

國立台灣大學電機資訊學院電子工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electronics Engineering
College of Electrical Engineering & Computer Science
National Taiwan University
Master Thesis

氮砷銻化鎵/砷化鎵 p-i-n 元件特性研究

Studies on the properties of GaAsSbN/GaAs p-i-n devices



Chia-Hung Lin

指導教授：林浩雄 博士

Advisor: Hao-Hsiung Lin, Ph.D.

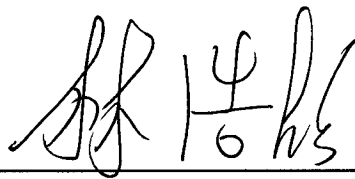
中華民國 99 年 1 月

January, 2010

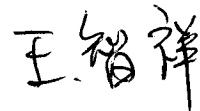
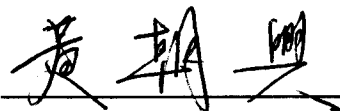
國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書
氮砷銻化鎵/砷化鎵 p-i-n 元件特性研究
Studies on the properties of GaAsSbN/GaAs
p-i-n devices

本論文係林嘉洪君 (P96943007) 在國立臺灣大學電機資訊學系、
所完成之碩士學位論文，於民國 99 年 1 月 23 日承下列考試委員審查
通過及口試及格，特此證明

口試委員：



(指導教授)



系主任、所長



誌謝

經過兩年半在職進修的研究所課程，讓我學習到很多的專業知識與研究的方法，過程雖然很辛苦，但是總算完成了。首先我要感謝黃朝興總經理與金宇中處長的支持，讓我可以一邊工作一邊進修，並感謝同事在我請假上課時熱心的幫我處理工作。再來我要感謝我的指導教授林浩雄博士，除了教導我專業知識外，在研究上也給予我細心的指導，指引我往正確的方向繼續研究，使我能夠順利的完成學業與論文，林浩雄老師在研究上的堅持與嚴謹的態度是我所要學習的，再次感謝老師的指導。感謝馬大鈞學長在論文上的教導與幫忙，使得論文可以順利完成。也感謝李昌、佑儒學長與 MBE 實驗室同學們，謝謝大家，使我可以順利完成我的學業。

中文摘要

本篇論文的研究主題為砷化鎵/氮砷銻化鎵異質接面 p-i-n 元件的製程與特性研究。其中氮砷銻化鎵之能隙為 1.17-eV 並與砷化鎵基板晶格匹配。我們研究具有不同氮砷銻化鎵厚度(250、500、1000 和 2000 nm)的元件在不同熱退火條件下的電流電壓特性。未經熱退火的元件在相同電流密度(0.05 A/cm^2)時，順向電壓隨著厚度的減少而由 0.38 上升至 0.46 伏特，顯示磊晶的缺陷隨著厚度增加而逐漸產生。XRD 的分析也顯示磊晶層的均勻性隨厚度的增加而變差。我們也由飽和電流密度對溫度的關係求取其活化能，我們發現活化能的數值約為能隙的一半左右，顯示元件的電流主要為缺陷復合電流。熱退火後活化能略微變高，表示缺陷復合電流可經由退火予以改善。熱退火後的元件經 SiO_2/SiN 鈍化處理後，在相同電流密度(0.05 A/cm^2)時，電壓可上升 50~70 mV，顯示鈍化處理可有效地壓制缺陷復合電流。經由鈍化處理之後的 p-i-n 元件在 42 倍 AM1.5G 太陽模擬光源照射時太陽電池轉換效率可達 6.6%。

Abstract

We study the fabrication and the properties of GaAs/GaAs_{0.97}Sb_{0.02}N_{0.01} heterjunction diodes deposited on GaAs substrate. The energy gap of the GaAs_{0.97}Sb_{0.02}N_{0.01} layer is 1.17 eV and lattice-matched to GaAs. For as-grown samples, the forward voltages at a current density of 0.05 A/cm² decreases from 0.46 to 0.38 V when the layer thickness of GaAs_{0.97}Sb_{0.02}N_{0.01} increases from 250 to 2000 nm, indicating that the increase of the GaAsSbN layer accompanying the defect generation. XRD result also shows that the thicker the layer the worse the homogeneity. In addition, the current is proportional to the perimeter instead of the area of the junction, suggesting that it originates from the recombination on the junction surface. From the Arrhenius plot of the saturation current, we found that the activation energy of the as-grown sample is close to half the energy gap of GaAs_{0.97}Sb_{0.02}N_{0.01}, suggesting that the current is a defect recombination current. After thermal annealing, the activation energy increases, indicating the suppression of the surface recombination current. Coating SiN and SiN/SiO₂ passivation layers on the junction surface significantly reduces both the reverse and forward currents. The passivated GaAs/GaAs_{0.97}Sb_{0.02}N_{0.01} heterjunction shows an optimum conversion efficiency of 6.6% under 42 times of AM1.5G illumination.

目 錄

誌謝.....	I
中文摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
附表索引.....	VI
附圖索引.....	VII
第一章 序論.....	1
1.1 相關文獻	2
1.2 論文架構	5
第二章 元件製作與量測系統.....	9
2.1 樣品磊晶成長	9
2.2 元件製程	10
2.3 系統設置與量測	17
第三章 實驗結果與討論	25
3.1 應用於 p-i-n 元件內之氮砷銻化鎳基本特性	25
3.2 電流電壓特性	26
3.2.1 未受熱退火元件之電流電壓特性	26
3.2.2 受熱退火處理後之元件電流電壓特性	27



3.2.3 變溫量測暗電流電壓特性	29
3.2.4 鈍化處理對暗電流電壓特性的影響	30
3.3 照光之電流電壓特性	30
第四章 總結.....	44
參考文獻.....	45



附表索引

- 表 3.1 四種 GaAsSbN 厚度之 p-i-n 太陽電池結構 32
- 表 3.2 不同 GaAsSbN 厚度與不同 MBE 熱退火製程之元件飽和電流密度的活化能，其中活化能單位為 eV 32
- 表 3.3 C2539 未受過熱退火和鈍化處理之樣品，與未受過熱退火加入了鈍化處理之樣品的太陽電池特性和串聯電阻 33



附圖索引

- 圖 1.1 半導體的能隙與晶格常數圖。 6
- 圖 1.2 砷化鎵之導電帶($E_M(k)$)的能量與動量關係以及氮之侷限能階 E_N 。 $E_+(k)$ 和 $E_-(k)$ 為 $E_M(k)$ 和 E_N 能帶互斥後的新能帶 (band anticrossing model)。其中 $E_-(k)$ 為 GaAsN 的新導電帶。 7
- 圖 1.3 AM1.5G 功率密度頻譜。其中分別標示三接面堆疊式太陽電池材料之吸收波段。並標示出 GaAsSbN 應用於多接面太陽電池元件上之可能吸收頻譜位置。 8
- 圖 2.1 p-i-n 元件製程流程圖。 21
- 圖 2.2 p-i-n 元件上視圖，其中金屬遮光面積 12.8%。 22
- 圖 2.3 X'Pert PRO XRD 量測系統之示意圖。 23
- 圖 2.4 太陽光源模擬機量測系統。 24
- 圖 3.1 GaAsSbN 塊材材料(C2535)和四種不同 GaAsSbN 吸收層厚度之 p-i-n 元件的 HRXRD 結果。其中虛線部分為動態模擬結果，HRXRD 譜線上的 fringing 是表層 100-nm 的砷化鎵所致。 34
- 圖 3.2 四種未受過熱退火處理 GaAsSbN 厚度的元件(a)逆向偏壓暗電流電壓關係與(b)順向偏壓暗電流電壓關係。 35
- 圖 3.3 GaAsSbN 厚度為(a)2000 nm(C2536) (b)1000 nm(C2537) (c)500 nm(C2538) (d)250 nm(C2539)的元件對熱退火時間之順向偏壓暗電流電壓關係。 36

圖 3.4	四種GaAsSbN厚度經過60分鐘熱退火處理在不同的元件面積： $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ， $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ (a)2000 nm(C2536) (b)1000 nm(C2537) (c)500 nm(C2538) (d)250 nm(C2539) 逆向偏壓暗電流電壓關係。	37
圖 3.5	四種GaAsSbN厚度經過60分鐘熱退火處理在不同的元件面積： $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ， $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ (a)2000 nm(C2536) (b)1000 nm(C2537) (c)500 nm(C2538) (d)250 nm(C2539) 順向偏壓暗電流電壓關係。	38
圖 3.6	四種GaAsSbN厚度經過不同熱退火時間處理的元件(a)2000 nm(C2536) (b)1000 nm(C2537) (c)500 nm(C2538) (d)250 nm (C2539) 的飽和電流 I_s 對熱能倒數($1/kT$)作圖。	39
圖 3.7	C2539未受熱退火之樣品在無沉積介電材料以及受過鈍化處理之元件(a)逆向偏壓和(b)順向偏壓的暗電流電壓曲線。	40
圖 3.8	C2539未作熱退火和無鈍化處理的元件之照光電流密度電壓特性。	41
圖 3.9	C2539未作熱退火和加入了305-nm SiN之鈍化處理後的元件之照光電流密度電壓特性。	42
圖 3.10	C2539未作熱退火和加入了305-nm SiN/ 400-nm SiO ₂ 之鈍化處理後的元件之照光電流密度電壓特性。	43

第一章 序論

近年來，低含氮的三五族化合物半導體(簡稱 III-V-N)已引起廣泛的研究興趣。氮化物系列相關材料的波長涵蓋範圍包括紫外光、紫光、藍光、綠光、紅光，甚至紅外光，而元件則包括高亮度發光二極體、半導體雷射、光偵測器、太陽能電池以及高功率電子元件。圖 1.1 為 III-V 族化合物半導體之能隙與晶格常數關係圖。低含氮半導體材料具有如下的特性:傳統的半導體材料在加入氮後，氮的能隙會與半導體材料的導電帶交錯進而產生互斥分裂形成上下兩個能帶。由於半導體的電氣與光學特性為導電帶邊緣，也就是上述較低能帶邊緣，的性質所主導，因此傳統的半導體材料在加入微量的氮之後即會發生明顯的能隙縮減，這個現象是因為於氮原子的原子尺寸較其他半導體原子小(N:0.6 埃)且具有較大的電子親和力，因而導致巨大的能隙彎曲效應 (bowing effect)致使材料的能隙變小[1]。其次，在加入氮使能隙縮減的同時，低含氮半導體材料的晶格常數也會同時縮減(圖 1.2)。此現象亦在 GaAsN[2]、InGaAsN[3]和 GaAsSbN[4]等材料系統中觀察到。就單一 GaAsN 材料而言，其能隙可由紫外光(立方系-GaN :3.2 eV)涵蓋到紅光(GaAs:1.4 eV)。故在光電領域，具有廣泛應用的潛力。然而就晶格常數觀點來看，以 GaAsN 三元化合物為例，氮與其它的原

子比起來小很多，GaN 與 GaAs 是不匹配度相差約 20 %，所以樣品的含氮量愈高，愈容易導致 GaAsN 材料在成長時產生大量的局部應變容易產生缺陷，甚至嚴重到發生相分離現象，這將造成樣品的光學特性大幅變差。雖然不同研究群利用不同的成長技術，透過對長晶條件的最佳化試圖避免此現象的發生，但截至目前為止都無法獲得與傳統不含氮材料相當的高品質 III-V-N 磊晶樣品。另一方面，透過熱退火(anneal)處理以改善材料特性的研究已有相當久的歷史，故最近有很多的研究群[4-5]不約而同地將熱退火處理法應用在 III-V-N 材料，實驗證明熱退火處理確實能改善 III-V-N 材料的光學特性。



1.1 相關文獻

到目前為止，低含氮的 III-V-N 化合物半導體研究最多的材料為 InGaAsN，其最大的特點在於能夠於 GaAs 基板上成長。此材料被廣泛的研究於 p-i-n 的光偵測器與太陽電池上，低含氮材料光偵測器與太陽電池中主要是降低能隙，使得元件可以應用在更長的波長上，以增加元件的靈敏性與吸光波段；如 W. K. Loke 等人[6]所提出結構為 p-GaAs/i-GaInNAsSb/n-GaAs，可得到截止波長為 1.35 μm ，能隙為 0.92 eV，晶格不匹配為 0.048%，經過 750 $^{\circ}\text{C}$ ，持續 1 分鐘熱退火的光偵測器元件，逆向偏壓 2 伏特時電流密度為 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ，順向偏壓在

0.05 A/cm² 時電壓為 0.2 伏特，活化能為 0.39 eV。如 Naoya Miyashita 等人[7]所提出結構為 p-GaInP/p-GaAs/i-GaInNAs/n-GaInNAs，可得到能隙為 1.0 eV 有 MgF₂ 抗反射層(anti-reflection coating)的異質界面串接式太陽電池，元件的開路電壓(Voc)為 0.73 伏特，短路電流密度(Jsc)為 22.57 mA/cm²，填充因子 (Fill Factor, FF)為 0.68，轉換效率為 11.27 %；若 p-GaInP/ p-GaAs /i-GaInNAs/n-GaAs，有 MgF₂ 抗反射層(anti-reflection coating)的同質界面串接式太陽電池，開路電壓(Voc)為 0.31 伏特，短路電流密度(Jsc)為 14.16 mA/cm²，理想因數(FF)為 0.68，轉換效率為 2.94 %。GaAsSbN 材料在光偵測器元件應用上，如 S. Fedderwitz 等人[8]所提出結構為 p-GaAs/i-GaAsSbN/n-GaAs，可得到截止波長為 1.3 μm，能隙為 0.9 eV 的高速光偵測器元件，逆向偏壓 2 伏特時電流密度為 4×10⁻³ A/cm²，順向偏壓在 0.05 A/cm² 時電壓為 0.45 伏特。

低含氮的 GaAsSbN 在異質雙接面電晶體元件應用上，主要是降低基極的能隙，進而降低元件的導通電壓，使得元件可以操作在更低的工作電壓，以降低能量的損耗；如 K. L. Lew 等人[9]所提出結構為 AlGaAs(E)/GaAsSbN(B)/GaAs(C)異質雙接面電晶體元件，元件射極面積為 40 μm×40 μm，其導通電壓在電流 0.63 A/cm² 時比傳統的 GaAs(E)/GaAsNSb(B)/GaAs(C)異質雙接面電晶體元件低 0.18 伏特，

可得到元件的導通電壓為 0.97 伏特，電流密度在 0.05 A/cm^2 時電壓約為 0.8 伏特，理想因子 n_c 為 1.21，最大的電流增益為 8.5；經過 650°C ，持續 1 分鐘熱退火後，可得到元件的導通電壓為 1.08 伏特，電流密度在 0.05 A/cm^2 時電壓約為 0.92 伏特理想因子 n_c 為 1.17，最大的電流增益為 20。K. L. Lew 等人[10]在 2006 年也成曾提出結構為 GaAs(E)/GaAsSbN(B)/GaAs(C)異質雙接面電晶體元件，元件射極面積為 $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ，導通電壓在電流密度 0.63 A/cm^2 時比一般的 InGaP(E)/GaAs(B)/GaAs(C)異質雙接面電晶體元件低 0.19 伏特，可得到元件的導通電壓為 0.89 伏特，電流密度在 0.05 A/cm^2 時電壓約為 0.81 伏特，理想因子 n_c 為 1.17，最大的電流增益為 3，由於電流增益遠小於一般的 InGaP HBT (>80)的電流增益，顯示 GaAsSbN 接面的復合電流很大，GaAsSbN 接面仍有很大的改善空間。

GaAsSbN 為本篇論文所要研究之低含氮三五族半導體材料。最早在 1999 年被提出適合在 GaAs 基板上成長長波長的光電元件[11]。如同 InGaAsN，GaAsSbN 也可成長與 GaAs 基板晶格常數匹配的磊晶層，並可製作光偵測器和多接面太陽能電池(圖 1.3)等磊晶層較厚的元件應用。此外由於 GaAsSbN 的傳導帶和價電帶能量位置可分別由 N 和 Sb 調變[12, 13]，因此 GaAsSbN 也被應用在 HBT 上。

1.2 論文架構

本篇論文旨在探討GaAsSbN材料的電流電壓特性，第二章介紹元件的製作與量測，第三章以不同熱退火製程與鈍化處理的元件之暗電流電壓特性與模擬太陽光源下照光的電流電壓特性做探討，第四章為結論。



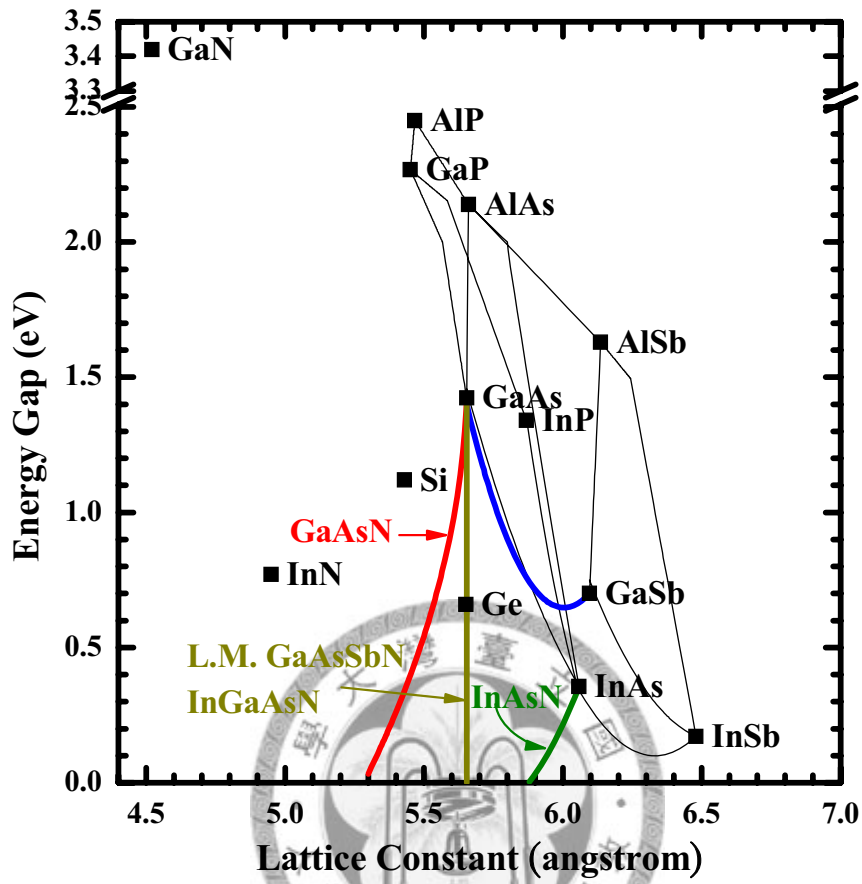


圖 1.1 半導體的能隙與晶格常數關係圖。

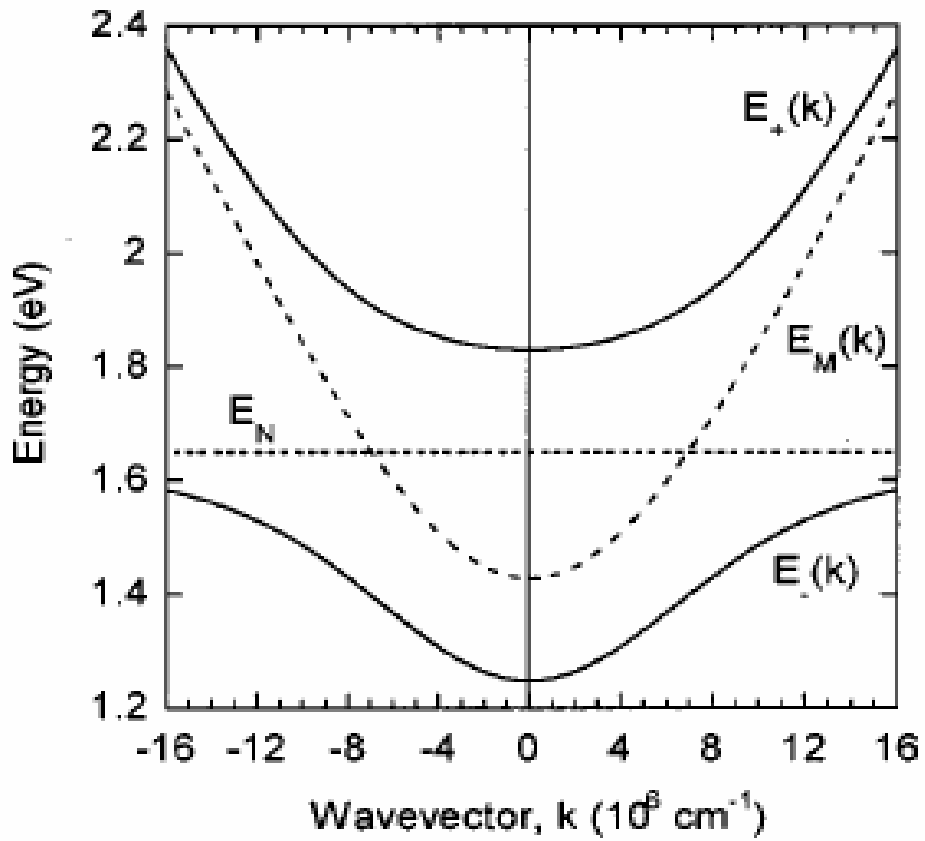


圖 1.2 砷化鎵之導電帶($E_M(k)$)的能量與動量關係以及氮之侷限能階 E_N 。 $E_+(k)$ 和 $E_-(k)$ 為 $E_M(k)$ 和 E_N 能帶互斥後的新能帶(band anticrossing model)。其中 $E_-(k)$ 為 GaAsN 的新導電帶。

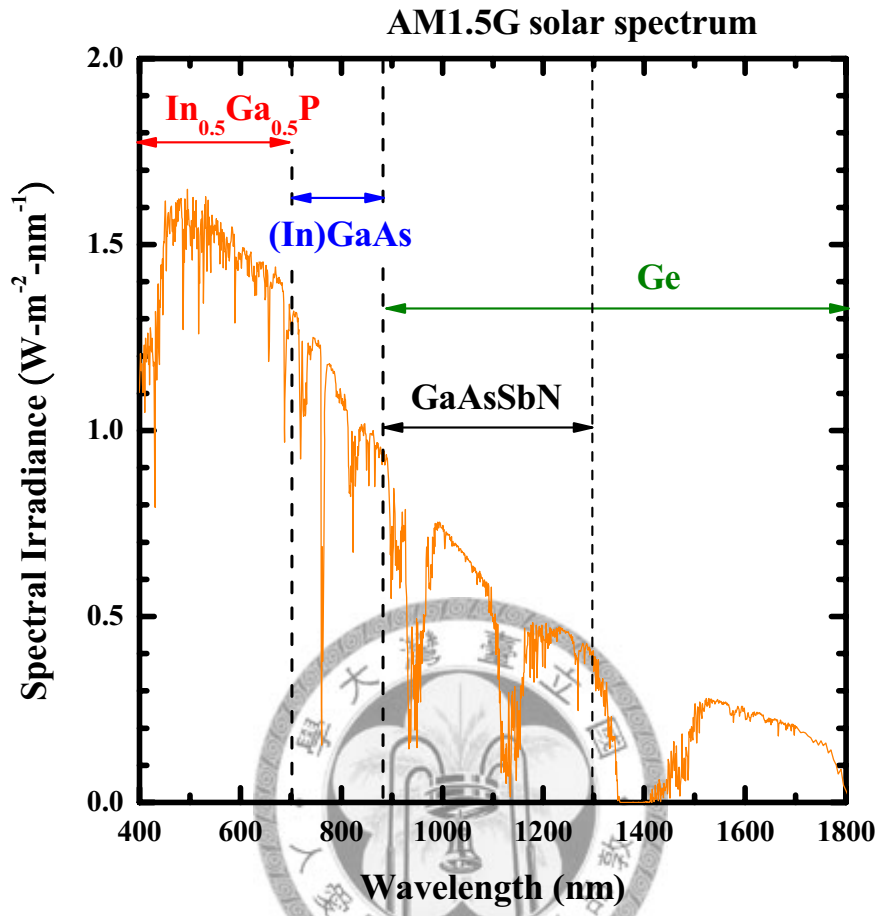


圖 1.3 AM1.5G 功率密度頻譜。其中分別標示三接面堆疊式太陽電池材料之吸收波段。並標示出 GaAsSbN 應用於多接面太陽電池元件上之可能吸收頻譜位置。

第二章 元件製作與量測

2.1 樣品磊晶成長

本論文所有的樣品皆由 VG-V80H 氣態源分子束磊晶機台 (GSMBE) 所成長，在半絕緣(100)方向的砷化鎵基板成長 GaAsSbN 塊材材料，成長速度為 $1 \mu\text{m/hr}$ 。鎵分子束由 EPI SUMO cell 提供，砷(As_2) 分子束則由一 Gas K-cell 提供，先將氣體 AsH_3 流入 Gas cell 的 PBN 管，經由其小孔漏入高真空的裂解區在 1000°C 下裂解成 As_2 與 H_2 。Sb 由一 EPI Sb cracker cell 提供，由 base zone 之溫度控制 Sb_4 的分子束通量，再通過 1050°C 的高溫裂解區後形成 Sb 及 Sb_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，控制磊晶層的氮成分。晶片先以銲焊在鉬圓板上，再進入成長腔體內。於成長腔內的成長過程如下，首先將晶片升溫至 600°C 清除表面的氧化物，之後將溫度降到 595°C 成長 GaAs 緩衝層約 100 nm ，使晶片表面的平整度達到原子尺寸層級，利用反射式高能電子繞射圖案(RHEED patten)判斷表面平整度，成長完 GaAs 緩衝層候可得到清楚的 2×4 RHEED patten。最後將基板溫度降到預定的溫度進行 GaAsSbN 層成長。晶片表面溫度由 pyrometer 量測。

2.2 元件製程

(一) 磨平

樣品背面基板後有一層錒(In)，其作用是於成長結構時，提供黏著樣品於載台(holder)之上，及均勻導熱的效果。由於錒熔點只有157°C，在拿起樣品時，錒仍未呈完全固態，故背面的錒冷卻後會凹凸不平。樣品凹凸不平會導致光阻塗佈機及曝光機無法吸附引起曝光不準，且在曝光contact時將會造成樣品碎裂。除了利用砂紙600 號磨去樣品背面錒，還可使用圓頭不鏽鋼夾置樣品於矽晶圓上，加熱至錒熔化，輕輕拖拉使錒熔化於矽晶圓上。



(二) 清洗

用丙酮(Acetone)、甲醇(Methanol)和去離子水(D.I. Water)清洗樣品表面，目的是不希望樣品上的顆粒造成間隙導致曝光產生誤差，還有確保金屬能順利鍍上樣品。丙酮為極性有機溶劑，沸點為56.2°C，可溶解大多數的油脂或樹脂；甲醇亦為極性有機溶劑，沸點為64.8°C，作用為洗去丙酮；最後再由去離子水洗去甲醇及殘留的溶劑。丙酮及甲醇皆可透過皮膚為人體所吸收，實驗時須穿戴耐有機手套及防毒面罩，並保持通風良好，避免吸入人體造成傷害。由於丙酮和甲醇的揮發度很高，水清洗過後需使用氮氣槍快速吹乾表面，避免因為表

面的溶劑快速揮發雜質析出留存於表面上，要注意樣品上不可保留水漬的痕跡，以免影響光阻的塗佈。最後放置在熱平面上20秒鐘，去除吸附在樣品表面上的濕氣。此步驟結束後，必須先行冷卻樣品至室溫再塗佈光阻，以避免樣品在高溫旋轉塗佈時，光阻內的溶劑揮發速率過快，導致黏滯性改變速率過快，造成樣品表面的厚度分布不均勻。

(三) 光學微影

光學微影(photolithography)是在樣品上定義圖案或電路的方法，大致上可分為塗佈光阻、曝光、顯影三個步驟。目的為：

- 一. 定義元件面積且獨立各個元件，元件尺寸為 $1000\ \mu\text{m}\times 1000\ \mu\text{m}$ 。
- 二. 定義蝕刻範圍。
- 三. 在 n^+ GaAs 表面上定義金屬電極圖樣。

。製程流程如圖2.1所示，元件完成圖則如圖2.2 所示。

實驗中微影製程詳述如下：

1. 光阻塗佈

我們實驗所使用的光阻型號為 DPR-i7000 的正光阻，利用光阻塗佈機(spinner)，其塗佈條件為兩段式旋轉，先用低轉速 300 rpm，時間為 10 秒鐘，將光阻散開覆蓋於晶片上，再用高轉速 3000 rpm，時間為 30 秒鐘，使光阻的厚度均勻分佈於晶片上，其膜厚約為 $7000\ \text{\AA}$

到 8000 Å。

2. 光阻軟烤(soft-bake)

光阻主要的成份有聚合物、感光劑、溶劑及添加劑，其溶劑約佔 75 %，其用意在於稀釋光阻，使光阻塗佈時得以旋轉的方式形成薄膜。使用熱平面(Hot-plate)來軟烤光阻，其實驗條件溫度為 130 °C，時間為 1 分鐘，的目的在於將光阻中的溶劑烤乾，使光阻薄膜乾燥附著於樣品上，避免因光阻薄膜未乾而黏在光罩上，而無法進行光罩對準(Mask Alignment)的製程。

3. 光罩對準(Mask Alignment)與曝光(Exposure)

其目的在於將光罩上所設計的電極圖案，轉移至樣品上的光阻薄膜，曝光條件的適當控制直接影響到圖案尺寸的精確性。我們使用 Karl Suss 生產型號為 MJB3 的光罩對準機，曝光光源為汞燈，其波長為 365-nm 的紫外線，由於我們採用接觸式曝光，因此晶片必須緊密接觸，以降低光學繞射的影響，提高圖案尺寸的精確性。DPR-i7000 光阻其曝光時間為 12 秒鐘。

4. 顯影(Development)

由於光阻經過曝光後，有照到光的光阻會產生化學反應，而沒有照到光的光阻則不會，我們利用顯影劑將晶片上，有曝光的光阻去除，而留下沒有照到光的光阻。我們使用型號 DPD-100K 的正光阻顯

影液(其主要成份為 NaOH)，將其與去離子水以 1:7 的比例混合後作為顯影劑，顯影時間為 20~28 秒，當樣品顯影完成後，隨即將晶片放入去離子水中沖洗 2 分鐘，最後將晶片放在無塵紙上用氮氣槍吹乾。顯影時間的掌握必須精確，時間太短會造成顯影不完全，時間太長則會造成過度顯影，圖案尺寸不精確等問題。

5. 光阻硬烤(Hot-bake)

此步驟主要的目的是去除光阻中所殘餘的溶劑，增加光阻與樣品間附着力及光阻的強度，以利後續的蝕刻製程，其實驗條件溫度為 130 °C，時間為 10 分鐘，且晶片必須以真空幫浦吸附於熱平面上。

6. 光阻厚度量測

此步驟主要的目的是使用 α -step 500 去量測元件獨立平台圖案的光阻厚度，以利後續蝕刻深度的精確控制。

7. 元件獨立(Isolation)


此步驟定義出各個元件的範圍，使各別元件能夠單獨操作而不互相影響。元件獨立以濕式蝕刻進行，蝕刻進基板 2000 Å。在清洗步驟、塗佈光阻和使用曝光顯影系統定義元件獨立區塊之後，光阻已保護元件反應區域免於蝕刻。樣品的組成是 GaAs/GaAsSbN/GaAs，蝕刻液的配方為 H_2O_2 : H_3PO_4 : H_2O ，其比例為 1:1:5，並將配好的蝕刻溶液放置於 10 °C 的恆溫槽中，使其蝕刻速率穩定在 60 Å/sec。其中 H_2O_2 可以

在材料的表面形成氧化物，接著 H_3PO_4 可以將氧化物去除，而達成化學濕式蝕刻的目的，且此溶液可以蝕刻GaAs及GaAsSbN等材料。

8. 蝕刻深度量測與光阻去除

此步驟主要的目的是使用 α -step 500去量測元件獨立平台圖案的蝕刻深度是否足夠，蝕刻深度確認完成即可進行去除光阻步驟，使用丙酮(Acetone)、甲醇(Methanol)和去離子水(D.I. Water)清洗樣品，要注意樣品上不可保留水漬的痕跡，去除吸附在樣品表面上的濕氣。

(四)鈍化處理



對於與入射光線相關的元件而言，反射率扮演了相當重要的角色，因此鈍化處理的應用相當廣泛，特別是元件表面的鈍化處理，對太陽能電池而言更是不可或缺的。這是因為光線在不同介質間傳遞時，都會有穿透與反射的現象。經過鈍化處理後，可以減少反射率與增加穿透率，因此太陽能電池可以利用鈍化處理來增加表面入射光的穿透率，提高太陽能電池的效率。所謂的鈍化處理是指在元件的表面鍍上一層或是多層的光學薄膜，形成特殊的界面，使得經由各層界面所反射回來的光波與光波之間產生破壞性的干涉，最終使反射光不存在。本論文採用的鈍化處理為使用電漿輔助化學氣相沈積法(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD)所成長之氮化矽

(SiN) ，氮化矽成長溫度設定在 280 °C、通入SiH₄: 710 sccm、NH₃:66 sccm、在 950 mTorr 下成長，此條件所成長的氮化矽(SiN)折射率為 2 (無鈍化處理結構則此步驟省略)。

(五) 鈍化處理結構蝕刻

此步驟主要是因為氮化矽的導電性差，金屬電極無法直接蒸鍍在氮化矽上，因此金屬電極區域的氮化矽必須去除。在清洗步驟、塗佈光阻和使用曝光顯影系統定義 N接點金屬電極區塊之後，光阻已保護元件反應區域免於蝕刻。蝕刻溶液為二氧化矽蝕刻液(BOE)，二氧化矽蝕刻液為含有氫氟酸 (HF) 的溶液與 SiO₂ 形成H₂SiF₆ 並且可以蝕刻樣品表面的氧化物，有清潔表面的作用對後續的電極製作時金屬有更好的附著性。

(六) N接點金屬電極

在樣品上蒸鍍金屬是為了製作電極，本論文討論之樣品為p-i-n之二極體結構，需在P端及N端分別鍍上金屬。本論文採用的方法為加熱鎢絲蒸鍍系統，鎢絲被加熱超過金屬之熔點後使金屬成為氣相蒸鍍於樣品之上。蒸鍍金屬順序為Au/Ge 合金 350 Å (Ge比例為12%)，而後鍍上Au 厚度2300 Å。Ge 在此就是充當donor 使用以形成歐姆接觸。Au 則是導電，增加厚度以保護表面。

(七) 掀離(Lift-off)

在樣品蒸鍍完全金屬後，我們將晶片泡到丙酮中，利用丙酮將晶片上用來保護元件的光阻溶解，因此覆蓋在其上的金屬也會一併被掀離，為了增加掀離的效率，可以放到超音波清洗機中震盪，再將樣品浸泡甲醇中，放置在超音波清洗機中震盪，用以將晶片表面殘留的丙酮及金屬剷去，再用去離子水沖洗，最後將樣品放在無塵紙用氮氣槍吹乾。

(八) P 接點金屬電極(P-contact)

使用加熱鎢絲蒸鍍系統，鎢絲被加熱超過金屬之熔點後使金屬成為氣相蒸鍍於樣品之上。蒸鍍金屬順序為Au/Be合金1200 Å (Be比例為1 %)，而後鍍上Au 厚度1300 Å。Be 做為摻雜以形成歐姆接觸。Au 則是導電，增加厚度以保護表面。

(九) 金屬電極快速熱退火(rapid thermal annealing, RTA)

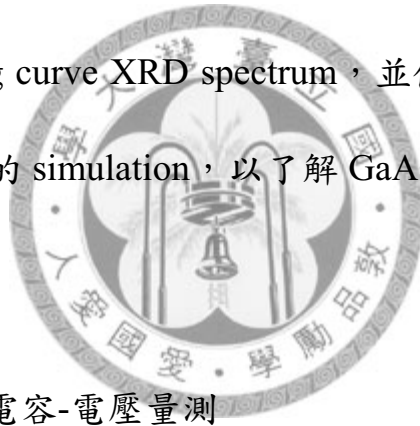
快速熱退火在此是利用熱能來幫助不同原子彼此結合成化學鍵而形成金屬合金的一種加熱製程。希望藉由RTA 使樣品的I-V 特性由Schottky contact 轉為ohmic contact，使金屬和GaAs 表面能形成更穩固的合金，避免受到外力即脫落。我們使用AG Associates,Inc.型號Heatpluse 610 system的快速熱退火爐，熱退火條件為在室溫下先通氮

氣20秒，然後以每秒10 °C的升溫速率，升溫至380 °C後停留180秒，再將氮氣的流量加大自然降溫至70 °C以下。

2.3 系統設置與量測

2.3.1 GaAsSbN 結構 X-ray diffraction (HRXRD)量測

本論文使用 PANalytical 型號 X'Pert PRO XRD 量測系統，此系統為 high resolution four crystal XRD (HRXRD)，圖 2.3 為此 XRD 量測系統之示意圖，本論文使用 ω -2 θ scan 量測模式，量測 GaAsSbN 結構的(4 0 0)面的 rocking curve XRD spectrum，並使用 X'Pert Epitaxy 軟體做 XRD spectrum 的 simulation，以了解 GaAsSbN 結構與基板是否 lattice match。



2.3.2 GaAsSbN 元件電容-電壓量測

本論文使用 HP-4194A 電容-電壓量測系統，可以獲得 GaAsSbN 元件相關的特性參數，如空乏區寬度(W_d)對外加直流偏壓(DC bias)的 profile、載子濃度(N_d)對外加直流偏壓(DC bias)的 profile、等，在量測條件設置上，我們選用 C_s - R_s 的量測模式(mode)，外加小信號的頻率(frequency)設為 1MHz，OSC level 設為 0.03，average time 設為 32，外加直流偏壓的起始(start)電壓設為-0.4V，截止(stop)電壓設為+2V，而階梯(step)電壓為+0.1V，當外加一直流偏壓，則在接面形成一空乏

區寬度為:

$$W_d = \left[\frac{2\epsilon_s(V_{bi} - V)}{qN_d} \right]^{-1/2}$$

此時外加一小交流信號電壓 dV 使得空乏區寬度增加 dW_d ，產生之多

出空間電荷(dQ)為:

$$dQ = qN_d dW_d$$

而電場之改變量(dE)為:

$$dE = \frac{dQ}{\epsilon_s} = \frac{qN_d dW_d}{\epsilon_s}$$

由電場對位置之積分得

$$dV = W_d dE = \frac{W_d dQ}{\epsilon_s} = \frac{qN_d W_d dW_d}{\epsilon_s} = \frac{qN_d dW_d^2}{2\epsilon_s} \dots\dots\dots(1)$$

而單位面積空乏區電容(C)為:

$$C = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = \frac{\epsilon_s}{W_d} \rightarrow dW_d^2 = \epsilon_s^2 d(1/C^2)$$

因此由空乏區電容的量測，可以得知空乏區寬度為:

$$W_d = \frac{\epsilon_s}{C} \rightarrow dW_d^2 = \epsilon_s^2 d(1/C^2) \dots\dots\dots(2)$$

將(2)式代入(1)中可得

$$dV = \frac{qN_d \epsilon_s^2 d(1/C^2)}{2\epsilon_s}$$

故可由 $1/C^2$ 對 V 之曲線斜率可求得 N_d 為:

$$Nd = \frac{2}{q\varepsilon} \left[\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right]$$

2.3.3 GaAsSbN 元件電流-電壓特性量測

本論文使用 HP(Agilent)-4155B 半導體參數分析儀 (semiconductor parameter analyzer)，量測 GaAsSbN 元件的暗電流的電流-電壓之特性曲線(I-V curve)、漏電流(Leakage current)與改變溫度 25 ~ 105 °C 的電流-電壓之特性曲線。

2.2.4 GaAsSbN 元件轉換效率量測

本論文使用 WACOM 的太陽光源模擬機(Super Solar Simulator)量測系統(圖 2.4)，光譜為 AM1.5G 照光強度為 100 mW/cm²，在室溫下量測，可模擬 300 nm 至 1800 nm 的光源，可以獲得太陽能電池結構在 one sun 與 multi sun 強度下的開路電壓、短路電流、填充因子與光電轉換效率等特性參數。

(1) 短路電流(short circuit current, I_{sc})：

短路電流是太陽電池負載為零的狀態下，即外部電路短路時，所量得的電流稱為短路電流(I_{sc})，此時 $V=0$ ，可得 $I = I_{ph} = I_{sc}$ 即短路電流 I_{sc} 等於太陽電池照光後產生的光電流。在主動偏壓的量測上，I-V 關係曲線中 Y 軸($V=0$)的交點，其電流值即短路電流 I_{sc} 。

(2) 開路電壓(open circuit voltage, V_{oc}) :

開路電壓(V_{oc})當太陽電池負載為無限大時，量得的電壓，考慮 $R_s = 0$ 且 $R_{sh} = \infty$ 的情況下，此時輸出電流 $I=0$ 可以推導出開路電壓 V_{oc} 為

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right)$$

在主動偏壓的量測上， I-V 關係曲線中X 軸($I=0$)的交點，其電壓值即開路電壓 V_{oc} 。

(3) 填充因子(Fill Factor, FF) :

填充因子(FF)定義為太陽電池在最大功率輸出時，輸出功率值 P_{max} 與 V_{oc} 和 I_{sc} 的比值。太陽電池最大功率為

$$P_{max} = I_{max} V_{max}$$

定義一參數FF

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

FF 越大則能量轉換效率越好

(4) 能量轉換效率(Power Conversion Efficiency, PCE) :

轉換效率(η)可判別一個太陽電池性能的好壞，能量轉換效率(PCE)定義為太陽電池的最大輸出功率與入射光功率 P_{in} 之比值

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{sc} V_{oc}}{P_{in}}$$

因此只要知道太陽電池的 V_{oc} 、 I_{sc} 、FF 及入射光功率 P_{in} 即可換算出轉換效率 η 。

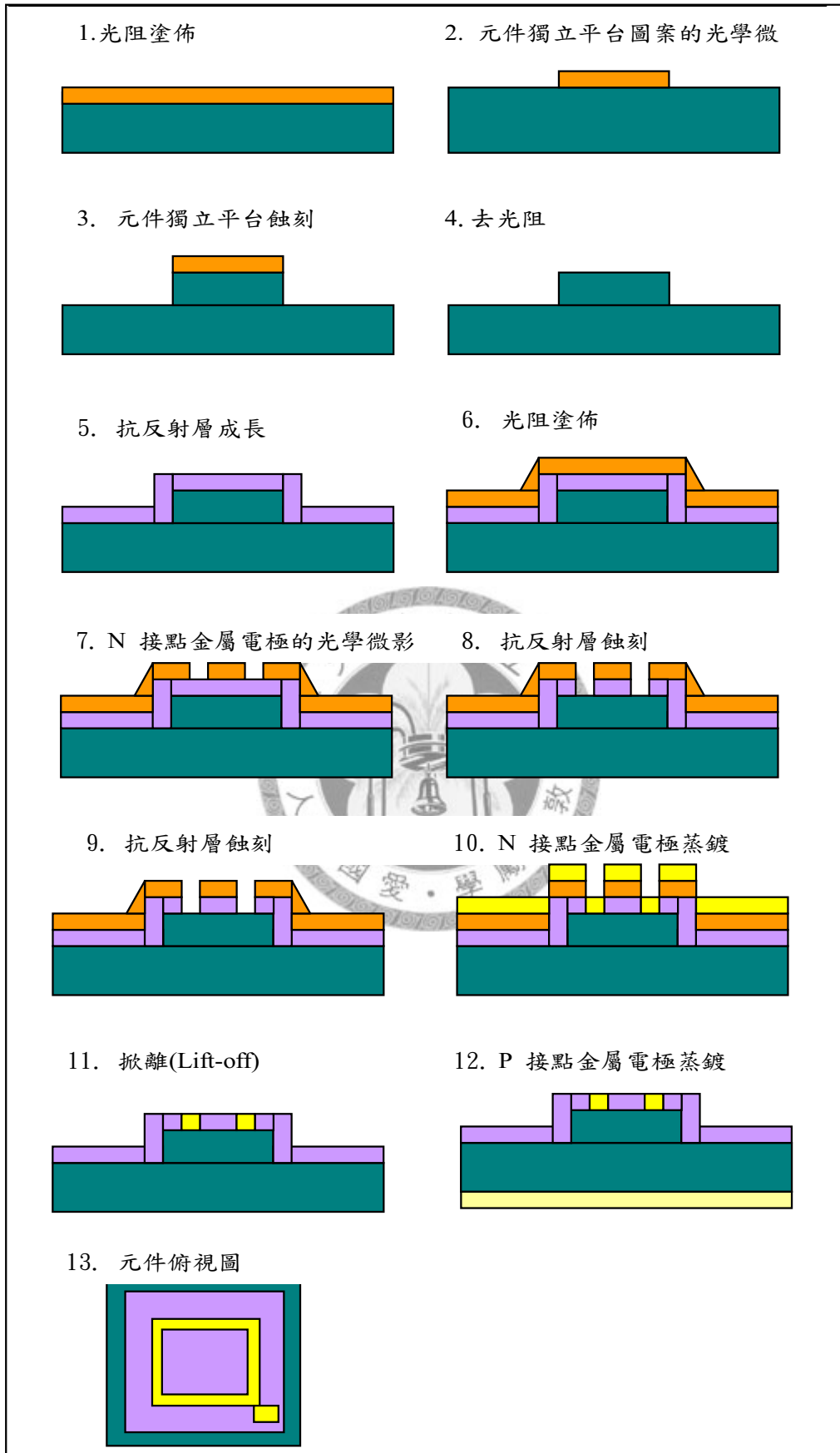


圖 2.1 p-i-n 元件製程流程圖。

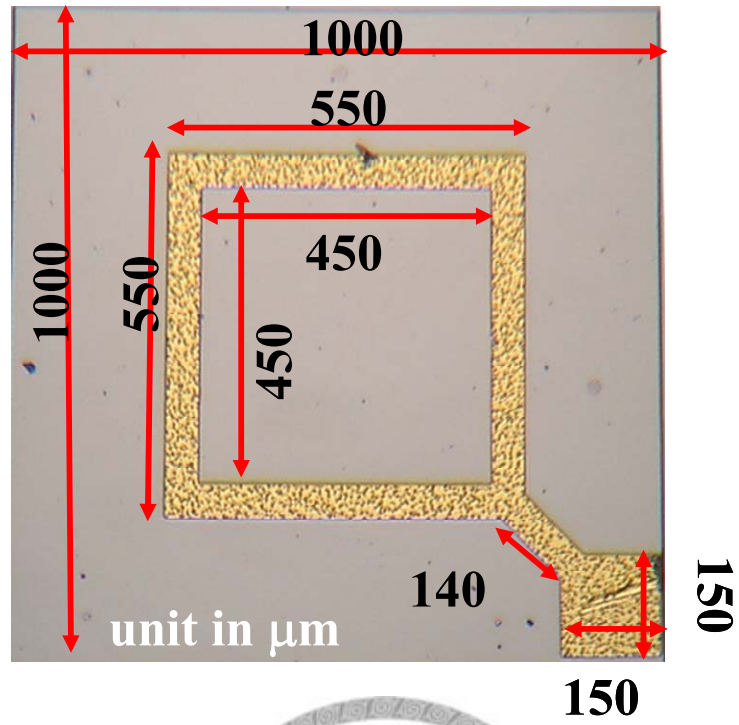


圖 2.1 p-i-n 元件上視圖，其中金屬遮光面積 12.8%。



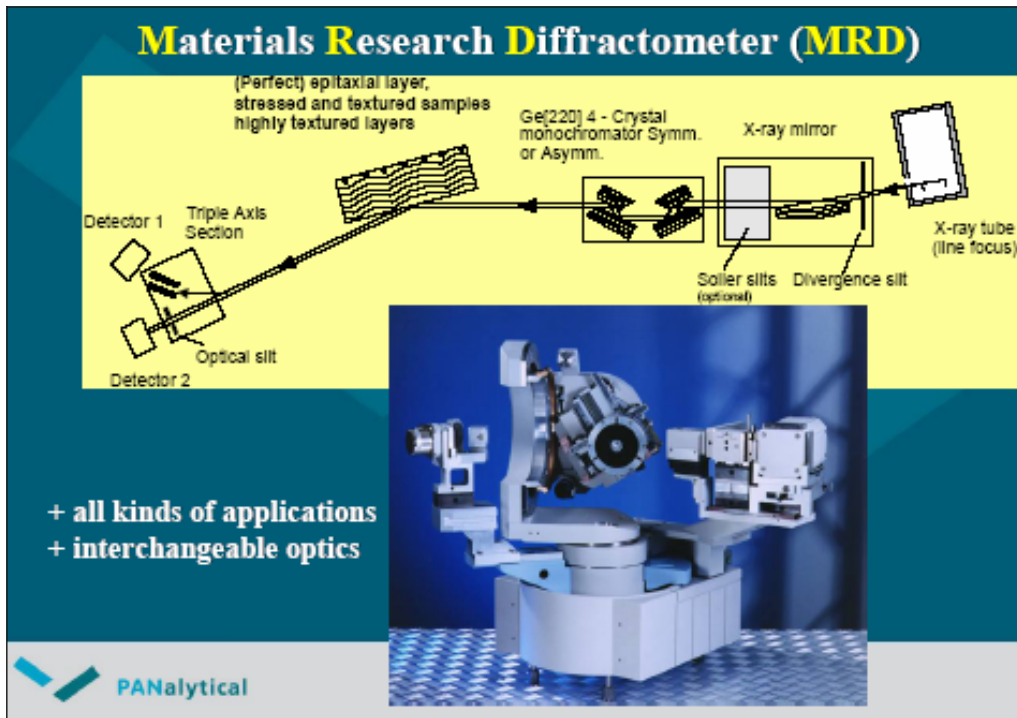


圖 2.3 X'Pert PRO XRD 量測系統之示意圖。





圖 2.4 太陽光源模擬機量測系統。

第三章 實驗結果與討論

我們將無摻雜之氮砷銻化鎳材料應用於 p-i-n 太陽電池元件結構之 i 層吸收層中，氮成分為 1%，銻成分為 2%。由前述之簡介部份可以得知低含氮之三五化合物應用在太陽電池結構皆會得到順向偏壓電流過大之缺點，導致太陽電池的開路電壓過低，而無法提升轉換效率，故在此章節主要探討熱退火和鈍化製程 n-GaAs/p-GaAsSbN 接面的照光與暗電流電壓特性之影響。

3.1 應用於 p-i-n 元件內之氮砷銻化鎳基本特性：

我們使用無摻雜之 GaAsSbN 材料與 p-i-n 太陽電池之 i 層中，並且改變該層厚度(250、500、100 和 2000 nm)，元件結構如表 3.1 所示。由 high resolution x-ray diffraction (HRXRD)量測我們確認晶格不匹配小於 0.21%，如圖 3.1 所示。我們亦可以觀察到 GaAsSbN 磊晶層厚度越厚的元件，繞射訊號半寬會增加，顯示樣品成份的不均勻度隨著磊晶過程上升。圖中之 fringing 訊號來自表層 100-nm 厚的 n 型 GaAs，可使用動態模擬出該 fringing 譜線，如圖 3.1 內黑色虛線所示。GaAsSbN 材料的能隙由吸收譜的截止吸收光子能量可知為 1.17 eV。由 C-V 量測本章所使用的 p-i-n 元件得知空乏區寬度約 230~250 nm，濃度約為 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

3.2 電流電壓特性：

我們對四種 GaAsSbN 磊晶層厚度的元件針對熱退火前後和作沉積了矽氮化物與二氧化矽之元件的電流電壓關係作研究。

3.2.1 未受熱退火元件之電流電壓特性：

我們量測四種不同 GaAsSbN 磊晶層厚度的暗電流電壓曲線，從圖 3.2(a)中可看出在逆向偏壓 2 伏特時漏電流有隨著厚度的減少而下降($7.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 下降 $5.5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$)；圖 3.2(b)中可看出當順向偏壓於相同電流密度(0.05 A/cm^2)時電壓隨著 GaAsSbN 吸收層厚度減少而上升(0.38 V 上升至 0.46 V)。GaAsSbN 磊晶層厚度為 2000 nm (C2536)、1000 nm(C2537)、500 nm(C2538)、250 nm(C2539) 的樣品中，理想因子分別為 1.30、1.22、1.26、1.20，顯示隨著厚度的減少會下降即越趨於擴散電流(diffusion current)，當理想因子越接近於 2 時表示電流主要為復合電流。另外在圖 3.2(b)內加入 InGaP(E)/GaAs(B)/GaAs(C)異質接面雙載子電晶體的射基極順向電流密度與電壓曲線(如圖 3.2(b)內之 GaAs_Ic 所示)，比較在電流密度為 0.05 A/cm^2 時電壓差距約為 0.54 V。GaAs 的射基極順向電流幾乎為 p/n 接面的擴散電流，故以此比對 n-GaAs/i-GaAsSbN 接面之電流機制。由於 GaAsSbN 與 GaAs 材料的能隙差 0.25 eV，我們嘗試以

$n_i \propto \exp(-\frac{E_g}{kT})$ 的關係式修改 GaAs_Ic 電流電壓關係內的本質載子濃

度為能隙 1.17 eV 時的濃度大小，並得能隙為 1.17 eV 之 p/n 接面的擴散電流密度電壓曲線，如圖 3.2(b)內的 simulation 曲線。在電流密度為 0.05 A/cm² 時的電壓約為 0.8 伏特。但是實際元件在電流密度為 0.05 A/cm² 時的電壓約 0.38~0.46 伏特，顯示有其他的電流機制明顯超過擴散電流使得順向偏壓之電流過大。

比較元件在 0.25 V 處的電流密度變化，我們發現與 GaAsSbN 磊晶層厚度有關，當厚度為 2000、1000、500 和 250 nm 時，相對應在 0.25V 處的電流密度比為 11:5:2:1，很接近 GaAsSbN 磊晶層厚度比，即可能為元件側面之的表面產生復合電流(surface recombination current)，造成順向偏壓電流高過擴散電流之情況。且當 GaAsSbN 厚度為 2000 nm 時，在 0.25V 處之電流密度變化是厚度為 250 nm 之元件的 11 倍，顯示除了側面的表面復合電流之外尚有其他非理想之電流機制存在。

3.2.2 受熱退火處理後之元件電流電壓特性：

圖 3.3 為不同 GaAsSbN 厚度使用 MBE 作熱退火製程的暗電流電壓曲線，其中 MBE 熱退火條件在過砷壓保護下在 600 °C 各別持續 5、30、60、120 和 300 分鐘。在順向偏壓中，電流密度為 0.05 A/cm² 時，GaAsSbN 厚度為 2000 nm(C2536)樣品的電壓會隨著熱退火時間的增加而上升(0.38 V 上升至 0.42 V)，1000 nm(C2537)樣品會隨著熱退火

時間的增加而下降(0.41 V 下降至 0.38 V)，500 nm(C2538)樣品會隨著熱退火時間的增加而下降(0.44 V 下降至 0.40 V)，250 nm(C2539)樣品會隨著熱退火時間的增加而下降(0.46 V 下降至 0.40 V)。在理想因子部分不同厚度樣品隨著熱退火製程時間的增加無較明顯的變化趨勢。可以注意的是隨著熱退火時間的增加，在 0 V 附近之順向偏壓處的復合電流(recombination current in forward bias)明顯上升，顯示著 P/N 空乏區內的 recombination center 濃度增加。在之前的研究顯示，GaAsSbN 材料經過熱退火處理之後內部載子濃度會上升且為鎵空位缺陷 (gallium vacancy, V_{Ga}) 造成之類似受體(acceptor-like)所提供。故熱退火時間增加，順偏復合電流上升可能是鎵空位缺陷被活化所致。

不同 GaAsSbN 厚度之元件受熱退火處理後，在 0.25 V 處的電流密度變化在厚度各為 2000(C2536)、1000(C2537)、500(C2538)和 250-nm(C2539)時，熱退火 5 分鐘時電流密度比為 0.53:0.55:0.62:1，熱退火 30 分鐘時電流密度比為 2.41:0.87:1.67:1，熱退火 60 分鐘時電流密度比為 0.77:0.94:0.95:1，熱退火 120 分鐘時電流密度比為 0.45:0.85:0.23:1，熱退火 300 分鐘時電流密度比為 2.18:6.13:2.93:1，顯示 GaAs/GaAsSbN 接面的順向電流機制受熱退火製程後已經產生變化，不像前一節討論中的電流密度比與 GaAsSbN 厚度成正比，此處電流密度比與 GaAsSbN 厚度無關，可能是元件側面之表面復合電

流獲得改善。然而熱退火製程時間太長(300 分鐘)誘發了其他非擴散電流機制導致順向電流上升。後續我們將以不同的元件面積與不同量測溫度探討此非理想之電流機制。

將不同 GaAsSbN 厚度使用 MBE 作熱退火製程持續 60 分鐘的樣品，分別製做元件面積為 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 與 $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 的暗電流電壓曲線(此兩種元件面積比為 25:1, 週長比為 5:1)。圖 3.4 逆向偏壓之暗電流電壓曲線在逆向偏壓 2 伏特處小面積元件的漏電流比大面積元件的漏電流低 2 個數量級以上。而順向偏壓中如圖 3.5，不同 GaAsSbN 厚度的元件，在電壓 0.35 V 處，大面積與小面積元件的電流比值分別 3.7 (2000 nm, C2536)、5.5(1000 nm, C2537)、3.9(500 nm, C2538)、5.9(250 nm, C2539)，電流比與週長比相近，即順向偏壓電流大小與週長有關，所以順向偏壓電流電流機制依然是元件側面之表面復合電流主宰。

3.2.3 變溫量測暗電流電壓特性：

此節我們觀察了飽和電流密度與溫度倒數之關係。將暗電流密度電壓關係之電流密度部份取自然對數後再外插至電流密度軸，截距即為飽和電流密度(saturation current density, J_s)。將四種不同 GaAsSbN 厚度元件的暗電流密度與電壓關係使用前述之方法取出飽和電流密度(J_s)後與熱能倒數(kT^{-1})作圖。如圖 3.6 所示，以如下飽和電流密度

與活化能的關係。

$\ln(J_s) \propto \frac{E_d}{kT}$ ，其中 J_s 為飽和電流密度； E_d 為活化能，單位為電子伏

特。； kT 為熱能，單位為電子伏特。分析圖 3.6 顯示其電流複合電流機制，可發現一接近 1/2 能隙值的活化能。各個樣品之活化能值列於表 3.2。於表 3.2 中可觀察到活化能會隨著熱退火時間增加而增加，顯示退火可以逐漸降低複合電流並增加擴散電流的成份。

3.2.4 鈍化處理對暗電流電壓特性的影響：

元件製作是使用 GaAsSbN 厚度為 250 nm(C2539)未受過熱退火的樣品，於其上沉積不同的介電材料當做鈍化處理，分別為 305-nm SiN 和 305-nm SiN/ 400-nm SiO₂。圖 3.7(a)為無沉積介電材料以及鈍化條件 A 和 B 後之元件的暗電流電壓曲線，從圖中可看出在逆向偏壓 2 伏特時漏電流有抗反射層的元件可以降低漏電流 1~2 個數量級；如圖 3.7(b)為順向偏壓中之暗電壓電流密度與電壓之關係，在相同電流密度(0.05 A/cm²)時電壓會因鈍化處理而上升約 50~70 mV。

3.3 照光之電流電壓特性：

將 3.2.3 節內之樣品置於太陽光模擬器中使用不同聚光強度量測照光時之電流密度電壓特性。聚光強度分別為 1 個、6 個和 42 個太陽光強度，其中 1 個太陽時之光功率密度為 100 mW/cm²。C2539 未作熱退火和鈍化處理的樣品照射不同的太陽光強度之電流密度與電

壓關係曲線如圖 3.8 所示，我們將此三條電流密度與電壓關係曲線各別取短路電流密度以上 68.8 mA/cm^2 處的電壓與電流密度操作點，以此三點使用關係式

$$J = J_{sc} - \Delta J = J_s e^{[V_D + (J_{sc} - \Delta J)R_s]}$$

可求取太陽電池之寄生串聯電阻 R_s ，座標關係之電壓部分為 $V_D + (J_{sc} - \Delta J)R_s$ ，而電流密度部分為 $J_{sc} - \Delta J$ 。其中 J_{sc} 表示短路電流密度， ΔJ 此處使用短路電流密度以上 68.8 mA/cm^2 ， V_D 為太陽電池 p/n 接面電壓。經過上述之方法我們求得 C2539 樣品未作熱退火和鈍化處理的樣品之寄生串聯電阻 R_s 大小為 10Ω 。相同處理方法，我們也分析了 C2539 未熱退火且表面沉積 305-nm SiN 和 C2539 未熱退火且表面沉積 305-nm SiN/ 405-nm SiO₂ 樣品的寄生串聯電阻，此二樣品的照光電流密度與電壓關係如圖 3.9 和圖 3.10 所示，作了鈍化處理後的串聯電阻上升各別為 14 和 16 Ω 。鈍化層結構為 305-nm SiN/ 400-nm SiO₂ 時在三種太陽模擬光源強度皆有最大轉換效率，目前在 42 倍的 AM1.5G 太陽模擬光源照射時太陽電池轉換效率為 6.6 %。相關結果列於表 3.3。

表 3.1 四種 GaAsSbN 厚度之 p-i-n 太陽電池結構

	C2536	C2537	C2538	C2539
N ⁺ GaAs Contact layer	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm
Undoped GaAs _{0.97} Sb _{0.02} N _{0.01}	2000 nm	1000 nm	500 nm	250 nm
P ⁺ GaAs	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm
P ⁺ GaAs(100) substrate				

表 3.2 不同 GaAsSbN 厚度與不同 MBE 熱退火製程之元件飽和電流密度的活化能，其中活化能單位為 eV

	As grown	5 min	30 min	60 min	120 min	300 min
C2536	0.45	0.46	0.49	0.54	0.55	0.60
C2537	0.55	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64
C2538	0.62	0.64	0.65	0.66	0.72	0.73
C2539	0.44	0.58	0.60	0.61	0.64	

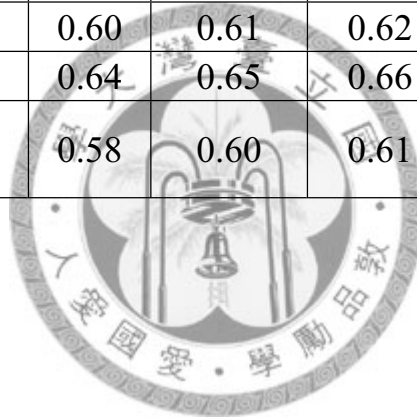


表 3.3 C2539 未受過熱退火和鈍化處理之樣品，與未受過熱退火加入鈍化處理之樣品的太陽電池特性和串聯電阻

Sample ID	sun	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Pm (mW/cm ²)	FF	Eff (%)	series resistance (ohm)
as grown	1	0.38	-12.8	3.2	0.66	3.2	10
	6	0.45	-77.9	24.7	0.70	4.1	
	42	0.50	-546.3	194.0	0.71	4.6	
305-nm SiN	1	0.43	-17.4	4.6	0.61	4.6	14
	6	0.51	-99.4	34.6	0.68	5.8	
	42	0.55	-671.9	254.4	0.69	6.1	
305-nm SiN/ 400-nm SiO ₂	1	0.46	-16.9	4.9	0.63	4.9	16
	6	0.53	-106.5	38.3	0.68	6.4	
	42	0.58	-713.1	278.7	0.67	6.6	

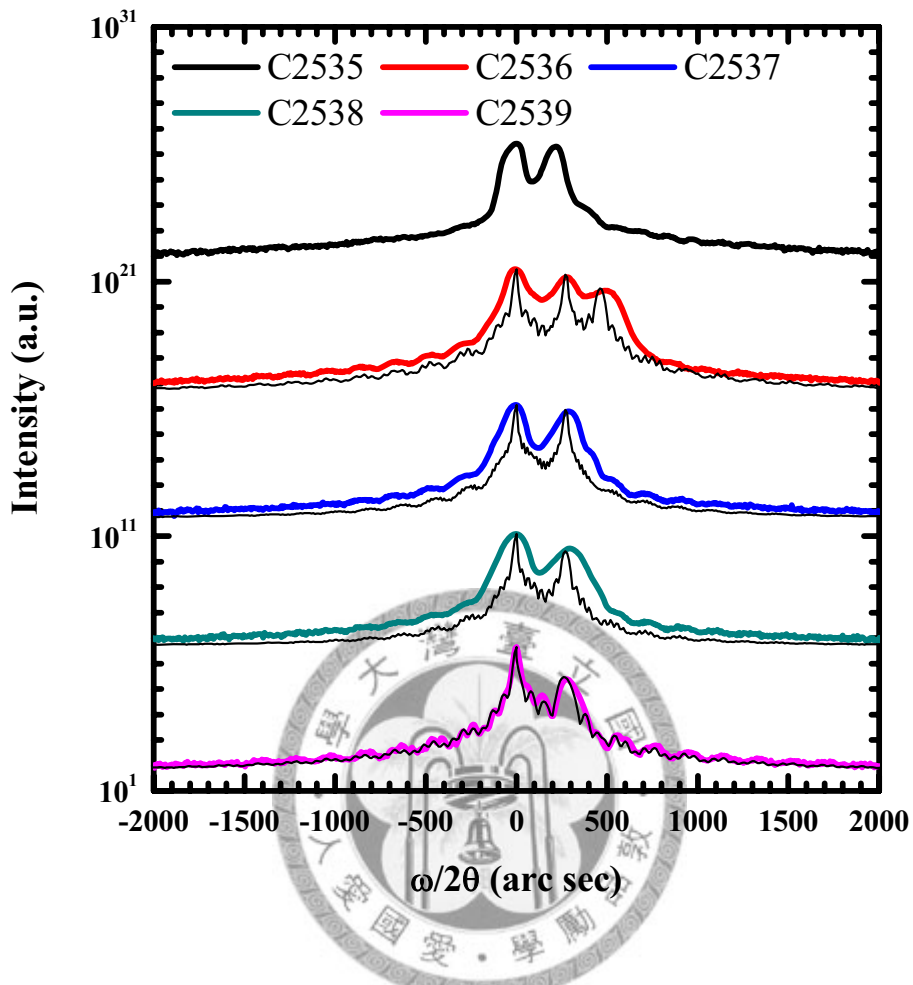


圖 3.1 GaAsSbN 塊材材料(C2535)和四種不同 GaAsSbN 吸收層厚度之 p-i-n 元件的 HRXRD 結果。其中虛線部分為動態模擬結果，HRXRD 譜線上的 fringing 是表層 100-nm 的砷化鎵所致。

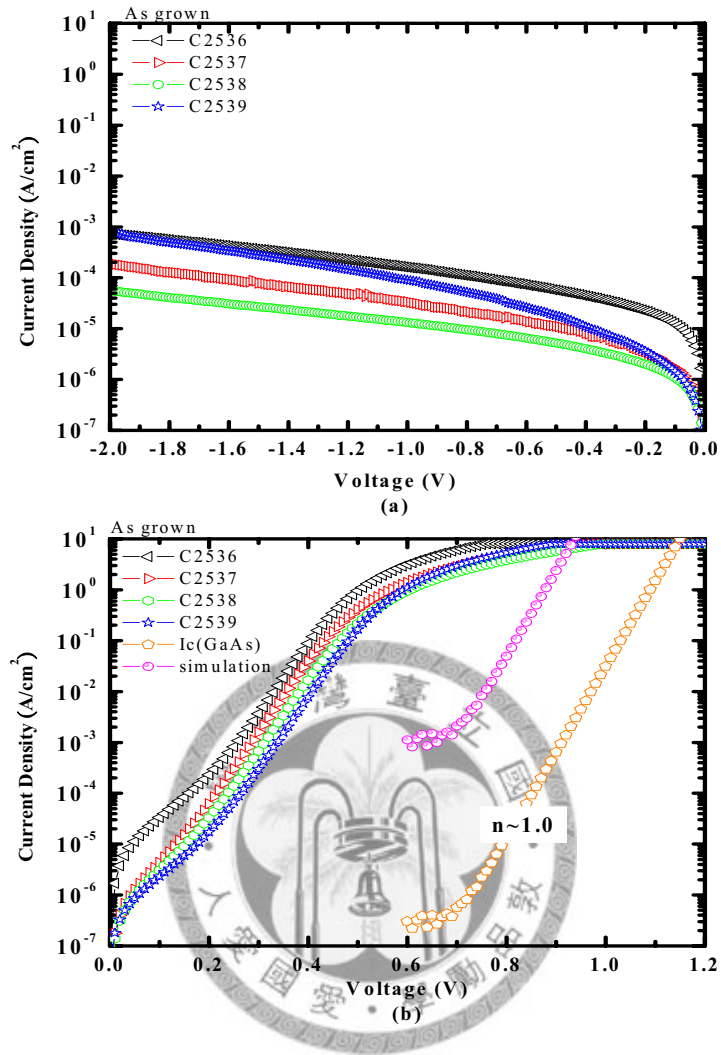


圖 3.2 四種未受過熱退火處理 GaAsSbN 厚度的元件(a)逆向偏壓暗電流電壓關係與(b)順向偏壓暗電流電壓關係。

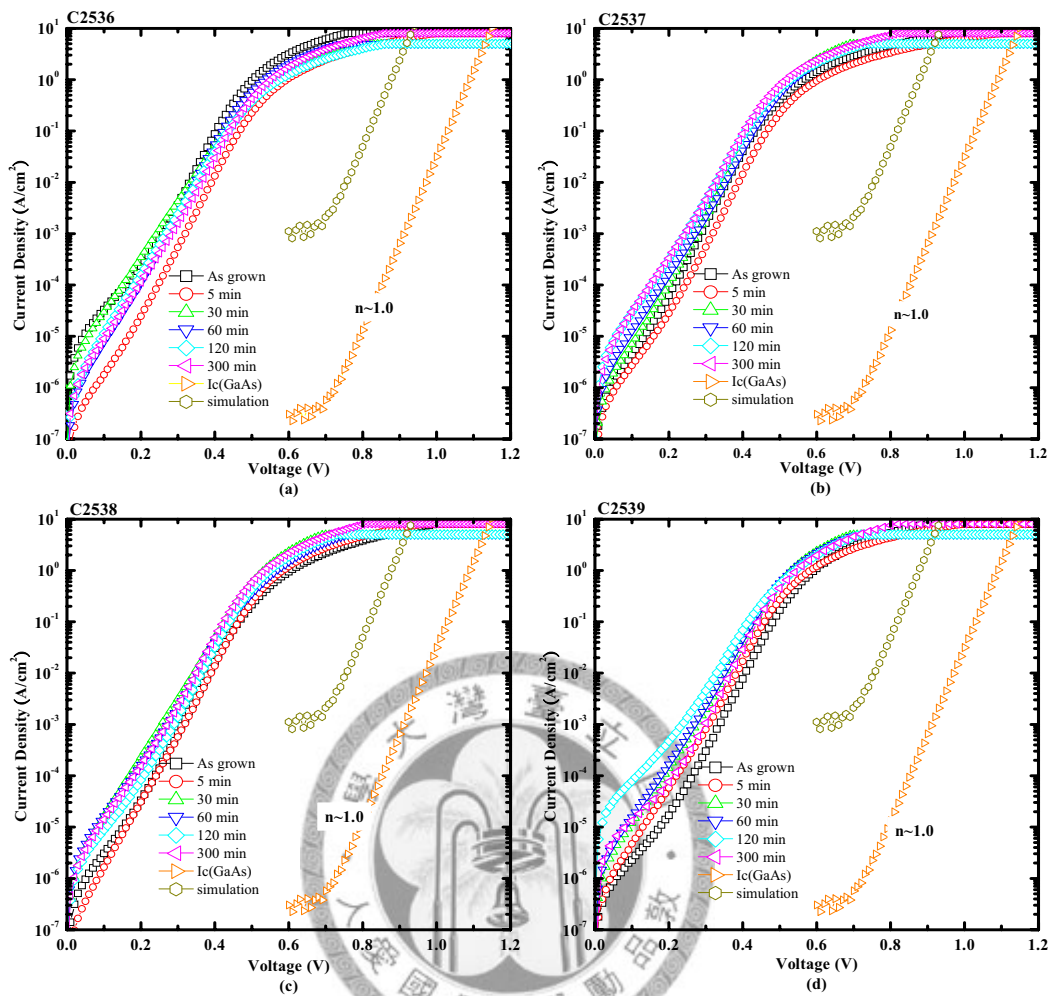


圖 3.3 GaAsSbN 厚度為 (a)2000 nm(C2536) (b)1000 nm(C2537) (c)500 nm(C2538) (d)250 nm(C2539)的元件對熱退火時間之順向偏壓暗電流電壓關係。

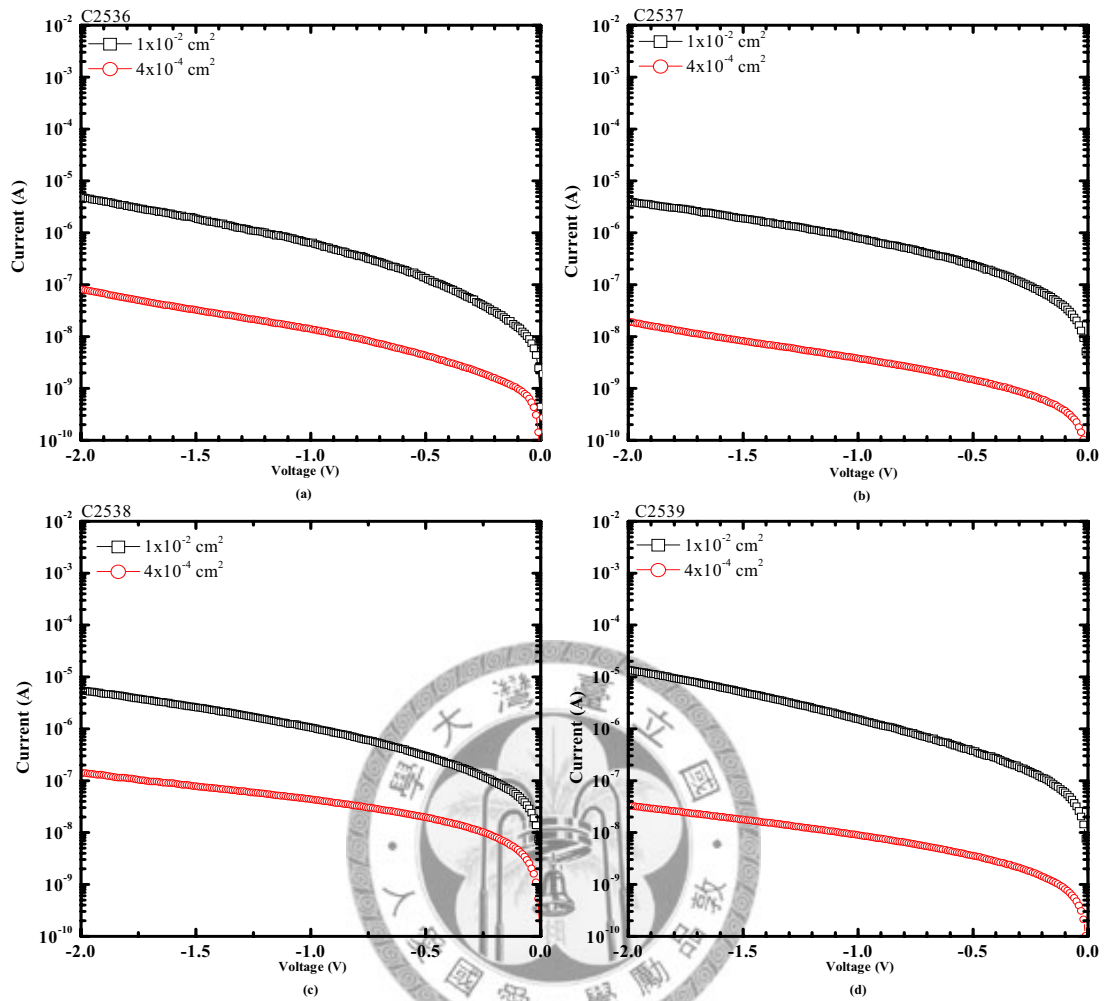


圖 3.4 四種 GaAsSbN 厚度經過 60 分鐘熱退火處理在不同的元件面積： $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ， $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ (a)2000 nm(C2536) (b)1000 nm (C2537) (c)500 nm(C2538) (d)250 nm(C2539) 逆向偏壓暗電流電壓關係。

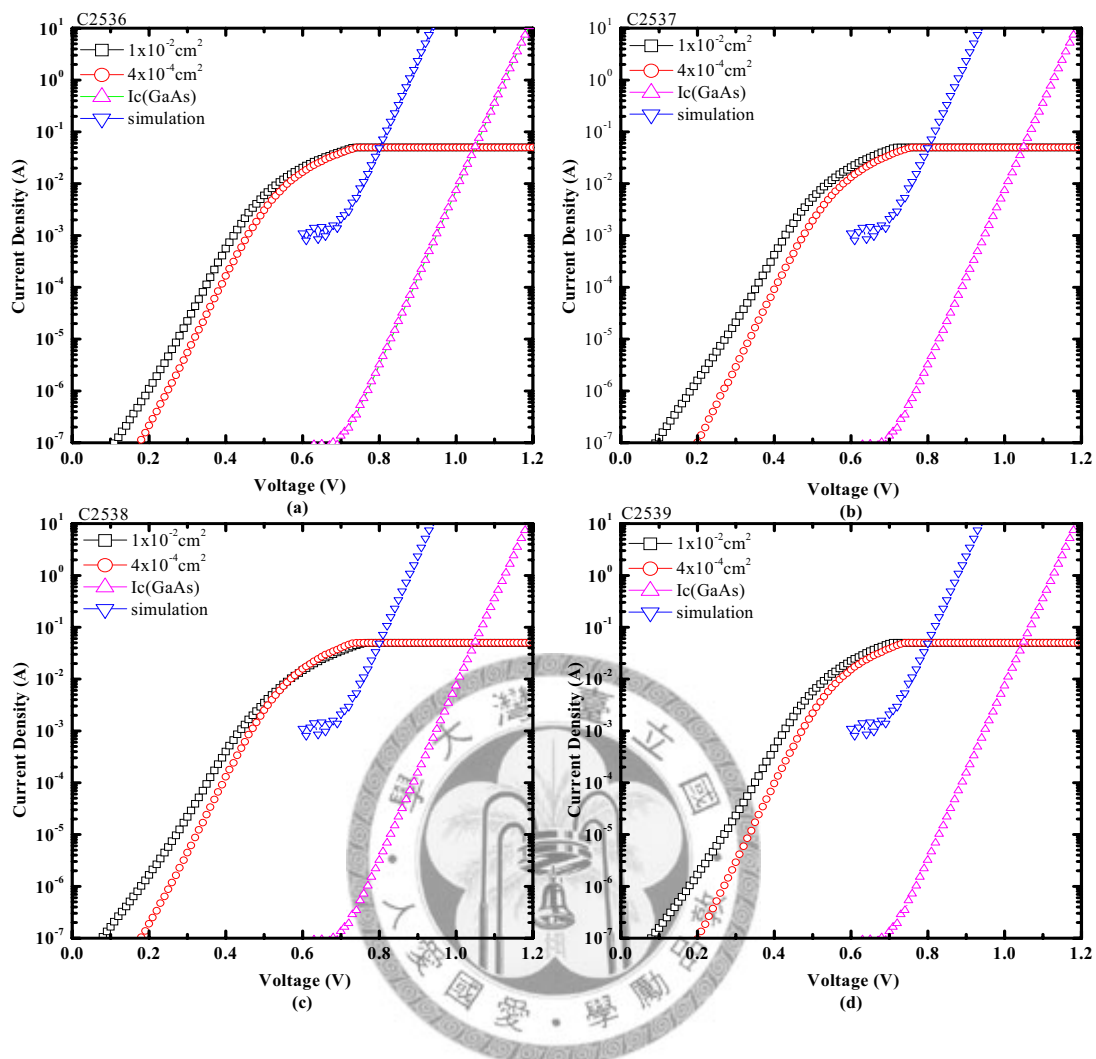


圖 3.5 四種 GaAsSbN 厚度經過 60 分鐘熱退火處理在不同的元件面積： $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ， $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ (a)2000 nm(C2536) (b)1000 nm(C2537) (c) 500 nm(C2538) (d)250 nm(C2539) 順向偏壓暗電流電壓關係。

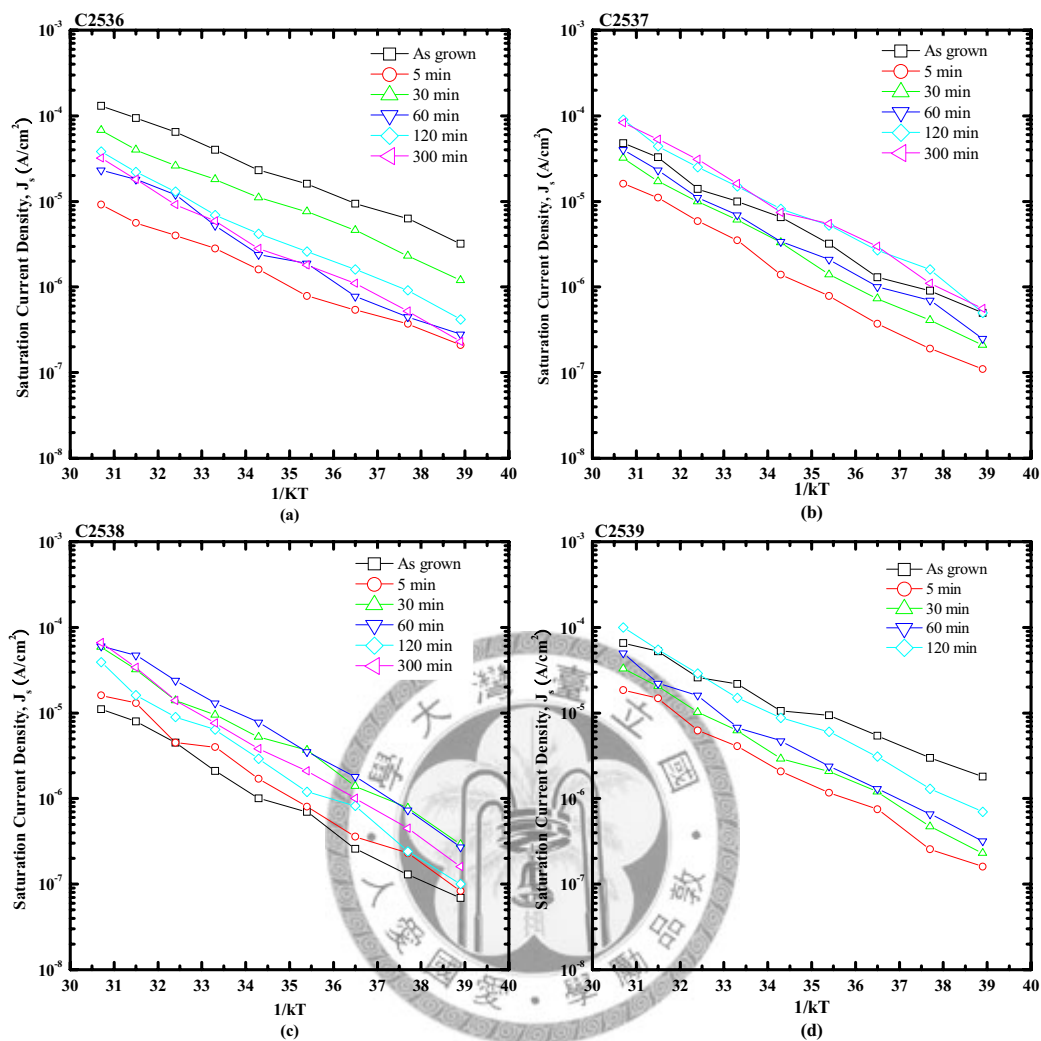


圖 3.6 四種 GaAsSbN 厚度經過不同熱退火時間處理的元件 (a) 2000 nm(C2536) (b)1000 nm(C2537) (c)500 nm(C2538) (d)250 nm (C2539)的飽和電流密度 J_s 對熱能倒數($1/kT$)作圖。

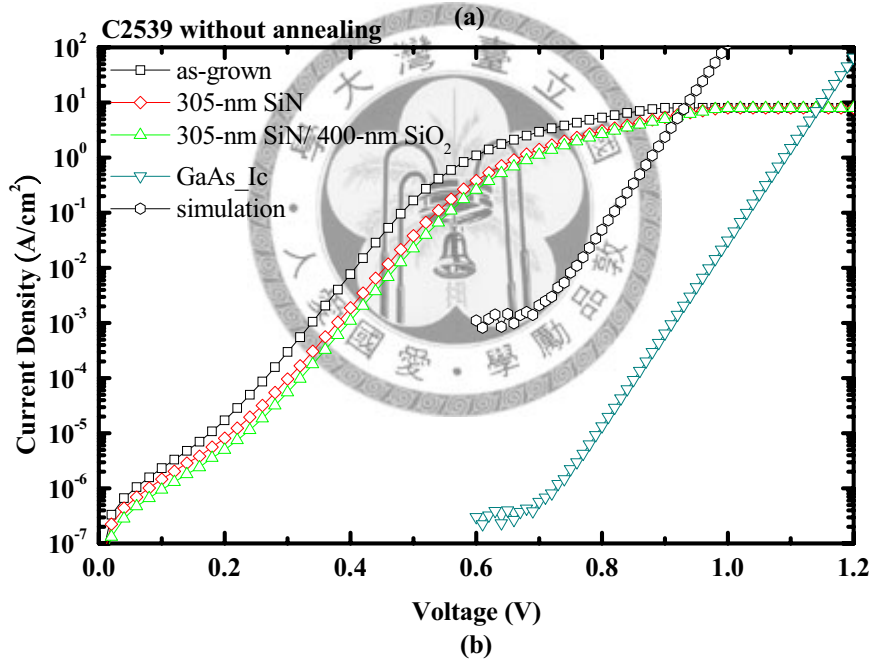
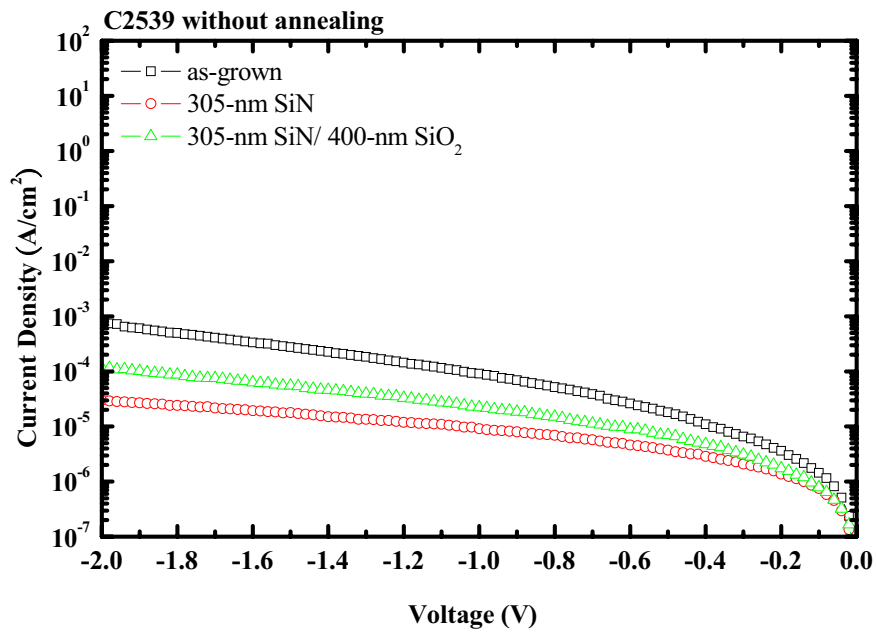


圖 3.7 C2539 未受熱退火之樣品在無沉積介電材料以及受過鈍化處理之元件(a)逆向偏壓和(b)順向偏壓的暗電流電壓曲線。

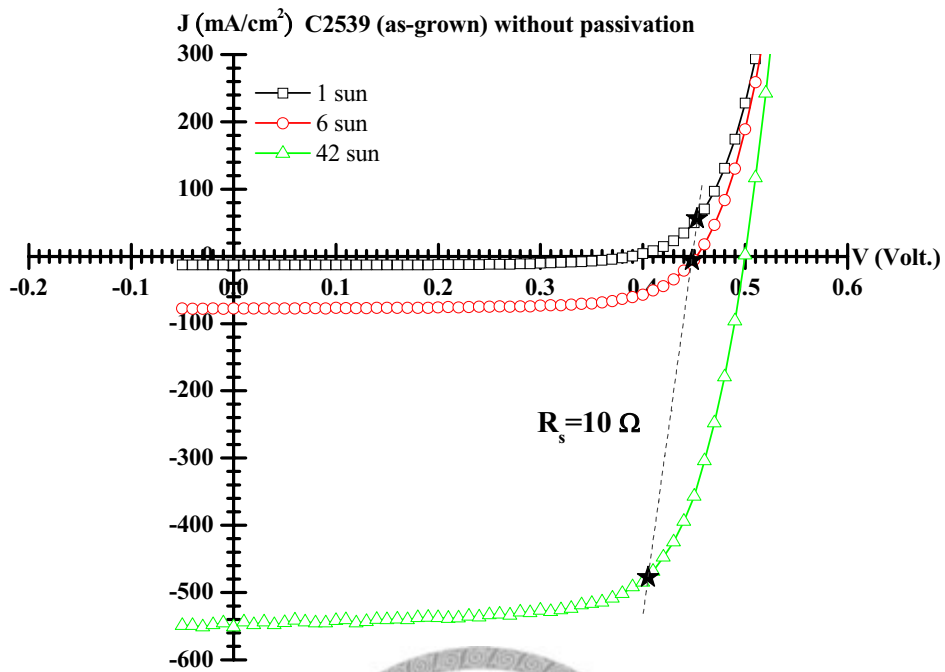


圖 3.8 C2539 未作熱退火和無鈍化處理的元件之照光電流密度電壓特性。



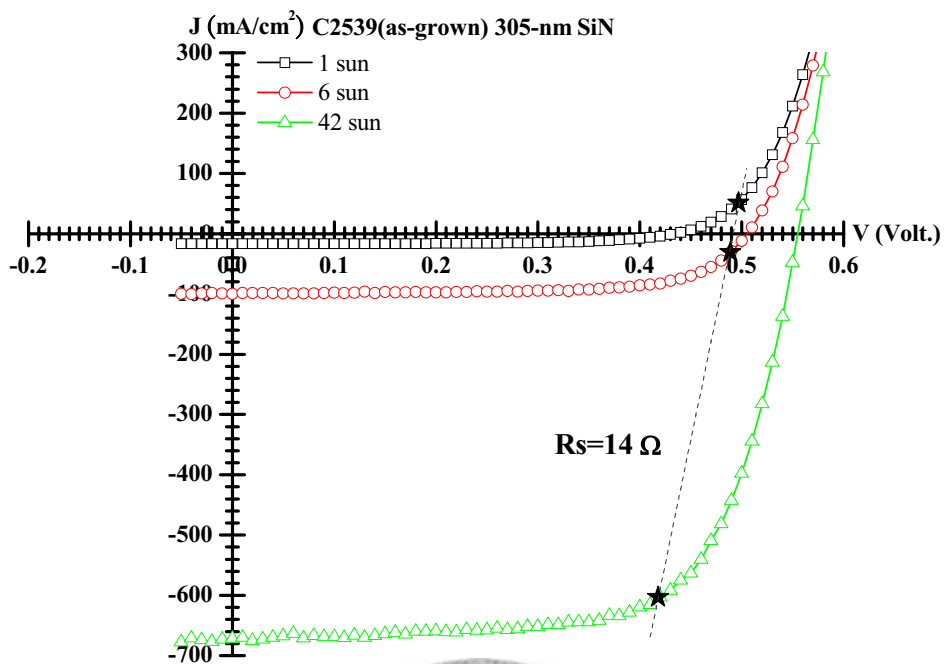


圖 3.9 C2539 未作熱退火和加入了 305-nm SiN 之鈍化處理後的元件之照光電流密度電壓特性。



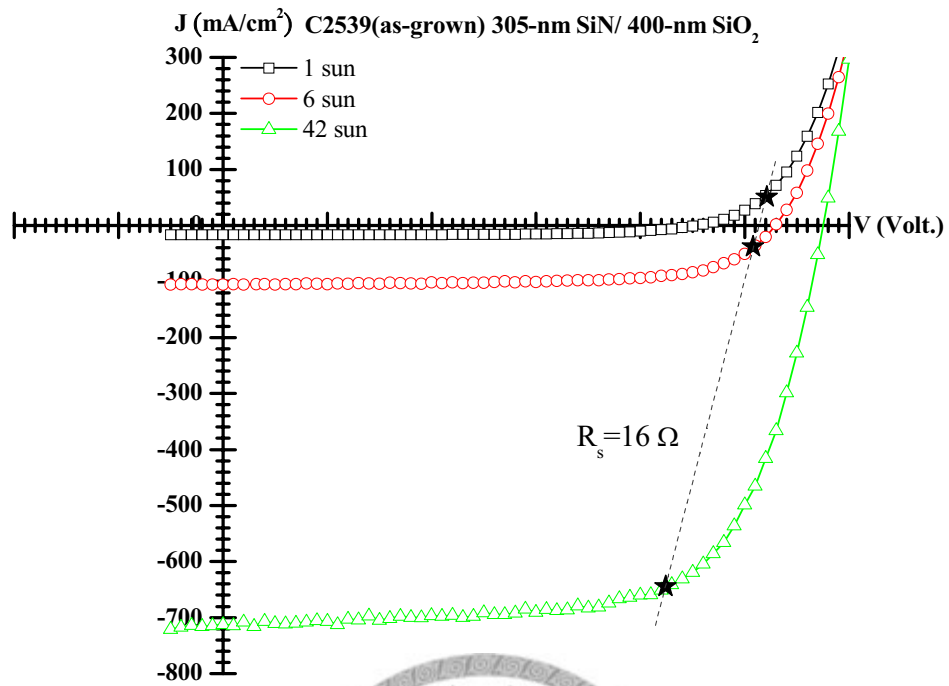


圖 3.10 C2539 未作熱退火和加入了 305-nm SiN/ 400-nm SiO₂ 之鈍化處理後的元件之照光電流密度電壓特性。



第四章 總結

本文中，我們完成氮砷銻化鎵 p-i-n 元件製程，並對其進行了一系列的電流電壓特性研究。為退火前的氮砷銻化鎵 p-i-n 元件在相同電流密度(0.05 A/cm^2)時，電壓隨著氮砷銻化鎵層厚度的增加而減少。我們由飽和電流與溫度的關係，推出活化能約為能隙的一半，顯示元件電流為缺陷復合電流。而電流與氮砷銻化鎵層厚度的關係，顯示厚度愈厚，缺陷愈多。XRD 的量測也顯示厚度愈厚，材料的均勻性愈差。我們也發現熱退火可以提升活化能的值，顯示可以抑制元件缺陷復合電流。當使用 SiO_2/SiN 對元件進行鈍化處理後，順向的電壓可以再提升 50~70 mV，顯示可以進一步有效地抑制復合電流。在太陽模擬光源下量測顯示，鈍化處理可抑制元件側面的表面復合電流，鈍化了側面之表面能階；開路電壓(V_{oc})可以增加 0.12 伏特，轉換效率可以提升 52%，達到 6.6%。因此若能有效改善表面復合電流機制的影響，使飽和電流下降，則可提升開路電壓(V_{oc})，改善太陽電池的效率。

參考文獻

1. M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, and M. Okai, “GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength Semiconductor Lasers,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 3, p. 719(1997).
2. F. Bousbih, S. B. Bouzid, A. Hamdouni, R. Chtourou, and J. C. Harmand, “Effect of rapid thermal annealing observed by photoluminescence measurement in GaAs_{1-x}N_x layers,” *Materials Science and Engineering, B* 123, p. 211(2005).
3. S. Y. Xie, S. F. Yoon, and S. Z. Wang, “Photoluminescence properties of p-type InGaAsN grown by rf plasma-assisted molecular beam epitaxy,” *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, 81, p. 987(2005).
4. J. Li, S. Iyer, S. Bharatan, L. Wu, K. Nunna, and W. Collis, “Annealing effects on the temperature dependence of photoluminescence characteristics of GaAsSbN single-quantum wells,” *Journal of Applied Physics*, 98, p. 013703(2005).
5. T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, F. Koyama, and K. Iga, “Thermal Annealing of GaInNAs/GaAs Quantum Wells Grown by Chemical Beam Epitaxy and Its Effect on Photoluminescence,” *Journal of Applied Physics*, 38, L 298(1999).
6. W. K. Loke, S. F. Yoon, K. H. Tan, S. Wicaksono, and W. J. Fan, “Improvement of GaInNAs p-i-n photodetector responsivity by antimony incorporation,” *Journal of Applied Physics*, 101, p. 033122

(2007).

7. N. Miyashita, Y. Shimizu, N. Kobayashi, Y. Okada, and M. Yamaguchi, "Fabrication of GaInNAs-based solar cells for application to multi-junction tandem solar cells," IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2006).
8. S. Fedderwitz, A. Stöhr, S. F. Yoon, K. H. Tan, M. Wei, W. K. Loke, A. Poloczek, S. Wicaksono, and D. Jager "Multigigabit 1.3 μm GaNAsSb/GaAs Photodetectors," Applied Physics Letters, 93, p. 033509 (2008).
9. W. K. Loke, S. F. Yoon, K. H. Tan, S. Wicaksono, J. A. Gupta, and S. P. Mcalister, "High-Gain Low Turn-On Voltage AlGaAs/GaAsNSb /GaAs Heterojunction Bipolar Transistors Grown by Molecular Beam Epitaxy," IEEE Electron Device Letters, 28, p.1083 (2007).
10. K. L. Lew, S. F. Yoon, H. Wang, and S. Wicaksono, "GaAsNSb base GaAs heterojunction bipolar transistor with a low turn-on voltage," Journal of Vacuum Science and Technology, B24(3), p. 1308 (2006).
11. G. Ungaro, G. Le Roux, R. Teissier and J. C. Harmand, "GaAsSbN: a new low-bandgap material for GaAs substrates," Electronics Letters, . 35, p. 1246(1999).
12. S. Wicaksono, S. F. Yoon, K. H. Tan, W. K. Cheah, "Concomitant incorporation of antimony and nitrogen in GaAsSbN lattice-matched to GaAs," Journal of Crystal Growth, 274 , p. 355(2005).
13. J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Yong Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz, "Nitrogen-Activated Transitions Level Repulsion and Band Gap Reduction in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ with $x < 0.03$," Physical Review Letters, 82, p. 3312(1999).