

# 第一章 序論

近幾年III-V族半導體材料已成為熱門的光電材料。常見的氮化鎵（GaN）樣品，主要是屬於直接能階（direct band gap），且在室溫下能隙高達 $3.4\text{ eV}$ ，因此被廣泛運用在藍光二極體元件上。若以鋁（Al）、鎵（Ga）、銦（In）、氮（N）形成三元或四元混晶材料，則可調變的能隙將達 $2.0\sim 6.2\text{ eV}$ ，發光範圍涵蓋了紫外光與整個可見光。隨著光電半導體技術研發日異月新，各式各樣新型產品陸續誕生，如藍綠二極體、光纖寬頻網路、DVD、高亮度LED等，此外還應用在高電子遷移率電晶體、紫外光感測元件，一些具高頻、高溫、高功特質的產品元件也將持續引起廣泛的興趣研究。



成長氮化鎵（GaN）薄膜，一般是利用分子束磊晶（MBE）及有機金屬氣相磊晶（MOVPE）方式，以藍寶石（sapphire）為基板成長，不過由於氮化鎵薄膜與基板材料間的晶格大小不匹配以及熱膨脹係數的不同<sup>(1)</sup>，會造成氮化鎵薄膜中存在高濃度的缺陷，這樣的缺陷會影響薄膜的特性，例如位於缺陷處的斷裂會增加自由載子的結合機率，而降低了元件的發光效率，且會形成較高的雜質補償率（compensation rate），使的電子遷移率降低；為了解決這些問題，有的會先成長一層AIN做為緩衝層（buffer layer）...等等，逐一克服這些問題，才能有效製備出高品質的氮化鎵薄膜。

磊晶品質對其材料及元件之電性與光性有很大影響。這些由雜質和晶體不完美所產生的缺陷，若是屬於淺值能階缺陷，則位於其上的電子或電洞能很快就躍遷至導帶或共價帶形成自由電子或自由電洞，決定了塊材載子之形成。若是屬於深值能階缺陷，則其電子或電洞因不易躍遷至導帶或共價帶，往往形成抓住電子或電洞的陷阱（trap），或是電子電洞產生或複合中心，進而影響帶電載子之生命週期、遷移率及導電性。當深值能階缺陷做為電子電洞複合中心時，可能造成電子與電洞的非發光性結合，而影響發光元件的發光效率。因此，氮化鎵薄膜的特性量測及缺陷量測分析，對於開發高亮度藍光二極體相當重要。



一般傳統理想金屬-半導體接面所形成的蕭基能障高度（schottky barrier height）是一定值，但實際上在半導體表面會存在一層薄薄的氧化層，表面原子排列因週期性中斷產生一些斷鍵，表面附著其他粒子，或是其他表面缺陷，在此我們將上述因素統稱為表面能態效應（surface state effect），是會使的蕭特基能障高度改變。當製作蕭特基二極體時，為了獲得較理想的特性，會想辦法去除表面氧化層的作用，藉以得到最佳的樣品表面。因此，會使用一些溶液（如鹽酸、硫化銨...等）先去除表面氧化物，再藉由量測蕭特基二極體的電容-電壓（ $C-V$ ）特性，分析表面能態（surface state）對  $C-V$  特性的影響，

看看與表面處理關聯性及其影響程度為何。

本論文的安排第一章是序論，第二章是實驗理論和背景，第三章是樣品製備與實驗架構，第四章是樣品實驗結果分析與討論，第五章則將實驗結果做個總整理。



## 第二章 實驗理論和背景

### 2-1 蕭基二極體電流傳導機制理論

在蕭基二極體中電流傳導機制大概有下列四種<sup>(2)</sup>：

- (1) 輽子因熱激發躍過能障到達金屬
- (2) 輽子利用穿隧(tunneling)過能障
- (3) 輽子在空乏區內進行復合或產生
- (4) 少數載子注入，然後在中性區內進行復合

圖 2-1 是 n 型半導體在順偏電壓下的四種電流機制的示意圖。以下將對(1)和(2)的情形來討論：

載子除了一般熱激發越過能障的機制之外，亦可利用量子穿隧的方式越過能障。在低溫下，接近費米能階的電子由半導體穿隧到金屬的這個過程稱為場發射<sup>(3)</sup> (field emission)，圖 2-2 是在順偏及逆偏之下電子穿隧的管道。而在較高溫下，有很多電子的能量比費米能階來的高，此時它們所看到的能障比原先的薄且小，因此這些電子可由能障的較高處穿隧到金屬，此過程稱為熱場發射(thermionic field emission)。若溫度再高，電子有足夠的能量可達能障的頂端而直接以熱激發的方式到達金屬那端，此即為熱激發電流(thermionic emission current)。Padovaniand 和 Stratton<sup>(4)</sup> 及 Crowell 和 Rideout<sup>(5)</sup> 對蕭基能障的穿隧電流有詳盡的討論；他們指出 J-V 曲線在順偏壓下會符合下列

關係式：

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{E_0}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)\right] \quad (2-1)$$

在順偏壓夠大時，使得  $\exp\left(\frac{-qV}{kT}\right) \ll 1$ ，則上式可近似成

$$J \approx J_0 \exp\left(\frac{qV}{E_0}\right) \quad (2-2)$$

其中  $E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)$ ，而  $E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \left(\frac{N_D}{m^* \varepsilon_s}\right)$

$J$ ：電流密度

$q$ ：電子的電荷量

$k$ ：波茲曼（Boltzmann）常數

$T$ ：量測溫度

$h$ ：普朗克（Plank）常數

$m^*$ ：電子的等效質量

$\varepsilon_s$ ：半導體的介電常數

$N_D$ ：位於介面上提供離子化電子的摻雜濃度

其中  $J_0$  是一個較不隨偏壓變化的量，它是由溫度、能障高度與半導體參數所組成的複雜關係式。

圖 2-3 為  $E_0$  對  $kT$  作圖，在低溫時， $E_0 \gg kT$ ， $E = E_{00}$  為一定值，因此  $\ln J$  對  $V$  作圖斜率為定值，即和溫度無關（field emission）。在高

溫時， $E_0 \ll kT$ ， $E_{00} \approx kT$ ， $\ln J$  對  $V$  作圖斜率為  $q/kT$ ，即為熱激發的電流傳導機制 (thermionic emission)。而在一般的情形，斜率為

$q/nkT$ ，而  $n = \frac{E_{00}}{kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)$  (thermionic field emission)。

在高溫熱激發電流的情形時，若考慮串聯電阻，蕭特基二極體的  $J - V$  關係式如下：

$$J = J_s \exp\left[\frac{q(V - R_s I)}{nkT} - 1\right] \quad (2-3)$$

當偏壓值較小使得電流不大且偏壓值不小於  $3kT/q$  的情形下，(2-3)

式可近似為：

$$J \approx J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (2-4)$$

其中飽和電流密度  $J_s$  為：

$$J_s = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right) \quad (2-5)$$

$A^*$  : Richardson 常數

$\phi_b$  : 能障高度

$R_s$  : 串聯電阻

若將 (2-5) 式取自然對數則

$$\ln\left(\frac{J_s}{T^2}\right) = \ln A^* - \frac{q\phi_b}{kT} \quad (2-6)$$

因此，對  $\ln\left(\frac{J_s}{T^2}\right)$  與  $\frac{1}{T}$  作圖，由其斜率可得  $\phi_b$ 。

## 2-2 深植能階暫態電容

對於一個蕭基二極體或是步階分布 (step) 的 p-n 二極體而言，它們的空乏區暫態電容可以表示成：

$$\frac{C}{A} = \sqrt{\frac{q\epsilon_s}{2}} \sqrt{\frac{N_{SCR}}{(V_{bi} - V - kT/q)}}$$
 (2-7)

其中  $C$ ：量測的電容、 $A$ ：二極體上電極的有效面積、 $q$ ：電子的電荷量、 $\epsilon_s$ ：半導體的介電常數、 $V_{bi}$ ：內建電位、 $V$ ：外加偏壓、 $N_{SCR}$ ：空乏區內的靜電荷密度(空間電荷區的離子雜質濃度:ionized impurity concentration in the space- charge region)。

在 n 型半導體材料中，摻雜濃度  $N_D$  的帶電狀態是正電性可表示為  $N_D^+$ ，如果深層能階  $N_T$  是屬於受體型態 (acceptor-like)，被電子佔據時，深層能階的帶電狀態 (charge state) 是負電性： $n_T^-$ ，因此在空乏區有效的電荷等於

$$N_{SCR} = N_D^+ - n_T^-$$
 (2-8)

被電洞佔據時，也就是說缺陷本身的帶電狀態並沒有改變，則會是電中性 (neutral)，對電容沒有影響，則

$$N_{SCR} = N_D^+$$

如果深層能階是屬於施體型態 (donor-like)，則被電洞佔據時，深層能階的帶電狀態會是正的： $p_T^+$ ，因此在空乏區有效的電荷等於

$$N_{SCR} = N_D^+ + p_T^+ \quad (2-9)$$

若被電子佔據時，因缺陷本身的帶電狀態並沒有改變，故呈電中性，對電容沒有影響，則

$$N_{SCR} = N_D^+$$

現在，把 (2-8) 式帶入 (2-7) 式，空乏區暫態電容表示成：

$$\frac{C}{A} = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2(V_{bi} - V - kT/q)}} \sqrt{1 - \frac{n_T(t)}{N_D}} = C_0 \sqrt{1 - \frac{n_T(t)}{N_D}} \quad (2-10)$$

其中  $C_0 = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2(V_{bi} - V - kT/q)}}$  是空乏區內沒有深植能階缺陷時的電容

值。一般深植能階缺陷的濃度只佔空間電荷區離子雜質濃度的極少部分，即  $N_T \ll N_D$ ，因此用泰勒近似法 (*Taylor Approximation*) 去展開，可將 (2-10) 式簡化成：

$$C \approx C_0 \left(1 - \frac{n_T(t)}{2N_D}\right) \quad (2-11)$$

## 2-3 影響 $1/C^2 - V$ 為非線性分佈的原因

對蕭基二極體，假設在理想情形下，金屬與半導體間無表面能態存在，且n型半導體內摻雜濃度 ( $N_D$ ) 均勻分佈，則空乏區電容  $C$  可

表示為：

$$C = A \cdot \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2(V_{bi} - V - kT/q)}} \quad (2-12)$$

對  $\frac{1}{C^2}$  對  $V$  作圖，如圖 2-4 所示，是呈線性分佈，由圖中電壓軸的截距大小  $V_0$  等於  $V_{bi} - kT/q$  以及由斜率等於  $\frac{2}{A^2 q \epsilon_s N_D}$  時，可以推算得內建電位  $V_{bi}$  值與摻雜濃度  $N_D$  值。又  $V_{bi} = \phi_b - V_n$ ，其中  $V_n = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right)$ ，因此可

進一步由  $C-V$  量測方式算出蕭特基位障  $\phi_b$ ：

$$\phi_b = V_0 + V_n + \frac{kT}{q} \quad (2-13)$$

在簡單的塊材 (bulk) 結構之蕭基二極體，由電容-電壓  $C-V$  特性量測，對  $\frac{1}{C^2}-V$  作圖，若曲線分佈偏離理想之線性關係，一般推測，影響的主要原因可歸究下列三種狀況：一是摻雜濃度 ( $N_D$ :doping density) 不均勻分佈、二是深植能階缺陷 ( $N_T$ :deep level defect density) 不均勻分佈、三是表面能態密度 ( $D_{ss}$ :surface state density) 不均勻分佈。簡單來說， $\frac{1}{C^2}-V$  圖會呈非線性分佈，就是當偏壓  $V$  改變時，電容  $C$  (意指  $C^{-2}$ ) 呈不規則變化，而主導電容值變化的是空乏區內的電荷分佈。此時，空乏區內除了穩定變化的電荷分佈 (一般都是指均勻分佈的摻雜濃度  $N_D$  所提供) 外，還出現一些額外的電荷 (extra charge) 相互補償，也就是上述三種不均勻分佈的情況而貢

獻額外且不規則的電荷，而使得電容值  $C$  不規則變化， $1/C^2 - V$  圖就偏離理想之線性分佈。

圖 2-5、圖 2-6、圖 2-7 分別簡單表示上述三種不均勻分佈之  $N_D$ 、 $N_T$  與  $D_{SS}$  空乏區內電荷的分佈。圖 2-5 所示是摻雜濃度  $N_D$  不均勻分佈情況，當反向偏壓增加時，空乏區內因為提供電荷的  $N_D$  不均勻分佈，使的電荷變化不規則，電容值不規則變化，則  $1/C^2$  對  $V$  的關係就呈非線性分佈。圖 2-6 所示是深植能階缺陷  $N_T$  不均勻分佈，同樣情形，當反向偏壓增加時，空乏區內除了穩定提供電荷的  $N_D$ （此時摻雜濃度  $N_D$  是均勻分佈，以便觀察深植能階缺陷的影響）外，還有  $N_T$  也會提供額外不規則的電荷補償，使電容值不規則變化， $1/C^2$  對  $V$  關係就呈非線性分佈。最後圖 2-7 所示，比較表面能態存在與否，發現當表面能態存在時，因為表面能態存在著淨表面電荷值，根據電中性（charge neutrality）原理，在空乏區內會形成電性相反的電荷補償，因為表面能態密度不均勻分佈，這些額外的電荷補償也就呈現不規則變化，使的電容值不規則變化， $1/C^2$  對  $V$  關係就呈現非線性分佈。

## 2-4 表面能態分析理論

### 2-4-1 A. M. Cowley 的模型<sup>(6)</sup>

一般而言，半導體內部結構是週期性規則排列，但是在半導體表

面，因為晶格排列週期性中斷而產生斷鍵，形成物理上的缺陷，或是表面與空氣接觸，在半導體表面上形成一層薄薄的氧化層，或是表面吸附了其他原子，這些因素都可能導致一些額外的能階在能隙中出現，通常我們將上述因素，統稱為表面能態（surface state）效應。另外，半導體與金屬形成蕭基接觸（contact）時，因金屬功函數與半導體的電子親合力作用，使半導體的能帶產生能帶彎曲情形；另外在金屬與半導體之間若產生一層介質層（interfacial layer），它的影響等同於上述的表面能態（surface states）作用，而表面能態密度大小也會對半導體能態彎曲產生改變。

接下來是 Cowley 模型（這其中將包含表面態的因素： $D_s$ ）的推導，藉由  $\frac{1}{C^2}$  對  $V$  的關係，觀察表面能態效應（也就是介質層或氧化層的作用）對電容  $C$  的關係。圖 2-8 是顯示平衡態時金屬-介質層-半導體接觸的能帶圖，而圖 2-9 則為外加偏壓時（此為反向偏壓： $V$ ）金屬-介質層-半導體接觸的能帶圖。由圖 2-8 可知

$$\phi_{ms} = V_{B0} + \Delta_0 \quad (2-14)$$

$\phi_{ms}$  有另外的表示式： $\phi_{ms} = \phi_m - (\chi_s - \phi_n)$ ，表示在平衡態時介質層與半導體之能帶的總彎曲量； $\phi_m$  是金屬功函數； $\chi_s$  是半導體的電子親合力； $\phi_n$  是半導體上費米能階 ( $E_f$ ) 與傳導帶 ( $E_c$ ) 的距離； $V_{B0}$  是平衡態時半導體的擴散電位； $\Delta_0$  是平衡態時介質層的電位。

由電中性原理： $Q_m(0) = -(Q_{sc}(0) + Q_{ss}(0))$  及高斯定理：

$$\Delta_0 = -\left(\frac{\delta}{\varepsilon_i}\right) \cdot Q_m(0), \text{我們可得到：}$$

$$\Delta_0 = \left(\frac{\delta}{\varepsilon_i}\right) \left( \sqrt{2q\varepsilon_s N_D V_{B0}} + Q_{ss}(0) \right) \quad (2-15)$$

為了運算方便，假設  $V_1 = \frac{2q\varepsilon_s N_D \delta^2}{\varepsilon_i^2}$ 。另外  $Q_m(0)$  表示平衡態時金屬表

面電荷、 $Q_{sc}(0)$  是平衡態時半導體空乏區電荷、 $Q_{ss}(0)$  是平衡態時半導體與介質層間表面態電荷、 $\delta$  是介質層的厚度、 $\varepsilon_i$  是介質層的介電常數、 $\varepsilon_s$  是半導體的介電常數、 $q$  是電子的電荷量、 $N_D$  是半導體的摻雜濃度。故可將 (2-15) 式改成：

$$\Delta_0 = \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} + \left(\frac{\delta}{\varepsilon_i}\right) Q_{ss}(0) \quad (2-16)$$

當外加反向偏壓 ( $V$ ) 時，如圖 2-9 所示，同理可得：

$$\Delta = \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_B} + \left(\frac{\delta}{\varepsilon_i}\right) Q_{ss}(V) \quad (2-17)$$

$\Delta$  表示外加偏壓時介質層的電位、 $V_B$  是外加偏壓時半導體的擴散電位、 $Q_{ss}(V)$  是外加偏壓時半導體與介質層間表面態電荷。

接下來，考慮平衡態時， $D_s$  是假設單位能量單位面積均勻分佈的表面態密度，藉由均勻分佈的假設，可將表面態電荷表示如下：

$$\begin{aligned} Q_{ss}(0) &= -qD_s(E_F - \phi_0) \\ &= -qD_s(E_g - V_{B0} - \phi_0 - \phi_n) \end{aligned} \quad (2-18)$$

為了簡化運算，再假設  $\alpha = qD_s \left( \frac{\delta}{\varepsilon_i} \right)$ ； $\phi_0$  稱為中性平衡能階（neutral level），何謂 neutral level  $\phi_0$ ，可參考圖 2-10 (a) 所示，假設先不考慮費米能階 ( $E_F$ ) 存在，表面能態電荷分佈，隨著電子由低能階慢慢往高能階填入，當電子填滿到  $\phi_0$  的位置，此時表面能態淨電荷值等於零，也就是總正電荷等於總負電荷，使的表面淨電荷值等於零，電子填滿到此位置便是  $\phi_0$  的位置， $\phi_0$  就是這樣定義出來的。然而真實情況，電子填滿與否是由費米能階決定，如圖 2-10 (b) 所示，就如同 (2-18) 式表示，當  $(E_F - \phi_0) \neq 0$ ，即  $E_F$  與  $\phi_0$  不同位置時，自然就會有淨表面電荷值出現， $E_F$  與  $\phi_0$  的差距可表示淨表面電荷值的大小。

於是可將 (2-16) 式改為：

$$\Delta_0 = \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} - \alpha(E_g - V_{B0} - \phi_0 - \phi_n) \quad (2-19)$$

由 (2-14) 式與 (2-19) 式解方程式，解得  $V_{B0}$

$$V_{B0} = \frac{\phi_{ms} + \alpha(E_g - \phi_0 - \phi_n)}{(1+\alpha)} + \frac{V_1}{2(1+\alpha)^2} - \frac{\sqrt{V_1} \cdot \sqrt{(1+\alpha) \left[ \phi_{ms} + \alpha(E_g - \phi_0 - \phi_n) + \frac{V_1}{4} \right]}}{(1+\alpha)^2} \quad (2-20)$$

當外加偏壓  $V$  時，再假設得

$$\Delta Q_{ss} = Q_{ss}(V) - Q_{ss}(0) \equiv -qD_s(\Delta - \Delta_0) \quad (2-21)$$

將 (2-16) 式與 (2-17) 式相減，得

$$\Delta - \Delta_0 = \sqrt{V_1} \left( \sqrt{V_B} - \sqrt{V_{B0}} \right) + \left( \frac{\delta}{\varepsilon_i} \right) \Delta Q_{ss} \quad (2-22)$$

並將 (2-21) 式與  $\alpha = qD_s \left( \frac{\delta}{\varepsilon_i} \right)$  帶入 (2-22) 式，改寫成

$$(1 + \alpha)(\Delta - \Delta_0) = \sqrt{V_1} \left( \sqrt{V_B} - \sqrt{V_{B0}} \right) \quad (2-23)$$

合併 (2-22) 式與 (2-23) 式，刪除  $(\Delta - \Delta_0)$ ，可得

$$\sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} + (1 + \alpha)V_{B0} = \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_B} - (1 + \alpha)(V - V_B) \quad (2-24)$$

合併 (2-14) 式與 (2-19) 式，刪掉  $\Delta_0$ ，可得

$$\sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} + (1 + \alpha)V_{B0} = \phi_{ms} + \alpha(E_g - \phi_0 - \phi_n) \quad (2-25)$$

最後，由 (2-24) 式與 (2-25) 式相等，得到

$$\sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_B} - (1 + \alpha)(V - V_B) = \phi_{ms} + \alpha(E_g - \phi_0 - \phi_n) \quad (2-26)$$

解 (2-26) 式方程式，得  $\sqrt{V_B}$  關係式

$$\sqrt{V_B} = \frac{\sqrt{V_1}}{2(1 + \alpha)} + \left[ \frac{\phi_{ms} + \alpha(E_g - \phi_0 - \phi_n)}{(1 + \alpha)} + \frac{V_1}{4(1 + \alpha)^2} + V \right] \quad (2-27)$$

最後，擴散電容 ( $C$ )， $C = \frac{\partial Q_{sc}}{\partial V} = \sqrt{2q\varepsilon_s N_D} \cdot \frac{\partial}{\partial V}(\sqrt{V_B})$ ， $\frac{1}{C^2}$  對  $V$  關係

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon_s N_D} \left[ \frac{\phi_{ms} + \alpha(E_g - \phi_0 - \phi_n)}{(1 + \alpha)} + \frac{V_1}{4(1 + \alpha)^2} + V \right] \quad (2-28)$$

## 2-4-2 A. M. Cowley 模型的修正

在 Cowley 模型中，表面態密度  $D_s$  是假設在能隙中均勻分佈情形，所以表面電荷  $Q_{ss}(0)$  值直接表示成 (2-18) 式那樣；但是均勻分

佈的表面態密度與實際情形比較實在過於理想化。我們特別針對這一觀點，提出一個較合乎實際情況的分佈，也就是假設表面能態密度分佈是隨能隙中不同能階位置而有其相對應的值，這裡我們用  $D_{ss}$  表示以示區分，則表面電荷  $Q_{ss}(0)$  的表示就改成：

$$\begin{aligned} Q_{ss}(0) &= -q \left( \int_{E_v}^{E_f} D_{sa} dE - \int_{E_f}^{E_c} D_{sd} dE \right) \\ &= -q \left( \int_{\phi_0}^{E_f} D_{sa} dE + \int_{\phi_0}^{E_f} D_{sd} dE \right) \\ &= -q \cdot \int_{\phi_0}^{E_f} D_{ss} dE \end{aligned} \quad (2-29)$$

一般表面能態密度可分成： $D_{sa}$  表示施子型 (acceptor) 表面能態密度，以及  $D_{sd}$  表示受子型 (donor) 表面能態密度，這裡只將表面能態密度用  $D_{ss}$  統一表示，也就是知道總表面能態密度分佈即可。

以下是我們將 Cowley 模型修正的公式推導：

首先，個別列出平衡態 (2-30) 式與外加偏壓 ( $V$ ) 時 (2-31) 式總能帶彎曲的關係式：

$$\phi_{ms} = V_{B0} + \Delta_0 \quad (2-30)$$

$$\phi_{ms} + V = V_B + \Delta \quad (2-31)$$

(2-30) 式與 (2-31) 式相減得

$$\Delta - \Delta_0 = V - V_B + V_{B0} \quad (2-32)$$

利用電中性原理： $Q_m(0) = -(Q_{sc}(0) + Q_{ss}(0))$  及高斯定理：

$\Delta_0 = -\left(\frac{\delta}{\epsilon_i}\right) \cdot Q_m(0)$ ，簡化運算過程，定義  $V_1 = \frac{2q\epsilon_s N_D \delta^2}{\epsilon_i^2}$ ，可得  $\Delta_0$ ：

$$\begin{aligned}
\Delta_0 &= (\delta/\epsilon_i) \cdot [Q_{sc}(0) + Q_{ss}(0)] \\
&= \left( \frac{\delta}{\epsilon_i} \right) \sqrt{2q\epsilon_s N_D V_{B0}} - \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_v}^{E_f} D_{sa} dE - \int_{E_f}^{E_c} D_{sd} dE \right) \quad (2-33) \\
&= \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} - \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_v}^{E_f} D_{sa} dE - \int_{E_f}^{E_c} D_{sd} dE \right)
\end{aligned}$$

同理可得，由電中性原理： $Q_m(V) = -(Q_{sc}(V) + Q_{ss}(V))$  及高斯定理：

$$\Delta = - \left( \frac{\delta}{\epsilon_i} \right) \cdot Q_m(V) \text{，推算 } \Delta :$$

$$\Delta = \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_B} - \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_v}^{E_f-qV} D_{sa} dE - \int_{E_f-qV}^{E_c} D_{sd} dE \right) \quad (2-34)$$

(2-34) 式減 (2-33) 式得

$$\Delta - \Delta_0 = \sqrt{V_1} \cdot \left[ \sqrt{V_B} - \sqrt{V_{B0}} \right] - \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_f}^{E_f-qV} D_{sa} dE - \int_{E_f-eV}^{E_f} D_{sd} dE \right) \quad (2-35)$$

(2-32) 式與 (2-35) 式相等，消去  $\Delta - \Delta_0$

$$\begin{aligned}
\sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} + V_{B0} &= \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_B} + V_B - V \\
&\quad - \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_f}^{E_f-qV} D_{sa} dE - \int_{E_f-qV}^{E_f} D_{sd} dE \right) \quad (2-36)
\end{aligned}$$

將 (2-33) 式代入 (2-30) 式得，消去  $\Delta_0$

$$\sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} + V_{B0} = \phi_{ms} + \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_v}^{E_f} D_{sa} dE - \int_{E_f}^{E_c} D_{sd} dE \right) \quad (2-37)$$

(2-36) 式與 (2-37) 式相等，消去  $\sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_{B0}} + V_{B0}$

$$V_B + \sqrt{V_1} \cdot \sqrt{V_B} + -V - \phi_{ms} - \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_v}^{E_f-qV} D_{sa} dE - \int_{E_f-qV}^{E_c} D_{sd} dE \right) = 0$$

(2-38)

為了再簡化運算，假設一參數 $\gamma$ ：

$$\gamma \equiv \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_v}^{E_f-qV} D_{sa} dE - \int_{E_f-qV}^{E_c} D_{sd} dE \right) \quad (2-39)$$

將(2-39)式代入(2-38)式，並解方程式 $\sqrt{V_B}$

$$\begin{aligned} \sqrt{V_B} &= -\sqrt{\frac{V_1}{4}} + \left[ \frac{V_1}{4} + V + \gamma + \phi_{ms} \right] \\ (V_B)^{1/2} &= -(V_1/4)^{1/2} + \left[ (V_1/4) + \gamma + \phi_{ms} + V \right] \end{aligned} \quad (2-40)$$

最後，擴散電容 $C = \frac{\partial Q_{sc}}{\partial V} = \sqrt{2q\epsilon_s N_D} \cdot \frac{\partial}{\partial V}(\sqrt{V_B})$

$$\begin{aligned} \frac{1}{C^2} &= \frac{2}{q\epsilon_s N_D} \left[ V + \gamma + \phi_{ms} + \frac{V_1}{4} \middle/ \left( 1 + \frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)^2 \right] \\ \gamma &\equiv \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{E_v}^{E_f-qV} D_{sa} dE - \int_{E_f-qV}^{E_c} D_{sd} dE \right) \end{aligned} \quad (2-41)$$

$$\begin{aligned} \text{已知: } \gamma &= \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{\phi_0}^{E_f-qV} D_{sa} dE + \int_{\phi_0}^{E_f-qV} D_{sd} dE \right) \\ &= \left( \frac{q\delta}{\epsilon_i} \right) \left( \int_{\phi_0}^{E_f-qV} D_{ss} dE \right) \end{aligned} \quad (2-42)$$

(2-41)式與(2-42)式為考慮表面能態密度 $D_{ss}$ 分佈時 $\frac{1}{C^2}$ 對 $V$ 的

關係表示式。

### 2-4-3 表面能態分佈分析

從修正後的模型中(2-42)式，參數 $\gamma$ 表示表面能態淨電荷所對

應的電位值。假如只看  $\int_{\phi_0}^{E_f - qV} D_{ss} dE$ ，它表示表面能態淨電荷值  $Q_{ss}$ ，

從表面能態密度對能量分佈圖來看，如圖 2-11 所示，在曲線分佈下

的積分面積就等於表面能態淨電荷值： $Q_{ss} = \int_{\phi_0}^{E_f - qV_o} D_{ss} dE$ 。

在此假設  $\gamma_o$  表示由  $E_f - qV_0$  到  $\phi_o$  的表面電荷值： $\int_{\phi_0}^{E_f - qV_o} D_{ss} dE$ ，

當外加反向偏壓  $V$  增加時，其偏壓值依序為  $V_0$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ …等，可分別

得到不同的  $\gamma$  值，依序為  $\gamma_1$  表示  $\int_{\phi_0}^{E_f - qV_1} D_{ss} dE$ 、 $\gamma_2$  表示  $\int_{\phi_0}^{E_f - qV_2} D_{ss} dE$ 、

$\gamma_3$  表示  $\int_{\phi_0}^{E_f - qV_3} D_{ss} dE$ …等等，然後， $\Delta\gamma_{o1}$  表示  $\gamma_o - \gamma_1$ 、 $\Delta\gamma_{12}$  等於  $\gamma_1 - \gamma_2$ 、

$\Delta\gamma_{23}$  等於  $\gamma_2 - \gamma_3$ …等等，圖 2-11 中可明顯發現  $\Delta\gamma$  分佈的輪廓(profile)

與表面能態密度 ( $D_{ss}$ ) 分佈的輪廓是非常的相似。藉由這樣的模擬

方式，就可獲得大致上相仿的表面能態密度分佈 (surface state density profile) 情況。



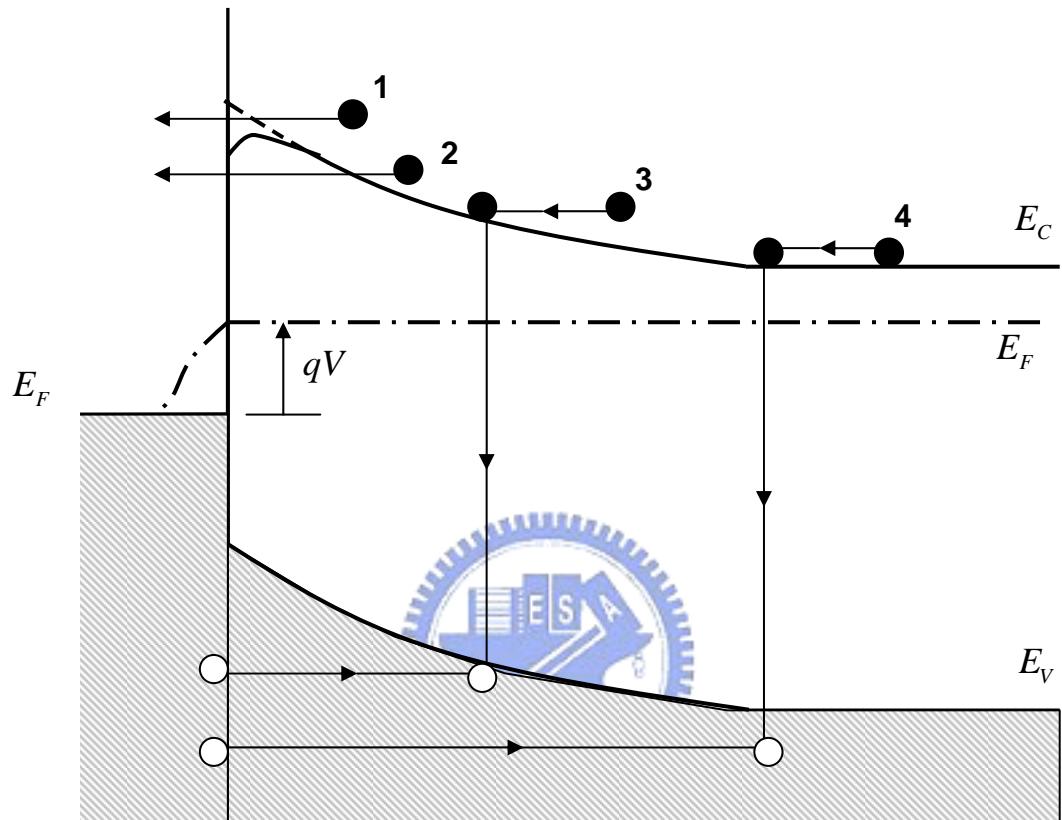
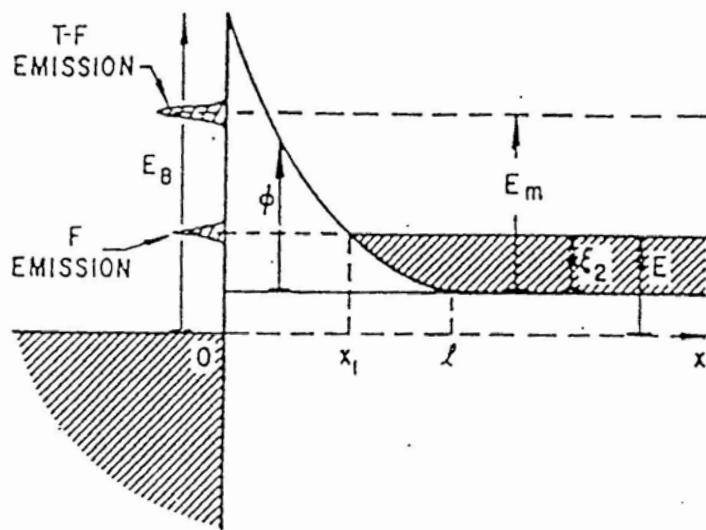
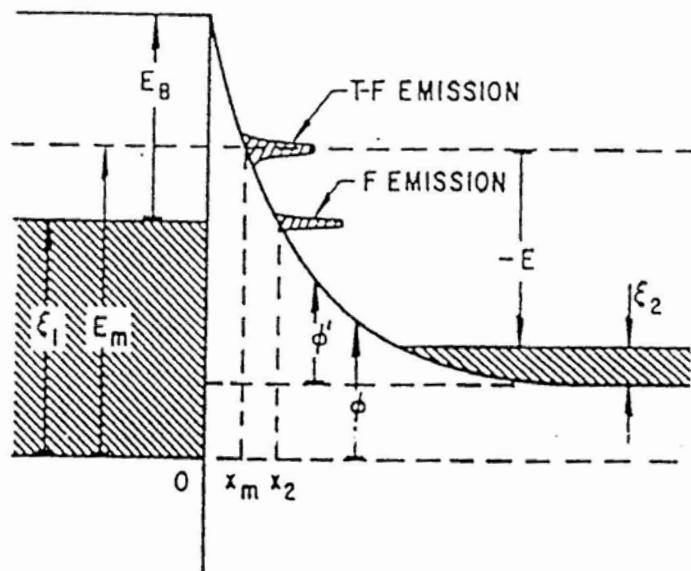


圖 2-1 順偏電壓下蕭特基二極體的四種電流傳導機制：

- (1) 輽子因熱激發躍過能障
- (2) 輽子量子穿隧過能障
- (3) 輽子在空乏區復合
- (4) 少數載子注入中性區復合



(a)



(b)

圖 2-2 分別在 (a) 順偏壓及 (b) 逆偏壓之下，電子利用場發射 (FE) 及熱場發射 (TFE) 穿隧過蕭特基能障的管道

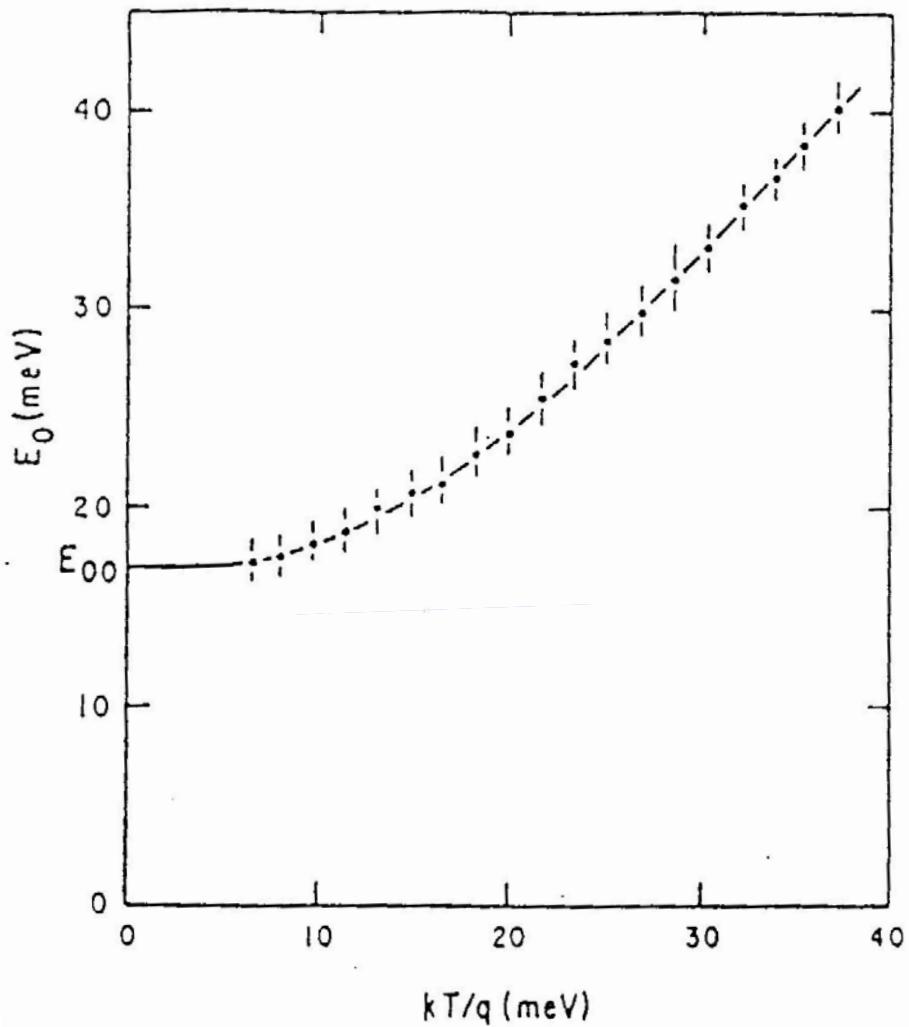


圖 2-3 Padovani 和 Stratton 於 1996 年研究 Au-GaAs 二極體  
之  $E_o$  值對溫度之實驗關係圖

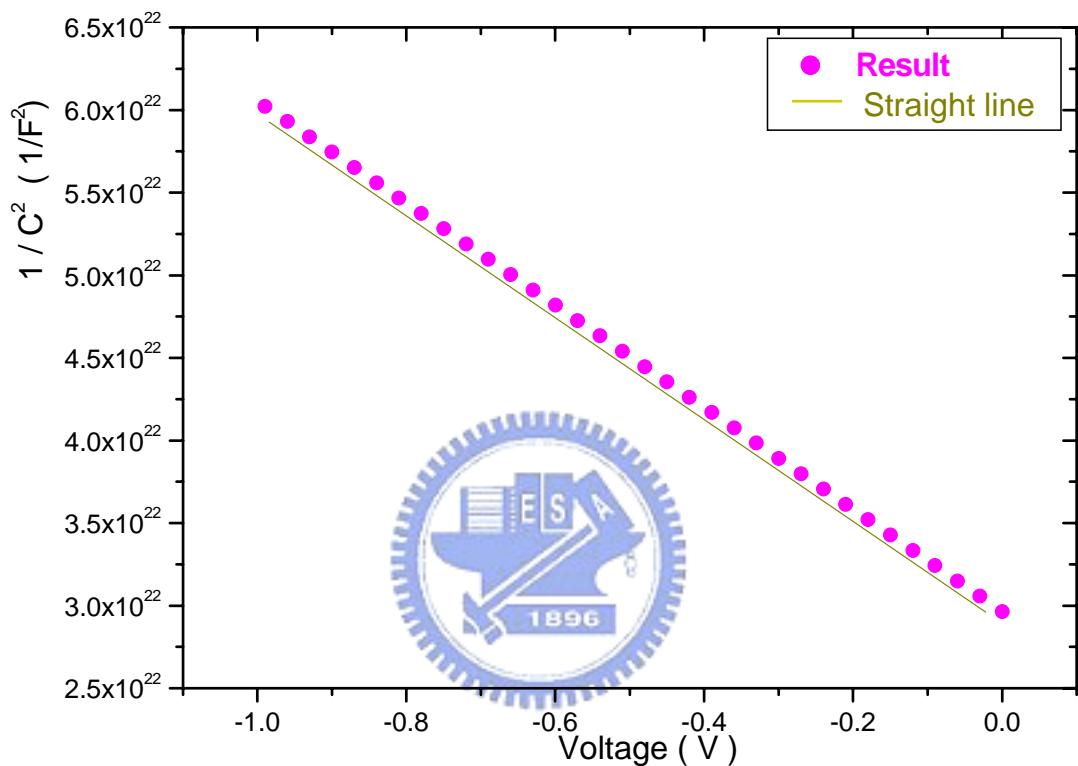


圖 2-4 理想蕭特基二極體之電容-電壓特性

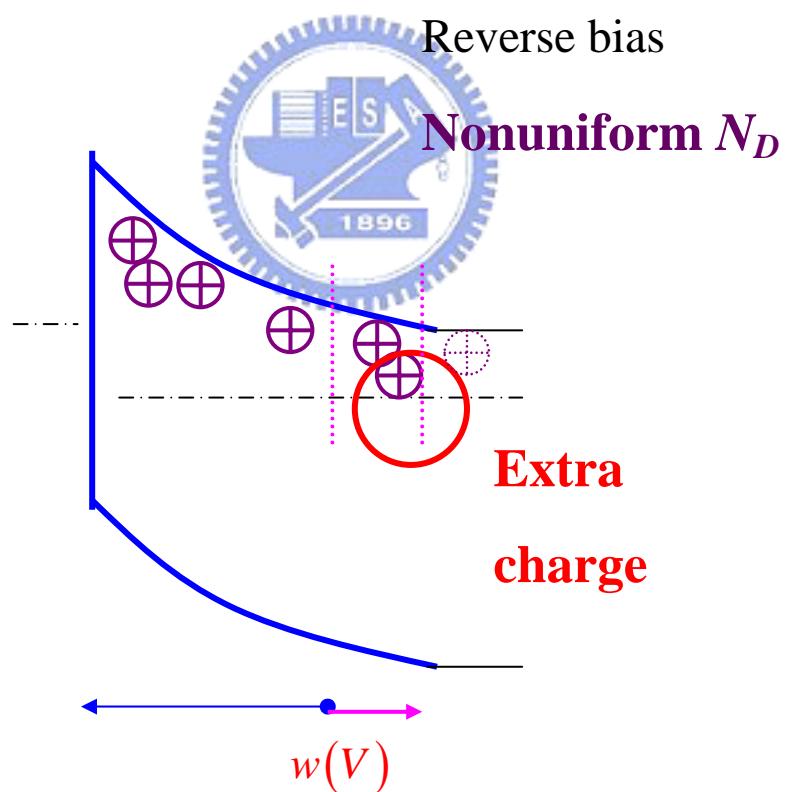
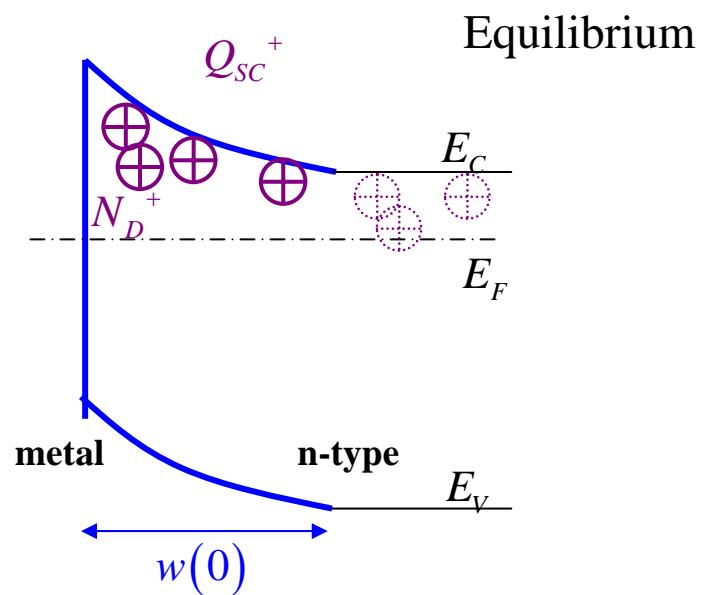


圖 2-5 摻雜濃度不均勻分佈在空乏區內形成額外電荷補償分佈圖

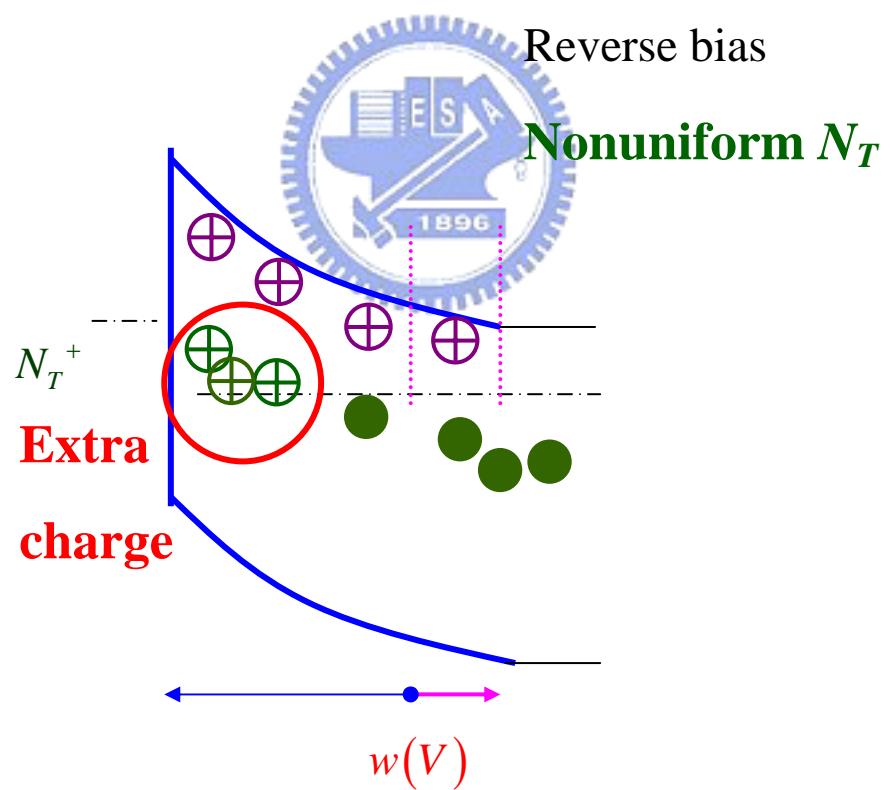
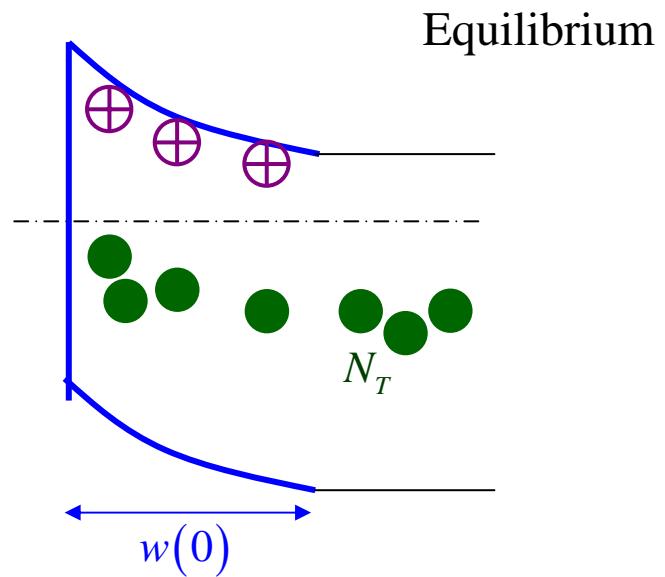


圖 2-6 不均勻分佈的深植能階缺陷在空乏區內形成額外電荷補償分佈圖

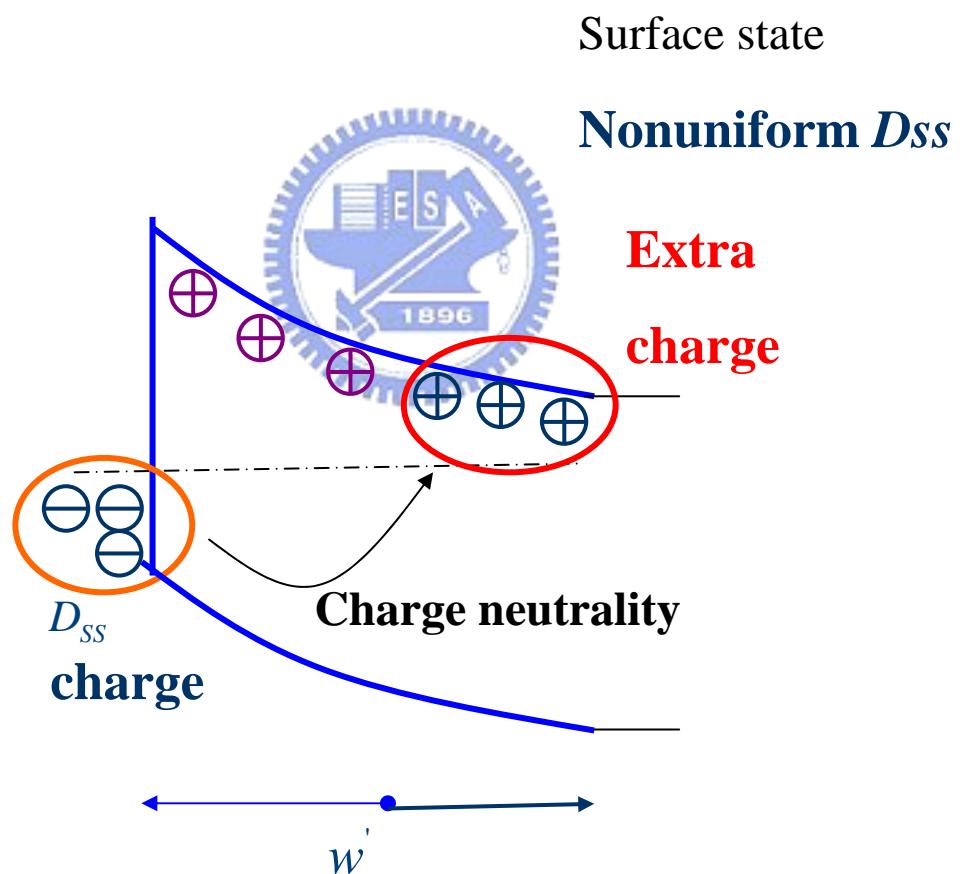
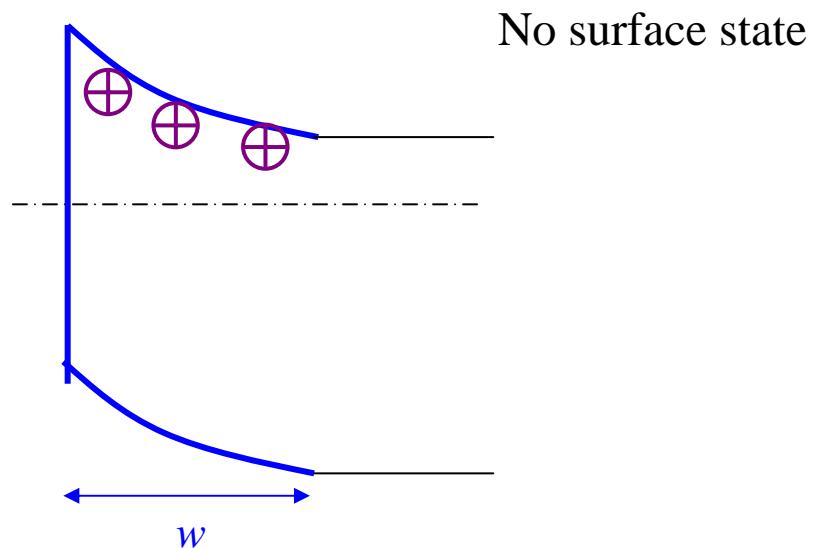
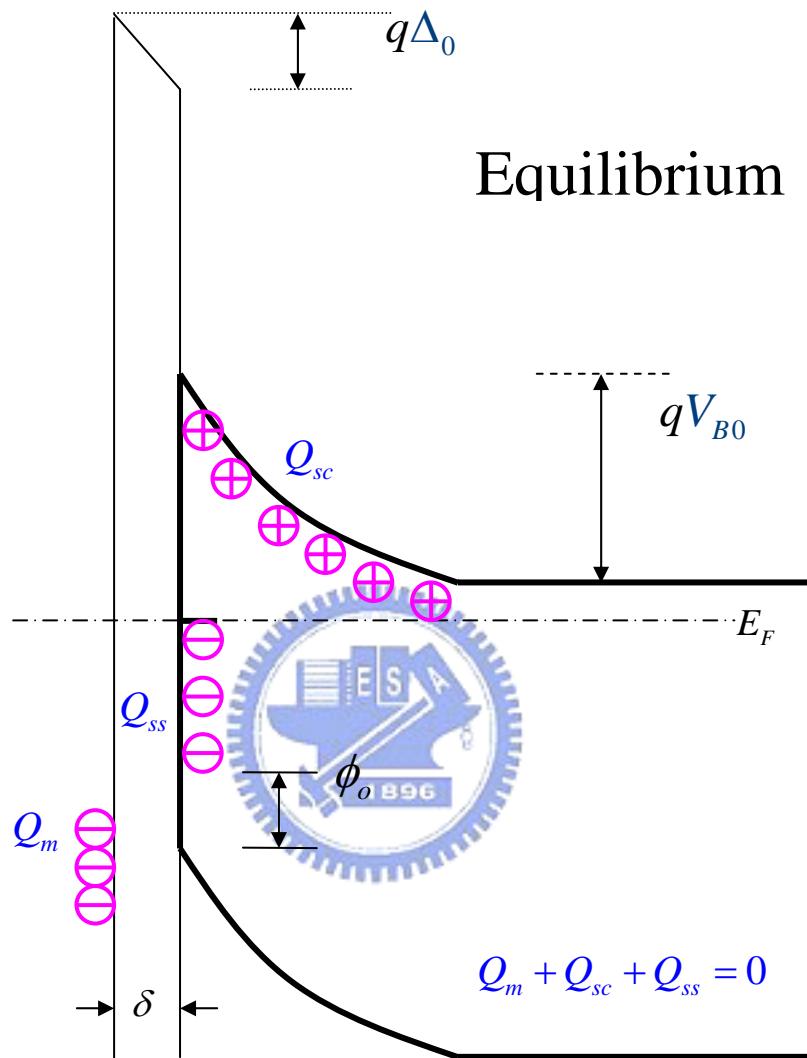
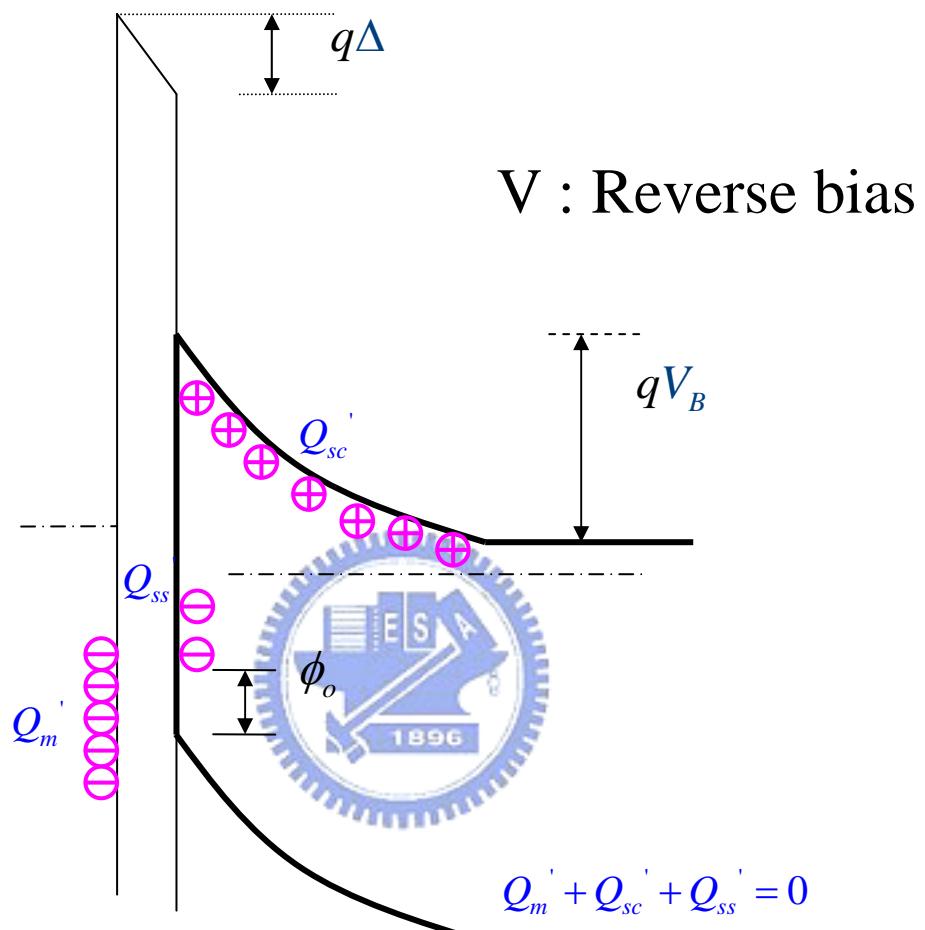


圖 2-7 不均勻分佈的表面能態密度在空乏區內形成  
額外電荷補償分佈圖



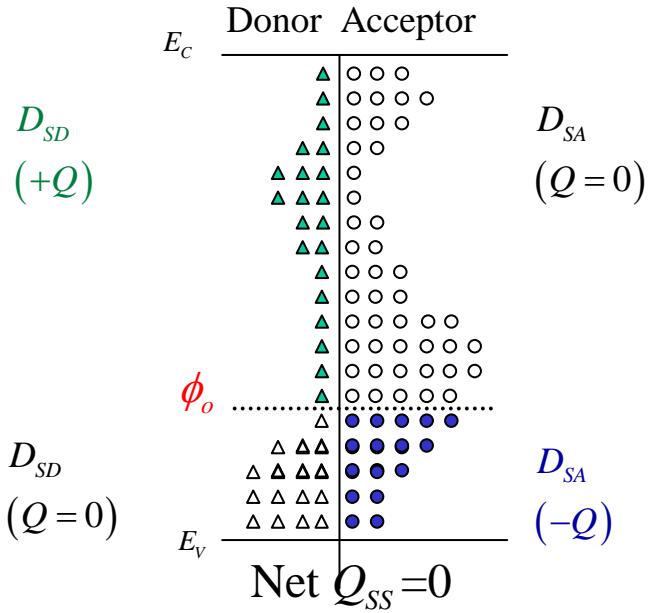
$$Q_{ss} = q \int_{\phi_o}^{E_F} D_{ss}(E) \, dE$$

圖 2-8 平衡態時金屬-介質層-半導體接觸的能帶圖

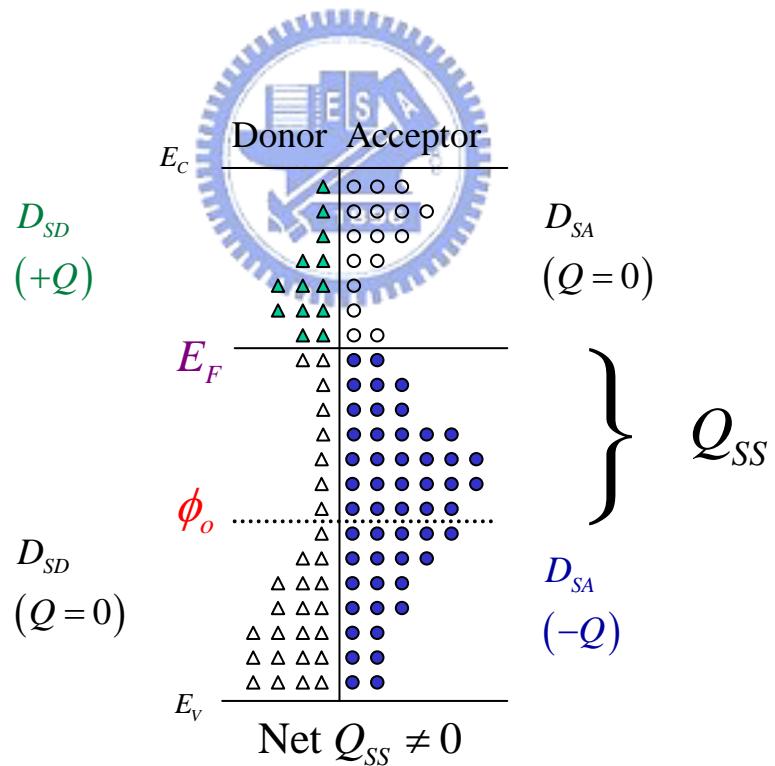


$$Q_{ss} = q \int_{\phi_o}^{E_F - qV} D_{ss}(E) \, dE$$

圖 2-9 外加反向偏壓  $V$  時金屬-介質層-半導體接觸的能帶圖



(a) 不考慮費米能階存在



(b) 考慮費米能階存在

圖 2-10 中性平衡能階  $\phi_0$  (neutral level) 表示

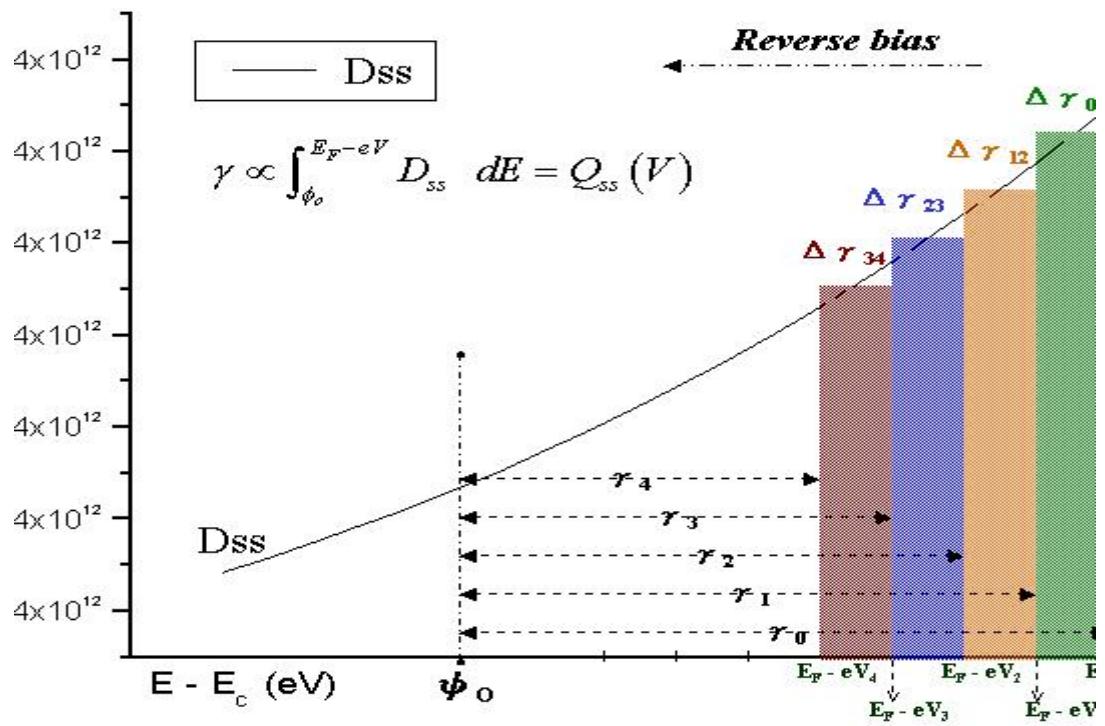


圖 2-11  $\Delta\gamma$  分佈的輪廓 (profile) 與

表面能態密度 ( $D_{ss}$ ) 分佈的輪廓

## 第三章 樣品製備與實驗架構

### 3-1 樣品製備與電極製作

#### 3-1-1 樣品製備

本實驗所使用的氮化鎵薄膜是以低壓的有機金屬化學氣相沈積法 (low pressure metalorganic chemical vapor deposition, LP-MOCVD) 來成長。首先，第一個實驗，樣品 1 與樣品 2 是未摻雜氮化鎵薄膜，採用 (0001) 的藍寶石 (sapphire) 做為基板材料，分別以 TMGa (trimethylgallium) 與 NH<sub>3</sub> (ammonia) 做為氮與鎵的反應分子源，成長氮化鎵薄膜時，先在藍寶石基板上長一層厚度 20 nm 的低溫 (520 °C) 氮化鎵核子層 (nuclear layer)，之後，長一層厚度 1.2 μm 的氮化鎵 (1120 °C) 薄膜，標示為樣品 1；而長一層厚度 2.4 μm 的氮化鎵 (1120 °C) 薄膜，標示為樣品 2。

另外第二個實驗中，樣品 3、樣品 4、樣品 5 為 n 型氮化鎵薄膜，均採用 (0001) 的藍寶石 (sapphire) 做為基板材料，分別以 TMGa (trimethylgallium)、NH<sub>3</sub> (ammonia) 與 SiH<sub>4</sub> 做為氮、鎵與矽的反應分子源，成長氮化鎵薄膜時，先在藍寶石基板上長一層厚度 25 nm 的低溫 (520 °C) 氮化鎵核子層 (nuclear layer)，再長一層厚度 2.2 μm 的低溫 (1120 °C) 氮化鎵緩衝層 (buffer layer)，最後再長一層厚度 2.3 μm 矽摻雜的氮化鎵 (1120 °C) 薄膜。

### 3-1-2 電極製作

為了進行電性量測，必須先在樣品表面鍍上電極，在蒸鍍前，必須先對樣品進行一般標準的晶片清洗及去氧化層的步驟。以下我們先列出五個樣品全部的處理過程，最後再針對每一樣品實際經過的步驟加以標示。

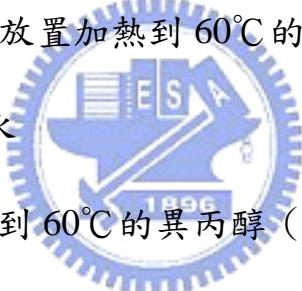
首先，是一系列全部處理過程及目的：

(a) 首先，樣品用去離子水 (D. I. water) 沖洗兩分鐘

→ 沖去微小粒子 (particle)

(b) 然後，將樣品放置加熱到 60°C 的丙酮 (acetone) 三分鐘

→ 沖去離子水



(c) 樣品放置加熱到 60°C 的異丙醇 (isopropyl alcohol) 四分鐘

→ 去除表面油脂或有機物質

(d) 再來，將樣品放置加熱到 60°C 的丙酮 (acetone) 三分鐘

→ 去除異丙醇 (IPA)

(e) 最後清洗，樣品用去離子水沖洗二分鐘

→ 去除丙酮 (ACE)

(f) 樣品在鹽酸 (HCl) 和水比例為 1 : 1 溶液中，放置四分鐘

→ 去除表面氧化層

(g) 樣品放置加熱到 60°C 的硫化銨 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>) 二十分鐘

→ 去除表面氧化層

(h) 然後用去離子水沖洗樣品四分鐘

→ 去除酸液或鹼液

(i) 最後步驟，利用氮氣槍吹乾樣品表面

接下來整理我們五個樣品實際處理過程，依序為：樣品 1（厚度  $1.2 \mu m$  )、樣品 2( 厚度  $2.4 \mu m$  )、樣品 3(un-treatment)、樣品 4( $(NH_4)_2S_x$  treatment)、樣品 5 ( HCl treatment )。樣品有處理的步驟用  $\oplus$  表示，沒有用  $\ominus$  表示。

步驟	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
樣品 1	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	$\oplus$
樣品 2	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	$\oplus$
樣品 3	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	$\ominus$	$\ominus$	$\oplus$
樣品 4	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$
樣品 5	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	$\oplus$

接下來利用電子束蒸鍍 (electron beam evaporation) 在樣品表面鍍上電極。所有樣品均以金屬光罩 (metal mask) 鍍上鎳 (Ni) 厚 1000  $\text{\AA}$  做為蕭特基接觸 (Schottky contact)，而在薄膜同一面上再鍍上鋁 (Al) 厚 1000  $\text{\AA}$  做為歐姆接觸 (Ohmic contact)。

## 3-2 實驗架構

### 3-2-1 電流-電壓 ( $I-V$ ) 量測

當樣品製備完成後，皆會進行  $I-V$  量測，以了解其金屬-半導體接面是屬於蕭特基接觸還是歐姆接觸。若是蕭特基接觸，則可測量理想因子、逆向飽和電流、串聯電阻。對於  $I-V$  量測我們是利用 HP-4145B 半導體參數分析儀來進行實驗量測。

### 3-2-2 電容-頻率 ( $C-F$ ) 量測

對於電容對頻率響應 ( $C-F$ ) 的量測，我們使用 HP-4194A 阻抗-增益/相位分析儀來進行實驗量測，其掃描頻率範圍可從  $100Hz$  到  $15MHz$ 。 $C-F$  量測的目的，主要在於了解量測儀器與樣品材料串接時，使量得的電容頻譜相當於樣品內電容與一電阻合成效應。當量測電容值於一頻率區域明顯遞減時，我們所需的工作頻率必須選取電容值尚未下降的範圍。

### 3-2-3 電容-電壓 ( $C-V$ ) 量測

$C-V$  的量測儀器也是用 HP-4194A 來進行。HP-4194A 具有  $\pm 40V$  的可調整直流偏壓位準，而輸出的交流訊號 (Osc level) 範圍從  $10mV$  到  $1Vrms$ ，電容量測的範圍從  $10fF$  到  $0.1F$ ，而最大解析度

為  $0.1f F$ 。對於一個均勻摻雜的材料，經由變化不同的外加偏壓，可使的元件空乏區寬度改變，而造成電容的變化，由此可推算出材料內的摻雜濃度，也可獲得其內建電位與能障高度。

