

密级：_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

晶格异变 AlGaInAs 外延层的生长与应力弛豫研究

作者姓名：_____何洋_____

指导教师：_____董建荣 研究员_____

学位类别：_____工 学 博 士_____

学科专业：_____微电子学与固体电子学_____

研 究 所：_____中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所_____

二零一七年五月

Investigation of Growth and Strain Relaxation Mechanisms
of Metamorphic AlGaInAs epilayers

By
Yang He

A Thesis Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Philosophy

Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese
Academy of Science

May,2017

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：何洋 导师签名：姜建峰 日 期：2017.05.19

.....

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：何洋 导师签名：姜建峰 日 期 2017.05.19

致 谢

五年的硕博学习生活接近尾声，需要感谢和感激的人很多。至此论文完成之际，谨在此向多年来给予我支持鼓励和帮助的老师、同学、朋友和家人表示由衷地感谢。

首先感谢我的导师董建荣研究员。本论文从调研、开题、实验的实施、结果的分析等方面都离不开董老师的悉心指导，本文的顺利完成倾注着董老师大量的心血和汗水。董老师严谨的治学态度、忘我的工作精神和科学求实的作风都深深地影响着我。在读博阶段，董老师在培养我们独立思考以及动手能力的同时，还要求我们在平时的工作实验中要严谨并注意细节，使我逐渐改掉了做事马虎不谨慎的毛病并养成了良好的科研习惯。董老师五年的培养和教导为我今后的生活和工作奠定了良好的基础，使我终生受益。在这里向董老师表示最崇高的敬意和最衷心的感谢。

感谢测试平台邱永鑫老师在 HRXRD 测试方面的帮助，感谢钟凯健老师在 AFM 测试方面的帮助，感谢王淼在变温 PL 测试方面的帮助，感谢苏旭军、牛牧童、董晓鸣、王伟等在 TEM 测试以及制样方面的帮助。

感谢课题组于淑珍、赵勇明在实验方面提供的指导和帮助，感谢同门师兄弟妹李奎龙、孙玉润、曾徐路、宋焱、黄杰在我实验上的协助以及生活学习上的关心帮助，使我在纳米所这几年感受到了集体的温暖和友爱。

感谢其他课题组的师姐：刘雪华、温鹏燕、田爱琴、代盼对我实验上的帮助以及在读博期间给予我的鼓励和帮助，衷心地感谢她们。

感谢研究生部的王进军老师、潘婷婷老师和王安秋老师在平时生活中给予的关心和帮助。

感谢父母的养育之恩，给了我温暖快乐的家以及无忧无虑的生活。他们是我人生中最好的导师和朋友，用他们最质朴的方式教我善良、真诚的品质，他们无私而伟大的爱支持着我一路前行，感谢他们。

感谢我的男朋友严威在我读博期间给予的陪伴、鼓励以及支持。

最后，感谢所有帮助过我的老师、家人、朋友并衷心地祝福他们。

中文摘要

III-V 族多结叠层太阳电池通过合理的带隙组合可以实现对太阳能的分段吸收利用,从而获得较高的光电转换效率。其中,制备晶格异变四结太阳电池 GaInP(1.94 eV)/GaAs(1.44 eV)/InGaAsP(1.04 eV)/InGaAs(0.67 eV)的关键在于如何实现 GaAs 基子电池(GaInP/GaAs)与 InP 基子电池(InGaAsP/InGaAs)之间 3.8% 的晶格失配过渡。本文主要利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)在 GaAs 衬底上生长晶格异变 AlGaInAs 过渡层,实现由 GaAs 向 InP 的晶格过渡。采用 XRD、TEM、AFM 和 PL 等测试表征手段研究不同结构、n 型及 p 型掺杂对 AlGaInAs 过渡层中应力弛豫、位错的产生和滑移行为、相分离、外延层表面形貌和光学质量的影响。获得了表面粗糙度低于 6 nm、穿透位错密度小于 $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 的 InP 外延层,生长了晶格异变 InGaAs 单结电池,为后续生长晶格异变 GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 四结太阳电池提供了基础。其主要研究成果如下:

1. 组分步进的 AlGaInAs 过渡层中,在每层相邻压应变过渡层中插入一层 AlGaInAs 回调层。理论计算和实验结果都表明,回调层的厚度越厚、In 组分回调越大,越容易改变位错沿界面的滑移方向并增加位错相消几率,从而促进位错沿界面的滑移,将 InP 层的穿透位错密度降到 $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。进一步研究发现回调层对 α 型和 β 型位错的作用不同:(1). 回调层不能降低 α 型位错密度但可以改进其在(111)和(-1-11)面上的分布;(2). 回调层可以有效降低 β 型穿透位错密度并通过产生错向角的方式来释放[1-10]方向的应力。

2. 实际应用的过渡层要根据器件的设计需求进行一定的掺杂以提高电导率、减小串联电阻。我们生长了 n 型掺杂(Si 掺杂) AlGaInAs 过渡层,通过测试分析发现掺杂 Si 原子可以抑制 In 偏析;Si 原子更容易沿[-110]方向并入晶格并对以 V 族原子截止且伯格矢量量的失配位错分量 b_{misfit} 沿[1-10]方向的 β 型位错作用较为显著,减弱了 β 型位错在该方向滑移的阻碍,最终降低 β 型穿透位错密度。

3. 研究了 p 型掺杂(Zn 掺杂)对 AlGaInAs 过渡层应力弛豫的影响,发现掺杂 Zn 原子可以减少相分离,获得更光滑的表面。Zn 原子取代其它 III 族原子与 As 原子形成的键能较强,因此,位错在滑移过程中会在 Zn 原子周围终止而减小表面凹陷和位错钉扎的相互影响所导致的穿透位错聚集,最终降低了 InP 层的穿透位错密度。

4. 在掺 Si AlGaInAs 过渡层上生长了晶格异变 $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ 单结电池, 并对电池结构与器件进行了表征。在无减反膜(反射率约为 20%)以及 200 nm 的 InGaAs 接触层会吸收约 10%的太阳光的情况下, 测得 InGaAs 电池的开路电压 $V_{oc}=0.079\text{ V}$, 短路电流密度 $J_{sc}=4.45\text{ mA/cm}^2$, 所用电池的受光面积约为 0.11 cm^2 , InGaAs 电池的外量子效率仅为 25%。

目前, 我们生长的晶格异变 InGaAs 单结电池性能较差, 但深入分析其内部原因可以为今后生长晶格异变 GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 四结太阳电池提供一定基础。

关键词: MOCVD, 晶格失配, AlGaInAs, 晶格异变 InGaAs 电池

Abstract

Multijunction III-V solar cells with the appropriate combination of energy band gaps to divide the solar spectrum into several sections can achieve a high conversion efficiency due to that each subcell absorbs the corresponding section of the sunlight. In the metamorphic GaInP(1.94 eV)/GaAs(1.44 eV)/InGaAsP(1.04 eV)/InGaAs(0.67 eV) four-junctions solar cells, the GaAs based GaInP/GaAs subcells are lattice mismatched to the InP based InGaAsP/InGaAs subcells, and it is critical to overcome the 3.8% lattice mismatch between them. The metamorphic technique which provides a promising way to break the limitation of lattice constants on materials has gained increasing attention. In this thesis, high quality metamorphic AlGaInAs buffers were used between GaAs subcells and InP subcells as the intermediate transition in the GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs four-junctions solar cells grown by metal organic chemical vapor desposition (MOCVD). The effects of buffer structures, doping and substrate miscut on strain relaxation, dislocation nucleation and glide, phase separation, dislocation pile-up, surface morphology and optical property of metamorphic AlGaInAs buffers have been investigated. By optimizing the buffer structure and the growth parameters, high quality InP cap layer with surface roughness smaller than 6 nm and threading dislocation densities (TDDs) lower than $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ were obtained on GaAs substrate using metamorphic AlGaInAs buffers grown by MOCVD. The metamorphic InGaAs solar cell on GaAs substrate was performed, which provides a foundation to grow the GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs four-junctions solar cells. The main results of this thesis are as follows:

1. High-quality strain-relaxed InP layers with undulating step-graded AlGaInAs buffers were grown on GaAs substrates by metal-organic chemical vapor deposition. Both the experimental and theoretical results indicated that the insertion of reverse-graded layers with appropriately designed thicknesses and In grading coefficients promotes the annihilation and coalescence reactions between TD, and reduces TDD of InP layer to lower than $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. The reverse-graded layers have

different effects on α and β dislocations. A higher dislocation density was observed along the $[110]$ direction and an epilayer tilt of -1.43° was attained in the $[1-10]$ direction when a reverse-graded layer strategy was employed. While for conventional step-graded samples, the dislocation density is normally higher along the $[1-10]$ direction.

2. The effects of Si doping on the dislocation movements in the compositionally step-graded AlGaInAs buffers grown on (001) GaAs substrates with 7° miscut toward (111)A were investigated. It is found that Si doping suppresses the In segregation and the formation of phase separation in the AlGaInAs buffers to reduce the surface roughness and the TDD in InP cap layer. In particular, Si substitutes group III atoms as n-type doping for incorporating into lattice along the $[-110]$ direction and the effect of Si incorporation on the movement of β dislocations is obvious, which consequently promotes β dislocations to glide in the interface and reduces the β threading dislocation densities. While Si impurity has a great ability to lock α dislocations on the $(-1-11)$ slip planes and eventually change the tilt in the $[110]$ direction.

3. The effects of Zn doping into metamorphic AlGaInAs buffers on the surface morphology and dislocation movement were investigated. It is found that the surface roughness is governed by the amount of In atoms and their diffusion on the surface, and Zn-doping increases the incorporation of In and weakens the formation of phase separation. Propagating dislocations in AlGaInAs buffers will be stopped at a position adjacent to Zn impurities to decrease the interaction between surface and dislocation pile-ups, which eventually reduces the TDDs in InP.

4. We have investigated the microstructure and device characteristics of single junction $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ solar cell using metamorphic Si-AlGaInAs buffers on GaAs substrate with 15° miscut toward (111)A. Transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscope (AFM) and X-ray diffraction (XRD) were used to analyze the material structure properties, and I-V and EQE were used to analyze the device characteristics. In condition that InGaAs contact layer absorbs about 10% of the sunlight, the metamorphic InGaAs solar cell without antireflecting coating has external quantum efficiency $\sim 25\%$ and $V_{oc} \sim 0.079$ V with $J_{sc} \sim 4.45$ mA/cm².

Although the performance of single junction $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ solar cell is poor, the research of mechanism provides a foundation to grow the GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs four-junctions solar cells.

Keywords: Metal Organic Chemical Vapor deposition, Lattice mismatch, AlGaInAs, Metamorphic InGaAs solar cell

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 化合物半导体太阳电池基本原理.....	4
1.2.1 太阳光谱.....	4
1.2.2 半导体 pn 结的光生伏特效应.....	5
1.2.3 太阳电池效率损失分析.....	8
1.3 III-V 族化合物半导体太阳电池发展	8
1.3.1 III-V 族量子阱太阳电池	9
1.3.2 III-V 族量子点太阳电池	10
1.3.3 III-V 族多结叠层太阳电池	12
1.4 晶格异变技术在太阳电池中的应用.....	19
1.5 本论文研究目的及安排.....	22
第二章 金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术及材料表征方法	25
2.1 AIXTRON 200/4 MOCVD 生长系统简介	25
2.1.1 MOCVD 外延生长设备简介.....	26
2.1.2 尾气处理系统简介.....	27
2.1.3 MOCVD 外延生长模式.....	28
2.2 位错介绍.....	30
2.2.1 位错的滑移.....	30
2.2.2 位错的起源.....	31
2.2.3 薄膜中的应力和应变.....	32
2.3 材料表征技术.....	34
2.3.1 高分辨 X 射线衍射(HR-XRD).....	34
2.3.2 光致发光(PL)	36
2.3.3 原子力显微镜(AFM)	38
2.3.4 透射电子显微镜(TEM)	40
2.3.5 太阳电池电流-电压(I-V)特性和外量子效率(EQE)测试.....	40
2.4 本章小结.....	42
第三章 GaAs 衬底上采用晶格异变 AlGaInAs 过渡层制备 InP	43
3.1 衬底偏角对 InP/AlGaInAs 外延层质量的影响	43
3.1.1 样品的结构与生长.....	43
3.1.2 InP 层表面形貌和光学质量	44
3.1.3 InP/AlGaInAs 中的位错分布及相分离	47
3.2 AlGaInAs 应力补偿回调层对过渡层应力弛豫的影响	49

3.2.1 AlGaInAs 应力补偿回调层的设计与生长	49
3.2.2 AlGaInAs 应力补偿回调层对 InP 层表面形貌和发光特性的影响 ..	51
3.2.3 AlGaInAs 应力补偿回调层对位错运动的影响及理论计算	52
3.2.4 AlGaInAs 过渡层中 V 型位错的形成	56
3.3 AlGaInAs 应力补偿回调层对 α 型位错和 β 型位错运动的影响	59
3.3.1 回调层对 α 型和 β 型位错密度的影响	60
3.3.2 回调层对错向角(tilt)的影响	62
3.4 本章小结.....	66
第四章 掺杂对 AlGaInAs 过渡层应力弛豫的影响	67
4.1 掺 Si 对过渡层应力弛豫的影响	67
4.1.1 掺 Si 对过渡层 In 偏析现象的影响	68
4.1.2 采用 XRD 表征掺杂 Si 原子对位错分布的影响	70
4.2 掺 Zn 对过渡层应力弛豫的影响	72
4.2.1 过渡层掺 Zn 对 InP 层穿透位错密度的影响.....	74
4.2.2 采用变温 PL 表征 InP 外延层的光学质量	77
4.3 本章小结.....	79
第五章 晶格异变 InGaAs 单结太阳能电池	81
5.1 晶格异变 InGaAs 单结太阳能电池结构测试	81
5.2 晶格异变 InGaAs 单结太阳能电池器件测试	83
5.3 本章小结.....	86
第六章 总结与展望	87
6.1 本论文工作总结.....	87
6.2 不足之处与展望.....	88
参考文献	91
科研成果及学术活动	99
个人简历	101

第一章 绪论

1.1 引言

能源是经济发展和人民生活水平提高的重要物质基础,人们对它的过度开发和利用所造成的环境污染和能源短缺等问题日益严重。开发利用包括太阳能在内的清洁、可再生新能源是维持经济以及能源可持续发展的关键。太阳能不仅是一种取之不尽、用之不竭对环境无污染的清洁能源,而且是可以直接开发和利用的可再生资源。太阳能发电过程中不会对环境造成污染且不产生温室效应,它是一种环保的可再生发电方式。

1954 年,美国贝尔实验室研制出了全球第一块实用型硅基半导体太阳电池。1960 年,美国空间卫星上开始采用晶硅太阳电池进行发电。晶硅电池是光伏领域的第一代应用产品,是目前应用范围最广、商业化规模最大的太阳电池。1970 年 4 月 24 日,我国发射了第一颗人造地球卫星东方一号。卫星在太空中播放着《东方红》乐曲,由于它使用的是蓄电池供电,随着电能的耗尽,乐曲停止了播放,至此拉开了我国对可持续供电太阳电池研究的序幕。

太阳电池的分类较多,可以按照电池出现的先后顺序将其分为三代,如图 1-1 所示。晶硅(Si)太阳电池为第一代太阳电池,是目前市场上的主流产品且工艺较为成熟;III-V 族化合物、铜铟镓硒(CIGS)、碲化镉(CdTe)等薄膜太阳电池为第二代太阳电池,具有较高的转换效率但有些原材料具有毒性会对环境造成严重污染;染料敏化太阳电池(DSSC)、有机聚合物太阳电池(OPV)及钙钛矿太阳电池(PSC)为第三代太阳电池,这类电池是目前研究的热点。

晶硅太阳电池分为单晶硅、多晶硅和非晶硅太阳电池。单晶硅作为间接带隙材料对太阳光的吸收率较低,厚度为 350~450 μm 的单晶硅片才能有效吸收太阳光,这导致芯片价格较高。相比于单晶硅材料,多晶硅电池材料价格相对较低,但由于其晶体质量差使光电转换效率低于单晶硅电池而限制了它的应用。

为进一步降低成本,人们开发了非晶硅电池,即通过辉光放电、低压化学气相沉积(LPCVD)以及等离子体增强化学气相沉积(PECVD)等方法将原材料沉积到廉价的基板上,生产成本低廉;非晶硅材料的吸收系数几乎是单晶硅材料的

10 倍, 约 $1\ \mu\text{m}$ 的非晶硅就可以吸收约 80% 的可见光。采用非晶硅代替单晶硅材料制作太阳电池可大幅度降低原材料的使用量, 从而降低了电池的生产成本。非晶硅电池一般采用 p-i-n 结构, 由于其厚度很薄, 故也被称为薄膜太阳电池。

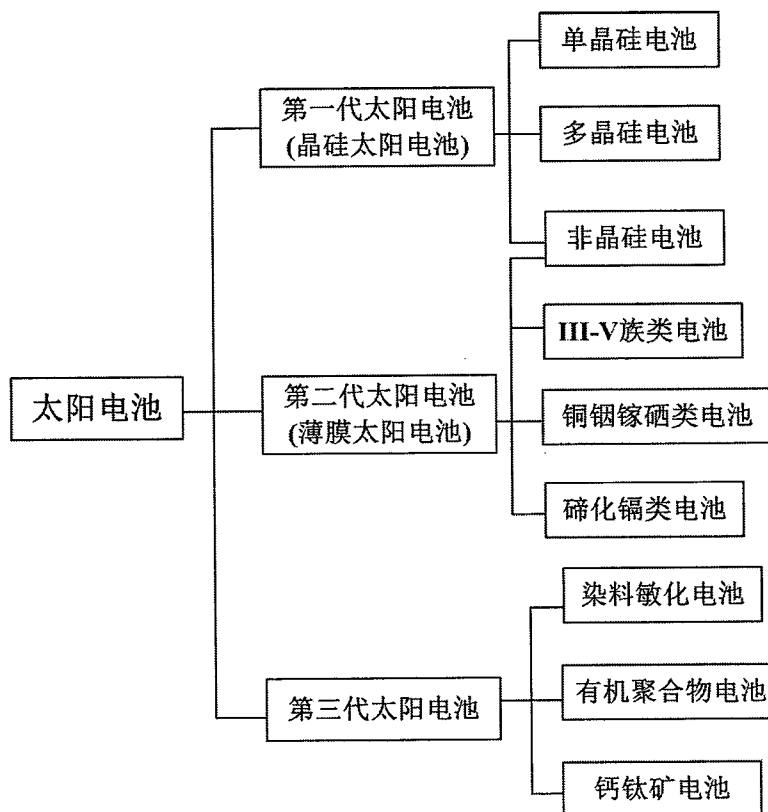


图 1-1 太阳电池分类

薄膜太阳电池除了非晶硅电池外, 还包括 III-V 族化合物、铜铟镓硒(CIGS)、铜铟硒(CIS)和碲化镉(CdTe)等半导体太阳电池。由于薄膜电池原材料都为光吸收系数较高的直接带隙半导体材料, 其中 CIS 和 CIGS 材料的吸收系数高达 $10^5/\text{cm}$, 大大降低了电池生产对原材料的消耗, 因此也可以成为替代晶硅电池的产品。美国 NREL 研制的 CIGS 薄膜太阳电池转换效率达到了 19.5%^[1]。

继晶硅及薄膜太阳电池之后, 出现了第三代太阳电池: 有机聚合物太阳电池、染料敏化太阳电池及钙钛矿太阳电池等。

染料敏化太阳电池(Dye-sensitized solar cell--DSSC)是一种新型低发电成本的电池, 1991 年由瑞士洛桑理工大学 Gratzel 研究小组基于自然界的光合作用原理制备而成^[2]。如图 1-2 所示, 他们利用纳米多孔 TiO_2 膜作为阳极, 在其表面吸

附一层与 TiO_2 能级匹配且对可见光有很强吸收能力的染料光敏剂；染料光敏剂吸收太阳光后发生氧化反应，产生的电荷传输到 TiO_2 膜上且流过阳极、外电路、对电极形成电流，到达电解质溶液 I_2 中发生还原反应产生 I_3^- ，最后 I_3^- 将氧化的光敏剂还原自身变成 I_2 ，此过程不断循环以保证电池长时间高效工作。

染料敏化电池具有质量轻、便于携带且透光率高；其结构和生产工艺简单、易于大规模工业化生产；生产过程中无毒无污染等优点。同时，染料敏化太阳能电池的转换效率较低，需要进一步研究电解质，克服液态电解质漏液、不易密封等缺陷。

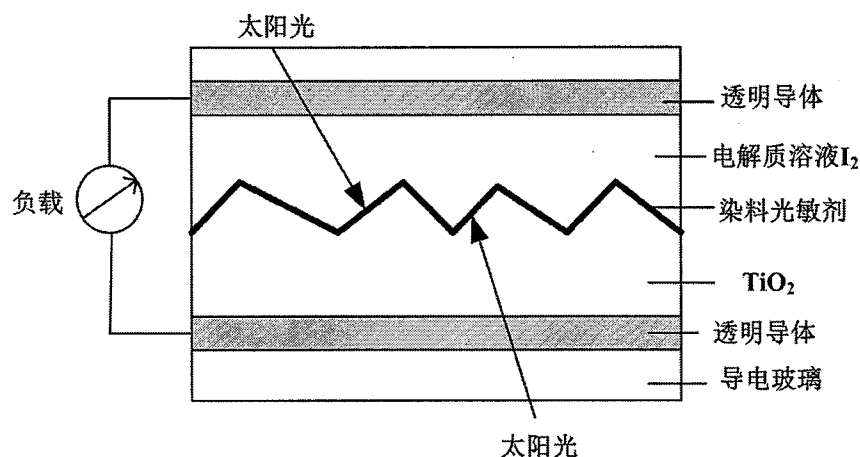


图 1-2 TiO_2 染料敏化太阳电池结构示意图

钙钛矿太阳电池是在染料敏化太阳电池基础上发展起来的一种新型太阳电池。2009 年，日本研究学者 Kojima 等人首次将有机、无机杂化的钙钛矿结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X 代表卤族元素) 材料作为染料敏化太阳电池中纳米多孔 TiO_2 层的染料光敏剂而引入太阳电池领域，制备了第一块钙钛矿电池^[3]。2012 年，Kim 等人采用一种固态的空穴输运材料 (spiro-OMeTAD) 替代了染料光敏电池中的 I_2/I_3^- 电解质溶液，制备出一块全固态钙钛矿电池^[4]。

目前，钙钛矿电池的光电转换效率可达 19.7%^[5]，但其稳定性较差、在大气中效率衰减严重且空穴输运材料 spiro-OMeTAD 价格较为昂贵。因此，改善电池的稳定性，寻找低成本高性能的空穴输运材料将会是未来的研究重点。

1.2 化合物半导体太阳电池基本原理

化合物半导体太阳电池是利用 pn 结的光生伏特效应将太阳光能转换成电能的半导体器件。即半导体材料吸收太阳光能，将其中一部分光子能量传递给电子和空穴，pn 结的内建电场使光生电子和空穴沿特定的方向进行分离和收集，进而转换成光电流。

1.2.1 太阳光谱

国际上采用黑体辐射模型计算太阳光在大气层外的光谱分布，太阳表面温度约为 5762 K，它的光谱与温度为 5762 K 的黑体辐射光谱相近；太阳光穿过大气层到达地球表面后的光谱分布受多种气体吸收的影响，其辐射能量会受到较大的衰减。在地球大气层之上，垂直于太阳光方向单位面积的辐射能基本为一常数，这个辐射强度称为太阳常数或称此辐射为大气质量为零(AM0)的辐射。AM 是大气质量(Air Mass)的缩写^[6]，由下式得出： $AM=1/\cos\phi$ ，它与太阳光线在大气中的有效路径长度有关，其中 ϕ 为太阳光方向和垂直地球表面法线方向的夹角。

AM0 代表大气层外接收到的太阳辐射，未受到大气的反射和吸收，总辐照度为 1350 W/m^2 ；AM1 为大气层内垂直入射到地球表面的太阳光谱，辐照度为 925 W/m^2 ；AM1.5D(Direct)为太阳光偏离垂直方向以 46.8° 照射到地面上且不考虑大气的散射和漫反射时的太阳光谱，总辐照度为 768.31 W/m^2 ；AM1.5G(Global)同样为太阳光偏离垂直地面方向 46.8° 入射且考虑大气散射和漫反射的太阳光谱，总辐照度为 963.75 W/m^2 。图 1-3 为 AM0 和 AM1.5 的太阳光谱分布图。其中光强较强的波段主要是可见光范围内的 $300 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ ，在蓝绿光波段范围内达到峰值。国际上规定，应用在太空中的电池需要在 AM0 光谱条件下进行测试；地面应用的太阳电池可以利用漫反射光，一般在 AM1.5G 下测试；地面聚光电池则在 AM1.5D 下进行测试。

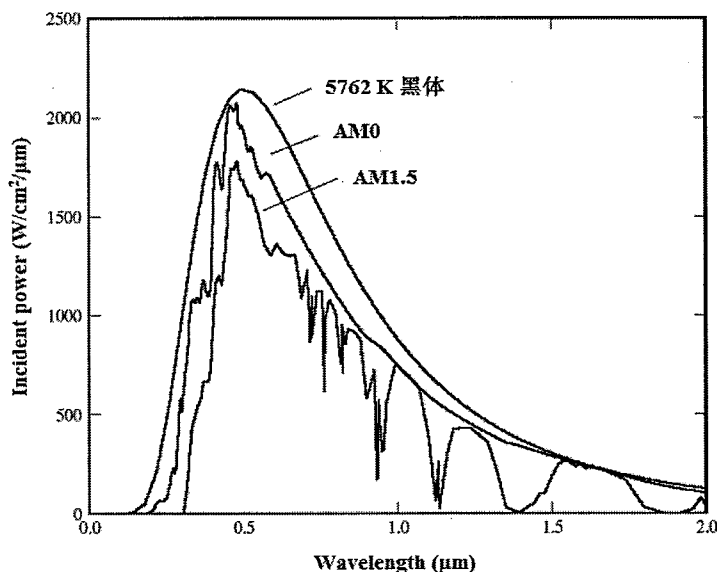


图 1-3 AM0 和 AM1.5 的太阳光谱分布以及 5762 K 的黑体辐射谱

1.2.2 半导体 pn 结的光生伏特效应

太阳电池是一种可以对太阳光产生响应并将光能转换成电能的光电子器件。Si、CIS、CdTe、GaAs 等化合物半导体太阳电池的工作原理基本相同，都是利用 pn 结完成光电转换过程。图 1-4(a)为半导体材料形成的 pn 结，当太阳光的光子能量大于半导体材料的禁带宽度时，会在电池上下两端产生电动势，加入负载后构成回路产生电流。图 1-4(b)和 1-4(c)分别为无光和有光照时电池 pn 结的能带结构示意图。

太阳光照射电池时，在 pn 结区及其附近激发的电子-空穴对在内建电场的作用下向相反方向运动；n 区的空穴向 p 区漂移、p 区的电子向 n 区漂移，形成了由 n 区指向 p 区的光生电流 I_L ，如图 1-4(c)所示。由于光生载流子的漂移运动使 n 区电势降低、p 区电势升高，形成了一个与热平衡 pn 结内建电场方向相反的光生电动势 $-qV$ ，削弱了结区电场并使结区势垒降低为 $qV_D - qV$ ，这相当于在结区两端加正向偏压后产生一个与光生电流 I_L 方向相反的正向结电流 I_F 。当 I_L 与 I_F 相等时，pn 结的两端建立起稳定的电势差和光生电压；开路时，开路电压 V_{oc} 为光生电压 qV ；短路时，pn 结的 I_F 为零，理想情况下外电路的短路电流即为光电流 I_L 。维持太阳光持续不断地照射太阳电池并将电池与负载连接，会有连续的电流通过负载。

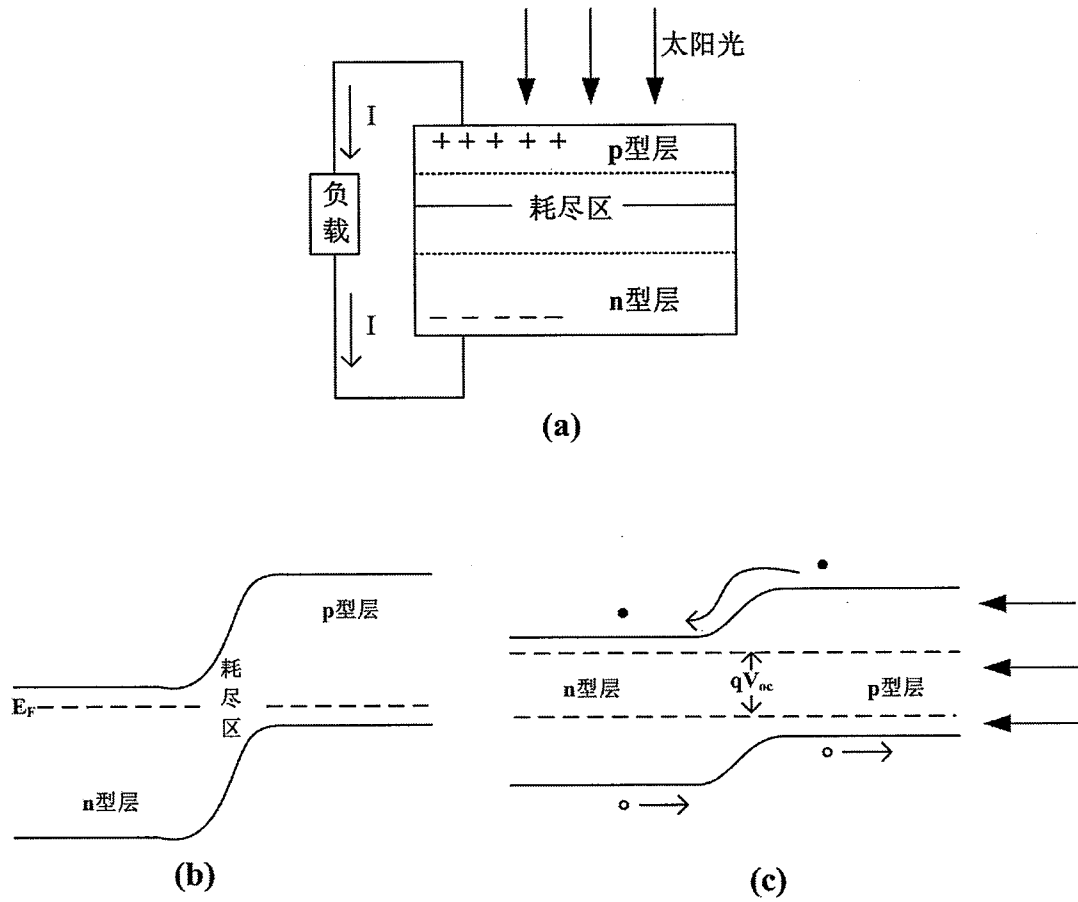


图 1-4 (a) 半导体材料形成的 pn 结; (b) 无光照条件下电池 pn 结的能带结构示意图; (c) 光照条件下的能带结构示意图

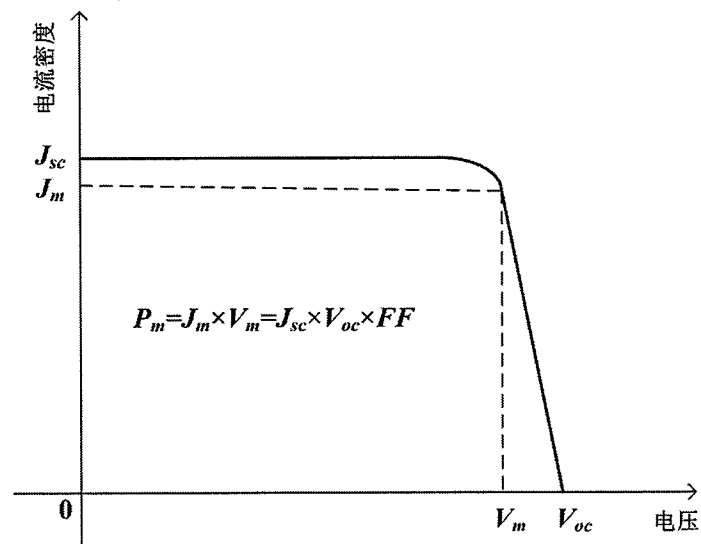


图 1-5 太阳电池的电流-电压(I - V)关系曲线

根据上述讨论, 流经 pn 结的电流包括光生电流 I_L 、正向结电流 I_F 以及流经外电路的电流 I 。根据二极管模型, 太阳电池的电流-电压(I - V)关系曲线如图 1-5 所示。太阳电池的 I - V 特性方程:

$$I = I_L - I_F = I_L - I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_0T}\right) - 1 \right] \quad (1.1)$$

式中, I -太阳电池输出电流; V -太阳电池输出电压; I_L -光生电流; I_F -正向结电流; I_S -二极管反向饱和电流; T -开氏温度; q -电子电荷; k_0 -玻耳兹曼常数; n 为理想因子。当复合电流为主时, $n=2$; 当扩散电流为主时, $n=1$; 当两者大小接近时 n 为 1~2。

对太阳电池而言, 表征电池性能指标的开路电压 V_{oc} 、短路电流 I_{sc} 和填充因子 FF 都可从太阳电池的 I - V 特性方程导出。

(1) 开路电压 V_{oc}

当外加负载电阻无穷大时, 电池的输出电流将等于 0, 即 pn 结相当于处于开路状态, 电流 $I=0$, 电池两端的电压为开路电压 V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{nk_0T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_S} + 1\right) \quad (1.2)$$

(2) 当无负载时, 即电池电压 V 为 0, 短路电流 I_{sc} 等于光生电流 I_L :

$$I_{sc} = I_L \quad (1.3)$$

(3) 填充因子 FF

$$FF = \frac{I_m V_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.4)$$

式中, I_m 、 V_m 为太阳电池对应取得最大输出功率 P_m 时的电流和电压值。填充因子 FF 的大小与电池的串、并联电阻有关。当电池串联电阻过大时, FF 则减小; 电池并联电阻过小时, FF 随之减小。

(4) 光电转换效率 η :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \quad (1.5)$$

式中, P_{in} 为入射光功率。电池的光电转换效率取决于电池输出的最大功率与入射光功率之比, 它是决定电池性能优劣的重要指标。

1.2.3 太阳能电池效率损失分析

Shockley 等人第一次计算了单结太阳能电池转换效率的极限值为 31%^[7], 但实际上, 太阳能电池由于存在能量损失很难达到理想的转换效率。太阳能电池的能量损失可以分为两类: 本征损失和外部损失。不可避免的本征损失包括: (1). 单结太阳能电池不能吸收低于其带隙光子的损失; (2). 高于带隙光子的热化损失; (3). 自发辐射损失; (4). 卡诺损失以及(5). 波尔兹曼损失。可以避免的外部损失包括电池材料本身的缺陷所导致的光生载流子的非辐射复合以及串联电阻、电极遮蔽、多结电池的电流不匹配等造成的损失。为提高太阳能电池的光电转换效率, 需要从器件结构的设计上降低影响电池效率的本征损失, 提高电池的材料生长质量并优化器件工艺等来降低电池的外部损失。

III-V 族多结叠层电池可以通过合理的带隙组合实现对太阳能电池的分段吸收, 有效利用和转换单结电池中不能被吸收的光子的损失, 从而突破单结太阳能电池的效率极限、实现高光电转换效率的太阳能电池。

1.3 III-V 族化合物半导体太阳能电池发展

21 世纪以来, 太阳能电池发展迅速, 电池效率不断提高。GaAs 材料具有以下几个优点: (1). 带隙宽度为 1.42 eV, 处于太阳能电池材料所要求的最佳带隙宽度范围; (2). 为直接带隙材料且光吸收系数较高、可达 $10^4/\text{cm}$ 以上; (3). GaAs 基太阳能电池的抗辐照性能较 Si 基电池好; (4). 能够在较高的温度下正常工作, 极限工作温度可达 720 K。因此, GaAs 基太阳能电池是 III-V 族化合物半导体太阳能电池中研究最深入、应用最广泛的太阳能电池。

截止到 2012 年, Alta Device 公司的单结 GaAs 太阳能电池的光电转换效率已经达到 28.8%, 开路电压为 1.12 V^[8]。为进一步提高太阳能电池的光电转换效率, 科学家们在研究能量损失机理及电池效率极限的基础上对太阳能电池进行了改进, 提出了 III-V 族量子阱太阳能电池、III-V 族量子点太阳能电池、III-V 族多结叠层太阳能电池等新型电池。

1.3.1 III-V 族量子阱太阳电池

1990 年, 英国帝国理工学院的 K. Barnham 教授首次提出了在 p-i-n 型 GaAs 太阳电池本征层中植入 (Al)GaAs/GaAs/(In)GaAs 多量子阱结构的设想: 通过选择阱层材料和设计量子阱宽度, 可以扩展电池对太阳光谱长波范围的吸收、提高光电流, 有望获得光电转换效率超过 40% 的量子阱太阳电池。同年, 基于该设想 K. Barnham 教授带领的研究小组研制出了世界上第一个量子阱太阳电池^[9]。

1999 年, K. Barnham 教授小组在 p-i-n 型 GaAs 太阳电池的 i 层中生长了 20 个周期的 $\text{GaAs}_{0.939}\text{P}_{0.061}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{Ga}_{0.939}\text{As}_{0.061}\text{P}$ 多量子阱结构, 如图 1-6 所示。测得电池在 AM1.5 光谱条件下, 短路电流密度为 25.8 mA/cm^2 , 开路电压为 0.943 V, 填充因子为 82.1%, 光电转换效率为 20.0%^[10]。

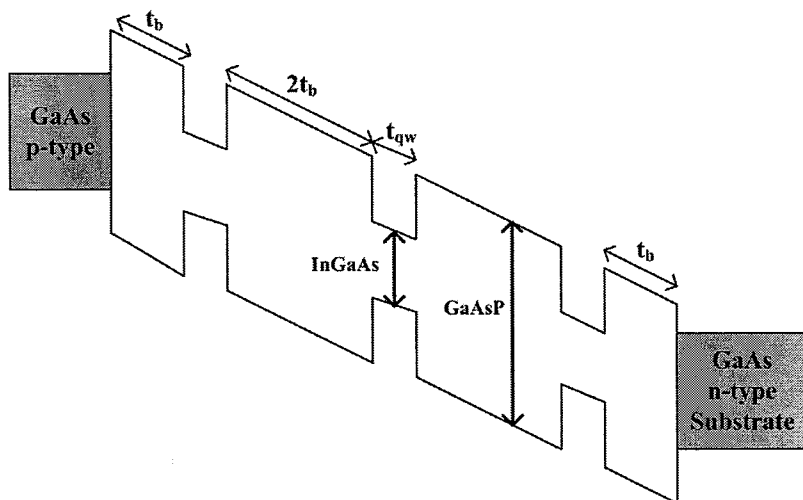


图 1-6 GaAsP/InGaAs 多量子阱太阳电池结构示意图^[10]

2000 年, E. Aperathitis 等人对 GaAs/AlGaAs 多量子阱太阳电池的量子阱和量子垒的厚度进行了设计, 发现当阱宽为 5.4 nm、垒宽为 3.6 nm 且生长 40 对量子阱结构时, $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 大小的多量子阱太阳电池在 5 倍聚光、AM1.5 光谱条件下的短路电流为 10.2 mA, 开路电压为 1.009 V, 填充因子为 71.3%, 光电转换效率为 7.34%^[11]。

2011 年, 美国 Veeco 公司报道了在 GaInP/InGaAs/GaAs 三结太阳电池的 InGaAs 子电池中引入 50 对 $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{As}/\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 多量子阱结构可以提高三结电池的短路电流和光电转换效率^[12]。

2016 年, Tabriz 大学的 Asghar Asgari 等人模拟了 InGaN/GaN 多量子阱太阳能电池中 InGaN 量子阱层上生长的 GaN 盖层厚度对电池效率的影响, 电池结构如图 1-7 所示。实验测试结果表明当 GaN 盖层厚度为 2 nm 时, 多量子阱电池的填充因子为 63.2%^[13]。

量子阱太阳能电池可以通过生长应变量子阱结构来改善对电池材料晶格选择的限制, 扩展对太阳光长波段的响应并获得较高的短路电流密度; 但同时量子阱电池的暗电流密度较大会降低开路电压。未来, 还需要进一步设计电池结构及优化器件的制作工艺以提高量子阱太阳能电池的性能。

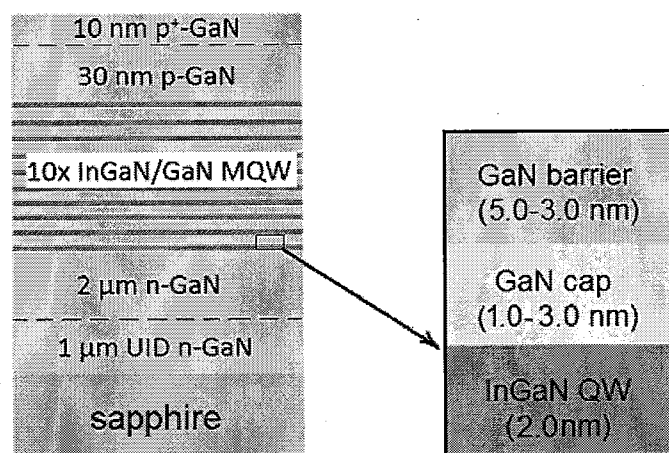


图 1-7 GaN/InGaN 多量子阱太阳能电池结构图^[13]

1.3.2 III-V 族量子点太阳能电池

量子点通过调节尺寸而具有可调的带隙和能级, 可以在如玻璃、塑料等廉价衬底上加工得到, 被看作是人造分子。当量子点尺寸与电子德布洛意波长相比拟时, 量子点材料能级不再连续、成为分立能级。依据于对量子点的研究, 人们相继提出多种新型量子点太阳能电池, 例如肖特基量子点太阳能电池^[14]、p-i-n 结构量子点太阳能电池^[9]、高分子聚合物量子点太阳能电池^[15]以及量子点敏化太阳能电池^[2]等。

III-V 族量子点太阳能电池的原理与量子阱太阳能电池的原理相似, 即在 p-i-n 结构太阳能电池的本征 i 层中生长量子点结构, 通过改变量子点尺寸和密度调整量子点材料层的带隙, 有效带隙 E_{eff} 由量子限制效应的量子点能级的基态决定。

1985 年, Louis Brus 根据有效质量模型提出了球形量子点的量子模型^[16]。

1996 年, Smith 研究团队报道了通过两步生长法在 GaAs 衬底上沉积三维岛状 Ag 离子的量子薄膜^[17]。

2001 年, V. Aroutiounian 等人首次提出了 InAs/GaAs 量子点太阳电池的概念, 并生长了自组装 InAs/GaAs 量子点太阳电池, 如图 1-8 所示。研究了有源区量子点如何吸收长波长太阳光, 通过理论计算得到 InAs/GaAs 量子点太阳电池的效率可达到 25%^[18]。

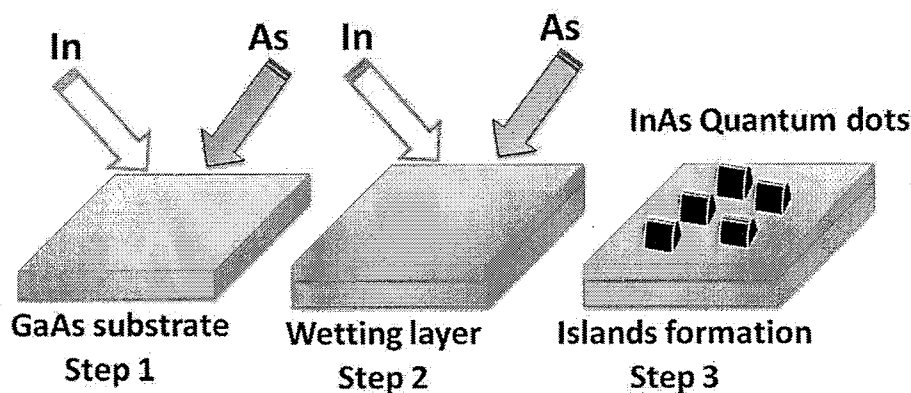


图 1-8 InAs/GaAs 量子点的生长示意图^[18]

2008 年, Seth M. Hubbard 等人报道了采用 MOCVD 技术, 在 p-i-n GaAs 太阳电池的 i 区嵌入 5 层应力补偿 InAs 量子点结构。测试得到 InAs/GaAs 量子点电池的短路电流密度相比于 GaAs 电池提高了 0.9 mA/cm^2 。在 InAs/GaAs 量子点材料太阳电池的研究过程中, 得到量子点太阳电池的短路电流密度随着量子点层数的增加而增加^[19]。

2009 年, 美国国家可再生实验室(NPRL)报道了在 440 倍聚光条件下, 具有 20 层 InAs/GaAs 量子点太阳电池的短路电流密度为 7.53 mA/cm^2 , 在相同聚光条件下相对于参考 GaAs 太阳电池而言, 电流密度增加了 11%^[20]。

2010 年, Ayami Takata 等人利用应力补偿技术在 GaAs 衬底上生长了具有高密度及尺寸均匀的 InAs/GaNAs 量子点太阳电池, 电池结构如图 1-9 所示, 得到电池的短路电流密度会随着量子点层数的增加而增加, 但当量子点层数增加到 100 时, 电池的外量子效率会在短波区域有较大幅度的下降^[21]。

III-V 族太阳电池中引入合适能隙的量子点结构不仅可以使电池的吸收限红

移,也可以避免界面复合进而提高电池的光电流密度。深入研究量子点太阳电池的工作机制、控制量子点的尺寸和密度,优化量子点结构和生长技术是制备良好量子点太阳电池的基础。

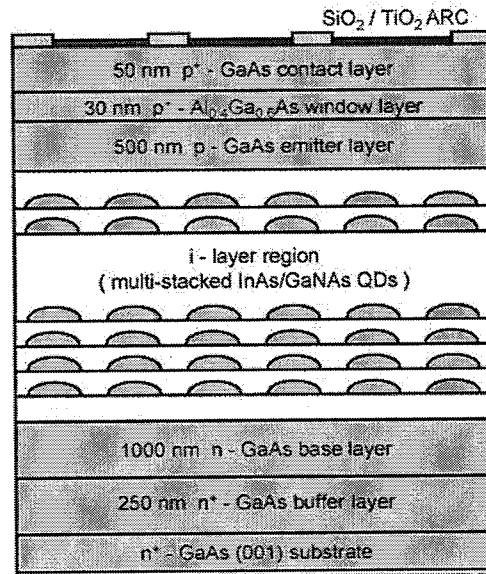


图 1-9 多层 InAs/GaNAs 应变量子点太阳电池结构^[21]

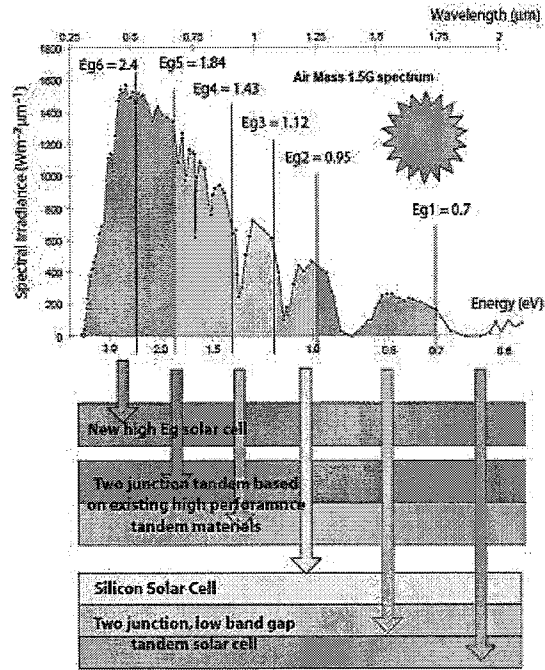
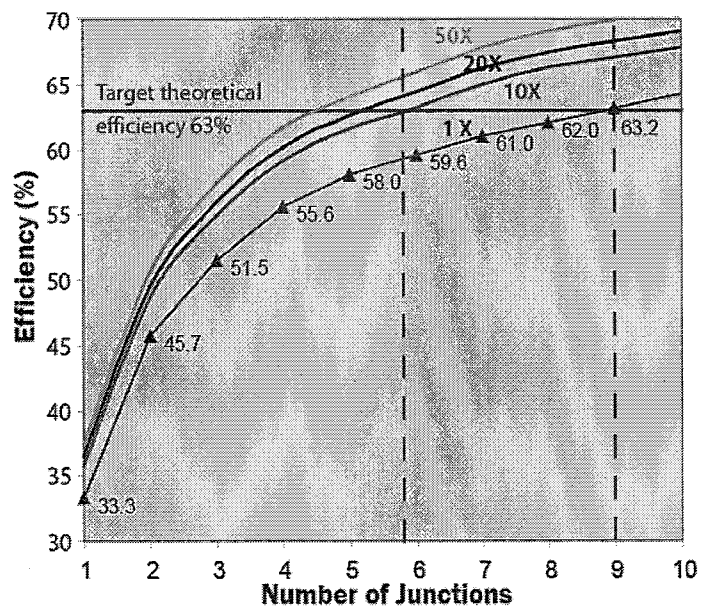
1.3.3 III-V 族多结叠层太阳电池

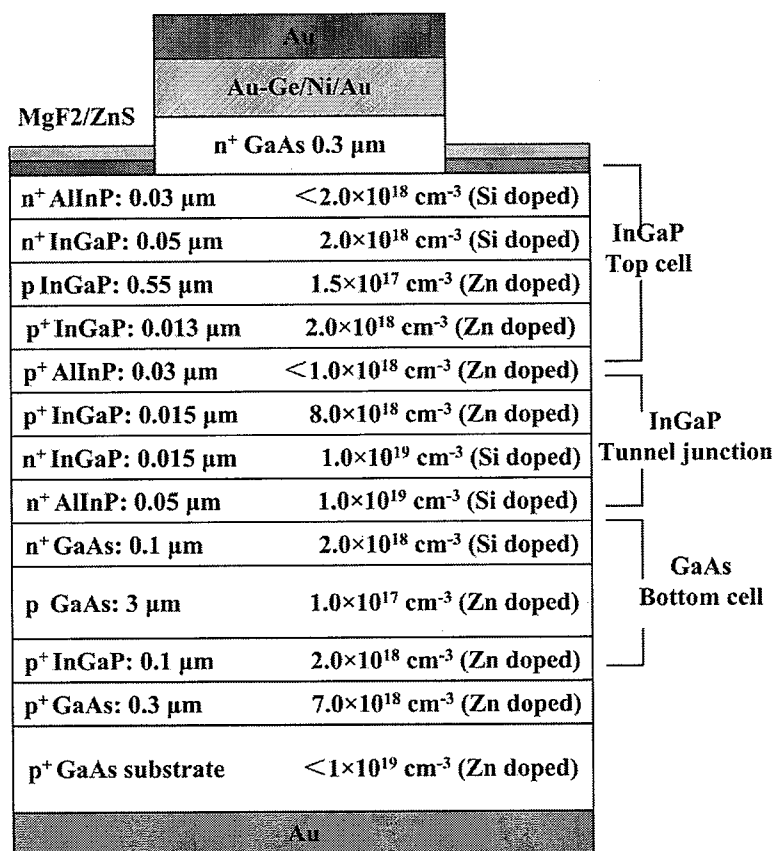
III-V 族多结叠层太阳电池结构是将多个不同带隙的子电池按照其带隙宽度大小由上而下叠层起来,选择性地吸收不同波段的太阳光。与单结太阳电池相比,多结太阳电池可以拓宽吸收光谱,将更多的光能转换成电能,如图 1-10 所示。理论计算结果表明,多结叠层太阳电池随着电池结数不断增加,其可获得的理论光电转换效率不断提高,如图 1-11 所示^[22]。

1979 年, S.M.Bedair 等人首次采用液相外延(LPE)技术生长了 AlGaAs/GaAs 双结太阳电池^[23]。

1988 年, B.Chung 等人采用 MOCVD 技术生长了 AlGaAs/GaAs 双结太阳电池, 其在 AM0 和 AM1.5 光谱下的转换效率分别达到了 22.3%和 23.9%^[24]。

1997 年, 日本能源公司的 T.Takamoto 等人报道了采用 InGaP 隧穿结取代 GaAs 隧穿结, 并将隧穿结生长于高掺杂的 AlInP 层之间, 如图 1-12 所示, GaInP/GaAs 双结叠层电池在 AM1.5 光谱下的光电转换效率为 30.28%^[25]。

图 1-10 多结太阳能电池分段吸收太阳光谱示意图^[22]图 1-11 AM1.5 光谱下，叠层电池效率随子电池数目变化关系曲线^[22]

图 1-12 InGaP/GaAs 双结叠层电池结构示意图^[25]

科学家们通过不断地提高 III-V 族化合物半导体电池材料的质量、设计优化器件结构和改进器件制作工艺来逐渐提高太阳电池的光电转换效率, 目前该类电池在 1026 个太阳下的转换效率已达到 32.6%^[26]。此后, 国内外很多研究机构, 例如德国 Fraunhofer ISE、美国 NREL、日本 Sharp 公司、中科院苏州纳米所等将更多目光投入到以两结为基础的多结太阳电池上, 研究如何提高多结叠层太阳电池的转换效率。多结叠层太阳电池中各子电池采用隧穿结串联的方式连接, 但由于受串联结构电流匹配的限制, 电池中的电流由光生电流最小($I_{\min}$)的子电池决定, 其余各子电池大于 $I_{\min}$ 的电流将被损失掉, 这会降低电池的转换效率。目前, 多结电池的设计主要基于以下两种考虑:

1. 优先考虑晶格匹配, 将电流匹配放在次要位置。GaAs 晶格常数与 Ge 晶格常数非常接近, 在 GaAs 中加入很少量组分的 In 便可实现在 Ge 衬底上晶格匹配的外延生长。晶格匹配电池的最大优势是各子电池之间由于晶格匹配可以获得位错密度小、非辐射复合中心密度低的高质量外延层材料。

2000 年, Boeing-Spectrolab 报道了在 372 倍聚光条件下测得的晶格匹配的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ 三结叠层电池的光电转换效率为 32.4%^[27]。

2005 年, Sharp 公司报道了 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}/\text{In}_{0.01}\text{GaAs}/\text{Ge}$ 三结太阳电池在 400 倍聚光条件下的转换效率超过了 36%^[28]。

然而, 晶格匹配三结电池中的 Ge 电池禁带宽度小, 可覆盖的光谱较宽, 其短路电流最大可达到另外两结电池的 2 倍。由于受串联结构电流匹配的限制, Ge 电池对应的太阳光谱能量没有被充分利用而损失一部分光生载流子, 该三结电池的效率还有改进的空间。在 GaAs 和 Ge 电池中间插入一带隙为 1.0 eV 的电池材料, 在保持短路电流不变的情况下, 开路电压可提高约 0.6 V, 一个太阳下的转换效率相比于原来的三结电池可提高约 20%。InGaAsN 和 GaAsNBi 材料既可以满足晶格匹配又具有 1.0 eV 的带隙, 然而其较高的缺陷密度会降低载流子的寿命及扩散长度而降低电流输出, 使得用 InGaAsN 和 GaAsNBi 制作的太阳电池转换效率远远低于预期^[29-31]。Solar junction 生长的 GaInP/InGaAs/InGaAs/Ge 四结太阳电池在 400~600 倍聚光条件下的光电转换效率为 43.5%^[32]。

2. 优先考虑光电流匹配而将晶格匹配放在次要位置(晶格异变太阳电池)。2005 年起, 国际上很多研究小组开始投入晶格异变太阳电池结构的研究^[32-36], 主要采用两条技术路线:

(1). 通过晶片键合的方式将晶格失配电池串联在一起, 实现理想的带隙组合。键合技术是通过物理和化学方法将两个或多个晶圆连接在一起, 可以解决晶格失配问题。

2012 年, Jae Cheol Shin 等人将 $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ 纳米线键合到 Si 上制成太阳电池^[37]。

2014 年, 德国 Fraunhofer ISE 报道了通过外延加键合方法制备的 $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.16}\text{In}_{0.84}\text{As}_{0.31}\text{P}_{0.69}/\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 四结太阳电池在 AM1.5D 光谱, 297 倍聚光条件下的开路电压为 3.302 V, 短路电流密度为 12.42 mA/cm², 填充因子为 84.1%, 光电转换效率为 44.7%^[38]。

2014 年, 美国 NREL 报道了外延加键合技术制备的五结太阳电池 (2.17/1.68/1.40/1.06/0.73 eV) 在 AM1.5 光谱下的开路电压为 4.7670 V, 短路电流为 9.4071 mA, 填充因子为 85.2%, 光电转换效率为 38.83%^[39]。

2016 年, 德国 Fraunhofer ISE 报道了在 340 倍聚光条件下, 通过外延加键合技术制备的 GaInP/GaAs/GaInAsP/GaInAs 四结太阳电池的效率为 46.3%, 是目前为止最高的聚光电池转换效率。与传统聚光系统所使用的菲涅尔透镜聚光系统不同, Fraunhofer ISE 采用的是消除色差的全玻璃透镜, 如图 1-13 所示, 该透镜的光学效率可超过 95%, 提高了聚光电池系统的效率^[40]。

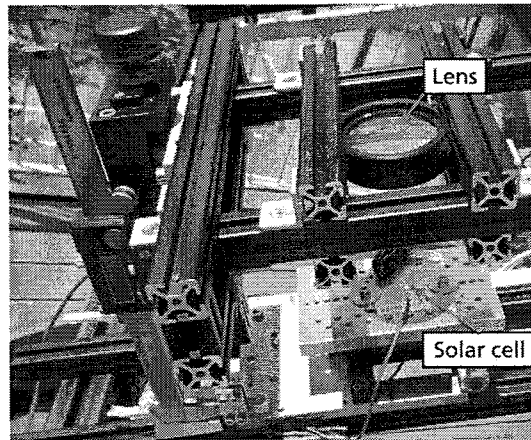


图 1-13 Fraunhofer ISE 采用消色差全玻璃透镜的聚光型发电系统示意图^[40]

通过外延加键合方法制备晶格异变多结电池被认为是具有潜力的途径之一^[41,42]。然而, 键合技术需要在一定的温度下进行, 这会造成杂质很容易扩散而降低材料的电学性质; 键合过程中要对晶片施加一定的压力, 极易造成晶片破碎。此外, 晶片键合太阳电池会受到键合界面的光学损耗和串联电阻问题的困扰, 对键合工艺技术要求较高, 难以达到理想的转换效率。

(2). 采用晶格异变技术生长多结叠层太阳电池。

晶格异变技术是在两个晶格失配的子电池间插入晶格异变过渡层将两者连接, 实现材料晶格常数的过渡。晶格异变过渡层在弛豫晶格失配应力的同时阻挡位错向器件有源区的延伸。

晶格异变技术已受到欧美、日本等国研究人员的广泛关注^[43-46]。20 世纪 50 年代, Kroemer 等人首次采用晶格异变缓冲层在 Ge 衬底上生长了 SiGe 晶体管^[47]。到 70、80 年代, 该技术已应用于在 GaAs 衬底上生长了 InAs 外延层^[48]和在 Si 衬底上生长了室温下可连续激射的 1.3 μm 激光器, 但其阈值电流很高、效率很低^[49]。GaAs 基器件具有工作电压高、功率高且适合大规模生产等优点, 但难以

获得高频器件。InP 基器件具有较高的截止频率和增益，但其工作电压低、功率低且成本较高，难以大规模生产。为了集成 GaAs 基和 InP 基器件的优势，人们开展了在 GaAs 衬底上采用晶格异变技术生长的高电子迁移率晶体管(HEMT)和异质结双极晶体管(HBT)的研究^[50, 51]。此外，晶格异变技术还被成功应用于发光二极管^[52]、激光器^[53]和 InGaAs 热光伏电池^[54]中。

应用于晶格异变器件的过渡层主要有三种结构：

一是组分连续变化过渡层。通过过渡层组分的连续变化实现晶格由衬底向外延层的过渡，如图 1-14 所示。可以通过设计优化过渡层组分的渐变速率来降低外延层的穿透位错密度。麻省理工学院的 Fitzgerald 研究团队在偏向(111)A 6°的 GaAs 衬底上采用组分线性变化的 GaAsSb 过渡层生长的 InP 外延层中穿透位错密度为 $2.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，实验测试结果如图 1-15 所示^[55]。

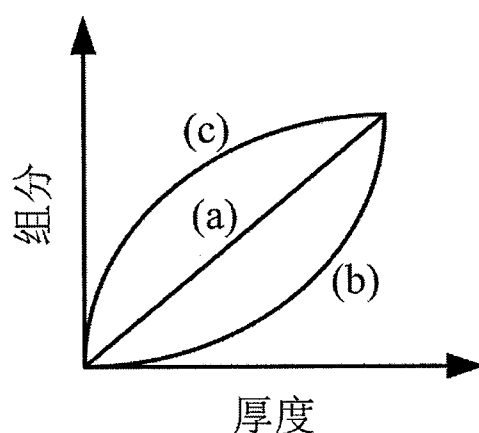


图 1-14 组分连续变化过渡层示意图(a)组分线性变化；(b)、(c)组分非线性变化

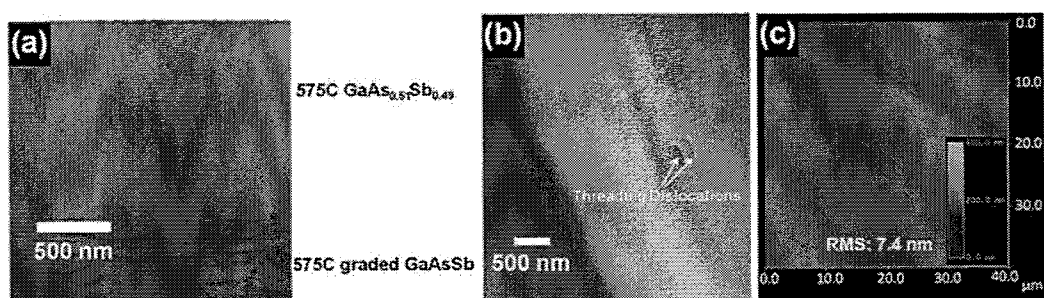


图 1-15 采用组分线性变化 GaAsSb 过渡层生长的 InP/GaAs 外延层的(a)XTEM, (b)PVTEM 和(c)AFM 测试结果^[55]

二是组分步进过渡层。通过步进方式改变过渡层的组分实现晶格常数由衬底向目标外延层的过渡，如图 1-16 所示。此过渡层存在较多界面可以减少位错的相互作用造成的位错钉扎；层与层间的界面不仅使应力逐渐得到释放，而且可以阻挡穿透位错的向上延伸使其更多地沿界面滑移，最终降低外延层的穿透位错密度。Adam Jandl 等人在 InP 衬底上采用组分步进的 InAsP 过渡层生长的 $\text{InAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}$ 外延层， $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ 测试范围的表面粗糙度为 1.7 nm，穿透位错密度为 $1.01 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，XTEM 测试结果如图 1-17 所示^[56]。

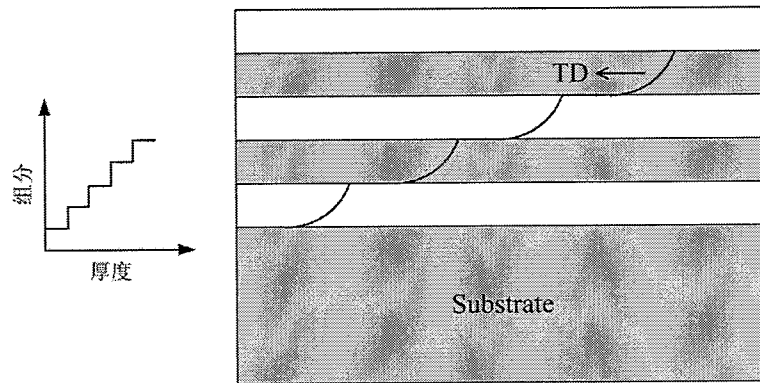


图 1-16 组分步进变化过渡层示意图

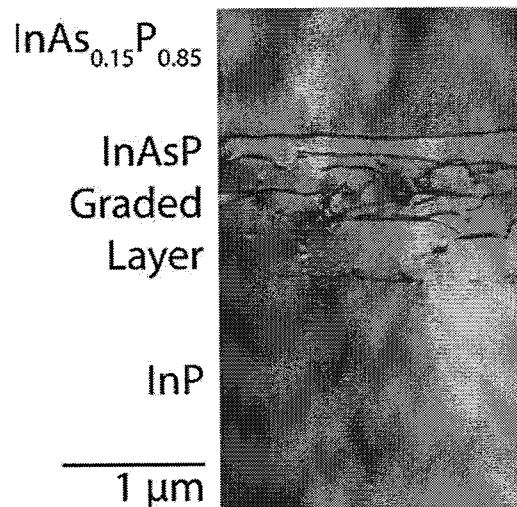


图 1-17 InP 衬底上生长的组分步进 InAsP 过渡层的 XTEM 图像^[56]

三是应变超晶格过渡层。通过生长超晶格结构实现衬底与外延层的晶格失配过渡。应变超晶格引入的应力场会通过与穿透位错的相互作用使位错线弯曲或折

断将位错限制在超晶格结构中,可以有效地阻挡穿透位错的向上延伸,进而提高外延层的晶体质量。应变超晶格技术广泛应用于 GaAs/Si 或 InP/GaAs 晶格异变外延层的生长中^[57-59]。1985 年,Shiro SAKAI 等人已经在 Si 衬底上采用 GaP/GaAsP 和 GaAsP/GaAs 异变超晶格过渡层生长了 AlGaAs/GaAs 双异质结激光器,结构如图 1-18 所示^[60]。

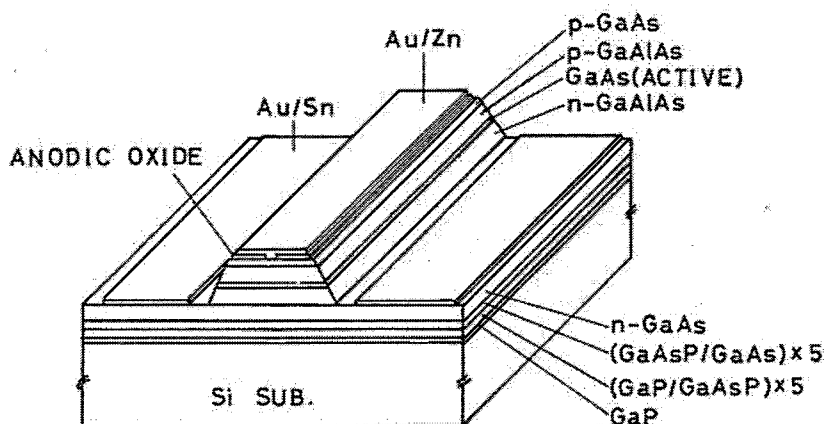


图 1-18 Si 基生长的 AlGaAs/GaAs 双异质结激光器结构示意图^[60]

1.4 晶格异变技术在太阳能电池中的应用

2005 年,美国 NREL 利用 MOCVD 生长技术在 GaAs 衬底上采用 n-GaInP 过渡层、倒置生长了晶格异变 $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}/\text{In}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}$ (1.87/1.42/1.0 eV) 三结太阳能电池,测得在 AM1.5 光谱、10 倍聚光条件下的光电转换效率为 37.9%^[61]。该类电池采用倒置生长技术,即首先在 GaAs 衬底上生长 GaInP 顶电池,然后生长 GaAs 中间电池和晶格异变 GaInP 过渡层,最后生长 InGaAs 底电池;最终采用衬底剥离技术将整个电池结构与衬底剥离、翻转并与价格便宜的 Si、玻璃等支撑衬底结合制成电池。在制备过程中剥离的 GaAs 衬底可以被重复利用,在一定程度上可以降低电池的制造成本。

2007 年,美国 Boeing Spectrolab 报道在 Ge 衬底上生长晶格失配 $\text{Ga}_{0.44}\text{In}_{0.56}\text{P}/\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}/\text{Ge}$ (1.8/1.29/0.66 eV) 三结太阳能电池在 AM1.5D 光谱、240 倍聚光条件下的光电转换效率为 40.7%^[62]。

2009 年,德国 Fraunhofer ISE 采用 InGaAs 作为晶格异变过渡层,在 Ge 衬

底上正装生长了 $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{Ge}$ (1.67/1.18/0.66 eV) 晶格失配三结太阳能电池, 在 AM1.5 光谱、454 倍聚光条件下的效率为 42.3%^[35]。

2009 年, 日本夏普公司倒置生长的晶格异变 $\text{GaInP}(1.89\text{eV})/\text{GaAs}(1.42\text{eV})/\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(1.02\text{eV})$ 三结太阳能电池在一个太阳下的光电转换效率达到 35.8%^[36]。

2010 年, 美国 Emcore 公司制备的 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 晶格异变 $\text{GaInP}(1.9\text{eV})/\text{GaAs}(1.42\text{eV})/\text{InGaAs}(1.0\text{eV})/\text{InGaAs}(0.7\text{eV})$ 四结太阳能电池, 在 AM0 光谱下测试的开路电压为 3.246 V, 短路电流为 67.1 mA, 填充因子为 84.2%, 光电转换效率为 33.9%, 电池结构如图 1-19 所示^[63]。

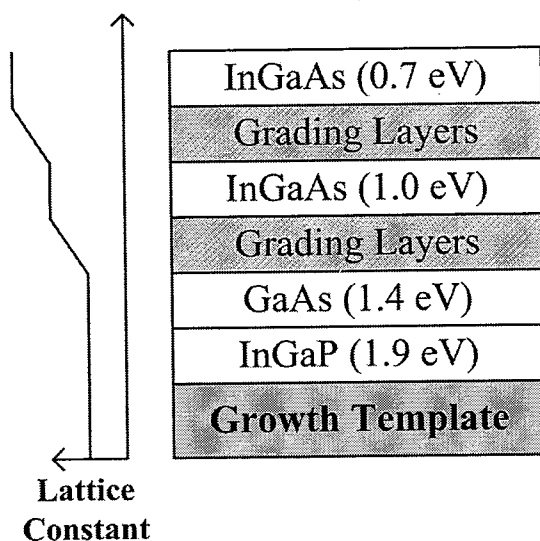
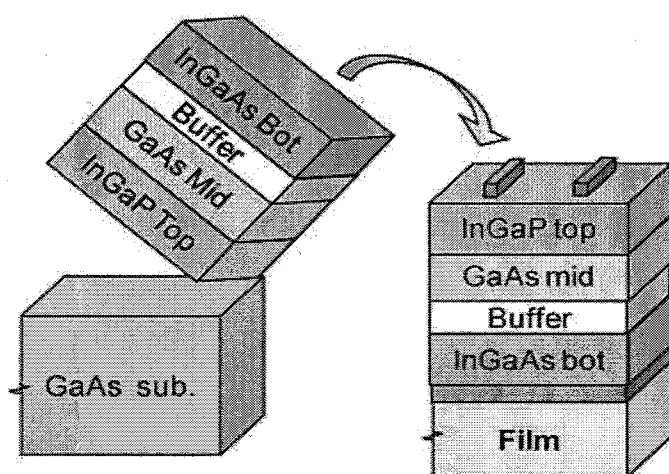


图 1-19 四结太阳能电池结构示意图^[63]

2013 年, 日本 Sharp 公司采用倒装方式生长制备的面积为 0.1625 cm^2 的 $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{InGaAs}(1.88/1.43/0.98\text{eV})$ 三结太阳能电池, 如图 1-20 所示。通过在 pn 结中引入 i 层, 并在 AM1.5G 光谱、302 倍聚光条件下测得的效率为 44.4%, 开路电压为 3.555V, 短路电流为 714.8 mA, 填充因子为 87.2%^[64]。

图 1-20 GaInP/GaAs/InGaAs 三结太阳能电池结构示意图^[64]表 1-1 不同带隙组合的多结太阳能电池的光电转换效率($T=300\text{ K}$)^[65]

结数	效率(%)	Eg1(eV)	Eg2(eV)	Eg3(eV)	Eg4(eV)	电池材料
2	47.2	1.57	0.93			-
3	53.0	1.83	1.34	0.93		-
3	53.0	1.75	1.18	0.70		-
3	47.5	1.85	1.40	0.67		GaInP/GaAs/Ge
3	52.5	1.75	1.18	0.67		Ge 基电池
4	56.8	1.94	1.44	1.04	0.70	GaInP/GaAs/In-GaAsP/InGaAs
4	55.8	2.04	1.57	1.21	0.92	-

表 1-1 为根据 Shockley-Quisser 模型计算得到的多结电池的最优带隙组合^[65]。带隙组合为 1.94/1.44/1.04/0.7 eV 的四结太阳能电池 GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 可以高效地吸收转换太阳光, 在一个太阳下的转换效率可超过 56%。该四结电池中 GaAs 基子电池(GaInP/GaAs)与 InP 基子电池(InGaAsP/InGaAs)之间存在 3.8% 的晶格失配, 如此大的晶格失配会导致较高的位错密度, 进而增加光生载流子的非辐射复合、降低电池效率。如何实现 GaAs 到 InP 基子电池的晶格过渡成为该类电池生长过程中的一个难点, 同时也是提高该类电池效率的关键所在。为发挥

GaAs 和 InP 基电池的优势, 人们开展了对晶格失配太阳能电池的研究^[63, 66, 67]。

晶格异变 GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 四结太阳能电池将太阳光谱分为了 4 个部分, 其中 GaInP 顶电池主要吸收波长为 670 nm 以下的太阳光子, GaAs 子电池主要吸收波长为 670 nm~870 nm 间的太阳光子, InGaAsP 子电池主要吸收 870 nm~1192 nm 波段的太阳光子, InGaAs 底电池主要吸收 1192 nm~1850 nm 波段的太阳光子。因此, 选择的晶格异变过渡层材料必须保证带隙宽度大于 GaAs 子电池的 1.42 eV, 以保证不吸收 InGaAsP 和 InGaAs 电池所对应的太阳光谱。图 1-16 为常用 III-V 族化合物半导体的晶格常数和带隙图。由图所示, 满足上述带隙及晶格要求可以应用在该失配电池中的过渡层材料包括 (Al)GaInP、Al(Ga)InAs 体系。由于 Al(Ga)InAs 材料具有相对较大的禁带宽度, 同时可以通过调整组分实现其晶格常数由 GaAs 向 InP 的过渡, 因此采用 AlGaInAs 材料作为我们的晶格异变过渡层。

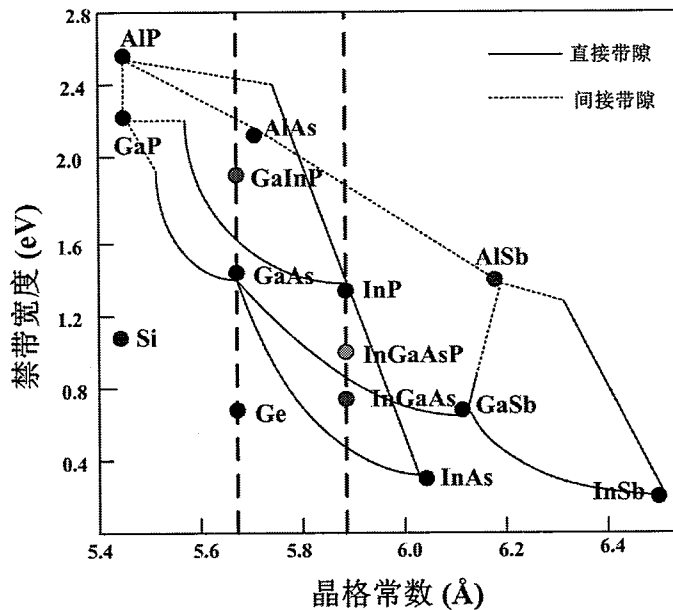


图 1-21 常用 III-V 族化合物半导体的晶格常数和带隙关系图

1.5 本论文研究目的及安排

本论文开展了对晶格异变技术的研究, 采用 AlGaInAs 过渡层实现了由 GaAs 向 InP 晶格常数的过渡并在 GaAs 衬底上生长了晶格异变 InGaAs 单结电池。主要安排如下:

第一章 太阳电池的研究背景及现状。介绍了太阳电池的分类,包括晶硅电池、薄膜电池、染料敏化电池以及钙钛矿电池等的发电原理、发展现状以及面临的困难及挑战;介绍了太阳光谱的定义及使用范围并定性讨论了太阳电池效率损失的原因以及本论文的内容研究及意义。

第二章 材料生长技术和本论文所采用的测试表征方法。介绍了包括MOCVD生长设备和晶格异变材料外延生长的基本原理;介绍了材料和器件分析表征所涉及到的高分辨X射线衍射仪(HR XRD)、原子力显微镜(AFM)、光致发光(PL)、透射电子显微镜(TEM)以及电池的电流-电压(I-V)特性和外量子效率(EQE)测试的原理。

第三章 研究了在GaAs衬底上通过AlGaInAs过渡层生长的InP外延层的特性。重点分析了不同偏角衬底上生长不同结构的AlGaInAs过渡层对InP材料的晶体质量、发光特性和表面粗糙度的影响;同时研究了AlGaInAs回调层对 α 型和 β 型位错运动的影响。

第四章 研究了掺杂对AlGaInAs过渡层中应力弛豫的影响。重点分析了掺杂剂Si和Zn对InP/AlGaInAs过渡层的晶体质量及位错滑移的影响。

第五章 研究了GaAs衬底上生长的晶格失配InGaAs单结太阳电池以及器件的电学特性,分析了电池性能较差的原因。

第六章 总结与展望 概括了本文取得的研究成果,并指出了其中的一些不足以及未来的研究方向。

第二章 金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术及材料表征方法

从第一支半导体二极管诞生至今,已经发展了多种外延技术,主要包括:1963年问世的液相外延(LPE)技术;1968年出现的金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术和19世纪70年代初发展起来的分子束外延(MBE)生长技术。MBE^[68-70]和MOCVD^[71]这两种方法可以制备超晶格材料、二维量子阱、半导体超薄层等低维结构,在半导体材料生长中具有划时代的意义。此外,MOCVD技术目前已经获得广泛应用,成为制备半导体激光器、发光二极管、太阳电池以及高频、高速电子器件的重要方法。

本章主要介绍了本论文研究工作中所使用的AIXTRON 200/4 MOCVD生长系统,并简要介绍了外延薄膜生长的原理、薄膜中的应力和应变以及实验中用到的材料表征方法。

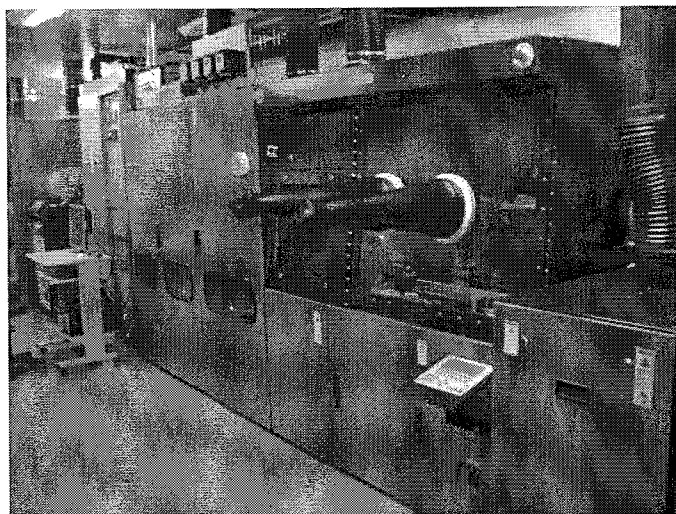


图 2-1 AIXTRON 200/4 外延生长设备

2.1 AIXTRON 200/4 MOCVD 生长系统简介

我们所使用的 MOCVD 外延生长设备主要包括计算机控制系统、气体输送系统、反应室系统以及尾气处理系统。该设备配备的 III 族源为 TMGa、TMAI 和 TMIIn, V 族源为 AsH₃ 和 PH₃; 掺杂源有 SiH₄、DMZn、CBr₄ 和 Cp₂Mg 等, 载气为高纯度 H₂。

2.1.1 MOCVD 外延生长设备简介

MOCVD 外延生长过程是由计算机控制进行的。操作人员根据外延薄膜的组分、厚度编写相应的生长程序，生长时调用这些程序控制生长温度、管路中源的流量等，通过各种源阀门间的切换，依次将不同的源输送到反应室完成材料的生长。生长的同时对程序设定的参数进行实时修正，对生长的控制更加灵活。通过计算机也可以记录外延生长中的参数，便于分析不同参数对材料生长质量的影响。

源材料输运系统的功能是将各种反应剂输运到反应室内，通过精确控制反应剂的流量、送入时间和顺序以及流过反应室的总气体流速等生长特定组分、厚度和结构的外延层。源材料输运系统主要包括载气供应系统、氢化物供应系统、MO 源供应子系统和特殊设计的生长/放空多路组合阀等。

载气供应系统的主要功能是载气携带反应剂输运到反应室，常用的载气主要为氢气(H_2)和氮气(N_2)。MOCVD 生长系统使用的载气需要很高的纯度，采用 H_2 作为载气。氢气易于提纯且具有还原性成为最广泛使用的载气。氢气提纯通常用钯合金扩散纯化器，利用在 300~400 °C 下只有氢气能够扩散通过钯合金，将氢气中的杂质，例如氧气、一氧化碳、氮气、二氧化碳、水和所有碳氢化合物的体积分数都降到 < 1 ppb (parts per billion)。此外，在装卸衬底、更换源瓶或维修设备打开系统前，采用惰性气体氮气置换系统中的氢气。氮气的提纯则主要采用物理或化学吸附型纯化器。

砷磷化合物 MOCVD 生长系统中氢化物主要包含砷烷(AsH_3)、磷烷(PH_3)和硅烷(SiH_4)。氢化物供应子系统主要采用标准管路和双稀释管路两种。标准管路主要用于大流量氢化物，如 AsH_3 和 PH_3 以及不需要进一步稀释的掺杂气体。在标准管路中，存储在高压钢瓶中的氢化物经减压阀进入三通阀，该三通阀的另一入口与氢气管路相连，三通阀的出口经过质量流量控制器(mass flow controller, MFC)进入生长/放空多路组合阀，选择进入反应室或者放空。

双稀释管路主要应用于低浓度氢化物掺杂剂，如 SiH_4 。在双稀释管路中，来自第一支 MFC1 的氢化物经过第二支 MFC2 的氢气稀释后形成混合气体，其中仅有一部分混合气体通过 MFC3 进行流量控制，并经过生长/放空多路阀门进入反应室，其余混合气体通过电子压力控制器放空。

我们的 AIXTRON 200/4 MOCVD 外延生长设备采用低压水平反应室，如图 2-2 所示，该水平反应室主要包括圆形石英外管、矩形石英内管、石墨基座、加热器和温度传感器等。该低压水平反应室可以放置三片 2 英寸衬底，内外管之间通入氢气，以保持外管的清洁透明。为抑制 III 族源和 V 族源之间的预反应，将它们分别输入反应室，流经衬底后从尾端下方流出。由于 III-V 族化合物半导体的 V 族元素具有较高的蒸气压，通常进入反应室时，V 族氢化物的气流靠近衬底以抑制衬底在高温下分解。外延生长时采用三组红外辐射灯管对反应室进行非接触式加热，灯管位于石英外管下方区域，避免了加热设备对材料的污染。反应室中在一个石墨基座主盘上放置了三个石墨转盘，相应地放置三个两英寸衬底。材料生长时，衬底在随着基座主盘公转的同时也随着石墨盘自转，这种旋转方式有利于减少反应物的沿程损耗和热对流涡旋等造成的材料生长不均匀，通过进入托盘下面的螺旋沟纹的氢气流推动石墨盘旋转。低压水平反应室容易获得组分和厚度均匀性较好的外延层并可以改善界面的陡峭程度。

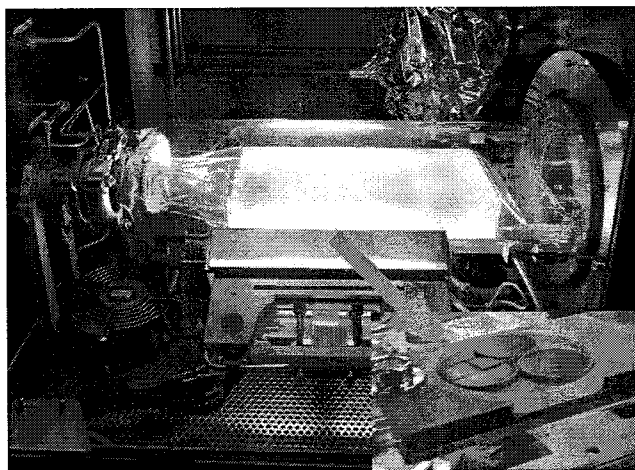


图 2-2 AIXTRON 200/4 的水平反应室

2.1.2 尾气处理系统简介

材料生长所使用的 III 族源有 TMGa、TMAI 和 TMIIn, V 族源有 AsH₃ 和 PH₃。掺杂源有 SiH₄、DMZn、CBr₄ 和 Cp₂Mg 等。由于使用的氢化物 AsH₃、PH₃ 等毒性较大，在排放前必须经过无害化处理，将其浓度降到安全标准范围内。为此，系统配备了湿法化学反应式的尾气处理器，如图 2-3 所示。这种尾气处理器由储

液槽、喷淋塔和循环泵等组成，将尾气通过尾气处理器的喷淋塔进行化学反应中和处理。

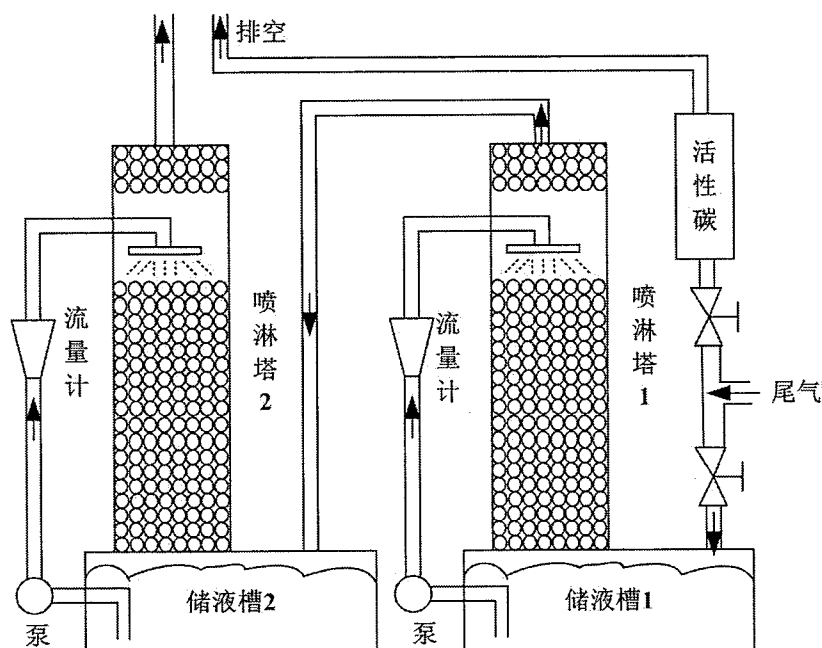


图 2-3 MOCVD 尾气处理系统

如图 2-3 的尾气处理器系统包含两个过滤器以串联的方式连接。第一级过滤器使用浓硫酸和 NaBrO_3 配置的酸性溶液，第二级过滤器采用 NaOH 配制的碱性溶液。尾气经过配置酸性溶液的第一级处理后， AsH_3 、 PH_3 通过化学反应生成相应的砷酸、亚砷酸根以及磷酸、亚磷酸根。第二级过滤器系统可以对第一级过滤器系统产生的酸性物质进行中和。使用时，酸侧溶液随着化学反应的进行浓度会逐渐降低，同时生成物浓度增加到一定程度也会饱和并结晶析出。因此，平时需要注意及时更换溶液以保证对有害气体的充分处理。

2.1.3 MOCVD 外延生长模式

外延生长过程实际上就是生长基元(原子、离子或简单分子)从气相不断并入晶格格点的过程。薄膜生长可分为岛状生长模式、层状生长模式和中间生长模式，图 2-4 为三种模式的截面示意图。

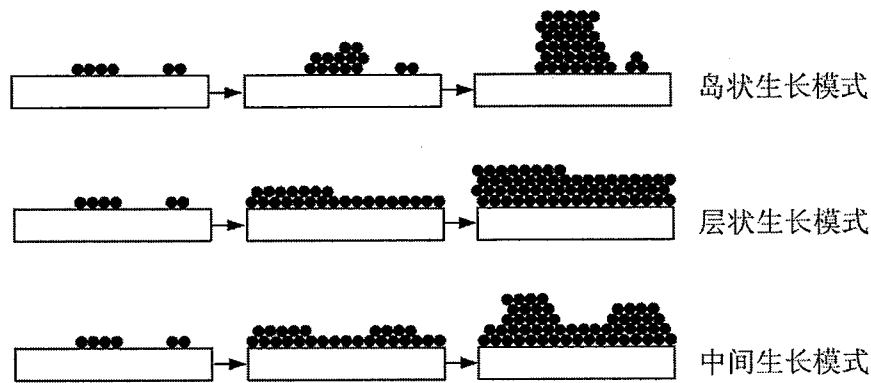


图 2-4 薄膜三种生长模式示意图

层状生长模式，又称为 Frank-Van der Merwe 生长模式或成核生长模式，经常发生于晶格匹配或失配比较小且衬底与外延层间键能较高的材料中。当衬底表面自由能 σ_s 大于界面能 σ_i 与外延层的表面自由能 σ_f 之和($\sigma_s > \sigma_f + \sigma_i$)时，外延层以二维成核或层状模式生长，体系的总表面自由能降低。换言之，外延层与衬底浸润，在衬底表面先进行二维成核再扩展成层，一层生长完毕后才会长下一层，层状生长是一种逐层晶体生长模式。采用该生长模式得到的外延薄膜表面光滑并具有较好的晶体质量。

岛状生长模式，又称 Volmer-Weber 生长模式。当外延层与衬底存在较大的晶格失配时，衬底表面自由能 σ_s 小于界面能 σ_i 与外延层的表面自由能 σ_f 之和($\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i$)，并且衬底与外延层间的键能低，使得外延层在衬底表面不能形成浸润层而形成许多三维小岛。随着生长的进行，这些小岛长大成为柱状岛，然后彼此汇聚，最终形成表面粗糙的连续膜。因此，外延生长中要尽量避免岛状生长。

中间生长模式(层-岛生长模式)，又称 Stranski-Krdstanow 生长模式。在晶格失配体系中，衬底表面自由能 σ_s 大于界面能 σ_i 和外延层表面自由能 σ_f 之和($\sigma_s > \sigma_f + \sigma_i$)时，其中界面能较小。因此在外延生长的初始阶段，材料浸润衬底，表面先形成层状生长模式并随着厚度的增加，生长模式转变为岛状生长模式。

比较这三种生长方式，材料以层状模式生长得到的外延层界面平坦、表面光滑，层状生长模式是高质量外延层薄膜的理想生长模式；而以其它两种模式生长的外延层表面均出现岛状结构，外延层表面比较粗糙。

2.2 位错介绍

1934 年 Taylor, Orowan 和 Polanyi 等人几乎同时提出了晶体中位错的概念。他们认为, 晶体中某些原子发生滑移是通过位错进行的。位错属于晶体中的一种线缺陷, 是滑移区域与未滑移区域在滑移面上的分界线。20 世纪 50 年代后, 随着电子显微分析技术的发展, 位错模型才为实验所证实, 位错理论有了进一步的发展。

位错具有以下几个特点: (1). 位错线, 实际上是有一定宽度的管道; (2). 位错线是闭合的, 或终止于晶体表面或晶粒间界, 或与其它位错相交, 不能单独终止于晶体内部; (3). 位错线(环)将晶体变形与未变形区域分开; (4). 位错管道内或附近是应力集中区, 管道内原子平均能量比其它区域大很多。

2.2.1 位错的滑移

晶体受力发生塑性形变一般是通过位错滑移进行的, 即晶体中相邻两部分在切应力作用下沿着一定的晶面和晶向发生相对滑动, 最终在晶体表面上出现明显的滑移痕迹即位错线, 也就是说位错的滑移运动始终伴随着晶体的滑移。这个特定的晶面和晶向叫滑移面和滑移方向。要使位错滑移, 这个外加应力必须在滑移面和滑移方向上有剪切应力分量——分切应力。

通常用伯格斯矢量(Burgers Vector) $\mathbf{b}$ 来描述位错的滑移方向以及大小。位错的滑移应具备三个要素: 外加分切应力、滑移面和滑移方向。位错的滑移面由位错的 Burgers 矢量 $\mathbf{b}$ 和位错线矢量 $\mathbf{l}$ 共同决定的。同时, 位错可以根据 $\mathbf{b}$ 和 $\mathbf{l}$ 的关系分为: 刃位错, $\mathbf{b} \perp \mathbf{l}$; 螺位错, $\mathbf{b} \parallel \mathbf{l}$; 混合型位错, $\mathbf{b}$ 与 $\mathbf{l}$ 既不平行, 也不垂直, 当 $\mathbf{b}$ 与 $\mathbf{l}$ 的夹角为 60° (或 30°)时, 该混合型位错就是常见的 60° (或 30°)位错。

原子密度最大或较大且面间距较大的晶面才可作为滑移面, 同样, 滑移方向也是原子线密度最大或较大的晶向。表 2-1 列出了闪锌矿结构晶体中低指数晶面的原子面密度、面间距和晶向上的原子线密度。如表 2-1 所示, 闪锌矿结构晶体中, $\{111\}$ 晶面的原子密度最大, 同时 $\langle 110 \rangle$ 晶向原子线密度最大, 所以该类结构半导体的位错滑移系统为 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 体系。

表 2-1 闪锌矿结构晶体中不同晶面和晶向的原子密度

晶面	原子数/ a^2	面间距/ a	晶向	原子数/ a
{111}	3.46	0.41	$\langle 110 \rangle$	1.41
{110}	2.83	0.35	$\langle 111 \rangle$	1.15
{100}	2	0.25	$\langle 100 \rangle$	1
			$\langle 112 \rangle$	1.22

2.2.2 位错的起源

晶格异变外延材料生长过程中,参与应力释放的失配位错主要来源于以下几个原因:

(1). 穿透位错引发失配位错。在外延生长过程中,穿透位错在失配应力作用下随膜厚的增加不断滑移延伸,最终截止于表面或边界,并在界面留下一段失配位错,如图 2-5 所示。

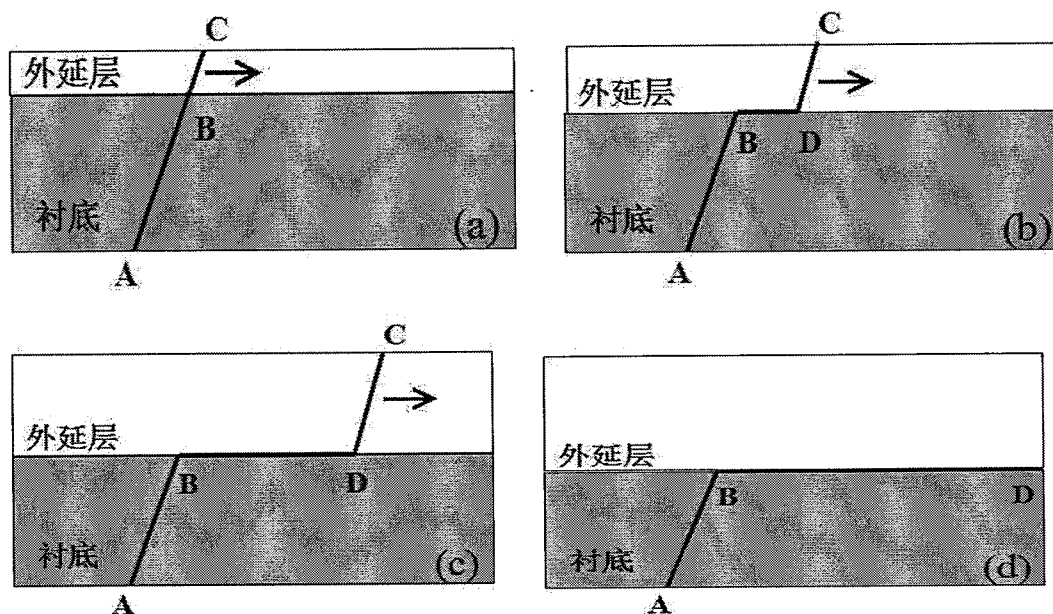


图 2-5 穿透位错产生失配位错示意图

(2). 表面位错源。在外延膜表面,如果存在斑点,会产生晶格异变区而可能成为位错源,如图 2-6 所示。表面晶格异变区的周围可能产生位错环或位错半环;在晶格失配应力的作用下,位错环或半环开始向晶体内部滑移,产生位错增殖;

当位错到达界面受阻时，会在界面上留下失配位错线段；在位错滑移时，若遇到另外的疵点，它会绕行。

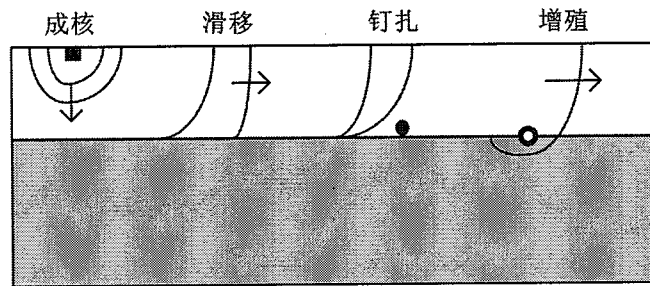


图 2-6 表面位错源示意图

(3). 衬底边缘和表面机械损伤形成位错源。若衬底边缘和表面存在机械损伤(破损划痕和损伤残留)也可能形成位错源。在外延生长过程中会引发位错滑移并在界面留下失配位错网格。

2.2.3 薄膜中的应力和应变

晶格异变外延材料生长的初始阶段，外延层与衬底处于完全共格状态，外延膜在晶格失配应力作用下产生应变，此时，晶格失配应力所做的功为弹性能，也称为共格能；随着生长的进行，共格能随外延层厚度 h 的增加线性增加，这导致系统总自由能增加而处于亚稳态，从而促使外延层产生位错以降低自由能。在应变小于 10^{-2} 的情况下，界面处产生的刃型失配位错网格可以有效降低共格能。此时，刃型位错的伯格斯矢量 $\mathbf{b}$ 和位错线矢量 $\mathbf{l}$ 均在生长面内。对于 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 滑移系统而言，作用于刃位错上的应力为零不可能产生滑移，而界面内的螺位错对弛豫没有贡献，不能降低共格能。因此，只能通过那些伯格斯矢量具有面内分量的混合位错来降低共格能。

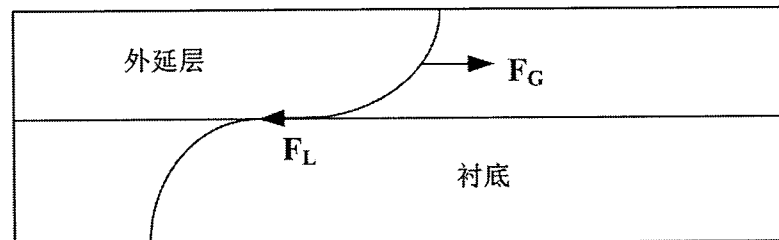


图 2-7 Matthews and Blakeslee 力平衡模型原理图

根据 Matthews and Blakeslee 力学平衡模型^[72], 当外延层厚度超过临界厚度时, 衬底的穿透位错在外延层生长过程中会在界面处产生一定数量的失配位错, 如图 2-7 所示, 作用在位错滑移面的分解剪切应力(RSS):

$$\sigma_{res} = \sigma \cos \lambda \cos \Phi \quad (2.2)$$

其中, σ 为滑移面内应力, λ 为滑移系统伯格矢量方向与生长面上垂直于滑移面和生长面交界线方向的夹角, Φ 是界面与滑移面夹角的余角, 作用在位错上的滑移力为:

$$F_G = \sigma_{res} b h / \cos \Phi = \sigma_{//} b h \cos \lambda \quad (2.3)$$

其中, h 为外延层厚度, b 为伯格矢量大小。假设半导体各向同性, 则面内应力:

$$\sigma_{//} = \frac{2G(1+\nu)}{(1-\nu)} = \frac{2G(1+\nu)}{(1-\nu)} f \quad (2.4)$$

上式中 f 为失配应力, G 为材料的剪切模量, ν 为泊松比, 联合(2.3)和(2.4)式得到作用在位错上的滑移力:

$$F_G = \frac{2Gb f h (1+\nu) \cos \lambda}{(1-\nu)} \quad (2.5)$$

位错失配分量为:

$$F_L = \frac{Gb(1-\nu \cos^2 \alpha)}{4\pi(1-\nu)} [\ln(h/b) + 1] \quad (2.6)$$

根据力学模型 $F_G = F_L$, 得到外延层的临界厚度为:

$$h_c = \frac{b(1-\nu \cos^2 \alpha) [\ln(h_c/b) + 1]}{8\pi |f| (1+\nu) \cos \lambda} \quad (2.7)$$

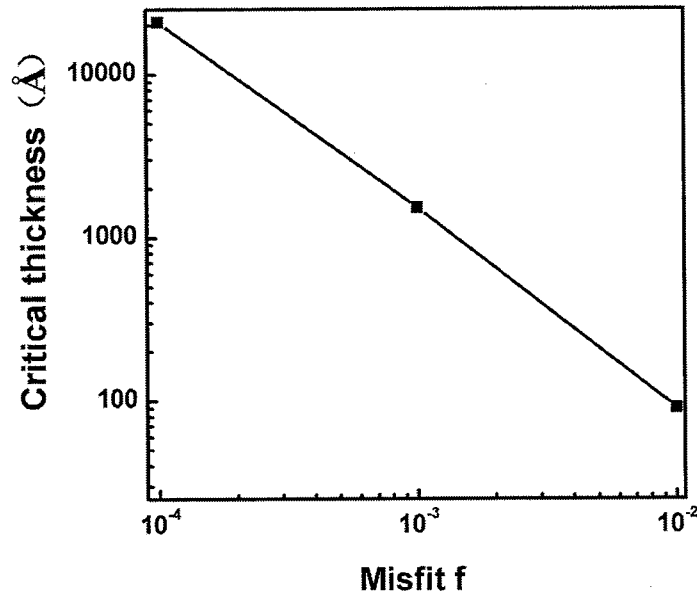


图 2-8 临界厚度与材料晶格失配的关系

2.3 材料表征技术

根据过渡层在晶格异变太阳能电池中的应用,我们主要测试了材料的结晶质量、光学特性、表面形貌和微观结构以及电池器件的电流-电压(I - V)特性和外量子效率(EQE)。

2.3.1 高分辨 X 射线衍射(HRXRD)

X 射线衍射(XRD)是利用 X 射线照射到晶格上发生衍射,通过所产生的衍射图来分析晶体内部结构的一种无损测试手段。其中,高分辨 X 射线衍射(HRXRD)适用于单晶薄膜材料的测量,它可以得到晶格异变外延层中应变、位错、结晶的完整性等信息。同时,HRXRD 也能得到薄膜厚度和组分等信息,它广泛应用于光电材料的研究领域并为器件的研究建立了可靠的基础^[73]。

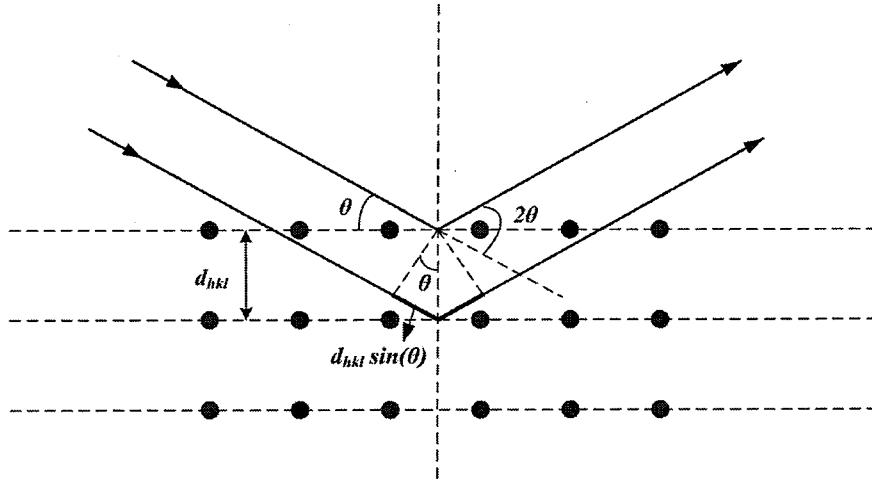


图 2-9 Bragg 衍射定律原理示意图

X 射线是一种波长在 0.01~10 nm 之间的电磁波，具有很强的穿透性。当 X 射线在晶体中传播时，由于它的波长和晶格常数相近会发生衍射，并满足布拉格 (Bragg) 衍射定律：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.8)$$

其中， d_{hkl} 为晶体衍射面的面间距， θ 为入射的 X 射线与衍射晶面的夹角， λ 为入射的 X 射线波长， n 为衍射级数。

X 射线衍射主要有双晶 X 射线衍射和三晶 X 射线衍射。图 2-10 为双晶 X 射线衍射的光路图，其中 ω 为入射光束与晶体表面的夹角， 2θ 为入射光束与衍射光束之间的夹角， φ 与 χ 位于衍射平面内，其中 φ 绕 x 轴转， χ 绕 y 轴转。双晶 X 射线扫描模式即通常说的摇摆曲线，X 光源发出的 X 射线经过第一狭缝、限束器和第二狭缝后变成平行 X 射线束，入射到样品表面。探测器固定在 $2\theta_B$ 处且前面不加分析晶体；同时使样品旋转，改变入射角 ω ，当入射角等于样品所测晶面的 Bragg 角 θ_B 时，即实现 Bragg 衍射，获得衍射强度 I 和入射角 ω 的关系 ($I-\omega$)，这种实验方法叫做双晶衍射，强度 $I-\omega$ 关系曲线叫做双晶摇摆曲线 (rocking curve)，适用于单晶质量鉴定和异质外延膜的晶格失配测量。同时摇摆曲线的半高宽 (XRC-FWHM) 可以用来衡量结晶质量好坏，当晶体中存在位错等缺陷时，晶格会发生畸变从而测量到的 XRC-FWHM 会发生展宽，展宽越大表明材料中的缺陷越多、结晶质量越差。

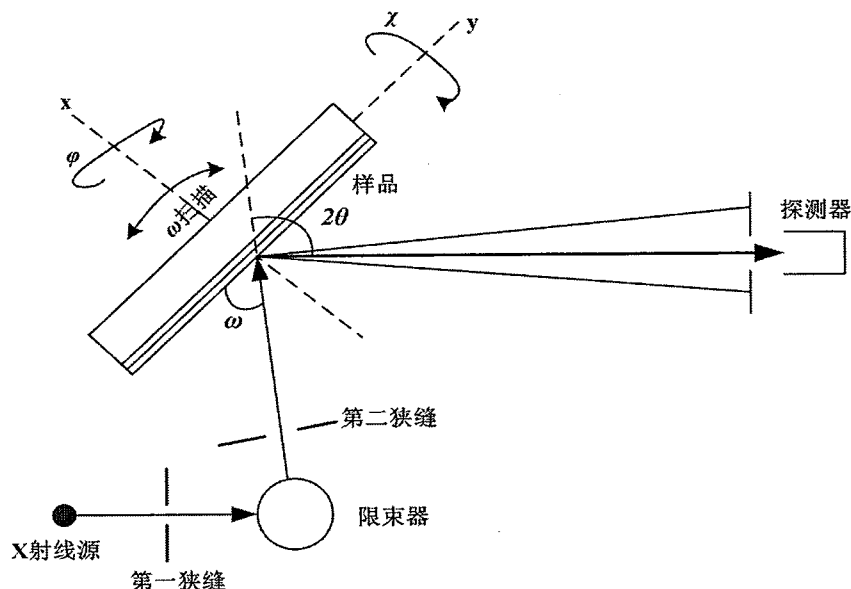


图 2-10 X 射线衍射光路图

三晶 X 射线衍射是在探测器前加一分析晶体(如 Ge 晶体),可以减少 X 射线传播过程中由漫散射造成的测量误差,从而提高分辨率,适用于一些精细结构的测试分析。常用的扫描模式包括 2θ 扫描模式和 $\omega/2\theta$ 扫描模式。 2θ 扫描模式是指在 ω 扫描模式中,样品以 ω 旋转、探测器不动。 $\omega/2\theta$ 扫描模式是指在 ω 扫描模式中,样品以 ω 旋转的同时探测器以 2θ 旋转,该扫描模式可以测量晶体中的晶格畸变程度,并能根据外延膜衍射峰的位置计算得到相应的晶格常数。有时为了研究失配外延层中的应变以及缺陷存在的状态,需要观察倒格点附近 X 射线衍射强度的分布。这时,需采用 ω 扫描和 $\omega/2\theta$ 扫描模式相结合的方式获得倒格点附近的空问图(Reciprocal Space Mapping, RSM),展示倒格点的形状。

实验中,我们采用德国 BRUKER 公司 D8 Discover 高分辨 X 射线衍射仪,其 X 射线波长为 0.154056 nm。

2.3.2 光致发光(PL)

光致发光(Photoluminescence, PL)是研究半导体材料光学特性的常用表征手段之一,在半导体检测中广泛应用。通常所说的半导体发光是指半导体材料中电子从高能态跃迁到低能态时,伴随着发射光子的辐射复合(radiative recombination)过程,这一现象可以有效地反映出半导体材料的能带或是杂质能级。通过分析光

致发光谱, 可以获得各种半导体材料的带隙、掺杂杂质种类和材料的光学质量, 也可以估算出化合物半导体材料中的组成成分。

半导体材料中常见的辐射复合主要包括以下几种, 如图 2-11 所示: 1. 自由载流子复合又称带间复合, 是指被激发到导带的电子与价带上空穴的复合。自由载流子复合可以直接反应出半导体材料的禁带宽度。2. 浅施主能级上的电子与价带上空穴的复合。3. 导带电子与浅受主能级上空穴的复合。4. 浅施主能级上的电子与浅受主能级空穴的复合。5. 自由激子的复合, 通常只有在较纯的半导体中才能观察到。激子是电子和空穴由于库仑相互作用而结合在一起的电中性粒子, 能在晶体中做整体自由移动的激子称为自由激子。6. 束缚激子的复合, 束缚在缺陷态上的电子-空穴对称为束缚激子, 束缚激子能反应半导体中的杂质和缺陷信息。

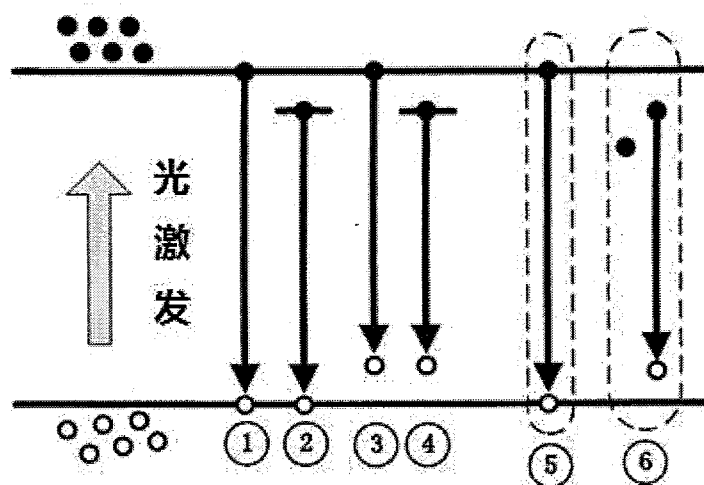


图 2-11 光生载流子在半导体中的复合发光机制

半导体光致发光光谱可以分为激发光谱和发光光谱。激发光谱是半导体材料在不同波长的激发光作用下, 测得的某一波长处的发光强度的变化, 可以用来分析发光的激发过程和激发机制等; 发光光谱则是在某一固定波长的入射光激发下, 发射光在不同波长处的强度分布情况, 用来研究相关半导体材料的电子态、辐射发光的物理过程及杂质发光中心的状态和位置等。

实验中, 我们采用的是发光光谱并利用室温 PL 和变温 PL 相结合的方法对材料光学质量进行综合评估。室温 PL 测试主要使用 PRM 2000 系统测试, 激发

激光波长为 532 nm 和 980 nm。变温 PL 测试使用测试平台自搭系统,采用 480 nm 半导体激光器作为激发光源。

2.3.3 原子力显微镜(AFM)

原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)是 1986 年由 Bining 等人^[74]发明的一种利用尖锐的针尖在样品表面运动做光栅扫描而获得样品表面结构形貌图的方法。它是在扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)基础上发展起来的一种扫描探针显微镜且具有极高的分辨率,可达到原子尺寸分辨。由于 STM 是利用量子隧道效应在样品-针尖之间产生的隧道电流来成像,因此 STM 所测试的样品一般具有导电性,AFM 成功克服了 STM 不适合测试绝缘材料的缺点,可用于绝缘样品表面形貌的测量,应用更为广泛。

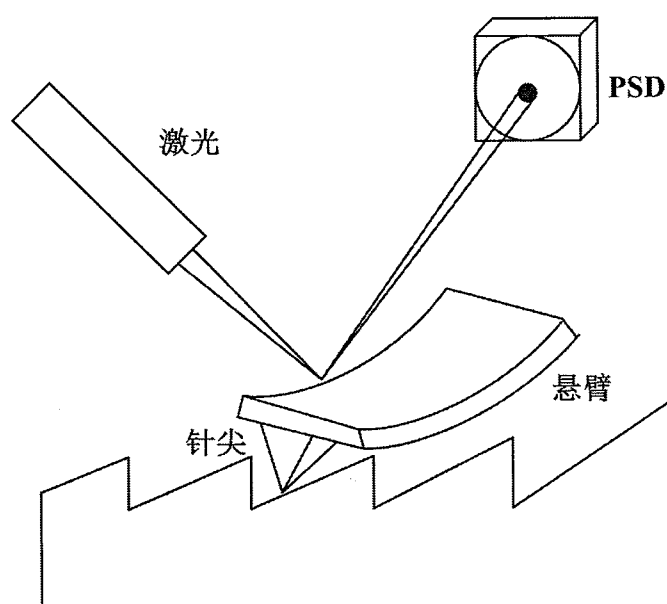


图 2-12 原子力显微镜工作原理示意图

如图 2-12 所示, AFM 工作原理是将一个对微弱力(10^{-10} N)极为敏感的微悬臂一端固定,另一端上固定一原子尺寸的针尖,当针尖靠近样品表面时,针尖尖端原子和样品表面原子之间产生的范德华力会随着两者之间的距离而变化。测量时,激光器发出的激光聚焦在悬臂的背面,经过反射后的激光光斑被探测器接收。扫描过程中悬臂会随着针尖-样品间的作用力而变化,反射的光束也会随之发生

偏移,通过探测器记录光斑的变化信息,该数据经过计算机处理后可得到高分辨的表面形貌图像。

利用针尖-样品相互作用的不同,AFM 扫描可分为接触模式(Contact Mode)扫描、非接触模式(Non-contact Mode)扫描和轻敲模式(Tapping Mode)扫描。

接触模式是 AFM 中最常用的扫描模式。在扫描过程中,针尖与样品保持紧密接触且存在较强的排斥力。该模式的优点在于测试的分辨率较高,缺点是测试时存在较大的横向力易使针尖钻入样品,导致测量结果失真并对样品造成损伤,不适合柔性较大的样品测量。

非接触模式是在扫描过程中针尖不与样品表面接触,两者间的距离较远且相互作用力为弱的吸引力。测量时针尖不会接触表面从而避免对样品的破坏,适合测量柔性样品的表面形貌。但在通常的操作环境中,样品表面与针尖之间会不可避免地吸附水分或杂质等污染物而容易使测量跳跃到接触模式,因此该模式的控制较为困难且其对环境的湿度和空气的清洁度要求较高。

轻敲模式是现今应用最广泛的一种模式。针尖在扫描时,以一定的频率轻敲样品表面,存在短时间针尖与样品的接触,避免了扫描过程中对样品的损伤。同时该模式可以降低操作环境对样品表面和针尖的污染从而提高测量精度,得到的图像分辨率较高,其精度可以达到原子分辨,纵向分辨率可以达到 0.05 nm,横向分辨率则可达到 0.15 nm 左右。用 AFM 测量样品表面形貌时,最常用的参数是均方根粗糙度(Root Mean Square, RMS),表达式为:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (2.9)$$

其中, Z_i 为测得的第 i 个 Z 值(高度值), Z_{ave} 表示测试扫描范围内 Z 值的平均值, N 表示测试范围内的总点数。该模式适用于柔软、易碎或带有粘性的样品测量,但该模式的缺点是测试速度较接触模式慢。

本论文中所使用的 AFM 型号为 Dimension 3100,测试时采用轻敲模式获得薄膜表面的粗糙度以及表面起伏等信息。

2.3.4 透射电子显微镜(TEM)

材料本身的微观晶体结构以及电子结构会影响其物理和化学特性,微观结构的研究对改善材料的结晶质量,探索制备新型材料提供了可靠的基础。场发射透射电子电镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)可以研究和揭示各种材料的微观和亚微观结构,在深入探索材料生长的微观机理、改善材料晶体质量方面具有重要的应用,尤其对研究晶格异变外延膜应力弛豫过程中的位错产生机制以及衡量其位错密度大小是十分重要的。

透射电子显微镜的工作原理是从电子枪发射出来的电子束沿镜体光轴方向传播,在透过两个聚光镜后汇聚成均匀的光斑并通过聚光孔照射在样品上。高能量的电子束可以穿透样品,满足样品 Bragg 衍射定律条件的电子束在某一特定方向发生衍射,此时电子束携带了样品衍射对比度信息,这种成像方式可以用来研究晶体的缺陷。通过合理的制样和选择电子的入射方向,不仅能够确定晶体缺陷位置,而且能够确定缺陷类型。

实验中我们使用的场发射透射电子显微镜设备型号为 Tecnai G2 F20, 主要用其来确定晶体中位错的位置、类型以及估算位错密度等信息。

2.3.5 太阳能电池电流-电压(I - V)特性和外量子效率(EQE)测试

电流-电压(I - V)特性曲线和外量子效率(EQE)曲线测试是表征太阳能电池性能的基本手段。按照国际测试标准,应用在地面的太阳能电池标准测试条件为:测试温度为 $25\pm 2^\circ\text{C}$, 光源的光谱辐照度为 1000 W/m^2 , 并具有标准的 AM1.5 太阳光谱辐照度分布。应用在航天领域太阳能电池的标准测试条件为:测试温度为 $25\pm 1^\circ\text{C}$, 光源的光谱辐照度为 1367 W/m^2 , 并具有标准的 AM0 太阳光谱辐照度分布^[6]。我们的测试仪器为中科院苏州纳米所测试平台自主研发搭建的测试系统。

太阳能电池 I - V 曲线测试采用美国 Abet technologies 公司生产的稳态太阳模拟器,如图 2-13 所示。光源标准为 AM1.5G 光谱,光谱范围为 200 nm - 1800 nm ,辐照度为 1000 W/m^2 ,测试温度为 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 。测试前,将光源预热半小时以上,当温度达到稳定后,使用 Si 标准电池的短路电流对模拟器光谱进行修正,在 AM1.5G 光谱条件下达到一个设定好的稳定数值。为了减少温度升高对电池性能带来的影响,测试前应使用挡板对待测样品进行遮挡。



图 2-13 美国 Abet technologies 公司生产的稳态太阳模拟器

光谱响应测试原理如图 2-14 所示, EQE 测试使用的是氙灯光源, 光源覆盖 200 nm-1900 nm 的波长范围, 并装有多个滤光片以满足不同器件测试的需求。我们测试太阳能电池 EQE 主要采用对比法, 即在标准光谱下调用厂家给定的该光谱下的标准探测器的光谱响应, 在此条件下测出相应波段内标准探测器的光电流。在测试太阳能电池时, 通过对比太阳能电池与标准探测器的光电流之比, 得到太阳能电池 EQE 在不同波段的光谱响应。

多结叠层太阳能电池中要实现对某个特定子电池光谱响应的测试, 需要在电池上外加不同的偏置光。当单色光照射到多结叠层太阳能电池上时, 由于各子电池响应的太阳光谱的波段不同, 因此当其中一个子电池有响应时, 其它子电池由于没有响应而使 pn 结处于反偏状态致使整个多结叠层电池没有电流输出。因此, 测试中要采用偏置光将没有响应的子电池处于正偏状态以保证电流的输出。此外, 偏置光的强度应该保证被偏置子电池的电流密度大于被测子电池的电流密度, 由于受串联电路电流匹配原则的限制, 光谱响应测试结果为被测子电池的光谱响应。

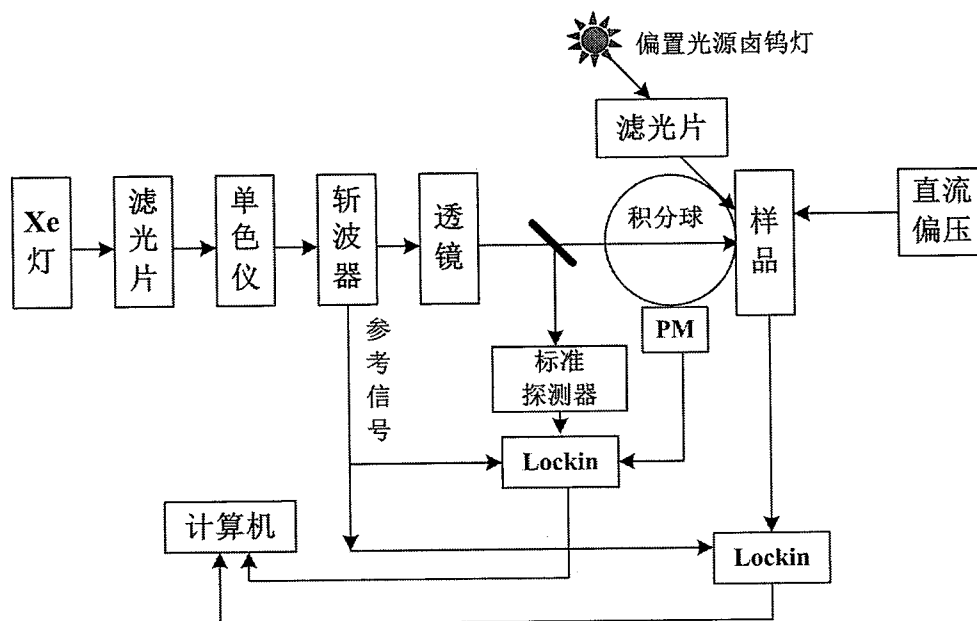


图 2-14 光谱响应测试原理图

2.4 本章小结

介绍了 MOCVD 生长设备和晶格异变材料外延生长的基本原理。此外，还介绍了材料和器件分析表征所涉及到的高分辨 X 射线衍射仪(HR XRD)，原子力显微镜(AFM)、光致发光(PL)、透射电子显微镜(TEM)以及电池的 I - V 特性和 EQE 等表征手段的原理。

第三章 GaAs 衬底上采用晶格异变 AlGaInAs 过渡层制备 InP

晶格异变四结太阳能电池 GaInP(1.94 eV)/GaAs(1.44 eV)/InGaAsP(1.04 eV)/InGaAs(0.67 eV)制备的关键在于如何实现 GaAs 基子电池(GaInP/GaAs)与 InP 基子电池(InGaAsP/InGaAs)间 3.8%的晶格失配过渡。本章在不同偏角 GaAs 衬底上采用 AlGaInAs 晶格异变过渡层生长了 InP, 通过 PL, XRD 和 AFM 对 InP 外延层表面的光学质量、应力弛豫和表面形貌进行了测试分析; 并通过 TEM 对 InP/AlGaInAs 外延层截面的位错分布与运动进行了研究。

3.1 衬底偏角对 InP/AlGaInAs 外延层质量的影响

材料生长过程中, 衬底偏角会通过改变原子在表面的迁移和并入晶格的方式影响外延层材料的晶体质量。在晶格失配材料生长过程中, 衬底偏角还可能影响材料中的相分离现象以及位错的运动行为, 进而影响过渡层的应力释放以及外延层的穿透位错密度。因此, 选择合适的衬底偏角生长晶格异变外延层尤为重要。

3.1.1 样品的结构与生长

实验中, 我们在偏向(111)A 面 2° , 7° 和 15° 的 n 型(001) GaAs 衬底上采用组分步进方式生长了样品 MC016, 其结构如图 3-1 所示。在 GaAs 衬底上依次生长 10 层、每层厚度为 180 nm 的 AlGaInAs 过渡层, 并在相邻过渡层中插入 10 层、每层厚度为 100 nm 的 AlGaInAs 回调层, 回调层中 In 组分均比临近前一层低 2.5%; 在 2.8 μm 过渡层上继续生长 400 nm 的 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 和 500 nm 的 InP 层。AlGaInAs 过渡层和 InP 层的生长温度均为 700°C 。生长反应室压力为 100 mbar, AlGaInAs 和 InP 的生长速率分别为 0.6~0.7 nm/s 和 0.5 nm/s。

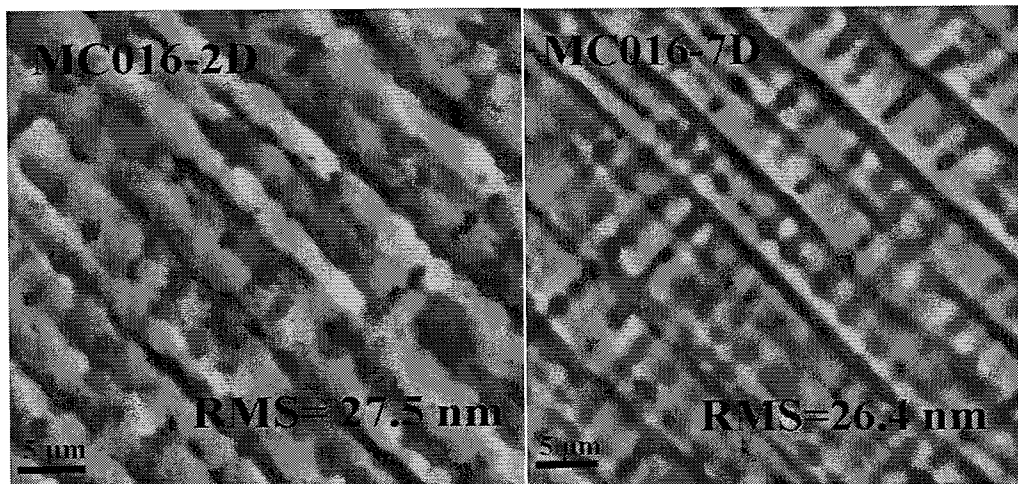
MC016

InP	500 nm
$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$	400 nm
$\text{Al}_{0.49}\text{In}_{0.51}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.45}\text{In}_{0.445}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.46}\text{GaIn}_{0.47}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.445}\text{In}_{0.395}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.46}\text{GaIn}_{0.42}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.41}\text{GaIn}_{0.345}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.43}\text{GaIn}_{0.37}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.37}\text{GaIn}_{0.285}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.39}\text{GaIn}_{0.31}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.32}\text{GaIn}_{0.235}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.34}\text{GaIn}_{0.26}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.27}\text{GaIn}_{0.185}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.30}\text{GaIn}_{0.21}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.20}\text{GaIn}_{0.125}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.23}\text{GaIn}_{0.15}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.145}\text{GaIn}_{0.075}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.175}\text{GaIn}_{0.10}\text{As}$	180 nm
$\text{Al}_{0.09}\text{GaIn}_{0.025}\text{As}$	100 nm
$\text{Al}_{0.12}\text{GaIn}_{0.05}\text{As}$	180 nm
GaAs Substrate	

图 3-1 样品 MC016 外延层结构示意图

3.1.2 InP 层表面形貌和光学质量

图 3-2 为 2° 、 7° 和 15° 偏角衬底上生长的样品 MC016 的 AFM 表面形貌图，三个样品的表面均呈现出沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的十字交叉形貌(cross-hatch)。



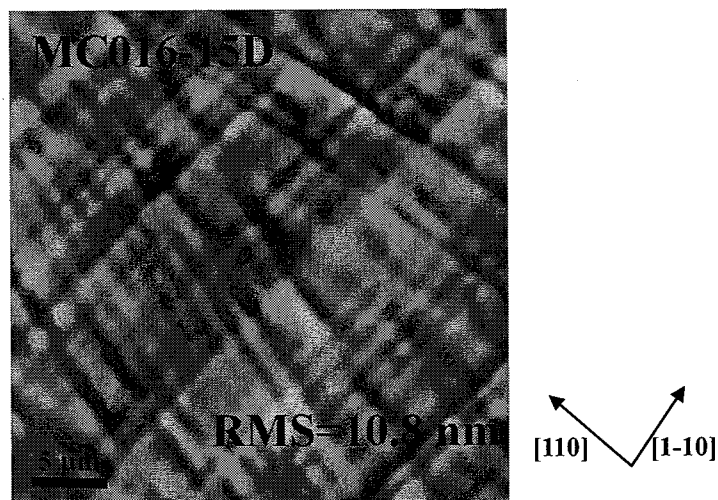


图 3-2 采用 AFM 测试得到不同偏角衬底上生长的样品 MC016 中 InP 表面形貌图，其中 2D、7D 和 15D 分别代表 2° 、 7° 和 15°

如图 3-2 所示，样品表面沿 $[1-10]$ 方向的线形起伏相互平行，而沿 $[110]$ 方向的线形起伏构成一定的角度且该角度随着衬底偏角的增大而增大。闪锌矿半导体中通常形成滑移系统为 $1/2b\langle 110 \rangle\{111\}$ 的 60° 混合型位错来释放应力^[75]，位错在滑移过程中产生的应力场会在 $\{111\}$ 面与外延生长面的交界线处出现沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的线形起伏。在生长面晶向为 $[001]$ 的衬底上生长的外延层表面，沿 $[110]$ 或 $[1-10]$ 方向的起伏是相互平行的；当衬底存在偏角，生长面的晶向偏离 $[001]$ ，表面的线性起伏不再平行，出现非平行的交叉形貌。

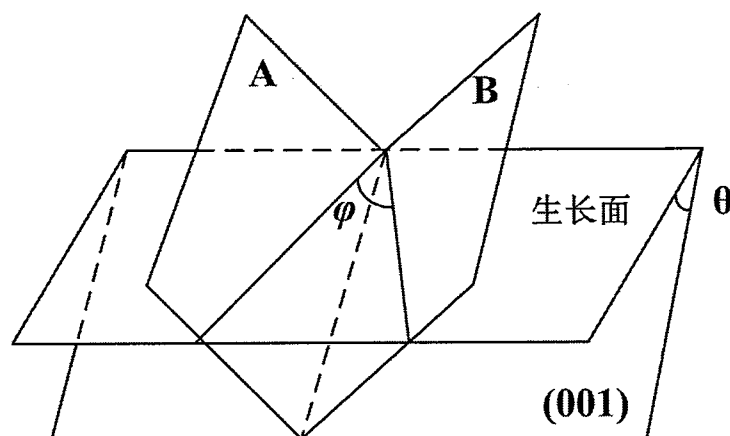


图 3-3 衬底偏角与表面起伏构成夹角的几何关系。其中 A 面和 B 面分别为 (-111) 面和 $(1-11)$ 面

如图 3-3 所示,当衬底表面为(001)面,其法线矢量为 $[0,0,1]$ 。当衬底存在(001)偏向(111)A 面、大小为 θ 的衬底偏角时,该生长面的法线矢量为 $[\sin\theta/\sqrt{2}, \sin\theta/\sqrt{2}, \cos\theta]$, (-111)面和(1-11)面为位错的滑移面。当生长面为(001)面时, (-111)面和(1-11)面与(001)面的交线彼此平行,而当生长面偏离(001)面一定角度时, (-111)面和(1-11)面与生长面的交线构成一定的夹角 φ , 该夹角的大小由衬底偏角 θ 决定^[76]:

$$\varphi = \arccos\left(\frac{2\cos^2\theta + \sin^2\theta}{2\cos^2\theta + 3\sin^2\theta}\right) \quad (3.1)$$

根据(3.1)式计算结果显示, φ 随衬底偏角的增大而增大,这一结论解释了样品表面出现的十字交叉形貌。

我们从样品 AFM 表面形貌图也可以看到, 2°样品表面出现了较多圆形凸起, 样品表面粗糙度为 27.5 nm, 随着衬底偏角的增大, 在 7°和 15°偏角衬底上生长的样品表面, 这种圆形凸起的密度逐渐降低且表面粗糙度分别为 26.4 nm 和 10.8 nm。这是由于在有偏角的衬底上, 晶体的生长面会出现一些台阶和台面。根据衬底偏角与台阶高度和台面宽度的关系式 $\tan\theta=h/l$ 可知, 单原子台阶高度 h 不变, 台面间距会随着衬底偏角 θ 的增大而减小。台面宽度越小则原子越容易经过台面移动到台阶位置并入晶格、形成新的台阶, 从而获得结构更为完整和平滑的外延薄膜表面。

此外, 我们在室温下测试了样品 MC016 中 InP 的 PL 谱, 测试所用的激光器波长为 532 nm, 狭缝为 1 mm 且积分时间相同, 探测器为 CCD。如图 3-4 所示, 不同偏角衬底上生长的 InP 外延层发光峰位置均在 912.6 nm 附近, 随着衬底偏角的增大, InP 发光峰的相对强度从 2° 样品到 15°样品逐渐增大, 同时发光谱的半高宽逐渐减小。这是由于晶格失配外延层在生长过程中会产生一些如穿透位错等缺陷、形成非辐射复合中心, 从而降低外延层的发光强度及发光谱半高宽。因此, PL 发光谱的半高宽较小、发光峰强度较强, 说明材料的发光质量较好、缺陷较少。PL 测试结果表明, 15°偏角衬底上生长的 InP 外延层的光学质量最好、穿透位错密度最少。

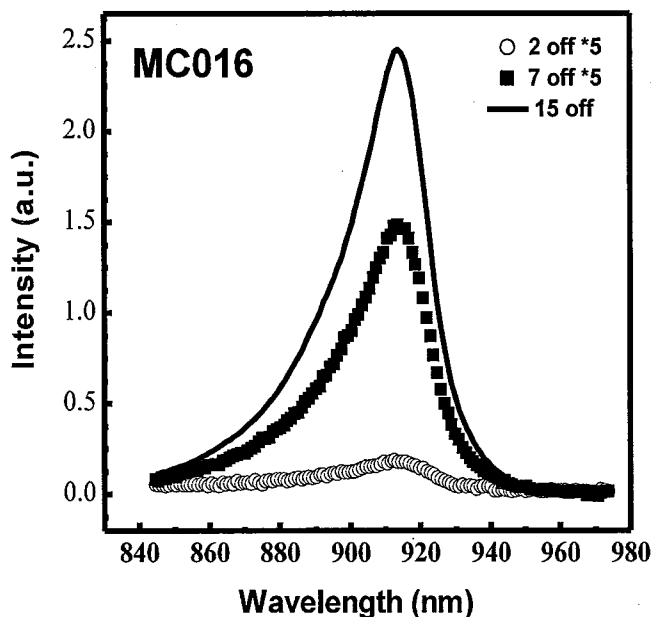


图 3-4 2°、7°和 15°偏角 GaAs 衬底上生长的 InP 外延层室温下的 PL 谱

3.1.3 InP/AlGaInAs 中的位错分布及相分离

为分析衬底偏角对 InP/AlGaInAs 外延层中结晶质量以及位错运动的影响，我们测试了样品 MC016 (110)截面的 TEM 图像，如图 3-5 所示。从图中可以清晰地分辨出 MC016 样品的 10 层 AlGaIn_xAs ($x=0.05\sim0.52$) 过渡层以及 400 nm 的 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 和 500 nm 的 InP 帽层。从衬底到外延层的生长方向，随着厚度的不断增加，不同偏角上生长的样品 MC016 均出现了不同程度的衬度对比，这种衬度对比是由相分离导致的应力起伏^[77, 78]。该应力起伏会阻挡位错向样品边缘的滑移而使其延伸到表面形成穿透位错并降低表面粗糙度，最终降低材料的结晶质量^[55, 79]。2°偏角衬底上生长的 InP/AlGaInAs 外延层应力起伏较为剧烈且范围较大，导致 InP 层出现了明显的位错聚集；7°样品只有在最接近 InP 层的 5 层 AlGaIn_xAs 过渡层中出现了这种起伏，但起伏较为平缓；15°样品中这种现象基本消失，有效避免了位错在同一区域聚集。

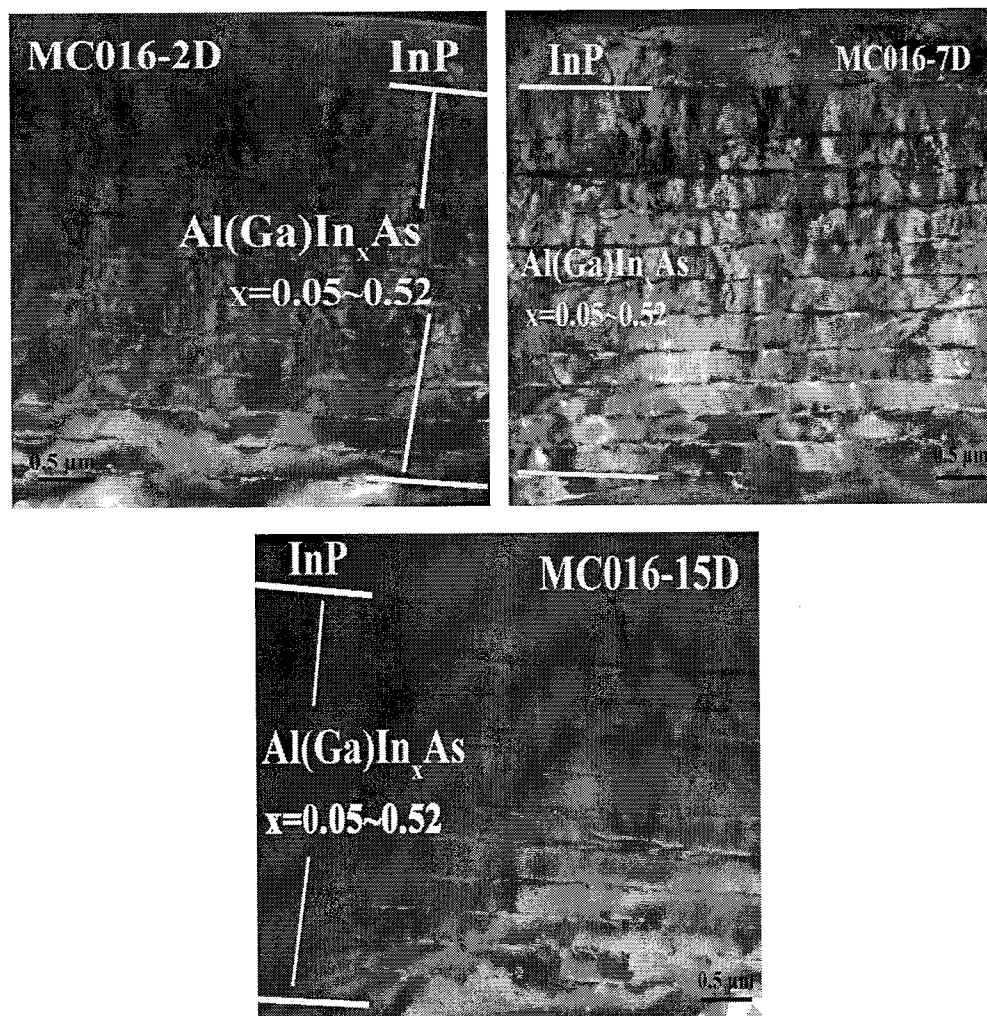


图 3-5 2°、7°和 15°偏角衬底上生长的 InP/AlGaInAs (110)截面 TEM 图像

如图 3-6 所示, 样品中的穿透位错是由位错在滑移过程中受阻被钉扎在表面形成的, 表面凹陷越深越容易钉扎位错。存在于 InP 层底部的应力场对位错滑移的阻力会随着远离 InP/AlGaInAs 的界面而削弱, 到一定程度将无法阻挡位错滑移^[80, 81]。这样在样品表面以下和 InP 底部应力场作用范围之外的空间内会形成一个通道, 位错可以在这个通道内自由滑移。这个通道的宽度受样品表面凹陷和底部应力场限制, 表面凹陷越深、底部应力场越大, 该通道的宽度越小。由 AFM 和 TEM 图像可以看到, 相比于 7°和 15°样品, 2°样品中 InP 底部局域空间内应力场较大导致位错滑移通道较窄, 位错在该区域内向样品边缘滑移时容易受阻而延伸到表面截止。同时穿透位错聚集区域处受伴随位错应力场的影响而使该区域材料的生长速率较低, 在薄膜生长过程中会进一步增加凹陷的深度, 这种表面凹

陷和位错钉扎的相互影响容易导致穿透位错聚集^[82], 进而增加 InP 表面穿透位错密度。

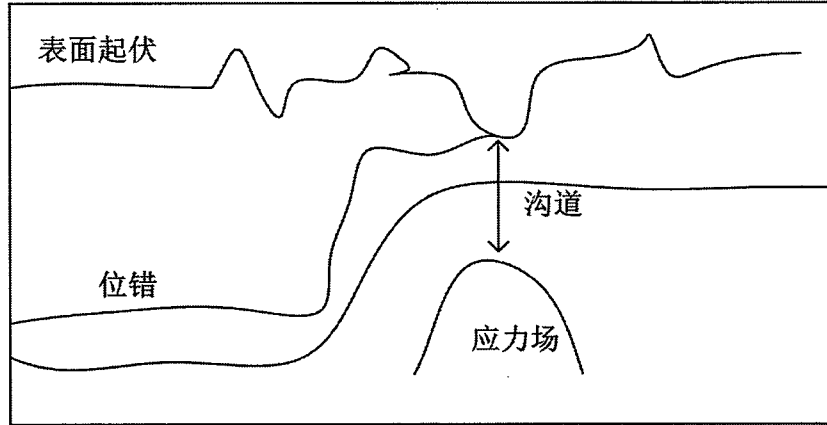


图 3-6 InP 表面和其底部应力场作用范围之外空间形成的位错滑移通道

3.2 AlGaInAs 应力补偿回调层对过渡层应力弛豫的影响

晶格异变过渡层的生长主要包括组分线性渐变^[83]、非线性渐变^[84]和组分步进^[85]三种方式。除此之外, 很多文献上也介绍过合金过渡层^[86]、反向过渡层^[87]等同样可以有效阻止穿透位错向外延层的延伸。实验中我们主要探讨两种结构的过渡层: 一是传统组分步进过渡层(Conventional step-graded structure), 二是应力补偿结构的过渡层(Undulating step-graded structure), 即在传统压应变过渡层中插入张应变回调层。我们对所插入的 AlGaInAs 回调层的组分和厚度进行了设计, 生长了样品 MC014、MC015、MC016 和 MC017, 样品结构如图 3-7 所示, 其中 AlGaInAs 回调层结构如表 3-1 所示。

3.2.1 AlGaInAs 应力补偿回调层的设计与生长

MC014 样品在 10 层 AlGaInAs 压应变过渡层中分别插入了 10 层 In 组分回调 1%、每层厚度为 40 nm 的 AlGaInAs 回调层; MC015、MC017 和 MC016 三个样品中, 在 10 层 AlGaInAs 过渡层中分别插入 10 层、每层厚度分别为 40 nm、70nm 和 100 nm 回调层, 回调层中 In 组分均比临近前一层压应变过渡层低 2.5%。根据 3.1 节讨论的结果, 在 15° 偏角 GaAs 衬底上生长的 InP/AlGaInAs 外延层的

结晶质量最好。因此，3.2 节及 3.3 节所讨论的样品均在 15° 偏角衬底上生长，后将不再赘述，所有样品的生长条件均相同，详见 3.1.1 节。

InP	500 nm
$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$	400 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.46}\text{GaIn}_{0.47}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.46}\text{GaIn}_{0.42}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.43}\text{GaIn}_{0.37}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.39}\text{GaIn}_{0.31}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.34}\text{GaIn}_{0.26}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.30}\text{GaIn}_{0.21}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.23}\text{GaIn}_{0.15}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.175}\text{GaIn}_{0.10}\text{As}$	180 nm
Reverse-graded layer	
$\text{Al}_{0.12}\text{GaIn}_{0.05}\text{As}$	180 nm
GaAs Substrate	

图 3-7 MC014、MC015、MC016 和 MC017 样品结构示意图

表 3-1 AlGaInAs 回调层设计的基本参数

Sample	Misfit(%)	Thickness(nm)	Grading coefficient (%/nm)
MC014	-0.07	40	-0.00175
MC015	-0.18	40	-0.0045
MC017	-0.18	70	-0.0025
MC016	-0.18	100	-0.0018

3.2.2 AlGaInAs 应力补偿回调层对 InP 层表面形貌和发光特性的影响

图 3-8 为 15° 偏角 GaAs 衬底上生长的样品 MC014、MC015、MC016 和 MC017 的 AFM 表面形貌图，测试扫描范围为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ ，由图所示，这四个样品的表面形貌差别不大，粗糙度均在 10 nm 左右。在晶格异变太阳电池的研究中，R.M.France 等人^[88]采用 $3 \mu\text{m}$ 厚的 GaInP 作为过渡层倒装生长了禁带宽度为 1 eV、晶格失配为 2.1% 的 InGaAs 电池，该电池在一个太阳光照条件下的开路电压为 0.62 V，短路电流密度为 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，获得了较好的光电特性，其采用的过渡层表面粗糙度约为 10 nm。因此，我们在 15° 偏角衬底上生长的 InP/AlGaInAs 应力补偿结构过渡层的表面粗糙度可以满足生长晶格异变太阳电池的要求。

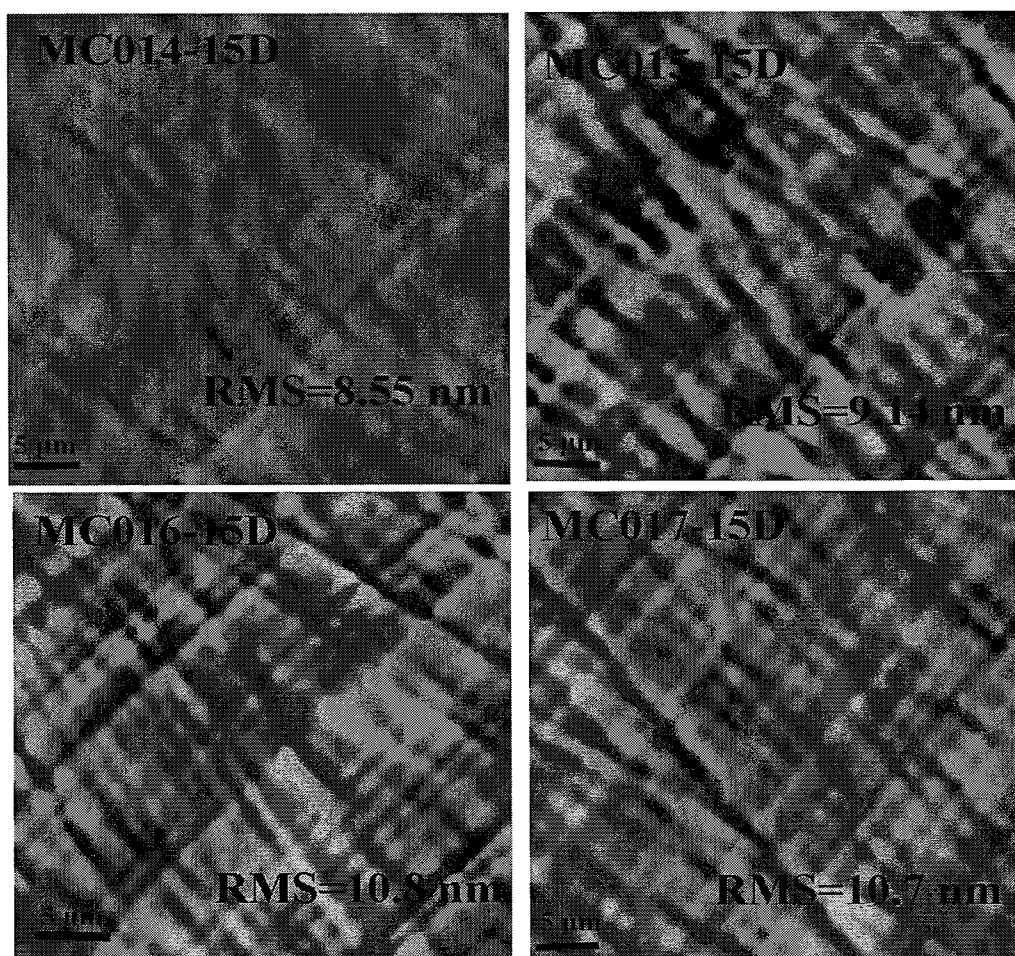


图 3-8 样品 MC014、MC015、MC016 和 MC017 InP 外延层表面 AFM 形貌图，测试扫描范围为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

图 3-9 所示为以上四个样品中 InP 层室温下的 PL 谱，测试所用的激光波长为 532 nm，狭缝为 1 mm 且积分时间相同，探测器为 CCD。从图中可以看到样品 MC016 的发光峰强度明显大于其它三个样品，同时，发光峰的半高宽也较小。说明样品 MC016 的 InP 外延层中存在作为非辐射复合中心的穿透位错密度较小、材料的光学质量较好。

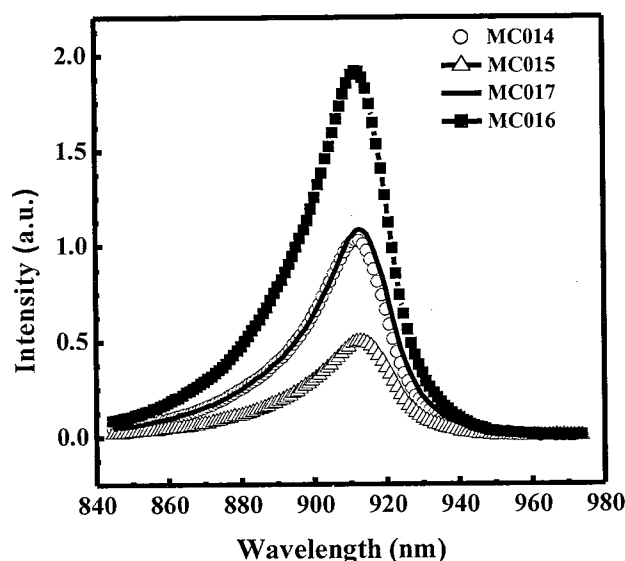


图 3-9 样品 MC014、MC015、MC017 和 MC016 的室温 PL 谱

3.2.3 AlGaInAs 应力补偿回调层对位错运动的影响及理论计算

图 3-10 为在 15°偏角 GaAs 衬底上生长的样品 MC0014、MC015、MC016 和 MC017 (110)截面的 TEM 图像。如图所示，样品 MC014、MC015 和 MC017 中 AlGaInAs 过渡层都出现了不同程度的相分离现象且 InP 中穿透位错较多。样品 MC016-15D 中各缓冲层间的界面较为明显同时各层出现了明显的衬度对比，相分离现象随着 AlGaInAs 过渡层中 In 组分的增加而逐渐消失且 InP 中的穿透位错密度较少，说明此样品中的回调层抑制了相分离现象并促进了位错沿界面滑移，这与 PL 测试结果一致。我们测试了样品 MC016 表面的平面 TEM(PVTEM)图像，如图 3-11 所示，图中的圆形凹陷为穿透位错。由于位错产生后不会静止在样品内部，必须滑移到样品边缘或向上延伸到样品表面截止，形成如图 3-11 所示的圆形凹陷，其密度约为 $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，即 InP 外延层的穿透位错密度约为 $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。

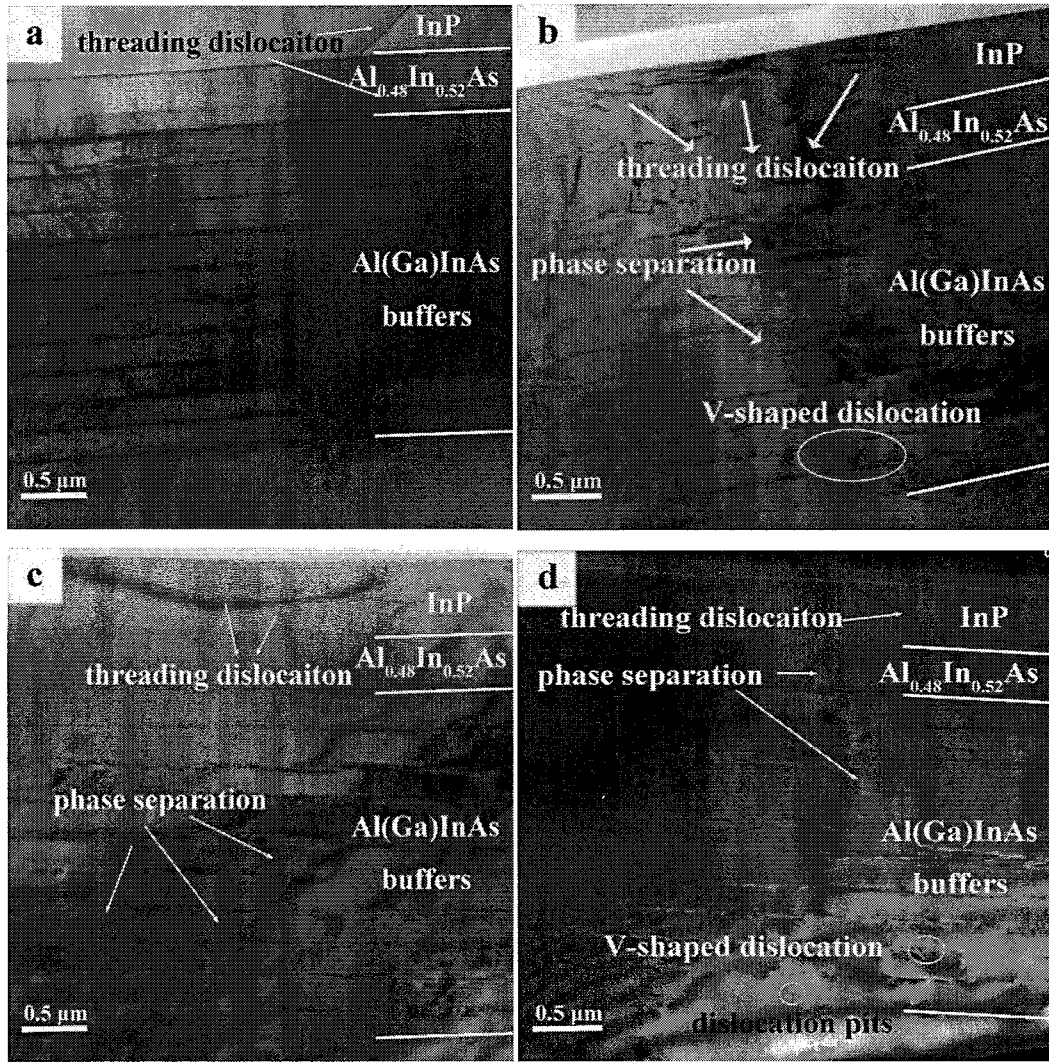


图 3-10 样品(a)MC014、(b)MC015、(c)MC017 和(d)MC016 (110)面的 TEM 图像

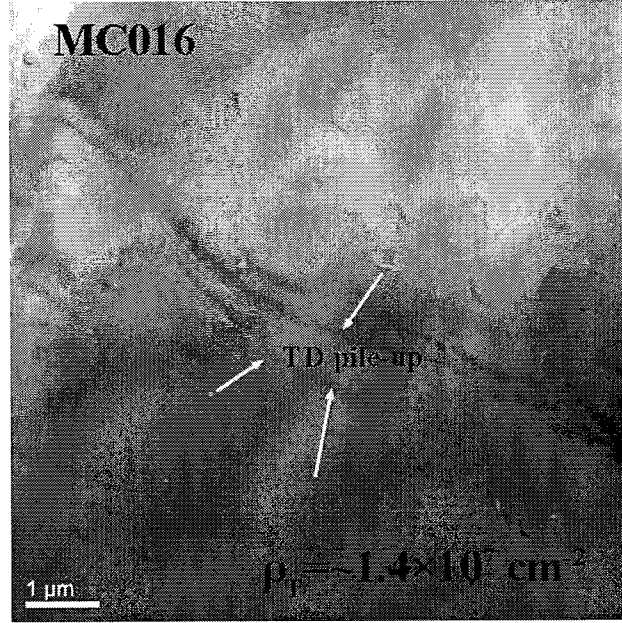


图 3-11 MC016 样品的 PVTEM 图像，衍射矢量为 $g=\langle 220 \rangle$

B Bertoli's 模型^[89]中计算了单层应力补偿回调层对位错运动的影响。当回调层的组分和厚度满足该模型时，才可以促进位错的相消反应进而减小穿透位错密度。我们修正了该模型，加入了与层数有关的影响因子 R ，得到了回调层的厚度 h_i 与 In 组分渐变常数 C_f (失配 $f(i)=h_i C_f$) 之间的关系：

$$h_i > 2 \sqrt{\frac{2F_d \times R}{Y|b'_i C_f|}} \quad (3.2)$$

其中， Y 为杨氏模量， b_i 为伯格斯矢量的失配位错分量， F_d 为失配位错线张力：

$$F_d \approx \frac{Gb_i^2 [1 - \nu_i \cos^2 \alpha]}{4\pi [1 - \nu_i]} \left[\ln \left(\frac{h_i}{b_i} \right) + 1 \right] \quad (3.3)$$

G 为切向模量， ν_i 为材料泊松比， α 为伯格斯矢量和线矢量的夹角。根据表 3-2 中给出的材料参数，我们计算了样品 MC014、MC015、MC016 和 MC017 的回调层厚度 h_i 与 In 组分渐变常数 C_f 的关系。结果表明，只有样品 MC016 中回调层的设计满足(3.2)式，说明该回调层可以促进位错的相互作用，从而增加位错的相消反应、减小穿透位错密度，理论计算与实验测试结果一致。

表 3-2 AlGaInAs 过渡层的材料参数

参数	$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$
a (nm)	$6.0583-0.3972x-0.405y$
C_{11} (dyn/cm ²)	$8.329+3.691x+3.571y$
C_{12} (dyn/cm ²)	$4.526+1.174x+0.854y$
$G=(C_{11}-C_{12})/2$	$1.902+1.259x+0.854y$
$\nu=C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	$(4.526+1.174x+0.854y)/(12.855+4.865x+4.425y)$
$Y=C_{11}+C_{12}-2C_{12}^2/$	$(12.855+4.865x+4.425y)-2(4.526+1.174x+0.854y)^2/(8.329+3.69$
C_{11} (dyn/cm ²)	$1x+3.571y)$
α	60°
λ	60°

为确认样品 MC016 中回调层的作用, 我们生长了样品 MC018。样品 MC018 与 MC016 的生长条件、结构和总厚度相同, 但其每层 AlGaInAs 过渡层的厚度为 280 nm 且无回调层, 样品结构如图 3-12 所示。

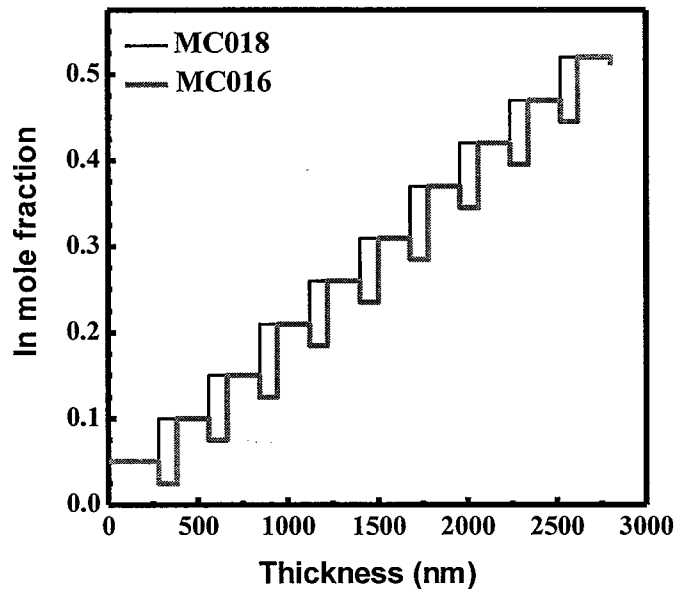


图 3-12 样品 MC016 和样品 MC018 结构示意图

我们测试了样品 MC016 和 MC018 原子力显微镜(AFM)以及透射电子显微镜(TEM)图像, 得到两个样品表面粗糙度约为 10 nm 且 TEM 测试图像中 InP 外延层的位错密度区别不明显。因此, 我们在样品表面平均选择 9 个点, 测试了室温下的 PL 谱, 得到的结果如表 3-3 所示。样品 MC016 的发光峰强度高于样品 MC018,

说明其 InP 层的穿透位错密度较小。

表 3-3 样品 MC016 和 MC018 的室温 PL 测试结果

样品编号	发光峰位置(nm)	发光峰强度(a.u.)
MC016	911.6	2.04
MC018	912.8	1.66

样品 MC016 中, 由于 AlGaInAs 应力补偿回调层的插入, 位错被限制于界面上。这是因为在晶格异变过渡层的生长过程中, 当应力由压应变转为张应变时, 位错线矢量方向会偏转 90° , 位错的滑移方向也会相应改变, 即压应变材料中的 $60^\circ \alpha$ 型和 β 型位错的线矢量分别为 $[1-10]$ 和 $[110]$ 方向, 而在张应变材料中则分别为 $[110]$ 和 $[1-10]$ 方向^[90]。回调层使位错具有相反方向的滑移驱动力, 改变了位错在界面的滑移方向, 增加了位错间的相互作用即相消反应几率, 将位错限制在界面上、阻挡了位错向上延伸, 最终降低了外延层的穿透位错密度。

3.2.4 AlGaInAs 过渡层中 V 型位错的形成

晶格异变外延膜在应力弛豫过程中产生的组态不稳定的位错可以互相反应转化成为组态稳定的位错, 即具有不同伯氏矢量的位错线可以合并成为一条位错线, 反之亦然。位错反应通常要满足如下两个条件(位错反应前的伯氏矢量为 b_b , 位错反应后的伯氏矢量为 b_a):

(1) 伯氏矢量守恒: $\sum b_b = \sum b_a$;

(2) 能量条件: 位错反应必须是一个伴随着能量降低的过程。反应后位错的总能量小于反应前位错的总能量。由于位错能量正比于 b^2 , 故可近似将位错总能量看成 $\sum |b|^2$, 即位错反应的能量判据为 $\sum |b_b|^2 > \sum |b_a|^2$ 。

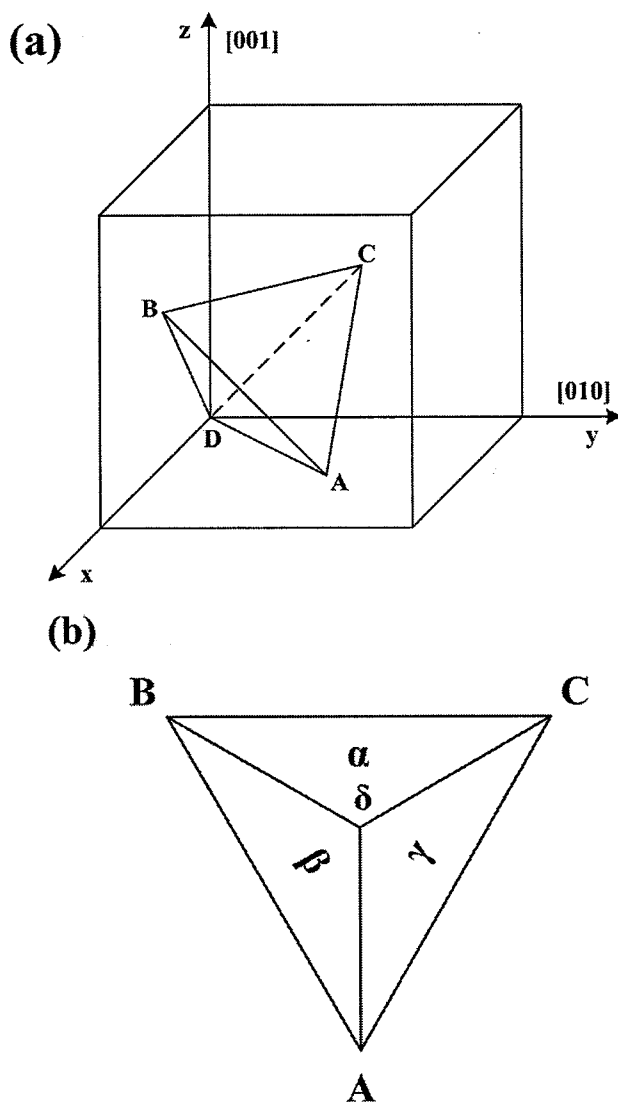
通常, 闪锌矿结构中所有重要的位错和位错反应都可用汤普森提出的参考四面体和一套标记, 清晰而直观地表示出来^[91]。

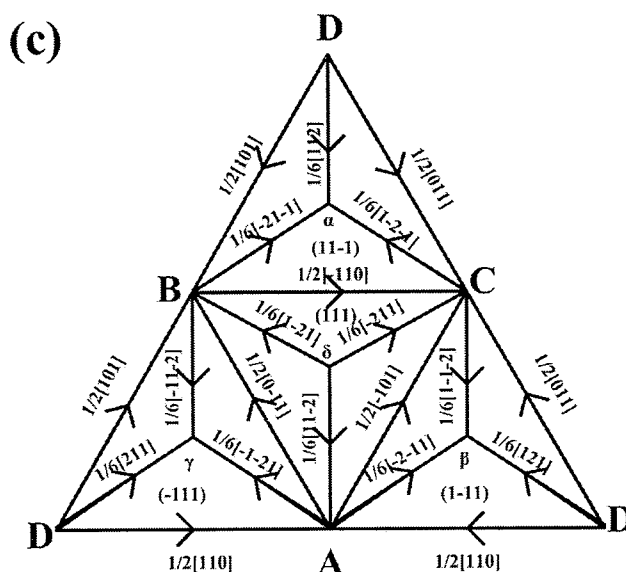
如图 3-13 所示, A, B, C, D 依次为面心立方晶胞中 3 个相邻外表面的面心和坐标原点, 以 A, B, C, D 为顶点连成一个由 4 个 $\{111\}$ 面组成的, 且其边

平行于 $\langle 110 \rangle$ 方向的四面体，这就是汤姆森四面体。如果以 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 分别代表与 A, B, C, D 点相对应的面的中心，把四个面以三角形 ABC 为底展开，得到图 3-13(a)所示：(1). 四面体的 4 个面即为 4 个可能的位错滑移面：(111), (-111), (1-11), (11-1)面；(2). 四面体的 6 个棱边代表 12 个晶向，即为面心立方晶体全位错 12 个可能的伯氏矢量；(3). 每个面的顶点与其中心的连线代表 24 个 $1/6\langle 112 \rangle$ 型的滑移矢量；(4). 4 个顶点到它所对应的三角形中点的连线代表 8 个 $1/3\langle 111 \rangle$ 型的滑移矢量。

面心立方晶体中各类位错反应都可极为简便地用相应的汤普森符号来表示，例如(111)面上伯氏矢量为 $a/2[-110]$ 的位错分解，可以简便地写为：

$$BC \rightarrow B\delta + \delta C$$





3-13 (a)为闪锌矿结构晶体中滑移系统所在的四面体；(b)为汤姆森(Thompson)四面体投影图；(c)为汤普森四面体及记号

为研究 AlGaInAs 过渡层中失配位错的相互作用，我们对样品 MC016 进行了高分辨 TEM 测试(HRTEM)，如图 3-14 所示。在 AlGaInAs 过渡层的界面处发现了由与界面成 45° 角的两个位错所组成的 V 型位错，它们是由在两个相交滑移平面的分解 60° 位错相互作用产生的。

如图 3-15(a)所示, 在(-111)和(1-11)面上存在两个 60° 位错 R 和 Q, 它们的伯格斯矢量分别为 $\frac{a}{2}[-10-1]$ 和 $\frac{a}{2}[011]$, 位错线矢量均为 $[110]$ 且在各自的滑移面上分解为 90° 和 30° 位错, 即 $\frac{a}{2}[-10-1] = \frac{a}{6}[-2-1-1] + \frac{a}{6}[-11-2]$ 和 $\frac{a}{2}[011] = \frac{a}{6}[121] + \frac{a}{6}[-112]$ 。 90° 和 30° 位错在各自的滑移面上相向移动, 如图 3-15(b)所示, 当(-111)和(1-11)面上的两个 30° 位错达到滑移面的交线处时, 会发生位错反应, 如图 3-15(c)所示, 形成新的位错: $\frac{a}{6}[-2-1-1] + \frac{a}{6}[121] \rightarrow \frac{a}{6}[-110]$, 这个新的位错 $\frac{a}{6}[-110]$ 带着两片分别位于(-111)和(1-11)面上的层错区, 以及 Q_{90} 和 R_{90} 两个刃位错, 成为面位错即 V 型位错。

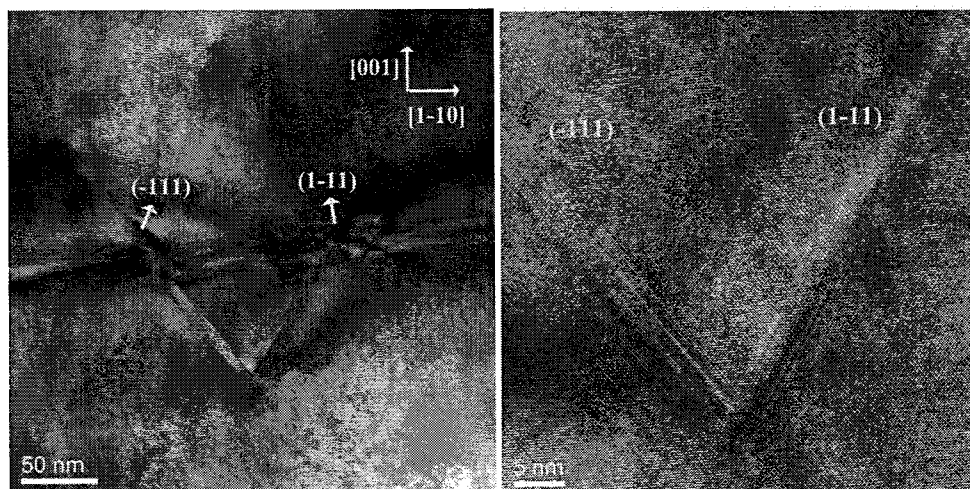


图 3-14 样品 MC016 的(110)面高分辨 TEM 图像

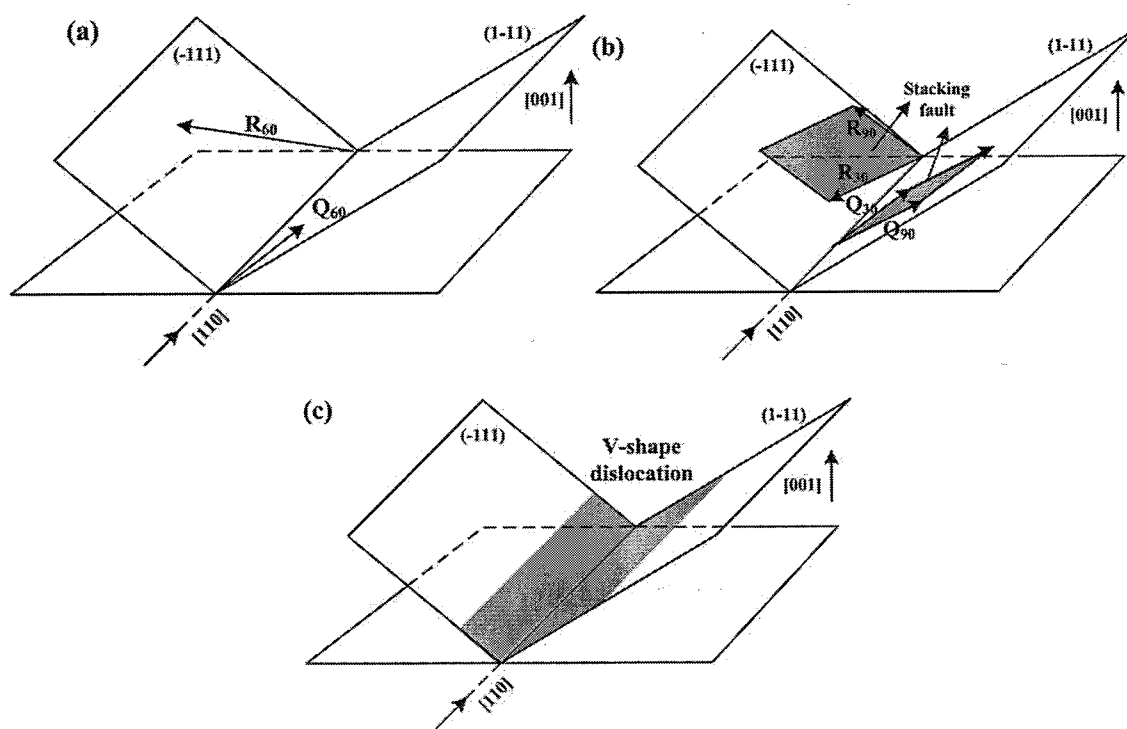


图 3-15 样品 MC016 中 V 型位错的形成过程示意图

3.3 AlGaInAs 应力补偿回调层对 α 型位错和 β 型位错运动的影响

为研究 AlGaInAs 回调层对不同类型位错运动的影响, 我们采用高分辨 XRD 分别从[110]和[1-10]方向测试样品 MC016 和 MC018 的倒易空间图以及(004)面 XRC-FWHM。XRC-FWHM 沿[110]和[1-10]方向的展宽分别由 α 和 β 型穿透位错

所致，同时位错密度正比于 FWHM 的平方，我们在后面 4.2.1 节会详细说明。

3.3.1 回调层对 α 型和 β 型位错密度的影响

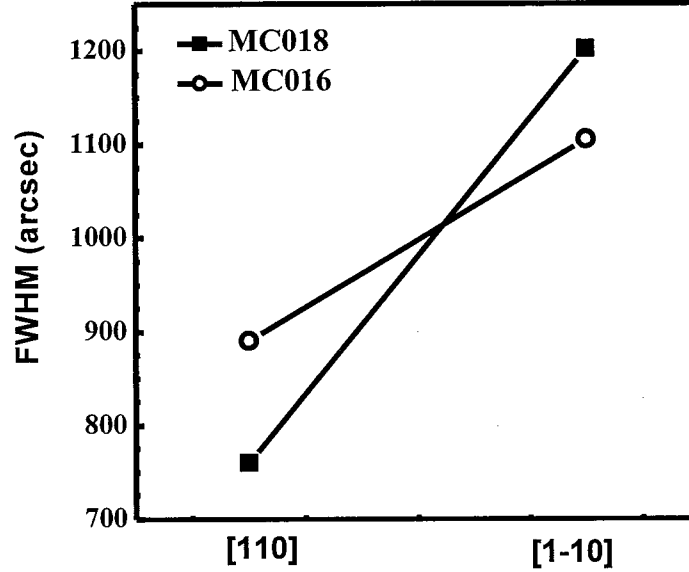


图 3-16 样品 MC016 和 MC018 中 InP 外延层 (004)面 XRC-FWHM, X 射线的入射方向分别为[110]和[1-10]

如图 3-16 所示，样品 MC016 和样品 MC018 中，沿[1-10]方向的(004)面 XRC-FWHM 均大于[110]方向，说明两个样品中 InP 层的 β 型穿透位错密度均高于 α 型穿透位错密度。在 InP/AlGaInAs 晶格异变外延膜中，应力弛豫过程产生的位错为 60° 混合型位错，其滑移面为 $\{111\}$ 面，伯格矢量为 $a/2\langle 110 \rangle$ 。闪锌矿半导体中有 4 个 $\{111\}$ 面和 3 个 $\langle 110 \rangle$ 方向，相应的(001)晶面上生长的外延层材料可以出现 12 个滑移系统。然而，位错滑移过程中这 12 个滑移系统并非全部被激活，根据 Tsao 和 Dodson 的分析，只有当作用在滑移系统上的过剩应力为正时，系统才能被激活，其过剩应力为^[92]：

$$\sigma = \left| \frac{4 \cos \lambda G \varepsilon (1 + \nu)}{1 - \nu} \right| - \frac{G}{2\pi} \left(\frac{1 - \nu \cos^2 \alpha}{1 - \nu} \right) \left[\frac{\ln(4h/b)}{h/b} \right] \quad (3.4)$$

其中， λ 为伯格矢量方向与生长面上垂直于滑移面和生长面交界线方向的夹角， G 为切向模量， ε 为晶格失配外延薄膜上的应变， ν 为泊松比， α 为描述位错类型的角， h 为外延层厚度， b 为伯格矢量的模。

在外力作用下，作用在位错滑移方向上的力可以表示为：

$$\tau = \sigma \cos\phi \cos\lambda = \sigma \Gamma \quad (3.5)$$

其中， τ 为切向应力在滑移面上沿滑移方向的分力，即分解切应力(resolved shear stress, RSS)， σ 为面内应力， ϕ 为生长面与滑移面的交界线与滑移面法线的夹角， Γ 为方向因子，称为 Schmid 因子。

表 3-4 生长面为(001)面的压应变闪锌矿结构半导体中， α 型位错和 β 型位错所对应的伯格斯矢量分量方向以及 15° 偏角衬底上生长的晶格异变外延材料中各个滑移系统所对应的施密特因子

Slip system	Line direction	Burgers vector	$\mathbf{b}_{\text{misfit}}$	$\mathbf{b}_{\text{tilt}}$	Slip plane	Dislocation type	Schmid factor
S1	[1-10]	$a/2[01-1]$	$a/4[110]$	$a/2[00-1]$	(111)	α	0.4257
S2	[1-10]	$a/2[10-1]$	$a/4[110]$	$a/2[00-1]$	(111)	α	0.4257
S3	[1-10]	$a/2[101]$	$a/4[110]$	$a/2[001]$	(-1-11)	α	0.2814
S4	[1-10]	$a/2[011]$	$a/4[110]$	$a/2[001]$	(-1-11)	α	0.2814
S5	[110]	$a/2[011]$	$a/4[-110]$	$a/2[001]$	(1-11)	β	0.3087
S6	[110]	$a/2[-101]$	$a/4[-110]$	$a/2[001]$	(1-11)	β	0.4571
S7	[110]	$a/2[-10-1]$	$a/4[-110]$	$a/2[00-1]$	(-111)	β	0.4571
S8	[110]	$a/2[01-1]$	$a/4[-110]$	$a/2[00-1]$	(-111)	β	0.3087

晶格异变 InP/AlGaInAs 外延材料中，经过计算只有八个滑移系统被激活，如表 3-4 所示， α 型位错所在的滑移系统为 S1-S4， β 型位错所在的滑移系统为 S5-S8。较高 RSS 的滑移系统具有较小的位错成核能^[93-95]及滑移速度^[76]，导致位错密度较高，RSS 值与 Schmid 因子 Γ 成正比。当衬底表面晶向偏向(111)A 面时， $\Gamma_{S5,S8(\beta)} > \Gamma_{S1,S2(\alpha)} > \Gamma_{S6,S7(\beta)} > \Gamma_{S3,S4(\alpha)}$ ^[96]，意味着作用在 β 型位错滑移系统的分解切应力高于 α 型位错滑移系统，使应力弛豫时产生较多的 β 型位错。 15° 偏角衬底上生长的样品 MC018 和 MC016 中， β 型位错和 α 型位错滑移系统间的分解切应力差异变大而更容易产生 β 型位错。偏向(111)A 方向的衬底偏角一方面会减弱 α 型位错和 β 型位错间的相互阻碍作用，另一方面台阶边缘沿着[1-10]的

表面台阶也可以促进 α 型位错的滑移，它们的共同作用导致 15° 偏角样品中 β 型位错密度大于 α 型位错密度。

样品 MC016 沿着 $[110]$ 方向 XRC-FWHM 高于 MC018，而沿着 $[1-10]$ 方向的 XRC-FWHM 低于 MC018，说明 MC016 中的 α 型穿透位错密度高于 MC018， β 型穿透位错密度趋势相反。样品 MC016 和 MC018 的生长条件和总厚度均相同，唯一不同之处在于 MC016 存在 AlGaInAs 应力补偿回调层。测试结果表明，张应变回调层的插入，改变了压应变过渡层中 α 型位错和 β 型位错的线矢量和滑移方向，由上述讨论，回调层的插入改变了衬底偏角及表面台阶对 α 型位错和 β 型位错运动的作用，在 $[110]$ 方向上阻碍了 α 型位错的滑移，增加了 α 型穿透位错的密度；在 $[1-10]$ 方向上增加 β 型位错沿界面的相消反应，降低了 β 型穿透位错的密度。

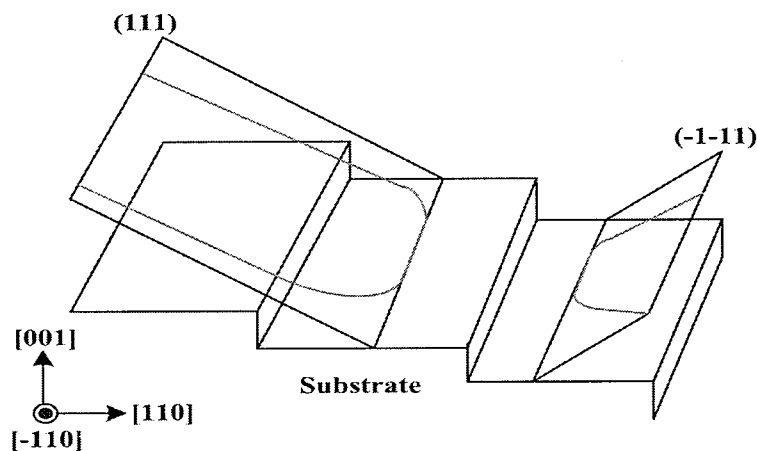


图 3-17 偏向(111)A 面的衬底表面台阶示意图

3.3.2 回调层对错向角(tilt)的影响

外延层错向角(tilt)的产生主要有以下几个原因：一是赝晶生长导致的表面台阶使外延层生长过程中产生错向角，如图 3-18 所示；二是衬底偏角产生的表面台阶导致的错向角；三是 60° 位错的伯格斯矢量的错向分量不能互相抵消而使生长面相对于衬底发生偏转产生错向角。

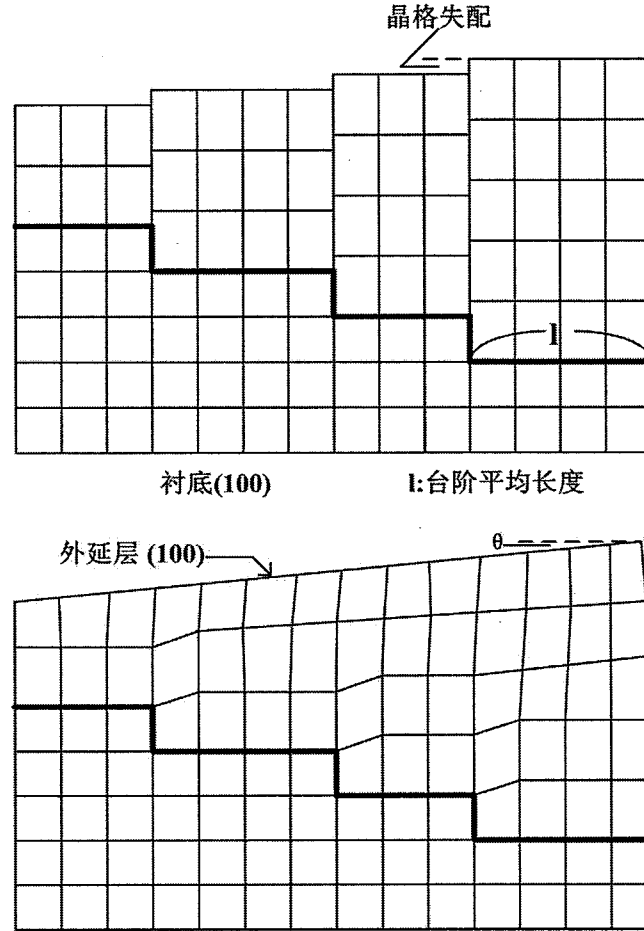


图 3-18 赝晶生长产生的表面台阶导致的错向角模型

1. [110]方向错向角的产生

位错的伯格斯矢量 $\mathbf{b}$ 主要由三个分量组成：(001)面内沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的失配位错矢量 $\mathbf{b}_{misfit}$ (misfit component)和螺旋分量 $\mathbf{b}_{screw}$ (screw component)以及面外沿[001]方向的错向分量 $\mathbf{b}_{tilt}$ (tilt component)。有偏角的衬底使作用在位错 8 个滑移系统上的 RSS 不同，即各个滑移面上产生的位错密度不同使 $\mathbf{b}_{tilt}$ 不能互相抵消而产生错向角，可通过下式计算得到错向角的大小 $\delta^{[97]}$ ：

$$\tan(\delta) = \frac{|Q_x|}{\frac{4}{a_{sub}} + Q_z - Q_{sub}} \quad (3.6)$$

其中， a_{sub} 是 GaAs 衬底的晶格常数， Q_{sub} 为测试得到的(004)面倒易空间图中 GaAs 衬底对应的 Q_z 值， Q_z 和 Q_x 分别为外延层的对应值。 Q_x 为负值，说明外延层的

错向角方向与衬底偏角的方向相反。

本论文中的样品均在偏向(111)A 面的(001)GaAs 衬底上生长,生长面内衬底偏角的投影沿着[110]方向,该方向 b_{misfit} 受此错向角的影响,因此该方向的错向角与 α 型位错行为有关。[110]方向的错向角与 α 型位错密度的关系为^[98]:

$$\rho_{tilt}^{[110]} = \frac{\tan \delta}{|b_{tilt}|} = (\rho_1 + \rho_2) - (\rho_3 + \rho_4) \quad (3.7)$$

其中, ρ_i 为第 i 个滑移系统的位错密度($i=1,2,3,4$), δ 为错向角的大小, b_{tilt} 为伯格斯矢量错向分量,此方向错向角的产生表明 α 型位错在(111)和(-1-11)面上的成核速率不同。如图 3-19 所示、并根据(3.6)式计算得到,沿[110]方向的样品 MC018 中 InP 层的错向角为+1.22°,而样品 MC016 中 InP 层的错向角为+0.67°。

InP/AlGaInAs 晶格异质外延层中,最有可能产生错向角的两个原因:一是衬底偏角产生的表面台阶导致的错向角;二是不同滑移面上位错密度不同导致的 b_{tilt} 不能抵消而产生的错向角。根据 Nagai 模型^[99]计算得到 15°偏角衬底上生长 InP 外延层错向角的大小为 0.58°,而我们的样品 MC016 和 MC018 中 InP 外延层的错向角均大于该值,说明错向角的产生主要受第二个原因影响。

根据 LeGoues 等人提出的位错成核分布计算模型,错向角的大小与滑移面上位错密度的关系^[100]:

$$\frac{N_{\alpha(111)}}{N_{\alpha-total}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{b_{misfit}}{b_{tilt}} \frac{\tan \theta}{\varepsilon} \right) \quad (3.8)$$

其中, ε 为失配应力、我们实验中为 3.8%, $N_{\alpha(111)}$ 为(111)面上的 α 型位错密度, $N_{\alpha-total}$ 为(111)面和(-1-11)面上总的 α 型位错密度, $b_{tilt}=a_e/2$, $b_{misfit}=a_e\sqrt{2}/4$ 。根据(3.8)式,样品 MC016 中(111)面上的 α 型位错占总 α 型位错密度的 60.8%,而样品 MC018 中(111)面的 α 型位错密度占总 α 型位错密度的 69.8%。

如表 3-4 所示,样品 MC016 和 MC018 中,(111)面对应的施密特因子为 0.4310,大于(-1-11)面对应的 0.3612,所以(111)面上的分解切应力大于(-1-11)面上的分解切应力,使(111)面成为 α 型位错的优先成核滑移面即该面的 α 型位错密度大于(-1-11)面,最终导致 α 型位错的错向分量不能相互抵消,在[110]方向上产生错向角。但 MC016 样品的错向角小于 MC018 的错向角,说明回调层降低了 α 型位错在(111)面和(-1-11)面上分布情况。由 3.3.1 节的讨论可知,这是由于张应变

AlGaInAs 回调层的插入，阻碍了 α 型位错的滑移且对施密特因子较大的(111)滑移面上的 α 型位错作用较为明显，减弱了 α 型位错在该面上的优先成核，最终改善了 α 型位错在(111)面和(-1-11)面的分布、降低了 MC016 样品沿[110]方向的错向角。

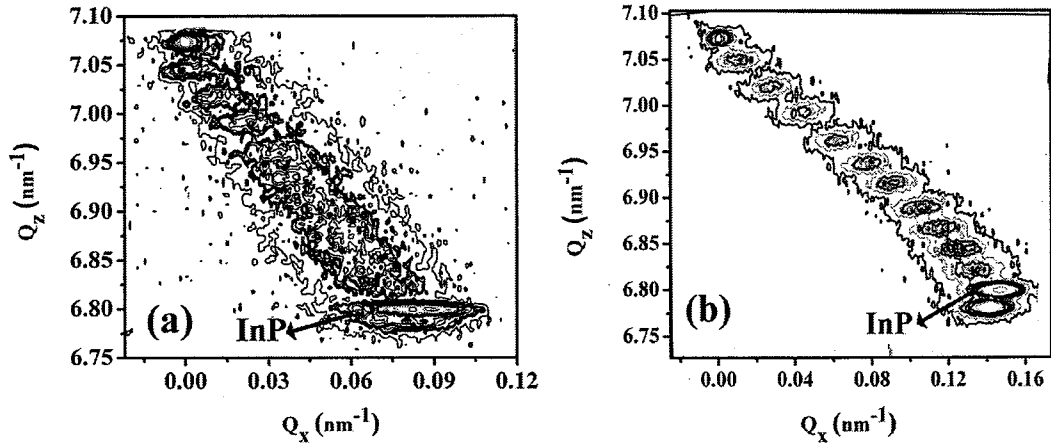


图 3-19 (a)样品 MC016 和(b) MC018 (004)面的倒易空间图，
X 射线入射方向为[110]

2. [1-10]方向错向角的产生

如图 3-20 所示，样品 MC018 沿[110]方向上没有错向角产生，但样品 MC016 在此方向上出现了与衬底偏角方向相反、大小为 1.43° 的错向角。该方向的错向角是由于回调层降低了(-111)滑移面上 β 型位错的成核能，使该面上的 β 型位错优先成核，导致(-111)面上的 β 型位错密度较(1-11)面上的高，从而产生了沿[1-10]方向错向角，且回调层可以促进 β 型位错更多的沿界面滑移并通过产生垂直于界面的错向分量来释放应力。样品 MC018 的倒易空间图沿着 Q_x 方向展宽程度远大于 MC016，说明 MC018 中的 β 位错较多^[98]，这与(004)面 XRC-FWHM 测试讨论的结果一致。

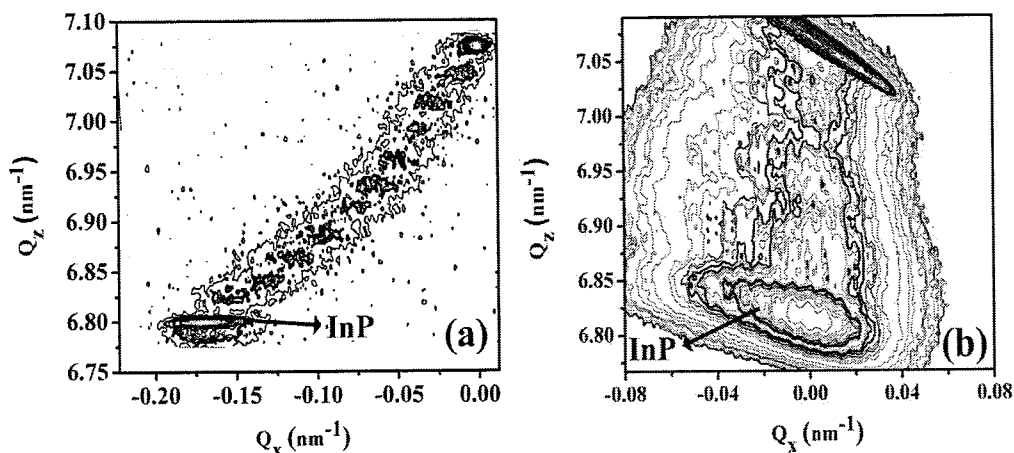


图 3-20 (a)样品 MC016 和(b)MC018 (004)面的倒易空间图,
X 射线入射方向为[1-10]

3.4 本章小结

在不同偏角 GaAs 衬底上采用不同结构的应力补偿 AlGaInAs 过渡层生长了 InP 外延层。通过 PL, XRD 和 AFM 对 InP 的光学质量、应力弛豫和表面形貌进行了测试分析;并通过 TEM 对 InP/AlGaInAs 外延层(110)截面的位错运动与分布进行了研究。

1. 相比于 2°和 7°偏角 GaAs 衬底上生长的 InP/AlGaInAs 外延层, 15°衬底偏角更有利于晶格失配外延层的应力释放并通过减弱位错之间的相互阻碍作用、促进位错滑移而最终降低了 InP 的穿透位错密度, 提高了外延层的结晶质量。

2. 相比于传统组分步进 AlGaInAs 过渡层材料, 组分和厚度满足一定的关系(In 回调组分越大, 厚度越厚)的张应变 AlGaInAs 回调层通过改变位错沿界面的滑移方向而增加位错相消的几率, 将位错限制在界面上, 最终提高 InP 层的结晶质量。

3. 回调层对 α 型和 β 型位错运动的作用不同: (1). 它不能降低 α 型位错的密度但可以改进其在(111)和(-1-11)滑移面上分布情况; (2). 回调层可以有效降低 β 型穿透位错密度并通过产生错向角的方式来释放沿[1-10]方向的应力。

第四章 掺杂对 AlGaInAs 过渡层应力弛豫的影响

实际应用的过渡层要根据器件的设计需求进行一定的掺杂，以提高电导率、减小串联电阻。研究人员发现，在压应变 InGaAs/GaAs 过渡层中，相比于未掺杂过渡层，p 型掺杂剂 Be 可以通过抑制 In 原子偏析而减小表面粗糙度，并通过降低位错钉扎概率和促进位错滑移减小外延层中的穿透位错密度，但掺杂剂 Si 在该过渡层中则具有相反的作用^[101, 102]。在我们的实验中，使用 Si 作为 n 型掺杂剂、Zn 作为 p 型掺杂剂，对 AlGaInAs 过渡层进行掺杂以探究掺杂对过渡层的生长和应力弛豫的影响。

4.1 掺 Si 对过渡层应力弛豫的影响

为研究掺 Si 对 AlGaInAs 过渡层应力弛豫的影响，我们生长了两组样品：未掺杂样品 MC019 和过渡层 Si 掺杂浓度约为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、InP 盖层未掺杂的样品 MC020，两组样品的结构和生长条件均相同。每组样品均同时在 2° 、 7° 和 15° 偏角的 GaAs 衬底生长，样品结构如图 4-1 所示。AlGaInAs 过渡层和 InP 外延层的生长温度均为 700°C ，生长时反应室压力为 100 mbar，AlGaInAs 和 InP 的生长速率分别为 0.6~0.7 nm/s 和 0.5 nm/s。

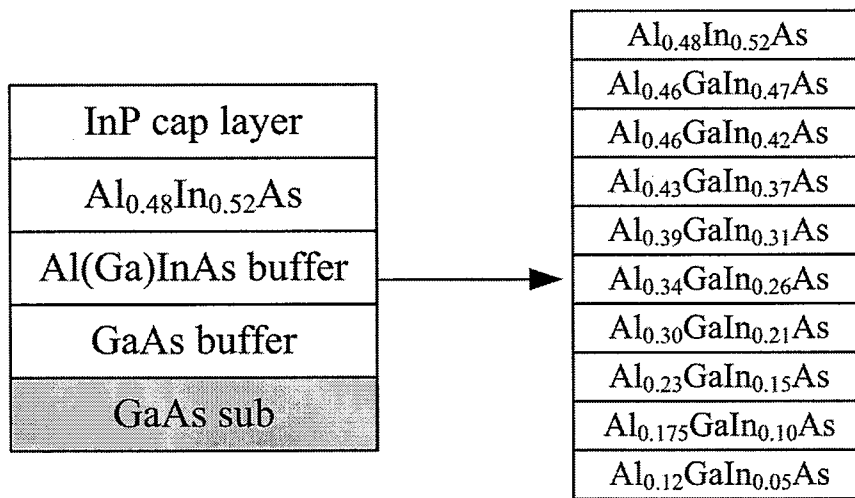


图 4-1 样品 MC019 和 MC020 结构示意图

图 4-2 为 2° 、 7° 和 15° 偏角 GaAs 衬底上生长的样品 MC019 和 MC020 在室温下的 PL 谱,测试所用激光波长为 532 nm,狭缝为 1 mm 且积分时间相同,探测器为 CCD。从图中可以看到,对样品 MC020-2D 和 MC020-7D 的 AlGaInAs 过渡层进行掺 Si 后,InP 外延层发光增强,MC020-7D 样品发光增强较为显著;但 MC020-15D 样品掺 Si 后,发光强度稍有降低,误差范围内我们认为变化不明显。因此,我们将针对 MC019-7D 和 MC020-7D 样品进行讨论。

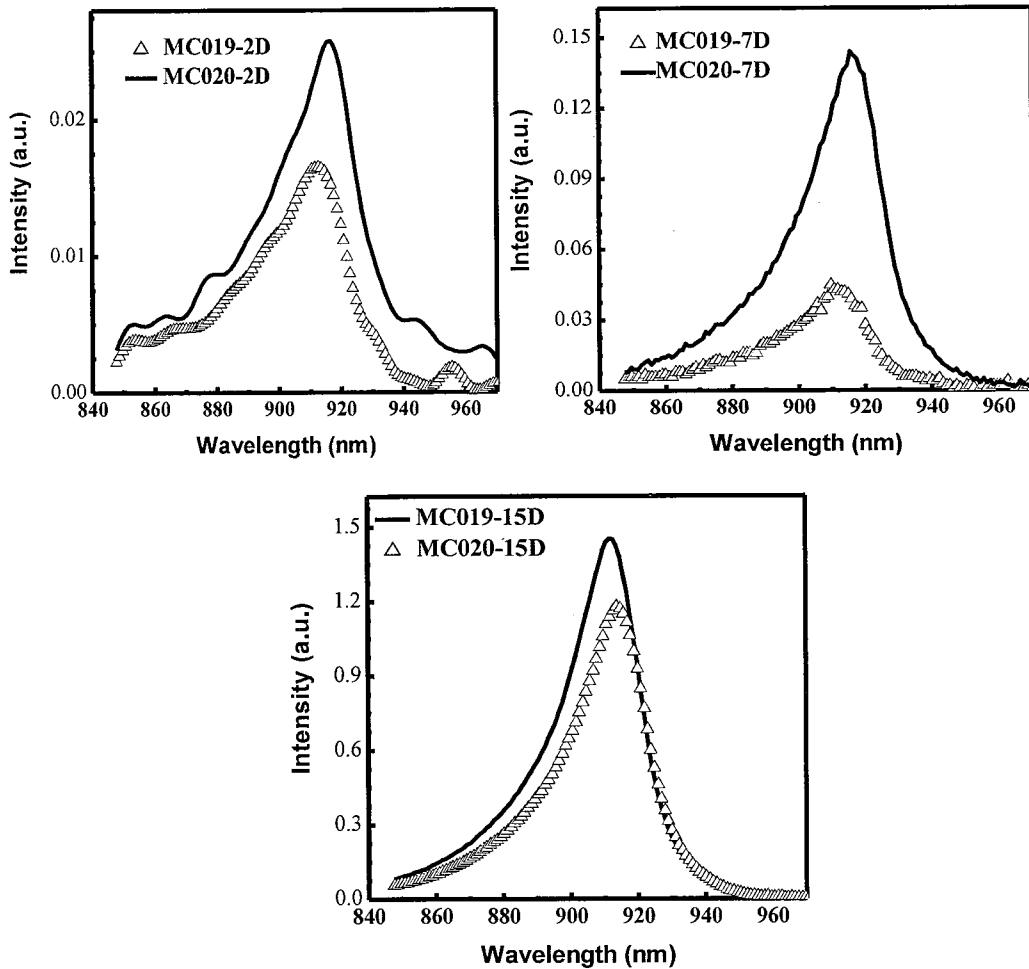


图 4-2 样品 MC019 和 MC020 室温下 PL 谱

4.1.1 掺 Si 对过渡层 In 偏析现象的影响

对样品 MC019-7D 和 MC020-7D 进行扫描范围为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 的 AFM 测试,如图 4-3 所示。在样品 MC019-7D 中,表面出现了较多由 In 偏析导致的圆形凸

起使表面较为粗糙；过渡层掺 Si 后，样品 MC020-7D 表面的这种凸起数量有所降低，表面粗糙度由 14.1 nm 降低到了 12.3 nm。由此可见，AlGaInAs 过渡层掺 Si 后，一定程度上抑制了 In 在 AlGaInAs 过渡层中的偏析现象并降低了表面粗糙度。

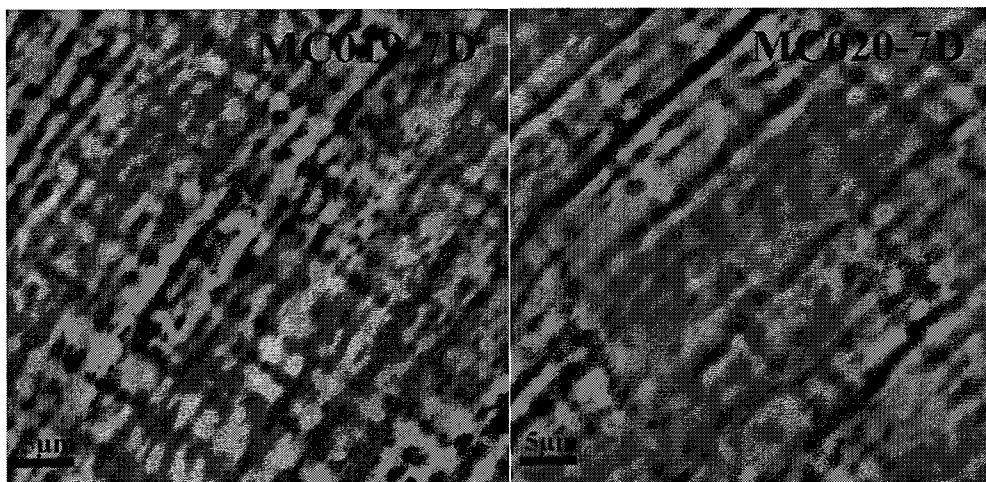


图 4-3 样品 MC019-7D 和 MC020-7D 的 AFM 表面形貌图，扫描区域均为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

图 4-4 为样品 MC019-7D 和 MC020-7D (110)面的 TEM 图像。如图 4-4(a)所示，MC019-7D 样品的 InP 层存在较多的穿透位错，非掺杂 AlGaInAs 过渡层中出现了明显的条纹状衍射对比区域，即为相分离，其中 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 层较为明显。这是由于过渡层的生长过程中会出现 In 偏析，它会导致生长表面应力分布不均、阻碍了原子的迁移及位错滑移，使表面变得粗糙并在 InP 外延层中形成较多的穿透位错。样品 MC020-7D 中，如图 4-4(b)所示，过渡层的相分离现象基本消失。在材料生长过程中，III 族原子到达材料生长表面进行迁移的过程中需要克服相邻两个 III 族原子之间的能量势垒 E ，其成功越过该能量势垒的几率为 $r=r_0\exp(-E/kT)$ ，其中 k 为波尔兹曼常数， T 为生长温度^[103]。由于 Si-As 键的强度要大于 Ga-As，Al-As 和 In-As 键的强度，所以 AlGaInAs 层中 Si 的引入会增大其能量势垒 E ，进而减小原子在表面的迁移。这使 III 族原子更容易并入晶格、有效抑制了相分离的发生，减小了相分离对位错滑移的阻碍，最终降低了 InP 的穿透位错密度。

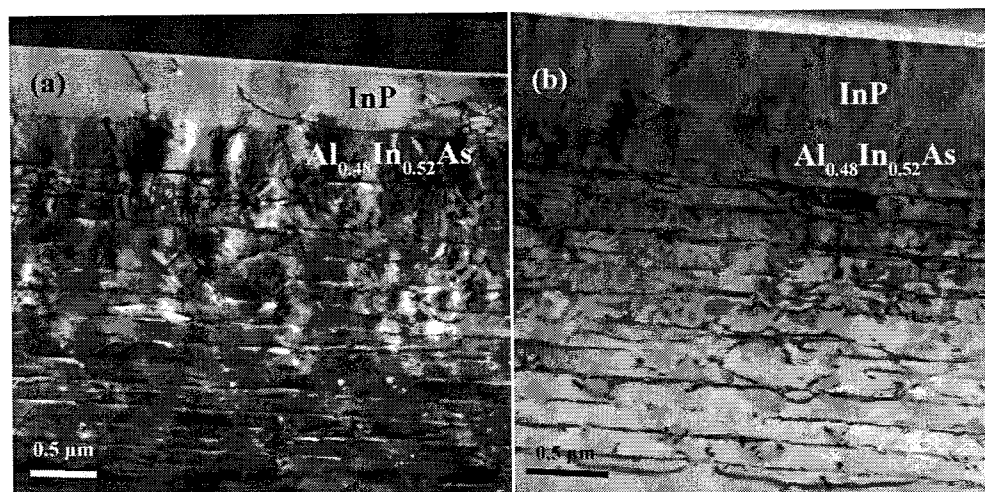


图 4-4 (a)、(b)分别为样品 MC019-7D 和 MC020-7D 的(110)面 TEM 图像

4.1.2 采用 XRD 表征掺杂 Si 原子对位错分布的影响

我们分别从[110]和[1-10]两个方向测试了样品 MC019-7D 和 MC020-7D 中 InP 层(004)面的 XRC-FWHM, 结果如表 4-1 所示。样品 MC020-7D 沿[110]方向的 FWHM 由 1447 arc sec 增加到 1516 arc sec, 而沿[1-10]方向由 1422 arc sec 降低到 1175 arc sec, 即 MC020-7D 样品中 InP 外延层的 β 型穿透位错密度较样品 MC019-7D 的有所降低、但 α 型穿透位错密度升高, 说明掺杂 Si 原子阻碍了 α 型位错的滑移, 但增加了 β 型位错的滑移速度。

表 4-1 沿[110]和[1-10]方向测试得到样品 MC019-7D 和 MC020-7D 的 XRC-FWHM 及 Tilt

Sample	FWHM (arc sec)		Tilt	
	[110]- α	[1-10]- β	[110]- α	[1-10]- β
MC019-7D	1447	1422	-1.4°	0°
MC020-7D	1516	1175	1.6°	0°

采用 HRXRD 沿[1-10]方向扫描了样品(004)面的 2θ - ω 曲线, 如图 4-5 所示。63.4°附近的衍射峰对应于 InP 外延层, 外延层 2θ 的大小与垂直方向的晶格常数有关, 2θ 越大说明 InP 层垂直方向的晶格常数越小, 弛豫度越大^[104]。以上测试

结果说明, 沿[1-10]方向, 对 AlGaInAs 过渡层掺 Si 后的样品 MC020-7D 比非掺样品 MC019-7D 弛豫度大, 应力得到了更充分的释放。据相关文献报道^[105]衬底偏角会降低掺杂 Si 原子的激活能 E_A 且 III 族原子更容易沿[1-10]方向并入晶格^[106]。因此, 样品 MC020-7D 中, Si 原子作为 n 型掺杂剂取代 III 族原子并入[1-10]方向晶格的效率较高, 从而抑制了沿[1-10]方向的 In 偏析并对以 V 族原子截止且 b_{misfit} 沿[-110]方向的 β 型位错作用较为显著, 减弱了 β 型位错沿[-110]方向滑移的阻碍, 最终促进了其更多沿界面滑移释放应力、降低了 β 型穿透位错密度。

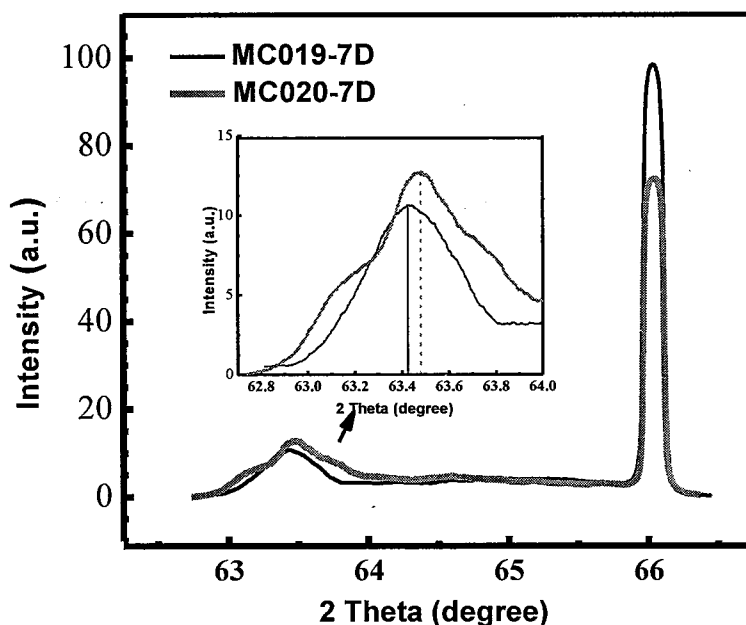


图 4-5 样品 MC019-7D 和 MC020-7D (004)面的 2θ - ω 曲线

表 4-1 中, 沿着[110]方向, 样品 MC019-7D 出现了与衬底偏角方向相反、大小为 1.4° 的错向角。这是由于偏向(111)A 方向的衬底偏角使(111)面对应的施密特因子大于(-1-11)面的, 导致(111)面上的 α 型位错首先滑移成核, 使该面的 α 型位错密度大于(-1-11)面; 但偏向(111)A 面的衬底偏角导致 $b_{tilt}(111) < b_{tilt}(-1-11)$, 如图 4-6 所示。两者相互竞争, 导致(111)滑移面上全部 α 型位错的伯格矢量错向分量大于(-1-11)面的, 即 $b_{total-tilt}(111) > b_{total-tilt}(-1-11)$, 最终在[110]方向产生与衬底偏角方向相反的错向角。同样品 MC019-7D 的错向角测试结果相比, MC020-7D 样品出现了与衬底方向相同、大小为 1.6° 错向角。如本节开始讨论的结果, 掺杂 Si 原子会阻碍 α 型位错滑移且由于(-1-11)面的切应力小于(111)面, 使得掺杂剂 Si 对(-1-11)面上 α 型位错滑移的阻碍更加显著促进了位错成核, 增大了该面上的

α 型位错密度且偏向(111)A 面的衬底偏角使 $b_{\text{tilt}}(111) < b_{\text{tilt}}(-1-11)$ ，两者的共同作用最终导致 $b_{\text{total-tilt}}(111) < b_{\text{total-tilt}}(-1-11)$ ，即在[110]方向上产生了与衬底偏角方向相同的错向角。

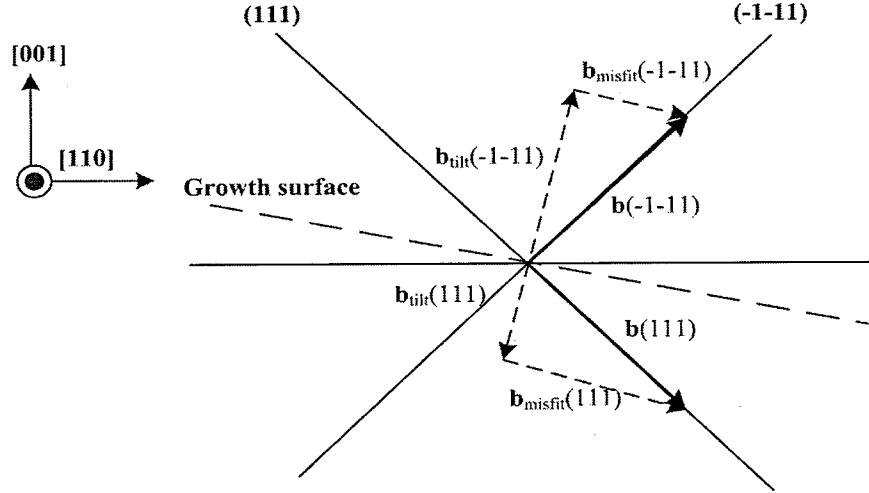


图 4-6 偏向(111)A 的衬底偏角对 α 型位错的影响示意图，其中 $b_{(111)}$ 和 $b_{(-1-11)}$ 分别表示在(111)和(-1-11)面上的 α 型位错的伯格矢量， b_{misfit} 和 b_{tilt} 分别表示伯格矢量在生长面上的失配分量和垂直于生长面的错向分量

4.2 掺 Zn 对过渡层应力弛豫的影响

样品 MC021 与 MC019 具有相同的结构和生长条件(详见 4.1 节介绍)，但样品 MC021 的过渡层进行了浓度约为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的 p 型 Zn 掺杂，InP 层未掺杂。我们测试了在 2° 、 7° 和 15° 偏角 GaAs 衬底上生长的 MC021 样品的 AFM 表面形貌图，如图 4-7 所示。在不同偏角衬底上生长的样品 MC021 表面粗糙度较样品 MC019 均有所降低，其中 15° 样品的表面粗糙度最低。因此，我们将以 MC019-15D 和 MC021-15D 为例，探讨掺 Zn 对 AlGaInAs 过渡层应力弛豫的影响。

相比于 MC019-15D 的表面粗糙度 8.78 nm，样品 MC020-15D 的表面粗糙度降到 5.24 nm。两个样品表面均呈现出沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的十字交叉形貌，该形貌是由不同扩散长度的 III 族元素导致在生长表面产生的不均匀应力场分布，是应力弛豫的一种表现形式。样品 MC021-15D 中，掺杂 Zn 原子的引入降低了 IILD(impurity-induced layer disorder)效应^[107, 108]，进而减小了过渡层中的局部应力，促进了原子在表面扩散，从而降低了表面粗糙度。

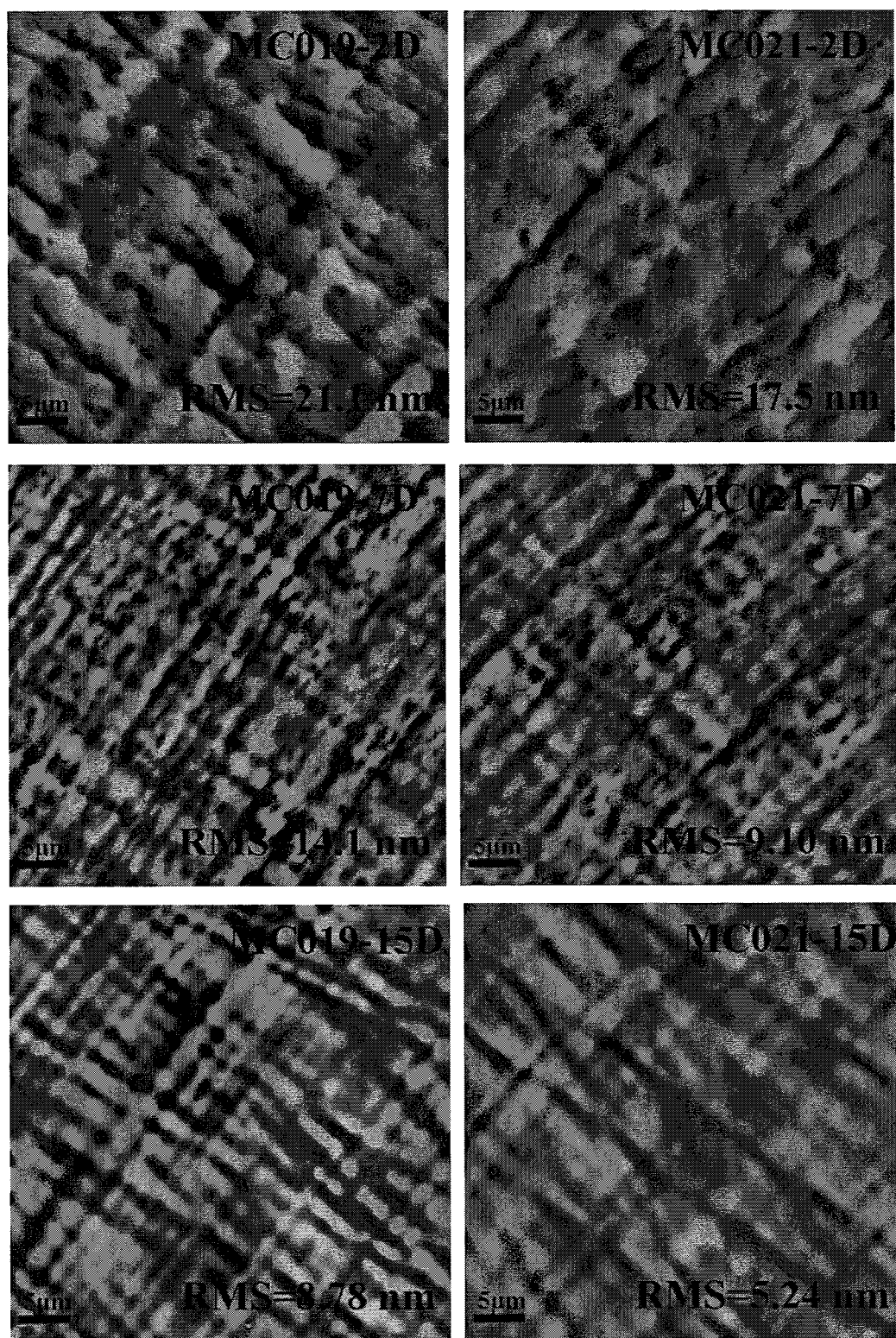


图 4-7 2°、7°和 15°偏角 GaAs 衬底上生长的样品 MC019 和 MC021 的 AFM 表面形貌图，扫描区域为 40 μm×40 μm

4.2.1 过渡层掺 Zn 对 InP 层穿透位错密度的影响

图 4-8 为样品 MC019-15D 和 MC021-15D (004)面的摇摆曲线, X 射线分别由[110]和[1-10]方向入射; 表 4-2 为图 4-8 对应的 XRC-FWHM 值。相比于样品 MC019-15D, 沿着[110]方向, 样品 MC021-15D 的 FWHM 由 993 arc sec 减小到 495 arc sec; 沿着[1-10]方向, FWHM 由 1785 arc sec 减小到 1389 arc sec。

晶格异变半导体材料中, 应力弛豫过程中产生的位错导致 FWHM 展宽主要来源于以下三个方面^[109]: 一、位错导致的晶格晶向发生偏转; 二、位错引入的应变场导致该区域中晶体的布拉格衍射角的一致性出现偏差; 三、当缺陷较多时, 位错会导致多晶区域分布不一致。在单晶半导体材料中, 主要的展宽方式为一和二。测试得到的(*hkl*)面的 FWHM 主要由以下几个部分组成:

$$\beta_m^2(hkl) = \beta_0^2(hkl) + \beta_d^2(hkl) + \beta_\alpha^2(hkl) + \beta_\epsilon^2(hkl) + \beta_L^2(hkl) + \beta_r^2(hkl) \quad (4.1)$$

其中, β_m 为测试得到的外延层 XRC-FWHM; β_0 为薄膜固有的 FWHM; β_d 为入射发散度, 它依赖于衍射仪光路中的限束装置(单色晶体的种类和反射次数); β_α 为晶体中缺陷造成的展宽; β_ϵ 为位错周围的应变场引入的展宽; β_L 是由晶体尺寸引入的展宽; β_r 为异质外延中晶片翘曲产生的展宽。薄膜固有的半高宽 β_0 可由(4.2)式给出:

$$\beta_0(hkl) = \frac{\left[r_c \lambda^2 (1 + |\cos(2\theta)|) |F_{hkl}| \right] \times [\sin(\theta - \phi) / \sin(\theta + \phi)]^{1/2}}{\pi a_0^3 \sin(2\theta)} \quad (4.2)$$

其中, r_c 为电子半径, λ 为 X 射线的波长, θ 为 Bragg 角, F_{hkl} 为(*hkl*)衍射面的结构因子, a_0 为衍射晶体晶格常数, ϕ 为晶面和衍射面之间的夹角。薄膜固有的半高宽 β_0 通常小于 10 arc sec, 一般可以忽略。

位错引起外延层生长面角度发生偏转时, 可以认为晶体由一系列微晶组成, 并且认为每一个微晶包含一个位错, 位错导致每个微晶相对于其他微晶均具有一个错向, 根据其统计平均的结果可得, 由位错引起外延层生长面偏转产生的展宽为:

$$\beta_\alpha^2 = 2\pi \ln(2b^2 D) \quad (4.3)$$

位错附近会存在一个局部应力场, 假定该应力场为高斯分布, 将位错所引起的应力场进行积分处理, 并且假定位错类型为 60°位错时, 由应力场导致的展宽

为:

$$\beta_{\varepsilon}^2 = Bb^2 D \left| \ln \left(2 \times 10^{-7} \sqrt{D} \right) \right| \tan^2 \theta \quad (4.4)$$

其中, b 为伯格斯矢量, D 为位错密度, B 为常数, θ 为伯格斯矢量与位错线的夹角。

由晶体尺寸引起的 FWHM 展宽往往与薄膜厚度有关, 如(4.5)式:

$$\beta_L^2 = \left[4 \ln 2 / (\pi h^2) \right] (\lambda^2 / \cos^2 \theta) \quad (4.5)$$

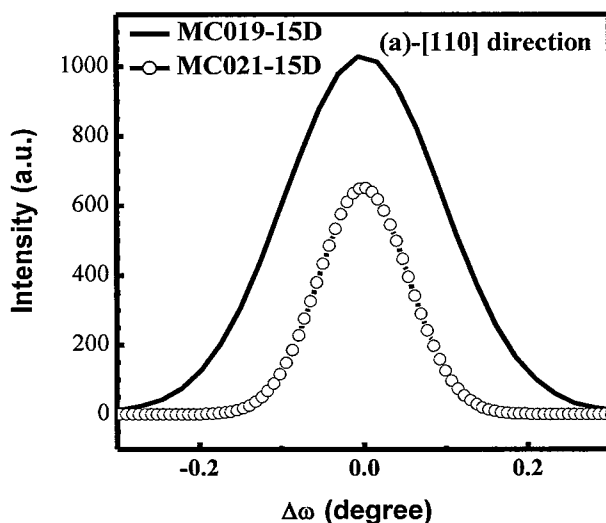
其中, h 为薄膜厚度, 当薄膜厚度大于 500 nm 时, 晶体尺寸的展宽小于 70 arcsec, 在实际测试中, 这一项引起的展宽可以忽略掉。

由晶片翘曲引起的展宽可以写为:

$$\beta_r^2 = \omega^2 / (r_2 \sin^2 \theta) = K_r / \sin^2 \theta \quad (4.6)$$

其中, ω 为 X 射线光束在衍射面的宽度, r 为晶片曲率半径。在单晶的外延生长中, 外延片的曲率半径通常较大, 因此, 晶片翘曲导致的 FWHM 展宽一般忽略不计。

综上所述的几种 XRC-FWHM 展宽的原因, 可以得出晶格异变外延薄膜 FWHM 的展宽主要来源于穿透位错。因此, 在 [110] 和 [1-10] 方向的 FWHM 展宽分别由 α 和 β 型穿透位错所致, 同时, 位错密度正比于 FWHM 的平方。通过计算可知, 样品 MC021-15D 中的 α 和 β 型穿透位错比样品 MC019-15D 样品分别降低了约 51% 和 22%。由于两种样品的结构和生长条件均相同, FWHM 展宽的减小主要是掺杂 Zn 原子的作用。



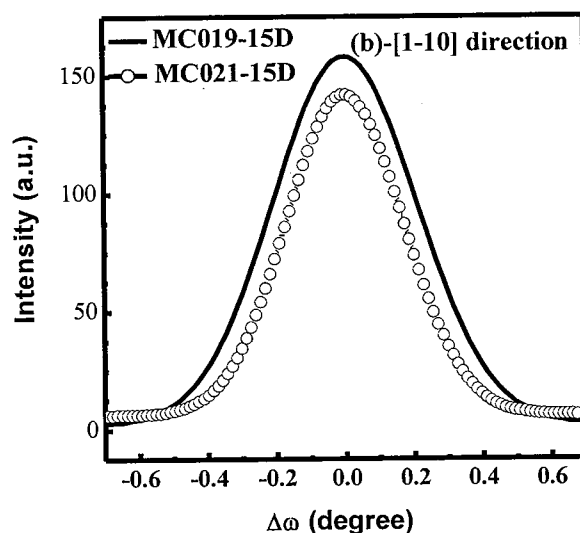


图 4-8 (a)和(b)分别为 X 射线入射方向为[110]和[1-10]方向的 MC019-5D 和 MC021-15D 样品(004)面的摇摆曲线

表 4-2 样品 MC019-5D 和 MC021-15D 在[110]和[1-10]方向的 XRC-FWHM

样品	[110]- α	[1-10]- β
MC019-15D	993 arc sec	1785 arc sec
MC021-15D	485 arc sec	1389 arc sec

我们测试了样品 MC019-15D 和 MC021-15D (110)面的 TEM 图像, 如图 4-9 所示, AlGaInAs 过渡层中出现了不同程度的相分离以及 InP 外延层中出现穿透位错。这是由于相分离导致在过渡层中出现应力分布不均, 该应力场阻挡了位错沿界面滑移, 从而增加了 InP 的穿透位错密度。样品 MC021-15D 的过渡层进行掺 Zn 后, 相分离现象明显减弱且位错基本被限制在 AlGaInAs 过渡层中, 没有进一步向 InP 中延伸。有文献报道^[110]生长温度 ≥ 700 °C 时, 外延层生长中掺 Zn 可以提高 In 原子并入晶格、减弱过渡层的相分离现象, 降低局部应力场与位错的相互作用, 最终降低了外延层的穿透位错密度, 这与 XRD 摇摆曲线(图 4-8)的测试结果一致。键能大小是影响位错运动的重要因素之一, 掺 Zn 的 AlGaInAs 过渡层中, Zn 原子取代 III 族原子与 As 原子形成的键能较强, 因此, 位错在滑移过程中会在 Zn 原子周围终止从而减小了表面凹陷和位错钉扎的相互影响所导致的穿透位错聚集, 最终减小了 InP 外延层的穿透位错密度。

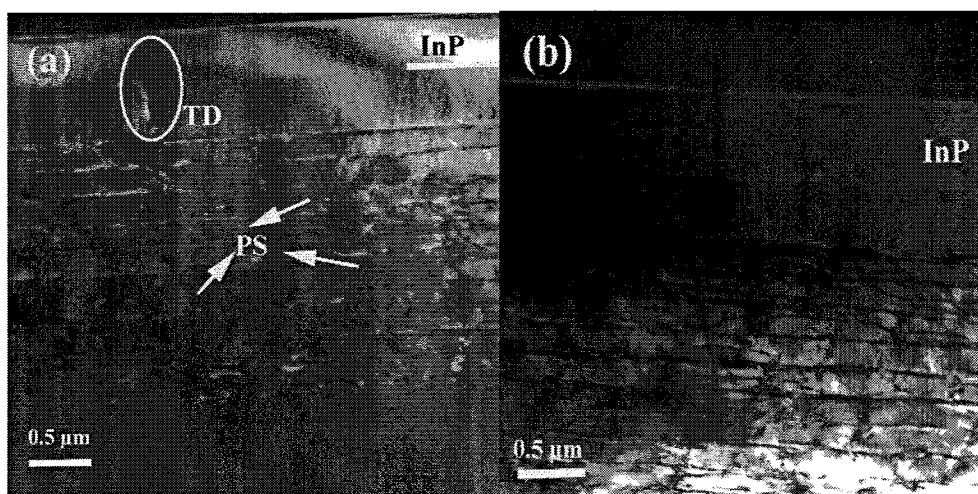


图 4-9 (a)、(b)分别为样品 MC019-15D 和 MC021-15D 的 XTEM 图像，衍射矢量 $g=\langle 220 \rangle$ ，TD 为穿透位错，PS 为相分离区域

4.2.2 采用变温 PL 表征 InP 外延层的光学质量

我们首先采用室温 PL 表征了样品的光学质量，如图 4-10 所示。测试所用激光波长为 532 nm，狭缝为 1 mm 且积分时间相同，探测器为 CCD。测试结果表明，样品 MC019-15D 的发光强度远高于 MC021-15D，这与 AFM、XRD 以及 TEM 的测试结果不符。

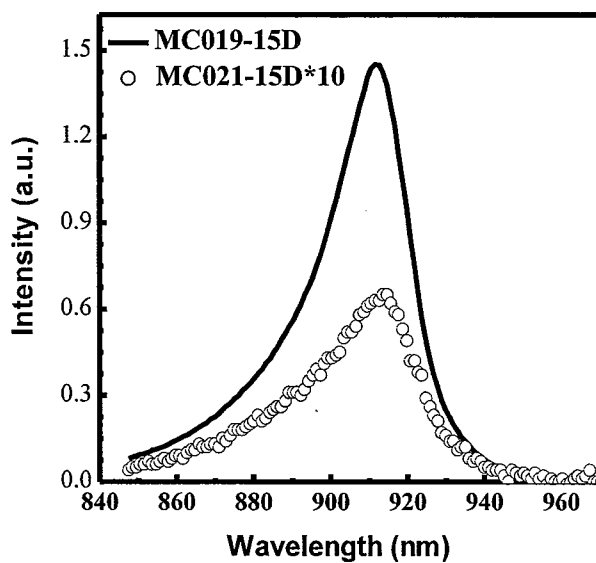


图 4-10 样品 MC019-15D 和 MC021-15D 室温下的 PL 谱

为探究 MC021-15D 样品中 InP 层发光强度强烈降低的原因, 我们测试了样品 MC019-15D 和 MC021-15D 的变温(4K~300K) PL 谱, 如图 4-11 所示。图 4-11(a) 为样品 MC019-15D 的 InP 层在 4K、150K 和 300K 时的变温 PL 测试谱, 图中只存在 InP 外延层的带边峰, 随着测试温度的升高, 带边峰逐渐红移且强度降低。MC021-15D 中 InP 层变温 PL 谱, 如图 4-11(b)所示。测试温度为 4K 时, InP 外延层的带边峰在 879 nm 附近, 随着测试温度的升高, 带边峰位置逐渐红移且发光强度降低; 波长处于 898 nm 发光峰为导带或浅施主能级上的电子向受主能级的跃迁复合(e/D-A)导致的, 随着测试温度的升高, e/D-A 峰逐渐被带边峰所覆盖且强度逐渐降低, 最终当温度高于 120K 时, 只有带边峰存在; 温度为 4K 时, 我们在 898 nm 到 961 nm 之间发现了深施主向受主的(distant deep D-A)跃迁峰。MC021-15D 样品中 InP 层并未掺杂, 但出现了由间隙 Zn 原子引起的深施主能级。这可能是由于 Zn 的扩散作用使 InP 外延层中并入 Zn, 而 Zn 在 InP 中易成为间隙式杂质、成为深能级中心并作为非辐射复合中心捕获电子, 使材料的发光强度降低^[111]。

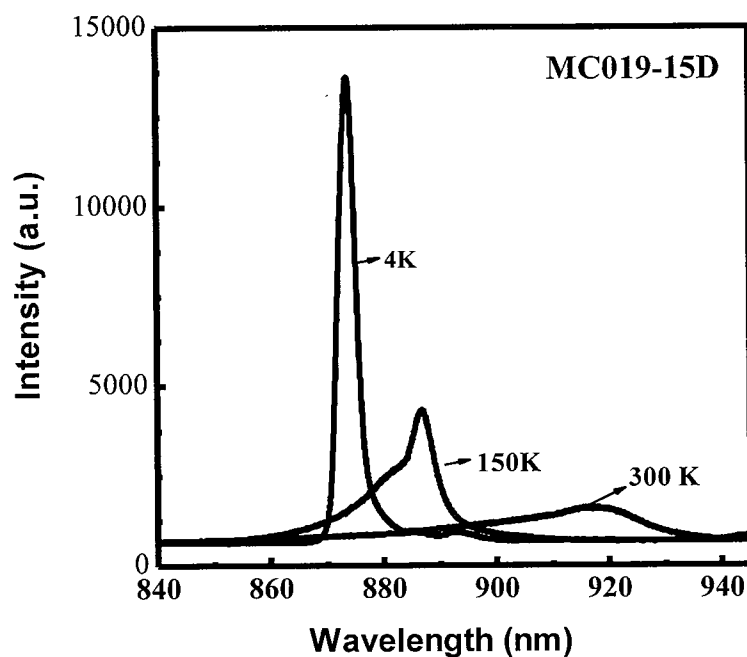


图 4-11(a) 样品 MC019-15D 的变温(4K~300 K)PL 谱

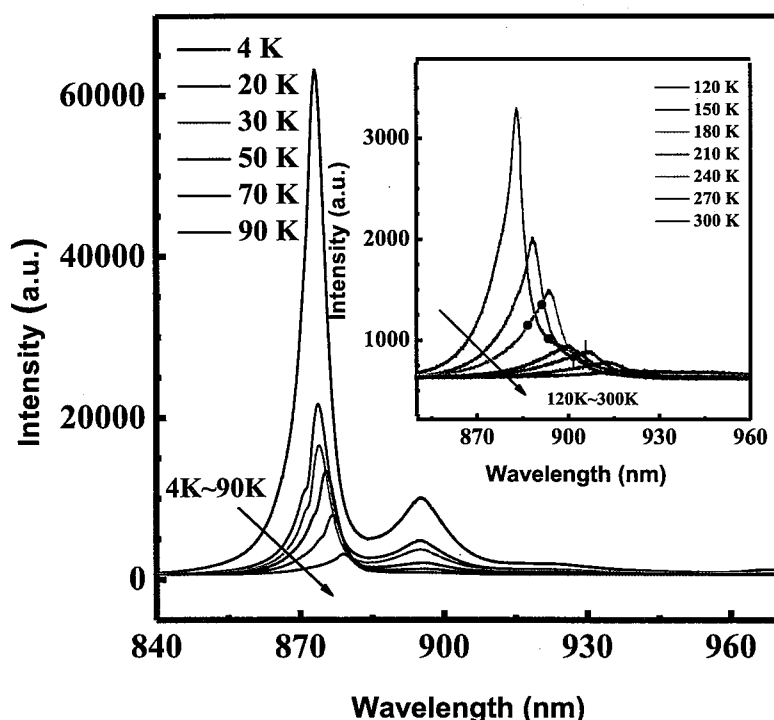


图 4-11(b) 样品 MC021-15D 的变温(4K~300 K)PL 谱

4.3 本章小结

本章采用掺杂 AlGaInAs 过渡层在不同偏角 GaAs 衬底上生长了 InP 外延层，并研究了掺 Si 和掺 Zn 对过渡层的生长和应力弛豫的影响。

1. 掺 Si 对 α 型和 β 型位错的运动影响不同。Si 原子更容易沿[-110]方向并入晶格，一定程度上抑制了 In 偏析现象；并对以 V 族原子截止的 β 型位错作用较为明显，减弱了 β 型位错沿[-110]方向滑移的阻碍、促进了其更多的沿界面滑移释放应力，降低 β 型穿透位错密度。

2. 掺 Zn 可以减少相分离现象的发生，获得更光滑的表面。Zn 原子较 As 原子与其它 III 族原子形成的键能较强，因此，位错在滑移过程中会在 Zn 原子周围终止而减小表面凹陷和位错钉扎的相互影响所导致的穿透位错聚集，最终减小了 InP 外延层的穿透位错密度。

第五章 晶格异变 InGaAs 单结太阳电池

如前 4.1 节所述, 生长温度为 700 °C 时, 在 GaAs 衬底上已获得表面粗糙度和穿透位错密度较低的 n 型掺杂 InP/AlGaInAs 晶格异变过渡层(样品 MC020)。以此为基础, 我们在 700 °C、15°偏角的 GaAs 衬底上首先生长了 Si-InP/AlGaInAs 晶格异变过渡层, 生长条件和结构同 MC020 样品相同; 将温度降为 670 °C, 继续生长了晶格失配 InGaAs 单结电池结构(MC022), 即依次生长了 60 nm 的 n/p-InGaAs 隧道结, 74 nm 的 p-InP 背场, 3 μm 的 p-InGaAs 基区, 200 nm 的 n-InGaAs 发射区以及 74nm 的 n-InP 窗口层, 最后生长了 200 nm 的 n-InGaAs 接触层, 样品结构如图 5-1 所示。

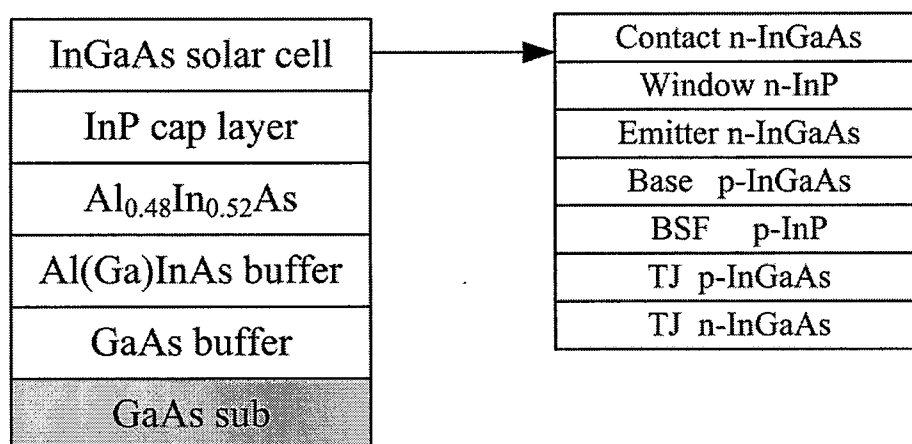


图 5-1 晶格失配 InGaAs 电池结构(MC022)示意图

5.1 晶格异变 InGaAs 单结太阳电池结构测试

图 5-2 为样品 MC022 表面 AFM 图像, 样品表面出现了大量圆形凹陷, 表面粗糙度为 36.6 nm, 相比于 n-InP/AlGaInAs 过渡层, 表面粗糙度升高了 6 倍。为探究其原因, 我们测试了 InGaAs 电池结构(MC022) (110)面的 TEM 图像, 如图 5-3 所示。InP/AlGaInAs 过渡层中出现了很多沿界面滑移的位错, 说明应力更多地以失配位错的形式释放并限制在 AlGaInAs 过渡层中, 没有过多的穿透位错延伸到 500 nm 的 InP 层; 但 n/p-InGaAs 隧道结处, 出现了很多位错源, 产生了严重的位错增殖, 并向上延伸到了 InGaAs 电池内部, 最终截止在电池表面, 形成

了位错钉扎中心。我们测试了样品 MC022 的 XRD $2\theta-\omega$ 联动扫描曲线, 如图 5-4 所示, InGaAs 与 InP 的晶格失配仅为 $\sim 0.05\%$, 可以认为两种材料晶格匹配并不存在由晶格失配产生的应力。因此, 我们将从其他方面寻找位错增殖的原因。

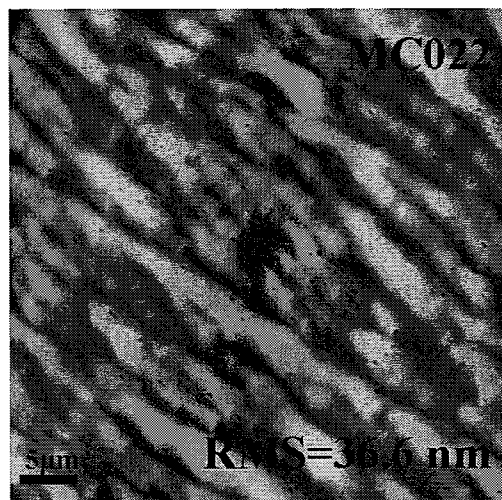


图 5-2 晶格异变 InGaAs 太阳能电池结构(MC022)的 AFM 表面形貌图,

扫描区域均为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

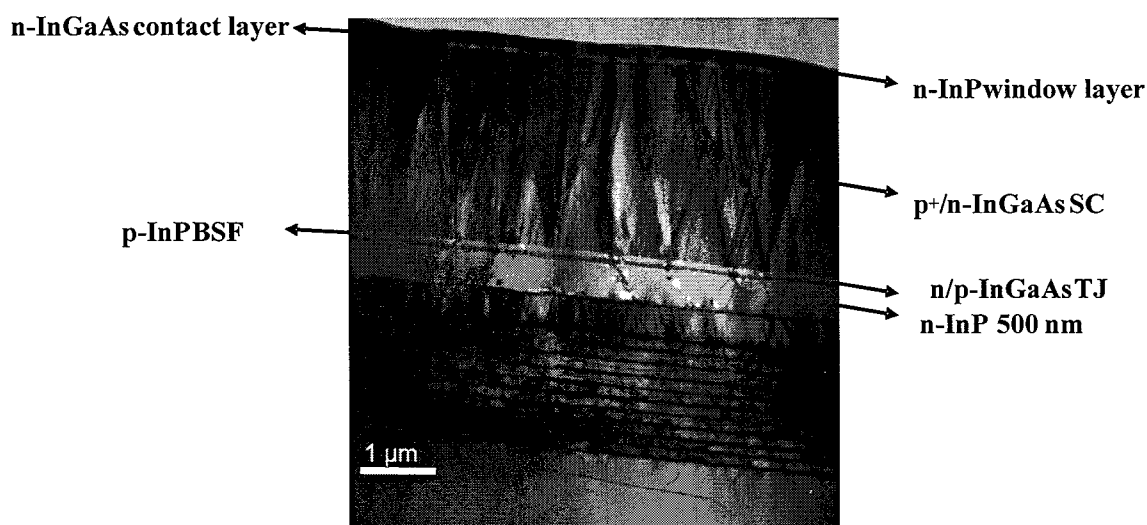


图 5-3 晶格异变 InGaAs 太阳能电池结构(MC022) (110)面的 TEM 图像

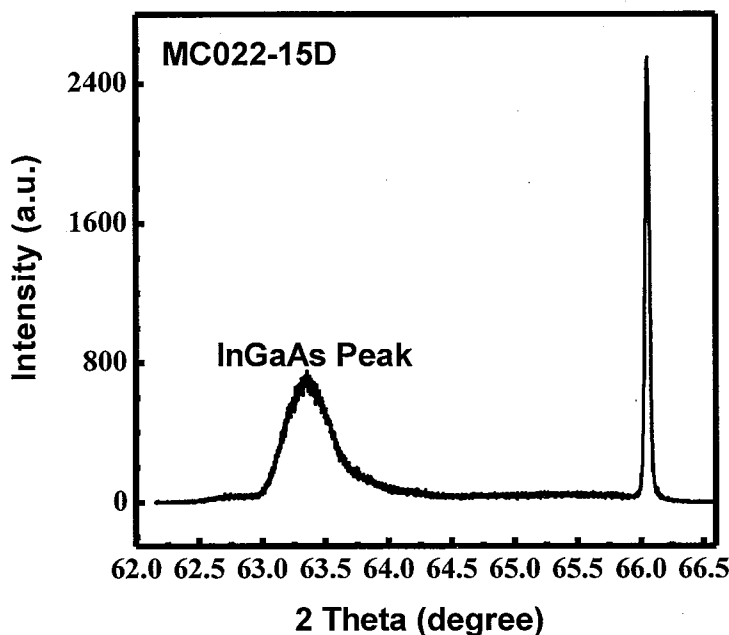


图 5-4 晶格异变 InGaAs 电池结构(MC022)的 XRD 2θ - ω 联动扫描曲线

我们在 700 °C 下生长了 InP/AlGaInAs 晶格异变过渡层,将温度降为 670 °C,继续生长 InGaAs 单结电池。InGaAs 隧穿结处形成的位错源可能是由 InP 与 InGaAs 界面处形成的 InGaAsP 而产生晶格失配应力,继续生长 InGaAs 电池时,随着厚度的增加会产生位错使该应力逐渐被释放。InP 表面的穿透位错遇到垂直方向的失配位错时,促进位错滑移的应力会被失配位错周围的应力场抵消掉一部分,从而阻止位错的滑移,在 InP 表面形成一定的位错团簇;随着 InGaAs 电池生长的进行,这些位错相当于在 670 °C 进行长时间退火,逐渐向电池内部延伸,形成了非辐射复合中心造成晶体质量下降、降低了载流子的隧穿几率。

5.2 晶格异变 InGaAs 单结太阳能电池器件测试

我们在 InGaAs 外延片上分别生长了 AuGe/Ni/Au (35/10/200 nm)背面电极以及 Ni/Ge/Au (25/50/40 nm)正面电极,未去除 200 nm 的 InGaAs 接触层且无减反膜,将其制备成电池器件,电池表面显微镜图像如图 5-5 所示。在 AM1.5G 光谱条件下对 InGaAs 电池器件进行了 J - V 曲线的测试,图 5-6 为晶格异变 InGaAs 太阳能电池器件的 J - V 和 EQE 曲线。测得开路电压 $V_{oc}=0.079$ V,短路电流密度 $J_{sc}=4.45$ mA/cm²,所用电池的受光面积约为 0.11 cm²,InGaAs 电池在 1100 nm 到

1700 nm 波长范围内的外量子效率仅为 25%。无减反膜的 InGaAs 电池中, 200 nm 的 InGaAs 接触层会吸收大约 10% 的太阳光, 反射谱为图 5-7 所示。

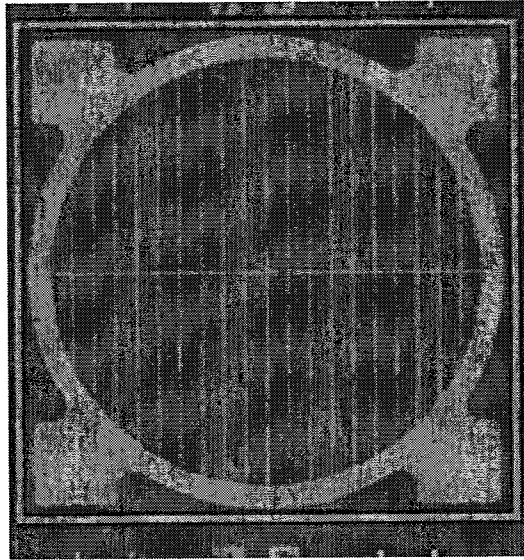


图 5-5 InGaAs 电池上表面显微镜图像

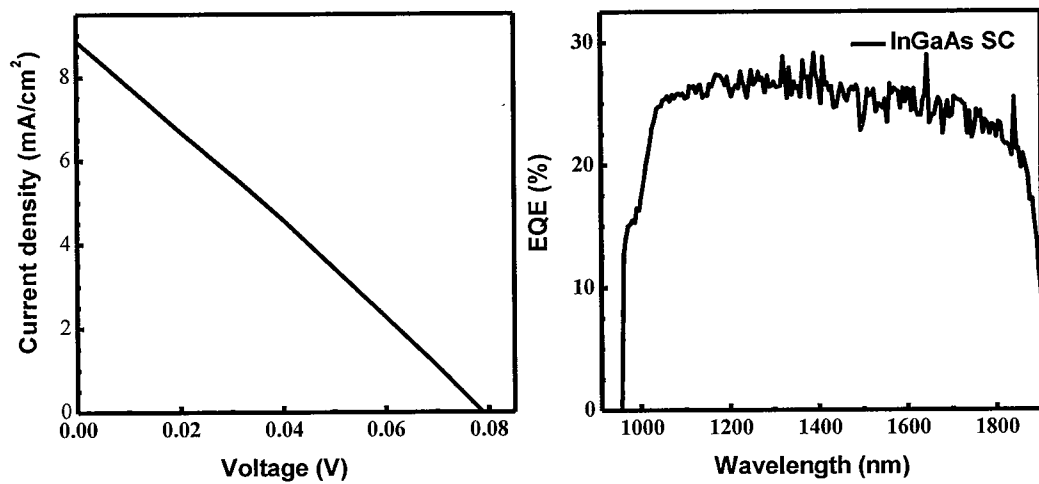


图 5-6 晶格异变 InGaAs 电池器件(MC022)的 J - V 和 EQE 曲线

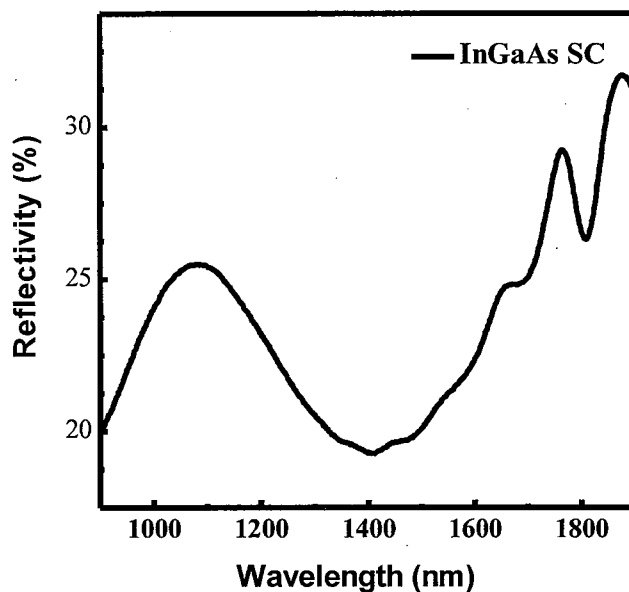


图 5-7 InGaAs 电池的表面反射谱

电池材料在外延生长以及在制备成器件的工艺过程中可能存在以下问题:

一方面粗糙的电池表面会造成 InGaAs 接触层与栅极间的欧姆接触较差, 增大电池的串联电阻; 另一方面电池中位错钉扎中心和电池边缘的漏电都会减小并联电阻从而降低开路电压。

电池材料中的位错钉扎中心会形成一定数量的非辐射复合中心, 降低 InGaAs 电池的电学特性, 主要有以下三个原因:

1. 电池的少子寿命 τ 与穿透位错密度 TDD 存在以下关系^[112, 113]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\max}} + \frac{1}{\tau_{DD}}, \tau_{DD} = \frac{4}{\pi^3 (D)(TDD)} \quad (5.1)$$

其中, $\tau_{\max}$ 是无穿透位错时的电池少子寿命, τ_{DD} 是在穿透位错处的电池少子寿命, 它与少子散射系数 D 和穿透位错密度 TDD 有关。根据(5.1)式, 穿透位错密度越大, 载流子寿命越小;

2. 我们的 InGaAs 电池采用 p 区作为基区, n 区作为发射区的电池结构, p/n^+ 电池结构中作用较大的少子为电子, 电子的迁移率大于空穴的, 会导致电子在运动过程中与穿透位错的作用几率较高^[114], 而降低电池中的少子寿命;

3. 穿透位错的增殖会增加载流子在耗尽区的复合几率, 导致漏电流增加, 从而减小电池的并联电阻。

以上都可能为晶格异变 InGaAs 电池开路电压降低的重要原因。未来，我们需要提高电池外延材料的质量，降低穿透位错密度以减小非辐射复合中心；在电池器件制作工艺中制备减反膜、去除 InGaAs 接触层以提高电池器件吸收太阳光子的能力。

5.3 本章小结

生长了晶格异变 InGaAs 单结电池，并表征了电池结构与器件性能。无减反膜(反射率约为 20%)以及 200 nm InGaAs 接触层吸收约 10%的太阳光的情况下，测得 InGaAs 电池的开路电压 $V_{oc}=0.079$ V，短路电流密度 $J_{sc}=4.45$ mA/cm²，所用电池的受光面积约为 0.11 cm²，InGaAs 电池的外量子效率仅为 25%。

通过对电池外延片进行表征，认为导致电池性能过低的原因可能是：1. 在 InGaAs 隧道结处产生严重的位错增殖且电池边缘的漏电会减小并联电阻；2. 粗糙的电池表面造成 InGaAs 接触层与栅极间的欧姆接触较差会增大电池的串联电阻。

第六章 总结与展望

6.1 本论文工作总结

本论文主要对不同偏角 GaAs 衬底上生长的 InP/AlGaInAs 晶格异变外延层的性质进行了研究。采用 XRD、TEM、AFM 和 PL 等测试表征手段研究了不同结构、n 型及 p 型掺杂对 AlGaInAs 过渡层中应力弛豫、位错的产生和滑移行为、相分离、InP 外延层表面形貌和光学质量的影响。获得了表面粗糙度低于 6 nm、穿透位错密度小于 $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 的 InP 外延层,并生长了晶格异变 InGaAs 单结太阳能电池,为后续生长晶格异变 GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 四结太阳能电池提供了实验基础。其主要研究成果如下:

1. 组分步进的 AlGaInAs 过渡层中,在每层相邻压应变过渡层中插入了一层 AlGaInAs 回调层。理论计算和实验结果都表明,回调层的厚度越厚、In 组分回调越大,越容易改变位错沿界面的滑移驱动力并增加位错相消几率,将 InP 外延层的穿透位错密度降到 $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。我们对其中的物理机制进行了研究,发现回调层对 α 型和 β 型位错的运动行为作用不同:(1). 回调层不能降低 α 型位错密度但可以改进其在(111)和(-1-11)滑移面上的分布;(2). 回调层可以降低 β 型穿透位错密度并通过产生错向角的方式来释放[1-10]方向的应力。

2. 实际应用的过渡层要根据器件的设计需求进行一定的掺杂,以提高电导率、减小串联电阻。我们生长了 n 型掺杂(Si 掺杂)AlGaInAs 过渡层,发现 Si 原子更容易沿[-110]方向并入晶格,抑制了 In 偏析现象并对以 V 族原子截止且伯格矢量失配位错分量 b_{misfit} 沿[1-10]的 β 型位错作用较为显著,减弱了 β 型位错沿[-110]方向滑移的阻碍,促进了其更多的沿界面滑移释放应力。

3. 研究了 p 型掺杂对 AlGaInAs 过渡层应力弛豫的影响,发现掺杂 Zn 原子可以抑制相分离现象的发生,获得更光滑的表面。Zn 原子较 As 原子与其它 III 族原子形成的键能较强,因此,位错在滑移过程中会在 Zn 原子周围终止而减小表面凹陷和位错钉扎的相互影响所导致的穿透位错聚集,最终降低 InP 外延层的穿透位错密度。

4. 生长了晶格异变 $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ 单结太阳能电池, 并表征了电池结构与器件性能。无减反膜(反射率约为 20%)以及 200 nm 的 InGaAs 接触层吸收约 10% 的太阳光的情况下, 测得 InGaAs 电池的开路电压 $V_{oc}=0.079\text{ V}$, 短路电流密度 $J_{sc}=4.45\text{ mA/cm}^2$, 所用电池的受光面积约为 0.11 cm^2 , InGaAs 电池的外量子效率仅为 25%。通过对电池材料进行表征, 认为导致电池性能过低的原因可能是: (1). 位错在 InGaAs 隧道结处产生了严重的位错增殖且电池边缘的漏电会减小并联电阻; (2). 粗糙的电池表面造成 InGaAs 接触层与栅极间的欧姆接触较差会增大电池的串联电阻。

6.2 不足之处与展望

在 GaAs 衬底上生长的 InP/AlGaInAs 晶格异变过渡层, 实现了外延层晶格常数由 GaAs($5.6533\text{ \AA}$)向 InP($5.8688\text{ \AA}$)的过渡, 获得了表面粗糙度低于 6 nm, 穿透位错低于 $1.4\times 10^7\text{ cm}^{-2}$ 的高质量 InP 外延层, 并在此基础上生长了晶格异变 InGaAs 单结太阳能电池, 为进一步生长 GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 晶格异变四结太阳能电池提供了实验基础, 但本论文也存在一些不足之处以及需要研究的问题还有待解决:

1. 本论文的大部分实验分析都为定性分析, 没有定量计算以及从原子级别对位错的滑移进行分析, 需要在以后的实验中加强;

2. 本论文中只生长了 Si 和 Zn 掺杂浓度为 $5\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 的 AlGaInAs 晶格异变过渡层, 但没有考虑不同浓度的掺杂对过渡层中位错分布及运动的影响;

3. 目前, 我们生长的晶格异变 InGaAs 单结电池的性能较差, 需要进一步改进:

(1). 在 n-InP/AlGaInAs 过渡层上通过 n/p-InGaAs 隧穿结生长了 p/n^+ -InGaAs 电池, 位错在 500 nm 的 InP 层与 InGaAs 隧穿结处产生了严重增殖。需要进一步在 p-InP/AlGaInAs 过渡层上直接生长 p/n^+ -InGaAs 电池作为对比, 研究 n/p-InGaAs 隧穿结与 500 nm 的 InP 层间所产生位错增殖的原因。

(2). InGaAs 电池采用 p 区作为基区, n 区作为发射区的电池结构, 电池中作用较大的少数为电子且电子的迁移率大于空穴的, 会导致电子在运动过程中与穿透位错的作用几率较高, 使电池中的少数寿命降低。需要进一步生长 n/p^+ 电池结

构作为对比，研究电池结构与电池性能的关系。

(3). 需要在优化后的晶格异变 InGaAs 单结电池基础上，生长研究 GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 晶格异变四结太阳电池。