

摘要

本文首先介绍了用电共沉积技术制备 GaAs 薄膜的方法,研究了沉积 GaAs 薄膜过程中的影响因素,如 Ga^{3+} 和 AsO_4^{3-} 浓度及浓度比、溶液 PH 值、电流密度、搅拌等,确定了最佳工艺条件 $\text{Ga}^{3+} 8\text{g/L}$, $\text{AsO}_4^{3-} 8\text{g/L}$, PH 1-2, 电流密度 7mA/cm^2 , 温度为室温。得到了原子比为 $\text{Ga}:\text{As}=0.93:1.07$ 的 GaAs 薄膜,并对 GaAs 薄膜的性质进行了一定的研究,其中包括薄膜组成、形貌、透射率、导电类型、I-V 特性等。

其次,介绍了 GaAs 肖特基结太阳电池的制作过程,影响肖特基结太阳电池效率的一些因素,如热发射、隧道效应等。分别选用了 Al、Ni、Ag、In 等金属制作 MS 结构肖特基结太阳电池。又应用 Au、Ag 和 In 等金属制作 MIS 结构肖特基结太阳电池,发现 MIS 结构的性能明显优于 MS 结构,并且 MIS 结构取得了一定的势垒。但由于影响太阳电池效率的因素非常多,所以尚没有获得一定的输出功率。

再次,研究了液态结太阳电池的性能,通过采用 $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$ 溶液使 GaAs 薄膜太阳电池的输出效率比应用 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ 溶液有明显的提高。由于实验条件的限制,不能将操作台很好的密封,所以溶液很快氧化,使液态结太阳电池不能有效的工作,即使这样,我们获得的液态结太阳电池的最高效率可达 0.75%, 填充因子为 0.445。

关键词 电共沉积; 太阳能电池; 肖特基势垒; 光电化学; GaAs 薄膜

Abstract

First, the preparation of GaAs film using electro-deposition technology was described in this paper. By study on the effect factors in the deposition process, such as the concentration of Ga^{3+} and AsO^+ ions, $\text{Ga}^{3+}:\text{AsO}^+$ concentration rate, PH of the solution, current density, stirring, etc and we obtained the optimum process condition $\text{Ga}^{3+}8\text{g/L}$, $\text{AsO}^+8\text{g/L}$, PH 1-2, current density 7mA/cm^2 , temperature, and obtained Ga: As=0.93: 1.07. We also studied many properties of the GaAs film, including constitution, appearance, transmission rate, conduction type, I-V characteristic and so on.

Second, the preparation of the Schottky junction and some factors, such as heat emission, tunnel effect were described. In order to make the MS construction Schottky solar cells, Al, Ag, Ni, In were used as Schottky contact. Then the construction is improved by adding a thin insulating layer between the metal and GaAs film. The Schottky barrier is obtained. The experimental results showed that the property of the MIS construction GaAs solar cell is better than that of the MS'. But no photovoltaic effect was detected, due to many factors in the system. But the Schottky barrier is formed exactly between the metal and GaAs film, which testify that using electro-deposition technology to make GaAs film solar cell could be successful.

And last, the character of the liquid junction solar cell (namely photoelectrochemical solar cell) was studied. By using the $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$ solution, the much better result is obtained than using the $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ solution. Because of the limited of the experimental condition, the operating system couldn't be sealed strictly, the solution is oxidized rapidly. So the liquid junction solar cell could work only in short time. The maximal output efficiency of the cell is 0.75%, the fill factor is 0.445.

Key Word: solar cell ; electro-deposition ; Schottky barrier ; photoelectrochemical; GaAs film

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第 1 章 绪 论	1
1.1 太阳能电池的优点	1
1.2 国内外研究现状	2
1.3 本课题的目的和意义	3
1.4 太阳电池的分类及工作原理简介	5
1.4.1 太阳电池分类	5
1.4.2 表面势垒太阳电池的发电原理	6
1.4.3 固态结与液态结太阳电池的比较	6
1.5 电沉积工艺简介	7
1.5.1 基本知识	7
1.5.2 过电位	9
1.6 本课题的主要研究内容	14
1.7 本章小结	14
第 2 章 GaAs 薄膜制备	15
2.1 电共沉积 GaAs 原理	15
2.1.1 电沉积的基本方程式	15
2.1.2 电沉积合金的条件	17
2.2 电共沉积实验方案的设计	19
2.3 实验	20
2.3.1 溶液的配制	20
2.3.2 电极的处理	20
2.3.3 电沉积的实验装置	21
2.4 影响电共沉积薄膜成分的因素	22
2.5 本章小结	24
第 3 章 GaAs 薄膜的测试与分析	26
3.1 GaAs 薄膜的结构与组分的分析	26
3.2 导电类型的测量	29
3.3 GaAs 薄膜的透射系数	30
3.4 半导体 GaAs 薄膜与衬底间的 I-V 特性	32
3.5 电阻率的测试	33

3.6 本章小结	34
第 4 章 GaAs 肖特基结太阳能电池的研究	35
4.1 肖特基结太阳能电池接触材料的选择	35
4.2 肖特基势垒中载流子的输运机构	36
4.3 肖特基结太阳能电池的制作	37
4.3.1 MS 结构肖特基太阳能电池的制作	37
4.3.2 MIS 结构肖特基结太阳能电池的制作	39
4.3.3 M-I-S 界面	41
4.4 肖特基结势垒的测试	42
4.5 肖特基势垒电池特性的测试	43
4.6 本章小结	45
第 5 章 液态结太阳能电池的研究	47
5.1 液态结太阳能电池工作原理及数学模型	47
5.1.1 液态结太阳能电池工作原理	47
5.1.2 液态结太阳能电池数学模型	49
5.2 液态结太阳能电池的制作过程	53
5.2.1 材料选择	53
5.2.2 结构设计	53
5.2.3 电解液的选择	55
5.2.4 液态结太阳能电池制作过程	55
5.3 液态结太阳能电池转换效率的测试	57
5.4 影响液态结太阳能电池性能的因素	59
5.5 提高转换效率的方法	60
5.5.1 电极表面修饰	60
5.5.2 电极表面增加覆盖层	61
5.5.3 采用新的结构	61
5.6 本章小结	63
结 论	64
参 考 文 献	66
攻读硕士学位期间发表的论文	73
致 谢	74

第 1 章 绪 论

1.1 太阳能电池的优点

在当今时代,随着人类文明的发展,消耗的能源也随之增加。迄今大部分能源都是当初自然界生长的木材,后来变为煤、石油。这些资源都是不可再生的,它们总有一天会被消耗殆尽。另外,随着净化环境的呼声日益增长,越来越需要干净、无污染的資源去产生电和燃料。在这种观点的支持下,太阳能是唯一的不可耗尽、无污染且不导致全球变暖的能源。

太阳电池具有如下优点^[1]:

(1) 与人类的历史相比太阳具有长得多的寿命,所以对于人类来说几乎是无限的能量;

(2) 太阳光大约以 40G cal/s 的功率倾注于地球,30 分钟赐予的能量估计就能满足全世界一年的能源消耗量,给予了地球大量的能源;

(3) 太阳能不会造成公害;

(4) 太阳电池能够在使用现场就能从太阳光获得能量。

所以在替代能源的开发中特别引起人们注意的是能直接从太阳能得到电的太阳电池。地球表面太阳光谱范围大致为 $0.25\text{--}3.0\mu\text{m}^{[1]}$,太阳能转换器件可以将太阳能转换成为电能、热能等。所以太阳电池具有非常广阔的应用前景。

目前太阳电池的种类非常多,用途广泛。由于选用的材料各异,其转换效率差别较大,如表 1-1 所示^[2, 3, 4]:

表 1-1 太阳电池转换效率

Table 1-1 The exchange efficiency of solar cell

材料	效率
单晶硅	17-24.4%
非晶硅	5-18.7%
多晶硅	14.2-18%
GaAs	24-28%
GaAs-GaAlAs	>30%
InP	22%

1.2 国内外研究现状

总的来说,研究太阳能电池的历史并不太长,大约是几十年左右。而用电镀方法制备太阳能电池材料的就更少了^[5]。1980年 Bosol 报导了把 $85\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光入射到一种肖特基结构的材料上,即:

$$h\nu \rightarrow \text{Au}(100\text{\AA})/\text{n-CdTe}/\text{ITO 玻璃}$$

该结构得到的 $V_{oc}=0.53\text{V}$, $I_{sc}=3.3\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=0.4$, $\eta=0.8\%$ (面积 $A=0.02\text{cm}^2$)。之后,市原等报告了掺杂 In 的 n-CdS 和掺杂 Sb 的 p-CdTe 制成的异质结材料,结构为:

$$h\nu \rightarrow \text{n-CdS}(0.7\mu\text{m})/\text{p-CdTe}(1.2\mu\text{m})/\text{Cu 板}$$

此结构中,得到转换效率 $\eta=0.4\%$ ($A=0.3\text{mm}^2$)。Rod 等在掺杂了 p 型 As 和 n 型 In 的相同 CdTe 组成材料上获得了太阳能转换效率 $\eta=1.1\%$,该材料的具体结构为:

$$h\nu \rightarrow \text{ITO 玻璃}/\text{n-CdTe}/\text{p-CdTe}/\text{Te 镀层}$$

1982年 Fulop 等获得了转换效率为 $\eta=8.65\%$ ($A=0.02\text{cm}^2$)、 $\eta=6.2\%$ ($A=1\text{cm}^2$)材料结构。该结构在基体上电镀 Cd 后,再镀 $4\mu\text{m}$ 厚的 CdTe,然后在 300°C 条件下加热 1 小时用以除去 CdTe 中的缺陷,在表面形成氧化物。再蒸镀 $100\text{\AA}$ 的 Au,最后在 20% 的 KOH 溶液中浸渍形成肖特基结构,即:

$$h\nu \rightarrow \text{Au}/\text{n-CdTe}/\text{Cd 镀层}$$

1984年 Bosol 制备了下面这种异质结构的材料:

$$h\nu \rightarrow \text{ITO 玻璃}/\text{n-CdS}/\text{p-CdTe}/\text{Au}$$

用 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的入射光照射, $V_{oc}=0.73\text{V}$ 、 $I_{sc}=20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $\text{FF}=0.64$,当面积 $A=0.02\text{cm}^2$ 时, $\eta=9.35\%$, $A=4.4\text{cm}^2$ 时, $\eta=8.1\%$ 。测试中发现材料面积越大效率越低,这主要是上电极和背电极产生了串联电阻所致。

其实用电镀方法制备的太阳能电池的性能并不一定比用其它方法制备的太阳能电池的性能差。1976年松下电器公司研制的 CdS/CdTe 型太阳能电池转换效率 $\eta=8.7\%$,1983年提高到 $\eta=12.8\%$ ($A=0.78$)、 $\eta=8.5\%$ ($A=498\text{cm}^2$)。另一种是采用辉光放电法把氢掺杂到非晶态硅中,可以控制价电子。这种方法制备的 $\alpha\text{Si-H}$ 太阳能电池转换效率在 1980 年达到 $\eta=6\%$,1981 年最大效率 $\eta=13\%$,当面积 $A=100\text{cm}^2$ 时, $\eta=9.7\%$ 。用电镀方法制备的太阳能电池不但设备简单,周期短,造价低廉,而且转换效率高,是制备太阳能电池的一种理想的方法。

在 1980 年 Chandra 和 Pandey 成功的制备出 CdSe 薄膜,随后 Chandra 等

又在 1985 年和 1986 年研制出 WSe_2 和 CuInSe_2 。

在我国早在 1970 年, 长春应用化学研究所就开始了 CdS 太阳电池的研制工作^[6, 7]。该电池在 AM1.5, 面积 6cm^2 条件下, 效率已达到 5%。当采用可溶性聚酰亚胺薄膜对该太阳电池进行封装时, 该电池及封装材料基本上能够满足空间条件的要求, 是作为未来宇宙能源的理想材料之一。1993 年, 半导体杂志报道了 p-ZnTe/n-CdTe 异质结薄膜太阳电池的研究^[8]; 1998 年太阳能学报报道了在 ITO 透明导电玻璃基底上从水溶液中电沉积半导体 CdTe 薄膜及性能的研究^[10], 由此可见, 人们已经注意到电共沉积方法的优越性。

1986 年, 国外首次报导了利用电共沉积工艺来制备多晶 GaAs 薄膜, 这是一种设备简单、流程短、耗能少的工艺, 用它制备 GaAs 薄膜及太阳电池有可能大大降低电池的成本。S. Chandra 等第一次用此法沉积出 GaAs 多晶薄膜 ($\text{Ga}_{1.04}\text{As}_{0.96}$), 并测量了薄膜的电学性质、光电化学效应、能带位置等^[9]; R. C. demattei 等从熔融状态的电解液中也用电共沉积的方法制备出 GaAs 薄膜^[11]; 但用此薄膜来制作 GaAs 多晶薄膜太阳电池的研究工作, 目前国内外报导很少。从发展的观点, GaAs 太阳电池是 Si 太阳电池的主要竞争对手, 尤其是在空间应用方面。 GaAs 多晶薄膜太阳电池有可能成为高效率低成本的太阳电池。它的研制成功, 定会推动 GaAs 太阳电池的应用。

1.3 本课题的目的和意义

太阳电池是人造卫星的主要能源, 长期以来使用的太阳电池都是硅单晶太阳电池, 但是由于硅材料的固有限制 (禁带宽度窄, 载流子迁移率低等), 使得硅太阳电池在空间应用方面受到一定的影响 (转换效率低, 抗辐射性能差)。经过人们不断地研究发现, 与硅太阳电池相比, GaAs 太阳电池有许多优点^[12, 13, 14, 15]。

1、 GaAs 的禁带宽度在室温下为 1.43eV , 比 Si 的大 (Si 为 1.1eV), 太阳电池的转换效率与电池材料禁带宽度的关系表明 GaAs 是制作太阳电池的最佳材料之一, GaAs 太阳电池的转换效率比 Si 太阳电池要高。

2、与 Si 太阳电池相比, GaAs 太阳电池的高温特性好, 即在高温下工作, GaAs 太阳电池的效率降低比 Si 太阳电池要少。

3、用硅单晶作光吸收材料时要使入射来的 AM2 (即大气质量 $\text{air mass} = 2$) 的光中大部分波长的光能很好地几乎全部吸收, 则厚度需要 $100\mu\text{m}$ 左右。对

GaAs 单晶材料, 厚度只需 $1\mu\text{m}$ 左右就可以全部吸收 AM2 中的大部分波长的光子。

4、当入射光被构成光电池的材料吸收后, 产生的光生电流在光吸收材料中流过时, 因为材料具有一定的电阻率, 所以就会有一定的内阻, 构成电池的串联电阻的一部分。实验表明, 在一般情况下, 1cm^2 大小的光电池, 在一个太阳照射条件下, 电池的内阻不能超过零点几欧姆, 如果超过, 电池的负载就要下降。这意味着, 如果光吸收材料的有效吸收长度是 $1\mu\text{m}$, 材料的电阻率可以高到 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$; 而光吸收材料的有效吸收长度为 $100\mu\text{m}$ 时, 材料的电阻率要求为 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 或更低。

5、在硅太阳电池中, 厚度小于 $500\mu\text{m}$ 时, 短路电流随厚度的减小而降低, 这是由于厚度的减小使透光损失增大所造成的; 而对砷化镓电池, 厚度小于 $3\mu\text{m}$ 时才开始有电流损失。由于砷化镓是直接带隙半导体, 当入射光波长 λ 小于它的本征吸收长波限时, 它的吸收系数随波长的变化一开始就呈现出突然的变得很大, 因而很薄的一层内光便被基本吸收, 而硅是间接带隙半导体, 在太阳光谱的大部分中, 吸收系数都很低, 因而光要在表面下较深的地方才能被基本吸收。据计算制作相同面积的太阳电池所用的 Si 材料的质量为 GaAs 材料的 40 倍^[16]。

卫星上装有这种质量大, 转换效率相对较低的 Si 太阳电池, 会给发射工作带来很多麻烦, 且耗费很大。为了解决这一问题, 促进航天事业的发展, 需要研制能适合航天应用的、性能稳定的、质量轻、价格低的太阳电池。因此, 我们选种了比 Si 材料更有竞争力的 GaAs 材料。

目前, GaAs 材料一般情况下是采用液相外延法, 气相外延法, 分子束外延法等制备的, 这些制备 GaAs 材料的方法已发展得比较成熟。但是存在设备复杂, 工艺过程复杂, 耗能大, 毒性大, GaAs 材料成本高等缺点^[17]。

正是由于 GaAs 材料有很多优点人们喜欢应用它, 但材料的成本限制了这一趋势。因此从电共沉积工艺本身特点及电共沉积合金的条件出发, 在此提出用电共沉积方法来制备 GaAs 薄膜。采用电共沉积方法制备 GaAs 薄膜设备简单, 工艺条件容易控制, 能够大大简化 GaAs 的生长过程, 降低成本。值得一提的是应用电共沉积 GaAs 薄膜如能制作成具有一定效率的适合空间应用需要的太阳电池, 将大大降低太阳电池的成本和发射卫星时的耗能 (因为太阳电池质量减小), 且给卫星工作时提供更优质的能源, 这将对航天事业的发展有着非常重大的意义。

因此本课题的主要目的就是, 继续探索电共沉积 GaAs 薄膜的工艺条件,

提高液态结太阳电池的工作效率，制作肖特基势垒太阳电池。

1.4 太阳电池的分类及工作原理简介

1.4.1 太阳电池分类

太阳电池的分类按不同的形式可有不同种分法，此处根据太阳电池的组成进行分类，如图 1-1 所示^[2]：

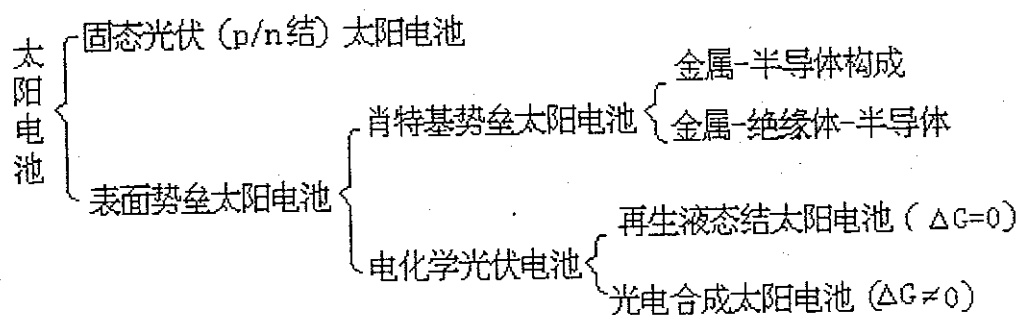


图 1-1 太阳电池分类

Fig 1-1 The sorts of the solar cell

固态光伏太阳电池，即 p/n 结太阳电池，在此不进一步论述。

表面势垒太阳电池的特点是只使用一块半导体材料，光生伏特效应主要来源于这块半导体的表面势垒区^[11]。按形成表面势垒的材料区分，表面势垒光电池有两种基本类型，一类是全固体状态的电池，另一类是电解质-固体电池。全固态电池用金属-半导体 (M-S) 或金属-绝缘体-半导体 (M-I-S) 构成，通常称肖特基势垒光电池。电解质-固体电池由液体-半导体构成，称为电化学光伏电池 (EPC)。

液态结太阳电池又可分为^[2]：

- a. 再生液态结太阳电池 ($\Delta G=0$) (太阳能转换为电能)
- b. 光电合成太阳电池 ($\Delta G \neq 0$) (太阳能转换为化学能)

1.4.2 表面势垒太阳能电池的发电原理

表面势垒太阳能电池无论是固态结还是液态结太阳能电池其发电原理是一样的，都是利用光通过介质（金属或电解液）入射到半导体时所引起的光电效应。当具有适当能量的光子入射于半导体时，光与构成太阳能电池的半导体材料相互作用产生电子和空穴（因失去电子而带正的电荷）对。如果半导体与介质层（金属或电解液）间存在势垒，将产生的电子和空穴对分离开来，那么当外接导线时则可将产生的电荷转移走，形成电能。表面势垒太阳能电池工作前后的势垒如图 1-2 所示^[2]，固态结和液态结太阳能电池具体的工作原理将分别在第四章和第五章进行介绍。

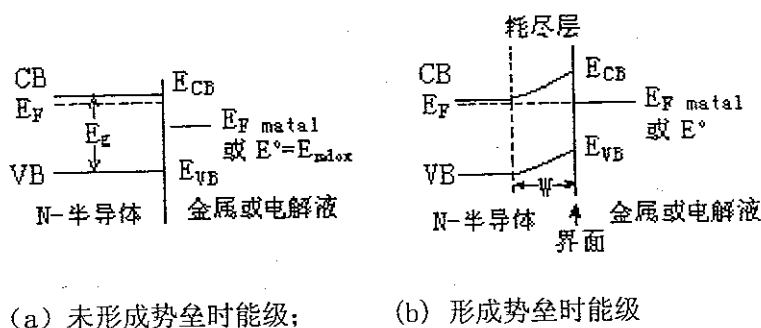


图 1-2 组成太阳能电池的势垒变化情况

Fig 1-2 The change of the barrier after constitute the solar cell

1.4.3 固态结与液态结太阳能电池的比较

固态结太阳能电池相对于液态结电池具有效率高和可靠性高的优点。而液态结太阳能电池的优点是便宜，制作工序简单只需将光敏感的半导体浸入电解液即可，所以制作起来非常容易。由图 1-3 可以看出^[18]。液态结太阳能电池的制作过程中省略了固态结太阳能电池制作过程中复杂的工艺过程，如减反射层、正面金属化、绝缘层、掺杂、扩散等过程，而仅仅增加了电解液、石墨辅助电极和塑料绝缘体。因此，液态结太阳能电池相对于固态结太阳能电池成本更低。但是从目前的研究结果表明液态结太阳能电池的转换效率仍不如固态结太阳能电池的高。固态结和液态结各方面的比较，如表 1-2 所示^[19]。

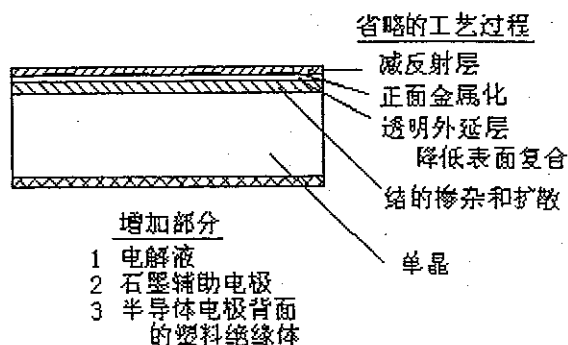


图 1-3 肖特基结太阳能电池结构与与
液态结太阳能电池工艺过程比较

Fig 1-3 Construction of the Schottky solar cell and
compare the process with liquid junction solar cell

表 1-2 固态结和液态结太阳能电池比较

Table 1-2 Compare liquid junction solar cell with solid junction solar cell

	固态结太阳能电池	液态结太阳能电池
材料合成	昂贵	相对比较便宜
材料制作	昂贵	相对便宜
结的形成	困难	相对简单
常规转换效率	高（在有些器件中可达 $\geq 20\%$ ）	适中（染料敏感电池中 $> 7\%$ ）
在原处储能	不可能	可以
电池的稳定性	稳定	对溶液适当调整后可稳定存在
经济学角度分析 的可行性	可行，但是普通电气花费 的 10 倍左右	是可行的，比固态结要 便宜一个数量级

1.5 电沉积工艺简介

1.5.1 基本知识

1. 电沉积 所谓电沉积，即电镀，实际上是将直流电通入有一定组成的电

解质溶液,从而发生电化学反应(在电极和溶液之间的界面上进行的氧化还原反应)实现金属等在镀件表面上的沉积过程。电沉积过程在最简单的情况下也必须经过三个主要的步骤^[20]:首先,镀液中的水化金属离子或络离子,通过某种方式从溶液内部转移到镀件附近的液层中去。然后,在电场的作用下去掉它周围的水化层或配位体层,从阴极上得到电子,生成金属原子。最后,金属原子排列成金属晶体形成沉积层。

2. 电沉积装置的三个组成部分^[21]:

- (1) 供给电能的直流电源和联接电极的导线,这部分称为外电路;
- (2) 能传导电流并具有一定组成的电镀溶液;
- (3) 与电镀液相接触的两个电极。

其中在电流通过电镀溶液时,发生氧化反应的电极为阳极,发生还原反应的为阴极。电沉积装置的三个组成部分相互联系,缺一不可^[20]。

进行电沉积时,电流在电镀槽的内部和外部流通,构成回路。可是这种回路和一般的回路不同,它存在着两种不同的导体,金属导体和电解质溶液导体。在金属导体中可以移动的电荷是电子,电流的方向与电子流动方向相反;电解质溶液导体中可以移动的电荷是正离子和负离子。电流通过时,正、负两种离子向相反的方向移动。

3. 电沉积过程动力学

在电沉积过程中因为电子一般不能自由进入水溶液中,所以要使电流能在整个回路通过,必须在两个电极的金属-溶液界面处发生有电子参与的化学反应,这就是电极反应。在电镀槽中进行的反应实质是氧化-还原反应,它和一般的氧化-还原反应的区别是^[20]:该氧化还原反应是在不同的场所进行的,即氧化反应发生在阳极,还原反应发生在阴极。

当我们把一种金属浸入电解质溶液时,金属表面的离子,由于受到微偶极水分子的作用,将发生水化。如果水化时所产生的能量足以克服金属晶格中的离子与电子之间的引力时,则一些金属离子将脱离金属,进入与金属表面相接触的溶液,而金属晶格上的电子,则保留在金属上。如果金属离子的水化作用不足以克服金属晶格中的离子与电子之间的引力时,则金属表面可能从溶液中吸附一部分正离子。

无论哪一种情况都会造成金属-溶液界面两侧的电荷过剩,前一种情况是金属表面荷负电,与金属相接触的溶液一侧荷正电;后一种情况,金属表面荷正电,溶液一侧荷负电,这样就会在金属-溶液界面上形成了所谓的双电层^[21]。

由于离子的热运动以及同性电荷离子之间的排斥作用,使得双电层两侧的电荷不可能非常规则地排列,而是具有分散的结构。可是,只要金属-溶液间

离子的转移达到平衡,双电层两侧的电荷数是稳定的。此时,有多少金属离子从金属上溶解下来,也同样有那么多金属离子沉积上去。也就是说,在金属与溶液间保持一定的电位差,这种电位差称为电极的平衡电位。

金属电极处在平衡状态时,金属原子溶解为金属离子的速率与金属离子沉积为金属原子的速率相等,电极金属和溶液两侧的电荷密度不变,电极电位为一定值。可是,当有电流通过电极时,电极的平衡状态遭到破坏。与电源负极相联的电极(阴极)电子非常充足,因而金属离子还原的速率远远大于金属离子氧化的速率,整个电极反应表现为金属离子的还原;而与电源正极相联的电极(阳极)电子非常缺乏,因而金属离子氧化的速率远远大于金属离子还原的速率,整个电极反应表现为金属原子的氧化。如果在电镀过程中,电荷运动的每一个环节(电子流动、电极反应、离子移动)都很顺利,即由电源压送阴极上的电子,能被电极反应全部吸收,被电源从阳极汲走的电子,能从电极反应得到补充,则金属电极和溶液两侧的电荷密度仍可以保持不变,电极电位也不会改变。但在实际过程中,电荷运动的各个环节完全不受阻的情况是很少的。多数情况下,由金属离子获得电子变为金属原子或由金属原子失去电子变为金属离子,以及金属离子从溶液内部转移到金属表面或从金属表面转移到溶液内部,所有这些过程都可能会有阻力,有时金属表面钝化也会产生阻力。如果在阴极过程中出现一些阻力,则由电源压送到阴极的电子不能被电极反应完全消耗,从而造成阴极上的电子积累,与平衡电位相比较,阴极电位变得更负。反之,如果在阳极过程中出现一些阻力,则被电源从阳极汲走的电子不能从电极反应得到补充,从而使得阳极上的电子更加缺乏,与平衡电位相比较,阳极电位变得更正。这种由于电流通过电极,使电极电位偏离平衡电位值的现象,称为电极极化。这种现象发生在阳极,称为阳极极化;发生在阴极,称为阴极极化。

1.5.2 过电位

为了表示极化程度的大小,将某一电流密度下的电极电位与其平衡电位的差值,称为该电极在某电流密度下的过电位^[20, 22]。

在电沉积过程中过电位包含镀液的欧姆电阻;受活化控制的化学反应和物质的迁移过程^[23]。溶液的欧姆电阻取决于镀液本身;物质迁移反应的控制与电极附近稀薄离子扩散层有关;至于活化控制反应,则取决于电极-溶液界面的

电荷迁移过程。下面分别叙述：

①**镀液欧姆电阻和电极反应** 当电极反应由溶液的欧姆电阻控制时，电流-电压呈直线关系，根据欧姆定律，可得下式：

$$i = K \cdot V \quad (1-1)$$

式中 i ——电流密度；

K ——溶液电导率；

V ——槽电压

当反应只受镀液的欧姆电阻控制时，则镀件的形状也会导致镀层不均匀。而且，表面凸起的地方，电流密度增大，从而助长了电镀的不均匀性。

②**活化控制反应** 在金属-金属离子系中，金属原子的离子化或金属离子的放电，必须超过各自的能量势垒才能发生。金属原子离子化不仅需要活化能，而且金属离子放电也必须获得活化能 ΔG_1 ，而且金属离子放电也必须获得活化能 ΔG_2 ，两者能量之差决定了电极电位。电极电位因金属的种类而异，同时也随溶液中金属离子的浓度、温度变化而变化。具有活化控制的反应其金属离子化和金属离子放电的相对速度由具有该反应所需能量粒子的分布状态决定。具备某一定能量的粒子分布，遵循麦克斯韦分布定律，故得下式：

$$\frac{N}{N_t} = \exp(-\Delta G / RT) \quad (1-2)$$

式中 N ——是能量大于 ΔG 的粒子数；

N_t 表示总的粒子数；

R 气体常数；

T 绝对温度

因为金属和金属离子的交换反应正比于粒子数 N ，故阳极反应、阴极反应速度分别为：

$$v_1 = k_1 \exp(-\Delta G_1 / RT) \quad (1-3)$$

$$v_2 = k_2 \exp(-\Delta G_2 / RT) \quad (1-4)$$

式中 v_1 ——电离速度；

v_2 ——放电速度；

k_1, k_2 速度常数

在平衡状态下， $v_1 = v_2 = v_0$ ，但由于阴极反应和阳极反应的活化能不同，所

以两者的速度常数 k_1 和 k_2 即使在平衡状态下也不相等。当阴极反应和阳极反应的速度相同时，可用平衡电位表示：即

$$E_0 = -\Delta G_0 / nF \quad (1-5)$$

式中 E_0 ——为平衡电位；

n ——与反应有关的电子数；

F ——法拉第常数

如果用外部电源使阴极反应或阳极反应优先发生，则金属-金属离子系的反应速度表达式分别为：

$$v_1 = k_1 \exp\left[-\frac{\Delta G_1^* - \alpha n \eta F}{RT}\right] = v_1 \exp(\alpha n \eta F / RT) \quad (1-6)$$

$$v_2 = k_2 \exp\left[-\frac{\Delta G_2^* + (1-\alpha) n \eta F}{RT}\right] = v_2 \exp[-(1-\alpha) n \eta F / RT] \quad (1-7)$$

式中 v_1, v_2 ——在有外加电压时的电离速度和放电速度；

α ——迁移系数

因此作为反应速度从外部测得的电流值，对阳极反应或阴极反应均可写成下式：

$$i = i_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha n \eta F}{RT}\right] - i_0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n \eta F}{RT}\right] \quad (1-8)$$

式中 i_0 ——交换电流密度

在实际电解反应中，电极电位相对于平衡电位有相当大的偏离，所以电极上只能有一种反应优先发生。就阴极反应来说，可得到下式：

$$i = i_0 \exp\left[\frac{\alpha n \eta F}{RT}\right] \quad (1-9)$$

两边取对数后得塔菲尔方程：

$$\eta = a + b \lg i \quad (1-10)$$

式中 a, b ——为常数，可根据特定的反应取特定的值。

③物质迁移过程反应的抑制 镀液中金属离子一般通过电泳和扩散方式向电极表面迁移。电镀反应正常进行时，金属离子以电泳方式向电极表面迁移的速度不如电解析出来得快，因而电极附近析出的金属离子越来越稀疏。这种靠近电极的电解液薄层称为扩散双层，双层内金属离子浓度梯度如图 1-4 所示^[20]。

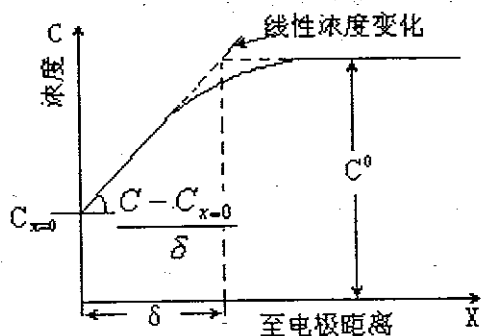


图 1-4 扩散层的浓度梯度

 Fig 1-4 The concentration grads
of the diffusion layer

发生电沉积时，金属离子通过扩散作用穿过双电层补充给电极，即

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (1-11)$$

式中 j ——电镀金属离子在电极上的通量；

dc/dx ——金属离子沿电极方向的浓度梯度；

D ——金属离子的扩散系数

镀液中，一般要加进大量的附加盐，以减弱电场的影响，使金属离子的迁移几乎只由扩散作用决定。若将金属离子的电荷及法拉第常数代入，则扩散方程变为：

$$i = nFD \frac{dc}{dx} \quad (1-12)$$

为简化起见，假定扩散层的浓度梯度如图 1-4 中所示直线段部分变化，则浓度梯度 dc/dx 可表示为：

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_B - c_0}{\delta} \quad (1-13)$$

式中 c_B 、 c_0 ——分别为溶液本身及电极表面的金属离子浓度；

δ ——扩散层厚度

将上述两式合并得：

$$i = nFD \frac{c_B - c_0}{\delta} \quad (1-14)$$

因电极上金属离子的浓度不会小于零，故对于受物质迁移控制的电极反应而言，极限电流 (i_L) 可以表达为：

$$i_L = nFD \frac{c_B}{\delta} \quad (1-15)$$

因受扩散控制的电极反应的过电位 η_c 遵循能斯特方程, 故又可得到与离子浓度的关系式:

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_0}{c_B} \right) \quad (1-16)$$

又因为

$$\frac{c_0}{c_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (1-17)$$

所以有

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (1-18)$$

实际上, 当阴极界面上的金属离子浓度为溶液本体浓度的 40%~70% 时, 虽然随镀液的 PH 变化而改变, 但氢气的产生将导致金属析出的电流效率的降低。所以, 在极限电流附近电解时, 镀层上常出现烧焦现象。在电镀过程中, 总电流只由单一反应支配的情况很少, 如果将所有因素考虑进去, 总的过电位 η_{appl} 表达式应为:

$$\eta_{\text{appl}} = \eta_{\text{ohmic}} + \eta_{\text{kinetic}} + \eta_{\text{con}} \quad (1-19)$$

式中 η_{ohmic} ——只决定于镀液的导电性, 称之为电阻极化;

η_{kinetic} ——电化学极化;

η_{con} ——浓差极化

由此可见, 电共沉积过程是非常复杂且有学问的过程。只有仔细探索, 才能掌握其原理, 确定电沉积质量的好坏。通常, 电镀金属具有与熔炼金属相同的结构, 但有时也有例外。比如, 电镀金属的数个原子层结构与其说是金属本体, 不如说是基体结晶的延续。另外, 由于金属种类不同, 有些金属析出时处于亚稳态, 所以即使镀层再厚, 结构也是不稳定的。

1.6 本课题的主要研究内容

目前,在我国乃至世界范围内用电共沉积方法制备 GaAs 薄膜的尝试还非常少。用电沉积 GaAs 薄膜制备液态结太阳电池的曾有报道,但转换效率非常低,而用该 GaAs 薄膜制作肖特基结太阳电池还没有报道过。

据此,本课题的主要研究内容主要有:

1. 通过实验改进电沉积工艺。电沉积过程是一个比较复杂的过程,它包括很多控制过程,必须通过实验来寻找最佳的工艺条件。
2. 对电共沉积所得到的 GaAs 薄膜材料进行性能测试。只有在确定了所制得 GaAs 薄膜材料的电学性质和物理性质符合要求后,才可能进行下一步的实验。
3. 制作肖特基势垒太阳电池并进行性能测试。
4. 通过查阅资料,掌握液态结太阳电池的工作原理。用电共沉积 GaAs 薄膜制备转换效率更高的液态结太阳电池。
5. 通过结果与分析,提出改进措施和下一步工作建议。

1.7 本章小结

本课题的研究是基于电化学和微电子学两门专业的结合,主要目的是为航天用太阳电池的性能及成本等方面的改进进行探索性工作,是很有研究潜力的。本文主要介绍了太阳电池的优点,国内外应用电沉积技术研究太阳电池的现状,本课题的目的和意义及电沉积的一些基础知识。简要介绍了表面势垒太阳电池的发电原理,固态结太阳电池与液态结太阳电池的比较及课题研究内容等。

第 2 章 GaAs 薄膜制备

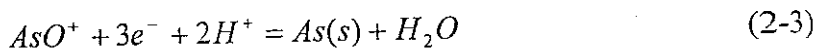
2.1 电共沉积 GaAs 原理

2.1.1 电沉积的基本方程式

沉积 Ga、As 的电化学反应及其对应的 Nerst 方程为^[23]:



$$E_{\text{Ga},\text{平}} = E_{\text{Ga}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln(a_{\text{Ga}^{3+}} / a_{\text{Ga}}) = -0.529 + 0.0197 \log(\text{Ga}^{3+} / \text{Ga}) \quad (2-2)$$



$$E_{\text{As},\text{平}} = E_{\text{As}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln(a_{\text{AsO}^+} / a_{\text{As}}) = 0.254 + 0.0197 \log(\text{AsO}^+ / \text{As}) - 0.0394\text{PH} \quad (2-4)$$

式中 E_i^0 ——电极电位, 是相对于标准氢电极的 i 物质的标准电极电位;

$E_{\text{Ga},\text{平}}, E_{\text{As},\text{平}}$ ——分别为 Ga 和 As 的平衡电极电位;

$\alpha_{\text{Ga}^{3+}}$ 和 α_{As^+} ——是 Ga^{3+} 和 AsO^+ 离子在溶液中的活度;

a_{Ga} 和 a_{As} ——是对应的原子在电沉积层中的活度

在该电沉积溶液中, 主盐元素平衡电极电位值的大小顺序为: $\text{As} > \text{Ga}$, 所以要实现 Ga 和 As 同时沉积, 电解液的浓度、PH 值、温度和沉积电流密度等应进行合理调节, 以使所有沉积元素的电极电位尽可能接近。PH 值与沉积电压的关系可以用 Pourbaix 图^[6] (如图 2-1 所示) (Pourbaix 1973) 来帮助理解。Ga 和 As 分别在图中有腐蚀区、钝化区和抗扰区, 同时沉积这两种金属 (包括非金属) 时, PH 只应选在两种金属 (包括非金属) 公共的抗扰区。我们可以将 Ga 和 As 的 Pourbaix 图叠加起来如图 2-2 所示, 这样可以确定同时沉积 Ga 和 As 时, 其溶液的 PH 值应在 0.3 到 4.1 之间。对于单金属来说, 其沉积电位等于它的平衡电位与过电位之和。

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi_{\text{平}} + \Delta\varphi \quad (2-5)$$

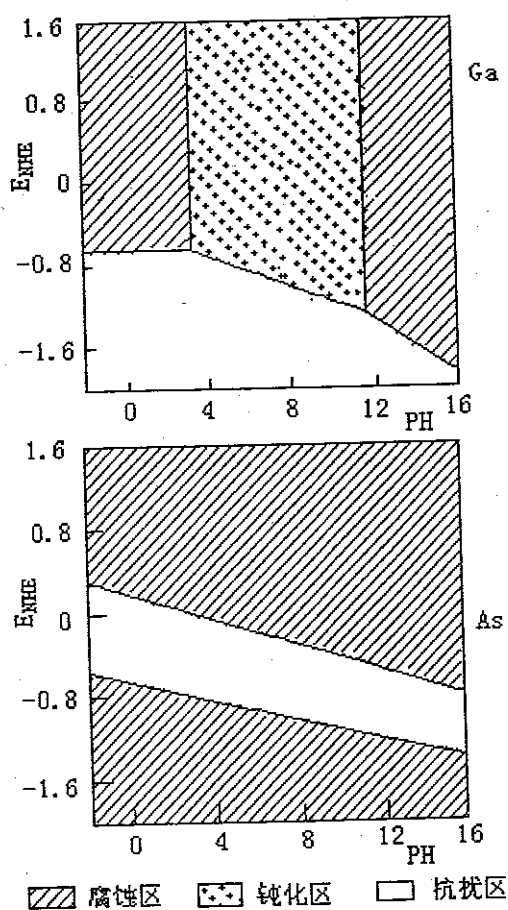


图 2-1 显示 Ga 和 As 腐蚀、钝化和抗扰区的 Pourbaix 图

Fig 2-1 Pourbaix diagram showing corrosion, passivation and immunity domains of Ga and As

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha + \Delta \varphi \quad (2-6)$$

式中 $\varphi_{\text{析}}$ ——沉积电位(或析出电位);

$\varphi_{\text{平}}$ ——平衡电极电位;

$\Delta \varphi$ ——金属离子在阴极上放电的过电位(V);

φ^0 ——标准电极电位;

α ——金属离子的活度;

R —气体常数 ($8.315\text{J}/^\circ\text{Cmol}$) ;

T —绝对温度 (K) ;

n —参加电极反应的电子数;

F —法拉第常数

在方程中 ϕ 的意义与能斯特方程中 E 的均代表电位, 只是写法不同。

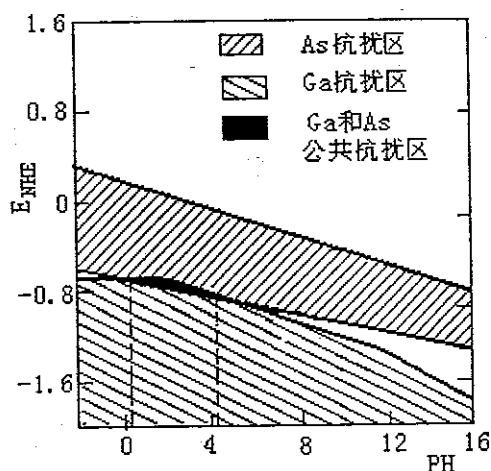


图 2-2 Ga 和 As 抗扰区重叠图

Fig 2-2 Overlapping of immunity domains of Ga and As

2.1.2 电沉积合金的条件

(1) 合金中至少有一种金属能单独从水溶液中沉积出来。从表 2-1^[23, 24]中可以看出, Ga、As 元素均能独自从水溶液中电沉积出来, 所以用电共沉积方法实现 GaAs 薄膜的共沉积在理论上是有可能的。

(2) 金属共沉积的基本条件是两种或两种以上的金属的析出电位要十分相近或者相同。如果相差太大的话, 电位较正的金属优先沉积, 甚至完全排斥电位较负的金属析出。共沉积条件的通常表达式为^[24, 25, 26, 27]:

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \alpha_1 + \Delta \varphi_1 \quad (2-7)$$

$$\varphi_{析2} = \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \alpha_2 + \Delta \varphi_2 \quad (2-8)$$

$$\varphi_{析1} \approx \varphi_{析2} \quad (2-9)$$

式中 $\varphi_{析i}$ ——i 物质的析出电位

式 2-9 表明, 两种金属可在同一阴极电位下共沉积, 但是在金属共沉积体系中, 合金中单个金属的极化值是无法测量及计算的, 因此该式在实际应用时的价值不大。一般金属的析出电位与标准电位有较大的差别, 如离子的络合状态、过电位以及金属离子放电时的相互影响等。因此, 仅从标准电位来预测金属共沉积电位是有很局限性的。为了实现金属共沉积, 一般可采用如下方法^[27]:

1. 改变镀液中金属离子浓度, 增大较活泼金属离子的浓度使它的电位正移, 或者降低较贵金属离子的浓度使它的电位负移, 从而使它们的电位接近。

2. 采用络合剂。为了使电位相差大的金属离子实现共沉积采用络合剂是最有效的方法。金属络离子能降低离子的有效浓度, 使电位较正金属的平衡电位负移 (绝对值) 大于电位较负的金属。金属络离子不仅在镀液中稳定, 同时使该络离子在阴极上析出所需的活化能提高, 从而使阴极极化作用增强, 所以络合剂的加入使欲沉积的两种金属离子的平衡电位及极化电位趋于接近。

3. 采用添加剂。添加剂对金属离子的平衡电位影响很小, 而对金属沉积时的极化往往有明显的影响。添加剂的作用具有选择性, 某种添加剂可能对几种金属的沉积起作用, 而对另一些金属无效果。一般添加剂用量不高, 其经济效果颇引人注目, 但是所得的合金镀层往往具有很大的脆性, 这是采用添加剂难以避免的缺点。

表 2-1 可电沉积的金属

Table 2-1 The metal which can be electro-deposited

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	O
1	H								He
2	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zn	Nb	Mo	Tc	Ru	Xe
6	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U			

- ☐ 能从水溶液中电沉积的金属
☐ 只能从非水溶液中电沉积的金属
☒ 能从水溶液和非水溶液中电沉积金属

2.2 电共沉积实验方案的设计

用电共沉积方法制备 GaAs 薄膜的关键问题是获得合适的化学计量比的薄膜。为了达到这个目的,就必须在不同条件下进行电共沉积 GaAs 薄膜的实验,寻找出最佳的镀液组分和工艺参数。具体方法为:进行一次只改变一个参数而保持其他参数不变的正交实验。其中这些参数分别为:

(1) 电解液中 Ga、和 As 离子的相对浓度;

(2) 沉积时间;

(3) 电解液的 PH 值;

(4) 电流密度;

(5) 电镀温度,由于在室温下能够获得质量及外观均很好的镀层,所以没有做更多有关温度变化对温度影响的试验。

通过上述实验方案进行实验,不断对各种参数进行优化,这样可以得到各种参数的最佳取值。

金属的电沉积依赖于沉积电流、时间和温度等参数。对单一金属的沉积,这些参数很容易优化。当两种或更多种金属同时沉积时,情况就变得复杂起来。因为沉积一种金属的最佳条件可能与沉积另一种金属的要求不同,再则在沉积过程中一种离子对别的离子的沉积条件存在影响。在任何给定温度和电流密度条件下,二元以及二元以上的组分的共沉积的主要影响因素有:

(1) 电解液中分立离子的沉积电势;

(2) 沉积电势的差异引起的电极极化;

(3) 电解液中离子的相对浓度;

(4) 溶液的电势即沉积组分的溶解趋势;

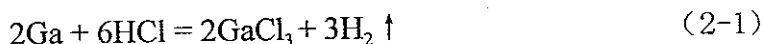
(5) 氢在沉积电极表面的析出电位。

而且,这些参数也随温度和电解电流密度而变化。虽然加入络合剂和添加剂会使沉积层有更好的外观和组成,使电沉积工艺变得更简单,但考虑到,这样做会给后续工艺不可避免的引入杂质,影响太阳电池的性能,所以在此处,试图不用任何络合剂和添加剂而获得满意的沉积层。

2.3 实验

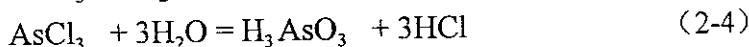
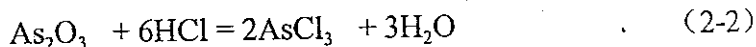
2.3.1 溶液的配制

(1) GaCl_3 溶液的配制 用分析天平称取一定量的 Ga, 溶解在适量 HCl (37%) 中, 配制成浓度为 20g/L 的溶液。本实验所用 Ga 的纯度为 5N (即 99.999%), 用分析纯的浓盐酸缓慢溶解。其反应方程式为:



该反应过程相当缓慢, 为加速溶解, 可加入少量的氧化剂双氧水。由于生成的 GaCl_3 的熔点为 78°C , 易挥发, 而加入双氧水会在溶解过程中产生大量的热量, 导致少量 Ga 的损失。后来, 考虑到溶解速度慢和溶解过程中不可避免的损失, 所以选用高纯 Ga_2O_3 来代替 Ga, 配制待用溶液。

(2) AsCl_3 溶液的配制 将 As_2O_3 粉末加入适量的浓 HCl 中, 采用水浴加热, 温度控制在 50°C 左右。待反应完毕后配制成 20g/L 的溶液, 备用。 As_2O_3 的溶解过程相应的反应方程式为^[28]:



其中式 (2-2) 和 (2-3) 是在水浴温度较低时进行的反应, 是我们所需要的。式 (2-4) 是在水浴温度较高时发生的副反应, 所以水浴温度不宜很高。

2.3.2 电极的处理

(1) 石墨电极的制备及处理 本实验中阳极采用石墨片。石墨制成小块后, 用粗砂纸磨平, 用细砂纸打光, 然后分别用甲苯、丙酮、乙醇溶液各超声半小时, 再用去离子水超声 10 分钟; 烘干后, 再用王水 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$) 煮沸 15 分钟; 然后用冷热去离子水各冲洗 10 次, 放入 200°C 烘箱中烘 1 小时。

(2) 阴极 (SnO_2 玻璃片) 的处理 本实验生长 GaAs 薄膜的衬底材料是 SnO_2 导电膜。其中一种是利用 CVD (Chemical Vapor Deposition) 的方法在玻璃极板上沉积一层 SnO_2 导电薄膜, 另一种是用 PVD (Physical Vapor Deposition) 方法在聚酰亚胺薄膜上沉积一层 SnO_2 导电薄膜。 SnO_2 在可见光的范围内具有

较高的折射率 (17.5%~80%), 有利于制备太阳能电池。高掺杂的 SnO_2 电阻率表现为正的温度特性, 迁移率随温度升高而下降, 电子浓度不变, 属于高简并半导体, 性质类似半金属, 而且高温下玻璃基板上沉积的 SnO_2 有较强的附着力, 所以选用 SnO_2 膜做衬底电极。

将导电玻璃片 (或聚酰亚胺薄膜) 分别用甲苯、丙酮、乙醇棉球擦洗一遍, 然后用甲苯、丙酮、乙醇溶液各超声半小时; 在用去离子水超声 15 分钟, 取出后用大量的去离子水冲洗, 在 200°C 烘箱中烘干。沉积之前再用 $2\%\text{HF}+4\%\text{HNO}_3+94\%\text{H}_2\text{O}$ 漂 10 秒钟, 以去除 SnO_2 上的其它杂质。

2.3.3 电沉积的实验装置

在以前的实验中, 所采用的实验装置如图 2-3 所示:

该装置的特点是:

- 1、通过应用盐桥隔离了阳极产物 Cl_2 气对阴极沉积过程的影响。
- 2、由于盐桥靠近阴极表面, 且在为尖嘴, 所以在阴极表面的电场分布为球形。

后来在大量的实验中发现该装置对大电流密度情况下进行电沉积并不合适。因为由于盐桥的存在增加了整个电路的欧姆电阻, 也就是在阴阳极之间增加了欧姆电阻。所以当电流密度较大时, 由于这一电阻的存在, 盐桥两侧的电

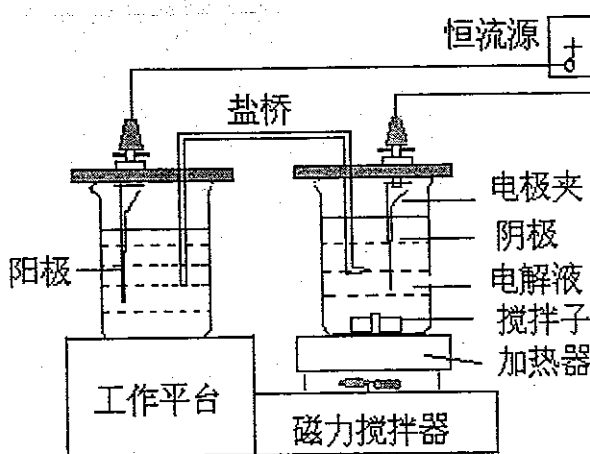


图 2-3 改进前电共沉积实验装置

Fig 2-3 The apparatus of the electro-deposition technology before improved

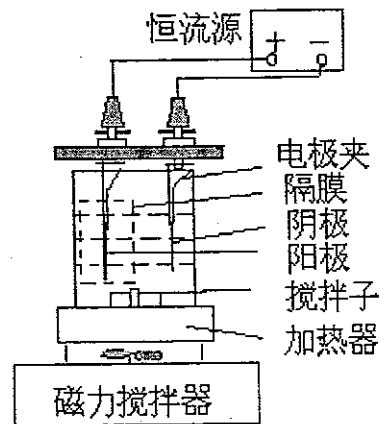


图 2-4 改进后电共沉积实验装置

Fig 2-4 The apparatus of the electro-deposition technology after improved

压降非常大,降低了电流效率,致使恒流源达到了工作极限也满足不了电沉积的要求。

在此,对电沉积装置做了进一步的改进,实验装置如图 2-4 所示。该装置改进之处在于:1、去掉盐桥,阴阳两电极同放在一个容器中。这样做的好处,去除了由于盐桥引进的电阻,装置制备起来更简单。2、改原先的球形电场分布为平行电场分布,使阳极表面电场分布更均匀。3、为了减少 Cl_2 对阴极沉积层的影响,将阳极用一隔膜套(碱锰电池用隔膜)封住,进而阻止了 Cl_2 向阴极扩散,同时该隔膜并不阻挡其它直径较小离子运动。

应用改进装置与未经过改进的装置所得的镀层的显微照片分别如图 2-5、2-6 所示。从这里我们不难看出,经过改进后,镀层的表面结构明显改进了。

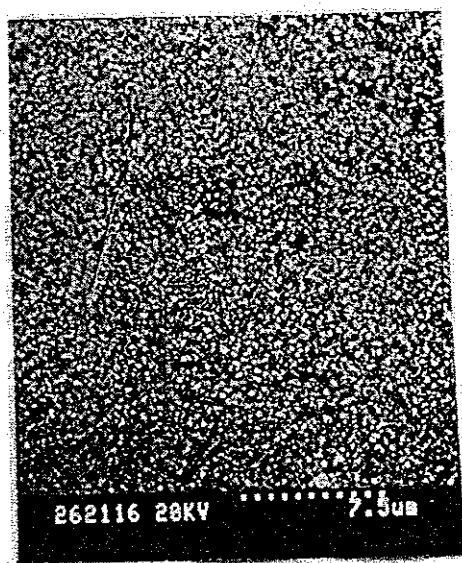


图 2-5 未改进装置时 GaAs 薄膜表面形态

Fig 2-5 The appearance of the GaAs films before improved



图 2-6 改进装置后 GaAs 薄膜的表面形态

Fig 2-6 The appearance of the GaAs films after improved

2.4 影响电共沉积薄膜成分的因素

电沉积合金的成分和含量,决定了合金镀层的性质和使用价值。电沉积合金是比较复杂的电极过程。影响合金镀层成分的因素比较多,电镀液的组成和工艺条件是主要的影响因素。

(1) 镀液中的金属离子浓度比和金属离子总浓度对合金成分的影响 多数情况下, 镀液中金属离子的浓度是决定合金成分的主要因素。合金中金属成分比率往往不同与溶液中金属离子的浓度比。一般可采用三种不同的方法控制镀液中金属离子浓度^[27]: 1)改变金属离子的浓度比, 但保持镀液中总浓度不变。2)改变金属离子的总浓度而保持各离子的浓度比不变。3)仅改变一种金属离子的浓度。

在本实验中, 根据前两种方法不断改变镀液, 发现当采用镀液浓度及浓度比不同时, 镀层组分变化非常大。当镀液总浓度较大时, 保持金属离子总浓度不变, 改变镀液浓度比, 镀层含量变化较大; 但当镀液总浓度较稀时, 即使改变镀液组成, 对整个镀层形貌及成分影响都不大。当镀液总浓度较稀时, 所得镀层表面不均匀, 接近电极处与远离电极处其镀层质量相差很大。增加溶液浓度后这种变化趋势减弱。通过不断改变浓度及浓度比发现在电流密度为 $6\text{mA}/\text{cm}^2$, PH 值等于 2, Ga^{3+} 浓度 $8\text{g}/\text{L}$, AsO^+ 浓度为 $8\text{g}/\text{L}$ 时, 得到的镀层外观质量最好, 且整个平面内镀层均匀。其表面形貌如图 3-1 所示。

(2) PH 值的影响 PH 值对金属共沉积的影响, 往往是由于它改变了金属离子的化学结合状态, 这是因为 PH 值升高, 会使得阴极沉积在较低电流密度下就出现烧焦现象, 得到的镀层外观很不均匀, 晶粒粗糙。PH 值较低时又会由于析氢比较严重而降低阴极电流效率。况且, GaAs 镀层只能在一定 PH 值范围内才能稳定存在, 这一点由 Pourbaix 图 (如图 2-1 所示) 可知。在本实验中进行了 PH 值对镀层成分影响的测试, 但由于测试时存在一点失误, 数据缺乏可靠性, 加上时间仓促, 不能继续进行实验, 所以数据在这里暂不列出, 希望在以后的工作中将其补充上。

(3) 电流密度对合金成分的影响 本实验中, 电流密度对合金成分的影响是在溶液组成为: Ga^{3+} 浓度 $6\text{g}/\text{L}$, AsO^+ 浓度为 $2\text{g}/\text{L}$, PH=1-2, 温度为室温时测得的。所得曲线如图 2-6 所示。

电沉积过程中, 电流密度对合金成分的影响是非常明显的。电流密度增加使阴极电位变得更负, 这有利于合金成分中电位较负金属含量的增加。另外, 根据扩散理论, 金属沉积的速率有一上限, 它决定该金属离子通过阴极扩散层的速率。在给定电流密度下, 电位较正金属的沉积速率比电位较负金属更容易接近极限值。因此, 增加电流密度也会有助于电位较负金属沉积速率的增加。

(4) 搅拌对合金成分的影响 本实验中得到数据如下, 在相同条件下电沉积 GaAs 薄膜, 镀液组成为: Ga^{3+} 浓度 $8\text{g}/\text{L}$, AsO^+ 浓度为 $8\text{g}/\text{L}$, PH=1-2, 电流密度 $7\text{mA}/\text{cm}^2$, 对镀液进行搅拌得到的沉积层组成为 Ga:As=0.9640:1.0360, 而未对

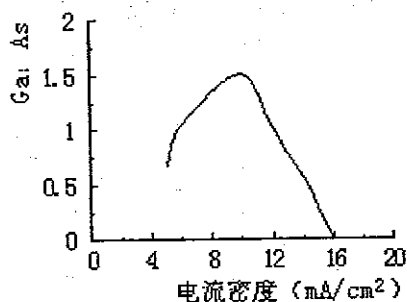


图 2-6 电流密度对镀层组成的影响

Fig.2-6 The composition of the electro-deposition layer effected by the current density

溶液进行搅拌时, 镀层的组成为 Ga:As=0.8184: 1.1816。

搅拌镀液能降低阴极扩散层厚度, 而直接影响合金镀层的成分。在电沉积合金过程中, 由于在阴极上金属沉积的比例不同, 造成扩散层中金属离子比例与本体浓度有差异。搅拌可以导致阴极扩散层内金属离子增加, 并促使扩散层中金属离子的比例接近本体浓度, 这有利于电位较正金属的优先沉积。

2.5 本章小结

(1) 在电沉积过程中出现烧焦现象。所谓烧焦是在用高电流密度电解时, 由于电极界面附近的 PH 值仍会很高, 这往往是造成氢氧化物沉淀的条件。通常把这样的电解称为“烧焦”^[25]。

在本实验中, 曾多次出现烧焦现象, 其原因为:

- 1) 高电流密度;
- 2) 金属离子浓度低;
- 3) 溶液温度低;
- 4) PH 值高;
- 5) 缓冲能力弱;
- 6) 搅拌不足;
- 7) 混入有害杂质;
- 8) 镀液组成不适当。

为了尽量减小极限电流造成烧焦现象,所采取的措施有:提高金属离子浓度,升高镀液温度来增大 D 值,减小 δ 值,从而增大 i_L ,如前一章 1.3.2 所述。但实际上不能无限提高温度或浓度,所以在实验中主要通过搅拌溶液来达到减小 δ ,增大 i_L 的目的。

(2) 电火花 如果阴极电流从导电玻璃(非电沉积部分和引线处全部用绝缘胶密封)露在镀液外面的某处引入,那么在镀层上方与绝缘胶相连的地方会出现电火花,将导电膜烧断,导致电沉积过程无法继续。出现电火花的原因:电力线分布过于集中,电流密度过大。将引线改在溶液内部某处引出可以防止电火花的出现。

(3) PH 升高 在电沉积过程中由于阴极不断的析出氢气,所以溶液的 PH 值也不断的升高。当溶液的 PH 值升高到某一值时,镀层外观明显变坏。由 Pourbaix 图可知,此时的电沉积处于钝化区,应对溶液进行及时调整,PH 的调整用盐酸即可。

(4) 黏附性的改进 本实验中在不采用搅拌时,镀层的黏附性不好,出现起皮现象。当对溶液进行搅拌,发现镀层外观明显平整,黏附性明显改善。

(5) 在本实验中没能实现在聚酰亚胺(PI)薄膜上沉积理想的 GaAs 薄膜。原因是 PI 薄膜上的 SnO_2 导电薄膜是用 PVD 方法沉积上去的,在酸性溶液中很不稳定,只要几分钟时间便被腐蚀掉,致使衬底电阻趋于无穷大。而玻璃上的 SnO_2 是用 CVD 方法沉积上去的,溶液对导电薄膜的腐蚀不明显。所以在导电玻璃上能够沉积出质量较好的 GaAs 薄膜。鉴于此,可以推断出如果 PI 薄膜上的导电膜用 CVD 方法制备,也一定能获得与导电玻璃上相同或相近的结果。

6) 在本实验中,用所薄膜沉积手段是电共沉积工艺。虽然通过大量的实验研究,对实验装置进行了改进,明显的提高了镀层的外观质量及成分组成,但由于该实验装置中与石墨阳极相连的是 Cu 导线,在电沉积过程中由于操作不慎,Cu 导线接触到溶液,引起了 Cu 的溶解,且混到镀液中,导致在部分 GaAs 沉积薄膜上用能谱分析时发现 Cu 元素。这对太阳能电池的性能会造成非常坏的影响。因此在以后的实验中应注意使 Cu 导线始终不与镀液接触,保持干燥,以避免 Cu 的溶解,使镀液不受污染。

第3章 GaAs 薄膜的测试与分析

为了得到各种工艺条件下 GaAs 薄膜的物理性能, 本实验对不同电沉积条件下的薄膜进行了透射率、成分、表面形貌、V-I 特性曲线、导电类型等的测试。

3.1 GaAs 薄膜的结构与组分的分析

研究薄膜的结构与组分时常用检测方法有 x 射线衍射法、扫描电子显微镜法、俄歇电子能谱法和二次离子质谱法等。本实验采用扫描电子显微镜 (SEM) 检测 GaAs 薄膜的结构和组分。

扫描电子显微镜是分析薄膜形貌和成分的大型电子光学仪器。它的主要优点是^[29]:

- 1、分辨率高。常用的二次电子像的分辨本领可达 $50 \text{ \AA}$ 。
- 2、景深大。一般光学显微镜放大倍数为 100 和 1000 时其景深为 $10 \mu\text{m}$ 和 $0.29 \mu\text{m}$ 。同样放大倍数时, 扫描电子显微镜的景深分别为 $25 \mu\text{m}$ 和 $7.5 \mu\text{m}$ 。因此, 用它观察薄膜表面时有较强的立体感。
- 3、放大倍数连续可调, 从几十倍连续调到几万倍。
- 4、与 x 射线色谱仪和 x 射线能谱仪相配合, 可在分析薄膜的形貌的同时, 进行点、线、面分布成分分析。
- 5、可进行加热、冷却、断裂、拉伸、加电压等动态分析。
- 6、有多自由度样品架, 可对样品不同部位进行分析。
- 7、制作简便, 不进行处理可直接观察断口。

本实验对不同的实验条件的 GaAs 薄膜进行了扫描电镜检测, 由 GaAs 薄膜的表面形态照片如图 3-1 所示, 薄膜外观平整, 结构致密。从更微观的角度来看, 薄膜存在小范围结晶的现象。因此, 薄膜并非是由 GaAs 原子按一定比例简单而均匀的一层一层的积累而成, 而是由不同的晶粒无规则的排列而成的。

通过应用扫描电镜 X 射线能谱分析仪, 我们检测了薄膜 Ga、As 元素的化学计量比^[30]。并对电沉积工艺条件为: Ga^{3+} 浓度为 8 g/L , AsO_4^{3-} 浓度 8 g/L , PH 范围 1—2, 电流密度为 6 mA/cm^2 , 溶液温度为室温, 搅拌条件下的获得样品进

行了较深入的研究。当对整个平面进行 X 射线能谱分析时，得到的 X 射线谱图，如图 3-2 所示。

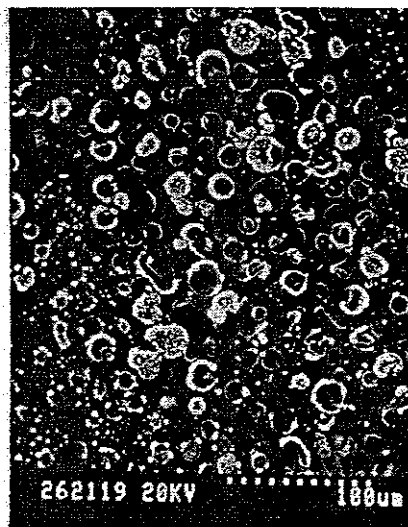


图 3-1 GaAs 薄膜表面显微照片

Fig 3-1 The micrograph of the
GaAs film appearance

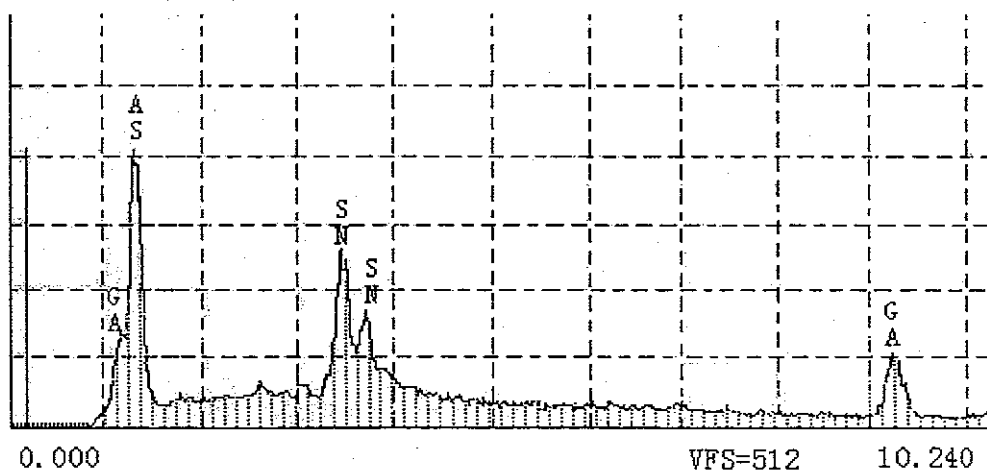


图 3-2 X 射线能谱图

Fig 3-2 The picture of the X-ray energy spectrum

若忽略衬底的影响，则由 X 射线能谱分析，测到 Ga 和 As 两种元素(忽略衬底元素影响)，所得数据如下：

Ga 的原子百分含量为 46.66%;

As 的原子百分含量为 53.34%

当对图 3-1 中的晶粒进行 X 射线能谱分析时, 发现 Ga 的原子百分含量 (52.58%) 高于 As 的含量 (47.42%)。从这一结果可以知道, 图 3-1 中未被晶粒占据的地方, As 的含量比 Ga 多。据此进行分析, 当阴极有电流通过时, 由于 As 的沉积电位较正, 所以优先析出, 当阴极表面覆盖满 As 之后, 镀层表面导电性下降, 使 As 不能继续沉积, 这时由于 Ga 和 As 之间的相互作用, 使 Ga 在 As 元素的上方沉积出来, 随着 Ga 沉积量的增多衬底的导电性增强, As 又优先析出, 如此反复重复上述过程, 从而实现了 Ga 和 As 的共沉积, 且化学计量比接近 1:1。不同薄膜的原子百分比及其对应的电沉积工艺参数和条件如表 3-1 所示。

表 3-1 电沉积工艺参数与薄膜组成

Table 3-1 The relation of the process parameter of the electro-deposition and the composition of the GaAs film

样品编号		1	2	3	4
电 沉 积 参 数	温度	室温	室温	室温	室温
	PH	2	1-2	1-2	1-2
	$C_{Ga^{3+}}$ (g/l)	8	8	6	1.5
	$C_{As^{3+}}$ (g/l)	8	2	2	0.25
	电流密度 (mA/cm ²)	7	10	6	10
	沉积时间 (min)	20	8	6	16
Ga、As 原子比		0.93: 1.07 (面分析)	0.96: 1.04 (点分析)	1.01: 0.99 (点分析)	1.04: 0.96 (点分析)

在对实验装置进行改进后, 对样品进行成分分析时, 发现有的样品中掺杂进去 Cu 离子。在所检测的样品中, Cu 离子含量最多的达 88.18% (忽略衬底元素), 此时 As 的百分含量为 6.06%, Ga 的含量为零, Cl 的百分含量为 5.76%。

其显微照片如图 3-3 所示。之所以出现这种情况是由于电沉积装置的阳极引线用的是铜导线, 由于操作不慎, 铜导线接触到溶液, 又由于阳极电压非常高, 高于 Cu 的溶解电压 (Cu 的标准电极电位 $E_{Cu}^0 = 0.34V$), 这样发生了 Cu 的溶解, 且混入电解液。众所周知, Cu 是析出电位较正的金属, 所以易于在阴极沉积, 这样就导致 GaAs 沉积膜中 Ga 和 As 含量大大减少, Cu 元素含

量很多。实际上, Cu 引线的溶解是一电化学现象, 该现象的发生与电解液及外加电压的存在是分不开的, 即只有当 Cu 导线位于电解液中, 且在一定的外电压下才可能发生 Cu 的溶解反应, 导致镀液受到污染。所以只要操作规范, 使 Cu 引线在电沉积过程中始终保持干燥或密封起来, 都能够克服 Cu 引线溶解这一问题的。

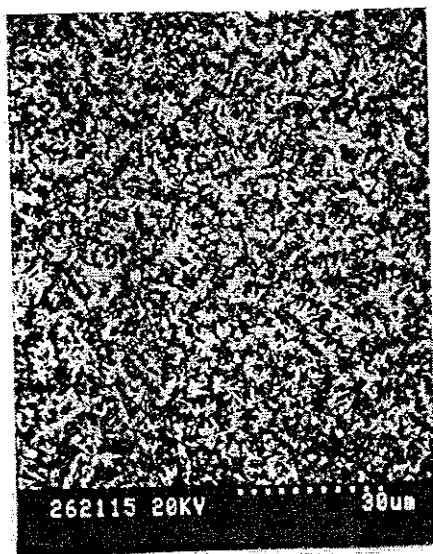


图 3-3 混入 Cu 杂质后 GaAs 薄膜表面形貌

Fig 3-3 The micrograph of the GaAs film
after intermingle Cu in the solution

3.2 导电类型的测量

检验半导体的导电类型的方法有冷热探针法、整流法、霍尔法、及染色法等。本实验采用的是冷热探针法测量 GaAs 薄膜的导电类型。

冷热探针的测量线路如图 3-4 所示^[31]。它由冷热两根金属探针和电流表等组成。实验时将一探针用电阻丝加热至 (40-80℃), 即为热探针, 而另一探针则保持室温, 即冷探针。当热探针与半导体接触时, 由于探针与 GaAs 薄膜之间存在温差, 所以会产生温差电效应。导致在接触点 A 载流子浓度和迁移速度都增加, 与体内载流子形成浓度梯度, 所以载流子要向接触点 B 扩散。如果半导体为 N 型, 载流子是电子, 扩散结果由于 A 接触点的电子移向 B 接触点, 所以 A 接触点缺乏电子, B 接触点聚集电子, 使 A 点电势比 B 点高, 电流由 A 经

检流计流向 B 点。如果是 P 型材料，则电流方向相反。

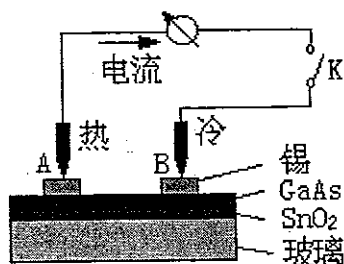


图 3-4 导电类型测试电路图

Fig 3-4 The test circuit for the
conductance type

为了在检测时探针不穿透 GaAs 薄膜，应预先在放置探针处焊上金属锡，并且将探针压在锡块上。本实验检测了大量的样品，结果发现所有的样品均为 N 型。

3.3 GaAs 薄膜的透射系数

当有光照射到太阳能电池时，一部分光会被反射，一部分光会穿透太阳能电池而损失，另一部分被太阳能电池吸收，并将其中的一部分转换成电能。这一关系可由式(3-1)表达出来，即

$$I_0 = I_r + I_t + I_a \quad (3-1)$$

式中 I_0 ——入射光总能量；

I_r ——反射光能量；

I_t ——透射光能量；

I_a ——吸收光能量

因此，在反射基本不变或采取措施使反射降低的情况下，研究制作太阳能电池材料的透射率，进而采取措施减少材料的透射率和反射率，对提高太阳能电池的转换效率有着非常重大的意义。

设强度为 I_0 的光从空气中垂直入射到厚度为 d 的样品上，通过该样品后的透射光强度为 I_d ，则透射系数 T_d 可定义为 I_d 与 I_0 之比，即 $T_d = \frac{I_d}{I_0}$ [32]。本实验

基于这个理论, 分别在可见光、从紫外到红外的波段范围对 GaAs 薄膜进行了大量的测量透射率的实验。在实验过程中参考样品是带有 SnO_2 膜的玻璃(或聚酰亚胺薄膜), 这样就自动减去了玻璃(或聚酰亚胺薄膜)和 SnO_2 膜对测量 GaAs 透射率时的影响。但由于在聚酰亚胺薄膜上电沉积 GaAs 薄膜时, SnO_2 膜被溶液腐蚀, 致使 GaAs 薄膜非常薄, 透射率很大, 已失去研究价值, 在此不进行研究。玻璃基片上 GaAs 薄膜的透射率如图 3-5 所示。

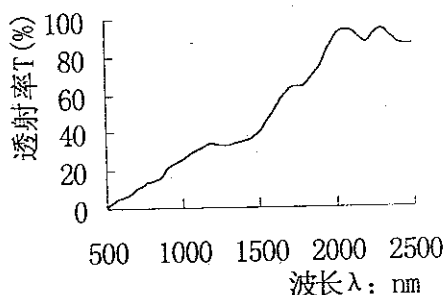


图 3-5 GaAs 薄膜透射率与波长的关系

Fig 3-5 The relation of the transmissivity and wave length for the GaAs film

对于半导体而言, 当入射光能量大于本征吸收能量时, 入射光才能激发半导体产生电子空穴对, 而被半导体材料吸收, 对于光能量小于本征吸收能量的光, 将不会激发电子空穴对, 半导体对这部分光的吸收减弱。因此表现出透射率增强的趋势。一般情况下 GaAs 材料的禁带宽度约为 $1.43\text{eV}^{[33]}$, 根据公式 (3-2)

$$h \frac{c}{\lambda_0} = E_g \quad (3-2)$$

可求得, GaAs 的本征吸收长波限约为 880nm 。从图 3-5 中可看出, 该沉积薄膜在红外波段的透射率非常大, 而在小于本征吸收波长范围内透射很小。符合半导体吸收光的一般规律。

在波长为 900nm 附近很小的区域中, 如果忽略反射率的变化, 假定其为一常数, 从图 3-5 中看到, 在波长 900nm 附近有一透射率升高的小坡, 所以可认为在此处沉积薄膜吸收减弱。进一步证明了该沉积膜是 GaAs 薄膜。

3.4 半导体 GaAs 薄膜与衬底间的 I-V 特性

在本实验中 GaAs 薄膜是用电共沉积的方法沉积在 SnO_2 薄膜基片上的, GaAs 与 SnO_2 导电薄膜的接触方式(欧姆接触或整流接触)将直接影响到薄膜的光电化学性质及物理性质, 进而直接影响用此材料制作的太阳电池的性质。所以我们对 GaAs 薄膜与 SnO_2 导电薄膜的接触特性进行了 V-I 特性测试。其测量电路图如图 3-6 所示。当得到 V-I 特性曲线后, 可以根据所测的 V-I 特性曲线的斜率与 GaAs 的电阻率的关系, 又可以得到 GaAs 薄膜的电阻率。

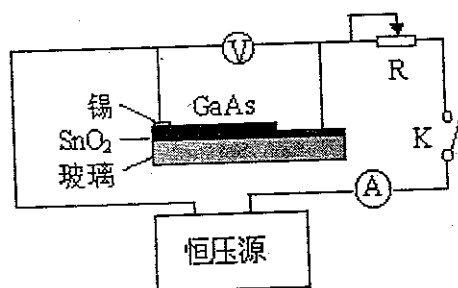


图 3-6 I-V 特性测试电路图

Fig 3-6 I-V character test circuit

在联结电路时, GaAs 薄膜的电极引线不宜直接用探针或机械压力接触引出, 以防穿透薄膜或与薄膜形成非欧姆接触, 影响测试效果。又因为 Sn 易与 GaAs 形成良好的欧姆接触, 所以先在 GaAs 薄膜上焊接上一小块锡, 以便与外电路相接, 测试结果如表 3-2 所示, 所得 V-I 特性曲线如图 3-7 所示。

从图 3-7 中可见, GaAs 薄膜的 V-I 特性是线性的, 负向斜率为 -0.0317, 正向斜率为 0.0309。在误差允许的范围内, 可认为是对称的。这表明 Sn/GaAs/ SnO_2 间的接触是欧姆接触, 由此可知其电阻为:

$$R = 1/K = \frac{2}{(0.0317 + 0.0309)} = 31.95(\Omega) \quad (3-3)$$

另外, 由于欧姆接触电阻是半导体掺杂浓度的灵敏函数^[33], 其掺杂浓度对 I-V 特性的影响可从图 3-8 中看出。当掺杂浓度较低时, 其 I-V 特性是非线性的, 随着掺杂浓度的增大, 最终其 I-V 特性变成线性的。本实验中的 I-V 特性曲线正反向特性几乎是线性对称的, 因此, 可以估计本实验中 GaAs 薄膜的掺

杂浓度应该是很高的。

表 3-2 V-I 特性测试数据

Table 3-2 I-V character test data

V(V)	I(mA)	V(V)	I(mA)
5	182	-0.5	15
4.5	160	-1	30
4	142	-1.5	48
3.5	123	-2	54
3	100	-2.5	72
2.5	78	-3	98
2	51	-3.5	113
1.5	28	-4	139
1	15	-4.5	151
0.5	3	-5	170
0	0		

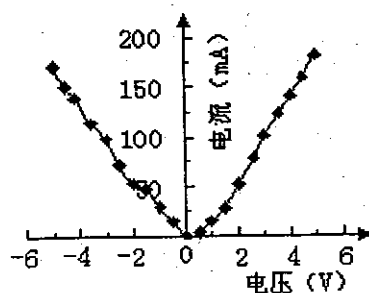
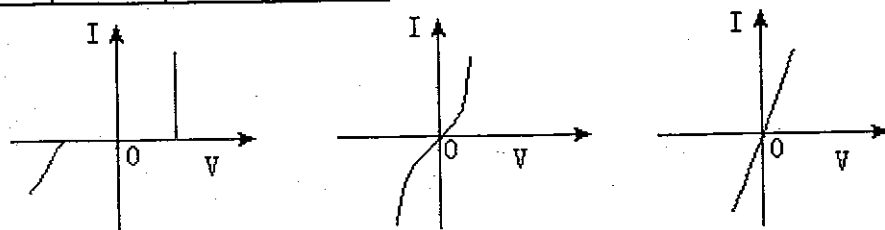


图 3-7 GaAs 与 Sn 接触的 I-V 特性

Fig 3-7 The I-V character of the contact between the GaAs and Sn



(a) 掺杂浓度较低

(b) 掺杂浓度居中

(c) 掺杂浓度较高

图 3-8 掺杂浓度对金属-半导体接触特性的影响

Fig 3-8 The I-V character effected by the immunity concentration

3.5 电阻率的测试

用四探针法^[31]测得 GaAs 薄膜电阻率范围在 $30 \Omega \cdot \text{cm}$ - $40 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3.6 本章小结

(1) 本实验对最佳电沉积条件下获得的 GaAs 薄膜, 应用扫描电子显微镜进行了成分分析并获得表面形貌像。应用 X 射线能谱分析的结果证明, 用电沉积的方法能够制备出表面成分均匀且 Ga 和 As 的化学计量比接近 1:1 的 GaAs 薄膜。由 GaAs 薄膜的显微照片可看出 GaAs 晶粒直径较大, 约 $10\mu\text{m}$ 左右, 由 5.1 节中的叙述可知, 应用较大晶粒尺寸多晶 GaAs 薄膜做成太阳能电池时, 其转换效率也较高, 因此, 可以说明该 GaAs 薄膜可以用来制作太阳能电池。

但是, 为了在电沉积的过程中不出现火花放电, 而且获得比较均匀的 GaAs 薄膜, 还应该尽量降低导电衬底的电阻率。

(2) 通过导电类型的测试发现样品的导电类型为 n 型。这样在制作液态结太阳能电池时, 该 GaAs 薄膜应用作阳极, 正是由于这一原因, 液态结太阳能电池中 GaAs 薄膜腐蚀情况较严重。所以要求电共沉积的 GaAs 继续提高质量, 提高耐腐蚀能力。

第 4 章 GaAs 肖特基结太阳能电池的研究

4.1 肖特基结太阳能电池接触材料的选择

GaAs 肖特基势垒太阳电池与其它太阳电池相比的优点^[16]：在低温下制造势垒；制造成本低；可采用多晶薄膜；输出电流较大；抗辐射能力强。但由于器件的反向饱和电流密度较大，GaAs 肖特基势垒太阳电池的效率一般较低。

要产生肖特基结，就需要选择合适的金属用做金-半接触材料，至于选择哪种的金属材料比较合适，还要考虑金-半接触电势差。对形成表面势垒的接触材料的要求是^[7]：

(a) 如果入射光先通过接触材料再进入半导体，那么，该材料必须不吸收或吸收很少的入射光；

(b) 为了能有效地收集光生载流子和形成尽可能大的开路电压 V_{oc} ，接触材料必须能在半导体表面形成一个接近该半导体材料禁带宽度的势垒 qV_{bi} ；

(c) 它必须能有效地收集光生电流。

一般来说，n 型材料作吸收体时，选用高功函数金属，用具有负电荷特性的绝缘层为宜。这样可使半导体表面进一步耗尽，甚至反型，提高了 $q\phi_b$ ，绝缘层能抑制界面的复合电流。绝缘层的存在必须不能阻碍光生少数载流子的传输。理论与实验表明，如果光生少数载流子直接通过隧道效应通过 I 层时，I 层厚度必须 $\leq 2\text{nm}$ ，如果光生少数载流子是通过跳跃机理越过 I 层的，则 I 层可厚达 40nm 左右。

理想情况下肖特基势垒高度是金属和半导体的真空功函数之差 $\phi_m - \phi_{sc}$ 。能带的弯曲是由于半导体和金属的真空功函数不同。实际上，势垒高度 ϕ_b 主要由界面处的表面状态决定的。它的正向偏压关系与 p-n 结类似，即电压-电流特性是指数关系的。

在本实验中用来形成金-半接触的金属材料有 Al^[34, 35]、In^[36]、Ni^[37]、Ag^[38] 和 Au^[35, 36, 40] 等，而目前用来制作金-半接触材料，除了这几种之外还有很多如 Ti^[40, 41]、Ru^[42]、W^[43]，等。从真空中清洁表面的金属功函数与原子序数的关系图中可知，它们的功函数分别约为：4.25、3.75、4.5、4.3 和 4.75eV^[33]。而 Ga 和 As 的功函数约为 4 和 5.15eV，当此二者组成化合物时，其功函数也必定在 4-5.15eV 范围内变化，也就是说半导体材料 GaAs 的功函数值在 4-5.15 eV

范围内变化。在所选用的金属中 Au 和 Ni 的功函数最大, 可能大于 GaAs 的功函数, Ag 和 Al 的功函数大小居中, 与 GaAs 的功函数接近, 铟的功函数最低, 低于 GaAs 的功函数。通过选用这几种金属做金-半接触材料可以考察它们与 GaAs 薄膜形成势垒的情况, 估计出本实验中 GaAs 材料的功函数范围。

4.2 肖特基势垒中载流子的输运机构

当金属与清洁的半导体表面相接触时, 则发生载流子的再调整, 以便建立热平衡。大多数情形下, 在它们的交界处发生像 p-n 结那样的能带弯曲。若金属足够薄, 以致可以部分的透光 (仍保持相当低的薄层电阻), 则某些入射光进入半导体后, 能量大于 E_g 的光子被半导体势垒区和基区所吸收, 产生电子-空穴对。势垒区的光生载流子被势垒区的电场扫出, 电子被扫向 n 型半导体中, 空穴被扫向金属表面。基区中的光生电子和空穴扩散到势垒区后也分别被扫向半导体和金属表面, 使金属和半导体之间形成光生电压, 当有外接负载时, 便有光生电流流过负载, 从而产生光电流。载流子通过肖特基势垒形成电流的方式有四种, 如图 4-1 所示。这四种机构是^[33]:

- 1、半导体导带中的电子越过势垒顶进入金属;
- 2、半导体导带电子以量子力学隧道效应穿过势垒进入金属;
- 3、耗尽区中的电子、空穴的复合 (若加反向偏压则为耗尽区电子、空穴的产生);

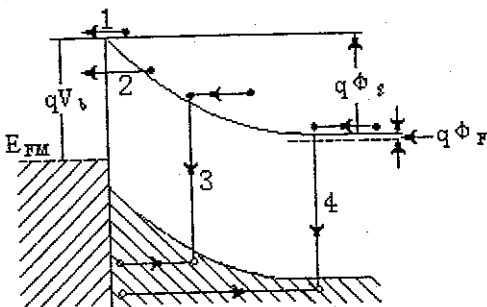


图 4-1 正偏时肖特基势垒中电流传输过程

Fig 4-1 Under forward voltage the carrier transmit process in Schottky barrier

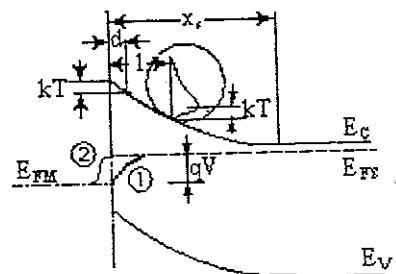


图 4-2 正偏肖特基势垒中电子准费米能级的变化

Fig 4-2 Under forward voltage the change of the electronic Fermi level in the Schottky barrier

4、中性区复合，即空穴注入效应。

在实际中，总是设法使第一个过程成为影响导电的主要过程，而将其他三个过程减小到可以忽略的程度，作为理想情况的偏离。第一个过程：越过势垒进入金属的电子必须首先从半导体内部运动到金属-半导体界面，这种运动就是在势垒区边界附近的扩散过程和在势垒区内的漂移过程。到达界面的电子能否进入金属又受从半导体向金属的发射过程限制。这类似于金属中的热电子向真空中的发射。扩散漂移过程和热发射过程显然都影响到金-半势垒电流，但是它们也有主有次，其中对电子运动提供较大阻力的过程就是影响金-半势垒电流的主要过程。历史上正是从强调上述不同过程出发形成了两种理论。瓦格纳 (Wagner, 1931)，肖特基和斯彭科 (Spence, 1939) 认为，电流主要受扩散漂移过程限制，称为扩散理论。贝特 (1942) 认为电流主要受电子越过势垒进入金属的热发射过程限制，称为热电子发射理论。

上述两种理论的不同，可用界面处电子费米能级的变化来描述。在离金-半界面较远处，准费米能级分别与金属和半导体的费米能级一致^[33]。图 4-2 为正向偏压下准费米能级的变化。由于费米能级的梯度是电子运动的动力，根据扩散理论，费米能级的变化一定在空间电荷区。在金-半界面上半导体电子的准费米能级与金属费米能级一致。这说明，根据扩散理论，在金-半界面处半导体的导带底（即势垒顶端）的电子浓度不受外加偏压的影响，并且总是与金属保持平衡。

4.3 肖特基结太阳能电池的制作

4.3.1 MS 结构肖特基太阳能电池的制作

本实验中 MS 结构肖特基太阳能电池的结构如图 4-3 所示。

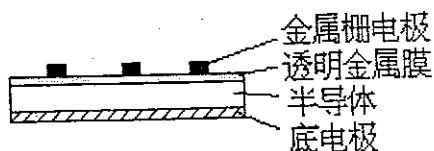


图 4-3 肖特基太阳能电池结构

Fig 4-3 construction of solar cell

具体制作过程为:

(1) 电沉积 GaAs 薄膜, 并用去离子水进行清洗。这一步已在第二章中详细叙述过。

(2) 蒸镀接触金属。在表面清洁的 GaAs 薄膜上应用 PVD 方法淀积一薄层金属, 该金属可以是 Ni、Al、Ag、Au、In 等 (关于选择这五种金属的原因在 4.1 节中已有叙述)。

蒸镀的工艺条件:

真空度	1×10^{-5} Pa
离子轰击电流	70mA
轰击时间	20min
加热电流	150A
旋转	20 转/分

源料分别用相应的金属, 用钨丝加热或用进行钼舟加热。

在蒸镀镍时先后用到钨丝和钼舟, 但都没有使 Ni 蒸发, 究其原因是蒸发的额定功率为 2kV, 加热电流在蒸发镍时已达到极限, 也就是说, 在该功率下, 热源加热温度达不到 Ni 蒸发温度。后来改用电子束蒸发, 用钼坩埚盛源料, 又由于 Ni 是比较活泼的金属, 所以高温下与 Mo 形成了合金, 使 Mo 坩埚受到严重的腐蚀, 所以蒸镀 Ni 的过程始终是失败的。如果用蒸发功率更大一些真空蒸镀机或 Pt 等金属材料制得的坩埚, 那么应该能够成功的蒸镀 Ni。

本实验中蒸镀 Au、Ag 和 In 时用 Mo 舟加热, 蒸镀时间约 20 秒。

(3) 蒸镀金属 Al 集流栅。淀积一层较厚的金属 Al 作为集流栅, 集流栅

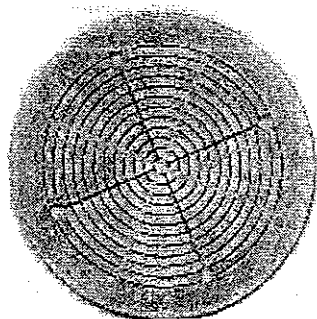


图 4-4 集流栅掩模板

Fig 4-4 The mask of the
carrier collector grid

掩膜版如图 4-4 所示。蒸镀 Al 栅极时用 W 丝加热 Al 源, 蒸发时间约 40 秒, 其它条件与第二步中完全相同。

在蒸镀时为了防止电池的侧面也蒸镀上金属, 导致上下两电极间短路, 所以应事先将蒸镀基片的四周用绝缘物质密封起来。另外由于在 SnO_2 导电衬底上也要引出一电极, 所以也要将其包覆起来。本实验是用透明胶带来实现这一目的。尤其值得注意的是为了使胶带不给 SnO_2 导电衬底上电极引出带来不必要的麻烦, 事先在胶带底下衬一洁净的纸片, 纸片应在胶带的中央。这样做既能达到保护基片的作用, 又不会给后续工作带来麻烦。

(4) 电极的引出。由于集流栅的引线点非常小, 加之又是 Al 材料, 所以用焊锡很难实现牢固的粘结, 将电极引出。因此, 本实验采用了银粉导电胶将与集流栅相连的电极的引出。另一个电极从 SnO_2 衬底上引出, 欧姆接触应用一般的焊接技术。

(5) 测试。首先连接 I-V 测试电路, 然后对形成肖特基势垒的太阳电池进行光照。光强的调节应用了标准硅太阳电池。在本实验中所用光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

通过对这种 MS 结构 I-V 特性的测量发现, 采用这种结构制得的太阳电池尚未形成肖特基势垒, 测试曲线如图 4-5 所示。

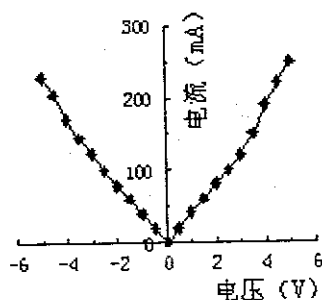


图 4-5 MS 结构 I-V 特性

Fig 4-5 The I-V character of
the MS construction

4.3.2 MIS 结构肖特基结太阳电池的制作

当在 MS 结构光电池的 M、S 中间中加入一极薄的绝缘层时, 即构成了 MIS

结构光电池^[7,44]。但在此处所感兴趣的这种 MIS 结构中的绝缘层和微电子技术应用中 MIS 结构中的不导电的厚绝缘栅相反,它是一个超薄的导电层。引入这层超薄绝缘层后可以改进势垒区的情况。它可以影响界面态;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。所以可以达到减少界面复合和减少多数载流子热发射电流的作用。这是因为:

(a) 只要材料选择适当,有了绝缘层后可以增高多数载流子表面势垒高度 $q\phi_b$;

(b) 一部分多数载流子会通过隧道效应穿过绝缘层到达金属,因而减少了多数载流子的热发射;

(c) 当光电流流过绝缘层时,绝缘层中的陷阱能级将俘获载流子,使绝缘层增加了一部分电压降。

MIS 结构肖特基太阳能电池的制作过程与在 MS 结构的肖特基结太阳能电池制作过程不同的地方是 MIS 结构比 MS 结构多了一层绝缘层,所以,只需在 MS 结构的金属和半导体中间加一绝缘层 SiO_2 或 SiO 即形成 MIS 结构,该 SiO_2 或 SiO 是一个超薄的导电层。选择这种结构虽然形成了所说的 MIS 结构,但是在这里忽略了 SiO_2 与 GaAs 间存在的晶格失配、接触性能不好等问题。这些因素的存在必定会给太阳能电池性能带来一定的影响。

MIS 结构太阳能电池的制作过程与 MS 结构的基本相同,只是第二步有些差别。MIS 结构电池制作顺序为:

(1) 电沉积 GaAs 薄膜,并进行清洗。

(2) 蒸镀接触材料,如 Ag、Au、In 等。

(3) 电子束蒸发 SiO 或 SiO_2 。绝缘层由电子束蒸发所得,工艺参数为:

真空度	$1 \times 10^{-5} \text{Pa}$
轰击电流	70mA
轰击时间	20min
电子束加速电压	10kV
蒸发电流	0.3A
最小束斑	0.15cm^2
蒸发源材料	SiO 或 SiO_2

用 SiO 做蒸发源其形成的镀层为 SiO ,蒸发时间为 1min。该镀层很薄,结构疏松且与衬底的黏附性非常不好,所以也没能得到肖特基势垒。当选用 SiO_2 做绝缘层时,将蒸发时间加大到 2min,增加该绝缘层的厚度。采用这一技术

后, 得到了非常好的金-半接触整流特性。

(4) 蒸镀 Al 集流栅。

(5) 引出电极。

(6) 测试。

除增加了第二步操作外, MIS 结构的制作工序与 MS 结构的完全相同。

4.3.3 M-I-S 界面

MIS 结构当绝缘层的厚度为 $1.5\text{nm} \leq d \leq 5.0\text{nm}$ 。电子和空穴可以直接通过隧道效应贯穿这层绝缘层而进行迁移, 从而构成可以导电的 MIS 结构, 其能带图如图 4-6 所示^[7]。这时由于金属和半导体功函数的不同而引起的电势差一部分降落在半导体表面形成的空间电荷区内, 另一部分降落在 I 层, 其值等于半导体内建电势能 qV_{bi} 与 I 层电势能 Δ_I 之和, 即

$$qV_{bi} + \Delta_I = W_m - W_s \quad (4-1)$$

式中 W_m, W_s ——分别代表金属和半导体的功函数

金属一边的势垒高度 $q\phi_B$ 为:

$$q\phi_B = W_m - X - \Delta_I \quad (4-2)$$

式中 X ——代表电子亲和能, 它表示要使半导体导带底的电子逸出体外所需要的最小能量。

由以上两式可以看出, 在 MIS 结构中, 半导体表面的能带弯曲量, 即势垒高度 qV_{bi} 或势垒 $q\phi_B$ 可以通过 Δ_I 来调节。即通过薄绝缘层以及选择合适的金属可以调节 Δ_I 的大小。

一般来说, 绝缘层厚度 $x_i < 30$ 埃时多数界面态与金属平衡, 而在 $x_i > 30$ 埃时多数界面态与半导体平衡。对于 $x_i = 20$ 埃的界面层, n (理想化因子, 它表示电流-电压特性偏离理想方程的程度。 $1/n = 1 - \beta = 1 - \partial V_e / \partial V$ 。如果将界面态分为两种, 其中 N_{sa} 与金属平衡, 而 N_{sb} 与半导体平衡, 则有

$$n = 1 + \frac{x_i(\epsilon\epsilon_0 + x_s q^2 N_{sb})}{x_s(\epsilon_i \epsilon_0 + x_i q^2 N_{sa})}$$

值可作到 1.1 左右, 界面层的存在使正偏时的注入比增加, 而使反偏时的肖特基势垒降低, 从而使电流不能饱和。不同厚度的界面对金-半接触电流-电压特性的影响如图 4-7 所示^[33]。

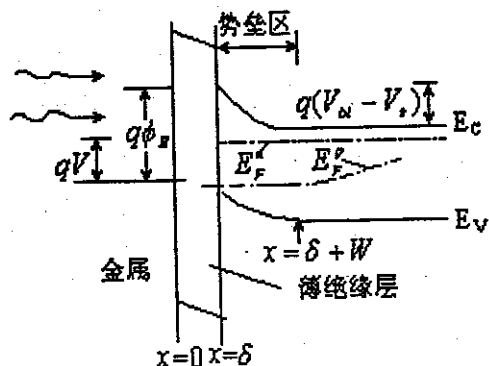


图 4-6 光照下 n 型半导体 MIS 光电池能带图

Fig 4-6 Under illumination the energy level of the n-type SC MIS solar cell

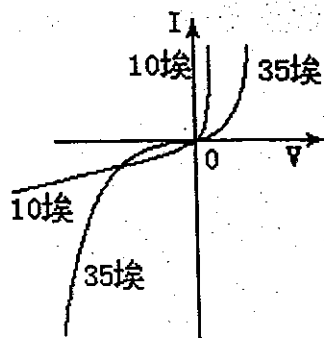


图 4-7 不同厚度的绝缘层对肖特基势垒 I-V 关系的影响

Fig 4-7 The I-V character of the Schottky barrier effected by the difference insulation thickness

4.4 肖特基结势垒的测试

实验中测量 I-V 特性的实验装置如图 3-4 所示。

本实验中，我们得到 Au-SiO₂-GaAs 和 Ag-SiO₂-GaAs 结构肖特基势垒的 I-V 特性曲线如图 4-8 和图 4-9 所示。根据所得的结果与扩散理论分析推导的结果如

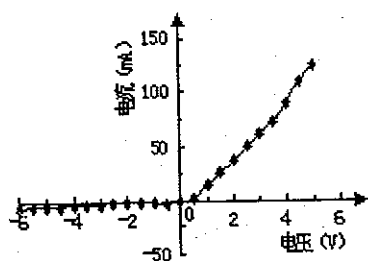


图 4-8 Ag-SiO₂-GaAs 肖特基势垒

Fig 4-8 Ag-SiO₂-GaAs Schottky

barrier (Note: electro-deposition condition Ga³⁺ 6g/L, AsO³⁻ 2g/L, current density 6mA/cm², PH≈1)

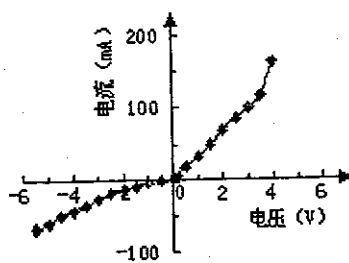


图 4-9 Au-SiO₂-GaAs 肖特基势垒

Fig 4-9 Au-SiO₂-GaAs Schottky

barrier (Note: electro-deposition condition Ga³⁺ 6g/L, AsO³⁻ 2g/L, current density 6mA/cm², PH≈1)

图 4-10 所示⁽⁴⁵⁾I-V 特性曲线相比,二者形状非常相近,所以可以认为 Ag、Au 与 GaAs 薄膜已形成了肖特基结。

另外,将本实验所得 I-V 特性曲线与图 4-7 所示曲线进行对比,发现本实验所得结果与图 4-7 中绝缘层厚为 10 埃时的曲线形状基本相同,所以可以粗略的认为,本实验形成的绝缘层的有效厚度约为 10 埃左右。

当电沉积工艺条件改变时, GaAs 衬底材料的组成也要发生相应的变化,由这种 GaAs 薄膜形成的肖特基势垒也要发生变化。其肖特基势垒图如图 4-11 所示。

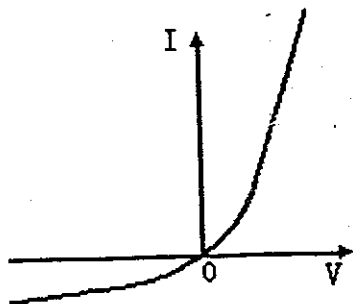


图 4-10 金属-半导体接触伏-安特性

Fig 4-10 The I-V character of the metal-semiconductor contact

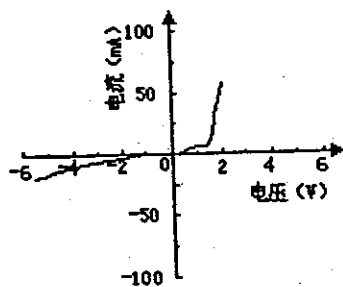


图 4-11 Ag-SiO₂-GaAs 肖特基势垒图

Fig 4-11 The Schottky barrier of the Ag-SiO₂-GaAs construction (Note: electro-deposition condition Ga³⁺ 8g/L, AsO³⁻ 8g/L, current density 6mA/cm², PH≈2)

通过将图 4-8 与图 4-11 相比发现,当电沉积工艺条件改变后,金-半接触的整流特性变得为更理想。所以在这里可以毫不夸张的讲, MIS 结构肖特基结整流性质的好坏与电沉积工艺息息相关,且可以通过适当的调整电沉积工艺来达到改善金-半接触特性的目的。

4.5 肖特基势垒电池特性的测试

在肖特基势垒太阳电池制成之后,接下来要对电池的转换效率进行测试。为了模拟太阳光,实验中应用的光源是碘钨灯。碘钨灯与待测电池之间的距离通过用标准太阳电池进行调整,标准太阳电池短路电流与光强的关系为 1.14mA/mW,即光强为 100mW 时,标准太阳电池的短路电流是 114mA。调整好距离后,固定碘钨灯与待测电池的位置。但遗憾的是本实验所制得的太阳电池没

能获得一定的输出效率。之所以出现上述现象的原因可分析如下:

(1) 光照时, 半导体内产生电子空穴对, 光生少数载流子空穴在运动过程中会与多数载流子复合消失。这些复合过程 (如图 4-12 所示^[7]) 可能发生:

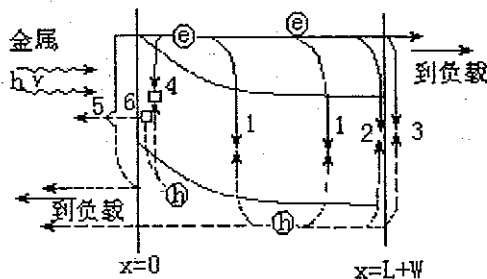


图 4-12 光照下表面势垒光电池中
光生载流子的运动过程

Fig 4-12 The transporting process of
the carriers in the surface
barrier cell under illuminated

(a) 在体内和空间电荷区, 如过程 1 所示;

(b) 背表面和欧姆接触处, 如过程 2 和 3 所示;

(c) 界面, 如过程 4 所示, 这是由于金属与半导体表面接触时, 半导体表面存在着表面态所致;

(d) 形成势垒的材料中, 如过程 5 所示。过程 5 表示的是多数载流子向金属的热发射, 热发射到金属中的电子可以与被金属收集的空穴复合。那些没有被复合掉的少数载流子空穴, 被形成势垒的金属收集后, 构成光生电流。

光生电流可以通过金属直接收集从价带发射来的光生少子 (空穴) 形成。也可以先由界面及其附近的陷阱能级俘获光生空穴, 然后载流子通过隧道效应进入金属而形成, 如过程 6 所示。

(2) 光照时, 在半导体内形成自 n 型半导体流向金属的光生电流, 而热电子发射电流的方向与之相反, 所以抵消了部分光生电流, 也相当于起了一个使光生少数载流子损失的作用。

MS 结构的反向电流主要是由多数载流子的热电子发射所决定, 它比少数载流子由体扩散-复合所决定的反向电流大得多, 在一定偏压下, 两者有数量级之差。一些资料表明, 具有相同势垒高度的 p-n 结与肖特基结光电池相比, 多数载流子热发射电流比扩散电流至少要大 10^2 倍以上^[11]。MS 光电池中多数载流子的热发射电流很大, 它抵消了相当一部分光生电流, 是光生少数载流子损失