

的主要机构。因而，在 MS 电池中，体扩散-复合电流可以忽略，但在同质结电池中它却起决定性的作用。因此，用同样半导体材料制作的 MS 电池的开路电压比同质 p-n 结的要低，即使两种结构的 J_{sc} 相同，由于开路电压的关系 MS 电池的效率也要低于同质 p-n 结电池。实际上多数载流子还可能先被界面陷阱俘获，再发射到金属，考虑了这个因素，多数载流子热发射电流还要大些。

(3) 材料本身存在杂质。本实验中所用的半导体材料全部是用电沉积方法制备出来的 GaAs 薄膜，在应用 X 能谱进行分析时，发现有的样品薄膜成分中含有 Cu 杂质。其中，Cu 元素能在 GaAs 中引入受主能级，起受主杂质作用^[45]，因此加速了载流子的复合。因此形成了光生载流子损失的另一主要因素。另外，有的样品中包含有 Cl 元素，虽然尚不清楚 Cl 元素对光生载流子会产生什么影响，但不难想象，它的存在一定不会对光生载流子的复合带来或多或少的影

响。(4) SiO_2 与 GaAs 之间晶格严重失配， SiO_2 和 Si 之间是绝缘体和半导体之间，并且是通过对 Si 衬底直接进行氧化而得到的，它们的黏附性及晶格匹配等性质，都是 SiO_2 与 GaAs 所不能达到的。本实验之所以采用 SiO_2 与 GaAs 这种结构是因为在现有实验条件下还不能实现在 GaAs 材料上直接形成氧化层。为了能形成 MIS 结构，对 MIS 结构太阳电池进行一下初探，只好先用 SiO_2 材料做绝缘材料。这样就给后续的实验带来了麻烦，因为 SiO_2 与 GaAs 之间的关系毕竟不象 SiO_2 和 Si 之间那样。况且在本实验中所用的 SiO_2 又是用电子束蒸发所形成的，不可避免的引进大量的表面态。从而构成了光生载流子的又一损失机构。

(5) 蒸镀的金属层过厚，使入射光难以透射到 GaAs 半导体材料表面。

综上所述，我们可以清楚的认识到一点，即在太阳电池的制作和工作过程很多因素，哪怕是一个很细微的过程都会给对光生载流子造成严重的复合。所以，在以后的工作中要更多的注意操作规范，尽量减少杂质的引入。

4.6 本章小结

(1) 在肖特基太阳电池的制作过程中，接触材料要选择功函数值高的金属，如 Au、Ag，以保证接触材料与 GaAs 材料形成整流特性，而不是一般的欧姆接触。而电极的引出要确保是欧姆接触，这一点在整个电池的制作过程中同样很重要。

(2) 本实验中首先选用了 MS 结构，但在实验中发现 MS 结构由于存在

大量的表面态不能有效的形成肖特基势垒，而改用 MIS 结构。大量的实验研究表明 MIS 结构确实比 MS 结构更好，在 MIS 结构中成功的获得肖特基势垒。

(3) 虽然已经形成 MIS 结构肖特基势垒，但是由于很多因素的影响，本实验没能获得一定的转换效率。通过 4.5 节的分析可以预料，如果能够去除或减小上述那些不良因素的影响，会成功的制作出具有一定转换效率的肖特基太阳能电池。

(4) 寻求更好的绝缘层材料。选择更好的绝缘层材料的目的是要尽量减小由于绝缘层与半导体材料之间的晶格失配问题。以及更好的制备绝缘层的工艺方法。在本实验中绝缘层的制备采用的是电子束蒸发方法，当高能电子束作用于 GaAs 材料表面时，不可避免地要对其表面造成损伤，影响 GaAs 材料的性能。

第 5 章 液态结太阳电池的研究

5.1 液态结太阳电池工作原理及数学模型

5.1.1 液态结太阳电池工作原理

人们之所以提出液态结太阳电池结构是因为它存在如下优点^[46]:

- 1、半导体和溶液间易形成结;
- 2、允许使用多晶半导体材料;
- 3、由于电池所具有的电化学性质允许产生电和化学产物, 并且该化学产物可以分离、储存和再复合使储存的能量释放出来。所有的反应包括:

- 1) 光子俘获和电子空穴对的产生;
- 2) 在快速化学反应中俘获电子和空穴;
- 3) 最终产物的催化形成和分离。

在本实验中进行研究的是可再生液态结太阳电池, 它可用于将太阳能转换为电能。这种光电池的作用原理如下^[47, 48]: 当把光敏的 n-型半导体材料浸入包含有合适氧化还原对的溶液中时, 由于半导体的费米能级比电解液的氧化还原对还负(半导体中电子和溶液中的氧化还原对的化学势分别以费米能级和氧

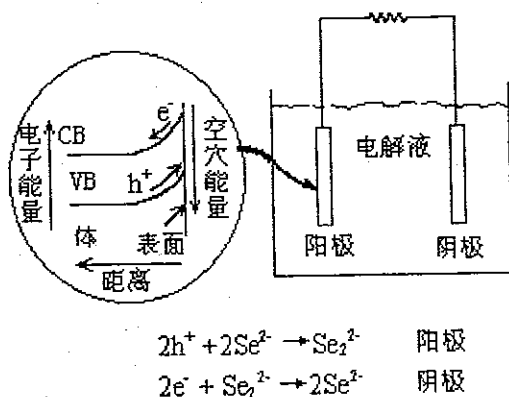


图 5-1 液态结太阳电池结构与电荷传输

Fig 5-1 Liquid junction solar cell

construction and carrier exchange

化还原电势的形式给出), 所以电子从半导体传输到溶液, 这将在半导体中产生一正的空间电荷区 (也称作耗尽层), 因为此时这一区域中的多数载流子 (在 n-型区中是电子) 已耗尽。结果在 n-型半导体中导带和价带均向上弯曲, 形成势垒以阻止电子进一步向溶液中传输如图 5-1 所示^[49], 液态结势垒图如图 5-2 所示^[19]。

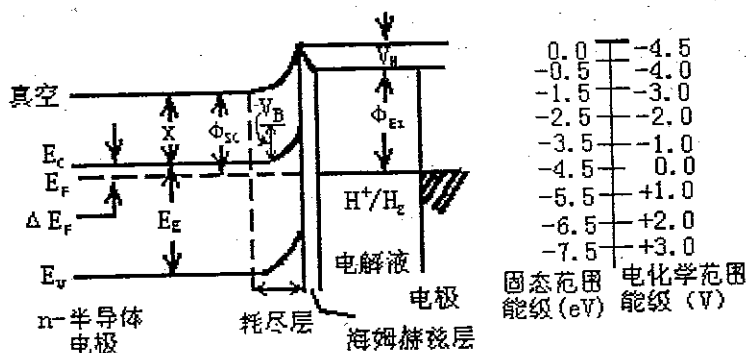


图 5-2 液态结太阳能电池势垒

Fig 5-2 The barrier of the Liquid junction solar cell

随着耗尽层的出现在与界面相毗邻的溶液中出现海姆赫兹 (Helmholtz) 层, 它包含由溶液传输来的且被固态电极表面吸附的电荷, 这些电荷的极性与固态电极产生的电荷极性相反, 其厚度大约为几埃, 压降依赖于固液界面具体的离子平衡情况。如果没有海姆赫兹层, 那么价带和导带的弯曲情况将等于最初固相的费米能级和液相的氧化还原对的电势之差。然而海姆赫兹层的存在调整了价带和导带弯曲情况。这一情形与肖特结相似, 势垒和能带弯曲状况通常受表面态的影响较大。

液态结电池中半导体材料能带弯曲 V_b 由下式给出:

$$V_b \approx V_e - V_{fb} \quad (5-1)$$

式中 V_e ——无光照时半导体材料处于平衡状态下的电极电势, 该值与溶液中氧化还原对的电势相同;

V_{fb} ——平带电压, 即半导体价带无弯曲时的电极电位 (半导体中空间电荷为零)

V_{fb} 是半导体体材料和电解液性质的体现。 V_{fb} 值可由下式得到:

$$V_{fb} = (X + \Delta E_F + V_H) - 4.5 = (\phi_{sc} + V_H) - 4.5 \quad (5-2)$$

式中 X ——半导体材料电子亲和力;

ϕ_{sc} ——半导体功函数;

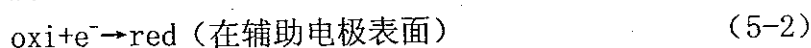
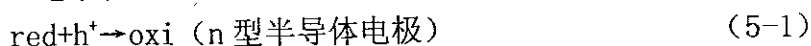
ΔE_F ——半导体材料导带边缘能级与费米能级的差值；

V_H ——海姆赫兹层电压降；

4.5——范围因子，与 H^+/H_2 在真空中的氧化还原对能级有关

由于海姆赫兹层电荷密度高且宽度很小，所以海姆赫兹层电压降 V_H 在外电压和电荷经半导体/溶液界面传输时间不变的情况下是常数。半导体表面的导带边缘值相对于同一氧化还原对其值是固定的。

当用能量大于禁带宽度的光照射半导体-溶液结时，半导体中产生电子空穴对并且在空间电荷区电场的作用下得以分离。当吸收系数 α （单位 cm^{-1} ）足够大时光子将被耗尽层吸收。液态结太阳电池产生的光电压等于半导体中费米能级和溶液中氧化还原对的差值。对于 n 型半导体光生少数载流子移向半导体电极表面在这里将发生还原剂的氧化反应。多数载流子将移向半导体体内，在短路或外接负载的情况下，电子将到达辅助电极，在此发生氧化剂的还原反应。



如果电解液中仅包含一种氧化还原对，那么在阳极发生的反应与在阴极发生的反应是可逆的，所以在电解液中将没有净的化学反应发生，而电极反应的结果仅是保证电解液中电荷的传输。这就是可再生太阳电池的形成条件，该体系中电解液的 Gibb's 自由能不变。

5.1.2 液态结太阳电池数学模型

在满足形成液态结太阳电池的形成条件后，我们才有可能成功的制作出液态结光电化学电池。一般情况下，液态结光伏电池数学模型^[50, 51, 52]如图 5-2 所示^[50]。

该模型包含了辅助电极、电解液、半导体电极以及半导体和溶液之间的界面，其中半导体和溶液界面在宏观上对相邻两相间的平衡起决定性作用。这一界面共由四层组成，靠近溶液一侧的内、外海姆赫兹层（IHP、OHP）和半导体电极一侧的内、外表面态（ISS、OSS）。

这一半导体-溶液界面模型是典型的扩散双层理论的扩展。其内海姆赫兹层和内表面态层吸附的电荷最终由于电解液扩散区和半导体空间电荷区的电荷与其相互作用而达到平衡。此处，界面包括表面层、扩散层和空间电荷区，且总的净电荷为零。

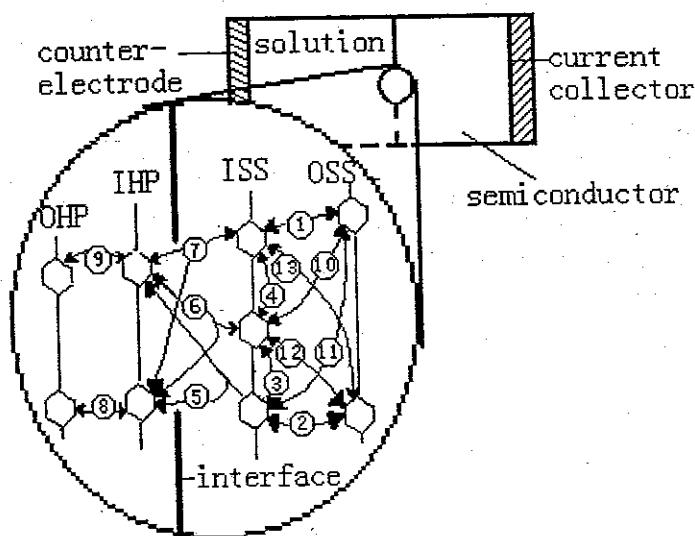


图 5-3 液态结太阳电池数学模型

Fig 5-3 The mathematical model of the liquid junction solar cell

在这个模型中, 单步反应与界面层间的反应物浓度和电势有关。在内表面态层一连续的阳光谱可表示为不连续的三个能级 (分别为 v , t 和 c)。电子可经过反应[1]从外表面态到达内表面态的高能状态, 通过反应[10]到达内表面态的中间能级状态, 经过反应[11]到达内表面态的低能状态。通过反应[2]内表面态的低能电子能够占据外表面态层价带中的空位。内表面态的中间能级电子通过反应[12]输送到外表面态层, 与此同时, 内表面态层的高能电子可通过反应[13]进行输送。反应[3]和[4]允许电子从一个能级向另一个能级进行迁移。

来自溶液的离子通过反应[8]和[9]被内海姆赫兹层吸附, 此模型中只考虑吸附两种离子的情况, 并且假设其它的电子不被吸附, 不参加电化学反应。这一假设不包含除此之外的离子吸附和电荷传输反应。反应[5]、[6]和[7]是吸附在内海姆赫兹层电子与内表面态层的高、中、低能级间的电子的传输反应。电荷的传输反应引起从半导体流向溶液电流。

对于给定试剂其电化学势可根据所代表的某一参考状态进行任意分解, 其化学上的贡献和电的贡献可表示为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i f_i) + z_i F \phi \quad (5-3)$$

式中 ϕ ——是电势,表征该相电特性状态,可以根据需要任意定义;

μ_i ——是 i 物质的电化学势;

μ_i^0 ——是 i 物质的标准电化学势

在半导体中载流子的流动由电化学势梯度驱动,电化学势与电势梯度和浓度梯度相对应。假设当一种离子的活度系数为一定值,那么另一种离子的活度系数也为定值。空穴和电子流动方程可分别由下式给出:

$$N_{h^+} = -\mu_{h^+} F p \frac{d\phi}{dy} - D_{h^+} \frac{dp}{dy} \quad (5-4)$$

$$N_{e^-} = \mu_{e^-} F n \frac{d\phi}{dy} - D_{e^-} \frac{dn}{dy} \quad (5-5)$$

式中 n 、 p ——分别代表电子和空穴密度

迁移率和扩散系数的关系由能斯特-爱因斯坦方程给出:

$$D_i = RT \mu_i \quad (5-6)$$

整个体系中空穴的产生速率与电子的产生速率相等,且受三个过程的控制。这三个过程分别为:

1、吸收光后载流子的产生速率 G_l ;

2、热激发载流子产生速率 G_{th} ;

3、电子和空穴的复合 R_{rec} (即电子从导带向价带传输)。所以净的产生速率 R_{h^+} 可表示为:

$$R_{h^+} = G_l + G_{th} - R_{rec} \quad (5-7)$$

由该模型得出的产生速率的最终结果为:

$$R_{h^+} = \eta m q_0 r^{-mx} - \frac{N_i k_2 (np - n_i^2)}{\frac{k_1 (N_v - p) - k_3 (N_c - n)}{k_4} + \frac{k_2}{k_4} p + n} \quad (5-8)$$

式中 k_1 、 k_2 、 k_3 和 k_4 ——分别代表图 5-4 中相应反应的速率常数^[50]。

这里载流子的本征浓度为:

$$n_i = \left[\frac{k_1 k_3 (N_c - n)(N_v - p)}{k_2 k_4} \right]^{1/2} \quad (5-9)$$

半导体电极和电解液在不同电压下的德拜长度表达式为：

$$\lambda_{SC} = [\epsilon_{SC} RT / F^2 (N_d - N_a)]^{1/2} \quad (5-10)$$

$$\lambda_{Sol} = [\epsilon_{Sol} RT / F^2 \sum_i z_i^2 c_{i,\infty}]^{1/2} \quad (5-11)$$

太阳电池输出电流密度与离子流量的关系：

$$i = F \sum_i z_i N_i \quad (5-12)$$

电流密度与过电位的关系：

$$i = i_0 \left\{ \left[1 - \frac{i}{i_{4,lim}} \right] \exp \left[\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta_{CE} \right] - \left[1 + \frac{i}{i_{3,lim}} \right] \exp \left[-\frac{\beta nF}{RT} \eta_{CE} \right] \right\} \quad (1-13)$$

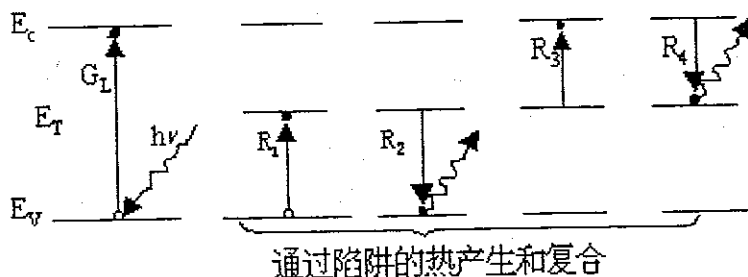
式中 i ——表示交换电流密度，与参加反应的各物质浓度有关；

i_k ——为 k 物质的扩散极限电流密度；

n ——在辅助电极反应的电子传输数目；

i_0 ——交换电流密度；

β ——交换因子



单个反应速率为：

$$G_L = \eta m q_0 e^{-\alpha x}$$

$$R_1 = k_1 (N_v - p)(N_t - n_t)$$

$$R_2 = k_2 n_t p$$

$$R_3 = k_3 n_t (N_c - n)$$

$$R_4 = k_4 n (N_t - n_t)$$

图 5-4 半导体中单陷阱复合动力学的概略图

Fig 5-4 Schematic representation of single-trap recombination kinetics in the semiconductor

5.2 液态结太阳能电池的制作过程

5.2.1 材料选择

很早以前,人们提出过溶液中的氧化还原对与半导体之间能形成一很好的结,该结的性质与固态结性质相同,并且由于采用了液态结技术,从而可以忽略晶界定向的问题,所以液态结太阳能电池可以采用多晶材料。直接带隙多晶材料,当晶粒尺寸为 $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 时,其效率为单晶材料的 70%;晶粒尺寸为 $3\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$ 时,其效率为单晶材料的 40%;晶粒尺寸大于 0.1mm 时,其效率与单晶材料基本一样^[49]。为了获得较高的效率,多晶半导体材料必须满足以下三点要求:

1、晶粒尺寸必须大于吸收长度,即光必须在上表面全部被吸收。这对于阻止电子和空穴在半导体表面复合是非常重要的。

2、耗尽层的厚度必须大于吸收长度。

3、晶粒边界阻抗及背面接触的电子分流要小。

本实验选取的材料是用电共沉积方法制备出来的 GaAs 多晶材料,该材料的晶粒尺寸大约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。所以是有可能获得一定的转换效率的。

5.2.2 结构设计

设计液态结太阳能电池首先要选择合适的半导体-溶液组合,电池结构设计要合理。对半导体的选择是基于禁带宽度的基础上的,禁带宽度的大小将决定转换效率的上限值。另外,电解液的选择除了要具有一定的氧化还原电势外,还要受腐蚀速率这一条件的限制。

一般来说,光伏电池将太阳能转换成电流的过程依赖于半导体禁带宽度^[46]。能量大于或等于禁带能量的光子将能量输送给价带电子,致使产生导带电子和价带空穴,所以应用禁带宽度较小 ($1.1\text{ eV} \leq E_g \leq 1.5\text{ eV}$) 的半导体材料更有利于光电转换。本实验选取的 GaAs 材料其禁带宽度约为 1.43 eV ^[33]。但禁带宽度较小的 n-半导体材料在液态结电池中用作阳极,此阳极存在的最大的缺点是稳定性差,且这一稳定性问题依赖于表面腐蚀过程和氧化还原反应之间的动力学竞争状况。所以,通过降低表面腐蚀反应速率或增加氧化还原反应效率,

可以增加 n-半导体电极的稳定性。

对于 $n\text{-GaAs/KOH/Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$ 体系^[53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64], 为了利用表面修饰获得更高的转换效率, 其决定因素为 GaAs 电极从溶液化学吸附的金属离子是否能起到阻止表面复合作用。

为了解决这一问题人们进行了大量的探索, 其中最成功的方法是寻找与半导体匹配的电解液。如果溶液中的腐蚀产物能够达到一平衡状态, 那么将降低半导体的腐蚀速率。通过选用很容易即被氧化的氧化还原对也能降低半导体的腐蚀速率。例如 $\text{Se}_{x+1}^{2-}/\text{Se}_x^{2-}$ 能够与 $n\text{-GaAs}$ 电极中的空穴发生光腐蚀反应, 从而使 $n\text{-GaAs}$ 电极的腐蚀速率大大降低。

液态结太阳电池还要受辅助电极相对于半导体-溶液界面摆放位置的限制^[49]。辅助电极的质量传输和动力学极限和溶液电阻同样对液态结光伏电池的最优化设计起着非常重要的作用。

考虑到上述诸多因素后, 实验中应用的液态结太阳电池的结构设计如图 (5-5) 所示:

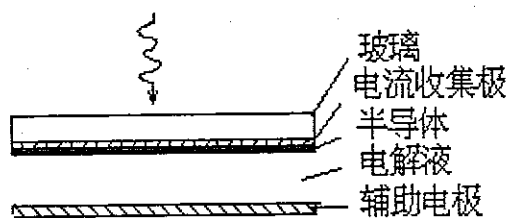


图 5-5 液态结太阳电池示意图

Fig 5-5 Schematic representation of
the liquid junction solar cell

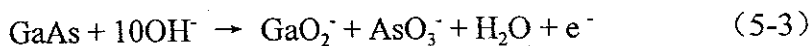
本实验采用背面光照, 因为采用背面进行照射的电池体系的性能优于正面照射的电池体系。其优点为: 光损失少, 电化学反应产物容易分离。当然, 半导体-电流收集极界面以及电解液-半导体界面电子和空穴的复合速率, 对采用上述两种照射方式的太阳电池的性能均有一定程度的影响。

SnO_2 在此结构中作为电流收集极, 它起支撑半导体薄膜、导电和收集电流的作用。在这里虽然增加了一层 SnO_2 薄膜, 但由此造成的液态结太阳电池光损失很小。因为 SnO_2 是禁带宽度很大的半导体材料, 对于能量小于 3.7eV 的光是透明的。 SnO_2 的电导约是 50mho/cm , 在空气- SnO_2 约 0.3mm 厚的界面, 由于光吸收和散射引起的光损失大约占入射光总量的 8% ^[50, 65]。 $\text{SnO}_2\text{-GaAs}$ 界面反射光损失占入射光总量的 5% 。此结构中, 辅助电极和半导体之间的距离

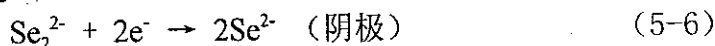
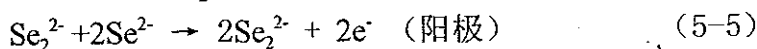
是 0.5cm。

5.2.3 电解液的选择

实验中电解液的选择具有非常重要的作用, 要求它既具有一定的电势又要经受住外界的腐蚀。很多情况下, 人们应用氧族元素作为电解质, 但由于同族元素性质的递变性, 它们之间的性质也存在很大差别。在 $1\text{M OH}^- / 1\text{M S}^{2-} / 1\text{M S}$ (多硫) 电解液中, 在 663nm 光照情况下, GaAs 开始变得不稳定, 表现为重量减轻, 表面遭到破坏, 在与溶液接触的表面形成一层灰色的不溶物^[66]。因为在 $1\text{M OH}^- / 1\text{M S}^{2-}$ 溶液中并不发生 S^{2-} 到 S_2^{2-} 的氧化反应。n-GaAs 半导体做阳极处于碱性溶液中其溶解过程的方程表达式可如下表示:



当电解液中包含 $\text{Se}^{2-} / \text{Se}_2^{2-}$ (0.10M Se^{2-} , 50°C) 时, Se^{2-} 发生氧化反应, 能够阻止阳极的溶解。溶液中进行的化学反应方程式可表达为:



事实上只要所需电子全部来自溶液中的还原性氧族化合物离子, 溶液中的氧化产物在阴极容易被还原以及溶液中硫族化物离子的氧化反应电势比热力学的更负, GaAs 的腐蚀反应就会得到避免, 换句话说, 用 GaAs 电极制备成稳定的液态结太阳电池是有可能的。

5.2.4 液态结太阳电池制作过程

在本实验中要应用到的电解液是 $1\text{M KOH} + 1\text{M Se}^{2-} / \text{Se}_n^{2-}$, 由于其具有很强的还原性, 容易氧化, 这就需要用到惰性气体将其保护起来, 隔离其与氧化性物质的接触, 因此在本实验中需要密封的操作台, 并向操作台内通入 N_2 气, 使整个操作过程处于 N_2 气保护之下。

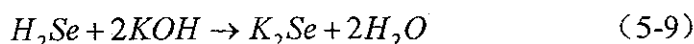
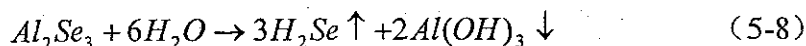
1、电解液的配制 1)、进行 Al_2Se_3 合成^[64, 57]。称取 1.62 克 Al, 15 克 Se, 放入密封容器内, 向容器内通入 N_2 气约 20 分钟, 停止通入和排除 N_2 气, 使反应物完全处在 N_2 气氛且密封条件下, 然后利用沙浴将温度控制在 180°C 左

右, 反应将缓慢进行。待反应完毕后即得到 Al_2Se_3 。其反应方程式为:



2)、配制 2mol/L 的 KOH 溶液, 取 10mL, 放入准备好的玻璃容器内。

3)、向盛有 Al_2Se_3 的容器内通入去离子水, 并将生成的气体用导管引入 KOH 溶液中, 直到反应完全为止, 则得到 1mol/L K_2Se 溶液。反应方程式为:



4)、最后, 向 1mol/L K_2Se 溶液中加入 2 mol/L 的 KOH 溶液 10mL。

5) 将电极插入电解液中, 在光照下, 溶液中会由于阴极发生氧化反应而生成 Se_2^{2-} , 这样就完成了液态结太阳能电池用电解液的配制。

用作电极表面修饰的 0.01M Ru^{3+} 溶液的配制^[53, 59, 60]: 将 RuCl_3 与水化合, 再加入 0.1M HNO_3 。Ru 离子的最主要的作用是能使电极吸附和解吸附保持平衡, 维持太阳能电池体系的长期稳定。

2、电极处理 首先, 组成 $n\text{-GaAs} | 0.8\text{M } \text{K}_2\text{Se} - 0.1\text{M } \text{K}_2\text{Se}_2 - 1\text{M } \text{KOH} | \text{C}$ 电池。过一段时间将 $n\text{-GaAs}$ 电极取出, 用去离子水冲洗干净。其次, 将 $n\text{-GaAs}$ 电极浸入 60°C 的 0.01M $\text{RuCl}_3 - 0.1\text{M } \text{HCl}$ 溶液约 2 分钟取出, 目的使 Ru^{3+} 离子能够扩散到 GaAs 晶界。最后用去离子水将其冲洗干净^[7, 50, 56]。

3、电极的引出 用导电胶将铝导线粘在 GaAs 电极上, 铝导线用塑料管密封起来, 露在外面的铝和银用胶密封起来, 阻止导线和银粉与电解液接触。

好的电解液接触应满足以下几点要求:

a) 半导体材料在电解液中必须是稳定的;

b) 至少在正偏情况下, 接触点必须保证电流畅通无阻, 因此, 氧化还原对的电势不能远离平带电压以及给定电极材料应具有快速动力学反应, 因为缓慢的反应过程意味着当有电流经过将产生很大的极化;

c) 溶液中的氧化还原剂的浓度应较大些, 这样可以避免质量传输极限对背面界面反应的限制。

其中, a) 和 c) 在某些情况下是相互矛盾的, 这就需要通过反复实验确定一最佳值。

4、需要注意的问题 在光照强度很大的情况下要想获得大的电流, 辅助电极和半导体电极面积的比值也必须很大, 辅助电极上动力学极限和质量传输极限对

电流的影响, 可通过应用一相对于半导体电极面积约 50 倍大的辅助电极而得到降低, 将平板辅助电极用多孔电极替代可以增加辅助电极的面积。本实验应用的辅助电极是石墨, 该电极质地疏松也属多孔电极。当 $\text{Se}_2^{2-}/\text{Se}^{2-}$ 氧化还原对的浓度选择合适时 GaAs 电极在 $1000\text{W}/\text{m}^2$ 光照条件下的腐蚀速率是几毫米/年^[50]。另外, 在这种条件下电池设计时还应包含一个冷却体系, 光电化学电池自身的电解液可充当热交换介质。

5.3 液态结太阳能电池转换效率的测试

不考虑太阳能电池结构时, 光伏器件的效率转换上限由禁带宽度和太阳光谱决定。那么液态结太阳能电池转换效率的理论计算表达式为^[50]:

$$\eta_{ult} = \frac{E_g \int_{E_g}^{\infty} N(E) dE}{\int_{E_g}^{\infty} E N(E) dE} \quad (5-14)$$

式中 E_g ——半导体的禁带宽度;

E ——光子能量;

$N(E)$ ——能量为 E 的光子数

从上式的分子中可以看出, 能够转换为电能的太阳光谱受半导体禁带宽度的限制。能量小于禁带宽度的光子不能产生电子-空穴对, 能量大于禁带宽度的光子能产生与禁带宽度相等的能量。上式也表达了太阳能转换效率的上限。

另外一些因素如: 太阳光的吸收、反射、动力学和质量传输极限以及复合均将使太阳能电池的效率降低。通常, 禁带宽度在 1.0eV 到 1.5eV 的半导体材料被认为是将太阳能进行有效转换最佳的材料。根据 Gerischer 理论^[19], 应用带隙宽度为 $1.2 - 1.5$ 的半导体材料的光电转换的光电化学太阳能电池的最大转换效率为 $25 - 30\%$, 因此 GaAs 半导体材料具有非常大的开发潜力。但是目前液态结太阳能电池技术并未得到广泛应用是因为在半导体-溶液界面存在一系列的问题。其中最主要的问题是半导体电极的腐蚀。我们知道对太阳能进行转换的半导体的最佳禁带宽度为 1.0eV 到 1.5eV , 但是对于大多数禁带宽度处于这一范围的半导体在有光照射的情况下在电解液中很容易发生腐蚀反应。具有较大禁带宽度的半导体材料具有较稳定的性质, 但是不能将太阳光谱的大部分能量进行有效的转换。

在实际应用中, 液态结太阳电池的转换效率 η 可由下式给出^[19]:

$$\eta = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{P} \times 100\% \quad (5-15)$$

式中 $I_{\max}$ 、 $V_{\max}$ ——输出功率最大时所对应的电流电压值;

P ——输入功率

填充因子 (FF) 表示实际光伏特性曲线偏离理想 I-V 特性曲线的程度, 其表达式^[19]为:

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (5-16)$$

式中 I_{sc} ——短路电流;

V_{oc} ——为开路电压

在实验中, 我们所选的光照强度是 $100\text{mW}/\text{cm}^2$, 采用背面照射, 照射面积 1cm^2 。实验电路图如图 5-6 所示。由实验得到的液态结太阳电池的输出数据如表 5-1 所示, 转换效率如图 5-7 所示。根据公式 5-15 和 5-16 可得该体系太阳电池的转换效率 $\eta=0.75\%$, 填充因子 $FF=0.445$ 。

在以前, 本专业张敬东曾制作过液态结太阳电池, 所选的电解液为 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$, 在该体系中, GaAs 材料的腐蚀速度非常快, 几乎没有实用价值。电池的转换效率约为 0.5% , 填充因子约为 0.415 ; S.Chandra 通过应用电沉积方法得到的 GaAs 薄膜太阳电池的转换效率为 0.3% ^[6]。

通过实验结果的对比, 我们发现采用 $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$ 电解液的太阳电池转换效率

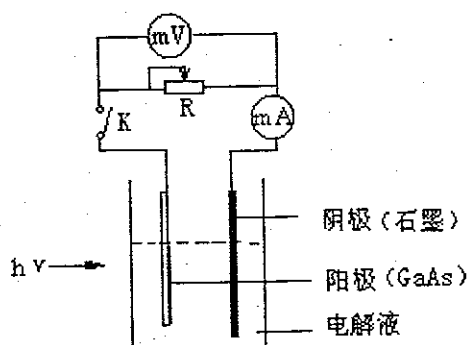


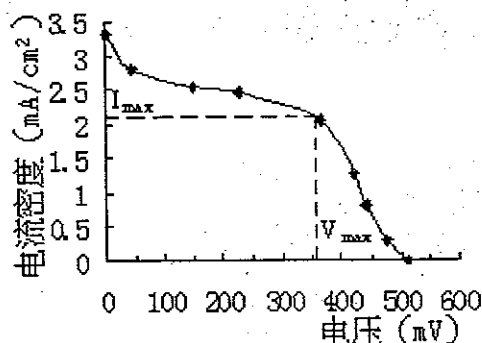
图 5-6 液态结太阳电池装置示意图

Fig 5-6 Schematic diagram of
the liquid junction solar cell

表 5-1 太阳电池转换效率数据

Table 5-1 The data of the conversion efficiency of the liquid junction solar cell

电 压 (mV)	电 流 (mA)	电 压 (mV)	电 流 (mA)
512	0	228	2.45
498	0.29	150	2.53
428	0.73	45	2.53
388	1.27	0	3.31
315	1.98		


 图 5-7 GaAs/Se²⁻, Se₂²⁻, OH⁻/C

液态结太阳电池的转换效率图

 Fig 5-7 The convert efficiency of the GaAs/Se²⁻, Se₂²⁻, OH⁻/C liquid junction solar cell

及填充因子均有所提高，且腐蚀速度明显降低。由此可证明：Se²⁻ / Se₂²⁻溶液比 S²⁻ / S₂²⁻溶液更适合用做 GaAs 液态结太阳电池的电解液。

5.4 影响液态结太阳电池性能的因素

1) 腐蚀，这一问题在 4.1 节中已有叙述，这里不在累述。

2) 半导体性质的影响。这些性质包括半导体晶粒尺寸、掺杂浓度、厚度及对光的吸收量等。

3) 界面动力学的影响。半导体正电荷通过与电解液扩散区中或界面的电荷复合，从而维持溶液的电中性。在将半导体电极刚插入溶液中时，由于半导体-溶液间存在电势差，电势梯度驱使电荷迁移。当过一段时间后，带电粒子的浓度梯度将阻止这些粒子的继续迁移，在这种情况下，整个体系达到一平衡状态，此时半导体中正负电荷的净流量为零。当有光照射时，半导体中将由受到激发而产生电子空穴对，该电子空穴对将由于电势梯度的存在而得到分离。当没有动力学限制时，电池的输出电流受电势差的约束，即由溶液与半导体间功函数差决定。当存在动力学限制时，浓度梯度控制了整个过程的进行，所以，输出电流有一极限值。

4) 电池设计。在电解液一侧进行光照并且没有界面动力学极限、电解液电阻和辅助电极影响的情况下，电池的最大输出功率经计算为 15.0%。溶液

电阻、质量传输、辅助电极的动力学极限和选择前面还是背面进行照射都将影响这一结构。

5) 多晶砷化镓液态结太阳电池的转换效率低的主要原因为: 复合速度过大, 来自晶粒边缘的复合作用和重掺杂晶粒边缘的分流作用。

5.5 提高转换效率的方法

提高液态结太阳电池转换效率的方法主要有以下三种:

- (1) 对电极表面进行修饰;
- (2) 在电极表面增加一覆盖层;
- (3) 采用新的电池结构。

目前, 在世界范围内, 从事这几方面的研究都比较深入。虽然采用手段不同, 但最终目的是完全一样的, 即提高电池的使用寿命和转换效率。下面对以上几点分别进行叙述。

5.5.1 电极表面修饰

1、表面修饰 表面修饰即通过应用金属离子对半导体电极进行浸泡来提高转换效率。在 $n\text{-GaAs}$ 电极表面化学吸附一层 Ru^{3+} [19, 53, 56, 59, 60, 62, 63, 64, 67] 离子能够使半导体表面 ($n\text{-GaAs}$ -溶液界面和 $n\text{-GaAs}$ -氧化物即空气界面) 复合速率降低, 从而提高太阳电池的转换效率。一些离子 Ru^{3+} 、 Pb^{2+} [19, 63]、 Os^{3+} [56, 58, 60, 62]、 Co [19, 61] 等, 在 $n\text{-GaAs}$ 电极表面通过共用电子对形成了比较强的化学键, 即化学吸附作用, 从而使 $n\text{-GaAs}/\text{Se}^{2-}$ 、 Se_2^{2-} 、 OH^-/C 液态结太阳电池的输出效率增加。然而, 有些金属离子[19, 62, 64]象 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Bi^{3+} 等只能形成弱的吸附作用, 这将引起太阳电池输出效率的降低, 另一些金属离子[19, 62, 64] Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 等表现为既不增加也减少电池的输出功率。

2、表面腐蚀 对于液态结太阳电池来说, 其固液界面同样会对光有反射作用, 在这里不可能应用传统的在电极表面增加减反射膜的办法来解决这一问题[49, 64], 但是可以通过使半导体表面粗糙不平来减少光反射。当表面凸凹尺寸与吸收光波长尺寸相近时, 可以获得最佳的结果。平的半导体表面和粗糙的半导体表面是通过腐蚀 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$) 形成的, 前者在腐蚀过程中不停的搅拌,

后者是在无搅拌情况下获得的。应用这种表面无反射的半导体电极可以提高液态结太阳电池的短路电流。

5.5.2 电极表面增加覆盖层

为了解决半导体在溶液中腐蚀这一问题,人们提出了在半导体电极外增加保护膜的方法。作为液态结太阳电池电极涂层材料需满足以下几点要求:在整个太阳光谱范围内有很好的透光性;好的导电性和化学稳定性。在这种情况下,电极是禁带宽度较小的半导体材料,其外面覆盖的保护膜可以是较稳定的具有较大禁带宽度的半导体材料^[68, 69, 70],也可以是导电的聚合物^[50, 69, 71, 72],染料^[65, 72],金属^[65, 73, 74]或者氧化物材料^[69, 75]。在半导体和保护膜之间形成一很大的 Schottky 势垒^[65],这一情形与半导体-金属接触非常相似。半导体和保护膜界面能够阻止空穴从半导体流向溶液,而此时光生电流并不受任何阻碍,所以半导体的腐蚀反应被取代了。但是要做到使该保护膜既起到对半导体电极的保护作用,又不使由于该膜的存在而使光吸收损失增加很多是很困难的。最近发现,在半导体电极表面覆盖一薄层导电的吡咯可在某些溶液中阻止腐蚀反应。在晶界上沉积绝缘的聚合物薄膜可降低表面复合速率从而使多晶半导体电池的性能得到很大改进。

5.5.3 采用新的结构

1、双电解液太阳电池 其实验装置图如图 5-8 所示^[76]:

该装置中包括四块有机玻璃,且在其上留有适当的小孔和小室,将半导体电极插入其中,用胶密封好,半导体电极两侧的小室中充满了电解液,电解液可以相同,也可以不同。在电池的正面插入一铂片,背面插入一铂片,分别用作辅助电极和工作电极。在这一有机玻璃制成的容器正面有一窗口,在正面的铂电极上也有一孔,目的是让光通过并照射到半导体电极。将铂丝插入到溶液中作为参比电极。该体系优点:当半导体电极两侧选用同一种电解液时由于体系的对称性,使液态结太阳电池在无光照情况下,暗电流近似等于零。在光照情况下,半导体的费米能级移向光照一侧的平带电压,所以产生了负的光生电压。除了解决了应用中存在的问题和去除了金属接触外,双电解液太阳电池仍

然具有其它液态结太阳电池所具有的优点。

2、背表面照射结构 电池的结构如图 5-9 所示^[50]：

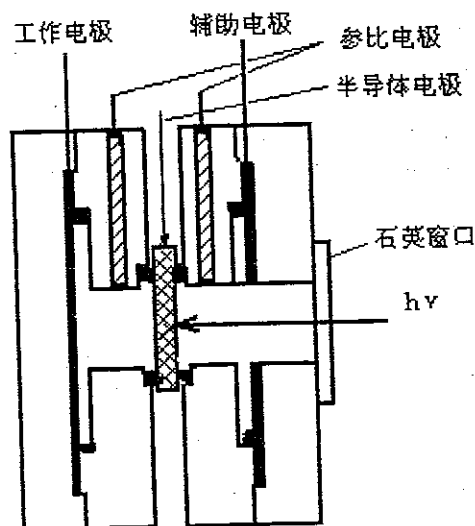


图 5-8 双电解液太阳电池

Fig 5-8 Double electrolyte solar cell

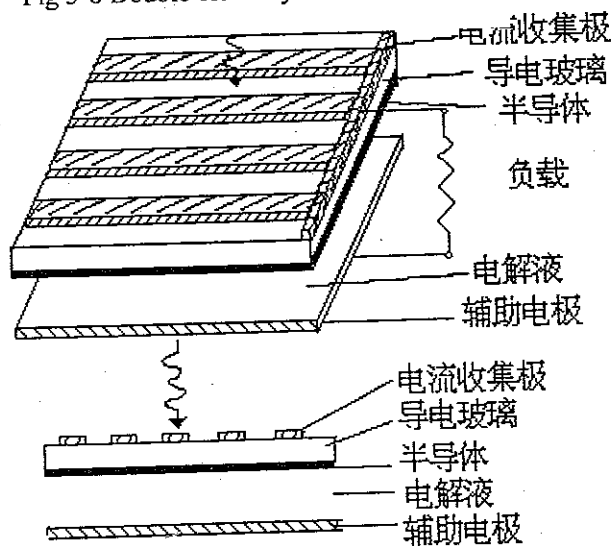


图 5-9 半导体光伏电池背表面照射结构的设计

Fig 5-9 Design of construction the back illuminated liquid junction photovoltaic cell

该体系中光从电流收集极一侧入射。半导体薄膜材料沉积在导电玻璃上，电流收集极的作用是弥补导电玻璃导电性不好的缺点。在半导体电极和辅助电极间充满了电解液。这种设计允许在半导体电极和辅助电极间使用隔膜，从而实现反应产物的分离。

当然，在实践过程中，还有很多好的结构设计，在这里不一一列举。

5.6 本章小结

(1) 液态结太阳电池的制作过程中要保持操作台完全密封，否则会由于电解液被氧化剂氧化而使电池无法工作。

(2) 由于本实验中所用的半导体材料是用电共沉积的方法制备的，且用该技术制备 GaAs 薄膜的工艺条件控制不十分严格，沉积膜的性质也不尽如人意，所以用它制得的太阳电池的功率比用 CVD 或 PVD 等技术形成的薄膜制得的太阳电池的效率要低。再加上薄膜在电解液中腐蚀等因素的影响，更加恶化了电池性能。所以要得到有使用价值的液态结太阳电池，还要在电沉积工艺条件上下功夫。

(3) 提高液态结转换效率的方法除了要提高镀层质量外，还要在电池结构，GaAs 电极表面修饰和涂覆盖层等方面多做研究。

结 论

(1) 首先, 对电共沉积装置的改进。去除了原实验装置中的盐桥, 将阴极和阳极平行放置在同一电解池中, 为了使阳极产物 Cl_2 气不对阴极沉积膜带来不良影响, 用一隔膜套将阳极套起来, 只允许导电离子通过而不允许 Cl_2 通过。这样不仅解决了盐桥导电性差的问题, 而且改变了原先阴极表面电场分布。原装置中用一端尖嘴(类似于鲁金毛细管)的盐桥, 且使尖嘴端接近阴极, 在阴极表面形成一球形电场分布。而要获得均匀沉积层, 就需要阴极表面电场分布非常均匀, 很显然在球形电场作用下得到的镀层不会比用平行电场得到的镀层更均匀。

在实验过程中, 对镀液组成及工艺条件进行了改进。原工艺条件采用的镀液浓度很稀, 这样会使整个电沉积过程处于浓差极化控制之下, 所获镀层不均匀。因此, 此次实验增大了电解液浓度。为了减弱浓差极化的影响, 增大极限电流, 在电沉积过程中采用了搅拌工艺。

总而言之, 通过对实验装置及电沉积工艺条件的改进, 本次实验获得了比较满意的结果, 在 GaAs 沉积膜较大的范围内获得 Ga: As 的平均原子比 0.93: 1.07, 接近 Ga、As 原子比 1: 1。

(2) 其次, 通过查阅资料, 选取了几种适合于做金-半接触的金属材料, 包括 Ni、Al、In、Au、Ag 等, 进行了肖特基结太阳电池的制作。

先制作了 MS 结构的肖特基结太阳电池, 经过多次实验未获得金-半接触特性。由于 MIS 结构中的绝缘层可以影响界面态; 可以在绝缘层中产生固定电荷; 可以影响载流子通过界面时的输运过程; 还可以引起或抑制界面处的化学反应, 达到减少界面复合和减少多数载流子热发射电流的作用, 因此改用 MIS 结构。

在 MIS 结构制作过程中先后选取了两种绝缘层材料 SiO 和 SiO_2 , 分别用真空蒸镀和电子枪蒸发的方法制得。所得的 SiO 沉积层质量较疏松, 且黏附性差, 使用这种绝缘层材料对金-半接触特性并没有改进。当用 SiO_2 做绝缘层材料, Ag 和 Au 做接触材料时, 获得了金-半接触的整流特性, 即形成了肖特基势垒。

由于在整个制作过程中影响因素太多, 致使这种肖特基结构的太阳电池没有输出功率。但无论如何, 肖特基整流特性的形成, 也足以证明用电沉积方法制备 GaAs 薄膜, 进而用其制成电池, 是非常有研究潜力的。

(3) 再次, 制作了液态结太阳电池。在原先实验中所应用的电解液是

S^2/S_2^{2-} ，由于该电解液中还原剂 S^2 的氧化性较强，所以不能在阴极完全被氧化，这样不可避免的引起 GaAs 电极的腐蚀反应，使反应体系变得越来越不稳定。

改用了 Se^2/Se_2^{2-} 溶液，该体系中还原剂 Se^2 的氧化性非常弱，很容易发生氧化反应，从而可以在很大程度上抑制 n-GaAs 电极的腐蚀，改善了电池的工作特性。但是由于该溶液的还原性很强，空气中的氧会使 Se^2 很快氧化，而使电解液失效，所以不能暴露在空气中，而必须在密封条件下进行反应。

在液态结太阳电池工作工程中，对电池性能的影响因素非常多，即使这样本实验中获得的电池的最大输出功率约 0.75%，填充因子约 0.445。

(4) 通过大量的实验研究，本实验在玻璃基片上获得了比较理想的 GaAs 薄膜材料，没有实现在聚酰亚胺 (PI) 薄膜上电沉积 GaAs 薄膜的设想。出现这一现象的原因是玻璃基片上的 SnO_2 导电薄膜是用化学气相沉积 (CVD) 方法制得的，导电薄膜与衬底的黏附性好，化学性质稳定；而 PI 膜上的 SnO_2 导电薄膜是物理气相沉积 (PVD) 方法制得的，导电薄膜与衬底黏附性差，而且在镀液中化学性质不稳定，很快就被腐蚀掉，使 PI 膜失去导电层，电沉积无法实现。如果 PI 膜上的 SnO_2 导电薄膜也是用 CVD 方法制作的，那么它的化学稳定性一定会大大提高，从而使得在 PI 膜上电共沉积 GaAs 成为可能。

在本课题的完成过程中，主要有如下创新之处：

1. 对电共沉积实验装置进行了改进，去除了导电盐桥，将阴阳两电极放于同一电镀槽中，并将阳极用隔膜套封住，阻止反应过程中生成的 Cl_2 向阴极扩散。通过扫描电子显微镜的测试发现镀层组成非常均匀，在整个扫描平面内 Ga: As 原子比接近 1: 1，镀层晶体颗粒分布很均匀，晶粒尺寸比用原方法得到的晶粒尺寸明显增大，使得该薄膜更加适合于制作器件。

2. 实现了在 GaAs 薄膜上肖特基势垒的制作。据目前所查到的资料，尚没有人在用电共沉积方法制备的 GaAs 薄膜上实现肖特基势垒的制作。由于各方面因素的限制，本实验没有制作出具有一定转换效率的肖特基势垒太阳电池，但肖特基势垒的成功制作，足可以说明用电共沉积方法制备 GaAs 薄膜进而制作出太阳电池是可行的。

3. 选用 Se^2/Se_2^{2-} 作为 GaAs 太阳电池的电解液，对于用电共沉积方法制备的 GaAs 薄膜制作的液态结太阳电池，采用溶液做电解液并用 Ru^{3+} 离子进行表面修饰尚属首次。本实验所获的液态结太阳电池的转换为 0.75%，填充因子 0.445，比张敬东等人所得的效率 high。

参考文献

- 1 [日]桑野幸德. 太阳电池及其应用. 钟伯强, 马英仁. 科学出版社, 1990: 1-9
- 2 R. C. Demattei, D. Elwell and R. S. Feigelson, The Synthesis of GaAs by Molten Salt Electrolysis. J. Of Crystal Growth, 1978, 43: 643-644
- 3 Masafumi Yamaguchi and Seiji Wakamatsu. Super-high Efficiency Solar Cell R&D Program in Japan. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1996: 9-11
- 4 M. Braun, V. Frese and J. Hilgarth et al. GaAs Solar Cells: Structure & Technology. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1992, 1:377-380
- 5 [日]渡进澈. 非晶态电镀方法与应用. 于维平等译. 北京航空航天大学出版社, 1992: 76-79
- 6 王成富, 荣殿禄, 刘秀云等. 硫化镉薄膜太阳能电池在模拟空间条件下的性能研究. 中国科学院长春应用化学研究所, 1-15
- 7 王成富, 刘秀云, 荣殿禄等. 硫化镉薄膜太阳能电池及其空间稳定性的研究. 中国科学院长春应用化学研究所, 1-29
- 8 樊玉薇, 李永祥, 吴冲若, 水溶液中阴极电沉积半导体 CdTe 薄膜性能的研究, 太阳能学报, 1998, 19(4): 426-428
- 9 S. Chandra and Neeraj Khare. Electro-deposited Gallium Arsenide Film I . Preparation, Structural, Optical and Electrical Studies. Semiconductor Science and Technology. 1987, 2:214-219
II. Electrochemical and Photoelectrochemical Solar Cell Studies. Semiconductor Science and Technology. 1987, 2:220-225
- 10 吴平. 用于太阳电池的 p-ZnTe/n-CdTe 异质结的研究. 半导体光电. 1993, 14(2): 161-166
- 11 刘恩科等. 光电池及其应用. 科学出版社, 1989, 226-255
- 12 陈庭金, 王书荣, 谢建等. 硅和砷化镓背场太阳能电池的理论和实验分析. 新能源. 1999, 21 (1) :31-35
- 13 Sumio Matsuda, Yasunari Yamamoto and Osamu Kawasaki. Japanese Space

- Solar Cell Activities GaAs and Si. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 1994, 1:42-47
- 14 J. J. Liou and W. W. Wong. Comparison and Optimization of the Performance of Si and GaAs Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1992, 28:9-28
- 15 John C. C. Fan. Promises of III-V Solar Cells. Solar Energy Materials. 1991, 23:129-138
- 16 高元恺, 叶奕镗. 太阳能电池原理与工艺. 哈尔滨工业大学出版社, 1983: 93-99
- 17 王季陶, 刘明登. 半导体材料. 高等教育出版社, 1990: 334-347
- 18 A. Heller and B. Miller. Some Recent Progress in Semiconductor-Liquid Junction Solar Cells. Electrochimica. Acta. 1980, 25:29-41
- 19 R. N. Pandey, K. S. Chandra Babu and O. N. Srivastava. High Conversion Efficiency Photoelectrochemical Solar Cells. Progress in Surface Science. 1996, 52(3):125-192
- 20 查全性. 电极过程动力学. 国防工业出版社, 1976:166-185
- 21 曾华梁, 吴仲达. 电镀基本原理与实践. 机械工业出版社, 1986:95-126
- 22 韩爱珍, 林逸青, 赵永春等. GaAs 薄膜电沉积机理的初探. 太阳能学报. 1997, 18 (6): 380-383
- 23 川崎元雄, 小西三郎, 土肥信康等. 实用电镀. 徐清发, 李国英, 潘晓燕. 机械工业出版社, 1985: 1-27
- 24 屠振密. 电镀合金原理与工艺. 国防工业出版社, 1993: 1-109
- 25 王鸿健. 电镀工艺学. 哈尔滨工业大学出版社, 1988: 154-176
- 26 电镀工艺手册编委会. 电镀工艺手册. 上海科学技术出版社, 1988: 1-27
- 27 章葆澄. 电镀工艺学. 北京航空航天大学出版社, 1983: 171-204
- 28 潘国兴. 化学反应式手册. 辽宁人民出版社, 1987: 341-344
- 29 管汀鹭. 电子显微术. 知识出版社, 1982: 30-32
- 30 J. I. Goldstein, D. C. Joy and D. E. Newbury et al. 扫描电子显微技术与 X 射线显微分析. 张大同. 科学出版社, 1988: 180-197
- 31 孙以材. 半导体测试技术. 冶金工业出版社, 1984: 7-29
- 32 华东化工学院分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组. 分析化学. 分析化学. 高等教育出版社, 1989: 327-334
- 33 王家骅, 李长健, 牛文成. 半导体器件物理. 科学出版社, 1983: 152-181

- 34 Steven G.Anderson, C.M.Aldao and G.D.WaddillS. Temperature-Dependent Al/GaAs(110) Interface Formation and Adatom Energy References. Physical Review. 1989,40(12):8305-8312
- 35 M.Vitomirov, A.Raisanen and S.Chang et al. Effect of Semiconductor Growth Method and Bulk Doping on Fermi Level Stabilization for Aluminum and Gold Contacts on n- and p-GaAs(100). J. of Electronic Materials. 1993, 22(1): 111-117
- 36 D. Mao, M. Santos, M. Shayegan and A. Kahn et al. Formation of Interfaces between In and Au and GaAs(100) Studied with Soft-x-ray Photoemission Spectroscopy. Physical Review B. 1992, 45(3):1273-1283
- 37 M.Nathan, Z.Shoshani and G.Ashkinazi et al. On the Temperature Dependence of the Barrier Height and the Ideality Factor in High Voltage Ni-nGaAs Schottky Diodes. Solid-State Electronics. 1996, 39(10):1457-1462
- 38 H. T. Wang, L. B. Chang and S. T. Chou et al. High Barrier Ag, Al, Au, Pt/InGaAs Schottky Diodes, Proceedings of the International Conference on Microelectronics. 1997, 1:303-308
- 39 Steven G.Anderson, C.M.Aldao and G.D.Waddill. Temperature-Dependent Al/GaAs(110) Interface Formation and Adatom Energy References. Physical Review. 1989, 40(12):8305-8312
- 40 S. Arulkumaran, J. Arokiaaraj and N. Dhamarasu et al. On the Enhancement of Effective Barrier Height in Ti/n-GaAs Schottky Barrier Diode. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1996, 119(4):519-522
- 41 M. Schüßler, T. Satzner and C. I. Lin. Electrochemical Deposition of Pb, Ti, and Ge for Applications in GaAs Technology, J. of Electrochemical Society. 1996, 143(4):L73-L75
- 42 H. Sharda. High-Temperature Aging Studies on Ru/n-GaAs Schottky Contacts. Semiconductor Science and Technology. 1996, 11:221-225
- 43 A. Singh, G. Aroca and L. Velasquez. Effect of RF Power on the Characteristic Parameters of W/n-GaAs Schottky Contacts Fabricated by RF Sputtering. Defect and Impurity Engineered Semiconductors and Devices Materials Research Society Symposium Proceeding. 1995, 378:823-828

- 44 J. L. Freeouf and J. M. Woodall. Metal/ (100) GaAs Interface: Case for a Metal-Insulator-Semiconductor-Like Structure. *Applied Physical Letters*. 1990, 56(1):69-71
- 45 刘恩科, 朱秉升. 半导体物理学. 上海科学技术出版社, 1984:156-169
- 46 Allen J. Bard. Design of Semiconductor Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion. *J. of Physical Chemistry*. 1982, 86:172-177
- 47 Ю. Я. 古列维奇, Ю. Б. 波利斯科夫著. 半导体光电化学. 彭瑞伍译. 科学出版社, 1989: 103-157
- 48 Alex Zunger, S. Wagner and P. M. Petroff. New Materials and Structures for Photovoltaics. *J. of Electronic Materials*. 1993, 22(1):3-16
- 49 A. Heller and B. Miller. Some Recent Progress in Semiconductor-Liquid Junction Solar Cells. *Electrochimica. Acta.*. 1980, 25:29- 41
- 50 Mark E. Orazem and John Newman. Mathematical Modeling of Liquid-Junction Photovoltaic Cells.
I. Governing Equations. *J. of Electrochemical Society*. 1984, 131(11): 2569-2574
II. Effect of System Parameters on Current-Potential Curves. *J. of Electrochemical Society*. 1984, 131(11):2574-2582
III. Optimization of Cell Configurations. *J. of Electrochemical Society*. 1984, 131(11):2582-2589
- 51 P. Allongue, H. Cachet and G. Horowitz. Detailed Analysis of a Redox Stabilized Liquid Junction Solar Cell, Application to the n-GaAs/($\text{Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$) Cell. 1983, 130(12):2352-2357
- 52 Ronald H. Wilson. A Model for the Current-Voltage Curve of Photoexcited Semiconductor Electrodes. *J. of Applied Physics*. 1977, 48(10): 4292-4297
- 53 W. D. Johnston, H. J. Leamy and B. A. Parkinson et al. Effect of Ruthenium Ions on Grain Boundaries in Gallium Arsenide Thin Film Photovoltaic Devices. *J. of Electrochemical Society*. 1980, 127(1):90-95
- 54 Chris M. Gronet and Nathan S. Lewis. Systematic Studies of the Semiconductor/Liquid Junction: n-Gallium Arsenide Phosphide Anodes in Aqueous $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$ Solutions. *J. of Physical Chemistry*. 1984, 88: 1310-1317

- 55 Rommel Noufi and Dennis Tench. High-Efficiency GaAs Photoanodes. J. of Electrochemical Society. 1980, 127(1):188-190
- 56 Bruce J. Tufts, Ian L. Abrahams and Louis G. Casagrande. Studies of the n-GaAs/KOH- Se_2^{2-} - Se^{2-} Semiconductor/Liquid Junction. J. of Physical Chemistry. 1989, 93:3260-3269
- 57 Duli Mao, Kang-Jin Kim and Arthur et al. On the Sigmoidal Shape of Current-Voltage Curves of Photoelectrochemical Solar Cells. J. of Electrochemical Society. 1995, 142(6):1869-1873
- 58 Bruce J. Tufts, Ian L. Abrahams and Patrick G. Santangelo et al. Chemical Modification of n-GaAs Electrodes with Os^{3+} Gives a 15% Efficient Solar Cell. Nature. 1987, 326:861-863
- 59 A. Heller, B. Miller. 7.3% Efficient Thin-Film Polycrystalline n-GaAs Semiconductor Liquid Junction Solar Cell. J. of American Chemical Society. 1979, 101(25):7633-7634
- 60 Sharon R. Lunt, Louis G. Casagrande and Bruce J. Tufts et al. Studies of Polycrystalline n-GaAs Junction: Effects of Metal Ion Chemisorption on the Photoelectrochemical Properties of n-GaAs/KOH- Se^{-2-} , n-GaAs/ CH_3CN - Fe^{+0} , and n-GaAs/Au Interface. J. of Physical Chemistry. 1988, 92:5766-5700
- 61 Ian L. Abrahams, Bruce J. Tufts and Nathan S. Lewis. Coordination Chemistry of Semiconductor Photoelectrodes: Reactions of Etched n-GaAs with Co(III) Complexes. J. of American Chemical Society. 1987, 109:3472-3474
- 62 Gail N. Ryba, C. N. Kenyon and Nathan S. Lewis. Effects of Metal Ion Chemisorption on GaAs Surface Recombination: Picosecond Luminescence Decay Measurements. J. of Physical Chemistry. 1993, 97:13814-13819
- 63 B. A. Parkinson, A. Heller and B. Miller. Enhanced Photoelectrochemical Solar-Energy Conversion by Gallium Arsenide Surface Modification. Applied Physical Letters. 1978, 33(6):521-523
- 64 B. A. Parkinson, A. Heller and B. Miller. Effects of Cations on the Performance of the Photoanode in the n-GaAs/ K_2Se - K_2Se_2 -KOH/C Semiconductor Liquid Junction Solar Cell. J. of Electrochemical Society. 1979, 126(6):954-960

- 65 K Rajeshwar. Materials Aspects of Photoelectrochemical Energy Conversion. J. of Applied Electrochemistry. 1985, 15:1-22
- 66 Arthur B.ellis, Jeffrey M.Bolts and Steven W. Kaiser et al. Study of n-Type Gallium Arsenide- and Gallium Phosphide- Based Photoelectrochemical Cells. Stabilization by Kinetic Control and Conversion of Optical Energy to Electricity. J. of American Chemical Society. 1977, 99(9):2848-2854
- 67 Allen J. Bard, Andrew B. Bocarsly and Fu-Ren F. Fan et al. The Concept of Fermi Level Pinning at Semiconductor/Liquid Junctions. Consequences for Energy Conversion Efficiency and Selection of Useful Solution Redox Couples in Solar Devices. J. of the American Chemical Society. 1980, 102(11):3671-3677
- 68 A. Kraft, B. Gorig and K. H. Heckner. ITO-Coated n-GaAs Electrodes for Photoelectrochemical Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1994, 32:151-158
- 69 K. Rajeshwar. Materials Aspects of Photoelectrochemical Energy Conversion. J. of Applied Electrochemistry. 1985, 15:1-22
- 70 A. Golan, J. Bregman and Y. Shapira. Fabrication and Properties of Indium Oxide/n-GaAs Junctions. J. of Applied Physics. 1991, 69(3):1494-1500
- 71 Rommel Noufi, Dennis Tench and Leslie F. Warren. Protection of n-GaAs Photoanodes with Photoelectrochemically Generated Polypyrrole Films. J. of Electrochemical Society. 1980, 127(10):2310-2311
- 72 K. Rajeshwar. Regenerative Photoelectrochemical Cells Using Polymer-Coated n-GaAs Photoanodes in Contact with Aqueous Electrolytes. J. of Electro-chemical Society. 1983, 130(1):38-43
- 73 II -Kwang Kim, Seung- II Jeong and Gi-Su Oh. Photoelectrochemical Characterization of GaAs and Doped Fe_2O_3 Semiconductive Electrodes. Proceedings of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Part1(of2), 1997:P581-584
- 74 S. Menezes, A. Heller and B. Miller. Metal Filmed-Semiconductor Photo-electrochemical Cells. J. of Electrochemical Society. 1980, 127(6):1268-1273

- 75 G. Campet, C. Puprichitkun and Z. W. Sun. Protection of Photoanodes Against Photocorrosion by Surface Deposition of Oxide Films. J. of Electroanalytical Chemistry. 1989, 269:435-445
- 76 Sandro Cattarin and Marco M. Musiani. Characterization and Processing of Bipolar Semiconductor Electrodes in a Dual Electrolyte Cell. J. of Electrochemical Society. 1995, 42(11):3786-3792

攻读硕士学位期间发表的论文

- 1 李浴春, 王喜莲, 韩竞科, 韩爱珍, 高元恺. InGaAs 薄膜电共沉积研究. 电化学. (已录用)
- 2 李浴春, 王喜莲, 韩竞科, 韩爱珍, 高元恺. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 薄膜电沉积. 第二十四届全国化学与物理电源学术年会. (已录用)
- 3 王喜莲, 李浴春, 韩竞科, 韩爱珍, 高元恺. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 薄膜电沉积及其性能研究. 材料研究学报. (已录用)

致 谢

本论文是在导师韩爱珍教授和高元恺教授的悉心指导下完成的。两位导师渊博的学识、严谨的治学态度、艰苦朴素的作风使我受益匪浅，在顺利完成了设计任务的同时学习到了大量的新知识和做人、做事、做学问的道理。在此我向两位导师致以衷心的感谢。

同时，在毕业设计的最后阶段，物理实验室的殷丰田师傅在我进行 GaAs 薄膜肖特基结制作工艺时，给我提供了很大的方便，提出了不少好的建议。

在实验的初期，我得到了楮德威教授的耐心指导，使本实验最初进展得比较顺利。另外，本实验中的很多问题在与韩竞科同学的探讨中得到顺利解决。在此，向上述所有的老师和同学表示最诚挚的谢意。

二 000 年七月三日