

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 高效率多接面疊接太陽電池的新型材料研究 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 95-NU-7-002-001-  
執行期間：95 年 01 月 01 日至 95 年 12 月 31 日  
執行單位：國立臺灣大學光電工程學研究所

計畫主持人：林浩雄

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：馬大鈞、鄒李昌  
碩士班研究生-兼任助理：林衍廷、陳宗億、陳紀光

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 96 年 03 月 31 日

## 中文摘要

**關鍵詞** 氣態源分子束磊晶、含氮化合物、砷銻氮化鎵、砷化鎵、晶格匹配磊晶層、熱退火、藍移、太陽能電池

本計劃成功地以氣態源分子束磊晶法完成含氮四元化合物材料 GaAsSbN 的磊晶成長。我們對五族元素嵌入行為做了完整的研究，我們發現在 490°C 以下的成長，磊晶層的氮成分不會受銻成份和成長溫度的影響。我們成功成長了晶格不匹配程度小於  $1 \times 10^{-3}$  的 GaAsSbN 厚層材料，且能隙可低達 0.82 eV。亦對熱退火特性作研究，發現 GaAsSbN 的熱退火溫度需超過 750°C 才會發生能隙藍移，比 InGaAsN 有較佳的熱穩定性。於太陽電池方面製作了 PIN 同質與異質介面結構，吸收截止能量低於 1 eV，量子效率可達 35%。

## Abstract

**Keywords:** Gas-source molecular beam epitaxy, dilute nitride, GaAsSbN, GaAs, lattice-matched epilayers, thermal annealing, solar cell

We have successfully grown lattice-matched dilute nitride GaAsSbN on GaAs substrate by gas-source molecular beam epitaxy. The incorporation behaviors of the three group V elements are systematically investigated. We found that as the growth temperature is lower than 490°C, the incorporation of N is independent of growth temperature and Sb flux. Thick GaAsSbN epilayers with lattice match less than  $1 \times 10^{-3}$  can be routinely grown on GaAs substrates. The lowest energy gap at room temperature is only 0.82 eV. Effect of thermal annealing on the optical properties of GaAsSbN was also investigated. The onset temperature of blue shift in energy gap for these GaAsSbN is 750°C, indicating than better thermal stability than InGaAsN reported in literatures. GaAsSbN/GaAs heterojunction and GaAsSbN homojunction PIN solar cells were also successfully fabricated. The cut-off energies of these cells are less than 1.0 eV. The highest quantum efficiency is 35%.

## 目錄

|               |    |
|---------------|----|
| 中文摘要.....     | 1  |
| Abstract..... | 1  |
| 目錄.....       | 2  |
| 前言與研究目的.....  | 3  |
| 研究方法.....     | 4  |
| 結果與討論.....    | 5  |
| 五族元素嵌入行為..... | 5  |
| 磊晶層的特性研究..... | 7  |
| 熱退火的特性研究..... | 9  |
| 元件特性研究.....   | 10 |
| 結論.....       | 12 |
| 參考文獻.....     | 12 |
| 成果自評.....     | 13 |

## 前言與研究目的

由於石化能源逐漸耗竭，新的能源技術的開發勢在必行。在多種能源技術中，太陽能電池光伏特技術是一個有希望的重要技術。目前太陽能電池技術的問題仍在於電池的成本。使用聚光型太陽電池技術可以降低電池的面積及其在整體模組成本中的比率。在這種條件下，使用高效率太陽電池將具有優勢。目前具有最高效率的太陽能電池為多接面三五族半導體太陽電池。基本上這是以GaAs相關材料為基礎的技術[1-2]，分別利用InGaP (1.85 eV)、GaAs (1.42 eV)與Ge (0.67 eV)三種具不同能隙的接面電池來吸收太陽光譜，其電池理想轉換效率在50%。然而實際所能達到的最佳值大約在37%左右[3]。過去用於太空衛星之發電，但近年來開始逐漸進入地面之應用。國際上美國之spectrolab公司、NREL實驗室、Emcore公司、德國之Fraunhofer太陽能系統研究所、日本Toyota、Sharp等公司都致力這方面的研究。國內則以核能研究所為主要研究單位。由於這種太陽電池的製程磊晶技術與發光二極體類似，故國內相關公司也已或即將投入這項技術的開發生產。這項技術具有產業應用的潛力。

長遠來看，要進一步提升此種太陽電池的效率可由其原理來瞭解[4]。基本上，使用單一材料製作太陽電池以轉換太陽光時，其損耗有三個部分，首先是材料能隙以下的太陽光子均無法吸收，其次是材料能隙以上的太陽光子，雖然能被吸收，但所產生的電子、電洞會從各自能帶的高能量能階，藉由散射耗損能量，分別落到導電帶與價電帶邊緣，再經由擴散或飄移成為光電流。在散射的過程中即造成能量損耗，其損耗即為光子與能隙的能量差。最後是元件在最高功率轉換效率下其電壓會比能隙除以單位電荷的值小，因而造成轉換效率的損耗。這個部分與元件的特性有關，基本上在最高功率轉換偏壓點之下，元件處於順偏狀態，若元件之順偏電流愈小、動態電阻愈大，則將有愈大的電壓。

對於前述第一與第二種損耗，我們可以利用多種材料分別吸收不同頻帶的太陽光。一方面可以延伸吸收的範圍，另一方面這種作法也可減小能隙與所吸收之光子能量差距，進一步降低第二種能量損耗。因此使用愈多的接面來吸收與能隙相近的光子，其損耗便愈小而轉換效率愈高。理論上若能做到36個接面，轉換效率將高達75% [5]。明顯地，在技術發展上，將逐步往多接面的方向前進。然而使用堆疊式結構來製作多接面太陽電池時，需要使各個材料所製成的各個太陽電池在相同電流之下達到最佳轉換效率，整體元件才能達到最高的轉換效率。若我們更進一步考慮未來的發展，在以GaAs基板為基礎的前提下，增加太陽電池的接面數目以繼續提升轉換效率。在能隙大於GaAs的部分，可以找到許多與GaAs晶格匹配適於太陽電池之用的材料，例如InGaAsP, InGaAlP, AlGaAs等合金材料。這些合金材料可以涵蓋相當大的能隙範圍，其成長技術並已為業界所熟悉。然而在GaAs與Ge的能隙之間或比Ge能隙更低的範圍，仍須開發可匹配於GaAs或Ge基板且品質適於太陽電池應用之厚層材料技術。含氮化合物半導體材料是一項有希望的選擇。

在傳統的半導體中例如GaAs或InGaAs中加入少量的氮，可藉由原來的半導體導電帶與氮原子交互作用產新的低能帶，達到能隙降低的目的。同時由於氮原子較小也可使晶格縮小，如果配以適當的銦或銻原子含量，可以達到與GaAs晶格匹配的條件。因而可以作為能隙介於GaAs與Ge之間的太陽能電池新材料。然而目前含氮材料仍有一些問題需要解決。氮是個尺寸相當小的原子，加入一般的半導體後容易導致局部晶格結構的改變，造成缺陷。這些缺陷包括N-As格隙缺陷(interstitials)、N-N格隙缺陷、N聚集(clusters)、N與Ga空位(vacancy)所合成的複合缺陷(complexes)等[6]。這些缺陷會伴隨產生非放光復合中

心，使得材料的光激螢光譜特性劣化，在氮的比例超過 3%時尤其會急遽惡化[7]。為了改善材料的品質，通常必須使用熱退火技術。但經過熱退火過程，在 InGaAsN 材料中發現，會導致原本與氮鍵結的鎵被銦取代。這種化學結構的改變，造成了能隙以及光激光譜的藍移，抵銷了原本要降低的能隙量[8]。除了退火效應外，電流的傳輸在低含氮半導體中也是相當重大的課題。除了非放光復合中心所造成的載子擴散長度劣化之外，氮的不均勻摻雜會造成導電帶能量的空間起伏，進而限制了電子的傳導[9]。因此在含氮材料所製的太陽電池中可以看到電子的擴散長度遠較電洞為小。為了提昇電池的量子效率，必須利用寬達微米的空乏區電場來改善電流的收集。由於電池必須被操作在正偏壓，這樣的結構有其困難度。此外材料缺陷也會使飽和電流過大、開路電壓不足，無法提供良好轉換效率。

過去相關的開發，多以 InGaAsN 為主。本計畫以氣態源分子束磊晶法成長 GaAsSbN 四元含氮化合物半導體材料，此種四元材料的價電帶和導電帶可分別由銻和氮所調變，達到與 GaAs 晶格匹配的條件。我們成功地成長了與 GaAs 晶格匹配的 GaAsSbN 材料。其能隙可低達 0.82-eV，比 InGaAsN 為低。我們也研究其退火特性，發現 GaAsSbN 的熱穩定性比 InGaAsN 為佳。另外，我們也初步成長製作 GaAsSbN 接面太陽能電池，其截止吸收能量可以低於 1.0 eV，量子效率可達 35%。

## 研究方法

本計畫使用 VG-V80H 氣態源分子束磊晶機台進行 GaAsSbN 含氮四元材料的磊晶成長。其中鎵分子束由 EPI SUMO cell 所提供，透過離子真空計將鎵分子束通量校準於 1  $\mu\text{m/hr}$  的長晶速度。銻分子束由 EPI Sb cracker cell 提供，將  $\text{Sb}_4$  的分子束經過溫度 1050°C 的裂解管裂解成 Sb 與  $\text{Sb}_2$ ，參與成長。砷分子束由高壓氣態裂解管將氣態源氫化砷於 1000°C 裂解，產生  $\text{As}_2$  分子束。氮源則由 EPI uni bulb RF plasma cell 提供，利用射頻電漿將氮分子裂解產生具高活性的氮原子並參與成長，藉由調變氮氣流量和射頻電漿源功率可調整裂解效率。GaAsSbN 材料成長於半絕緣的砷化鎵基板之上，磊晶層厚度固定於 1  $\mu\text{m}$ 。成長流程如下，首先將晶片升溫至 600°C 以清除表面的氧化物，之後將溫度降到 595°C 成長 GaAs 緩衝層，使晶片表面的平整度達到原子尺寸層級。最後將基板溫度降到預定的溫度進行 1  $\mu\text{m}$  之 GaAsSbN 厚層成長。

完成的磊晶層進行下列的材料、結構與光電特性分析。對於材料的成分，我們透過台灣大學材料所貴儀中心以其 JEOL JXA-8200 型電子探測微分析儀(Electron Probe MicroAnalyzer, EPMA)進行量測。我們使用 GaAs、GaSb 基板以及 GaN 厚磊晶層作為標準片以進行 ZAF 校準。為了確認電子束的探測範圍，我們特地在 InP 基板上成長不同厚度的 GaAsSbN 磊晶層，藉著觀察 In 與 P 的信號以確認不同電子束加速電壓與探測深度的關係。最後我們使用 10kV 的加速電壓與  $1 \times 10^{-7}$  Amp 的電子束電流以確保電子束不致穿透磊晶層達到基板，造成量測上的誤差。其次我們使用型號 BEDE D1，X 光雙晶體繞射儀進行量測，透過 rocking curve 中磊晶層和基板的繞射訊號角度差來估算磊晶層的垂直方向晶格匹配度。為了確認磊晶層是否與同調(coherent)，我們使用 BEDE D1 繞射儀量測一些接近晶格匹配磊晶層的(224)面 reciprocal space mapping (RSM)。

對於磊晶層的光學特性，我們使用波長為 532 nm 的 DPSS 綠光雷射光源，激發出樣品的螢光經聚焦進入型號為 SPEX 500M 的分光儀，再由具有電致冷器的 InGaAs 光偵測器以

標準鎖相技術經由 SR830 鎖相放大器獲得訊號。由於 GaAsSbN 的能隙小於 GaAs 半絕緣基板，我們也以鹵素燈光源，穿透樣品後透過分光儀，並使用 InGaAs 光偵測器以上述的鎖相技術獲得穿透訊號。經由與相同厚度的基板標準片對比，獲得磊晶層吸收光譜，以分析其能隙。此外為了瞭解氮原子在晶格中的嵌入狀況，我們使用型號為 ThermoNicolet NEXUS470 之傅立葉轉紅外線光譜儀量測磊晶層 Ga-N 鍵結 local vibration mode 的吸收。

此外在製程的部分，我們利用 MILA-3000 快速熱退火爐來進行樣品的退火處理。首先將樣本表面覆以 GaAs 或 Si 基板的光滑面。放在氮氣氛圍中進行加熱。快速退火爐以具有反射鏡面的燈管組加熱，升溫速率為 250°C/min，到達預計退火溫度後，維持五分鐘，然後停止加熱，任其冷卻至室溫。在元件製程的部分，我們將 GaAs/GaAsSbN 異質與 GaAsSbN 同質 PIN 接面成長於 GaAs 導電基板之上。先利用標準的光罩幕定出元件的表面金屬電極圖案，再利用真空電子槍蒸鍍機鍍上 Ti/Pt/Ti/Au 金屬接觸，然後以浮蝕法(lift-off)，去除光阻上面的金屬以定出金屬接觸圖案。其次我們再以光罩幕法定出光阻保護圖案，進行元件的平台蝕刻以分離元件。所使用的溶液為 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 8 H<sub>2</sub>O。之後再以熱蒸鍍機在基板背面鍍上 Au/Ge/Ni 合金做為金屬接觸。最後進行熱退火以完成金屬的歐姆接觸。元件的尺寸為 0.1cm×0.1cm。

完成的接面元件，我們以探針測試台及 HP-4156 參數分析儀來量測其電壓電流特性。在量子效率頻譜的分析，我們以鹵素燈光源經過單光儀分散之後聚焦於光纖束，並引到探針測試台顯微鏡上的光學裝置，在元件表面形成約 50 微米直徑的光點。我們再將元件的光電流以鎖相放大器放大，經掃描後獲取光電流得頻譜。同時我們利用另一已校準之 InGaAs 光偵測器元件置於相同位置以確認光源的強度。由於光束直徑小於兩個元件的面積，經由比較兩者的光電流，可以獲得待測元件的量子效率頻譜。

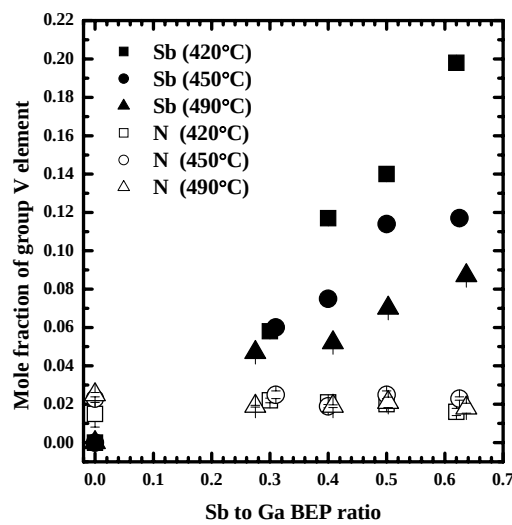
## 結果與討論

在磊晶部份，我們分析了氮、砷、銻三種元素在 GaAsSbN 合金材料的嵌入行為，並且成長了一系列晶格匹配但具不同能隙的樣品；亦針對該晶格匹配樣品作熱退火特性的研究；我們使用 PIN 結構成長出能隙接近 1eV 的 solar cell 元件並研究其特性。茲分述如下。

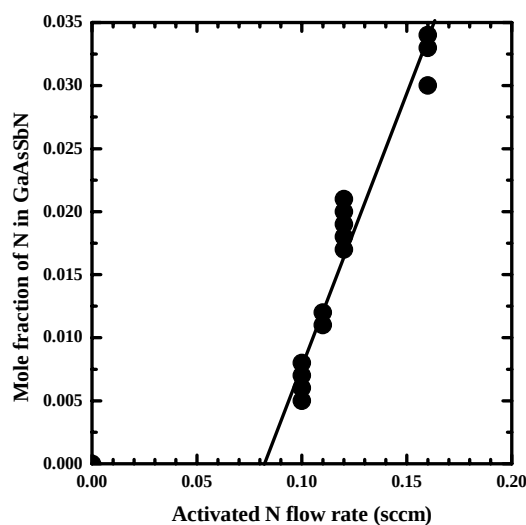
### 五族元素嵌入行為：

首先考慮溫度對五族元素嵌入行為的影響，我們選擇三個成長溫度分別為 420、450 和 490°C。並在每個溫度之下，使用 5 個不同的 Sb 與 Ga 之分子束等效壓力比(Sb/Ga BEP ratio)分別成長 1 μm 厚的 GaAsSbN。利用 EPMA 分別定出各個樣本的 As、Sb 與 N 的成分。圖一所示為五族 Sb、N 成分與 Sb/Ga BEP 比的關係。實驗時我們把電漿氮源固定於 200 瓦的射頻功率，和 0.76 SCCM 的氮氣流量。此外 As 源的砷化氫流量也被固定於 2.79 SCCM。從圖一可看出，Sb 的成分與 Sb/Ga BEP ratio 有正線性相關，這個現象和文獻上所報導的 MBE 成長 GaAsSb 類似[10]，在 Sb 成分低的時候其性質接近為線性。此外，較低的長晶溫度可有較高的 Sb 成分，此項性質也與 GaAsSb 相同。文獻上對於後者的解釋是 As 和 Sb 的昇華能(sublimation energy)不一樣有關，由於銻的昇華能較高，所以當成長溫度提升之後，會導致銻的蒸發。在圖一中，我們可以看出氮的成分幾乎與長晶溫度和 Sb 分子束通量無關。這與某些研究的報導不同[11-14]。在這些文獻中提出 Sb 的嵌入會提升氮的嵌入，他們認為在他們的成長中，主要氮源的組成為受激發的亞穩態氮分子(metastable nitrogen molecular, N<sub>2</sub><sup>\*</sup>)，並非單原子氮(atomic nitrogen, N)。由於亞穩態氮分子的活性並非遠高於 Sb

原子，所以會有嵌入的交互影響。由圖一所觀察到的性質，我們可合理地推測在我們的成長範圍中，氮的黏著係數(sticking coefficient)可能相當接近於一，因而其嵌入行為與 Sb 成分與溫度無關。Odnoblyudov 等人即以熱力學的分析計算研究 GaAsN 和 InGaAsN 的成長，他們發現在成長溫度低於 480°C 時，氮的黏著係數極接近 1[15]。造成這樣高黏著係數的原因可能是我們的主要氮源為中性的單原子氮(atomic nitrogen, N)，因為具有高活性，比銻和砷更具競爭力，故會有與銻成分幾乎無關的行為。為了解我們磊晶系統的氮源組成，我們更進一步利用分子束磊晶機的四極質譜儀來區辨氮原子與氮分子的比例[16]。我們氮氣通入射頻電漿源，分別量測啟動與關閉電漿時質量 28 的信號，並定義裂解係數為兩者的信號差除以關閉時的 28 訊號。我們將氮的流量乘上裂解係數視為活化的等效氮流量，此流量應與氮原子的流量成正比。我們把前述各種成長狀況下所獲得的 GaAsSbN 的氮成分對等效活化氮流量做圖並示於圖二。如圖所示當等效流量過臨界值之後，氮成份才變成與等效活化氮



圖一 銻、氮成分與 BEP ratio Ga/Sb 和長晶溫度的關係圖。



圖二 氮成分與等效活化氮流量的關係圖。

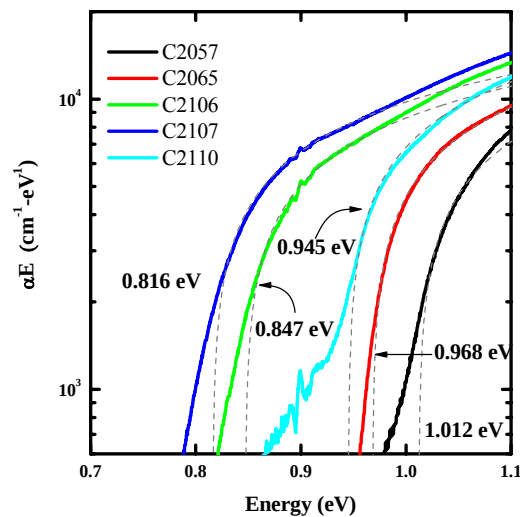
流量成線性相關。我們也將氮成分與  $N_2^+$  的等效流量作圖，但未能得到合理的相關性，故推論我們磊晶系統的主要氮源組成為高活性的單原子氮。

### 磊晶層的特性研究：

我們由上述的長晶參數，成長了一系列具高度匹配程度的樣品，並進行了 EPMA、XRD、吸收光譜等量測。我們將長晶參數與材料特性列於表一。圖三所示為我們在室溫之下所量測的吸收光譜。其中 C2107 樣本所定出的吸收能隙可低達 0.82 eV。我們進一步把吸收邊緣與氮成分的關係做圖如圖四所示。圖四中並把文獻中有關 GaAsN 以及與

表一 Growth conditions, EPMA, (004) lattice-mismatch, deviation from Vegard's law, and absorption edge data.

| Sample ID | Growth Temp (°C) | N Rf Plasma condition |                                 | EPMA data |         | Sb/N ratio | (004)XRD mismatch     | Deviation from Vegard's law | Absorption Edge(eV) |
|-----------|------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------|---------|------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------|
|           |                  | Power (Watt)          | N <sub>2</sub> flow rate (SCCM) | Sb (%)    | N (%)   |            |                       |                             |                     |
| C2057     | 490              | 200                   | 300                             | 5.1±0.1   | 1.7±0.2 | 3.00       | -8.0×10 <sup>-4</sup> | -1.9×10 <sup>-3</sup>       | 1.012               |
| C2065     | 490              | 200                   | 300                             | 7.0±0.1   | 2.1±0.3 | 3.33       | 5.9×10 <sup>-4</sup>  | -1.8×10 <sup>-3</sup>       | 0.968               |
| C2106     | 490              | 300                   | 300                             | 9.8±0.1   | 3.0±0.1 | 3.27       | 4.5×10 <sup>-4</sup>  | -2.7×10 <sup>-3</sup>       | 0.847               |
| C2107     | 450              | 300                   | 300                             | 11.0±0.1  | 3.3±0.3 | 3.33       | 7.0×10 <sup>-4</sup>  | -3.1×10 <sup>-3</sup>       | 0.816               |
| C2110     | 450              | 200                   | 300                             | 7.5±0.1   | 1.9±0.1 | 3.95       | 4.1×10 <sup>-4</sup>  | -3.5×10 <sup>-3</sup>       | 0.945               |

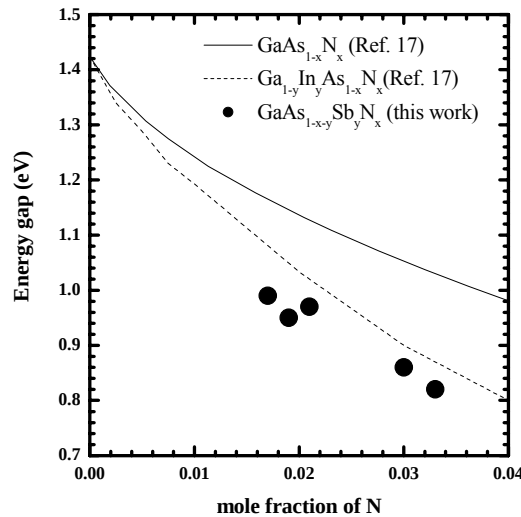


圖三 未經熱退火之 GaAsSbN 樣品的室溫吸收頻譜。

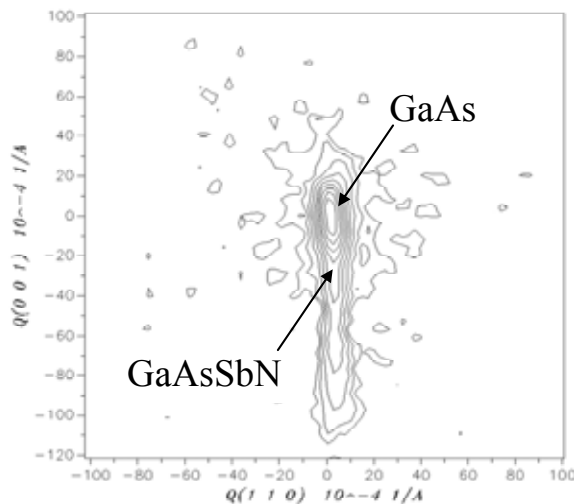
GaAs 晶格匹配的 InGaAsN 的能隙、氮成分相關曲線也一併畫出[17]。這兩條曲線是用 band-anticrossing model 所計算的，並且與實驗數據做過驗證比對。由圖我們可以看出，我們所成長的晶格匹配 GaAsSbN 具有較低的能隙。可能的原因是 GaAsSb 的導電帶能量較 GaAs 為高，與 N 原子的能階有較強的交互作用。為了驗證這些晶格匹配 GaAsSbN 與 GaAs 基板的同調性(coherent)，我也利用 Bede D1 XRD 繞射儀進行了倒置空間圖像量測。圖五是樣本



C2107 的倒置空間圖像。此圖是對(224)面進行圖像掃描。水平軸為[110]方向，垂直軸為[001]方向。由於磊晶層與基板非常接近，我們不易由等強度曲線區辨磊晶層的(224)點，不過所有的等強度曲線的長軸都與[001]方向平行，這顯示我們的 1  $\mu\text{m}$  厚 GaAsSbN 磊晶層確與基板同調。假若有晶格鬆弛的現象，其方向應偏向基板(224)面與倒置空間(000)原點（並未在圖中顯示出來）的连接線，亦即穿過基板(224)點且斜率為 1.414 之線。



圖四 氮砷化鎵，氮砷化銦鎵和氮砷銻化鎵的能隙對氮成分之關係圖。實線與虛線分別為氮砷化鎵和氮砷化銦鎵的曲線。實心點為此次報告之樣品。



圖五 樣品編號 C2107 的(224)非對稱面倒置晶格空間映射，水平軸  $Q(110)$  和垂直軸  $Q(110)$  單位為倒置晶格單位( $10^{-4}/\text{\AA}$ )。

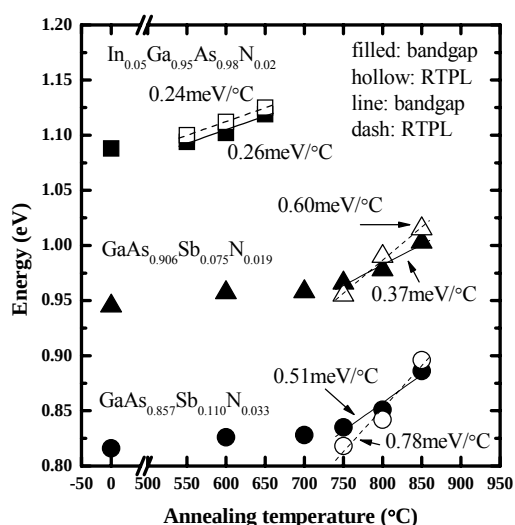
對於這些高匹配磊晶層的另一個有趣的觀察是其成分與晶格不匹配度的關係。由文獻我們可查得 GaAs、GaSb、GaN 的 Zincblende 結構晶格常數，它們的值分別 5.6532  $\text{\AA}$ 、6.0959  $\text{\AA}$ 、與 4.52 $\text{\AA}$ 。若以 Vegard's law 計算，可以發現當 Sb/N 成分比為 2.56 時，磊晶層將達到與 GaAs 晶格匹配的條件。然而在我們的樣品中 Sb/N 成分比在 3.00~3.95 之間，顯示我們的樣品有相當大的負偏移。有許多 GaAsN 的研究發現[18]在 GaAsN 中 Vegard's law 不一定能夠成立，最特別的是負偏移的現象。因為在氮嵌入所導致的缺陷中包括 N-As 格隙缺陷

(interstitials)、N-N 格隙缺陷、N 聚集(clusters)等大都造成晶格的膨脹而非收縮，也就是與 Vegard's law 的預測值成正偏移的現象。負偏移意味著加入氮所造成的晶格收縮超過 Vegard's law 所預測的值。在文獻中僅有 MOCVD 與 GSMBE 會出現負偏移的現象。近期以 plane-wave pseudopotential density-function theory 對 GaAsN 所進行的理論分析認為佔 As 位置的 N 原子以及與空位相關的複合缺陷可以造成負偏移[18]。本研究的高匹配 GaAsSbN 具有負偏移顯示有較少的格隙缺陷與聚集缺陷，此外負偏移也造成我們需用更多的 Sb 來達成晶格匹配，這也可以更進一步降低磊晶層的能隙。

## 熱退火的特性研究：

在低含氮化合物半導體中，少量的氮會使晶格常數和能隙同時縮小，但是卻會使得磊晶層的光學品質下降，最常使用來恢復磊晶層光學特性的技術就是快速熱退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)。在晶格匹配的 InGaAsN 材料，其樣品經過熱退火之後會產生大量的能隙藍移，且發生藍移的起始溫度約為 550°C[19]。對於此種材料的藍移，較被接受的解釋為與氮鄰接的三族原子在退火的過程中發生元素交換，使得本來與鎵鍵結的氮會大量與銦原子鍵結，銦的加入會提高能量，因此造成能隙藍移。這個現象經過對 Ga-N 共振模式的紅外線吸收譜[8]、拉曼光譜[20]以及 PR 光譜[7]研究的確認。而且對 GaAsN 的退火研究也發現，GaAsN 的藍移現象不顯著[8]。這是因為在 GaAsN 中氮的鄰接原子只能是 Ga，沒有化學交換的可能。對於本計畫所研究的 GaAsSbN，因為也只有一個三族元素，有些研究認為退火所導致的藍移很小[21]，有些則較大，但他們的樣品為量子井結構，因此歸咎於介面 Sb/As 的交換[22]，或 tail state 的填滿[23]。

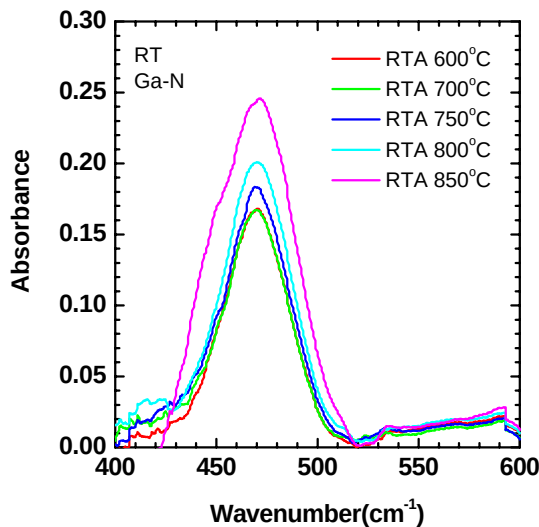
本計畫對這些高匹配度的 GaAsSbN 作了一連串的退火研究。圖六所示，為對兩個樣品 C2107 ( $\text{GaAs}_{0.857}\text{Sb}_{0.110}\text{N}_{0.033}$ )、C2110 ( $\text{GaAs}_{0.906}\text{Sb}_{0.075}\text{N}_{0.019}$ )所作的室溫吸收譜截止能量與室溫光激譜峰值能量與退火溫度的關係。圖中也把文獻中所發表的  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}$  [19] 的相關特性放上去一起比較。可發現 GaAsSbN 的藍移發生溫度約為 750°C，比 InGaAsN 提高了將近 200°C。對於每一次退火，我們均檢驗 XRD。由於 XRD 譜的不匹配度未發生變化，所以我們認為退火過程並未發生材料成份的變化。換言之，圖六中的藍移並不是因



圖六 GaAsSbN 與 InGaAsN 經過熱退火之後的吸收截止能量與室溫 PL 峰值能量位置與退火溫度的關係。

為材料變化所造成的。我們從文獻上有關 GaAsSb/GaAs 量子井 intermixing 現象的研究[24]，可知道 750°C 是發生 intermixing 的退火溫度。此外這些研究也發現 As/Sb 交換的活化能較 In/Ga 的值為低，因而我們推測在 GaAsSbN 所發生的藍移可能源自於 As/Sb 的元素交換。雖然氮的鄰接原子均為 Ga 不可能發生化學交換，但是次鄰接的十二個原子中 As/Sb 比例有可能發生改變，因此造成能隙藍移的現象。由圖六中，我們還可以看到兩片 GaAsSbN 樣品的 PL 峰值逐漸由低於吸收能隙隨著退火溫度的提高而超過吸收能隙。這也顯露了另一個可能性，即退火改善了材料的成份的均勻性。在較低溫時，材料成份不均勻造成了一些 band tail states，其態密度高到即使在室溫也可看低於吸收能隙的光激放光。但隨著退火溫度的提高，材料成份的均勻性獲得改善，使得 PL 峰值逐漸升高到超過吸收能隙。當然此項成份均勻性的改善有可能是氮的分佈也有可能是次鄰接原子中 As/Sb 的比例分佈。在 GaAsN 的退火研究中，也有一些研究出現藍移的現象，他們即歸因於 N 原子分佈均勻性的改善[25]。至於真正的原因則有待進一步的實驗。

圖七所示為樣品 C2107 在各種退火條件下的 Ga-N 鍵 local vibration mode 的紅外線吸收譜。隨著退火溫度的升高，吸收峰值一直維持在 470  $\text{cm}^{-1}$ ，並沒有變化，這是因為此材料只有單一三族元素的緣故。然而我們可以觀察到隨著溫度的升高，強度逐漸上昇，顯示佔在五族位置並與 Ga 鍵結的氮原子增多了。可能是原先為格隙缺陷的氮原子逐漸進入正常的晶格位置，這同時也伴隨著 PL 強度的改善。但是到了 850°C，半寬增加，在 450  $\text{cm}^{-1}$  的位置出現另一個信號。在 InGaAsN 材料的退火研究中，也在 460  $\text{cm}^{-1}$  位置觀察到因退火所造成的信號。他們歸因於  $\text{Ga}_3\text{In-N}$  結構中 In-N 鍵的振動。因為 In 質量較大故其波數較低[8]。在我們的 GaAsSbN 中不可能出現 In-N 鍵，因而我們認為可能是局部晶格因為退火而被擴張，造成部分的 Ga-N 鍵被伸長所致。這有可能是次鄰接原子出現空缺造成 Ga 的向外偏移而拉長了 Ga-N 鍵。由於 PL 的強度也變弱了，所以顯示 850°C 的退火已經造成了非輻射復合缺陷。綜合上述的研究，我們發現最佳的退火條件在於 800°C。

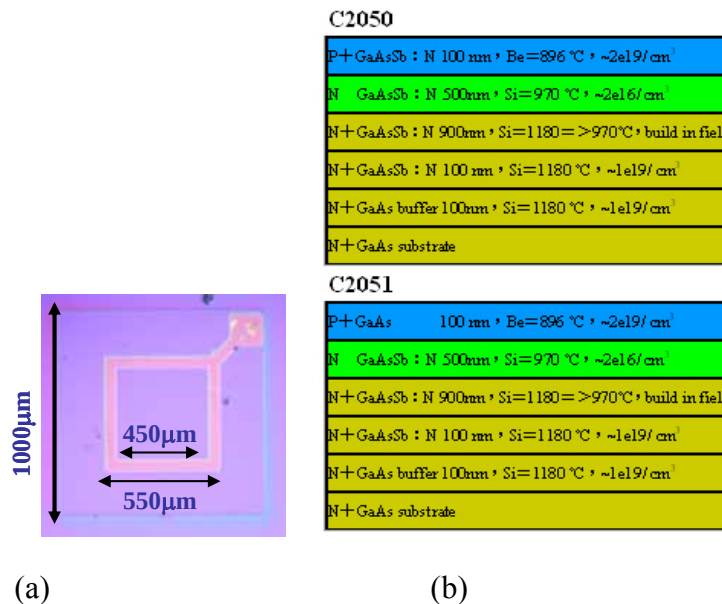


圖七 不同退火溫度下的 C2107 GaAsSbN 磊晶層紅外線吸收譜。

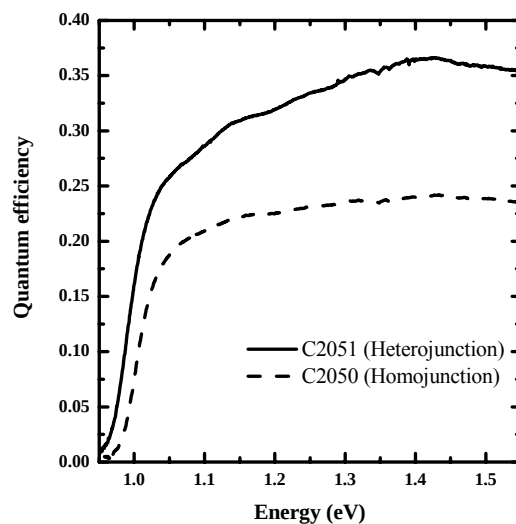
#### 元件特性研究：

我們使用 PIN 結構製作太陽電池於 n 型砷化鎵基板之上，所完成的元件上視圖如圖八(a)所示，而元件結構如圖八(b)所示。如前所述，含氮半導體的載子擴散長度很短，尤其是電

子[9]，其太陽電池的結構設計考量多為使用空乏區來收集載子，以解決擴散長度太短的問題。在此我們比較了異質接面與同質接面兩種元件的特性。其量子效率頻譜示於圖九。這兩個元件的截止吸收能量都低於 1 eV。由於異質接面所使用的上層材料為 GaAs 故我們僅討論光子能量在 1.4 eV 以下的部分，完全由 GaAsSbN 材料所表現的部分。極為明顯，異質接



圖八 GaAsSbN PIN 元件的(a)上視圖與尺寸，(b)元件結構圖。



圖九 同質 GaAsSbN PIN 接面(C2050)與異質 GaAs/GaAsSbN PIN 接面 (C2050)元件之量子效率頻譜。

面元件的量子效率比同質接面元件要高，然而隨著光子能量的降低，異質元件的量子效率逐漸下降，而同質元件的下降較緩，兩者都到接近吸收截止能量才快速下降。對於異質元件而言，1.4 eV 以下的光子將穿過上層 GaAs 直達空乏區介面由 I 層 GaAsSbN 開始吸收，隨著波長增長，吸收長度逐漸拉大，涵蓋在空乏區的載子數會逐漸減少，造成量子效率下降的現象。然而對於同質元件，上層的 P<sup>+</sup>-GaAsSbN 也會吸收光子，顯然此部分的光電流

貢獻很小，才會造成較低的量子效率。這與文獻上含氮材料中電子擴散長度較短的觀察一致。在同質元件中，主要也是由空乏區 GaAsSbN 的吸收來產生光電流。當光子波長增長時，空乏區吸收的光子會先增加然後再減少。因此其量子效率的下降比較和緩。

## 結論

本計劃已完成含氮四元化合物材料 GaAsSbN 的磊晶成長，並對五族元素嵌入行為做了完整的研究，發現到在本實驗室的磊晶系統，氮源主要組成為高活性之氮原子，因而在 490°C 以下的成長溫度中，磊晶層的氮成份幾乎不受成長溫度與 Sb flux 的影響。Sb 的嵌入行為則與 GaAsSb 的結果類似。亦即成長溫度上升時，Sb 的成份會減少。在同一溫度之下，Sb 的成份與 Sb flux rate 成線性正比關係。我們以所找出的成長條件，得到高晶格匹配度的厚層材料。其晶格不匹配程度可小於  $1 \times 10^{-3}$  且最低能隙可達 0.82 eV。我們亦對熱退火特性作研究，發現 GaAsSbN 的熱退火溫度需超過 750°C 才會發生能隙藍移，比 InGaAsN 有較佳的熱穩定性。最佳的退火溫度為 800°C。我們也試製了太陽電池包括 GaAsSbN 同質與 GaAs/GaAsSbN 異質接面結構，所完成的電池其吸收截止能量低於 1 eV，量子效率可達 35%。

## 參考文獻

1. R. R. King et al, "Advances in high-efficiency multijunction terrestrial concentrator cells and receivers", NCPV and Solar Program Review Meeting 2003.
2. D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, "1-eV solar cells with GaInNAs active layer", J. of Crystal Growth **195**, pp. 409 (1998).
3. R. A. Sherif, N. H. Karam, R. R. King, D. R. Lillington, "The path to 1GW of concentrator photovoltaics using multi-junction solar cells", Proceedings of 31<sup>st</sup> IEEE PVSC, 17 (2005).
4. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> Ed., pp. 798 (1981).
5. C. H. Henry, "Limiting efficiency of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells", Appl. Phys. Lett. **51**, pp. 4494 (1980).
6. Wei Li, Markus Pessa, Tommy Ahlgren, and James Decker, "Origin of improved luminescence efficiency after annealing of GaInNAs materials grown by molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. **79**, pp. 1094 (2001).
7. P. J. Klar, H. Gruning, J. Koch, S. Schafer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrod, A. M. Kamal Saadi, A. Lindsay, and E. P. O'Reill, "(Ga, In)(N, As)-fine structure of the band gap due to nearest-neighbor configurations of the isovalent nitrogen", Phys. Review B **64**, pp. 121203(R) (2001).
8. S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, and J. Olson, R. King, D. Joslin, and N. Karam "Structural changes during annealing of GaInAsN", Appl. Phys. Lett. **78**, pp. 748 (2001).
9. Steven R. Kurtz, A. A. Allerman, C. H. Seager, R. M. Sieg, and E. D. Jones, "Minority carrier diffusion, defects, and localization in InGaAsN, with 2% nitrogen", Appl. Phys. Lett. **77**, pp. 400 (2000).
10. C. A. Chang, R. Ludeke, L. L. Chang, and L. Esaki, "Molecular beam epitaxy (MBE) of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  and  $\text{GaSb}_{1-y}\text{Sb}_y$ ", Appl. Phys. Lett. **31**, pp. 759 (1977).
11. J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau, and G. Le Roux, "Comparison of nitrogen incorporation in molecular beam epitaxy of GaAsN, GaInAsN, and GaAsSbN", Appl. Phys. Lett. **77**, pp. 2482 (2000).
12. K. Volz, V. Gambin, W. Ha, M. A. Wistey, H. Yuen, S. Bank, J. S. Harris, "The role of Sb in

- the MBE growth of GaInNAsSb”, J. of Crystal Growth **251**, pp. 360 (2003).
13. H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, and J. S. Harris, “Comparison of GaNAsSb and GaNAs as quantum-well barriers for GaInNAsSb optoelectronic devices operating at 1.3-1.55  $\mu\text{m}$ ”, J. Appl. Phys. **96**, pp. 6375 (2004).
  14. S. Wicaksono, S. F. Yoon, K. H. Tan, and W. K. Cheah, “Concomitant incorporation of antimony and nitrogen in GaAsSbN lattice-matched to GaAs”, J. of Crystal Growth **274**, pp. 355 (2005).
  15. V. A. Odnoblyudov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, A. E. Zhukov, N. A. Maleev, E. S. Seminova, and V. M. Ustinov, “Thermodynamic analysis of the MBE growth of GaInAsN”, Semicond. Sci. Technol. **16**, pp. 831 (2001).
  16. R. W. McCullough, J. Geddes, J. A. Croucher, J. M. Woolsey, D. P. Higgins, M. Schlapp, and Schlapp, “Atomic nitrogen production in a high efficiency microwave plasma source,” J. Vac. Sci. Technol. A **14**, pp. 152 (1996).
  17. W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, “Band Anticrossing in GaInNAs Alloys”, Phys. Rev. Lett., **82**, pp. 1221 (1999).
  18. N. Shtinkov, P. Desjardins, and R.A. Masut, “Nitrogen incorporation and lattice constant of strained dilute GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> layers on GaAs (001): An ab initio study”, Phys. Rev. B **74**, pp. 035211-1 (2006).
  19. T. Kitatani, K. Nakahara, M. Kondow, K. Uomi, T. Tanaka, “Mechanism analysis of improved GaInNAs optical properties through thermal annealing”, J. of Crystal Growth **209**, pp. 345 (2000).
  20. E.-M. Pavelescu, J. Wagner, H.-P. Komsa, T. T. Rantala, M. Dumitrescu, and M. Pessa, “Nitrogen incorporation into GaInNAs lattice-matched to GaAs: The effects of growth temperature and thermal annealing,” J. Appl. Phys., **98**, pp. 083524 (2005).
  21. L. F. Bian, D. S. Jiang, P. H. Tan, S. L. Lu, B. Q. Sun, L. H. Li, and J. C. Harmand, “Photoluminescence characteristics of GaAsSbN/GaAs epilayers lattice-matched to GaAs substrates,” Solid State Commun. **132**, pp. 707 (2004).
  22. S. Wicaksono, S. F. Yoon, W. J. Fan, W. K. Loke, “The effect of rapid thermal annealing on GaAsSbN quantum-well and GaAsSbN bulk lattice-matched to GaAs,” Proceedings of 2005 internal Conference on Indium Phosphide and related materials, pp. 421 (2005).
  23. J. C. Harmand, A. Caliman, E. V. K. Rao, L. Largeau, J. Ramos, R. Teissier, I. Travers, G. Ungaro, B. Theys, and I. F. L. Dias, “GaNAsSb: how does it compare with other dilute III-V-nitride alloys,” Semi. Sci. Technol. **17**, pp. 778 (2002).
  24. O. M. Khreis, K. P. Homewood, W. P. Gillin, K. E. Singer, “Intermixing in GaAsSb/GaAs single quantum wells,” J. of Appl. Phys. **84**, pp. 4017 (1998).
  25. L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Ballet, P. Duvaut, G. Rolland, and A. Million, “Rapid thermal annealing in GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>/GaAs structures: Effect of nitrogen reorganization on optical properties,” J. of Applied Phys. **91**, pp. 5902 (2002).

## 計畫成果自評

本年度計劃已完成含氮四元化合物材料 GaAsSbN 的分子束磊晶成長技術，找出最佳的成長條件，並得到高晶格匹配度的厚層材料。所成長的 GaAsSbN 磊晶材料與 GaAs 基板之晶格不匹配程度小於  $1 \times 10^{-3}$ ，室溫能隙低達 0.82 eV。並進行了熱退火特性作研究，發現 GaAsSbN 的熱退火溫度需超過 750°C 才會發生能隙藍移，比 InGaAsN 有較佳的熱穩定性。於太陽電池方面製作了 PIN 同質與異質介面結構，吸收截止能量低於 1 eV，量子效率可達 35%。我們將以這些基礎持續研發 GaAsSbN 的長波長偵測器與太陽能電池。目前已經發表與被接受的論文如下：

1. T. C. Ma, T. Y. Chen, S. K. Chang, Y. T. Lin, and H. H. Lin, "GaAsSbN grown on GaAs by gas source molecular beam epitaxy, " MBE Taiwan 2006 and high K materials workshop, Chunli, Taiwan, 2006.
2. T. Y. Chen, T. C. Ma, Y. T. Lin, and H. H. Lin, "Photoluminescence study on GaAsSbN grown by gas source molecular beam epitaxy, " International electron devices and materials symposia, Tainan, Taiwan, 2006.
3. Y. T. Lin, T. C. Ma, T. Y. Chen, and H. H. Lin, "Effects of thermal annealing on the energy gap of GaAsSbN, " International electron devices and materials symposia, Tainan, Taiwan, 2006.
4. Y. T. Lin, T. C. Ma, T. Y. Chen, and H. H. Lin, "Negative deviation from Vegard's law in GaAsSbN grown by gas-source molecular beam epitaxy, " OPT 2006, AO-11, Hsinchu, Taiwan, 2006.
5. T. C. Ma, Y. T. Lin, T. Y. Chen, and H. H. Lin, "Incorporation of group V elements in GaAsSbN grown by gas-source molecular beam epitaxy, " OPT 2006, AO-53, Hsinchu, Taiwan, 2006.
6. T. A. Ma, Y. T. Lin, T. Y. Chen, L. C. Chou, and H. H. Lin "Incorporation behaviors of group V elements in GaAsSbN grown by gas source molecular beam epitaxy, " accepted for oral presentation in 2007 International conference on InP and related materials, Matsu, Japan.