

Effect of SiO₂ Nano-Interlayer to Characteristics of GaAs/Ge Heterostructure

Jia-Ren Wu, Ching-Chih Fang, Lung-Chien Chen*

Department of Electro-Optical Engineering, National Taipei University of Technology, Taipei
Email: t9659012@ntut.org.tw, t7650312@ntut.org.tw, ocean@ntut.edu.tw, *t7659004@ntut.edu.tw

Received: Nov. 10th, 2014; revised: Nov. 20th, 2014; accepted: Nov. 28th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This work investigates the effect of a SiO₂ nano-interlayer to optoelectronic characteristics of GaAs/Ge heterostructures. The experimental focuses on three parts: first of all, studying crystal quality of GaAs and GaAs/SiO₂ films on Ge substrates prepared by RF magnetron sputtering. Next, it studies the effect of the SiO₂ nano-interlayer with different thickness to the properties of the device structure by using the results of the optoelectronic characteristics of the GaAs/Ge and GaAs/SiO₂/Ge heterostructures. Third, we investigate the optoelectronic characteristics of the GaAs/SiO₂/Ge structure. In the GaAs/SiO₂/Ge heterostructure, except for the diffraction peak of GaAs layer at around 53°, a strong peak at 52° responding to be gallium oxide (Ga₂O₃) was observed. That is the reaction product of oxygen (O₂) and gallium (Ga) from the SiO₂ layer. The diffraction peak intensity of GaAs decreases and the diffraction peak intensity of Ga₂O₃ increases as the deposition time increases. This may contributed to the arsenic native point defect caused by the introduction of oxygen from the SiO₂ layer and then to form Ga₂O₃. Under illumination, the arsenic native point defect in the GaAs layer will capture photo-generated electrons, resulting photocurrent decrease, thereby affecting the optical properties of GaAs/SiO₂/Ge heterostructures.

Keywords

RF Sputter, SiO₂ Nano-Interlayer, GaAs, Ge

SiO₂奈米绝缘层对GaAs/Ge异质结构特性之影响

吴家任, 方劲智, 陈隆建*

*通讯作者。

国立台北科技大学，光电工程系，台北市

Email: t9659012@ntut.org.tw, t7650312@ntut.org.tw, ocean@ntut.edu.tw, *t7659004@ntut.edu.tw

收稿日期：2014年11月10日；修回日期：2014年11月20日；录用日期：2014年11月28日

摘要

本论文主要探讨SiO₂奈米绝缘层对GaAs/Ge异质结构光电特性的影响之研究。本实验主要探讨分为三部分，其一是探讨以射频磁控溅镀技术所成长之砷化镓薄膜磊晶质量及特性分析；其二为透过薄膜分析GaAs/Ge和GaAs/SiO₂/Ge两种异质结构，讨论SiO₂厚度变化对组件结构的影响；其三则是探讨GaAs/SiO₂/Ge异质结构的光电特性。在GaAs/SiO₂/Ge的异质结构中，除了大约在53°的GaAs绕射峰之外，大约在52°则有另一个强度很强的绕射峰出现，该绕射峰应为氧化镓(Ga₂O₃)，晶向为(024)，推测应属SiO₂的氧(O₂)及GaAs的镓(Ga)所反应之生成物。当沉积时间增加时，GaAs的绕射峰强度减弱，Ga₂O₃的绕射峰强度增强，可能是SiO₂引进氧形成Ga₂O₃，而造成砷的自生点缺陷(native point defect)增加所导致。在照光的情形下，在GaAs的膜层中之砷的自生点缺陷会捕捉光生电子，造成光电流减少，进而影响GaAs/SiO₂/Ge异质结构的光特性。

关键词

射频磁控溅镀，SiO₂奈米绝缘层，砷化镓，锗

1. 引言

人类对于能源的需求日益扩大，根据估计，到公元2025年，全球燃料成长率为30%，电力需求成长为265%；如此高的需求，传统能源的供应肯定不足。因此，各国近年来皆积极投入替代能源与再生能源开发与研究。

目前被发现较具有发展的替代能源有：风力、太阳、地热、海水温差、波浪、潮汐、生物质能……等之能源，但大都受限于自然地形环境的影响，然而太阳光照射的面积占了地球大部分，仅差入射角不同而造成的光能强弱，意味着每日照在地表上的阳光足以供应全球的能量，但到达地表的太阳能没有被有效利用，因此如何收集太阳光和储能为一大重要议题。

一般来说，现今市场上所生产的结晶硅太阳能电池平均效率只在15%上下，也就是说只能将15%太阳光能吸收转换成可用电能，其中85%就变成毫无用处的热能。在目前主流太阳能电池仍是以硅太阳能电池为主，包括多晶硅和非晶硅薄膜电池其优点不外乎技术纯熟、材料丰富，因此具有相当高的转换率(~20%)与较低的成本开发条件。GaAs/Ge异质结构太阳能电池已有许多研究论文提出[1]-[7]。近年来以III-V化合物半导体(GaAs/Ge或InGaP/GaAs/Ge)所构成单接面或多接面结构的太阳能电池受到相当的重视，其本身具有相当高的转换效率(~40%)[8][9]，而目前多接面太阳能电池研究，根据报导其转换效率最高可达44.4%左右，是由SHARP公司于2013年所发表。因此本研究团队，尝试以低成本方式制作简化型结构GaAs太阳能电池。

本研究是以射频溅镀系统沉积砷化镓薄膜于锗基板上，并利用超薄二氧化硅奈米绝缘层作为缓冲层，制作成一异质结构太阳能光电组件，分析其有无添加缓冲层与其最佳厚度参数之光电组件特性之研究。

2. 实验流程

本实验主要是利用射频磁控溅镀系统，将SiO₂奈米绝缘层沉积于Ge(p type)基板上，紧接着再将GaAs

薄膜磊晶于 SiO₂ 薄膜上，完成其 GaAs/SiO₂/Ge 异质结构组件。

2.1. 基板清洗

本实验所使用的基板为锗基板和玻璃基板，先将锗基板裁切至 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ，先放置稀释过的氢氟酸 (HF:DI Water = 1:16) 5 分钟，去除原生氧化层(native oxide)后，再以去离子水(DI Water)冲洗 10 分钟，最后分别使用丙酮(Acetone)、酒精(Ethanol)及去离子水放置于超音波震荡器内震荡 5 分钟后去除表面污染物，最后以氮气(N₂)吹干表面水气；而玻璃基板裁切至 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ，分别使用丙酮、酒精及去离子水置于超音波震荡器内震荡 5 分钟去除表面污染物，再以氮气将其基板吹干表面水气。

2.2. 二氧化硅薄膜制备

使用本实验室的射频磁控溅镀系统，以射频磁控溅镀技术来制备二氧化硅薄膜。首先将清洗干净的锗基板和玻璃基板置于腔体中，接着将二氧化硅靶材(SiO₂ target)放置于腔体的阴极(Anode)位置、基板则放置在阳极(Cathode)位置，利用帮浦抽至真空，设定通入氩气(Ar)流量、工作压力、功率及沉积时间，实验制程参数如表 1 所示。

2.3. 砷化镓薄膜制备

使用本实验室的射频磁控溅镀系统，以反应式溅镀技术来制备砷化镓薄膜。将各别溅镀完成之 SiO₂ 薄膜的锗基板和玻璃基板置于腔体中，接着将砷化镓靶材(GaAs target)放置于腔体的阴极位置、基板则放置在阳极位置，利用帮浦抽至真空，设定通入氩气流量、工作压力、功率及沉积时间，实验制程参数如表 2 所示。

3. 实验结果与讨论

图 1 为 GaAs/Ge、GaAs/SiO₂ (15 min)/Ge、GaAs/SiO₂ (30 min)/Ge，三种不同异质结构之 XRD 绕射图，其重点在比较有无添加缓冲层 SiO₂ 与其厚度对 GaAs 薄膜的结晶之影响性，从图 1 得知；无论有无缓冲层的条件下在 53° 都具有 GaAs(311)该结晶向面的绕射峰出现，但在有添加 SiO₂ 的异质结构其晶向面(311)强度逐渐降低，大约在 52° 则有另一个强度很强的绕射峰出现，该绕射峰应为氧化镓(Ga₂O₃)，晶向为(024)，推测应属 SiO₂ 的氧(O₂)及 GaAs 的镓(Ga)所反应之生成物。很明显，SiO₂ 奈米绝缘层的加入，造成 GaAs 层的结晶性改善，但是也形成 Ga₂O₃ 的晶相。当 SiO₂ 沉积时间增加为 30 min 时，厚度增加，GaAs 的绕射峰强度减弱，Ga₂O₃ 的绕射峰强度增强，可能是 SiO₂ 引进氧形成 Ga₂O₃，而造成砷的自生点缺陷(native point defect)增加所导致。

图 2 为 GaAs/SiO₂/Ge 异质结构的 FE-SEM 横截面图，可明显看出溅镀时间约为 15 分钟的 SiO₂ 奈米绝缘层，其薄膜厚度大约为 102.7 nm，而 GaAs 薄膜的厚度大约为 1 μm 左右。两者之间的界面平整而清晰。

在分析上为研究待测薄膜光学相关特性，常见是采用卤素灯作全光谱光源入射透过单光仪设备进行分光，最后经由光电倍增管(Photomultiplier Tubes, PMT)来接受其光强度讯号，即可获得一完整光谱。透过图 3 可以清楚看到 GaAs/glass 薄膜在穿透光谱分析图，光谱在约 820 nm 发生变化；利用关系式： $\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2}$ [10]，就可以计算出吸收能隙大约在 1.512 电子伏特(eV)，此因是 GaAs 之 Burstein-Moss 效应所造成的蓝移现象(blue shift)。而加入缓冲层为 GaAs/SiO₂/glass 结构之穿透光谱，除了在约 820 nm 有明显的吸收边缘之外，发现在约 900 nm 还有一明显的吸收现象产生，将其换算成吸收能隙大约在 1.378 eV，应为杂质或缺陷能阶所造成之吸收。

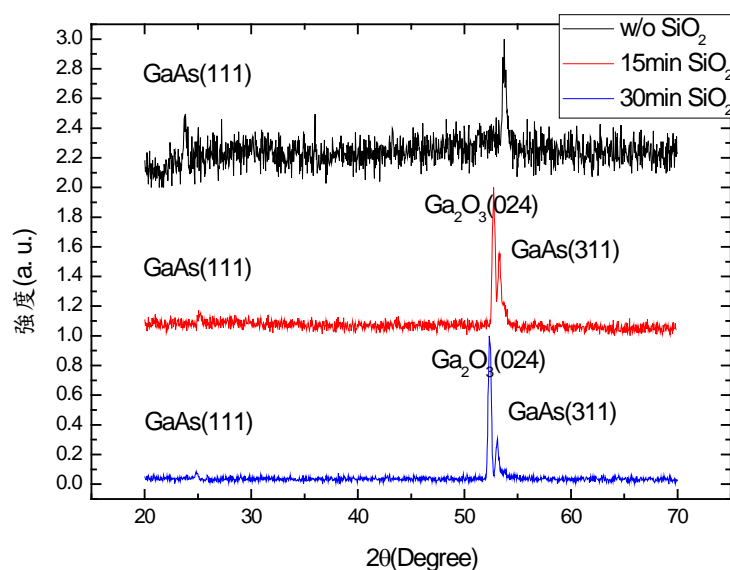
图 4 为 GaAs/SiO₂/glass 以及 GaAs/glass 两种结构的 Raman 量测图，其中差异为缓冲层 SiO₂ 的添加，量测环境之条件为室温，量测范围 $25 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ，光源为 514 nm 氩离子雷射。从图中可观察到有 186 cm^{-1} 和 240 cm^{-1} 两个峰值，在 SiO₂ 奈米绝缘层加入之后，该峰值分别偏移到 185 cm^{-1} 和 237 cm^{-1} ，此应

Table 1. The parameters of silicon dioxide thin film**表 1.** SiO₂ 薄膜溅镀参数

基板	Ge substrate, Glass
靶材	SiO ₂ target
功率	60 w
氩气流量	20 sccm
工作压力	4×10^{-3} Torr
溅镀时间	30 min, 15 min
真空度	6×10^{-6} Torr

Table 2. The parameters of gallium arsenide thin film**表 2.** GaAs 薄膜溅镀参数

基板	SiO ₂ /Ge、SiO ₂ /Glass
靶材	GaAs target
功率	40 w
氩气流量	20 sccm
工作压力	4×10^{-3} Torr
溅镀时间	30 min
真空度	6×10^{-6} Torr

**Figure 1.** XRD pattern from the GaAs/SiO₂/Ge structure**图 1.** GaAs/SiO₂/Ge XRD 图

属砷空缺的光学声子模态，推断是室温溅镀成长 GaAs 时砷原子的位置被氧原子所占据，或是砷挥发而产生砷的自生点缺陷所导致[11]。在照光的情形下，在 GaAs 的膜层中之砷的自生点缺陷会捕捉光生电子

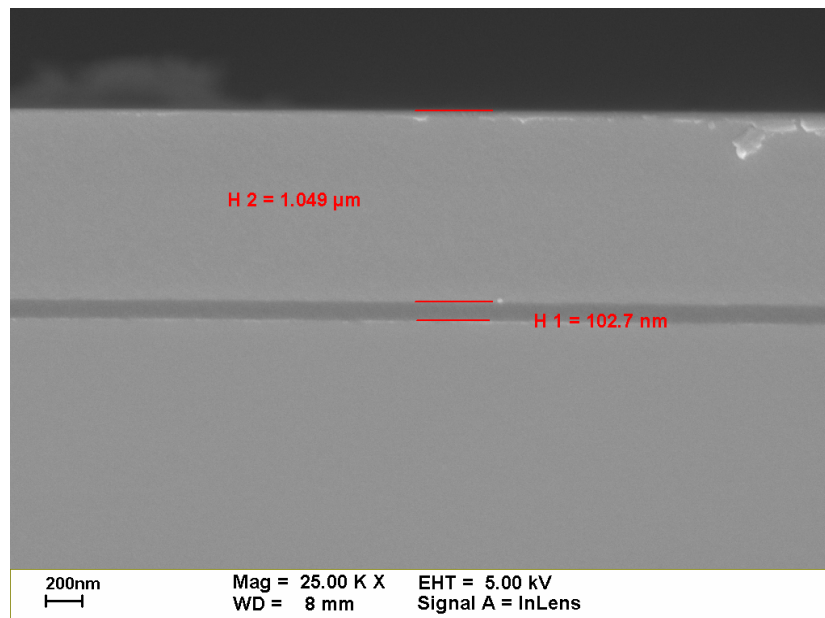


Figure 2. Cross-sectional SEM image of the GaAs/SiO₂ (15min)/Ge heterostructure
 图 2. GaAs/SiO₂ (15min)/Ge SEM 横截面图

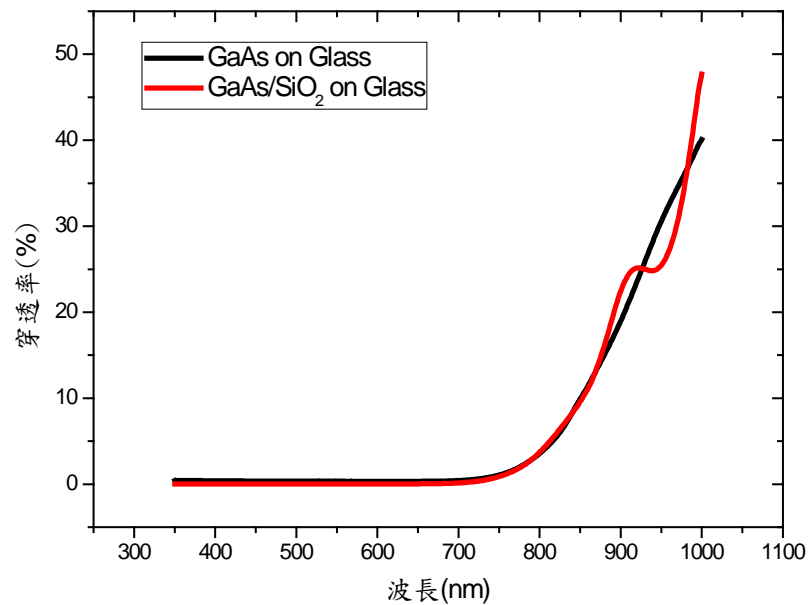


Figure 3. Transmittance of the GaAs/SiO₂ and GaAs films on the glass substrate
 图 3. GaAs/SiO₂ 和 GaAs 在玻璃上的穿透光谱图

(photo-generated electron), 造成光电流(photo-current)减少, 进而影响 GaAs/SiO₂/Ge 异质结构的光特性。

图 5 为 GaAs/SiO₂/Ge 异质结构组件电压-电流曲线图, 其中缓冲层薄膜 SiO₂ 的沉积时间约为 30 分钟, 厚度约 250 nm, 在各别照光时间 5、20 分钟条件下, 可以看出其中对于二极管曲线所呈现变化并不明显, 除此之外, 还可发现该组件量测之电流的数值相当小, 推测是组件因 Ga₂O₃ 生成物行程在内部而造成串联电阻过高所导致。

4. 结论

本研究成功以射频磁控溅镀技术制备 GaAs/SiO₂/Ge 异质结构太阳能电池, 经由 XRD 量测得知在峰

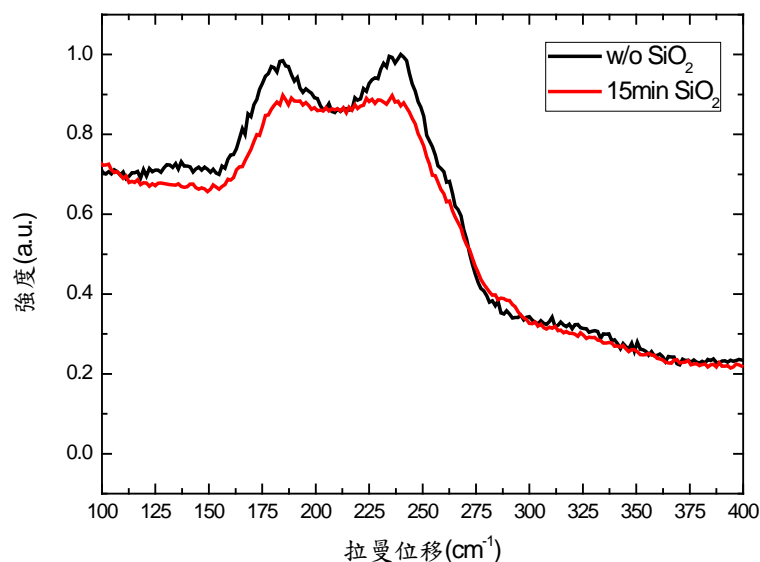


Figure 4. Raman shift of the GaAs/SiO₂ and GaAs films on the glass substrate

图 4. GaAs/SiO₂ 和 GaAs 在玻璃上的拉曼光谱图

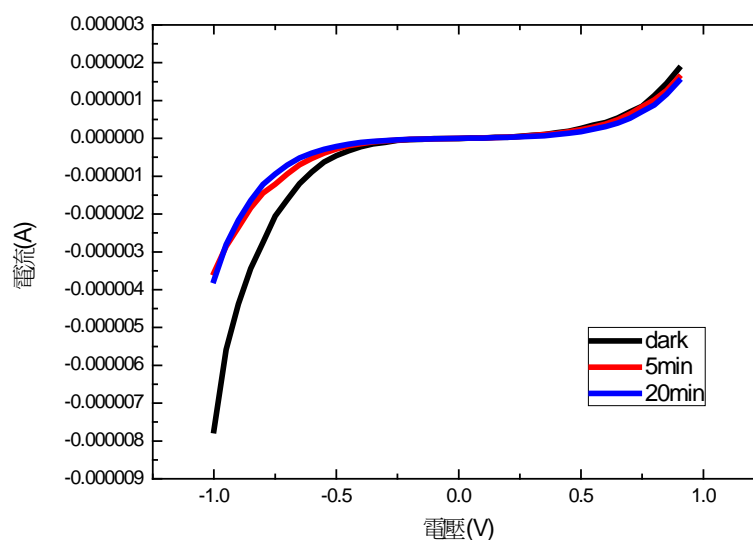


Figure 5. I-V characteristics of the GaAs/SiO₂/Ge heterostructures under illumination

图 5. GaAs/SiO₂/Ge 异质结构之光电特性

值为 53° 为 GaAs(311) 的晶向峰值强度逐渐下降，是由于氧化镓产生所造成，Ga₂O₃ 峰值在约 52° 该为面向为 (024)，另外探讨 GaAs/SiO₂/Ge 异质结构的光电特性，二极管曲线变化上并不明显，推测原因有二：

(1) 因为在室温下成长 GaAs 会有砷(As)引起的自生点缺陷(native point defect)，造成电子和电洞被缺陷捕捉。

(2) 氧化镓(Ga₂O₃)之生成物之影响，使其组件结构的导电性变差。

未来要使 GaAs/SiO₂/Ge 异质结构的光电特性有所提升，制备 GaAs 薄膜时，在制程上可能要以加热制程为主，目的在于有效减少缺陷产生；而在缓冲层 SiO₂ 部分其中参数上仍须再进行二次优化，或以斜向沉积(Oblique-angle)沉积探讨非均向 SiO₂ 薄膜对 GaAs/Ge 异质结构的影响。

致谢

感谢科技部研究计划(MOST 103-2221-E-027-029-MY2)对本研究的支持和经费的协助。

参考文献 (References)

- [1] Cao, Y.Y., Ouyang, G., Wang, C.X., et al. (2013) Physical mechanism of surface roughening of the radial Ge-core/Si-shell nanowire heterostructure and thermodynamic prediction of surface stability of the InAs-core/GaAs-shell nanowire structure. *Nano Letters*, **13**, 436-443.
- [2] Zhu, L., Luo, J.K., Shao, G., et al. (2013) On optical reflection at heterojunction interface of thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **111**, 141-145.
- [3] Garcia, I., Rey-Stolle, I., Algora, C., et al. (2008) Influence of GaInP ordering on the electronic quality of concentrator solar cells. *Journal of Crystal Growth*, **310**, 5209-5213.
- [4] Andreev, V.M., Khvostikov, V.P., Kalyuzhnyi, N.A., et al. (2004) GaAs/Ge heterostructure photovoltaic cells fabricated by a combination of MOCVD and zinc diffusion techniques. *Semiconductors*, **38**, 355-359.
- [5] Usami, N., Azuma, Y., Ujihara, T., et al. (2001) Molecular beam epitaxy of GaAs on nearly lattice-matched SiGe substrates grown by the multicomponent zone-melting method. *Semiconductor Science and Technology*, **16**, 699-703.
- [6] Usami, N., Azuma, Y., Ujihara, T., et al. (2000) SiGe bulk crystal as a lattice-matched substrate to GaAs for solar cell applications. *Applied Physics Letters*, **77**, 3565-3567.
- [7] Hudait, M.K. and Krupanidhi, S.B. (2000) Atomic force microscopic study of surface morphology in Si-doped epi-GaAs on Ge substrates: Effect of off-orientation. *Materials Research Bulletin*, **35**, 909-919.
- [8] King, R.R., Law, D.C., Edmondson, K.M., et al. (2007) 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Applied Physics Letters*, **90**, 183516.
- [9] Lillington, D., Cotal, H., Ermer, J., et al. (2000) 32.3% efficient triple junction GaInP₂/GaAs/Ge concentrator solar cells. *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Las Vegas, 24-28 Jul 2000, 516-521.
- [10] Chen, L.C. and Cheng, K.C. (2011) Growth and characteristics of GaSb nanowires by catalysis-free ultrasonic spray pyrolysis. *Electrochem. Solid-State Letters*, **14**, H288-H290.
- [11] Ali, N.K., Hashim, M.R., Aziz, A.A., et al. (2009) Formation of porous GaAs by pulsed current electrochemical anodization: SEM, XRD, Raman, and photoluminescence studies. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **12**, K9-K13.