

# 快速升溫退火砷離子佈植砷化鎵近能隙能帶吸收光譜之研究

The Absorption Spectrum of Arsenic-ion-implanted  
GaAs after Thermal Annealing

林恭如、許晉嘉、潘犀靈

G. R. Lin<sup>a)†</sup>, C. C. Hsu<sup>a)</sup> and C. L. Pan<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>大同大學光電工程研究所超快光電研究室

<sup>b)</sup>交通大學光電工程研究所光電技術實驗室

Untrafast Electro-Optical Laboratory,

<sup>a)</sup>Institute of Electro-Optical Engineering, Tatung University,

<sup>b)</sup>Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao Tung University,

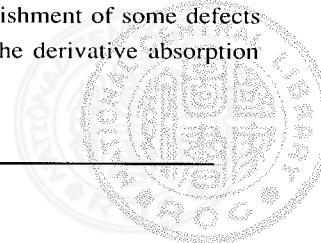
(Received May 26, 2000; Accepted July 14, 2000)

## 摘要

我們利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)來量測砷離子佈植砷化鎵在近能隙之穿透光譜的穿透係數、吸收係數效應，並藉由微分吸收譜來判定在砷離子佈植砷化鎵(GaAs:As<sup>+</sup>)中淺層能階上的雜質缺陷及其活化能。此外，利用適合對數據曲線化的吸收曲線 $A(hv-E_g)^{1/2}$ 或是適合對橫軸的截距加以判斷的 $(\alpha hv)^2$ 曲線，我們進一步發現經快速升溫退火(RTA)後GaAs:As<sup>+</sup>試片的能隙能量值有的藍位移現象，其對應能隙能量是從1.35eV(Ta=300°C)增加至1.41eV(Ta=800°C)。在近能隙範圍上吸收光譜有微擾現象的情形顯示出在經過RTA之GaAs:As<sup>+</sup>試片中仍具有大量的近能帶缺陷連續分佈的情形。藉由此衍生雜質的吸收光譜也可顯示出在具有較高退火溫度下樣本中淺層能階缺陷有效減少的情形。

## Abstract

We report the effect of annealing temperature on the near bandgap transmittance, absorption coefficient, as well as the evolution of shallow-level defects of arsenic-ion-implanted GaAs (referred as GaAs:As<sup>+</sup>) by using Fourier transform infrared spectroscopy. By either fitting the absorption curve with  $A(hv-E_g)^{1/2}$  or extrapolating the  $(\alpha hv)^2$  curve to the abscissa, the bandgap energy of RTA-annealed GaAs:As<sup>+</sup> samples was found to blue-shift from 1.35 eV to 1.41eV as the annealing temperature increases from 300°C to 800°C. The energy states of the dense shallow-level defects which located at near bandgap region indicate in the RTA-annealed GaAs:As<sup>+</sup> samples were identified. The evanishment of some defects during high-temperature annealing process was also observed by characterizing the derivative absorption spectra.



## 一、簡介

近年來利用分子束磊晶技術(MBE)於低基板溫度下生長高濃度砷原子的砷化鎵(LT-GaAs)，已被廣泛的研究與使用在超快光學與光電子學領域【1,2】。其主要的應用包括高速光偵測器與光電開關的研製，或用來做為超短脈衝雷射的飽和吸收體，以及作為超高頻遠紅外輻射源與連接器等…。這種材料的主要特色是：擁有超短載子生命期【3】、高的載子移動率(與其它超快半導體比較)【4】、高的電阻係數(在退火後)【5】和大的光學非線性特性【6】。在較低溫度的成長狀況下，文獻上報導發現在LT-GaAs材質中有過量的砷原子分佈的情形。這些砷原子充當錯位與空隙的缺陷而導致晶格常數的擴張【7】、以深層能階雜質為主要機制的跳躍式的傳導效應【8】，和產生可以捕捉自由載子導致超短載子活期的高濃度陷阱【9】等…。最近，A.Claverie的研究上發現利用稠密的砷離子佈植到GaAs基板中(GaAs:As<sup>+</sup>)也可以產生富含高濃度砷原子砷化鎵的複合體。由於砷離子佈植砷化鎵的製程技術較為經濟且不繁複，遂使其成為除了LT-GaAs外超短載子活期半導體的另一種選擇【10】。這種具有過量砷離子及缺陷之非完美化學劑量比例所組成的GaAs:As<sup>+</sup>構造，其在半導體的特性上具有重要的特徵，例如：載子生命期【11-13】、載子移動率【13】、導電係數【14】與電阻係數【15,16】。經過RTA-退火與爐管退火的GaAs:As<sup>+</sup>光電導體之超快開關也經由超快光電量測實驗發現可以達到近1ps【12】和4ps【16】的超快時域響應。除此之外，在我們對此材料的首次研究中也發現受熱退火效應影響下，GaAs:As<sup>+</sup>在連續波長與瞬間反射率譜的變化【16,17】。GaAs:As<sup>+</sup>反射係數改變 $\Delta R/R$ ，在退火溫度500°C以下時，約為10<sup>-3</sup>的數量級；而當退火溫度超過600°C以上時，則增加至10<sup>-2</sup>【16】。在急速升溫退火GaAs:As<sup>+</sup>材

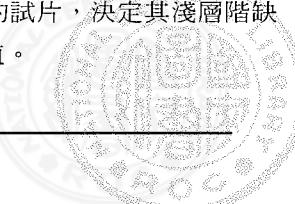
料的連續波光反射係數之實驗結果中，發現當退火溫度增加時，能隙能量具有藍移的傾向【16】。這顯示出經熱退火導致的晶格重生過程後，能隙縮減效應減弱而使能隙能量恢復正常。在本研究中，我們簡略的敘述經不同退火溫度的效應後的砷離子佈植砷化鎵，在近能隙上的穿透率(透射比)、吸收係數，GaAs:As<sup>+</sup>缺陷特性的變化。藉由分析在較高的退火溫度下，近能隙能量的淺能階雜質衍生的吸收光譜也顯示出淺層能階缺陷減少的情形。此外，樣品中載子生命期和砷錯位缺陷濃度之間的關係也能被量測與解釋。我們也將近能隙的吸收光譜歸一化，並以在近能階缺陷的濃度量加以解析。

## 二、實驗參數

GaAs:As<sup>+</sup>試片是利用低能量離子佈植系統，將能量為200keV的碑離子以10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>的佈植劑量植入砷化鎵基板中。接著試片的快速升溫退火製程是在通有氮氣的快速升溫退火的系統中，以覆蓋半絕緣性砷化鎵晶片的方式進行加熱時間30秒，溫度是由300°C到800°C的範圍，以每100°C的增量來進行。經退火後的GaAs:As<sup>+</sup>試片將其厚度拋光至小於5μm，並利用霍式轉換紅外線光譜儀(FT-IR)來進行在波長0.65μm至1.85μm範圍間之穿透率光譜的量測。而吸收光譜也可利用與穿透係數的關係加以計算得到【18,19】。

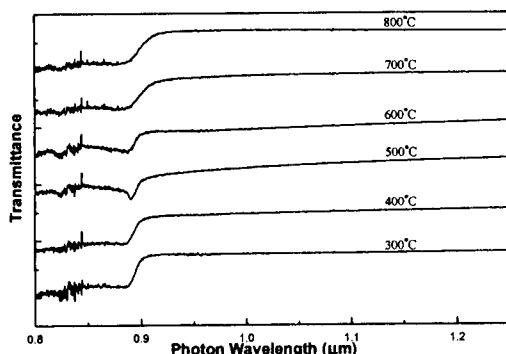
$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}}$$

上式中，T為穿透係數、R為折射率、α為吸收係數、d為試片的厚度。我們分別利用A(hv-E\_g)<sup>1/2</sup>理論曲線對吸收曲線實驗值進行擬合或是利用( $\alpha hv$ )<sup>2</sup>曲線與橫軸的截距，來判斷經快速升溫退火後GaAs:As<sup>+</sup>中的能隙能量的變化情形【20】。此外，我們並利用微分吸收光譜技巧來分析經過熱退火處理的試片，決定其淺層缺陷與所對應的活化能值。



### 三、結果與討論

結果，在退火溫度Ta從 $300^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 的變化範圍內，經過RTA-退火後的GaAs:As<sup>+</sup>試片，其穿透率對光波長之光譜圖如圖一所示：



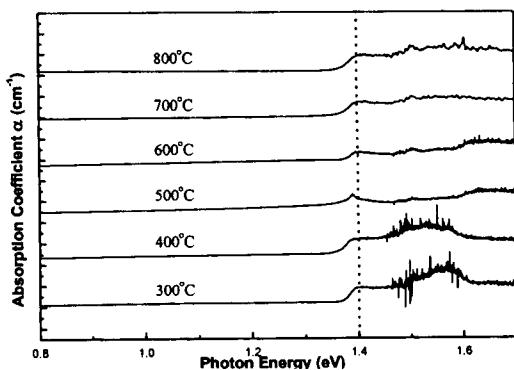
圖一 The transmittance spectra as a function of photon wavelength for the RTA-annealed GaAs:As<sup>+</sup> samples at Ta ranged from  $300^{\circ}\text{C}$  to  $800^{\circ}\text{C}$

這些圖形是利用FT-IR光譜儀來量測穿透率所獲得的對於所有的試片而言，穿透係數在波長 $0.88\mu\text{m}$ 以下時，均存在較差的訊雜比，這是由於能量在能隙能量以上時，伴隨著對光子較強的吸收效應。試片在較高的Ta退火時，也顯示出一些不同的光譜特性。對大部分的試片而言，在能隙能量值以下的光譜中，穿透係數突然的增加至0.35或是更大的值。注意，在穿透率實驗中，由於試片中含有空穴，而使得Fabry-Perot振動效應變得不重要。先前，我們量測了GaAs:As<sup>+</sup>試片經過退火後的連續波長和不同光反射率的光譜，結果發現反射率最大的改變量 $\Delta R/R$ ，即使在異常的色散範圍中也只有 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 間【16】。基於前述的結果，我們重寫一個對吸收係數的簡單描述式：

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[ \ln \frac{\sqrt{(1 - R_0)^4 + 4T^2R_0^2} - (1 - R_0)^2}{2TR_0^2} \right]$$

其中 $\alpha$ 為吸收係數、 $d$ 為試片的厚度， $T$ 和 $R_0$ 分別為試片的穿透係數與折射率。

在圖二中，我們說明了RTA-退火在 $300^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 範圍內，GaAs:As<sup>+</sup>試片的近能帶邊緣波段的吸收係數。這些吸收光譜圖形是來自於利用先前的公式將穿透光譜的數據轉換而得到。經RTA-退火GaAs:As<sup>+</sup>的吸收係數在光子為能量 $1.43\text{eV}$ 時約為 $1-2 \times 10^{-3}$ ，此值約較小於SI GaAs基板的吸收係數值一個數量級【21】。然而，在光子能量範圍由 $0.8\text{eV}$ 到 $1.35\text{eV}$ 時，我們發現GaAs:As<sup>+</sup>試片經RTA-退火在較低的退火溫度情況下時( $<400^{\circ}\text{C}$ )，其能隙下之吸收係數最少較SI GaAs( $\alpha \leq 5\text{cm}^{-1}$ )高出1至2個數量級。此外，我們也發現在能隙之下吸收光譜存在著一些相對於能隙峰值較小振幅之連續吸收譜。這些結果表示在低溫RTA-退火GaAs:As<sup>+</sup>試片中，仍存在著在近能帶範圍上連續分佈的大量淺層缺陷。對照在室溫下 $300\text{K}$ 之SI GaAs吸收光譜，發現在GaAs:As<sup>+</sup>試片中，能隙之上的吸收光譜，有強烈的雜訊現象。這主要是由於稠密的離子佈植方法，使得在近能帶範圍中，強烈的擾動能量帶構造所造成的。再者，能夠看出對於試片任何退火溫度的條件下，在吸收光譜中，顯示出位於 $1.47\text{eV}$ 和 $1.52\text{eV}$ 能量上，有明



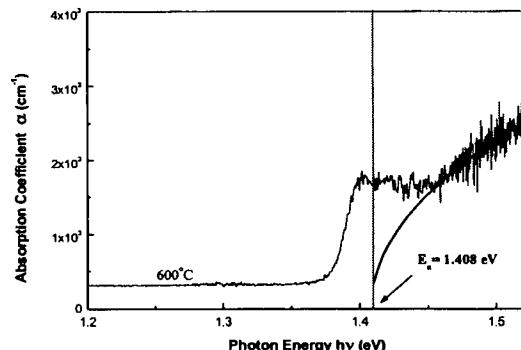
圖二 The near bandedge absorption spectrum of GaAs:As<sup>+</sup> samples RTA-annealed at Ta ranged from  $300^{\circ}\text{C}$  to  $800^{\circ}\text{C}$

顯的急降和輕微的加寬峰值作用。目前對應於此吸收值的急降及峰值加寬作用的結構機制仍在瞭解中，據推測可能歸因於FT-IR系統中光偵測器波長響應的極限所致。

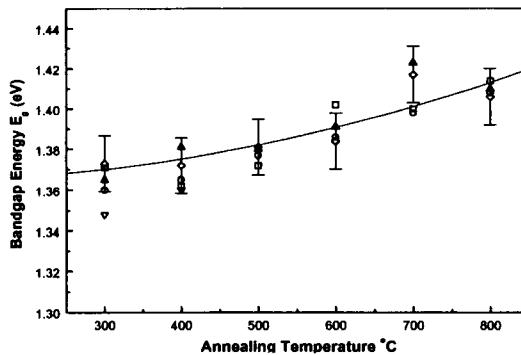
對於GaAs:As<sup>+</sup>試片RTA-退火在500°C到600°C時，我們可以觀測到一個存在於約1.39eV光子能量位置的強烈吸收峰值。對照於在294K下GaAs的吸收光譜圖後發現對於高溫退火GaAs:As<sup>+</sup>試片光譜中，近能帶邊緣急遽變化的線，並不能以在低溫下始能觀測出激子伴隨著吸收過程時的吸收光譜模型來解釋，只有在量測溫度較低於186K時才能發現n=l激子的吸收線。雖然對於在500°C退火之GaAs:As<sup>+</sup>試片中個別吸收峰值的理由仍不清楚，但我們也在吸收光譜的實驗數據中發現由於砷雜子佈植使得GaAs:As<sup>+</sup>的能隙能量變小的實驗結果，這個在GaAs:As<sup>+</sup>試片中能隙能量減少的情形支持的證據，將在下段時討論之。經一較高的溫度退火之後(Ta≥700°C)，GaAs:As<sup>+</sup>在光子能量較大於Eg時，吸收係數有明顯地增加與在能隙之下的吸收係數減少到只有10s cm<sup>-1</sup>的情形，可以被解釋為在較高溫度退火的情形下，晶格秩序的重建恢復與淺層能階缺陷減小所造成的結果。

我們運用理論模型所建立的吸收係數表示式來判斷吸收邊界所對應的能隙能量值。首先，我們以吸收係數與光子能量乘積的平方曲線( $\alpha v$ )<sup>2</sup>對一光子能量函數做圖，來分析在不同RTA-退火溫度下，GaAs:As<sup>+</sup> Eg變化關係的情形。此外，Eg也能被擬合的直線與橫軸相交的截距所表現出來。我們更進一步的利用A(hv-Eg)<sup>1/2</sup>曲線擬合化吸收光譜，以確立之前所獲得的Eg值。

例如圖三是對於600°C退火GaAs:As<sup>+</sup>試片依前述曲線擬合方法的結果說明圖，對於這種擬合方法所得到能隙能量的估計誤差小於±0.02eV。當以經RTA-退火GaAs:As<sup>+</sup>的能隙能量



圖三 The Eg of 600°C -annealed GaAs:As<sup>+</sup> sample obtained from the intercept of the fitted straight line with the axis in plot of ( $\alpha h\nu$ )<sup>2</sup> versus photon energy (hν)



圖四 The bandgap energy of the RTA-annealed GaAs:As<sup>+</sup> sample as a function of annealing temperature

對退火溫度做圖於圖四中。

我們即可以發現，經RTA-退火後GaAs:As<sup>+</sup>試片的能隙能量值有隨退火溫度升高而產生藍移的現象，可以發現其從1.35eV(Ta=300°C)增加至1.41eV(Ta=800°C)。相較於SI GaAs(Eg=1.43eV 300K)的能隙能量值時，試片中最大能隙能量值小上70~80meV。對於經RTA-退火GaAs:As<sup>+</sup>試片造成能隙能量有增加趨勢的這種情形與我們過去經爐管退火製成的GaAs:As<sup>+</sup>試片上的實驗結果有良好的一致性，其歸因於經退火過程的試片能使晶格回復所造成的結果。然而，我們也顯示了即使退火溫度

在800°C時，GaAs:As<sup>+</sup>的Eg仍比原本之GaAs小上0.02eV。在這裡指出即使是在經過高溫度熱處理的情形下利用短時間熱脈衝退火製程仍然不能夠完成GaAs:As<sup>+</sup>晶格的恢復，我們進一步利用雙晶X-ray繞射數量測這些材質【17】，並與從近能帶吸收測量的實驗結果分析相比較後，將可以對原本周FTIR測量的實驗結果再一次的確認。我們因此推論要達到良好的晶格復原與砷離子佈植GaAs材質的載子移動率恢復的情形，退火時間持續5至10分鐘的方式定必須的。為了瞭解GaAs:As<sup>+</sup>試片在RTA-退火過程中，近能帶吸收邊界淺層缺陷的分佈情形，我們利用一階微分吸收光譜圖( $\alpha'$  vs  $hv$ )來判斷在能隙能量值以下光譜中衍生雜質的吸收波段，因光能量照射的誘導使得電子轉移能階能容易的顯現出來。從圖五、圖六RTA-退火GaAs:As<sup>+</sup>試片在300°C時的衍生雜質的吸收光譜圖中，可看出這些淺層缺陷所對應的能階為0.91eV、0.98eV、0.99eV、1.075eV、1.108eV、1.145eV、1.23eV與1.29eV。由Kaminska[22]的研究中發現於GaAs的材質中，大約在能量1.15eV處，出現了額外的光學吸收線。他們確認這個吸收波段是由GaAs中EL2雜質主導的【23】，文獻報導與我們在實驗中所量得的值在量測是相吻合的。在我們的觀察結果中，除了先前描述位於約1.145eV的吸收峰，非常靠近於EL2雜質缺陷能階之外，當退火溫度逐漸增加時，介於0.88eV-0.90eV之間能帶的吸收峰也有顯著增加的情形。然而，對於退火溫度達Ta>500°C以上的GaAs:As<sup>+</sup>試片來說，位於1.075eV到1.145eV能帶間的吸收峰卻發現減小了。此外，我們發現在較高退火溫度下的GaAs:As<sup>+</sup>試片中，很多由淺層缺陷所貢獻的吸收峰減小了。在退火溫度800°C時，只有經由微分吸收光譜圖才能觀察出分別位於0.98eV和0.99eV的吸收係數微小變化的情形。這指出大部分的淺層階缺陷是構造缺陷，可經過退火讓

晶格恢復的方法使之大量的減少。我們的研究結果，對於判斷這些吸收波段與錯位、間隙、空位缺陷之間的關係特性上，有順利的進展。

## 四、結論

總而言之，我們描述了在近能帶的穿透係數、吸收係數與淺層階缺陷特質，也描述了在波長從0.65μm-1.85μm的範圍內，經RTA-退火砷離子佈植砷化鎵(GaAs:As<sup>+</sup>)的能隙能量的變化情形，也完成了利用吸收係數對光子能量函數的計算與作圖，來分析經退火試片其能階能隙能量變化與雜質吸收峰消長的情形。只有在退火溫度500-600°C時，一個近似激子的吸收峰值才能似乎被顯現出來。對於試片在任何退火溫度下，在吸收光譜光子能量約為1.47eV和1.52eV處，由於被尚未瞭解成因的吸收峰值產生明顯的急降情形也被顯現出來。我們分別利用A(hv-Eg)<sup>1/2</sup>理論曲線針對吸收曲線實驗值進行擬合或是利用( $\alpha hv$ )<sup>2</sup>曲線對光子能量為橫軸的截距，來進一步發現，經快速升溫退火後砷化鎵試片的能隙能量值對退火溫度上升的藍移現象，其對應的能隙能量是從1.35eV(Ta=300°C)增至1.41eV(Ta=800°C)。我們也利用連續波光反射儀量測出：試片比SI GaAs的能隙能量值最多小上70~80meV的情形，這與我們用FT-IR所量測到的結果有相同的一致性。在近能隙範圍上吸收光譜有微擾現象的情形顯示出在經過RTA之GaAs:As<sup>+</sup>試片中仍具有大量的近能帶缺陷連續分佈的情形。藉由此衍生雜質的吸收光譜也可顯示出在具有較高退火溫度下樣本中淺層能階缺陷有效減少的情形。而在高溫退火下，試片的吸收光譜中，一些雜質曲線峰消失的情形可歸因於晶格秩序重新恢復的結果。

## 致謝

本研究部分經費由國科會計畫補助，編



號為NSC89-2815-C-036-010。

## 參考文獻

1. G. L. Witt, R. Calawa, U. Mishra, and E. Weber, Low Temperature (LT) GaAs and Related Materials, Material Research Society Symposium Proceedings V. 241, Pittsburgh, Pennsylvania, 1992.
2. Special issue on Low Temperature Grown GaAs and Related Materials, J. Electronic Materials 22, 12 (12, 1993).
3. F. W. Smith, H. Q. Le, V. Diadink, M. A. Hollis, A. R. Calawa, S. Gupta,, M. Frankel, D. R. Dykaar, G. A. Mourou, and T. Y. Hsiang, Appl. Phys. Lett. 54, pp. 890-892, 1989.
4. B. Tadayon, M. Fatemi, S. Tadayon, F. Moore, and H. Dietrich, J. Vac. Sci. Technol. B 10(3), 1074 (1992).
5. M. O. Manasreh, D. C. Look, K. R. Evans, C. E. Stutz, Phys. Rev. B41, 10272 (1990).
6. S. D. Benjamin, A. Othonos, P. W. E. Smith, Electron. Lett. 30, 1704 (1994).
7. M. Kaminska, E. R. Weber, Z. Lilienthal-Weber, R. Leon, and Z. U. Rek, J. Vac. Sci. Technol. B7, 710 (1989).
8. D. C. Look, D. C. Walters, M. O. Manasreh, J. R. Sizelove, and C. E. Stutz, Phys. Rev. B, 42, 3578 (1990).
9. A. J. Lochtefeld, M. R. Melloch, J. C. P. Chang, and E. S. Harmon, Appl. Phys. Lett., 69, 1465 (1996).
10. A. Claverie, F. Namavar, and Z. Lilienthal-Weber, Appl. Phys. Lett., 62, 1271 (1993).
11. F. Ganikhanov, G. -R. Lin, W. -C. Chen, C. -S. Chang, and C.-L. Pan, App l. Phys. Lett., 67, 3465 (1995).
12. H. H. Wang, J. F. Whitaker, H. Fujioka, and Z. Lilienthal-Weber, in Ultrafast Electronics and Optoelectronics, OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington, DC, 1995), 13, 32 (1995).
13. A. Krotkus, S. Marcinkevicius, J. Jasinski and M. Appl. Phys. Lett., 66, 3304 (1995).
14. G. -R. Lin, W. -C. Chen, C. -S. Chang, and C. -L. Pan, Appl. Phys. Lett., 65, 3272 (1994).
15. A. Claverie, F. Namavar, Z. Lilienthal-Weber, P. Dreszer, and E. R. Weber, Mater. Sci. and Eng. B22, 37 (1993).
16. G. -R. Lin, W. -C. Chen, C. -S. Chang, S. -C. Chao, K. -H. Wu, T. M. Hsu, W. C. Lee, and C. -L. Pan, IEEE J. Quantum Electron. 34, 1740 (1998).
17. G. -R. Lin, W. -C. Chen, F. Ganikhanov, C. -S. Chang, and C. -L. Pan, AppL Phys. Lett., 69, 996 (1996).
18. D. C. Look, D. C. Walters, M. Mier, C. E. Stutz, and S. K. Brierley, Appl. Phys. Lett. 60, 2900 (1992).
19. V. Swaminathan, A. T. Macrander, Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures, Chapter 5, Prentice Hall, 1991.
20. K. Seeger, Semiconductor Physics, An Introduction, 3rd Ed., Springer series in solid-state sciences 40, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
21. T. S. Moss, T. D. Hawkins, Infrared Physics 1, 111 (1962).
22. M. Kaminska, and M. Showronski, J. Lagowski, J. M. Parsey, and H. C. Gatos, Appl. Phys. Lett. 43, 302, (1983).
23. S. Makram-Ebeid, P. Langlade, and G. M. Martin, in Semi-Insulating III-V Materials, 184, D. C. Look and J. S. Blakemore Edited, Shiva Publishing Limited, England, 1984.

