

密级:_____

中国科学院研究生院

博士学位论文

InGaN 光伏材料的 PA-MBE 生长与电池研制

作者姓名: 张东炎

指导教师: 杨辉 研究员 中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

郑新和 研究员 中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 微电子与固体电子学

培养单位: 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

中国科学院纳米器件与应用重点实验室

2012 年 5 月

PA-MBE Growth of InGaN-based Photovoltaic Materials
and Solar Cell Properties

By

Dongyan Zhang

A Dissertation Submitted to

Graduate University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Microelectronics and Solid-state Electronics

Institute of Suzhou Nano-tech and Nano-bionics, Chinese

Academy of Sciences

Key Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of

Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences

May, 2012

关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权益之问题，将可能承担法律责任。

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

(涉密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签 名：

导师签名：

日 期：

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：

导师签名：

日 期：

摘要

目前, 光伏电池研究取得了一定的进展, 但进一步提高光伏电池的效率依然是当前研究的主要任务。使用含有带隙为 2.7 eV 的 InGaN 顶电池是提升四结以上多结电池效率的重要方案之一。本文主要围绕带隙为 2.7 eV 的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 材料及其低维量子阱结构生长、电池设计以及器件制备方面进行了较为深入的研究。具体研究了 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ 薄膜的等离子增强分子束外延 (PA-MBE) 生长特性、 InGaN/GaN 双异质结纳米柱阵列的应变弛豫和光学性质, 设计并制备了 p-GaN 纳米柱阵列 p-i-n 双异质结光伏电池、 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池以及聚光特性。取得了如下结果:

(1) 根据等离子氮源的特性, 讨论了富 Ga 和富 N 生长调节对 GaN 表面和材料质量的影响。研究了生长表面形貌, 粗糙度随 III/V 比的变化关系, 确立了 720°C 温度下 GaN 生长优化的 III/V 比为 3.6~4.1, 为以后的 GaN 掺杂和器件结构外延等研究提供了材料生长基础。通过对中间区域和形成 Ga 滴生长区域临界条件的拟合分析, 获得了不同生长区域随温度的关系。同时, 研究了 n 型及 p 型 GaN 的 PA-MBE 生长。

(2) 研究了高质量 InGaN 材料的 PA-MBE 生长。分析了生长参数如衬底温度、III/V 比等对材料质量、表面形貌、In 组分的并入率和光学质量的影响。通过优化生长条件, 获得了(10.2)面 XRD 半高宽仅为 610 弧秒的高质量 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 层。在某一生长温度下, 外延层中的组分随着 In 束流百分比线性增加。若生长温度升高, 脱吸附速率的增加导致 In 并入率随温度增加线性下降。通过分析研究, 确定了 In 并入率随温度的变化曲线, 定量给出了外延层中 In 组分随束流百分比的关系, 为不同温度下不同 In 组分的 InGaN 层 PA-MBE 生长提供了参考依据。

(3) 研究了通过刻蚀不同高度 InGaN/GaN 纳米柱阵列的结构和光学特性。结果表明, InGaN 层中的应力弛豫度为 100%, InGaN 层中的应力弛豫只跟本身的尺寸效应有关, 与下面的 GaN 层是否形成纳米柱阵列无关。应力弛豫导致 InGaN 层 PL 发光峰发生红移, 通过计算得出双轴应力导致的压力系数为 3~10 meV/GPa。

(4) 设计并成功制备了含 p-GaN 纳米柱阵列的 InGaN/GaN 双异质结光伏电池。提出的两步台面刻蚀增加了 n 型电极区的光滑程度, 使后期制备的金属电极粘附性更好。P-GaN 纳米柱阵列的形成, 使 InGaN 层的应力得到部分弛豫, 导致 PL 发光峰和外量子效率截止响应波长发生蓝移。在响应波段内, P-GaN 纳米柱阵列的形成使光伏电池表面的反射率降低至 1% 以下, 使外量子效率的峰值增加至 55.5%, 相对于薄膜电池具有 10% 的提升。

(5) 制备了高倍聚光响应的 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池, 单个 AM1.5 太阳下, 光伏电池的 V_{OC} 、 J_{SC} 、FF 分别为 2.06 V, 0.6 mA/cm^2 和 61%, 转换效率 η 为 0.8%。开路电压比具有类似光发射波长 (460 nm) 的 p-i-n 基 InGaN/GaN 双异质结光伏电池要高, 这与高质量的多量子阱材料有关。对 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池进行了聚光测试, 开路电压随聚光倍数线性增加至 60 个太阳, 当聚光倍数增加到 333 x 时, 开路电压峰值高达 2.45V。另外, 当聚光倍数增加至 100 倍之后, 填充因子会有一定程度的增加。计算获得 R_s 和 R_{sh} 平均值分别为 ~ 19.6 和 $\sim 7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

最后本文对 InGaN 基光伏电池提出展望。

关键词: InGaN, 光伏电池, 转换效率, PA-MBE, 聚光。

Abstract

Some great progresses for high-efficiency solar cells have been achieved, but the improvement of efficiency for solar cells is still the main task. To obtain a higher efficiency using multiple junction schemes, the bandgap of a top sub cell needs to be more than 2.7 eV (460 nm) for over 4-junction solar cells. Here we choose $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ epilayers and/or their low-dimensional quantum structures with a predominant emission wavelength (460 nm) as well their photovoltaic devices as research topic. This work presents the PA-MBE growth and characteristics of InGaN materials with a content of 20%, properties of strain relaxations and photoluminescence in InGaN/GaN nanorod arrays, p-i-n double heterojunction solar cells with p-GaN nanorod arrays and InGaN/GaN multi-quantum well solar cells under concentrated conditions. The results of this work are as follows:

First, effects of Ga-rich and N-rich growth conditions on the surface and material quality were discussed based on radiation-frequency plasma nitrogen sources. The optimized III/V ratio is 3.6~4.1 under growth temperature of 720 °C. Furthermore, the influences of III/V ratio on the surface were investigated under different growth temperature. It is found that the intermediate regime became wider when the growth temperature increases. By fitting of critical conditions between the intermediate regime and Ga-droplet regime, different growth regimes under different growth temperature were obtained, which is important for III-nitrides growth. In addition, n-doping and p-doping of GaN were also studied.

Second, stable growth conditions to obtain high-quality $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ epilayers are successfully established. The as-grown InGaN samples show a full width at half maximum (FWHM) of 610 arcsec for (10.2) diffractions. The effects of growth temperature, III/V ratio on the material quality, surface, In incorporation ratio and optical properties were investigated for InGaN epilayers with In content of 20% grown by PA-MBE. When the III/V ratio close to 1, the In content in epilayers increases with In flux ratio at a certain temperature. The In incorporation ratio decreases when growth temperature increases due to the increased desorption of In atoms.

Third, the work presents results confirming relaxation mechanism of InGaN nanorods for InGaN/GaN structures after a fabrication into nanorod arrays using inductively coupled plasma etching via self-assembled Ni nanomasks. The reciprocal space mapping results show that the formation of nanorod arrays leads to an almost full relaxation compared to the as-grown sample. The relaxation of InGaN nanorod arrays is 100%, even though the GaN layer underneath is not formed into nanorod arrays. A red-shift in PL measurements for the InGaN/GaN nanorod arrays is observed due to strain relaxation. From the complete relaxation, the calculated pressure coefficient for the built-in biaxial strain in InGaN layer is 3~10 meV/GPa under 10 K.

Fourth, we successfully fabricate p-GaN/In_{0.06}Ga_{0.94}N/n-GaN double heterojunctional solar cells with solely-formed nanorod arrays of p-GaN. To form a smooth n-GaN surface for subsequent metal deposition, two-step etching of n-GaN mesa was demonstrated. The p-GaN nanorod arrays are demonstrated to significantly reduce the reflectance loss of light incidence. A stress relief of the intrinsic InGaN region is observed from high-resolution x-ray diffraction analyses. The electroluminescence emission peak is blue-shifted compared with the conventional solar cells. These results are reflected by spectral dependences of external quantum efficiency that show a shorter cut-off wavelength response. The maximum EQE value is 55.5%, an enhancement of 10% as compared with the conventional devices.

Finally, we have observed a good photovoltaic action for InGaN/GaN multi-quantum well (MQW) solar cells with a comparatively high open-circuit voltage. The open circuit voltage keeps going up logarithmically from 2.06 V for the case of one sun with concentration ratio till 60 suns. The peak Voc of InGaN/GaN MQW solar cells, which have a predominant peak wavelength of 456 nm from electroluminescence measurements, occurs at the high concentration condition with a value of 333 x, where the solar cells maintain the Voc as high as 2.45 V. In addition, after 100-sun condition, fill factor (FF) increases slightly. The calculated R_s and R_{sh} are $\sim 19.6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ and $\sim 7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively.

KEY WORDS: InGaN, Solar cells, Efficiency, PA-MBE, concentration.

目录

摘要.....	I
目录.....	V
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 InGaN 材料的光伏应用.....	2
1.2.1 InGaN 用作光伏材料的主要优势.....	2
1.2.2 InGaN 材料光伏应用面临的主要挑战.....	5
1.2.2.1 高质量 InGaN 材料生长困难.....	5
1.2.2.2 GaN 材料的 p 型掺杂和接触.....	6
1.3 InGaN 基光伏电池研究现状.....	7
1.3.1 (In)GaN 基 p-(i)-n 同质结光伏电池.....	8
1.3.2 p-i-n 异质结光伏电池.....	9
1.3.3 InGaN 多量子阱光伏电池.....	9
1.3.4 纳米结构 InGaN 基光伏器件.....	10
1.3.5 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x>15\%)$ 体材料的 PA-MBE 生长.....	11
1.4 InGaN 电池研究的主要问题和思路.....	13
1.4.1 InGaN 材料生长条件的精确控制.....	13
1.4.2 采用多量子阱作为吸收层.....	14
1.4.3 纳米柱阵列模板再生长.....	14
1.4.4 表面减反.....	14
1.4.5 地面应用.....	15
1.5 本论文的内容安排.....	16
第 2 章 射频等离子体辅助分子束外延 (PA-MBE) 和 III-N 宽带隙材料表征.....	18
2.1 射频等离子体辅助分子束外延 (PA-MBE).....	18
2.1.1 III-N 材料生长室.....	18
2.1.2 射频等离子体 N 源.....	19
2.2 PA-MBE 外延生长 III-N 材料.....	22
2.2.1 GM2 生长室生长 III 族氮化物的基本步骤.....	22
2.2.2 束流的校准.....	23
2.2.3 BandiT 测温.....	24
2.3 III 族氮化物的表征方法.....	25
2.3.1 材料结晶质量表征.....	25
2.3.2 表面质量表征.....	27
2.3.3 电学性能测量.....	28
2.3.4 光学性能测试.....	29
2.4 本章小结.....	31
第 3 章 GaN 的 PA-MBE 生长.....	32
3.1 MOCVD 模板上 GaN 外延层的 PA-MBE 生长.....	32
3.1.1 采用 RHEED 强度振荡测量 GaN 的生长速率.....	33
3.2 III/V 比对 GaN PA-MBE 生长的影响.....	34
3.2.1 富 Ga 和富 N 生长条件.....	35

3.2.2	III/V 比对 GaN 表面和生长速率的影响	36
3.2.3	高温生长和 III/V 比对 GaN 材料性质的影响	41
3.3	GaN 的 n 型掺杂	43
3.4	GaN 的 p 型掺杂	45
3.4.1	Mg 源炉温对 GaN 中 p 型掺杂的影响	46
	本章小结	47
第 4 章	InGaN 的 PA-MBE 生长与表征	48
4.1	PA-MBE 生长条件对 In 组分的影响	48
4.1.1	InN 模板的 PA-MBE 生长	48
4.1.2	PA-MBE 生长条件对 In 组分均匀性的影响	49
4.1.3	InGaN 的 PA-MBE 生长模型	51
4.2	In/Ga 束流比对 In 组分的影响	52
4.3	III/V 比对生长速率的影响	57
4.4	生长温度对 In _{0.2} Ga _{0.8} N 材料性质的影响	59
4.4.1	XRD 表征	60
4.4.2	AFM 形貌表征	61
4.4.3	PL 光谱测量	62
4.5	本章小结	64
第 5 章	氮化物纳米柱阵列的应力弛豫与光伏电池特性	65
5.1	InGaN/GaN 纳米柱阵列应力弛豫分析	65
5.1.1	InGaN/GaN 纳米柱阵列制备	65
5.1.2	In _{0.19} Ga _{0.81} N/GaN 纳米柱阵列弛豫度分析	66
5.1.3	In _{0.19} Ga _{0.81} N/GaN 纳米柱阵列中光学性质	70
5.2	基于 p 型 GaN 纳米柱阵列的 InGaN 光伏电池	74
5.2.1	纳米柱阵列结构 InGaN 光伏电池制备	74
5.2.2	P 型 GaN 纳米柱阵列对电池外量子效率的影响	76
	本章小结	80
第 6 章	InGaN 光伏电池的聚光测试	82
6.1	含寄生电阻的光伏电池等效电路	82
6.2	InGaN/GaN 多量子阱光伏电池	83
6.2.1	InGaN/GaN 多量子阱光伏电池结构	84
6.2.2	InGaN/GaN 多量子阱聚光特性	84
	本章小结	87
	参考文献	89
第 7 章	总结与展望	104
7.1	本文主要工作	104
7.2	不足之处与展望	105
	攻读博士学位期间发表论文及专利目录	107
	致 谢	109

第1章 绪论

1.1 引言

能源一直是人类面临的一个重大难题，已成为世界各国关注的焦点。从方便性、可靠性以及能源的干净性，太阳能是最为理想的能源之一。并且能从太阳直接获取的能量是非常可观的，估计地球每年可从太阳获取的总能量为 4×10^{24} 焦耳^[1]。

多结光伏电池作为提升太阳能光电转换效率的重要方案之一，取得了一些阶段性成果^[2-5]。要进一步提升多结电池的效率，对材料禁带宽度提出了更高的要求，如表 1.1^[6]。四结和五结电池的顶电池的禁带宽度需要分别达到约 2.4 和 2.7eV，在目前普遍采用的光伏材料中，这一要求是较难满足的。而 III-族氮化物具有直接带隙的特点，正好能满足多结、宽带隙光伏材料的要求。不仅能与 Si、GaAs 等其他常规电池级联，满足顶电池应用的要求，增加多结太阳能电池在短波波段的光伏响应；也可以在自身的材料体系内制备多结高效太阳能电池，有望获得更高的太阳能转换效率。所以研究 InGaN 基太阳能电池对于提升电池效率、降低成本以及带动我国氮化物光电器件的发展和缓解能源危机都具有积极的意义。

表 1.1 多结电池的理论效率极限

<i>n</i>	Values of Band Gap (eV)	η %
4	0.60, 1.11, 1.69, 2.48	62.0
5	0.53, 0.95, 1.40, 1.93, 2.68	65.0
6	0.47, 0.84, 1.24, 1.66, 2.18, 2.93	67.3
7	0.47, 0.82, 1.19, 1.56, 2.0, 2.5, 3.21	68.9
8	0.44, 0.78, 1.09, 1.4, 1.74, 2.14, 2.65, 3.35	70.2

本章首先简要说明了研究 InGaN 基光伏电池的背景和意义，然后介绍了 InGaN 基化合物作为光伏材料的具体优势，接着着重分析了 InGaN 基材料 MBE 生长国内外现状及其面临的挑战，最后给出了本文的内容安排。

1.2 InGaN 材料的光伏应用

2002 年, Davydov^[7]和 Wu^[8]等人采用透射谱(Transmission spectra)、光致发光(PL, Photoluminescence)和光调制反射谱(Photomodulated reflectance)技术将 InN 的禁带宽度修正为 0.7eV, 自此由其与 GaN 组成的 InGaN 合金由于带隙的覆盖范围 (0.7~3.4 eV) 特性使其在光伏领域里的应用备受瞩目^[9]。

1.2.1 InGaN 用作光伏材料的主要优势

如前所述, 无论从理论研究还是实验研究部分光电电池都取得了很大进展, 部分电池已进入大规模商品化应用。相对于其他应用较为成熟的光伏材料如 Si、GaAs、GaInP、CIGS、CdTe 等来说, InGaN 具有如下优势:

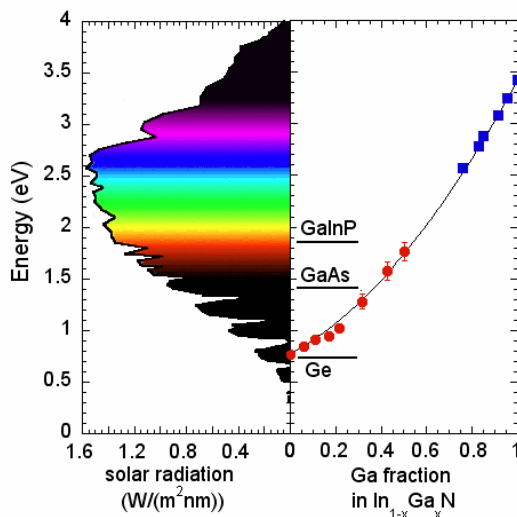


图 1.1 InGaN 材料禁带宽度与太阳光谱的对应关系^[10]

(1) 几乎涵盖整个可见光谱的禁带宽度。三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的禁带宽度取决于 In 和 Ga 原子的比例:

$$E(x) = E(\text{InN}) \cdot x + E(\text{GaN}) \cdot (1-x) - bx(1-x) \quad (1.1)$$

其中 $E(\text{InN})$ 约为 0.7eV, $E(\text{GaN})$ 为 3.4eV, b 为弯曲因子。弯曲因子 b 表征的是禁带宽度的非线性特性, 通常采用的值为 1.43eV^[11]。从式(1.1)可以看出, InGaN 材料的禁带宽度在 0.7~3.4eV 的范围内连续可调, 这个能量与太阳光谱几乎完美匹配, 如图 1.1 所示。该材料体系不仅包含了目前常用的 Si、GaAs 等材料的禁带宽度, 同时也是少数能提供 2.4eV 或 2.7eV 以及更大值禁带宽度的材料体系之一, 这个特性可与这些常用材料形成级联结构制备多结高效太阳能电池。另外,

由于 InGaN 自身材料体系的能带调节特性，还可更为灵活地设计多结太阳能电池，获得高达 50% 的效率。

(2) InGaN 材料具有良好的抗辐照性能。良好抗辐照性能是保证太阳能电池较长使用寿命的重要条件，尤其对于空间太阳能电池。相对于 GaInP、GaAs 体系材料，InGaN 材料能够在高于 2 个数量级的辐射剂量下保持正常的光电特性。如图 1.2，S. X. Li 等人研究发现 InGaN 材料在 10^{14} MeV/g 的高能质子轰击之后，其 PL 强度和电子浓度均未发生明显变化；而目前常用的 InGaAsP 材料在经过 10^{14} MeV/g 的高能质子轰击之后，其 PL 强度明显降低，电子浓度也开始明显减小^[12]。

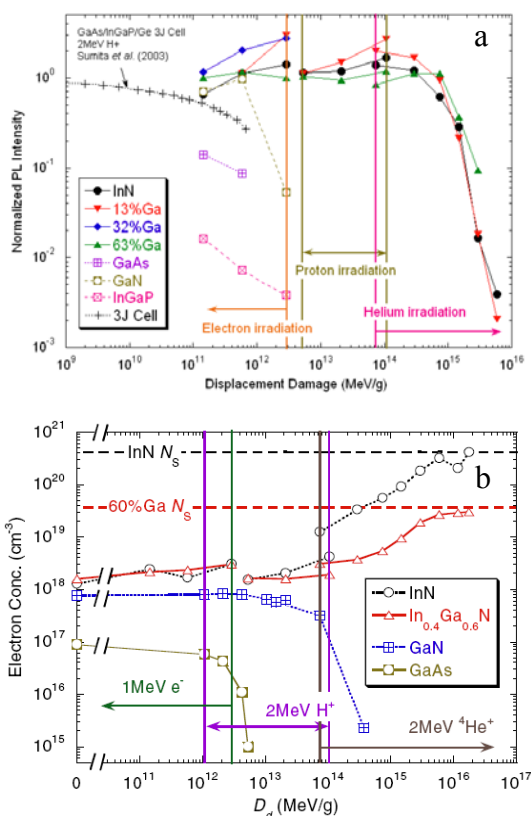


图 1.2 InGaN、GaAs 和 GaInP 等材料的抗辐射性能比较，(a) PL 强度 (b) 电子浓度

(3) InGaN 材料具有很高的吸收系数。对于间接带隙的 Si 来说，光吸收系数小，光子能穿透材料的深度深，也就是说入射光需要在材料内部传播相当长的距离才能被吸收。而 InGaN 材料为直接带隙，其带边吸收可以达到 $\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ ^[13]，比 Si 和 GaAs 分别大 2 个和 1 个数量级。光伏材料的吸收系数直接影响到电池的实际厚度：为了能充分吸收太阳光，Si 基电池厚度通常需要上百微米，GaAs 基电池相对薄一些，但也有至少需要几个微米。而具有很高吸收系数的 InGaN

基太阳能电池吸收区的厚度往往可以减小至一微米以下。这就意味着采用 InGaN 材料来制备光伏电池，可以节省较多的原材料，从而减小电池板的质量，降低成本，尤其适合于太空应用。

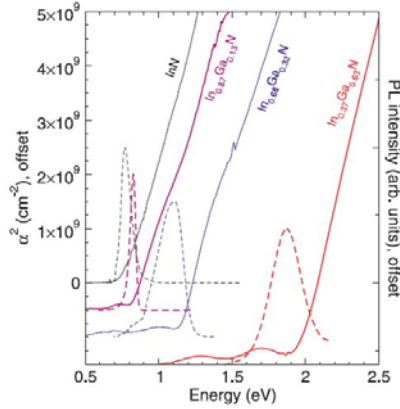


图 1.3 InGaN 材料体系光吸收系数随波长的变化关系^[13]

(4) 热载流子应用。在六方对称结构里，理论计算显示在 Γ 点有八个声子模，如图 1.4。尤其在 InN 材料中，声子禁带宽度为：

$$\frac{\omega_{optical}^{min} - \omega_{acoustic}^{max}}{\omega_{acoustic}^{max}} = \sqrt{\frac{M}{m}} - 1 \quad (1.2)$$

声子带宽为：

$$\frac{\omega_{optical}^{max} - \omega_{optical}^{min}}{\omega_{optical}^{min}} = \sqrt{1 + \frac{m}{M}} - 1 \quad (1.3)$$

InN 是氮化物中声子带隙最宽、声子带最窄的，InGaN 的声子带隙宽度跟 In 组分成正比。在常规半导体材料中，热载流子通过发射光学声子释放能量。在 InGaN 材料中，由于声子带隙大，使声子参与的弛豫几率降低，热载流子具有更长的“寿命”，在弛豫之前有较高的几率被抽取掉，从而使 InGaN 光伏电池有可能具有比带隙宽度更高的开路电压^[14]。

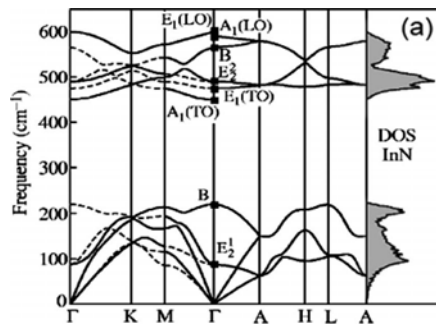


图 1.4 计算得出的 InN 材料中声子散射和态密度^[15]

此外，InGaN 材料具有较低的电子和空穴有效质量^[15]、高的载流子迁移率^[16]、

高温稳定性以及无毒等一系列优点。另外，InGaN 体系材料具有声子瓶颈效应，有望通过热载流子吸收层制备高效率光伏电池。

1.2.2 InGaN 材料光伏应用面临的主要挑战

尽管 InGaN 材料具有上述光伏应用的优势，但因为材料生长困难，导致外延层中位错密度高，非辐射复合严重，转化效率往往不高。另外 InGaN 电池还有相分离导致开路电压不高、表面对光的反射损失严重以及受临界厚度限制而影响吸收等不足之处。

1.2.2.1 高质量 InGaN 材料生长困难

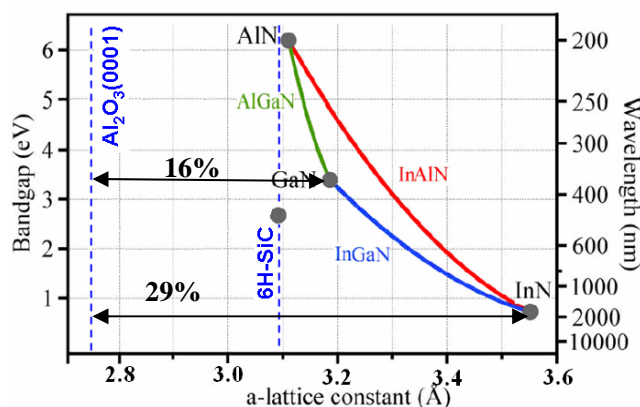


图 1.5 III 族氮化物、蓝宝石(Al_2O_3)和碳化硅(SiC)的晶格常数以及禁带宽度

目前，因为 SiC 的成本太高，MOCVD 或者 MBE 技术生长的 InGaN 材料基本都是在蓝宝石(0001)面上得到的，但 InGaN 和蓝宝石之间的晶格失配较大，如图 1.5 所示。GaN 和 InN 与蓝宝石之间的失配度分别达到了 16%和 29%，因此，InGaN 三元合金在蓝宝石衬底上的外延一般都采用两步法生长。虽然两步法生长中缓冲层能释放一部分由于晶格失配造成的应力，但在缓冲层中仍然会产生大量的缺陷和位错，并且这些缺陷和位错会有一部分穿透至上层的外延膜中。在 InGaN 外延膜中形成位错或者诱发 V 型缺陷^[17]，甚至导致表面不平整。最近报道了侧向外延技术，虽然对外延膜的质量有所改善，但仍会有大量的位错于窗口区穿透至 InGaN 外延膜层，劣化晶体质量^[18]。对于 In 组分越高的 InGaN 外延膜，该趋势越剧烈。研究表明^[19]，组分约为 12%的 InGaN 层，其线位错密度为 $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 范围，并且随薄膜厚度的增加产生应力弛豫，位错密度迅速增加。

当厚度为 200nm 时，线位错密度达到 10^9 cm^{-2} 。这些位错在光伏电池中会成为非辐射复合中心^[20,21]，降低短路电流密度。

另外，InN 的平衡蒸汽压非常高，导致 InN 的分解率比较低^[22]。因此高 In 组分 InGaN 必须在较低的温度下生长。通常较低的生长温度会抑制生长表面的原子迁移，从而较难生长出表面平整、高质量的薄膜。

InN 和 GaN 之间晶格常数相差大约 11%，使得 InN 和 GaN 中存在较宽的混溶隙(phase separation)，造成 InGaN 中容易产生相分离现象^[23]。相分离往往形成低能隙的辐合中心，在光致发光谱(PL)上表现为发光峰展宽，并出现红移。单结光伏电池的开路电压是由最低带宽的材料决定的，所以相分离会产生减小光伏电池开路电压和降低短路电流的双重效应，最终降低转换效率^[24]。

1.2.2.2 GaN 材料的 p 型掺杂和接触

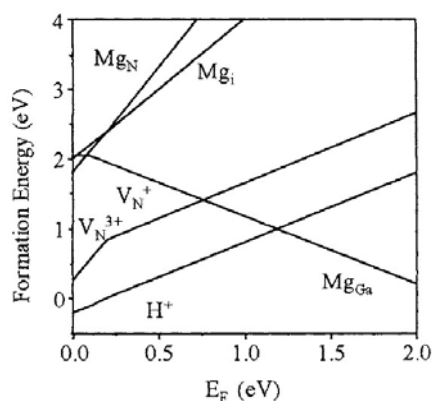


图 1.6 GaN 中本征缺陷和受主能级的形成与费米能级的关系^[25]

半导体中掺杂的控制对于光伏电池来说尤其重要。掺杂决定了半导体材料中费米能级的位置，会影响到 p 型接触制备的难易和好坏。通常来说，由于宽禁带本征 GaN 材料中本征缺陷的存在使背底表现为 n 型，导致 p 型掺杂难以实现。

高质量 p 型 GaN 材料的生长仍是一个关键技术。GaN 材料中受主掺杂剂最常用的是 Mg，尽管 Mg 作为 GaN 的 p 型掺杂仍有很多不足，比如 Mg 是 GaN 的深能级受主杂质，但与其他掺杂剂相比，却仍是能够获得稳定 p 型电导的最有效掺杂剂。

从图 1.6 看到 Mg 掺入 GaN 中倾向于替代 Ga 的位置 (Mg_{Ga})，而不太可能以 N 位替代 (Mg_{N}) 和间隙式 (Mg_{i}) 出现。图中直线的斜率代表了其所带电荷，当费米能级大约在 200meV 时，出现拐点，所以 200meV 对应了 Mg 受主的电离

能。目前, 相关文献报道 Mg 在 GaN 中的电离能在 150-240 meV 范围内^[26, 27]。H 对 GaN 的 p 型掺杂影响很大, 尤其在 MOCVD 和 HVPE 等生长技术中会引入大量的氢, 如图 1.6 所示。H 在 p 型 GaN 中充当施主时的形成能比 V_N 还要低, 当有 H 引入的情况下, Mg 受主会被 H 高度补偿, 需要通过电子束辐照^[28]或者热退火^[29]等后处理来激活受主。但在 MBE 生长技术中, 由于没有 H 的引入, 只需要找到合适的 Mg 掺杂浓度就能实现 P 型掺杂, 这一点也是 PA-MBE 技术生长氮化物的优势之一。但 Mg 在 GaN 中的高电离能和 GaN 宽带隙材料具有的自补偿效应, 掺入的 Mg 容易与大量的 N 空位形成络合物 $Mg_{Ga}-V_N$, 并表现出施主特性; 另外, 虽然经过适当处理后, p 型掺杂的空穴浓度可以达到 10^{18} cm^{-3} 甚至更高, 但仍比掺杂浓度低 2~3 个数量级。在 PA-MBE 技术中 Mg 的并入率对 III/V、衬底温度等也比较敏感, 使研究变得更加复杂。

1.3 InGaN 基光伏电池研究现状

InGaN 光伏电池以其巨大的应用前景获得广泛关注, 研究可谓是如火如荼。国际上, 以美国国家再生能源实验室 (NREL)、劳伦斯-柏克利国家实验室 (LBNL)、乔治亚理工学院、康奈尔大学, 加州大学, 特拉华大学等较为活跃, 其他如日本的千叶大学, 立命馆大学, 台湾的中兴大学, 长庚大学以及国内的中科院半导体所, 中科院苏州纳米所、南京大学, 厦门大学等多家研究机构也在进行 III 族氮化物材料的生长与器件研究工作。

在模拟计算方面, H. Hamzaoui 等人模拟计算了 2~6 结串联 InGaN 光伏电池的各项参数, 结果显示, 六结电池的最大转换效率为 40%, 如图 1.7 所示^[30]。G. F. Brown 等人^[31]采用有限元方法模拟了 InGaN 双异质结渐变结构光伏电池, 采用渐变结构能消除价带不连续导致的界面势垒, 增加空穴的收集。模拟结果显示, 含有渐变层的 p-GaN/n-InGaN/n-InGaN/p-Si/n-Si 光伏电池效率可达 28.9%。此外, Md. Sheragul Islam 等人^[32]分析了 InGaN 多结光伏电池的聚光特性, 在 500 倍聚光下可将单结、三结和八结光伏电池的效率从 24.67、37.57 和 46.15% 分别提高到 41.07、46.92 和 50.41%。M. Mehta 等人^[33]采用 PC1D 对 InGaN/GaN 光伏材料的模拟研究发现, 异质结界面处极化电场能将界面附近载流子的收集效率提高 38%。

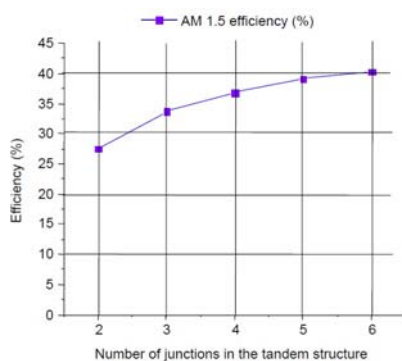


图 1.7 理论计算模拟多结 InGaN 光伏电池效率随结数的变化关系^[30]

1.3.1 (In)GaN 基 p-(i)-n 同质结光伏电池

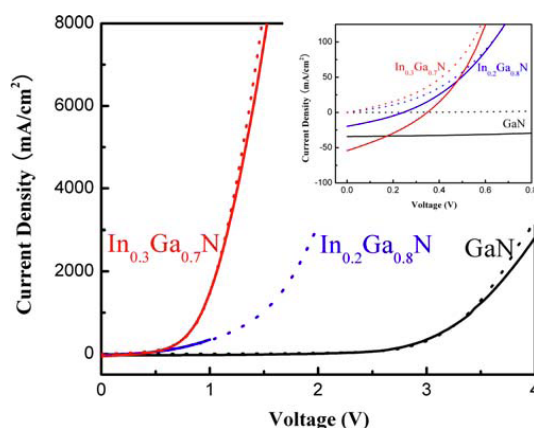


图 1.8 组分为 0、0.2 和 0.3 的 p-i-n 同质结光伏电池光照下 I-V 曲线^[34]

2007 年, C. Yang 等人^[35]研究了 InGaN 基 p-n 结光伏电池, 室温下 p 型和 n 型 InGaN 层的带隙宽度分别为 2.7 和 2.8eV, 在波长为 360nm 紫外光照射下, 开路电压为 0.43V, 填充因子为 0.57。2008 年, P. Misra 等人^[36]研究了 In 组分为 31% 的 InGaN 同质结光伏电池, 在 AM0 模拟器的测试条件下, 开路电压和短路电流密度分别为 0.55V 和 0.24mA/cm²。X. Chen 等人^[34]研究了 In 组分为 0、0.2 和 0.3 的 p-i-n 同质结光伏电池, 其光照下 I-V 曲线图 1.8 所示。在 325nm 激光照射下, GaN 同质结光伏器件的开率电压为 2.5V, 填充因子为 62%。2009 年, X. Cai.等人^[37]研究了组分分别为 2%、12%和 15%的 p-i-n 同质结电池, 开路电压分别为 2.24、1.34 和 0.96V, 填充因子为 69%、64%和 65%。2010 年, B. R. Jampana 等人^[38]研究了带隙宽度在 2.7eV 附近的 InGaN 基 p-n 结光伏电池, AM1.5 测量条件下, 开路电压和短路电流密度分别为 1.47 V 和 0.26 mA/cm²。根据带隙和开路电压的差值 ($E_g/q-V_{OC}$), 结果发现这些 p-(i)-n 的同质结电池的 $E_g/q-V_{OC}$ 值较高, 皆在 1 伏以上。

1.3.2 p-i-n 异质结光伏电池

2007年, O. Jani 等人^[39]研制出分别以 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 为本征吸收层的 P-i-N 双异质结光伏电池, 测得内量子效率为 60%。2008年, Zheng X. 等人^[40]制备出以 150nm 厚 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 本征吸收层的双异质结太阳能电池, 报道认为由于材料具有较高的晶体质量, 其开路电压和填充因子分别为 2.1V 和 81%。C. Neufeld 等人^[41]将栅条间距从 25 增加至 166 微米使 $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ 电池的外量子效率从 51% 增加至 63%。2009年, R. Horng 等人^[42]采用衬底转移技术将 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ p-i-n 双异质结从蓝宝石衬底上剥离下来, 粘合到镀有 Ti/Ag 反射膜的 Si 衬底上, 增加了电池的光伏响应, 使效率从 0.5% 提升至 0.8%。2010年, 又继续采用埋栅电极, 通过消除电极对光的阴影效应将效率提升至 1.03%^[43]。同年, J. Shim 等人对传统和采用 Ni/Au 和 ITO 做扩展层的 p-i-n 双异质结电池的接触层做了优化, 发现采用 ITO 做电流扩展层的电池效率最高达 1%。从获得的 V_{OC} 与能带关系看出, 其 $E_g/q-V_{\text{OC}}$ 值也在 1 伏附近, 如表 1.2。

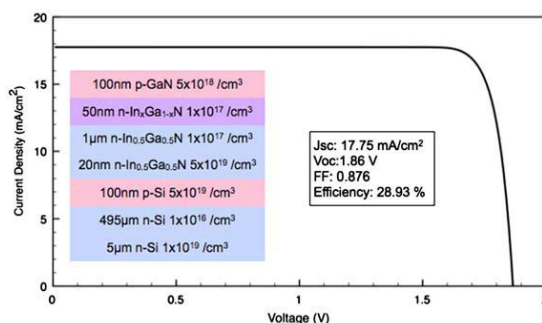


图 1.9 含有渐变层的 p-GaN/n-InGaN/n-In_{0.5}Ga_{0.5}N/p-Si/n-Si 光伏电池 I-V 曲线^[31]

表 1.2 具有 InGaN 本征吸收层 p-i-n 双异质结研究现状

In Content (%)	Band-gap (eV)	Open-circuit voltage (V_{OC}) (Eff.)	$E_g/q-V_{\text{OC}}$	Time and journals
4%	3.2	2.4	0.8	2007, APL ^[39]
10%	3.15	2.1 (0.5%)	1.05	2008, APL ^[40]
12%	2.95	1.81	1.14	2008, APL ^[41]
10%	3.15	2.07	1.08	2009, EDL ^[42]
10%	3.15	~2.1 (1.03%)	1.05	2010, EDL ^[43]
10.8%	3.02	2.01 (1%)	1.01	2010, EDL ^[44]

1.3.3 InGaN 多量子阱光伏电池

考虑到 InGaN/GaN 多量子阱 (MQWs, multi-quantum wells) 在发光二极管方面

也得到成功应用，因此使用 InGaN/GaN 多量子阱作为光吸收区可能有助于提高 InGaN 基光伏电池的响应灵敏度和扩展响应波长范围。2009~2010 年，R. Dahal 等人^[45]将多量子阱电池响应波长拓展至 472nm，并具有 60%的填充因子，并且对 In_{0.35}GaN/GaN 多量子阱光伏电池在 30 个太阳下进行了聚光测试，使电池效率从 2.95 提高至 3.03%。这两篇报道从实验室上证实了 InGaN 光伏电池不仅具备宽光谱响应的可能性，也具有聚光应用的潜在优势。此外，也有一些报道研究了界面 In 组分起伏^[55]、温度对电池性能的影响^[47]，或者采用 PSS (patterned sapphire substrate)衬底提高材料质量^[50]、增加量子阱的对数^[52]、表面织构^[44, 48]、优化掺杂^[51, 53]、更高的聚光倍数^[54]等方案以提升 InGaN 量子阱的光伏响应，其总结如表 1.3。

表 1.3 InGaN 多量子阱光伏电池研究现状

Operating Wavelength (nm) (band-gap, eV)	Methods used to enhance performance	Open-circuit voltage (V) (Eff.)	Time and journals
472 (2.63)	Concentration	2	2009, APL ^[45]
533 (2.33)		1.8 (2.95-3.03%)	2010, APL ^[46]
476 (2.61)		2.2 (1.06%)	2009, JJAP ^[47]
534 (2.32)		1.8 (1.02%)	
~500	ZnO NRAs on surface	1.9 (0.4-0.6%)	2011, EDL ^[48]
~500		2.04	2011, APL ^[49]
457	PSS	2.05	2011, APL ^[50]
~425	Optimize doping	1.9	2011, APL ^[51]
520	Increase number of MQWs	1.93	2011, APL ^[52]
In~0.13	Si doping	2.18 (0.73%)	2010, JJAP ^[53]
452	Texturing	2.3~2.2 (1.4-2.3%)	2011, JAP ^[44]
448	Concentration	2.28~2.5 (2.13-2.23%)	2011, OE ^[54]

1.3.4 纳米结构 InGaN 基光伏器件

2006 年，P. Deb 等人^[56]制备了 GaN 基纳米柱 p-n 同质结，采用原子力显微镜探针 (CAFM, Conductive atomic force microscopy) 对单根纳米柱的 I-V 特性进行了测试，开启电压为 3.2V，理想因子为 10.4。2009 年，Y. Dong 等人^[57]制

备了 InGaN 基核壳结构 (coaxial core/shell) 纳米线光伏器件, 其结构如图 1.10。对于不同 In 组分的 p-i-n 结构光伏器件, 当组分从 0 变化至 0.27 时, 开路电压从 1.0 到 2.0V, 电流密度从 0.39 变化至 0.059mA/cm³, 最高转换效率为 0.19%。同年, H. W. Seo 等人^[58]制备了 p-i-n 基座纳米柱结构光伏器件, 研究发现, 600~800 °C 退火使材料晶体质量和整体器件的电学性质得到提升。

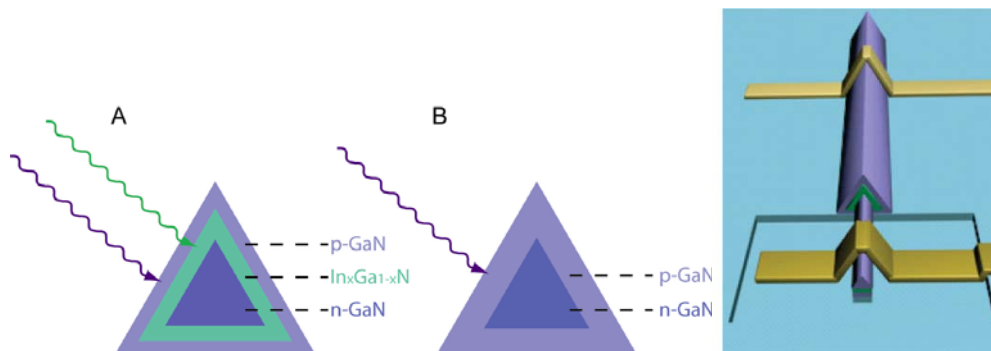


图 1.10 核壳结构 InGaN 纳米线光伏 p-i-n 和 p-n 结结构器件示意图

关于 InGaN 基的太阳能电池研究呈增加的趋势, 可见对 InGaN 光伏电池的研究关注较多。但总的来说, 这些报道都关于 In 组分不超过 15% 的双异质结和多量子阱结构, 进一步提高吸收层的 In 组分、拓展电池的光谱响应范围仍是目前的主要趋势之一。

1.3.5 In_xGa_{1-x}N(x>15%)体材料的 PA-MBE 生长

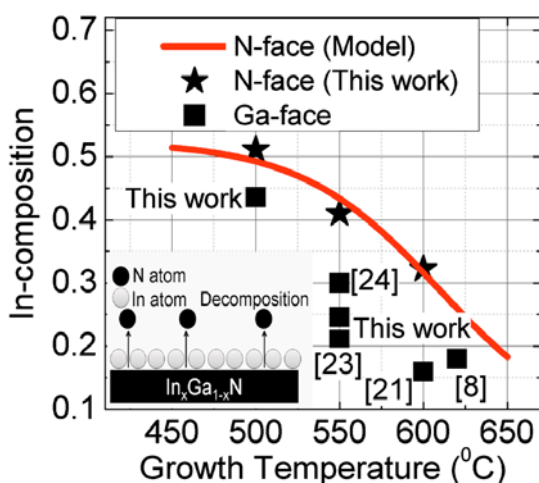


图 1.11 D.Nath 等人采用 N 极性条件生长条件下外延层中 In 组分随生长温度的变化关系

GaN 和 InN 最优的生长条件差别较大, 所以具有较高 In 组分的 PA-MBE 生长仍是一个巨大挑战。因为 InN 的分解温度在 500 °C 附近^[59], In 组分越高的外延

膜生长温度越低，传统 Ga 极性的 InGaN 生长温度往往低于 500℃。在 2007 年，H. Komaki 等人^[60]成功制备了全 In 组分的 InGaN 外延层，但材料质量不高。

2010 年，D.Nath 等人^[61]采用 PA-MBE 在 550~600℃ 生长了 In 组分为 20~50% 的 InGaN 层，结果显示，N 极性和较高温度生长的外延层具有更高的 PL 强度。随着生长温度的增加，外延层中 In 组分降低，温度高于 600℃ 时，In 组分将会低于 20%，但 N 极性似乎有利于生长具有较高的 In 组分的 InGaN 薄膜，如图 1.11 所示。

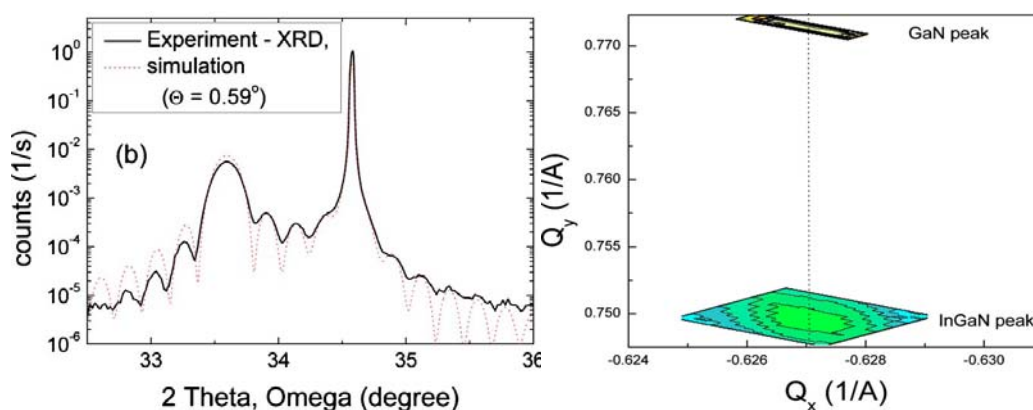


图 1.12 H. Turski 等人生长的 42nm 组分为 17.15% 的 InGaN 外延层 XRD 联动扫描图（左）和 RSM（右）

2011 年，H. Turski 等人^[62]研究了较高 In 组分 InGaN 外延层 PA-MBE 的生长机制，Ga、In 源的束流、生长温度和斜切角都会影响到外延层中 In 原子的并入率。厚度为 40nm、组分为 17.15% 的 InGaN/GaN 结构具有清晰的界面干涉条纹，如图 1.12 中左图。XRD 倒空间图(RSM, Reciprocal space map)表明 InGaN 层与 GaN 层是完全共格的，如图 1.12 中右图。这与失配材料中当外延层的厚度超过临界厚度^[63]将会发生弛豫的假设是不符合的，但具体原因至今尚不清楚。

同年，A. Kraus 等人^[64]分析了 In 的并入率随温度的变化关系，生长了厚度约为 50nm、组分为 25% 左右的 InGaN 外延层，并研究了光学性质。

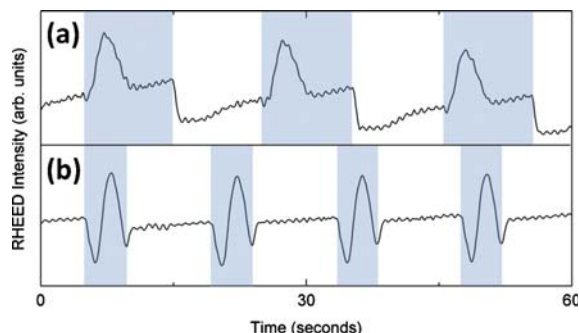


图 1.13 M. Moseley 等人采用金属调制外延方法中 RDEED 强度随时间的变化

在采用特殊生长技术方面, 2011年, M. Moseley 等人^[65]采用金属调制外延(MME, Metal-modulated epitaxy)得到了全 In 组分的高质量 InGaN 外延层。中间 In 组分的外延层(00.2)对称摇摆曲线半高宽约在 400 arcsec。而组分为 22%、厚度为 51nm 的 InGaN 层几乎低至 362 arcsec。

由于 PA-MBE 具有的优势, 采用该方法生长 InGaN 外延层的晶体质量已经赶上或者超过其他制备方法。但若要组分为 20%的 InGaN 外延层应用到光伏电池, 其厚度需要达到~300nm 才能充分吸收太阳光。故此, 进一步提高较厚的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x\sim 20\%)$ 外延层质量仍是实现 InGaN 顶电池的主要任务。

1.4 InGaN 电池研究的主要问题和思路

目前, 关于 InGaN 电池已经有了较多报道, 对 InGaN 材料的研究也取得了一些突破性的进展, 但要研制出具有较高转换效率的 InGaN 光伏电池仍然面临着一些问题, 针对这些问题本文提出了相应的研究思路。具体来说, 有以下几个方面:

1.4.1 InGaN 材料生长条件的精确控制

InGaN 层中的缺陷和位错往往成为非辐射复合中心, 降低光伏电池的短路电流密度, 增加漏电流, 钉扎开路电压, 劣化光伏电池性能。因此, 采用有效的手段, 获得具有一定 In 组分的高质量外延层对 InGaN 材料的光伏应用至关重要。

要外延生长 In 组分较高的 InGaN 薄膜仍然存在很大挑战, 所以探索更适合的生长技术和手段很有必要。分子束外延(MBE, Molecular Beam Epitaxy)是制备半导体多层超薄单晶薄膜的外延技术。它的出现, 满足了人们长期以来对于外延生长技术的更高要求, 主要体现在能在原子尺度上精确控制外延层厚度、组分、掺杂及异质结界面平整度, 这也是其他液相或者气相外延技术望尘莫及的^[66]。与其他技术相比, MBE 生长 III 族氮化物的优势在于:

- ◆ 生长速率高度可控;
- ◆ 生长温度低, 消除了体扩散对组分和掺杂浓度分布的干扰, 并且低温生长有利于抑制含 In 氮化物或者 InN 的分解, 有望得到无相分离的较高 In 组分高质量外延膜;

- ◆ 可以通过控制束源炉的开门开启和关闭达到突然停止喷射或者终止分子束，因而可以得到超突变的良好界面和陡变的掺杂浓度分布；
- ◆ 因为配备有高纯源，超高真空这样高清洁度的环境，保证了外延膜中几乎无其他杂质。

本文采用 PA-MBE 技术精确控制 III/V 比、衬底温度等生长条件，有望获得较高晶体质量的 InGaN 材料，为光伏电池材料奠定基础。

1.4.2 采用多量子阱作为吸收层

如 1.2.2.1 所述，因为晶格常数和热膨胀系数的差别，当 In 的组分大于 15% 时，生长在 GaN 上的 InGaN 在厚度大于 50nm 后位错密度会随着厚度的增加剧烈增加^[67]。并且对于较高 In 组分的 InGaN 材料还存在混溶隙的问题^[23]。位错和相分离往往成为太阳能电池的非辐射复合中心，降低短路电流密度和开路电压，对光伏电池性能的影响是致命的^[40, 68]。

在 InGaN/GaN 多量子阱结构中，可以将 InGaN 层的厚度控制在临界厚度以下，减少了因为晶格弛豫引发的位错。采用 InGaN/GaN 多量子阱作为光伏电池的吸收层也成为实现 InGaN 基光伏电池的又一可选方案。

1.4.3 纳米柱阵列模板再生长

因为纳米线、纳米柱等纳米结构对应力具有更大的调整能力，应力完全弛豫的性质使得采用纳米结构能得到更高质量的 InGaN 材料。金属催化剂的 VLS 生长方法被很多研究小组采用，但用该方法得到的纳米线取向是随机的，不利于后期的器件制作，而且用其它金属作为催化剂，容易造成反应室的玷污。

若采用 Ni 纳米颗粒结合干法刻蚀形成垂直取向 GaN 纳米柱阵列，然后在形成的模板上采用 PA-MBE 技术生长具有垂直取向的(In)GaN 垂直结构(axial)或者核壳结构(co-axial)的异质结纳米柱阵列，则既能获得应力完全释放的 InGaN 层，也有利于后期的器件制备。

1.4.4 表面减反

InGaN 基电池常采用的顶层为 p 型 GaN 层，GaN 的折射率约 $n_3 \sim 2.5$ ，若空

气的折射率 n_1 ，则空气/GaN 界面的菲涅尔系数为： $r=(n_1-n_2)/(n_1+n_2)=0.43$ ，对可见光的反射率约为 18%^[69]。

对于降低反射损失最常用的解决办法是采用抗反膜，比如 GaN 在表面镀膜厚为四分之一波长的 SiO_x 、 TiO_x 、ZnO、ITO、或者 Si_3N_4 。这些膜层都是共振结构，只有当反射的光束满足相消干涉时，才出现整体反射率降低。单层膜只能使某一波长的反射率降低或者为零，尽管双层或者乃至二十多层以上的多层膜系可以使某一波段的实际反射率降低。但最佳透射波长也在一个比较狭窄的波段和入射角区域内，超出这个区域，双层或者多层膜仍具有较高的反射率^[70]。

在 GaN 材料表面沉积抗反膜还涉及材料选择、材料之间的互扩散、热失配、附着力等一系列问题^[71]；并且在 GaN 表面镀多层膜的工艺复杂，对膜均匀性和厚度的一致性要求都很高。另外，常用的一些镀膜方法如刷涂和喷涂法等，还存在环境污染问题。

若采用 p-GaN 纳米柱阵列结构有望在较大的入射角、较宽的波段范围内获得较低的反射率和较高的透射率，使 InGaN 吸收层能更充分地吸收太阳光，从而获得较高的转换效率。

1.4.5 地面应用

光伏电池走向应用要考虑的主要限制因素是成本问题。若采用聚光方案，则单位面积电池表面上的光强增加，即降低了单位光强下的有效电池表面。这相当于采用价格相对廉价的棱镜或者反射镜等光学系统表面代替电池表面，降低了成本，同时提高了电池转换效率。

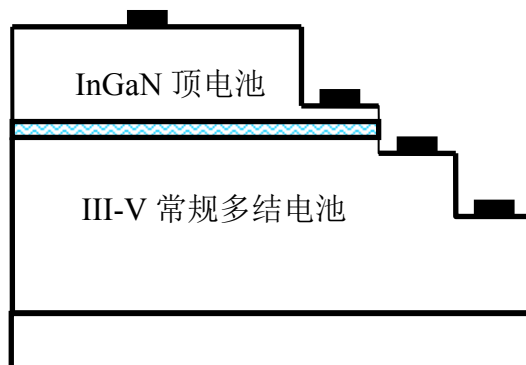


图 1.14 InGaN 和常规 III-V 族多结级联电池结构图

因为多结电池是电学上串联在一起，其效率提高的一个制约因素是电流匹

配, 输出电流由最小的那一结决定, 最理想情况是每一结电池的电流必须一致。InGaN 作为顶电池与常规 III-V 族电池串联时, 因为高能端的光子数目较少, 其电流密度可能成为多结电池效率提高的制约因素。但若采用晶片键合技术将 InGaN 电池与常规 III-V 族电池键合在一起, 并采用四端电极对顶电池和常规电池分别进行电流输出, 如图 1.14。这样不仅可以缓解电流不匹配的问题, 也可以解决生长困难的弊端。

1.5 本论文的内容安排

本论文以 InGaN 材料及其光伏应用所面临的主要问题为出发点, 主要围绕带隙为 2.7eV 的光伏电池材料生长和表征、器件制备及测试等方面开展了一些探索性工作。主要目的是: In_{0.2}Ga_{0.8}N 光伏材料的 PA-MBE 生长, 提升材料质量的有效手段以及光伏电池器件。研究内容包括: MOCVD 模板上组分为 20% 的 InGaN 光伏材料 PA-MBE 生长研究; 传统薄膜和具有 p 型纳米柱阵列的 p-i-n 结构双异质结太阳能电池器件制备; InGaN/GaN 纳米柱阵列结构中的应力弛豫和光学性质分析; InGaN 多量子阱光伏电池的聚光测试。本文共分七章:

第一章是绪论。主要从整体上说明光伏电池特别是 InGaN 基光伏电池的重要意义, 然后简要分析了 InGaN 材料光伏应用的主要优势、不足和器件制备的研究现状, 最后讨论了 PA-MBE 生长 In 组分为 20% 的 InGaN 材料的研究现状。

第二章是 PA-MBE 生长系统和材料表征方法。主要介绍了本论文采用的 GM2 生长室以及等离子体氮源的调试。并对论文中用到的一些主要测试方法作了说明。

第三章是非掺和掺杂 GaN 的 PA-MBE 生长。主要包括生长条件如衬底温度、V/III 比对 GaN 材料质量、表面形貌、光学性质的影响。

第四章为 InGaN 光伏电池的 PA-MBE 生长研究。主要包括组分为 20% InGaN 的生长, 研究了生长参数如衬底温度、V/III 比等对材料质量、表面形貌、In 组分的并入率和光学质量的影响。

第五章设计并制备了 p-GaN 纳米柱阵列 p-i-n 双异质结光伏电池制备。提出了两步刻蚀台阶以形成良好欧姆接触, 讨论了纳米柱阵列光伏电池反射率和外量子效率的影响; 同时, 研究了 InGaN/GaN 纳米柱阵列结构中的应力释放机制及

其对光学性质的影响。

第六章是 InGaN 基光伏器件的聚光测试。分析了 InGaN 基光伏电池的各项参数随聚光倍数的影响，尤其是串、并联电阻的变化，同时探讨了 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池聚光应用的潜在可能性。

第七章是结论与展望。

第2章 射频等离子体辅助分子束外延 (PA-MBE) 和 III-N 宽带隙

材料表征

III 族氮化物材料要实现光电器件尤其在太阳能电池领域的应用，需要在异质结外延生长、降低位错密度，提高晶体质量和结构、p 型掺杂、多元合金生长等方面取得重要突破。这些问题的系统性研究有助于发展精确控制、重复性好的材料生长工艺，获得较高质量的材料体系和器件结构，对于发展 III 族氮化物在太阳能电池上的应用具有重要意义。本章介绍了本研究所采用 Veeco 新设计的研发向生产型过渡的 MBE 系统 GM2 生长室和 RF Plasma 系统；并简要介绍了 III 族氮化物特性分析和表征测量手段。

2.1 射频等离子体辅助分子束外延 (PA-MBE)

2.1.1 III-N 材料生长室

苏州纳米所与索尼公司合作项目采用的生长设备是美国 Veeco 公司研制的 Gen 20A 型自动传送样品双腔系统。该系统具有同时生长一片 4 英寸或者三片 2 英寸晶片的生长能力。除了样品装载室 (Loadlock) 外，该系统还配备有一个预处理室 (Preparation Prep) 和一个储存室 (Storage, STO)，分别用于衬底的预处理和样品的存放。本研究用于 III-N 材料生长是 GM2 生长室，如图 2.1 所示。

GM2 生长室是确保 III-N 材料生长得以进行的关键，它主要由束源炉 (effusion cell)、衬底加热器 (heater)、快门 (shutter)、高能电子衍射 (RHEED)，分子泵 (turbo)、冷泵 (cryopump)、真空规、四极质谱仪、液氮冷屏、红外高温计、BandiT 等组成。束源炉用来提供生长时所需的分子束，除了 7NGa、7NIn、6NAl、7NSi、6NMg 等 5 个束源炉呈固态盛装于氮化硼 (PBN) 坩埚内，氮源为气态源盛装于高压钢瓶由外制管路经由射频发生器引入 GM2 生长腔室，如图 2.2。各束源炉之间由液氮冷屏相互隔离，以免相互干扰。GM2 生长室每次开腔暴露大气之后、外延生长之前，都需要将所使用的束源炉在高于最高生长温度约 50°C 的温度下除气，然后才能用于生长。若要续加金属源或者更换坩埚，还需要

将坩埚先除气。



图 2.1 美国 Veeco 公司双腔 Gen 20A MBE 系统

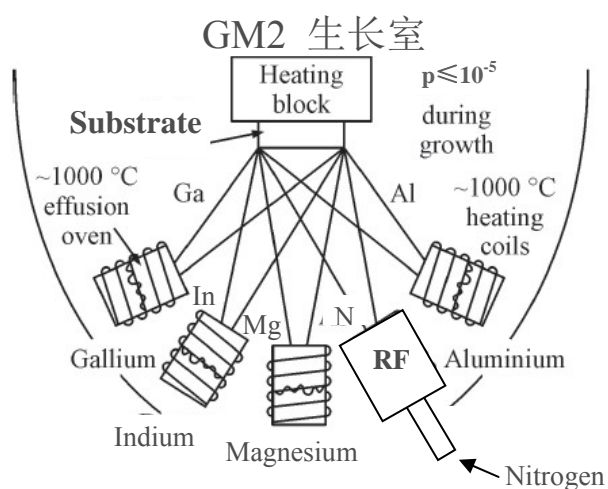


图 2.2 配备有 RF Plasma 的 GM2 生长室示意图

2.1.2 射频等离子体 N 源

等离子体氮源配备了相应的气路系统，高纯氮气由氮气钢瓶提供，纯度为 6 个 9，气流量大小可由质量流量计 (MFC) 精确控制；生长室配备了高抽速的冷泵 (3000L/s) 和分子泵 (800L/s)，能够快速抽取外延过程中通入系统中未反应的氮气，保证系统真空度。射频等离子体源是 EPI 公司生产的 unibulb 系统，整个系统由三个部分组成：等离子腔体 (unibulb)、射频能量发生器 (RF Generator)、功率调节控制系统 (controller)。Gen 20A MBE 系统采用 Molly 软件控制射频发生器的功率大小，电容器能够自动调节而趋于稳定。同时，Molly 也能通过质量流量计 (MFC) 控制 N_2 的流量大小。

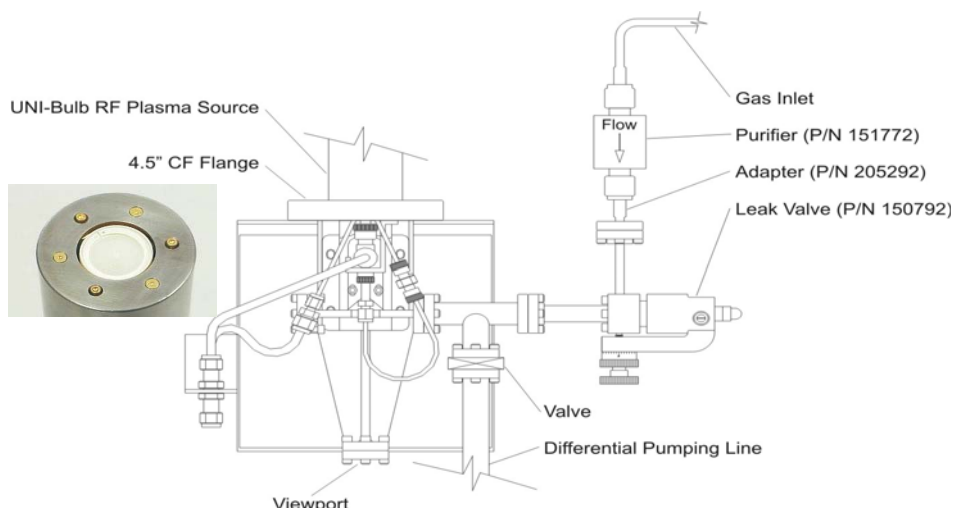


图 2.3 射频等离子氮源结构示意图和 Unibulb 网状封口

等离子腔体 (unibulb) 是整个系统的核心部分, 它用来将通入其中的氮气离解成活性 N 原子或离子。与其他射频 N 源相比, unibulb 的一个最大优点是有效降低了氮气向生长系统中的泄露, 如图 2.3。因为在相同的氮气流量下, 可以得到更多有效 N 原子; 它的另外一个优点是通过在出射口处添加网状封口 (aperture), 有效降低了射频激发产物中 N 离子的比例。研究表明^[72], N 离子含量过多会对 III 族氮化物材料的生长起到负面作用, 往往对材料表面、光学以及电学等性质造成不良的影响, 劣化器件性能。因此, 应最大限度的降低等离子体腔中 N 离子含量。GM2 生长室配备的等离子氮源系统可以工作在高亮和低亮两个模式。从图 2.3 所示观察窗 (Viewport) 可以清晰区分等离子氮源不同的工作模式。在高亮模式下, 发光呈耀眼的橘黄色, 说明气体分子已经被高度活化或形成氮原子; 低亮模式下发光微弱, 表明超纯氮气还处于惰性状态。因此, 应在高亮模式下进行生长。

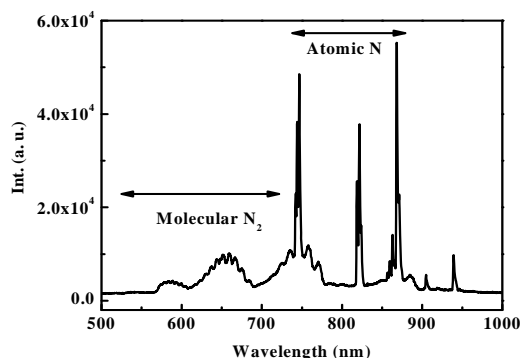


图 2.4 射频等离子体源在流量为 3.5、激发功率为 450W 时的激发光谱

图 2.4 为射频等离子源在高亮模式下, 流量为 3.5、激发功率为 450W 时的

激发光谱图。结果显示, N 原子的发光峰强度最大, 远大于其它分子或者离子的发光强度。这表明, 高亮模式下生成的等离子产物中 N 原子含量很高, 活性 N 原子的生成率高更有利于 N 原子并入到外延膜中, 这样一方面避免了其它离子对生长前端的不利影响, 同时又使 III 族氮化物有望达到较高的生长速率。

等离子系统采用射频发生器提供能量离化超纯氮气, 射频发生器能提供能量的最大值为 500W。通过调试发现: N 原子产生量取决于氮气流量和射频发生器提供的能量两个重要参数, 并且只有当这两个参数满足一定的关系时, 等离子氮源才能稳定的处于高亮模式, 落在这一“窗口”之外的参数只能处于低亮模式。图 2.5 为射频等离子 N 源工作在高亮模式时等离子发光强度随激发功率的变化关系。结果表明, 当流量一定时, 高的射频发生器能量能激发更多数量的 N 原子以供生长。考虑到射频发生器的使用寿命和高能离子对生长表面的损伤, 本研究采用的射频发生器能量在 330~450W 范围内。

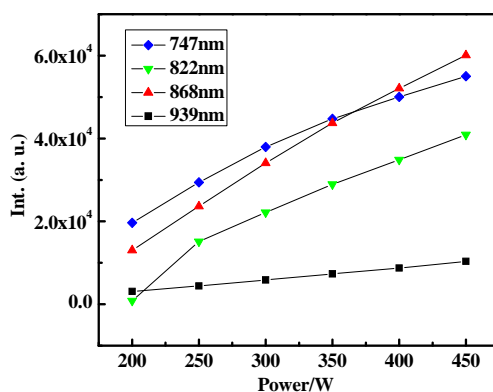


图 2.5 等离子氮源发光强度随激发功率的变化关系

图 2.6 为富金属生长条件下, 生长速率随氮等离子体流量和功率的变化关系。生长速率由反射式高能电子衍射 (RHEED) 强度随时间的振荡测得, 测量生长速率的温度为 450°C。图 2.6 更直观的反映了等离子氮源能稳定处于高亮模式的参数“窗口”, N₂ 流量越大, 能够处于高亮模式所需的功率越高, 窗口越窄。结果显示, 生长速率主要取决于 N₂ 的流量, 这是由于若活化率相差不大的情况下, 更大的 N₂ 流量能够获得更多活性 N 原子参与生长。本系统采用的网状封口 (aperture) 能够提供的最高生长速率为 0.49 ML/s (~490nm/hr)。在本研究中, 采用较多的是 0.25 和 0.42 ML/s 两个生长速率, 分别对应 200 和 400nm/hr。

射频发生器是等离子体源的核心部件, 对于 GM2 生长室至关重要。通过功率调节控制器施加功率时, 应以每步 100W 的间隔逐步增加功率设定值, 每次都

应该等阻抗、电容位置和功率设定值稳定之后再继续增加功率直至目标值。值得注意的是，当试验中遇到等离子体源不能稳定处于高亮模式（俗称启辉），应根据图 2.6 所示的参数窗口尽快使其处于启辉状态，以免等离子体源一直在高亮和低亮模式之间跳变损坏射频发生器。解决的办法有两个：一个是固定 N_2 的流量增加射频功率，直到启辉；另一个选择是选择较高的射频功率，改变 N_2 的流量，气流的扰动使其更容易在偏离平衡状态的过程中达到启辉的条件。实验发现后一种办法更有效。

射频等离子体源的循环冷却系统包括水过滤器、流量计、压缩机和水流开关。当射频等离子体工作时，冷却水的流量通常控制在 380 cc/min 以上。当冷却水流量偏低时，射频发生器由于互锁功能自动停止工作。此外，当超纯氮进气管道暴露大气时，每次都需要用加热带烘烤之后使用。

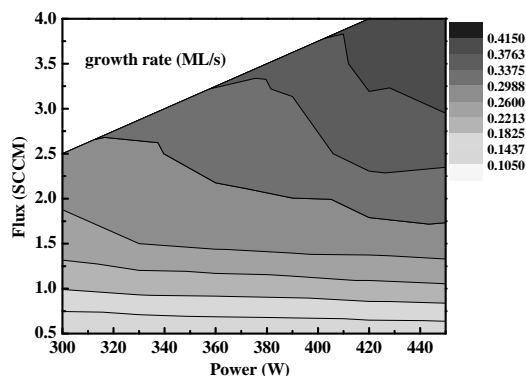


图 2.6 生长速率（采用 RHEED 振荡获得）随 N_2 流量与射频发生器功率的变化关系

2.2 PA-MBE 外延生长 III-N 材料

2.2.1 GM2 生长室生长 III 族氮化物的基本步骤

本研究采用金属有机化学气相沉积（MOCVD）在蓝宝石上生长了厚度为 3~5 μ m GaN 厚膜为模板（Template）。（0001）面 GaN 模板上 III 族氮化物材料的 PA-MBE 生长工艺流程可以用图 2.7 表示：

衬底预处理和生长条件（包括源炉和衬底温度）的精确控制是成功进行 PA-MBE 生长的两个关键，衬底处理的好坏直接关系到生长初期表面的好坏，从而影响到材料的均匀性和质量。衬底处理过程包括腐蚀去除表面氧化层沾污金属等等、有机脱脂、去除水汽、高温退火等步骤。生长过程中，应该持续通入液氮

保持系统压力的稳定, 仔细监测衬底温度、plasma 的强度变化。生长过程中, 采用 BandiT 实时监测衬底温度, 并用 RHEED 控制材料生长情况。同时, 外延结束之后, 关闭液氮、plasma 并缓慢降低衬底温度和各束源炉温度。

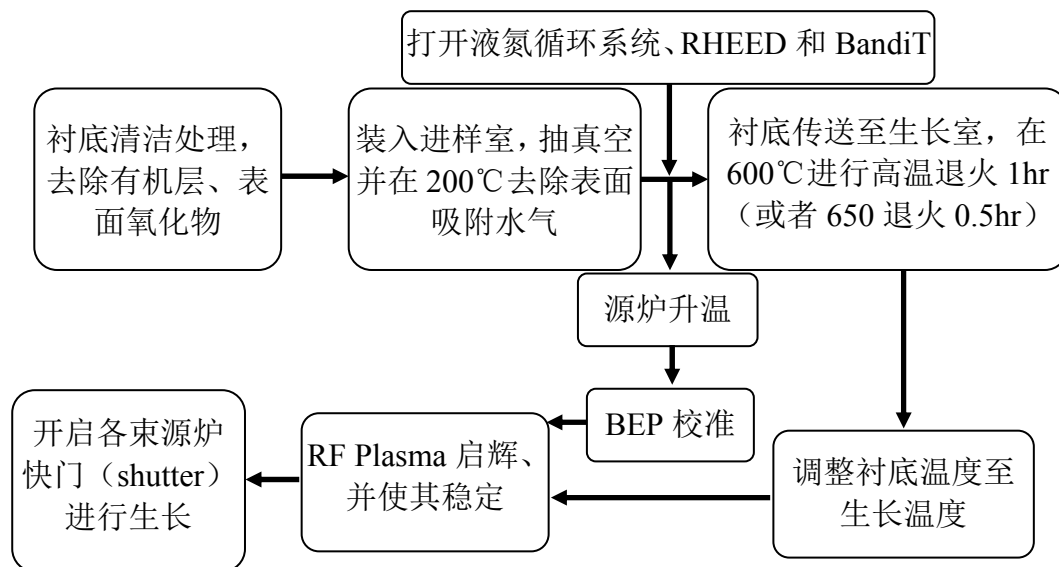


图 2.7 MOCVD GaN 模板上 III 族氮化物生长工艺流程图

2.2.2 束流的校准

在 PA MBE 生长过程中, 样品表面各种源的束流大小是决定 III/V 比、材料组分以及生长速率的最关键因素。金属源的 BEP (beam equivalent pressure) 由离子规测量。粒子束流与 BEP 之间的关系可由 Knudsen 公式给出:

$$\frac{F}{A} = \frac{N_{Avo} * p}{\sqrt{2 * \pi * M_{mol} * k_B * T}} \quad (2.1)$$

其中, p 为 BEP, F 为粒子的束流, A 为源炉出射孔面积, M_{mol} 为该类粒子的摩尔质量, T 为源炉温度。

在接下来的论述中, 会采用 monolayer/second (ML/s) 为生长速率的单位, 该单位与束流之间的关系为: $1 \text{ ML/s} = 10^{15} \text{ atoms/s.cm}^2$ 。

由于实际中 MBE 系统中束源炉坩埚的容量有限, 随着源消耗的不断增加, 蒸发界面与炉口之间的距离增大, 坩埚内的温度分布也会发生变化, 造成束流的改变。因此, 需要定期对到达样品表面的 BEP 进行校准。根据需要的生长速率和 V/III 比等条件结合实际测得的 BEP 进行调整, 确保生长的重复性和可靠性。

图 2.8 是 GM2 生长室实测 Ga、In、Al 等源的 BEP (单位 Torr) 与源炉温度

的关系，测量束流的离子规（BFM）位于衬底正前方。测量结果表明，BEP 随温度增加而增加，并且与绝对温度的倒数呈直线关系，图中实线为 BEP 与绝对温度倒数（ $1/T$ ）线性拟合得到的直线。

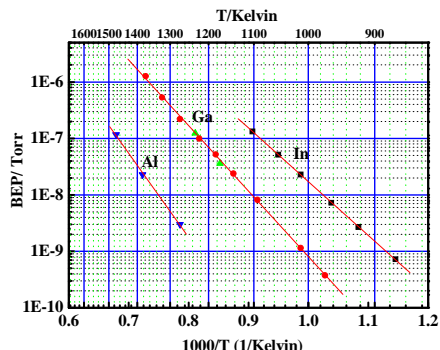


图 2.8 实测 Ga、In、Al 的 BEP 随源炉绝对温度的变化关系

2.2.3 BandiT 测温

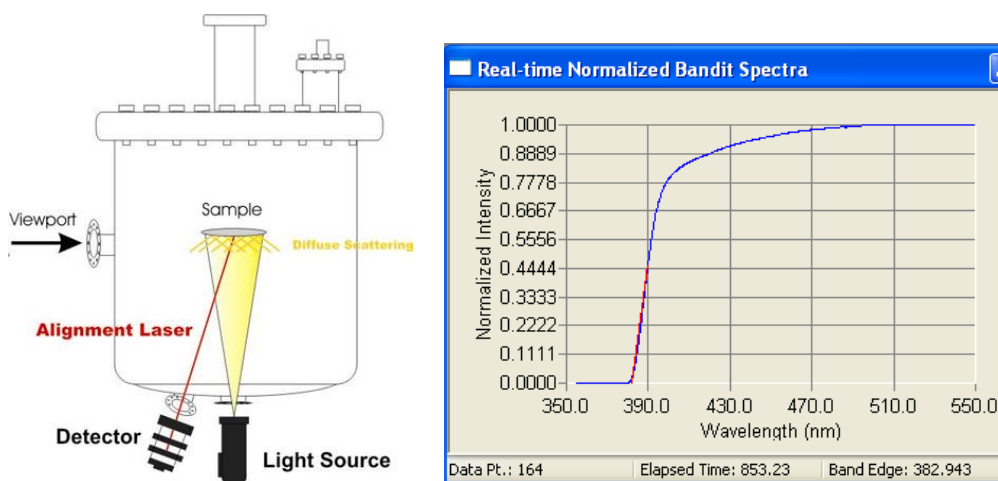


图 2.9 GM2 腔室 BandiT 装置示意图（左），GaN 外延层在 300°C 时测量的光学带边（383 nm）（右）

GM2 生长室配备了 k-Space 公司（kSA, k-Space Associates Inc.）设计的可见光 BandiT 测量系统。该系统具有非接触、无损伤、实时监测衬底温度的优点，对透明的 GaN 外延体系是一种非常有效的测温手段。如图 2.9 中左图为 BandiT 装置示意图，光源发出的光经过样品反射后进入探测器，测量得到实时光谱。

GaN 材料光学带边会随温度发生变化，并且存在强烈的依赖关系，如图 2.9 中右图为 BandiT 测量的 300°C 下 GaN 材料的光学带边。BandiT 通过测量吸收带边配合软件计算带边和温度的对应关系得到温度值，能够测量比红外高温计更宽

的温度范围。

2.3 III 族氮化物的表征方法

III 族氮化物化合物半导体材料的质量主要通过以下三个方面进行表征：材料的结晶质量、光学特性、以及电学特性。

2.3.1 材料结晶质量表征

高分辨 XRD 技术是一种非接触、无破坏评价晶体质量的无损检测方法，它对外延晶体膜的晶格适配与缺陷密度具有很高的灵敏度和分辨率。它可以提供材料的晶格常数、厚度、晶体完整性、均匀性、组分、应变、缺陷和界面等重要信息^[73, 74]

X 射线衍射的基本原理是 Bragg 定律，只有符合下面公式的晶面才能参与衍射：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

式中， d_{hkl} 为晶面间距， θ 为 Bragg 角， λ 为 X 射线波长， n 是整数。III 族氮化物属于六方晶系，其面间距计算公式为：

$$g^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

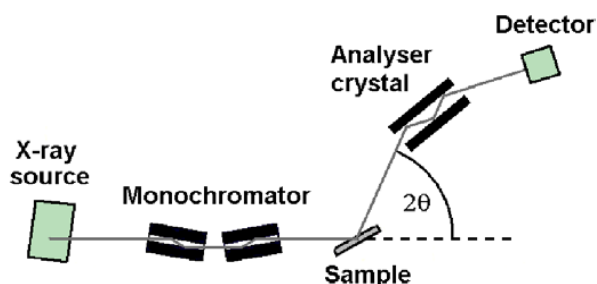


图 2.10 三晶 X 射线衍射几何

常用的 X 射线衍射是双晶 X 射线衍射和三晶 X 射线衍射。双晶 X 射线衍射最常用的扫描模式有 ω 模式（即通常所说的摇摆曲线）、 2θ 模式和 $\omega/2\theta$ 模式。双晶 X 射线摇摆曲线测量时，探测器前面不加狭缝，因此得到的展宽包含了 Mosaic 结构的取向差（Tilt）和因为应变或者组分不均匀引起的晶格参数等两方

面的变化。而三轴晶的方法可以将以上两种效应区分开来。该配置的主要原理是在探测器前面加一个分析晶体，如图 2.10。该方法可以大大减少漫散射带来的展宽，从而提高分辨率，适用于一些精细缺陷的分析。X 射线三轴晶四圆衍射技术有四个可以有效转动的操作圆，分别称为 ω 、 2θ 、 χ 、 ϕ 圆，如图 2.11 所示。

其中 ω 是入射光束与样品表面的夹角， 2θ 为入射光束与反射光束之间的夹角。 Ω 和 2θ 位于衍射平面上，均绕 y 轴旋转。 χ 是样品表面与仪器表面的夹角， ϕ 圆则是围绕衍射面法线旋转的操作。

不同操作可以获得不同的晶体信息： ω 扫描可以获得衍射面内的晶体信息，如晶体质量和晶面倾斜等。二维生长特性的研究中， ω 扫描是重要的表征手段； $\omega/2\theta$ 扫描则可以获得衍射面的晶面间距，获得的是垂直于衍射面的晶体质量，可以测量外延层的厚度、晶格参数、应变、组分等信息； χ 和 $\omega/2\theta$ 扫描结合可以进行宽角范围的 mapping； ω 和 $\omega/2\theta$ 扫描的结合则可以做倒格点附近的 Delta mapping。

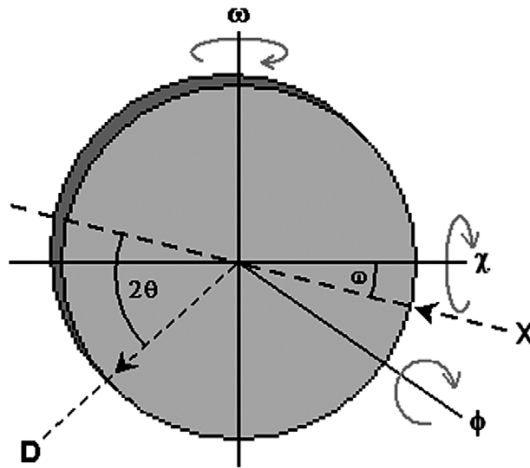


图 2.11 X 射线衍射 (XRD) 主要扫描模式示意图

对于本研究采用 PA-MBE 制备的 III 族氮化物，X 射线衍射摇摆曲线的半高宽 (FWHM) 大小可作为外延膜结晶质量好坏的一个标志：

$$FWHM = \Delta\theta_{1/2} = \frac{2N\lambda^2}{\pi \sin 2\theta_B} F_g |C| \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_H|}} \quad (2.4)$$

式中 N 为单位体积 (cm^3) 内的晶胞数 (若晶胞体积为 Ω , $N=1/\Omega$), λ 为 X 射线波长, F_g 为衍射面 (hkl) 的结构因子, e^2/mc^2 是经典原子半径, e 为电子电荷, m 为静电子质量, c 为光速, γ_0 和 γ_H 分别为入射束和反射束的方向余弦, 而

C 为偏振因子, θ_B 为 Bragg 衍射角。

X 射线衍射摇摆曲线半高宽可以反映外延膜中位错的形态和数量, 对于螺位错可以采用 (0002) 面摇摆曲线的 FWHM 来表征, 而刃位错对其值没有影响; 要反映刃位错情况, 必须进行 (10-1n) 或 (11-2n) 晶面对称衍射, 因为这些面的衍射既受螺位错也受刃位错的影响。

2.3.2 表面质量表征

原子力显微镜 (AFM, Atomic Force Microscopy) 是在扫描隧道显微镜 (STM, Scanning Tunneling Microscopy) 基础上发展起来的一种扫描探针显微镜。AFM 克服了 STM 不适合导电材料的缺点, 观察到的并非真实的表面形貌而是表面形貌和表面电子性质的综合结果, 因此具有更加广泛的用途。

AFM 的工作原理是将一个对微弱力非常敏感 (10^{-10}N) 的微旋臂一段固定, 另一端有一原子尺度针尖, 针尖尖端原子与样品原子之间存在微弱的作用力即范德华力, 它们之间的作用力会随着距离的变化而发生变化^[75]。

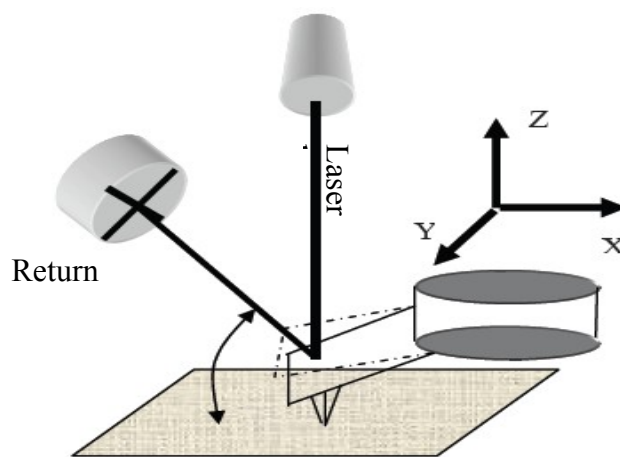


图 2.12 AFM 工作原理示意图

扫描时在这些力的作用下, 针尖会随样品表面的起伏不平而上下运动, 这样, 利用光学或隧道电流检测法来测得微旋臂对应于扫描各点的位置变化就可以得到样品表面的形貌信息。与 STM 不同, AFM 利用针尖与样品表面原子间作用力的大小成像, 而不是直接利用量子隧道效应, 在样品和针尖之间产生隧道电流而成像, 因此测量不受材料导电性能限制。其精度可以达到原子分辨, 纵向分辨率可以达到 0.05nm , 而横向分辨率可以达到 0.15nm 左右。图 2.12 为 AFM 的工作原理图。此外, AFM 还可以测量材料表面的弹性、塑性、磁性、硬度、粘着力、

摩擦力等多种性质。

AFM 在测量样品表面质量时，最常用的是均方根粗糙度 (RMS, root mean square), RMS 定义为:

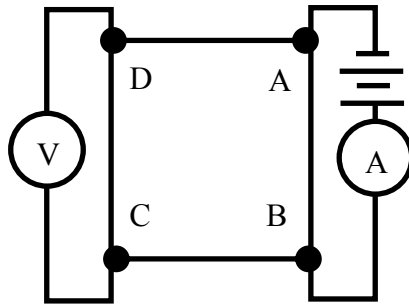
$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (2.5)$$

式中, Z_{ave} 表示扫描范围内 Z 值的平均值, Z_i 表示测得的第 i 个 Z 值, N 表示测量范围内测量的总点数。

AFM 一般有三种不同的模式^[76]: 接触式 (contact)、非接触式 (non-contact) 和轻敲模式 (tapping), 其中轻敲模式是新发展起来的一种测试手段, 也是本研究采用最多的一种模式。影响其分辨率的主要因素为针尖的形状和操作参数, 而针尖的优劣则取决于针尖曲率半径和侧臂夹角。

2.3.3 电学性能测量

Hall 测量是研究半导体材料的载流子浓度和载流子迁移率的标准方法。任意形状的样品, 其厚度为 d , 在样的四周边沿有四个欧姆接触点 A、B、C、D 如图 2.13 示。



2.13 Hall 测量示意图

但 A、B 两点通电流 I_{AB} 时, C、D 两点间的电位差为 V_{CD} , 但 B、C 两点通电流 I_{BC} 时, D、A 两点间的电位差为 V_{DA} 。可以证明, 样品的薄层电阻 ρ_s 由下式给出:

$$\rho_s = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{r_{CD} + r_{DA}}{2} \cdot f(r_{CD}/r_{DA}) \quad (2.6)$$

式中, $r_{CD} = V_{CD}/I_{AB}$, $r_{DA} = V_{DA}/I_{BC}$, $f(r_{CD}/r_{DA})$ 是修正系数, 它与 r_{CD} 和 r_{DA} 的比值有关, 可以查表得到。 r_{CD} 和 r_{DA} 相差越大, f 值越小, ρ_s 的精确度也越差。

所以在测量中应使 f 值尽量大, 最好 $f \approx l$ 。

根据霍尔效应原理, 在 A、C 间通电流, 测量 B、D 间的电位差, 即可获得霍尔系数。在有磁场和无磁场两种情况下测量以消除样品不均匀性的影响。用两种情况下电位差的差值 ΔV_{BD} 可求出霍尔系数:

$$R_H = \frac{\Delta V_{BD} \cdot d}{I_{AC} \cdot B} \times 10^2 \quad (2.7)$$

式中, B 为磁感应强度, d 为样品厚度。根据电阻率和霍尔系数就可以得到材料的电子浓度和电子迁移率:

$$n = \frac{-1}{eR_H} \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{-R_H}{\rho_s} \quad (2.9)$$

如果样品中的多数载流子是空穴, 计算公式类似, 只改变符号。

2.3.4 光学性能测试

光致发光 (PL, Photoluminescence) 光谱是半导体材料最常用光学表征手段之一。通常所说的半导体发光, 是电子从高能态跃迁到低能态而伴以发射光子的辐射复合跃迁或光发射的过程 (不包括热平衡的黑体辐射), 是电子从低能态到高能态的光吸收过程的逆过程。光发射的先决条件是要将电子激发到非平衡状态, 这种激发可以通过光吸收、电流注入、电子束激发等激发方法来实现, PL 谱即为通过光激励产生的发光谱。

光致发光过程可以分为三个过程, 首先是光激发而产生电子-空穴对等非平衡载流子; 其次是非平衡载流子的扩散及电子-空穴对辐射复合; 最后是辐射复合产生的光子在样品中传播并从样品中出射。半导体光致激发的光谱可分为激发光谱和发光光谱 (发射光谱), 前者是指发射光的光谱某一谱线或谱带的强度随激发光频率的变化, 用来分析发光的激发过程、激发机制等; 后者则是在一个固定频率或频域入射光激发下发光强度按频率的分布, 用来研究相关的半导体电子态、辐射发光的物理过程及半导体杂质发光中心的状态与位置等。

光致发光是在入射光激发下产生的辐射复合过程, 图 2.14 给出了半导体中一些常见的辐射复合过程^[77], 分别是:

(a) 导带电子 e 和价带空穴 h 复合所对应的带间跃迁过程，包括直接跃迁和伴有声子的非直接跃迁；

(b) 经由禁带中的局域化杂质能级，即导带或价带中能级与禁带中杂质中心能级之间的辐射复合跃迁，其中， $e-A^0$ 为电子从导带底到中性受主能级的跃迁， D^0-h 为电子从中性施主能级到价带顶的跃迁（或称为价带空穴岛中性施主的跃迁）， $e-D^+$ 为电子从导带底到电离施主能级之间的跃迁； $h-A^-$ 为价带空穴到电离受主的跃迁；

(c) 施主-受主对辐射复合跃迁，即电子从施主中心能级跃迁到受主中心能级的跃迁 $D-A$ ；

作为对比，(d) 和 (e) 还给出了多声子发射和俄歇复合的无辐射跃迁复合的过程。

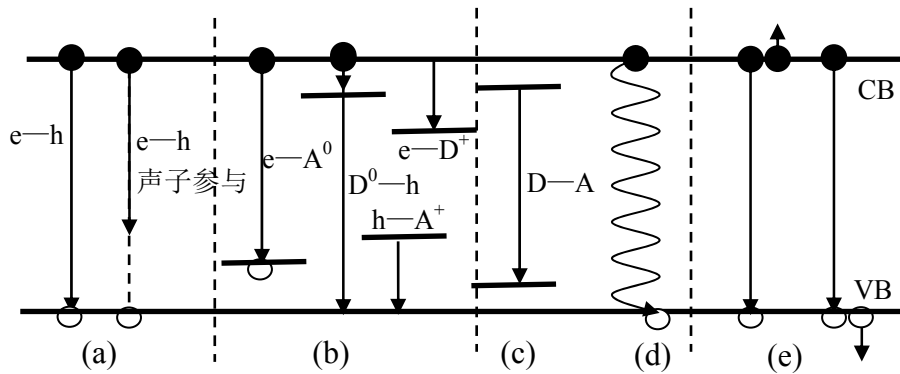


图 2.14 半导体中常见的辐射复合

除了以上几个基本过程外，各种类型的激子态对半导体的辐射复合过程尤为重要。这不仅因为激子复合的能量小于带间跃迁能量，更重要的是因为激子作为一种电子激发态可以在晶体中运动，是半导体发光过程传递和运输能量的一种重要形式。半导体中的激子发光可以分为两类，一类是较纯的半导体材料中的自由激子辐射复合发光。另一类则是在微量掺杂半导体中的束缚激子发光，一个杂质中心或其他缺陷中心有时可以先束缚一个电子（或空穴）带负电（或正电），此负（或正）电中心再束缚一个空穴（或电子）；或者直接俘获一个自由激子，形成束缚于缺陷中心的激子。这种束缚在一个缺陷中心上的电子-空穴对或激子，成为束缚激子。束缚激子有束缚在中性施主上的激子 D^0X ，束缚在电离施主上的激子 D^+X ，束缚在中性受主上的激子 A^0X 及束缚在电离受主上的激子 A^-X 共四种。束缚激子光谱可用来研究半导体中的杂质与缺陷性能，是半导体发光光谱研

究内容丰富并有重要应用意义的领域之一。

2.4 本章小结

本章对本论文采用的 Gen 20A MBE 双腔系统和 GM2 生长室进行了简单的介绍, 并进一步对射频等离子体源进行了调试, 为下一步的材料生长积累了重要的基础数据; 同时对本论文中用到的一些主要的测试方法如 XRD、AFM、Hall 和 PL 等作了必要的说明。

第3章 GaN 的 PA-MBE 生长

考虑到 MOCVD 外延生长技术在 GaN 生长速率方面的优势，本实验直接在 MOCVD 生长的 GaN 厚膜上进行 III 族氮化物 PA-MBE 生长研究。为获得合理可控却高品质的 InGaN 材料，本章节将研究获得高质量 GaN 同质外延的生长参数，重点探讨 III/V 比和生长温度。

3.1 MOCVD 模板上 GaN 外延层的 PA-MBE 生长

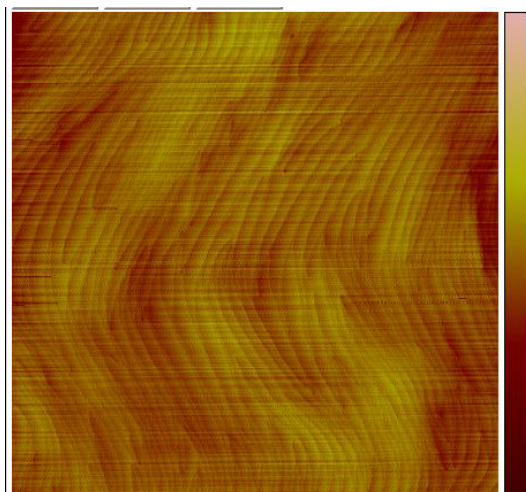


图 3.1 本研究采用的 MOCVD 模板 AFM 图

以 MOCVD 生长约 4 μm 厚的 GaN 层为生长模板，在送入 GM2 生长室之前需进行按图 2.7 所示的有机试剂清洗（丙酮、异丙醇或酒精、去离子水）和除水汽处理。有机试剂清洗的目的是去除衬底表面沾污或油渍，腐蚀是为了进一步消除表面的机械损伤和少量金属。具体清洗和除水处理步骤为：

- 1、配制 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:3$ 溶液作为衬底腐蚀液，超声十分钟；
- 2、按照丙酮、异丙醇、去离子水的先后顺序进行超声清洗，每种试剂超声十分钟，然后用氮气吹干；
- 3、将吹干后的衬底正面向下置于钼托上，送入进样室（Loadlock）升温至 200°C 处理 30 分钟后，传入 GM2 生长室准备生长。

清洗处理后的 GaN 模板表面为台阶状，均方根粗糙度为 $\sim 0.3\text{ nm}$ ，如图 3.1。

整个生长过程采用 RHEED 实时监控，显示在荧光屏上的 RHEED 衍射图反映了外延过程中材料特性和生长前端丰富的信息。当外延为三维生长时，衍射图

案为点状 (spotty); 当外延生长转变为二维生长时, 衍射图案也相应变为条纹状 (streaky)。通过 RHEED 衍射图案变化, 可以方便的研究起始成核过程和更快的优化生长条件, 有效提高晶体质量和表面平整度。

3.1.1 采用 RHEED 强度振荡测量 GaN 的生长速率

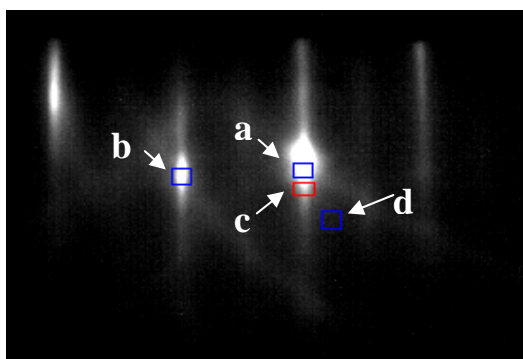


图 3.2 480°C 下 GaN 生长 RHEED 图

用 RHEED 可做样品表面动态观测, 进行晶体生长动力学过程研究, 还可以进行表面原子结构的分析、晶格常数确定, 并可通过衍射图样分析样品晶体缺陷, 以对外延膜进行评价。本研究中, RHEED 的电子束采用的加速电压为 15keV, 电子束入射角约为 2~5 度, 电子束的穿透深度非常浅, 约 2~3 个原子层的深度。反射的电子束具有很高的能量, 但因穿透深度非常浅, 反射电子只携带样品表面的衍射讯号。

通过 RHEED 图像, 我们可以得到如下有用信息:

1. 清洁样品表面和有序吸附层的结构分析。如果 RHEED 图像是条纹, 则说明样品表面原子的排列比较有序, 样品表面是非常平整的; 如果 RHEED 图像是点状的, 则说明样品表面不是非常平整, 有局部的突起; 如果 RHEED 图像是模糊不清的, 则说明样品表面是粗糙的, 电子束已经被多次散射。

2. 判别单晶和多晶。一般来说, 对于 RHEED 图像是条纹和点状的, 我们可以判断样品是单晶的; 如果 RHEED 图像是环状的, 则样品是多晶的。

3. 确定样品表面重构。重构即表面原子发生重组, ($m \times n$) 重构是指两个表面基矢分别比体内的大 m 和 n 倍, 亦即在表面上的元格比体内要大 $m \times n$ 倍。通过表面重构可以确定跟 III/V 比、生长温度有关的生长条件等信息。

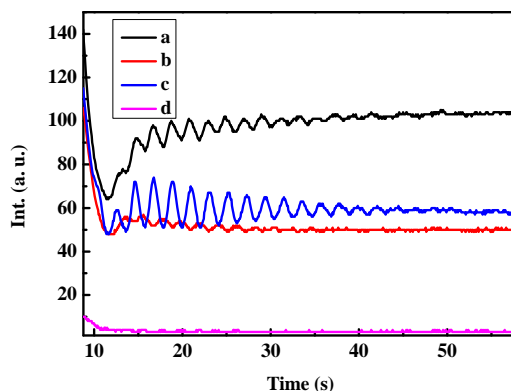


图 3.3 RHEED 强度随时间的变化曲线

图 3.2 为生长温度为 480°C 时 GaN 生长过程中的 RHEED 图，衍射图像为非常清晰锐利的条纹状，表明生长前端原子排列比较有序，表面非常平整，具有二维层状生长的明显特征（layer by layer）。同时，RHEED 图伴随有 2×2 的重构，表明生长处于 III/V 比大于或接近于 1 的条件^[78]。

图 3.3 为 RHEED 强度随时间的变化关系，图中四条强度监测线分别对应图 3.2 中的 a、b、c、d 四个方框。其中，a 对应的是电子束投射到样品表面后的镜面反射束，所以 a 的强度随时间的振荡与衍射束 b 正好相反。RHEED 强度每振荡一个周期就对应样品表面铺满一个原子层，则由图 3.3 得出的生长速率为 0.476MLs/S ，对应 450 nm/hr 的生长速率，这也是 GM2 生长室所能提供的最大生长速率。

3.2 III/V 比对 GaN PA-MBE 生长的影响

经典理论认为，异质外延层有三种不同生长模式，即层状生长、三维或者簇状生长以及二维与三维的混合生长。研究发现，PA-MBE 技术生长 GaN 典型的表面形貌包括三种，即随 Ga/N 束流比和衬底温度的变化，GaN 表面出现富 Ga、富 N 和介于中间形态的三种形貌。实验表明，在富 Ga 生长 GaN 时，其表面比较光滑，即二维生长模式；在富 N 情况下，GaN 表面粗糙，表现为三维生长模式；介于两种模式之间的是表面轻微台阶流（steps and terraces）的混合模式。同时，富 Ga 生长的 GaN 材料缺陷密度较低，从而具有良好的电子输运性质。当 GaN 表面从富 N 到富 Ga 变化时，p 型 GaN 的补偿效应明显减弱，提高了 p 型材料的输运性质。所以对于解决 GaN 的 p 型掺杂问题来说，对 GaN 表面性质优化生长具有重要意义。

3.2.1 富 Ga 和富 N 生长条件

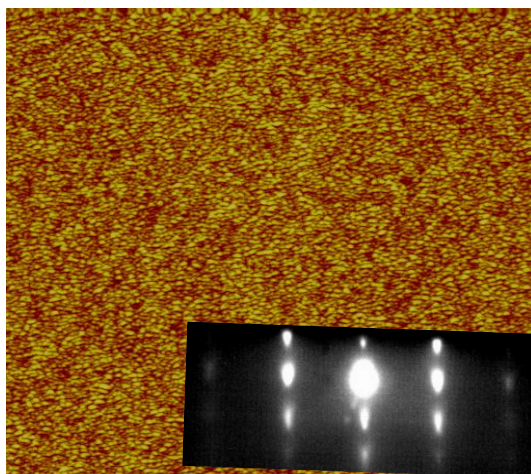


图 3.4 富 N 生长条件下的 AFM 和 RHEED 图

在 PAMBE 生长技术中, III/V 比与生长温度一样是一个重要的参数, III/V 比对生长机制、生长模式和表面结构等都产生影响, 进而影响材料的结构、电学和光学性能。尤其当 III/V 比低 (富 N 生长) 的条件下, GaN 中表面凹坑非常多, 如图 3.4。实验表明, 它是一种含有高密度堆垛层错 (stacking faults) 的倾斜柱状结构^[79]。研究证明要获得以二维模式生长并达到器件要求的 GaN 材料, III/V 比必须偏高 (富 Ga 生长)。同时, 随着 III/V 比从富 N 的生长条件逐渐增加至富 Ga 的生长条件, 表面坑密度逐渐降低。而且 (0001) 面 GaN 的电子迁移率也随着 III/V 比的增加而增加, 在即将要形成 Ga 金属滴的情况下, 电子迁移率达到最大值。在富 Ga 条件下生长的 GaN 在材料结构、光学、电学和表面特性等方面都要优于富 N 条件下生长的材料。但同时也要避免 III/V 过高或者生长温度过低, 这种情况下生长前端开始形成 Ga 金属滴, 材料性质反而会下降。

富 Ga 和富 N 情况下, GaN 表面原子排列 (surface coverage) 是不同的。富 N 生长条件下, 生长前端的 N 原子趋向饱和, 到达生长前端的 Ga 原子极易跟 N 原子的悬挂键形成 Ga-N 键, 所以 Ga 原子还来不及扩散和迁移就形成了较稳定的 GaN 化合物, 导致螺位错 (TDs Thread Dislocations) 在表面终止形成大量凹坑, 表面形貌较差, RHEED 图表现为不连续的点状 (spotty), 如图 3.4。而富 Ga 的生长前端往往形成一层或者几层 Ga 金属原子层, 由于 Ga-Ga 键能小于 Ga-N 键^[80], 所以生长过程中 Ga 金属层原子容易蒸发或者在遇到 N 原子之前具有较长的时间进行表面扩散和迁移, 因而富 Ga 条件下生长 GaN 外延膜的表面形

貌和输运特性往往要优于富 N 情况。

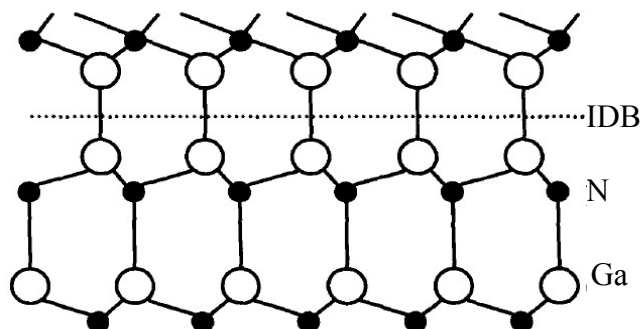


图 3.5 GaN 外延膜中的反向畴示意图

从材料表面形貌来看，位错缺陷与材料中出现的反向畴（IDs，inversion domains）有关。IDs 是晶格排列出现了极性转化，不同极性连接的区域就形成反向畴^[81]。GaN 的（0001）晶向，即 GaN 中 Ga 到 N 沿 c 轴长键方向，与外延生长方向存在平行和反平行两种情况，如图 3.5 所示。如果是平行情况，就是镓面（Ga-face）或者镓极性（Ga-polar）；如果是反平行，即（000-1）方向，则被称为氮面（N-face）或氮极性（N-polar）。

在文献^[81]中，研究发现在富 Ga 和富 N 条件下生长的外延膜中都发现了 IDs。但富 N 的 IDs 产生于外延层和衬底的界面，形成了锥状缺陷（pyramid-shaped hillocks），并扩展到外延层表面；富 Ga 条件下生长的 GaN 外延膜中没有发现锥状缺陷。因为 IDs 与周围基质晶格的生长速率在不同条件下有区别，富 N 条件生长加速了 IDs 的生长速率，而富 Ga 条件下 IDs 与周围基质晶格的生长速率比较接近，所以富 N 条件下要比富 Ga 条件下生长的 GaN 外延层表面具有更大的粗糙度。

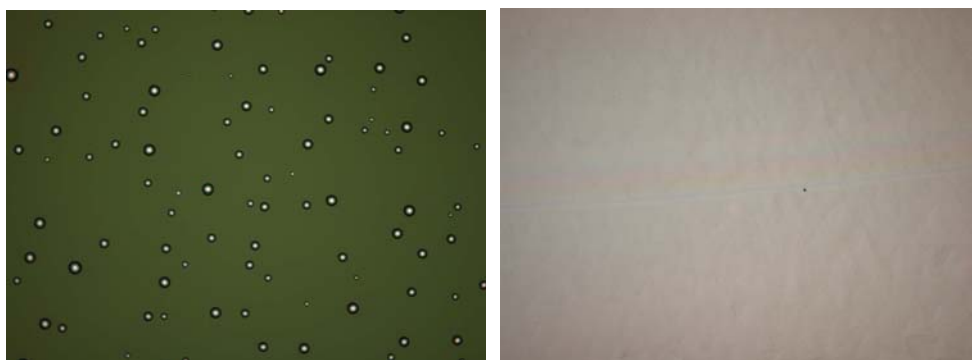
以上分析表明，富 Ga 条件下生长的 GaN 具有更高的表面、电学和材料质量，所以本章节主要研究富 Ga 条件下 GaN 的性质随生长条件的变化。

3.2.2 III/V 比对 GaN 表面和生长速率的影响

生长表面的好坏往往直接影响到异质结界面的缺陷密度，较好的控制生长表面对于提升异质结界面、降低光伏电池的光生载流子复合至关重要。

为了方便分析 III/V 比对外延层生长的影响，本研究将 GaN 外延层的生长条件固定为 N₂ 通入量：1.5 或 3.5 sccm，对应的射频等离子体激发功率为 330 或

450W，对应的反应室压力为 1.5 和 $3.2\text{E-}5$ Torr。



(a) $T_{\text{Ga}} = 931$ °C (BEP= $1.37\text{E-}7$) (b) $T_{\text{Ga}} = 928$ °C (BEP= $1.3\text{E-}7$)

图 3.6 Ga 源炉不同温度（不同 BEP）下 GaN 表面的显微镜照片（200 倍）

图 3.6 为生长温度为 650 °C 下不同 Ga 源束流的显微镜照片，其 plasma 氮源流量为 1.5 sccm，激发功率为 330W 。图中可以看到，GaN 的生长温度较低时，Ga 源束流的改变对 GaN 的表面形貌影响较为敏感：当 Ga 源的温度为 931 °C 时，显微镜测量显示样品表面出现明显的金属（如图 (a) 所示），密度约为 $1 \times 10^6/\text{cm}^2$ ；但当 Ga 的束流减小 1.05 倍时，样品表面已经没有明显的金属，表面呈镜面光洁状，这表明 III/V 比已经从 Ga 滴形成区（droplet regime）进入到中间生长区域（intermediate regime）；当 Ga 源温度稍低于 928 °C 时样品表面基本没有变化。

为了进一步说明 III/V 比对于 GaN 表面的影响，本研究对于温度为 720 °C 生长的 GaN 表面进行了 AFM 表征和分析，如图 3.7 所示。实验中，我们采用 plasma 氮源的高纯氮气流量为 3.5 sccm，激发功率为 450W ，反应室压力为 $3.2\text{E-}5$ Torr，GaN 层厚度为 500 nm。在不同 Ga 源炉温度、束流及 III/V 比下的 GaN 表面差别很大。当 III/V 比在 2.1 以下时，RHEED 图衍射线上有亮点，表现为二维和三维的混合生长模式，样品表面看不到明显台阶，有较多六角型位错坑(V-pits)，其密度约为 $3 \times 10^8/\text{cm}^2$ ；III/V 比增加至 $3.6\sim 4.1$ 时，RHEED 图衍射线为亮线，表面呈现出良好的台阶簇生长模式，V-pits 的密度降低了一个数量级。继续增加 III/V 比至 4.6 或者更大时，RHEED 强度整体变暗，这是由于生长前端积累了一层或者多层 Ga 原子^[82]，吸收或者散射了大部分电子。此时的生长模式变成 hill-rock 生长，表面几乎看不到 v 型坑，开始出现金属滴（metal droplet），表明生长模式已经从中间生长区域进入到 Ga 滴形成区。此外，III/V 比增加时表面变得非常平整，具有原子级别的粗糙度，从 $5\sim 7$ nm 降低至 $0.5\sim 0.6$ nm。

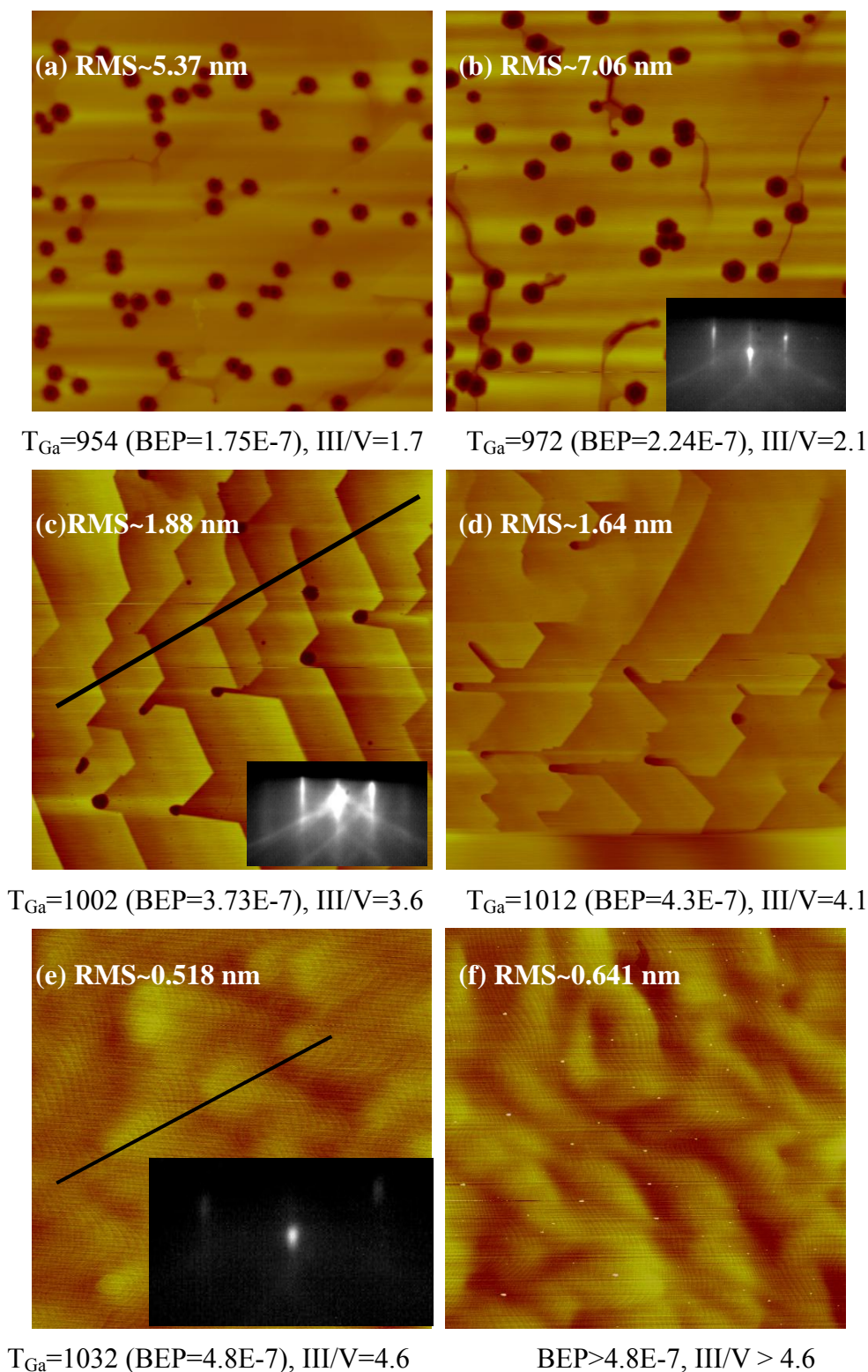


图 3.7 生长温度为 720°C、不同 III/V 下 GaN 表面的 AFM 形貌，扫描范围为 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

从图 3.8 可以看到接近于 Ga 滴形成区不同 III/V 比下 GaN 表面的详细差别。当 III/V 比至 4.6 或者更大时，是 hill-rock 的生长模式；但当 III/V 比为 3.6~4.1

时，台阶的宽度和高度值都比较大，分别为约 $0.8\mu\text{m}$ 和 5nm ，这是由于每个大台阶都是由很多个小台阶合并而成的，表明 Ga 原子在与 N 原子结合之前，具有更长的迁移时间。由于台阶的高度比较大，导致此时的表面粗糙度略有增加。

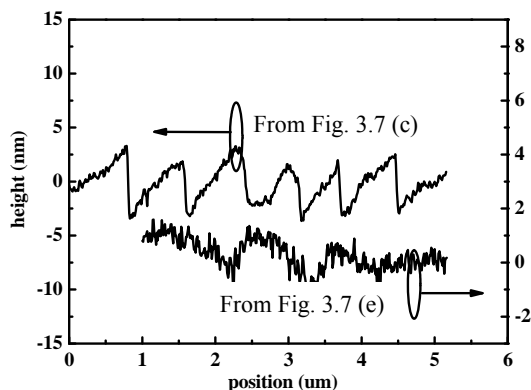


图 3.8 沿着图 3.7 (c) 和 (d) 中直线经过的台阶高度分析

除了表面形貌的差异，III/V 比对 GaN 的生长速率也有一定影响。图 3.9 为生长速率随 Ga 源 BEP 的变化关系，采用的 plasma 氮源高纯氮气流量为 1.5 sccm ，激发功率为 330W 。图中生长速率明显分为两段，分别对应富 Ga 和富 N 两种情况。图 3.9 中标示部分为生长条件从富 N 转移至富 Ga 的临界状态，这里 Ga 的束流大小正好与 plasma 的有效束流相当。据此推测，该生长条件下 plasma 的有效束流约为 $9.5\text{E-}8\text{ Torr}$ 。采用同样的办法获得的较高流量 plasma 氮源条件 (3.5 sccm ，激发功率 450W) 下的有效束流约为 $1.0\sim 1.1\text{E-}7$ 。

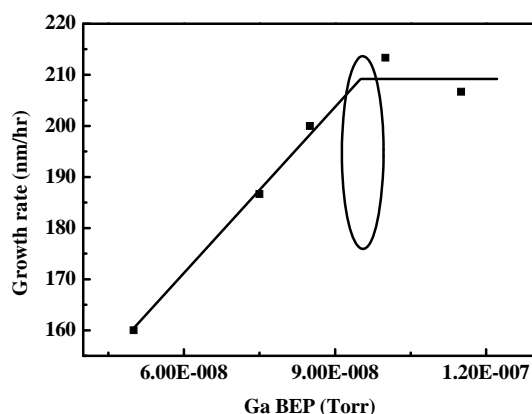


图 3.9 GaN 生长速率随 III/V 比的变化关系

关于不同 III/V 比下生长速率的差别，需要从生长前端 Ga 原子的表面覆盖 (Ga surface coverage) 情况来解释。在 PA-MBE 生长过程中，入射到衬底表面的 Ga 原子有吸附和解吸附两种行为。而解吸附也还存在两个过程：入射到衬底表面的 Ga 原子直接解吸附和 GaN 分解真空解吸附。GaN 分解真空解吸附往往

只与温度有关，可以假设在一定温度下该过程保持稳定。当 Ga 束流较高时，多余的 Ga 原子将以很弱的 Ga-Ga 键在生长表面积聚成金属滴，是 Ga 滴形成区；当 Ga 束流降低一点，多余的 Ga 原子能够从表面解吸附，但表面能够存在一个或几个 Ga 原子层，这是一般富 Ga 区，即中间生长区域；当 Ga 束流继续降低，几乎没有 Ga 从表面解吸附，生长速率由到达表面的 Ga 束流限制，达到表面的 Ga 原子完全被 N 原子消耗，这是富 N 区。图 3.10 是采用 PA-MBE 生长 (0001) 面 GaN 时，不同温度下生长模式随 III/V 比的变化关系。

富 N (N-stable regime) 和中间生长区域 (intermediate regime) 的分界线可以采用富 Ga 状态的生长速率来确定^[83]，如图 3.9 所示。图 3.10 虚线为 Ga 与 plasma 氮源有效束流相当的生长条件，在这条线之上时，plasma 氮源的有效束流决定了生长速率的大小，再增加 Ga 的束流只可能会增加样品表面的 Ga 滴，对生长速率影响不大；在虚线以下的 III/V 比是富 N 的生长区域，生长速率往往由 Ga 的束流来决定。在 700°C 以下，富 N 生长区域的分界线变化不大；在 700°C 以上时会向 III/V 比大的方向偏移，这是由于 N 原子或者 Ga 原子在 GaN 表面的解吸附速率增加造成的。Ga 滴形成区与中间区域 (intermediate regime) 的分界线如图 3.10 中实线所示，该分界线可以区分样品表面有无金属滴。

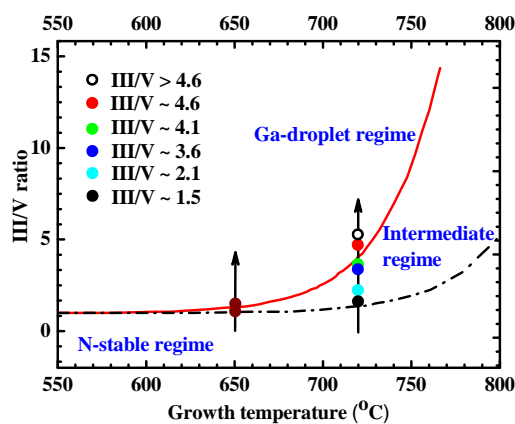
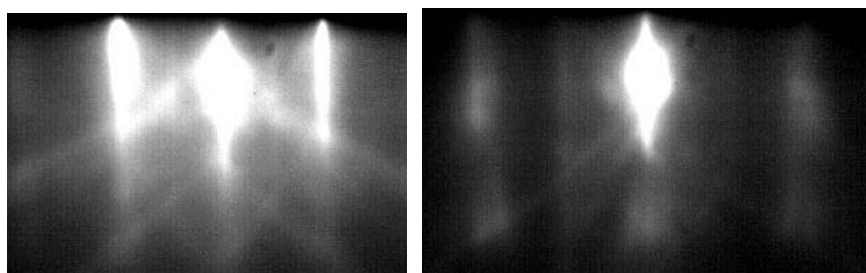


图 3.10 由不同 III/V 比、生长温度决定的生长模式图

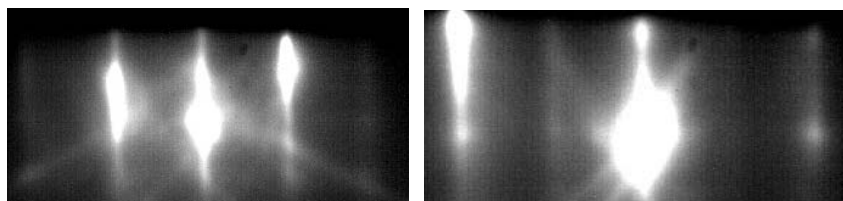
以图 3.7 中不同 III/V 比下 720°C 生长的 GaN 为例，如图 3.10 所示，箭头所指为 III/V 比增大的方向。当 III/V 比从中间区域逐渐增加至 4.1 时，为样品表面形成 Ga 滴的临界条件，当继续增加 Ga 的束流时，样品表面会形成金属滴。该临界 III/V 比随温度的变化可以用如下阿伦尼乌斯线拟合得到^[78]：

$$\text{III}/\text{V} = \alpha + A \times \exp\left(\frac{-E_a}{kT_s}\right) \quad (3.1)$$

因为 Ga 原子从生长表面的解吸附是一个热过程，只与衬底温度 T_s 有关，可以用 $A \exp(-E_a/kT_s)$ 来描述，其中 E_a 为激活能， A 为常数。拟合得到的参数分别为 $\alpha \sim 1$ ， $A \sim 4.5 \times 10^{14}$ ， E_a 为 2.82 eV，其激活能的数值与 Ga 原子从 GaN 表面解吸附所需要的能量是一致的^[78]。公式(3.1)表明，随着温度的增加，从生长表面解吸附的 Ga 原子数目会增加，所以需要增加 III/V 比来保持从 Ga 滴形成区到中间生长区域临界条件的化学计量比。



(a) Ga 滴形成区域 (2x2 表面重构)



(b) 中间生长区域 (1x2 表面重构)

图 3.11 不同生长区域 GaN 表面的重构

此外，生长条件从 Ga 滴形成区到中间区域过渡也可以从 RHEED 图上得到反映。图 3.11 生长结束后，降温过程时本实验中最常见的两类表面重构现象，2x2 和 1x2 重构分别对应于 Ga 滴形成区和中间生长区域。但在生长过程中，本研究观察到的往往是 1x1 重构。研究证明，1x1 和 2x2 均与富 Ga 的生长条件有关^[83]。由此可见，表面重构是对生长条件初步判定的一个重要依据。本研究的 n 型 GaN 层均在中间区域略靠近 Ga 滴形成区域的条件下生长，所以 1x2 的表面重构往往作为本研究初步判定 GaN 表面 III/V 比和表面形貌的参照依据。

3.2.3 高温生长和 III/V 比对 GaN 材料性质的影响

多数研究认为，富 N 生长的 GaN 结晶质量和光学质量并不理想。故此，本

研究对于 III/V 的优化从中间生长区域开始。随 III/V 比的提升，GaN 样品的光致发光特性差别较大。图 3.12 为不同 III/V 比、不同生长温度下的 GaN 室温 PL 谱。不同 GaN 样品的 PL 谱均在 3.4 eV 附近 (365nm) 出现带边锋，当生长温度为 720°C 时，III/V 比为 1.7 和 4.1 时生长样品的半峰宽分别为 7nm (65 meV) 和 5.5nm (51 meV)，III/V 比靠近 Ga 滴形成区时材料质量变好。但值得注意的是，生长温度为 650°C、III/V 比为 1.2 时，除了 GaN 的带边发光之外，在 580 nm (2.1~2.2eV) 附近出现了比较强的黄光峰 (YL, Yellow light)。而且，生长温度为 650 °C 时，如图 3.10 所示，中间区域狭窄，可以优化的空间很小。III/V 比为 1.2 时已经处于 Ga 滴形成区，样品表面已经开始出现金属，这不利于后期的器件结构生长。黄光峰是无论采用什么生长技术都有可能出现的现象，尽管采用的衬底不同或者生长条件不一样，但都有可能观察到黄光峰。

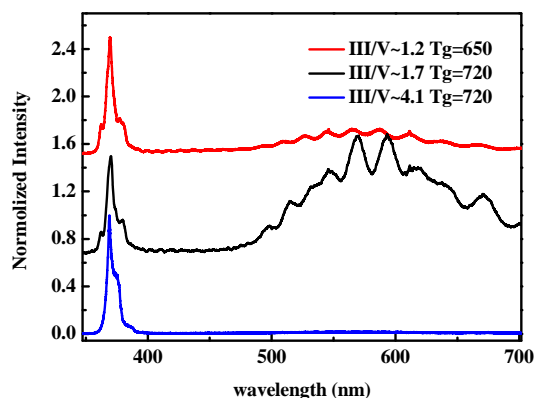


图 3.12 不同 III/V 比下 GaN 的光致发光谱，生长温度为 650 和 720°C

黄光峰的机理比较复杂，发光根源目前还没有定论，但几乎都倾向于与材料中某种深能级的杂质和缺陷态有关。从本研究来看，高温和富 Ga 的生长条件有利于压制黄光峰，这跟 F. Tuomisto 的结果是一致的。他们认为在 N 极性的 GaN 样品中出现黄光峰而 Ga 极性的样品没有黄光峰，是因为 N 极性材料中与 Ga 空位 (V_{Ga}) 相关的杂质态多于在 Ga 极性材料中的含量^[84]。本研究采用的 PA-MBE 技术采用高纯固态源，二次离子质谱 (SIMS, Secondary ion mass spectrometry) 测量中涉及到的氧、氢和碳等杂质的含量也是非常低，所以本研究中的 GaN 黄光峰还是与 V_{Ga} 有关。同时，黄光峰的半高宽很宽，甚至达到了 150~200nm，这可能与各空位缺陷的空间无规则分布有关。 V_{Ga} 形成的缺陷能级在光伏电池中往往形成复合中心，或者增加背景浓度，造成 p 型掺杂困难，对电池性能是极为不利的，因此本节的优化为后续光伏电池结构生长打下了基础。

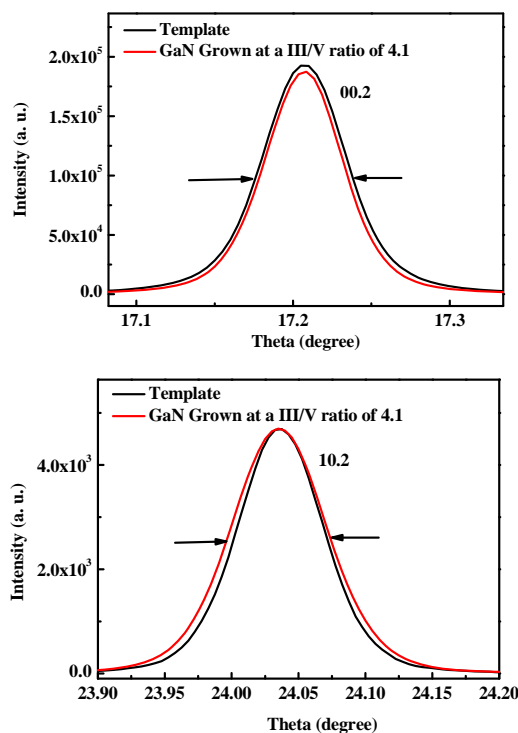


图 3.13 III/V 比为 4.1 时, 生长前后 GaN 样品 XRD 摇摆曲线 (RC, rocking curve)

如 2.3.1 节所述, XRD 摇摆曲线半高宽表征了材料质量的好坏, 图 3.13 为 III/V 比为 4.1 时生长 GaN 的 XRD 对称和非对称摇摆曲线。生长前 (MOCVD 模板, Template) 后 XRD 摇摆曲线 (00.2) 和 (10.2) 的半高宽均在 205 和 280 弧秒(arcsec)左右, 没有展宽的迹象, 这说明 PAMBE 生长的 GaN 外延层的晶体质量已经相当于或者优于 MOCVD 模板。同时, 实验表明, 在中间区域和 Ga 滴形成区条件下生长的 GaN 层 XRD 摇摆曲线半高宽相当, 变化不大。

综上所述, 随着 III/V 和温度的增加, GaN 的生长从中间区域靠近富 Ga 的生长区域, 材料质量变化不大, 但光学性质得到改善, 由于缺陷造成的黄光峰得到消除。

3.3 GaN 的 n 型掺杂

GaN 材料掺杂对于半导体光电器件是至关重要的, 因为掺杂往往控制了材料中电子或者空穴的浓度, 决定了 GaN 材料中费米能级的位置, 费米能级靠近导带 (价带), 则材料是 n 型 (p 型)。P-N 结是光电器件尤其是光伏电池的重要组成部分, 光生载流子需要通过空间电场才能有效收集, 掺杂的优劣直接影响到对载流子的收集效率。光伏电池的开路电压往往取决于 p 型和 n 型材料费米能级

的相对位置，p 型（n 型）GaN 费米能级越靠近导带（价带），开路电压越接近于禁带宽度。另外 p 型的掺杂还会影响到材料电阻和器件电极接触制作，高掺材料中杂质散射还会降低载流子的迁移率。但通常来说，由于本征缺陷的存在，宽禁带半导体材料如 GaN 的掺杂较难实现。通常施主-受主跃迁释放的能量随着带隙同等增大。当缺陷的形成焓低于材料的禁带宽度，形成这些缺陷的可能性随着带隙的增大而增加。

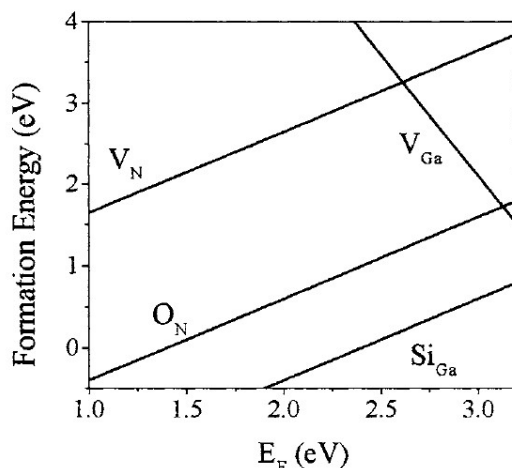


图 3.14 GaN 中本征缺陷和施主形成能与费米能级的关系^[25]

GaN 材料的施主掺杂剂有 V_N 、O、Si、Ge 等，最常用的是 Si。Si 与 Ga 原子的半径相似，因此 Si 很容易占据 Ga 的位置，如果取代半径小的 N 原子或者进入间隙位置将引起很大晶格应变，所以 Si 掺入 GaN 中形成能量很稳定的 Si_{Ga} 反位，而 Si_N 反位和间隙 Si_i 在能量上不稳定而难以存在^[25]。如图 3.14 给出了 Si 在 GaN 中形成能与费米能级的关系，结果表明 GaN 中 Si_{Ga} 的形成能最低，通过精确控制 Si 的掺入可以将 GaN 中 n 型载流子浓度控制在 10^{17} - 10^{19} 范围内。Gotz 等人^[85]从 Hall 效应分析中得到 Si 作为施主的电离能范围是 12-17 meV，可见 Si 在 GaN 中的施主能级位置非常浅，掺入的 Si 认为基本完全离化。

200 nm Si-doped GaN, Si: 1260
200 nm Si-doped GaN, Si: 1240
200 nm Si-doped GaN, Si: 1220
200 nm Si-doped GaN, Si: 1200
50 nm PA-MBE u-GaN
MOCVD u-GaN template
Sapphire substrature

图 3.15 改变 Si 源炉温生长的 n 型 GaN 样品结构图

与传统 III-V 族半导体类似，Si 作为 n 型掺杂剂时，n 型 GaN 其载流子浓度

与 Si 源炉的炉温成指数关系。为了便于比较，本实验制备了仅仅变化 Si 源炉温度的多层结构样品，其结构如图 3.15 所示。将 Ga 源的温度固定在 1018°C，生长温度为 720°C，为了保证各源炉束流在衬底表面的均匀性，将衬底转速设置为 30rpm。对于多层结构 n 型 GaN 样品，采用 SIMS 测量了 Si 的掺杂浓度，如图 3.16 所示。除了 Ga、Si 之外，其他杂质如 C、H、O 的浓度均在 E17 量级以下，这表明用于 InGaN 光伏电池生长的 GM2 腔体和原材料洁净度较高；Si 浓度阶梯型变化，随源炉温度增加单调增大，在界面处也表现得比较陡峭，界面附近的 Si 扩散几乎可以忽略，这表明 PA-MBE 系统在控制掺杂界面性质上有一定优势。

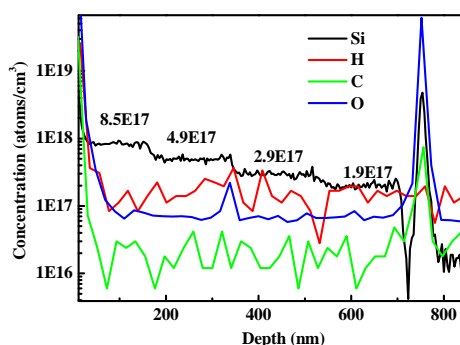


图 3.16 多层 Si 掺杂结构样品的 SIMS 测量

结合其他样品的生长情况，Si 掺杂浓度随炉绝对温度倒数的变化关系如图 3.17 所示。GaN 中 Si 掺杂浓度的对数随源炉温度线性增加，本实验采用的 n 型掺杂的 Si 炉源温度典型值为 1280°C，对应的 Si 掺杂浓度在 1.5~2 E18 范围内。

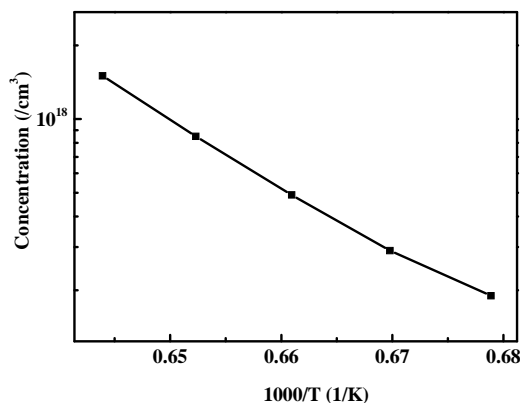


图 3.17 Si 掺杂浓度随源炉绝对温度倒数的变化关系

3.4 GaN 的 p 型掺杂

GaN 的 p 型掺杂在 III-族氮化物光伏中具有重要地位。早期，III 族氮化物因为不能获得合适的 p 型材料导致对其研究一直停滞不前。研究掺杂剂在 GaN 材

料中的行为，掌握掺杂对材料可能带来的影响，对于从整体上把握器件的光电性能，提升光伏响应具有重要的实际意义。本节通过 SIMS 和 Hall 测试研究了不同条件下生长 p 型 GaN 样品的性质。

3.4.1 Mg 源炉温对 GaN 中 p 型掺杂的影响

本实验中使用的 Mg 源为双灯丝低温 SUMO 源炉，可通过优化 Tip 和 Base 的温度差减弱 Mg 的寄生效应和凝结在坩埚口而最终堵塞束流的喷出。P 型 GaN 样品采用 PA-MBE 在 MOCVD 生长的 GaN 或 n-GaN 模板上制备：生长温度为 680℃，III/V 比略微富 Ga 但接近于 1。生长 p-GaN 前对 GaN 模板进行 600℃ 预处理，再生长 n 型 GaN 层，最后生长厚度约为 500nm 的 p 型 GaN 层。所有样品外延生长时射频功率为 330W，氮气流量为 1.5 sccm。

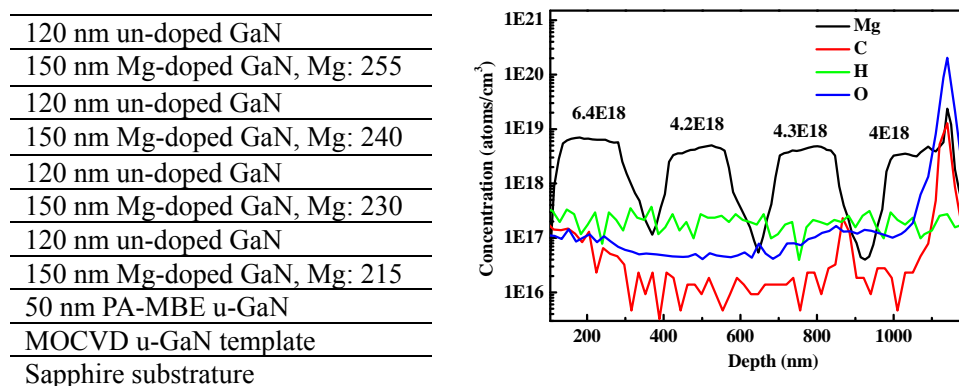


图 3.18 多层 Mg 掺杂结构样品结构图（左）和 SIMS 测量谱（右）

图 3.18 中左图为多层 Mg 掺杂 GaN 样品的结构图，为了排除各掺杂层之间的干扰，不同 Mg 掺杂层之间插入了非掺的 GaN 隔离层。右图为样品的 SIMS 测量，C、H、O 等杂质浓度都是比较低的，并且各 Mg 掺杂层的界面也比较陡峭。

图 3.19 为 SIMS 测量得到的 Mg 浓度跟源炉温度的变化关系。因为本研究采用的 Mg 源只有 5g，但源炉（LT-SUMO）和坩埚是为 400g 源材料配置的。对类型为 LT-SUMO 的源炉来说，Mg 的生长温度处于源炉控温范围（0~1500℃）的低温端，导致对 Mg 的控温不太精确，使图 3.19 中 Mg 的浓度与源炉温度没有严格在一条直线上。但就趋势而言，Mg 的浓度随源炉的温度增加逐渐增加。本实验在源炉温度为 249℃ 时生长了 400 nm Mg 掺杂 GaN 层，Hall 测量表明空穴浓度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。与图 3.19 中对应的 Mg 浓度为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，得到的掺杂效率为

6%，这与文献报道的结果相当^[86, 87]。

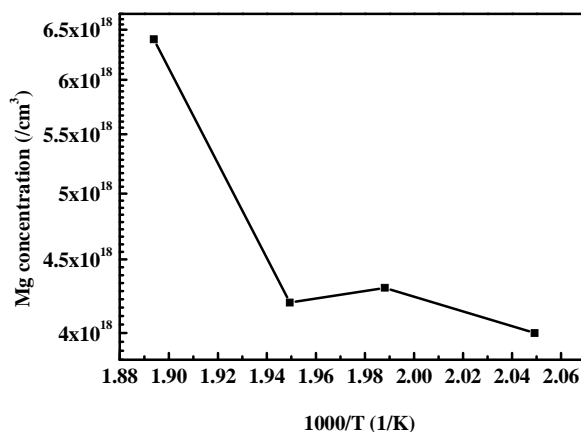


图 3.19 GaN 外延层中 Mg 浓度随源炉绝对温度倒数的变化关系

本章小结

本章探讨了富 Ga 和富 N 条件对 GaN 表面和质量的影响，并对 GaN 的 PA-MBE 生长条件（生长温度、III/V 比等）进行了研究，对 n、p 型掺杂做了简要分析。

(1) 介绍了本实验在 MOCVD GaN 模板上采用 PA-MBE 生长的工艺流程，对 RHEED 在线监测生长表面进行了说明，并测量了不同等离子氮源流量下 GaN 的生长速率。

(2) 通过研究不同温度下的中间生长区域，对中间区域到 Ga 滴形成区的过渡条件进行了拟合，得到的激活能 E_a 为 2.82eV，其激活能的数值与 Ga 原子从 GaN 表面解吸附所需要的能量是一致的。

(3) Si 浓度随源炉温度增加单调增大，采用 PA-MBE 技术能得到比较陡峭的不同 Si 掺杂浓度界面，界面附近的 Si 扩散几乎可以忽略，这表明 PA-MBE 系统在控制掺杂界面性质上有一定优势。另外，对 GaN 材料中 Mg 掺杂的研究表明，Mg 在 GaN 中的掺杂效率为 6%。

第4章 InGaN 的 PA-MBE 生长与表征

由于 InN 与 GaN 之间存在大的晶格失配，降低位错密度和消除相分离仍是生长高质量 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层的主要任务。在实际生长中，各项参数如：衬底温度、III/V 比的变化直接影响 In 的组分和材料质量，则需要详细研究 PA-MBE 生长机理和规律，以验证 InGaN 材料光伏应用的可能性。

4.1 PA-MBE 生长条件对 In 组分的影响

因为 InGaN 外延层中的 In 的组分不仅跟 III/V 比、In 源和 Ga 源束流比有关，还与衬底温度密切相关，这些参数的微小变化可能会对外延层中整体 In 组分或者均匀性产生影响。

4.1.1 InN 模板的 PA-MBE 生长

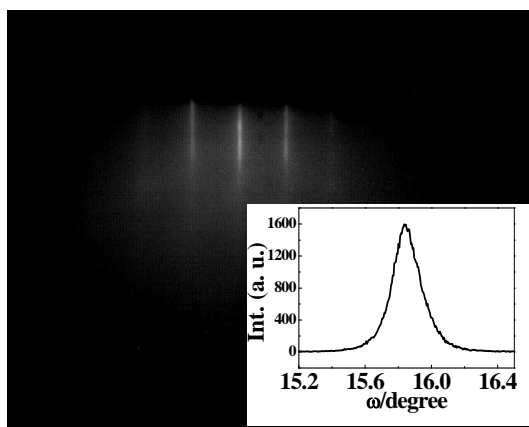


图 4.1 InN 外延层生长 2min 时的 RHEED 衍射图，插入图为 (00.2) 面摇摆曲线

本实验在厚度为 $2\mu\text{m}$ 的 MOCVD GaN 模板上尝试生长了 InN 层，以此作为 PA-MBE 生长的衬底。外延生长前，GaN/Sapphire 衬底背面镀上 Ti 膜，经有机清洗、 200°C 除水汽和 GM2 生长室 600°C 的预处理。由于 InN 和高 In 组分 InGaN 的生长温度较低，本研究皆采用 BandiT 进行衬底表面温度的监控。InN 模板生长条件为：In 源炉温度为 725°C ($\text{BEP}=2.67 \text{ E-}8$)，RF-plasma 的激发功率为 280W，流量为 0.5 sccm/s ，生长室真空压力为 $4.3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 。

图 4.1 为 InN 生长 2min 后的 RHEED 衍射图。InN 的的衍射线呈条纹状，表

明 InN 模板生长是台阶流的层状(layer by layer)生长模式^[88]；由 InN 生长初期 RHEED 强度的周期振荡计算可得生长速率为 0.1ML/s，如图 4.2，这与生长 1h 后台阶仪测得的厚度值(~100nm)是一致的。图 4.1 中的插图为 InN(0002)面的对称摇摆曲线(RC)，半高宽为 10 arcmin，表明晶体质量较好，能满足作为模板生长富 In 组份 InGaN 层的需要。

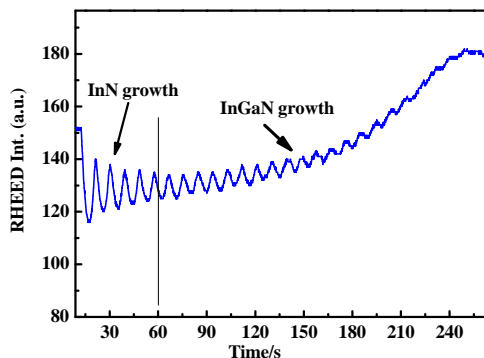


图 4.2 InN 模板和 InGaN 生长初期 RHEED 强度随时间的周期振荡

4.1.2 PA-MBE 生长条件对 In 组分均匀性的影响

在 4.1.1 节中生长好的 InN 模板上，生长了富 In 组分 InGaN 层，其生长条件为：Ga 源的温度和等效束流(BEP)分别为 817℃、 1.1×10^{-8} Torr，衬底的温度设定为 480℃、450℃，In 的源炉温度见 BEP 如图 4.3 说明。

生长 InGaN 层的具体过程为：打开 In、N 源 shutter 生长 InN 模板 1min 后，打开 Ga 源 shutter 生长 InGaN 层。图 4.2 为 InN 模板和 InGaN 层生长初期 RHEED 强度随时间的监控结果，证实了 InN 模板和 InGaN 外延膜的二维生长模式，III/V 约为 1.2，该富 III 族生长条件与生长结束后样品表面有金属滴的现象是一致的，即在金属滴成区 (droplet regime)。由 RHEED 强度的振荡周期计算出的 InGaN 层的生长速率为 80nm/h。

图 4.3 为不同生长条件下 InGaN 外延膜沿直径方向的 $\omega/2\theta$ 扫描图谱。结果表明，当生长温度为 480℃时，出现相分离的现象，并且相分离的程度随位置的变化而改变（生长过程中，样品无自转），均匀性差，In 的平均组分约为 45%。当生长温度降低至 450℃，In 源温度从 715℃ (BEP= 2.1×10^{-8})增加至 725℃ (BEP= 2.67×10^{-8})，并将衬底的自转设定为 5rpm (revolutions per minute)，虽然没有增加 In 的平均组份，但 In 组份的均匀性增加，得到了无明显相分离的富 In

组份单相 InGaN 外延膜，In 组份仍然约为 45%。样品无自转时 In 组分不均匀性可能是由于 Ga 源或者 plasma 氮源的不均匀性造成的。另外，衬底自转后使束流欠缺的区域得到补偿增加了均匀性，在后面的试验中采用了更高的转速（20~30rpm）。

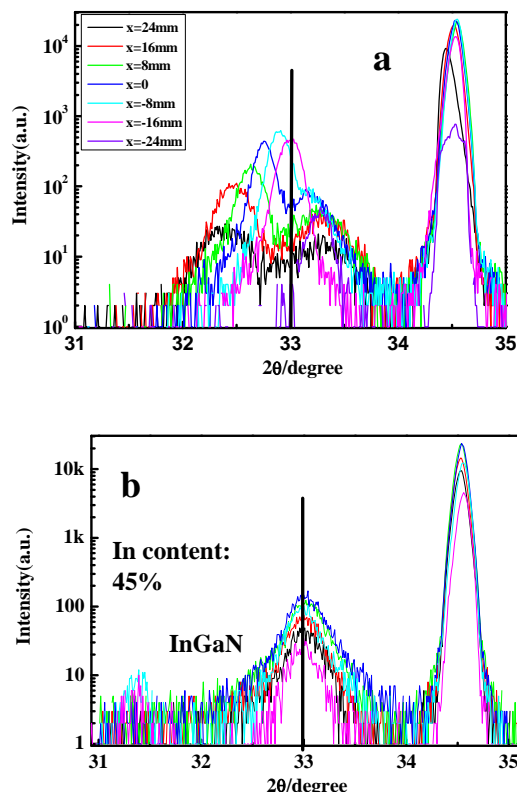


图 4.3 不同 In 源、衬底温度下 InGaN 外延膜沿直径方向的 $\omega/2\theta$ 扫描图谱 (a) In 源：715℃，衬底温度：480℃，衬底无自转；(b) In 源：725℃，衬底温度：450℃，衬底自转为 5rpm；

研究表明，若固定 Ga 和 N 束流，在富 N 和中间生长区域，外延层的中 In 组分随 In 束流的增加线性增加；但随着 In 束流增加，生长条件处于金属滴形成区时，外延层中 In 组分达到饱和^[89,90]。所以，这里造成 In 平均组分变化不大的原因是：生长温度较低，在金属滴形成区（droplet regime）生长条件下，忽略热效应造成的分解，InGaN 外延膜中 In 的组分取决于 Ga 和 N 两种源的束流之比，即： $\text{In} \propto (\text{N}_{\text{flux}} - \text{Ga}_{\text{flux}}) / \text{N}_{\text{flux}} = 1 - \text{Ga}_{\text{flux}} / \text{N}_{\text{flux}}$ ，与 In 源的束流无关^[91]。增加 In 的束流，减弱了由于 In 束流不均匀造成的影响，这可能是组分均匀性增加的又一原因。另外，在 GaN 上 InN 模板的弛豫度为 80%^[88]，根据这一研究结果，在 InN 模板上可进行更高 In 组份的近匹配生长。

4.1.3 InGaN 的 PA-MBE 生长模型

在 InGaN 的生长中，同时存在着多种竞争过程，主要包括以下三种（以 In 为例）：

1. “ F_s (atoms/cm²/sec)”：并入 InGaN 三元化合物的部分；
2. “ F_d (atoms/cm²/sec)”：到达衬底表面经过一定时间的迁移，又解析掉的原子，也包括形成 InGaN 化合物后又分解的部分；
3. “ F_m ” 在形成 In 滴的原子。

这些过程如图所示。其中解吸附的原子 F_d 不仅包括直接解析掉的原子，还包括与 N 原子结合形成 In-N 键后，由于 In-N 键断裂分解而解吸附的 In 原子。所以由质量平衡方程，In 原子的总入射束可以表示为：

$$F_{in}^{In} = F_s^{In} + F_d^{In} + F_m^{In} \quad (4.1)$$

其中，右上角角标表示 In 原子。InGaN 外延层 In 原子的并入率以及外延层的质量不仅取决于入射束的大小，还跟温度、生长前端的 III/V 比紧密相关。

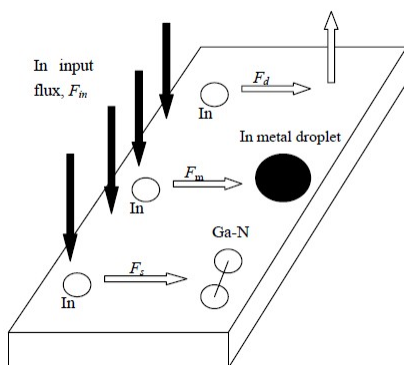


图 4.4 InGaN 的 PA-MBE 生长中各反应过程的竞争关系

在低温下，可以忽略生长过程中 InGaN 的分解。当 Ga 的束流小于入射到生长表面的有效 N 束流时，表面的 Ga 原子会不断地代替 In 原子，即使有过剩的 In 原子，Ga 都将会被并入到外延层。因此，对于富金属较多条件下的化学计量比，外延层中最终的 In 组分为：

$$F_s^{In} = F_{in}^{N} - F_{in}^{Ga} \quad (4.2)$$

其中 F_{in}^{Ga} 、 F_{in}^{N} 表示 Ga 和 N 的总入射束流，因为在较低的生长温度下： $F_s^{N} = F_{in}^{N}$ 。但对于高温下公式 (4.2) 变为：

$$F_s^{In} = F_s^{N} - F_{in}^{Ga} \quad (4.3)$$

$$F_s^{N} = F_{in}^{N} - F_d^{N} \quad (4.4)$$

这里 F_s^{N} 为考虑了 InGaN 分解之后最终进入到 InGaN 外延层的 N 源束流，

若仍假定 III/V 较大，生长处于金属滴形成区，InGaN 层中 In 组分与 In 的束流无关^[89, 90]，则 x 满足：

$$x=1- (F_{in}^{Ga}/F_s^N) \quad (4.5)$$

因为氮化物的分解过程实际上是温度驱动的 N 原子逃离过程，解吸附的 N 的束流可以近似为^[62]：

$$F_d^N = x \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{E_A(x)}{kT}\right) \quad (4.6)$$

这里 x 为 In 的组分， E_A 为激活能。在生长温度小于 650°C 的范围内，可以忽略 Ga-N 键的分解，联立公式 (4.4) ~ (4.6)，得 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延层中的 In 组分为：

$$x = \frac{(1 + Ae^{-E_a/kT}) - \sqrt{(1 + Ae^{-E_a/kT})^2 - 4Ae^{-E_a/kT}(1 - F_{in}^{Ga} / F_{in}^N)}}{2Ae^{-E_a/kT}} \quad (4.7)$$

其中 $A=C/F_{in}^N$ ，则公式给出了 In 束流较大条件下，InGaN 层中组分随温度的变化关系。值得注意的是，这里讨论的是金属滴形成区，即 In 束流比较大的条件。

4.2 In/Ga 束流比对 In 组分的影响

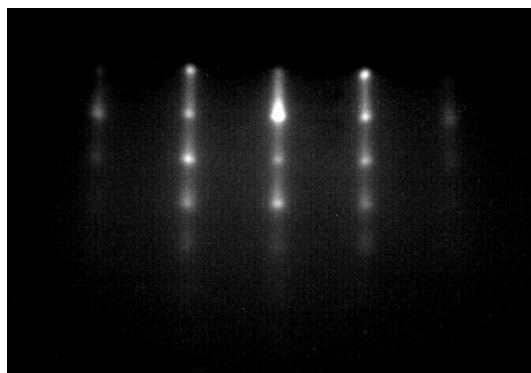
本研究将 InGaN 材料作为光伏电池应用的一个具体目标是实现 2.7 eV 的顶电池，其对应的 In 组分为 20%，而且对于该 In 组分体材料的 PA-MBE 生长报道较少；另一方面，前面讨论了 In 束流较大时的 InGaN 生长，即增加 In 的束流，外延层中的组分保持不变，但此时样品表面容易形成金属，不利于后期器件结构的生长。本节主要讨论中间生长区域 (Intermediate regime) 的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 生长^[89]，In/Ga 的束流比、衬底温度都会影响外延层中 In 的组分。

表 4.1 样品生长参数

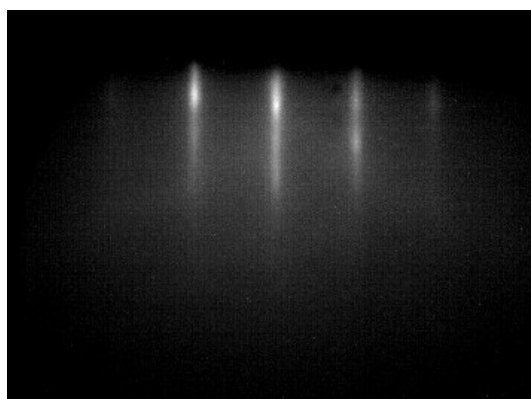
sample	Ga flux (Torr)	In flux (Torr)	$\text{In}_{\text{Flux}}/(\text{Ga}_{\text{Flux}}+\text{In}_{\text{Flux}})$	In content (x)
GM2-032	4.2E-8	2.4E-8	0.359	10.8%
GM2-033	3.7E-8	4.7E-8	0.558	19.6%
GM2-042	3.4E-8	4.9E-8	0.573	16.8%
GM2-048	2.9E-8	5.5E-8	0.653	22.8%

本实验制备的样品如表 4.1 所示，采用的生长温度为 520°C，衬底转速为 30

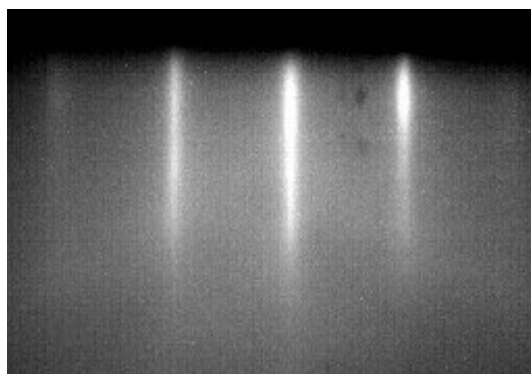
rpm, plasma 氮源流量为 1.5 sccm, 激发功率为 330W, 反应室压力为 $1.3\text{E-}5$ Torr, 生长温度均为 520°C 。为了研究 In 并入率随 In 束流百分比 ($\text{In}_{\text{Flux}}/(\text{In}_{\text{Flux}}+\text{Ga}_{\text{Flux}})$) 的变化关系, 保持 Ga 源和 In 源总束流 ($\text{In}_{\text{Flux}}+\text{Ga}_{\text{Flux}}$) 不变, 只将 In 束流从 $2.4\text{E-}8$ 变化至 $5.5\text{E-}8$, 具体生长参数如表 4.1。整个生长过程采用 RHEED 实时监控, 图 4.5 为不同 In/Ga 束流下 InGaN 生长结束前一分钟的 RHEED 照片。其中 GM2-032 号样品 Ga 和 In 总束流略小。



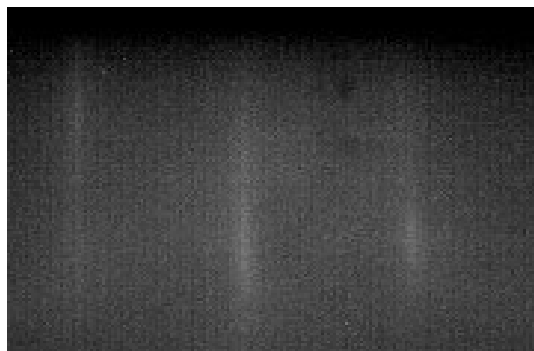
(a) GM2-032: Ga, $4.2\text{E-}8$; In, $2.4\text{E-}8$



(b) GM2-033: Ga, $4.7\text{E-}8$; In, $3.7\text{E-}8$



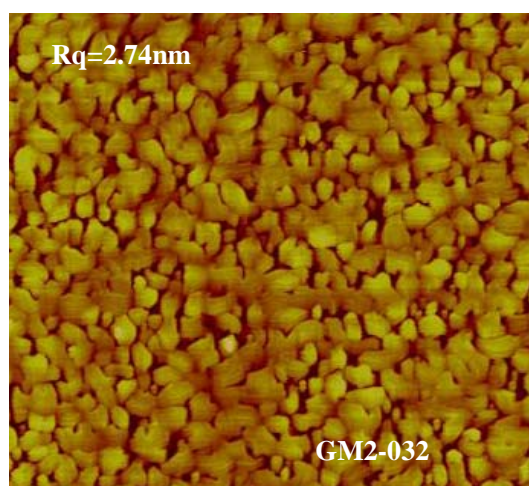
(c) GM2-042: Ga, $3.4\text{E-}8$; In, $4.9\text{E-}8$



(d) GM2-048; Ga, 2.9E-8; In, 5.5E-8

图 4.5 不同 In 束流百分比生长中 RHEED 图

样品 GM2-032 生长时的 RHEED 图衍射线上出现亮点(图 4.5 a),说明 InGaN 薄膜处于三维生长状态,可能由于 III 族源束流较低所致;对于 GM2-033 样品,将 In 的束流提高一倍以补偿 III/V 比的不足,此时 RHEED 图呈明锐的亮线,表明生长处于二维的层状生长(图 4.5 b)。两个样品的 AFM 照片如图 4.6 所示,样品 GM2-032 表面出现尺寸很大的颗粒,约为 200~400nm,晶粒边界之间甚至出现孔洞,为 N 极性的生长^[92],粗糙度约为 2.74nm;而 GM2-033 样品的表面呈致密的 hill-rocks 生长,表面粗糙度降低至 1.05 nm。继续增加 ($\text{In}_{\text{Flux}}/(\text{In}_{\text{Flux}}+\text{Ga}_{\text{Flux}})$), RHEED 图的整体亮度变暗,但生长模式变化不大(图 4 c 和 d)。



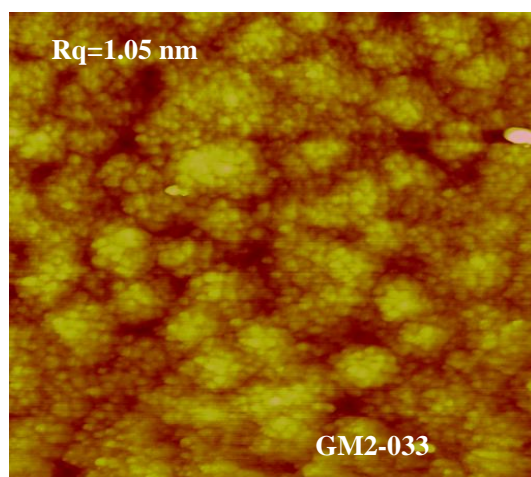


图 4.6 不同 III/V 下 InGaN 表面的 AFM 照片 ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$)

图 4.7 为 InGaN 样品的三轴晶 (HR-XRD) $2\theta/\omega$ 联动扫描图, GM2-032 号样品在相应弛豫度下 In 的组分为 10.8%。如 4.1.2 分析, 本实验采用的生长温度低于 600°C , Ga 原子在生长表面的粘附系数为可近似为 1^[93], 即 Ga 并入率为 100%。为了得到 Ga 百分之八十的组分 (即 In 组分 20%), 故将 Ga 的束流乘以 8/9; 同时, 将 In 的束流提高一倍以补偿 III/V 比的不足。GM2-033 样品的 In 组分为 19.6%, 并且 (00.2) 联动扫描中 InGaN 的半峰宽明显小于 GM2-032。虽然材料中晶粒尺寸、组分、层错等缺陷都会影响 $2\theta/\omega$ 联动扫描半峰宽^[73], 但本实验认为 GM2-032 样品中 In 组分垂直方向的不均匀性是 InGaN 峰展宽的主要原因。由此可见, 在金属极性条件下生长 InGaN 具有更单一的 In 组分。GM2-042 的 In 组分略偏低, 可能是温度不稳定造成的, 温度略微增加会导致 In 的并入率降低, 并且随温度的变化非常敏感^[64]。

图 4.8 为生长温度在 520°C 时 InGaN 外延层中 In 组分随 In 束流百分比 ($\text{In}_{\text{Flux}}/(\text{In}_{\text{Flux}}+\text{Ga}_{\text{Flux}})$) 的变化关系, 除 GM2-042 样品之外, 其他样品在该温度下的 In 组分随预设值 ($\text{In}_{\text{Flux}}/(\text{In}_{\text{Flux}}+\text{Ga}_{\text{Flux}})$) 成线性关系。随着预设 In 束流百分比的增加, In 组分增加。经过拟合得到该直线的斜率为 0.43, 若将该直线斜率定义为 In 的并入率 η , 可表达为:

$$\eta = \frac{x_{\text{In}}}{\text{In}_{\text{Flux}} / (\text{In}_{\text{Flux}} + \text{Ga}_{\text{Flux}})} \quad (4.8)$$

由公式 (4.1) 和并入率 $\eta_{520^\circ\text{C}} \sim 0.43$ 可较方便得到温度为 520°C 下外延层中目标 In 组分值的预设条件。

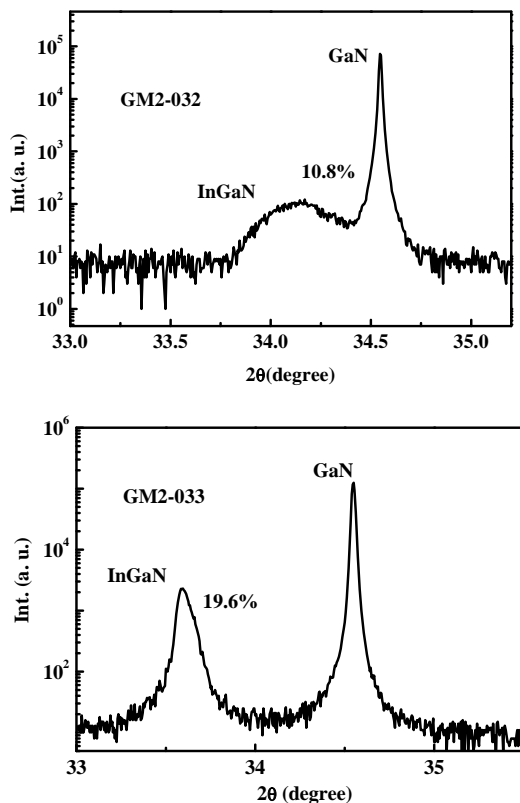


图 4.7 InGaN 样品的 HR-XRD(00.2)面 $2\theta/\omega$ 联动扫描图

为了研究并入率随温度的变化关系，本实验还研究了生长温度为 595°C 时 In 的并入率，其结果也显示在图 4.8 中。结果表明，不同温度下直线的斜率是不一样的，即并入率随温度变化较大。因为 In 解吸附和 InGaN 分解率随温度的增加，温度越高 In 的并入率越低^[64]， 595°C 下 In 的并入率 $\eta_{595^{\circ}\text{C}}$ 仅为 ~ 0.23 。

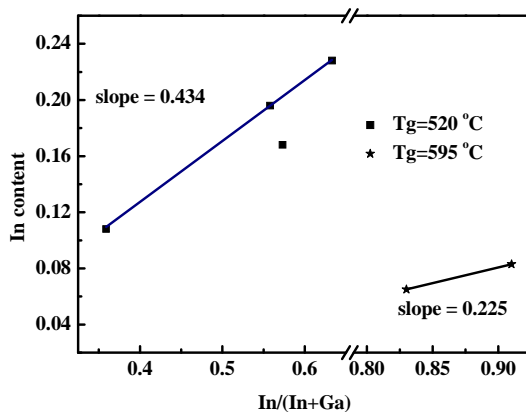


图 4.8 生长温度为 520°C 、 590°C 下 InGaN 外延层中 In 组分随 In 束流百分比的变化关系

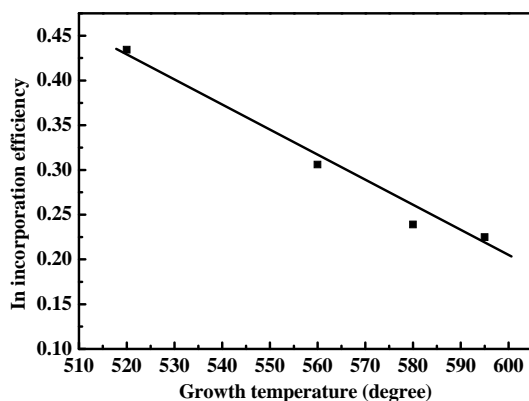


图 4.9 中间生长区域 In 并入率与温度的关系

如图 4.9 所示，并入率随温度的变化成较好的线性关系，经拟合得关系式：

$$\eta = -0.0028 \times T_{Sub.} + 1.886 \quad (4.9)$$

将公式 (4.9) 代入式 (4.8) 可得：

$$x_{In} = (-0.0028 \times T_{Sub.} + 1.886) \times \left[\frac{In_{Flux}}{(In_{Flux} + Ga_{Flux})} \right] \quad (4.10)$$

由此，公式 (4.10) 便直接将最终外延层中的 In 组分跟生长温度和预设值联系起来，为高质量的 InGaN 生长条件提供了重要的参考依据。

在 In 束流较大，Ga 束流很小的情况下，In 束流百分比 ($In_{Flux}/(In_{Flux}+Ga_{Flux})$) 趋近于 1，变为公式 (4.9)，则该式给出了不同温度下 InGaN 外延层中的最大 In 组分值。随着生长温度的升高，InGaN 外延层中最高 In 组分值线性降低。当温度接近 590°C 或者更高时，由于并入率的降低，无论如何改变 In 束流的预设条件也得不到 In 组分为 20% 的 InGaN 外延层。如图 4.9，本研究生长 In 组分为 20% 的生长温度为 580°C 附近，相对于文献报导值是比较高的^[64, 65]。选用较高的生长温度是为了获得更高的晶体质量，对于生长温度对 $In_{0.2}Ga_{0.8}N$ 材料质量影响的讨论将在后面章节进行。

4.3 III/V 比对生长速率的影响

在研究 In、Ga 束流比对 In 组分影响的过程中，发现 III/V 比对生长速率有一定的影响。对于生长温度为 520°C 的 GM2-065 和 068 号样品，($In_{Flux}/(In_{Flux}+Ga_{Flux})$) 分别为 0.559 和 0.837。样品横截面的 TEM 和 SEM 分别如图 4.10 和图 4.11 所示，其中具体的 Ga、In 束流标明在图中。由电镜测量与采用 HR-XRD(00.2) 面 $2\theta/\omega$ 联动扫描干涉条纹计算得出的厚度值是一致的。

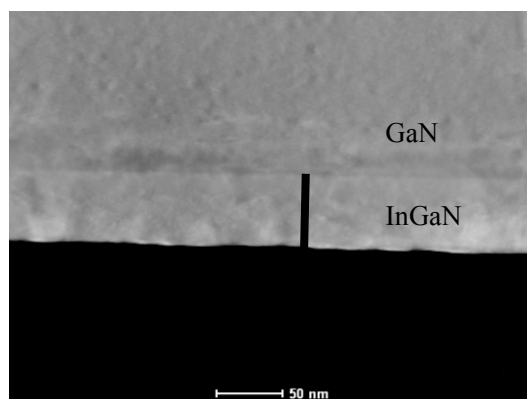


图 4.10 GM2-065 TEM 照片，生长时间为 24min，厚度 47nm，对应 BEP: Ga, $3.7E-8$; In, $4.7E-8$

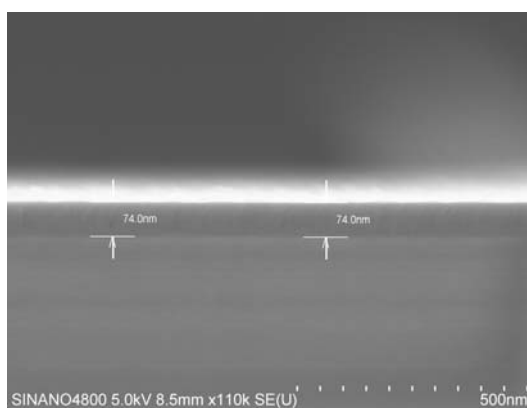


图 4.11 GM2-068 SEM 照片，生长时间为 65 min，厚度 74 nm，对应 BEP: Ga, $2.6E-8$; In, $1.3E-7$

GM2-065 和 068 号样品的 In 组分分别为约 19.2%和 24%，由厚度值计算所得的生长速率分别为 1.96 和 1.14 nm/min。实际上 $In_{0.24}Ga_{0.76}N$ 的晶格常数要稍大于 $In_{0.19}Ga_{0.81}N$ ，若按原子层计算的生长速率，相同时间内 $In_{0.24}Ga_{0.76}N$ 外延层的厚度值应该较大。但随着 $(In_{Flux}/(In_{Flux}+Ga_{Flux}))$ 的增加，生长速率反而下降，本研究认为这是因为 In 在生长表面的阻挡效应造成的。

图 4.12 为 PA-MBE 生长 InGaN 过程中表面反应过程示意图。在 PA-MBE 生长 InGaN 过程中，生长表面会吸附 In 原子^[94]。本实验中由于 In 的束流较大，生长表面吸附的一层或者多层 In 原子，对 N 进入材料内部起了阻挡作用。虽然只要生长表面有 In 原子，N 原子就能够与 In 原子结合生成 InN，但由于 In-N 键的键能很低，N 很容易分解又重新结合成稳定的 N-N 键，如过程 1。In 在生长表面的阻挡效应导致 plasma 有效束流降低，N 原子进入到材料内部只能通过与 In 原子之间的热交换实现，如过程 2。另外，因为 Ga-N 键的键能较大，表面的 Ga

原子也可能代替 In-N 键中的 In 原子，如过程 3。考虑到这些因素，因为 In 原子在生长表面的覆盖，In 束流的继续增加，会降低 InGaN 的生长速率。GM2-065 和 068 的生长速率均低于同样条件下 GaN 的生长速率，GM2-068 低了将近 50% 之多。

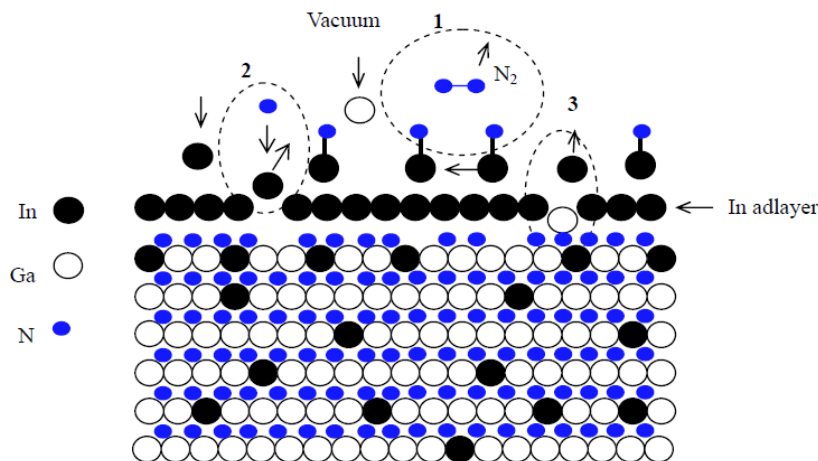


图 4.12 InGaN 生长表面反应过程示意图：其中 1 过程为 N₂ 形成，2 过程为 N 并入到外延层，3 过程为 Ga 并入外延层

4.4 生长温度对 In_{0.2}Ga_{0.8}N 材料性质的影响

衬底温度准确性是生长 In_{0.2}Ga_{0.8}N 外延层的重要保障。由于蓝宝石衬底是透明的，GaN 模板之间的区别如厚度、单抛或者双抛都会对衬底温度产生影响。实验前，本研究对加热器输出功率随衬底热电偶测量值的变化关系进行了仔细监测，试验中采用 BandiT 结合该变化曲线实时监控衬底温度。

为了进一步提升 In_{0.2}Ga_{0.8}N 外延膜的材料质量，本节研究了生长温度对材料质量、表面形貌和光学性能的影响。本实验制备了一系列样品，对温度为 520 和 580℃ 下样品的 In 组分进行了调试，以确保 In 的组分更接近于 20%。并且分别在 520 和 580 下微调了 III/V 比，以排除 III/V 的影响。Plasma N 源均采用 1.5 sccm，激光功率为 330 W，系统压力为 1.3E-5。520℃ 下 III 族源 BEP 为：Ga, 3.7E-8; In, 3.95E-8，生长时间为 24 min。580℃ 生长条件为：Ga, 2.6E-8; In, 1.3E-7，生长时间为 28 min。

4.4.1 XRD 表征

图 4.13 为 520 和 580 °C 下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层 HR-XRD(00.2)面 $2\theta/\omega$ 联动扫描图, 红色线为拟合 $2\theta/\omega$ 曲线。结果显示, 两个样品的 In 组分均约为 20%, 表现出非常清晰的界面干涉条纹, 并且与拟合曲线符合得很好。说明样品的界面和晶体质量都很好, 没有由于位错环或者二次位错造成的过渡层出现^[95, 96]。通过拟合获得的厚度值分别为 51 和 45 nm, 跟预设值 50 nm 是比较接近的。

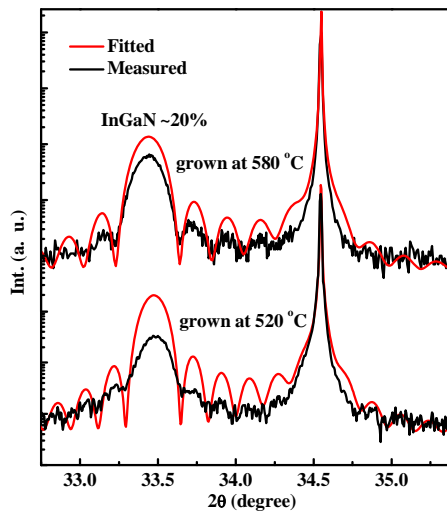


图 4.13 不同温度下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层 HR-XRD(00.2)面 $2\theta/\omega$ 联动扫描图

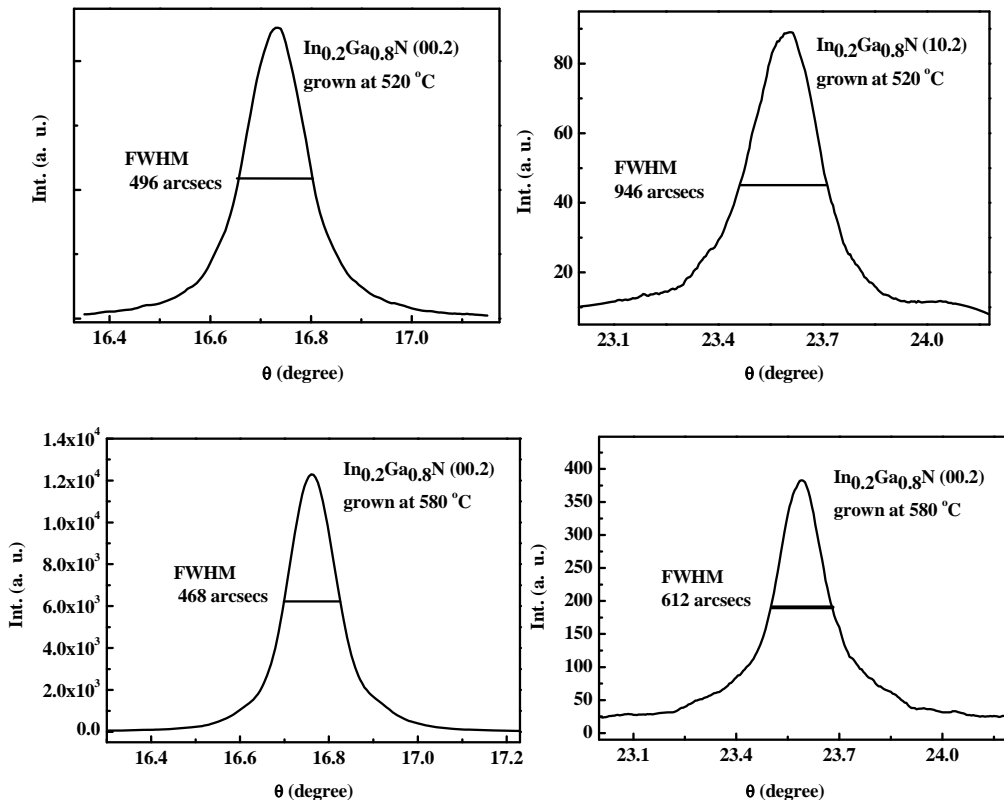


图 4.14 衬底温度为 520 和 580°C 下 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 对称和非对称摇摆曲线

如 2.3.1 所述, (00.2) 面对称和 (10.2) 面非对称摇摆曲线常常被用来表征外延层的品质^[73], 其半高宽的平方与对应类型的位错密度成正比。为了更好地阐释 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 材料质量随生长温度的变化, 对生长温度为 520 和 580°C 下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层做了对称和非对称摇摆曲线扫描, 如图 4.14 所示。520°C 下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层 (10.2) 衍射面的半高宽为 936 arcsec, 晶体质量还是不错的。当生长温度增加至 580°C 时, 高温生长样品 (00.2) 衍射面的半高宽为 468 arcsec, 与低温条件下 496 arcsec 非常接近的, 但是, (10.2) 衍射面的半高宽降低了 324 arcsec, 为 612 arcsec。该值与文献^[97]中报道的值非常接近, 这也是 In 组分为 20% 左右 InGaN 外延层非对称衍射半高宽仅有的一篇报道。

实际上对称和非对称扫描的半宽高与外延层中的刃位错、螺位错和混合位错密度是相关的^[98]。高温生长样品的刃位错或者混合型位错密度低于 520°C 生长的, 从而使高温生长样品的非对称扫描半高宽小。在 III 族氮化物中, 刃位错或者混合型位错往往在晶界处产生, 而这些晶界正是生长过程中子晶粒合并的地方^[98, 99]。高温生长时, 因为金属原子的扩散长度长, 导致更多大尺寸子晶粒的形成, 其 AFM 形貌如图 4.15 所示。

4.4.2 AFM 形貌表征

从 AFM 形貌可以看出, 高温生长的外延层具有更大的晶粒尺寸, 大小约为 800nm, 而低温下的晶粒尺寸要小得多。因为晶粒尺寸大时, 子晶粒之间合并造成的晶粒间界少, 从而使高温下生长的外延层具有更低的刃位错或者混和位错密度, 对于不同温度下 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层具体参数的比较见表 4.2。另外, 低温下和高温下生长样品的表面均方根粗糙度分别为 1.41 和 1.58nm。插入图分别为两个样品生长过程中的 RHEED 图, 表明两个样品均处于富金属的生长条件下, 其生长模式为二维层状生长。

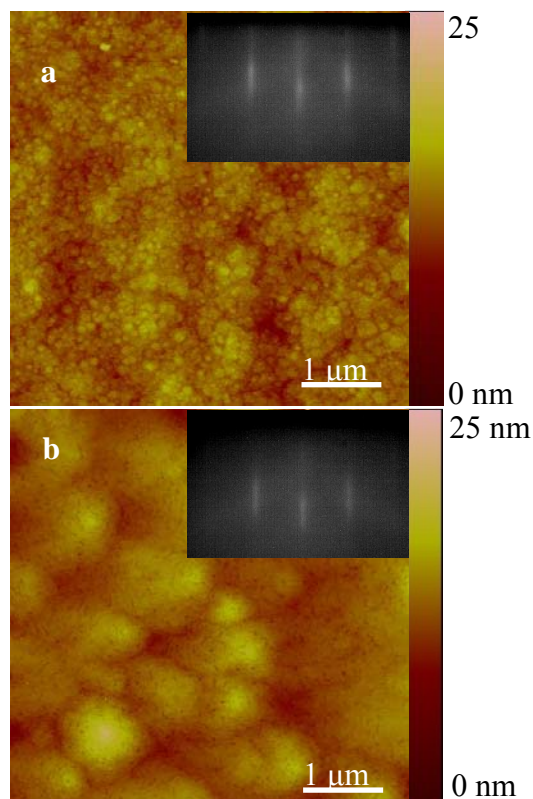


图 4.15 不同温度下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层表面形貌 (a) 520°C , (b) 580°C

4.4.3 PL 光谱测量

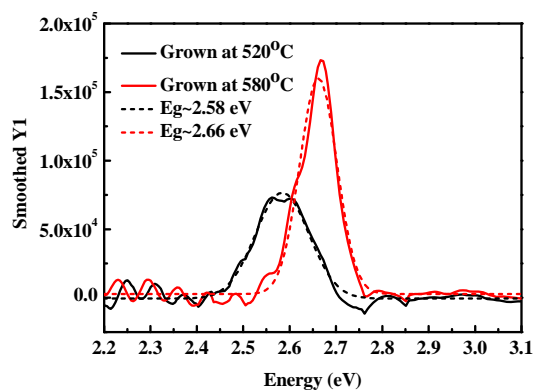


图 4.16 不同温度下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层 PL 谱

另外，光致发光测量 (PL) 也反映了高温下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层与低温条件的区别，如图 4.16 所示。图中实线为测量曲线，虚线为采用高斯拟合得到的曲线，表 4.2 中 PL 发光峰位置和半高宽采用拟合获得。PL 发光峰能量对应的 In 组分值与 XRD 测量值是比较接近的，能满足预期制备顶电池禁带宽度的要求。通过拟合得到的 PL 发光峰半高宽分别为 136 和 93.9meV，并且高温生长样品 PL

发光峰强度为低温下的 2.5 倍，这可能跟高温下生长材料的位错密度较小有关。实际上，InGaN 材料中的刃位错或者混合型位错往往是非辐射复合中心，会降低 PL 发光峰的强度和引起发光峰的展宽^[20, 21]。PL 测量得到的结论与 XRD 结果是一致的，更强的发光强度和更窄的发光峰半宽均表明高温生长 InGaN 外延层中具有更低的位错密度。由此可见，高温生长能提升 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层的晶体质量和光学特性，对降低后期电池中的非辐射复合具有重要作用。

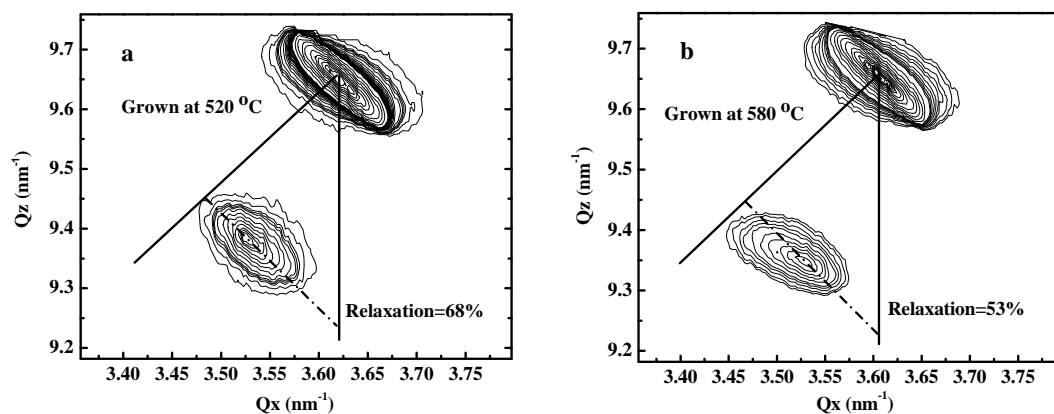


图 4.17 (a) 520 和 (b) 580°C 下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层 (10.5) 衍射面 RSM 图

表 4.2 不同温度下生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层摇摆曲线半高宽、光致荧光半高宽和晶粒尺寸比较

Sample	XRC FWHM (arcsec)		FWHM of PL (meV)	Crystalline grain size (nm)
	00.2	10.2		
Grown at 520 °C	496	936	136	~70
Grown at 580 °C	468	612	93.9	~800

图 4.16 中发光峰两侧出现的条纹是由于法布里-珀罗 (Fabry Perot) 干涉条纹，该法布里-珀罗是由 GaN 与蓝宝石界面和样品表面这两个界面形成的。另外，结果发现 520°C 生长的外延层 PL 峰比起高温下生长的样品发生了红移。根据两个样品的生长条件及结构分析，可能与弛豫度有关^[15]。图 4.17 为不同温度下生长 InGaN 外延层的 RSM 图，图中给出了完全应变和完全弛豫对应的倒空间位置，低温和高温生长的样品分别具有 68% 和 53% 的弛豫度。实际上，低温生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 层具有 51nm 的厚度，比 580°C 生长的厚度稍大，厚度的增加也会导致弛豫度的增加^[100]。有效掌握 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 的弛豫度，对合理控制 PL 发光峰位置

从而较好的控制吸收带边也是很重要的。

4.5 本章小结

本章研究了 PA-MBE 生长条件如 III/V 比、衬底温度等对 InGaN 外延层生长的影响，并对其材料质量、光学性质和弛豫度等方面进行了探讨。本章主要结论如下：

(1) 生长获得了质量较好的 InN 模板，并在模板上生长了 InGaN 层。通过改进样品的自转和降低生长温度、增加 III/V 比获得了无明显相分离的单一组分 InGaN 层。

(2) 在 520°C 的生长温度下，InGaN 外延层中 In 组分随着 In 束流百分比线性增加，拟合该直线得到的 In 组分并入率为 0.434。若改变生长温度，则该直线具有不同的斜率，并且随着生长温度的增加，In 的并入率线性下降。通过拟合得出了外延层中 In 组分与生长条件的定量关系式，为生长提供了重要的参考依据。

(3) 分析了 InGaN 的 PA-MBE 生长模型，研究了 III/V 比对 InGaN 外延层生长速率的影响。发现生长表面 In 原子的阻挡效应是使较高 III/V 比生长条件下生长速率下降的主要原因。

(4) 研究了生长温度对 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 外延层材料性质的影响。发现较高温度和较低温度生长的样品均具有良好的界面特性，但高温生长的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 具有更大的晶粒尺寸，从而具有更小的非对称摇摆曲线和 PL 发光峰半高宽。

第5章 氮化物纳米柱阵列的应力弛豫与光伏电池特性

采用 MOCVD 方法外延生长高 In 组分 InGaN 薄膜以及 InN 薄膜仍然存在很大的挑战。近年来,为改善应力状态,减少位错密度,有关 InGaN 体系纳米结构的研究受到了广泛关注。氮化物纳米结构不仅有望解决 InGaN 体系晶体质量较差的问题,生长出高质量 InGaN 材料,提高材料的吸收系数,并且有可能引入量子限制效应、激子倍增等效应,提高太阳能电池的转换效率。同时 InGaN 纳米材料可作为光电子、光伏、化学/生物学传感器应用的前景材料^[101]。

5.1 InGaN/GaN 纳米柱阵列应力弛豫分析

目前,氮化物纳米结构的研究主要集中在纳米线(nanowires)或纳米柱(nanocolumns)。纳米结构的生长方法主要有以下几种:催化剂辅助气液固(vapor-liquid-solid, VLS)生长^[102]、MBE^[103]、化学气相沉积(CVD)^[104]、氮化物气相外延(HVPE)^[105]等。但对于 InGaN/GaN 纳米结构的研究还很少有人涉及,对其基础特性研究还比较少。因此,开展 InGaN/GaN 纳米结构的物性研究是十分必要的。同时,上面提到各种生长纳米线的方法,均有不足之处,比如金属催化剂的 VLS 生长方法被很多研究小组采用,但用该方法得到纳米线的取向是随机的,不利于后期的器件制作,而且用其它金属作为催化剂,容易造成反应室的玷污。本实验拟采用 Ni 纳米颗粒结合干法刻蚀形成垂直取向纳米柱阵列,期望以垂直取向的(In)GaN 纳米柱阵列为模板生长垂直结构(axial)或者核壳结构(co-axial)异质结。为了研究 GaN 是否形成纳米柱对 InGaN 纳米柱阵列应力弛豫的影响,本实验制备了不同高度的 InGaN/GaN 纳米柱阵列。

5.1.1 InGaN/GaN 纳米柱阵列制备

首先,对 GaN/Sapphire 模板上厚度为 120nm 的 InGaN 沉积厚度分别为 300nm 和 15nm 的 SiO₂ 膜和 Ni 膜。用快速热退火方法使 Ni 膜形成自组织的纳米尺寸 Ni 颗粒做掩膜^[106],电感耦合等离子体反应离子刻蚀(ICP-RIE)SiO₂。再进一步用 ICP 刻蚀 Ni/SiO₂/InGaN/GaN 形成纳米柱阵列,刻蚀后的样品用 BOE(buffered

oxide etchant)去除 Ni 和 SiO_2 ，得到所需的 InGaN/GaN 异质结纳米柱阵列，通过控制 ICP 刻蚀时间可以获得不同高度的纳米柱阵列结构。如图 5.1，纳米柱的总高度为 $1\mu\text{m}$ ，包含 120nm 的 InGaN 层和 880nm 的 GaN 层。图 5.2 中纳米柱高度为 80~100nm。两个样品刻蚀后纳米柱密度和直径分别为 $1.5 \times 10^9/\text{cm}^2$ 和 100~200nm，InGaN 层的厚度均为 120nm。对于刻蚀前样品和以上两个样品分别命名为 A、B、C。

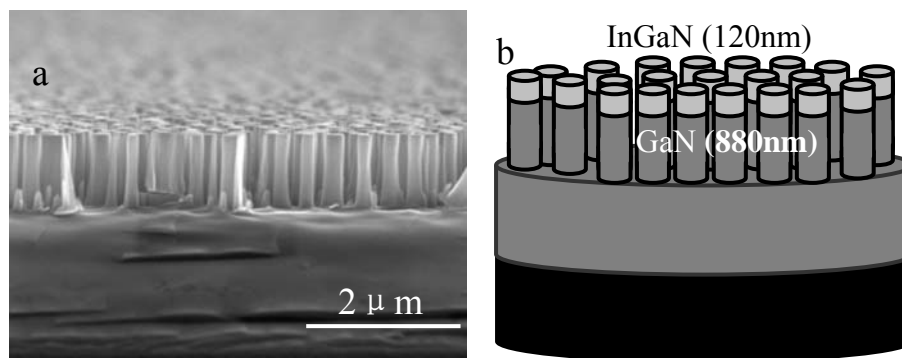


图 5.1 (a)刻蚀深度为 $1\mu\text{m}$ 时 InGaN/GaN 纳米柱阵列 45° 倾角场发射扫描电镜 (FE-SEM)图 (b) InGaN/GaN 纳米柱阵列结构示意图

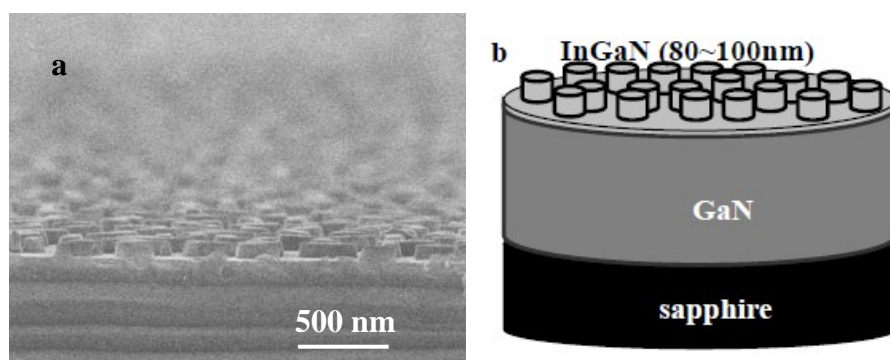
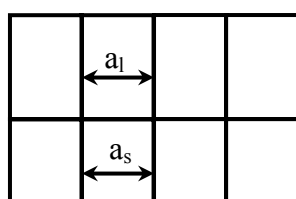
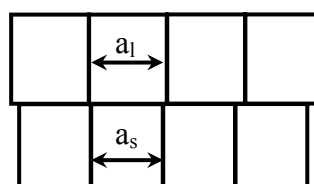


图 5.2 (a)刻蚀深度为 80~100nm 时 InGaN 纳米柱阵列 45° 倾角场发射扫描电镜 (FE-SEM)图 (b) InGaN 纳米柱阵列结构示意图

5.1.2 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}/\text{GaN}$ 纳米柱阵列弛豫度分析



完全共格



完全弛豫

图 5.3 InGaN/GaN 体系中完全共格和完全弛豫时晶格常数之间的关系

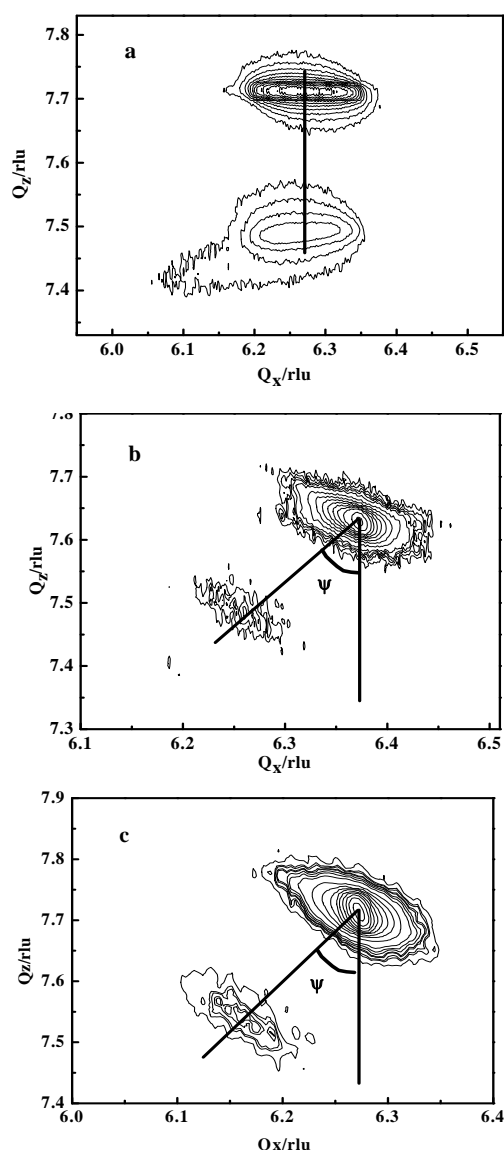


图 5.4. 样品 A (a)、B (b)、C (c) 的倒空间(11-24)衍射图

因为 InGaN 的晶格常数比 GaN 大，所以在 GaN 模板上生长的 InGaN 层往往处于压应变状态，但在某些特定情况下也会发生弛豫。InGaN 外延层相对于下面 GaN 层面内（这里 d_{\parallel} 为面内的晶格常数）的晶格弛豫度 R 可以定义为^[73]：

$$R = \frac{d_{\parallel}^{L(means)} - d_{\parallel}^{S(means)}}{d_{\parallel}^{L(0)} - d_{\parallel}^{S(0)}} \times 100\% \quad (5.1)$$

其中，上标 L 和 S 分别表示外延层和衬底， $means$ 和 0 分别代表实际和完全弛豫情况。如图 5.3 为 InGaN 相对于 GaN 层完全共格和完全弛豫时的示意图。实际上，外延层往往处于部分弛豫状态，XRD 倒空间图可以用来测量外延层中弛豫度的大小。弛豫度对于 InGaN 外延层是一个比较重要的参数，随着生长条件、

厚度的变化发生改变，在采用联动扫描确定 In 组分时弛豫度显得尤为重要。

图 5.4 为样品 A、B、C 在(11-24)衍射面的倒空间图，并给出了完全共格和完全弛豫线。从图上可以看出，刻蚀之前 InGaN 薄膜状态样品 A 的弛豫度为零，刻蚀之后样品 B、C 的弛豫度均约为 100%。因为 GaN 的厚度为 4 μm ，可假定 GaN 层水平方向的晶格常数为完全弛豫的，即其水平方向的晶格常数与自由状态下 GaN 的晶格常数相同。

临界厚度是指外延层发生开始弛豫的最小厚度。在生长厚度小于临界厚度时，外延层会与其下层膜完全共格。早期，采用 Mathews-Blakeslee 模型和 Fischer 计算出的 GaN 上 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 的临界厚度约为 5~8nm^[63]。然而，N. Faleev 等人^[95]发现厚度为 100nm 的 InGaN 层虽然已经超过临界厚度的 13 倍，但其弛豫度几乎为零，这与图 5.4 中样品 A 的结果是一致的。具体原因至今没有合理的解释。

为了进一步讨论 GaN 是否形成纳米柱对 InGaN 应力弛豫的影响，样品 C 中没有对 GaN 层进行刻蚀。然而实验发现样品 C 具有与样品 B 相同的弛豫度，表明 InGaN 纳米柱阵列的完全弛豫可能与本身的尺寸效应有关，而与 InGaN/GaN 界面是否刻蚀无关。因为样品 B、C 中 InGaN 纳米柱高度和直径基本相同，所以具有几乎相同的表面体积比，也具有相同的表面积异质结界面面积的比值，从而导致几乎一致的弛豫度。

与薄膜结构中不同，对于纳米柱或者纳米线结构的理论研究表明，应力会在距离异质结界面几个原子层内迅速降低，然后在几个纳米的尺度范围内完全弛豫掉^[107, 108]。样品 B、C 表现出来的应力完全弛豫特性从实验上证明了纳米结构对应变具有更大的调整能力，即使在其下层材料仍然保持薄膜状态的情况下。图 5.4 清楚的反应了图 5.3 所示 InGaN 层中的应力弛豫过程，而这种应力弛豫是由刻蚀形成纳米柱带来的，可见 Ni 纳米颗粒加干法刻蚀是提供了一种有效操控 InGaN 外延层中应力状态的办法。

近来，Frank Glas 对纳米线的计算模拟表明^[109]，由于纳米结构具有以上所述的应力释放机制，纳米线轴向异质结的临界厚度比薄膜状态大为增加，如图 5.5。当纳米线的直径在某一临界值（临界半径）以下时，临界厚度趋于无限大。In 组分为 20%的 InGaN 层与 GaN 层的失配度约为 2~3%，对于本实验制备的直径为 100~200nm 纳米柱结构， $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 的临界厚度就有可能达到无限大。这也

是从理论上证明本实验中 InGaN 完全弛豫的一有力证据。

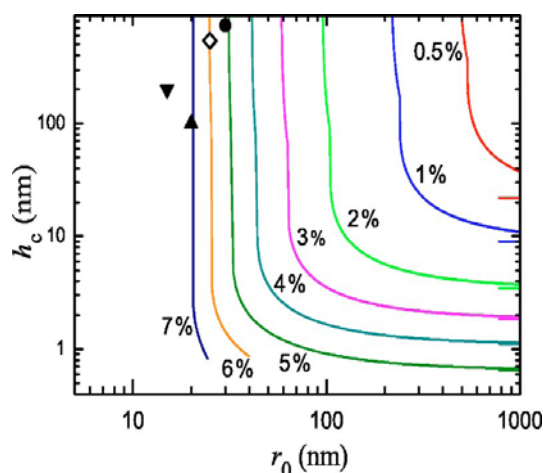


图 5.5 不同失配度下临界厚度随半径的变化关系

以上分析表明 InGaN/GaN 纳米柱阵列可有效的释放应力，若采用 PA-MBE 或者 MOCVD 方法在 GaN 纳米柱阵列上生长 InGaN 层，则能得到具有一致取向的垂直排列纳米柱阵列结构，并且 InGaN 层具有完全弛豫的性质。应力完全弛豫状态对于生长高 In 组分的 InGaN 层是非常有利的^[110]。在常规薄膜材料中，由于应力释放，外延层只能在垂直方向发生形变。与薄膜相比，纳米柱结构具有额外的侧向自由表面，失配产生的应力出现三维分布，使发生形变的方向不再局限在垂直方向，在水平方向也会发生形变。如图 5.6，在常规外延膜中，应力释放产生的位错仍然会保留在外延层内部，位错密度不会由于释放应力而减少；在纳米柱结构中，应力释放可能会导致位错向侧面弯曲(a)或者滑移至纳米柱侧面(b)，降低位错密度。

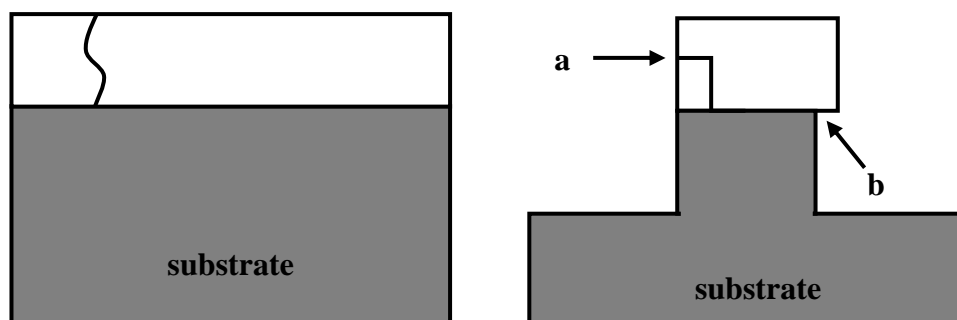


图 5.6 常规薄膜外延层和纳米柱中应力释放机制

在大多数半导体材料中，螺位错的形成能最低，其能量的表达式为^[111]：

$$E = \frac{b^2 K(\varphi)}{4\pi(1-\nu)\omega_D} \ln\left(\frac{R}{r}\right) \quad (5.2)$$

其中 b 为伯格矢量, ω_D 为位错的有效界面半径, R 为位错与自由表面的距离。在常规薄膜外延层中, R 近似等于外延层的厚度; 在纳米结构中, R 修正为:

$$R = \min(h_{sub}, h_{epi}, R_{nanorods}) \quad (5.3)$$

在公式(5.2)中, 对于 InGaN 体系取 $K=40GPa$, 则 $E/b \sim 1eV$ 。H. Ye 等人^[112]对纳米线(直径为 60nm)中的应力场进行了计算模拟, 如图 5.7 所示, 纳米柱的应力场从纳米线从轴心到侧面迅速降低, 其大小变为轴心处的 15%左右。则在纳米柱边缘部分的位错能可能降低到 1eV 以下, 生长过程中在 700~800 摄氏度能提供的热激活能量大约为 0.1eV。如果滑移面合适, 纳米柱靠近侧面部分位错发生弯曲或者滑移是有可能的。

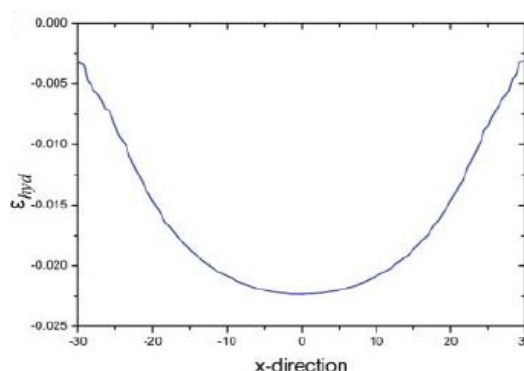


图 5.7 应力场在沿直径方向的分布

综上所述, $In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN$ 纳米柱阵列结构对于获得低位错密度较高 In 组分的 InGaN 外延层具有重要意义。

5.1.3 $In_{0.19}Ga_{0.81}N/GaN$ 纳米柱阵列中光学性质

对于 PL 的测量, 本实验采用 325nm 的氦镉 (He-cd) 激光器激发, 每次测量均采用辐射计将辐照在样品上的激光能量准确校准为 5mW。低温测量时, 样品被固定在配备有液氮循环管路的冷头上来恒温。

图 5.8 为样品 A、B 从 7K 到 80K 的变温 PL 谱 (样品 B 和 C 的 PL 谱变化相同)。两个样品均表现出典型的 S 型变化, 说明两个样品中存在局域态。相对于薄膜样品, 纳米柱阵列在 10K 下的发光强度增加了 1.5 倍。这是由于纳米柱较大的表面积体积比使光子逃逸效率增加, 导致发光强度增强。同时研究证明, 纳米柱阵列具有降低有效折射率、提高外量子效率的特点^[113]。因为纳米柱阵列降低反射率、增加了光吸收, 在光生载流子辐射复合效率相差不大的情况下, 吸收

更多的光子,意味着有更多的光激发产生荧光,这也是发光强度增加的又一原因。

图 5.9(a)为样品发光峰能隙在 7K 到 200K 范围随温度的变化关系。比较样品 A、B 在 10K 下 PL 发光峰的位置,发现相对于薄膜样品而言,纳米柱阵列的发光峰表现出红移。实际上,对半导体材料施加静压力或者双轴应力时,会导致原子间距减小,带隙增加,从而导致发光峰的蓝移,若压力减小则出现红移^[15]。InGaN 材料中的双轴应力能够像静压力一样影响材料的发光峰位置,改变压力系数的大小^[114, 115]。10K 低温下,从完全应变到完全弛豫状态,应力弛豫导致 InGaN 层发光峰能隙变化为 5.7meV。

根据公式 $\sigma=Gf$,可以计算出 InGaN 层中由于失配带来的应力。其中 G 为切变模量, f 为面内应变: $f= f=(a-a_0)/a_0$, 其中 a 和 a_0 分别为完全应变和完全弛豫下的晶格常数。计算可得双轴应力导致的压力系数为 3~10 meV/Gpa。InGaN 材料的静压力系数在 20 到 40 meV/Gpa 范围内^[15], 双轴应力可能会导致压力系数增加约 20%。如前所述,对于 In 组分为 19%的 InGaN 层,要使其完全弛豫,厚度要达到 800nm 或者更厚^[95],所以很少有关于双轴应力对压力系数影响的报道。在多结太阳能电池中,各结电池的响应波长都要求尽量准确。但薄膜结构的 InGaN 层因为厚度的差别,会引起吸收边的移动,给多结电池的设计和生长带来不便,但若采取完全弛豫的 InGaN 纳米柱阵列则可以很好的解决这个问题。

对于存在局域态的 InGaN 样品,其禁带宽度随温度的变化关系可以采用以下公式进行拟合^[116, 117]:

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} - \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (5.4)$$

其中 $E(0)$ 为 0K 下的温度, α 、 β 为 Varshni 温度系数,最后一项中 σ 为与带尾能带形状有关的常数, k_B 为玻尔兹曼常数,拟合结果显示在图 5.9 中(实线为拟合曲线)。对于薄膜和纳米柱阵列样品,拟合得到的参数为 $\sigma=13.94$ 和 12.89 meV,这与报道的量子阱中约 30meV 的值是较为相近^[118]。对两个样品拟合所得局域参数相差不大,这表明影响两者与局域态相关的激子跃迁因素是一致的,应力弛豫没有改变与 In 组分起伏相关的局域效应。但相对于薄膜样品而言,纳米柱阵列发生蓝移和二次红移的温度分别降低了 10K、30K,这表明由于应力释放会影响 PL 的温度行为。

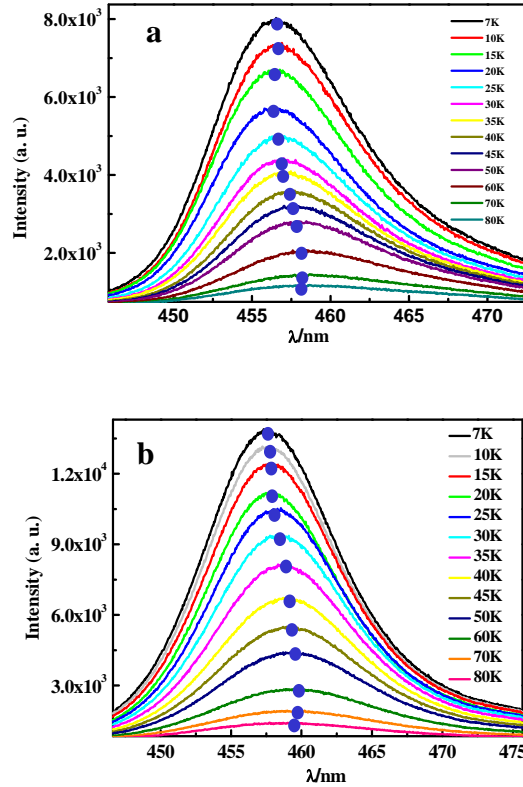


图 5.8 样品从 7K 到 80K 的变温 PL 谱(a)薄膜 (b) InGaN/GaN 异质结纳米柱阵列样品

图 5.9(b)为薄膜和纳米柱阵列样品发光峰积分强度随温度倒数的变化关系。结果显示，对于薄膜和纳米柱阵列样品，当温度从在 7K 增加到 200K 时，积分强度分别下降了 6.5 和 11.2 倍，这说明纳米柱阵列样品发光随温度的淬灭效应更剧烈。考虑两种非辐射复合中心，对应的激活能和复合速率常数可由 Arrhenius 拟合得到^[119, 120]：

$$I(T) \propto \frac{1}{1 + \sum_{l=1} S_l \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right)} \quad (5.5)$$

其中 E_l 为相应复合中心的激活能， S_l 为与复合中心密度相关的复合常数， k_B 为玻尔兹曼常数。图中实线为考虑两种非辐射复合中心的拟合曲线，拟合参数显示在表 5.1 中。

从表中综合的结果看出，高温下两个样品的激活能 E_2 几乎一样，分别为 13.84 和 14.01meV，这表明温度在 50K 以上时，与非辐射复合相关的激子逃逸通道相类似。激活能 E_2 不仅小于量子阱中的激子束缚能，并且小于与位错相关的非辐

射复合中心的激活能^[121]。因此，可以推测高温下的非辐射中心应该与表面态相关；同时，纳米柱阵列高温下的复合速率常数 S_2 为 34.33，约为薄膜样品的 2 倍。这表明，等离子体刻蚀（ICP）使纳米柱阵列中产生了更多的表面态，原因来自于两个方面：一方面，纳米柱阵列 InGaN 层的表面积约为 InGaN 薄膜的 1.5 倍，纳米柱较大的高宽比和尺寸效应引入了更多的表面态；另一方面，等离子体刻蚀会对纳米柱表面产生损伤，也会使表面态增加。高密度表面态是纳米柱阵列具有较高复合速率常数和更剧烈温度淬灭效应的主要原因。因此，采用等离子体刻蚀方法形成纳米柱阵列后，采用物理或者化学腐蚀等后处理方法以减少表面态是非常必要的。

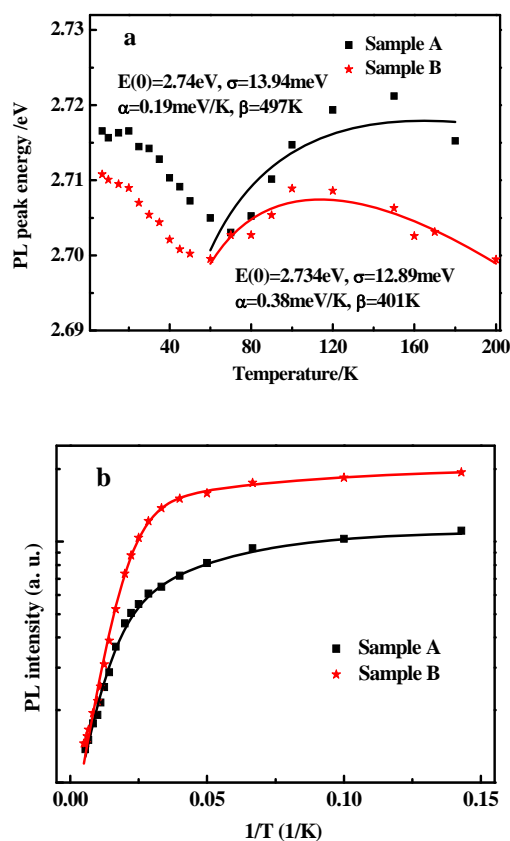


图 5.9 (a) 薄膜和纳米柱阵列样品能隙随温度的变化关系，(b) 样品发光峰积分强度随温度倒数的变化关系，实线为采用公式 (2) 拟合后的曲线

在低温下，非辐射复合被抑制，辐射复合是主要的复合机制。这与拟合得到的非辐射复合速率较小是一致的，但纳米柱阵列的复合速率常数却只有薄膜样品的 1/3。低温下的激活能跟 30K 时热振动提供的能量 $k_B T$ ($\sim 2.7\text{meV}$) 比较接近，所以低温下的非辐射复合可能跟局域态的带尾或者与温度淬灭相关的束缚激子

有关^[122]，但是真正来源本文尚不清楚。较低的复合速率应该跟纳米柱阵列的形成或者应力释放相关，这表明，在纳米柱阵列中，束缚激子可能在被非辐射复合之前有更大的几率束缚在局域态中。

表 5.1. 由 PL 积分强度采用公式 (2) 拟合得到的参数

Samples	S_1	E_1 (meV)	S_2	E_2 (meV)
A	1.77	2.80	14.84	13.84
B	0.60	1.72	34.33	14.01
C	0.27	1.84	18.7	13.36

5.2 基于 p 型 GaN 纳米柱阵列的 InGaN 光伏电池

III 族氮化物在宽谱范围内具有较高的折射率 (约为 2.5)，根据 Fresnel 定律，光照下会产生约 18% 的反射损失^[69]。虽然通过抗反射膜可以得到改善，但由于反射膜的选择和热膨胀系数的匹配、材料之间的互扩散等问题，使抗反膜的使用有一定的限制。本实验提出了利用 Ni 自组装纳米颗粒为掩膜制作 p-GaN 纳米柱阵列结构，以此减少光反射损失，其结构如图 5.10。

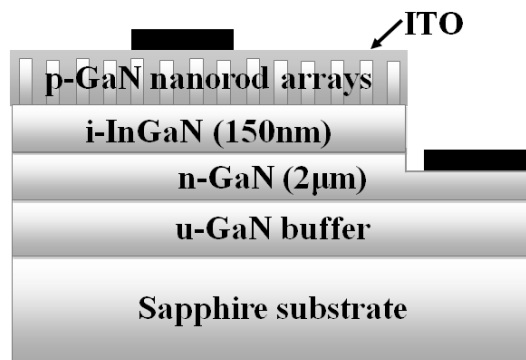


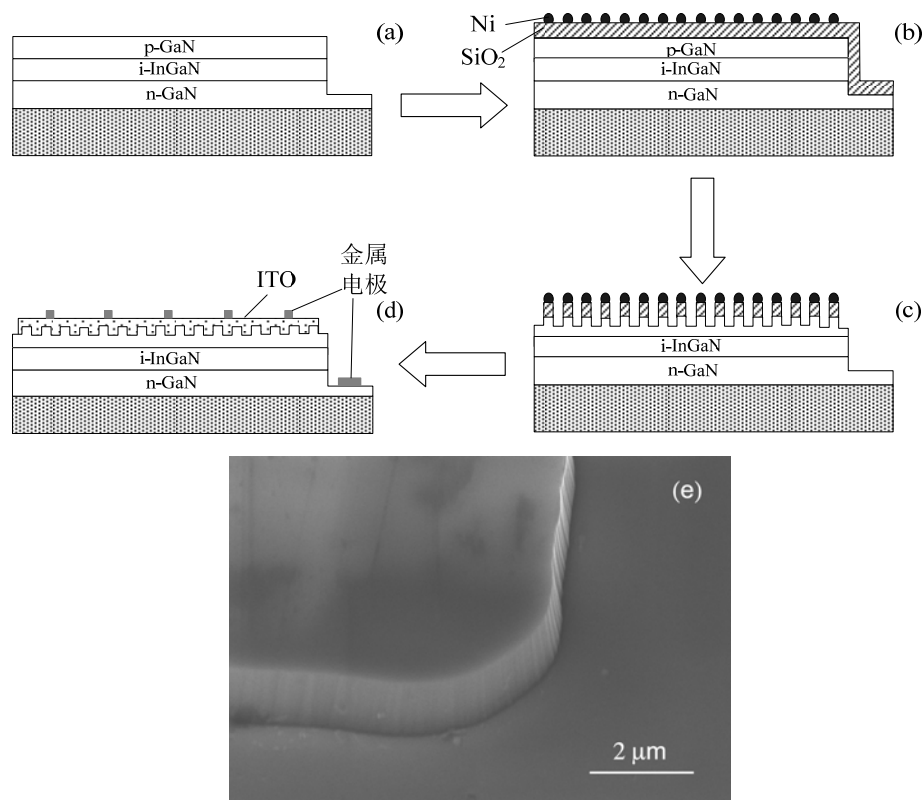
图 5.10 p-GaN 纳米柱阵列结构 InGaN 光伏电池侧视图

5.2.1 纳米柱阵列结构 InGaN 光伏电池制备

含有 p-GaN 纳米柱阵列的太阳电池结构为 p-GaN/i-In_{0.06}Ga_{0.94}N/n-GaN 双异质结，其中 i-InGaN 和 p-GaN 的厚度均为 150 nm，n-GaN 厚度为 2 μm。图 5.10 为需制作的太阳能电池结构示意图。

纳米柱阵列结构的刻蚀是电池制作工艺过程中的关键步骤之一，本论文中采用 ICP 刻蚀的方式进行。其掩模的制作方式包括金属自组装形成微球^[9]、旋涂

Silica 微颗粒^[10]、阳极氧化铝^[11]等。本实验采用 Ni 自组装形成 Ni 纳米点作为掩模进行 p-GaN 纳米柱阵列结构的制作，同时为获得光滑的 n-GaN 接触层表面，提出了二步刻蚀 n-GaN 台面的方法。整个电池的制作工艺包括：（1）使用标准光刻和刻蚀的方法以光刻胶为掩模进行 GaN 的第一次台面刻蚀，刻蚀深度约 900 nm（与后续刻蚀 p-GaN 纳米柱阵列结构的高度有关），露出 n 型区，如图 5.11（a）、图 2（e）；（2）在样品表面 PECVD 沉积 SiO₂，然后采用剥离的方式在 p 型 GaN 的区域沉积金属 Ni；（3）在 N₂ 环境下快速热退火（RTA）使 Ni 自组装形成 Ni 纳米点，如图 2（b）；（4）以 Ni 纳米点为掩模 RIE 刻蚀 SiO₂，形成 SiO₂ 纳米柱，然后以 Ni 纳米点和 SiO₂ 纳米柱共同作为掩模使用 ICP 进行 p-GaN 纳米柱阵列结构和 n-GaN 台面的第二次刻蚀，GaN 的刻蚀深度为 120 nm，如图 2（c）；（5）用缓冲的氟化氢（BOE）去除 SiO₂ 和 Ni，接着在纳米柱阵列结构上沉积 200 nm 铟锡氧化物（ITO）作为电流扩展层，并在 500℃ 下退火使之与 p-GaN 形成欧姆接触；在 ITO 以及 n 区 GaN 上沉积 Ti/Al/Ti/Au 作为金属电极，如图 2（d）。本实验使用的 SiO₂ 厚度为 300 nm，Ni 层厚度为 15 nm。在 850℃ 退火 1 分钟，刻蚀得到的纳米结构的直径约 100~200nm，密度约 10⁹ cm⁻²。



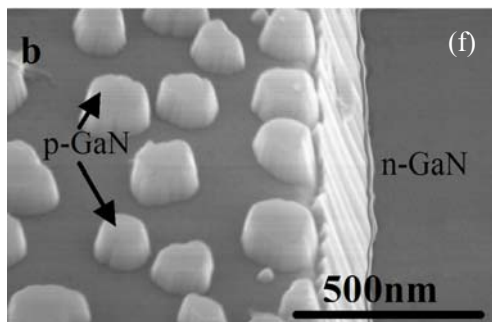


图 5.11 (a) - (d) 纳米柱阵列结构光伏电池制作工艺；(e) 第一次刻蚀形成的台面；(f) 二次刻蚀获得的器件台面和纳米结构

本工艺中刻蚀纳米柱阵列结构仅限于 p 型层，因此可直接在纳米柱阵列结构上蒸发电极，而不需要对纳米柱阵列结构进行填充。对常规工艺来说，先在蓝宝石衬底生长的外延材料上整体形成 p-GaN 纳米柱阵列结构，然后通过一次刻蚀形成所需的台面，最后沉积金属形成电极。图 5.12 是经常规工艺获得的器件台面和纳米结构扫描电镜图。从图上可以看出，虽然制作了 p-GaN 纳米结构，但 n-GaN 表面有尖峰状的突起，无疑将会影响后续金属电极的沉积。为改善这种常规工艺引起的 n-GaN 区表面问题，本实验使用了二次刻蚀台阶的工艺，获得了光滑的 n-GaN 接触层表面，如图 5.11 (f)。

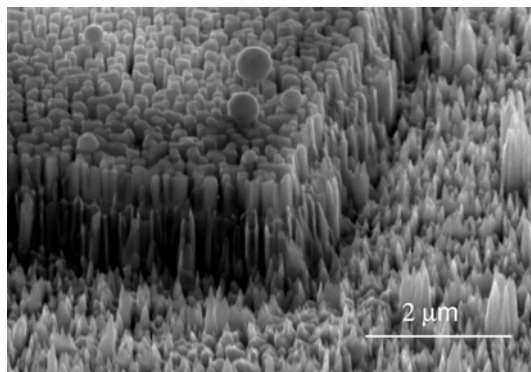


图 5.12 常规工艺获得的器件台面和纳米结构

5.2.2 P 型 GaN 纳米柱阵列对电池外量子效率的影响

本实验对薄膜结构 (SC-I) 和 p-GaN 纳米柱阵列结构 (SC-II) 太阳能电池的反射率做了比较，结果如图 5.13。在 330~420nm 波段范围内，电池 SC-I 的反射率约为 20%，这与菲涅尔得出的 GaN 表面与空气之间的界面反射率是一致的^[69]。而电池 SC-II 的反射率在此波段内低至 1% 以下，如此低的反射率在常规电池中需采用复杂的多层抗反膜工艺才能实现^[123]。但这些复杂的工艺往往会引发

诸如材料选择、厚度的精确控制、粘附性、热失配和材料之间的互扩散等一系列问题^[123]。本实验没有引入其他的任何材料，保证了材料的稳定性。同时，p-GaN 纳米柱阵列能够在比较宽的入射角范围内保持光伏电池对太阳光的滴反射率吸收^[124]。

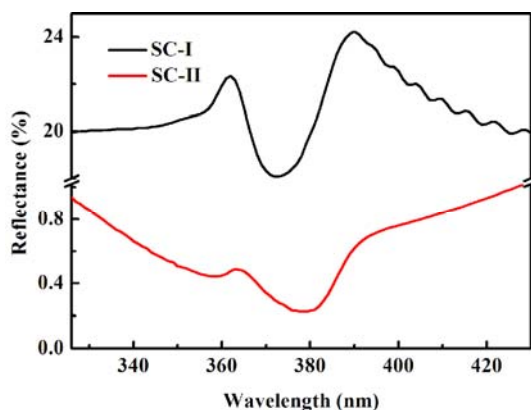


图 5.13 光伏电池 SC-I 和 SC-II 反射率测量结果

图 5.14 为制备电池前外延材料的 (00.2) 面 HR-XRD 联动扫描谱。两个样品均具有清晰的界面干涉条纹，表明材料质量较好。从 InGaN 和 GaN 衍射峰的相对位置，得出 In 的组分约为 6%。对于 InGaN 和 GaN 材料，(00.2) 衍射面的相对位置表征了面外晶格常数的差别。因为 InGaN 层应力发生弛豫，导致了 P-GaN 层刻蚀成纳米柱阵列后，InGaN 层相对于 GaN 的衍射峰向右漂移了 0.02° 。这表明，InGaN 层所受压应力部分释放使 c 方向的晶格常数减小。

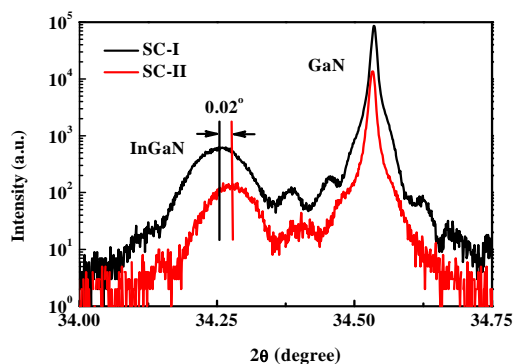


图 5.14 形成光伏电池前，SC-I 和 SC-II 电池材料在 (00.2) 面的 HR-XRD 联动扫描谱

应力释放的机制可用图 5.15 来解释，夹在 p 型和 n 型 GaN 层中间的 InGaN 处于两个平衡态：形成纳米柱阵列前，有效侧向应力记为： $F_{\text{eff}}=F_1+F_2$ ，形成纳米柱阵列后为 $F_{\text{eff}}'=F_1'+F_2'$ 。刻蚀前后 $F_2=F_2'$ ，但刻蚀后 $F_1'<F_1$ ，所以导致 $F_{\text{eff}}'<F_{\text{eff}}$ ，即应力释放效应。图 5.16 中的 EL 谱也证实了这一点，测量中注入电流为 20 mA。

光伏电池 SC-I 和 SC-II 的电致发光波长分别为 394 和 389nm，与 InGaN/GaN 量子阱中的量子限制 Stark 效应类似^[125]。应力会产生压电场，使 InGaN 层的能带发生倾斜，导致发射谱峰值发生红移。本研究中 EL 发射峰值的蓝移，正是由于应力释放导致的。

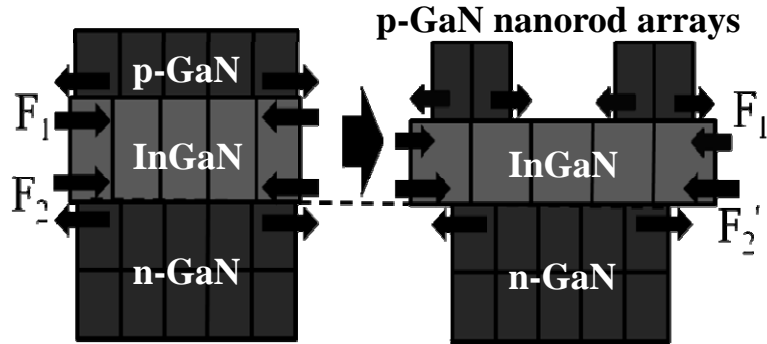


图 5.15 p-GaN 刻蚀后应力弛豫机制

图 5.17 为两种电池的外量子效率测量结果，p-GaN 薄膜被刻蚀成纳米柱阵列后的量子响应明显不同于常规薄膜太的太阳电池。刻蚀成纳米柱阵列后的电池 SC-II 具有更短的截止响应波长，这与 EL 结果是一致的。在响应波长范围内，电池 SC-II 的外量子效率也得到了提高，峰值效率增加至 55.5%，相对于电池 SC-I 具有 10%的提升。

光伏电池的外量子效率与内量子效率的关系为^[41]：

$$EQE = IQE \cdot [(1 - R) \cdot (1 - S) \cdot (1 - \exp(-\alpha d))] \quad (5.6)$$

其中 R 为反射率， S 为台面所占面积以及金属电极遮挡部分所占比例， α 为吸收系数， d 为有效吸收深度。

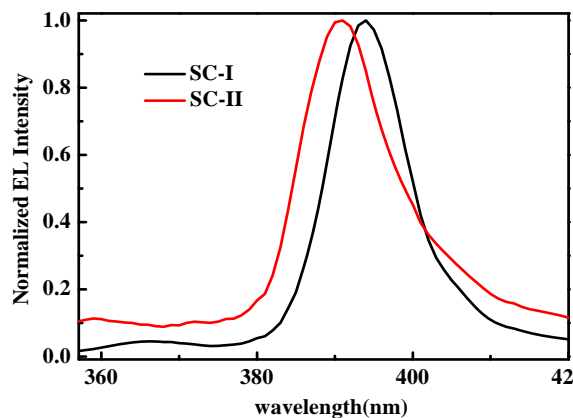


图 5.16 光伏电池 SC-I 和 SC-II 的 EL 谱

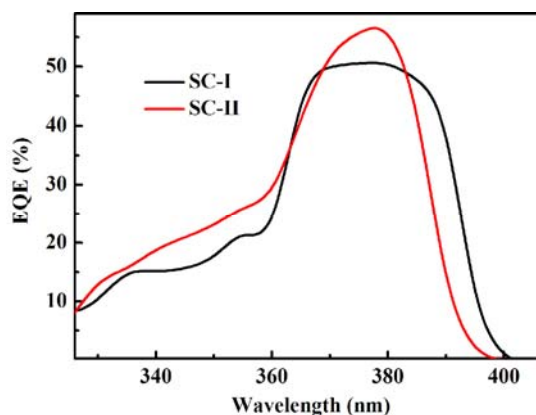


图 5.17 光伏电池 SC-I 和 SC-II 外量子效率曲线

为进一步说明 p-GaN 制成纳米柱阵列结构后对电池 EQE 的影响, 图 5.18 示意画出了纳米柱阵列结构制作前后太阳光照射到样品的情况。纳米柱阵列结构对于该波段的反射率大大降低, 在 1% 以下。照射到电池表面的太阳光, 除了被反射的部分 (R), 还会透过 P 型 GaN 层 (T) 或者被 GaN 层吸收 (A), 这三部分满足关系式: $R=I-A-T$ 。纳米柱阵列对太阳光反射率的降低, 意味着吸收或者透射的增加。实际上, 纳米柱阵列太阳能电池 EQE 的增加来源于两个方面: 当光子能量大于 $E_{g(\text{GaN})}$ 时, 由于纳米柱阵列结构的亚微米尺寸效应, 增加了 p 型层吸收光的有效面积, 使得电池在 330-360nm 波段的 EQE 有所增加; 另一方面, 当光子能量小于 $E_{g(\text{GaN})}$ 时, 纳米柱阵列增加了 p-GaN 层对这部分光子的透射效率, 使入射到 InGaN 本征层的光子数增加, 增强了 InGaN 层对该部分光子的吸收, 即反射率 R 的降低使大于 360nm (GaN 的吸收边) 波段的 EQE 也得到明显提高。

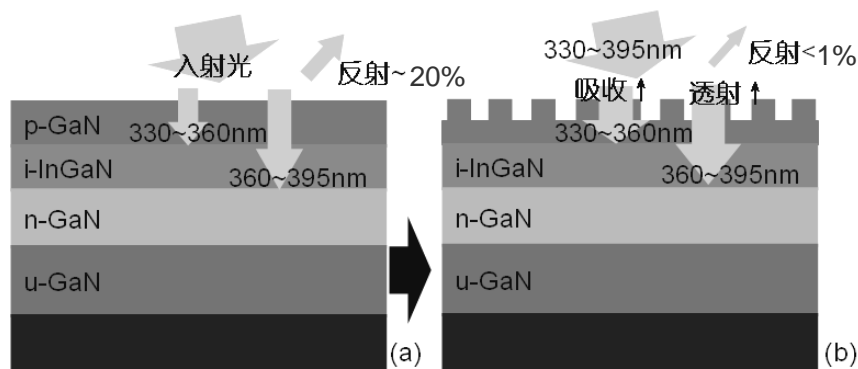


图 5.18 p-GaN 制作成纳米柱阵列结构前后电池的太阳光入射示意图: (a) SC-I 膜层结构 InGaN/GaN 异质结电池; (b) SC-II p-GaN 纳米结构阵列的电池。

此外, p-GaN 纳米柱阵列的材料体积为具有与纳米柱等高厚度的薄膜结构的

18%，若光伏电池 SC-II 中的 p-GaN 纳米柱结构采用如气液固的生长方式（VLS growth, Vapor-liquid-solid growth）等“自下而上”的制备工艺^[126]，则 p-GaN 纳米柱阵列还有降低材料损耗的潜在优势。

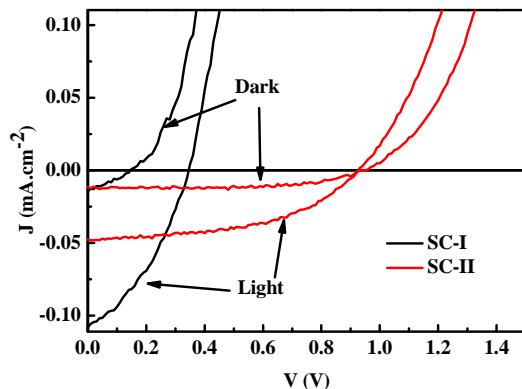


图 5.19 光伏电池 SC-I 和 SC-II 的 J-V 曲线

图 5.19 为光伏电池 SC-I 和 SC-II 的 J-V 曲线。总体来说，两个电池的开路电压都不太高，可能是电池工艺问题导致漏电太大，并联电阻太小造成的。比较而言，如纳米柱阵列太阳能电池 SC-II 比较低的 J_{sc} 是由于较窄的平带吸收区域（由蓝移导致的）。

本章小结

本章研究了 InGaN/GaN 纳米柱阵列的制备和应力弛豫、光学性质；制备了 p-GaN 纳米柱阵列的双异质结太阳能电池，对电池的外量子效率和 I-V 等进行了测试。

(1) 通过 Ni 纳米颗粒结合干法刻蚀制备出了不同高度的 InGaN/GaN 纳米柱阵列。结合 XRD 倒空间图对纳米柱阵列的弛豫度进行了分析，结果表明，InGaN 层中的应力弛豫程度为 100%，并且与下面的 GaN 层是否形成纳米柱阵列无关。这说明，InGaN 层中的应力弛豫只跟本身的尺寸效应有关。

应力弛豫导致 InGaN 层 PL 发光峰产生红移，本实验认为这跟半导体材料中静压力减小导致的红移是一致的。通过计算得出双轴应力导致的压力系数为 3~10 meV/Gpa，可导致总体压力系数 20% 的增加。

InGaN 纳米柱阵列中的应力弛豫没有改变与 In 起伏相关的局域效应，但影响了 PL 发光峰的温度行为，使发生蓝移和红移的温度降低。另外，纳米柱的形成增加了 PL 发光强度，但也增加了表面态的数量，导致高温下的非辐射复合增

加；低温下的非辐射复合常数反而比薄膜结构更小，这表明应力弛豫导致低温下纳米柱阵列的束缚激子在被非辐射复合之前有更大的几率束缚在局域态中。

(2) 制备了 p-GaN 纳米柱阵列双异质结光伏电池，并优化了制备工艺。两步台面刻蚀增加了 n 型电极区的光滑程度，使后期制备金属电极具有更好的粘附性。P-GaN 纳米柱阵列的形成，使 InGaN 层的应力得到部分弛豫，导致 EL 发光峰和外量子效率截止响应波长发生蓝移。另外，本章分析了 InGaN 吸收层发生应力弛豫的机制。

在响应波段内，P-GaN 纳米柱阵列的形成使光伏电池的反射率降低至 1% 以下。使外量子效率的峰值增加至 55.5%，相对于薄膜电池具有 10% 的提升。

第6章 InGaN 光伏电池的聚光测试

本章从 InGaN 基电池在地面聚光光伏领域里的潜在应用出发，系统研究了 InGaN 基光伏电磁的聚光工作特性，并分析了有关参数与聚光倍数的关系。

6.1 含寄生电阻的光伏电池等效电路

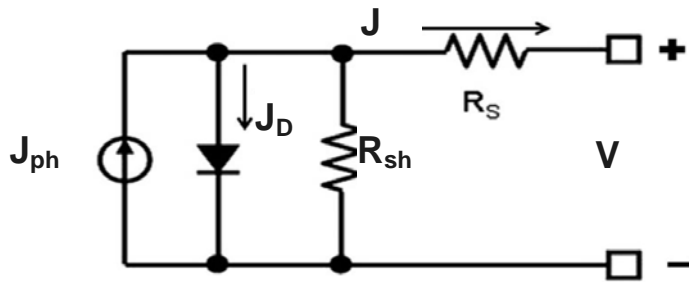


图 6.1 理想光伏电池等效电路

光伏电池可等效为一个理想电流源和一个二极管并联，其等效电路如图 6.1 所示。其中 J_{ph} 为光生电流， R_s 为串联电阻， R_{sh} 为并联电阻。采用理想二极管模型，通过负载的电流可表示为^[127]：

$$J = J_{sc} - J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + JR_s}{R_{sh}} \quad (6.1)$$

J_{sc} 为短路电流密度，是指光伏电池在短路状态下电流密度，可近似等于 $-J_{ph}$ ，也就是光伏电池的短路电流等于光照时所产生的光电流，只是电流方向相反。

聚光下，电池的开路电压为 V_{oc} 可表示如下^[46]：

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \approx V_{oc}(1) + (nk_B T/q) \ln(C) \quad (6.2)$$

其中 n, k, q, T, C ，分别为理想因子、波尔兹曼常数、电子电荷，绝对温度和聚光倍数， J_0 为反向饱和电流密度。

填充因子 FF 是用来定义光伏电池整体行为的参数，当光伏电池接上负载时，所得的 $I-V$ 曲线如图 6.2 所示。负载 R 可以从零到无穷大，通过调整 R 可使光伏电池的输出功率为最大，此时的最大功率 P_{max} 可表示为：

$$P_{\max} = V_m \times I_m \quad (6.3)$$

上式中 I_m 和 V_m 分别为最佳工作电流和最佳工作电压。将最大功率 P_m 与 V_{OC} 与 I_{SC} 的乘积之比定义为填充因子 FF ，则为：

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{OC} \times I_{SC}} \times 100\% \quad (6.4)$$

FF 是太阳能电池的重要表征参数， FF 跟入射光强、材料的禁带宽度、理想因子、串联电阻和并联电阻等有关。

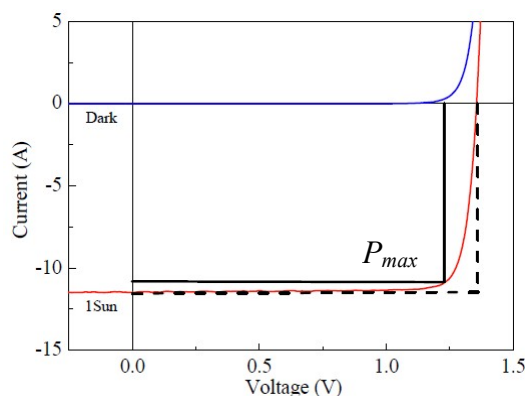


图 6.2 光伏电池无光照和光照下的 I-V 曲线

转换效率 η (efficiency) 定义为光伏最大输出功率与照射到太阳电池的总辐射能量 P_{in} 之比，为：

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{FF \times V_{OC} \times I_{SC}}{P_{in}} \times 100\% \quad (6.5)$$

6.2 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池

因为晶格常数和热膨胀系数的差别，当 In 组分大于 15% 时，生长在 GaN 上的 InGaN 在厚度大于 50nm 后位错密度会随着厚度的增加剧烈增加^[67]。并且对于较高 In 组分的 InGaN 材料还存在混溶隙的问题^[23]。位错和相分离对太阳能电池往往成为非辐射复合重心，降低短路电流密度，钉扎开路电压，对光伏电池性能的影响是致命的^[40, 68]。

在 InGaN/GaN 多量子阱结构中，可以将 InGaN 层的厚度控制在临界厚度以下，减少了因为晶格弛豫引发的位错。采用 InGaN/GaN 多量子阱作为光伏电池吸收层也成为实现 InGaN 基光伏电池的又一可选方案。

6.2.1 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池结构

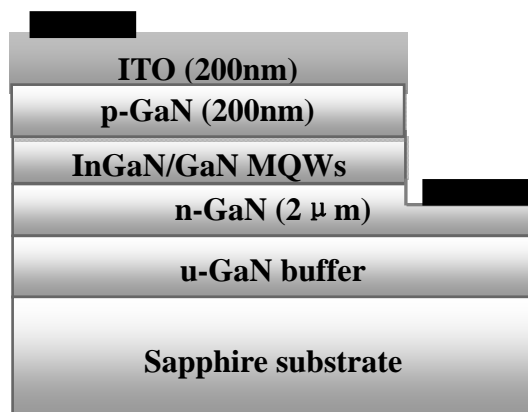


图 6.3 多量子阱光伏电池结构示意图

图 6.3 为本实验所制作的 InGaN/GaN 多量子阱太阳电池结构，其中量子阱的周期为 8，阱层/垒层为 InGaN (3nm) /GaN (15nm)。P 型层和 n 型层的掺杂浓度分别为 5×10^{17} 和 10^{18} cm^{-3} 。其器件工艺制备过程为：首先在 p 型 GaN 上沉积厚度为 200nm 的 ITO 作为电流扩展层，通过 ICP 干法刻蚀形成台面，将 n 型层露出，接着沉积 Ti/Al/Ti/Au 作为 p 型和 n 型欧姆接触。光伏电池的尺寸大小为 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ，电致发光峰波长为 456nm (2.7 eV)，其半高宽为 16nm。

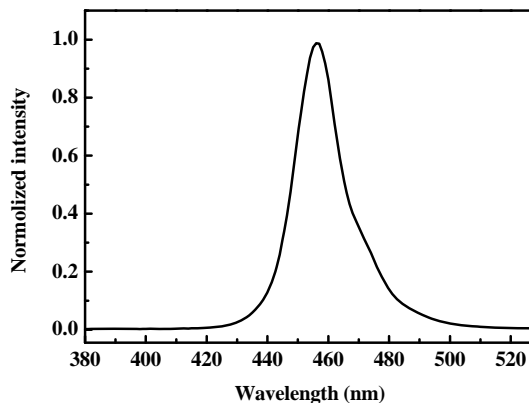


图 6.4 InGaN/GaN 光伏电池材料的电致发光谱

6.2.2 InGaN/GaN 多量子阱聚光特性

图 6.5 为 AM1.5 条件下，InGaN/GaN 多量子阱光伏电池的 $J-V$ 、 $P-V$ 曲线。有关的电池参数 V_{OC} 、 J_{SC} 、 FF 分别为 2.06 V, 0.6 mA/cm² 和 61%，转换效率 η 为 0.8%。值得提出的是，多量子阱电池的 V_{OC} 比具有类似吸收带边的 p-i-n 双异质结的光伏电池报道值要高^[41, 42, 128, 129]， $E_g/q-V_{OC}$ 值约为 0.64 V，这可能与多量

子阱结构的材料质量有关。在 p-i-n 的 InGaN 电池中，为实现高效吸收太阳光，InGaN 层往往在 150~200nm 以上。这么厚的 InGaN 会因为晶格弛豫产生大量的缺陷和位错，导致较多的漏电通道，降低光伏电池的并联电阻，增大反向饱和电流密度，从而劣化 V_{OC} ^[95, 130]。

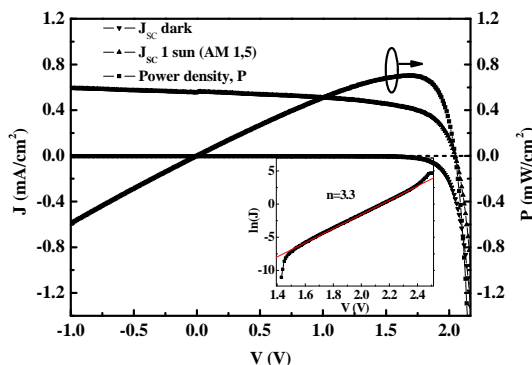


图 6.5 AM1.5 光照条件下多量子阱光伏电池的 J - V 、 P - V 特性，插入图为无光照下 $\ln J$ - V 曲线

图 6.6 为 V_{OC} 随聚光倍数（1 个太阳至 484 个太阳光强度）的变化关系曲线，图中直线为采用 6.1 节中公式 (6.2) 拟合得到。从公式 (6.2) 中可以看出， V_{OC} 与 J_{SC} 和 J_0 有关。分析 $\ln(J)$ - V 的关系曲线（图 6.5 插图），可得理想因子 n 和反向饱和电流密度分别为 3.3 和 $3.2 \times 10^{-11} \text{ mA/cm}^2$ 。反向饱和电流密度比报道的有关 InGaN 电池要低^[131]，根据反向饱和电流密度的表达式可知，材料具有较长的少数寿命，即材料质量比较好。另外，从公式 (6.2) 看出，反向饱和电流每降低一个数量级，开路电压升高 0.07V。低的反向饱和电流密度与我们获得相对较高的开路电压有关。

从图 6.6 (a) 中看出开路电压随着聚光倍数的增加而增加的关系表现出两段不同的趋势：即线性变化和非线性变化。采用 $V_{OC}(I) = 2.06V$ 和 $n=3.3$ 拟合得到的 V_{OC} 和测量值比较来看，本实验测量的 V_{OC} 随聚光倍数线性增加可达 60 个太阳，这比报道值要高^[46]。在这篇文章中，作者认为通过改善材料的质量和界面可以进一步提升 V_{OC} 随聚光倍数对数线性增加的特性。从图 6.6 (b) 为电池材料在三轴晶下的 XRD 联动扫描图，可以看到清晰的干涉条纹，表明材料质量是很好的。本实验中，随着聚光倍数增加，开路电压增加至 2.45V，相对于 1 个太阳下有 0.39 V 的增加，对应的聚光倍数为 333 x，这是目前 InGaN 基光伏电池所能达到的比较高的聚光倍数。但 V_{OC} 不会无限制的增加，当聚光倍数增加到一定

程度时, p-n 节势垒会减小, 所以超过 333 倍聚光之后, V_{OC} 会有一定程度的降低^[132]。

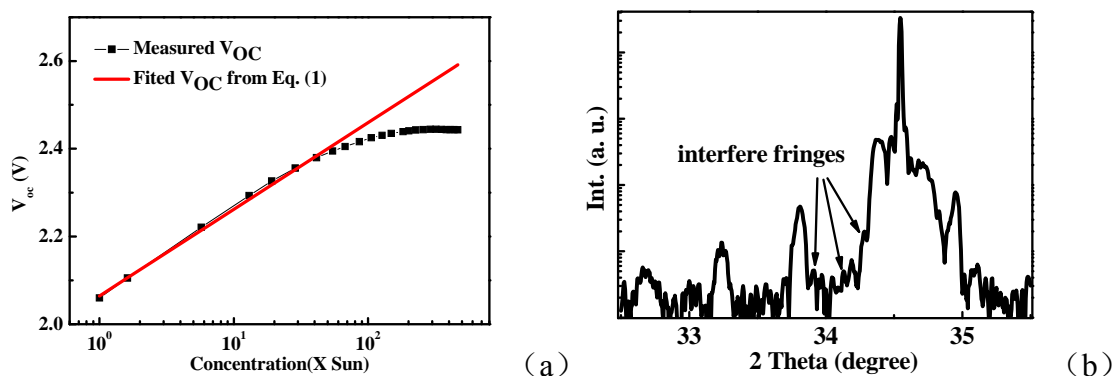


图 6.6 V_{OC} 测量和拟合值随聚光倍数的变化关系(a), 三轴晶 XRD 联动扫描谱(b)

理想因子 n 既可以从暗态时的 $J-V$ 曲线获得, 也可由公式 (6.2) 简单拟合得到。本实验从两种方法得到的值非常接近, 大小为 3.3。理想因子跟光电器件中的载流子输运、复合、以及电阻等直接相关, 是评价光伏电池性能的重要参数。若光伏电池的复合中心很少、电阻率很低, 如 GaAs 电池中当电流输运为扩散机制时, 理想因子 n 应该在 1~2 之间。Shah 等人提出: 具有整流行为的异质结或者金属半导体接触都会有一个相关的理想因子, 较大的理想因子往往是由这些理想因子的叠加^[133]。同时研究证明, 吸收层为 $In_{0.12}Ga_{0.88}N$ 层的 p-i-n 双异质结光伏电池理想因子 (n_{ideal} : 5~6.7) 比 $In_{0.02}Ga_{0.98}N$ (n_{ideal} : 4.1~5.6) 要高。这表明, In 组分高的光伏电池具有更多的复合中心, 为缺陷辅助的隧道电流输运机制, 导致更高的理想因子^[53, 134]。由此, 本实验得出的理想因子应该仍是量子阱界面缺陷辅助隧道电流的显著特征。

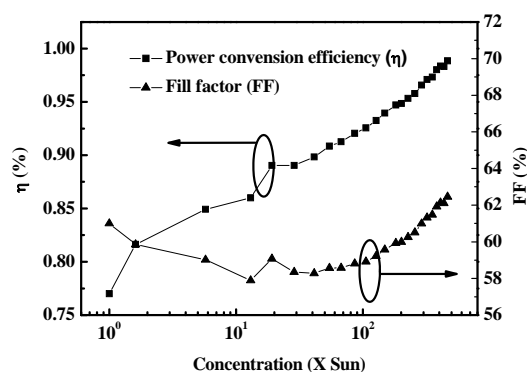


图 6.7 多量子阱光伏电池效率和填充因子 FF

分析发现, 当聚光倍数从 1 增加到 333 倍时, 填充因子 FF 变化不大, 而光伏电池效率增加了 20%, 这正与开路电压 V_{OC} 的增幅相对应。聚光倍数大于 333

倍时, 虽然开路电压已经开始略微下降, 但电池效率仍在增加 (最高值接近 1%), 这可能与 FF 的增加有关。测试中发现, 当聚光倍数增加至 100 倍之后, FF 会有一定程度的增加。该 FF 的增加可能与光伏电池本身随聚光倍数增加引起的热效应有关。即热效应在一定程度会导致电池的温度增加, 此时半导体材料和 p 型接触的电阻相应减小所至^[49, 135]。在较低聚光倍数下, 由于载流子复合的增加, FF 可能会略微降低^[46]。

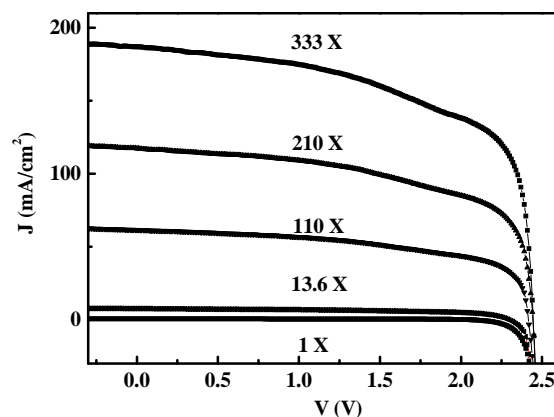


图 6.8 不同聚光倍数下多量子电池的 J - V 曲线

图 6.8 为不同聚光倍数下多量子阱的 J - V 曲线。对 AM1.5 条件下多次测量的 J - V 曲线分别在 $J=0$ 和 $V=0$ 处取微分, 得到的 R_s 和 R_{sh} 平均值分别为 ~ 19.6 和 $\sim 7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 。相对于 GaAs 体系光伏电池而言^[136], 较高 In 组分 InGaN 体系光伏电池在器件结构上具有更大的能带势垒, p 型接触电阻较高, 所以 InGaN 光伏电池具有更大的串联电阻 R_s 。对于双异质结 p - i - n 结构 InGaN 光伏电池, 因为应力弛豫带来的高密度位错往往成为漏电通道, 也会降低并联电阻 R_{sh} ^[34]。本研究发现, 多量子阱光伏电池相对于 p - i - n 双异质结光伏电池的 R_s 和 R_{sh} 均有不同程度的改善。

本章小结

本章中研究了 InGaN/GaN 多量子阱太阳能电池的聚光特性, 尝试性的分析了电池参数随聚光倍数的变化趋势, 具体如下:

(1) 制备的 InGaN/GaN 多量子阱的光伏电池参数 V_{OC} 、 J_{SC} 、 FF 分别为 2.06 V, 0.6 mA/cm^2 和 61%, 转换效率 η 为 0.8%。其开路电压比具有相同吸收带边的 p - i - n 双异质结光伏电池要高, 与多量子阱具有较高材料品质有关。

(2) 对 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池进行了聚光测试。开路电压随聚光倍

数线性增加至 60 个太阳, 当聚光倍数增加到 333 x 时, 开路电压峰值高达 2.45V。测试中发现, 当聚光倍数增加至 100 倍之后, 填充因子会有一定程度的增加。本实验采用暗态饱和电流与拟合开路电压随聚光倍数曲线得出的理想因子是一致的 (约为 3.3), 表明多量子阱光伏电池中存在较多的界面非辐射复合, 电荷输运仍是以缺陷辅助的隧道电流机制。

对不同聚光倍数下 $J-V$ 曲线取分别在 $J=0$ 和 $V=0$ 处取微分, 得到的 R_s 和 R_{sh} 平均值分别为 ~ 19.6 和 $\sim 7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献

- [1] M. OZTURK, "Exergy analysis of low and high temperature water gas shift reactor with parabolic concentrating collector" *SCIYO. COM*, (2010), 107.
- [2] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, and N.H. Karam, "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, (2007) **90**, 183516.
- [3] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, D.D. Krut, J.H. Ermer, R.A. Sherif, and N.H. Karam, "Advances in high-efficiency III-V multijunction solar cells" *Advances in OptoElectronics*, (2007) **2007**, 29523.
- [4] J. Geisz, S. Kurtz, M. Wanlass, J. Ward, A. Duda, D. Friedman, J. Olson, W. McMahon, T. Moriarty, and J. Kiehl, "High-efficiency GaInP / GaAs / InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction" *Appl. Phys. Lett.*, (2007) **91**, 023502.
- [5] www.sj-solar.com."
- [6] C. Honsberg and A. Barnett. *Paths to ultra-high efficiency (> 50% efficient) photovoltaic devices*. 2005.
- [7] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, "Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap" *Physica Status Solidi B-Basic Research*, (2002) **229**, R1-R3.
- [8] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, "Unusual properties of the fundamental band gap of InN" *Appl. Phys. Lett.*, (2002) **80**, 3967.
- [9] K. Osamura, A. Ohtsuki, P.H. Shingu, Y. Murakami, and K. Nakajima, "Fundamental Absorption-Edge in GaN, InN and Their Alloys" *Solid State Communications*, (1972) **11**, 617-621.

- [10] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, W. Shan, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, W.K. Metzger, and S. Kurtz, "Superior radiation resistance of In_{1-x}GaxN alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system" *J. Appl. Phys.*, (2003) **94**, 6477-6482.
- [11] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, and W.J. Schaff, "Small band gap bowing in In_{1-x}GaxN alloys" *Appl. Phys. Lett.*, (2002) **80**, 4741-4743.
- [12] S.X. Li, K.M. Yu, J. Wu, R.E. Jones, W. Walukiewicz, J.W. Ager, W. Shan, E.E. Haller, H. Lu, and W.J. Schaff, "Fermi-level stabilization energy in group III nitrides" *Physical Review B*, (2005) **71**, 161201.
- [13] W. Walukiewicz, J.W. Ager, K.M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S.X. Li, R.E. Jones, and J.D. Denlinger, "Structure and electronic properties of InN and In-rich group III-nitride alloys" *Journal of Physics D-Applied Physics*, (2006) **39**, R83-R99.
- [14] P. Wurfel, "Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation" *Sol. Energ Mater. Sol. Cell*, (1997) **46**, 43-52.
- [15] J.Q. Wu, "When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives" *J. Appl. Phys.*, (2009) **106**, 011101.
- [16] L. Hsu, R.E. Jones, S.X. Li, K.M. Yu, and W. Walukiewicz, "Electron mobility in InN and III-N alloys" *J. Appl. Phys.*, (2007) **102**, 073705.
- [17] M. Shiojiri, C.C. Chuo, J.T. Hsu, J.R. Yang, and H. Saijo, "Structure and formation mechanism of V defects in multiple InGaN/GaN quantum well layers" *J. Appl. Phys.*, (2006) **99**, 073505.
- [18] S. Gradecak, P. Stadelmann, V. Wagner, and M. Illegems, "Bending of dislocations in GaN during epitaxial lateral overgrowth" *Appl. Phys. Lett.*, (2004) **85**, 4648-4650.
- [19] N. Faleev, B. Jampana, A. Pancholi, O. Jani, H.B. Yu, I. Ferguson, V. Stoleru, R. Opila, and C. Honsberg, "HIGH QUALITY InGaN FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS: TYPE AND SPATIAL DISTRIBUTION OF CRYSTALLINE DEFECTS AND "PHASE" SEPARATION" *Pvsc: 2008 33rd*

- Ieee Photovoltaic Specialists Conference, Vols 1-4, (2008), 5-10.*
- [20] A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa, T. Mukai, and Y. Kawakami, "Direct correlation between nonradiative recombination centers and threading dislocations in InGaN quantum wells by near-field photoluminescence spectroscopy" *Phys. Stat. Sol. (c)*, (2006) **3**, 1897.
- [21] A. Cremades and J. Piqueras, "Study of carrier recombination at structural defects in InGaN films" *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, (2002) **91**, 341.
- [22] Y. Kumagai, J. Kikuchi, Y. Matsuo, Y. Kangawa, K. Tanaka, and A. Koukitu, "Thermodynamic analysis of InN and In_xGa_{1-x}N MOVPE using various nitrogen sources" *J. Cryst. Growth*, (2004) **272**, 341-347.
- [23] I.H. Ho and G.B. Stringfellow, "Solid phase immiscibility in GaInN" *Applied Physics Letters*, (1996) **69**, 2701-2703.
- [24] Y. Huang, O. Jani, E.H. Park, and I. Ferguson, "Influence of growth conditions on phase separation of InGaN bulk material growth by MOCVD" *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, (2007) **955**, 20.
- [25] S. Nakamura and S.F. Chichibu, *Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes*. 2000: CRC.
- [26] T. Tanaka, A. Watanabe, H. Amano, Y. Kobayashi, I. Akasaki, S. Yamazaki, and M. Koike, "p-Type Conduction in Mg-Doped Gan and Al_{0.08}Ga_{0.92}N Grown by metalorganic vapor phase epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, (1994) **65**, 593-594.
- [27] V.Y. Nekrasov, L.V. Belyakov, O.M. Sreseli, and N.N. Zinov'ev, "Donor-acceptor photoluminescence of weakly compensated GaN : Mg" *Semiconductors*, (1999) **33**, 1284-1290.
- [28] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-Doped Gan Treated with Low-Energy Electron-Beam Irradiation (Leebi)" *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, (1989) **28**, L2112-L2114.
- [29] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, "Hole Compensation Mechanism of P-Type Gan Films" *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1992) **31**, 1258-1266.
- [30] H. Hamzaoui, A.S. Bouazzi, and B. Rezig, "Theoretical possibilities of

- InGa_{1-x}N tandem PV structures" *Sol. Energ Mater. Sol. Cell*, (2005) **87**, 595-603.
- [31] G.F. Brown, J.W. Ager, W. Walukiewicz, and J. Wu, "Finite element simulations of compositionally graded InGaN solar cells" *Sol. Energ Mater. Sol. Cell*, (2010) **94**, 478-483.
- [32] M.S. Islam, A.K.M.Z. Rahman, M.A.R. Chowdhury, M.R. Islam, and A.G. Bhuiyan, "In(x)Ga(1-x)N Based Multi Junction Concentrator Solar Cell" *Proceedings of ICECE 2008*, (2008) **1~2**, 578-581.
- [33] M. Mehta, O. Jani, C. Honsberg, B. Jampana, I. Ferguson, and A. Doolittle, *Modifying pd1d to model spontaneous and piezoelectric polarization in III-V nitride solar cells*, in *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2007: Milan, Italy. p. 409.
- [34] X. Chen, K.D. Matthews, D. Hao, W.J. Schaff, and L.F. Eastman, "Growth, fabrication, and characterization of InGaN solar cells" *Phys. Status. Solidi A*, (2008) **205**, 1103-1105.
- [35] C.B. Yang, X.L. Wang, H.L. Xiao, J.X. Ran, C.M. Wang, G.X. Hu, X.H. Wang, X.B. Zhang, M.P. Li, and J.M. Li, "Photovoltaic effects in InGaN structures with p-n junctions" *Phys. Status. Solidi A*, (2007) **204**, 4288-4291.
- [36] P. Misra, C. Boney, N. Medelci, D. Starikov, A. Freundlich, and A. Bensaoula. *Fabrication and characterization of 2.3 eV InGaN photovoltaic devices*. in *Photovoltaic Specialists Conference*. 2008: IEEE.
- [37] X.M. Cai, S.W. Zeng, and B.P. Zhang, "Fabrication and characterization of InGaN p-i-n homojunction solar cell" *Appl. Phys. Lett.*, (2009) **95**, 173504.
- [38] B.R. Jampana, A.G. Melton, M. Jamil, N.N. Faleev, R.L. Opila, I.T. Ferguson, and C.B. Honsberg, "Design and Realization of Wide-Band-Gap (~ 2.67 eV) InGaN p-n Junction Solar Cell" *IEEE Electron Device Lett.*, (2010) **31**, 32-34.
- [39] O. Jani, I. Ferguson, C. Honsberg, and S. Kurtz, "Design and characterization of GaN/InGaN solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, (2007) **91**, 132117.
- [40] X.H. Zheng, R.H. Horng, D.S. Wu, M.T. Chu, W.Y. Liao, M.H. Wu, R.M. Lin, and Y.C. Lu, "High-quality InGaN/GaN heterojunctions and their

- photovoltaic effects" *Appl. Phys. Lett.*, (2008) **93**, 261108.
- [41] C.J. Neufeld, N.G. Toledo, S.C. Cruz, M. Iza, S.P. DenBaars, and U.K. Mishra, "High quantum efficiency InGaN/GaN solar cells with 2.95 eV band gap" *Appl. Phys. Lett.*, (2008) **93**, 143502.
- [42] R.H. Horng, S.T. Lin, Y.L. Tsai, M.T. Chu, W.Y. Liao, M.H. Wu, R.M. Lin, and Y.C. Lu, "Improved Conversion Efficiency of GaN/InGaN Thin-Film Solar Cells" *IEEE Electron Device Lett.*, (2009) **30**, 724-726.
- [43] R.H. Horng, M.T. Chu, H.R. Chen, W.Y. Liao, M.H. Wu, K.F. Chen, and D.S. Wu, "Improved Conversion Efficiency of Textured InGaN Solar Cells With Interdigitated Imbedded Electrodes" *IEEE Electron Device Lett.*, (2010) **31**, 585-587.
- [44] S.Y. Bae, J.P. Shim, D.S. Lee, S.R. Jeon, and G. Namkoong, "Improved Photovoltaic Effects of a Vertical-Type InGaN/GaN Multiple Quantum Well Solar Cell" *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2011) **50**, 092301.
- [45] R. Dahal, B. Pantha, J. Li, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, "InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with long operating wavelengths" *Appl. Phys. Lett.*, (2009) **94**, 063505.
- [46] R. Dahal, J. Li, K. Aryal, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, "InGaN/GaN multiple quantum well concentrator solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, (2010) **97**, 073115.
- [47] M.J. Jeng, Y.L. Lee, and L.B. Chang, "Temperature dependences of In(x)Ga(1-x)N multiple quantum well solar cells" *Journal of Physics D-Applied Physics*, (2009) **42**, 105101.
- [48] G.J. Lin, K.Y. Lai, C.A. Lin, Y.L. Lai, and J.H. He, "Efficiency Enhancement of InGaN-Based Multiple Quantum Well Solar Cells Employing Antireflective ZnO Nanorod Arrays" *IEEE Electron Device Lett.*, (2011) **32**, 1104-1106.
- [49] C.J. Neufeld, S.C. Cruz, R.M. Farrell, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S.P. DenBaars, J.S. Speck, and U.K. Mishra, "Observation of positive thermal power coefficient in InGaN/GaN quantum well solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, (2011) **99**, 071104.
- [50] Y.J. Lee, M.H. Lee, C.M. Cheng, and C.H. Yang, "Enhanced conversion

- efficiency of InGaN multiple quantum well solar cells grown on a patterned sapphire substrate" *Appl. Phys. Lett.*, (2011) **98**, 263504.
- [51] C.J. Neufeld, S.C. Cruz, R.M. Farrell, M. Iza, J.R. Lang, S. Keller, S. Nakamura, S.P. DenBaars, J.S. Speck, and U.K. Mishra, "Effect of doping and polarization on carrier collection in InGaN quantum well solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, (2011) **98**, 243507.
- [52] R.M. Farrell, C.J. Neufeld, S.C. Cruz, J.R. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, and J.S. Speck, "High quantum efficiency InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with spectral response extending out to 520 nm" *Appl. Phys. Lett.*, (2011) **98**, 201107.
- [53] M.J. Jeng, T.W. Su, Y.L. Lee, Y.H. Chang, L.B. Chang, R.M. Lin, J.H. Jiang, and Y.C. Lu, "Effect of Silicon Doping on Performance of 30-Pair In(x)Ga(1-x)N/GaN Quantum Well Solar Cells" *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2010) **49**, 052302.
- [54] C.C. Yang, C.H. Jang, J.K. Sheu, M.L. Lee, S.J. Tu, F.W. Huang, Y.H. Yeh, and W.C. Lai, "Characteristics of InGaN-based concentrator solar cells operating under 150X solar concentration" *Optics Express*, (2011) **19**, A695-A700.
- [55] K.Y. Lai, G.J. Lin, Y.L. Lai, Y.F. Chen, and J.H. He, "Effect of indium fluctuation on the photovoltaic characteristics of InGaN/GaN multiple quantum well solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, (2010) **96**, 081103.
- [56] P. Deb, H. Kim, Y.X. Qin, R. Lahiji, M. Oliver, R. Reifenberger, and T. Sands, "GaN nanorod Schottky and p-n junction diodes" *Nano Lett.*, (2006) **6**, 2893-2898.
- [57] Y.J. Dong, B.Z. Tian, T.J. Kempa, and C.M. Lieber, "Coaxial Group III-Nitride Nanowire Photovoltaics" *Nano Lett.*, (2009) **9**, 2183-2187.
- [58] H.W. Seo, L.W. Tu, Y.T. Lin, C.Y. Ho, Q.Y. Chen, L. Yuan, D.P. Norman, and N.J. Ho, "p-GaN/InGaN/n-GaN pedestal nanorods: Effect of postgrowth annealing on the electrical performance" *Appl. Phys. Lett.*, (2009) **94**, 201907.
- [59] T. Ive, O. Brandt, M. Ramsteiner, M. Giehler, H. Kostial, and K.H.

- Ploog, "Properties of InN layers grown on 6H-SiC(0001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, (2004) **84**, 1671-1673.
- [60] H. Komaki, T. Nakamura, R. Katayama, K. Onabe, M. Ozeki, and T. Ikari, "Growth of In-rich InGa_N films on sapphire via GaN layer by RF-MBE" *J. Cryst. Growth*, (2007) **301**, 473-477.
- [61] D.N. Nath, E. Gur, S.A. Ringel, and S. Rajan, "Molecular beam epitaxy of N-polar InGa_N" *Appl. Phys. Lett.*, (2010) **97**, 071903.
- [62] H. Turski, M. Siekacz, M. Sawicka, G. Cywinski, M. Krysko, S. Grzanka, J. Smalc-Koziorowska, I. Grzegory, S. Porowski, Z.R. Wasilewski, and C. Skierbiszewski, "Growth mechanism of InGa_N by plasma assisted molecular beam epitaxy" *J. Vac. Sci. Technol B*, (2011) **29**, 03C136.
- [63] E. Ertekin, P.A. Greaney, D.C. Chrzan, and T.D. Sands, "Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures" *J. Appl. Phys.*, (2005) **97**, 114325.
- [64] A. Kraus, S. Hammadi, J. Hisek, R. Buss, H. Jonen, H. Bremers, U. Rossow, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, and A. Hangleiter, "Growth and characterization of InGa_N by RF-MBE" *J. Cryst. Growth*, (2011) **323**, 72.
- [65] M. Moseley, J. Lowder, D. Billingsley, and W.A. Doolittle, "Control of surface adatom kinetics for the growth of high-indium content InGa_N throughout the miscibility gap" *Appl. Phys. Lett.*, (2010) **97**, 191902.
- [66] A.Y. Cho, "How molecular beam epitaxy (MBE) began and its projection into the future" *J. Cryst. Growth*, (1999) **201**, 1-7.
- [67] R. Liu, J. Mei, S. Srinivasan, F. Ponce, H. Omiya, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Generation of misfit dislocations by basal-plane slip in InGa_N / Ga_N heterostructures" *Appl. Phys. Lett.*, (2006) **89**, 201911.
- [68] O. Jani, H. Kang, E. Trybus, I. Ferguson, and A. Doolittle, *Effect of phase separation on performance of III-V nitride solar cells*, in *Proc. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2007. p. 64.
- [69] A. Billeb, W. Grieshaber, D. Stocker, E.F. Schubert, and R.F. Karlicek, "Microcavity effects in Ga_N epitaxial films and in Ag/Ga_N/sapphire

- structures" *Appl. Phys. Lett.*, (1997) **70**, 2790-2792.
- [70] L. Catalan,"Some computed optical properties of antireflection coatings" *JOSA*, (1962) **52**, 437-439.
- [71] P. Lalanne and G.M. Morris,"Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light" *Nanotechnology*, (1997) **8**, 53-56.
- [72] E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, E. Dimakis, K. Tsagaraki, G. Konstantinidis, and A. Georgakilas,"Active nitrogen species dependence on radiofrequency plasma source operating parameters and their role in GaN growth" *J. Cryst. Growth*, (2005) **278**, 426-430.
- [73] M.A. Moram and M.E. Vickers,"X-ray diffraction of III-nitrides" *Rep Prog Phys*, (2009) **72**, 036502.
- [74] M.A. Moram, C.F. Johnston, J.L. Hollander, M.J. Kappers, and C.J. Humphreys,"Understanding x-ray diffraction of nonpolar gallium nitride films" *J. Appl. Phys.*, (2009) **105**, 113501.
- [75] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber,"Atomic Force Microscope" *Physical Review Letters*, (1986) **56**, 930-933.
- [76] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V.B. Elings,"Fractured Polymer Silica Fiber Surface Studied by Tapping Mode Atomic-Force Microscopy" *Surface Science*, (1993) **290**, L688-L692.
- [77] 杨翠柏, InGaN 材料及光伏器件研究. 博士学位论文: 中国科学院半导体研究所 2008.
- [78] P. Hacke, G. Feuillet, H. Okumura, and S. Yoshida,"Monitoring surface stoichiometry with the (2x2) reconstruction during growth of hexagonal-phase GaN by molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, (1996) **69**, 2507-2509.
- [79] E.J. Tarsa, B. Heying, X.H. Wu, P. Fini, S.P. DenBaars, and J.S. Speck,"Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy" *J. Appl. Phys.*, (1997) **82**, 5472-5479.
- [80] J.E. Northrup and J. Neugebauer,"Theory of GaN(10-1) and (11-2) surfaces"

- Physical Review B*, (1996) **53**, 10477-10480.
- [81] L.T. Romano and T.H. Myers, "The influence of inversion domains on surface morphology in GaN grown by molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, (1997) **71**, 3486-3488.
- [82] K. Jeganathan, M. Shimuzu, T. Ide, and H. Okumura, "Control of GaN surface morphologies grown on 6H-SiC (0001) using plasma-assisted molecular beam epitaxy" *J. Cryst. Growth*, (2002) **244**, 33-38.
- [83] B. Heying, R. Averbek, L.F. Chen, E. Haus, H. Riechert, and J.S. Speck, "Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy" *J. Appl. Phys.*, (2000) **88**, 1855-1860.
- [84] F. Tuomisto, K. Saarinen, B. Lucznik, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, S. Porowski, and P.R. Hageman, "Effect of growth polarity on vacancy defect and impurity incorporation in dislocation-free GaN" *Appl. Phys. Lett.*, (2005) **86**, 031915.
- [85] W. Gotz, N.M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler, "Activation energies of Si donors in GaN" *Appl. Phys. Lett.*, (1996) **68**, 3144-3146.
- [86] A. Bhattacharyya, W. Li, J. Cabalu, T.D. Moustakas, D.J. Smith, and R.L. Hervig, "Efficient p-type doping of GaN films by plasma-assisted molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, (2004) **85**, 4956-4958.
- [87] M. Zhang, P. Bhattacharya, W. Guo, and A. Banerjee, "Mg doping of GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy under nitrogen-rich conditions" *Appl. Phys. Lett.*, (2010) **96**, 132103.
- [88] Y.F. Ng, Y.G. Cao, M.H. Xie, X.L. Wang, and S.Y. Tong, "Growth mode and strain evolution during InN growth on GaN(0001) by molecular-beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, (2002) **81**, 3960-3962.
- [89] T. Böttcher, S. Einfeldt, V. Kirchner, S. Figge, H. Heinke, D. Hommel, H. Selke, and P. Ryder, "Incorporation of indium during molecular beam epitaxy of InGaN" *Appl. Phys. Lett.*, (1998) **73**, 3232.
- [90] S. Li, J. Schörmann, A. Pawlis, D. As, and K. Lischka, "Cubic InGaN/GaN multi-quantum wells and AlGaIn/GaN distributed Bragg reflectors for

- application in resonant cavity LEDs" *Microelectronics journal*, (2005) **36**, 963-968.
- [91] G. Koblmuller, C.S. Gallinat, and J.S. Speck, "Surface kinetics and thermal instability of N-face InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy" *J. Appl. Phys.*, (2007) **101**, 083516.
- [92] D.N. Nath, E. Gur, S.A. Ringel, and S. Rajan, "Growth model for plasma-assisted molecular beam epitaxy of N-polar and Ga-polar In(x)Ga(1-x)N" *J. Vac. Sci. Technol B*, (2011) **29**, 021206.
- [93] D.F. Storm, "Incorporation kinetics of indium and gallium in indium gallium nitride: A phenomenological model" *J. Appl. Phys.*, (2001) **89**, 2452-2457.
- [94] H.J. Chen, A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, and J.E. Northrup, "Scanning tunneling microscopy studies of InGaN growth by molecular beam epitaxy" *Mrs Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, (1999) **4S1**, G9.5.
- [95] N. Faleev, B. Jampana, O. Jani, H.B. Yu, R. Opila, I. Ferguson, and C. Honsberg, "Correlation of crystalline defects with photoluminescence of InGaN layers" *Appl. Phys. Lett.*, (2009) **95**, 051915.
- [96] N. Faleev, C. Honsberg, O. Jani, and I. Ferguson, "Crystalline perfection of GaN and AlN epitaxial layers and the main features of structural transformation of crystalline defects" *J. Cryst. Growth*, (2007) **300**, 246.
- [97] Y. Huang, A. Melton, B. Jampana, M. Jamil, J.-H. Ryou, R.D. Dupuis, and I.T. Ferguson, "Compositional instability in strained InGaN epitaxial layers induced by kinetic effects" *J. Appl. Phys.*, (2011) **110**, 064908.
- [98] X.H. Zheng, H. Chen, Z.B. Yan, Y.J. Han, H.B. Yu, D.S. Li, Q. Huang, and J.M. Zhou, "Determination of twist angle of in-plane mosaic spread of GaN films by high-resolution X-ray diffraction" *J. Cryst. Growth*, (2003) **255**, 63.
- [99] B. Heying, X.H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B.P. Keller, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, "Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films" *Appl. Phys. Lett.*, (1996) **68**, 643.
- [100] S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, K.P. O'Donnell, E. Alves, A.D. Sequeira,

- N. Franco, I.M. Watson, and C.J. Deatcher, "Strain and composition distributions in wurtzite InGaN/GaN layers extracted from x-ray reciprocal space mapping" *Appl. Phys. Lett.*, (2002) **80**, 3913-3915.
- [101] C.M. Lieber, "Nanoscale science and technology: Building a big future from small things" *Mrs Bulletin*, (2003) **28**, 486-491.
- [102] J. Su, G. Cui, M. Gherasimova, H. Tsukamoto, J. Han, D. Ciuparu, S. Lim, L. Pfefferle, Y. He, A.V. Nurmikko, C. Broadbridge, and A. Lehman, "Catalytic growth of group III-nitride nanowires and nanostructures by metalorganic chemical vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.*, (2005) **86**, 013105.
- [103] T. Stoica, R.J. Meijers, R. Calarco, T. Richter, E. Sutter, and H. Luth, "Photoluminescence and intrinsic properties of MBE-grown InN nanowires" *Nano Lett.*, (2006) **6**, 1541-1547.
- [104] E. Stern, G. Cheng, E. Cimpoiasu, R. Klie, S. Guthrie, J. Klemic, I. Kretschmar, E. Steinlauf, D. Turner-Evans, E. Broomfield, J. Hyland, R. Koudelka, T. Boone, M. Young, A. Sanders, R. Munden, T. Lee, D. Routenberg, and M.A. Reed, "Electrical characterization of single GaN nanowires" *Nanotechnology*, (2005) **16**, 2941-2953.
- [105] H.M. Kim, Y.H. Cho, H. Lee, S.I. Kim, S.R. Ryu, D.Y. Kim, T.W. Kang, and K.S. Chung, "High-brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multiquantum-well nanorod arrays" *Nano Lett.*, (2004) **4**, 1059-1062.
- [106] C.H. Chiu, M.H. Lo, T.C. Lu, P.C. Yu, H.W. Huang, H.C. Kuo, and S.C. Wang, "Nano-processing techniques applied in GaN-Based light-emitting devices with self-assembly Ni nano-masks" *Journal of Lightwave Technology*, (2008) **26**, 1445-1454.
- [107] M. Zervos and L.F. Feiner, "Electronic structure of piezoelectric double-barrier InAs/InP/InAs/InP/InAs(111) nanowires" *J. Appl. Phys.*, (2004) **95**, 281-291.
- [108] J.G. Swadener and S.T. Picraux, "Strain distributions and electronic property modifications in Si/Ge axial nanowire heterostructures" *J. Appl. Phys.*, (2009) **105**, 044310.

- [109] F. Glas, "Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires" *Physical Review B*, (2006) **74**, 121302.
- [110] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, and P. Yang, "Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach" *Nature Materials*, (2007) **6**, 951-956.
- [111] D. Zubia and S.D. Hersee, "Nanoheteroepitaxy: The application of nanostructuring and substrate compliance to the heteroepitaxy of mismatched semiconductor materials" *J. Appl. Phys.*, (1999) **85**, 6492-6496.
- [112] H. Ye, P.F. Lu, Z.Y. Yu, Y.X. Song, D.L. Wang, and S.M. Wang, "Critical Thickness and Radius for Axial Heterostructure Nanowires Using Finite-Element Method" *Nano Lett.*, (2009) **9**, 1921-1925.
- [113] D.Y. Zhang, X.H. Zheng, L.J. Tang, J.R. Dong, H. Wang, and H. Yang, "Photovoltaic Effects of InGaN/GaN Double Heterojunctions With p-GaN Nanorod Arrays" *Electron Device Letters, IEEE*, (2010) **31**, 1422-1424.
- [114] T. Suski, H. Teisseyre, S.P. Lepkowski, P. Perlin, H. Mariette, T. Kitamura, Y. Ishida, H. Okumura, and S.F. Chichibu, "Light emission versus energy gap in group-III nitrides: hydrostatic pressure studies" *Physica Status Solidi B-Basic Research*, (2003) **235**, 225-231.
- [115] W. Shan, W. Walukiewicz, E.E. Haller, B.D. Little, J.J. Song, M.D. McCluskey, N.M. Johnson, Z.C. Feng, M. Schurman, and R.A. Stall, "Optical properties of In_xGa_{1-x}N alloys grown by metalorganic chemical vapor deposition" *J. Appl. Phys.*, (1998) **84**, 4452-4458.
- [116] X.H. Zheng, H. Chen, Z.B. Yan, D.S. Li, H.B. Yu, Q. Huang, and J.M. Zhou, "Influence of the deposition time of barrier layers on optical and structural properties of high-efficiency green-light-emitting InGaN/GaN multiple quantum wells" *J. Appl. Phys.*, (2004) **96**, 1899-1903.
- [117] P.G. Eliseev, P. Perlin, J.Y. Lee, and M. Osinski, "'Blue' temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources" *Appl. Phys. Lett.*,

- (1997) **71**, 569-571.
- [118] Y.H. Cho, G.H. Gainer, A.J. Fischer, J.J. Song, S. Keller, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars, "S-shaped" temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells" *Appl. Phys. Lett.*, (1998) **73**, 1370-1372.
- [119] B. D., Sonderge.M, and G. E., "Thermal Dissociation of Excitons Bounds to Neutral Acceptors in High-Purity Gaas" *Physical Review B*, (1971) **4**, 3451-3455.
- [120] Y.L. Lai, C.P. Liu, Y.H. Lin, R.M. Lin, D.Y. Lyu, Z.X. Peng, and T.Y. Lin, "Effects of the material polarity on the green emission properties of InGaN/GaN multiple quantum wells" *Appl. Phys. Lett.*, (2006) **89**, 151906.
- [121] M. Hao, J. Zhang, X. Zhang, and S. Chua, "Photoluminescence studies on InGaN/GaN multiple quantum wells with different degree of localization" *Appl. Phys. Lett.*, (2002) **81**, 5129.
- [122] A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, D.H. Kim, P. Kung, and M. Razeghi, "Photoluminescence study of AlGaIn-based 280 nm ultraviolet light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.*, (2003) **83**, 4083-4085.
- [123] S. Koynov, M.S. Brandt, and M. Stutzmann, "Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, (2006) **88**, 203107.
- [124] M.D. Kelzenberg, S.W. Boettcher, J.A. Petykiewicz, D.B. Turner-Evans, M.C. Putnam, E.L. Warren, J.M. Spurgeon, R.M. Briggs, N.S. Lewis, and H.A. Atwater, "Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications (vol 9, pg 239, 2010)" *Nature Materials*, (2010) **9**, 368-368.
- [125] H.S. Chen, D.M. Yeh, Y.C. Lu, C.Y. Chen, C.F. Huang, T.Y. Tang, C.C. Yang, C.S. Wu, and C.D. Chen, "Strain relaxation and quantum confinement in InGaIn/GaN nanoposts" *Nanotechnology*, (2006) **17**, 1454-1458.
- [126] R.S. Wagner and W.C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth (New Method Growth Catalysis from Impurity Whisker Epitaxial + Large Crystals Si E)" *Appl. Phys. Lett.*, (1964) **4**, 89-90.

- [127] M. Chegaar, G. Azzouzi, and P. Mialhe, "Simple parameter extraction method for illuminated solar cells" *Solid-State Electronics*, (2006) **50**, 1234-1237.
- [128] J.K. Sheu, C.C. Yang, S.J. Tu, K.H. Chang, M.L. Lee, W.C. Lai, and L.C. Peng, "Demonstration of GaN-Based Solar Cells With GaN/InGaN Superlattice Absorption Layers" *IEEE Electron Device Lett.*, (2009) **30**, 225-227.
- [129] J.P. Shim, M. Choe, S.R. Jeon, D. Seo, T. Lee, and D.S. Lee, "InGaN-Based p-i-n Solar Cells with Graphene Electrodes" *Appl. Phys. Express*, (2011) **4**, 052302.
- [130] X. Li, X. Zheng, D. Zhang, Y. Wu, X. Shen, J. Wang, and H. Yang, "InGaN/GaN MQW-based solar cells with good open-circuit voltage and concentrator action" *Being prepared*, (2012).
- [131] L.W. Sang, M.Y. Liao, N. Ikeda, Y. Koide, and M. Sumiya, "Enhanced performance of InGaN solar cell by using a super-thin AlN interlayer" *Appl. Phys. Lett.*, (2011) **99**, 161109.
- [132] X.M. Cai, S.W. Zeng, X. Li, J.Y. Zhang, S. Lin, A.K. Ling, M. Chen, W.J. Liu, S.X. Wu, and B.P. Zhang, "Dependence of the Property of InGaN p-i-n Solar Cells on the Light Concentration and Temperature" *IEEE T. Electron Dev.*, (2011) **58**, 3905-3911.
- [133] J.M. Shah, Y.L. Li, T. Gessmann, and E.F. Schubert, "Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors ($n \gg 2.0$) in AlGaIn/GaN p-n junction diodes" *J. Appl. Phys.*, (2003) **94**, 2627-2630.
- [134] X.A. Cao, E.B. Stokes, P.M. Sandvik, S.F. LeBoeuf, J. Kretchmer, and D. Walker, "Diffusion and tunneling currents in GaN/InGaN multiple quantum well light-emitting diodes" *IEEE Electron Device Lett.*, (2002) **23**, 535-537.
- [135] J.S. Kwak, O.H. Nam, and Y. Park, "Temperature-dependent contact resistivity of the nonalloyed ohmic contacts to p-GaN" *J. Appl. Phys.*, (2004) **95**, 5917-5919.
- [136] M.T. Chu, W.Y. Liao, R.H. Horng, T.Y. Tsai, T.B. Wu, S.P. Liu, M.H. Wu, and R.M. Lin, "Growth and Characterization of p-InGaN/i-InGaN/n-GaN

Double-Heterojunction Solar Cells on Patterned Sapphire Substrates" *IEEE Electron Device Lett.*, (2011) **32**, 922-924.

第7章 总结与展望

7.1 本文主要工作

本文针对 2.7eV(459 nm)带边的 InGaN 基光伏电池作为顶电池提升多结电池效率的应用角度出发,重点研究了获得所需 In 组分的 InGaN 材料 MBE 生长,纳米柱模板的应力弛豫、p-GaN 纳米柱阵列的 InGaN/GaN 异质结电池以及位于发射波长为 459 nm 的 InGaN/GaN 多量子阱太阳电池的聚光特性等,取得了如下研究成果:

1. 在国内首次研究并确定了 PA-MBE 生长 GaN 介于 Ga 滴形成区和富 N 之间的中间或过度生长区域,同时获得了某一生长温度下 Ga 原子从 GaN 表面解吸附的激活能 (2.82eV)。
2. 获得了与国际水平相当的高质量 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 薄膜。高分辨 X 光双晶衍射的 ω -2 θ 联动扫描可清晰看到干涉条纹,(10.2) 面摇摆曲线的半高宽仅为 610 弧秒,室温光致发光谱的半高宽仅为 93.9 meV。
3. 研究了 InGaN 生长时 In 组分与 In/Ga 束流比、生长温度以及并入率的定量关系: $x_{\text{In}} = (-0.0028 \times T_{\text{Sub.}} + 1.886) \times \left[\text{In}_{\text{Flux}} / (\text{In}_{\text{Flux}} + \text{Ga}_{\text{Flux}}) \right]$ 。同时,定量分析了不同生长温度下 In 组分随 In/(In+Ga)比的关系曲线、In 的并入率与生长温度的关系,建立了 InGaN 生长时速率降低以及高温生长有利于晶体质量提高的反应机制。
4. 详细分析了通过刻蚀形成的 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}/\text{GaN}$ 纳米柱阵列的结构和光学特性。我们发现,InGaN 层中的应力弛豫只跟本身的尺寸效应有关,与下面的 GaN 层是否形成纳米柱阵列无关。应力弛豫导致 InGaN 层 PL 发光峰产生红移,通过计算得出双轴应力导致的压力系数为 3~10 meV/Gpa。InGaN 纳米柱阵列中的应力弛豫没有改变与 In 起伏相关的局域效应,但使发生蓝移和红移的温度降低。另外,纳米柱的形成增加了 PL 发光强度,但也增加了表面态的数量,导致高温下的非辐射复合增加;低温下的非辐射复合常数反而比薄膜结构更小,这表明应力弛豫导致低温下纳

米柱阵列的束缚激子在被非辐射复合之前有更大的几率束缚在局域态中。

5. 国际上首次提出并成功制备了只刻蚀 p-GaN 为纳米柱阵列的 InGaN/GaN 双异质结光伏电池，并创造性地提出了两步刻蚀台阶的器件工艺。两步台面刻蚀增加了 n 型电极区的光滑程度，使后期制备的金属电极具有更好的粘附性。p-GaN 纳米柱阵列的形成，使 InGaN 层的应力得到部分弛豫，导致 PL 发光峰和外量子效率截止响应波长发生蓝移。在响应波段内，p-GaN 纳米柱阵列的形成使光伏电池表面的反射率降低至 1% 以下。使外量子效率的峰值增加至 55.5%，相对于薄膜电池具有 10% 的提升。
6. 研究了 InGaN/GaN 多量子阱光伏电池的高倍聚光特性。单个 AM1.5 太阳下的开路电压为 2.06 V，获得了 0.64 V 的 $E_g/q-V_{OC}$ 值，比一般 InGaN/GaN 异质结要小。经数据分析，开路电压的提高与 InGaN/GaN 多量子阱的质量有关，即高的材料质量会提升少数载流子的寿命，从而急剧降低反向饱和漏电流密度，最终提升了开路电压。由于高质量的多量子阱有源区，开路电压随聚光倍数的线性增加可达 60 个太阳。而且，当聚光倍数增加到 333 x 时，开路电压可达 2.45 V 的峰值。测试中发现，当聚光倍数增加至 100 倍之后，填充因子会有一定程度的增加。计算获得了 R_s 和 R_{sh} 平均值分别为 ~ 19.6 和 $\sim 7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

7.2 不足之处与展望

InGaN 基的光伏电池前景可期，具有重要的潜在应用，但如何获得高质量且较厚的吸收层材料以及极化、窗口层、阻抗对器件的影响等仍存在众多的课题需要研究。本论文结合 InGaN 材料的生长和器件研究的部分结果，深感待深入研究的问题有：

1. PA-MBE 生长 InGaN 光伏电池器件有待进一步开展。因为 Mg 掺杂会强烈依赖于生长前端，在富金属条件下生长 InGaN 吸收层之后的表面会影响到后面 Mg 的并入，所以器件生长过程中 p 型掺杂的控制会有所不同。
2. (In)GaN 纳米柱阵列模板上 PA-MBE 生长以及该类型光伏电池的制备。相对于催化剂辅助的纳米线或者纳米柱生长而言，采用纳米柱阵列模板

生长的纳米结构具有一致的取向，有利于后期的器件制备。因为没有使用催化剂，避免了杂质的引入。

3. InGaN/GaN 多量子阱光伏电池的 PA-MBE 生长。多量子阱的 PA-MBE 生长过程中，生长垒时 Ga 源炉的温度比阱的温度高。现在 GM2 系统中只安装了一个 Ga 源，而在多层生长过程中会涉及到 Ga 源炉的升温和在此过程中 InGaN 的分解。建议可增加一个 Ga 源。
4. InGaN 电池与常规 III-V 族电池的级联设计。若采用晶片键合技术和多端电极输出电流的方案，不仅可以解决直接生长带来的晶格失配、生长条件不一致的弊端，也可以缓解电流不匹配的问题。

攻读博士学位期间发表论文及专利目录

一、在学期间所获奖励

2011年 “独墅湖奖学金”

二、在学期间发表论文及专利

1. **Dongyan Zhang**, Xinhe Zheng, Longjuan Tang, Jianrong Dong, Hui Wang and Hui Yang, “Photovoltaic effects of InGaN/GaN double heterojunctions with p-GaN nanorod arrays”, IEEE Electron Devive Letter 12(31):1422(2010).
2. **Zhang Dong-Yan**, Zheng Xin-He, Li Xue-Fei, Wu Yuan-Yuan, Wang Hui, Wang Jian-Feng and Yang Hui, Strain relaxation and optical properties of etched $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ nanorod arrays on the GaN template. Chinese Physics B 21(8) (2012).
3. **ZHANG Dong-Yan**, ZHENG Xin-He, LI Xue-Fei, WU Yuan-Yuan, WANG Jian-Feng, and YANG Hui, High concentration InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with a peak open circuit voltage of 2.45 V.Chinese Physics Letters 29(6):068801 (2012).
4. **Zhang Dongyan**, Zheng Xinhe, Li Xuefei, Wu Yuanyuan, Wang Jianfeng, and Yang Hui, High-quality InGaN layers and growth temperature influence on their properties by PA-MBE. Journal of Semiconductors (2012) (Accepted).
5. Xue-Fei Li Xin-He Zheng, **Dong-Yan Zhang**, Yuan-Yuan Wu, Xiao-Ming Shen, Jian-Feng Wang and Hui Yang, InGaN/GaN MQW-based solar cells with good open-circuit voltage and concentrator action, Japanese Journal of Applied Physics (2012). (Accepted)
6. Xinhe Zheng, Longjuan Tang, **Dongyan Zhang**, Jianrong Dong, and Hui Yang, Effect of contact spreading layer on photovoltaic response of InGaN-based solar cells. Physics Status Solidi A 208(1):199 (2011).
7. **张东炎**, 郑新和, 李雪飞, 杨辉, InN模板上单相富In组分InGaN的MBE

- 生长, 第九届全国分子束外延学术会议, 2011. 7
8. 张东炎, 唐龙娟, 郑新和, 董建荣, 王辉, 杨辉, InGaN-GaN 纳米柱阵列中的光致发光特性, 第12届全国发光学学术会议暨发光学相关产业研讨会, 153, 2010. 11
 9. 张东炎, 唐龙娟, 郑新和, 董建荣, 王辉, 杨辉, InGaN光伏材料生长过程中缺陷随厚度的变化关系, 第十二届全国固体薄膜学术会议, 33, 2011.12
 10. 唐龙娟, 郑新和, 张东炎, 董建荣, 王辉, 杨辉, 含有p-GaN纳米阵列的InGaN/GaN双异质结太阳能电池的制作, 科学通报, **56(2)**:174. (2011)
 11. 唐龙娟, 郑新和, 张东炎, 董建荣, 王辉, 杨辉, 使用p-GaN纳米柱阵列结构提升InGaN/GaN双异质结太阳能电池的外量子效率, 第二届全国纳米结构器件研讨会, 2010.09
 12. 张东炎, 郑新和, 李雪飞, 董建荣, 杨辉, 基于纳米柱阵列的光电器件及其制作方法, 中国发明专利, 申请号: 201110235828.1
 13. 郑新和, 张东炎, 李雪飞, 吴渊渊, 陆书龙, 杨辉, 集成式InGaN/III-V族高效多结层叠式电池设计, 中国发明专利, 2012, (已提交)。
 14. 郑新和, 李雪飞, 张东炎, 吴渊渊, 陆书龙, 杨辉, 一种使用不同垒层厚度的稀释氮化物超晶格结构的太阳能电池及其制备, 中国发明专利, 2012, (已提交)。
 15. 郑新和, 李雪飞, 张东炎, 吴渊渊, 陆书龙, 杨辉, 一种不同垒层厚度且掺杂的稀氮氮化物超晶格结构的太阳能电池, 中国发明专利, 2012, (已提交)。
 16. 郑新和, 吴渊渊, 张东炎, 李雪飞, 陆书龙, 杨辉, 基于InGaN渐变有源区的InGaN/GaN异质结太阳能电池结构及其制备方法, 中国发明专利, 2012, (已提交)。
 17. 吴渊渊, 郑新和, 张东炎, 李雪飞, 陆书龙, 杨辉, 一种基于渐变层的异质结太阳能电池结构及其制备方法, 中国发明专利, 2012, (已提交)。

致 谢

在此论文完成之际，首先要感谢我的导师杨辉研究员，向杨老师表示崇高的敬意和最衷心的感谢。杨老师博闻强识，治学严谨，精益求精的工作作风给了我很大的启发，在研究方法建立上给了我无可替代的帮助，在研究细节上让我受益匪浅。

忠心感谢我的导师郑新和研究员，郑老师对我的悉心指导引领我走入科研殿堂的大门。本论文从文献调研、论文选题、实验设计、结果分析、直到论文的最终完成，都是在郑老师的悉心指导下完成的，倾注了郑老师大量的心血。郑老师严谨的治学态度，宽广的胸怀，忘我的工作精神，强烈的事业心和责任心都让我由衷的钦佩。衷心地感谢郑老师在三年的学习和生活中为我提供的学习和生活环境，我将始终铭记郑老师给予的谆谆教诲和无微不至的关怀！

感谢董建荣老师、陆书龙老师、张瑞英老师、边历峰老师在实验上给予的帮助和便利，与他们在平时的讨论中也给了我很大的启迪。

感谢张书明老师、王怀兵老师、刘建平老师、周桃飞老师、邱永鑫老师、范亚明老师、孔俊杰、吴思、黄强、王峰等在实验和测试上提供的帮助。

感谢学习、工作在一起的师兄弟、师姐妹们：任雪勇、赵勇明、赵春雨、唐龙娟、于淑珍、季莲、任昕、熊康林、刘建奇、黄小辉、孙玉润、何巍、李奎龙、金朝、邵彪、代盼、朱亚旗、谭明、李雪飞、吴渊渊、王岩岩、张震、刘贺、梁静、顾文凯等。

感谢跟我奋斗过的同窗：石准、孙云飞、谭仁兵、易裴伟、陈弘源等，祝愿所有同学前程似锦。

感谢研究生处王英老师、王进军老师。

感谢家人对我的理解，感谢妻子高婷女士的关心和支持，我成长的每一步都倾注着他们无私的爱和奉献。

作者 张东炎

2012年5月

个人简历

张东炎

性别: 男 身高: 173cm 出生年月: 1983.11 籍贯: 湖北枝江
民族: 汉族 政治面貌: 中共党员

地址: 江苏省苏州市工业园区若水路 398 号, 中科院苏州纳米所, 215123

电话: **150-6233-7980** (个人) 0512-62872689 (办公室)

E-mail: dyzhang2009@sinano.ac.cn

教育背景

2009.09- 2012.05 中科院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所 工学博士 (微电子与
固体电子学)

2006.09-2009.06 中科院 新疆理化技术研究所 工学硕士 (微电子与固体电子
学)

2002.09-2006.07 西北工业大学 理学学士 (材料物理)

语言计算机能力

CET6

计算机三级网络技术