

明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

三族氮化物太陽能電池研究

III-Nitride solar cell study

計畫類別： 整合型計畫 個人計畫

計畫編號： MUST-97-光電-04

執行期間： 97 年 01 月 01 日至 97 年 09 月 30 日

計畫主持人： 陳炳茂

計畫參與人員： 黃凱懋、謝育霖

處理方式：除涉及專利或其他智慧財產權外得立即公開，
唯必要時本校得展延發表時限。

可立即對外提供參考
(請打√) 一年後可對外提供參考
兩年後可對外提供參考

執行單位：明新科技大學 光電系統工程系

中 華 民 國 97 年 10 月 30 日

摘 要

三族氮化物 (III-N, InGaN/InN) 太陽能電池具有高效率電池的效益，對未來開發多接面(Multi-junction)太陽能電池則具有可行性以及低成本的優點。本年度將三族氮化物太陽能電池加以研究，利用有機金屬化學氣相沉積 (Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)或分子束磊晶 (Molecular beam epitaxy, MBE) 磊晶三族氮化物薄膜，探討各種成長條件對薄膜品質的影響，並使用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM) 表面和截面分析和 X-ray 繞射(X-ray Diffraction, XRD)用來分析不同成長條件的磊晶薄膜的結果，同時探討磊晶成長出的三族氮化物薄膜的差異性。另外亦在計畫中針對氮化銦鎵或氮化銦 (InGaN/ InN) 磊晶薄膜之摻雜銦 (In) 含量差異進行研究，其中摻雜之應力鬆弛可能導致 XRD 結果之半高寬過寬，相對地磊晶薄膜品質也就較差，主要原因為銦的摻雜不能均勻分佈至磊晶薄膜內。

關鍵詞：三族氮化物、太陽能、多接面、金屬有機化學氣相沈積、掃描式電子顯微鏡、X-ray 繞射

Abstract

The III-Nitride (III-N, InN/InGaN) solar cell with high-efficiency, and the advantages with feasibility of multi-junction and low cost of solar cell manufacturing in the future will be studied in this project. We use metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) or molecular beam epitaxy (MBE) to grow the III-Nitride (InN/ InGaN) layer of solar cell. Various kinds of growth conditions will be tested to optimize the growth condition of nitride layer of solar cell condition. The material characteristics of III-Nitride layer are analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). The optical and electrical properties of III-Nitride will be studied, such as Photoluminescence and Hall measurement. Meantime, an Ohmic-contact with P-type III-Nitride will be fabricated to prove the feasibility of the III-Nitride solar cell. Meantime, we also study the difference of content of doping In into InGaN/ InN layer. We find that stress of doping cause wide FWHM of XRD peak. The main reason is In can't be doping uniformly in InGaN/ InN layer.

Keywords : III-Nitride, solar cell, multi-junction, Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), Scanning electron microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD).

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III
圖目錄	IV
表目錄	VIII
一、前言	1
(a) 太陽能電池種類介紹	1
(b) 高效率太陽能電池簡介	4
二、實驗目的與架構	6
三、研究方法與步驟	
(a) 研究方法步驟	
(b) 有機金屬化學氣相沉積系統	
(c) X 光繞射儀光譜量測系統	
四、實驗結果與討論	
I. 輕摻雜銦 0.25 含量之磊晶	
(a) 氮化鎵 (GaN) 覆蓋層之磊晶製程	
(b) 氮化鋁鎵 (AlGaN) 覆蓋層之磊晶製程	
(c) 氮化鋁 (AlN) 覆蓋層之磊晶製程	
II. 重摻雜銦 0.4 含量之磊晶	
五、結論	
六、參考文獻	

圖目錄

圖一 單晶太陽能、多晶太陽能及非晶太陽能圖示
圖二 太陽能電池種類
圖三 太陽能模組應用實例
圖四 集光型太陽能電池
圖五 化合物半導體的光電轉化效率與溫度關係圖
圖六 磊晶薄膜製程結構之示意圖
圖七 三族氮化銦鎵薄膜之對應太陽光譜能量吸收圖
圖八 研究之製作步驟簡易流程圖
圖九 輕摻雜銦含量 0.25 之磊晶結構圖
圖十 重摻雜銦含量 0.4 之磊晶結構圖
圖十一 AIXTRON 200/4RF 有機金屬化學氣相沉積系統
圖十二 MOCVD 管線配置圖
圖十三 化學氣相沉積反應機制
圖十四 XRD 繞射儀之原理示意圖
圖十五 GaN 覆蓋層之 MOCVD 製程進行圖
圖十六 GaN 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構
圖十七 sample-1 在光學顯微鏡 1000X 下的表面成像結果

圖十八 sample-1 之 XRD 結果圖.....

圖十九 AlGaIn 覆蓋層為 2 pairs 之 MOCVD 製程進行圖.....

圖二十 AlGaIn 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構(2 pairs)

圖二十一 sample-2在光學顯微鏡1000X下的表面成像結果.....

圖二十二 sample-2 之 XRD 結果圖.....

圖二十三 AlGaIn 覆蓋層為 5 pairs 之 MOCVD 製程進行圖.....

圖二十四 AlGaIn 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構(5 pairs)

圖二十五 sample-3在光學顯微鏡1000X下的表面成像結果.....

圖二十六 sample-3 之 XRD 結果圖.....

圖二十七 AlN 覆蓋層之 MOCVD 製程進行圖.....

圖二十八 AlN 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構(5 pairs)

圖二十九 sample-4 在光學顯微鏡 1000X 下的表面成像結果.....

圖三十 sample-4之XRD結果圖.....

圖三十一 單一層 $\text{In}_{0.4}\text{GaN}$ (sample-5)之 MOCVD 製程進行圖.....

圖三十二 sample-5在掃描式電子顯微鏡下的側示圖.....

圖三十三 sample-5 在掃描式電子顯微鏡下的上示圖.....

圖三十四 sample-5 之 XRD 結果圖.....

圖三十五 多層 InGaIn (sample-6) 之 MOCVD 製程進行圖.....

圖三十六 sample-6 在掃描式電子顯微鏡下的側示圖.....

圖三十七 sample-6 在掃描式電子顯微鏡下的上示圖.....

圖三十八 sample-6 之 XRD 結果圖.....

表 目 錄

表一 太陽能電池效率及用途.....	5
表二 摻雜銦 0.25 含量之磊晶 sample 成長表.....	10
表三 摻雜銦 0.4 含量之磊晶 sample 成長表.....	10

一、前言

原油價位與日遽增，全世界各國都飽受能源危機的威脅，許多國家已紛紛嘗試替代能源與新能源的開發與研究，例如再生能源或綠色能源（Green Energy），而太陽能光伏發電系統正是其中一個相當重要的技術。尤其台灣正處於亞熱帶日照充足地區，但每年夏季一到面臨的都是用電吃緊的狀態，如何充分利用上天賜予我們的天然寶貴能源，來彌補台灣夏季用電吃緊之窘境，就有待大家共同去開發研究。特別在未來石化能源相形短缺且目前油價高居不下，未來每桶更上看百元美元，太陽能源的開發研究就特別愈顯得其重要性。現在國內主要的太陽能電池製造廠商有：茂迪、益通光能等，製造產品主要為單晶矽與多晶矽太陽能電池（Solar cells）。

目前使用的太陽能電池還是以多晶矽及單晶矽太陽能電池為主，市場佔有率約90%以上，在正常標準的情形下的太陽能電池轉換效率：非晶矽為8%~10%；多晶矽為12%~20%；單晶矽為16%~24%。但以上的量測數據為實驗室中量測得到的結果，就市面上生產的太陽能電池都是較大面積，所得到的轉換效率都不及上述數據。

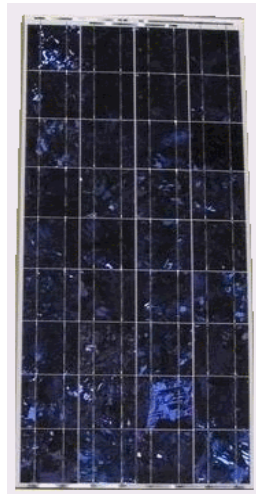
若欲將轉換效率做更進階的提升的話，就必須藉助其它材料的加入（如：III-V族 砷化鎵（GaAs））讓太陽能電池能夠吸收光譜範圍變更廣，因此提高光電轉換效率。再者，甚至可以將兩種不同能隙寬的材料做成雙界面（Two junction）串接式太陽能電池，甚至更多不同能隙寬的材料做成多界面（Multi junction）串接式太陽能電池。

a. 太陽能電池種類介紹

目前太陽能電池的種類約略可分為：主要有單晶矽、多晶矽、三五族化合物半導體、奈米及有機化合物體等，如圖一、二所示。目前，太陽能電池效率及用途，如表一及圖三所示。其中單晶矽與多晶矽太陽能電池優點是較為便宜，但是轉換效率不高，無法當主要的發電來源。三五族太陽能電池的光電轉換效率雖高，但是相當昂貴，常用於國防用途。提高太陽能電池的轉換效率，為一重要的課題。太陽能發電相關應用，如下圖三所示。



單晶太陽能

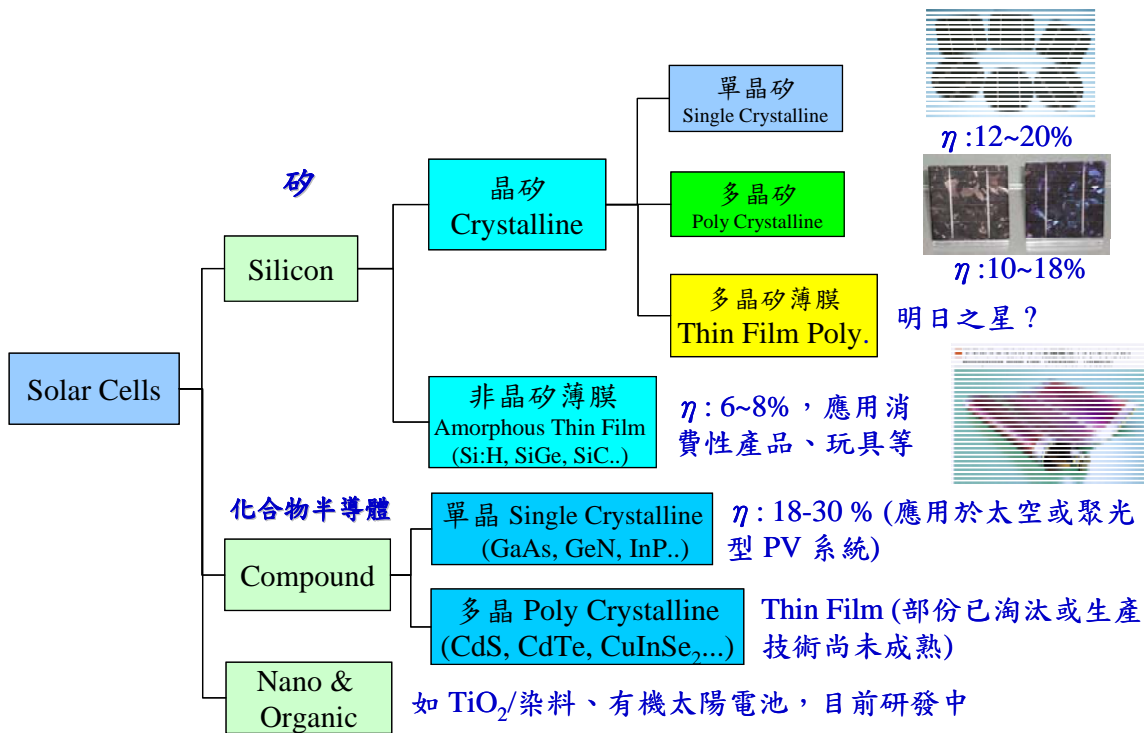


多晶太陽能



非晶太陽能

圖一 單晶太陽能、多晶太陽能及非晶太陽能圖示



圖二 太陽能電池種類

表一 太陽能電池效率及用途

材料	理論轉換效率	實際達到轉換效率	耐用性	成本	用途
單晶矽	25-30% 34%(集光型)	24%(實驗室) 14-17%(商業化產品)	佳	高	太空電力 中央發電系統 獨立電源 少數民生用消費性 產品
多晶矽	20%	17.7%(實驗室) 11-14%(商業化產品)	佳	中	獨立電源 少數民生用消費性 產品
非晶矽	15%	13.5%(實驗室) 5-7%(商業化)	普通	低	民生用消費性產品 少數獨立電源
III-V 族	35%	27.8%(實驗室)	佳	很高	太空電力
II-VI 族	17-18%	15.8%(實驗室) 無商業化模板	佳	低	民生用消費性產品 少數獨立電源



太陽能綠色建築



太陽能 LED 路燈



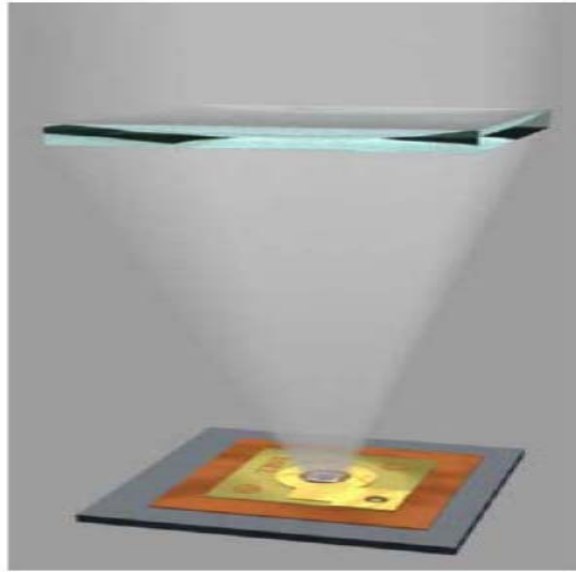
太陽能發電船

圖三 太陽能模組應用實例

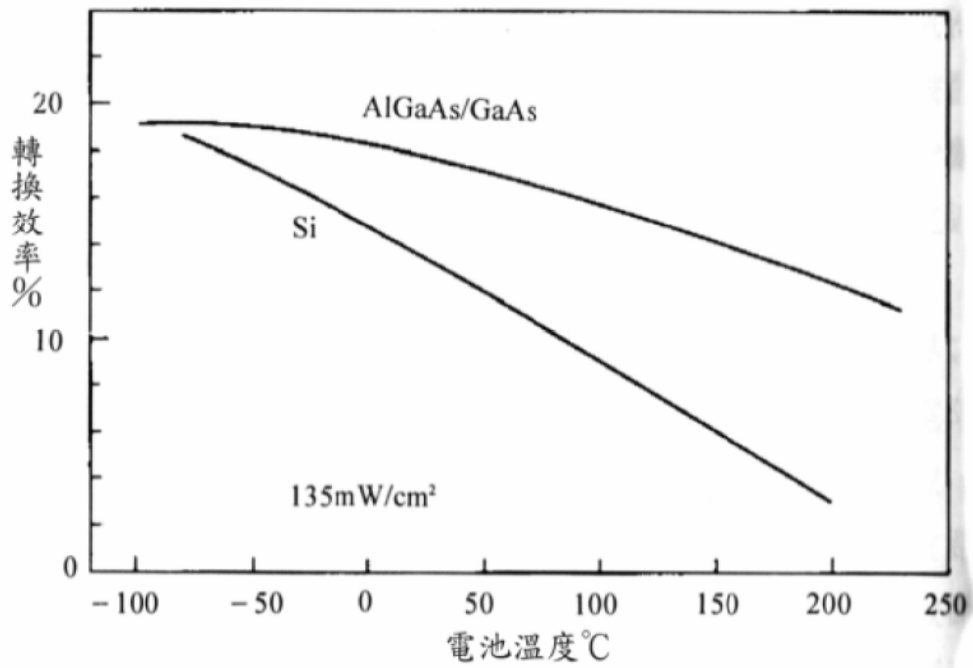
b. 高效率太陽能電池簡介

常見的高效率太陽能電池有三五族化合物太陽能電池材料有：砷化鎵(GaAs)、鋁砷化鎵(AlGaAs)、磷化銦(InP)、鎵磷化銦(InGaP)、鎵砷化銦(InGaAs)等等。而目前使用的三五族太陽能電池材料，又以砷化鎵最為常見其優點有；砷化鎵的能隙寬大約為1.42eV，其主要能吸收的光譜為300~900nm之間。如此可得知砷化鎵能比其他材料吸收更多的光。砷化鎵為直接能隙的材料，所以在光子轉換成電子電動對的過程中，會比非直接能隙的材料更有效率。砷化鎵太陽能電池對溫度的反應比較小，使太陽能電池可以在較寬的溫度範圍下工作，而不會對太陽能電池造成太多的影響。

三五族太陽能電池具有高發光效率，然而其技術發展較早，大多技術以備國際太陽能大廠所擁有，已難在開發具還新技術之專利及技術。而在另一發面，三族氮化物(III-Nitride, III-N)以常用在LED及LD上，三族氮化物(InN/InGaN)太陽電池亦深具高效率光伏發電效應(量子效率 $\geq 30\%$)。而三族氮化物太陽能電池不僅有發展高效率電池的效益，對未來開發多接面(Multi-junction)太陽能電池則具有可行性以及低成本的優點。三五族化合物半導體有較寬的能帶與較高的崩潰電壓，在高溫工作下，暗電流的變化較小。可藉由使用透鏡的聚光方式，增加太陽電池的輸出功率，減少太陽電池本身的聚光面積來降低成本，如圖四所示為集光型太陽能電池，因為溫度對化合物半導體太陽電池影響較一般矽太陽電池小很多，因此可在高倍的高度集光器下工作，如下圖五為化合物半導體的光電轉化效率與溫度關係圖。本年度將此三族氮化物太陽電池加以研究，藉以磊晶開發太陽電池製程。特別針對氮化銦鎵或氮化銦(InGaN/InN)磊晶薄膜之摻雜銦(In)含量差異進行研究，其中摻雜之應力鬆弛可能導致XRD結果之半高寬改變，相對地磊晶薄膜品質也就有所不同，原因為銦摻雜至磊晶薄膜內之成效均勻分佈會有所差異，而在未來幾年亦將延續此研究。



圖四 集光型太陽能電池

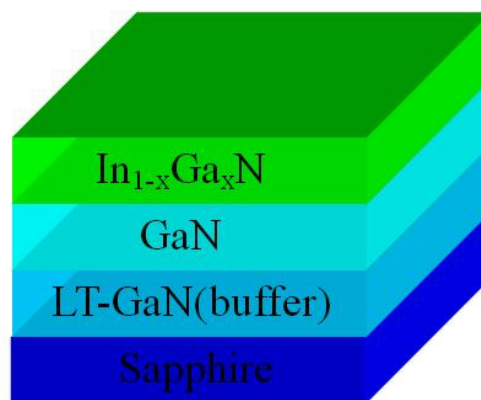


圖五 化合物半導體的光電轉化效率與溫度關係圖

二、實驗目的與架構

由於三五族化合物太陽能電池元件相較於目前市面常用之矽材基板製作的矽太陽能電池，擁有高效率、適合薄膜化、可耐較強的放射線(外太空用)、可針對特別光波長吸收及可製作成集光型太陽能電池的優點運用，在未來更可能採用追日系統的方式大量提升太陽能的收光效率，以有效解決現今世界能源短缺之問題。因此目前許多高科技公司紛紛投入太陽能的研究投資與民生應用市場上，想必太陽能電池在未來肯定具有不小的發展潛力。然而，由於高效率之三五族太陽能電池研究方面，磊晶成長薄膜為太陽能電池元件製作中非常重要的一環，為了能夠了解並探討其中之相關性，在本研究初期的評估中，將利用有機金屬化學氣相沈積技術 (MOCVD) 來磊晶成長三族銦鎵氮化物 (InN/InGaN) 磊晶薄膜。

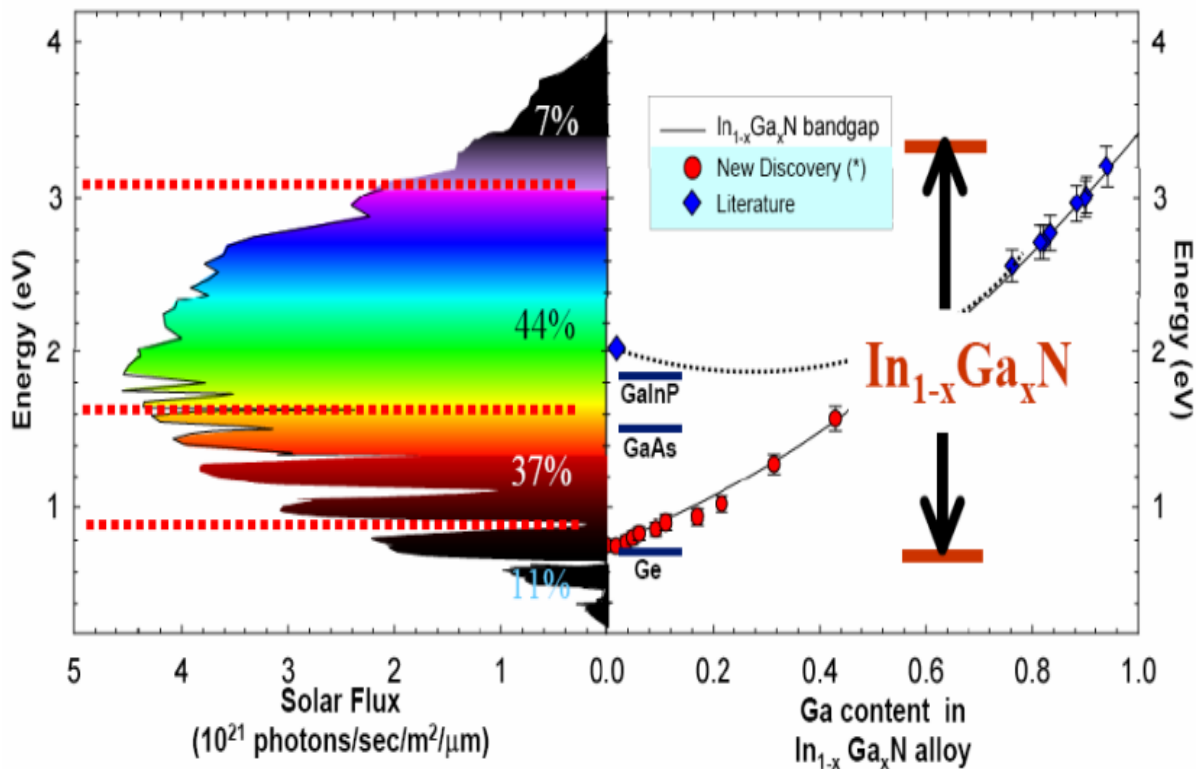
本研究初期評估主要包含有兩個部分，第一部分著重於輕摻雜銦 ($\text{In}=0.25$) 之結構，利用有機金屬化學氣相沈積技術方式在基板上引入不同的磊晶製程參數製作薄膜，並改變不同的覆蓋層 (capping)，其後並利用掃描式電子顯微鏡 (SEM)、X-ray 繞射光譜儀 (XRD) 量測機台作為磊晶結構的量測結果分析以建立磊晶薄膜資料庫。在第二部分中提高重摻雜銦 ($\text{In}=0.4$) 之結構，並探討分析其差異性，重摻雜將對磊晶薄膜的影響如何。本研究的探討具有其重要性，並且將有助於發展三五族化合物高效率太陽能電池的生產技術。



圖六 磊晶薄膜製程結構之示意圖

三、研究方法與步驟

本研究為三族氮化物 (III-Nitride, InN/InGaN) 太陽能電池之研究，因其具有高效率綠色電池的效益，對未來開發多接面(Multi-junction)太陽能電池則具有可行性以及低成本的優點。本年度將此三族氮化物太陽能電池加以研究，藉以磊晶製程開發太陽能電池製程磊晶薄膜，並分析 InN, InGaN 等磊晶薄膜，探討各種成長條件分析薄膜品質的影響，特別在計畫中針對氮化銦鎵或氮化銦 (InGaN/ InN) 磊晶薄膜之摻雜銦含量差異進行研究，因改變銦含量的多寡可改變材料的不同吸收太陽光之波長能量。以下為三族氮化銦含量不同之銦氮太陽能電太陽光吸收之簡易圖示：



Source: W. Walukiewicz et al.

圖七 三族氮化銦鎵薄膜之對應太陽光譜能量吸收圖

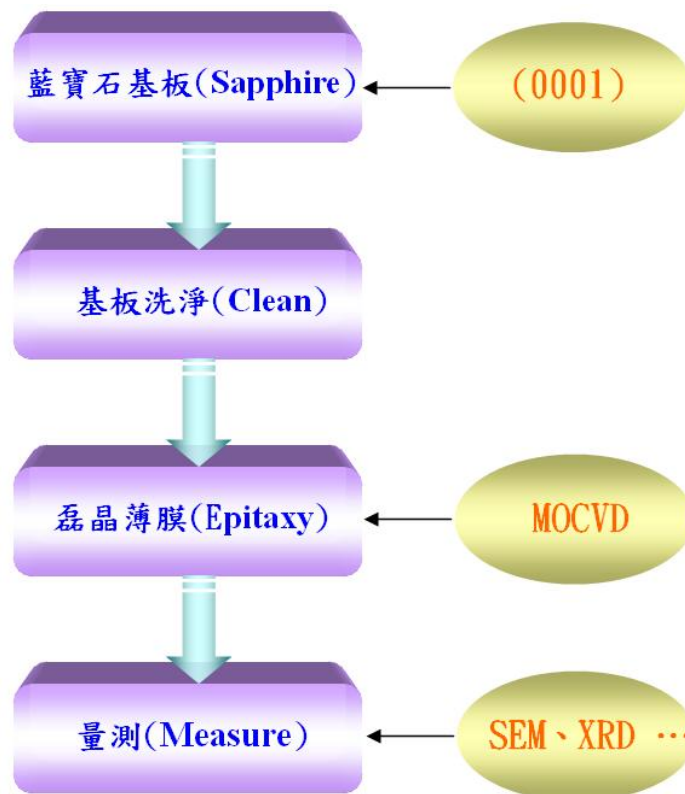
(a) 研究方法步驟

1. 利用有機金屬化學氣相沉積 (Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)或分子束磊晶 (Molecular beam epitaxy, MBE) 製作三族氮化物太陽能電池之磊晶層薄膜。

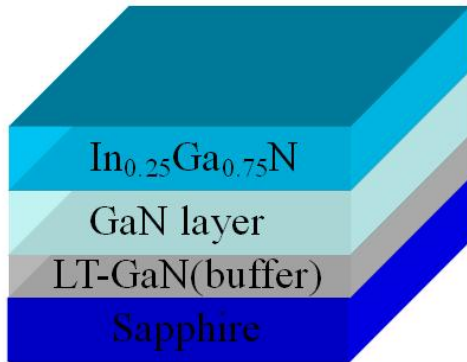
實驗中調整溫度、壓力、氮氣流量等薄膜成長條件的參數，以優化三族氮化物薄膜之特性及組成。

2. 三族氮化物磊晶層薄膜結構分析，使用掃瞄式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM) 表面和截面分析和X-ray繞射(X-ray Diffraction, XRD)分析將用來找出較好的成長條件，並作詳細的探討與分析。其中為了解氮化銦薄膜結構品質，所以利用XRD做分析。XRD分析儀來探測磊晶薄膜的結構，若繞射峰的半高寬(Full width at half maximum, FWHM)越窄，則代表薄膜結晶品質越佳，藉此瞭解三族氮化物磊晶薄膜之結構特性。

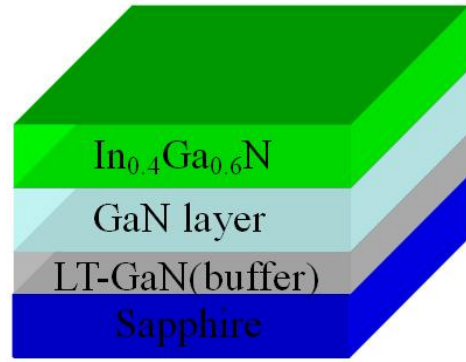
進行在三族氮化物太陽能電池研究，因本校並無製程機台所以遇到設備資源方面問題，例如此研究必需使用貴重儀器等製程及量測設備，但在校內並無此資源，故本研究與中山科學研究院第五研究所固態元件組共同合作發展此研究。



圖八 研究之製作步驟簡易流程圖



圖九 輕摻雜銦含量 0.25 之磊晶結構圖



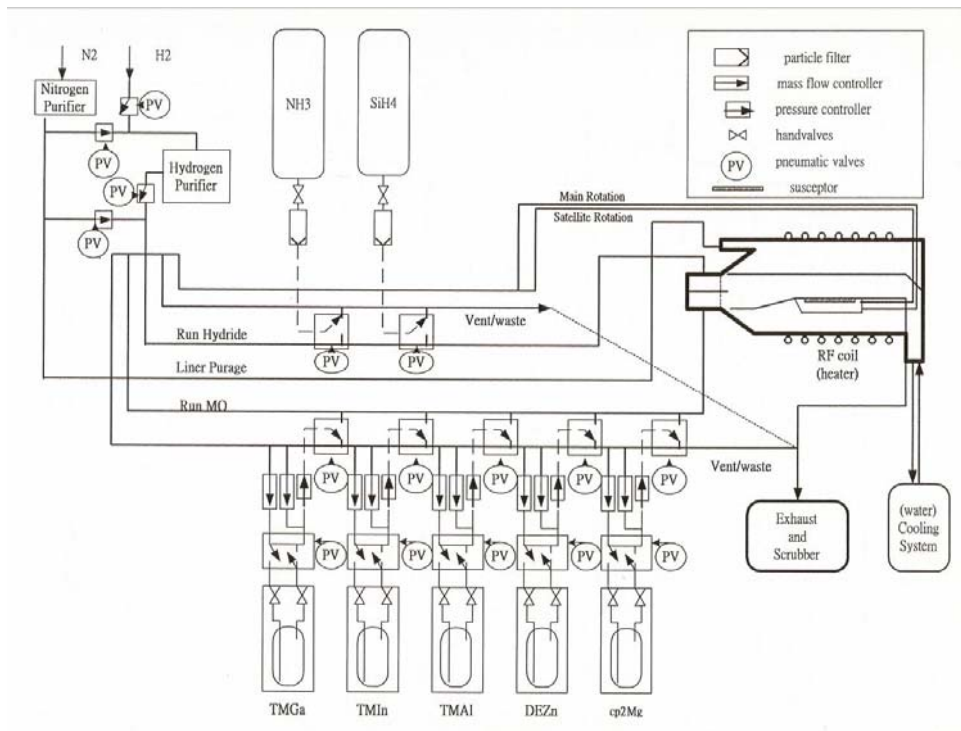
圖十 重摻雜銦含量 0.4 之磊晶結構圖

(b) 有機金屬化學氣相沈積系統 (MOCVD)

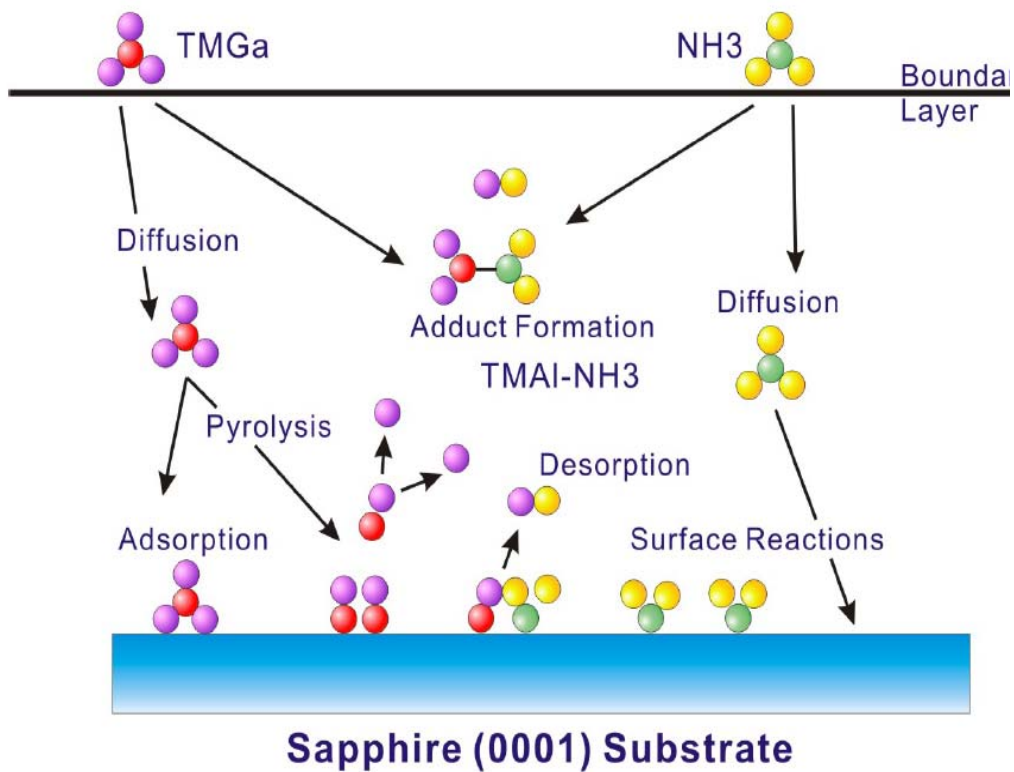
磊晶部份是使用 AIXTRON 200/4RF 型的有機金屬化學氣相沉積系統 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition System)，圖十一和圖十二分別為有機金屬化學氣相沈積機台圖和系統的管線分佈圖。圖十三為化學氣相沉積的機制，成長的基板為兩吋藍寶石基板 (Sapphire)，氫氣 (H₂) 及氮氣 (N₂) 為載氣 (Carrier Gas)，反應源 TMGa、TMIn、NH₃ 提供氮化鎵及氮化銦鎵的成長；SiH₄ 及 CP₂Mg 提供 n 型與 p 型之摻雜源。



圖十一 AIXTRON 200/4RF 有機金屬化學氣相沉積系統



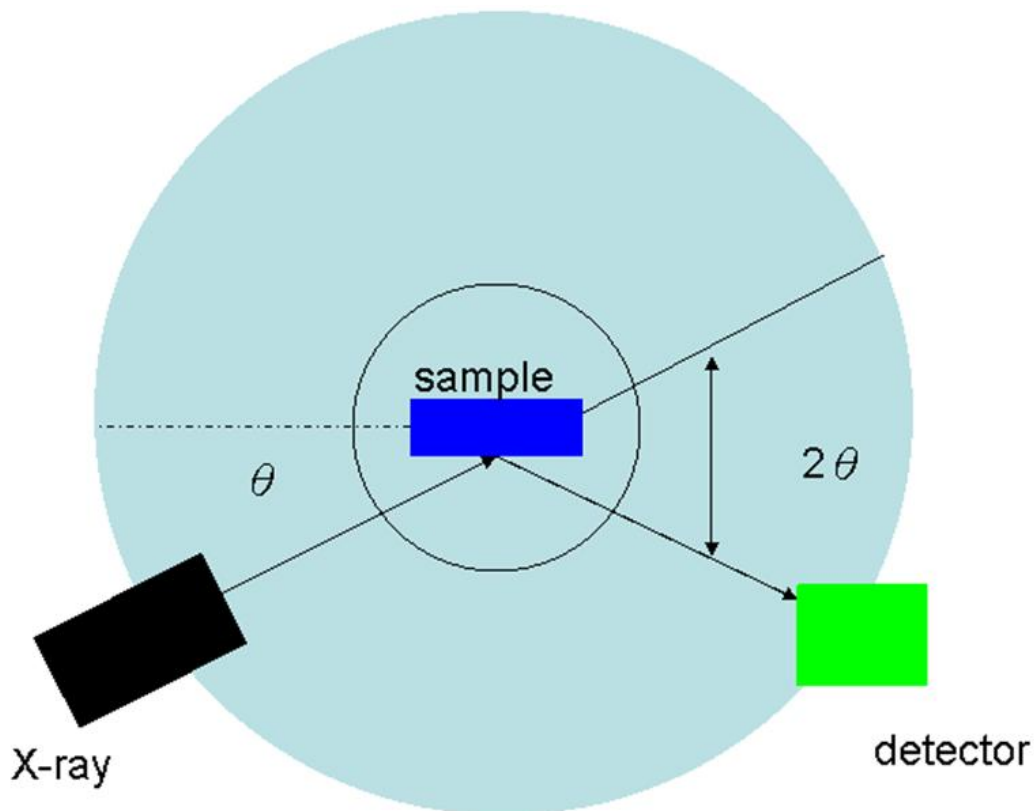
圖十二 MOCVD 管線配置圖



圖十三 化學氣相沉積反應機制

(c) X 光繞射儀光譜量測系統 (X-Ray Diffraction System, XRD)

X 光繞射光譜之光繞射起因於光線之間的關係，當兩光線完全相同時，它們的波程差相差 0 或是波長的整數倍，當一束平行且單色的 X 光以 θ 的角度入射至一晶體， θ 被稱為布拉格角，為入射光與晶體平面的的夾角。當入射 X 光打到第一層時，會有一反射光以 θ 的角度射出，對於第二層以下的平面，入射 X 光會有相同的行為，反射光皆會以 θ 的角度射出。由圖十四可以看出，路徑 1 與路徑 2 相差了 $2d\sin\theta$ 。如果此距離是波長的整數倍，最後所有的反射分量會有建設性干涉，而這種反射條件稱為布拉格定律 (Bragg Law)。圖十四為儀器之示意圖，光檢測器被裝在可動的移動架上，隨著樣品架的轉動而旋轉；當樣品轉了 θ 度，檢測器隨之轉了 2θ 度，如此可以保證入射角和反射角相等，藉由量測 2θ 值，我們可以得知晶體的結構，晶格常數，以及計算應力等等。以 θ - 2θ X 光繞射分析儀來探測磊晶薄膜的結構，若繞射峰的半高寬 (FWHM) 越窄，則代表薄膜結晶品質越佳。



圖十四 XRD 繞射儀之原理示意圖

四、實驗結果與討論

I. 輕摻雜銦 0.25 含量之磊晶

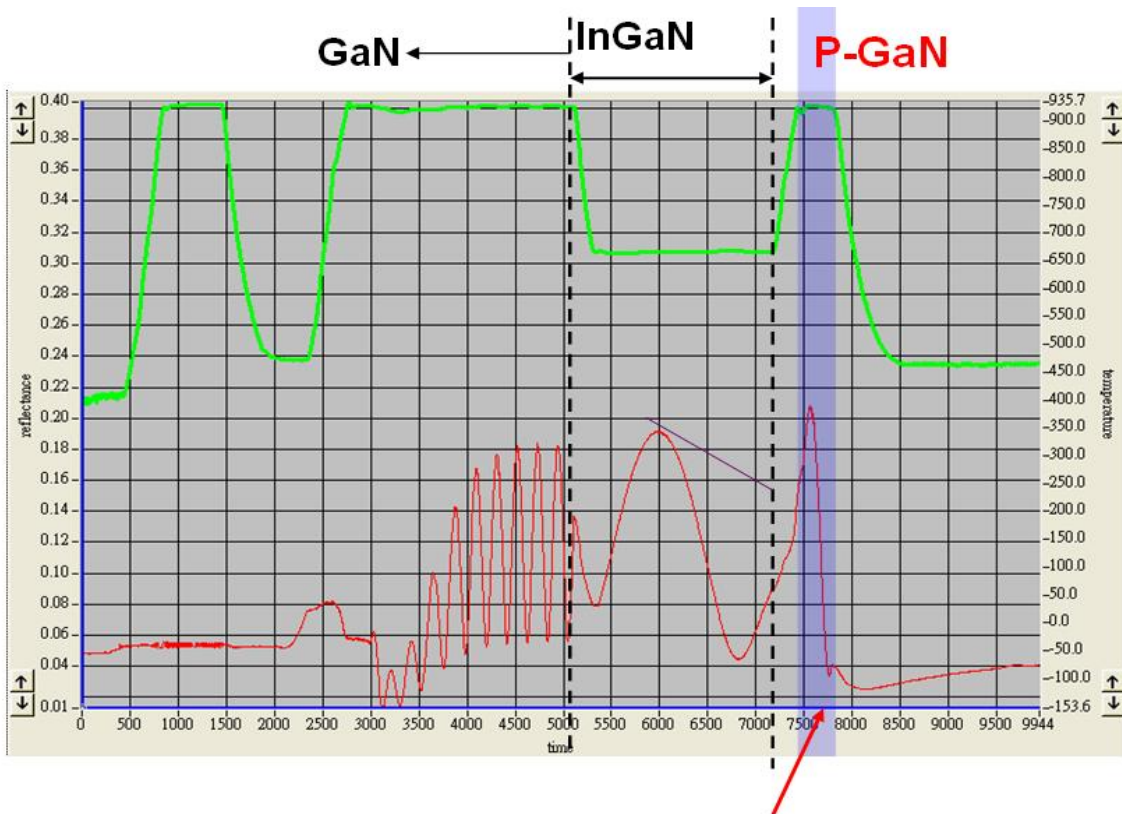
於第一部份主要為 0.25 之銦含量磊晶，InGaN 薄膜層厚度都是固定 100nm，其中改變不同的覆蓋層(capping)，分為 sample-1 至 sample-4 四種不同的成長條件與結構，探討出不同的覆蓋層對 InGaN 之影響情形，還進一步增加多層薄製作，試著提升 InGaN 磊晶薄膜的品質。下表二為摻雜銦 0.25 含量之磊晶 sample 成長表：

表二 摻雜銦 0.25 含量之磊晶 sample 成長表

Sample	InGaN	barrier	capping	pairs
Sample-1	In _{0.25} GaN (100nm)	x	GaN (10min)	x
Sample-2	In _{0.25} GaN (100nm)	AlGaN (10min)	AlGaN (5min)	2 pairs
Sample-3	In _{0.25} GaN (100nm)	AlGaN (10min)	AlGaN (5min)	5 pairs
Sample-4	In _{0.25} GaN (100nm)	AlN (5min)	AlN (5min)	5 pairs

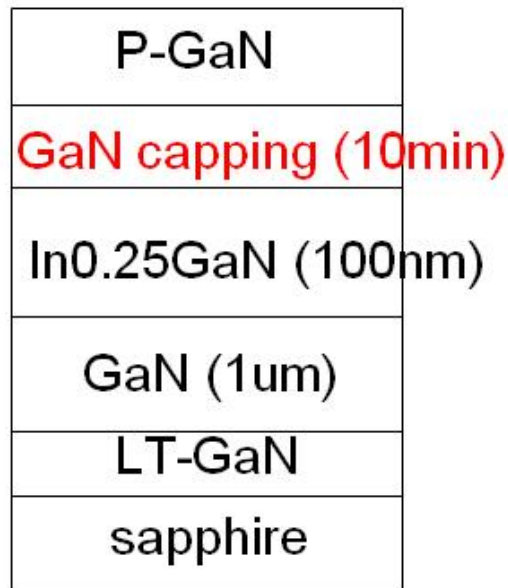
(a) 氮化鎵 (GaN) 覆蓋層之磊晶製程

此部分研究，首先在全新的兩吋藍寶石基板上先做基板洗淨之動作，以確保基板的潔淨度不會影響到之後的製程結果，接著再使用有機金屬化學氣相沈積技術方式以不同製程條件方式，長成三族氮化銦鎵磊晶薄膜。圖十五為氮化鎵 (GaN) 覆蓋層之 MOCVD 製程進行流程圖示，紅色線 (left Y-axis) 是代表著反射係數強度，綠色線 (right Y-axis) 是代表成長的溫度情形，X-axis 是成長時間的改變，時間則是以秒 (second) 為單位，磊晶過程中主要分為三個區段，首先是氮化鎵層，接著為氮化銦鎵薄膜層，最後是氮化鎵的覆蓋層三個部份，氮化鎵覆蓋層是低反射係數強度條件下成長出來的。圖十六為 In_{0.25}Ga_{0.75}N 之 GaN 覆蓋層的磊晶結構，其製程溫度為 780°C，成長壓力為 200 mbar，五三比 (V/III) 為 8474 的環境下磊晶成長。



Low reflection intensity at p-GaN growth

圖十五 GaN 覆蓋層之 MOCVD 製程進行圖

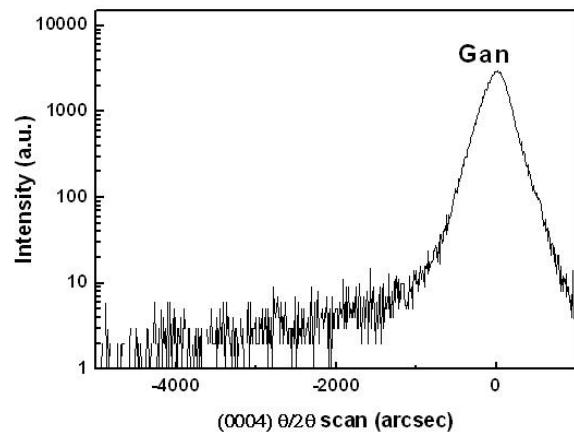


圖十六 GaN 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構

在加入 GaN 覆蓋層後，其結果如下圖十七和圖十八所示，圖十七是在光學顯微鏡 1000 倍下所呈現出的表面情形，看起來顏色為深藍綠色，但表面並不很均勻，再由圖十八可知 XRD 量測出來的結果圖，很明顯只看到 GaN 層有很強的強度，卻無 InGaN 的波峰 (peak) 出現，可能原因為 InGaN 層的磊晶薄膜品質並不很好，所以導致 XRD 繞射量測打不到 InGaN 的波峰強度出現，由此可知 InGaN 上方的 GaN 覆蓋層的成效對於整體結構上並無太大幫助。



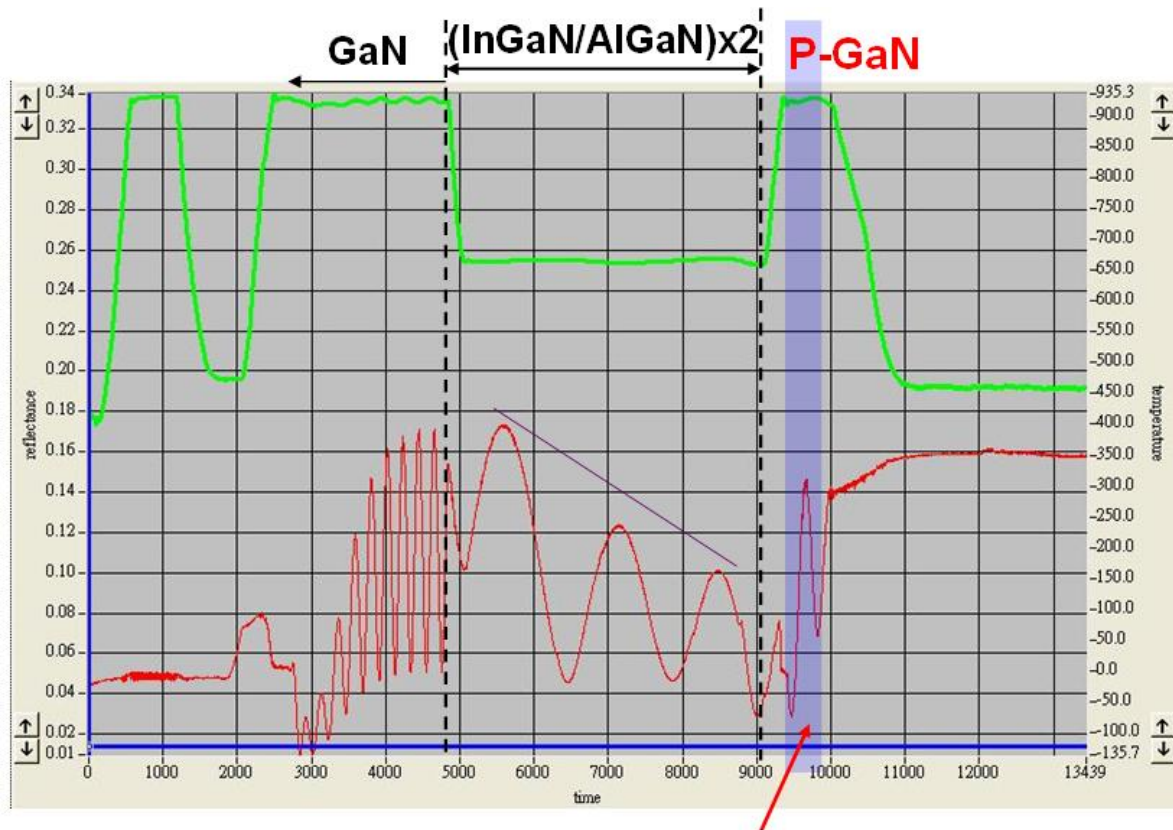
圖十七 sample-1 在光學顯微鏡 1000X 下的表面成像結果



圖十八 sample-1 之 XRD 結果圖

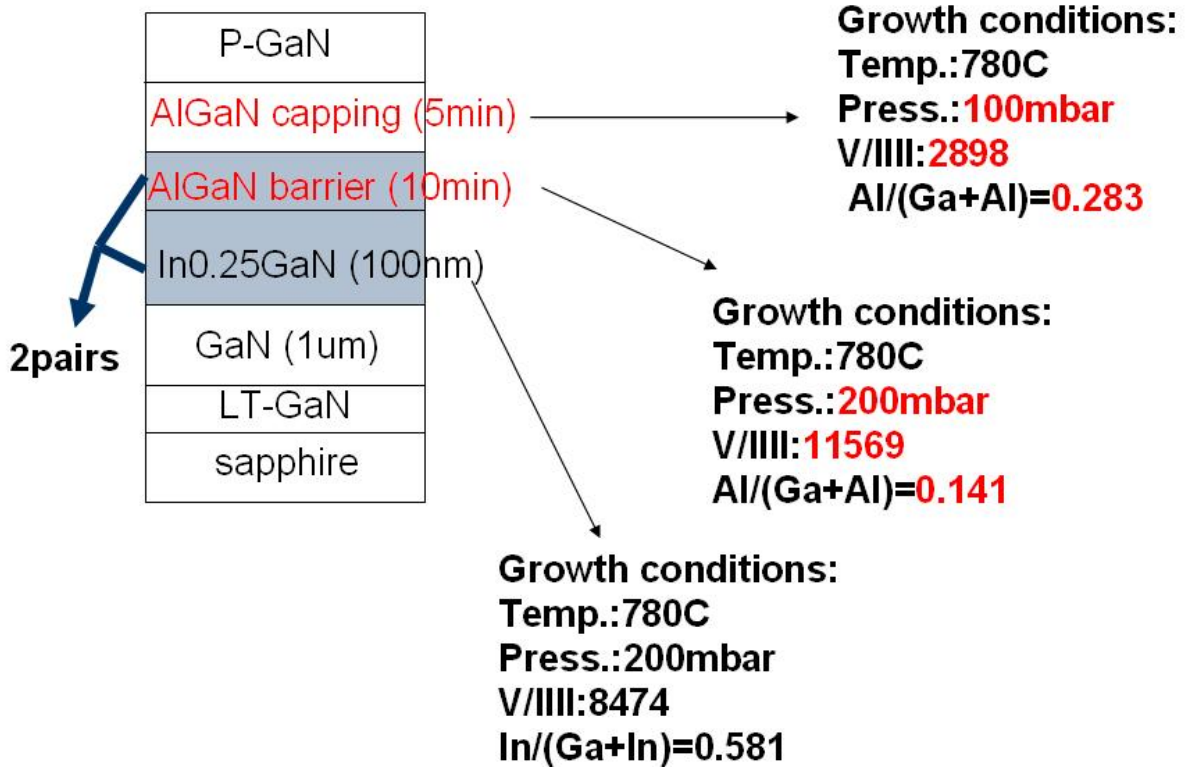
(b) 氮化鋁鎵 (AlGaIn) 覆蓋層之磊晶製程

在覆蓋層的部份更改為 AlGaIn 的方式磊晶製作，圖十九是 AlGaIn 覆蓋層並製作成 InGaIn/AlGaIn 的 2 pairs 多層膜製程進行圖，主要更改為 AlGaIn 覆蓋層，並製作出 2 pairs 的方式做入磊晶結構中，如圖二十為 AlGaIn 覆蓋層之磊晶結構圖，InGaIn 和 AlGaIn 的成長條件皆是以溫度 780°C、壓力 200 mbar 的參數下成長，唯有 V/III 比的條件不同，當然銦鎵和鋁鎵的含量也會因此而有所差異。製作多層膜重要的原因有利於之後做成元件時可有效的將電子捕捉住，在太陽能的元件上就是可增加光轉換電子的能量，而在發光二極體 (LED) 元件上，就是可輕易地將電子局限住，也就能有效的激發出光能，製作多層膜另一方面可有效的降低磊晶薄膜的應力問題，提高磊晶薄膜的品質，不過多膜層之間的界面 (interface) 也存在著相當大的關係，往往會因界面的缺陷而影響整個元件的結果，所以如何將各層膜界面的缺陷降低也是值得去深入去探討的。



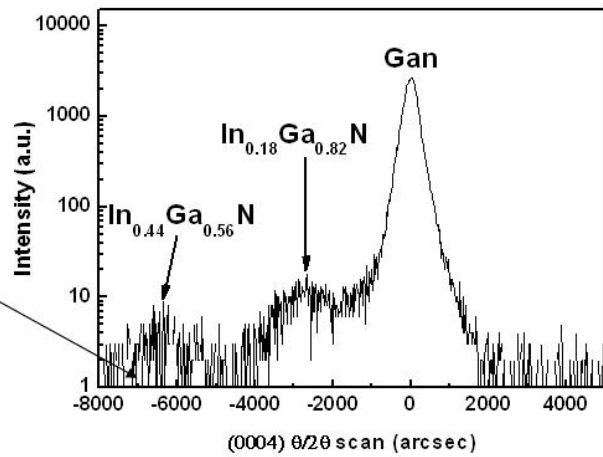
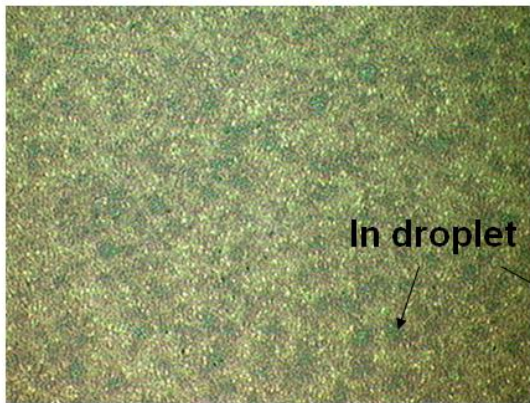
p-GaN growth was achieved

圖十九 AlGaN 覆蓋層為 2 pairs 之 MOCVD 製程進行圖



圖二十 AlGaN 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構(2 pairs)

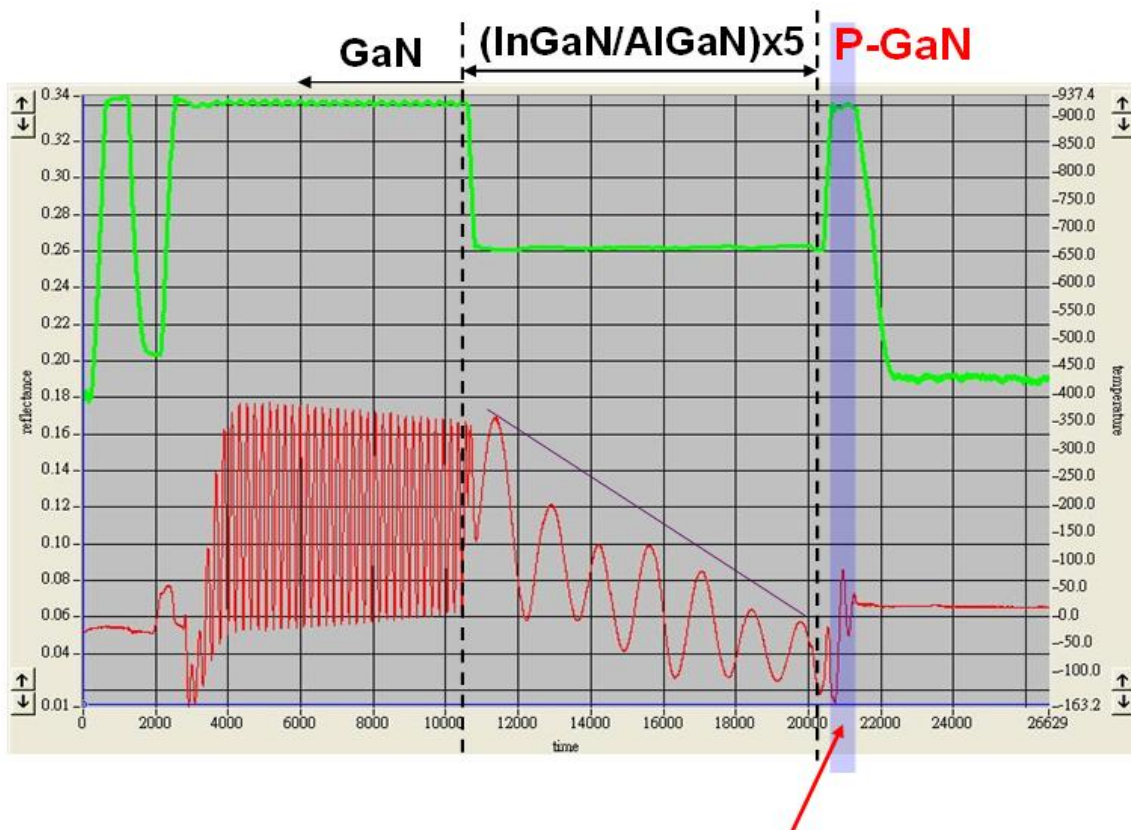
Sample-2 在光學顯微鏡 1000 倍下的表面成像結果為下左圖二十一所示，下右圖二十二是打完 XRD 繞射量測的結果，我們可發現 sample-2 在 OM 下的結果相較於 sample-1 顯得較淺綠色，仔細觀察可看出有圓圓的小點出現，進一步比對 XRD 圖可知 InGaN 的波峰強度確實有明顯出現，所以改變 AlGaIn 覆蓋的結構，再加上製作 2 pairs 的方式是有效果的。



圖二十一 sample-2 在光學顯微鏡 1000X 下的表面成像結果

圖二十二 sample-2 之 XRD 結果圖

我們又接著進一步的將多層膜提升至 5 pairs，看對其結構的影響有無提升的效果，圖二十三是 AlGaIn 覆蓋層 5 pairs 之 MOCVD 製程進行圖，成長各層的溫度與 sample-2 並無任何改變，但時間上卻拉長了，主要是為了增加 5 pairs 的長成，在反射係數強度也做些許的改變，如圖二十四 AlGaIn 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶的結構。



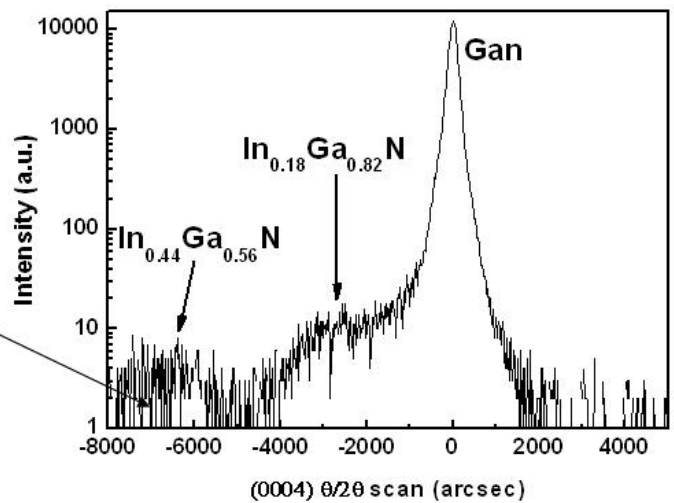
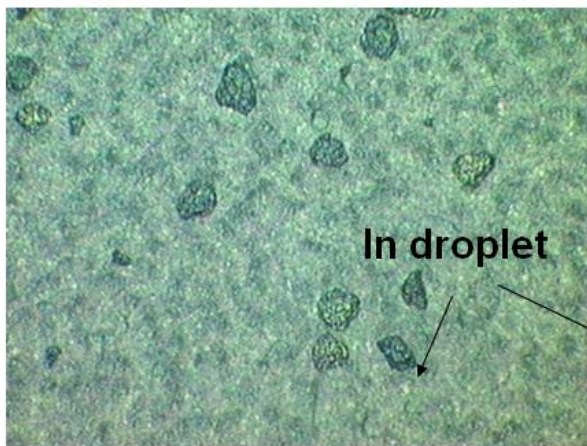
p-GaN growth was achieved

圖二十三 AlGaN 覆蓋層為 5 pairs 之 MOCVD 製程進行圖



圖二十四 AlGaN 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構(5 pairs)

圖二十五是 sample-3 在光學顯微鏡 1000 倍下觀察的情形，發現有很明顯一顆一顆不規則的點，由此可知薄膜的均勻性並不很好，對照圖二十六之 XRD 結果圖可看到，還是有 InGaN 薄膜波峰的存在，但是 InGaN 的波峰強度比 sample-2 製作 2 pairs 的方式弱了許多，sample-3 的 InGaN 波峰有快消失的趨勢了，所以製作 5 pairs 相對 2 pairs 並無太大幫助，且強度上有變弱的趨勢，在 XRD 的部份出現了兩個 InGaN 的波峰，我們推測是因銦的含量無法順利的均勻分佈至薄膜內所致，當然銦分佈的純度也就較差了，所以量測出來發現兩個 InGaN 波峰，再推算出 InGaN 因波峰快消失，所以不必去比較半高寬，就可知道 InGaN 的品質並不是很好。

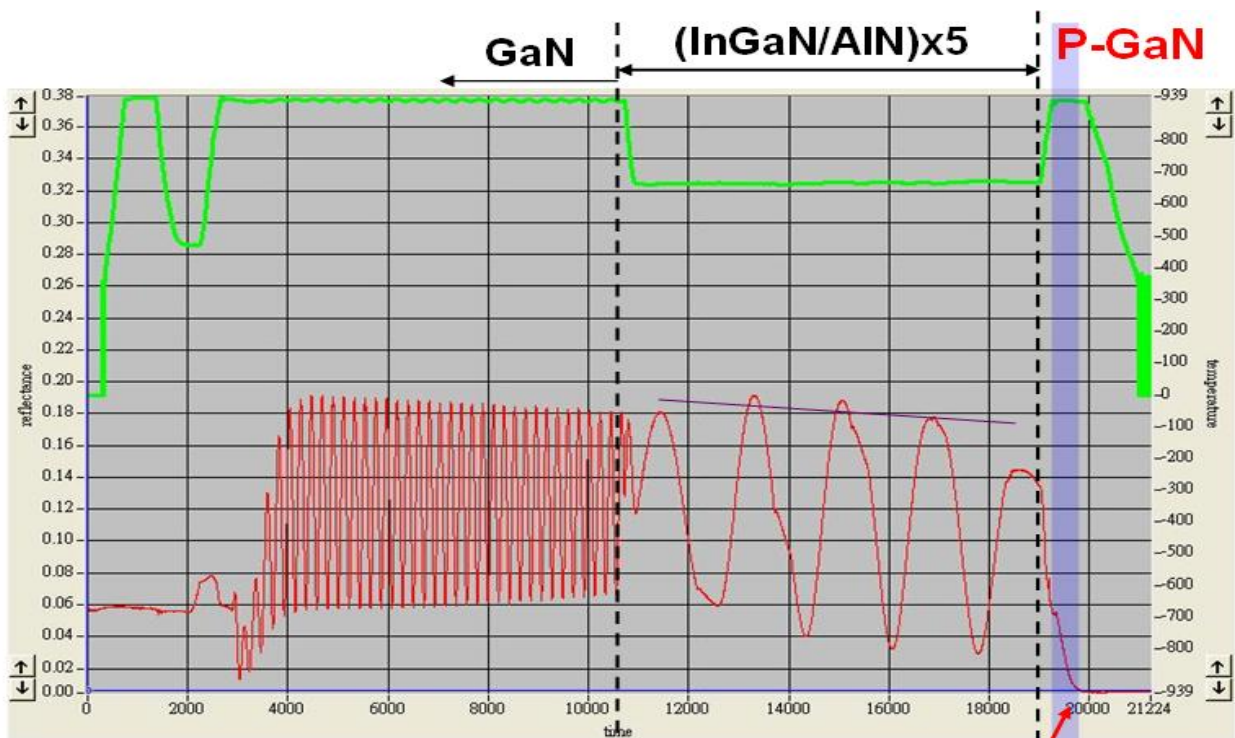


圖二十五 sample-3 在光學顯微鏡 1000X 下的表面成像結果

圖二十六 sample-3 之 XRD 結果圖

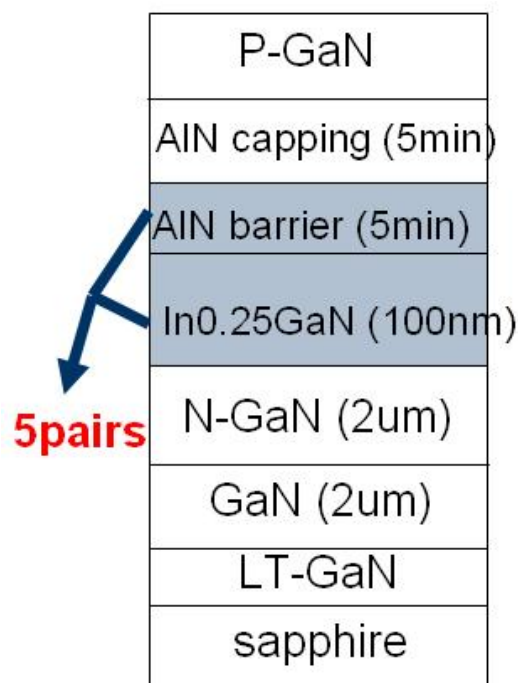
(c) 氮化鋁 (AlN) 覆蓋層之磊晶製程

接著我們又改變在覆蓋層的部份，將更改為 AlGaIn 的方式磊晶製作，也同時利用製作多層膜 5 pairs，圖二十七是 AlN 覆蓋層 MOCVD 製程進行圖，在 P-GaN 的地方反射係數強度降為無任何強度，溫度也慢慢降低，圖二十八 AlN 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶的結構圖，製作成多層膜 5 pairs。



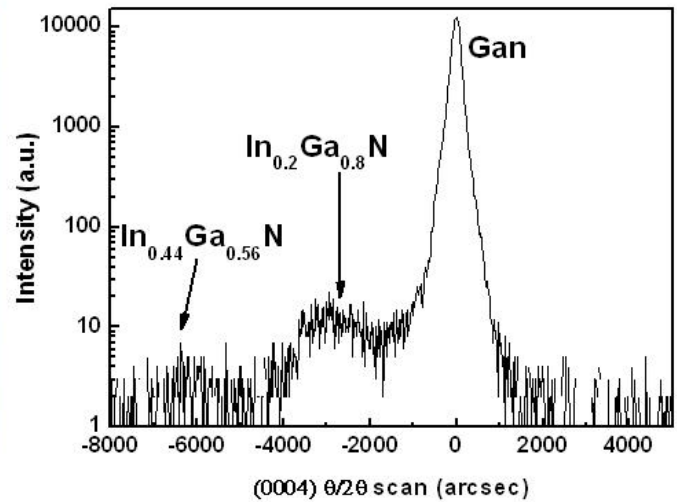
**No intensity at p-GaN growth
Rough surface**

圖二十七 AlN 覆蓋層之 MOCVD 製程進行圖



圖二十八 AlN 覆蓋層之氮化銦鎵磊晶結構(5 pairs)

下左圖二十九是 sample-4 在光學顯微鏡 1000 倍下的表面成像結果，看起來表面整個帶綠色，並不像 sample-3 有無任何特別的圓點區塊，而圖三十是 sample-4 量測完 XRD 的結果圖，sample-4 的 InGaN 的波峰強度明顯的比 sample-3 還強，所以利用改變 AlN 的覆蓋層且製作多層膜 5 pairs 的結構是有幫助的。



圖二十九 sample-4 在光學顯微鏡 1000X 下的表面成像結果

圖三十 sample-4 之 XRD 結果圖

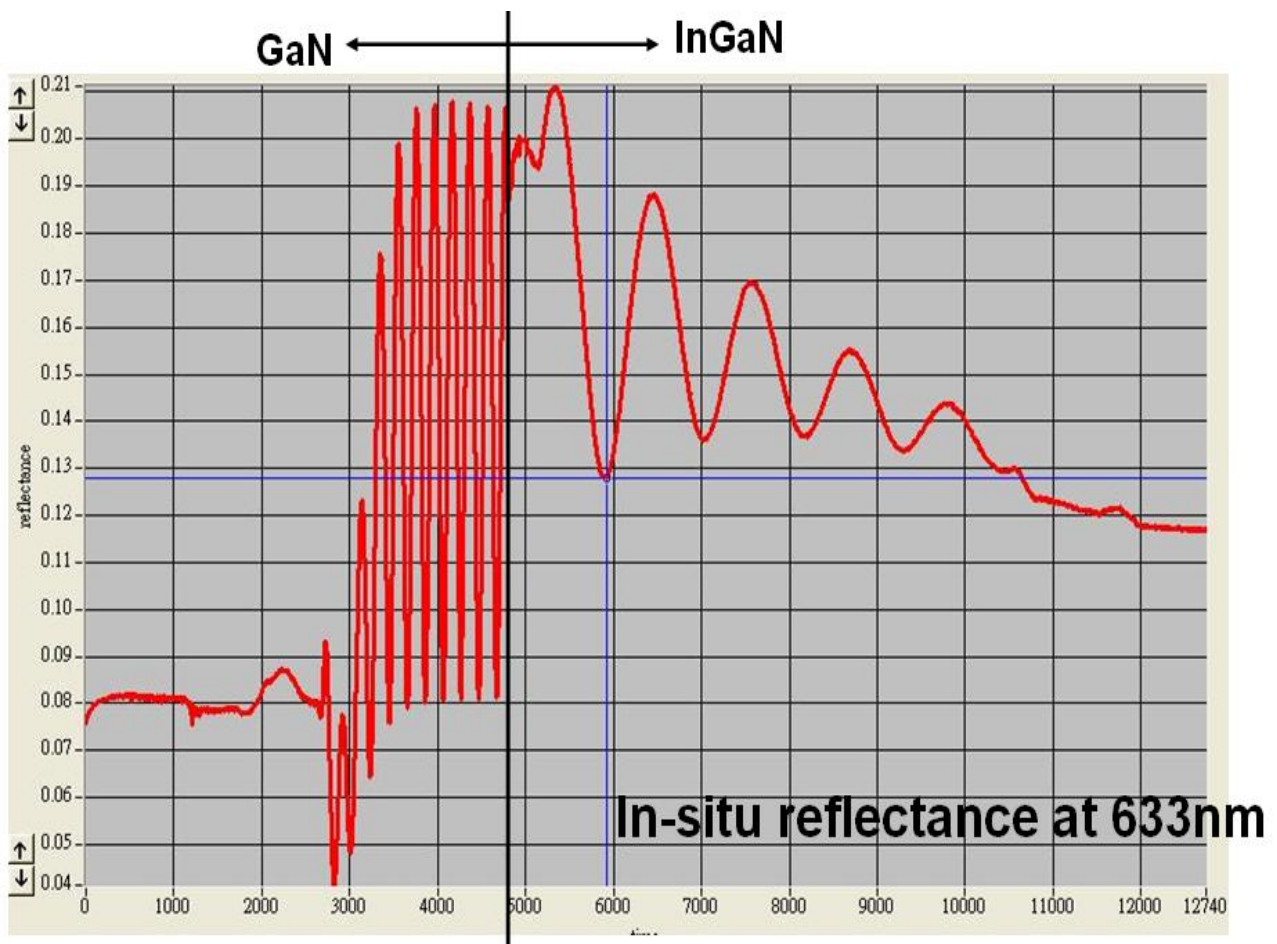
II. 重摻雜銦 0.4 含量之磊晶

此部分研究主要為摻雜銦 0.4 含量之磊晶結構，並分為兩個部份進行，第一種為直接於 GaN 上成長 $In_{0.4}GaN$ 薄膜 (sample-5)，而另一種是增加了 grading 和 high V/III 比的部份，表三是兩種 sample 的磊晶條件成長表，如下表所示：

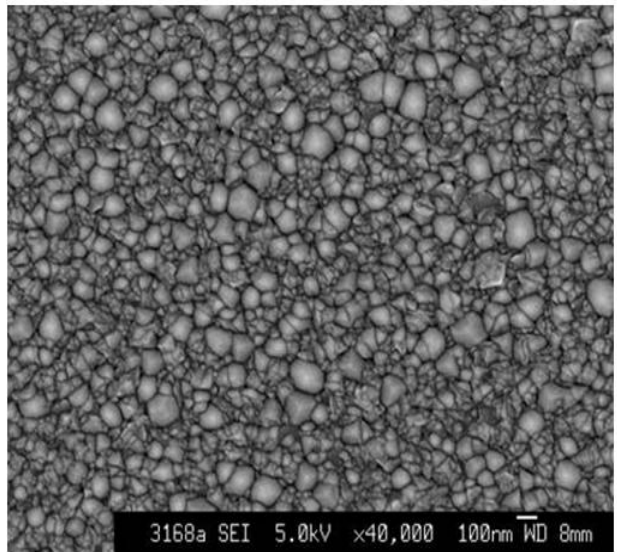
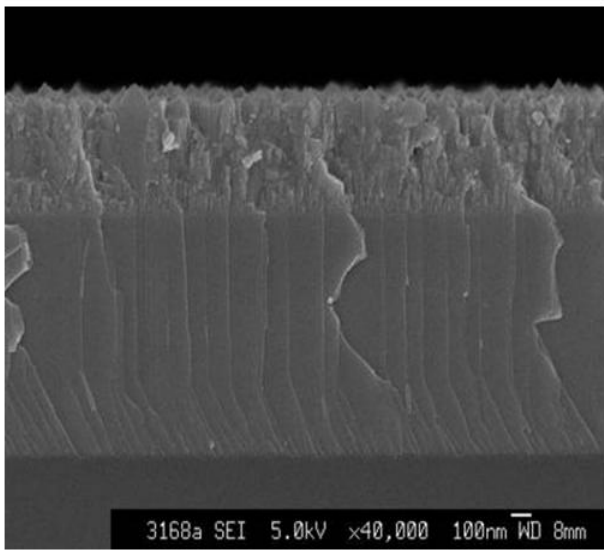
表三 摻雜銦 0.4 含量之磊晶 sample 成長表

	Sample-5	Temperature	pressure	V/III	Growth time
成長順序 ↑	$In_{0.4}GaN$	650°C	200 mbar	8474	90 min
	GaN				
	LT-GaN				
	Sapphire				
	Sample-6	Temperature	pressure	V/III	Growth time
成長順序 ↑	InGaN	650°C	200 mbar	8474	90 min
	InGaN (grading)	650°C	200 mbar	25421 → 8474	15 min
	InGaN (high V/III)	650°C	200 mbar	25421	15min
	GaN				
	LT-GaN				
	Sapphire				

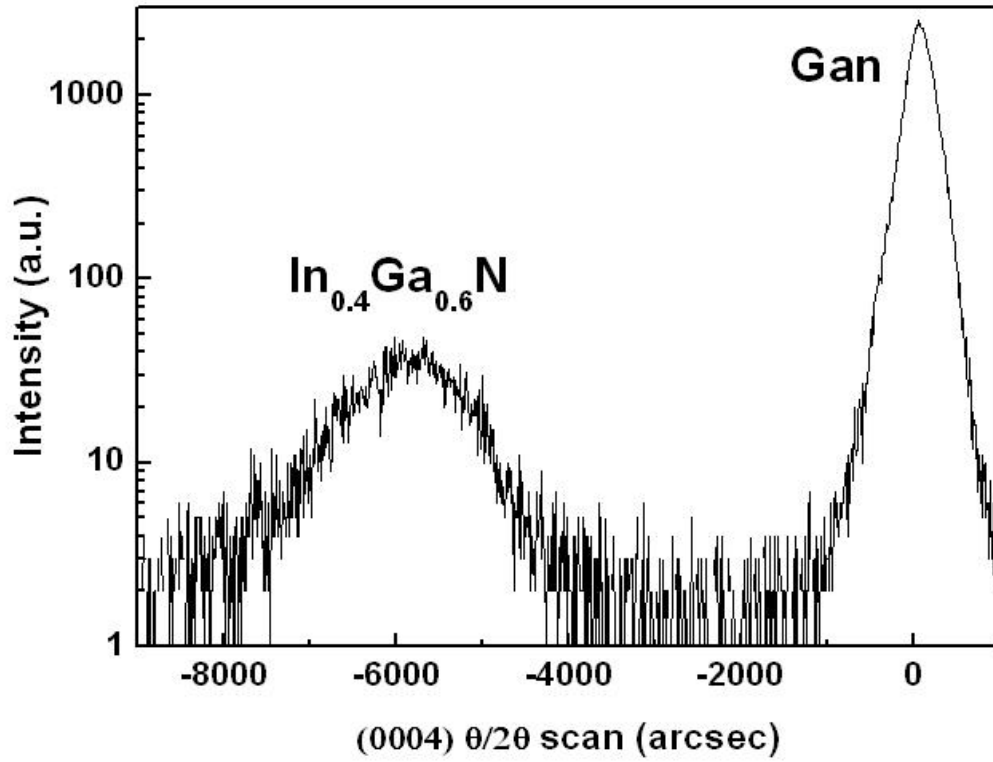
我們試著提升摻雜銦含量至 0.4 的部份，並探討不同結構對薄膜品質的影響差異，下圖三十一是單一層 $\text{In}_{0.4}\text{GaN}$ (sample-5) 製程進行圖，很簡單的分為 GaN 和 InGaN 兩個區段，而 InGaN 是以溫度 650°C 、壓力 200 mbar 環境條件下成長，圖三十二和圖三十三是利用掃描式電子顯微鏡所拍攝下來的圖，圖三十二是 sample-5 的結構側示圖 (cross section)，而圖三十三是 sample-5 的結構上示圖 (top view)，可看到各層的界面部份都還算是很平整，表示磊晶成長完的情形很好。接著我們又拿去量測 XRD 繞射光譜儀，發現到 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 的波峰強度非常的明顯，半高寬約 2000 arcsec 的寬度，半高寬越窄代表著磊晶薄膜品質也就相對的越好。



圖三十一 單一層 $\text{In}_{0.4}\text{GaN}$ (sample-5) 之 MOCVD 製程進行圖

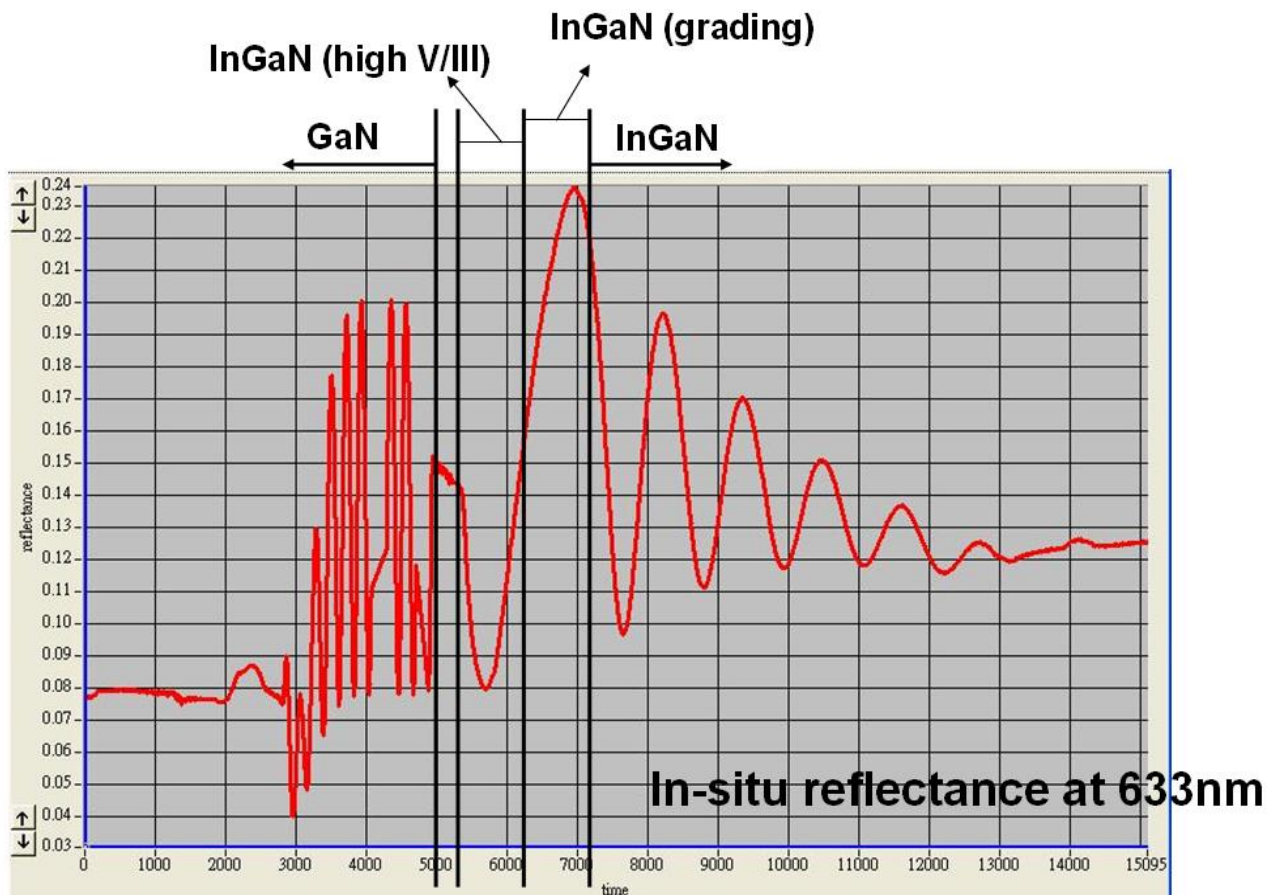


圖三十二 sample-5 在掃描式電子顯微鏡下的側示圖 圖三十三 sample-5 在掃描式電子顯微鏡下的上示圖

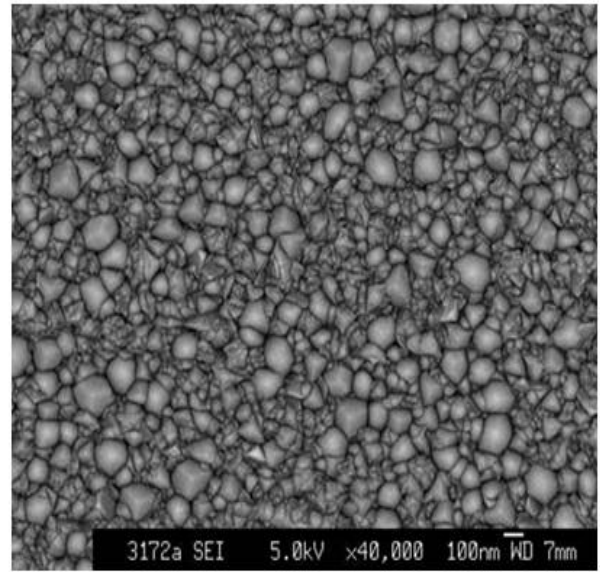
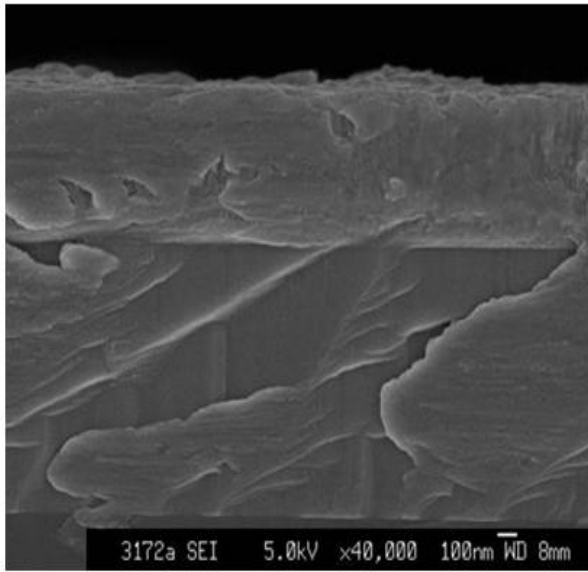


圖三十四 sample-5 之 XRD 結果圖

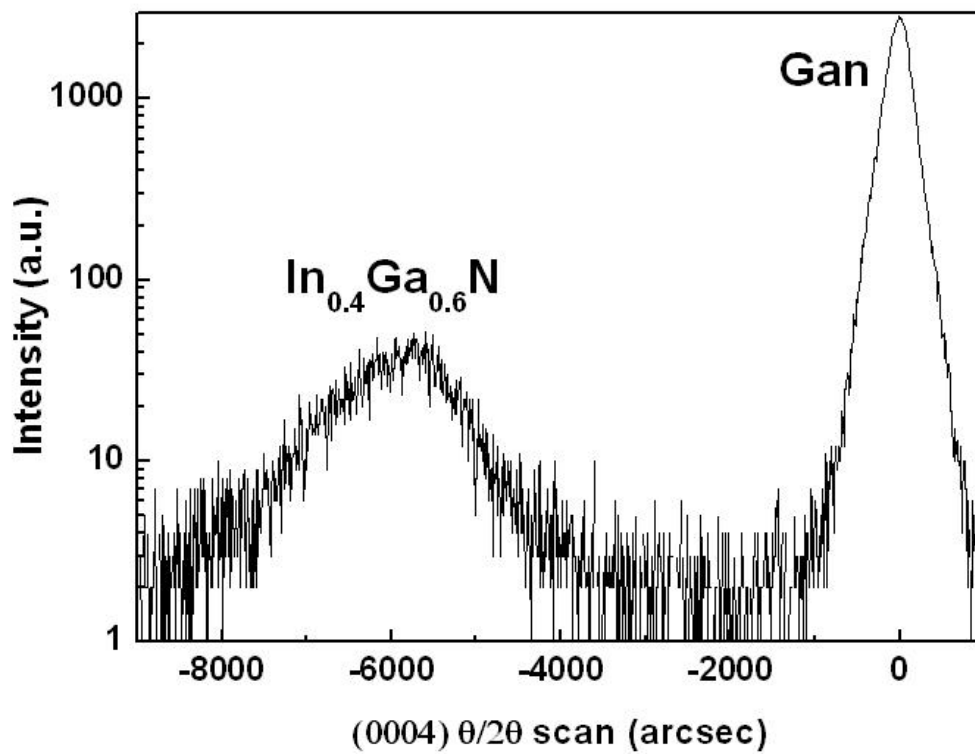
接著我們又增加多層 InGaN，加入了 grading 和 high V/III 比的結構，如圖三十五為多層 InGaN (sample-6) 之製程進行圖，共區分了四個區段，首先是成長 GaN 層，接著為 InGaN (high V/III)，其後是 InGaN (grading)，最後再成長 InGaN 的部份，總共四層 InGaN 層，而三種 InGaN 層皆是以溫度 650°C、壓力 200 mbar 環境條件下成長，唯一不同的地方是 V/III 有所差異，從 high V/III 至上層 InGaN 慢慢的下降，圖三十六為 sample-6 在掃描式電子顯微鏡下的側示圖 (cross section)，圖三十七是 sample-6 在掃描式電子顯微鏡下的上示圖 (top view)，從側示圖可看出界面並不這麼的漂亮，原因為磊晶時成長的缺陷太多所致，也可能是切 sample 時邊緣部份不完整的關係，不過在圖三十八 sample-6 之 XRD 結果圖所示，製作多 InGaN 的結構相較於 sample-5 無有太大的改變，也看不出薄膜品質有變好的趨勢。



圖三十五 多層 InGaN (sample-6) 之 MOCVD 製程進行圖



圖三十六 sample-6 在掃描式電子顯微鏡下的側示圖 圖三十七 sample-6 在掃描式電子顯微鏡下的上示圖



圖三十八 sample-6 之 XRD 結果圖

五、結論

本研究嘗試自行以有機化學氣相沈積磊晶製程方式製作三族氮化銦鎵磊晶薄膜，其後做量測分析其品質結果，發現改變 InGaN 上層的 capping 材料將會影響整體結構特性，也因此選擇對的材料與結構設計也就相對顯得重要了，另外針對氮化銦鎵或氮化銦 (InGaN/ InN) 磊晶薄膜之摻雜銦 (In) 含量差異進行深入研究探討後，其中摻雜之應力鬆弛可能導致 XRD 結果之半高寬過寬，相對地磊晶薄膜品質也就較差，主要原因為銦的摻雜不能均勻分佈至磊晶薄膜內。本研究未來將持續不斷的嘗試不同的製程方式與材料，以提升磊晶薄膜品質特性，此方面研究有助於提供未來三五族化合物太陽能電池之實際上的製作與參考。

六、參考文獻：

1. Yamaguchi, T.; Morioka, C.; Mizuo, K.; Hori, M.; Araki, T.; Nanishi, Y.; Suzuki, A.; Compound Semiconductors: Post-Conference Proceedings, 2003 International Symposium on, 25-27 Aug. 2003 Page(s):214 – 219.
2. Nishimura, S.; Terashima, K.; Nagayoshi, H.; Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 3-7 Jan. 2005 Page(s):725 - 727
3. Jani, O.; Honsberg, C.; Yong Huang; Song, J.-O.; Ferguson, I.; Namkoong, G.; Trybus, E.; Doolittle, A.; Kurtz, S.; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, Volume 1, May 2006 Page(s):20 – 25
4. O. Jani, C. Honsberg, A. Asghar, D. Nicol, I. Ferguson, A. Doolittle, S. Kurtz, “Characterization and Analysis of InGaN Photovoltaic Devices,” Proceedings of the 31st IEEE PVSC, 2005, pp. 37-42.
5. Y. Nanishi, Y. Saito and T. Yamaguchi, “R-F Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 5A, 2003, pp. 2549-2559.
6. T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, “Optical Bandgap Energy of Wurtzite InN”, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 7, 2002, pp. 1246-1248.
7. J. Wu et al., “Temperature Dependence of the Fundamental Band Gap of InN”, *J. Appl. Phys.*, 94, 7, 2003, pp. 4457-4460.
8. I.H. Ho, G.B. Stringfellow, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **449**, 1997, pp. 871-880.
9. V.A. Elyukhin, S.A. Nikishin, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1996, pp. 917-920.
10. I. Ho, G.B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1996, pp. 2701-2703.
11. A. Tabata, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmuller, F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2002, pp. 769-771.

12. T. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 5, 1994, pp. 593-594.
13. W. Geerts, J.D. Mackenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, and T. Schmiedel, *Solid-State Electron.*, **39**, 9, 1996, pp.1289-1294.
14. O. Ambacher et al., *J. Appl. Phys.*, **85**, 6, 1999, pp. 3222-3233.
15. Z. Z. Bandic, P.M. Bridger, E.C. Piquette and T.C. McGill, , *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 24, 1998, pp. 3166-3168.
16. Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and Alex Zunger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 46, (1992) 10086-10097.
17. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*10 (1992) 1237.
18. Z. L. Xie, R. Zhang, B. Liu, L. Li, C.X. Liu, X.Q. Xiu, H. Zhao, P. Han, S.L. Gu, Y. Shi, and Y. D. Zheng, *J. Cryst. Growth*, 298 (2007) 409–412.
19. 蘇炎坤;紀國鐘,“光電半導體技術手冊”, 2003,72.

