

高效 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 太阳电池的 研制及辐照效应

李 标 向贤碧 游志朴* 许 颖 费雪英

(中国科学院半导体研究所 北京 100083) (*四川大学物理系 成都 610064)

摘要 用液相外延(LPE)技术制备了全面积转换效率为 18.65%(1.08cm^2 , AM0, 1sun)及 17.33%($2\times 2\text{cm}^2$, AM0, 1sun)的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x>0.8$) 太阳电池, 1MeV 电子辐照实验表明, 浅结电池的抗辐照能力比深结的强, 退火可以恢复辐照损伤.

PACC: 7280E, 8630J, 8115L, 6180F

1 引言

GaAs 材料具有带宽($E_g=1.43\text{eV}$)与太阳光谱匹配良好、吸收系数很大、抗辐射能力强、高温性能好等优点, 是下一代空间能源的有力候选者. 制备 GaAs 太阳电池的主要工艺有金属有机物化学气相沉积(MOCVD), 分子束外延(MBE), 液相外延等. LPE 与其它生长方法相比, 设备简单、生长周期短、成本低, 适于 GaAs 电池的大规模生长、研制. 本文报道了用液相外延技术生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结构的方法及制备太阳电池工艺, 并对太阳电池的抗辐照能力进行了评估.

2 实验

2.1 电池制备

我们制备的 GaAs 太阳电池的结构如图 1 所示(见图版 I). 其中, 衬底为掺 Si 的 n-GaAs, $N_d\approx 1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$; n 型 GaAs 缓冲层掺 Sn, $N_d\approx 1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 厚度约 20—30 μm ; p 型掺杂剂为 Zn, $N_a\approx 1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 结深 $x_j\approx 2\mu\text{m}$; 窗口层厚度约 0.5 μm , Al 含量 $x>0.8$.

制备太阳电池的工艺流程为: 晶片切、磨、抛→配制生长母液→液相外延→蒸电极→合金→蒸减反膜.

李 标 男, 1967 年生, 博士, 现在中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 主要研究窄禁带半导体的生长机制及物理性质

向贤碧 女, 1940 年生, 高级工程师, 主要从事用液相外延方法生长高效 AlGaAs/GaAs 太阳电池的研究

游志朴 男, 1944 年生, 教授, 主要研究 Si 及其它半导体的辐照效应, 物理性质及器件制备工艺

1994 年 1 月 20 日收到初稿, 1994 年 5 月 10 日收到修改稿

用水平推舟液相外延装置^[1],根据石墨舟的设计可以方便地进行单片或多片材料的生长.整个外延操作作为两步完成,我们称之为两步外延工艺^[2].即在第一个外延周期生长 n 型缓冲层,第二个外延周期生长 p 型 AlGaAs 窗口层,AlGaAs 层中的 p 型掺杂剂向 n-GaAs 层中扩散形成 p-GaAs 层.外延生长采用过冷方法^[3],溶液的过饱和度为 2—5℃,降温速度为 0.05℃/min.

电极采用光刻及真空掩膜蒸发的方法制备,为了保证金属与半导体之间形成低阻欧姆接触,正面电极做在 p-GaAs 层上^[4],电极材料为 CrAu 或 AgZn,背面电极为 AuGeNi.合金温度为 500℃,时间为 3min.

2.2 辐照及退火实验

电子辐照实验是利用四川大学 720 所的电子加速器完成的.样品温度维持在室温,电子辐照源的能量为 1MeV,分别进行了不同剂量,不同通量的辐照.

经辐照后的样品在 N₂ 气氛下进行等时退火.退火时间为 1 小时,温度在 150℃到 300℃范围内.用 J - V 特性测试比较退火前后效率的变化.

3 实验结果与讨论

3.1 AlGaAs/GaAs 太阳能电池的性能

3.1.1 AlGaAs/GaAs 外延层形貌相

原生的外延片表面光亮,在高倍显微镜下观察,各界面平直,外延层厚度均匀.经染色或阳极氧化处理后观察到的结深为 2—3 μ m,符合与少子扩散长度 L_n 最佳匹配的要求^[5](在我们的实验中,p-GaAs 层的少子长度 L_n 一般为 6 μ m).

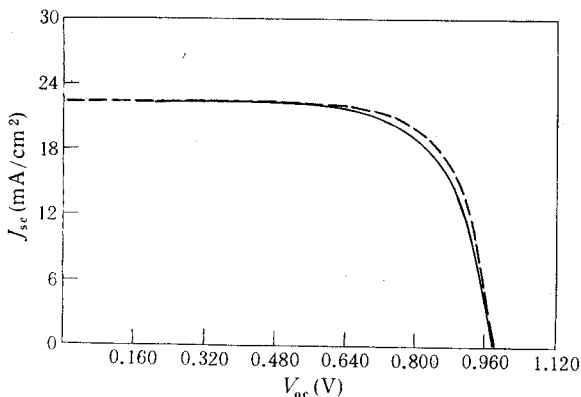


图3 AlGaAs/GaAs 太阳能电池的 J - V 特性曲线
实线为实际样品的 J - V 特性,
虚线为忽略串联电阻时电池的 J - V 特性

图 2 为 (100) 解理面经减薄处理后的透射电子显微镜形貌像(见图版 I)。可见,样品中位错、缺陷很少,GaAs 层的衬度不高,所受的应力较小;p 型层与 n 型层界面形貌相与衬底表面起伏情况较吻合.这是因为外延生长时,溶液在与衬底接触期间的过饱和状态提供了一种推动力,这种力使成核受衬底表面不均匀性的影响较小,确保在整个表面上均匀成核^[6],故外延层中热应力小,界面平整,太阳能电池的暗电流也得以降低.

3.1.2 太阳能电池的电流-电压 (J - V) 特性

J - V 特性曲线是评价太阳能电池性能的重要手段.由 J - V 特性的测试可以得到太阳能电池实际及理想的光电转换效率.图 3 为样品 #91-38 的 J - V 测试结果,样品面积 $S=1.25\text{cm}^2$.图中实线为样品实际的光 J - V 特性,虚线为不计太阳能电池的串联电阻时电池的 J - V 特性.测试所用的光源条件为 $AM=1.5, 1\text{sun}$.

由图可知,太阳电池的开路电压 $V_{oc}=0.98\text{V}$,短路电流 $I_{sc}=22.36\text{mA}$,填充因子 $FF=0.79$,转换效率 $\eta=17.31\%$. 不计串联电阻时电池的填充因子 $FF_0=0.83$,转换效率 $\eta=18.18\%$. 可见串联电阻的影响不能忽略. 引起串联电阻增大的原因主要是与 p-GaAs 层的接触不理想^[7]. 如果能改进器件工艺,减小串联电阻,转换效率将会进一步提高. 在工艺优化的条件下,我们获得太阳电池的全面积转换效率为 18.65% ($1.08\text{cm}^2, \text{AM0}, 1\text{sun}$)及 17.33% ($2 \times 2\text{cm}^2, \text{AM0}, 1\text{sun}$)^[3].

3.2 AlGaAs/GaAs 太阳电池的辐照特性

为了评判 AlGaAs/GaAs 太阳电池的抗辐照能力,我们选取不同结深的样品,在不同瞬时通量、积分通量下进行 1MeV 的电子辐照,如表 1,并进行了退火处理.

表 1 太阳电池的辐照剂量

组号	样品号	结深 (μm)	效率 (%)	通量密度 ($\text{e}/\text{cm}^2/\text{s}$)	辐照剂量 (e/cm^2)
1	92-7	0.5	13.8	1.4×10^9	1.0×10^{14}
	91-38	2.5	14.2		5.0×10^{14} 1.0×10^{15}
2	91-37	2.5	13.9	3.8×10^9	2.0×10^{15}
	91-30	3.5	12.5		5.0×10^{15} 9.0×10^{15}

图 4(a)–(c)为样品 # 92-7 经 1MeV 电子辐照及退火处理后开路电压、短路电流及填充因子的变化关系,图 5 为样品 # 91-38 的转换效率经辐照及退火处理后的变化,其中横坐标为电子辐照剂量,纵坐标为各量的相对改变值.

由图 2、5 可知:(1)高能粒子将引入空位及缺陷,使太阳电池的少子寿命减小,暗电流增加. 少子的复合速率与原有的复合中心数及辐照通量 φ 的关系为

$$1/\tau = (1/\tau_0) + K\varphi \quad (1)$$

而反向电流 $I_0 \propto \tau^{-1/2} \propto \varphi^{1/2}$, 所以

$$\text{短路电流 } I_{sc} \propto L \propto \tau^{1/2} \propto \varphi^{-1/2} \quad (2)$$

$$\text{开路电压 } V_{oc} \propto \ln[I_{sc}/I_0] + 1]$$

$$\propto \ln \tau \propto \ln \varphi^{-1} \quad (3)$$

因上 φ 的增加将引起 V_{sc} 、 V_{oc} 的明显下降,尤以短路电流的衰退更为明显,这与图 4 的结果符合.

辐照前后太阳电池的填充因子变

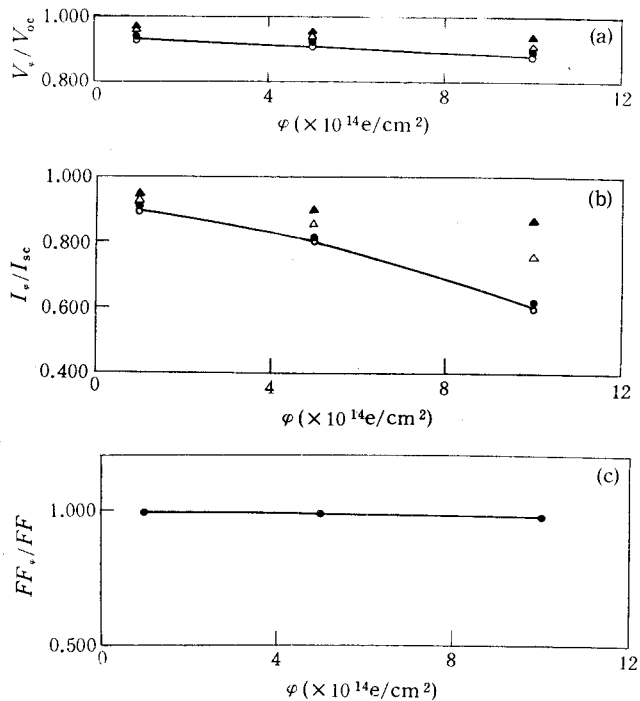


图 4 样品 # 92-7 ($x_j=0.5\mu\text{m}$)在低剂量电子辐照及等时退火后开路电压(a)短路电流(b)和填充因子(c)的相对变化

○ 1MeV 电子辐照; ● 150℃退火 1h;
△ 200℃退火 1h; ▲ 240℃退火 1h

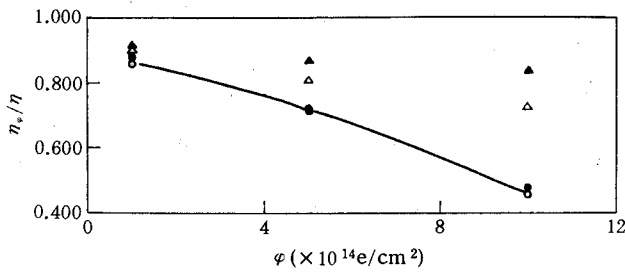


图 5 样品 #92-38($x_j=2.5\mu\text{m}$)经低剂量电子辐照及等时退火后相对效率的变化(a)
○ 1MeV 电子辐照; ● 150°C 退火 1h;
△ 200°C 退火 1h; ▲ 240°C 退火 1h

化不大,可见辐照虽然产生了众多的复合中心,但 PN 结的基本输运机制不变^[9].在大结深及高剂量电子辐照的样品中同样有此现象.

(2)浅结电池的抗辐照性能比深结的好.图 4 样品($x_j=0.5\mu\text{m}$)的临界通量密度 $\phi_c > 1 \times 10^{15} \text{e/cm}^2$,而图 5 样品($x_j=2.5\mu\text{m}$)的临界通量密度 ϕ_c 不到 $1 \times 10^{15} \text{e/cm}^2$.因为辐照会使少子扩散长度下降,而 p-GaAs 区少子寿命的减少 n-GaAs 区更厉害,如果结深大,则光生少子

在到达 PN 结之前即会在表面或体内被复合,引起效率的下降.所以,减小结深是提高电池抗辐照能力的关键^[10].

(3)退火可以消除辐照引起的晶格紊乱,延长电池的使用寿命.根据文献[11],GaAs 经 1MeV、 10^{15}e/cm^2 的电子辐照会产生五个电子陷阱和一个空穴陷阱,其活化能和频率因子各不相同,以 E_3, E_5, H_1 的影响最大^[12].由图 4、图 5 的退火曲线可知,在 150°C 退火 1h, I_{sc} 和 V_{oc} 的恢复很少,说明该温度还不足以激活缺陷;而经 200°C 及 240°C 各等时退火 1h 后,样品的效率已恢复到原来的 70% 以上,可见大于 200°C 的退火温度可使辐照损伤在很短的时间内迅速恢复.

因为用液相外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结构时温度较高,结深一般较大 ($> 2\mu\text{m}$).为了分析深结电池在空间应用的可能性,我们又进行了高剂量辐照组(样品 #91-37 及 #91-30)的辐照及退火实验,其中样品 #91-30 经辐照后分别进行了等时退火及等温退火,结果如图 6 和图 7 所示.

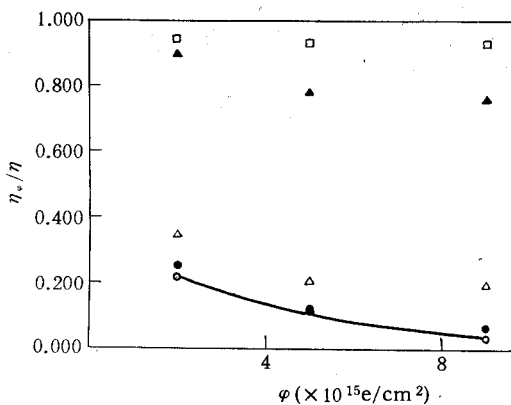


图 6(a) 样品 #91-30($x_j=3.5\mu\text{m}$)经辐照及等时退火后相对效率的变化
—○— 1MeV 电子辐照; ● 150°C 退火 1h;
△ 200°C 退火 1h; ▲ 240°C 退火 1h; □ 300°C 退火 1h

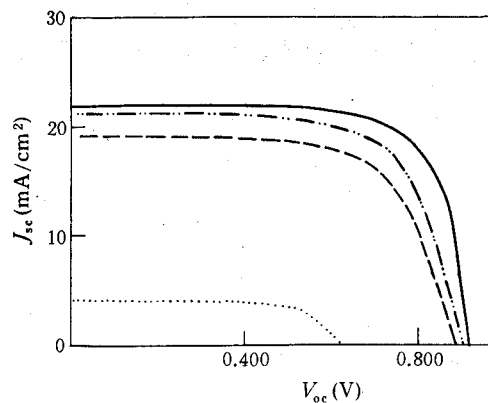


图 6(b) 经 $\phi=5 \times 10^{15} \text{e/cm}^2$ 辐照和 240°C 等温退火后 $J-V$ 曲线的变化
— 辐照前的光 $J-V$ 特性; ···· 1MeV 电子辐照;
--- 退火 5h; - · - · - 退火 1h

图 6(a)为样品 #91-30 经 1MeV 电子辐照及等时退火后太阳能电池转换效率的相对变化关系,图 6(b)为经 $\varphi=9 \times 10^{15}\text{e}/\text{cm}^2$ 剂量辐照后再等温退火,太阳能电池的光 $J-V$ 特性的变化;图 7 为样品 #91-37 的转换效率经 1MeV 电子辐照及等时退火处理后的变化.

高电子辐照剂量及通量密度将使缺陷密度增加,如图 6、7 中在 $\varphi=2 \times 10^{15}\text{e}/\text{cm}^2$ 剂量的电子辐照下,电池的效率已降低到原来的 20%左右,但下降趋势不快,可能对结深大的样品,随着辐照剂量的增加,主要是 n-GaAs 区产生的光生载流子被 PN 结收集的缘故.比较图 4 与图 7 可知,当 $x_j=2.5\mu\text{m}$ 时,电池效率在 $\varphi=2 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15}\text{e}/\text{cm}^2$ 的辐照剂量范围内衰减最快.

受高能电子辐照样品的退火恢复特性较好.经 150°C 退火,电池效率已有所恢复(与图 4、图 5 的情况不同),可见高剂量的电子辐照产生了一些活化能较小的缺陷中心.比较图 6、7 中经 $\varphi=5 \times 10^{15}\text{e}/\text{cm}^2$ 剂量辐照的样品,在等时退火($t=1\text{h}$)到 250°C 时,样品 #91-30 的相对效率由原来的 11%上升到 88%,样品 #91-37 的相对效率由 12%上升到 75%.样品 #91-30 在 240°C 下等温退火 10h 后,短路电流基本上完全恢复,效率也达到原来的 92%,这一退火行为说明高能电子辐照产生的缺陷能级可能也以 E_3, E_5, H_1 为主^[12].

4 结论

1. 采用两步液相外延工艺及过冷方法,在优化条件的基础上可以生长出高质量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 外延层;

2. GaAs 太阳能电池具有空间应用的潜力.浅结电池的抗辐照性能比深结的好,对深结电池,即使是高剂量的辐照,经一定时间的退火后辐照损伤也能恢复.

参 考 文 献

- [1] 向贤碧,费雪英,许颖,赵蓉,李标,1991 年砷化镓及有关化合物会议,宁波,1991,31.
- [2] Xiang Xianbi, Fei Xueying, Xu Ying and Li Biao, 1st Far East and Pacific Conference on Clean Energy, 61 (Egypt, 1992).
- [3] A. Chikouche, R. Alcubilla, F. Therez, Proc. 16th IEEE PVSC, 111(1984).
- [4] 隋兆文,陈芬扣,吴鼎芬,白霞,太阳能学报,1984,5(4):380.
- [5] P. A. Iles, Solar Cells, 1982, 7, 19.
- [6] J. J. Heish, Extended Abstracts, Electrochem. Soc. Meeting, Dallas, 558(1975).

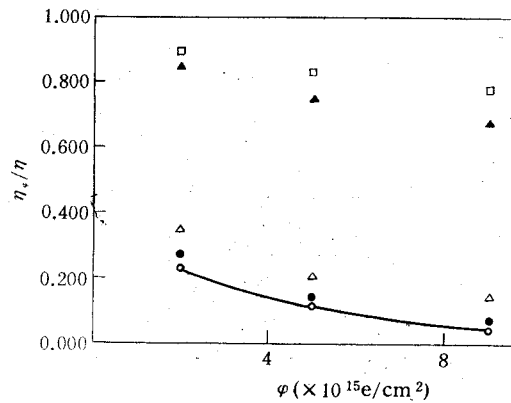


图 7 样品 #91-37($x_j=2.5\mu\text{m}$)经高剂量电子辐照及等时退火后相对效率的变化
—○— 1MeV 电子辐照; ● 150°C 退火 1h;
△ 200°C 退火 1h; ▲ 240°C 退火 1h; □ 300°C 退火 1h;

- [7] B. L. Sharma, Semiconductors and Semimetals, Vol. 15, Academia Press, New York, 1987.
- [8] Xiang Xianbi, Fei Xueying, Xu Ying and Li Biao. Solar Materials and Solar Cells, 1994, **35**(1-4): 69-74.
- [9] R. Y. Loo, G. S. Kamath and S. S. Li. IEEE Trans on Electron Devices, 1990, **37**: 485.
- [10] R. Y. Loo, L. Goldhammer, B. Anspaugh *et al.*, Knechtli, G. S. Kamath, Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (Washington DC, June 5-8), 562(1978).
- [11] G. H. Walker and E. J. Conway, Appl. Phys. Lett., 1979, **35**: 459.
- [12] D. V. Lang, R. A. Logen and L. C. Kimerling, Phys. Rev. B, 1977, **155**: 4874.

High Efficiency $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Solar Cell: Fabrication, Irradiation and Annealing Effect

Li Biao, Xiang Xianbi, You Zhipu*, Xu Ying and Fei Xueying

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences Beijing 100083*)

(* *Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064*)

Received 20 January 1994, revised manuscript received 10 May 1994

Abstract High efficiency $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x > 0.8$) solar cells are fabricated by liquid phase epitaxy (LPE) technique. Conversion efficiencies of 18.65% (1.08cm^2) and 17.33% ($2 \times 2\text{cm}^2$) are exhibited under one sun, air mass zero conditions, respectively (uncorrected for contact area). The shallow junction cell is more resistant to 1MeV electron radiation than the deep one, while the density and the number of deep level traps induced by irradiation can be reduced after thermal annealing.

PACC: 7280E, 8630J, 8115L, 6180F

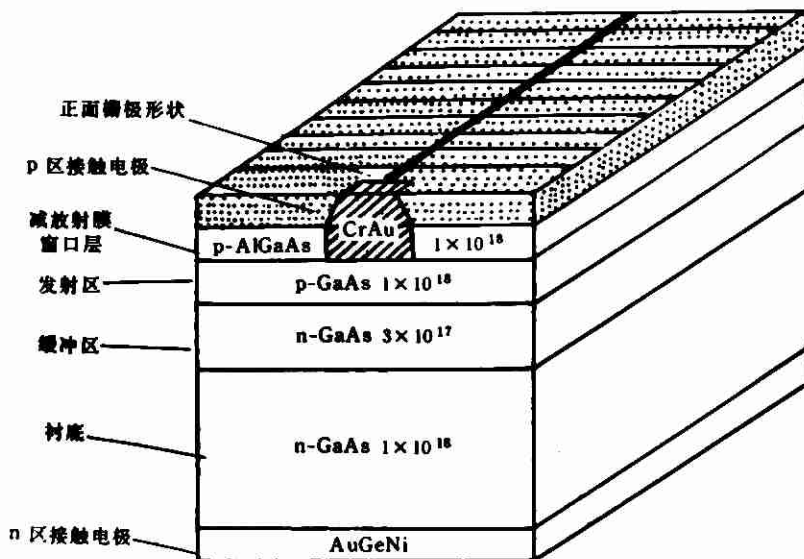


图1 AlGaAs/GaAs 太阳电池结构

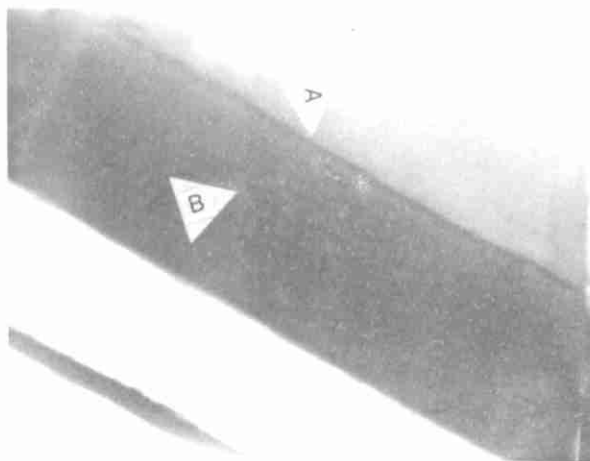


图2 AlGaAs/GaAs 解理面的 TEM 貌相

A: AlGaAs 外延层, B: 衬底