

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

太陽電池磊晶技術開發

The development technique of solar cell epitaxial

計畫編號：992001INER053

受委託機關(構)：國立中央大學

計畫主持人：綦振瀛

核研所聯絡人員：楊敏德

聯絡電話：03-4227151 ext.34541

E-mail address：chyi@ee.ncu.edu.tw

報告日期：99.12.10

摘要

計畫名稱：太陽電池磊晶技術開發

計畫編號：992001INER053

本計畫中我們利用分子束磊晶方式在硒化鋅上成長鎵摻雜之氧化鋅(GZO)作為透明導電層以應用於多接面太陽電池。在適當的磊晶條件下，可獲得最低的電阻率為 $5.0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 。此外，本實驗室首次開發 Ti/Al/Ni/Au 歐姆金屬組合於 GZO 上，在 300 度退火處理後可獲得接觸電阻率低至 $2.6 \times 10^{-7} \Omega\text{-cm}^2$ 。

關鍵字：GZO, Ti/Al/Ni/Au, 接觸電阻

計畫主持人：蔡振瀛

參與人員：陳政佑、楊正宇

所屬單位：中央大學電機工程學系

Abstract

Ga-doped ZnO (GZO) transparent conductive layers have been grown on ZnSe/GaAs by molecular beam epitaxy for applications to InGaP/GaAs/Ge triple junction solar cells. Under optimized conditions, GZO films with resistivity as low as $5.0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ have been obtained. Besides, Ti/Al/Ni/Au is used as the ohmic contact on GZO for the first time. Specific contact resistivity as low as $2.55 \times 10^{-7} \Omega\text{-cm}^2$ has been achieved.

Keywords : GZO, Ti/Al/Ni/Au, contact resistivity

目 錄

壹、背景說明.....	5
貳、計畫緣起與目的.....	6
參、研究方法與過程.....	8
肆、實驗結果與討論.....	11
伍、結論.....	20
陸、參考文獻.....	21
柒、論文產出.....	22

壹、背景說明

氧化鋅及硒化鋅為目前廣泛被應用且製作光電元件的二六族材料，將此兩種材料共通的二族元素“鋅”混合不同的比例的六族元素形成三元的化合物，如硒化鋅中部分的硒被氧所取代形成氧硒化鋅化合物，其能隙將會因為氧與硒的負電性與原子大小差異而產生能隙彎曲的現象，效果猶如砷化鎵中加入氮所產生的能帶彎曲現象。成長氧硒化鋅並藉由氧、硒比例的不同將能隙將含括紫外光調整到紅外光波段，以目前技術，可將氧硒化鋅吸收範圍從藍光延續至黃綠光，若以此材料成長於目前三層堆疊太陽能電池上，將可增加高能量的吸收區，減少聲子的產生，降低熱效應對材料的影響，同時利用氧硒化鋅的高能隙增加開路電壓以提高光電轉換效率。

貳、計畫緣起與目的

現階段大多數發展多層接面太陽能電池以 InGaP/(In)GaAs/Ge 結構為大宗，其能隙分別為 1.86 eV、1.43 eV、0.65 eV，此結構可有效改善單一接面的吸收效率且其光電轉換效率為 30% 以上，目前最利用聚光型式轉換效率可達 40 % 以上[1]。為了達到更高的轉換效率，四層堆疊以上的太陽能電池尚有提升太陽能電池效率的空間，而先前被提出來的四層堆疊太陽能電池是以氮砷化鎵材料，能隙約為 1eV 左右，成長於鍺和砷化鎵之間，但該材料的缺陷造成載子的擴散長度下降，因此並沒有大幅提升太陽能電池效率。

目前的多層堆疊太陽能電池最上層為磷化銦鎵，能隙約為 1.86 eV 左右，當能量大於 1.86 eV 的光子由材料吸收後將以熱的形式把多餘的能量釋放，因而影響太陽能電池的光電轉換效率，因此於磷化銦鎵上成長一較高能隙的材料，可增加可見光範圍的吸收範圍，此四層堆疊太陽能電池吸收光譜將大於現今一般的三層堆疊太陽能電池，且較高能隙材料也將可望提升太陽能電池開路電壓，藉此大幅提升太陽能電池的效率。曾有一研究團隊提出一鍺/砷化鎵/硒化鋅的三層堆疊太陽能電池結構，宣稱此結構可涵蓋 94 % 的太陽光譜並藉由理論計算得到 56 % 的轉換效率 [2]。

目前本實驗室擁有成長硒化鋅與氧硒化鋅的技術，利用硒化鋅高

能隙與直接能隙的特性，且氧硒化鋅可藉由硒、氧比例的不同可將能隙從 2.8eV 調整至 2.2 eV。此外，硒化鋅晶格常數與碲化鎵也相當匹配，如圖一所示，因此將氧硒化鋅材料成長於三層堆疊太陽能電池上，形成四層堆疊太陽能電池，可增加涵蓋太陽光光譜的效率。此四層堆疊太陽能電池將吸收從紫外延續到紅外光的能量，不同材料對於光譜吸收涵蓋圖。由於本實驗室同時擁有氧化鋅透明導電層的成長技術，因此於硒化鋅成長後，在相同反應腔體中繼續於其上成長氧化鋅透明導電層，藉此增加太陽光吸收面積，以提升太陽能電池的效率。因此本實驗室目前將以製作 N 型與 P 型硒化鋅為目標。

參、研究方法與過程

一、磊晶系統

我們利用 RIBER Compact-12 電漿輔助分子束磊晶系統 (plasma-assisted molecular beam epitaxy) 成長試片，目前實驗室有兩個分子束源 (effusion cell) 與一個高周波電漿源 (Radio-Frequency plasma source, RF-plasma source)，分子束源分別為 6N 鋅 (Zn)、6N 硒 (Se)，藉由電阻加熱的方式來控制蒸鍍源的溫度，調整蒸鍍材料的流量。電漿源則通入經由過濾器及純化器過濾之 6N 氧氣 (O)，利用高周波激發氧形成活氧原子，腔體內活氧原子流量則藉由流量控制器 (mass flow controller, MFC) 調整氧氣流量。長晶過程中，利用反射式高能電子繞射 (reflection high energy electron diffraction, RHEED)，觀察晶格表面的繞射圖案，用來監控長晶時的晶體表面型態。

二、量測系統

材料分析方面，我們利用下列的分析儀器來分析成長出來的品質：

(一) x-ray 繞射儀 (XRD)：利用 x-ray 繞射測試可以很清楚地了解成長之晶體組成及其間晶格匹配的情形，並進而改變成長參數以獲得所預期之材料。

(二) 光激發螢光量測 (PL measurement)：在所成長之晶膜材料可利用光

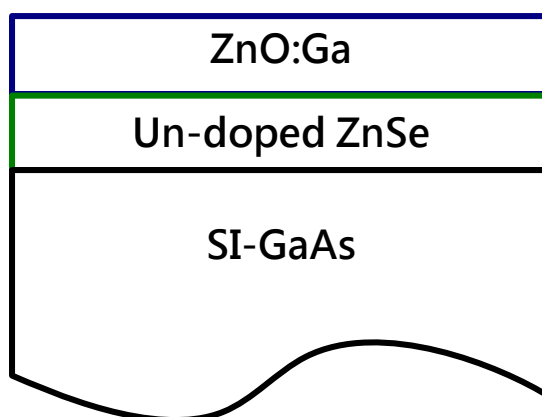
激發螢光量測觀察材料之波長，進而求得其相對應之能隙，並進而改變成長參數以獲得所預期之材料。

(三)霍爾量測(Hall measurement)：量測試片的極性、載子遷移率和載子濃度。

三、試片製備

(一) GZO on ZnSe

在 SI-GaAs 基板上先成長 300 nm 未摻雜硒化鋅，在於其上成長一鎵摻雜之氧化鋅，磊晶結構如圖一所示，其中包含一片未摻雜鎵的氧化鋅做為參考試片。磊晶條件如表一所示，試片 245 至 247 為固定氧氣流量與成長溫度，僅改變鋅的溫度，而試片 249 則是將 300 度成長下特性最佳的條件再升至 350 度成長，藉由高溫的成長希望提升材料的品質。



圖一、GZO 磊晶結構圖

表一、GZO 磊晶條件

Samples	Growth condition	T _s	Time
un-doped ZnO	Zn:370/520 O:0.2 sccm RF:350W	300 °C	30'
-245-	Zn:350/500 O:0.2 sccm RF:350W Ga:420	300 °C	30'
-246-	Zn:360/510 O:0.2 sccm RF:350W Ga:420	300 °C	30'
-247-	Zn:370/520 O:0.3 sccm RF:350W Ga:450	300 °C	30'
-249-	Zn:370/520 O:0.2 sccm RF:350W Ga:420	350 °C	30'

(二) Contact on GZO

為了在摻雜鎵之氧化鋅(ZnO:Ga ; GZO)上製作良好的歐姆接觸，我們首用 n 型 GaN 歐姆接觸的金屬 Ti/Al/Ni/Au 做為 GZO 的歐姆金屬。利用電子槍蒸鍍系統蒸鍍 Ti(250Å)/Al(1250Å)/Ni(450Å)/Au(550Å) 合金並製作 TLM 模型來量測接觸電阻，並以四點探針進行 I-V 量測的部分，依據下列公式計算出特徵接觸電阻(contact resistivity, ρ_c)及半導體的片電阻值(sheet resistance, R_{sh})：

$$R = 2R_C + \rho_S \frac{d}{W \times t} = 2R_C + \left(\frac{R_{Sh}}{W} \right) \times d \quad (1.1)$$

$$R_{Sh} = m \times W = \frac{R_C W}{L_T} \quad (1.2)$$

$$\rho_C = R_C W L_T = L_T^2 R_{Sh} \quad (1.3)$$

其中 R_C 為金屬/半導體界面電阻， ρ_S 為半導體的導電率， d 為鄰近兩金屬電極的距離， W 為電極寬度， t 為材料厚度。蒸鍍完全金屬接觸之後，利用快速熱退火(RTA)分別在氮氣環境之中以 300、400、500 度退火一分鐘，並且觀察不同退火時間之下與接觸電阻與片電阻之間的關係。

肆、實驗結果與討論

一、GZO on ZnSe

1. 霍爾量測

各試片的霍爾量測結果列於表二，由表二可以觀察到，當氧化鋅在未摻雜的情況下，載子濃度僅有 $5.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，且載子遷移率也相當低，因此阻值非常高，所以未摻雜的氧化鋅並不適合應用於透明導電層。當鎵摻雜後，載子濃度即提升到 10^{18} 等級以上，進一步藉由調變鋅蒸鍍源溫度，可以很觀察到隨著鋅的流量上升，材料載子濃度也從原先的 10^{18} 次方提升到 10^{20} 次方，而載子遷移率也維持在大約 $10 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ ，因此氧化鋅片電阻由 $1174 \text{ }\Omega/\square$ 降至 $87 \text{ }\Omega/\square$ 。而將長晶溫度提高，量測結果顯示，載子遷移率提高了兩倍，表示材料中電子的散射機率下降，同時可以發現載子濃度也有大概 1.5 倍的提升，因此可以得到最佳的電阻率約 $5.0 \times 10^{-4} \text{ }\Omega\text{-cm}$ ，在 150 nm 時僅有 $36 \text{ }\Omega/\square$ 左右的片電阻，對於應用在透明導電層來說是相當良好的特性。

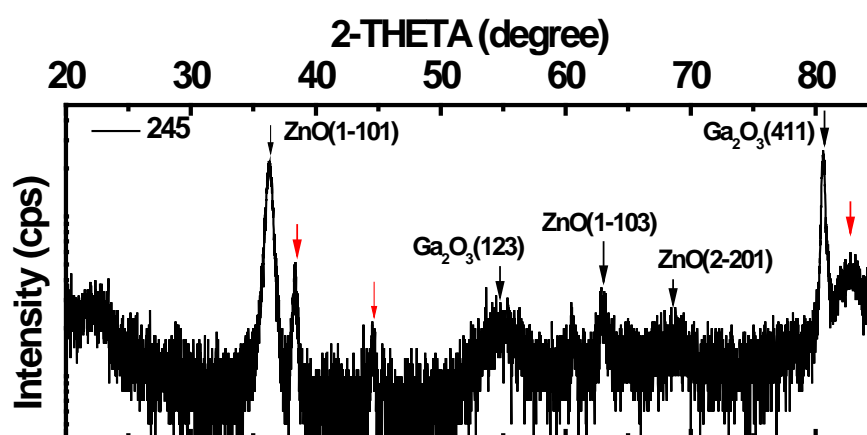
表二、GZO 霍爾量測結果

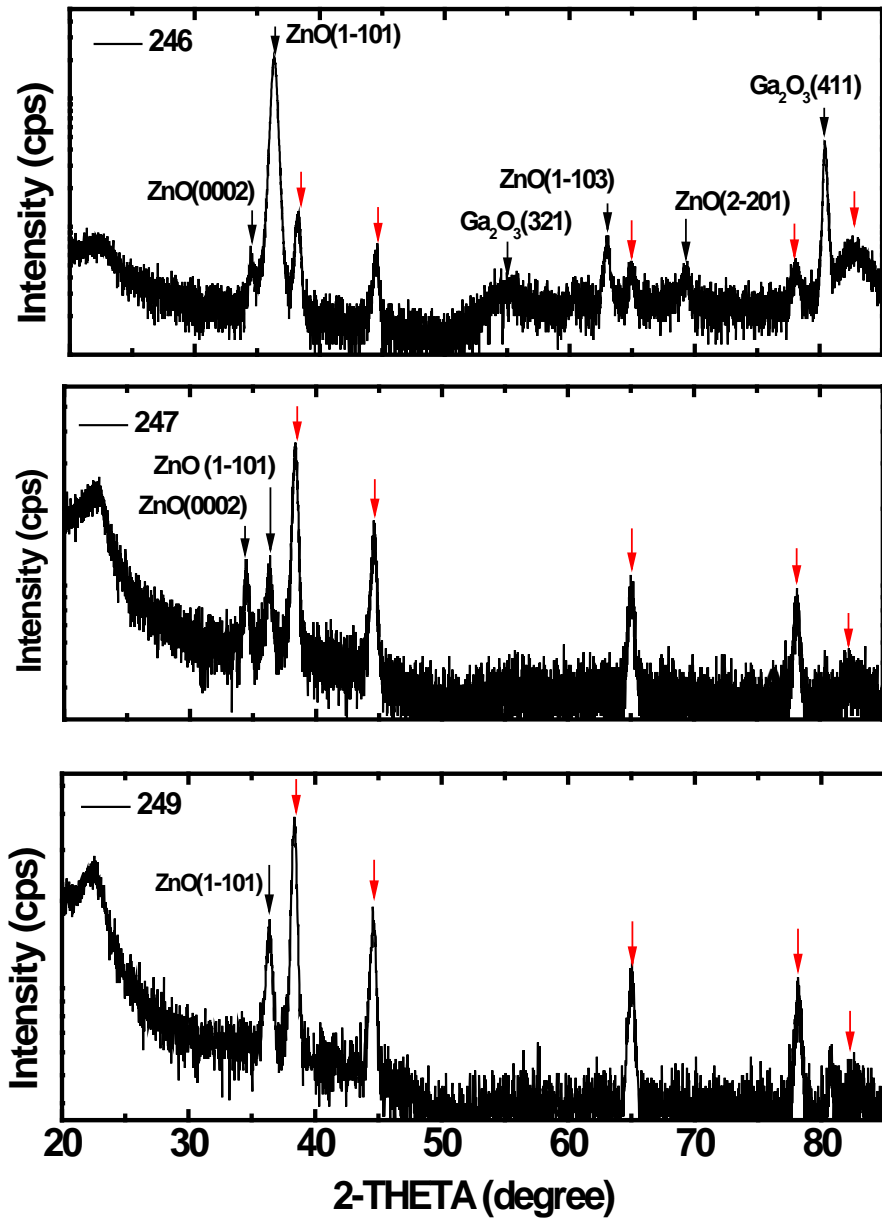
<i>Sample</i>	<i>N</i> (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V-s}$)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	R_{sheet} (Ω/\square)	T_g ($^\circ\text{C}$)
un-doped	5.4×10^{17}	0.68	17	853700	300
245(Zn:350)	3.1×10^{19}	8.6	2.35×10^{-2}	1174	300
246(Zn:360)	8.5×10^{19}	9.0	8.10×10^{-3}	405	300
247(Zn:370)	3.5×10^{20}	13.6	1.31×10^{-3}	87	300

249(Zn:370)	5.5×10^{20}	20.6	5.0×10^{-4}	36	350
--------------------	----------------------	------	----------------------	----	-----

2. x-ray 繞射量測

為了確認材料的磊晶品質，我們以低掠角繞射 2-Theta 量測，結果如圖三所示，其中紅色箭頭標示的角度為鋁板材料的繞射訊號，排除鋁板的訊號之後，可以發現氧化鋅為多晶結構，由試片 245 可以觀察到材料中包含了 ZnO(1-101)、ZnO(1-103)、Ga₂O₃(411)及 Ga₂O₃(321)等多晶的訊號，隨著鋅溫度的上升，同時也出現了 ZnO(0002)的訊號，當鋅的流量持續增加時，將會使鎵和氧鍵結的方式改變，因此 Ga₂O₃的訊號在較高的鋅流量環境之中會漸漸消失。而試片 249 在提高成長溫度下，繞射圖形中僅有 ZnO(1-101)單一個相可以被觀察到，所以降低材料中不同相造成的邊界散射機制，才能大幅提升載子遷移率約兩倍。



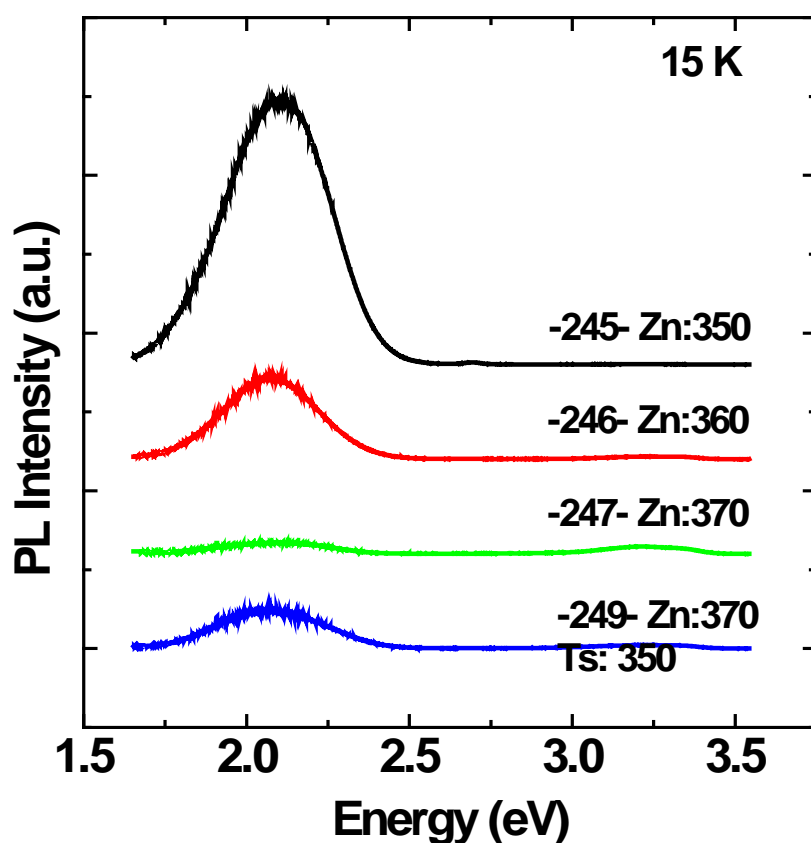


圖三、GZO 試片 2-Theta 繞射量測繞射圖形

3. 光激發光譜量測

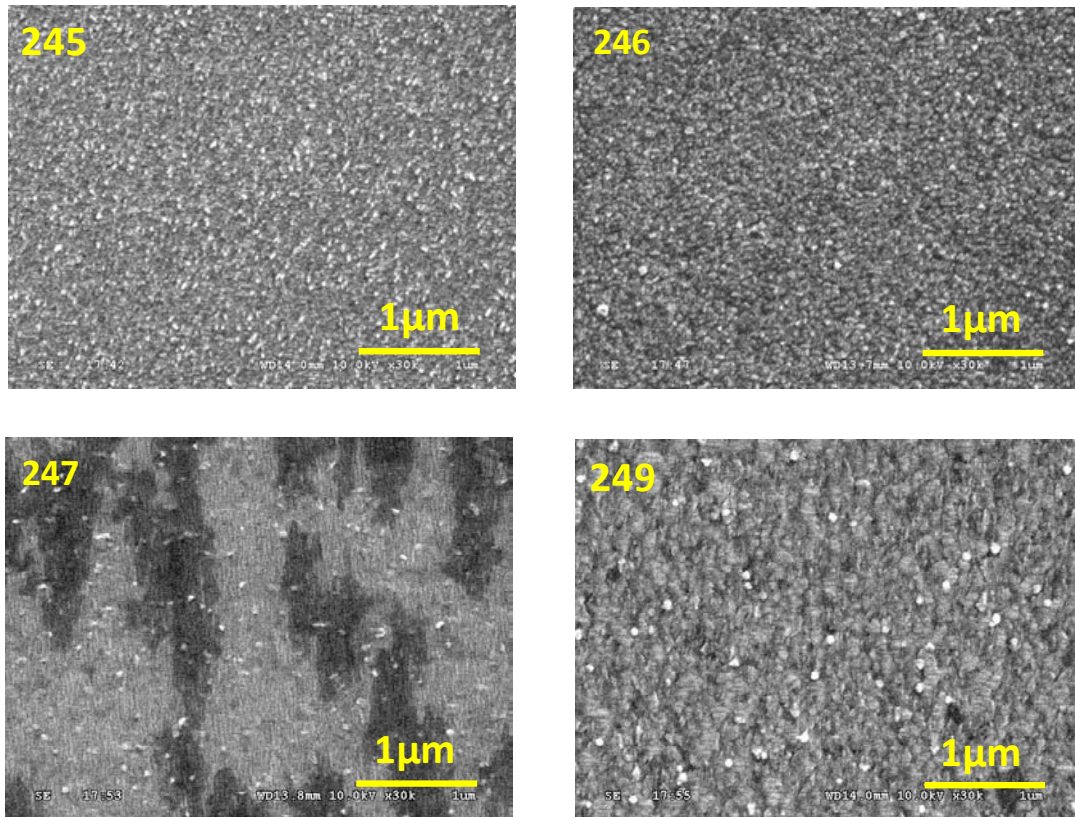
在室溫光激發光譜中，如圖四所示，幾乎沒有氧化鋅近能隙的發光，光譜主要由 defect-related 的發光所主導，而且文獻之中指出 defect-related 的發光主要原因有可能為氧空缺 (V_O) 和鎵間隙 (Ga-interstitial)，在我們的試片中，可以觀察到經由鋅流量的上升，

defect-related 的發光強度大大地降低，推測由於鋅原子變多時，鎵有更高的機會去取代鎵的位置，而有較少的 Ga interstitial 存在，因此 defect-related 的發光強度大大地降低。另外由 247 及 249 來看，249 的基板溫度較高，由於 Zn-O bond 的 formation energy 大於 Ga-O bond 的 formation energy，當基板溫度升高時，會有較多的 Zn-O bond 形成，表示較少的 Ga 去取代 Zn 的位置，因此 defect-related 的發光強度略為提高。



圖四、GZO 室溫光激發光譜

4. SEM 量測



圖五、GZO 表面 SEM 圖

由 SEM 觀察，239-246 皆為 3D 形式的表面，常出現於多晶的 GZO 結構之上，當鋅流量持續上升時，表面轉於平坦，但有黑紋及一些白色顆粒，基板升溫後，表面又轉為不平坦，目前還無法完整解釋這個現象因此還需要再做進一步的探討。

二、 Contact on GZO

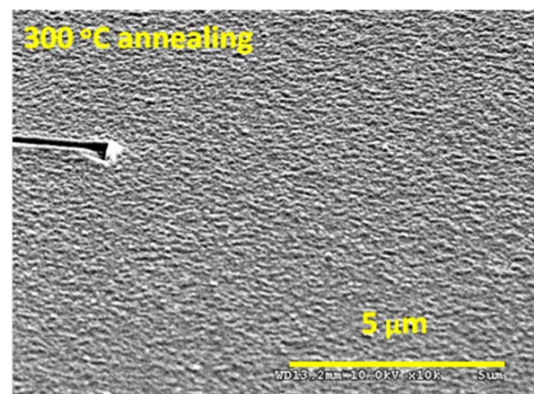
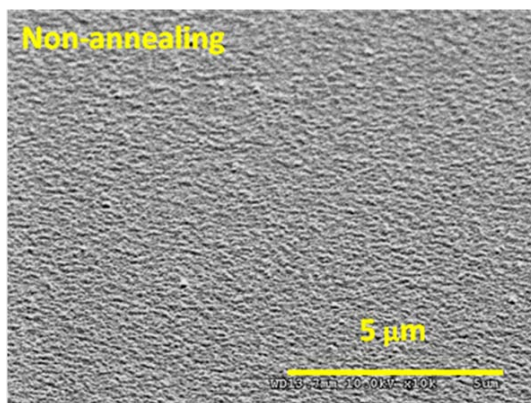
1. TLM 量測與 SEM 量測

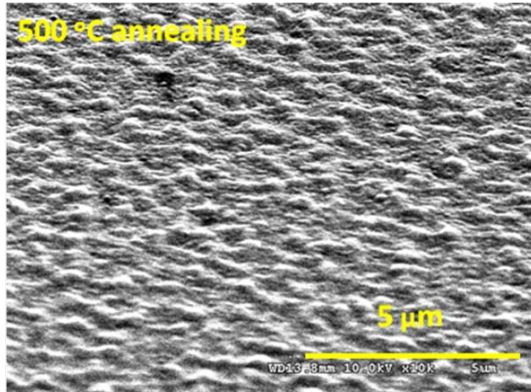
將不同溫度退火後的金屬進行 TLM 量測，量測結果如表三所示，根據以往的研究顯示[7]，對材料進行退火時，Ti 與擴散至 Ti 的 Oxygen

會形成 TiO_2 ，此氧化物導電性非常好，此外，GZO 當中由於 Oxygen 擴散至 Ti，使得 GZO 當中形成氧空缺，過去的文獻解釋此氧空缺為一種 donor-like defect[8,9]，因此使得表面的載子濃度較為提升，改善了接觸電阻。但當退火溫度超過 300°C 時，Al 會擴散至表面，並且形成 Al-O 的氧化物[10]，由於此氧化物導電性不佳，因此造成 contact resistivity 有所上升，從下圖中 SEM 也可明顯發現金屬表面有生成物形成，SEM 的結果如下圖所示：

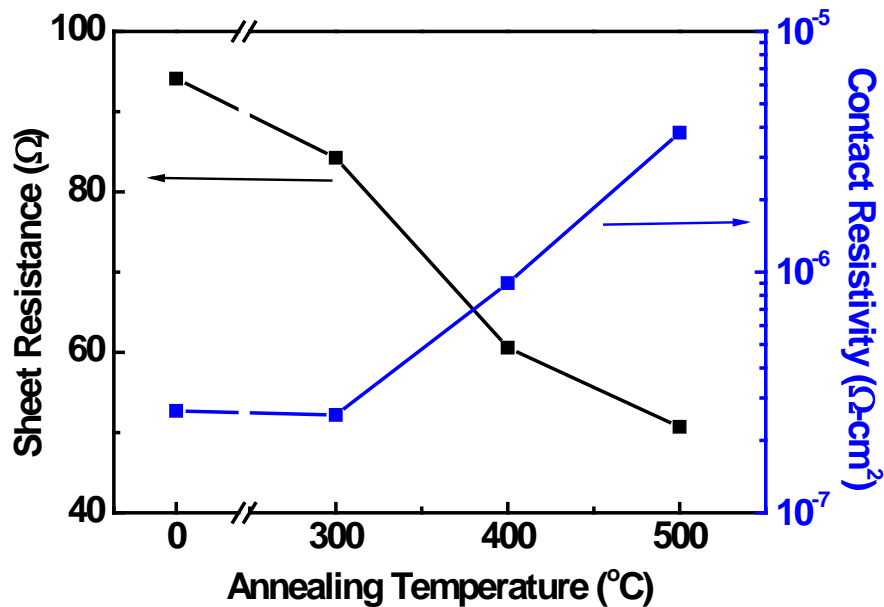
表三、TLM 量測結果(GZO with 150 nm)

<i>Annealing temperature</i> ($^\circ\text{C}$)	<i>Sheet resistance</i> (Ω/\square)	<i>Contact resistivity</i> ($\Omega\text{-cm}^2$)
Non-annealing	94	2.65×10^{-7}
300	84	2.55×10^{-7}
400	60	9.00×10^{-7}
500	50	3.79×10^{-6}





圖六、不同退火溫度下金屬表面 SEM 圖



圖七、退火溫度對應片電阻與接觸電阻

2. 霍爾量測

此外，由霍爾量測的結果也顯示出退火之後 sheet resistance 有下降的情況，值得一提的是，此下降的趨勢與 TLM 所量測出來的趨勢是相同的。從霍爾的結果也顯示退火之後載子遷移率有所上升，由此可知，sheet resistance 會改善的原因主要歸因於 GZO 晶體品質的改

善。

表四、Hall 量測結果

	<i>un-annealed</i>	<i>500 °C annealed</i>
Sheet Resistance (Ω/\square)	91	58
Resistivity ($\Omega\text{-cm}$)	1.37×10^{-3}	8.69×10^{-4}
Mobility ($\text{cm}^2/\text{V-s}$)	19.3	39.2
Concentration (cm^{-3})	2.37×10^{20}	1.83×10^{20}

伍、結論

本計畫中，我們以分子束磊晶成長方式在硒化鋅上成長 GZO，藉由調整鋅和氧的比例成功成長出厚度 150 nm 時，電阻率僅為 $5.0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，片電阻僅為 $36 \Omega/\square$ 的 GZO 透明導電層。此外，我們首次使用 Ti/Al/Ni/Au 金屬組合作為 GZO 之歐姆接觸，在 300 度退火後可得到低至 $2.55 \times 10^{-7} \Omega\text{-cm}^2$ 的最佳接觸電阻率。

陸、参考文献

- [1] R. R. King *et al.*, “40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 183516 (2007).
- [2] Aikun Wang *et al.*, “ZnSe/GaAs/Ge triple junction solar cell and its structure design”, *J. Mater. Sci. Technol.* Vol.20 No.5, (2004).
- [3] Ralf Schwarz *et al.*, “Ohmic contacts to p-ZnSe using Pd metallization”, *Solid-state electronics* 42, 139 (1998).
- [4] V. N. Jmerik *et al.* “Electrically stable p-type doping of ZnSe grown by molecular beam epitaxy with different nitrogen activators”, *J. Cryst. Growth* 214/215, 502 (2000).
- [5] R. M. Park *et al.*, “p-ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth”, *Appl. Phys. Lett.* 57, 2127 (1990).
- [6] J. Qiu *et al.*, “Heavily doped p-ZnSe:N grown by molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2992 (1991).
- [7] Han-Ki Kim *et al.*, “Electrical and Structural Properties of Ti/Au Ohmic Contacts to n-ZnO”, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (3) G114-G117 (2001).
- [8] K. Vanheusden *et al.*, “Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors”, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403 (1996).
- [9] T. Yamamoto *et al.*, “Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L166 (1999).
- [10] K. Ip *et al.*, “Carrier concentration dependence of Ti/Al/Pt/Au contact resistance on n-type ZnO”, *Appl. Phys. Lett.* 84, 544, 2003

柒、論文產出

Journal paper :

1. Kasimayan Uma, Cheng-Yu Chen, Chih-Kang Chao, Chih-Hung Wu, and Jen-Inn Chyi, “Spectroscopic ellipsometric analysis of $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ layers with different O compositions”, J. Appl. Phys., 108, 103113 (2010)

Conference paper :

1. Cheng-Yu Chen, Jen-Inn Chyi, Wen-Yen Chen, Tzu-Min Hsu, “Carrier dynamics in ZnSeO grown on GaAs by molecular beam epitaxy”, MBE2010, Berlin.
2. Cheng-Yu Chen, Jen-Inn Chyi, Wen-Yen Chen, Tzu-Min Hsu, Chih-Kang Chao, and Chih-Hung Wu, “Carrier Dynamics in ZnSeO Films Grown on GaAs by Molecular Beam Epitaxy”, IEDMS2010, Jhongli..
3. Kasimayan Uma, Cheng-Yu Chen, Chih-Kang Chao, Chih-Hung Wu, and Jen-Inn Chyi, “Observation of New Critical Points in $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ Layers Using Spectroscopic Ellipsometry”, IEDMS2010, Jhongli.
4. Li-Han Siao, Cheng-Yu Chen, and Jen-Inn Chyi, Chih-Kang Chao, and Chih-Hung Wu, “Properties of In-doped ZnO grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on GaN(0001) templates”, OPT2010, Tainan.
5. Cheng-Yu Chen, Li-Han Siao, and Jen-Inn Chyi, Chih-Kang Chao, and Chih-Hung Wu, “Electrical properties of In-doped ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on GaN(0001) template”, OPTO2011, San Francisco.