

國立交通大學  
電子物理學系  
碩士論文

氮化鎵缺陷能階為 0.5 eV 的電性研究

Electronic properties of the  
Ec-0.5 eV defect level in GaN



研究生：陳怡帆

指導教授：陳振芳 博士

中華民國九十八年七月

氮化鎵缺陷能階為 0.5 eV 的電性研究

Electronic properties of the Ec-0.5 eV defect level in GaN

研究生: 陳怡帆

Student: Yi-Fan Chen

指導教授: 陳振芳 博士

Advisor: Dr. Jenn-Fang Chen

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electro-physics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Electro-Physics

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 氮化鎵缺陷能階為 0.5 eV 的電性研究

研究生：陳怡帆

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理研究所

## 摘 要

本論文主要是藉由電性的量測，包括電流電壓 (I-V)、電容電壓 (C-V)、導納頻譜 (C-F&G-F)、深層能階暫態頻譜儀 (DLTS) 的量測來探討氮化鎵在電性上的表現。

本研究一開始主要在探討成核層上的腔體壓力條件，由 x-ray diffraction 得知以高壓的腔體環境磊晶氮化鎵成核層其樣品品質較好，但透過電性量測的結果得知未摻雜的氮化鎵本身是具有高阻值的材料特性，以至於電性量測受到高阻抗的影響而使得 DLTS 無法量測出缺陷訊號。雖然改善其成核層上的壓力升至高壓時，其阻值降低了一個數量級，在 DLTS 我們的確也量測到一個相同的缺陷能階 (樣品 808 & 811)，但由於此訊號過於微弱，於是我們另外磊晶一層 n 型氮化鎵材料介於成核層與未摻雜的氮化鎵之中來改善其樣品特性。

研究結果得知此 n 型材料的形成將有助於降低未摻雜氮化鎵的阻值達 3 個數量級。另外，反應在蕭基二極體電流中，其電流的傳導機制也將以 thermionic emission 為主導。同樣的我們在此 n 型摻雜的樣品中量到了與樣品 808 及 811 相同的缺陷能階，文獻研究認定此缺陷與氮錯位有關，加上此樣品在電性表現上其結果都較其他

樣品好，於是我們透過此樣品針對這一 0.5 eV 的缺陷能階作更進一步的研究討論。

在 DLTS 量測上我們發現此缺陷具有差不多的 emission barrier 及 capture barrier。其 emission barrier 是在導電帶下方約 0.5 eV，捕獲截面積為  $10^{-16} \text{ cm}^2$ 。藉由改變 filling pulse width (tp)，其 emission barrier 不隨缺陷內載子濃度改變，但 capture barrier 將受到缺陷內載子濃度而大幅度變化。為了更進一步研究此缺陷的電性行為，我們引用 Tadeusz Wosinski[1]所提出的缺陷理論分析，求得缺陷內無電子為 empty 能態時的能障高度為 0.37 eV。文獻研究指出此缺陷為氮原子取代鎵空穴而成 ( $N_{Ga} \leftrightarrow V_{Ga} + N_i$ )，於是我們大膽假設此缺陷會產成一個類似 Schottky 的 intrinsic barrier height 為 0.52 eV ( $\phi_{B0} = V_{bi} + \phi_n = 0.37 + 0.15$ )。換言之，缺陷的表現使得費米能階被 pin 在相同位能，而使得此缺陷同時具有 emission 等於 capture 的相同能障，表現出 dot-like defect 的電性特質。



# Electronic properties of the Ec-0.5 eV defect level in GaN

Student: Yi-Fan Chen

Advisor: Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

We have investigated the GaN films grown on sapphire substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) such as unintentionally GaN and intentionally Si-doped GaN above the nucleation layer. Deep level transient spectroscopy (DLTS) measurements on both samples reveal a same defect level. At ~0.5 eV whose electron emission and capture mechanism in DLTS are investigated.

For unintentionally doped sample, we modulated the growth pressure condition in the nucleation layer. The unintentional-doped low pressure nucleation layer exhibits highly resistive with  $10^5 \Omega$ , probably preventing the DLTS spectra from revealing trapping signals. On the other hand the DLTS measurement on the high pressure nucleation layer sample exhibits the defect level.

For intentionally Si-doped sample grown between the nucleation layer and undoped GaN, the resistivity is reduced to  $100 \Omega$ , allowing us to study defect characteristics by DLTS measurement.

The DLTS spectra exhibits a majority carrier trap with apparent energy close to 0.5

eV below conduction band, capture cross section of about  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup> and the trap concentration of  $10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. A comparison with previous literature suggests that this level is probably related to nitrogen antisite. By modulating filling pulse duration ( $t_p$ ), the DLTS peak temperature remains unchanged. Therefore, the electron emission barrier is not affected by trap concentration and is remained at 0.5 eV.

The capture behaviors of the defect were investigated. We find that the defect has a capture barrier which is similar as the emission barrier for a similar time constant. The DLTS peak shifts toward a lower temperature with increasing  $t_p$ . This result shows that the capture barrier is affected by the electron concentration. From extrapolation, the defect in an empty state has an intrinsic barrier height of 0.52 eV , suggesting that the defect behaves like a dot and the defect is clustered, which pins the Fermi level at a value that corresponds to the emission barrier height.

From the result of our experiments, we have demonstrated that the intentionally Si doped sample exhibits good electrical characteristics. The 0.5 eV level exhibits a dot-liked defect and behaves like clusters, rather than an isolated point defect.

## 致謝

碩班兩年就這樣過去了，真是驚呼時光飛逝歲月如梭阿!!

在這兩年最令我佩服的是指導教授陳振芳老師在研究上面的堅持及經驗。尤其是老師在研究上都有獨到的想法及見解，往往都能一針見血的點出 key point 或者是把我們這群研究生在混亂的思緒中一把拉出，也感謝老師在研究上面的指導，在這兩年從老師身上學到的處事經驗相信是受用無窮的。

最大的感謝還有授哥，謝謝你一路帶領我領略氮化鎵的世界。尤記得第一次 meeting 報告時的電話教學，還有常常打擾你的 msn...每次要丟你之前真的都是百番掙扎，因為我知道你在長庚也有很多研究要處理...我也常常問你一些莫名其妙的問題但你卻都能心平氣和不厭其煩的指導，你這個好脾氣到底是怎麼修養而成的阿?真的很謝謝你這兩年的細心指導，祝福你明年甚至未來都能順心阿!!

阿鴻阿，到後期也覺得你是一個很妙的人，自然學科加國樂高手外加輔導老師，你是怎麼辦到的阿?感謝你在精神層面上的開導還有研究的指導，實驗室好在也有你阿，增添了不少趣聞，schedule 別排那麼滿，跟你喬時間還有找你都很難ㄟ!

阿豪客家大學長，別誤會喔!這個客家之意是感謝你帶我們品嚐許多客家美食還有遍足許多鄉村小鎮及荒山野嶺，這都是許多很奇妙的踏足之旅 ==。喔，還有，每每經過你的開導分析心情都會好許多，果然具有大學長的標楷，可是...內容可以再 update 一點喔!!

謙哥阿，這樣叫你一聲好了(打到這我也覺得好不習慣喔)，實驗室的大總管真是名不虛傳缺一不可ㄟ，舉凡任何電路儀器你都很在行，大事小事東西不見找你就對了拉!但我還是要幫你說一句話，你很熱心也很負責，只是...嘴巴稍微小了點但人超好的拉!

達淑阿翔要去當兵囉!恭賀兩位即將要步入”長大人”的階段，短短一年很快就過囉，我會好好幫你們照顧心中的掛念的^^，嘉蕙好好努力考上教師執照，整頓一下

台灣的教育拉!和你們同學兩年有酸(阿翔的冷嘲熱諷)、有苦(嘉葳的苦笑)、有樂(達叔交女友拉)，確實是豐富了許多生活點滴，這一段是一段很刻苦銘心的日子。

學弟妹要好好加油阿!華安實力堅強、雁婷細心體貼(so sweet!成熟的學妹你也要像我一樣好好打一個勾喔^^)、阿誠的古意、阿俊的少根筋，加油阿，我還蠻期待你們的喔!

哈哈，阿鎂，你也享有獨立一個段落的地位喔!碩一你的教導還有和你一起complain的日子真的好懷念喔!即時你選擇南科工作，但實驗室始終有你的影子，哈，打開冰箱就會想到你，好奇怪喔!真的很期待你能早點回新竹一起工作，趕快調職拉!我們一起吃餅乾^^

最後，不免俗的，仍舊感謝我的家人，心情沮喪時還好有你們有溫暖的家可以讓我停靠，我不害臊的想把這個學位獻給你們，真的很愛你們，我的爸媽我的家人。



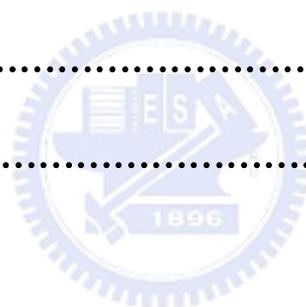
怡帆

謹識于新竹風城交大 民國九十八年七月

# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	V
目錄	VII
圖目錄	IX
表目錄	XII
<b>第一章 緒論</b>	<b>1</b>
<b>第二章 文獻回顧與樣品製備</b>	<b>2</b>
2-1 發光二極體的歷史	2
2-2 氮化鎵材料	3
2-3 硬壓力與張壓力	4
2-4 有機金屬化學氣相磊晶法	5
2-5 蕭基二極體之製成	6
2-6 研究動機	7
2-7 論文架構	7
<b>第三章 實驗儀器介紹</b>	<b>15</b>
3-1 電流電壓量測 (I-V)	15
3-2 電容電壓量測 (C-V)	17
3-3 導納頻譜量測 (C-F)	17
3-3.1 缺陷在不同頻率下對導納(admittance)量測的影響	17
3-3.2 串聯電阻對導納(admittance)量測的影響	18
3-4 深層能階動態頻譜量測(DLTS)	19
3-4-1 測量缺陷捕捉截面積與活化能	20
<b>第四章 實驗數據及討論</b>	<b>25</b>
4-1 調變無摻雜的成核層與磊晶層之電性研究	25
4-1.1 成長樣品的目的性	25

4-1.2	樣品結構圖	25
4-1.3	XRD 及其 SEM 之結果	26
4-1.3	蕭基二極體電流分析	26
4-1.5	串聯電阻的量測	26
4-1.6	暫態深層能階量測(DLTS)	27
4-2	Nitrogen antisite defect level 的電性探討	28
4-2.1	I-V 與 C-V 量測	28
4-2.2	DLTS Measurement by emission pulse	29
4-2.3	DLTS Measurement by capture pulse	30
4-2.4	DLTS 量測機制探討	31
4-2.5	Nitrogen antisite defect model	32
<b>第五章</b>	<b>結論</b>	<b>59</b>
<b>第六章</b>	<b>參考文獻</b>	<b>61</b>



## 圖目錄

圖 2-1	發光二極體的發光範圍涵蓋整個可見光波段	8
圖 2-2	固態照明的發展	8
圖 2-3	Lumileds Lighting 預測利用 LED 進行照明時的能源效率	9
圖 2-4	半導體材料各能隙與晶格常數	10
圖 2-5	氮化鎵烏采(wurtzite)結構示意圖	10
圖 2-6	磊晶材料與成長基板的相關參數	11
圖 2-7	計算其晶格常數不匹配達 16% 的示意圖	11
圖 2-8	氮化鎵材料與其基板由於晶格不匹配造成晶格變形	12
圖 2-9	在 sapphire 上成長氮化鎵膜其壓應力與張應力分布情形	12
圖 2-10	MOCVD 系統示意圖	13
圖 2-11	樣品結構圖(807、808、810、811 及 normal)	14
圖 3-1	金半接面在一個外加順向偏壓 $V_a$ 的能帶示意圖	22
圖 3-2	上方為樣品電容電阻串聯的元件，下方為串聯電阻在導納頻譜的量測	23
圖 3-3	左為暫態電容 $C$ 在不同溫度之變化，右為 $\Delta C$ 對溫度之 DLTS 訊號	24
圖 4-1	不同晶格大小所對應的應力關係	36
圖 4-2	樣品結構圖。左上到右下依序為樣品 807、808、810 及 811	36
圖 4-3	四片樣品利用 XRD 在 102 面上的量測結果	37
圖 4-4	化學蝕刻掃描 SEM 的結果，其化學溶液為 $H_3PO_4:H_2SO_4=3:1$	37
圖 4-5	四片樣品在逆向偏壓下的電流值不隨溫度而改變	38
圖 4-6	四片樣品變溫下的擬合數值	39
圖 4-7	量測室溫下的 C-F 圖，由反曲點可計算出來串聯電阻值	40
圖 4-8(a)	樣品 808 在 $-0.5 \sim 0 \sim -0.5V$ 下的 DLTS	41
圖 4-8(b)	樣品 811 在 $-0.5 \sim 0 \sim -0.5V$ 下的 DLTS	41

圖 4-9	樣品 norma 結構示意圖	42
圖 4-10	樣品 normal 抑制漏電流的效應	42
圖 4-11	樣品 normal 選取頻率 $F=100\text{KHz}$ 作變溫的 C-V 量測	43
圖 4-12	樣品 normal 其氮化鎵的濃度不隨量測深度而變化皆為 $N_d \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$	43
圖 4-13	量測樣品的電阻值會影響到電容的訊號時，此時量測到的電容值訊號已非原樣品電容值的變化，故此時必須做適當的修正	44
圖 4-14	DLTS 量測 ( $-0.5 \sim 0 \sim -0.5 \text{ V}$ )	45
圖 4-15	從斜率擬合出缺陷能階為 $0.5 \text{ eV}$	45
圖 4-16	缺陷即為 Nitrogen Antisite	46
圖 4-17	Nitrogen Antisite defect 在不同深度下的 trap 濃度為 $\sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$	47
圖 4-18	DLTS 量測 ( $0 \sim -0.5 \sim 0 \text{ V}$ )	48
圖 4-19	DLTS 在 emission 和 capture 的量測結果比較	48
圖 4-20	DLTS emission pulse 量測機制圖	49
圖 4-21	調變 filling pulse width 改變灌入缺陷中載子的濃度時，電容回到穩態時的暫態電容變化，其時間常數不是一個溫度的函數	50
圖 4-22	emission 能障不隨載子濃度而改變皆為 $0.5 \text{ eV}$	51
圖 4-23	DLTS capture pulse 量測機制圖	52
圖 4-24	調變不同的 $t_p$ ，其峰值的溫度會隨著 $t_p$ 愈大而往低溫移動。上圖為 ch1(綠色)所量測到的實驗圖形，下圖為 ch2(藍色)量測到的結果，可發現低溫處的 peak 明顯不見	53
圖 4-25	電容回到穩態下的暫態電容時間常數是與溫度有關的函數，也就是載子跳回缺陷時克服的能障將受到缺陷內載子的濃度而改變	54
圖 4-26	位能障及捕獲截面積會隨著 filling pulse width 愈大而其值愈小，其中能障的改變量從 $0.48 \sim 0.67 \text{ eV}$ 大幅度的變化	54
圖 4-27	從斜率可以進而求得缺陷內無電子時的位能障為 $0.37 \text{ eV}$	55
圖 4-28	位能障為 $0.37 \text{ eV}$ 時，其空乏時間需拉長到 $470\text{ms}$	55

圖 4-29  $N_{Ga}$  缺陷所在能階為導帶下方 0.5 eV。Nitrogen defect clusters 會產生蕭基能障。左圖為缺陷內無載子時的能障圖，右圖為缺陷內存有載子的能障圖..... 56

圖 4-30 引述 InAs QDs 的 model.....57

圖 4-31 透過缺陷對載子的捕捉能力可知此能階並非為單一缺陷，而是以群聚式的缺陷行為表現，且其 potential 會受到缺陷內載子的濃度而變化，表現出一個 dot-like defect 的行為模式..... 58



## 表目錄

表 3-1	Si、GaAs 和 GaP 之位障高度資料.....	22
表 4-1	XRD 擬合其峰值半高寬的結果.....	34
表 4-2	在高溫時,其四片樣品的 $\phi_{B0}$ 皆相當接近於理論值 0.89eV 及 n 值也極為接近 1, 代表樣品在高溫時遵循著蕭基二極體的定義且其電極的製作也確定不會對量測造成影響。可發現 nucleation layer 以高壓的腔體壓力來成長確實會相較於以低壓的成長條件磊晶出來的阻值還降低一個數量級 (order).....	34
表 4-3	C-F 結果與 I-V 量測的結論.....	35
表 4-4	五片樣品 Quality Factor 計算出的結果.....	35



# 第一章 緒論

氮化鎵(GaN)是現階段藍光發光二極體(Light Emitting Diode--LED)甚至未來藍光雷射最重要的材料，而在成長上需要基板(substrate)來幫助磊晶。但基板與薄膜間的交互作用很大，如彼此晶格常數不匹配，或是熱膨脹係數差距過大..等因素，使得在長晶的過程中時常生成許多差排缺陷(dislocation)衍伸進入磊晶層，導致薄膜的缺陷密度過大以至於品質不佳，進而造成發光元件效率降低。

本實驗的目的性是回歸到缺陷能階的探討，希望能夠透過電性量測針對缺陷作更進一步的了解與分析，以利於後續成長相關氮化鎵的材料時，能夠更有效磊晶出更高品質的元件。

本實驗的設計一共分為兩個大方向：第一是分別在成核層(nucleation layer)與主要磊晶層中調變腔體壓力，透過電性量測的分析歸納出最佳磊晶條件。其二是由於氮化鎵的本質缺陷存在，進而影響藍光二極體的發光效率。於是透過暫態深層能階(Deep Level Transient Spectroscopy--DLTS)的量測，進一步針對此本質缺陷作更深入的電性探討，並認定此缺陷會產生一個 intrinsic barrier height，因而 Fermi level pin 在相同能階使得缺陷具有 emission barrier 等於 capture barrier，表現出 dot-like defect 的形貌。

## 第二章 文獻回顧與樣品製備

### 2-1 發光二極體的歷史

發光二極體(Light Emitting Diodes)俗稱 LED。全世界第一顆發光二極體在西元 1968 年由 Holonyak 以磷化砷鎵(GaAsP)製作而成，當時使用最簡單的 p-n 接面作為發光層，其元件之發光效率僅有 0.1 lm/W。自此之後發光二極體之發展隨著許多材料如 GaAs、AlGaAs、AlGaP 以及 AlInGaP 的加入，發光波長從紅外線、紅光、黃光一直到黃綠光之發光二極體均被快速且成功的開發出來，且因材料製作技術的純熟使得發光二極體的亮度大幅改善，到了西元 1990 年代發光效率已經可以達到 10 lm/W。西元 1996 年日本日亞化學公司之中村修二(S. Nakamura)先生發展出高品質 InGaN/GaN 為主的 III 族氮化物材料，使得發光二極體的發光範圍由波長 850 nm 之紅外光到波長 380 nm 之紫外光，涵蓋整個可見光波段，如圖 2-1。圖 2-2 為固態照明 (Solid State Lighting) 之發展與演進。

高亮度發光二極體元件具有省電、壽命長、體積小等特點，使得現今高亮度發光二極體已經被廣泛應用到交通號誌、顯示器與行動電話背光源、汽車照明燈、手電筒等。而未來最大發展目標為取代傳統白熾日光燈，圖 2-3 為 Lumileds Lighting Company 預測若是要達到使用發光二極體取代目前所使用的照明設備時，其能源轉換效率必須達到 150 lm/W，目前紅黃光之效率轉換已經有 40 % 的每瓦亮度可達到 140 lm/W，相當接近目標值，然而紫外以及藍綠光的能源效率轉換僅有 10-20 % 且其每瓦亮度僅有 50 lm/W 左右，所以在能源效率轉換上仍需努力。

## 2-2 氮化鎵材料

目前藍光二極體的發展主流材料為氮化鎵，除了它是直接能隙(direct band gap)外，若是將此材料結合大能隙的 AlN 與小能隙的 InN 以合金方式混合，可以獲得紫外光到黃光之發光頻譜。圖 2-4 為常見 LED 材料的能隙與晶格常數間的關係。

要獲得品質良好的 GaN 薄膜必須先要有適當的磊晶基板作為晶體薄膜成長之基礎。由於氮化鎵本身屬於烏采(wurtzite)結構，即為六角形(hexagonal)的單位晶格結構，所有 III 族原子周圍都有 4 個氮原子存在[2]，圖 2-5 為 GaN 材料之 wurtzite 晶格結構示意圖。由於 GaN 材料的長晶溫度高達 1050 °C，所以在基板的選擇上，除了要抵抗提供 N 原子來源 NH<sub>3</sub> 的腐蝕外，同時也要考慮基板對 GaN 材料之熱膨脹係數。因為差異過大的熱膨脹係數會使得高溫下成長之 GaN 材料當溫度降至室溫時，因為熱脹冷縮的應力蓄存於材料之中，最後導致晶體發生裂痕(crack)造成材料缺陷甚至破裂產生。因此，目前較被適合用來作為磊晶基板的材料為 SiC 與 c-plane sapphire (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)兩種。圖 2-6 為氮化鎵材料與 SiC 及 sapphire 基板的基本參數[3]。由於 SiC 基板價格昂貴所以現在基板的選擇還是以藍寶石(sapphire)為主。

當我們在成長氮化鎵時最常選擇的基板為 c-plane sapphire，由於此材料與基板晶格常數及熱膨脹係數不匹配，常造成薄膜的彎區甚至破裂。圖 2-7 為 sapphire 基板上成長氮化鎵的俯視圖[4]。可發現在 sapphire 上成長 GaN，因兩者結構差異而使得向上成長的氮化鎵薄膜會旋轉 30 度。我們可以計算晶格不匹配程度，實線是氮化鎵晶格，虛線是 sapphire 晶格， $\overline{AB}$  為氮化鎵 a 方向的晶格常數 3.189Å， $\overline{DE}$  為 sapphire 在 a 方向的晶格常數 4.758Å。

$$\overline{AB} = 3.189\text{\AA}$$

$$\overline{BC} = 3.189 \times \sqrt{3} \text{\AA}$$

$$\overline{DE} = 4.758\text{\AA}$$

$$\text{Lattice mismatch} = \frac{\overline{BC} - \overline{DE}}{\overline{DE}} \approx 16\%$$

西元 1983 年由 Yoshida et al. 先在 sapphire 基板上高溫成長一層 AlN 當緩衝層(buffer layer)，隨後成長的氮化鎵可以有效克服表面晶格不匹配的問題而成功磊晶出平坦的薄膜，其室溫遷移率(mobility)約在 350-430 cm<sup>2</sup>/V·s [5~7]。西元 1991 年 Nakamura et al. 使用兩階段成長方式在基板上先磊晶一層低溫的氮化鎵成核層(nucleation layer)當緩衝，隨後腔體溫度升到高溫成長 GaN 薄膜。一般而言，高溫成長 GaN 材料其側向成長速度會高於垂直成長速度，因此島狀晶種越長越大趨於平坦，實驗數據顯示其室溫遷移率可達到 600 cm<sup>2</sup>/V·s[8]。在自然無參雜的長晶條件下，由於氮原子的空隙(V<sub>N</sub>, Nitrogen Vacancy)極易形成使得氮化鎵薄膜均是 n-type 的材料[9]。由於此本質缺陷(native defect)的存在，故 p-type 的氮化鎵材料極難成長，直到西元 1988 年由 Amano et al. 摻雜鎂(Mg)原子，成功磊晶出 p-type 氮化鎵材料[8]。於是，西元 1991 年 Nakamura 重摻雜其氮化鎵的電洞濃度，降低電阻率提高其遷移率，成功研發出全世界第一顆高功率的藍光二極體。

## 2-3 應壓力與張壓力

若以薄膜應力造成基板彎曲形變的方向來區分，可將應力分為張應力 (tensile stress)與壓應力 (compressive stress)。在微觀尺度下，因晶格常數不匹配所造成的形變。圖 2-8 可看到由於上層薄膜晶格常數較大，於是上層薄膜受到擠壓，故呈現出壓應力的表現。相對的，對於下層基板而言，它受到一個拉伸的力，故呈現出張應力的表現。

整體而言，在 sapphire 成長氮化鎵針對薄膜而言就是受到應壓力[10]。圖 2-9 是應力分布，可發現 GaN 薄膜整體都是受到壓應力，而 sapphire 在介面處是受到張應力，在底表面卻是壓應力。

我們也可發現隨著成長的薄膜越來越厚，其氮化鎵表面應力越來越小。但相對

的，sapphire 基板的應力卻是越來越大。這也是至今為何薄膜 GaN，或是塊材(Bulk) GaN 材料如此難以磊晶成功的關鍵。而我們也可以發現膜的厚度對於應力的影響很大，故我們在做實驗研究比較時，須選擇磊晶厚度差不多的樣品。

## 2-4 有機金屬化學氣相磊晶法(MOCVD)

在樣品的製作上，我們利用長庚大學的 AIXTRON200 有機金屬氣相磊晶法 (MOCVD) 機台來成長氮化物的樣品，此系統是用水平式之石英反應腔，III 族及 V 族原料分別由反應腔上方之管路進入反應腔中，此時反應氣體會向外輻射式的擴散，以達到反應物傳遞到晶片表面的目的，同時利用晶片載盤公、自轉的方式，使晶片成長之厚度或是成分得以均勻分佈。利用進入反應腔內部之氣體量控制反應物之流速，進而控制長晶速率以及材料厚度及成份之均勻性。其加熱系統使用外圍的射頻線圈 (RF coil) 對石墨的承載器 (susceptor) 加熱，並由底部的熱輻射感測器接受加熱石墨的承載器所散射出來的熱輻射，以得知反應腔的溫度，如圖 2-10。

在結構之製作上，我們選擇在 c-plane 之三氧化二鋁基板上 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 磊晶成長樣品，沿著基板的 (0001) 面成長氮化鎵材料。其反應物分別使用  $\text{NH}_3$  為 N 之來源，Trimethylgallium (TMGa) 作為 Ga 之來源，n-type 摻雜時的反應物  $\text{SiH}_4$ ，為 Si 之來源。圖 2-11 為樣品的結構圖。樣品 807、808、810、811、normal 皆為使用以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作為 MOCVD 磊晶用之基板。為使降低晶格結合 (crystallite coalescence) 所形成的 intrinsic tensile stress，我們調變腔體壓力條件以試圖增大 grain size[13]。在成長前先開啟氫氣 ( $\text{H}_2$ ) 並通入  $\text{NH}_3$  並加溫到  $1050^\circ\text{C}$ ，目的是對基板表面做吸附 (desorption) 雜質的動作，時間約 10 分鐘。但由於藍寶石基板與氮化鎵有著約 16% 的晶格不匹配度 (lattice mismatch)，使得高溫成長的高品質氮化鎵不易附著表面，因此必須將腔體溫度先降至低溫  $500^\circ\text{C}$  且壓力調至在 200 mbar~400 mbar 再通入三甲基鎵 (TMGa) 成長幾十奈米的成核層，之後利用  $1000^\circ\text{C}$  的高溫，將非晶的成核層變平整，接著保持在  $1050^\circ\text{C}$  的高溫下成長高品質的氮化鎵約  $2\ \mu\text{m}$  其成長壓力

為 200 mbar 與 400 mbar。樣品 normal 其成長條件與 807 相似，其變因為在成核層 (nucleation layer) 上先通入  $\text{SiH}_4$  成長 n 型氮化鎵 60 分鐘約  $1 \mu\text{m}$ ，接著再成長氮化鎵約  $2 \mu\text{m}$  其成長壓力保持在 200 mbar(圖 2-11)

## 2-5 蕭基二極體之製程

成長完的樣品由於電性量測的需求，有製作電極的必要。主要是利用熱蒸鍍方法在樣品的正面鍍上 Ni 形成蕭基界面，利用逆偏壓來調變蕭基界面所形成的空乏區，來量測樣品不同區域的特性。除此之外仍然需要在樣品的表面製作歐姆界面，以便做訊號的量測。另外在製作電極前還需要一連串清洗的步驟，以免雜質影響半導體與金屬的界面，造成實驗的誤判。主要步驟如下：

- (1) 配合使用石英震盪器，沖泡去離子水 (D.I water) 約 3 分鐘 (去除表面一般雜質)，並用氮氣吹乾。
- (2) 將試片浸泡於丙酮溶液 (Acetone) 中約 2~3 分鐘，去除表面油漬。
- (3) 沖泡去離子水，約 3 分鐘 (去除殘留之 Acetone)，並用氮氣吹乾。
- (4) 置入稀釋過的鹽酸溶液 ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ ) 中約 2~3 分鐘 (去除陽離子及氧化層)。
- (5) 沖泡去離子水約 3 分鐘 (去除殘留的酸液)，並用氮氣吹乾。
- (6) 經過清理後的樣品，於其上覆蓋所需要的 mask 來決定金屬界面的面積大小。(本篇論文中所量測的面積大小為  $0.005024 \text{ cm}^2$ )
- (7) 置入蒸鍍機 thermal coater system (ULK-06+D-330K) 蒸鍍腔內，使用機械幫浦 (mechanical pump) 及擴散幫浦 (diffusion pump)，待抽真空至  $2\sim 3 \times 10^{-6} \text{ torr}$  以下，再開始以熱蒸鍍的方式鍍上 Ni。通入電流為 75 A，時間為 5 分鐘。
- (8) 蒸鍍完成後將金屬光罩卸下，由於藍寶石基板本身為不導電之絕緣體材料，所以在歐姆電極製作時，需將銻 (In) 以熱熔方式製作在表面做成 U 型導通。

## 2-6 研究動機

擁有寬直接能帶的氮化鎵及其相關材料，最近幾年成為熱門的研究。其原因有二：一為可在高溫下穩定操作及具有高崩潰電壓的特性，使得此材料的應用發展日趨漸廣。尤以將此材料應用在光電元件上，可製作出近紫外光發光元件，如藍光雷射、發光二極體等。

一般而言，在氮化鎵的寬能帶中存有一些缺陷能階，如氮空缺 (N-Vacancy)、氮錯位 (N-antisite)、氮差排 (N-interstitial)、鎵空缺 (Ga- Vacancy)及鎵錯位 (Ga-antisite)…等本質缺陷存在[9, 14]，而這些缺陷能階都會影響到元件的效能。

故此研究的最大目的性為探討深層能階中的氮錯位，以電性量測的方式討論此一缺陷的特性表現。加以 Nakamura 宣稱以 two step growth 的條件先以低溫方式成長 GaN 的緩衝層[8]，將可以有效突破磊晶品質。許多研究也皆宣稱成核層 (nucleation layer) 上的磊晶條件將會強烈反應在 GaN 此一材料的光、電性中。於是，我們透過電性量測分別探討成核層與磊晶層當中的成長壓力條件，進而透過 n 型材料的摻雜，改善樣品高阻值的特性，以針對缺陷能階做更進一步的研究。

## 2-7 論文架構

本論文主要是利用電性 (I-V、C-V、C-F 及 DLTS) 的量測，研究氮化鎵此一材料在蕭基接觸下的電性行為。

第一章緒論部分，針對氮化鎵材料做一個引言，簡單介紹本實驗的方向。

第二章文獻回顧與樣品製備，針對氮化鎵材料及其應用的藍光二極體作介紹，接著詳述樣品的製備過程及其研究動機。

第三章為使用之電性量測儀器作原理詳述。

第四章為樣品在實驗過程中透過電性量測的研究及其所遇之困難做分析整理，並且針對本實驗的最大核心一缺陷在電性上的討論，引入一個模型解釋此缺陷行為。

第五章針對研究結果做一個總整理，並對後續的發展提供可研究之方向。

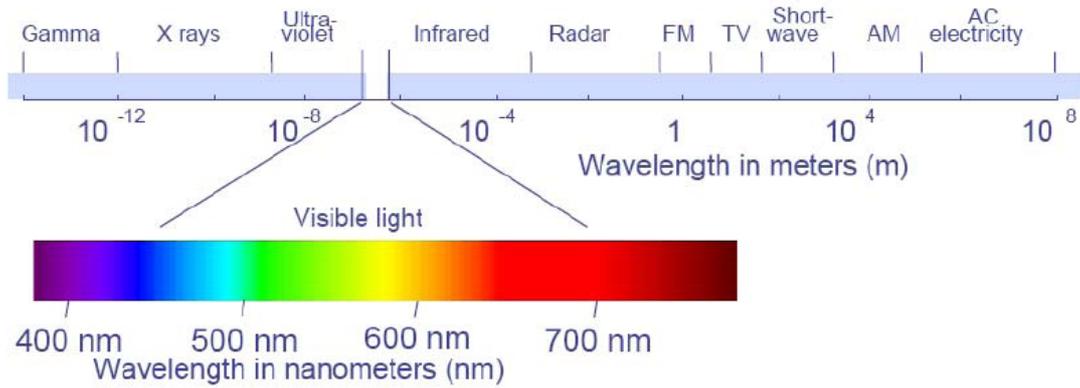


圖 2-1 西元 1996 年日本日亞化學公司之中村修二(S. Nakamura)先生發展出高品質 InGaN/GaN 為主的 III 族氮化物材料，使得發光二極體的發光範圍由波長 850 nm 之紅外光到波長 380 nm 之紫外光，涵蓋整個可見光波段。

## Evolution of Light-Emitting Diode Efficiency

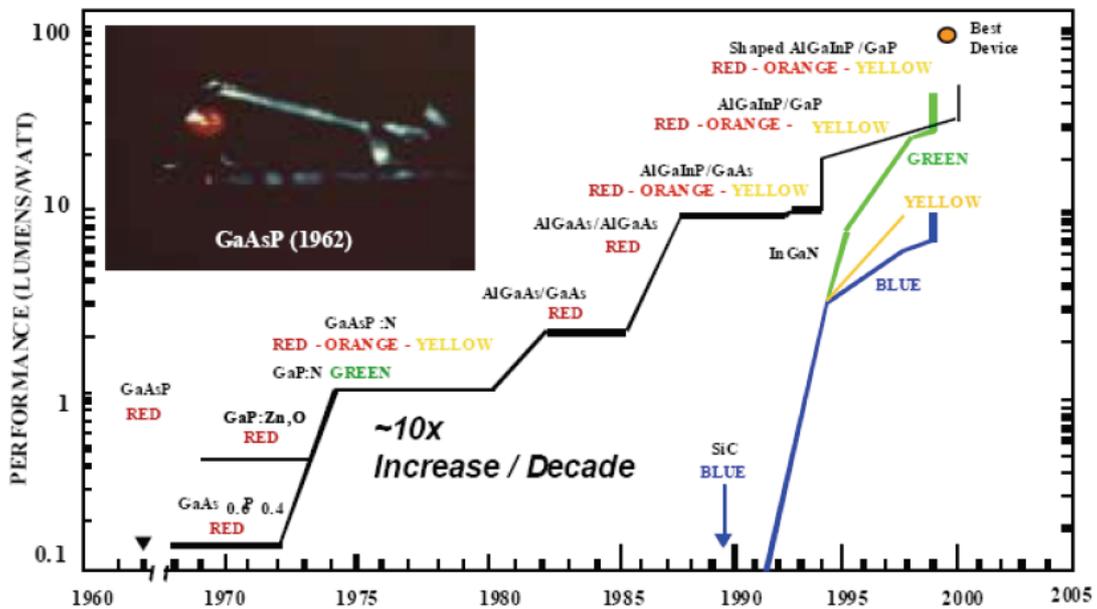


圖 2-2 固態照明的發展。由西元 1962 年發明第一顆 LED 到西元 2000 年止，LED 在發光效率上是以倍數在成長

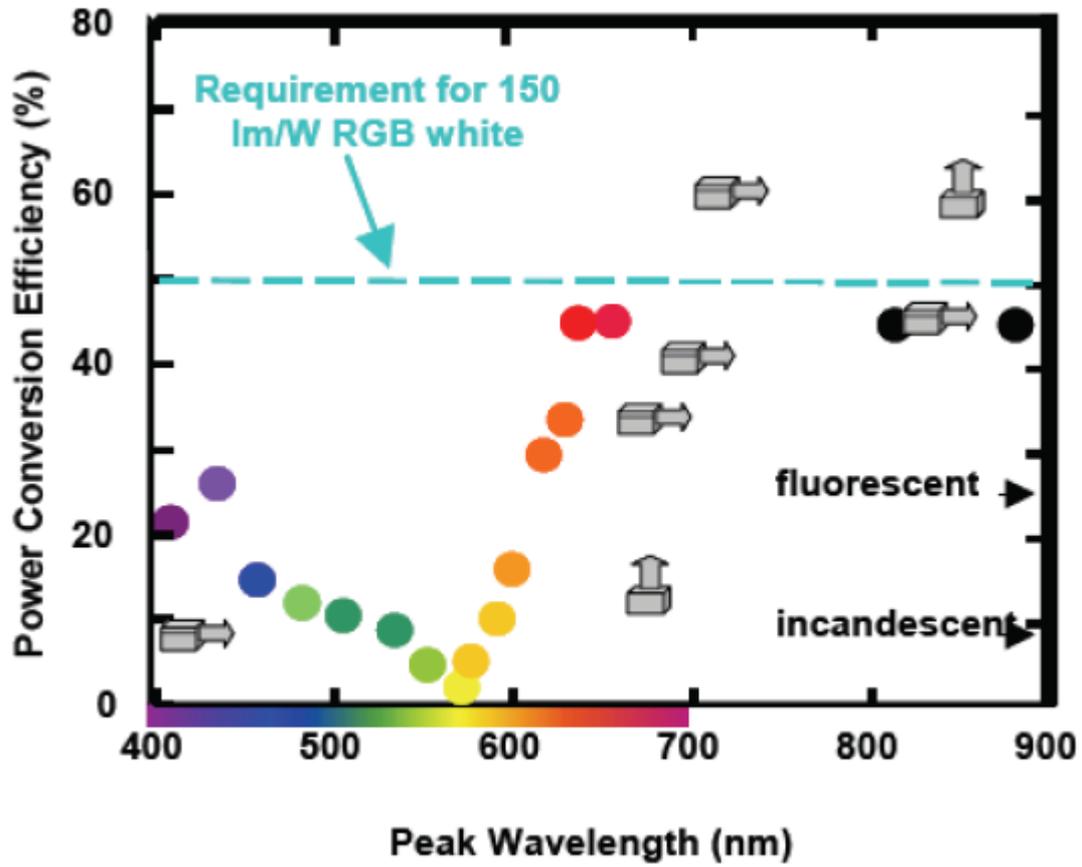


圖 2-3 Lumileds Lighting 預測若是要達到利用 LED 進行照明時，其亮度必須達到 150 lm/w 的能源效率，目前紅黃光之效率已經相當接近目標值，但是在紫外以及藍綠光的能源效率上仍須再提昇。

(資料來源:Lumileds Lighting Company)

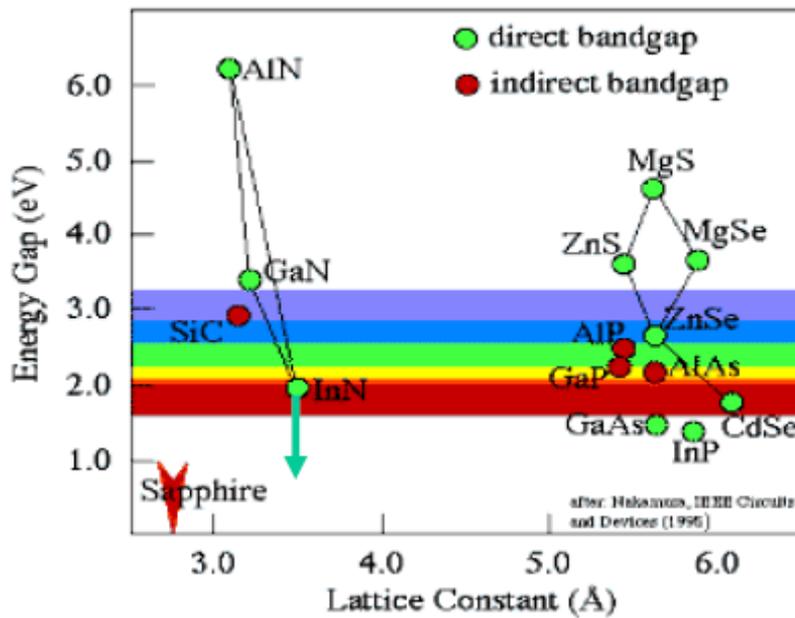


圖 2-4 半導體材料各能隙與晶格常數。將 GaN 材料結合大能隙的 AlN 與小能隙的 InN 以合金方式混合，可以獲得紫外光到黃光之發光頻譜。

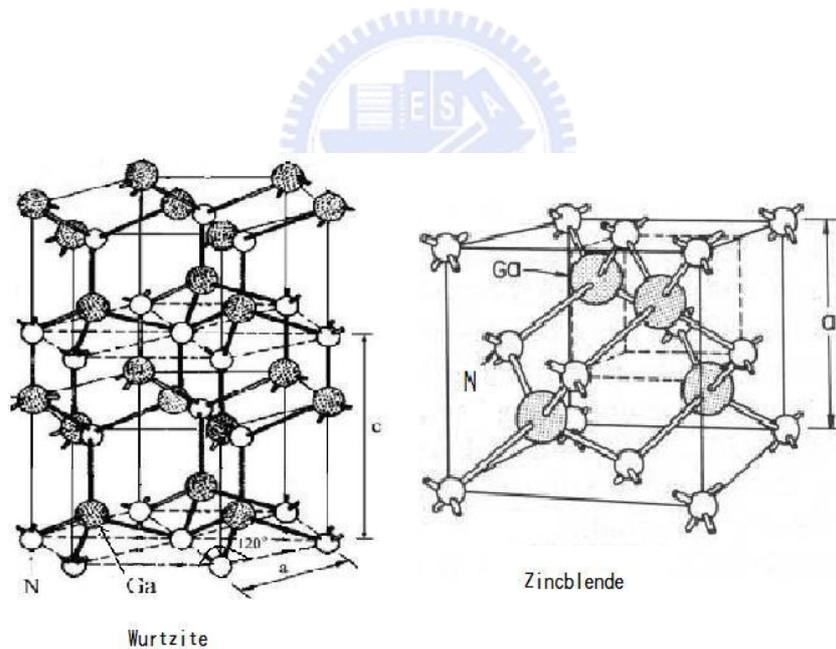


圖 2-5 氮化鎵烏采 (wurtzite) 結構，即為六角 (hexagonal) 結構中每一個單位晶格中擁有氮原子與鎵原子。烏采結構與閃鋅 (zincblende) 結構相當類似，我們把閃鋅結構從布里淵區 (Brillouin Zones) 沿著  $\Lambda(111)$  折疊就形成烏采結構。[2]

Substrate material	Lattice parameters	Thermal conductivity	Coefficients of thermal expansion
GaN	$a=3.189 \text{ \AA}$ $c=5.185 \text{ \AA}$	1.3 W/cm K	$5.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ $3.17 \times 10^{-6}/\text{K}$
AlN	$a=3.112 \text{ \AA}$ $c=4.982 \text{ \AA}$	2.0 W/cm K	$4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ $5.3 \times 10^{-6}/\text{K}$
6H SiC	$a=3.08 \text{ \AA}$ $c=15.12 \text{ \AA}$	4.9 W/cm K	$4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ $4.68 \times 10^{-6}/\text{K}$
Sapphire	$a=4.758 \text{ \AA}$ $c=12.99 \text{ \AA}$	0.5 W/cm K	$7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ $8.5 \times 10^{-6}/\text{K}$
ZnO	$a=3.252 \text{ \AA}$ $c=5.213 \text{ \AA}$		$2.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ $4.75 \times 10^{-6}/\text{K}$
Si	$a=5.4301 \text{ \AA}$	1.5 W/cm	$3.59 \times 10^{-6}/\text{K}$
GaAs	$a=5.6533 \text{ \AA}$	0.5 W/cm K	$6 \times 10^{-6}/\text{K}$
3C-SiC	$a=4.36 \text{ \AA}$	4.9 W/cm K	
MgO	$a=4.216 \text{ \AA}$		$10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$

圖 2-6 磊晶材料與成長基板的相關參數。

框線為氮化鎵材料與 SiC 及 sapphire 基板的基本參數[3]。由於 SiC 基板價格昂貴所以現在基板的選擇還是以藍寶石 (sapphire) 為主。

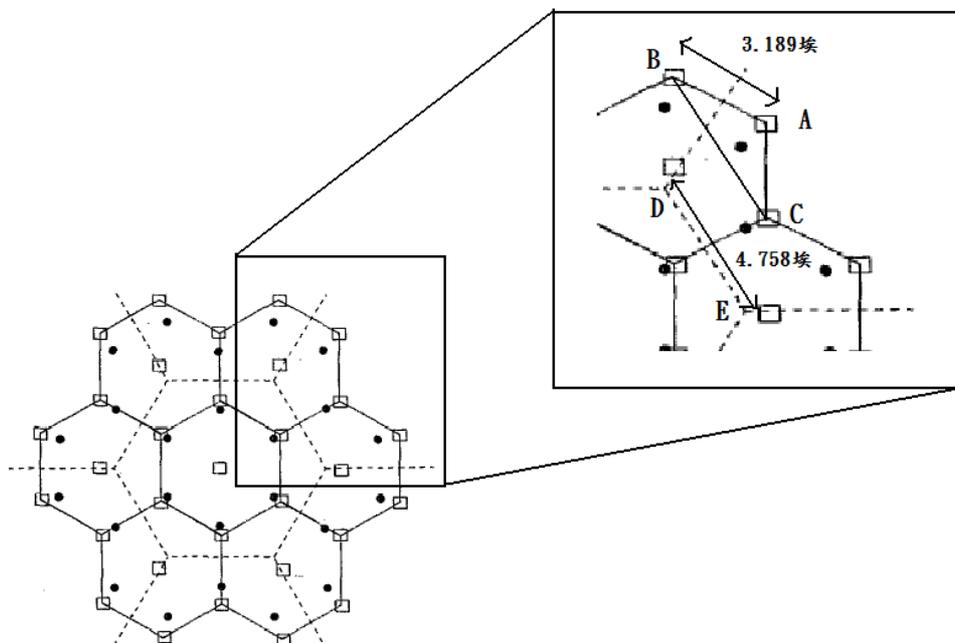


圖 2-7 虛線為 sapphire 晶格，直線為 GaN 晶格。黑點為 N 原子，方格為 Ga 原子。經過計算可算出其晶格常數不匹配達 16 %。

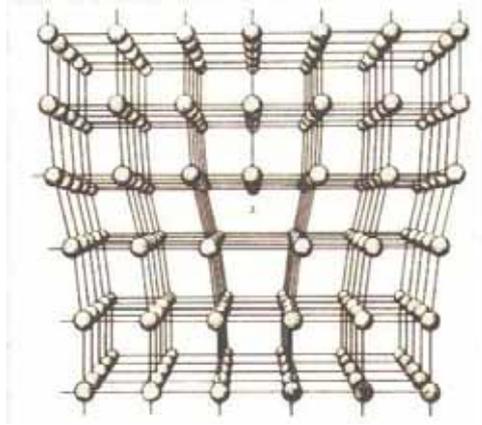


圖 2-8 氮化鎵材料與其基板 (sapphire)由於晶格不匹配造成晶格變形

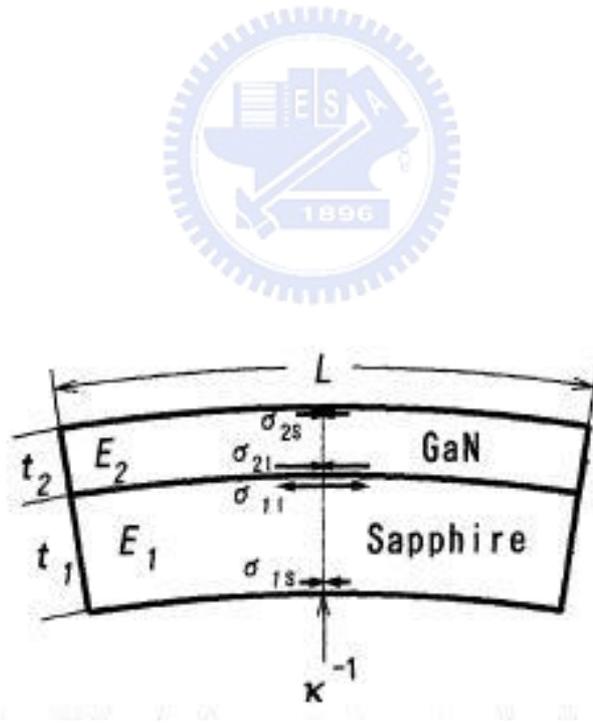


圖 2-9 在 sapphire 上成長氮化鎵膜其壓應力與張應力分布情形

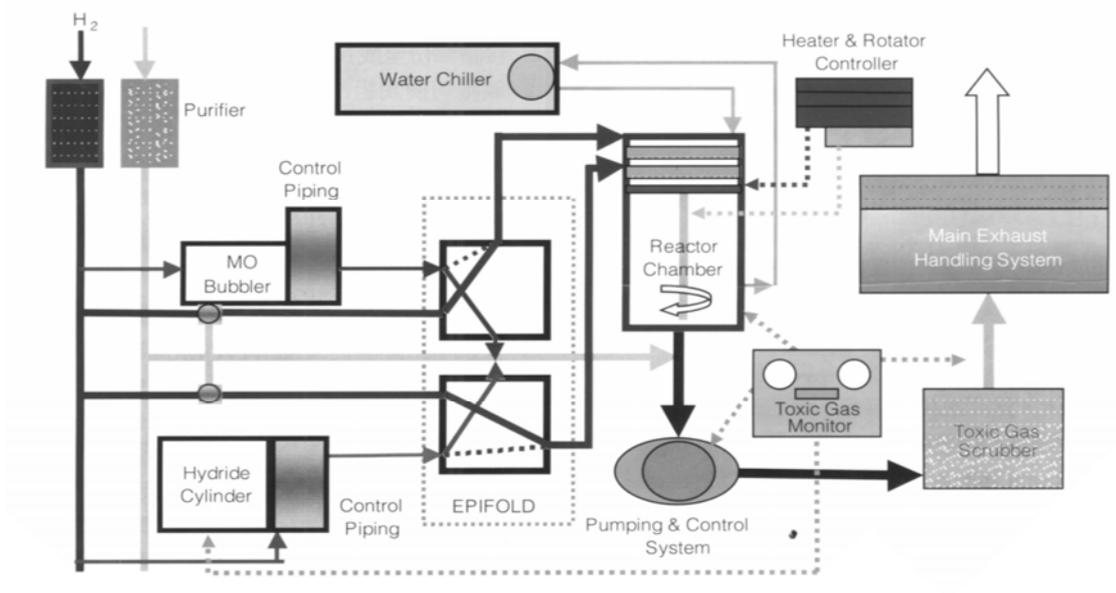


圖 2-10 MOCVD 系統示意圖

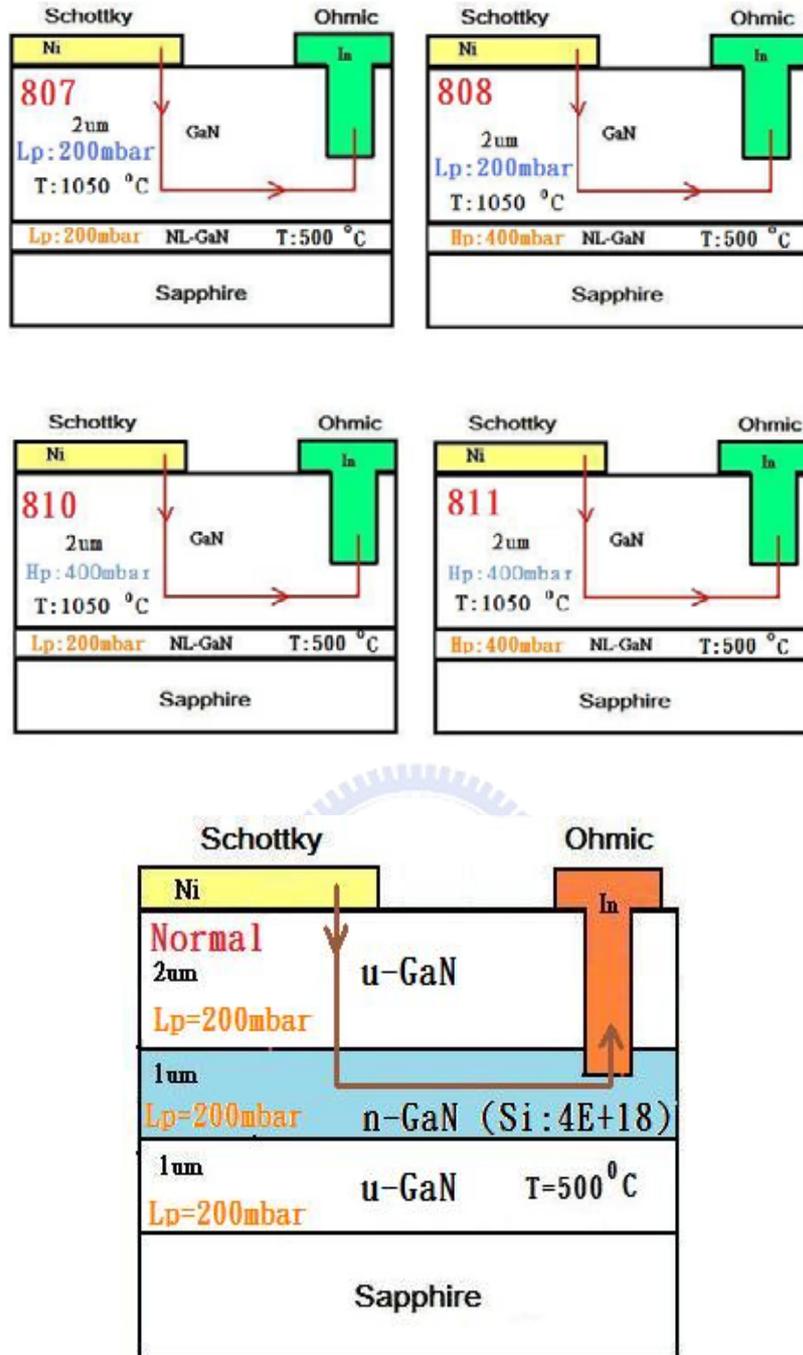


圖 2-11 本研究之樣品結構圖 (807、808、810、811 及 normal)

## 第三章 實驗儀器介紹

### 3-1 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步，利用熱蒸鍍法將蕭基二極體製作完成後，可以利用 KEITHLEY-236 作 I-V 量測。從 I-V 的量測上我們可以了解樣品在成長與製作電極的特性是否良好，利用蕭基接面的電流特性，我們可以去擬合樣品的理想因子  $n$ 、逆向飽和電流  $I_s$ 、串聯電阻  $r_s$ 、漏電流及其蕭基二極體能障高度 (Schottky barrier height)。

在金屬與半導體的接觸之中，電流的傳導主要由多數載子所造成。在具有  $n$  型半導體整流接觸之中的基本過程乃是電子越過位勢障礙的傳輸，此種過程可以以熱離子放射理論 (thermonic emission theory) 來加以描述[15]。

熱離子放射特性是使用障礙高度遠大於  $kT$  的假設推導而成，這使得麥斯威爾-玻茲曼近似 (Maxwell-Boltsman approximation) 在熱平衡狀態下得以適用。圖 3-1 顯示具有一個外加順向偏壓  $V_a$  的一維障礙。

金屬半導體的介面淨電流密度及其電流密度  $J_{s \rightarrow m}$  是在  $x$  方向上必須克服一障礙速度的電子濃度函數，可以表示

$$J = J_{s \rightarrow m} - J_{m \rightarrow s} \quad (3.1)$$

$$J_{s \rightarrow m} = e \int_{E_c'}^{\infty} v_x dn \quad (3.2)$$

其中  $E_c'$  是熱離子放射進入金屬之中所須要的最低能量， $v_x$  是在傳輸方向上的載子速度， $e$  是電子電荷量。其電子濃度是

$$dn = g_c(E) f_F(E) dE \quad (3.3)$$

其中  $g_c(E)$  是在傳導帶之中的狀態密度， $f_F(E)$  是 Fermi-Dirac 機率函數，假設適用於 Maxwell-Boltsman approximation，則(3.3)可改寫為

$$dn = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left[\frac{-(E - E_F)}{kT}\right] dE \quad (3.4)$$

如果我們假設電子能量比  $E_c$  高的全部轉為動能型式  $\frac{1}{2}m_n^*v^2 = E - E_c$  (3.5)

再加上考慮串連電阻對元件的效應，則蕭特基二極體電流將表示成

$$J = J_{ST} \left[ \exp\left(\frac{e(V_a - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3.6)$$

$J_{ST}$  = 逆向飽和電流密度  $J_{ST} = A^*T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_{Bn}}{kT}\right)$  (3.7)

$n$  = ideal factor  $\sim 1$

$\phi_{B0}$  = Schottky barrier height

$A^*$  = effective Richardson constant)  $\equiv \frac{4\pi em_n^*k^2}{h^3} = 24$  for GaN

在製作電極時，其金半界面中的金屬元素選取相當重要，金屬的功函數  $\phi_m$  必須要大於氮化鎵的電子親和力  $\chi$ ，才能形成 Schottky contact[16]。於是在本實驗中，其金屬的選取我們選擇鎳 (Ni) 當作 metal contact。如圖 3-1，理論值的 Schottky barrier height 為

$$e\phi_{B0} = e(\phi_m - \chi) = 5.15 - 4.26 = 0.89 \quad eV \quad (3.8)$$

其中，Schottky barrier height 的值大約位於 GaN 能隙 ( $E_g=3.4eV$ ) 的  $\frac{1}{3}$ ，此結果與 Si、GaAs 和 GaP 及其他半導體皆有相似的結果[17、18]，見表 3-1。這事實指出大部分的共價半導體表面具有一高峯值密度的表面態位或是缺陷在中性能階附近，而此中性能皆約在價電帶邊緣算起  $\frac{1}{3}$  能隙的位置。普胡 (Pugh) 以理論計算  $\langle 111 \rangle$  方向的鑽石，確實發現一表面態位的狹窄能帶位在稍高於禁止能隙中心之處，因此可預期其他半導體亦存在此相似的情形[19]。

## 3-2 電容電壓量測 (C-V)

在蕭基接面下可以藉由調變其空乏區，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，C-V 量測主要是利用外加逆向偏壓來空乏半導體內自由載子，配合交流頻率的調變做電容電導量測，不同 DC 偏壓下的電容值可得出各區域的載子濃度變化，再利用縱深變化圖初步了解樣品是否存在有載子侷限，或存有大量缺陷能階空乏大量載子。主要利用到的公式有平行板電容公式(3.9)與載子濃度隨空間分佈公式(3.10)：

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{W} \quad (3.9)$$

$$N(W) = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 A^2 [d(\frac{1}{C^2})/dV]} \quad (3.10)$$

其中  $W$  為空乏區寬度， $\epsilon$  為半導體介電係數 (permittivity, 9.5 for GaN)， $A$  為元件面積 ( $0.005024 \text{ cm}^2$ )， $N(W)$  為空乏區為  $W$  時的載子濃度。

## 3-3 導納頻譜量測 (C-F)

如果對一元件送入一交流的小電壓訊號  $\tilde{V}e^{i\omega t}$ ，則元件會有一交流的小電流訊號

$$\tilde{I}e^{i\omega t} \text{ 產生，導納即為 } Y = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}} = G + i\omega C \quad (3.11)$$

在此，我們將討論為並聯模式下的電導及電容。

### 3-3-1 缺陷在不同頻率下對導納 (admittance)量測的影響

缺陷對元件導納的影響有多方面，諸如會影響 C-V 的量測結果、導致元件暫態電容的效應、以及在不同的頻率或溫度下會量測到不同的電容值。關於導納頻譜較詳細的推導可見參考文獻[20~22]。

為了簡化起見，考慮一 n 型蕭基二極體，材料內具有深層電子缺陷。二極體的偏壓除了有一反向直流偏壓外，還外加一交流的小電壓訊號。由於交流訊號的存在，

空乏區內缺陷的電子填充率會隨著交流訊號的變化而改變。因此，缺陷內載子的變化對電流的貢獻為

$$\begin{aligned}
 \delta I &= A \int_0^w dx \cdot q N_t \dot{f} \\
 &= A N_t \frac{q^2}{KT} \int_0^w dx \cdot \frac{n'n}{(n+n')^2} \frac{i\omega}{1+i\frac{\omega}{\omega_t}} \delta\phi(x) \\
 &= C_0 \frac{i\omega}{1+i\frac{\omega}{\omega_t}} \delta V \\
 &= \left[ C_0 \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2 \omega_t}{1+\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} + i\omega C_0 \frac{1}{1+\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} \right] \delta V
 \end{aligned}$$

將上式與(3.11)比較，可以求得缺陷對導納量測的影響：

$$C_t(\omega) = \frac{C_0}{1+\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} \quad (3.12)$$

$$G_t(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2 \omega_t C_0}{1+\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} \quad (3.13)$$

此二式即我們所要使用的式子。其中  $C_0$  為常數，而  $\omega_t$  為電容-頻率曲線反曲點的頻率。因此我們可以利用此反曲點的頻率求出在固定溫度之下的深層能階激發率。進而畫出 Arrhenius plot。

### 3-3-2 串聯電阻對導納(admittance)量測的影響

由於未摻雜的氮化鎵材料本身為高阻值的特性，因此必須考慮串聯電阻對導納量測的影響。在導納隨溫度、頻率變化的情況下，考慮一電容（通常是二極體的街面電容、缺陷電容）與一電阻（基材電阻、接面電阻）串聯，其阻抗為(圖(3-2))

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{i\omega C_R} \quad (3.14)$$

因此其導納為

$$\begin{aligned} Y(\omega) &= \frac{1}{Z(\omega)} \\ &= \frac{1}{R_s + \frac{1}{i\omega C_R}} \\ &= \frac{1}{R_s} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i\omega \frac{C_R}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ &= \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2 \omega_{RC} C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2} + i\omega \frac{C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2} \\ &= G_R(\omega) + i\omega C_R(\omega) \end{aligned}$$

$$\text{其中 } \tau = \omega_{RC} = (RC)^{-1} \quad (3.15)$$

從反曲點頻率我們可以求的其串聯電阻大小。則量測所得之電容與電導分別為

$$C_R(\omega) = \frac{C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2} \quad (3.16)$$

$$G_R(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2 \omega_{RC} C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2} \quad (3.17)$$

此即串聯電阻對導納的影響。比較(3.12)、(3.13)、(3.16)及(3.17)可知此兩方程式的形式完全一樣，因此在實際的量測中，必須仔細的判斷量測所得知結果究竟是缺陷或是串聯電阻而造成，否則將會有誤判導納量測結果的情況發生。

### 3-4 深層能階暫態頻譜量測 (DLTS)

DLTS 技術在 1974 年首先由貝爾實驗室的 D. V. Lang 在 J. A. P. 提出[24]，主要機

制為利用週期性變化電壓施加於樣品上，改變樣品空乏區的大小，在連續不斷的暫態電容量測中，找出隨溫度變化中的最大電容變化值下的溫度，來獲得深層缺陷的資訊[25]。其原理詳述：DLTS 主要是固定  $t_2/t_1 (=1.5)$ ，改變  $t_1$  與  $t_2$  來設定不同速率窗(見公式(3.19))，電子發射速率  $e_n$  隨著系統溫度變化而改變，只有當  $e_n$  剛好落在所設之速率窗中，量測系統才達到峰值，如圖 3-3 所示：當溫度很低時， $\Delta C$  變化幅度很小 ( $\Delta C \sim 0$ )，當溫度很高時， $\Delta C$  變化幅度又太快 ( $\Delta C \sim 0$ )，只有當溫度在特定範圍， $\Delta C$  變化才是最大。利用設定的  $t_1$  與  $t_2$  求出  $e_{n, \max}$ ，再由 DLTS 訊號找出峰值相對應的溫度  $T_{\max}$ ，就能得到 Arrhenius plot 的一組數據，設定不同  $t_1$  與  $t_2$  來改變不同速率窗，即獲得更多組不同  $e_{n, \max}, T_{\max}$  數據，可藉由公式(3.20)畫出完整 Arrhenius plot，再由圖中的斜率與截距，即可求出缺陷活化能與捕捉截面積。

電子發射速率  $e_n$  隨著系統溫度變化而改變，只有當  $e_n$  剛好落在所設之速率窗中，量測系統才達到峰值，意即，對(3.18)微分後可得公式(3.19)中的速率窗。

$$\Delta C = C(t_1) - C(t_2) = \frac{C_0 N_T}{2N_D} (e^{-e_n t_1} - e^{-e_n t_2}) \quad (3.18)$$

$$e_n = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{t_2 - t_1} \quad (3.19)$$

深層能階暫態頻譜 (DLTS) 的技術，由於能同時量測出多數載子 (majority carrier) 與少數載子 (minority carrier)，量測系統的靈敏度可以到  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  之濃度偵測範圍，並且能夠提高信號對雜訊比 (S/N ratio)，觀測到的缺陷能階也較廣，尤其是較深層的缺陷能階也能夠被精準的量測到。因此 DLTS 被廣泛應用在研究半導體內深層能階的有效分析工具。

### 3-4-1 測量缺陷捕捉截面積與活化能

由 Shockley-Read-Hall 的缺陷理論公式與狀態密度公式：

$$\text{電子的激發速率} \quad e_n = \sigma_n V_{th} N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_T)}{KT}\right] \quad (3.20)$$

$\sigma_n$  : 電子捕獲截面積  
( Capture cross section )

電子熱運動速率  $V_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m_n}}$  (3.21)

導電帶有效狀態密度  $N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2}$  (3.22)

可得到：

$$\begin{aligned} \frac{e_n}{T^2} &= \left[ 2(3)^{1/2} (2\pi)^{3/2} \frac{k^2 m_n}{h^3} \right] \sigma_n \exp[-(E_C - E_T)/kT] \\ &= \gamma_n \sigma_n \exp[-(E_C - E_T)/kT] \end{aligned} \quad (3.23)$$

其中  $\gamma_n = \frac{V_{th}}{T^{1/2}} \frac{N_C}{T^{3/2}} = 3.25 \times 10^{21} \left( \frac{m_n}{m_0} \right) \left( \frac{1}{cm \cdot s \cdot K^2} \right)$  (3.24)

兩邊取自然對數： $\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(\gamma_n \sigma_n) - \frac{(E_C - E_T)}{kT}$  (3.25)

上式中由  $\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right)$  對  $\frac{1}{T}$  做圖，稱為 Arrhenius plot。由圖中之直線斜率即可求缺陷之活化能  $E_C - E_T$ ，而截距可求捕捉載子截面積  $\sigma_n$ 。捕捉載子截面積可看似捕捉載子的機率。



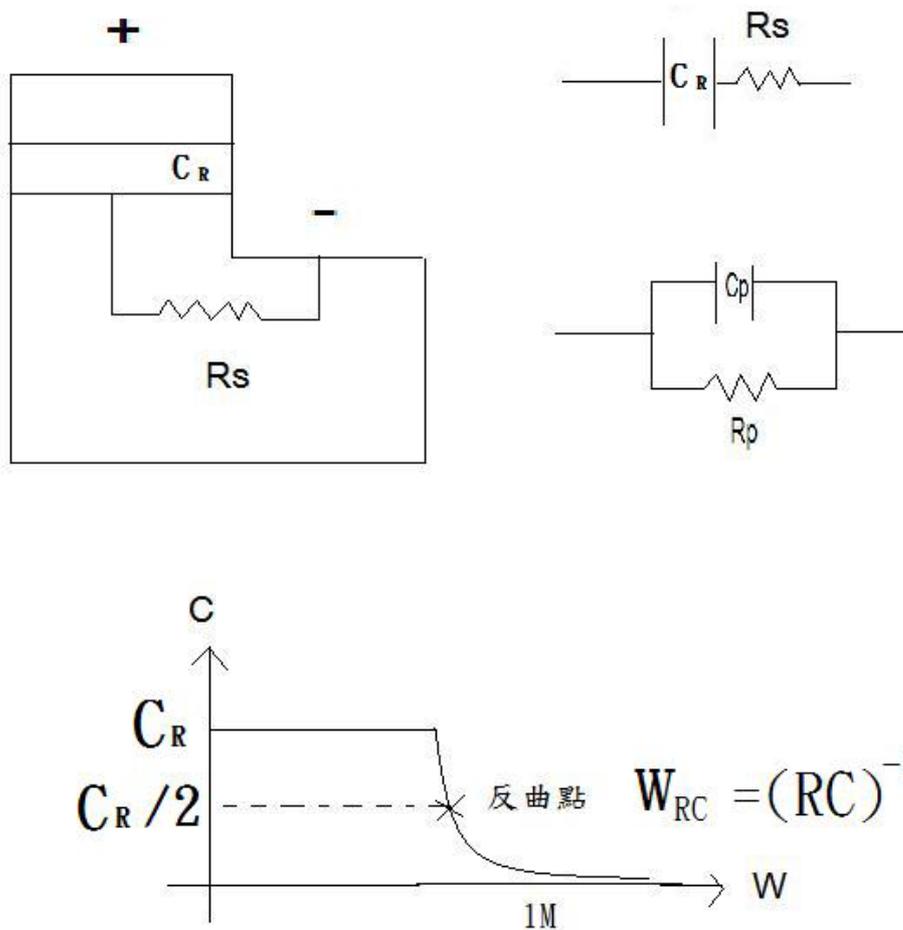


圖 3-2 上方為樣品電容電阻為串聯的元件，但量測時由於機台忽略電阻效應進而設計成並聯電路圖，故當樣品本身阻值過大時，應加以修正選擇適當量測頻率。下方為串聯電阻在導納頻譜的量測，高頻時電容直拉到 0 是為 RC effect.

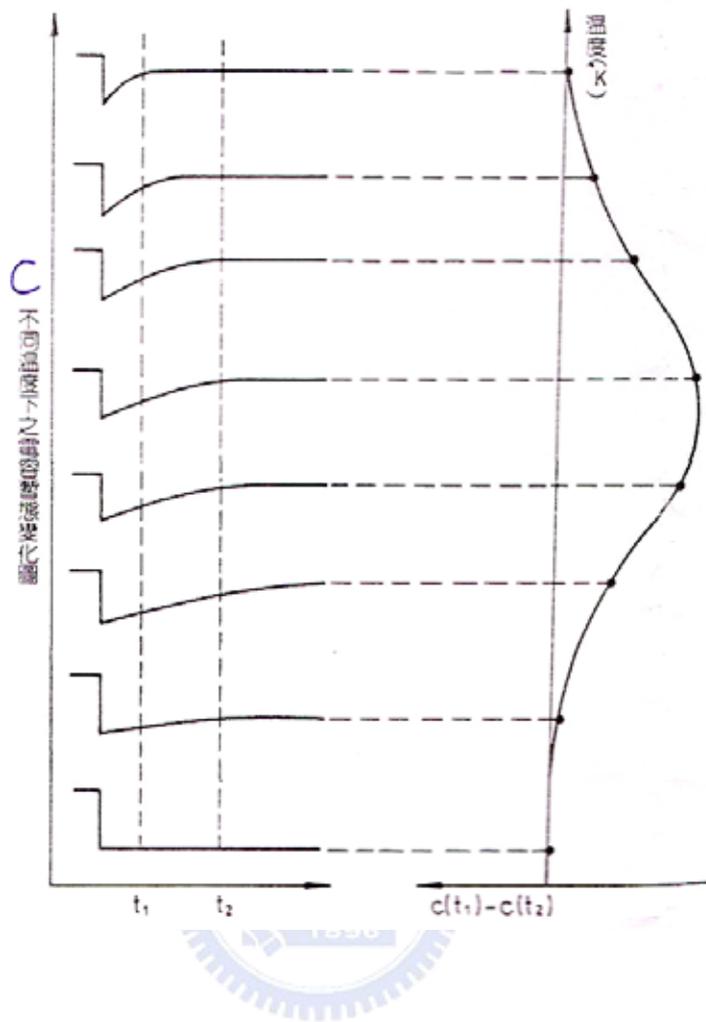


圖 3-3 左為暫態電容  $C$  在不同溫度之變化，右為  $\Delta C$  對溫度之變化，即為 DLTS 訊號

## 第四章 實驗數據及討論

### 4-1 調變無摻雜的成核層與磊晶層之電性研究

#### 4-1.1 成長樣品的目的性

在 2-2 節中我們詳述過，由於氮化鎵與其基板在表面晶格不匹配之下磊晶，受到其晶格常數不匹配的情況，其基板會受到張應力 (tensile stress) 的現象而在磊晶過程中增加其崩裂 (crack) 的機率。於是西元 1991 年 Nakamura et al. 使用兩階段成長方式 (two step growth)，先以低溫的腔體環境成長一層 GaN nucleation layer 當緩衝，待磊晶平坦後再升至高溫成長 GaN 薄膜[8]，將可以有效磊晶出高品質的樣品。因此，在基板上先成長一層 nucleation layer 的必要性及其影響性是必要的。許多文獻研究也指出[29~32]，調變 nucleation layer 這層磊晶層的成長條件將會強烈的反應在電性量測上，又以研究模擬出磊晶層的顆粒大小與其應力的釋放有其反比關係 (圖 4-1) [13]。於此，我們試圖調變 nucleation layer 與磊晶層上的環境條件，改變腔體壓力增加其 grain size，並搭配電性量測上的研究進而改善磊晶條件。

#### 4-1.2 樣品結構圖

樣品結構如圖 4-2。左上方為樣品 807，其成長條件是從基板上的 nucleation layer 到其上的磊晶層皆為低壓 200 mbar 的腔體壓力成長。左下方為樣品 810，其與樣品 807 之差異性在於磊晶層的壓力升為高壓 400 mbar。右上方為樣品 808，其 nucleation layer 的壓力升至高壓 400 mbar，磊晶層仍保持 200 mbar。最後右下方為樣品 811，其磊晶條件與 807 完全相異，維持高壓 400 mbar 的腔體壓力磊晶完整片。四片樣品皆延續 Nakamura 所宣稱的兩段式成長條件，先以低溫 500 °C 的環境成長成核層，接著再將環境升溫至 1050 °C 磊晶。

### 4-1.3 XRD 及其 SEM 之結果

在長庚大學陳乃權教授率領的研究團隊下，完成樣品的製備及其 X-ray Diffraction Analysis (XRD) 和掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope -SEM) 的量測。XRD 主要為研判晶格平整度的一個依據，利用 X-ray 打在晶格表面上，若其反射線不發生在某一特定之角度，則其反應在半高寬上是較胖，意即晶格在磊晶時受到 strain 等效力，會間接影響到磊晶品質。圖 4-3 是對於此四片樣品初步在 102 面上用 X 射線進行的電性量測，從表格 4-1 可知 nucleation layer 以高壓的腔體條件成長 (樣品 808、811) 其半高寬較低壓條件成長的樣品 (807、810) 還來的小，反倒是改變其成核層上的磊晶層的壓力條件並沒有反應在半高寬及其峰值強度。圖 4-4 為 SEM 在化學蝕刻下的結果。

### 4-1.4 蕭基二極體電流分析

由於我們的樣品是以鎳 (Ni) 為金屬將其電極製做成 Schottky contact，於是我們對樣品分別進行順、逆偏的變溫 I-V 量測。利用公式(3.6)對量測結果加以擬合不同溫度下的 ideal factor (n) 及其 Schottky barrier height ( $\phi_{B0}$ )。首先從逆向偏壓的變溫 I-V 曲線可知此四片樣品存在大量漏電流 (Leakage current)，圖 4-5 中顯示逆向偏壓下的電流值不隨溫度而改變。圖 4-6 為公式(3.6)加以擬合出的結果，在低溫時我們發現其  $\phi_{B0}$  相當小且 ideal factor 的值大幅遠離 1，此結果顯示出在低溫時其電流的傳導機制不再以 thermionic emission 為主導，也就是在低溫時疑似有缺陷捕捉載子導致穿隧電流的行為發生。在高溫時，其四片樣品的  $\phi_{B0}$  皆相當接近於理論值 0.89 eV 及 n 值也極為接近 1，代表樣品在高溫時遵循著蕭基二極體的定義且其電極的製作也確定不會對量測造成影響(表 4-2)。

### 4-1.5 串聯電阻的量測

串聯電阻的來源一般是由於基材電阻或接面電阻所造成，另外的可能來源是由於樣品本身的缺陷太多，造成自由載子被空乏而使電阻大為增加。藉由公式(3.6)我

們也可以針對圖 4-5 的結果同時擬合出串聯電阻，如表 4-2 所示。比較樣品 807 及 808，可發現 nucleation layer 以高壓的腔體壓力來成長確實會相較於以低壓的成長條件磊晶出來的阻值還降低一個數量級 (order)。

從 I-V 量測的結果我們可推納出此四片未摻雜的氮化鎵是具有高阻值的材料特性，所以我們在做導納頻譜量測 (admittance spectroscopy) 時，可以藉由第 3-3 節的儀器討論中，分析此四片在高頻下由於受到高阻值 RC effect 的影響而使得電容掉至 0 pF。藉由公式(3.15)，計算圖 4-7 量測室溫 (T=300K) 0 V 下的 C-F 圖，其中計算出來的串聯電阻整理在表 4-3 中，其結果與 I-V 量測的結論一樣，仍然是成核層以高壓的成長條件下將可以有效降低其阻值。一般來說，電阻是一個不隨溫度而響應的元件，透過兩種不同量測機台 (直流偏壓下的 I-V 及交流訊號下的 C-F)，除了可加以量測出其樣品的阻值，也可以交叉比對金屬接面的好壞。

#### 4-1.6 暫態深層能階量測 (DLTS)

由於此材料具有高阻值的特性，所以在做電性量測時應取適當的量測頻率以避開串聯電阻，而導致量測誤判的結果。所以當我們要對樣品進一步作暫態深層能階 (DLTS) 的量測時，我們必須先確定量測頻率已避開串聯電阻干擾訊號的效應。從表 4-3 中，藉由導納頻譜量測出的阻值，當其高阻值效應達到  $R=10^5 \Omega$  以上時，此時由於 DLTS 量測頻率  $F=1 \text{ MHz}$  已經受到串聯電阻的影響而使得電容值掉至接近於 0 而造成量測訊號過於微弱，也就是說，樣品本身存在大電阻而導致空乏層無法有效空乏 [33]，以至於我們無法針對樣品 807 及 810 進行深層能階的電性量測。

將樣品 808 (Hp/Lp) 及 811 (Hp/Hp) 作 emission DLTS，可以發現此兩片樣品在高溫處其缺陷對於載子都有一個暫態電容的表現，如圖 4-8。利用公式(3.25)進而畫出 Arrhenius plot。可知道此兩片樣品來自於相同的缺陷能階，參考文獻資料認定極有可能是 Nitrogen Antisite ( $N_{Ga}$ ) 所形成的缺陷能階 [14、31、34~40]。圖 4-8 (b) 顯示在高溫處出現峰值往上的訊號，在這裡認定是由於樣品存在高阻值而出現訊號

反向的行為，進而使得主峰值的溫度往低溫平移，反應在 Arrhenius plot 出現兩條平行線的擬合直線[41]。

此兩片為不同條件下成長磊晶層，但對缺陷的抑制行為卻沒有影響。因此，我們更進一步對此缺陷能階作深入的探討，但由於未摻雜的氮化鎵其為高阻值的材料特性，我們必須有效解決此問題的存在性才能藉由量測儀器做更深入的研究，於是我們另外磊晶一片以 Si 為摻雜的 n 型氮化鎵在成核層之上，目的希望可以降低其高電阻的材料特性。

## 4-2 Nitrogen Antisite defect level 的電性探討

為了可以有效針對此 native defect level 作研究，我們必須解決上述實驗過程中，受到材料高阻值的特性而造成量測誤判的結果。儘管樣品 808 及 811 有量測到此 defect level，但由於其阻值仍究高達  $10^4 \Omega$ ，且其電流主導機制並非以 thermionic emission 為主導。於是，我們另外磊晶一片樣品 normal，其成長條件與樣品 807 相似，從成核層到整片樣品磊晶的腔體壓力皆為低壓 200 mbar，相異之處在於樣品 normal 為在成核層上多磊晶一層以 Si 摻雜的 n 型氮化鎵  $1 \mu\text{m}$ ，接著再成長與樣品 807 同為  $2 \mu\text{m}$  的未摻雜氮化鎵，其結構與 807 比較如圖 4-9。成長此 n 型材料層的目的性希望可以降低其樣品阻值，使得電流通過低阻值的 n 型材料層以避免串聯電阻對量測的影響。其利用公式(3.6)擬合出正向 I-V 曲線的串聯電阻之值如表 4-1 所示，從表中我們可以知道此 n 型氮化鎵的成長層確實會降低其氮化鎵的阻值約 2~3 個數量級。

### 4-2.1 I-V 與 C-V 量測

首先，樣品 normal 先作順、逆向的變溫 I-V 量測，並與樣品 807 作比較如圖 4-10，可知樣品 normal 在成核層上多磊晶一層 n 型氮化鎵不僅有效降低其電阻值 3 個數量極(表 4-2)，與樣品 807 逆向電流的比較還有抑制漏電流的效應。不僅如此，此樣品

在逆偏時的電流機制是以 thermionic emission 為主導，以至於其電流對溫度有響應。在低溫時，由於電流值相當小受到機台限流的關係，所以其電流值的變化我們無從得知。

我們將頻率選在低頻  $F=100\text{kHz}$  作變溫的 C-V 量測。由於此樣品屬於 Bulk 的結構，加以其缺陷是廣泛分布於材料之中，所以在圖 4-11 我們看不到因為缺陷捕捉載子的能力而導致電容在某一區段間恆為定值。藉由公式(3.10)我們將 C-V 所得之調變空乏層對應的電容轉為濃度對深度的表現，圖 4-12 所示可以知道我們量測的空乏範圍為  $0.4\sim 1.1\ \mu\text{m}$  也就是我們所要研究最接近金屬接面的  $2\ \mu\text{m}$  未摻雜的氮化材料，其氮化鎵的濃度不隨量測深度而變化皆為  $N_d\sim 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  左右。

## 4-2.2 DLTS Measurement by emission pulse

由 CF 的分析我們知道未摻雜的氮化鎵（例如 807），由於其阻值高達  $10^5$  次方，進而使得 DLTS 的量測頻率  $F=1\ \text{MHz}$  受到 RC 效應影響已至於我們量測不到缺陷訊號，進而透過 n 型磊晶層的增加可以降低其阻值至  $100\ \Omega$  左右，於是我們就想知道，降低阻值達  $100\ \Omega$  左右對於量測訊號是否又會受到影響？於是我們透過 quality factor 的分析來加以探討[41]。我們知道氮化鎵的 substrate, 也就是 sapphire 為一個不導電的基板，所以在 contact 的製作上我們是將其製作成 u 型導通，所以其電容電阻是一個串聯的等效電路，然而在做 DLTS 量測時，其機台的設計是考量到低阻值的 RC 並聯電路，所以待量測樣品的電阻值會影響到電容的訊號時，此時量測到的電容值訊號已非原樣品電容值的變化，故此時必須做適當的修正，圖 4-13。

於是我們引入一個 quality factor 來表示串聯電路與並聯電路的關係修正。我們以樣品 807 為例，其電阻為  $10^5$  次方，quality factor 為 19，進而算出量測電容值是原始值的  $10^{-3}$  次方倍，也就是最後的量測訊號將受到樣品電阻影響而被縮小  $10^{-3}$  倍，故這樣的數值告訴我們此片樣品在 DLTS 量測上其訊號大大受到高阻值的影響。反觀是 normal，透過 n 型磊晶層的增加，其阻值為  $100\ \Omega$ ，quality factor 為 0.06，

量測到的電容值是相當接近於原始值，於是我們透過這樣的計算了解到此片 normal 的阻值是我們量測上所能接受的一個阻值大小，也確定此片樣品的量測訊號大小其可信度是較高的，表 4-4。

樣品 normal 製備條件建立完後，確定其阻值不會對 DLTS 造成量測誤判。於是，我們首先先給予樣品一個 emission plus ( $-0.5 \sim 0 \sim -0.5$  V)，如圖 4-14。量測時首先空乏到  $-0.5$  V 維持空乏區電中性的準則，使得缺陷內無載子，接著給予一個 0 V 偏壓對缺陷作一個灌載子的動作，其中空乏時間也就是灌載子的時間為  $t_p=100$  ms (filling pulse width)，接著量測空乏區回到穩態 (quasi-voltage)  $-0.5$  V 時，由於缺陷對載子具有補獲能力，使得載子跳出缺陷時有一個時間延遲 (time delay)，我們就是利用此電容的暫態變化來加以量測。圖 4-14 確實也告訴我們此樣品在高溫時存在有一個缺陷能階。進而利用公式(3.25)畫出 Arrhenius plot，從斜率可以擬合出缺陷能階為  $0.5$  eV，x 軸截距可以算出捕獲截面積 (capture cross section)  $\sigma_n=5.41 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$  (圖 4-15)。

從文獻資料[35]的參考(圖 4-16)，此缺陷與樣品 808、811 來自於相同的能階，也就是氮化鎵的本質缺陷--Nitrogen Antisite。透過調變 filling 及 quasi-voltage，我們可以知道此缺陷始終存在於樣品空間。藉由公式(3.18)計算出在不同深度下的 trap 濃度為  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  左右(圖 4-17)。

### 4-2.3 DLTS Measurement by capture pulse

此研究的最大突破在於我們使用了另一個反向量測的 DLTS。也就是使其 filling voltage 空乏到  $-0.5$  V，使得缺陷內的載子透過空乏時間的調變陸續將其載子掃出來，接著量測回到穩態 0 V 下的暫態電容(圖 4-18)。

為了與 emission pulse 的量測作比較，所以我們固定其偏壓範圍以及  $t_p$ 。圖 4-19 顯示在兩種不同空乏機制 pulse 下對缺陷作量測，由於其時間常數皆相同，峰值溫度也差不多，故此兩種不同的量測方法皆為同一缺陷能階。

由於針對此 capture pulse 的 DLTS 量測討論目前在期刊上尚未看到這樣的量測機制作發表，又我們知道在這樣的 pulse 條件主要是量測載子從高能階跳回缺陷能階的能障，但矛盾之處在於載子從高能階回到低能階時不需要釋放能量越過能障，然而從實驗上我們確實量測出載子需要跨越位能障的效應，故此能障對應到缺陷的物理形貌為何，我們做了以下討論。

#### 4-2.4 DLTS 量測機制探討

要研究出 capture pulse 所量測出的物理能障為何，我們首先要回歸到 emission pulse 在 DLTS 量測下的物理機制。

我們詳見圖 4-20，當給予一個 emission pulse 時，先空乏到  $-0.5\text{ V}$  使得空乏區內維持電中性（圖 4-20(a)），接著空乏回到  $0\text{ V}$  使得載子灌回缺陷能階中（圖 4-20(b)），由於透過空乏層的調變回到穩態  $-0.5\text{ V}$ （圖 4-20(c)），此時量測載子跳出缺陷所須跨越的能障，此能障正是缺陷所位在 band-diagram 中距離導電帶下方的  $0.5\text{ eV}$  能階中。意即，當我們調變 filling pulse width 改變灌入缺陷中載子的濃度時，電容回到穩態下的暫態電容變化，其時間常數不是一個溫度的函數（圖 4-21），也就是說能障不隨缺陷內載子濃度而改變。故當我們調變不同  $t_p$  時，其峰值的溫度應為一個定值[12]，加以公式(3.25) fit Arrhenius plot，也可確定其能障不隨載子濃度而改變皆為  $0.5\text{ eV}$ ，捕獲截面積為  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$  一定值（圖 4-22）。

同樣的道理，當我們在做 capture pulse 時，由於機台限制其穩態偏壓只能從  $0\text{ V}$  開始，於是我們直接空乏到  $-0.5\text{ V}$  使得缺陷內必須受到空乏區為電中性的準則而將載子陸續空乏出來（圖 4-23(a)），接著同樣利用調變空乏區使其空乏範圍回到穩態  $0\text{ V}$  下，此時缺陷從高能階跳回低能階時（圖 4-23(b)），透過實驗數據我們可以發現載子必須橫跨過一個能障，又此能障為何？於是我們透過調變不同的  $t_p$  下，其峰值的溫度會隨著  $t_p$  愈大而往低溫移動（圖 4-24），意即我們知道，當電容回到穩態下的暫態電容其時間常數是一個與溫度有關的函數，也就是載子跳回缺陷時所

須克服的能障將會受到缺陷內載子的濃度而改變[23] (圖 4-25)，進一步藉由公式 (3.25) fit Arrhenius plot，可發現其位能障及捕獲截面積會隨著 filling pulse width 愈大而其值愈小，其中能障的改變量從 0.48~0.67 eV 大幅度的變化 (圖 4-26)。

圖 4-24 其  $t_p$  變化為 1~100 ms，然而從圖中我們明顯發現到當  $t_p$  為 100 ms 最大值時其缺陷內的載子尚未完全空乏出來，但透過 Tadeusz Wosinski[1]所提出的理論分析，他認為自由載子跳回缺陷能階時必須跨越一個位能障(potential barrier)，且其位能障會受到缺陷內載子濃度而改變。於是他提出在調變不同  $t_p$  下其電子捕捉速率為

$$\frac{dn_T}{dt_p} = \sigma_n \bar{v}_n n N_T n_T(t_p) \exp\left[\frac{-q\Phi(t_p)}{KT}\right] \quad (4.1)$$

其中  $\bar{v}_n$  為熱平衡下電子的方均根速率。代入邊界條件  $n_T(0)=0$ ，並解其微分方程

$$n_T(t_p) = \frac{KT}{q} \frac{f_o}{\Phi_0} N_T \ln \frac{t_p + \tau}{\tau} = \frac{KT}{q} \frac{n_{T0}}{\Phi_0} \ln \frac{t_p + \tau}{\tau} \quad (4.2)$$

於是此時  $\Phi_0$  所代表即為缺陷內無電子時，自由載子所需跨越的能障。圖 4-27 為根據(4.2)擬合的結果，從斜率可以進而得到其位能障為 0.37 eV。藉由圖 4-28 的曲線關係，我們可以知道當位能障為 0.37 eV 時其  $t_p$  應為 470 ms，也就是我們的確尚未將缺陷內的電子完全空乏出來，其空乏完全的時間常數應為 470 ms。

其中，由圖 4-24 我們可以明顯發現存在有 2 個 peak，目前確定在高溫處的那一個 peak 正是我們所要研究的 Nitrogen Antisite，且後續會根據實驗數據列舉一個模型 (model) 解釋此缺陷能階的型態樣貌。至於低溫處的那一個 peak，由於在 emission pulse 中尚未量測出此缺陷能階，又此低溫 peak 將受到機台 ch1 (綠色) 及 ch2 (藍色) 的設定而出現或消失，故待我們針對 capture 的量測機制更純熟化後，相信針對低溫處的 peak 其相對的研究探討會更明朗。

## 4-2.5 Nitrogen antisite defect model

從上述的研究，我們針對缺陷使用兩種不同的電性機制作探討。參考文獻資料可知此缺陷來自於氮化鎵的本質缺陷—Nitrogen Antisite。藉由 DLTS 的量測可知此缺陷所在能階為 conduction band 以下約 0.5eV。透過缺陷對載子的捕捉能力可知此能階並非為單一點缺陷(isolated point defect)，而是以群聚式(cluster)的缺陷行為表現，所以其 capture barrier 會受到缺陷內載子濃度而改變。也就是這些 nitrogen clusters 會形成一個蕭基能障 (Schottky barrier) [11]，當缺陷內無電子為 empty 時，會有一個內建位能 (built-in potential,  $V_{bi}$ ) 0.37 eV，進而 Schottky barrier 為

$$\phi_{B0} = V_{bi} + \phi_n = 0.37 + \frac{kT}{e} \ln \frac{N_c}{N_d} = 0.37 + 0.15 = 0.52 \quad eV \quad (4.3)$$

當缺陷內電子濃度存在時，其 Schottky barrier 持續增加，如圖 4-29。

由於我們量測穩態偏壓為 0 V，於是計算出其 intrinsic barrier height 為 0.37 eV。就我們的 data 而言，我們認定這個缺陷具有 dot-like 的特性，何謂 dot-like？我們引述一個 InAs Quantum Dots (QDs) 的 model (圖 4-30)，在一個正常 InAs QDs 中，它只存在不連續性的 quantum level，然而透過 nitrogen 的摻雜，會使得其 band 受到 QDs 內的電子濃度改變而存在一個 intrinsic barrier height 的高度，以這樣的想法與我們所量測到的 data 做一個整合，我們認定這個 0.5eV 的缺陷能階不但也會存在有一個 intrinsic barrier height，而且其值將會使得 fermi level pin 在與 emission barrier 具有相同能障的高度，且在 well 中只存在一個連續性的能階，表現出 dot-like defect 的電特性行為。意即，此能階為一顆很大顆的缺陷，可看成許多 defect clusters 且其 potential 會受到缺陷內載子的濃度而變化，表現出一個 dot-like defect 的行為模式 (圖 4-31)。

	FWHM	Peak Intensity
808(Hp/Lp)	297.2	$6.293 \times 10^4$
811(Hp/Hp)	320.9	$5.773 \times 10^4$
807(Lp/Lp)	406.4	$4.017 \times 10^4$
810(Lp/Hp)	395.5	$4.399 \times 10^4$

表 4-1 可知 nucleation layer 以高壓的腔體條件成長(樣品 808、811)其半高寬較低壓條件成長的樣品(807、810)還來的小，也就是其樣品對載子的侷限能力較好，反倒是改變其成核層上的磊晶層的壓力條件並沒有反應在半高寬及其峰值強度。



I-V (T=300K)	n	$R_s$ ( )	$I_s$ (A)	$\phi_{B0}$ (eV)
807 (Lp/Lp)	1.311	$1.02 \times 10^5$	$5.96 \times 10^{-9}$	0.77
808 (Hp/Lp)	1.453	$1.09 \times 10^4$	$1.2 \times 10^{-12}$	0.95
810 (Lp/Hp)	1.302	$1.5 \times 10^4$	$3.84 \times 10^{-13}$	0.98
811(Hp/Hp)	1.773	$3.5 \times 10^3$	$4.65 \times 10^{-11}$	0.85
normal	1.036	$3.15 \times 10^2$	$6.64 \times 10^{-12}$	0.91

表 4-2 在高溫時，其四片樣品的  $\phi_{B0}$  皆相當接近於理論值 0.89eV 及 n 值也極為接近 1，代表樣品在高溫時遵循著蕭基二極體的定義且其電極的製作也確定不會對量測造成影響。可發現 nucleation layer 以高壓的腔體壓力來成長確實會相較於以低壓的成長條件磊晶出來的阻值還降低一個數量級 (order)

	$R_s$ ( ) From I-V	$R_s$ ( ) From C-F
807 (Lp/Lp)	$1.02*10^5$	$5.6*10^5$
808 (Hp/Lp)	$1.09*10^4$	$5.5*10^4$
810 (Lp/Hp)	$1.5*10^4$	$2.9*10^5$
811(Hp/Hp)	$3.5*10^3$	$2.8*10^4$

**表 4-3** C-F 結果與 I-V 量測的結論一樣，仍然是成核層以高壓的成長條件下將可以有效降低其阻值。



	$R_s$ ( )	Quality Factor ( $Q = R_s C_s \omega$ )	$\frac{\delta C_p}{\delta C_s} = \frac{1 - Q^2}{(1 + Q^2)^2}$
807 (Lp/Lp)	$5.6*10^5$	19	$-2.7*10^{-3}$
808 (Hp/Lp)	$5.5*10^4$	1.63	-0.12
810 (Lp/Hp)	$2.9*10^5$	67	$-2.23*10^{-4}$
811(Hp/Hp)	$2.8*10^4$	1.52	-0.12
Normal(Lp/n+/Lp)	$1.1*10^2$	0.06	0.93

**表 4-4** 五片樣品 Quality Factor 計算出的結果

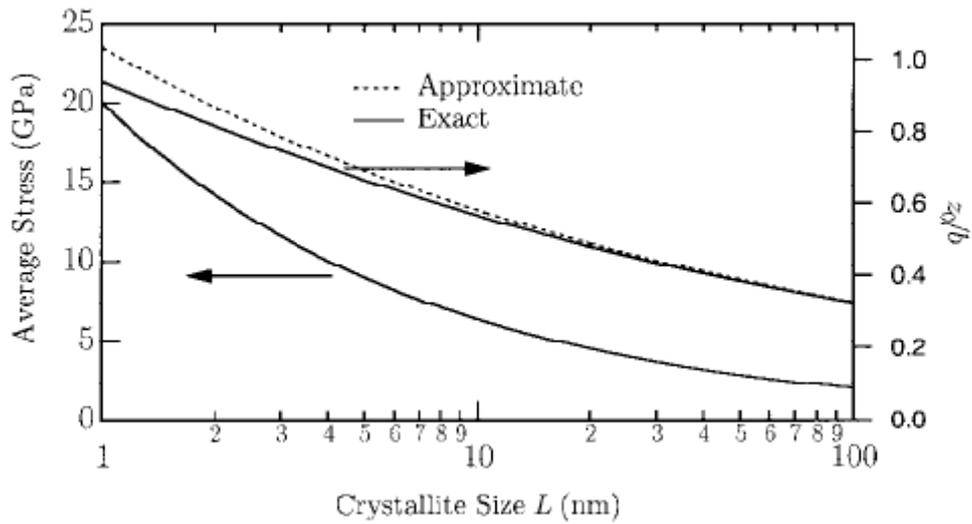


圖 4-1 不同晶格大小所對應的應力關係。當顆粒大小接近 100 nm 時，將可以有效抑制其應力的影響。

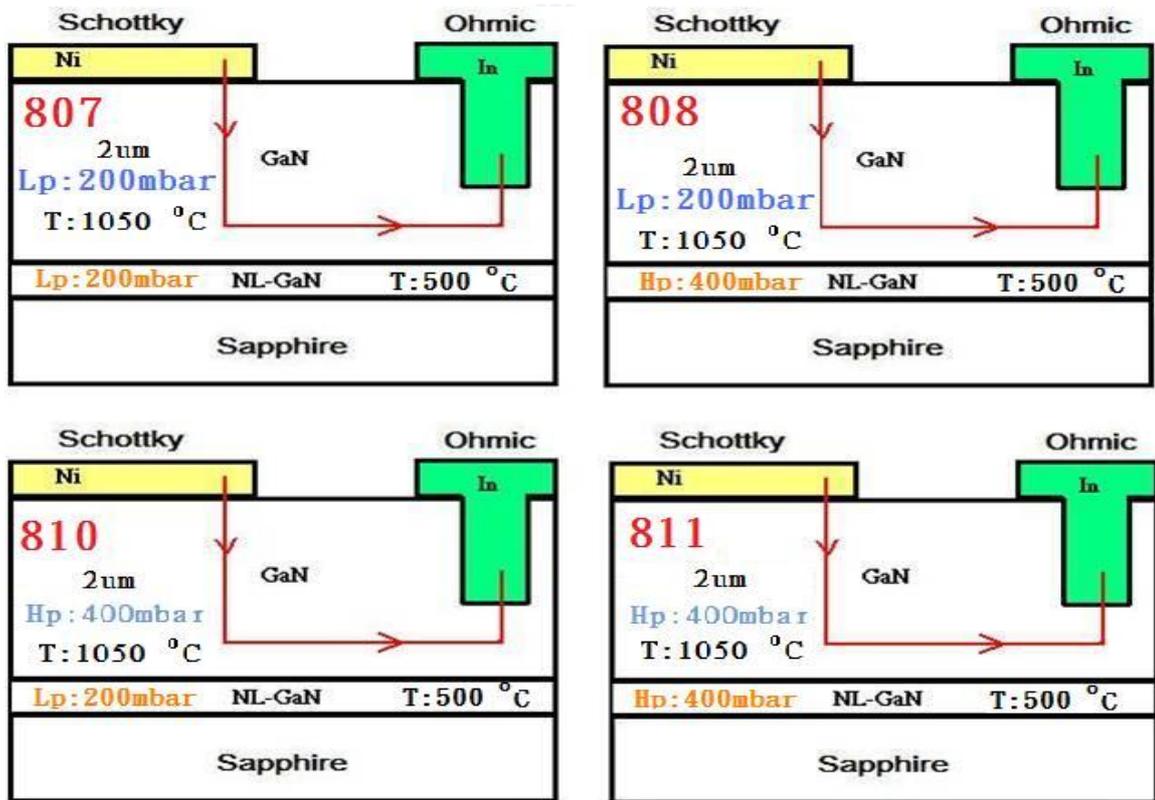


圖 4-2 樣品結構圖。左上到右下依序為樣品 807 (Lp/Lp)、808 (Hp/Lp)、810 (Lp/Hp)及 811 (Hp/Hp)

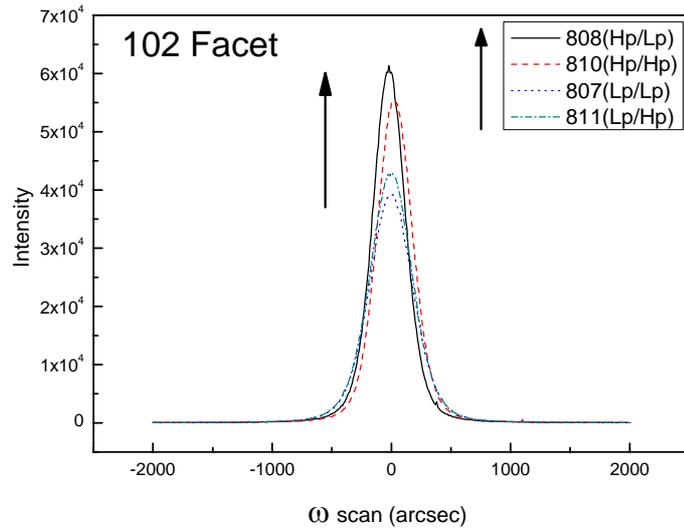


圖 4-3 四片樣品利用 XRD 在 102 面上的量測結果。可知成核層以高壓方式來成長時，其峰值密度較高且及半高寬較均勻。

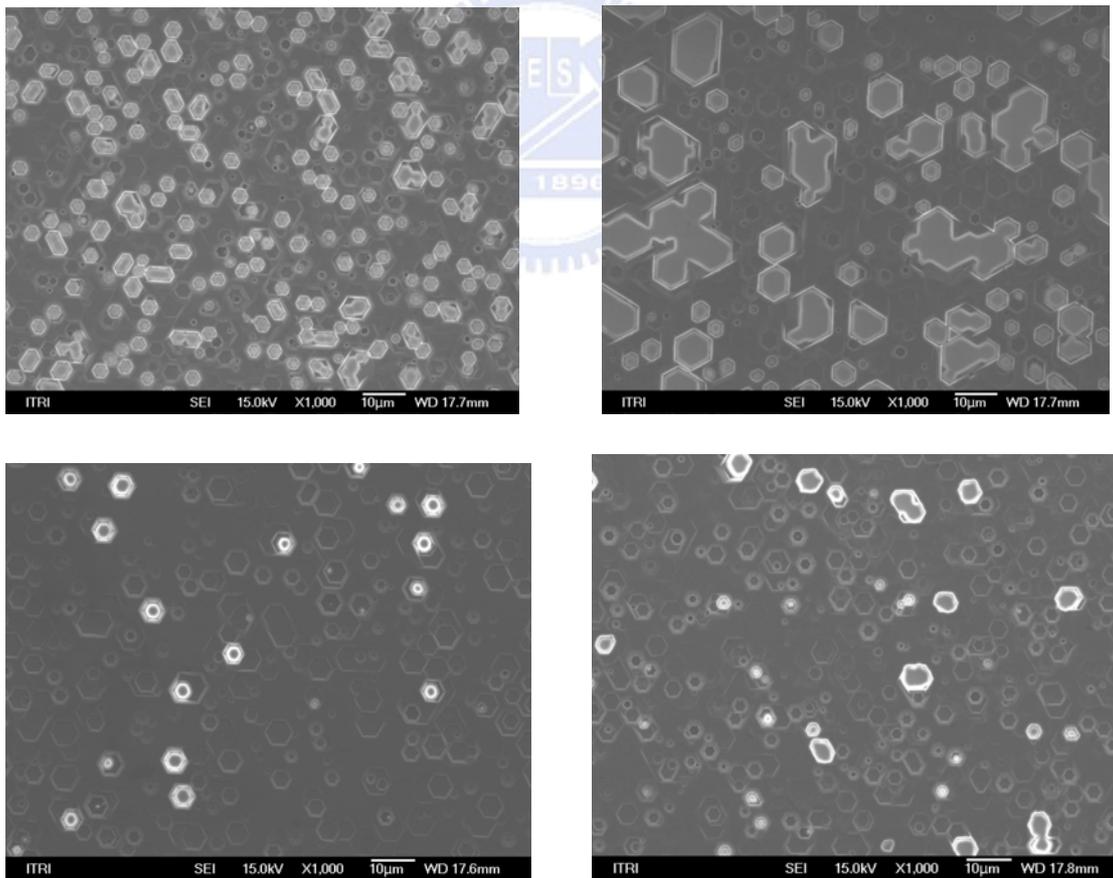


圖 4-4 左上角到右下角依序為樣品 807、808、810 及 811 利用化學蝕刻掃描 SEM 的結果。其化學溶液為  $H_3PO_4:H_2SO_4=3:1$

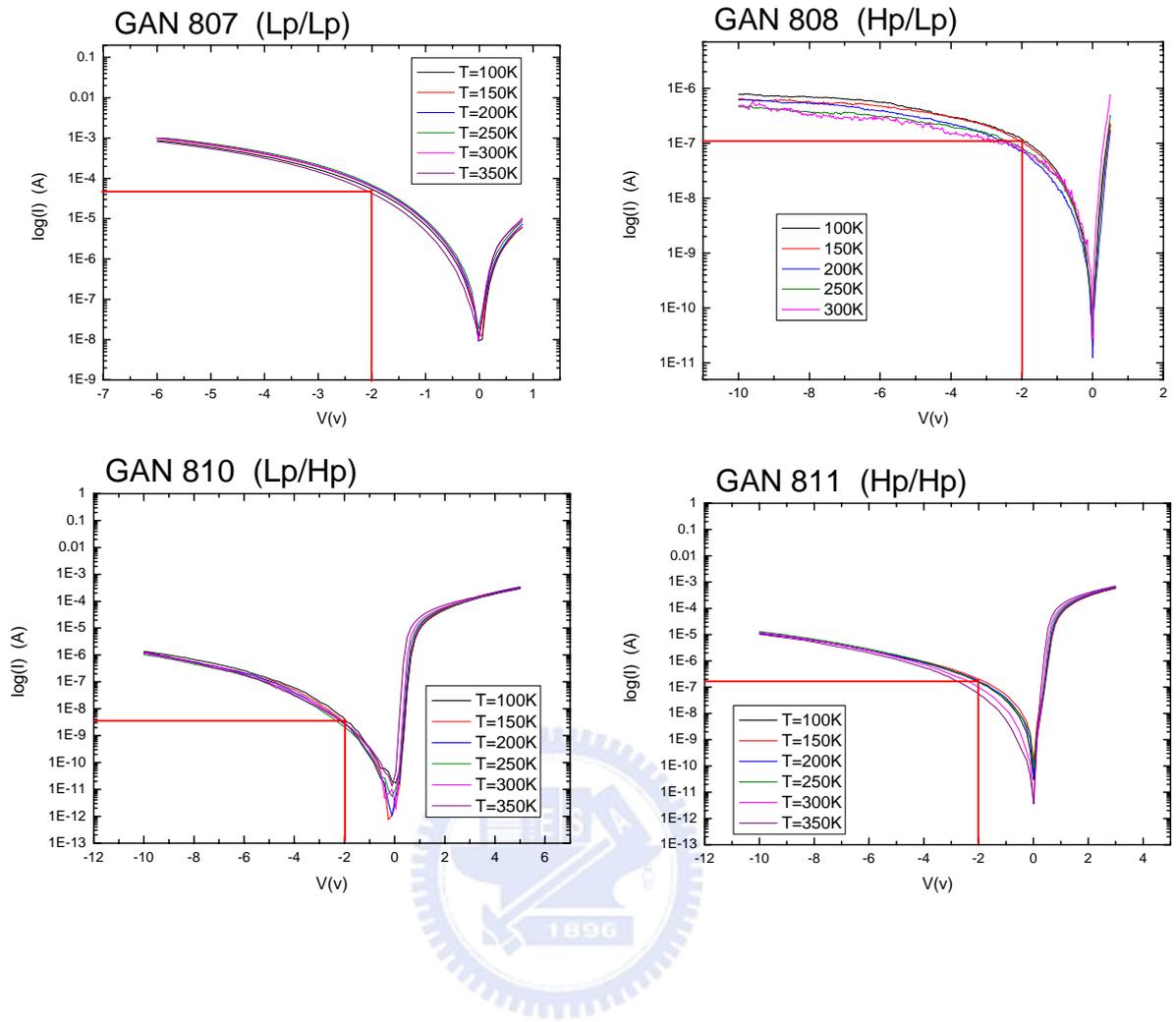


圖 4-5 四片樣品顯示逆向偏壓下的電流值不隨溫度而改變，故其電流傳導機制並非以 thermionic emission 為主

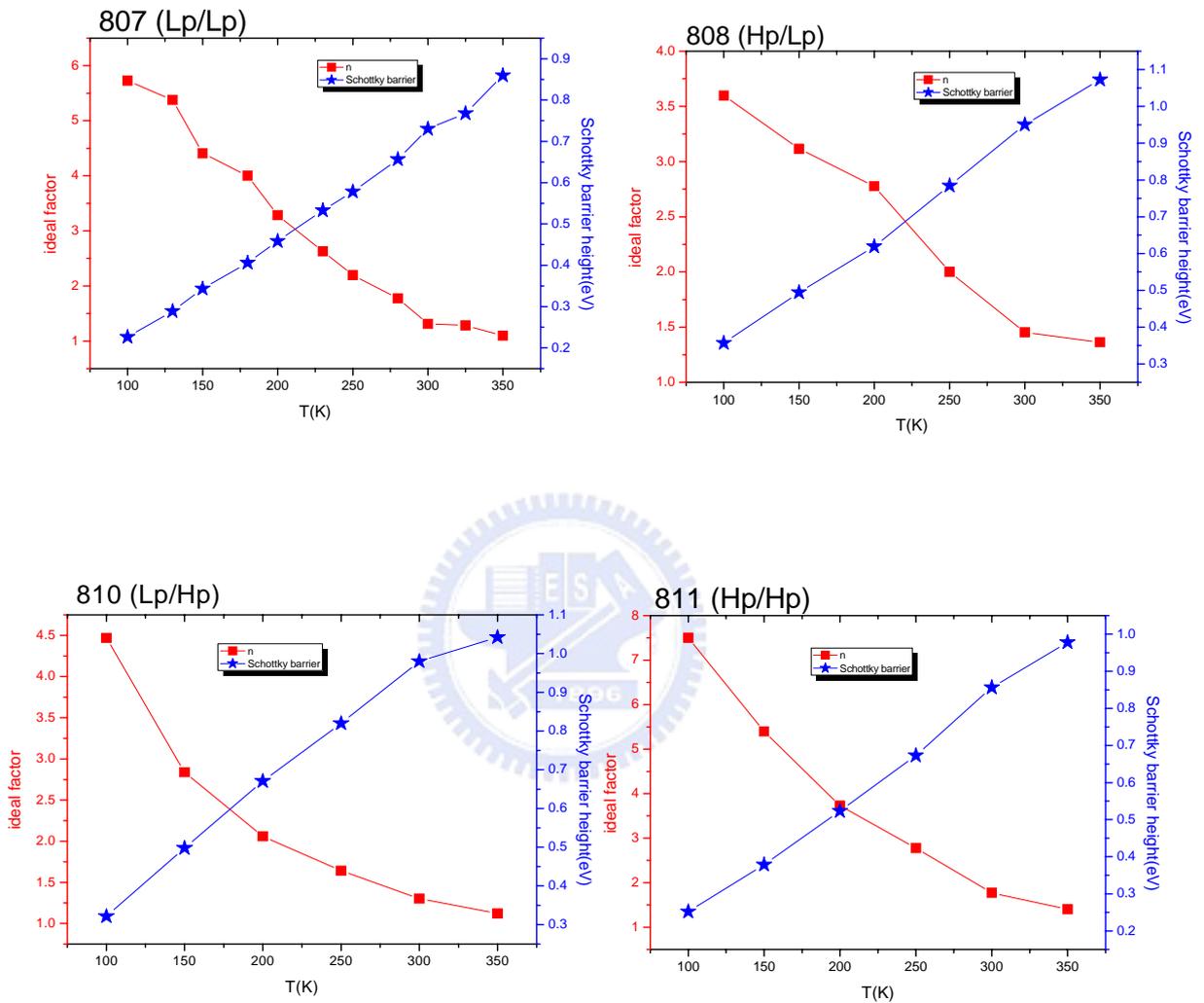


圖 4-6 為公式(3.6)擬合出的結果，在低溫時我們發現其  $\phi_{B0}$  相當小且 ideal factor 的值大幅遠離 1，此結果顯示出在低溫時其電流的傳導機制不再以 thermionic emission 為主導，也就是在低溫時疑似有缺陷捕捉載子導致穿隧電流的行為發生

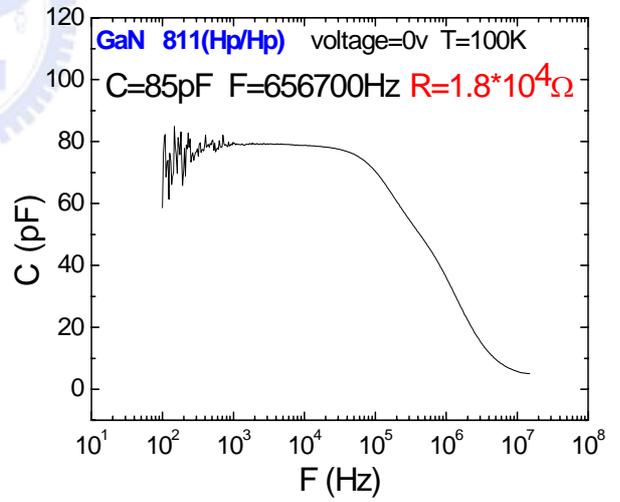
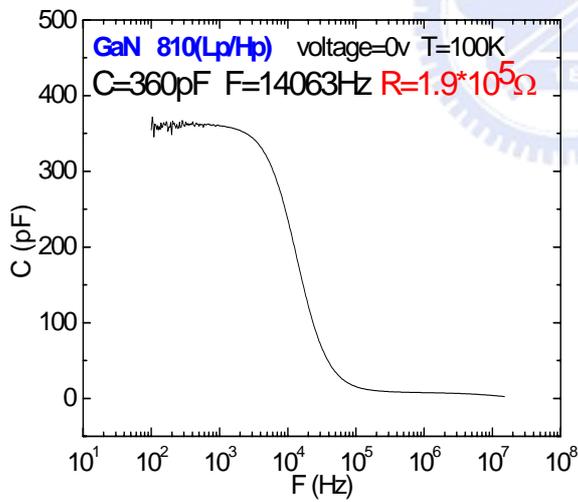
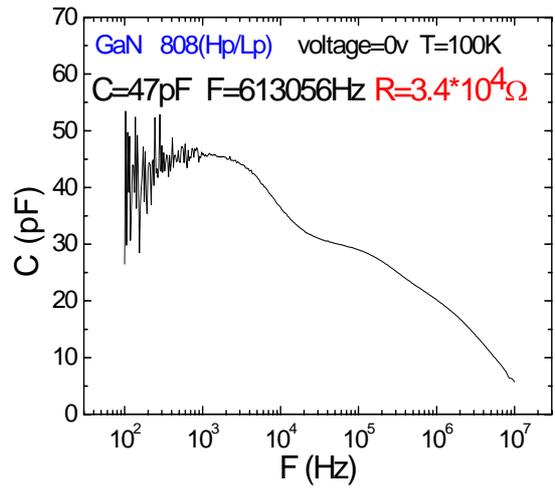
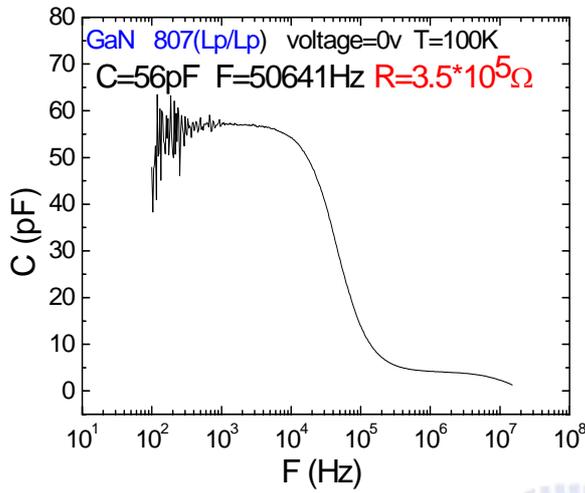


圖 4-7 量測室溫 ( $T=300\text{K}$ )  $0\text{V}$  下的 C-F 圖，由反曲點可計算出來串聯電阻值

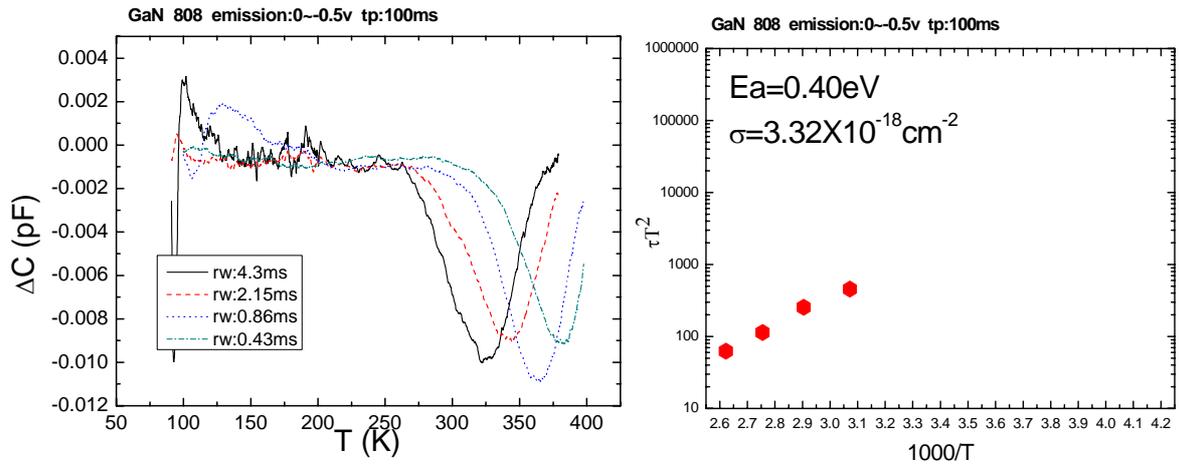


圖 4-8(a) 樣品 808 在-0.5~0~-0.5V 下的 DLTS

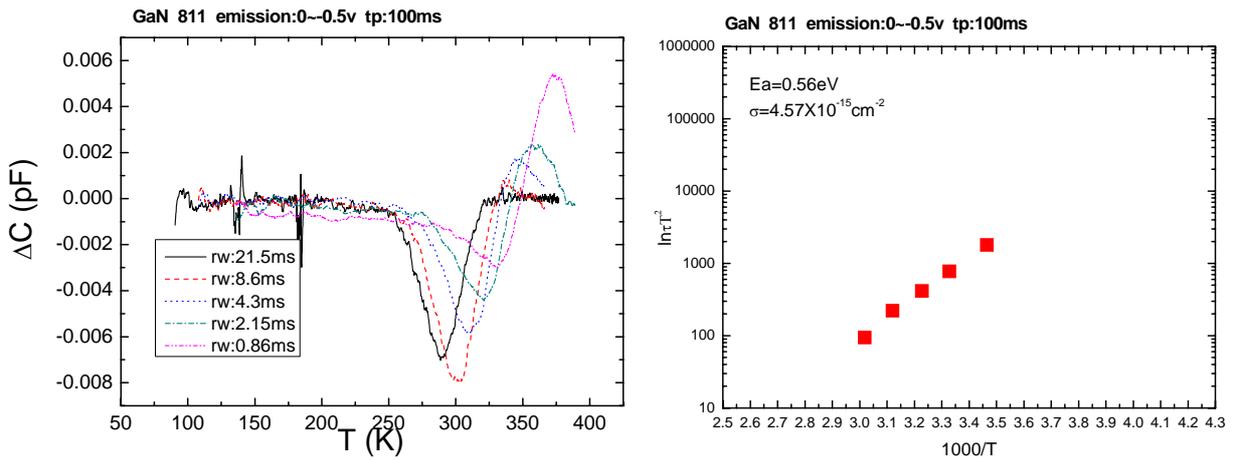


圖 4-8(b) 樣品 811 在-0.5~0~-0.5V 下的 DLTS

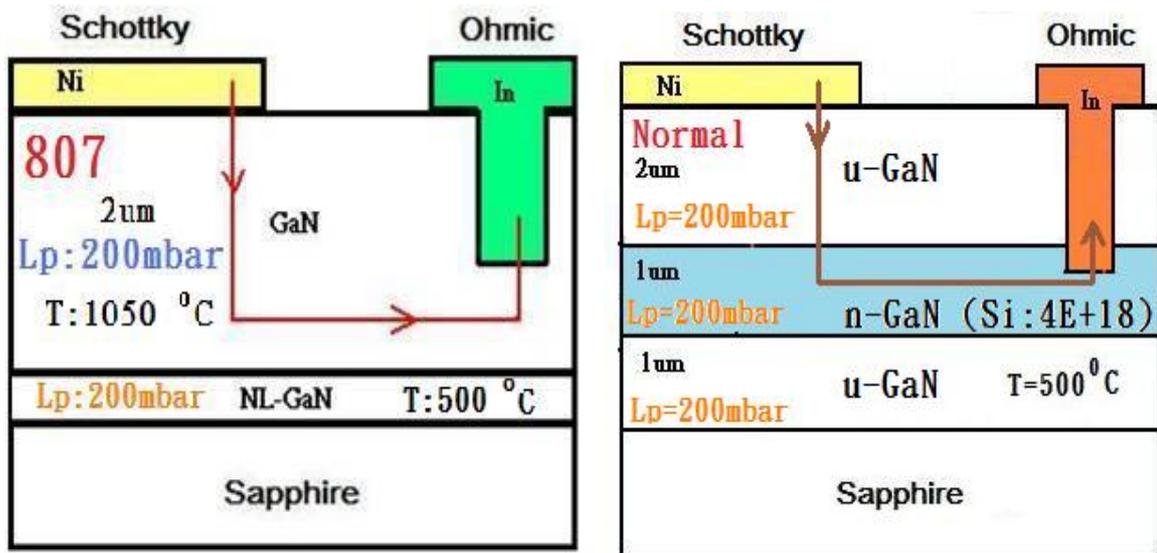


圖 4-9 樣品 normal，其成長條件與樣品 807 相似，從成核層到整片樣品磊晶的腔體壓力皆為低壓 200mbar，相異之處在於樣品 normal 為在成核層上多磊晶一層以 Si 摻雜的 n 型氮化鎵 1  $\mu\text{m}$ ，接著再成長與樣品 807 同為 2  $\mu\text{m}$  的未摻雜氮化鎵

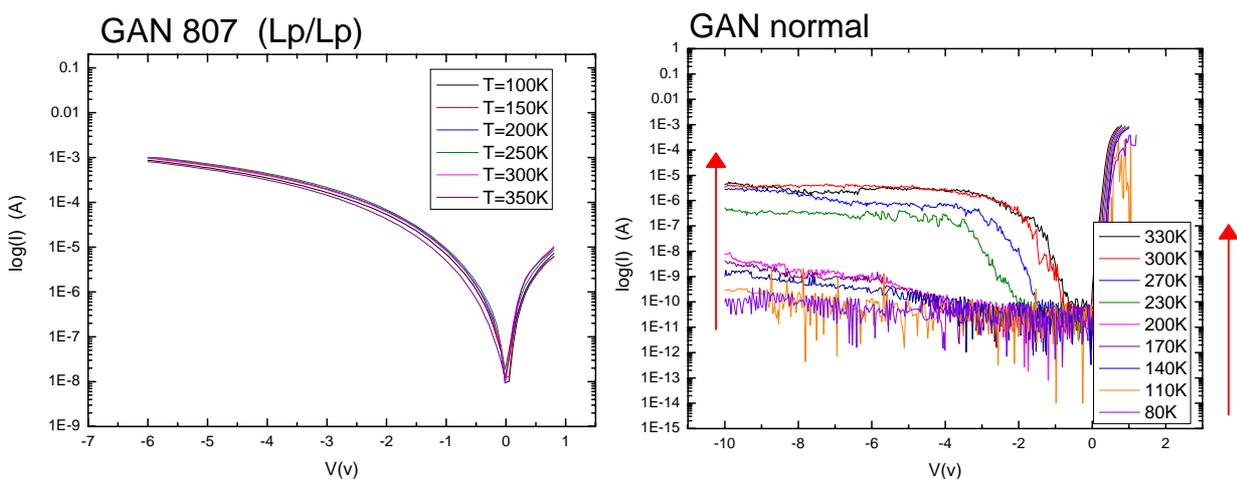


圖 4-10 樣品 normal 在成核層上多磊晶一層 n 型氮化鎵不僅有效降低其電阻值，與樣品 807 逆向電流的比較還有抑制漏電流的效應

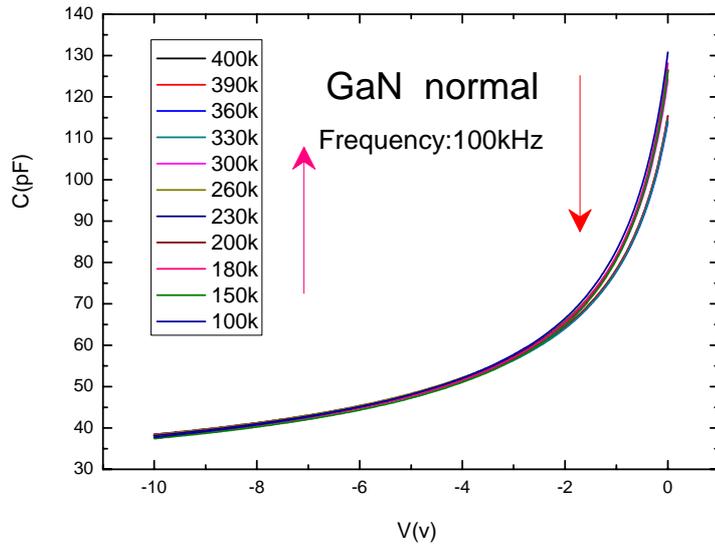


圖 4-11 樣品 normal 選取頻率  $F=100$  KHz 作變溫的 C-V 量測

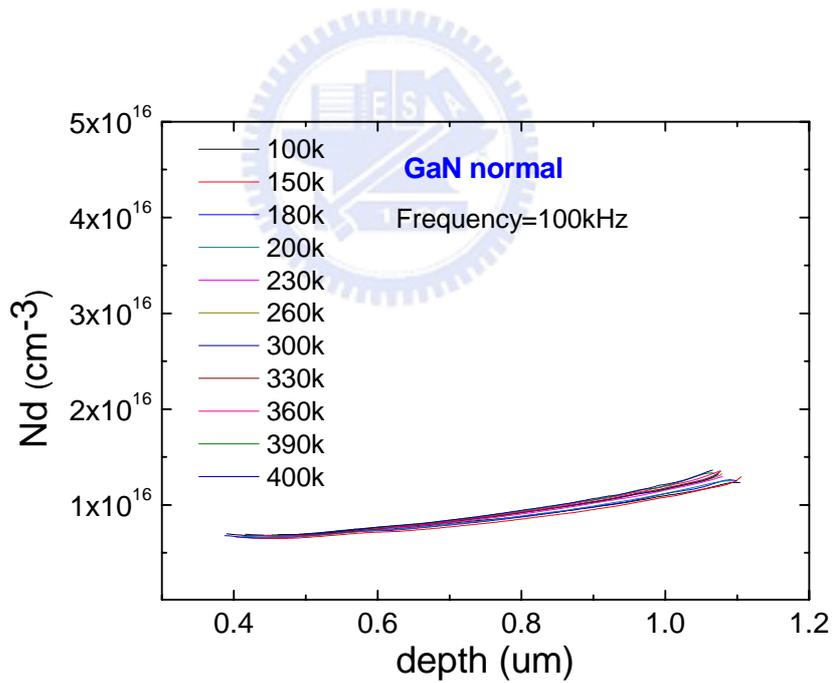
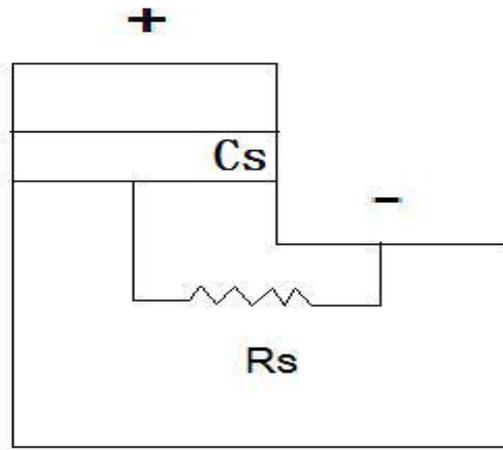


圖 4-12 樣品 normal 量測的空乏範圍為  $0.4 \sim 1.1 \mu\text{m}$ ，為我們所要研究最接近金屬接面的  $2 \mu\text{m}$  未摻雜的氮化鎵。其氮化鎵的濃度不隨量測深度而變化皆為  $N_d \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  左右



## 實際值



## 量測值

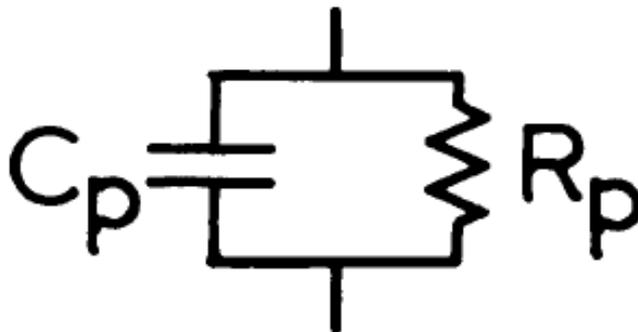


圖 4-13 在 contact 的製作上我們是將其製作成 u 型導通，所以其電容電阻是一個串聯的等效電路，然而在做 DLTS 量測時，其機台的設計是考量到低阻值的 RC 並聯電路，所以待量測樣品的電阻值會影響到電容的訊號時，此時量測到的電容值訊號已非原樣品電容值的變化，故此時必須做適當的修正。

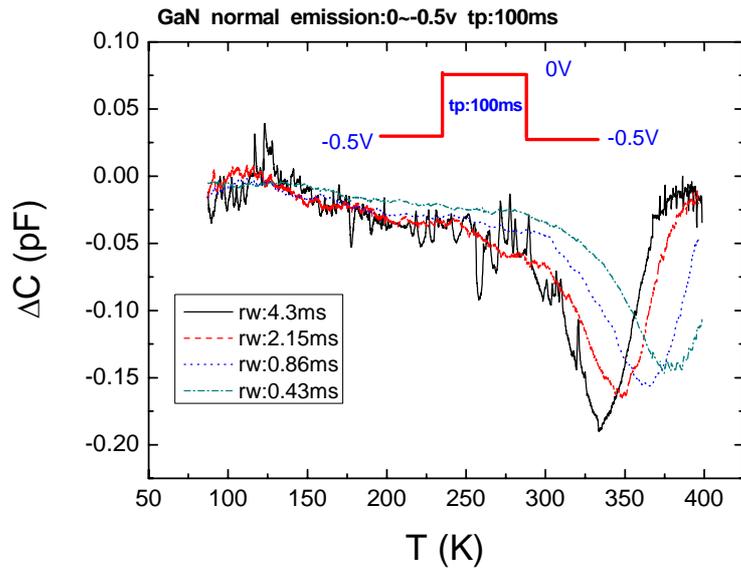


圖 4-14 DLTS 量測，filling voltage:0 V, quasi voltage:-0.5V，filling pulse width:100 ms

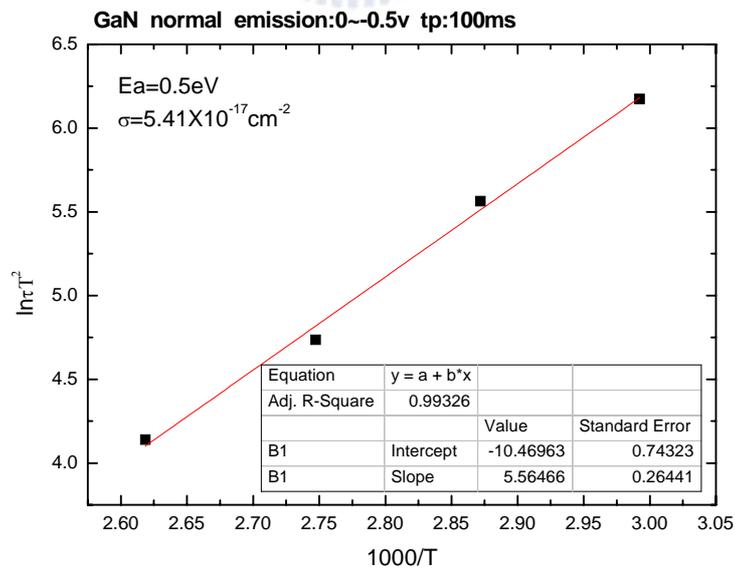


圖 4-15 從斜率擬合出缺陷能階為 0.5 eV，x 軸截距算出捕獲截面積  $\sigma_n=5.41 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$

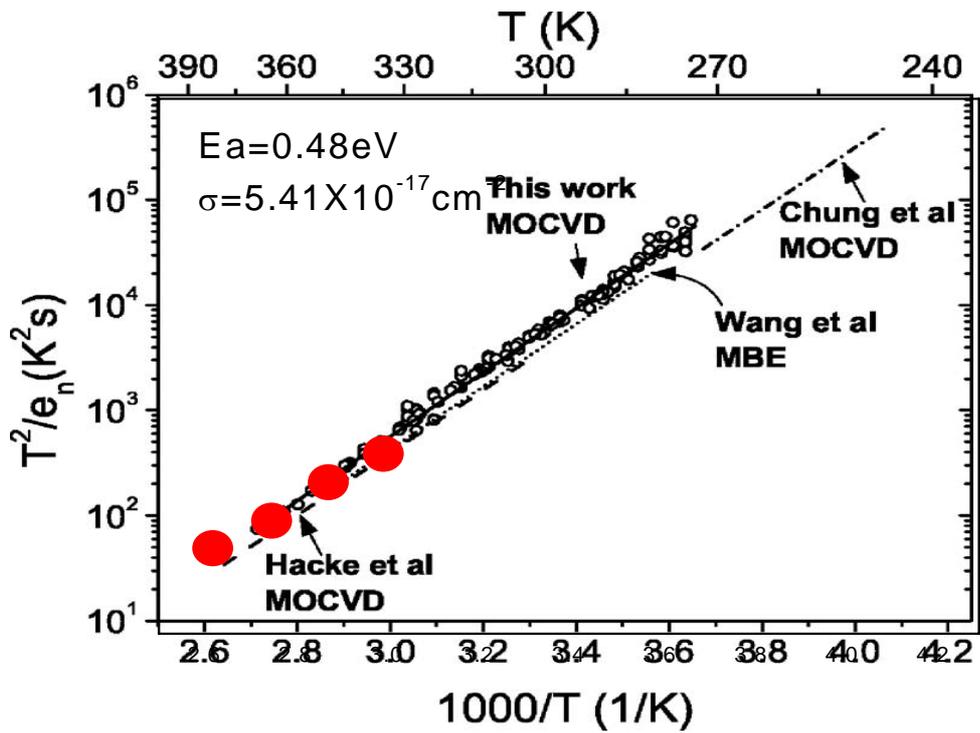
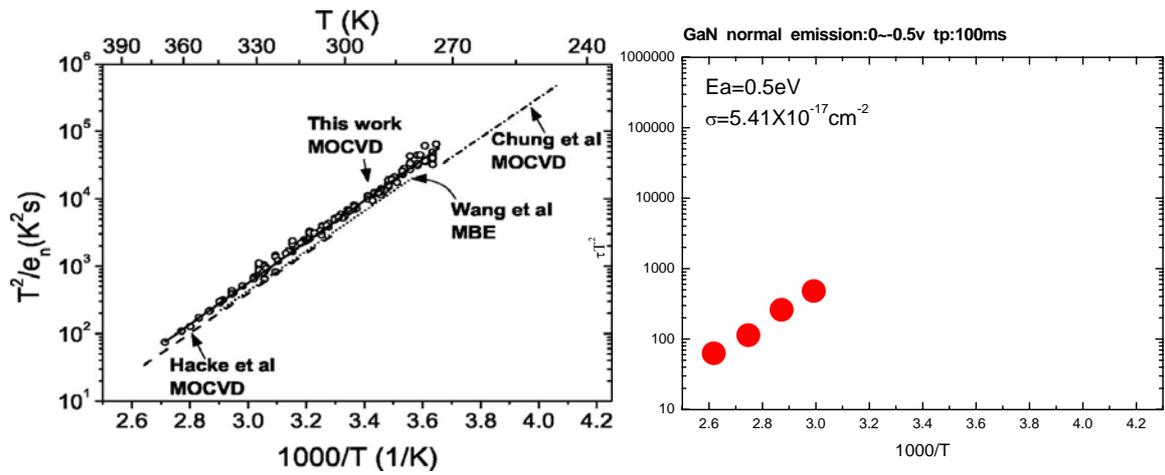


圖 4-16 此缺陷即為 Nitrogen Antisite [35]

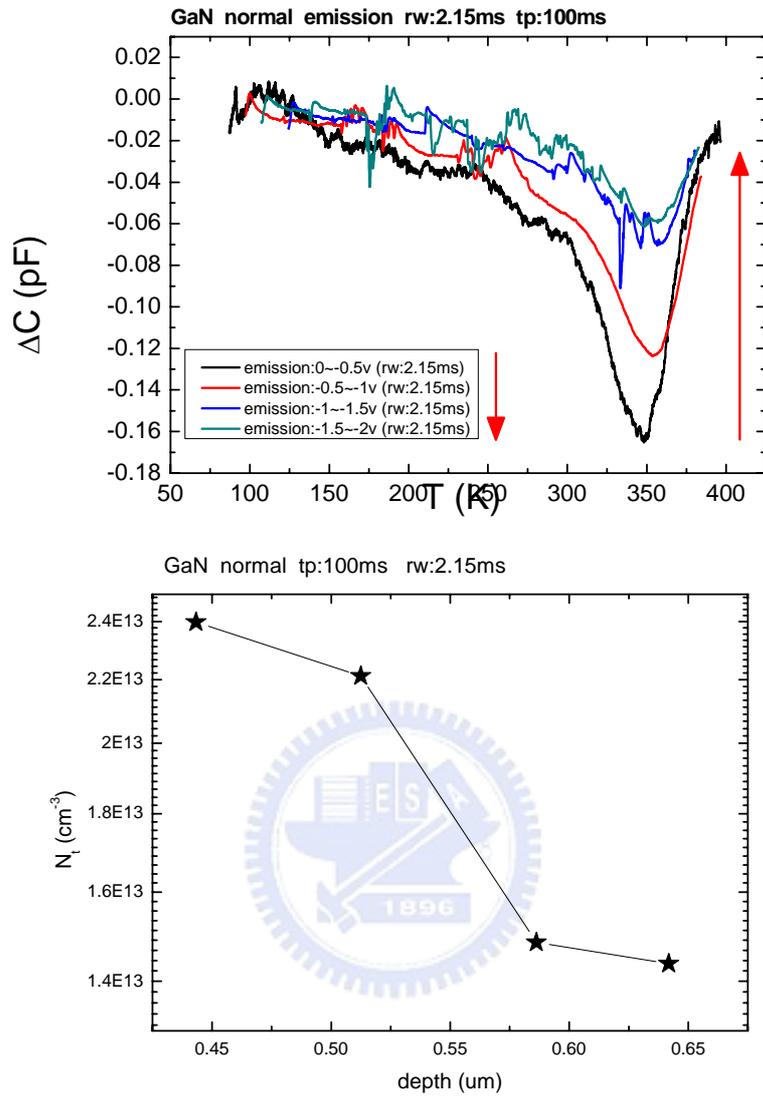


圖 4-17 Nitrogen Antisite defect 在不同深度下的 trap 濃度為  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

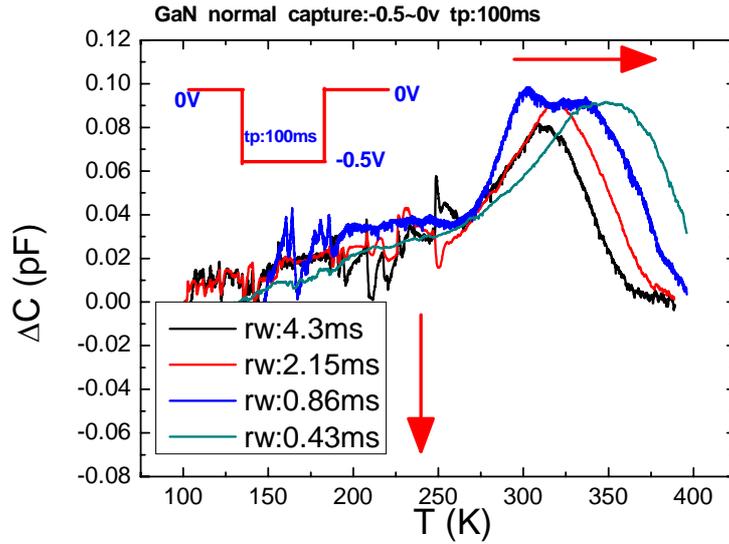


圖 4-18 DLTS 量測，filling voltage:-0.5 V , quasi voltage:0 V , filling pulse width:100 ms

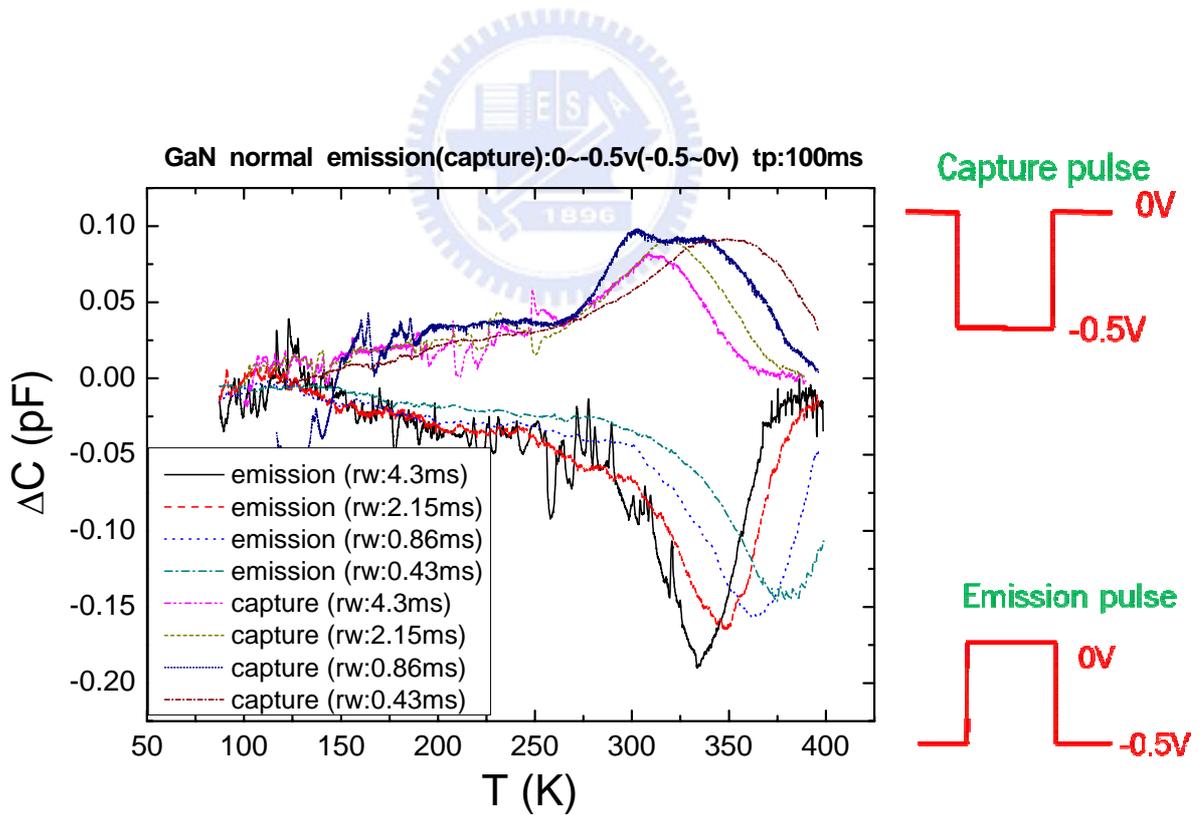
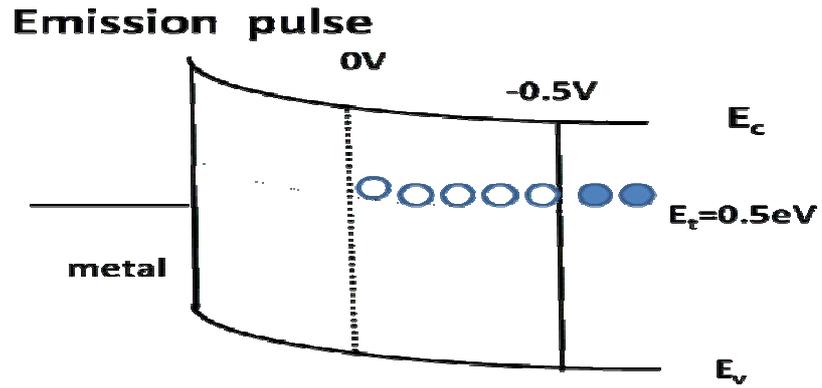
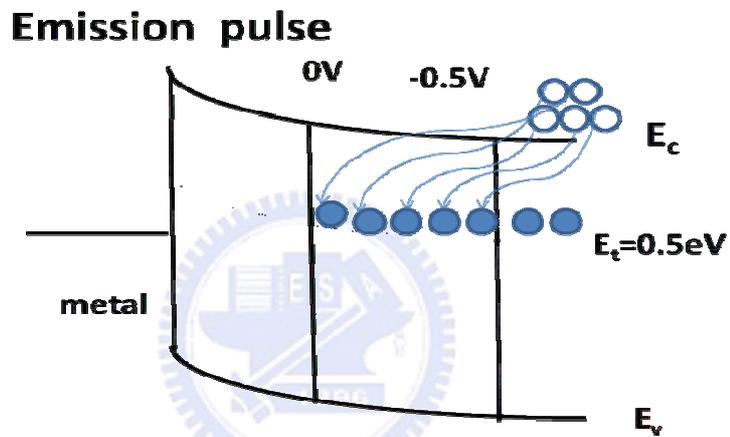


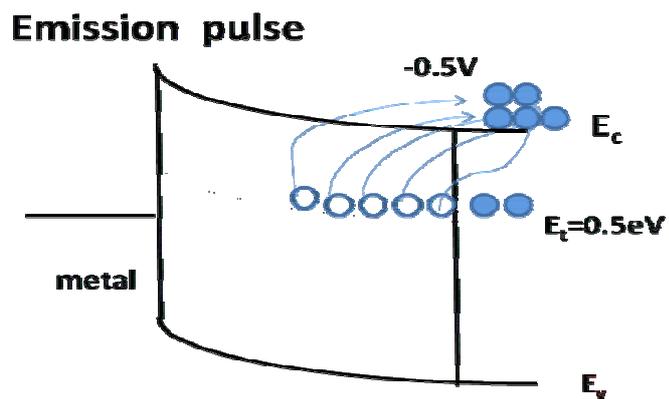
圖 4-19 顯示在兩種不同空乏機制 pulse 下對缺陷作量測，由於其時間常數皆相同，峰值溫度也差不多，故此兩種不同的量測方法皆為同一缺陷能階



(a) 空乏到-0.5V 使得空乏區內維持電中性



(b) 空乏回到 0V 使得載子灌回缺陷能階中



(c) 透過空乏層的調變回到穩態-0.5 V，此時量測載子跳出缺陷所須跨越的能障

圖 4-20 DLTS emission pulse 量測機制圖

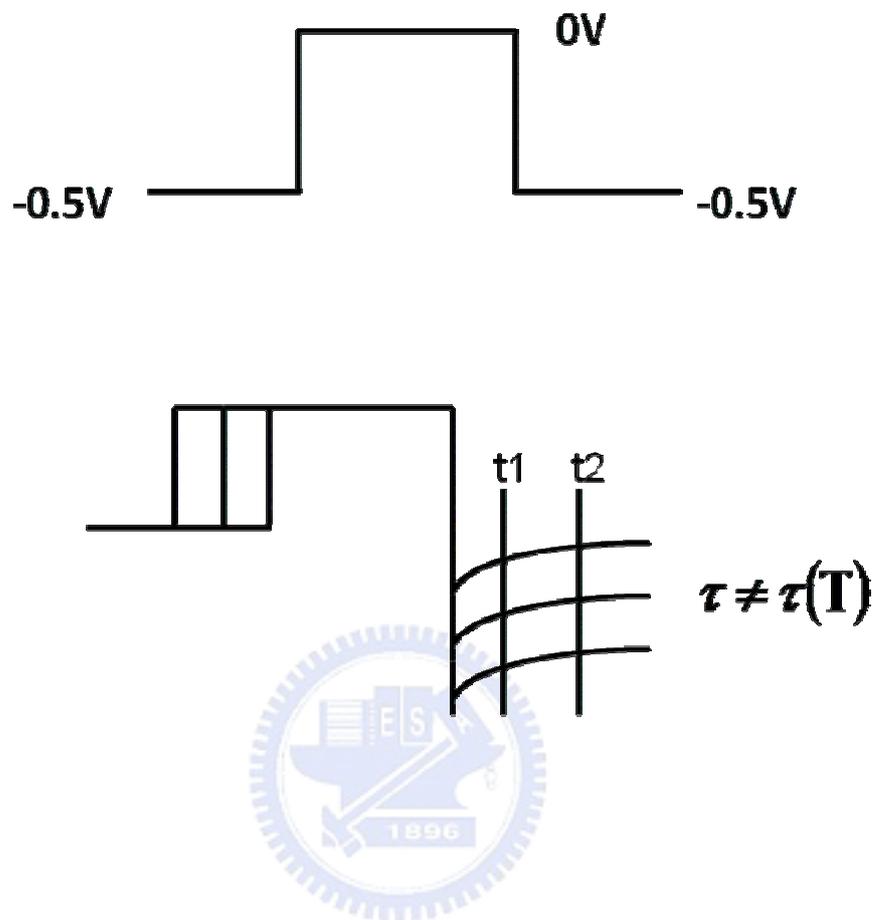


圖 4-21 調變 filling pulse width 改變灌入缺陷中載子的濃度時，電容回到穩態時的暫態電容變化，其時間常數不是一個溫度的函數

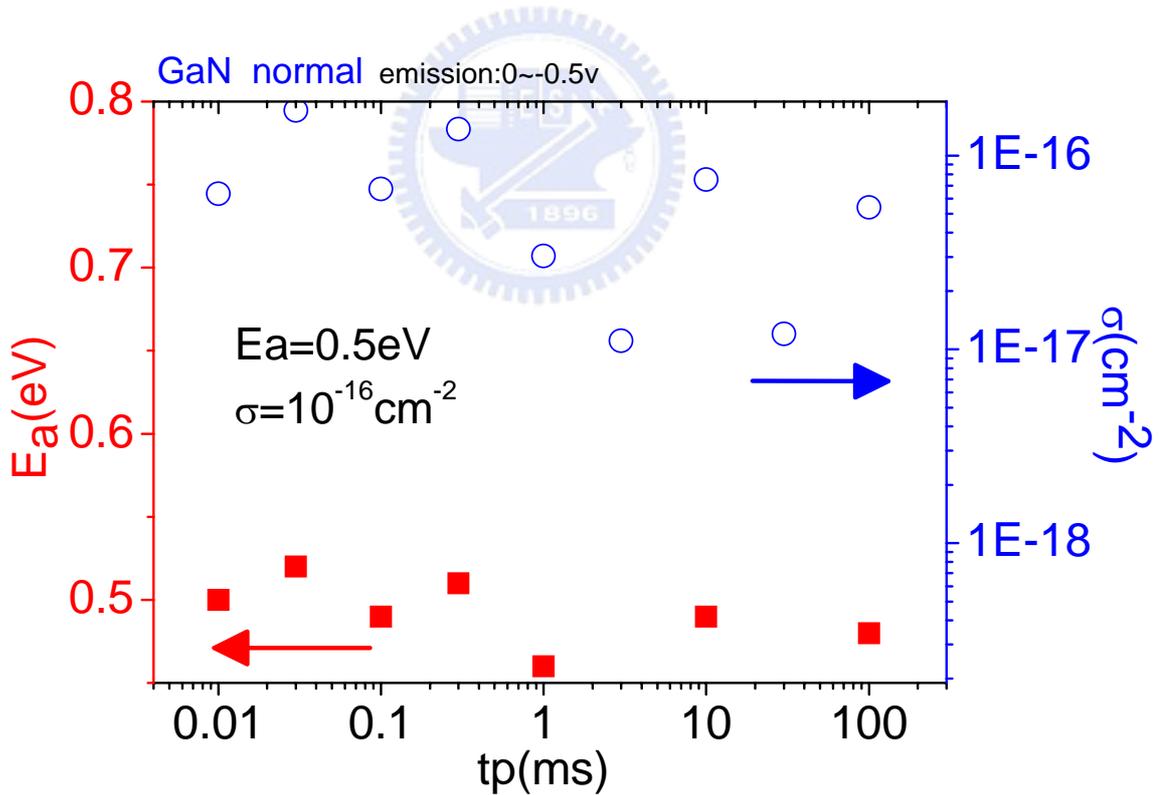
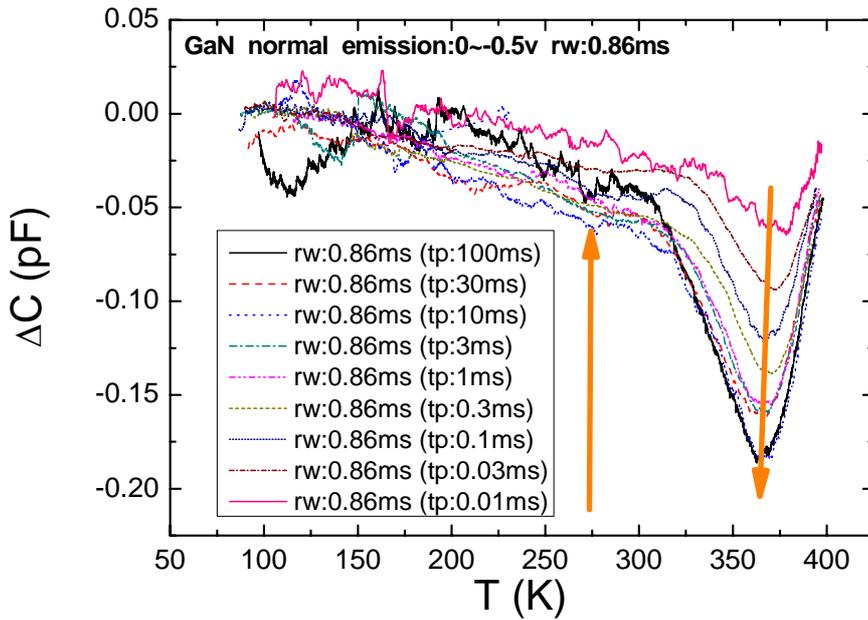
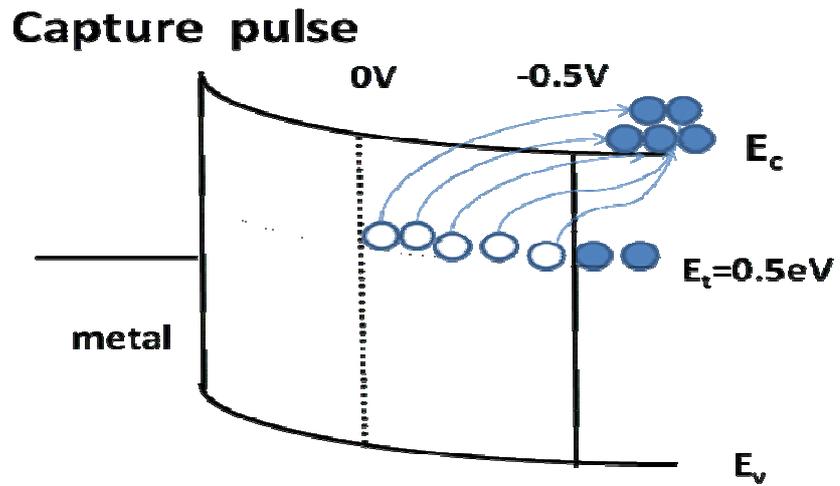
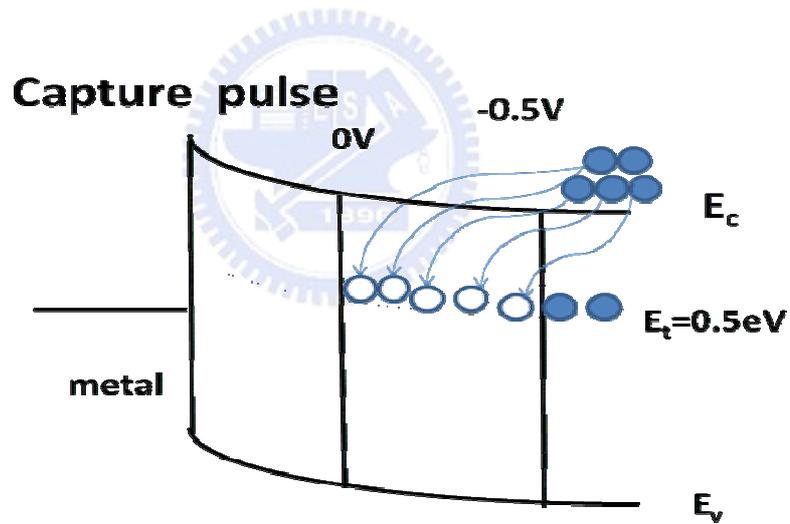


圖 4-22 emission 能障不隨載子濃度而改變皆為 0.5 eV，捕獲截面積為  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  一定值



(a) 空乏到-0.5 V 使得缺陷內必須受到空乏區為電中性的準則而將載子陸續空乏出來



(b) 調變空乏區使其空乏範圍回到穩態 0 V 下，此時缺陷從高能階跳回低能階

圖 4-23 DLTS capture pulse 量測機制圖

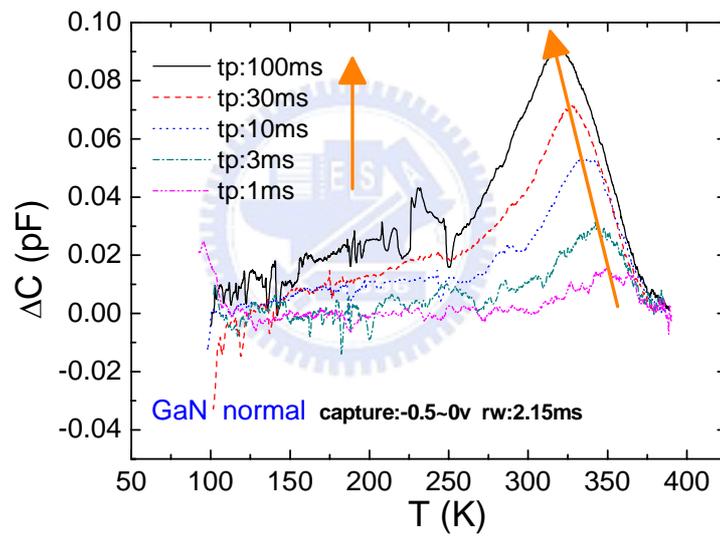
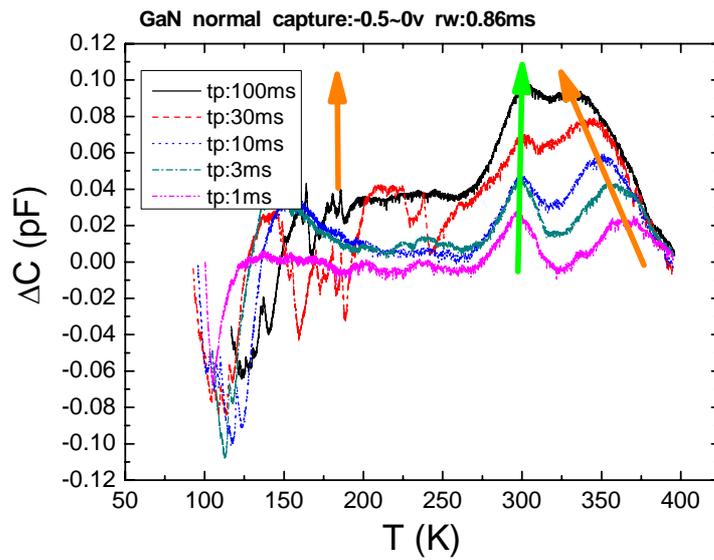


圖 4-24 調變不同的  $t_p$ ，其峰值的溫度會隨著  $t_p$  愈大而往低溫移動。上圖為 ch1 (綠色) 所量測到的實驗圖形，下圖為 ch2 (藍色) 量測到的結果，可發現低溫處的 peak 明顯不見。

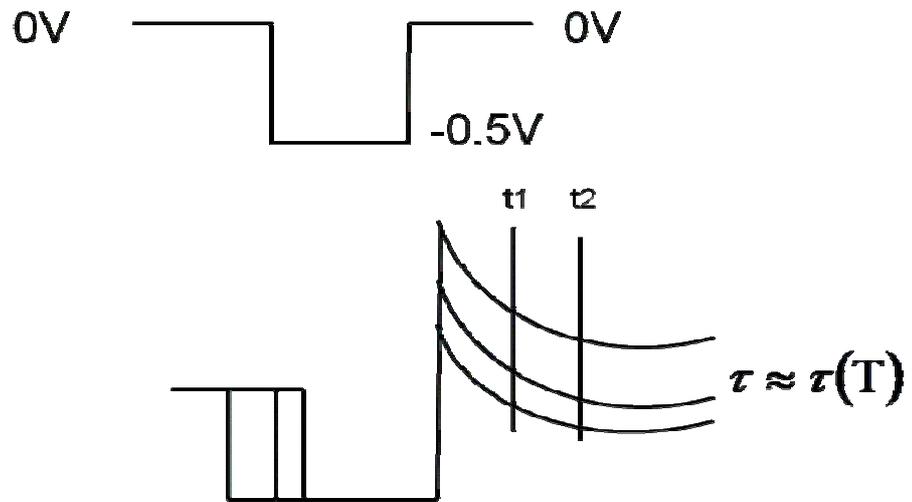


圖 4-25 電容回到穩態下的暫態電容其時間常數是一個與溫度有關的函數，也就是載子跳回缺陷時所須克服的能障將會受到缺陷內載子的濃度而改變

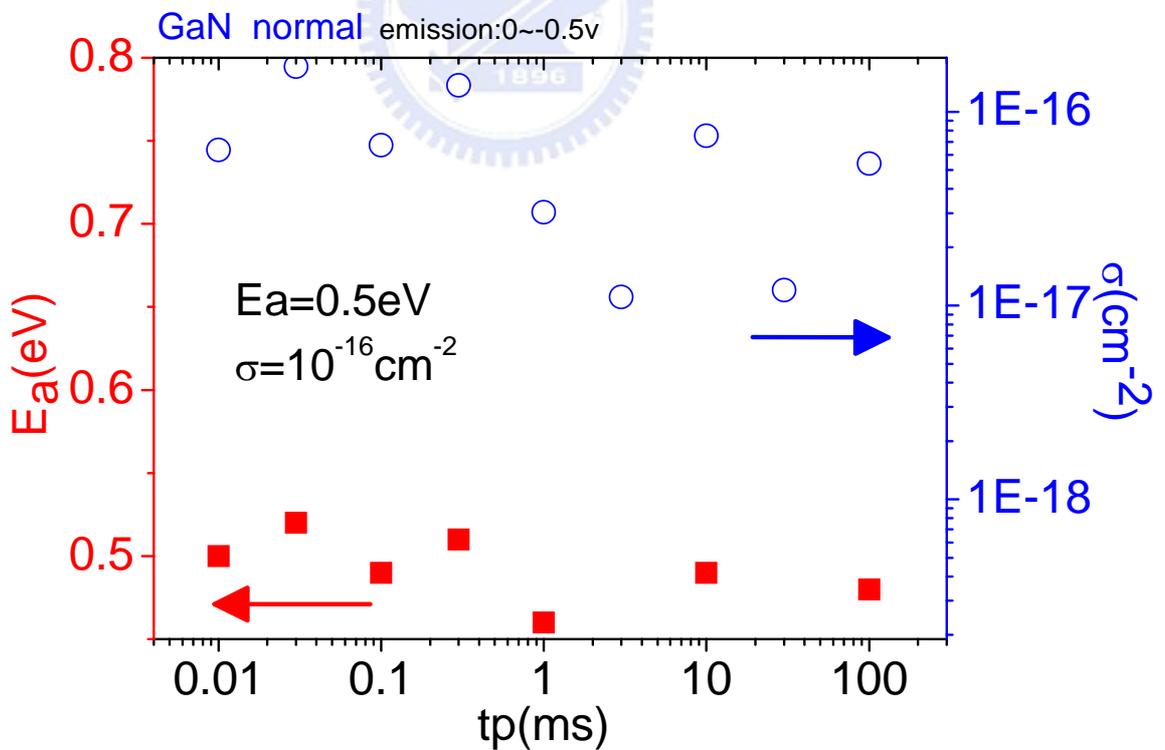


圖 4-26 位能障及捕獲截面積會隨著 filling pulse width 愈大而其值愈小，其中能障的改變量從 0.48~0.67 eV 大幅度的變化

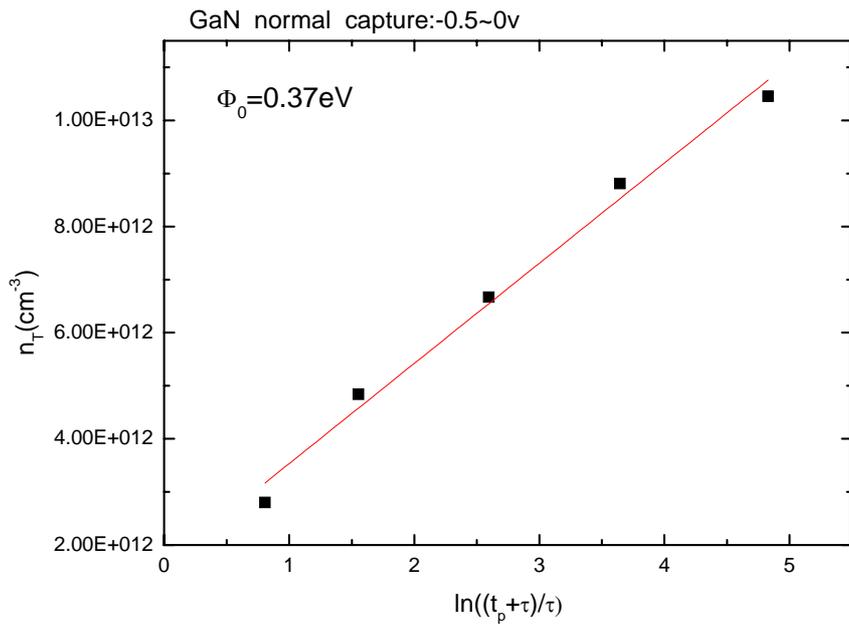


圖 4-27 根據(4.2)擬合的結果，從斜率可以進而求得缺陷內無電子時的位能障為 0.37 eV

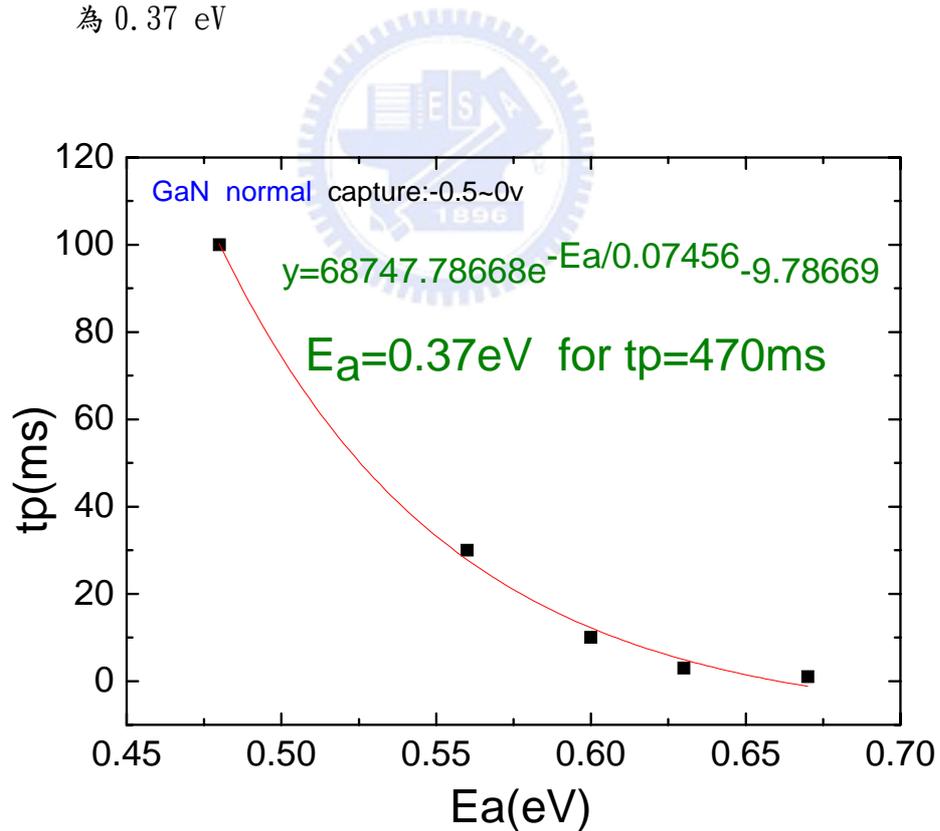


圖 4-28 位能障為 0.37 eV 時，其空乏時間需拉長到 470ms

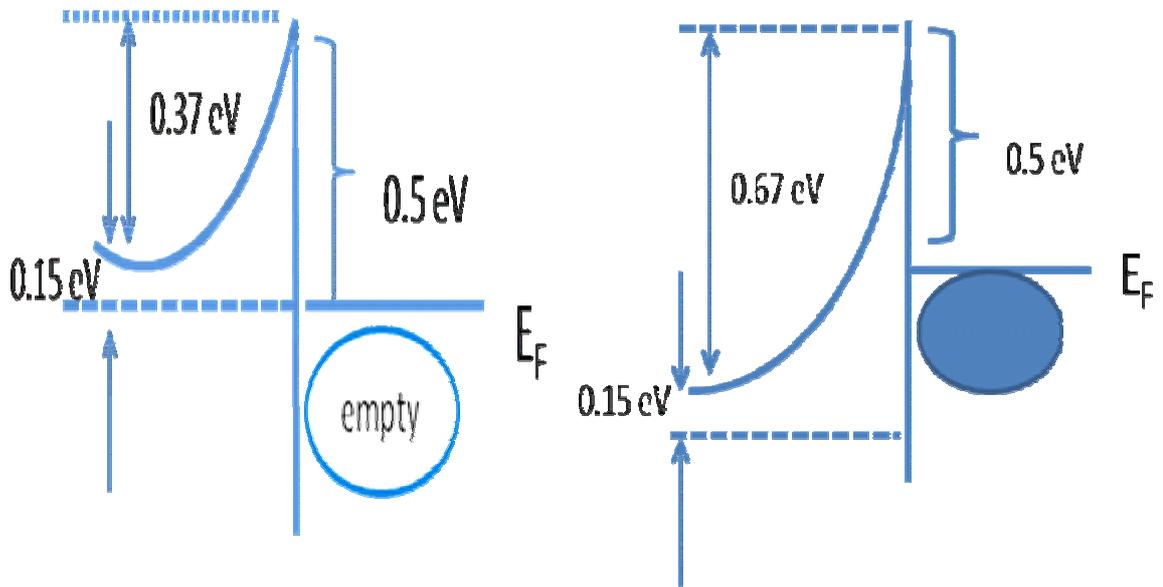
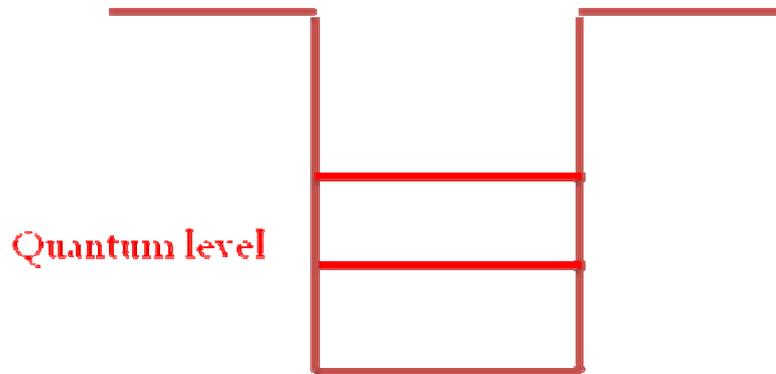


圖 4-29  $N_{Ga}$  缺陷所在能階為導帶下方 0.5 eV。Nitrogen defect clusters 會產生蕭基能障。左圖為缺陷內無載子時的能障圖，右圖為缺陷內存有載子的能障圖。

## InAs QDs



## N incorporation

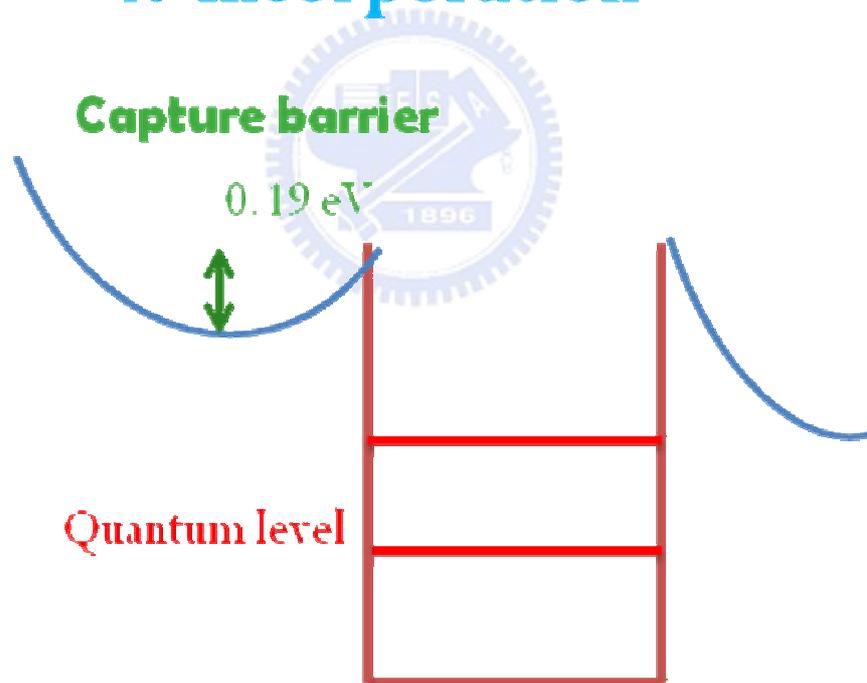


圖 4-30 引述一個 InAs Quantum Dots (QDs)的 model (圖 4-30)，在一個正常 InAs QDs 中，它只存在不連續性的 quantum level，然而透過 nitrogen 的摻雜，使得其 band 受到 QDs 內的電子濃度改變而存在一個 intrinsic barrier height 的高度

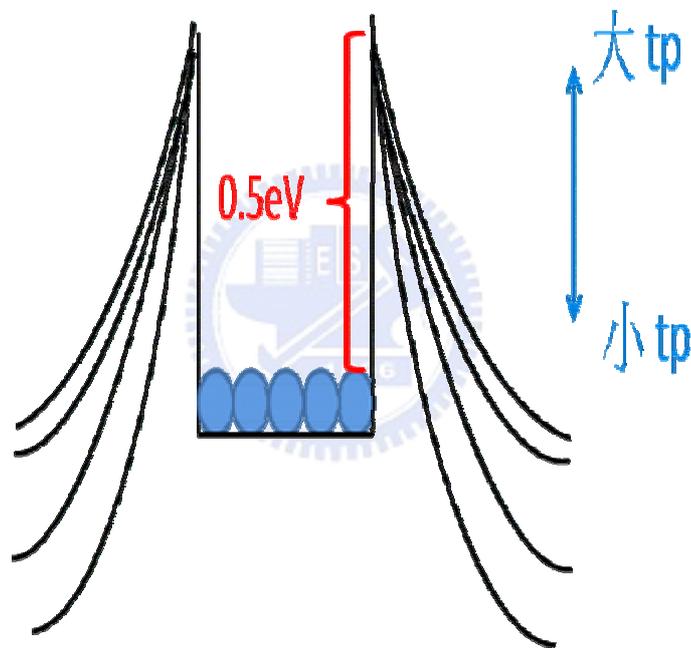
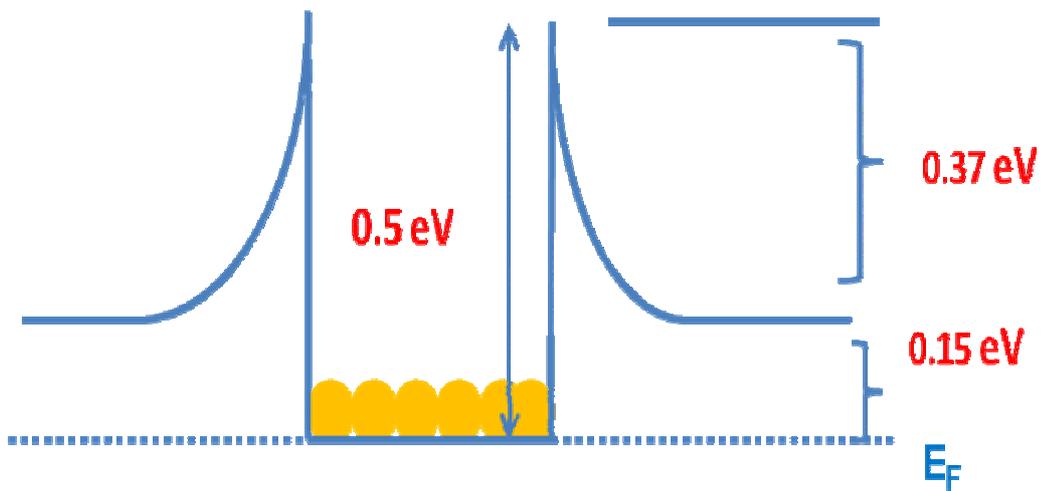


圖 4-31 缺陷所在能階為 conduction band 以下約 0.5 eV。透過缺陷對載子的捕捉能力可知此能階並非為單一缺陷，而是以群聚式的缺陷行為表現。且其 potential 會受到缺陷內載子的濃度而變化，表現出一個 dot-like defect 的行為模式。

## 第五章 結論

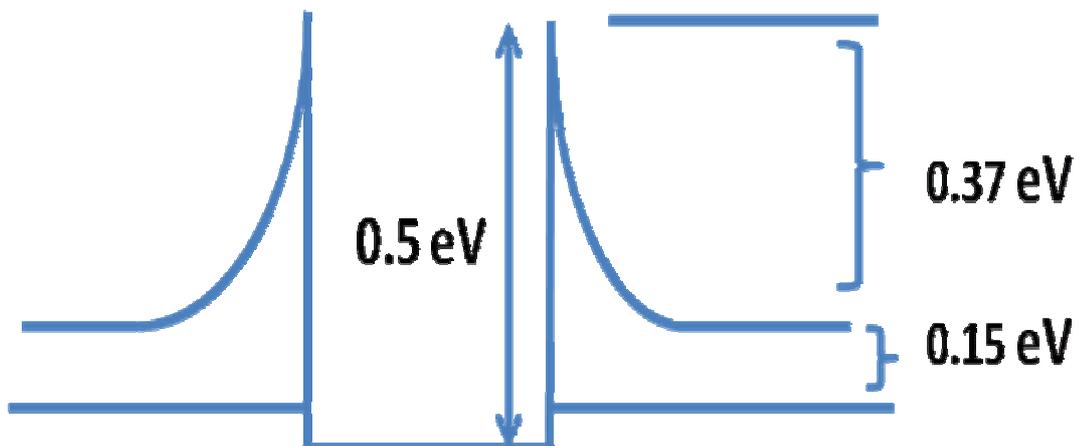
在這一系對氮化鎵材料的研究中，透過調變氮化鎵成核層上的條件，加以搭配電性量測的結果，研究出利於氮化鎵的成長條件。從 XRD 的分析及室溫下 I-V 曲線擬合串聯電阻的數值顯示出其成核層腔體條件不只以 Nakamura 提出的低溫環境，加以高壓條件對於樣品的磊晶品質確實大有改善。但受限於未摻雜氮化鎵為高阻值的材料特性，以致於電性量測時受到高阻抗因素而造成量測上的誤判。加以樣品 807、808、810 及 811 疑似有大量缺陷捕捉載子的行為而有較大漏電流的形成，從逆偏 I-V 曲線中，與溫度無關的電流變化加以低溫擬合出遠大於 1 的 ideal factor 和較小的 barrier height 皆顯示此樣品的電流傳導機制不是以 pure thermionic emission 為主，而是疑似有缺陷捕捉載子而形成的穿隧電流產生。在 C-F 量測中，樣品 807 與 810 從反曲點擬合出的樣品阻值為  $10^5 \Omega$ ，以致於在 DLTS 的量測頻率  $F=1$  MHz 其電容值受到 RC 效應而被拉至接近於零，因此在 DLTS 的量測中疑似缺陷訊號過於微弱以致於此兩片樣品無法透過量測更深入針對缺陷能階做探討。反到是樣品 808 及 811 由於其阻值降低一個數量級，因此我們可以透過在  $F=1$  MHz 時的電性量測對樣品做更進一步的探討。此兩片樣品在 DLTS 都量測到同一缺陷能階，但其缺陷訊號受到樣品阻值影響以致於有峰值反向導致主峰值的溫度有所平移甚至峰值訊號過於微弱等影響。因此，我們若想針對此缺陷能階做探討，首當其推我們必須先解決樣品阻抗對量測的影響。

為了改善實驗所量測到高阻抗的氮化鎵材料，於是我們另外磊晶一片樣品 normal，其結構與樣品 807 相似，也就是整片磊晶層皆為低壓 200 mbar 的腔體條件，其差異在於多磊晶一層 n 型氮化鎵材料於成核層和未摻雜氮化鎵的中間。實驗結果顯示此 n 型材料的磊晶層將有助於降低樣品電阻達 3 個數量級且有減少漏電流的形成。變溫 I-V 量測也顯示其電流傳導機制是以 pure thermionic emission 為主，故此樣品的研究效應大於另外四片。

由於我們都知道氮化鎵因為其本質缺陷--氮錯位的存在，而使得藍光二極體的發光效率降低。於是透過此片樣品 normal 的研究，我們藉由 DLTS 量測出此缺陷能階位於導電帶下方 0.5 eV，捕獲截面積為  $10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ ，並且此能階將不受到缺陷內電子濃度影響而改變。

為了更進一步研究此缺陷的電性行為，我們透過 DLTS 量測載子跳回缺陷時所需克服的能障。藉由調變 filling pulse width，可發現其能障會受到缺陷內載子濃度的增加而變小，引用 Tadeusz Wosinski[1]所提出的缺陷理論分析，進而求得缺陷內無電子為 empty state 時的能障高度為 0.37 eV，參考文獻指出此缺陷疑似為氮原子取代鎵空穴而成 ( $N_{Ga} \leftrightarrow V_{Ga} + N_i$ )。於是我們大膽假設此缺陷會產生一個類似 Schottky 的 intrinsic barrier height 為 0.52 eV ( $\phi_{B0} = V_{bi} + \phi_n = 0.37 + 0.15$ )，於是，我們認定此缺陷同時具有 emission 等於 capture 的相同能障。

引述 InAs QDs 的模型，此結構透過 Nitrogen 的摻雜，會使得其 band 受到 QDs 內電子濃度影響而產生一個 intrinsic barrier height，套用此模型觀念於我們所量測到的缺陷能階，認定此缺陷由於只有一個穩態能階為 0.5 eV，又其會產生一個 barrier 且其能障會受到缺陷內電子濃度影響，進而計算出其 intrinsic barrier height 為 0.52 eV，表現出 dot-like defect 的電性特質。



## 第六章 參考文獻

- [1] Tadeusz Wosinski, "Evidence for the electron traps at dislocations in GaAs crystals" J. Appl. Phys., Vol. 65,1566 (1989)
- [2] Jonathan Michael Hayes MSci, "Raman Scattering in GaN, AlN,AlGaN: Basic Material Properties, Processing and Devices"(2002)
- [3] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, J. Appl. Phys., Vol. 76 , 1363, (1994)
- [4] T. Lei, K. F. Ludwig, T. D. Moustakas, J. Appl. Phys., Vol. 74, 4430 (1993)
- [5] H. Amano, N. Sawaki, and I. Akasaki," Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer" Appl. Phys. Lett. vol.48,353 (1986)
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 12, L2112 (1989)
- [7] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki: J. Cryst. Growth 98(1989) 209.
- [8] Shuji Nakamura," GaN Growth Using Buffer Layer" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 10A, L1705 (1991)
- [9] P. Boguslawski , E. L. Briggs and J. Bernholc "Native defects in gallium nitride, Phys. Rev. B ,Vol.51, 17255 (1995).
- [10] K. Hiramatsu, T. Detchprohm, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 4, 1528 (1993)
- [11] A. C. Warren, J. M. Woodall, J. L. Freeouf, D. Grischkowsky "Arsenic precipitates and the semi-insulating properties of GaAs buffer layers grown by low-temperature molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett. Vol. 57,1331 (1990)
- [12] W. Schroter, J. Kronewitz, U. Gnauert, F. Riedel, and M. Seibt, " Bandlike and localized states at extended defects in silicon", Phys. Rev. B ,Vol.52, 13726 (1995).
- [13] W.D. Nix and B.M. Clemens, "Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films", Journal of Materials Research, Vol. 14, 3467(1999)
- [14] T. L. Tansley and R. J. Egan "Point-defect energies in the nitrides of aluminum , gallium, and indium", Phys. Rev. B ,Vol.45, 10942 (1992).
- [15] "Semiconductor Physics and Devices" by Donald A. Neamen, third edition , Chapter 9, "Metal-Semiconductor and Semiconductor Heterojunctions"
- [16] A. C. Schmitz, A. T. Ping, M. Asif Khan, Q. Chen, J. W. Yang, and I. Adesida, " Metal Contacts to n-Type GaN ", Journal of Electronic Materials, Vol.27, No.4(1998)
- [17] C. A. Mead and W. G. Spitzer, "Fermi Level Position at Metal-Semiconductor

- Interfaces”, Phys. Rev. B, Vol.134, A713 (1964).
- [18] A. M. Cowley and S. M. Sze, ”Surface States and Barrier Height of Metal Semiconductor System”, J. Appl. Phys, Vol.36,3212(1965)
- [19] D. Pugh, ” Surfaces States on the <111> Surfaces of Diamond”, Phys. Rev. Lett. Vol. 12,390(1964)
- [20] E. Schibli and A. G. Milnes, ” Effects of deep impurities on n<sup>+</sup>p junction reverse biased small-signal capacitance”, Solid-St. Electron. Vol.11,323(1968)
- [21] G. I. Roberts and C.R. Crowell, ” Capacitance Energy Level Spectroscopy of Deep-Lying Semiconductor Impurities Using Schottky Barriers”, J. Appl. Phys. Vol.41,1767(1970)
- [22] W. G. Oldham and S. S. Naik, ” Admittance of p-n junctions containing traps ”, Solid-St. Electron. Vol.15,1085(1972)
- [23] T. Mattila, A. P. Seitsonen, and R. M. Nieminen, ”Large atomic displacements associated with the nitrogen antisite in GaN” Phys. Rev. B, Vol. 54,1474 (1996)
- [24] D.V. Lang, “Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors”, J. Appl. Phys. Vol.45, 3023 (1974).
- [25] Dieter K. Schroder, “Semiconductor Material and Device Characterization”-2nd ed. (New York :Wiley 1998).
- [29] J. H. Jang, A. M. Herrero, B. Gila, C. Abernathy, and V. Craciun, ” Study of defects evolution in GaN layers grown by metal-organic chemical vapor deposition” J. Appl. Phys., Vol. 103, 063514 (2008)
- [30] H. K. Cho, C. S. Kim, and C. H. Hong, ” Electron capture behaviors of deep level traps in unintentionally doped and intentionally doped n-type GaN” J. Appl. Phys., Vol. 94,1485 (2003)
- [31] H. K. Cho, K. S. Kim, and C. H. Hong, H. J. Lee, ” Electron traps and growth rate of buffer layers in unintentionally doped GaN” Journal of Crystal Growth, Vol. 223, 38-42 (2001)
- [32] T. Wang, T. Shirahama, H. B. Sun, H. X. Wang, J. Bai and S. Sakai, ” Influence of buffer layer and growth temperature on the properties of an undoped GaN layer grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition” Appl. Phys. Lett. Vol.76,2220(2000)
- [33] A. Krtschil, H. Witte, M. Lisker, and J. Christen, ” Analysis of deep traps in hexagonal molecular beam epitaxy –grown GaN by admittance spectroscopy” J. Appl. Phys., Vol. 84,2040 (1998)
- [34] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, ” Analysis of deep levels in n-type GaN by transient capacitance methods” J. Appl. Phys., Vol. 76,304 (1994)
- [35] Julien Pernot and Pierre Muret, ” Electronic properties of the E<sub>c</sub>-0.6 eV electron trap in n-type GaN” J. Appl. Phys., Vol. 103,023704 (2008)

- [36] Z-Q. Fang and D. C. look, W. Kim and Z. Fan, A. Botchkarev and H. Morkoc,” Deep centers in n-GaN grown by reactive molecular beam epitaxy” Appl. Phys. Lett. Vol.72,2277(1998)
- [37] Z.-Q. Fang, J.W. Hemsley and D. C. look,” Electron-irradiation-induced deep level in n-type GaN” Appl. Phys. Lett. Vol.72,448(1998)
- [38] W. I. Lee and T. C. Huang,” Effects of column III alkyl sources on deep levels in GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy” Appl. Phys. Lett. Vol.67,1721(1995)
- [39] W. Gotz and N. M. Johnson,” Deep level defects in n-type GaN” Appl. Phys. Lett. Vol.65,463(1994)
- [40] Peter Hacke, Atsuyoshi Maekawa, Norikatsu Koide, Kazumasa Hiramatsu,” Characterization of the Shallow and Deep Levels in Si Doped GaN Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy” Jpn. J. Appl. Phys. Vol.33,6443(1994)
- [41] A. Broniatowski, A. Blosser, P. C. Srivastava and J. C. Bourgoin. “Transient capacitance measurements on resistive samples” J. Appl. Phys. Vol.54,2907(1983)

