

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 光調制反射光譜及氮化鎵金半接面之研究

### Photoreflectance Spectroscopy Techniques and Study on GaN Schottky Junctions

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-064

執行期限：89年8月1日至90年10月30日

主持人：楊賜麟 slyang@cc.nctu.edu.tw 交通大學電子物理系

計畫參與人員：陳茂滄、許忠龍、潘晴如 交通大學電子物理系

#### 中文摘要

本研究之一提出了一種新的光調制反射光譜(PR)技術。我們以兩束強度相當，明暗相位相反的雷射光激發半導體樣品上，使冷激光(PL)的交流強度下降了近一百倍，從而抑制了PR實驗在低溫下的PL雜訊。本研究在PR技術應用方面，成功地測量出低成長的GaAs樣品在各種溫度下其深層能階的時間常數，以所得的阿瑞尼斯圖，分析出樣品的深層能階的游離能及載子捕捉截面積。對以分子束磊晶技術(MBE)低溫(250°C)成長的GaAs樣品分析，我們獲得其深層能階到傳導帶的游離能分別為0.0587 eV、0.591 eV及0.657 eV，其中，0.591 eV的深層能階可歸自於砷的沈積(precipitate)，而0.657 eV的深層能階可能是由於砷的錯位(antisite)所造成，0.0587 eV的深層能階尚未見諸文獻，而我們以PR技術卻可明顯地檢測分析獲得，這樣的結果，顯示PR測量技術除了具有非破壞性的先天優點，又有較諸其他深層能階量測技術更強檢測能力的應用潛力。我們利用阿瑞尼斯圖架構與其理論而歸納出此光調制反射光譜技術應用的侷限性。

我們另以光調制反射光譜技術來分析低溫及室溫蒸鍍製備Ni/GaN和Pd/GaN之金半接面的能隙躍遷及Franz-Keldysh振盪得出蕭基位障。實驗結果顯示低溫製程的金-半接面有較高的蕭基位障。同時我們以電流-電壓方法測量分析數種接面面積的蕭基元件的理想因子、串聯電阻、飽和電流密度及能障高度、或以電容-電壓量測其載子濃度與能障高度。

**關鍵詞：**光調制反射光譜、阿瑞尼斯圖、深層能階、GaN、金半接面、蕭基位障

#### Abstract

Photoreflectance (PR) spectroscopy is an optical and non-destructive technique and is widely used to characterize electronic properties of semiconductor materials and structures. In this project, we propose a new alternative-chopping PR (APR) scheme to reduce significantly the background photoluminescence (PL) noise when perform the convectional PR system. We applied APR technique to measure the photoreflectance spectra of  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  quantum wells. The spectrum features match well with the calculated quantum-well energy levels. Our measurement results reveal that the APR features are much clearer than those of conventional PR spectra, especially for the low-temperature cases.

We applied PR technique to measure the deep levels of semiconductors. In this study, we characterize the deep levels of GaAs grown with molecular beam epitaxy (MBE) technique at 250°C. By using the optical deep level transient spectroscopy (DLTS) technique, we found three deep levels along with the sample. The ionization energies of these deep levels are 0.657, 0.591, and 0.0587 eV, respectively. The deep levels with 0.591 and 0.657 eV ionization energies are attributed to the As precipitation and As antisite in the low-temperature GaAs sample, respectively. The 0.0587 eV related deep level has not yet been reported. By using the PR technique to perform the optical DLTS,

we found some special deep levels which were not be identified by other conventional DLTS system.

The other topic is about the photo-reflectance analysis of the Schottky diodes. The Schottky junctions were prepared with thermal evaporation for substrate at 77K and 300K. We analyzed the energy level transitions and the Franz-Keldysh oscillation (FKO) of Ni/GaN and Pd/GaN Schottky junctions with PR technique. The Schottky contacts with cryogenic fabrication processes give higher Schottky barrier height. For Au-Ni/n-GaN Schottky diodes, the ideality factor is 1.4-1.7; the barrier heights are 0.76-0.82 eV for I-V measurement and are 1.21-1.42 eV for C-V measurement.

**Keywords:** photoreflectance、deep level、Arrhenius plot、GaN、MS contact、Schottky barrier height

### 計畫緣由與目的

光調制反射光譜(PR)<sup>1</sup>具有微分光譜的性質，其結果具有類似於原子光譜的尖銳峰值，在調制裝置上較其他的調制光譜技術來得簡單且為非破壞性光學量測的本質，所以近年來漸漸地普遍用來檢測半導體電子特性。饒是如此，光調制反射光譜在測量分析上仍有一些限制，例如部分樣品在雷射光調制下有很 的冷激光(PL)的背景雜訊因而限制了較為微弱的 PR 訊號的抉取<sup>2,3</sup>。本計劃之一部分乃提出了一種新的技術-交互式激發光調制反射光譜，如圖 1 所示，以兩束強度相當，明暗相位相反的雷射光激發半導體樣品上，期望使冷激光的雜訊下降，使得光調制反射光譜在特殊需求上(尤其是在低溫下測量微小的高能階 PR 訊號)仍可順利進行。

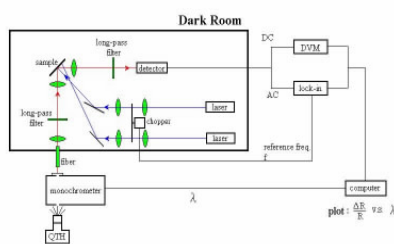


圖 1 交互式光調制反射光譜實驗裝置圖。

半導體的深層能階 (deep level) 主要是因為雜質或晶體缺陷的存在而造成。這些深層能階會影響半導體的游移率 (mobility)，生命期 (lifetime) 等性質，若這些性質惡化，將會造成半導體元件的增益、效率及靈敏度等操作性能的降低。相對的，若能得知這些深層能階一些相關的訊息，對樣品的特性也較能夠掌控，而對此等性質的探討，亦是半導體物理有趣的主題之一。本計劃子題之一即針對低溫成長的 GaAs 做深層能階的研究，有別於傳統所用深層能階暫態響應 (deep level transient response; DLTS)<sup>4</sup>的方法，我們利用光調制反射光譜的技術來進行深層能階的測量分析<sup>5</sup>。

以 III-V 族半導體為材料而製作的蕭基界面 (Schottky junction) 可應用於高速元件及光電元件上。利用低溫蒸鍍所製備的蕭特基界面預期會有較高的位障，因此對於電子以穿隧的方式穿越蕭特基位障可以有效的減少，並降低反向飽和電流。但由於低溫蒸鍍製備的蕭特基界面會在金屬與半導體的介面處，產生一層很薄且類似非結晶結構的絕緣層使得原本的金屬-半導體結構變成金屬-絕緣體-半導體結構，此將造成蕭特基位障的提昇。本研究另一子題即室溫及低 下製備 GaN 金半界面並利用光調製反射光譜來分析低溫製備下的 GaN 蕭基界面的位障高度。同時，我們我們以電流-電壓、電容-電壓兩種電性量測來研究蕭基界面的特性。量測不同界面形狀與面積的蕭基二極體 I-V 特性曲線關係，並利用 logJ-V 曲線分析元件的理想因子、飽和電流密度、能障高度及串聯電阻。

### 結果與討論

我們以交互式激發光調制反射光譜 (APR) 系統測量分析  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/100\text{\AA}\text{-GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  多重量子井的能階。我們證明在樣品溫度為 100K 時仍可測得高能階處之 PR 訊號，例如  $\text{H}_{22}$  能階；而以傳統 PR 技術則無法測得量子井較高的能階。我們比較了 APR 和 PR 的雜訊，亦證明了前者的雜訊在任何溫度下皆小於後者，如圖 2 所示；並從而探討雷射被光截波器 (chopper) 切割而造成之波形變化及對 APR 應用的限

制。另外，我們發現 PR 振幅與調制強度  $I$  之關係為振幅正比於  $\ln(\gamma I+1)$ ，其中  $\gamma$  為一修正常數；在有限調制範圍內，振幅亦正比於  $I^{1/3}+1$ 。

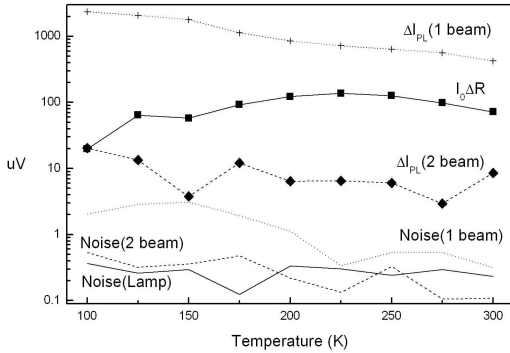


圖 2 不同溫度下光調反射光譜訊號強度與雜訊強度之比較。PR 訊號： $I_0\Delta R$ ；CPR 背景 PL 雜訊  $\Delta I_{PL}(1 \text{ beam})$ ；APR 之背景 PL 雜訊  $\Delta I_{PL}(2 \text{ beam})$ ；以及燈源之雜訊：Noise (Lamp)。

對以分子束磊晶技術 (MBE) 於低溫下 ( $250^\circ C$ ) 成長的 GaAs 樣品分析其 PR 強度隨調制頻率變化的關係，如圖 3,4 所示。我們獲得其深層能階到傳導帶的游離能分別為 0.0587eV、0.591eV 及 0.657eV，載子捕捉截面積分別為  $4.09 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ ， $1.50 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  及  $6.623 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ，如圖 5 所示。根據一些相關的文獻可知，0.591eV 的深層能階可歸自於砷的沈積 (precipitate)，而 0.657eV 的深層能階可能是由於砷的錯位 (antisite) 所造成<sup>6</sup>，0.0587eV 的深層能階尚未見諸文獻，而我們以 PR 技術卻可明顯地檢測而分析獲得，這樣的結果，顯示 PR 測量技術除了具有非破壞性的先天優點，又有較諸其他深層能階量測技術更強檢測能力的應用潛力。

進一步分析光調制反射光譜技術運用於探討半導體深層能階檢測的限制，我們是第一個利用阿瑞尼斯圖與其理論<sup>7</sup>而歸納出此光調制反射光譜技術應用的限制。對任何樣品與 PR 系統，當其可量測的時間常數在  $t_{\min}$  與  $t_{\max}$  之間，PR 控溫系統可控制溫度在  $T_{\min}$  與  $T_{\max}$  之間，則我們可以得到類似圖 5 中灰色區域所顯示的該系統可量測的範圍。亦即系統只能量到游離能在  $\Delta E_{t,\min}$  與  $\Delta E_{t,\max}$  之間的深層能階。亦

即，若我們已知某深層能階的游離能及載子捕捉截面積，藉由此一評斷方法，我們能在量測前得知是否能由我們的系統量得該深層能階。

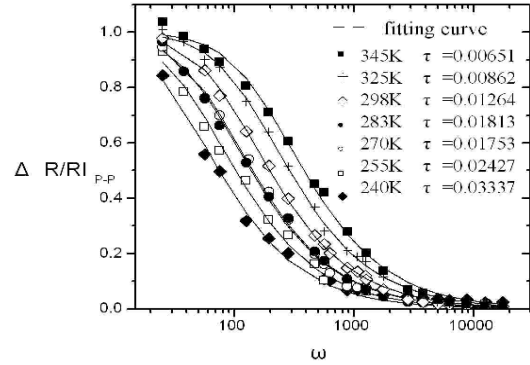


圖 3 溫度小於 345K，低溫成長的 GaAs 的  $\Delta R/R|_{P-P}$  對調制頻率  $S$  的關係。

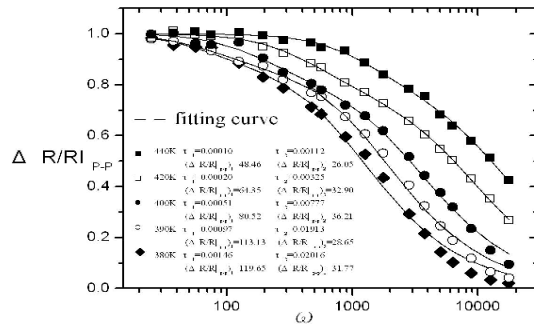


圖 4 溫度大於 380K，低溫成長的 GaAs 的  $\Delta R/R|_{P-P}$  對調制頻率  $S$  的關係。

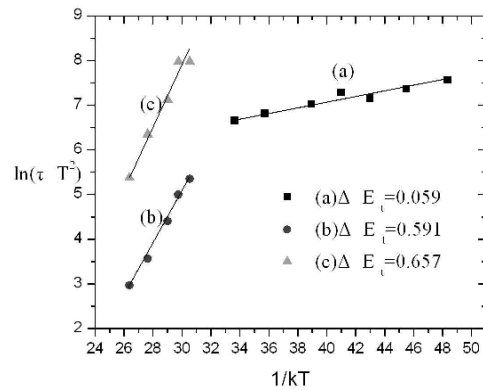


圖 5 以圖 3 及 4 所得結果利用阿瑞尼斯圖表現出來。

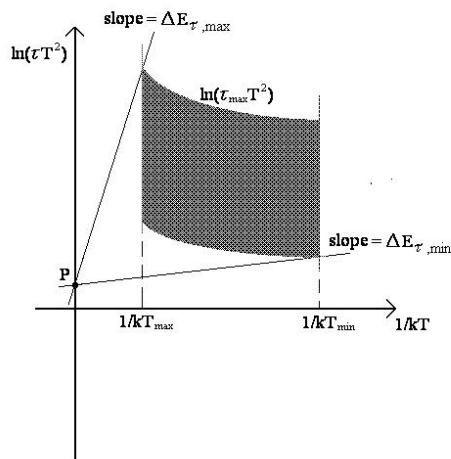


圖 6 由阿瑞尼斯圖判斷系統可量測的深層能階範圍。

對 GaN 的樣品而言，在其表面費米能階的分析中，我們發現有不可忽略光電壓效應。而在深層能階的測量方面，可見其 PR 訊號強度與調制頻率的关系，並非完全與樣品深層能階有關，也有可能與表面能態為復合中心的機制有關。比較起來利用 PR 技術來測量分析 GaN 的深層能階相關特性是有其限制；圖 7 所示為各溫度下 GaN 的 PR 強度隨調制頻率變化的關係曲線。此等曲線很難擬合出相對深層能階的時間常數；進一步分析可知此系統條件落於圖 6 所示的灰色區域外圍，因此較無法以 PR 技術測量分析 GaN 的深層能階的相關特性。

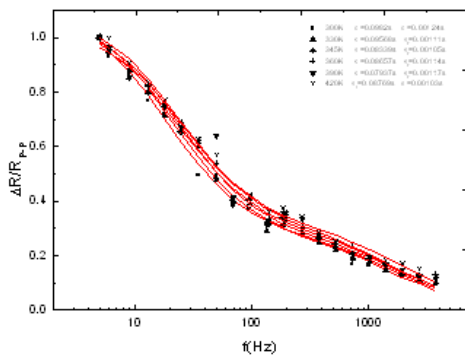


圖 7 各溫度下 GaN 的  $\Delta R/R|_{P-P}$  對調制頻率  $f$  的關係。

圖 8 為 undoped-GaN 樣品的 PR 光譜，A 部分呈現 FK0(Franz-Keldysh oscillation) 訊

號，經 fitting 後，可以得到主要能隙的值为 3.387eV，B 部分來自雜質能階的訊號，C 部分則因材料屬於多層薄膜的結構，所產生的干涉現象，圖中左上角則為樣品在室溫下的 PL 光譜，我們可以發現 PL 光譜中雜質能階的訊號不明顯，但經過降溫之後，逐漸將主要能隙和雜質能階的訊號分離出來，這再次證明光調制反射光譜的靈敏性優於直接冷激光譜量測。

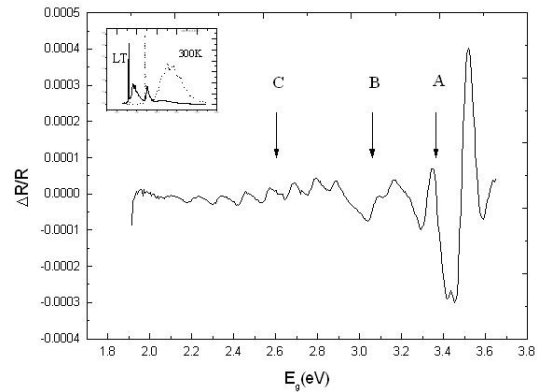


圖 8 undoped-GaN 樣品的 PR 光譜曲線，插圖為其 PL 光譜曲線

實驗所量得的 GaN 金半界面，其光調制反射光譜 (PR) 的圖形具有 F.K.O. 的現象。利用 F.K.O 振盪中發生極點的條件與特徵能量的定義，可得出  $4(E_n - E_g)^{3/2} / (3\pi) \text{ vs. } n^8$  的圖形斜率，並由電場與此斜率成正比的關係求出電場的大小 (如表 1 所示)。

當內建電場越大時，則內建位能也隨之越大，則能帶的彎曲程度就越明顯，因此蕭特基位障也就跟著越高。比較室溫下 Ni/GaN 和低溫製程的蕭特基界面內建電場值，我們可以發現低溫下製程的蕭特基界面之內建電場  $F$  較大，也就是說，在低溫下製作的 Ni/GaN 蕭特基界面位障值  $V_{BN}$  較室溫下製作的來的高。

由於理想的 Ni/GaN 蕭特基位障為 1.05eV，當預估樣品的載子濃度約為  $3.5 \sim 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  之間時，則低溫製程的  $V_{BN}$  值比室溫下高出約 0.36~0.41eV，可見低溫製程的 GaN 蕭特基界面，其金屬與半導體之間的介面，似乎存在一所謂的類絕緣層結構，類似於 GaAs 的例子，所以低溫製程為一種可提供較高之 GaN 蕭特基位障的方法。

比較室溫製程不同金屬的 GaN 蕭特



基界面，可發現 Ni/GaN 的  $V_{BN}$  較 Pd/GaN 為高，差值約為 0.24~0.28eV，而 Ni/GaN 的理想  $V_{BN}$  值比 Pd/GaN 高出約 0.03 eV，差異並不大。因此我們推測造成此差異的主因在於：蒸鍍過程中由於 Pd 的熔點（約 1553°C）較 Ni 的熔點（1453°C）高出 100°C，而 Pd 原子在蒸鍍的瞬間，以較高的能量沈積在半導體表面，過多的能量容易使半導體表面的原子不安定而與表面分離，使得表面原子的空缺（vacancy）增加，而造成金屬與半導體間的介面品質不佳。因為介面間可能有容許電子態存在的單一鍵結，而增加表面能態（surface state）的數目，因此造成蕭特基位障  $V_{BN}$  的降落。

表 1 室溫及低溫下所製備的 GaN 金半界面以 PR 技術所測得內建電場與蕭特基位障  $V_{BN}$  值

	Ni/GaN	Pd/GaN
(室溫)電場 (V/cm)	$3.50 \times 10^5$	$2.91 \times 10^5$
(低溫)電場 (V/cm)	$4.21 \times 10^5$	-----
雜質濃度為 $n=3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 下的 $V_{BN}$ 值(V)	0.99(室溫) 1.41(低溫)	0.72(室溫) -----(低溫)

在計劃中，我們再設計光罩圖案來製作不同面積的蕭基二極體，在 n-GaN 上分別沉積 Ti/Al 薄膜形成歐姆接觸以及 Ni/Au 與 n-GaN 形成蕭基界面以獲得蕭基二極體。對於此等蕭基二極體我們利用 I-V、C-V 兩種電性量測方法來探討蕭基二極體的特性，如界面位障值  $V_{BN}$  能障高度、理想因子、及串聯電阻。

圖 9 為六種不同面積蕭基二極體的  $\log J$ -V 曲線圖，並將各個曲線擬合出理想因子、飽和電流密度、能障高度及串聯電阻。可知理想因子的數值介於 1.4~1.7 間，飽和電流密度約為  $8 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} (A/cm^2)$ ，位障高度大約在 0.7~0.8V，串聯電阻的值為 15~35  $\Omega$ ，這些結果列於表 2 中。圖 10 為每個蕭基二極體的  $1/C^2$ -V 曲線圖，並將各個曲線擬合出

載子濃度及能障高度；能障高度的範圍大約在 1.2~1.4 伏，這些結果一同列在表 2 中，並與電流-電壓曲線擬合出的能障高度作一比較。進一步的分析比較這些不同結構(指蕭基界面與歐姆界面等的面積尺寸與相對位置的關係)的蕭基二極體的特性，可利用分佈式(distributed)網目來考慮內阻的效應來修正真實的蕭基界面的特性，此一工作我們將於下一階段完成。

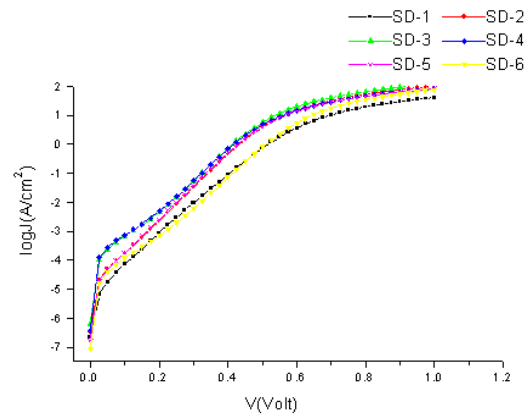


圖 9 六種不同面積蕭基二極體的  $\log J$ -V 曲線圖。

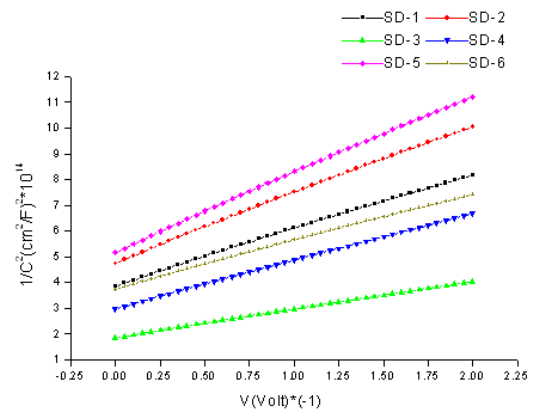


圖 10 蕭基二極體的  $1/C^2$ -V 曲線圖。

表 2 GaN 蕭基二極體的量測數據

	SD-1	SD-2	SD-3	SD-4	SD-5	SD-6
接面面積 ( $\times 10^{-4} \text{ cm}^2$ )	3.38	1.56	1.56	3.38	1.56	3.24
理想因子 $n_f$	1.67	1.43	1.50	1.52	1.42	1.61
飽和電流 密度 $J_s$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$8.55 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-5}$	$4.83 \times 10^{-5}$	$5.67 \times 10^{-5}$	$1.53 \times 10^{-5}$	$9.00 \times 10^{-6}$
串聯電阻 $R_s$ (ohms)	27.8	28.4	23.0	16.7	34.2	15.4
I-V $w_b$ (volt)	0.81	0.80	0.76	0.75	0.79	0.81
C-V $w_b$ (volt)	1.34	1.30	1.21	1.16	1.24	1.42

6. C. H. Goo, W. S. Lau, T. C. Chong, and L. S. Tan, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2543 (1996).
7. Dieter K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley and Sons (1990).
8. N. Bottka, D. K. Gaskill, R. S. Sillmon, J. of Elec. Materials, Vol. 17 (2), p161 (1988).

### 計畫成果自評

本計畫執行內容與原計畫相符且加重了光調制反射光譜技術的應用。大致上達成了計劃的預期目標。對於光調制反射光譜技術用於測量低溫的GaAs的深層能階特性較其它深層能階測量方式有突出的地方我們亦首先評估出以光調制反射光譜技術來測量半導體的深層能階之侷限性，並以GaN材料為例證。我們相信此一成果可整理發表(處理中)於學術期刊，供其他從事此類相關研究的人員相當有用的參考。

### 參考文獻

1. D. E. Aspnes, "Modulation spectroscopy/electric field effects on the dielectric function of semiconductors", *Optical Properties of Solids*, M. Balkanski ed., New York, North-Holland, vol.2, pp109-154 (1980).
2. H. Shen and M. Dutta, *Appl. Phys. Lett.* 57, 587, (1990).
3. P. Panek et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* 190, 579, (1995).
4. S. Shiobara, T. Hashizume, H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 1159 (1996).
5. A. Ksendzov, F. H. Pollak, P. M. Amirtharaj, and J. A. Willson, *J. Cryst. Growth* 86, 586 (1988).

