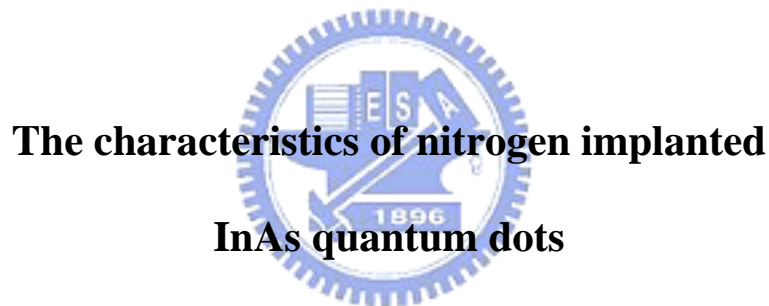


國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

氮離子佈植 InAs 量子點特性研究



研究生：黃正皓

指導教授：陳振芳 博士

中華民國九十七年七月

氮離子佈植 InAs 量子點特性研究

**The characteristics of nitrogen implanted**

**InAs quantum dots**

研究生：黃正皓

Student：jheng-hao Huang

指導教授：陳振芳博士

Advisor：Dr. Jenn-Fang Chen

國立交通大學



A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
In  
Electrophysics  
July 2008

Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# 氮離子佈植 InAs 量子點之特性研究

研究生：黃正皓

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理所

## 摘要

本論文主要利用光激發螢光頻譜(PL)、電壓-電流(I-V)、電壓-電容(C-V)、深層能階暫態導納頻譜(DLTS)等電性量測、光性量測去探討氮離子佈植 InAs 量子點後的樣品特性，研究氮對樣品的影響。

由 PL 實驗上得知佈植後量子點被破壞，產生缺陷導致量子點訊號消失，隨退火溫度增加逐漸回復量子訊號，缺陷減少。另外，量子點訊號後方有一長尾巴的訊號。推論部分的氮會形成氮成分不同的 InAsN 量子點。

由 I-V 得到未退火的樣品具有高阻值( $\sim 1000 \Omega$ )的現象，此為缺陷行為所導致；而經退火後樣品串聯電阻可回復到正常阻值( $\sim 250 \Omega$ )。

由 DLTS 量測在未退火的樣品，在 100 K 至 300 K 有一寬缺陷頻譜，主要為佈植後受晶格破壞所造成的。但經過退火 650°C 後，寬缺陷頻譜變的較窄，主要是退火後其他缺陷消弭，主要的缺陷訊號變為氮的擠壓所造成的錯位點缺陷訊號(活化能約 0.57 eV)。在高溫 350K 產生 EL2(As<sub>ga</sub>) 缺陷所造成的訊號，活化能約為 0.80 eV。另外，在佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  的退火樣品在 300K 左右皆有一電洞補抓缺陷，是和氮有關的受體缺陷，當氮佈植於 n-GaAs 後再經過退火後才會產生的缺陷。在更高 750°C 退火溫度的處理下，低溫的錯位點缺陷和電洞補抓缺陷減小，樣品形成較為穩定 EL2 缺陷能階，使系統能階處於較穩定的狀態。

# The characteristics of nitrogen implanted InAs quantum dots


Student : jheng-hao Huang

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

## Abstract

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem with a blue border. Inside the circle, there is a stylized building with the letters 'ES' on it, and a banner at the bottom with the year '1896'.

The electrical and optical properties of nitrogen-implanted InAs quantum dots are investigated by photoluminescence (PL), current-voltage (I-V), capacitance-voltage (C-V), and deep level transient spectroscopy (DLTS). The PL measurement shows that after nitrogen implantation, the emission from the quantum dots is destroyed. We infer that nitrogen implantation induces defects and thus, the emission intensity of quantum dots is severely. But the emission intensity of quantum dots recovers after high temperature annealing. Furthermore, PL spectra display a long tail after thermal annealing. We infer that some different components of nitrogen are

incorporated into InAs quantum dots to form  $\text{InAs}_{1-x}\text{N}_x$  quantum dots. From I-V spectra, as-implanted sample has a high resistance which can reduce by annealing.

The DLTS measurement shows that the as-implanted sample has a broad spectrum from 100 K to 300 K because the crystal has been severely damaged. Annealing at  $650^\circ\text{C}$ , broad spectrum can transform to a sharp peak. Its activation energy ( $\sim 0.57$  eV) and Arrhenius plot suggest that the peak is related to misfit dislocation.

The sample with nitrogen dose ( $10^{12}\text{cm}^{-2}$ ) has a hole trap around 300K, in N-implanted n GaAs after annealing. Another signal of EL2 ( $\text{As}_{\text{Ga}}$ ) trap also show up (activation energy  $\sim 0.80$  eV). But after  $750^\circ\text{C}$  annealing, the as-implanted point defect and the hole trap are removed out, and a EL2 defect level dominates.

# 誌 謝

在這碩士求學的兩年，當然首先要感謝我的指導教授陳振芳博士，老師的耐心指導和建議，使我在這兩年學到了做實驗該有的態度和研究的一些方法，在我迷失方向時，老師給我明確的道路，使我的求學之路順利，由衷的感謝老師的指導。

在研究上，我要感謝博士班的學長姐馬景時、謝明達、江振豪、謝佩珍、王俞授、楊政鴻、碩士班學長姐余之周、柯忠廷、汪炎宗和吳春慧，感謝在我課業和實驗上遇到的時候給我建議及方向，尤其是汪炎宗真的幫我很多，讓我有機會能夠進的這麼好的研究室，當然也要感謝我們同學謝孟謙、徐榕鎂和黃英子，感謝謝孟謙分擔實驗室許多的雜務，以及徐榕鎂在我最失落的時候給我幫助，以及黃英子在研究上的幫助。此外也要感謝下一屆的學弟妹陳啟慶、傅昱翔、陳怡帆和吳嘉葳對我的幫助。還有許多幫助過我的學長工研院紀東煒和普物實驗大助教黃宇廷等等，真心的感謝。

最後當然要感謝最支持我的家人，沒有你們我現在不會在這裡，因為有你們我才有動力衝下去，走下去。碩士這兩年是我這輩子難忘的回憶，謝謝你們。

2008/7/6

# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iv
目錄	.....	v
圖目錄	.....	vii
第一章	緒論.....	1
1-1	前言.....	1
1-2	InAs/GaAs 量子點成長方法與用途介.....	2
1-3	Dots in well 結構介紹.....	3
1-4	氮(N)對樣品的影響 .....	4
1-5	研究動機.....	4
1-6	論文架構.....	5
第二章	樣品成長與量測系統簡介.....	6
2-1	樣品成長及製作.....	6
2-1-1	MBE 成長 InAs/InGaAs dot in well 量子點系統.....	6
2-1-2	離子佈植樣品的製備與退火處理.....	6
2-1-3	蕭基界面(Schottky contact)製作.....	7
2-1-4	電容與導納頻譜量測(C-V、C-F、G-F) .....	8
2-2	量測系統簡介.....	8
2-2-1	光激發螢光量測系統(PL).....	8
2-2-2	電流電壓量測(I-V) .....	10
2-2-3	電容與導納頻譜量測(C-V、C-F、G-F) .....	10
2-2-4	暫態電容量測(transient) .....	11
2-2-5	深層能階暫態電容量測(DLTS).....	11
第三章	量測結果與分析.....	13
3-1	離子佈植的分佈與範圍.....	13
3-2	光性量測結果與分析.....	14
3-2-1	室溫及變溫 PL 分析 .....	14
3-2-2	氮佈植和磊晶摻入的 PL 比較 .....	15
3-3	電性量測結果與分析.....	16
3-3-1	電流-電壓(IV)量測與分析 .....	16
3-3-2	電容-電壓(C-V)量測與分析.....	17

3-3-3	深層能階暫態頻譜(DLTS)的量測與分析.....	18
第四章	結論.....	23
參考文獻	.....	24





## 圖目錄

圖 1.1	Dot in well 能帶結構圖.....	27
圖 2.1	樣品能帶結構圖.....	28
圖 2.2	PL 系統架構圖 .....	28
圖 3.1	離子範圍示意圖.....	29
圖 3.2	氮離子佈植縱深圖.....	30
圖 3.3(a)	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 在不同退火條件的PL圖.....	31
圖 3.3(b)	佈植劑量 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 在不同退火條件的PL圖.....	31
圖 3.4(a)	未佈植 as grown 退火 $750^\circ\text{C}$ 變功率 PL 圖 .....	32
圖 3.4(b)	未佈植 as grown 退火 $750^\circ\text{C}$ 變溫 PL 圖 .....	32
圖 3.5	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 樣品及不同退火處理的變溫PL圖 .....	33
圖 3.6	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 樣品放射能量隨溫度變化關係比較.....	34
圖 3.7	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 樣品FWHM隨溫度變化關係比較 .....	35
圖 3.8	MA044 as grown PL 變功率圖 .....	36
圖 3.9	不同佈植劑量 RTA $750^\circ\text{C}$ PL 變功率圖 .....	36
圖 3.10	半導體材料晶格常數與能隙的關係圖.....	37
圖 3.11	氮佈植前後能帶示意圖.....	37
圖 3.12	TR502 磊晶未摻入氮樣品 PL 變功率圖.....	38
圖 3.13	TR507 RTA $800^\circ\text{C}$ InAs 量子點磊晶摻入氮 17% 樣品 PL 變功率圖 .....	38
圖 3.14	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 樣品不同退火條件的 I-V 圖 .....	39
圖 3.15	佈植劑量 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 樣品不同退火條件的 I-V 圖 .....	40
圖 3.16	各佈植劑量樣品不同退火條件的順向 I-V 圖 .....	41
圖 3.17	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 樣品不同退火條件的 C-V 圖及縱深圖...	42
圖 3.18	MA044 as grown 變溫 C-V 圖及縱深分佈圖.....	43
圖 3.19	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ RTA $750^\circ\text{C}$ 樣品變溫 C-V 圖及縱深圖.....	43
圖 3.20	不同佈植劑量樣品未退火 DLTS 圖.....	44
圖 3.21	不同佈植劑量樣品退火 $650^\circ\text{C}$ 不同偏壓下 DLTS 圖.....	45
圖 3.22	佈植劑量 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 樣品退火 $650^\circ\text{C}$ 不同填充時間的 DLTS 圖 .....	46
圖 3.23	TR507 InAs 量子點磊晶摻入氮 17% as grown DLTS 圖...	47
圖 3.24	TR507 InAs 量子點磊晶摻入氮 17% RTA $700^\circ\text{C}$ DLTS 圖...	47
圖 3.25	各樣品阿瑞尼士比較圖 .....	48
圖 3.26	佈植劑量 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 退火 $750^\circ\text{C}$ 樣品不同偏壓下 DLTS 圖.....	49
圖 3.27	佈植劑量 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 退火 $750^\circ\text{C}$ 樣品 不同偏壓下 DLTS 圖 .....	50

圖 3.28 不同佈植劑量退火 750°C 樣品的 photocapacitance 圖  
形 ..... 51



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

由於近年來奈米科技的發展，大家一窩蜂爭相投入研究，從光電半導體材料, 化學觸媒，一直到生物醫學等多方領域，而其中我們又對光電半導體材料的量子井, 量子點最為感興趣，量子點為一奈米晶體，隨機分布於成長的樣品[1]，直徑僅有數個~數十奈米，因為晶粒體積非常小，故量子點內具有三維的能量屏障，由於量子點是在空間中三維的小尺寸結構，當一個材料的大小縮小到跟電子的物質波波長接近時，電子會被侷限住並具有波動的性質而且電子的能階會分裂成不連續的能階，具有 $\delta$ 函數的態密度[2-3]，類似原子的能階，有量子侷限效應，所以電子與電洞會被侷限在此一微小晶粒內，其結合機率變大，發光效率變高，因此量子點的光、電、磁性質不同於一般我們所熟知的巨觀性質。更令我們感到興奮的是量子點的態密度隨著其尺寸大小而變，也就是說光、電、磁性質可以單純的由尺寸變化來改變。例如，對半導體量子點而言，尺寸變小後，能帶邊緣的態密度變小，產生分裂，故其能隙將會變大，發光波長變短，換句話說，只要能控制尺寸，即能控制發光波長。以上所說的量子點特性，即一般我們常聽到的量子點侷限效應 (quantum confinement effect) 或量子點尺寸效應(quantum size effect)。又因為光纖通訊的發展, 因此光通訊用的雷射扮演著一個非常重要的角色，一般利用 InAs/GaAs 材料所製造的量子點雷射，波長都只能成長到  $1.25\mu\text{m}$ ，但經過適當的摻雜，波長就可以增至  $1.3\mu\text{m}$ [4]，適合做為光纖通訊之用， $1.3\mu\text{m}$  常被用來作為長距離的光通訊波段，主要是因為光纖在此波段具有最低的色散衰減率，很低的能量損耗之故，就理論上而言，以量子點結構做成的雷射會有比較高的增益(gain)，而且操作條件對溫度比較不敏感，在光電元件的應用上非

常具有潛力。而半導體雷射可以擁有在高頻下操作、成本低廉等優勢。

## 1-2 InAs/GaAs 量子點成長方法與用途簡介

InAs/GaAs 量子點是一種半導體的奈米結構(nanostructure)，可將電子侷限在一個很小的尺度內，目前量子點的製造方法主要有以下四種：(1) 化學溶膠法(chemical colloidal method)，(2) 自組合法(self-assembly method)[5]，(3) 微影蝕刻法(lithography and etching)，(4) 分閘法(split-gate approach)。本論文所探討的樣品是採用自組合法來製作量子點結構，採分子束磊晶(molecular-beam epitaxy)來成長異質薄膜，並利用晶格不匹配(lattice mismatch)的原理，使量子點在特定基材表面自聚生長

要成長高度完美的晶格結構，材料的選擇有兩個原則：

1. 磊晶層表面能小於基板表面能(surface free energy)
2. 晶格不匹配的應力(lattice mismatch stress)引發的應變能(strain energy)必須在材料彈性允許範圍內。

對於第二點，是成長材料的基本原則。對於第一點，當磊晶層表面能小於基板時，在基板能夠提供足夠表面供給磊晶材料釋放表面能，磊晶成長會是一層層(layer by layer)堆疊上去，稱為[Frank-van der Merwe (F-M) mode]2D 成長模式[6]。反之，當磊晶層表面能大於基板時，在基板無法提供足夠表面供給磊晶材料釋放表面能，磊晶材料必須尋求與外界有更大的接觸表面以釋放表面能，磊晶成長會是島嶼式[Volmer-Weber (V-W) mode]3D 成長模式[7]。另外還有在上述兩種成長模式之間轉換的層接而後島嶼式[Stranski-Krastanow(S-K) mode][8]，利用晶格常數的不匹配(lattice mismatch)產生彈性應變能，初期磊晶層的表面能較基板的表面能小，並有晶格不匹配存在時，起始成長模式為層接式，後轉島嶼式，成

長模式轉變原因有兩個觀點：(1)由應力觀點，當磊晶厚度達到一定的程度時，彈性應變能增加，導致晶格會藉由晶格鬆弛來降低應變能，使系統的總能量下降，因此使得成長模式轉為島嶼式成長。(2)由表面能觀點，當磊晶厚度達到一定的程度時，磊晶材料被壓縮使其比基板的相對表面能持續增加，當相對表面能超過基板即轉為島嶼式成長。

InAs/GaAs self-assembled 量子點即是利用 S-K mode 成長模式，InAs 的晶格常數大於 GaAs 的晶格常數，在長晶表面的方向上會產生壓縮 (compressive) 應變，約到 1.7 ML 即轉為三維島嶼式的長晶模式，當長晶厚度在一定的臨界值以內時，這樣的晶格鬆弛並不會產生缺陷，為晶格完美的量子點，但是當厚度繼續增加時就會有差排、堆疊錯誤 (stacking fault) 等缺陷產生。

量子點為一個三維小體積的奈米結構，在數學上具有  $\delta$  函數的態密度，以此當工作區的半導體雷射具有超低的起始電流密度、高特徵溫度 (characteristic temperature,  $T_0$ )、高材料增益 (gain)、較窄的譜線寬度、操作條件對溫度不敏感... 等優點，用途也很廣泛，可用於藍光雷射、光感測元件、單電子電晶體 (single electron transistor, SET)、記憶儲存、觸媒以及量子計算 (quantum computing) 等，在工業的應用上，目前著重在量子點雷射的開發、光學記憶體及紅外線探測器，其可以於軍事情用途的夜視鏡，而在基礎科學的研究上，量子點提供了一個『零』維度 (zero-dimensional) 的電子系統，有助於科學界了解低維度電子系統的一些特性。

### 1-3 Dots in well 結構介紹

Dots in Well 結構是結合量子點與量子井這兩種結構形成有如夾心餅乾一樣的構造，也就是說在長完第一層量子井的時候接著再成長量子點，



之後在長第二層量子井覆蓋在量子點上，變成量子點夾在兩層量子井中間的夾心構造，但是本論文所成長的 DWELL 結構則是只有成長一邊的量子井，也就是在 substrate 上就直接成長量子點，之後再覆蓋量子井，其能帶圖有如階梯式的形狀，如圖 1-1。而成長 DWELL 結構最主要的目的是為了當應力緩和層以減少晶格不匹配程度、拉長波長[9-19]、降低臨界電流密度及增加量子侷限的載子[20-21]。

#### 1-4 氮(N)對樣品的影響

在材料系統中加入氮常遇到的一個問題就是容易產生相分離(phase separation)，因為氮相對於其他原子特別輕，所以氮在材料中的溶解度並不高。從許多文獻中[22-24]得知加入氮後，氮的含量、長晶溫度、長晶速率，在光性上的表現都會有顯著的差異。



#### 1-5 研究動機

一般而言，離子佈植在半導體技術上的實際用主要是在改變基板的電特性，由於氮相對地是比較輕的元素，因此在相同的佈植能量下，氮離子比其他較重的離子有較深的佈植深度，而且對於表面的損壞也較小，因此由於離子佈植所造成的損壞也可以經由熱退火處理還原。

由文獻得知不同的氮含量對 InAs/GaAs 量子點光性的影響，氮直接摻入量子點，會使樣品產生大量的缺陷使得品質變差[25]。在經由熱退火(annealing)可以將氮所產生缺陷消除[26]。因此，我們把一具良好 InAs 量子點的樣品做離子佈植，看看經由不同劑量佈植後再熱退火的樣品是否會和磊晶摻入氮的樣品具相同的現象，進而探究氮所引發的缺陷及其原因。

## 1-6 論文架構

論文的章節安排如下：

第一章：緒論

第二章：樣品製備與量測系統

第三章：量測結果與分析

第四章：結論



## 第二章 樣品成長與量測系統簡介

### 2-1 樣品成長及製作

#### 2-1-1 MBE 成長 InAs/InGaAs dot in well 量子點系統

本篇論文的樣品都是由工研院所提供的，而所有的樣品都是由分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)機金屬氣相沉積法所成長的，其長晶所使用的基板為(100)方向的 $n^+$ -GaAs( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )基板，成長溫度固定在  $600^\circ\text{C}$ ，且QD、QW的長晶溫度設定為  $600^\circ\text{C}$ 。成長的過程為先在GaAs基板上成長一層  $0.2 \mu\text{m}$  GaAs緩衝層(doping Si  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )，之後再成長InAs QD，QD的厚度為  $2.7 \text{ ML}$ ，接著再長  $60 \text{ \AA}$  InGaAs QW蓋在QD上面，長完QW後再低溫長 20 秒的 ( $500^\circ\text{C}$ )GaAs，最後再覆蓋  $0.2 \mu\text{m}$  GaAs cap layer(doping Si  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )。圖 2.1 是我們所成長的樣品結構圖及所對應的能帶圖。



#### 2-1-2 離子佈植樣品的製備與退火處理

我們離子佈植用國家奈米實驗(NDL)的中電流離子佈植機所製作的。使用的佈植能量為  $160 \text{ keV}$ ，佈植的劑量分別為  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 和  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  兩種劑量。

此外，考慮離子佈植時所遭遇之通道效應(channeling effect)，當離子植入的入射離子對準試片主要晶格方向時，會產生部分離子打得特別深的結果(稱為通道效應-channeling effect)，使得離子分布不穩，就算植入角度只有少許的偏差，雜質分佈也會有很大的變化，因此一佈植深度不易控制、雜質般在做離子佈植時，皆會盡量去避免此一情況的發生。所以在做離子佈植時，為避免通道效應的發生與獲得具再現性的植入



雜質分佈，進行離子佈植時入射離子與試片主要晶格方向通常會偏 7 至 10 度。因此我們選擇的離子植入方向與試片主要的晶格方向約相差 7 度[27]。

佈植完成的樣品再使用快速退火系統(RTA: Rapid Thermal Annealing)進行退火，退火的溫度分別為 650°C 一分鐘和 750°C 一分鐘。

### 2-1-3 蕭基接面(Schottky contact)製作

經由MBE成長樣品後，需在樣品表面蒸鍍金屬圖形(pattern)，使其形成蕭基接面(Schottky contact)，再進一步量測元件的電性，元件的直徑我們使用為 800  $\mu\text{m}$ (面積為 0.005024 $\text{cm}^2$ )。蒸鍍的金屬與樣品黏著是否良好，關係金屬與半導體接面的電性，影響著我們一連串的量測結果的準確性，所以蒸鍍前清洗樣品的工作是非常重要的。以下簡敘流程。

(1) 置入去離子水(D. I. water)用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→ 去除一般雜質

(2) 置入丙酮(A. C. E)溶液中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→ 去除油漬。

(3) 置入去離子水中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→ 去除丙酮。

(4) 將晶片放入稀釋過的鹽酸溶液(HCl:H<sub>2</sub>O=1:1)中 10 秒

→ 去除陽離子以及表面的氧化層。

(5) 置入去離子水中用超聲波震盪器震盪 5 分鐘

→ 去除殘餘的鹽酸溶液，並用氮氣吹乾。

清洗完成後，迅速將晶片放於載具(holder)上，放上金屬遮罩(mask)固定後(事前先將載具跟金屬遮罩用丙酮擦拭過並用氮氣吹乾)一起放入蒸鍍機中固定放好，接下來將清潔過後的鎢舟(Tungsten boat)及靶材鋁

放入蒸鍍機中，用pump將真空度抽到  $5 \times 10^{-6}$  torr以下時即可以開始蒸鍍，通電流約 50A加熱使鋁汽化蒸鍍在晶片上，如此即完成正面的Schottky contact製作。

#### 2-1-4 歐姆接面(Ohmic contact)製作

完成正面Schottky contact的製作後，接著在樣品背面做ohmic contact。我們在已蒸鍍完成的樣品背面黏上二至三顆銻(Indium)球，送入通入氮氣的高溫爐管(320°C)中約 10~30 秒鐘，再對背面任兩點銻做I-V量測，再回爐管直到確定電阻降至小於 10 歐姆，這是為了避免背面電阻過大影響量測。接著將矽基板放在加熱平台上加熱至 200°C(超過In熔點)，均勻地塗上一層銻，藉著銻將樣品背面黏於矽基板上，即完成背面ohmic contact的製作。



### 2-2 量測系統簡介

#### 2-2-1 光激發螢光量測系統(PL)

本篇論文所使用的PL (Photoluminescence)量測系統是楊賜麟老師實驗室所提供其中包含有：

- (1) 固態雷射(solid-state laser)：波長為 532 nm，最大輸出功率為 1.3 mW，雷射穩定度是在 1.9%以內，RMS 平均雜訊為 0.7%，驅動電流 6 安培，為 CW 雷射，利用此雷射可以激發樣品的發光。
- (2) 衰減濾光片組(Variable Neutral Density Filter)：為了要調整入射雷射功率所以利用衰減片去控制我們的輸入功率。
- (3) 光遮斷器(Optical chopper)：我們所使用的是 7/5 孔型式，固

定頻率在 500 Hz 其目的在於使連續波的雷射形成方波的形式。

(4) 聚光透鏡(Focus Lens)：利用聚光透鏡我們將雷射光聚焦在樣品上。

(5) 溫控裝置：因為要量測低溫與變溫的光學特性，所以其中含低溫系統，包含真空腔體(chamber)、降溫用壓縮機(compressor)、機械幫浦(mechanical pump)、冷卻水系統以及溫控器(temperature controller)。系統的最低溫大約在 21 K，利用這些低溫系統我們可以利用循環 He 的壓縮機與溫控器的加熱器相互配合可以控制我們所想要的溫度來量測。

(6) 高通濾光片(Long-pass filter)：我們所使用的是 695 nm 的濾光片，其目的為濾掉雷射光，避免其進入光偵測器中。

(7) 分光儀(monochromator)：型號為 ARC Spectro-275，聚焦長度為 27.5 cm 內部含有有三塊光柵，根據我們要實驗所需要的波段範圍決定光柵的選擇，所以這邊我們所使用的光柵為 600 groove/mm(BLZ=1000 nm)。

(8) 光偵測器(photodetector)：使用的是 Electro-Optical Systems 公司所生產的 InGaAs 光偵測器，在 300 K 時所適用的波長為 800 nm 到 1800 nm。

(9) 訊號放大器(multi-meter)：將光偵測器所接收到的訊號放大。

(10) 鎖相放大器(Lock-in Amplifier)：儀器型號為 STANFORD RESEARCH SYSTEM SR850，其目的是在量測微小的交流訊號。

利用上面所提到的儀器，其設備架設如圖[2.2]所示，利用 PL 系統在各溫度下可以針對我們的樣品做量測，也可以利用不同衰減倍率的濾光片針對不同的雷射激發強度做量測。

## 電性量測系統

### 2-2-2 電流電壓量測(I-V)

量測樣品的電流與電壓特性是在電性量測實驗中的第一個步驟，在經過前面的熱蒸鍍步驟之後，可以利用I-V特性的量測了解我們樣品在成長與經過電極製備後其特性是否良好，利用蕭基接面的電流特性，我們可以去擬合樣品的漏電流、串聯電阻 $r_s$ 與理想因子 $n$ 。

上式中 $I_s$ 為逆向飽和電流。本篇論文利用KEITHLEY 236 作I-V進行量測，文中有量測的樣品其理想應子大約在1.0~1.4之間，而漏電流大約在 $10^{-10}$  mA，串聯電阻約在100~500  $\Omega$ 。

### 2-2-3 電容與導納頻譜量測(C-V、C-F、G-F)

在蕭基接面下我們可以藉由調變其空乏區，即控制樣品的費米能階(Fermi level)去量測樣品所反映出來的電容特性，接下來的量測都與樣品的電容與導納值有關。首先是C-V曲線，利用量測不同DC偏壓下的電容值可以讓我們找出各區域的載子濃度變化，利用縱深變化圖可以初步了解樣品其是否存在有載子侷限或是存在有大量缺陷空乏大量載子。而對頻率的詳細研究便需要C-F與G-F量測，利用我們可以調變AC的頻率由100 Hz到15M Hz，在不同的溫度之下可以藉由量測C-F與G-F頻譜探測載子的時間常數。

藉由電容導納對頻率的量測可以了解到缺陷在各個溫度下其不同的輻射時間，進而求得其活化能 $E_a$ 與捕獲截面積 $\sigma_n$ ，除此之外針對不同偏壓下的量測也可以了解到缺陷所發生的區域。這邊我們所使用的儀器是HP4194 阻抗/增益相位分析儀對我們樣品進行上面的量測，除了上面描述

的量測之外，transient 的量測也是利用此分析儀進行。

#### 2-2-4 暫態電容量測(transient)

暫態電容量測所使用的原理很簡單，基本上是利用調變蕭基的空乏區，當我們要量測缺陷放射載子時，先加上一個較小的 DC 偏壓(一般為小的逆向偏壓)在經過一段填充時間(filling pulse width)之後，再將 DC 偏壓加到逆向大偏壓，此時空乏區擴大，原本捕抓載子的缺陷區域便會開始釋放出載子，當 DC 調變回來時同時會有 AC 訊號加入開始量測電容變化，因為缺陷釋放出自由載子為維持蕭基空乏區內的電中性，所以空乏區寬度會漸漸變小，如此一來由前面的平行板電容公式可知隨著空乏區的縮小電容值會慢慢變大，直到缺陷完全釋放完電子，但如果缺陷濃度極高如 dislocation...等，則電容值將不會飽和而 transient 將呈現對數的圖形，反之如果電容值會飽和代表此缺陷是呈現 point defect 的特性為指數變化。另一方面想量測缺陷捕抓載子的特性，只需將前面所加的偏壓交換，變形成量測缺陷捕抓載子的特性。藉由量測完的圖形我們可以利用下面的公式去擬合缺陷放射與捕抓時間：

$$y = y_0 + A_1 e^{-t/\tau_1}$$

上式中  $\tau_1$  是我們所量測到的時間常數，當缺陷放射載子時  $A_1$  是大於零，反之當其捕抓載子時  $A_1$  是小於零的。當存在不只單一個缺陷被量測到時，可以增加後面的指數相，代表著同時有兩個時間常數被量測到。

#### 2-2-5 深層能階暫態電容量測(DLTS)

最後是我們的深層能階暫態電容量測，這個量測與 transient 的量測原理相同，但是這邊是利用連續不斷的暫態電容量測，其隨著溫度的變化

量測最大電容變化值的溫度，藉由儀器我們可以調整我們的速率窗(rate window)，控制量測的放射時間常數 $\tau$ ，當其電容變化最大值時代表其缺陷在最大變化值的溫度下放射載子的時間常數與我們所設定的時間常數最接近，如此一來便可以找出我們所設定的時間常數其對應的溫度範圍。DLTS 可以量測多數(majority carrier)與少數(minority carrier)載子的缺陷，同時其靈敏度很高尤其是較深層的能階也可以被觀察到，所以廣泛運用在半導體的缺陷量測。





## 第三章 量測結果與分析

### 3-1 離子佈植的分佈與範圍

離子佈植提供帶電離子能量使離子能夠進入試片內，帶能量的離子和試片內的電子及原子核碰撞而損失能量，最後停止。離子停止之前的總距離稱為範圍R (range)。此距離再入射軸方向上的投影稱為投影範圍 $R_p$  (projected range)，離子在空間分佈上，投影範圍內會有一統計變動 (stattical fluctuation) 稱為投影游走 $\Delta R_p$  (projected straggle)，沿著入射之垂直也有一個統計變動稱為橫向游走 $\Delta R_\perp$  (lateral straggle)，如圖 3.1[28]。

佈植後的離子分佈  $n(x)$  可用高斯函數來表示，如下式所示：

$$n(x) = \frac{S}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right]$$

其中S為每單位面積之離子數。我們利用TRIM與SIMS來分析離子佈植後氮在樣品中的分佈情形。其中TRIM(Transport of Ions Matter, which is a MONTE CARLO method)是一種具備估計、預測離子佈植後氮在樣品中的分佈範圍及造成破壞的分佈情形的模擬軟體。而SIMS(二次離子質譜術, secondary ion mass spectrometry)則是用 $Cs^+$ 或 $O_2^+$ 的離子撞擊材料並偵測二次離子以進行縱深分析的技術。

由高斯函數和TRIM的模擬以及SIMS的結果，圖 3-2，我們可以看到氮在 $n^+$ -GaAs substrate中的分佈，由此我們可以確定我們佈植的能量可以達到量子點所在的深度，圖中也顯示了在高溫熱退火到達  $950^\circ\text{C}$  下，氮在樣品上依然沒有很明顯的擴散。

## 3-2 光性量測結果與分析

### 3-2-1 室溫及變溫 PL 分析

在 PL 的量測系統中，我們使用的雷射為 532 nm 的固態雷射，最大輸出功率為 1.3 W，利用衰減片來改變我們所需要的量測功率，使用 InGaAs 偵測器，在室溫中能探測的波長範圍為 800 nm 至 1800 nm。圖 3.3(a)與 (b)為室溫 300K 下不同佈植濃度及和熱退火溫度的比較圖，我們可以發現未經佈植的樣品在 1310 nm 有很強的量子點訊號，在經過離子佈植後，其量子訊號變得十分微小，而且訊號範圍非常寬廣，從 1000 nm 至 1700 nm，這也反映出氮的植入造成了很嚴重的載子空乏，使得原本的量子訊號消失。由圖我們可以發現佈植過後的樣品在經由退火後，量子訊號逐漸回復，且退火溫度愈高訊號強度愈強，另外我們也發現發光波長會隨著退火增加會有藍移的現象，尤其劑量為  $10^{12} \text{cm}^{-2}$  退火溫度  $750^\circ\text{C}$  平移了 160 meV，為了確認此藍移是否與氮的佈植有關，所以我們將 as grown 未佈植的樣品做一樣條件退火處理，如圖 3.4(a)(b)，可發現具有一樣嚴重的藍移現象，我們認為其主要的原因為熱退火使 InAs 量子點相鄰界面處有 In 和 Ga 相互擴散，導致量子點成分改變，晶格常數變小，能隙變大，所以發光波長藍移[29-30]。另外，由變溫 PL 圖，圖 3.5(a)(b)(c)，可發現經較高退火溫度的樣品訊號強度會隨溫度的上升以遞減較快的，這是因為退火後發光波長藍移，在能量結構上，量子點內的量子能階提升，導致量子能階與 GaAs 導帶相對位置的能階差縮小，這也表示說載子容易受到熱能而從量子能階熱激發至 GaAs 導帶。

之後我們利用 Gaussian function 模擬我們在變溫 PL 圖所量測到的訊號峰值的位置及 FWHM，圖 3.6 和圖 3.7，首先，由圖 3.6(b)(c)所呈現出兩個峰值間距不隨溫度上升有所變化，所以我們判斷兩個峰值分別為量



子點的基態及第一激發態。另外，其隨退火溫度的增加峰值間距從 80 nm 縮小至 40 nm，我們認為原因為 In 和 Ga 相互擴散造成量子點內的能階改變，導致基態與第一激發態的能階差縮小。圖 3.7 為 FWHM 對溫度比較，我們知道 FWHM 愈小代表量子點的均勻性愈好，所以我們由此可以知道雖然樣品在經過佈植後量子點被嚴重破壞，但經由熱退火後量子點可以得到適度的回復。

### 3-2-2 氮佈植和磊晶摻入的 PL 比較

我們由未佈植及佈植後經熱退火的 PL 變功率圖來比較，圖 3.8 和圖 3.9，可觀察到經佈植退火的樣品有一拉長波長的訊號，我們推測此長波長的訊號與氮的佈植所造成的成分波動效應(N composition fluctuation)有關，部分的氮經過退火後形成氮含量不同 InAsN 量子點，由圖 3.10 及圖 3.11 所示，由於氮成分含量較少，InAsN 能隙較 InAs 略低，發光波長較長，又因為佈植所形成的 InAsN 量子點氮的成分不均勻，讓 InAsN 量子點基態能階下方有不同的能階可以填，因此會使 PL 圖有一拉長波長的現象。

另外我們將佈植的樣品與 InAs 量子點磊晶摻入氮 17% 比較，圖 3.12 及圖 3.13，發現到也具有相同的長波長訊號。

### 3-3 電性量測結果與分析

#### 3-3-1 電流-電壓(IV)量測與分析

由於我們的實驗樣品是以 Schottky 結構為主，配合 Schottky 的基礎理論進而探討樣品內部的結構。因此我們要判斷樣品特性的好壞方便快捷的方法即是看電流特性曲線是否符合公式：

$$I(V) = I_s \left[ e^{\frac{q(V-IR)}{nkT}} - 1 \right]$$

其中  $I_s$  為逆向飽和電流(saturation current)， $r_s$  為串聯電阻(series resistance)， $n$  為理想因子(ideal factor)， $k$  為波茲曼常數， $T$  為溫度， $V$  為順向偏壓。由  $n$  的大小可以判斷 Schottky 特性的好壞，當  $n$  值愈接近 1 代表 Schottky 特性愈好。以上述公式為依據，我們對的樣品做擬合求取最佳化的逆向飽和電流，理想因子及串聯電阻，如下表 3-1 所示。

樣品	n	$I_s(A)$	$R_s(\Omega)$
劑量 $10^{12} \text{cm}^{-2}$ as implanted	21.99	$1.27 \times 10^{-7}$	893
劑量 $10^{12} \text{cm}^{-2}$ RTA650°C	2.14	$1.41 \times 10^{-8}$	444
劑量 $10^{12} \text{cm}^{-2}$ RTA750°C	1.65	$9.78 \times 10^{-10}$	223
劑量 $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ as implanted	14.12	$3.71 \times 10^{-7}$	1017
劑量 $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ RTA650°C	5.63	$2.20 \times 10^{-8}$	974
劑量 $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ RTA750°C	1.23	$3.69 \times 10^{-9}$	325

表 3-1

由上表我們可以發現樣品在經過佈植過後，理想因子和串聯電阻都會偏大，但隨退火溫度增加會回復到較為理想的狀態，這是因為經過佈植後，樣品的表面受到很破壞，造成表面的不平整，所以 Schottky 的特性也較差，一般來言，由於氮是相對的是比較輕的元素，對佈植樣品表面的

損壞也較小，因此於由離子佈植所造成的損壞也可以經由退火處理而還原，因而樣品的表面 Schottky 整流特性也會回到較理想的狀態。

圖 3.14、圖 3.15 為退火前後樣品的變溫電流-電壓圖。我們發現在未退火的樣品在逆向偏壓下的漏電流隨溫度升高而增加，可見未退火樣品由於離子佈植造成的缺陷太多，隨著佈植劑量的增加此效應更加明顯。圖也顯示了退火溫度愈高在高溫下，漏電流增加愈小，Schottky 的特性愈明顯。因此，漏電流的大小必定和離子佈植造成的缺陷的多寡有關，而缺陷的數量也影響了樣品 Schottky 特性。另外，我們由圖 3.16(a)(b) 發現未佈植的的切入電壓(turn on voltage)最高，隨退火溫度增加而減小，這也顯示佈植過後的樣品形成具有較高阻值的現象，退火後，材料缺陷濃度降低，阻值減小。比較 GaAs 的原子濃度為  $4.42 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ，摻雜濃度為  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，在此情況下，推論佈植劑量未對晶格造成太大的損壞，所以切入電壓隨退火溫度升高而減小，較接近理想的 Schottky 特性。

由上述討論，隨退火溫度升高，漏電流隨溫度變化減小的這點可看出，退火確實退去了導致漏電流增大的缺陷，但是卻形成了另一種缺陷，使理想因子不為 1。

### 3-3-2 電容-電壓(C-V)量測與分析

電容-電壓的量測方法可以對一均勻摻雜的材料，經由外加偏壓的調變來改變元件的空乏區寬度因而改變電容值得大小，再經由公式：

$$C = \frac{\epsilon_s}{W} = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2(V_{bi} - V)}}$$
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s N_D} (V_{bi} - V)$$

$N_D$  為載子濃度， $W$  為對應的空乏區深度， $V_{bi}$  為內建電壓(build-in voltage)。因此我們可以推算出均勻材料內載子濃度及其所對應的深度，以便初步地

描繪材料的能帶圖。

圖 3.17 為樣品的電容-電壓(C-V)圖及其對應的縱深圖，我們可以發現在零偏壓下，低頻佈植後未退火的樣品所對應到的深度約為  $0.6 \mu\text{m}$ ，退火溫度  $650^\circ\text{C}$  則為  $0.3 \mu\text{m}$ ，退火溫度  $750^\circ\text{C}$  則為  $0.2 \mu\text{m}$ ，其原因為樣品經過氮離子佈植後，樣品受到破壞產生許多缺陷，導致載子空乏，因此，當我們量測時，一加偏壓就直接空乏至  $0.6 \mu\text{m}$ ，使我們無法看到深度約為  $0.2 \mu\text{m}$  量子點所在範圍的載子分布情況，但是隨著不同退火溫度處理，其載子被缺陷空乏的情形逐漸獲得改善，尤其在退火  $750^\circ\text{C}$  我們已經可以看到量子點的訊號。另外，在圖 3.17(a)(b)中，我們可以很明顯得發現電容值會隨頻率的增加往下平移，在經過公式轉成縱深分佈時，可以看到對應的載子濃度會隨頻率增加往後移動，我們推測可能的原因是佈植後未退火的樣品，缺陷濃度很高，導帶往上凸，具有較高的串聯電阻，所以電容值會隨頻率增加而下降。

圖 3.18 和圖 3.19 分別為佈植前和佈植後退火樣品 C-V 變溫圖及縱深圖，我們可以發現經佈植後退火的樣品量子點所侷限的最高濃度較佈植前的濃度有所下降，而且侷限濃度隨溫度升高遞減較快，推測原因可能是 In 和 Ga 的相互擴散，這呼應光性量測所看到的情況。

### 3-3-3 深層能階暫態頻譜(DLTS)的量測與分析

深層能階暫態頻譜是廣泛的用於量測半導體缺陷的技術，其主要可量測多數載子缺陷或是少數載子缺陷。其量測方式是先將缺陷填入電子，再施加一個反向偏壓來空乏它。

n 型半導體蕭基結構的電容與載子濃度，缺陷濃度的關係式是：

$$C(t) = A \sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0}{2}} \sqrt{\frac{N_d - n_t(t)}{(V_{bi} - V)}}$$

$$n_t = 2N_d \frac{C(\infty) - C(0)}{C_0}$$

將 DLTS 的量測結果換算成阿瑞尼司圖(Arrhenius plot)，其關係式如下：

$$\tau_e T^2 = \frac{\exp\left(\frac{E_C - E_T}{kT}\right)}{\gamma_n \sigma_n}$$

$$\Rightarrow \ln(\tau_e T^2) = \left(\frac{E_C - E_T}{k}\right) \left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left(\frac{1}{\gamma_n \sigma_n}\right)$$

對n型GaAs材料而言， $\gamma_n = 2.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。另外，如果我們對  $1/T - \ln(\tau_e T^2)$  做圖，從斜率就可得到活化能  $E_a = E_C - E_T$  (activation energy)，而從  $\frac{1}{T} = 0$  和縱軸的截距可以得到捕獲截面積 (cross section)  $\sigma_n$ 。

圖 3.20(a)(b) 為不同佈植劑量未退火處理的 DLTS 圖，我們由樣品的 CV 圖得知未退火的樣品，在一加偏壓下，會空乏至  $0.6 \mu\text{m}$  左右，若加逆偏所量測到的訊號會在佈植所在的範圍之外，所以我們量測為加正偏，因此，我們就可以觀察到佈植範圍中的情況，由圖發現到佈植後，訊號分佈十分的寬，溫度範圍為 100K 至 300K，稱為  $E_a$ ，根據我們之前的討論，此一 broad spectrum 應該是晶格被破壞所造成的許多不同缺陷所提供的，而經過退火  $650^\circ\text{C}$  後，圖 3.21(a)(b)，我們可以發現原本很寬的  $E_a$  訊號，已經轉變為很窄的訊號，範圍為 200K 至 300K，但卻在高溫 350K 附近出現了未退火樣品所沒有的訊號，稱為  $E_b$ 。首先我們先針對  $E_a$  的缺陷訊號做分析，我們改變不同的 rate windows，所對應到的各別缺陷峰值訊號溫度，求出此缺陷的活化能為 0.57 eV，我們由 CV 圖及縱深圖可知所加偏壓對應的位置約在下層 GaAs 處，我們推測此缺陷能階位於 GaAs 差導帶底下 0.57 eV 處。另外，我們也針對此缺陷做了改變填充偏壓時間 (filling pulse duration time) 的 DLTS，圖 3.22(a)(b)，我們發現填充在 50 ms 與 100 ms



時，DLTS 峰值呈飽合狀態，所以我們推測這可能為氮的擠壓產生的錯位點缺陷。

比較不同的是，我們在較低佈植劑量的樣品中，圖 3.22(a)，可看到一  $\Delta C$  向上凸的訊號，活化能約為 0.61 eV，捕捉截面積為  $6.37 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$ ，由文獻[31]，我們認為是一個捕捉電洞的缺陷(hole trap)，是和氮有關的受體缺陷，當氮佈植於 n-GaAs 後再經過退火後才會產生。至於最高溫 350K 的訊號，得到的活化能約為 0.70 eV~0.87 eV，我們由活化能和捕抓截面積推斷此高溫訊號為 EL2 缺陷即  $\text{As}_{\text{ga}}$  所造成，我們之後會討論。

比較磊晶摻入氮的樣品，圖 3.23 和圖 3.24，我們發現在退火後的樣品，會有兩個訊號峰值，根據學長的論文[26]，較低溫的訊號為氮所造成的點缺陷，高溫的訊號也是經過退火後才形成的，和我們佈植的樣品有相同情形，所以我們把量到的低溫和高溫訊號和學長所量到數據各別畫成阿瑞尼士圖做比較，圖 3.25(a)(b)，它們所在的範圍幾乎在一起，以證實我們的論點。

接著我們看到佈植退火 750°C 樣品，圖 3.26 和圖 3.27，我們發現在低溫的訊號已經消失，只剩下在退火 650°C 所觀察到的高溫訊號，不過在較低劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  的樣品在一樣會有向上凸的訊號，活化能約 0.53 eV，捕抓截面積為  $1.37 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ ，跟我們在退火 650°C 的樣品觀察到的上凸訊號為同一來源，能階較退火 650°C 向上提，為電洞捕抓的缺陷所導致的，我們利用理論公式計算此缺陷在同一深度的濃度，退火 650°C 約為  $1.21 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，退火 750°C 約為  $6.79 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ，隨退火溫度略有減少，雖然此電洞捕抓缺陷是由退火之後才會產生的，在經過更高溫退火後，有減小的趨勢，我們認為較高的退火溫度，可以將樣品產生的電洞捕抓缺陷及點缺陷給消除，但是卻會在高溫產生 EL2 的缺陷。另外，由 750°C 樣品偏壓所對應到的位置，偏壓 0.3 V 至 -1.8 V 約為量子點區域，偏壓 -2 V 之後則為下層的 GaAs，由圖我們可以發現此缺陷分佈於樣品的各區域。

為了進一步驗證此高溫缺陷為 EL2，我們利用 photocapacitanc[32] 的方法去對我們樣品做量測，圖 3.28 為量測後的結果，在固定偏壓下，我們可以發現樣品在 -0.5 V 至 -3.5 V 都有 EL2 的訊號，隨時間的變化電容值減少，這是因為 EL2 的缺陷捕抓載子，為了維持蕭基空乏區內的電中性所以空乏區會稍微變大，因此，樣品的電容值便會下降，在量測中我們藉由打入光源去激發載子，在某時間內將光源關閉，便會使電容值下降，在這段期間因為少了光源的激發，EL2 缺陷中的載子減少，但是因為 EL2 會產生一個 metastable state 補充至 EL2 缺陷能階，所以當光源再打開時，電容值便會回到關掉光源前的電容值，經由這樣的量測，我們可以確定高溫訊號為 EL2 缺陷所造成。

綜合比較不同的熱退火處理，可以看到未退火樣品對照縱深圖空乏至  $0.6 \mu\text{m}$  可以和圖 3.2 模擬氮所佈植濃度能到的深度及有所對應，接著退火  $650^\circ\text{C}$  的樣品空乏區域回復至  $0.3 \mu\text{m}$  左右，退火  $750^\circ\text{C}$  樣品空乏已經回復至量子點的區域，由縱深圖可以看到量子點訊號，由 DLTS 量測可見  $E_a$  隨著退火溫度增加有減少的趨勢， $E_b(\text{EL2})$  雖然會隨退火溫度上升而增大，對照樣品受到空乏的區域可以發現隨的  $E_a$  減少空乏區域回復，可見載子空乏的主要因素為  $E_a$  所造成的， $E_b(\text{EL2})$  的影響不大。

由於晶格系統中粒子之間鍵結方式是處於能量最低的穩定狀態，當此平衡被破壞時，系統將會另尋一個能量最低的穩定狀態。實驗上，氮破壞了樣品的穩定態，除了和電子的補償效應外，它必須將原本穩定的能階狀態重新分布，以尋求另一個能量最低的穩定態，缺陷能階因而產生。退火處理則是提供系統達到穩定狀態的一種方法，因此，當退火條件未能使樣品達到穩定態時，不同的退火處理就會得到不同的缺陷能階，當退火條件高於能夠使系統達到最低能量態時，就會得到相同的缺陷能階。由 DLTS 所量測的數據看來，在退火  $650^\circ\text{C}$  時，系統尚未達到穩定最低能量態，在退火達到  $750^\circ\text{C}$  時，只剩 EL2 缺陷能階，所以在  $750^\circ\text{C}$  時，系統已經達到

較穩定的狀態。

最後我們將樣品不同佈植劑量及不同退火溫度的整理成表 3-2, 表 3-3

樣品	缺陷	活化能(eV)	捕抓截面積( $\text{cm}^{-2}$ )
佈植劑量 $10^{12}\text{cm}^{-2}$ RTA650°C	Point	0.53~0.57	$3.50 \times 10^{-14} \sim 2.34 \times 10^{-14}$
	Hole	0.60~0.61	$5.21 \times 10^{-14} \sim 6.37 \times 10^{-14}$
	EL2	0.87~0.91	$4.25 \times 10^{-13} \sim 9.48 \times 10^{-13}$
佈植劑量 $10^{12}\text{cm}^{-2}$ RTA750°C	Hole	0.47~0.53	$1.80 \times 10^{-16} \sim 1.37 \times 10^{-15}$
	EL2	0.77~0.85	$3.50 \times 10^{-14} \sim 2.34 \times 10^{-14}$



樣品	缺陷	活化能 (eV)	捕抓截面積( $\text{cm}^{-2}$ )
佈植劑量 $10^{12}\text{cm}^{-2}$ RTA650°C	Point	0.53~0.57	$4.15 \times 10^{-15} \sim 5.88 \times 10^{-14}$
	EL2	0.82~0.87	$2.64 \times 10^{-13} \sim 3.41 \times 10^{-12}$
佈植劑量 $10^{12}\text{cm}^{-2}$ RTA750°C	EL2	0.75~0.81	$3.50 \times 10^{-14} \sim 2.34 \times 10^{-14}$

表 3-3



## 第四章 結論

氮佈植於量子點由 PL 光性量測得知佈植後原本 as grown 樣品在 1310 nm 的量子訊號變的十分微小，可見樣品經佈植後量子點被嚴重破壞，佈植的樣品在經過退火後，量子點強度隨退火溫度的增加逐漸回復，量子點均勻性變好，不過卻有波長藍移的現象，主要的原因為 In 和 Ga 的相互擴散。另外佈植後經由退火 750°C 樣品比較磊晶摻入氮的樣品發現有一長尾巴的訊號，我們認為這是部分的氮與 InAs 量子點結合成氮成分不同的 InAsN 量子點所造成的結果。

我們在 I-V 和 C-V 量測中，由於未退火的樣品離子佈植所造成的缺陷過多，隨溫度升高使得漏電流加大，但隨退火溫度的升高，Schottky 特性愈接近理想的狀態，C-V 量測受到缺陷空乏的區域會回復，未退火前原本離子佈植造成晶格損壞的缺陷為主導，退火後可將此缺陷給除去，不過卻形成了和氮有關的缺陷，呼應光性所量測到的。

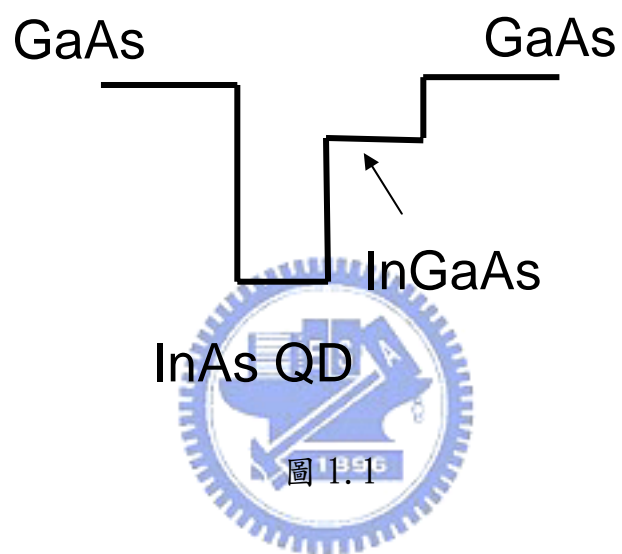
在 DLTS 量測下，未退火的樣品會在低溫範圍(100K~300K)有一 broad spectrum，在經過退火 650°C 後此 broad spectrum 訊號轉變成較為窄的訊號，推測是由於氮擠壓所造成的錯位點缺陷，約在 GaAs 導帶下方 0.57 eV，高溫部分則出現新的缺陷訊號，活化能為 0.70 eV~0.87 eV，經由光電容的量測認為是 EL2 缺陷訊號。另外，在佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  退火樣品在 300K 左右皆有一電洞補抓缺陷，是和氮有關的受體缺陷，當氮佈植於 n-GaAs 後再經過退火後才會產生的缺陷。在經過 750°C 退火後，氮擠壓所形成的點缺陷已和電洞補抓缺陷也有減小的趨勢，甚至以經看不見，只剩下較穩定高溫 EL2 缺陷訊號，使系統處於較穩定的狀態。綜合不同退火處理 DLTS 所看到的缺陷，主要造成樣品嚴重空乏的缺陷為 Ea 氮擠壓形成的點缺陷。

## 參考文獻

- [1] M. Grundmann and D. Bimberg, "Theory of random population for quantum dots", Phys. Rev. B 55,9740 (1997)
- [2] M. Grundman, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimbery, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A.Y. Zgorou, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, Z. I. Alferov, "Ultrannarrow Luminescence Lines from Single Quantum Dots", Phys. Rev. Lett. 74,4043 (1995)
- [3] W. H. Chang, T. M. Hsu, K. F. Tsai, T. E. Nee, J. I. Chyi, and N. T. Yeh, "Excitation Density and Temperature Dependent Photoluminescence of InGaAs Self-Assembled Quantum Dots", Jpn. J. Appl. Phys. 38, 554 (1999).
- [4] V. M. Ustinov, N.A. Maleev, A. E. Zhukov, A.R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N.A. Bert, P. S. Kopev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov and D.Bimberg, "InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at  $1.3 \mu\text{m}$ " Appl. Phys. Lett. 74, 2815 (1999).
- [5] A. Konkar, A. Madhukar,a) and P. Chen, "Stress-engineered spatially selective self-assembly of strained InAs quantum dots on nonplanar patterned GaAs(001) substrates",Appl. Phys. Lett. 72,220 (1998)
- [6] F. C. Frank, and J. H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London A 198, 205 (1949).
- [7]M. Volmer, and A. Weber, Z. Phys. Chem. 119, 277 (1926).
- [8]I. N. Stranski, and Von L. Krastanow, Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Natur. K1. Iib 146, 797 (1939).
- [9] V. M. Ustinov, N. A. Maleev, et al. Appl. Phys. Lett. 74, 2815 (1999)
- [10] A. Stintz, et al. IEEE Photon. Tech. Lett. 12, 591 (2000)
- [11]V. M. Ustinov and A. E. Zhukov," GaAs-based long-wavelength lasers"  
Semicond. Sci. Technol. Vol.15, No 8, R41-R54, (2000)
- [12]H. Y. Liu, M. Hopkinson, C. N. Harrison, et al." Optimizing the growth of  $1.3 \mu\text{m}$

- InAs/InGaAs dots-in-a-well structure" J. Appl. Phys. 93, 2931 (2003)
- [13]K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J. Lee," A narrow photoluminescence linewidth of 21 meV at 1.35  $\mu$  m from strain-reduced InAs quantum dots covered by In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As grown on GaAs substrates" Appl. Phys. Lett. 74, 1111(1999)
- [14]H. Y. Liu, I. R. Sellers, T. J. Badcock, et al." Improved performance of 1.3  $\mu$  m multilayer InAs quantum-dot lasers using a high-growth-temperature GaAs spacer layer" Appl. Phys. Lett. Vol85, No5, 704 (2004)
- [15]I. R. Sellers, H. Y. Liu, M. Hopkinson, D. J. Mowbray, and M. S. Skolnick, " 1.3  $\mu$  m lasers with AlInAs-capped self-assembled quantum dots" Appl. Phys. Lett. 83, 4710 (2003)
- [16]A. R. Kovsh, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, et al. " InAs/InGaAs/GaAs quantum dot lasers of 1.3  $\mu$  m range with enhanced optical gain", J. Cryst. Growth 251, 729 (2003)
- [17]H. Y. Liu, I. R. Sellers, M. Gutiérrez, K. M. Groom, et al. "Influences of the spacer layer growth temperature on multilayer InAs/GaAs quantum dot structures", J. Appl. Phys. 96, 1988 (2004)
- [18]X. Huang, A. Stintz, C. P. Hains, G. T. Liu, J. Cheng, and K. J. Malloy, "Very Low Threshold Current Density Room Temperature Continuous-Wave Lasing from a Single-Layer InAs Quantum-Dot Laser", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol.12, iss.3, 227 (2000)
- [19]G. Park, O. B. Shchekin, D. L. Huffaker, and D. G. Deppe, "Low-Threshold Oxide-Confined 1.3-  $\mu$  m Quantum-Dot Laser", IEEE Photonics Technol. Lett. 12, 230 (2000)
- [20] A. Stintz, G. T. Liu, H. Li, L. F. Lester and K. J. Malloy, "Low-Threshold Current Density 1.3-  $\mu$  m InAs Quantum-Dot Lasers with the Dots-in-a-Well(DWELL) Structure" IEEE Photonics Technology Letters 12 (6) (2000).
- [21] V. M. Ustinov, N.A. Maleev, A. E. Zhukov, A.R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev,

- B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N.A. Bert, P. S. Kopev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov and D.Bimberg, "InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at  $1.3 \mu\text{m}$ " Appl. Phys. Lett. 74(19) 2815 (1999).
- [22] J. S. Wang, A. R. Kovsh, L. Wei, et al. Nanotechnology 12 (2001)430-433
- [23] J.-M. Chauveau, A. Trampert, and K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett., Vol.82, No.20(2003)
- [24] M. Sopanen, H. P. Xin, and C.W. Tu, Vol.76, No.8(2000)
- [25]陳宜屏 交通大學電子物理研究所碩士論文, "氮含量與砷化銦厚度對砷化銦/砷化鎵量子點光性影響", 2003.
- [26]余之周 交通大學電子物理研究所碩士論文, "熱退火對摻入氮砷化銦量子點電子放射率之影響", 2007.
- [27]黃郁鎂 交通大學電子物理研究所碩士論文, "氮離子佈植於砷化鎵之特性研究", 1999.
- [28]S. M. SZM, "Semiconductor Devices, physics and technology" p. 405
- [29] H.Y. Liu,, X.D. Wang, Y.Q. Wei, B. Xu, D. Ding, Z.G. Wang Journal of Crystal Growth 220 216-219 (2000)
- [30] Chii-Chang Chen, Kun-Long Hsieh, Gou-Chung Chi, Chang-Cheng Chuo , Jen-Inn Chyi and Chin-An Chang J. Appl. Phys., Vol. 89, No. 10, 15 May (2001)
- [31]K.M.Chen,Y.Q.Jia,Y.Chen,A.P.Li,ands.X.Jin J.Appl.Phys.78(6),15 September 1995
- [32] A.C.Irvine and D.W.Plamer,Phys.Rev.Lett.68.2168(1992)



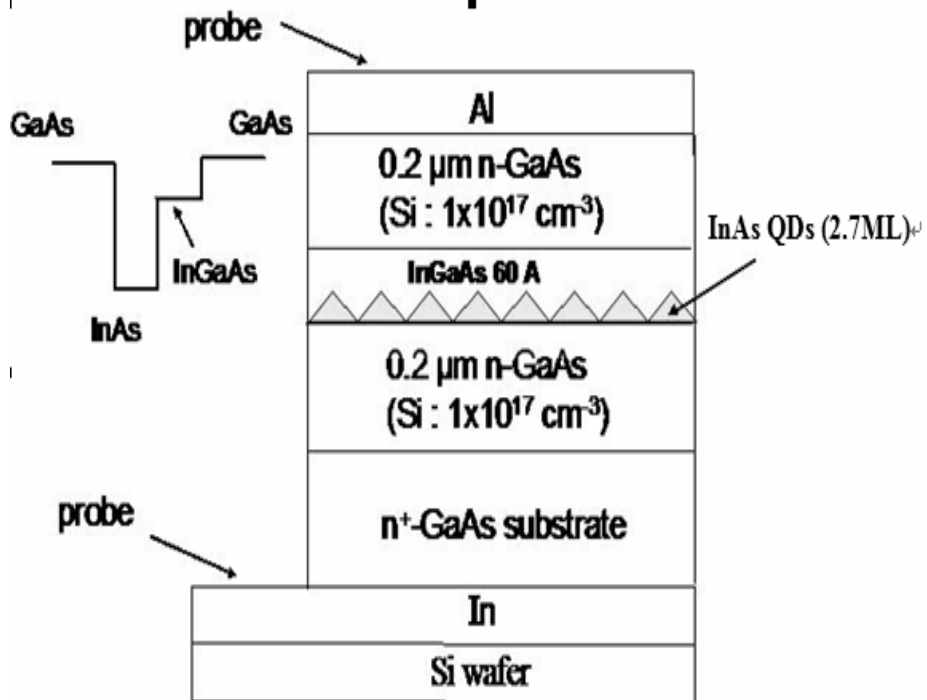


圖 2.1

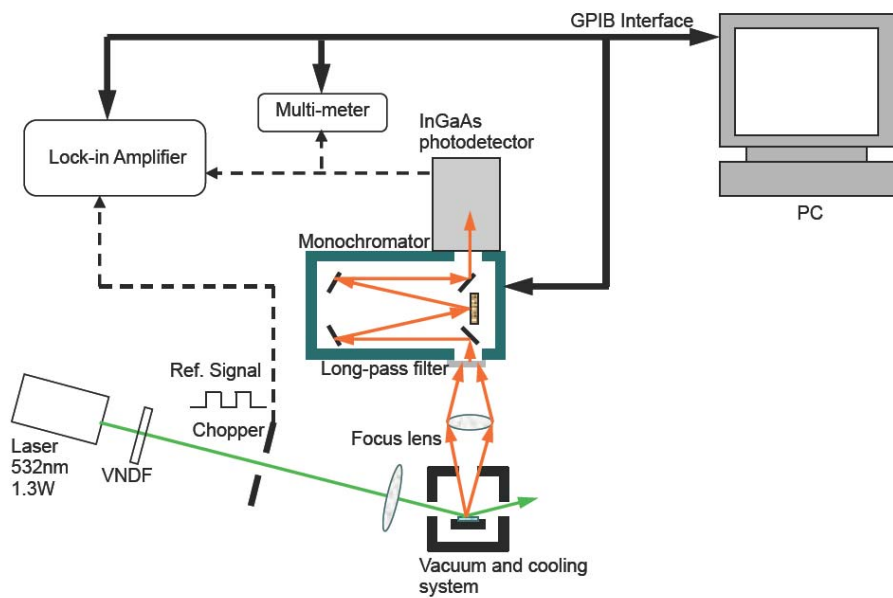


圖 2.2

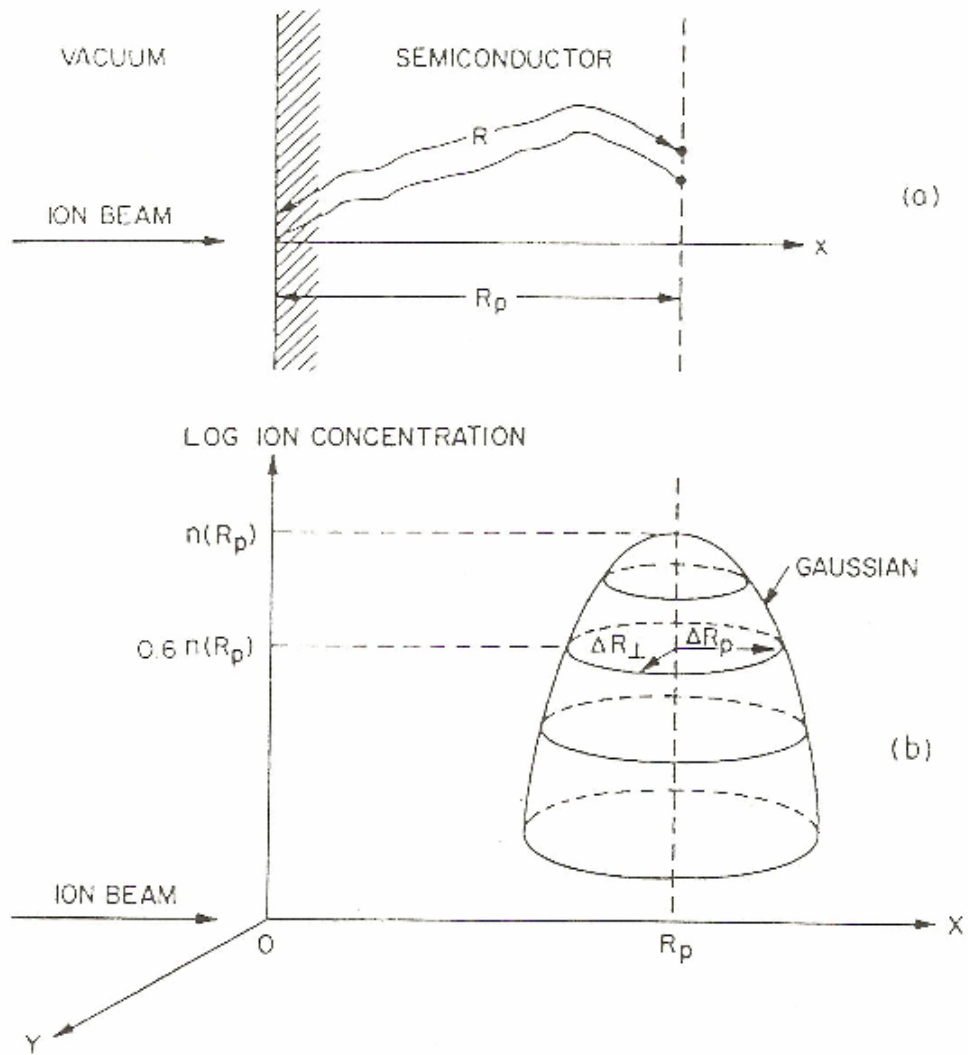


圖 3.1  
離子範圍示意圖

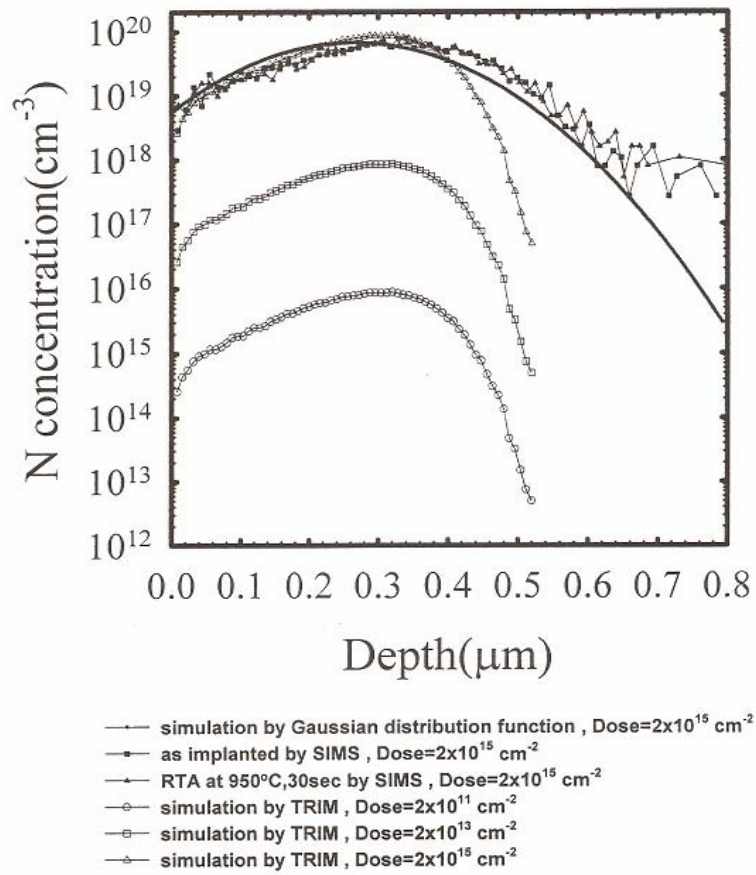


圖 3.2  
氮離子佈植縱深圖



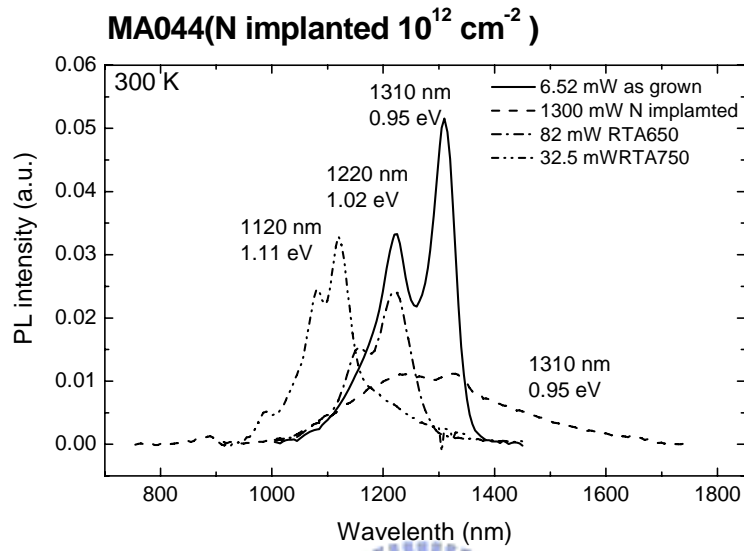


圖 3.3(a)

佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  在不同退火條件的PL圖

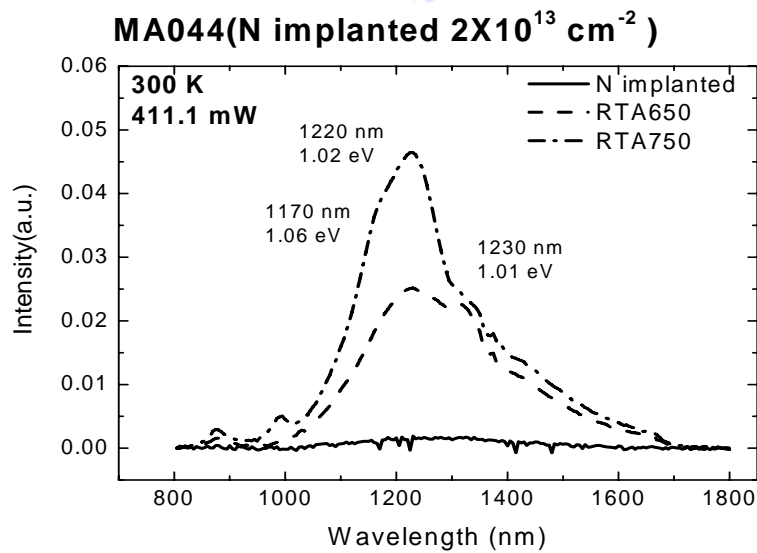


圖 3.3(b)

佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  在不同退火條件的PL圖

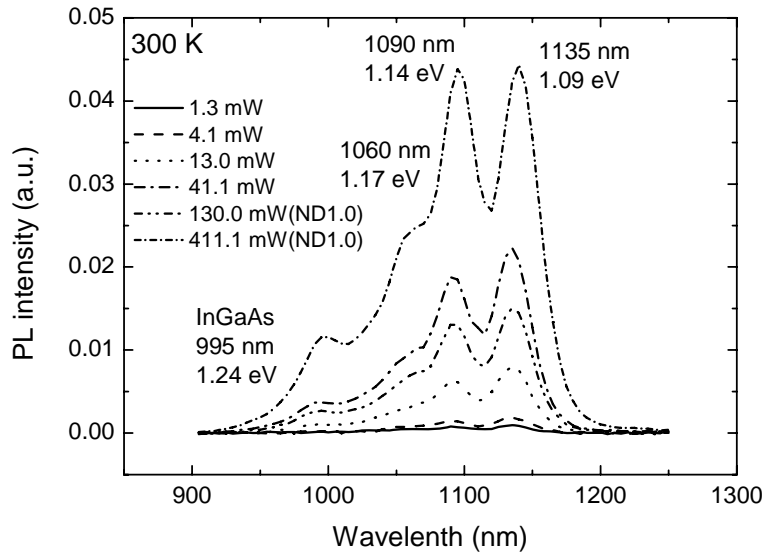


圖 3.4(a)

未佈植 as grown 退火 750°C 變功率 PL 圖

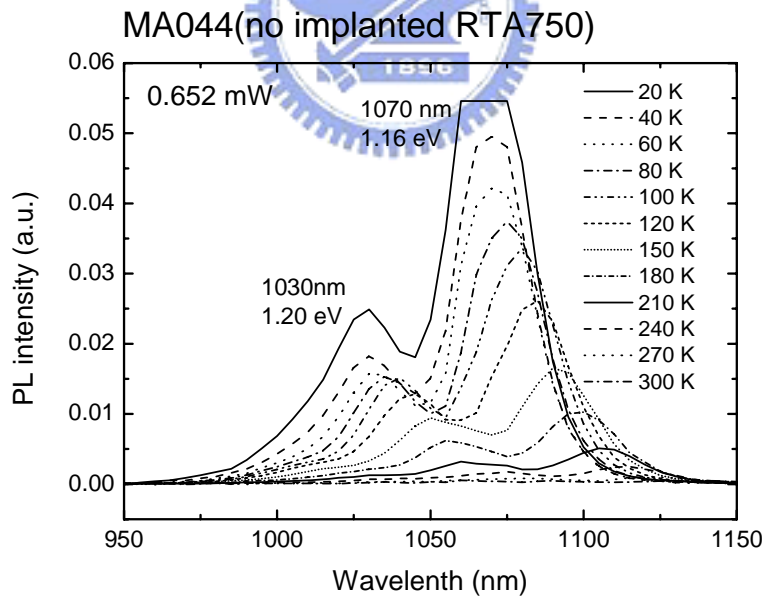
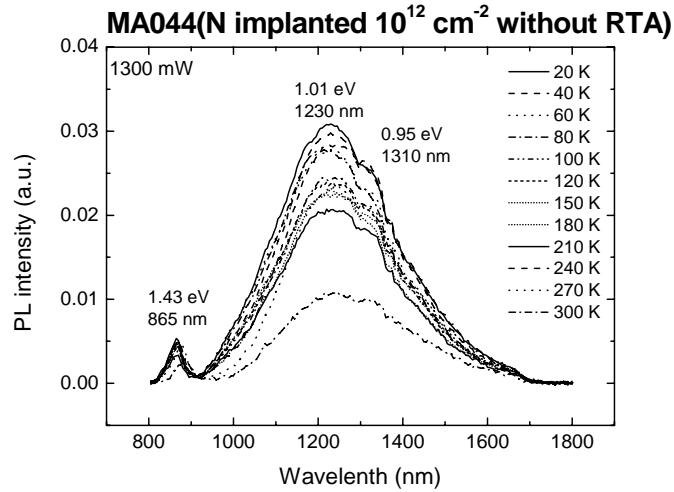
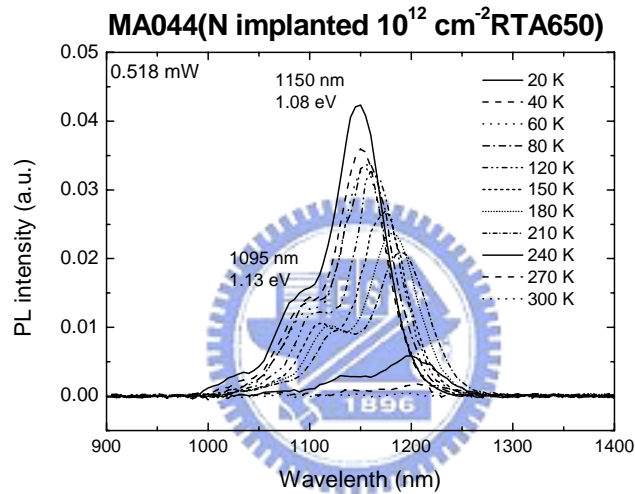


圖 3.4(b)

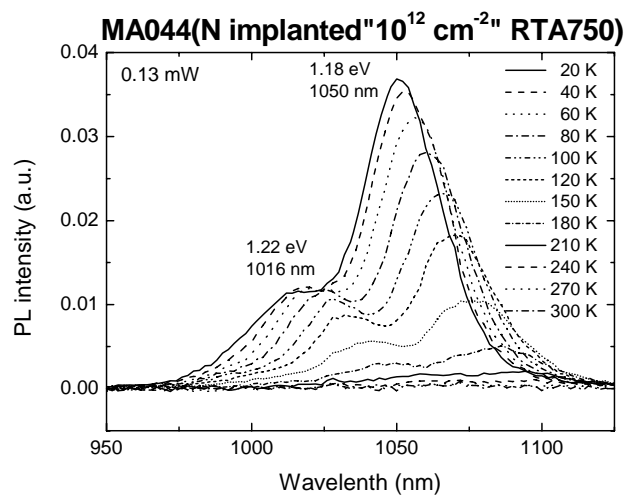
未佈植 as grown 退火 750°C 變溫 PL 圖



(a) as implanted

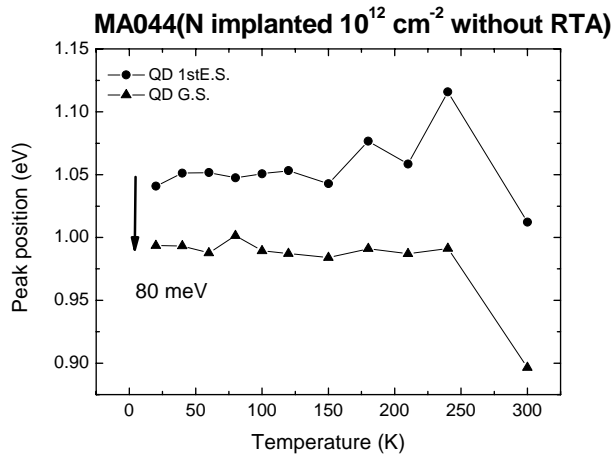


(b) RTA650°C

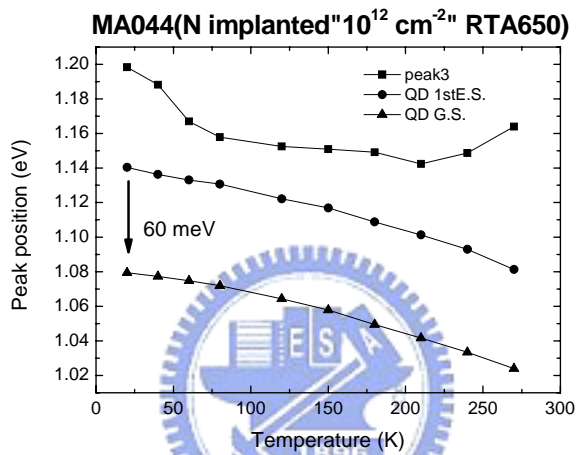


(c) RTA750°C

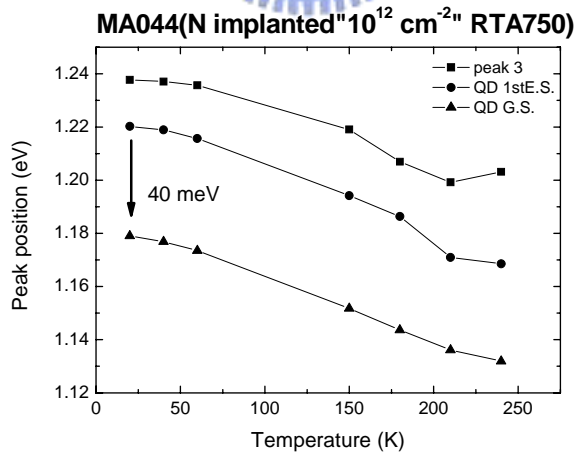
圖 3.5(a)(b)(c) 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品及不同退火處理的變溫PL圖



(a) as implanted

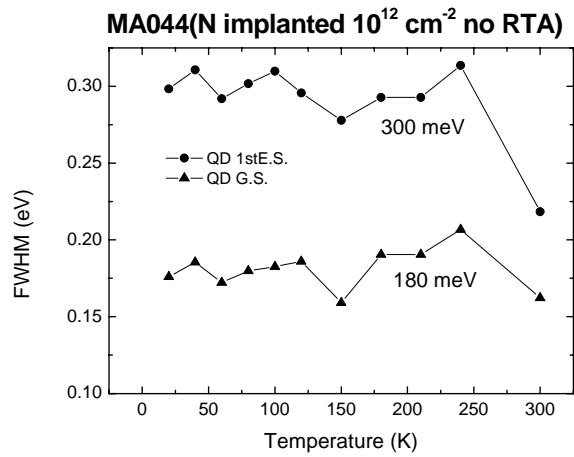


(b) RTA650°C

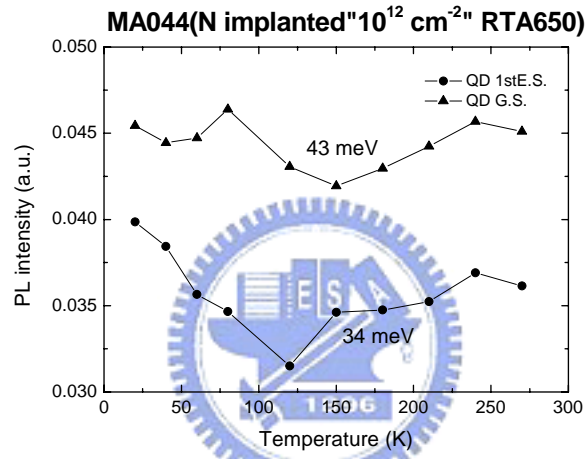


(c) RTA750°C

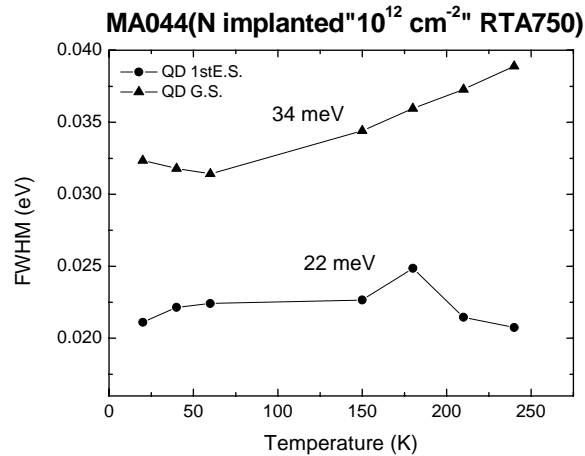
圖 3.6(a)(b)(c) 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品放射能量隨溫度變化關係比較



(a) as implanted



(b) RTA650°C



(c) RTA750°C

圖 3.7(a)(b)(c) 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品 FWHM 隨溫度變化關係比較

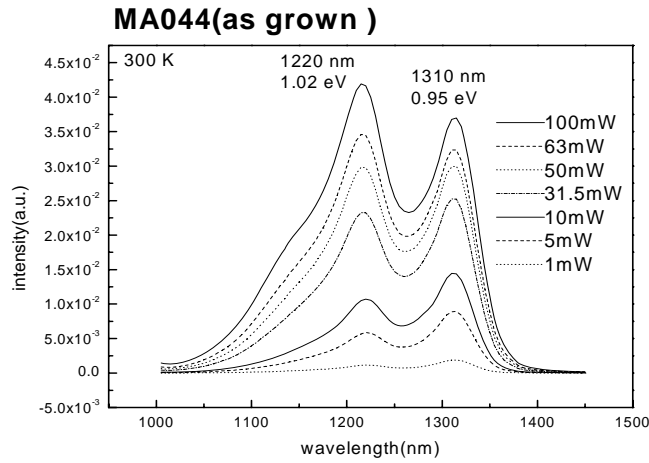
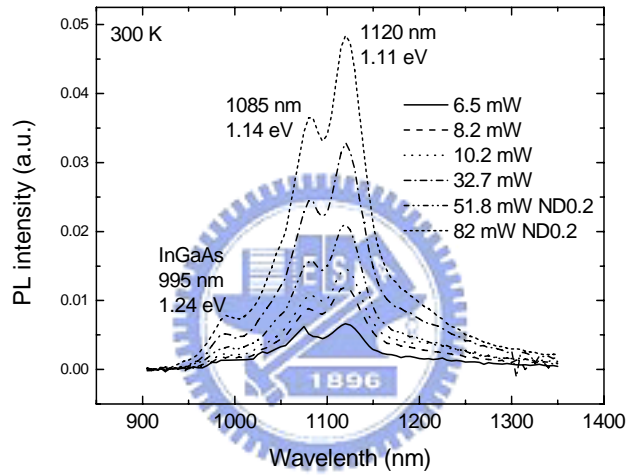


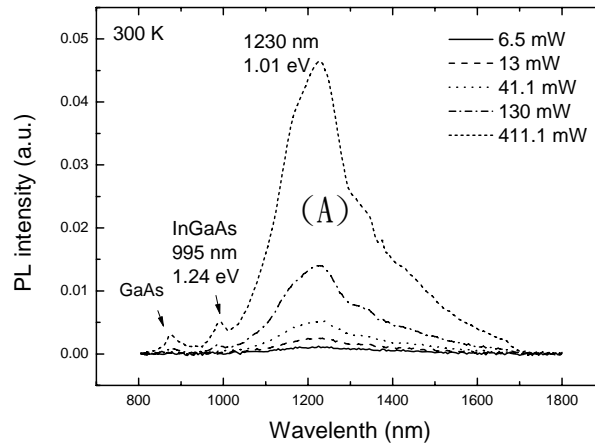
圖 3.8 MA044 as grown PL 變功率圖

**MA044(N implanted " $10^{12}$  cm $^{-2}$ " RTA750)**



(a) 佈植劑量  $10^{12}$  cm $^{-2}$  樣品

**MA044(N implanted " $2 \times 10^{13}$ " RTA750)**



(b) 佈植劑量  $2 \times 10^{13}$  cm $^{-2}$  樣品

圖 3.9(a)(b) 不同佈植劑量 RTA750°C PL 變功率圖





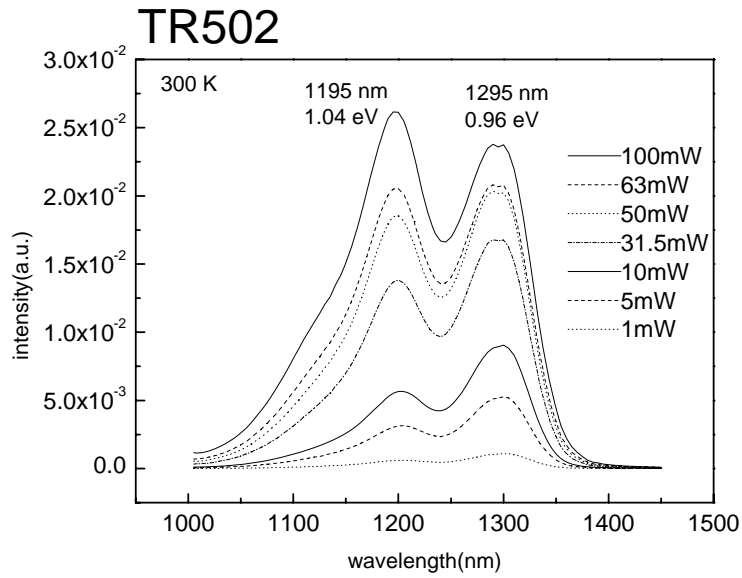


圖 3.12 TR502 磊晶未摻入氮樣品 PL 變功率圖

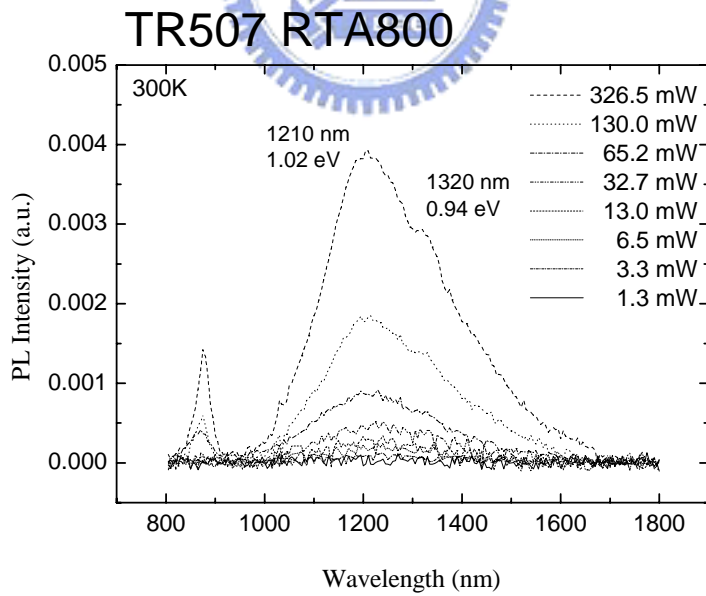
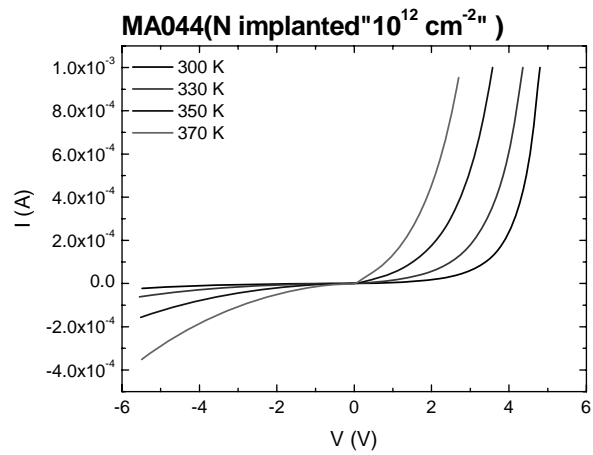
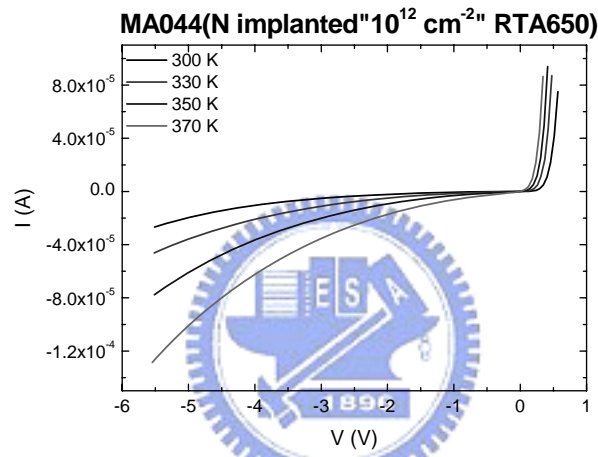


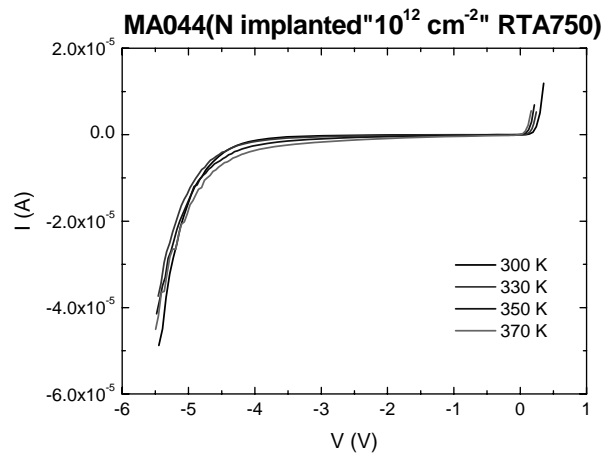
圖 3.13 TR507 RTA800°C  
InAs 量子點磊晶摻入氮 17%樣品 PL 變功率圖



(a) as implanted

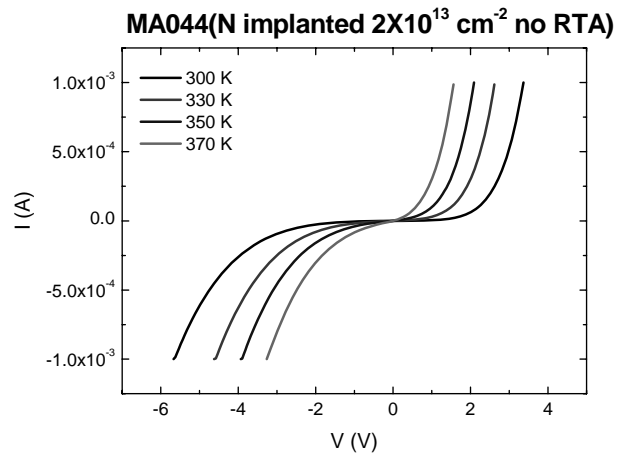


(b) RTA650°C

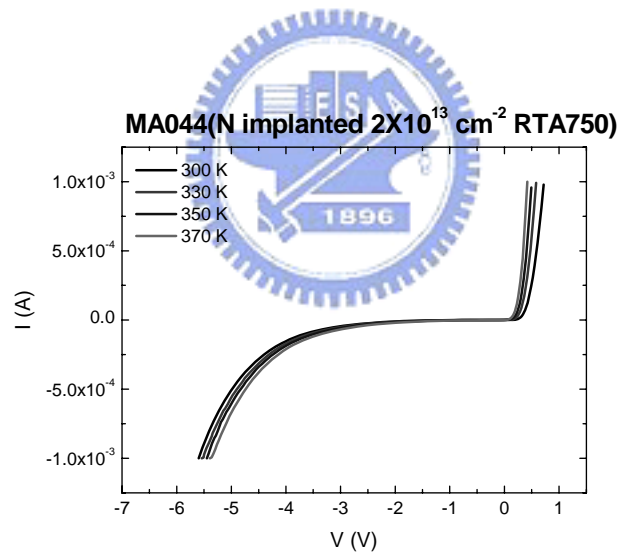


(c) RTA750°C

圖 3.14 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品不同退火條件的 I-V 圖

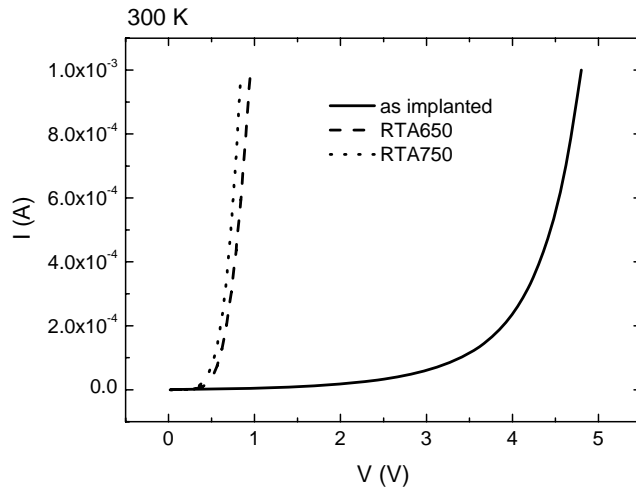


(a) as implanted

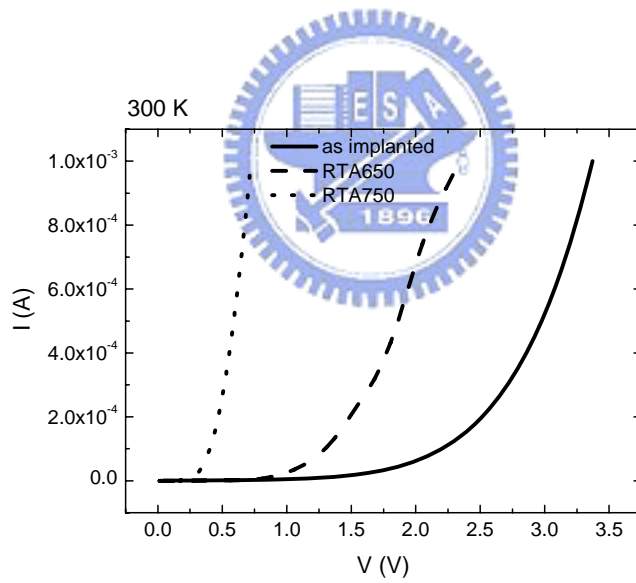


(b) RTA750°C

圖 3.15 佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  樣品不同退火條件的 I-V 圖

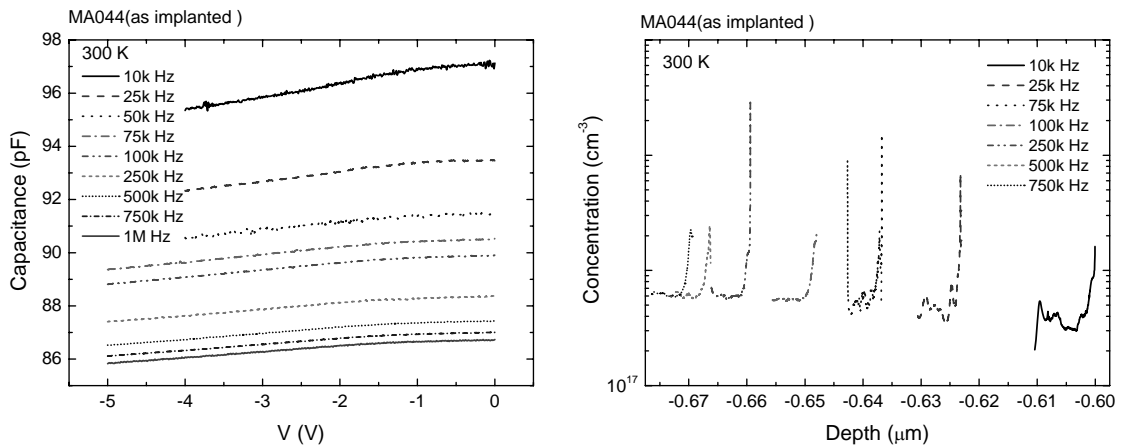


(a) 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品

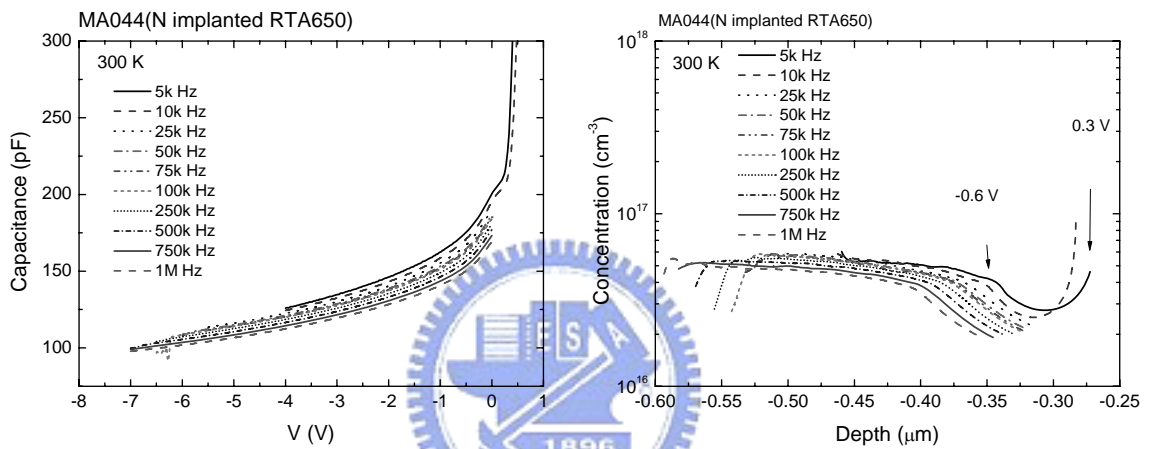


(b) 佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  樣品

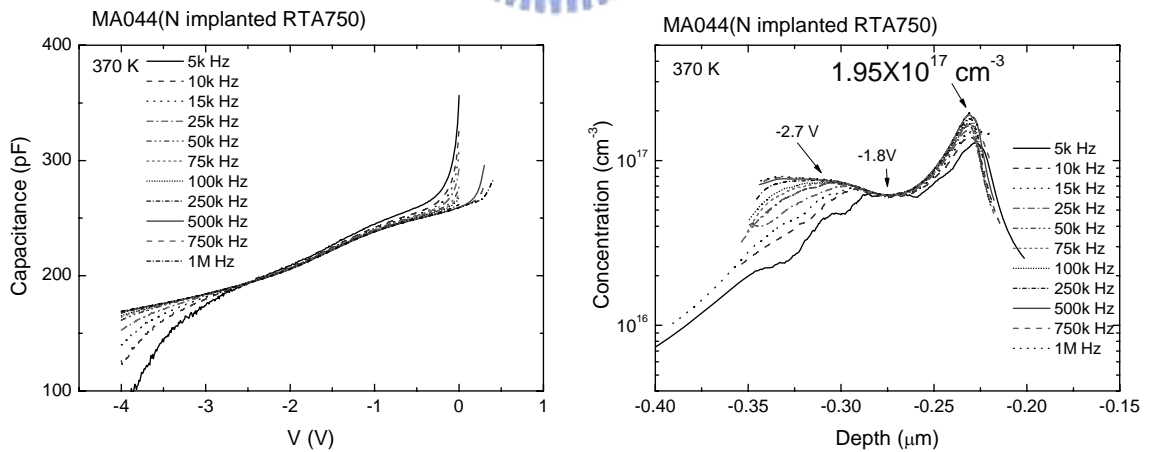
圖 3.16 各佈植劑量樣品不同退火條件的順向 I-V 圖



(a) as implanted



(b) RTA650°C



(c) RTA750°C

圖 3.17 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品不同退火條件的C-V圖及縱深分佈圖



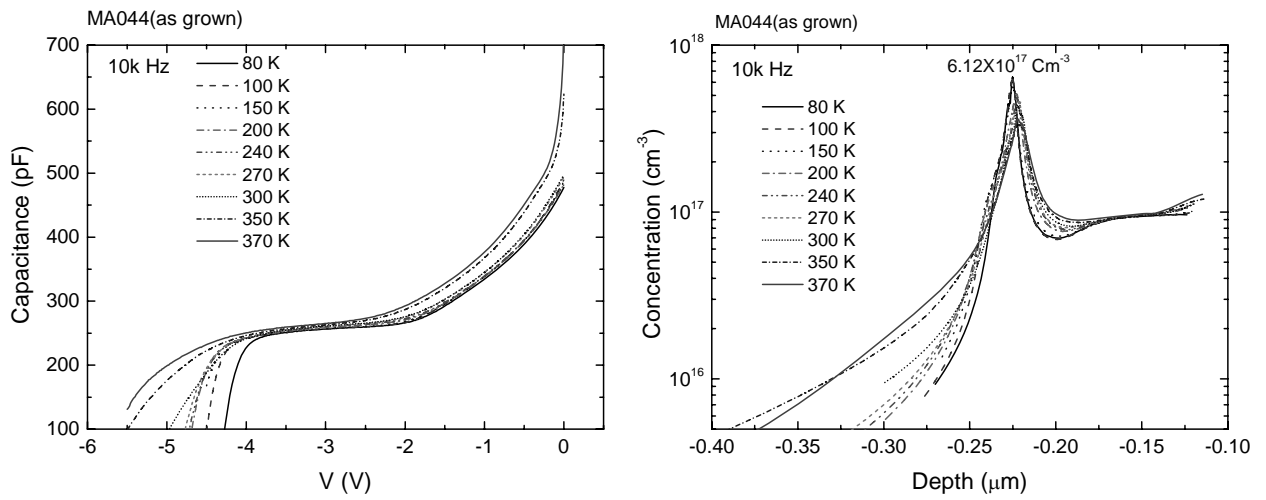


圖 3.18 MA044 as grown 變溫 C-V 圖及縱深分佈圖

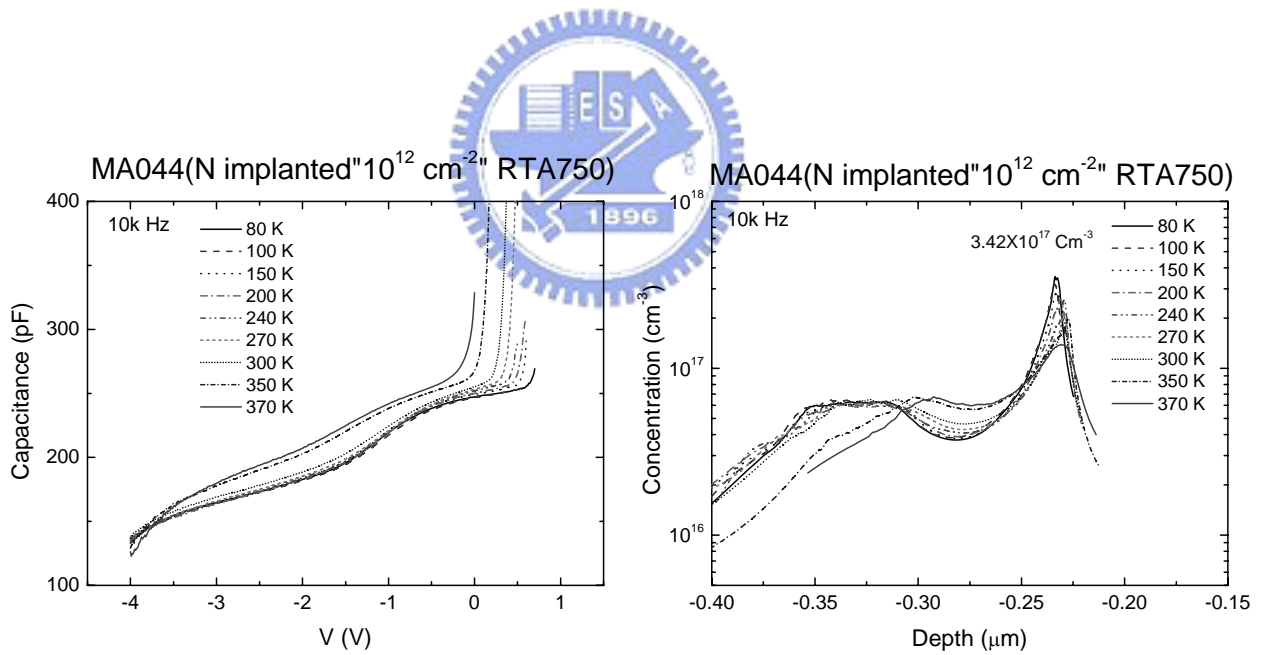
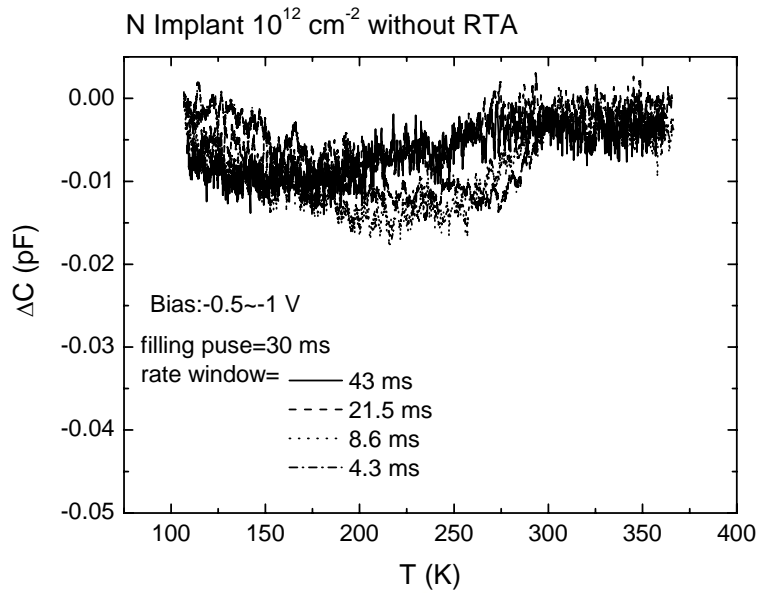
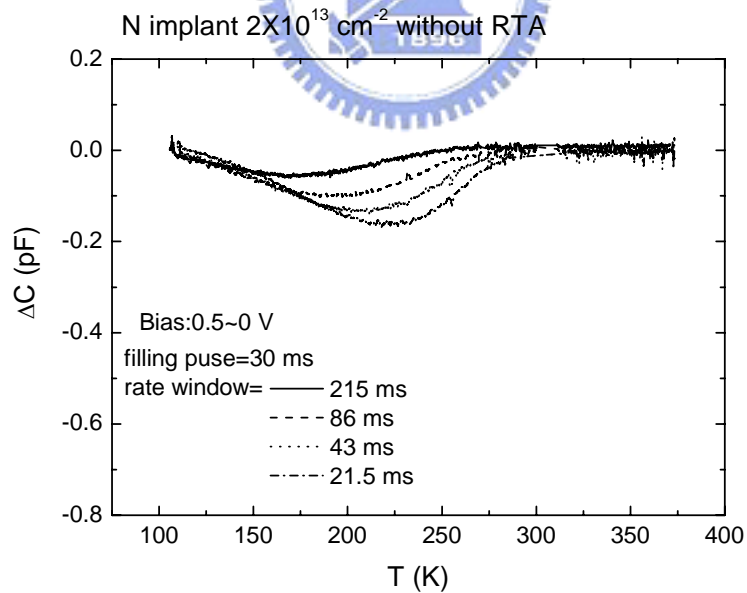


圖 3.19 佈植劑量 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> RTA750°C 樣品變溫 C-V 圖及縱深分佈圖

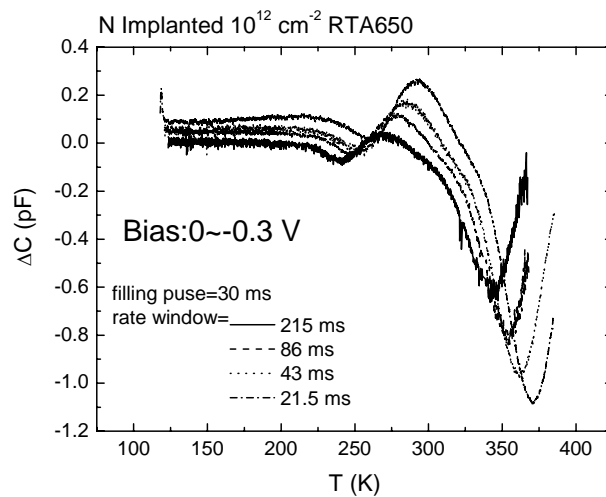
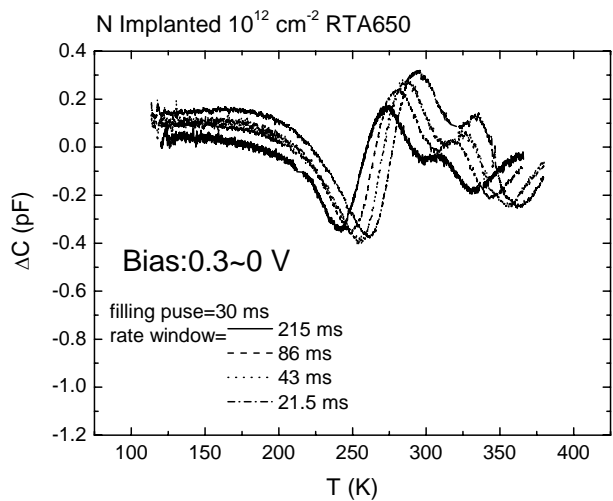


(a) 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品

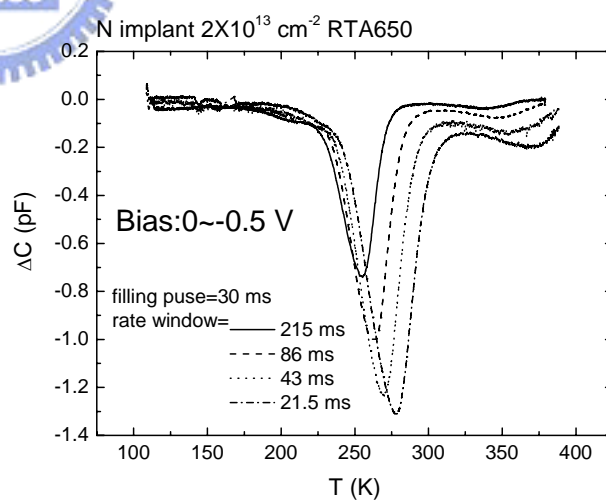
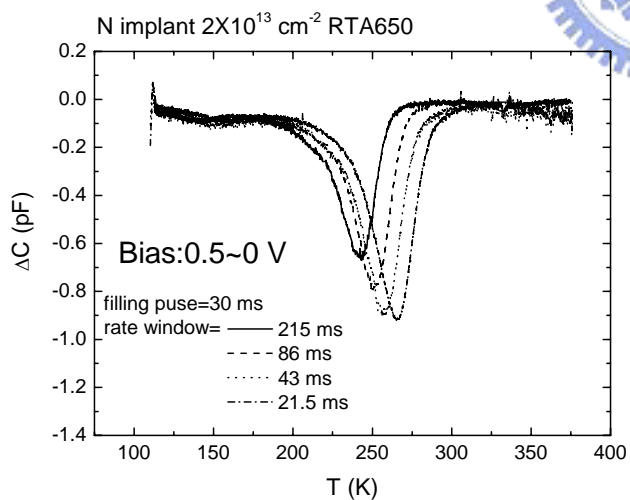


(b) 佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  樣品

圖 3.20(a)(b) 不同佈植劑量樣品未退火 DLTS 圖

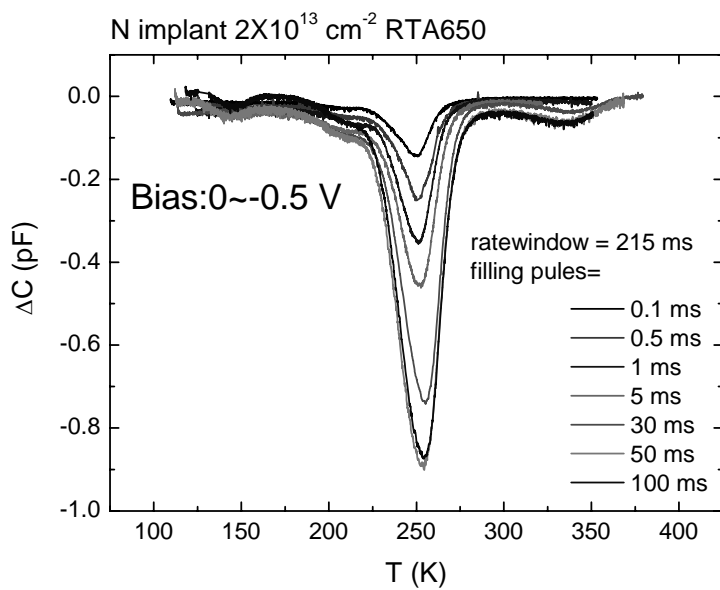


(a) 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  樣品

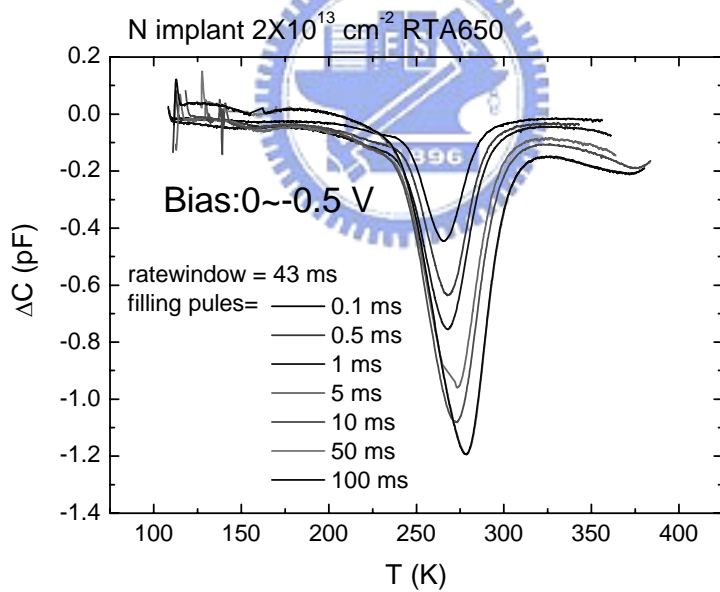


(b) 佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  樣品

圖 3. 21(a)(b) 不同佈植劑量樣品退火  $650^\circ\text{C}$  不同偏壓下 DLTS 圖



(a)  $\tau = 215 \text{ ms}$



(b)  $\tau = 43 \text{ ms}$

圖 3. 22(a)(b)佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  樣品退火  $650^\circ\text{C}$  不同填充時間的DLTS圖

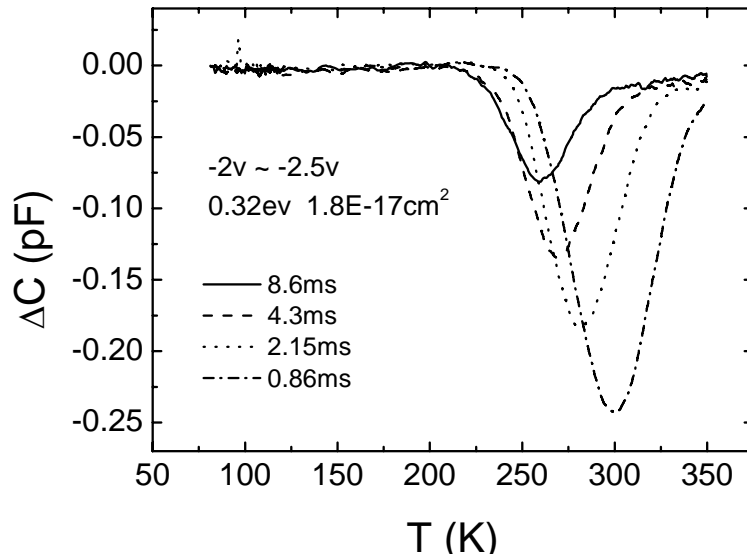


圖 3.23 TR507 InAs 量子點磊晶摻入氮 17% as grown DLTS 圖

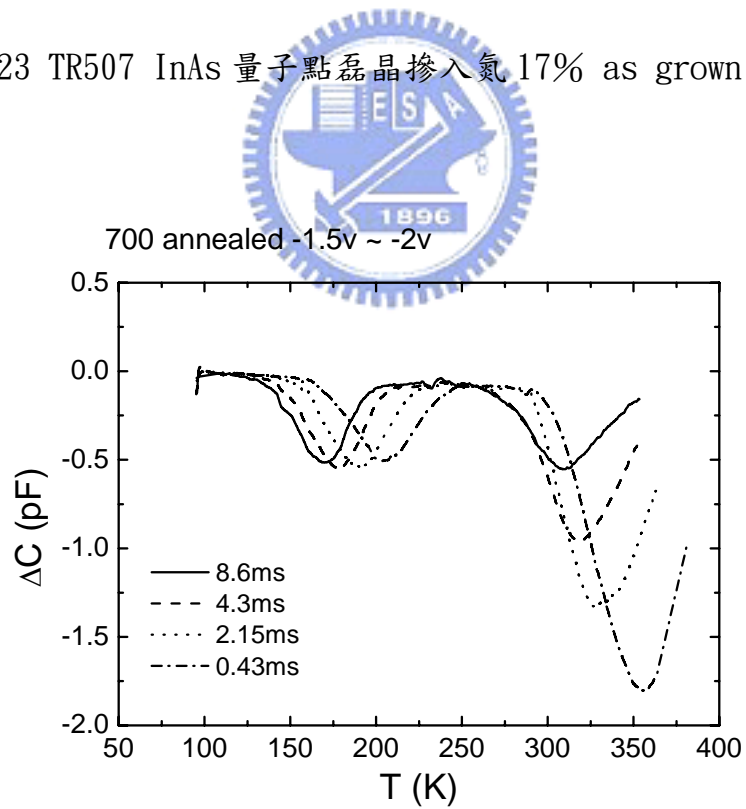
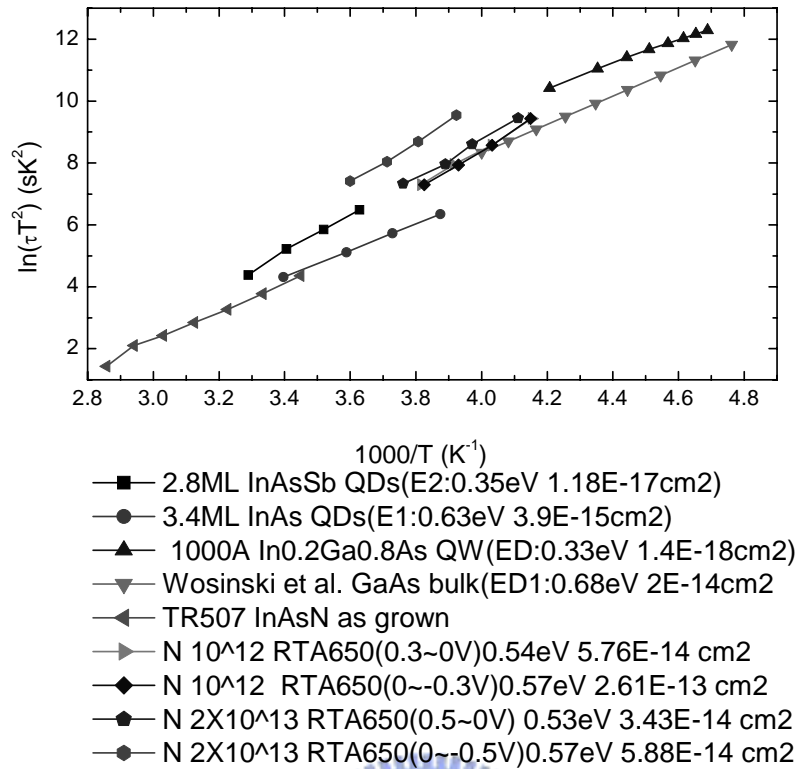
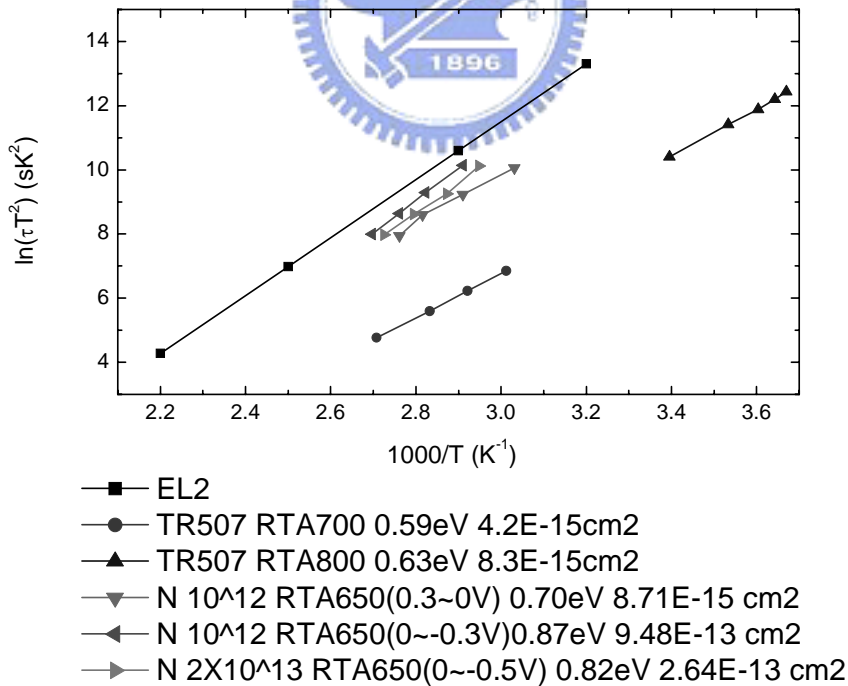


圖 3.24 TR507 InAs 量子點磊晶摻入氮 17% RTA700°C DLTS 圖



(a) DLTS 低溫部分 peak 阿瑞尼士比較圖



(b) DLTS 高溫部分 peak 阿瑞尼士比較圖

圖 3. 25(a)(b) 各樣品阿瑞尼士比較圖



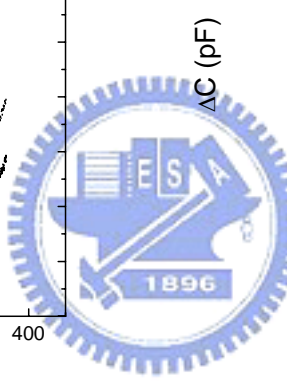
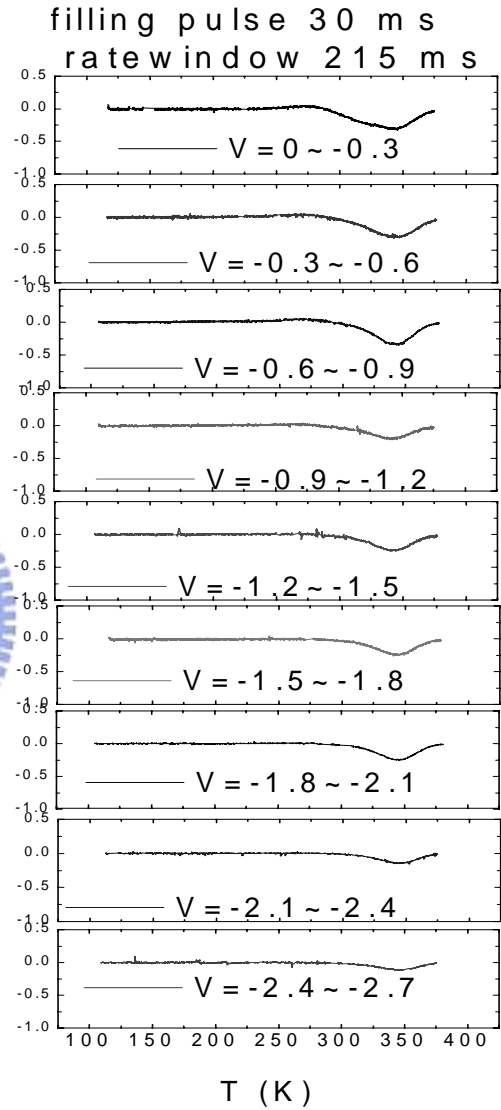
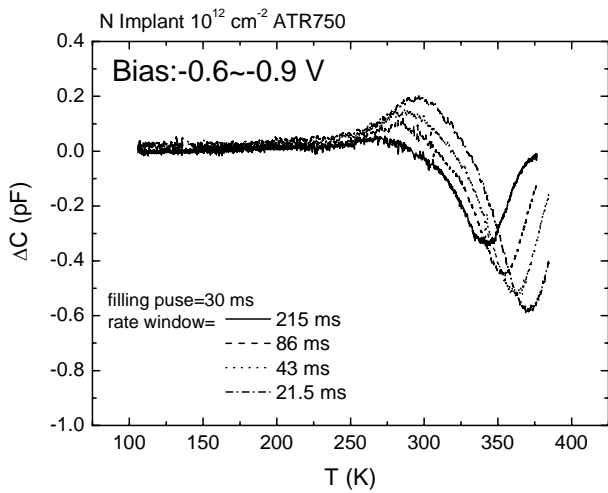
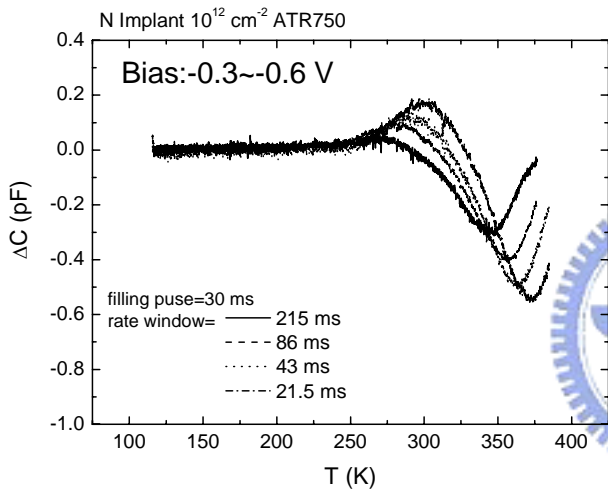
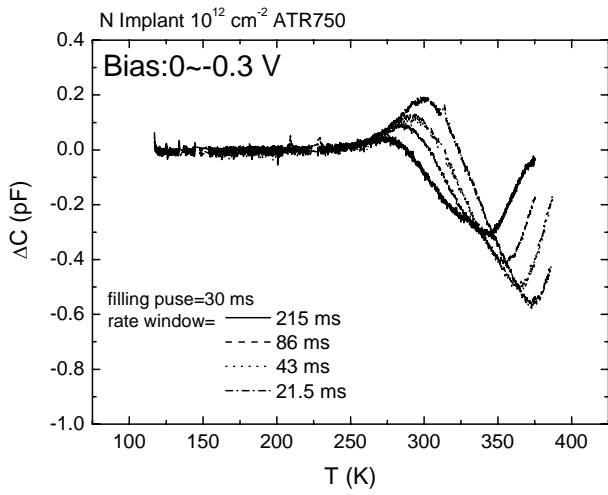


圖 3.26 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  退火  $750^\circ\text{C}$  樣品不同偏壓下 DLTS 圖

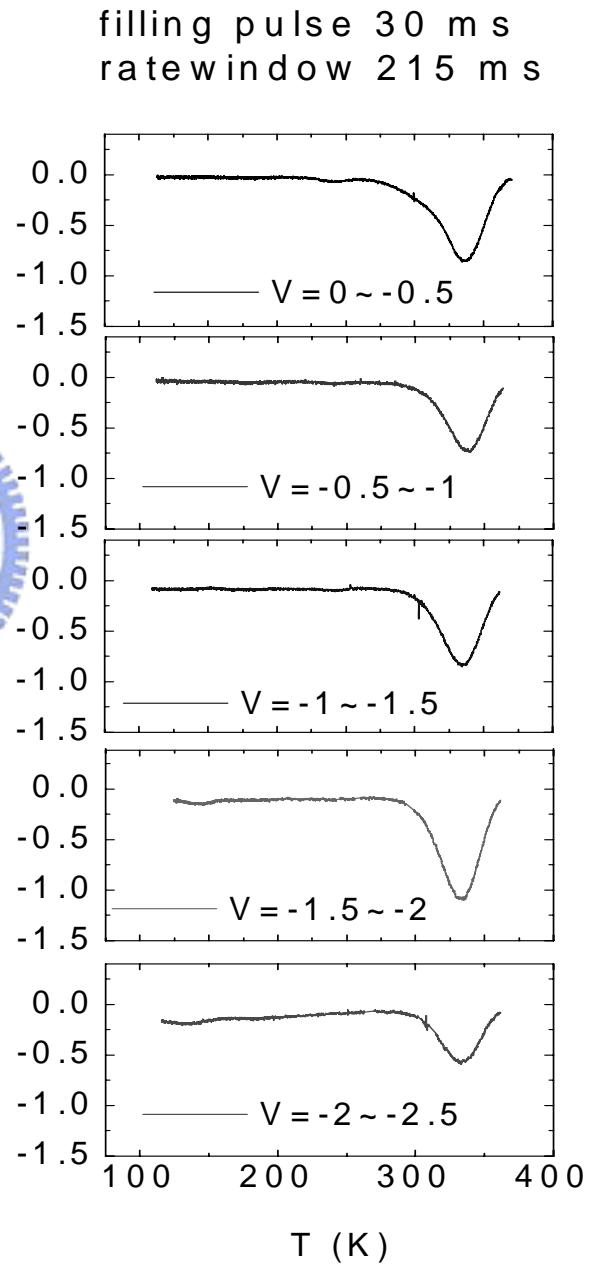
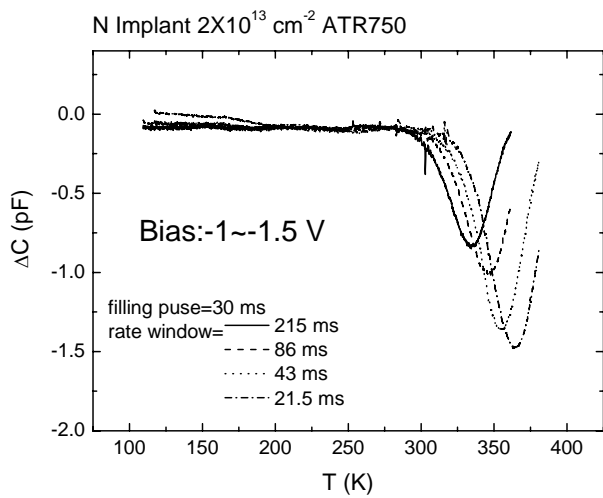
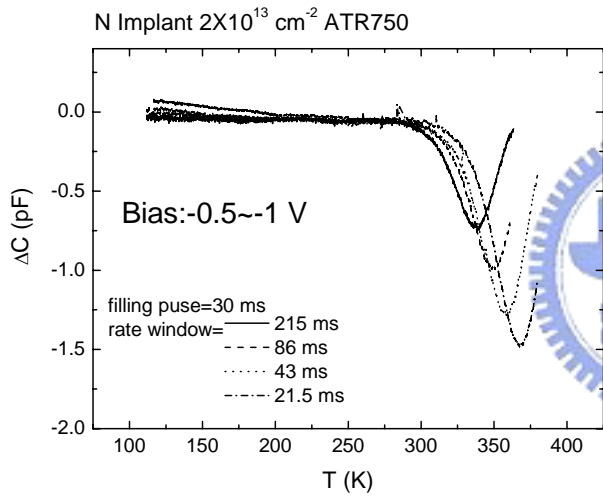
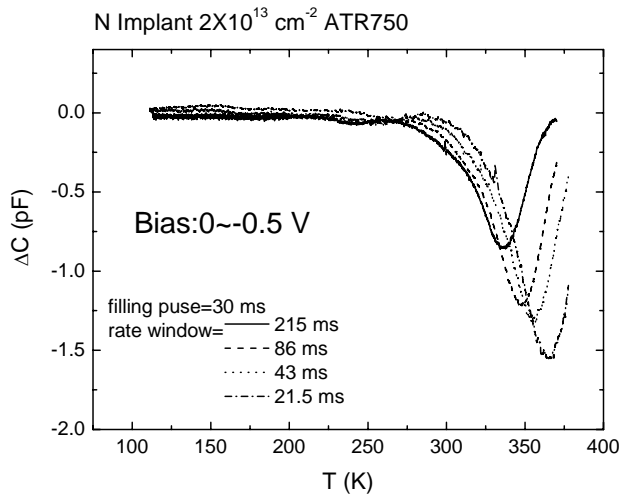
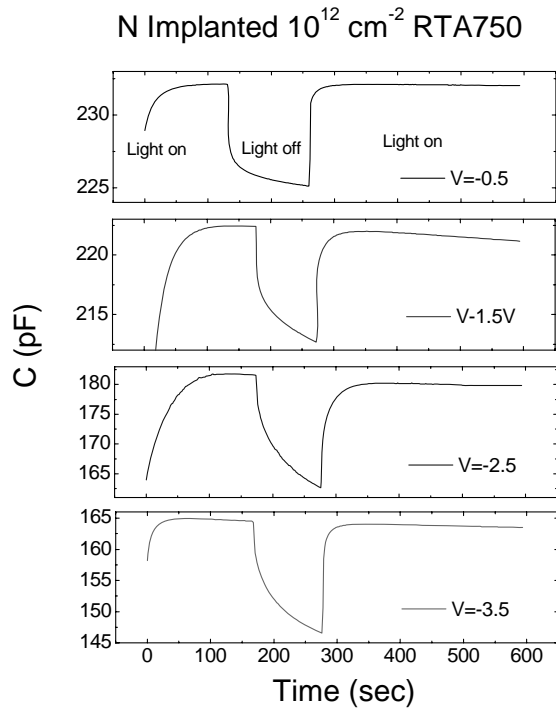
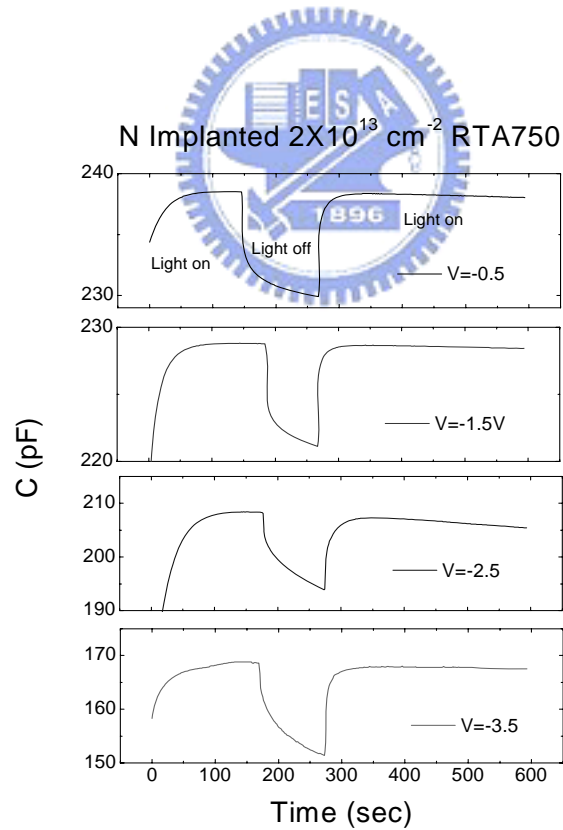


圖 3.27 佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  退火  $750^\circ\text{C}$  樣品 不同偏壓下 DLTS 圖



(a) 佈植劑量  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  退火  $750^\circ\text{C}$  樣品



(a) 佈植劑量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  退火  $750^\circ\text{C}$  樣品

圖 3. 28(a)(b) 不同佈植劑量退火  $750^\circ\text{C}$  樣品的 photocapacitance 圖形