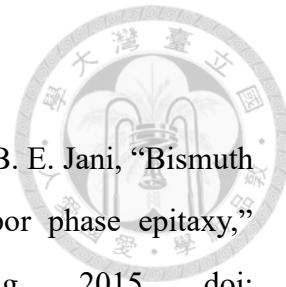
## 第五章 結論



本論文中，我們使用分子束磊晶法在砷化鎵(001)基板，砷化鎵(111)A 基板上先成長了 GaAs buffer，再成長了 GaAsBi 薄膜和 GaAsBi 奈米線。

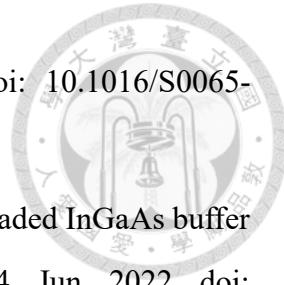
對於砷化鎵(111)A 基板上的樣品，我們成功成長了單純的 GaAsBi 奈米線。我們首先研究了 GaAsBi 奈米線在不同生長條件下的表面形態和結構演變。較低的  $\text{As}_2/\text{Ga}$  BEP 比例和較低的  $\text{Bi}/\text{Ga}$  BEP 比例有助於生長高縱橫比的奈米線。我們在發現的 BEP 條件下， $300^\circ\text{C}$  時獲得了最佳結果。然而，低於  $300^\circ\text{C}$  的溫度並沒有改善奈米線的生長。我們之後研究了 GaAsBi 奈米線的晶體結構，排除了 VLS 的成長機制，還通過 TED 瞭解到 NW 的中段是良好的單晶，而在 NW 的頂部則發現了 twinning 的存在。

對於砷化鎵(001)基板上的樣品，我們觀察到大部分磊晶層表現出鬆弛現象。總覽樣品我們發現當生長溫度低於  $300^\circ\text{C}$  時，樣品的 Bi 含量只與  $\text{Bi}/\text{Ga}$  BEP Ratio 有關，且呈線性關係，所以我們認為 Bi 原子顯示出趨近于 1 的高粘附係數。此外，借助 RSM 和電子探針顯微分析，我們對 Bi 含量進行了分析，發現兩種方法的結果顯示出良好的一致性。之後我們探究了磊晶條件對 GaAsBi 薄膜弛豫的影響。較低的生長溫度會改變位錯的滑移速度有助於減少 GaAsBi 的弛豫程度。然而，在相同的生長溫度下，Bi 量較高的樣品會因為在初始階段有著更大的有效應力而導致更明顯的弛豫現象。至於改變  $\text{As}_2/\text{Ga}$  BEP Ratio 的樣品則顯示出降低  $\text{As}_2$  有著降低弛豫現象的潛力。我們還探討了樣品的臨界厚度，發現我們的實驗結果更符合 People and Bean 的預測模型。



## 參考文獻

- [1] Y. Essouda, H. Fitouri, R. Boussaha, N. Elayech, A. Rebey, and B. E. Jani, “Bismuth catalyzed growth of GaAsBi nanowires by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Materials Letters*, vol. 152, pp. 298–301, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.03.071.
- [2] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje, “Band gap of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $0 < x < 3.6\%$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 22, pp. 3874–3876, Jun. 2003, doi: 10.1063/1.1581983.
- [3] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje, “Giant Spin-Orbit Bowing in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 6, p. 067205, Aug. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.067205.
- [4] F. Ishikawa et al., “Metamorphic  $\text{GaAs}/\text{GaAsBi}$  Heterostructured Nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 11, pp. 7265–7272, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02316.
- [5] J. Sadowski et al., “Bi incorporation and segregation in the MBE-grown  $\text{GaAs}-(\text{Ga},\text{Al})\text{As}-\text{Ga}(\text{As},\text{Bi})$  core–shell nanowires,” *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, p. 6007, Apr. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-09847-w.
- [6] F. Bastiman, Y. Qiu, and T. Walther, “ $\text{GaAsBi}$  atomic surface order and interfacial roughness observed by STM and TEM,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 326, p. 012060, Nov. 2011, doi: 10.1088/1742-6596/326/1/012060.
- [7] R. B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, and T. Tiedje, “Growth of high Bi concentration  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 8, p. 082112, Aug. 2012, doi: 10.1063/1.4748172.
- [8] Y. Takehara et al., “Lattice Distortion of  $\text{GaAsBi}$  Alloy Grown on  $\text{GaAs}$  by Molecular Beam Epitaxy,” *jjap*, vol. 45, no. 1R, p. 67, Jan. 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.67.
- [9] G. F. Harrington and J. Santiso, “Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films,” *J Electroceram*, vol. 47, no. 4, pp. 141–163, Dec. 2021, doi: 10.1007/s10832-021-00263-6.
- [10] R. Castaing, “Electron Probe Microanalysis,” in *Advances in Electronics and*



Electron Physics, vol. 13, Elsevier, 1960, pp. 317 – 386. doi: 10.1016/S0065-2539(08)60212-7.

[11] T. Paulauskas et al., “Epitaxial growth of GaAsBi on thin step-graded InGaAs buffer layers,” Semicond. Sci. Technol., vol. 37, no. 6, p. 065004, Jun. 2022, doi: 10.1088/1361-6641/ac61ff.

[12] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group - IV, III – V and II – VI Semiconductors, 1st ed. Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470744383.

[13] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III – V compound semiconductors and their alloys,” Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 11, pp. 5815 – 5875, Jun. 2001, doi: 10.1063/1.1368156.

[14] S. Q. Wang and H. Q. Ye, “First-principles study on elastic properties and phase stability of III – V compounds,” Physica Status Solidi (b), vol. 240, no. 1, pp. 45 – 54, Nov. 2003, doi: 10.1002/pssb.200301861.

[15] H. Nagai, “Structure of vapor-deposited  $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}$  crystals,” Journal of Applied Physics, vol. 45, no. 9, pp. 3789–3794, Sep. 1974, doi: 10.1063/1.1663861.

[16] J. A. Olsen et al., “X-ray reciprocal-space mapping of strain relaxation and tilting in linearly graded InAlAs buffers,” Journal of Applied Physics, vol. 79, no. 7, pp. 3578–3584, Apr. 1996, doi: 10.1063/1.361410.

[17] Chia-Che Yang “以分子束磊晶成長  $\text{GaAsBi} / \text{GaAs}$  (001)之特性分析,” 2023, doi:10.6342/NTU202303983

[18] T. Sasaki et al., “Growth temperature dependence of strain relaxation during  $\text{InGaAs}/\text{GaAs}(0\ 0\ 1)$  heteroepitaxy,” Journal of Crystal Growth, vol. 323, no. 1, pp. 13–16, May 2011, doi: 10.1016/j.jcrysGro.2010.10.005.

[19] B. W. Dodson and J. Y. Tsao, “Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow,” Applied Physics Letters, vol. 51, no. 17, pp. 1325–1327, Oct. 1987, doi: 10.1063/1.98667.



- [20] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, "Defects in epitaxial multilayers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 27, pp. 118 – 125, Dec. 1974, doi: 10.1016/S0022-0248(74)80055-2.
- [21] Huang Jing-Yun, Ye Zhi-Zhen, Que Duan-Lin, and 浙江大學矽材料國家重點實驗室, "CALCULATION OF CRITICAL LAYER THICKNESS BY TAKING INTO ACCOUNT THE THERMAL STRAIN IN  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  /Si STRAIN LAYER HETEROSTRUCTURES," *Acta Phys. Sin.*, vol. 46, no. 10, p. 2010, 1997, doi: 10.7498/aps.46.2010.cu
- [22] R. People and J. C. Bean, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x \text{Si}_{1-x}$  /Si strained-layer heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 47, no. 3, pp. 322–324, Aug. 1985, doi: 10.1063/1.96206.