

ABSTRACT

The organization of this paper as follow: The development situation and applications and professional foreground are described in section one. The principle of TPV cell that can produce power under near infrared light rays is studied in section two. Ge and GaSb are selected, two kinds of narrow gap semiconductors, to produce homo-junction TPV with the heat diffusion. The manufacture processes and crafts are described, including substrate preparation, superficial cleaning, forming of junctions by diffusion process, peripheral corrosion, design and manufacture of electrode, making lithograph plates. Finally, some parameters of semiconductors and finished battery are tested.

Making process and testing methods of TPV cell are studied in this paper, especially some practical experimental approaches, which is the foundation of the advanced research. Some valuable experimental data of Ge and GaSb TPV cell with the heat diffusion have been achieved. At the same time, hetero-junction thermal infrared photon-cell is studied, which are made by growing InGaAs on InP base through Molecular beam epitaxy. The experimental results show that the opening-circuit voltage can reach 0.25V and the voltage is stable. This paper is an opening point of the "11th Five-Year Plan", some methods and concepts of which require much more research and improvements.

TPV cell can supply power for satellite by series-parallel connection, provide portable power for small military equipments and charge up storage batteries as well as generate electricity for jumping-offs. With the reduction of the cost and the development of modern technology, TPV cell is promised to play more critical and important roles in applications and widen fields.

KEY WORDS: Thermophotovoltaic(TPV) cell, Ge , GaSb, Diffuse, Electrode

声 明

本学位论文是我在导师的指导下取得的研究成果，尽我所知，在本学位论文中，除了加以标注和致谢的部分外，不包含其他人已经发表或公布过的研究成果，也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已在论文中作了明确的说明。

研究生签名： 徐宇宝

2007年7月5日

学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

研究生签名： 徐宇宝

2007年7月5日

1 绪论

热光伏发电系统的概念可追溯到 20 世纪 60 年代,但由于当时科研水平的限制直到 90 年代中期才有较大的进展。直到最近几年,才显示出了实际应用的前景。通过几何结构的设计,入射和输出的功率密度远远大于平板型光伏发电系统,在光电转换效率相同的情况下,其输出功率密度可达平板型的光伏发电系统的 50 倍,热光伏发电系统主要的优点有:理论效率较高、噪音低、无移动部件、可靠性高、高体积比功率、高重量比功率、高功率密度、便携性、无噪声运行、较低的运行费用,其输入的热能可以是太阳能也可以是其它燃料燃烧所释放的热能,并且对燃料的种类没有特殊的要求,可将热能利用和发电结合在一起等。

1.1 课题背景

热光伏电池实际上就是热红外光电池。热光伏技术是将高温热辐射体的能量通过半导体 p-n 结直接转换成电能的技术。也就是说是利用半导体 p-n 结在近红外光照射下,产生光生伏特效应的电池,其原理与太阳能电池相似,只是利用光源不同而已。太阳能电池利用的光源是太阳光或可见光 (400~800 nm),而热红外光电池是利用红外线热辐射或火焰发出的红外线 (800~2000 nm)。热红外光电池的结构与太阳能电池相似,由 p-n 结等组成,但由于其在热辐射下工作,而半导体受温度影响大,故需要采取保持室温的措施。另外热红外光电池中使用的半导体材料为窄禁带材料,如铟化镓 (0.72eV) 或铟镓砷/铟磷 (0.55eV) 等。而太阳能电池一般是用半导体硅材料做成的,其价格相对比较便宜,为宽禁带宽度 (1.11eV) 材料。热红外光电池与太阳能电池相比具有不依赖太阳光的特点,所以不受昼夜,季节或天气的影响而提供稳定的电能。它不仅与热机发电一样具有高效率,还具有静音,携带轻便,无机械结构,构造简单,不宜发生故障,单位体积或单位重量的发电功率比高的优点。在应用方面,它可以利用所有普通的燃料或燃油燃烧产生的热红外能来发电,所以在边远地区它可以做发电机使用。如果把热红外光器件做成特殊的结构,它可成为红外探测器,夜视仪,红外数码像机里的关键光电元件。热红外光电池与微型核反应堆结合可做成小型热辐射核能电池。如果把热红外光电池与太阳能电池叠加来制造新型太阳能电池,可使太阳能电池吸收的太阳光谱区域扩大到近红外光区域从而大幅度提高太阳能电池的光电转换效率,这种太阳能电池在卫星和太空站上有很好的应用前景,在军事上也有广泛的应用前景:如为小型军用装备提供便携的电力供应,利用军用车辆的高温尾气进行发电,并提供给车辆的设备使用,还可以在无人值守的哨塔里结合太阳能电池给一些设备供电,使之全天候工作不受气候影响^[17,25]。目前,由于热红外光电池使用特殊的半导体材料而且纯度要求严格,所以成本较高。

世界各国都十分关注太阳能电池和热光伏电池的利用,致力于太阳能电池和热光伏电池研究。相比较之下,我国的热光伏事业起步就晚了一步,大大落后于西方发达国家。因此,为提高科技水平和利用能量的水平,节约不可再生的能源,缩小与发达国家间的差距,本论文提出利用红外能量转变成电能的方案—热光伏电池。

1.2 国外研究概况

热红外光电池的设想是在上世纪60年代提出的,但由于当时科研水平的限制直到90年代中期才有较大的进展。热红外光电池在发电方面具有很多独特之处,使其在尖端科研领域和军事上有很大的潜在应用价值,所以美、俄为首的西方强国都积极涉足此研究领域。美国从1993年以来以MIT, 休斯顿大学, NREL & Jcrystal. Co. 为主在其政府的资助下开展了此研究,并发表了大量关于热红外光电池研究的论文。其研究集中于材料昂贵,但制备方法相对简单的碲化镓同质p-n结热红外光电池。目前美国和德国在这类热红外光电池的研究上居领先地位,并且已经开始商业化。俄罗斯在90年代后期开始公开报道其热红外光电池的研究。在英国,90年代后期帝国理工学院和谢菲尔德大学探索了碲化镓量子阱热红外光电池的研究,由于实验结果不理想及成本高而终止。在此之后牛津大学, 赫尔大学和谢菲尔德大学开始碲化镓/碲化镓异质p-n结热红外光电池的研究。其研究目的一方面为开发廉价热红外光电池,另一方面打算下一步开发太空用高效碲化镓/碲化镓太阳能电池。此项研究目前已有了较大的进展。近几年来,日本名古屋工业大学的山口教授在热红外光电池的研究上发表了一些论文。

麻省理工学院林肯实验室C.A.Wang等报道了MOVPE生长热光伏(TPV)用GaInAsSb合金材料研究进展,用与之晶格匹配的GaSb衬底,所有前体均为有机金属;包括:TMGa,TMIn,TBAs,TMSb; n/p型掺杂剂分别为DMTe和DMZn;材料质量取决于生长温度,V/III比,In及As含量和衬底错取向度。得到了类镜面的表面形貌和室温光致发光(PL)光谱,其峰值发射波长为2~2.59 μ m; x射线衍射,表面形貌和低温测量表明:生长温度由575 $^{\circ}$ C下降到525 $^{\circ}$ C及减少In, As含量都可使材料质量提高;一般说来,采用(100)向(111)B偏60的衬底比用标准的(100)向(110)偏20衬底外延层质量要好。用该工艺生长了约40片TPV材料,其平均外量子效率为60.3%。典型TPV器件在25 $^{\circ}$ C,短路电流密度为1A/cm²时开路电压Voc为290meV,填充因子为69%。

1996年,美国的JX Crystals公司报道了基于GaSb电池的便携式小型的热光伏发电系统,该公司制造的一种商业化热光伏壁炉,可在偏远地区的住宅或游艇使用,将热能利用和发电结合在一起,总的能源利用率接近90%。

美国西华盛顿大学开发了一种热光伏动力汽车样品,这辆汽车装配了8个GaSb热光伏系统组件,最高时速100英里,储存电能的化学电池可以使汽车行驶50英里。

另外,法国、西班牙、意大利和捷克也在热红外光电池的研究上有大量的报道。目前热光伏技术的研究是个热点,美国、俄罗斯、德国、澳大利亚、英国、瑞士和日本等国的著名的光伏研究机构和大学都在积极开展热光伏系统的研究工作,力图通过基础研究将这项新技术进入实用化^[17,18,25]。

1.3 国内研究概况

中国目前为止还未有很多关于热光伏电池的研究报道,我国这方面起步的比较迟,发展也比较缓慢,从事该领域的研究的机构和人员也不多。材料和设备问题是限制我国热光伏发展的瓶颈问题,没有得到根本解决,材料主要依靠进口,材料纯度高,价格昂贵,我国在这方面发展比较缓慢。

1.4 未来展望

虽然目前热光伏技术尚处于基础研究阶段,但随着热光伏研究的不断深入,热光伏系统的结构将会进一步完善,效率会得到进一步的提高,热光伏技术将会趋于成熟。相信在不久的将来,热光伏技术会在诸多领域得到广泛的应用。

1.5 基本原理和热光伏系统的简介

热光伏电池的基本原理与太阳电池的原理相同,都是光生伏特效应,只是转换光谱不同。出于材料性能和安全原因,目前能够控制的热光伏辐射器的温度在1000~1500℃之间^[17]。

在理论计算时,辐射器的辐射光谱可根据黑体辐射的普朗克(Planck)公式得出:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (1.1)$$

式(1.1)中, h 为普朗克常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; λ 为辐射波长; T 为辐射器温度; c 为真空中光速, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。峰值波长 λ_p 随温度 T 的变化由维恩(Wien)定律得到:

$$\lambda_p = 2.898 \times 10^3 \times \frac{1}{T} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{K} \quad (1.2)$$

如图1.1所示,随温度的降低,峰值光子能量降低,单结电池获高效率的材料禁带宽度降低。在1000~1500℃温度范围之间,单结电池的最佳禁带宽度在0.4eV到0.7eV之间。根据卡诺(Karnot)定律,1500℃黑体辐射的能量转换效率为83%,而对于一个完美的热光伏系统,其理论效率接近60%。但效率与系统结构密切相关,由实际的系统并受电池p-n结理论限制,计算的预期效率能达到20%~30%。

图1.2是一个实际的热光伏系统结构示意图,主要包括热辐射器、光学滤波器、

热光伏电池组件、热回收器和辅助组件。热光伏电池将热辐射能量转换为电能，是系统的核心组件，对于温度范围在 $1000\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之间，目前研究较多的热光伏电池有Si、Ge、GaSb、InGaAs、InGaAsSb电池以及多量子阱(MQW)电池等；热辐射器和光学滤波器实现热辐射的选择性光谱发射，提高热辐射的利用效率，光学滤波器另一方面能够降低热光伏电池的工作温度；热回收器进行热能的再利用，没有热回收器的热能利用效率只有30%，而热回收器可以将热能利用效率提高到85%；辅助组件用于电池组件的散热、废气废热的排放和整个系统的集成^[18]。

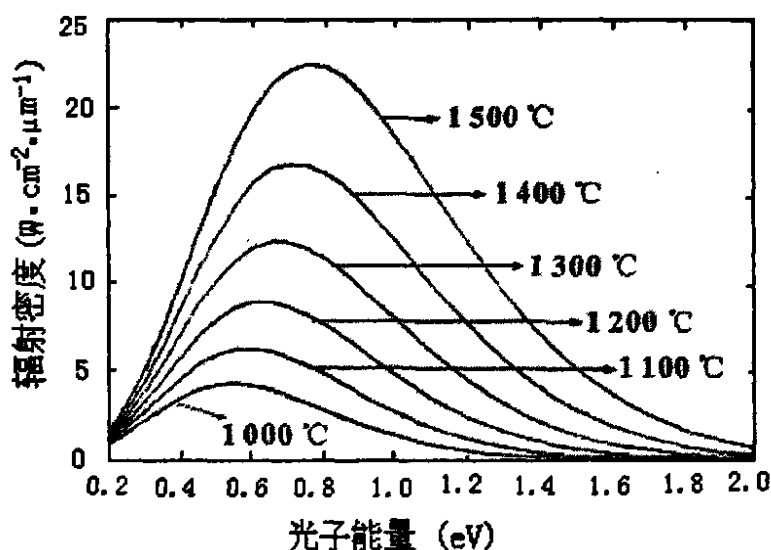


图 1.1 有 Planck 公式得出的黑体辐射光谱

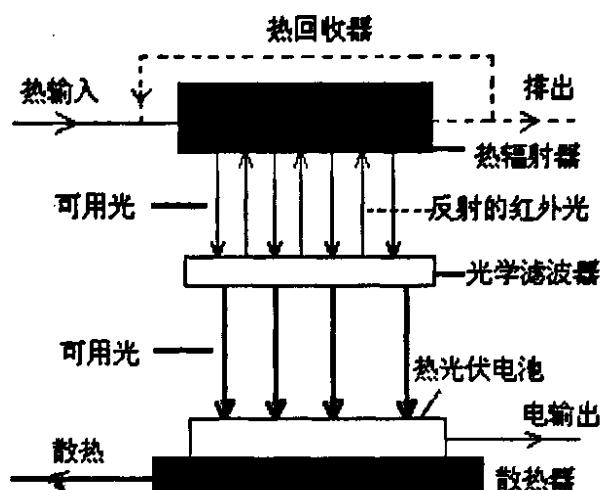


图1.2 热光伏系统的结构示意图

1.6 论文内容概述

本文研究的主要内容是采用热扩散掺杂技术实现热光伏电池，在实验的基础上，熟悉热光伏电池的原理、制作工艺、电性能测试，着重解决以下问题：

1) 选择合适于热光伏电池的半导体材料

本论文根据实际情况和条件选取了二种半导体衬底材料来制做热伏光电池

(1) 铟化镓（禁带宽度为 0.72 eV）同质 p-n 结热红外光电池；

(2) 单晶锗（禁带宽度为 0.66 eV）同质 p-n 结热红外光电池。

2) 热光伏电池电极的设计和制作

为了有效利用光能，顶部接触电极常做成细而稀的栅条状，但是金属栅条越细，电阻越大，就会增大电池的串联电阻；栅条间距越大，顶层横向电阻所引起的功率损耗越大。所以要合理设计顶部电极是很重要的，使功率损耗最小，工艺也能接受。电极具体形状见图 3.7。电极的制作方法采用真空蒸镀法，采用银电极，接触好，减小电阻，提高电池的性能。

3) 热光伏电池制作工艺的研究

制作热光伏电池包括表面准备、扩散制结、除去背结、制作电极、检验测试等主要程序。

4) 热光伏电池转换效率提高的研究

(1) 热光伏电池的电极要有良好的欧姆接触。

(2) 使用减反射膜—常规的光电池表面使用化学抛光法制的一个较为平整而光滑的表面，有 30% 左右的光能量被表面反射而损失，为了减小这部分损失，在电池表面镀上一层透明的减反射膜，可以大大减少反射所带来的损失，以提高光电流和光电转换效率^[1]。

(3) 如做进一步研究，可选择合适的滤光器，滤光器的光谱性能主要表现为：尽可能多的透射小于热光伏电池禁带波长的热辐射能量，尽可能多的反射大于电池禁带波长的热辐射能量。反射回去的热能可以重新利用，提高效率。

5) 热光伏电池电性能的测试

包括开路电压、短路电流、转换效率、输出最大功率、暗电流等。

本文的组织结构为：

第一部分简单介绍了热光伏电池的课题背景、国内外发展情况以及系统概况等。

第二部分介绍热光伏电池的基本原理。

第三部分详细阐述热光伏电池的制作过程和制作工艺。

第四部分详细论述了热伏光电池的电性能的测试及测试结果。

最后一部份对整个论文进行总结，并结合实际工作情况，指出一些不足之处，以便在以后的工作中加以改进。

2 热光伏电池的基本原理

当近红外光线照射到热光伏电池上时, 电池吸收光能, 产生光生电子-空穴对。在电池的内建电场作用下, 光生电子和空穴被分离, 光电池的二端出现异号电荷的积累, 即产生光生电压, 这就是“光生伏特效应”。若在内建电场的两侧引出电极并接上负载, 则负载中就有光生电流流过, 从而获得功率输出。这样, 近红外光线的光能就直接变成了可付诸实用的电能。

为了进一步了解热光伏电池的原理, 就要了解电池的构造、材料的能带结构、电子空穴的运动规律以及内建电场的特性等。

2.1 光电池的分类

2.1.1 按结构分类

(1) 同质结电池

由同一种半导体材料构成一个或多个的电池。如硅电池、锗电池、砷化镓电池、铟化镓电池等。

(2) 异质结电池

用二种不同的半导体材料, 在相接的界面上构成一个异质结电池。如铟化镓/砷化镓、镓砷/镓磷。如果两种异质材料晶格结构相近, 界面处的晶格匹配较好, 则称异质面电池, 如砷化铝镓 / 砷化镓电池。

(3) 肖特基结电池

用金属和半导体接触组成一个“肖特基势垒”的电池, 也称 MS 电池。

2.1.2 按材料分类

(1) 硅电池

以硅材料为基体的电池, 包括单晶和多晶。

(2) 锗电池

以锗材料为基体的电池, 包括单晶和多晶。

(3) 砷化镓电池

以砷化镓为基体的电池, 如同质结砷化镓电池、异质结砷化铝镓 / 砷化镓电池。

(4) 铟化镓电池

以铟化镓为基体的电池, 如同质结铟化镓电池、异质结铟化镓/砷化镓电池。

2.2 热光伏电池的物理基础

2.2.1 原子的能级

原子的壳层模型认为, 原子的中心是一个带正电的核, 核外存在着一系列不连续

的、由电子运动轨迹构成的壳层，电子只能在壳层里绕核转动。在稳定状态，每个壳层里运动的电子具有一定的能量状态，所以一个壳层相当于一个能量等级，称为能级。一个能级也表示电子的一种运动状态，所以能态、状态和能级的含义相同。

电子在壳层中的分布必须满足下面两个基本原理：(1) 泡利不相容原理。原子中不可能有两个或两个以上的电子处同一状态，原子中的电子状态用四量子数(主量子数 n 、副量子数 l 、磁量子数 m 、自旋量子数 m_s) 描述。(2) 能量最小原理。原子中每一个电子都有一个趋势，占据能量最低的能级。一般的说，最靠近核的壳层首先被电子占据。

一种元素的原子结构，决定着它的化学、物理性质，而外层电子的数目尤其重要。习惯把外层电子称为价电子，一个原子有几个外层电子就称为几价。如半导体硅有 14 个电子，原子结构为 $1S^2$ 、 $2S^2$ 、 $2P^6$ 、 $3S^2$ 、 $3P^2$ ，即 K 层、L 层都已充满，而 M 层中的 S 层也已充满，但是 P 层只有 2 个电子，这是单个理想硅原子的结构。可见硅的最外层有 4 个价电子，故称为 4 价元素。原子和原子的结合主要靠外壳层的互相交合及价电子运动的变化。

2.2.2 晶体结构

固体可以分为晶体和非晶体两大类。有确定的熔点的固体称为晶体（如锗、硅、锑化镓、冰等）；没有固定熔点、加热时在某一温度范围内逐步软化的固体称为非晶体（如玻璃、松香等）。

(1) 单晶、多晶、无定形

所有的晶体都是由原子、离子或分子在三维空间有规则排列而成的。这种对称的、有规则的排列叫做晶体的点阵或晶体格子，即晶格。将晶格周期性的重复排列，就可以得到整个晶体。对于非晶体而言，至多只能观察到一些近程有序的排列，这种近程有序而远程无序排列的非晶体称为无定形。一块晶体如果从头到尾都按同一种排列重复称为单晶。有许多微小单晶颗粒杂乱的排在一起的固体为多晶。

(2) 晶格结构

图 2.1 表示一些重要的晶胞，(a) 为简单立方结构。(b) 为面心立方结构。(c) 为体心立方结构。(d) 表示为金刚石结构的复式格子，由两个面心立方晶格在沿对角线方向上位移 $1/4$ 互相套购而成。一些重要的半导体如硅、锗都是金刚石结构。(e) 表示闪锌矿结构，与金刚石结构不同之处是它的子晶格是互不相同的原子。

(3) 晶体和键

晶体中原子与原子间的结合称为键合，简称键，键和晶体的结构有密切的关系。离子键构成离子晶体，在库仑引力和因两原子的闭合壳层互相重叠而产生的斥力平衡时，形成稳定的离子键，离子键使正负离子交错地排列在晶格上，形成牢固的离子晶

体；共价键构成共价晶体，两个相邻的原子各提供一个自旋相反的价电子，形成两个原子共有的公共壳层，这样就构成共价键；金属键形成金属晶体，金属原子失去它的全部或部分价电子而成为正离子，那些离开了原子的价电子已不属于某一个离子而为全体离子共有，这些共有的价电子和离子形成了牢固的金属键。由金属键形成的金属晶体密度大硬度高，导热导电性好，且没有方向性；范德瓦耳斯键构成分子晶体。

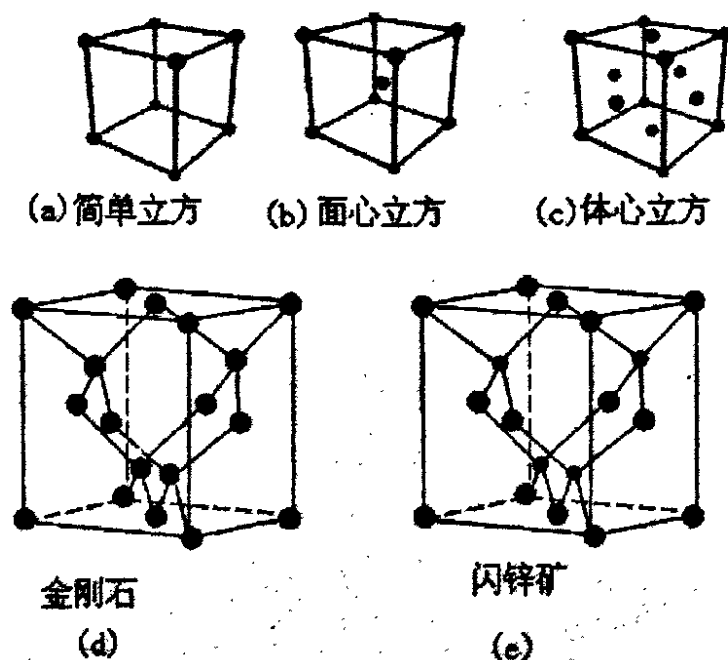


图 2.1 一些重要晶胞

(4) 晶向

通过晶格的格点可作许多间距相同而互相平行的平面，称为晶面。垂直于晶面的法线方向称为晶向。有同一晶向的所有晶面都相似，属于同一晶面族。晶面的方向一般用密勒指数(h 、 k 、 l)表示来标记。为了求密勒指数，可以选晶体的三条棱边 a 、 b 、 c 作为坐标轴，如图 2.2 所示，先求出晶面在每一坐标轴的截距，将这三个截距分别化为晶格常数的倍数，取这些倍数的倒数，把它们化为互质的整数，加上括号即为一个晶面或晶面族的密勒指数。如图 2.2 晶面 $M_1M_2M_3$ 的密勒指数为 $1/2: 1/2: 1=1: 1: 2$ ，故称为晶面 $(1, 1, 2)$ 。

在立方晶体中，常用加方括号表示垂直晶面的方向。如 $[1, 1, 1]$ 表示垂直晶面 $(1, 1, 1)$ 方向。

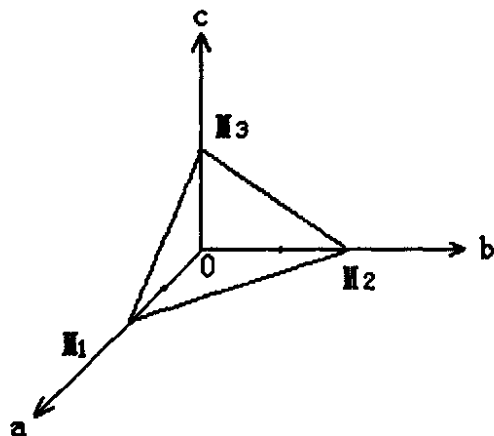


图 2.2 晶面密勒指数

2.2.3 固体的能带理论

描述电子在固体中运动需要用固体的能带理论。

(1) 能带的形成

孤立原子中的电子只能在各个允许的壳层上运动。而在晶体中,各个原子靠的很近,不同原子的内、外壳层都有了一定的重叠,重叠壳层的电子不再属于原来的原子独自所有,可以通过量子数相同且又相互重叠的壳层,转移到相邻的原子上去,属于整个晶体所有,这就是晶体中的共有化运动。其结果就是使得孤立原子的单一能级分裂为能带。每一能带由许多相距极近的能级组成,这些可以为电子占据的能带称为允带,两个允带之间的间隙不允许电子存在,称为禁带。禁带也称为能隙。

未被电子填满的能带或空带称为导带;已被电子填满的能带称为满带或价带。图 2.3 为砷化镓的能带结构图。纵坐标为能量值,横坐标为动量,图 2.3 的下半部分为价带结构;上半部分是导带结构;导带最低点和价带最高点之间的能量差为禁带宽度。满带中的电子在外电场作用下不能移动,不能形成电流,故满带电子不起导电作用。

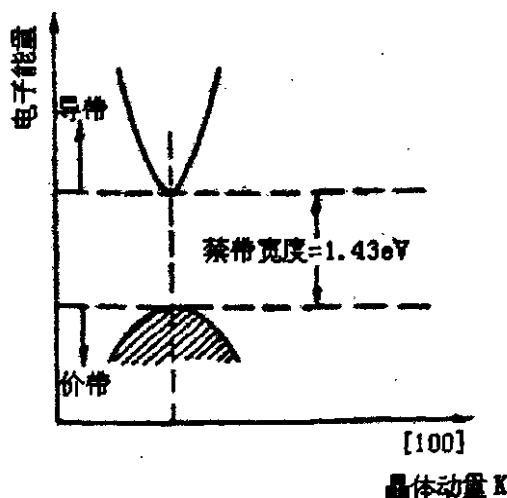


图 2.3 砷化镓能带结构图

(2) 金属、绝缘体、半导体

从能带结构图 2.4 来看金属、绝缘体、半导体的区别。

在金属中,自由电子可以做无规则的热运动,在电场作用下,自由电子可以做定向运动而导电。从能带图 2.4(图 a)上可以看见导带和价带重叠,禁带消失,满带中的电子在电场作用下,可以自由的进入导带,于是金属就是良导体。

在绝缘体(一般禁带宽度 $\Delta E_g = 3 \sim 6 \text{ eV}$)中,如二氧化硅,由于硅和氧之间存在着很强的离子键,这些键很难被打破,不可能提供导电的自由电子,所以它是绝缘体。在能带图 2.4(图 b)上可见二氧化硅的价带和导带之间的禁带很宽: $E_g \approx 5.2 \text{ eV}$,价带中所有能级都被电子充满,而导带几乎是空的,弱电场既不能使价带电子移动,又不能使他们跃迁到导带,因此二氧化硅是一种良好的绝缘体。

半导体(一般禁带宽度 $\Delta E_g = 0.1 \sim 2\text{eV}$)介于导体和绝缘体之间,一般靠共价键结合,是中等强度的键,只要有一些热运动,就会有一些键破裂,产生一些自由电子,而在破裂处产生等量带正电荷的“空穴”。在外电场作用下,半导体中的电子和空穴都可以移动而传导电流。在能带图 2.4(图 c)上可以看出半导体的禁带没有绝缘体那么宽,有一些电子可以因为热运动从价带中跳到导带去而在价带中留下空穴。在外电场时,导带中的电子在导带里向高能级运动而传导电流,同时价带中的电子不断递补空穴的位置,好像空穴也在价带里向低能级运动,传到电流,因而半导体有一定的导电能力。

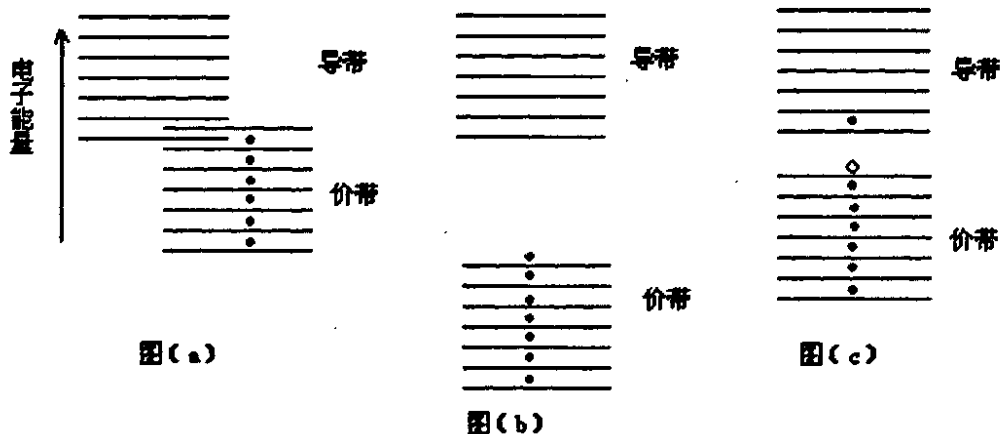


图 2.4 金属、半导体、绝缘体的能带图

图(a)金属: 能带交叠, 即使极小的外加能量即引起导电; 图(b)绝缘体: 能带间距很大, 不可能导电; 图(c)半导体: 导带中有少量电子, 价带中有少量空穴, 有一定的导电能力。

2.2.4 本征半导体和掺杂半导体

由同一种原子组成的半导体称元素半导体, 二种以上原子组成的半导体称化合物半导体。绝对纯的且没有缺陷的半导体成为本征半导体, 例如非常纯的锗称为本征锗。本征硅和锗的结晶纯度必须高于 99.9999999999%(有 12 个 9)。在本征半导体中, 导电的电子和空穴都是由共价键破裂而产生的, 这时候电子浓度 n 等于空穴浓度 p , 这个浓度称为本征载流子浓度 n_i , n_i 随温度的升高而增加, 而随禁带宽度的减小而增加, 在室温下锗的 n_i 约为 $10^{13}/\text{cm}^3$, 硅的 n_i 约为 $10^{10}/\text{cm}^3$ 。常温下激发与复合动态平衡时, 载流子较少, 导电能力很差。温度越高, 载流子越多, 导电能力越强^[1]。

根据需要在本征半导体中掺入其它杂质后就可得到掺杂半导体。若在本征锗中加进Ⅲ族元素硼以后, 一个硼原子在晶格中于周围四个锗原子构成共价键时(见图 2.5), 缺少一个价电子, 因而容易从别处夺来一个价电子, 自身电离成负离子。可以认为硼原子带着一个很容易电离的空穴。在能带图中, 这种杂质能级接近于价带顶 E_v , 热运动就能使空穴跳至价带。在半导体中, 从半导体接受电子的杂质称为受

主。全电离时, 空穴浓度 $P \approx N_A$, N_A 为受主浓度。掺有受主杂质的锗称 p 型锗, 在 p 型锗中, 电子的浓度 n_p 远小于空穴浓度 p_p , 电流主要靠空穴来载运, 空穴为多子, 电子为少子。

如果在本征锗中加入 V 族元素磷后, 就会形成 n 型锗。对于这种提供电子的杂质称为施主, 全电离时, 电子浓度 $n \approx N_D$, N_D 为施主浓度。掺有施主杂质的锗称 n 型锗, 在 n 型锗中, 电子的浓度 n_n 远大于空穴浓度 p_n , 电流主要靠电子来载运, 空穴为少子, 电子为多子。

一般掺杂中, 同时存在施主杂质和受主杂质, 这时候半导体的导电类型由浓度较高的那种杂质决定。

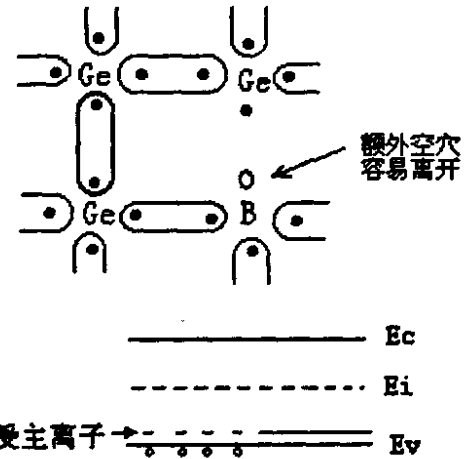


图 2.5 p 型锗的原子图像和能带图像

2.2.5 载流子浓度和费米能级

导带、价带中存在着大量的能态, 加进了施主、受主以后, 禁带中又引进了能态。对于一个一定能态 E , 电子占据它的几率 $f(E)$ 由费米-狄拉克统计分布函数给出:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/kT}} \quad (2.1)$$

式 2.1 中 E_F 称为费米能级, 是一个很重要的物理量; k 为波尔兹曼常量; T 为绝对温度。费米能级可以理解为: 电子占据费米能级 E_F 的几率恰好是 $1/2$, 即能量为 E_F 的电子出现几率是 $1/2$ 。

如果根据量子力学算出导带中的有效能态密度和价带中的有效能态密度, 那么就能算出半导体中电子浓度 n 和空穴浓度 p :

$$\begin{cases} n = N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} \\ p = N_v e^{(E_F - E_v)/kT} \end{cases} \quad (2.2)$$

式 (2.2) 的二个指数项分别表示导带底 E_c 处的能态为电子占据的几率, 以及价带顶 E_v 处的能态为空穴占据的几率。

从式 (2.2) 可以导出:

$$\begin{cases} n = n_i e^{(E_F - E_i)/kT} \\ p = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \end{cases} \quad (2.3)$$

其中

$$E_i \equiv \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (2.4)$$

把上式(2.3)相乘可得:

$$n \cdot p = N_c N_v e^{-(E_c - E_v)/kT} = N_c N_v e^{-E_g/kT} = n_i^2 \quad (2.5)$$

这里的 $E_g = E_c - E_v$ 为禁带的宽度, n_i 为本征载流子浓度, 这个公式表明电子、空穴浓度之积与费米能级无关, 因而也就与半导体的导电类型及电子、空穴各自的浓度无关。只要半导体处于平衡状态, 这个公式始终成立, 因此可以用它作为判别半导体是否处于平衡状态的依据。故也称为平衡判据。

一块均匀掺杂的半导体, 满足空间电荷中性的条件, 即半导体的任何体积内, 净电荷密度为零。当温度升高时费米能级向本征能级靠近, 电子和空穴浓度不断增加, 不论是什么类型的半导体在温度很高时都会变成本征半导体。

2.2.6 电子和空穴的输运

室温下半导体中的电子和空穴始终在进行着无规则的热运动, 而这种热运动不会引起净位移。有两种原因可以引起电子、空穴的净位移, 这就是漂移和扩散。

(1) 漂移

半导体受外电场作用, 在载流子的热运动上迭加一个附加的速度, 即漂移速度。对电子而言, 其漂移方向与电场方向相反; 对空穴而言, 其漂移方向与电场方向相同。这样, 电子和空穴就有一个净位移, 从而形成电流。

描述漂移运动的重要物理量是电子和空穴的平均速度 \bar{v}_d 和迁移率 μ 。

$$\bar{v}_d = \mu \varepsilon, \quad \mu = \frac{\bar{v}_d}{\varepsilon} = \frac{q t_c}{m^*} \quad (2.6)$$

式(2.6)中, ε 是外电场强度; t_c 为两次碰撞之间的平均时间间隔; m^* 为载流子的有效质量, 考虑了晶格对载流子运动的影响后, 对载流子静止质量所作的修正; q 为载流子的电量。可见在迁移率一定时, 漂移速度和外电场强度成正比, 而迁移率 μ 又随 t_c 的增加而增加。单位时间内碰撞的次数越少, 迁移率越大。式(2.6)只有在漂移速度远小于载流子热运动速度时才适用^[11]。

(2) 扩散

在半导体中, 如果电子(或空穴)的浓度不均匀, 则电子(或空穴)将在浓度梯度的影响下扩散, 也同样会使电子(或空穴)发生净位移, 而产生扩散电流。浓度梯度越大, 扩散越快, 通常用扩散系数 D 来描述不同材料的扩散性质。

在一维情况, 若有空穴沿 x 方向扩散, 则 x 方向存在空穴梯度 $dp(x)/dx$, 因空穴沿 x 方向越来越小, 所以是负值, 这时候垂直于 x 方向单位面积上空穴的扩散电流密度为:

$$J_p(x) = -D_p q \frac{dp(x)}{dx} \quad (2.7)$$

式(2.7)中 D_p 为空穴的扩散系数。

同样电子的扩散电流密度 $J_n(x)$ 为:

$$J_n(x) = D_n q \frac{dn(x)}{dx} \quad (2.8)$$

式子(2.8)中 D_n 为电子扩散系数^[11]。

扩散系数是表征扩散速度的物质常数,随着固体中温度的上升,扩散系数通常急剧的增加,按照 $D(T) = D_0 e^{-Q/RT}$ 形式的指数律改变。其中 R 为气体常数, T 为绝对温度, Q 为激活能, D_0 为频率因子。

因为漂移和扩散均与电子和空穴的热运动有关,可以用爱因斯坦关系式表示扩散系数和漂移系数的内在联系,即:

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n, \quad D_p = \frac{kT}{q} \mu_p \quad (2.9)$$

2.2.7 产生与复合

载流子的“产生—输运—复合”过程,是包括热光伏电池在内的大多数半导体器件工作的全过程。研究半导体中载流子的产生、复合过程,和输运过程一样,对于分析热光伏电池的性能极为重要。

(1) 产生

由热平衡判据可知,热平衡下的 n 型半导体中必须满足 $n_{n0} \cdot p_{n0} = n_i^2$ 。当 n 型半导体受到光照时,价带中的电子吸收光子能量跃迁进入导带,在价带中留下等量空穴。这些多于平衡浓度的光生电子和空穴称为非平衡载流子或过剩载流子,它们的浓度分别记为 Δn_n 、 Δp_n ,且 $\Delta n_n = \Delta p_n$ 。这样,受到光照的 n 型半导体就进入了非平衡状态,这时候电子和空穴的总浓度 n_n 和 p_n 为:

$$\begin{cases} n_n = n_{n0} + \Delta n_n \\ p_n = p_{n0} + \Delta p_n \end{cases} \quad (2.10)$$

这种由外界条件的改变而使半导体产生非平衡载流子的过程称为载流子的注入。由光照而产生的称为光注入或光激发,由热运动引起的称为热注入和热激发,由电场引起的称为电注入或电激发。反之,半导体中载流子浓度积小于平衡载流子浓度积的情况称为载流子的抽取。由于产生的电子和空穴相等,所以外界条件的改变会极大地影响少子的数目。

通常把单位时间、单位体积内产生的电子—空穴对的数目称为产生率,用 G 表示(光产生率为 G_L ,热产生率为 G_T)。

(2) 复合

当载流子浓度偏离它的平衡值时，它们就有恢复平衡的倾向。在注入情况，恢复平衡是靠复合来实现；而在抽取情况，则靠载流子的产生实现。

单位时间、单位体积内复合掉的电子—空穴对数称复合率。电子—空穴对的净复合率为 $U \equiv R_T - G_T$ 。在热平衡条件下，热激发率总是等于热复合率，即 $G_T = R_T$ ，热产生率 G_T 和热复合率 R_T 只是温度的函数。

为了描述复合过程，引入一个重要物理量——载流子的寿命 τ 。一个电子从产生到复合前的生存时间称为电子的寿命 τ_n ，一个空穴从产生到复合前的生存时间称为空穴的寿命 τ_p 。这里所指的寿命，均是在统计意义上的载流子的平均寿命。

在 n 型半导体中，单位体积内的过剩空穴数为 Δp_n ，单位时间、单位体积内的净复合率为 U ，则 n 型半导体中空穴寿命 τ_p （单位为秒）为：

$$\tau_p = \frac{\Delta p_n}{U} \quad \text{或} \quad U = \frac{1}{\tau_p} (p_n - p_{n0}) \quad (2.11)$$

与此类似， p 型半导体中电子寿命 τ_n 为：

$$\tau_n = \frac{\Delta p_p}{U} \quad \text{或} \quad U = \frac{1}{\tau_n} (p_p - p_{p0}) \quad (2.12)$$

复合和产生互为逆过程，既然在产生时价带中的电子跃迁到导带要吸收能量，那么导带中的电子和价带中的空穴复合时也要以各种方式释放能量。主要形式有：①辐射复合，电子和空穴复合时放出光子，这在直接复合时产生。②俄歇复合，复合时不直接放出光子，而是把多余的能量传给晶格，加强晶格的振动，即复合时发射声子，这种现象在高掺杂时显著。③复合时也将多余的能量传给其它载流子。

复合的微观过程比较复杂，通过长期的研究，现已确认有三种复合机构：直接复合、通过复合中心的复合、表面复合。这三种复合可能同时在同一半导体中发生。

2.3 热光伏电池材料的光学性质

光具有波动性，可以认为光是电磁波，可以用波长、频率、相位、波速等来描述。光又有微粒性，认为光由一系列不连续的光子流组成，每个光子具有能量 $h\nu$ (ν 为该光子的频率， h 为普朗克常数)。光的波、粒两象性互为补充，在研究材料的光学性质时都要用到。

2.3.1 光在半导体薄片上的反射、折射和透射

射到半导体表面上的光遵守光的反射、折射定律。如 2.6 图所示，表面平整的半导体薄片放在空气中，有一束强度为 I_0 的光照射前表面时，将在 O 点发生反射和折射。 O 点称入射点， I_0' 为反射光强度， I_1 为折射光的强度。这时候的入射角 ϕ 等于反射

角 r , 且有:

$$\frac{\sin \phi}{\sin \phi'} = \frac{v}{v'} = \frac{c/v'}{c/v} = \frac{n'}{n} \quad (2.13)$$

式(2.13)中 v 、 v' 分别为空气及半导体中的光速, n 、 n' 分别为空气及半导体的折射率, c 为真空中的光速。任何媒质的折射率都等于真空中的光速与该媒质中的光速之比。到达薄片后表面的光同样要发生反射和折射, 强度为 I_1' 的反射光折回半导体中, 强度为 I_2 的光仍于法线成 ϕ 角透射出后表面。

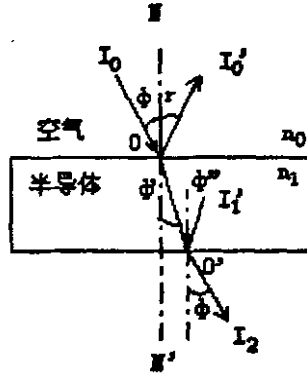


图 2.6 光在半导体薄片上的反射、折射和透射

反射光强度 I_0' 与入射光强度 I_0 之比称为反射率, 以 R 表示; 透射光强度 I_2 与入射光强度 I_0 之比称为透射率, 以 T 表示。显然, 如果介质无吸收, $T+R=1$ 。

光正交入射到界面时, 反射率为:

$$R = \frac{I_0'}{I_0} = \frac{(n_0 - n_1)^2}{(n_0 + n_1)^2} \quad (2.14)$$

当入射角为 ϕ 时, 折射角为 ϕ' , 反射率为:

$$R = \frac{I_0'}{I_0} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sin^2(\phi - \phi')}{\sin^2(\phi + \phi')} + \frac{\tan^2(\phi - \phi')}{\tan^2(\phi + \phi')} \right\} \quad (2.15)$$

一般的说, 折射率大的材料, 其反射率也较大。一般的光电池所用的半导体材料的折射率、反射率都较大, 因此在做成光电池时, 一般需要加上透明的减反射膜。

2.3.2 半导体对光的吸收

(1) 吸收定律

如图 2.7 所示, 当一束强度为 I_0 的光正交入射到半导体表面上时, 扣除反射后, 进入半导体的光强为 $I_0(1-R)$, 在半导体内离前表面距离为 x 处的光强 I_x 由吸收定律

决定: $I_x = I_0(1-R)e^{-\alpha x}$ 其中 α 为与波长有关的吸收系数, R 为反射率。 I_x 可以理解为进入半导体的光到达 x 处的光强度。

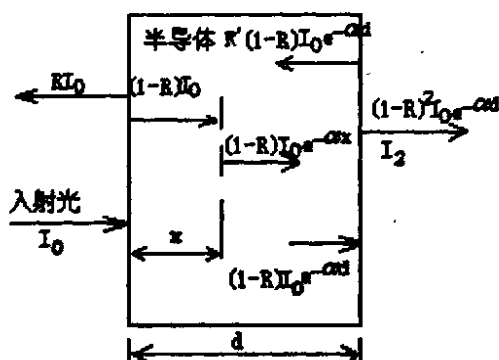


图 2.7 光垂直照射半导体薄片时
发生反射、透射和吸收

(2) 本征吸收和非本征吸收

光在半导体中的吸收过程可以分为本征吸收和非本征吸收。

① 本征吸收

半导体对光的吸收主要是本征吸收。半导体能带图中位于价带的一个电子, 吸收光子的能量后越过禁带进入导带, 在价带留下一个空穴, 形成电子-空穴对。这种由电子在能带间跃迁而形成的吸收过程称为本征吸收。就是半导体本身的原子对光的吸收。

在原子图像中, 锗的本征吸收可以理解为一个锗原子吸收一个光子后受到激发, 使得一个共价电子变成自由电子, 同时在共价键断裂处留下一个空穴。

试验发现, 只有那些能量 $h\nu$ 大于禁带宽度 E_g 的光子, 才能产生本征吸收。显然入射光子必须满足:

$$h\nu \geq h\nu_0 = E_g \quad \text{或} \quad \frac{hc}{\lambda} \geq \frac{hc}{\lambda_0} = E_g \quad (2.16)$$

这里 ν_0 、 λ_0 为刚好能产生本征吸收的光的频率和波长, 也叫频率吸收限和波长吸收限。对于一种禁带宽度为 E_g 的半导体, 必定存在着一个极限频率 ν_0 (或极限波长 λ_0), 当入射光的频率 $\nu < \nu_0$ 时 (或 $\lambda > \lambda_0$), 便不能在半导体中产生本征吸收。本征吸收的极限波长可以表示为:

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{E_g(\text{eV})} (\mu\text{m}) \quad (2.17)$$

对于半导体锗而言, 锗的禁带宽度 $E_g \approx 0.66\text{eV}$, 本征吸收的极限波长 λ_0 为 $1.8787 \mu\text{m}$, 也就是说波长 $\lambda \leq 1.8787 \mu\text{m}$ 的入射光可以使锗半导体产生本征吸收, 而

入射光的波长 $\lambda > 1.8787 \mu\text{m}$ 的就不可以使锗半导体产生本征吸收。如果换成频率的话 $\nu_0 = 1.59 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 。

这对于热光伏电池的使用红外光的波段范围和提高光电池的转换效率和填充因数都有重要的指导意义。

② 非本征吸收

非本征吸收包括激子吸收、自由载流子吸收、杂质吸收、晶格振动吸收等。

- 激子吸收 本征吸收产生的电子和空穴，各自均可以在导带和价带中自由运动，称为自由电子、自由空穴。但是有时候价带电子吸收能量 $h\nu < E_g$ 的光子后，也能受激而离开价带，但因能量不够，不能进入导带成为自由电子，这时电子实际上还和空穴保持着库仑力的相互作用，形成一个电中性的新系统，称为激子。能产生激子的光吸收称为激子吸收。

- 自由载流子吸收 进入导带的自由电子（或留在价带的空穴）也能吸收波长大于本征吸收限的光子，而在导带内向能量高的能级运动（空穴向价带底运动），这种吸收称为自由载流子吸收。

- 杂质吸收 束缚在杂质能级上的电子（或空穴）吸收光子后可以从杂质能级跃迁到导带（空穴跃迁到价带），这种吸收称为杂质吸收。

- 晶格振动吸收 半导体原子吸收能量较低的光子，直接变成晶格振动的动能，这种吸收称为晶格振动吸收^[1]。

2.4 同质结光电池

同质结光电池主要依靠 p-n 结的光生伏特效应来工作。

2.4.1 p-n 结的形成及内建电场

当 p 型半导体和 n 型半导体紧密结合联成一块时，在两者的交界面处就形成 p-n 结。实际上，同一块半导体中的 p 区和 n 区的交界面就称为 p-n 结。

设两块均匀掺杂的 p 型锗和 n 型锗，掺杂浓度分别为 N_A 和 N_D 。室温下，掺杂杂质全部电离，因而在 p 型锗中均匀分布着浓度为 p_p 的空穴（多子），以及浓度为 n_p 的电子（少子）；在 n 型锗中均匀分布着浓度为 n_n 的电子（多子），以及浓度为 p_n 的空穴（少子）。当 p 型锗和 n 型锗互相接触时，如图 2.8(a) 所示，交界面两侧的电子和空穴浓度不同，于是界面附近的电子将通过界面向右扩散，而空穴向左扩散。界面左侧附近的电子流向 p 区后，就剩下一层不能移动的电离磷原子 P^+ ，如图 2.8(b) (d)，形成一个正电荷区，阻碍 n 区电子继续流向 p 区，也阻碍 p 区空穴流向 n 区。类似的过程也发生在界面的右侧。于是界面层两侧的正、负电荷区形成了一个电偶层，称为阻挡层，如图 2.8(b)，因为电偶层的电子和空穴几乎流失或复合，所以阻挡层也称为耗尽层。又因为阻挡层充满了固定电荷，故又称空间电荷区，其中存在由 n 区指向

p 区的电场,称为“内建电场”,如图 2.8(e)。显然在内建电场作用下,将产生电子向左而空穴向右的漂移运动,同时内建电场会阻止空穴向左的而电子向右的扩散运动,如果二种运动达到动态的平衡,则此时一个完整的 p-n 结就形成了。图 2.8(c)为 n 区和 p 区的杂质分布;(d)为空间电荷区电荷分布;(e)为空间电荷区电场强度分布,可以看到极大值 ϵ_{Max} 出现在 n 区和 p 区接触面上;(f)为各载流子的分布;(g)为 p-n 结的能带图。

p-n 结形成过程也可以从能带图得到说明。n 型半导体中电子浓度大,费米能级 E_{Fn} 位置较高;p 型半导体空穴浓度大,故费米能级 E_{Fp} 位置较低。当两者互相接触紧密时,电子将从费米能级高处流向低处,而空穴则相反。与此同时,在由 n 区指向 p 区的内建电场影响下, E_{Fn} 连同整个 n 区能带下移, E_{Fp} 则连同 p 区能带上移,价带和导带弯曲形成势垒,直到 $E_{Fn} = E_{Fp} = E_F$ 时停止移动,达到平衡,在形成 p-n 结的半导体中有了统一的费米能级 E_F 。图 2.8(g)中 E_{ip} 、 E_{in} 的分别表示 p 区和 n 区中的本征费米能级,而它们与该区的实际费米能级之差除以 q 为 $V_{Fp} = E_{ip} - E_{Fp}/q$, $V_{Fn} = E_{Fn} - E_{in}/q$ 。 V_{Fp} 、 V_{Fn} 称为各区的费米势,而 $V_D = V_{Fn} + V_{Fp}$ 为总的费米势。热平衡时总费米势即为空间电荷区两端间的电势差。

在如图 2.8 的 p-n 结中,空间电荷区以外电子和空穴的浓度为:

$$\begin{cases} n_{n0} = n_i e^{(E_{Fn} - E_i)/kT} \\ n_{p0} = n_i e^{-(E_{Fp} - E_i)/kT} \end{cases} \quad (2.18)$$

式(2.18)相除取对数可得

$$V_D = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2} \quad (2.19)$$

可见在一定温度下,突变结两边掺杂浓度高,则自建电压 V_D 大;禁带宽度小, n_i 大故 V_D 小^[1]。

2.4.2 反偏和正偏

如前所述,平衡的 p-n 结中,在自建电压 V_D 作用下形成的漂移电流等于由载流子浓度差形成的扩散电流,而使 p-n 结中静电流为零。外加电压将使 p-n 结处于非平衡状态。

(1) 正偏

若 p 区接正, n 区接负,则外加电压 V_F 与 V_D 反向, V_F 称为正向电压。正偏时势垒高度减低为 $q(V_D - V_F)$,于是 n 区中有大量电子扩散到 p 区, p 区也有大量空穴扩散到 n 区,形成由 p 指向 n 的可观的扩散电流,也称正向电流。随着正向电压的增

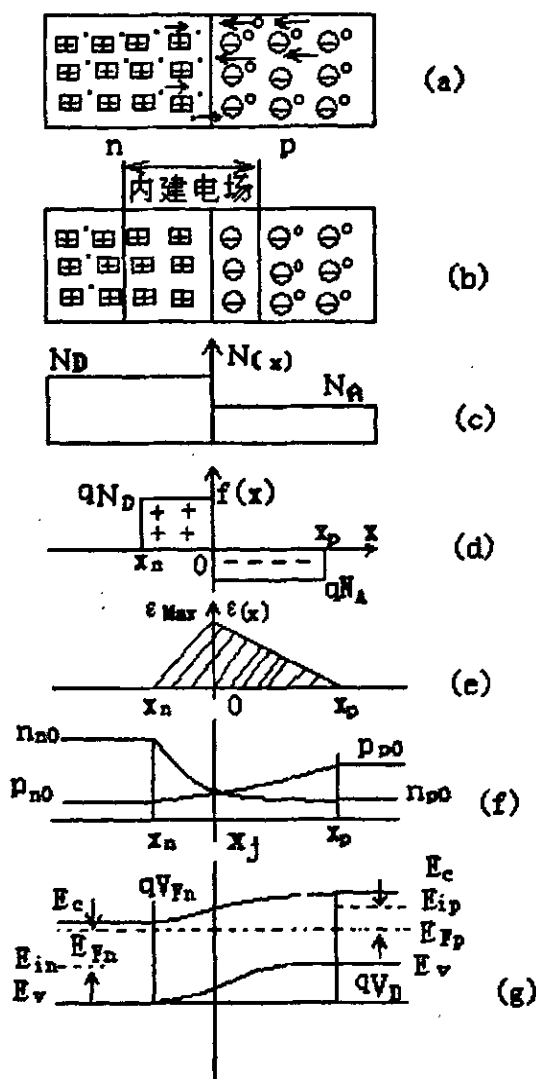


图 2.8 理想突变 p-n 结中杂质、电荷、电场强度、载流子分布及能带图

- (a) n 型锗和 p 型锗相接触 (· 表示电子、○ 表示空穴)
- (b) 形成了 p-n 结, 有确定的空间电荷区
- (c) n 区和 p 区杂质浓度分布;
- (d) 空间电荷区电荷分布;
- (e) 空间电荷区电场分布;
- (f) 各区载流子浓度分布;
- (g) p-n 结能带结构。

加, p-n 结中的扩散电流大大超过由 p-n 结中剩余的电势 $V_D - V_F$ 作用下形成的漂移电流, 于是得到图 2.9 中的第一象限所示的正向电流电压特性, 又称正向伏安特性。

(2) 反偏

若 p 区接负, n 区接正, 则外加电压 V_F 与 V_D 同向, V_R 称为反向电压。反偏时势垒高度增加为 $q(V_D + V_R)$, 于是 n 区中的电子难于向 p 区扩散, p 区中的空穴也难于向 n 区扩散。相反可以增强少子的漂移作用, 把 n 区的空穴驱向 p 区, 而把 p 区中

的电子拉向 n 区, 在 p-n 结中形成了由 n 指向 p 的反向电流, 因少数数目较少, 所以反向电流一般很小。图 2.9 中第三象限示出了 p-n 结的反向电流特性, 也称反向伏安特性。p-n 结正、反向导电性有很大的差别, 这也就是 p-n 结的整流特性。光电池的明暗特性实际上就是和图 2.9 完全一样。暗特性就是指光电池在没有受到光线照射的情况下的伏安特性; 明特性就是指光电池受到照明时的伏安特性。两者曲线相似, 明特性就相当于把暗特性的曲线下移。如图 2.9 所示。

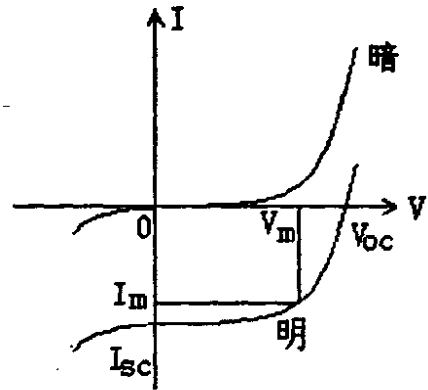


图 2.9 p-n 结的整流特性和热光伏电池的明暗特性

现说明一下 I_{sc} 和 V_{oc} 的含义。称 I_{sc} 为短路电流, 是光电池受照明时, 光电池被短路, 处于零偏压时光生电流。在不考虑其它损耗的情况下, 短路电流 I_{sc} 与光电流 I_L 相等。 V_{oc} 为开路电压, 是指光电池的光电压增加到使 p-n 结的正向电流全部抵消了光电流时, 光电压不再增大, 达到一稳定状态, 与之相应的光生电压就称为光电池的开路电压, 理论值为:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \frac{J_L}{J_0} \quad (2.20)$$

其中 J_L 为光生电流密度、 J_0 为反向饱和电流密度。

2.4.3 光电池的等效电路、输出功率、填充因数

(1) 等效电路

当受到红外光照明的热光伏电池接上负载时, 光生电流经过负载, 并在负载两端建立起端电压, 这时候光电池的工作情况可用下面等效电路(图 2.10)来描述。图中把光电池看成能稳定产生光电流的电流源 I_L (照到光电池上的光源要稳定), 与之并联的有一个处于正偏压下的二极管及一个并联电阻 R_{sh} , 显然二极管的正向电流 I_D 和旁路电流 I_{sh} 都要靠 I_L 提供, 剩余的光电流经过一个串联电阻 R_s 流出光电池而进入负载 R_L 。

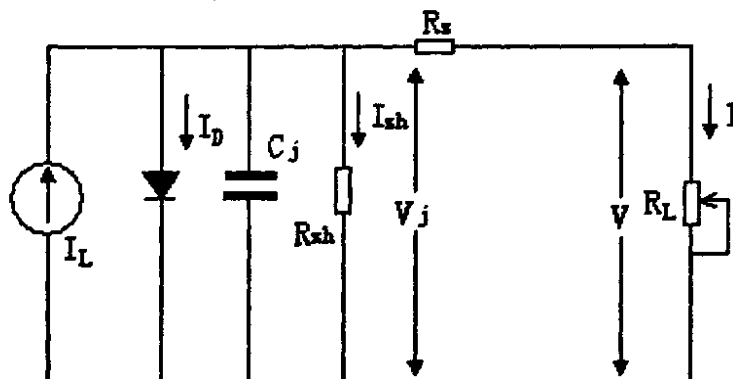


图 2.10 光电池等效电路图

(2) 输出功率

当流进负载 R_L 的电流为 I , 负载 R_L 的端电压为 V 时, 则有图 2.10 可得到:

$$I = I_L - I_D - I_{sh} = I_L - I_0(e^{q(V+IR_s)/AKT} - 1) - \frac{I(R_s + R_L)}{R_{sh}} \quad (2.21)$$

$$V = IR_L \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} P = IV &= \left[I_L - I_0(e^{q(V+IR_s)/AKT} - 1) - \frac{I(R_s + R_L)}{R_{sh}} \right] V \\ &= \left[I_L - I_0(e^{q(V+IR_s)/AKT} - 1) - \frac{I(R_s + R_L)}{R_{sh}} \right]^2 R_L \end{aligned} \quad (2.23)$$

式(2.23)就是光电池的被照明时在负载上得到的输出功率。当负载 R_L 从零变到无穷大时, 就可以得到如图 2.11 所示光电池的负载特性曲线。曲线上的任一点都称为工作点, 工作点和原点的连线称为负载线, 负载线的斜率的倒数即等于 R_L , 与工作点对应的横、纵坐标即为工作电压和工作电流。调整负载电阻 R_L 到某一值 R_m 时, 在曲线上得到一点 M , 对应工作电流 I_m 和工作电压 V_m 之积最大。即 $P_m = I_m \times V_m$ 。该点称为光电池的最佳工作点, I_m 为最佳工作电流, V_m 为最佳工作电压, R_m 为最佳负载电阻, P_m 为最大输出功率^[1,10]。

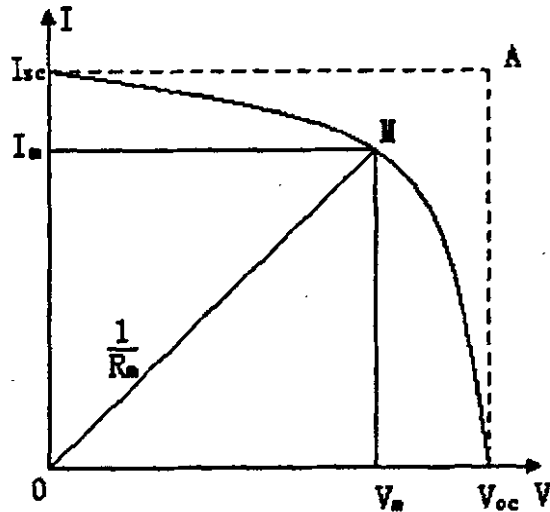


图 2.11 光电池的负载特性曲线

(3) 填充因数

最大输出功率与 $(I_{sc} \times V_{oc})$ 之比称为填充因数, 是衡量光电池输出特性好坏的重要指标之一。填充因数也可以从图 2.11 中看出来, 是二个四边形 OI_mMV_m 与

$OI_{sc}AV_{oc}$ 的面积比。表达式为:

$$F \cdot F = \frac{P_m}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{V_m I_m}{V_{oc}I_{sc}} \quad (2.24)$$

填充因数表征光电池的优劣,在一定光照下,填充因数愈大曲线愈方,输出功率愈高,电池的转换效率越高。实验证明,填充因子随 V_{oc} 的提高而提高。并随 A 因子和 T 的降低而提高,并且禁带较高的半导体材料可得到较高的开路电压,因而填充因子较高。填充因子还于与入射光光强、反向饱和电流、串联、并联电阻都密切相关。

(4) 串并联电阻对输出特性的影响

当串联电阻 R_s 变化时,开路电压无变化;填充因子随串联电阻的增加而减小,短路电流低于光电流,这是由于尽管总输出电压为零,但是光电流在串联电阻上的电压降使得二极管仍处于正向偏置,这个正偏引起的暗电流抵消了部分光电流所造成的。串联电阻越大,短路电流下降的越厉害。

当并联电阻 R_{sh} 变化时,短路电流不变化;填充因子和开路电压却因并联电阻的降低而减少,在有并联电阻时,尽管负载开路,但光电流仍有一部分流过并联电阻而损耗,不能全部用以建立光电压。

在实际电池中,并联电阻一般很大,在较强的光照下其影响可以忽略,在低光强和低温时,并联电阻将越显示出其重要性;在高光强和高温下,串联电阻却变得越来越重要^[10]。

2.4.3 光电池的效率

(1) 效率

光电池受照明时,输出功率与入射光功率之比 η 称为光电池的效率,也称光电转换效率。

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P_m}{A_t P_{in}} = \frac{I_m V_m}{A_t P_{in}} = \frac{(F \cdot F) I_{sc} V_{oc}}{A_t P_{in}} \\ &= \frac{(F \cdot F)(V \cdot F) I_{sc} E_g}{A_t P_{in}} = \frac{(F \cdot F)(V \cdot F) I_{sc} E_g}{A_t \int_0^\infty \phi(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda} \end{aligned} \quad (2.25)$$

其中, A_t 为包括栅线图形面积在内的光电池总面积, P_{in} 为单位面积入射光功率。

$$P_{in} = A_t \int_0^\infty \phi(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda \quad (2.26)$$

可见提高光电池的效率,必须提高开路电压 V_{oc} 、短路电流 I_{sc} 和填充因子 $F \cdot F$ 。而这三个产量之间是相互牵制的,单方面提高其中一个,可能会降低另一个,以至于

总的效率没有得到提高反而有所下降。因而在选择材料、设计工艺时要全面考虑,力求使三个参量的乘积量最大。要得到高的光电流,应使电池的材料和结构在所使用的光谱区内有宽而平坦的光谱响应曲线和接近于 1 的量子效应;要获得高的开路电压,必须有低正向暗电流和高并联电阻;要获得高的填充因子,其正向暗电流要小, A 因子接近于 1, 串联电阻要低, 并联电阻要高。

(2) 影响效率的因素

对于热光伏电池来说,影响效率的因素是相同的。这就是基片材料、暗电流、高掺杂效应、串并联电阻的影响等。

(3) 提高效率的途径

为了提高电池的效率,可以从以下几点进行考虑:

①绒面电池,依靠表面金字塔形的方锥结构,对光进行多次反射,不仅减少了反射损失,而且改变了光在半导体中的前进方向,增加光生载流子的产量,同时也可以增加 $p-n$ 结的面积,从而增加对光生载流子的收集率,使短路电流增加明显。

②电池背表面的光子反射层,在光电池的背面使用光滑表面的金属电极,可以反射到达底表面的光线,增加光电池的响应。

③退火和吸杂,采用适当的热退火、激光退火或杂质吸附的办法,可以提高各区的少数寿命,从而提高光电流和光电压。

④优质减反射膜的选择,可以提高短路电流。

2.5 异质结光电池

异质结光电池主要依靠异质结的光生伏特效应。和同质结光电池有很多类似之处,本论文所研究的两种光电池都是同质结的电池,限于篇幅有限,关于异质结光电池的内容略去,不再赘述。

2.6 本章小结

本章主要介绍了光电池能够实现光电转换的基本原理。其中主要包括晶体结构、能带理论、半导体掺杂、电子空穴的扩散和漂移、从电子空穴产生到复合,着重介绍了 $p-n$ 结的形成过程,整流特性和等效电路;其中还介绍了半导体对光的吸收以及光电池的等效电路、输出功率、填充因子和效率等。

3 热光伏电池的制作过程和制作工艺

制造热光伏电池包括扩散制结、制作上下电极和减反射膜几个主要工序。光电池与其它半导体器件的主要区别是需要一个大面积的浅结来实现能量转换。一般来说,结的好坏是影响电池光电转换效率的主要因素。电极用来收集电子,输出电能,电极会影响电池的电性能,还关系到电池的可靠性和寿命的长短。减反射膜是减少光的反射,电池的短路电流和输出就会增加很大,进一步提高热光伏电池的转换效率。当然制造工艺还包括除去背结和腐蚀周边辅助工序。

工艺流程如图 3.1 所示。

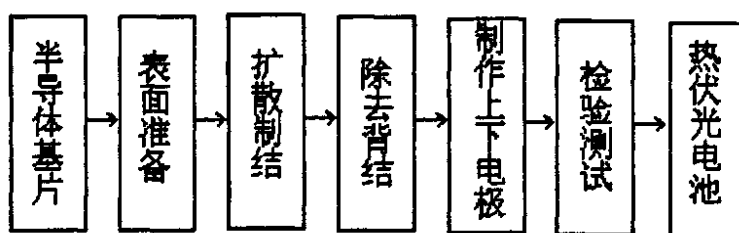


图 3.1 热光伏电池制作工艺流程

3.1 半导体材料的选择

半导体材料是制造热伏光电池的基本材料,其原始性质在很大程度上决定了电池的性能。

一般来说,除了价格因素(成本成为推广应用的障碍,半导体材料的价格在很大程度上决定了成品电池的成本)和来源外,根据不同的用途可以从以下几个方面来选择半导体材料。

1) 导电类型

在两种导电类型的锗半导体中, p 型锗是用硼为掺杂元素的,用以制作 n^+/p 型锗电池; n 型锗用磷或砷为掺杂元素,用以制成 p^+/n 型锗电池。这两种电池的各项性能参数大致相当。

2) 电阻率

半导体的电阻率与掺杂浓度有关,掺杂浓度越高,其电阻率越低。一般的半导体材料的电阻率的范围都比较宽。但是在一定范围内,电池的开路电压随着半导体电阻率的下降(掺杂浓度的增加)而增加。半导体材料电阻率较低时,能得到较高的开路电压,短路电流则略为降低,但总的转换效率较高。所以一般都采用零点几到几 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的半导体材料,可以获得较高的光电转换效率。

3) 晶向、位错、寿命

一般要求单晶沿(111)晶向生长,切割下的晶面与(111)平行。除了特殊情况下对晶向要求不是很严格。对位错要求也不是很高,在高转换效率情况下对少子的寿命要求较高。

4) 形状、尺寸、厚度

随着制造工艺的不断进步,现在都向着大面积、薄厚度、高效率的方向发展。

综合上述,结合实际条件、价格因素和热光伏电池应用的场合,本论文选取了两种半导体材料来制作热光伏电池:

(1) 锑化镓(禁带宽度为 0.72 eV)来制作同质 p-n 结热红外光电池;

(2) 单晶锗(禁带宽度为 0.66 eV)来制作同质 p-n 结热红外光电池。

这两种半导体材料的特性见表 3.1:

表 3.1 两种半导体材料的一些特性

材料	导电类型	电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	禁带宽度 (eV)	晶向	尺寸
锗(Ge)	N型(掺磷)	0.5098	0.66	[111]	4英寸圆片 厚 620 μm
锑化镓 (GaSb)	N型(掺碲)	0.0085	0.72	[100]	3英寸圆片 厚 525 μm

光电池所用的半导体基片的形状可以见图 3.2,最后要求做成热光伏电池的尺寸为 12mm \times 16mm 的矩形结构,所以要把基片划片成 12mm \times 16mm 的矩形,划片后的矩形形状见如图 3.3 所示。

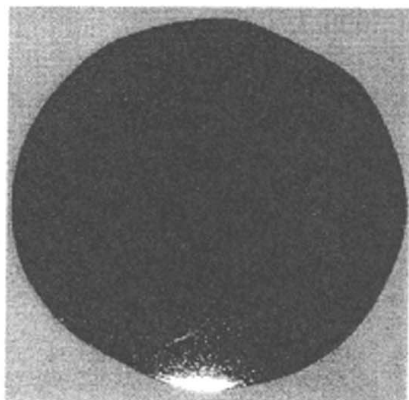
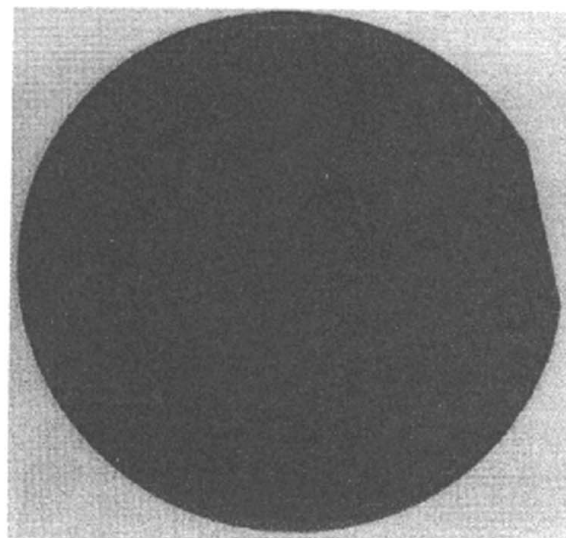


图 3.2(a) 三英寸锑化镓的形状



3.2(b) 四英寸锗片的形状

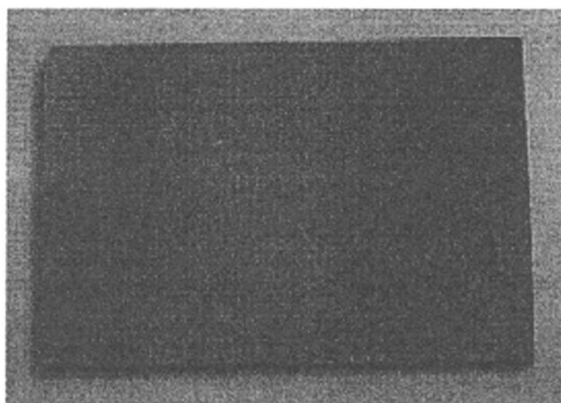


图 3.3 划片后 16mm×12mm 的形状

3.2 半导体薄片的表面准备

选择好半导体材料后，把圆片划片成需要的尺寸和大小后，材料的表面准备是制造光电池的第一步工序。

3.2.1 半导体材料表面的化学清洗

化学清洗是为了除去玷污在半导体材料上的各种有机、无机杂质，灰尘。

(1) 半导体表面可能玷污的杂质

污染的杂质一般有如下几类：油质、松香、蜡等有机物；金属、金属离子及各种无机化合物；尘埃及其它可溶性物质。

(2) 几种常用化学清洗剂

①硫酸 热的浓硫酸对有机物有强烈的脱水碳化作用。热的浓硫酸除了能溶解许多的活泼金属及其氧化物外，还能溶解不活泼的铜，并能与银作用，生成微溶于水的硫酸银。

②王水 王水具有极强的氧化性、腐蚀性和强酸性，在清洗中主要利用它的氧化性。王水不仅能溶解活泼金属、氧化物等，而且几乎能溶解所有不活泼金属如铜、金、银和铂。

③酸性和碱性过氧化氢溶液

碱性过氧化氢溶液(又称 I 号清洗液)是由去离子水、含量为 30%的过氧化氢和含量为 25%的浓氨水混合而成，他们的体积比为：水：过氧化氢：氨水=5：1：1 到 5：2：1。

酸性过氧化氢清洗液(又称 II 号清洗液)是由去离子水、含量为 30%的过氧化氢和浓盐酸按比例混合而成，他们的体积比为：水：过氧化氢：盐酸=6：1：1 到 8：2：1。

I 号和 II 号清洗液，一般在煮沸下进行清洗，对于 I 号清洗液煮沸即可，对于 II

号清洗液煮沸,清洗大概 2 分钟左右。I 号和 II 号清洗液的清洗原理是基于过氧化氢的强氧化性,有机物和无机物杂质被氧化而除去。同时由于清洗液中还加有络合剂(如氨水、盐酸),对一些难氧化的金属以及其它难溶物质,可通过与络合剂作用,形成稳定的可溶性络合物而除去。以上几种清洗液,在实际应用中需要配合使用,效果更佳^[1]。

3.2.2 半导体材料的具体清洗方法

半导体锗片的清洗顺序是:先用丙酮初步去油,用棉花球擦拭之后用去离子水冲洗;再用 I 号、II 号清洗液彻底清洗,其中 I 号清洗液煮沸即可,II 号清洗液煮沸 2 分钟,在每种清洗液清洗后都用冷热去离子水漂洗干净;最后用无水乙醇脱水烘干备用。

半导体铋化镓薄片的清洗顺序是:先用丙酮初步去油,用棉花球擦拭之后用去离子水冲洗;再用 10%左右的盐酸清洗,然后用去离子水漂洗干净;最后用无水乙醇脱水烘干备用。(如用超声波清洗,效果更佳)

3.3 制结

为了实现光电转换,把红外光的能量转变成所需要的电能,必须需要一个大面积的 p-n 结来实现之,就需要在半导体基片上制作 p-n 结。

制结过程是在一块基体材料上生成导电类型不同的扩散层。现在用的制结方法有多种,如有热扩散、离子注入、外延、激光及高频电注入法等。本论文重点研究的是热扩散法制结。

3.3.1 热扩散制结

热扩散制 p-n 结是用加热的方法使 V 族杂质元素掺入 p 型锗中形成 p-n 结或者 III 族杂质元素掺入 n 型锗中形成 p-n 结。杂质元素在高温时由于热扩散运动进入半导体基片,它在基体中的分布视杂质元素种类、初始浓度及扩散温度而异。这种分布方式对电池性能影响很大。工艺不一样,所得的分布方式也不一样。一般的情况下,最常用的 V 族杂质元素为磷,III 族杂质元素为硼。

对扩散要求是获得适合于热光伏电池 p-n 结需要的结深和扩散层的方块电阻。浅结死层小,电池的短波响应好,而浅结引起的方块电阻加大,为了电池有低的串联电阻,就需要增加上电极的栅条数目,使电极制造困难。热扩散方法有很多种,如涂布源扩散、液态源扩散、固态源扩散等。相比之下,用固态源扩散法制作 p-n 结,其结面的平整性、均匀性、重复性都比用其它方法的好,而且设备简单、操作方便、生产率高,适合批量生产。

本论文主要研究固态源扩散。一种是在 n 型锗基片上扩散硼杂质形成 p-n 结;另

一种是在 n 型铟化镓基片上扩散杂质硼形成 p-n 结。

(1) 固态氮化硼源的扩散

固态氮化硼扩散采用的是白色粉状氮化硼粉末做源用氮气保护进行扩散。粉末状氮化硼烧结在石英舟上。采用的工艺如下：炉温 1050℃；氧气流量 300 毫升 / 分钟。烧源时先把粉末状氮化硼均匀地平铺在清洁的石英舟底上，在炉口预热 15 分钟，然后把石英舟缓慢的推进扩散炉，烧结 20~30 分钟（烧至透明）。为了避免氮化硼吸潮，烧源后的氮化硼扩散舟要保存在扩散炉内，并且每次扩散前必须在氧气中活化半小时。

采用的扩散炉如图 3.4 所示。扩散前氮化硼粉末预先在扩散温度下通氧 30 分钟，使氮化硼表面生成三氧化二硼。其反应式为： $4\text{BN} + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{N}_2$ 。扩散时，将清洗干净的锗片放在石英支架上进行热扩散。在扩散温度下，氮化硼表面的三氧化二硼与锗发生反应，形成硼锗玻璃沉积在锗片表面，硼向锗内部扩散。其反应式为： $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Ge} = 3\text{GeO}_2 + 4\text{B}$ 。

可见活化的目的是使氮化硼表面含有足够数量的三氧化二硼以保证扩散过程中有足够高的三氧化二硼蒸汽压。

锗基片上扩散硼杂质的工艺技术指标：由于单晶锗的熔点为 942℃，采用的扩散温度一般为 800℃，在此温度下硼在锗中的扩散系数 $D = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，扩散时间为 120 分钟，氮气流量在 200ml/min 以下^[2,9,10]。

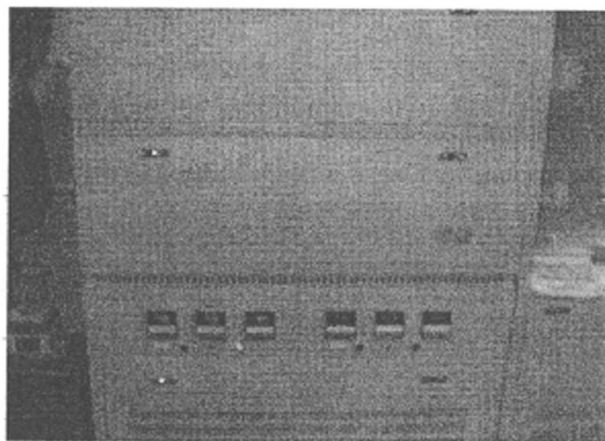


图 3.4 扩散炉

扩散结束后关闭氮气，轻轻把石英舟拉至炉口，冷却 15 分钟后取出石英舟。把扩散后的锗片用的 5%-10%HF 清洗 2 分钟左右，然后用去离子水洗净，用工业酒精脱水，然后进行测试，看方块电阻的变化符合不符合要求，如果符合要求可以投片生产，如果不符合要求需要查找原因，继续试片，直到符合要求为止。

(2) 固态锌源的扩散

固态锌源扩散是采用锌—镓源，在一个用石墨做成的小盒子里，可以用盖子进行密封，把锌—镓源放在盒子底部，上面有用石墨做成的有小孔的分层，层的上面放置铟化镓半导体材料，如图 3.5 所示。放一定量的镓主要是保护铟化镓用的，铟化镓基片扩散前要清洗干净，可以用 10% 的盐酸清洗铟化镓上的一些氧化物，然后用去离子水冲洗干净，用无水乙醇脱水烘干备用。

铟化镓基片是掺有碲的 n 型半导体基片，掺杂浓度为 $2-4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ，扩散锌以

形成 p 型半导体, 以便形成 p-n 结, 是制作光电池的核心, 扩散后表面的掺杂浓度可以达到 $10^{20}/\text{cm}^3$, 扩散锌的工艺技术指标: 源和基片放置好后把盒子封住, 用氮气作为保护气体, 流量为 $200\text{ml}/\text{min}$, 扩散温度为 540°C , 扩散时间为 60 分钟。把扩散后的铟化镓用的 5%-10% 盐酸清洗 2 分钟左右, 然后用去离子水洗净, 用工业酒精脱水, 然后进行测试, 看方块电阻的变化符合不符合要求, 如果符合要求可以投片生产, 如果不符合要求需要查找原因, 继续试片, 直到符合要求为止^[28,29,31]。

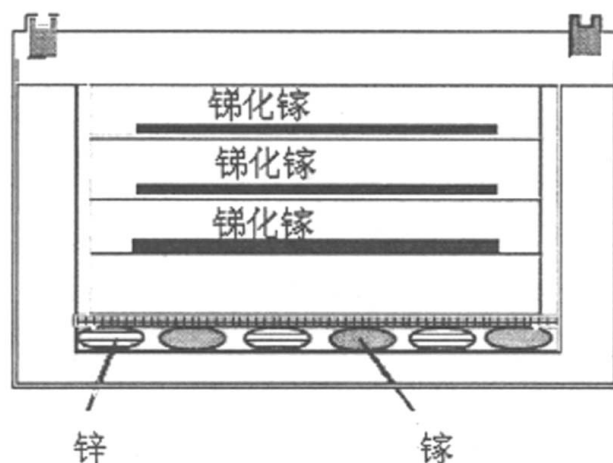


图 3.5 铟化镓扩散的模型图

还用一种方案切实可行, 把清洗干净的铟化镓基片先在真空镀膜室内蒸镀一层锌膜, 然后把一面蒸镀有锌膜的铟化镓基片放在扩散炉内加热扩散, 这样也可以形成一个比较好的 p-n 结, 优点是扩散速度比较快, 扩散的比较均匀, 结的质量较好, 扩散的条件也比较容易满足, 原理和涂布源扩散类似。扩散的工艺技术指标: 用氮气作为保护气体, 流量为 $200\text{ml}/\text{min}$ 左右, 扩散温度 500°C , 扩散时间 20~35 分钟左右, 把扩散后的铟化镓用的 5%-10% 盐酸清洗 2 分钟左右, 去除表面没有扩散进铟化镓的锌膜和一些氧化物, 然后用去离子水洗净, 用工业酒精脱水, 然后进行测试, 看方块电阻的变化符合不符合要求, 如果符合要求可以投片生产, 如果不符合要求需要查找原因, 继续试片, 直到符合要求为止。

(3) 扩散的注意事项

扩散工作应在十分清洁的环境中进行, 对条件和环境要求较高。扩散用的器皿、工具要经过严格的清洗处理。还应注意去离子水和化学试剂的纯度。

热光伏电池实际上就是一个大面积的二极管(即 p-n 结), 仅需要一次扩散, 事实上获得光电能量转换良好的大面积结十分不易, 它与很多因素都有关系: 表面准备、扩散用气体成分、扩散时间、扩散温度、扩散时铟片的加热过程、源量、石英舟的样式、环境及器皿的清洁程度。选择扩散条件的困难还在于当改进某个电池参数时, 往往引起其他参数的改变。

扩散后的半导体基片要放在清洁环境中，避免污染。

3.3.2 离子注入掺杂技术

离子注入技术，是把杂质原子电离并用强电场进行加速，然后加速离子直接打入到作为靶的半导体基体材料中去的一种掺杂方法。离子注入掺杂技术与热扩散掺杂技术相比，有很多优点：可以在室温下进行扩散；不玷污背面，选取单一杂质离子，保证注入杂质的纯度，注入深度和掺杂浓度可分别由注入离子的能量和剂量来控制；有较好的均匀性、重复性、成品率较高；p-n 结结面平整，不易污染，可以大批量生产。

(1) 离子注入的简单原理

把杂质原子电离成带电离子就可以获得离子源。在强电场作用下，这些离子被加速获得几万到几十万电子伏特的能量，经过聚焦，质量分析等成为纯的杂质离子束。用离子束扫描使离子大面积均匀地注入到半导体材料中，就完成了离子注入的掺杂过程。全部过程在真空中进行，靶室的真空度约为 10^{-6} Torr (相当于毫米汞柱数量级)。离子注入的深度与注入离子的能量有关，注入离子的剂量可以控制掺杂浓度。

(2) 热退火处理

当离子束轰击锗靶片而进入锗体时，高能量的杂质离子会使一部分处于晶格上的锗原子发生位移。进入锗中的杂质离子一般不会处在原来锗原子的位置，被移位的锗原子还可以依次与其它晶格原子碰撞，结果形成一系列的空位-间隙原子对。这样引起的缺陷是一种辐照损伤，对这种状态的注入区域称为微观损伤区。要使这部分受损伤的晶体恢复到原来状态，通常在真空或氮气气氛中使锗片在一定温度下保持一段时间，使损伤的晶格复原，把这种热处理称为退火。

退火不仅能消除辐照损伤，而且能恢复注入杂质的电活性。因为注入到锗中的杂质原子往往处于间隙位置，不能提供载流子，是所谓的非电活性的。退火后，可使杂质原子进入替代锗原子的晶格位置，从而起施主或受主作用，即成为电活性的。

3.4 除去背结

基片扩散后，在片子的两面和周边都形成 p^+ 扩散层。基片光照面形成的p-n 结称为前结，是实现光电转换所必需的；在基片背面形成的p-n 结称为背结，光照时背结的存在将产生与前结相反的光生电压；基片周边的扩散层将形成短路环。因此必须将背结和周边扩散层除去。

除去背结常用的方法有：化学腐蚀法、磨砂法。

3.4.1 化学腐蚀法除去背结

化学腐蚀除去背结是掩蔽前结后用腐蚀液腐蚀去其余部分的扩散层。化学腐蚀除去背结可以同时除去背结和周边扩散层，可以省去制作电极后腐蚀周边的工序。腐蚀

后背面平整光亮, 适合制作真空蒸镀的电极。

掩蔽前结用蜡均匀涂抹(用大小烙铁, 大烙铁取蜡, 控制蜡的量, 小烙铁使蜡均匀的覆盖在前结上), 确保蜡粘附于前结上, 又要避免边缘覆盖蜡。然后放入 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1$ 的腐蚀液中腐蚀, 可以看见有黄色的烟雾升起, 腐蚀时间为 40 秒左右, 等到背结完全腐蚀掉后用去离子水冲洗干净后放入无水乙醇中煮沸(重复三次), 除去基片上的蜡。再放入 I 号和 II 号清洗液中煮沸, 其中在 II 号清洗液中煮沸 2 分钟, 用去离子水洗净后烘干备用。

3.4.2 磨片法除去背结

磨片法是用金刚砂将背结磨去。磨片后在背面形成一个粗糙的表面, 适合于化学镀镍制造背电极。磨片前要先掩蔽基片正面, 以防损伤前结; 掩蔽方法也是用蜡。注意一定要将整个背面磨糙, 不要留下未磨的边角。

对于扩散后的锑化镓, 采用磨片法去背结, 采用 0 号金刚砂的砂纸, 锑化镓的正面用蜡掩蔽, 以保护损伤前结, 磨片使用力要均匀, 不可局部用力过大, 片子背面的边边角角都不要遗漏, 片子的边缘也可以采用同样的方法磨去, 可以用万用表检查磨片的质量好坏。

3.5 制作上电极

为了输出热光伏电池的电能, 必须要在光电池上制作正、负两个电极。电极就是和电池 p-n 结两端紧密欧姆接触的导电材料。习惯上把制作在光电池光照面的电极称为上电极, 把制作在电池背面的电极称为下电极。上电极做成窄细的栅条状以克服扩散层电阻, 增加光照面积, 并由一条较宽的母线来收集电流; 下电极布满全部或绝大部分, 以减小电池的串联电阻, 还可以使投射过光电池的光线反射回去。与 p 型区接触的电极是电流输出的正极, 与 n 型区接触的电极是电流输出的负极。

本论文所用的两种半导体材料都是 n 型的, 所以要制作 p 型, 做成 p^+/n 型光电池, 故上电极是正极, 下电极是负极。

制作电极的方法主要有真空蒸镀、化学镀镍、浆料印刷烧结。本论文所采用的是真空蒸镀法。

3.5.1 真空蒸镀法的基本原理

真空蒸镀物质是指: 在真空中将金属或非金属材料加热到一定温度后, 材料的原子或分子获得足够的能量, 脱离材料源表面的束缚而蒸发到真空中成为蒸汽原子或分子, 它们以直线运动向各个方向发射, 遇到温度较低的被镀物时就凝结在表面形成薄膜。

其原理可以用气体分子平均自由程的概念来解释。平均自由程的意思是气体分子

两次碰撞间经历的平均距离。他主要与气体的压强和气体的种类有关, 20℃时空气分子的平均自由程与压强的关系可以用公式表示:

$$\text{平均自由程(mm)} \approx 5 \times 10^{-2} / \text{压强} \quad (3.1)$$

压强的单位为 Torr, 相当于毫米汞柱, 使用的镀膜机如图 3.6 所示, 要求真空度为 5×10^{-5} Torr 以上, 即平均自由程约为 1000mm, 一般情况下都大于真空室的最大长度, 也就是说气体分子在真空室内的空间都是按直线运动的。如果在真空室内设一个蒸气源, 从蒸气源蒸发出的蒸气原子或分子也将按直线向各个方向运动。真空度越高, 可以减少真空系统中残余气体分子对被镀物质表面和蒸气原子或分子的作用, 提高镀膜质量。

蒸发的有效程度取决于蒸发源及被镀物的温度, 要求把蒸发材料加热到蒸汽压达到 10^{-2} Torr。

3.5.2 真空蒸镀的设备

使用的真空镀膜机如图 3.6 所示, 主要包括三个部分: 真空室、抽气系统和测量仪器。其原理和使用方法见使用手册。

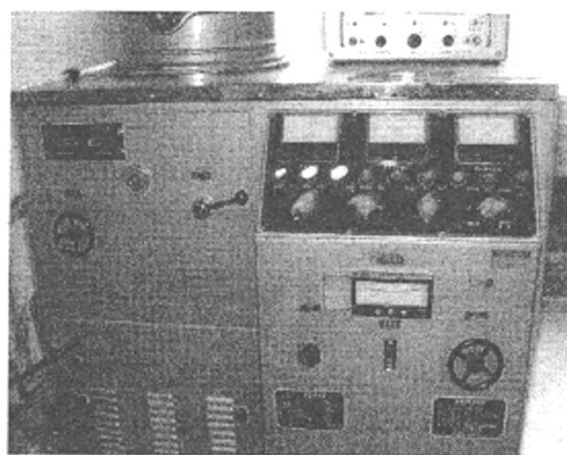


图 3.6 真空镀膜机

真空蒸镀工艺步骤如下:

(1) 放置银粉 将清洁的高纯银粉取所需要的量, 放在钼舟上, 距离所镀的基片为 8 cm。

(2) 对片子清洗和放置 把扩散去背结后的锗片清洗干净, 先用 I 号和 II 号清洗液煮沸几分钟, 分别用去离子水清洗后, 放在 5%-10%HF 中浸泡 10 分钟。再用热、冷去离子水冲洗干净, 最后用无水乙醇脱水并烘干。排片时把清洗烘干后的锗片放在真空镀膜室内垫在衬底加热器上面的石英片上, 将锗片待蒸面朝上, 转动活动挡板遮住锗片, 然后合上钟罩。

(3)抽真空 先开机械泵,当真空度高于 10^{-2} Torr 之后,给扩散泵通冷却水,加热使扩散泵工作。

(4)衬底预热 待真空度抽到 5×10^{-5} Torr 以上后,进行衬底加热,当衬底温度上升到 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 时,恒温 5 分钟,然后让衬底冷却。其目的是去除锗表面吸附的杂质,获得清洁表面。

(5)预蒸 在衬底温度为 200°C 、真空度为 5×10^{-5} Torr 的条件下,逐步加热蒸发源,使银粉溶化成圆滴。

(6)蒸发 当银丝全部溶化成圆滴后,迅速增大加热电流到一定值,立即移开挡板,银便蒸发到锗表面上。当银蒸发快完时,转回挡板遮住锗片,停止蒸发源加热。

待衬底温度降至 100°C 左右,关闭高真空阀门,然后由放气阀给真空镀膜室缓慢通大气,打开钟罩,取出锗片。

3.5.3 影响电极牢度因素

电极的牢固与否直接影响电池的性能,很多电池的老龄化和性能的衰减都是由于电极的脱落造成的,所以蒸镀电极一定要考虑到电极的牢固性,影响蒸镀电极牢度的一些因素:

- (1)工作室内环境要清洁,相对湿度要低,尤其不能有酸雾、碱雾、油雾和灰尘。
- (2)要有合适的衬底加热温度和时间。
- (3)注意活动挡板的位置和开闭挡板的时机,蒸镀前要将基片掩蔽好,然后开启挡板,挡板尽可能靠近基片,使得银蒸汽原子通过较短的空间渡越到基片上。
- (4)真空度要高,可以减少金属和半导体材料的氧化及污染。
- (5)蒸发材料和蒸汽源加热器必须清洗干净,并经去离子水彻底洗净,然后烘干。
- (6)真空度要在 5×10^{-5} Torr 情况下,沉积速度不能太低,慢速沉积会增加银在蒸镀过程中被氧化的机会。
- (7)注意半导体基片的清洁,蒸镀前用浓硫酸煮沸较好,煮后仍需要用稀氢氟酸除去表面杂质,以防接触电阻增加^[10]。

3.5.4 电极材料的选择和电极图形的设计

电池的失效往往是由于电极的脱落,因此形成牢固的接触特别重要;并且电极和半导体材料要有好的欧姆接触。欧姆接触是指这样的接触:它不产生明显的附加阻抗,而且不会使半导体内部的平衡载流子浓度发生显著的变化。从电学上讲理想欧姆接触的接触电阻与半导体样品或器件相比应当很小,当有电流流过时,欧姆接触上的电压降应当远小于样品或器件本身的压降,这种接触不影响器件的电流-电压特性,或者说,电流-电压特性是由样品的电阻或器件的特性决定的。在实际中,欧姆接触也有很重要的应用。

半导体器件一般都要利用金属电极输入或输出电流,这就要求在金属和半导体之间形成良好的欧姆接触。最后用于真空蒸镀得电极材料需要满足下列条件:能和半导体材料形成牢固的接触;这种接触应该是欧姆接触,接触电阻小;有优良的导电性;化学稳定性好;容易焊接;还要考虑到价格因素。

综合考虑,选择银作为电极材料。银在 20℃ 时体电阻率为 $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; 熔点为 961℃; 价格相对便宜,很好的满足了电极材料的条件。

电极图形的设计原则是使电池的输出功率最大,收集载流子的能力最大,光电转换效率最高。设计时要兼顾两个方面:使电池的串联电阻尽可能的小;电池的光照作用面积尽可能的大。

上电极挡住一部分入射到电池的入射光,所以图形要窄细,图形由金属遮挡掩模形成,利用光刻技术可以制作出精细的栅线。下电极尽可能的布满背面,覆盖面一般在 97% 以上。实验证明背面覆盖面积小于 90% 时,将引起填充因数下降。导致光电池的效率低下。

由于热光伏电池的表面是高掺杂的,如扩散后的铋化镓表面的掺杂浓度可以达到 $10^{20}/\text{cm}^3$,属于高掺杂浓度,载流子的寿命比较短,高掺杂可以减小顶层的薄层电阻,对于减小横向电阻效应引起的功率损耗和提高开路电压都是有利的。所以电极设计的要密而且细,电极为等间距栅条状。电极越密,收集电子的能力越强,电极越细是为了使得光照的面积尽可能的大。

电极汇流条的宽度可以参考太阳能电池的经验公式来进行估算汇流条的最佳宽度:

$$W_B = AB \sqrt{\frac{R_{sb} J_{mp}}{m V_{mp}}} \quad (3.2)$$

其中 R_{sb} 为汇流条的薄层电阻, J_{mp} 为最大电流密度, V_{mp} 为最大开路电压, A、B 为光电池的长和宽,栅条为等宽时 $m=3$ 。汇流条的厚度可以取 $4\mu\text{m}$, 银的体电阻率为 $1.6\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 所以 $R_{sb} = R_{\square} = \rho / b = 1.6 / 4 \times 100 = 0.004 (\Omega / \square)$ 。 $A = 1.6 \text{ cm}$, $B = 1.2 \text{ cm}$ 。

根据热光伏电池的性能,可以取 $J_{mp} = 0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$, $V_{mp} = 0.36 \text{ V}$, 可以计算 $W_B = 0.083 \text{ cm}$, 实际电极中取 $W_B = 0.1 \text{ cm}$ 即可^[10,32]。

上电极的开口率设计为 60%, 比太阳能电池要低, 收集栅根据工艺上能实现的最小宽度来确定, 可取 $40\mu\text{m}$, 这样收集栅的间距就为 $60\mu\text{m}$, 每一个完整的收集栅单元的宽度为 $100\mu\text{m}$ 由于电池的长为 $A = 1.6 \text{ cm}$, 数目为 160 条。

综合以上因素, 设计的上电极的形状和尺寸如图 3.7(c) 所示, 当然这只是模型的一部分; 而为了得到如 3.7(c) 的图形, 就要在红膜上刻出像类似的图形, 如图 3.7(a) 所示, 尺寸是实际大小的 50 倍; 在光刻掩模版上得到的实际图形如 3.7(b) 所示, 就是实验所需要的光刻掩模版。

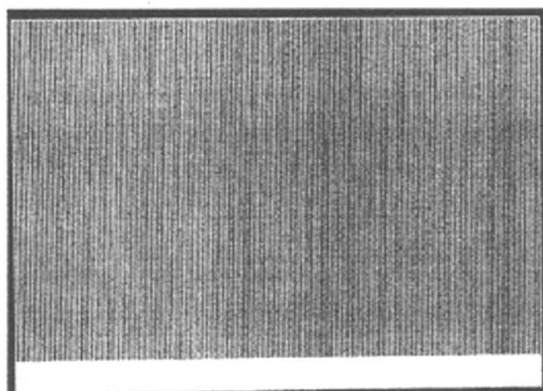


图 3.7(a) 上电极在红膜上的反映

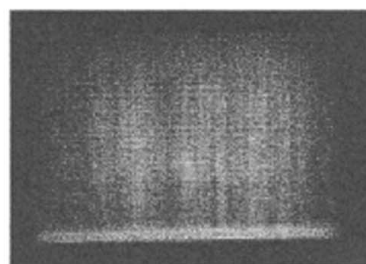


图 3.7(b) 制作好的光刻版上的图形

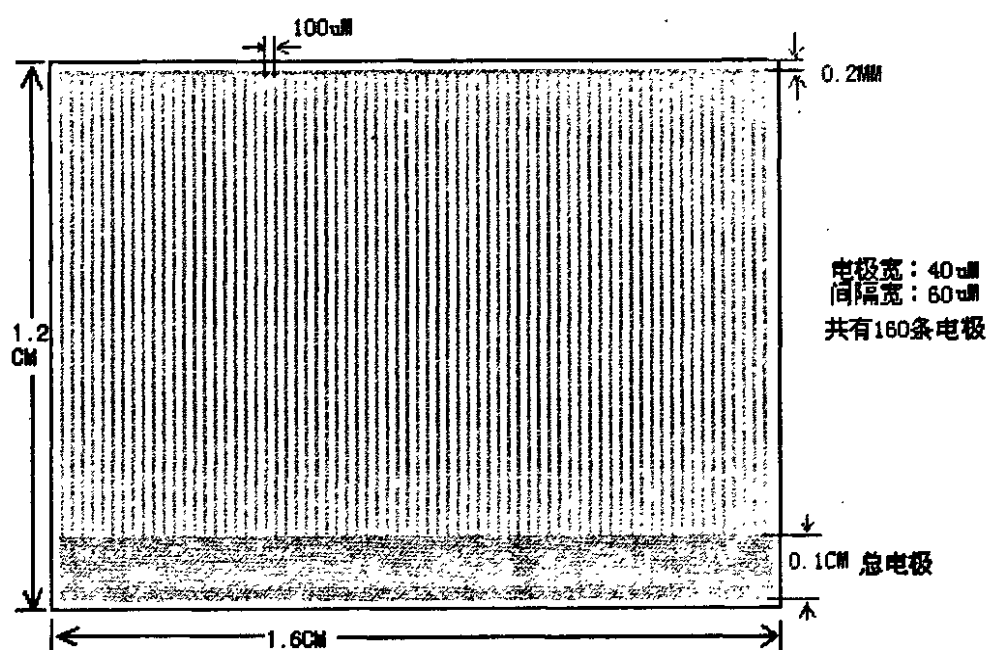


图 3.7(c) 上电极的形状和尺寸大小

3.6 光刻

光刻是一种复印图像同化学腐蚀相结合的技术，它采用照相复印的方法，将光刻版的图形精确地复印在涂有感光胶的金属蒸发层上，然后利用光刻胶的保护作用，对金属层进行选择化学腐蚀，从而在金属层上得到与光刻版相应的图形。

光刻一般经过如图 3.8 的流程：涂胶、前烘、曝光、显影、坚膜、腐蚀和去胶七个步骤。光刻过程中每个步骤对光刻质量都有直接影响，严格做好光刻过程中的每一步，保证刻蚀图形正确，清晰，没有钻蚀、毛刺、针孔和小岛等缺陷。

1) 涂胶

涂胶就是在待光刻锗片镀银面涂敷上一层光刻胶膜(聚乙烯醇肉桂酸酯)。涂胶要求：粘附良好、均匀、厚薄适当。胶膜太薄，针孔较多，腐蚀能力差；胶膜太厚，分

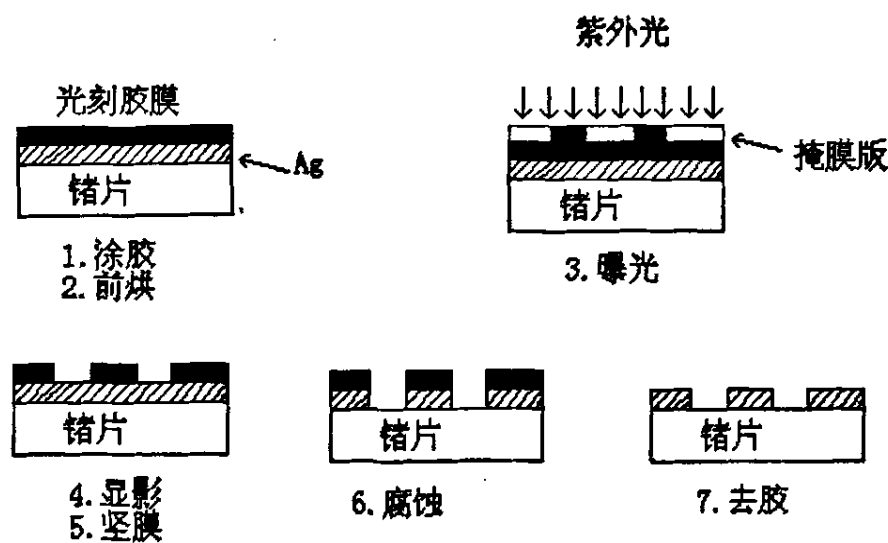


图 3.8 光刻工艺流程图

分辨率底。一般要求分辨率约为胶膜厚度的5~8倍。

涂胶在防尘操作箱内进行,以保证光刻质量,操作箱放入硅胶等干燥剂以保持干燥,同时要注意操作台的清洁。当然锗片一定要清洗干净才能涂胶,放入丙酮中,水浴法煮15分钟,然后用去离子水冲洗,烘干然后再涂胶。

涂胶的方法有喷涂法和旋转法等。实验用的是旋转法,旋转法涂胶是在一个由电动机带动的旋转圆盘,沿着圆盘边缘排列片子。用玻璃棒或滴管将光刻胶涂在片子上,要求胶液中无气泡,然后开始转动圆盘,使大部分的胶液因旋转而甩出,只有少部分留在锗片上。这些胶在表面张力和旋转离心力联合作用下,展开成一均匀的薄膜。胶膜的厚度由转速和胶的浓度来调节。

2) 前烘

前烘的目的是促使胶膜体内溶剂充分的挥发,使胶膜干燥,以增加胶膜与银膜的粘附性和胶膜的耐磨性,即在曝光对准时允许胶膜与掩模板有一定紧贴而不磨损胶膜,不玷污掩模板;同时只有光刻胶干燥,在曝光时才能充分进行光学反应。

工艺方法是:把涂胶后锗片放在干净的铝盒中,然后用红外灯(调压器调到80V左右)从盒底照射15分钟。用红外灯烘焙的优点是从银膜与胶的交界面开始,这样溶剂逐渐从内部向表面挥发,干燥效果好,烘焙时间短。

3) 曝光

曝光就是在涂好光刻胶的锗片表面覆盖掩模板,用汞灯紫外光进行选择性照射,使受光照部分的光刻胶发生化学反应,经显影,在胶膜上显示出与掩模板相应的图形。

曝光是在专用的光刻机上进行的。它包括定位和曝光二个步骤,定位对光刻精度影响很大,是光刻中十分重要的一环,要认真对准。

操作程序：先预热紫外灯，大约 10 分钟，使光源稳定。把光刻掩膜版安装在支架上，使有图形的玻璃面向下，再把涂有光刻胶的锗片放在可微调的工作台上，胶面朝上，然后把光刻掩膜版移到锗片的上方，平行靠近而不接触。在显微镜下，仔细调节微动装置，使掩膜板上的图形与锗片相应的位置准确套合，再将锗片与掩膜板紧紧相贴，然后用显微镜复查是否对准。定位好之后就可以推至曝光灯下进行曝光。曝光完毕，取出片子待显影。

4) 显影

显影的目的是将未感光部分的光刻胶溶除，留下感光部分的胶膜，从而显现出所需要的图形。采用的是聚乙烯醇肉桂酸酯光刻胶，采用溶解能力较强的丁酮作为显影液。

显影过程如下：将曝光后的锗片依次放在二杯丁酮中显影，再依次放入丙酮和去离子水中漂洗。显影时间由胶膜的厚薄，显影液的温度和操作方法来决定，一般为 1~2 分钟。

显影必须彻底，以使图形边缘整齐。如果显影时间太短使显影不足，则在未感光处留下一薄层不宜察觉的光刻胶层，在腐蚀银层之初，它起到阻碍腐蚀作用，使腐蚀不彻底。如果显影时间过长，则光刻胶膜发生软化、膨胀，由于显影液从衬底表面向边缘渗透，发生钻溶，使图形边缘变坏，甚至引起浮胶现象，所以显影必须适可而止。

5) 坚膜

由于显影时胶膜发生软化、膨胀，所以显影后必须进行坚固胶膜的工作。坚膜可以使胶膜与锗片之间紧贴更牢靠，同时也增强了胶膜本身的抗腐蚀能力。

用烘箱坚膜，将显影后的锗片放在 180~200℃ 的烘箱中热烘 30 分钟左右。坚膜时采用缓慢升温 and 自然冷却，这样可以使胶膜更坚固，而且可以防止胶的细小裂纹所造成的毛刺。

6) 腐蚀

腐蚀是用适当的腐蚀液，将无光刻胶覆盖的银膜腐蚀掉，而有光刻胶覆盖的区域保存下来。选择的腐蚀液必须既能腐蚀掉银膜，又不损伤锗片表面的光刻胶。只有这样，才能把所需要的图形在银膜上完整、准确地刻蚀出来。

所采用的腐蚀液为：硝酸：磷酸=1：1。采用 40℃ 水浴，时间 15 秒左右，直到腐蚀彻底为止。

7) 去胶

去胶是把腐蚀银层后还保留的光刻胶去掉，可以采用化学溶解的方法也可以采用等离子去胶。化学溶剂去胶需要用发烟硝酸或其它化学溶剂浸泡，还需要用丙酮棉擦胶，这不仅废酸容易造成公害，而且常常由于擦胶划伤基片而影响器件的质量和可靠性，采用等离子去胶则克服了这些缺点。

等离子去胶的工艺条件：高频发生器频率为 11-12MHz，最大输出功率为 175~200W。抽真空至 3×10^{-2} mm 汞柱后再通氧气，在板压为 1.1KV，板流 150mA，氧气流量 15-20 cm³/m 时，去胶速度在 1500 埃/分，去胶 10 分钟左右^[8]。

这样经过上述几个步骤后，就可以把光刻掩膜版上的图案清晰无误的复印到银层上，光刻掩膜版上是明条纹的话，锗片上的银层保留下来；光刻掩膜版上是暗条纹的话，锗片上的银被腐蚀，光可以照射到锗片上。在银层上既可以收集载流子，也可以让光通过产生光电效应。这样上电极就制作完毕。

3.7 制作下电极

把制作好上电极的锗片清洗干净，不能用强酸强碱来清洗，可以用丙酮去油，去离子水清洗，无水乙醇脱水烘干备用。制作下电极和上电极的方法原理都完全一样。

3.8 制版

制作热光伏电池的上电极需要光刻掩膜版，它的作用如图 3.8 所示，可以使蒸镀上电极的银膜进行选择性的腐蚀。光刻掩膜版简称光刻版。光刻版上的图形就是通过制版工艺制作的。制版的流程如图 3.9 所示

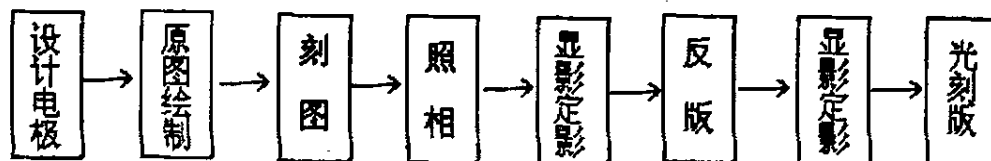


图 3.9 制版的工艺流程

1) 设计电极

电极图形的设计原则是使电池的输出功率最大，收集载流子的能力最大，光电转换效率最高。设计时要兼顾两个方面：使电池的串联电阻尽可能的小；电池的光照作用面积尽可能的大。电极的具体形状见图 3.7。

2) 原图绘制

在标准方格纸所绘制的电极的大小是真实电极大小的 50 倍，如上电极收集栅的宽度为 40μm，在方格纸上就以 2mm 的宽度绘制，倍率定下后，其它的都依照此倍率画图，线条要细，以提高画图精度。总电极的真实宽度为 0.1mm，在标准方格纸上就以 5 cm 的宽度来绘制。

3) 刻图

把绘制好的图固定在刻图桌上，再将红膜压在上面，拉平固定。然后用手术刀描刻图形轮廓，并用手工剥去不需要的红膜，留下透明的塑料薄膜。实验中剥去的是电极的轮廓，也就是说电极处的红膜剥去，留下透明的塑料薄膜，电极和电极之间的光照部分保留红膜。

4) 照相

照相是在初缩机上进行的。初缩机必须能够保证拍照图面、镜头和感光底版严格地互相平行；镜头分辨率要高，各种像差畸变小；对焦要准确。为了避免感光底版漏光，初缩在有红光的暗室里进行的。

(1) 对光

对光的目的是使感光底版的药膜面得到清晰的原图影像，它是影响拍照质量的重要因素。

对光可以分为二步，首先调节原图平面与光轴垂直，为了在感光底版上得到清晰度一致的原图影像，就必须使原图中心和感光底版的中心在镜头的光轴上，并且使原图平面、镜头、感光底版三者严格平行，可以通过调节原图平面与光轴垂直来实现。

其次要进行对焦和缩小倍率的调整，对焦的目的是使像平面与感光底版的药膜面完全重合，使拍照的物体能清晰地成像在感光底版的药膜面上。初缩时除了要把图像对清晰外，还要把图像缩小的倍率对准。实验的初缩倍率为 50 倍，为了对准倍率，可以在框架上画出一条长度为 100 cm 的线条，当成像面上得到 2 cm 长的线条时，即表示照相系统的缩小倍率为 50 倍。否则需要重新调整物距和相距，直到线条的影像长度为 2 cm 并完全清晰为止。

对光时可以把镜头的光圈放在最大位置，即光圈指数最小，因此时景深最小，容易找到最佳的影像。在曝光时，光圈适当缩小，以增大景深，使图像更为清晰。

(2) 曝光

对光调准后，就可以把感光底版(照相干版 全息III)装在底版架上。根据光源强度、光圈大小、缩小倍率及感光底版的感光速度等因素综合考虑，选定所需要的曝光时间，开启快门进行试拍，根据试拍的效果确定合适的曝光时间、光圈大小，显影定影时间。

实验采用的光圈指数为 5.6，曝光时间为 65 秒。效果较好。

5) 显影定影

曝光后的感光底版上的乳胶层上形成肉眼看不见的照相潜影，要进行显影定影后，才能够显示出所需要的图形。

(1) 显影 所使用的显影液为 D-8 显影液，配方如表 3.2

表 3.2 D-8 显影液的配方

试剂名	亚硫酸钠	对苯二酚	氢氧化钠	溴化钾	水
用量	90 克	45 克	37.5 克	30 克	加水至 1000 毫升

使用时，此显影液与去离子水以 1:1 的体积混合，在 20℃ 水浴中进行操作，显

影时间 70 秒。注意一定要让感光板全部沐浴在显影液中，感光底版放入显影液的过程中一定要在暗室内进行，以防止感光底版再次曝光。显影后用去离子水漂洗干净，然后放入定影液中。

(2) 定影 所使用的定影液为 I(F-5)定影液，配方如表 3.3

表 3.3 I(F-5)定影液的配方

试剂名	硫代硫酸钠	亚硫酸钠	醋酸(28%)	硼酸	明矾	水
用量	240 克	15 克	48 毫升	7.5 克	15 克	加水至 1000 毫升

定影必须充分，直到感光板黄色褪尽，完全透明为止。定影时间也不要太长，否则图像影像密度下降，反差减弱。实验用的定影时间为 15 分钟。

定影后用去离子水清洗干净，然后用无水乙醇脱水烘干。这样母版就制作完毕，经过大量的试片，选择效果最好的母版，要求：线条清晰，均匀，对比度高。

6) 反版

母版上的图形并不是所需要的，还要经过一次反版，才能得到所需要的图形。反版的目的是为了使得到的线条均匀，对比度好。

反版的方法：在暗室内，暗盒的盖子打开，放在水平桌面，将未曝光的光刻版和母版一起叠放在暗盒内，母版有图形的一面和未曝光的光刻版的药膜面放在一起，母版在上未曝光的光刻版在下，在距离桌面上 25 厘米左右处用显微镜的灯光(旋转到最大档，使光线最亮)从上向下照射进行曝光，曝光时间为 70 秒，这样光线就会通过母版照向未曝光的光刻版，由于药膜面和母版的图形一起，母版上的图形就会复印到未曝光的光刻版上。经过显影、定影后得到的图形和母版刚好相反，即母版亮线条处，现在变成黑线条；反之则反。

母版上的电极是暗条纹，经过反版后，电极就变成了亮条纹，经过光刻后，选择性的腐蚀后，亮条纹处的银层保留，就形成了电极。

7) 显影定影

此显影定影和前完全一样。这样就可以得到曝光时所需要的光刻版了，选择效果最好的光刻版在光刻中使用。

3.9 铟镓砷/铟磷异质结光电池的研究

在研究用热扩散方法制作锗和铟化镓热光伏电池的同时，课题组还研究了用分子束外延(MBE)的方法来制作铟镓砷/铟磷异质结热光伏电池。

基于 InP 衬底的 InGaAs 电池也是热光伏研究的热点。选择 InP 作为衬底，是因

为：InP 材料晶体质量高，作为衬底直径可以达到 150mm；在 InP 衬底上可以得到较低禁带的 InGaAs 外延层；可以在 InP 上失配外延生长更低禁带的 InGaAs 材料；由于 InP 在热光伏有效波段的吸收率低，可以通过一体连接模块设计将透过 InP 的有效光子反射回电池有效区，以增加转换效率；对于不能产生电能的红外光，则通过背反射膜反射回热辐射器，进行热能的重新利用。

采用一体连接模块设计的 InP 衬底 InGaAs 电池，电池的栅线全部在表面上。电池背面镀上红外反射膜，对于大于 $1.7\mu\text{m}$ 的红外光，反射率高达 95%，如果采用增强的反射膜系，则反射率可以达到 97~98%。在 $0.6\sim 1.5\mu\text{m}$ 波段范围内，电池的外量子效率达到 90%。

因为与 InP 衬底匹配的 InGaAs 材料的禁带宽度为 0.74eV，在实际下 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ 的条件下，禁带宽度需要降到 0.50eV，这就需要增加 In 组份含量，这样外延材料会与衬底产生晶格失配。为了降低失配缺陷，先用 MOCVD 方法在 InP 衬底上生长组份渐变的 InAsP 材料，然后再生长一层 InAsP 过渡层，这两个改进措施大大减少了电池有效区的缺陷。生长 InGaAs 电池结构之后，生长 InAsP 接触层，以形成良好的欧姆接触^{[17][33][44]}。

铟镓砷/铟磷异质结光电池的结构如图 3.10 所示，n 型 InP 衬底厚度 $500\mu\text{m}$ ，掺杂浓度为 $2-4\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ，先在 InP 衬底上生长一层 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ，生长层的厚度为 500nm ，其中掺杂 Si 的浓度为 $5\times 10^{16}/\text{cm}^3$ ；然后在上面生长一层 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ，生长层的厚度为 200nm ，其中掺杂 Si 的浓度为 $1\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ；然后在上面生长一层 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ，生长层的厚度为 $3\mu\text{m}$ ，其中掺杂 Be 的浓度为 $1\times 10^{17}/\text{cm}^3$ ；最后在上面生长一层 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ，生长层的厚度为 300nm ，其中掺杂 Be 的浓度为 $8\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。

$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	200nm	Be: 8×10^{18}
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	$3\mu\text{m}$	Be: 1×10^{17}
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	200nm	Si: 1×10^{18}
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	500nm	Si: 5×10^{16}
InP	subs	n ⁺ $2-4\times 10^{18}$

图 3.10 铟镓砷/铟磷异质结光电池的结构

所用的分子束外延设备如图 3.11 所示

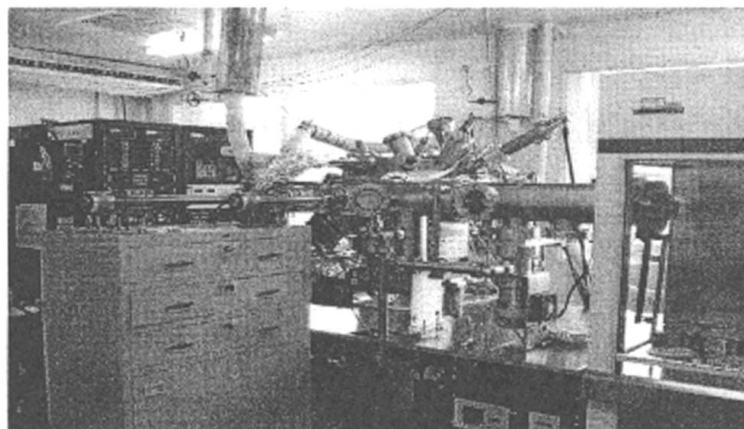


图 3.11 分子束外延设备

如图 3.10 所示结构的铟镓砷/铟磷异质结光电池已经具有明显的光电效应,在日光灯的照射下,开路电压已经接近 0.25V,如果在做好的系统中测试,光谱响应波长范围: 800 – 1700 nm, 可想而知其光电转换效率比较高, 填充因数可以达到 $F \cdot F \geq 0.73$ 。

3.10 本章小结

本章主要的介绍了热光伏电池的制作工艺和制作过程。主要包括如何选择半导体材料、基片的表面清洗、扩散制结、除去被结、上下电极的设计和制作、光刻、制版工艺以及药品的配制方法,同时对铟镓砷/铟磷异质结光电池做了简单的介绍。重点介绍了热扩散制结的原理和工艺,对离子注入掺杂技术也做了简单的叙述。整个过程对试验的条件和清洁度要求较高,要想获得一个性能良好的热光伏电池,每一个过程、细节都要认真对待。

4 热光伏电池的电性能的测量和探讨

热光伏电池的制作过程中和最终的成品电池,都需要经过很多的测试。如在热扩散制结的过程中,要测试半导体基片的电阻率、方块电阻、少子的寿命等参数,这些参数可以衡量基片的质量和扩散的效果;在成品电池中,在标准光源下,要测试电池的开路电压、短路电流、转换效率、串并联电阻、填充因数等参数,这些参数可以衡量光电池的性能的优劣,光电转换效率的高低。

4.1 基片的电阻率和方块电阻的测量

4.1.1 测量原理和仪器

(1) 测量原理

四探针法测量半导体电阻率,四探针为四根与样品表面接触的金属探针。两根为电压探针,两根为电流探针。原则上任意两根探针均可以组成电流探针,其余两根为电压探针,间距可以不等。但常用的是四根探针在一条直线上,外侧两根为电流探针,内部两根为电压探针,且间距相等。当有电流流过时,内部就有电压降,记录电压电流值,可以得到电阻率和方块电阻。

① 电阻率的测量

设一半导体单晶材料,其大小厚度相对于探针之间的距离可视为半无限大,四探针在一直线上且间距相等,探针与样品成点接触。电流从点1流入,从点4流出,如图4.1所示。

先考虑单探针情况,如图4.2所示,一根探针与半导体表面接触于A点,电流由探针注入,可视为点电荷。有电学可知,其等位面为球面,半径为 r 的等位面面积为 $2r^2\pi$,其电流密度是均匀的,即 $J = I/2r^2\pi$ 。

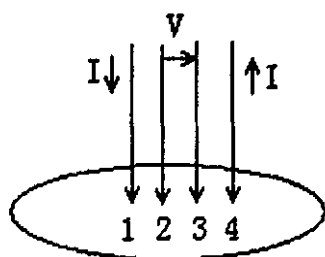


图 4.1 四探针模型

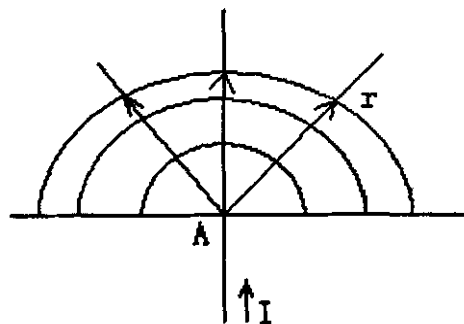


图 4.2 单探针的电场分布

由欧姆定律的微分形式,可得到电场强度为:

$$E = J/\sigma = I/2r^2\pi\sigma = I\rho/2r^2\pi \quad (4.1)$$

因此, 距点电荷 r 处的点位为:

$$V = I\rho / 2\pi r \quad (4.2)$$

如果电流是从半导体流向探针, 电流为负, 则 r 处的电位为:

$$V = -I\rho / 2\pi r \quad (4.3)$$

在上述基础上, 再考虑四探针的情况。如图 4.1 所示, 电流由 1 注入, 从 4 流出, 半导体内各点电位可视为探针 1 和 4 分别形成的电位在该点上的叠加, 因此 2 点电位可以写成:

$$V_2 = I\rho(1/s_{21} - 1/s_{24})/2\pi \quad (4.4)$$

同理探针 3 处的电位可写成:

$$V_3 = I\rho(1/s_{31} - 1/s_{34})/2\pi \quad (4.5)$$

则探针 2 与 3 之间的电位差为:

$$V = V_2 - V_3 = I\rho(1/s_{21} + 1/s_{31} - 1/s_{24} - 1/s_{34})/2\pi \quad (4.6)$$

式(4.6)即为四探针法测电阻率的通用公式, 为方便计算, 使 $s_{12} = s_{23} = s_{34} = s$, 上式可以简化为 $\rho = 2\pi sV/I$ 。此式适用于样品边缘到探针的最远距离大于 $4s$ 厚度大于 $5s$ 的情况。若实际样品不满足这一条件, 则必须修正。表达式为 $\rho = 2\pi sV/IC$, 式中 C 为修正因子。

② 方块电阻的测量

在 n 型单晶衬底上扩散的 p 型杂质形成 $p-n$ 结, 由于反向 $p-n$ 结的隔离作用, 可将扩散层下面的衬底看作绝缘层, 因此可由探针法测出扩散层的薄层电阻。

一块均匀导体的电阻正比于长 l , 反比于横截面积 S 。如果导体的宽为 a , 厚为 b , 是一个薄层, 如图 4.3 所示。它的电阻 $R = \rho l/ba$, 当 $l=a$ 时, 上图为正方形, 上式可写为 $R_{\square} = \rho/b$, 称为方块电阻, 单位为 Ω/\square , 它与边长无关。

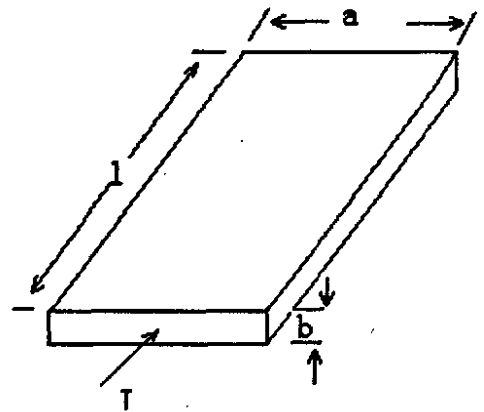


图 4.3

实际上, 在扩散层中, 杂质分布不均匀。限定表面扩散的杂质分布为高斯函数, 电导率 σ 是扩散深度 x 的函数, 即 $\sigma(x) = q\mu N(x)$, 从表面到结深范围内的平均电导率:

$$\overline{\sigma(x)} = \frac{1}{x_j} \int_0^{x_j} \sigma(X) dx \quad (4.7)$$

所以 R_{\square} 为:

$$R_{\square} = \bar{\rho}/x_j = 1/q\mu \int_0^{x_j} qN(x)dx \quad (4.8)$$

式(4.8)中分母积分式表示从表面到结界面薄层中单位面积上的净掺杂量, 是决定方块电阻值的主要因素。扩散层电阻 R_{\square} 用四探针法测量。

设单探针电流通过探针流进扩散层, 以圆形方式沿样品表面散开, 距离探针 r 处的平均电流密度为:

$$J = I/2\pi x_j r \quad (4.9)$$

电流 I 在半径 r 处通过高为 x_j 的圆柱面(即等位面)而流散开, 其总面积为 $2\pi x_j r$, r 处的电场强度为:

$$E(r) = J/\sigma = IR_{\square}/2r\pi \quad (4.10)$$

因此处的电位为:

$$V(r) = -\int E(r)dr = \ln r IR_{\square}/2\pi + \text{常数} \quad (4.11)$$

式(4.11)中常数由电位零点选取决定。若电流从探针流出, 相应电位函数反号。用四探针法测量, 电流从探针 1 流入, 从探针 4 流出, 电位为两种情况的叠加:

$$V(r) = IR_{\square}(\ln r_4 - \ln r_1)/2\pi + \text{常数} \quad (4.12)$$

式(4.12)中, r_1 、 r_4 分别表示距探针 1 和 4 的距离。(4.12)式只决定于两个探针的距离之比 r_4/r_1 。当探针为等间距 s 时, 对于探针 2 则有 $r_4=2s$ $r_1=s$, 其电位为:

$$V_2 = R_{\square}\ln 2/2\pi + \text{常数} \quad (4.13)$$

同理对于探针 3, 其电位为:

$$V_3 = R_{\square}\ln(1/2)/2\pi + \text{常数} \quad (4.14)$$

实际测量的电压是探针 2、3 的电位差 $V = V_2 - V_3 = \ln 2 R_{\square}/\pi$, 所以方块电阻:

$$R_{\square} = \pi V / \ln 2 = 4.532 V / I \quad (4.15)$$

③ 方块电阻的物理意义

在均匀分布的半导体中, 电阻率和杂质浓度之间的关系如下:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q\mu N} \quad (4.16)$$

在式(4.16)中,假定室温下杂质已经全部电离,所以半导体中多数载流子的浓度可用净杂质浓度表示。对于扩散薄层来说,在扩散方向上各处的杂质浓度是不相等的,所以载流子的迁移率的数值也不相等。如果采用平均值的概念时,则扩散层的平均电阻率与平均杂质浓度之间,具有与上式相似的表达式,即有:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{q\mu N(x)} \quad (4.17)$$

把式(4.17)代入 $R_{\square} = \bar{\rho}/x_j$ 式即有:

$$R_{\square} = \frac{\bar{\rho}}{x_j} = \frac{1}{q\mu N(x)x_j} \quad (4.18)$$

式(4.18)中 $\bar{N}(x)x_j$ 为单位面积扩散层内的净杂质总量。由此可见,薄层电阻 R_{\square} 与单位表面积薄层内的净杂质总量成反比。因此薄层电阻(也就是方块电阻)的大小直接反映了扩入半导体内部的净杂质总量的多少。薄层电阻越小,表示扩入到半导体的净杂质总量越多;反之,扩入半导体的净杂质总量越少^[10,14]。

(2) 使用的仪器

使用的是 SDY-5 型四探针测试仪,如图 4.4 所示。SDY-5 型四探针测试仪将四根探针排成一条等间距的直线,探针以一定的压力垂直地压在被测样品表面上,在探针 1、4 间通以电流 $I(\text{mA})$,探针 2、3 间就产生一定的电压 $V(\text{mV})$ 。测量此电压并根据测量方式和样品的尺寸不同,可以分别计算出电阻率或方块电阻。

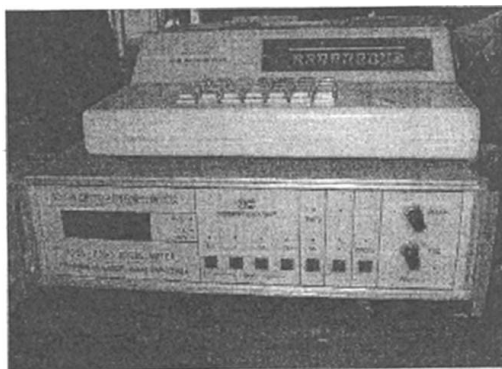


图 4.4 SDY-5 型四探针测试仪

4.1.2 测量的数据

试验中测试了锗和铟化镓两种半导体材料的电阻率和方块电阻,分别测试了扩散前的方块电阻和电阻率和扩散后的方块电阻。数据如表 4.1 所示。(1 是代表扩散前的测量值,2 是代表扩散后测量值)

表 4.1 电阻率和方块电阻的测量值

半导体	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})(1)$	$R_{\square}(\Omega/\square)(1)$	$R_{\square}(\Omega/\square)(2)$
锗 (Ge)	9.4684	0.4953	18.8477
铟化镓 (GaSb)	0.1349	0.0091	0.1932

4.2 半导体基片中少子寿命的测量

1) 测量原理

用适当波长的光照射半导体样品上,当光子能量大于禁带宽度时,一部分价带电子被激发到导带,于是在价带和导带中分别产生了非平衡的空穴和电子,热平衡状态受到破坏。这种产生非平衡载流子的方法称为光注入。在小注入和无陷阱的情况下,可以认为非平衡少子浓度 Δp (假设样品为n型)与非平衡多子浓度 Δn 相等。样品电导率的增加和少子浓度的关系为: $\Delta\sigma = \Delta p q \mu_p + \Delta n q \mu_n$ 。式中 q 为电子电荷量, μ_p 和 μ_n 分别为空穴和电子的迁移率。

当光照消失后,少子密度将按指数规律衰减,即 $\Delta p \propto e^{-t/\tau}$ 。式中 t 为衰减时间, τ 为衰减时间常数。因而附加电导率 $\Delta\sigma$ 也按指数规律衰减,即 $\Delta\sigma \propto e^{-t/\tau}$ 。上面二式中的 τ 即为少子寿命。少子寿命的物理意义是指在光照消失后,非平衡少子在复合前平均存在的时间。在样品两端加一恒流源,如图4.5所示,假设在没有光照时样品压降为 V_0 ,因为通过样品的电流是恒定不变的,在光照时由于样品电导率的增加。样品压降改变 ΔV ,在小注入的情况下 $\Delta V \approx -V_0 \Delta\sigma / \sigma_0$,所以在光照消失后,样品附加电压的衰减也符合指数规律: $\Delta v \propto e^{-t/\tau}$ 。电压的衰减曲线如图4.6所示。测出电压的衰减时间常数 τ ,就相当于测量出少子的寿命^[14]。

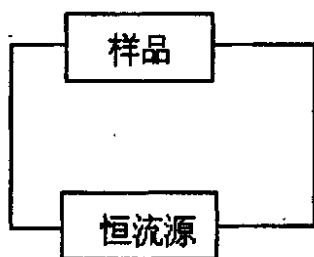


图 4.5

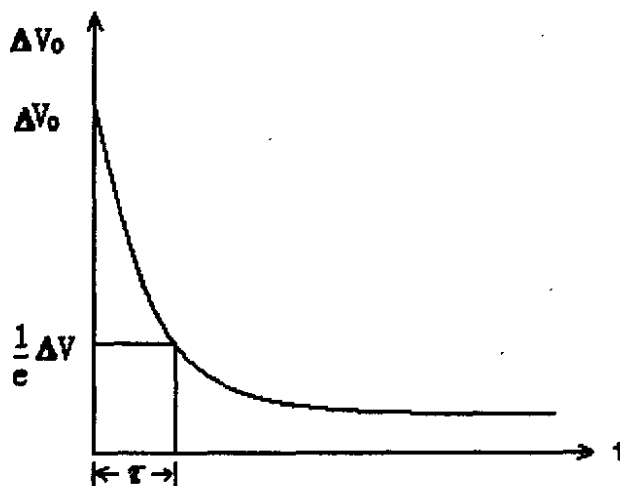


图 4.6 电压衰减曲线图

2) 测量仪器

使用的是 DSY-II 型单晶寿命仪和 6502 示波器。见图 4.7 所示。单晶寿命测试仪用于测量硅、锗单晶的非平衡少数载流子寿命,本仪器灵敏度较高配备有红外光源,可测量包括集成电路及硅单晶在内的各种类型硅单晶及常用的晶体管及锗单晶。根据高频光电导衰退法设计的。

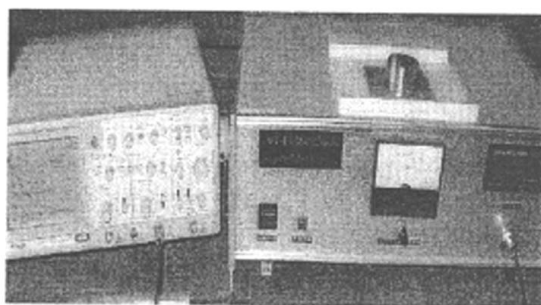


图 4.7 DSU-II 型单晶寿命仪和 6502 示波器

3) 测量的数据

测量的是锗半导体的少子，采用的是 n 型锗，故少子为空穴，其寿命 $\tau = 1.5\mu s$ 。

4.3 热光伏电池伏安曲线及串并联电阻的测量的探讨

伏安曲线是热光伏电池的最主要参数，它直接反映出电池输出功率。热光伏电池在近红外线的照射下，伏安曲线完全由电池的 p-n 结特性和电阻分散参数确定。

4.3.1 p-n 结特性的测量

热光伏电池工作在正向电压偏置下，因此 p-n 结的正向特性就很重要。一般测量正向结特性的方法，就是直接加正向偏置电压到热光伏电池上，直接测量结电压和结电流，电路如图 4.8 所示。测试中电池要恒温并要屏蔽光，所用的测量仪器要有足够的精度和阻抗。按测出的电流密度值和电压值作图可得到结特性曲线。

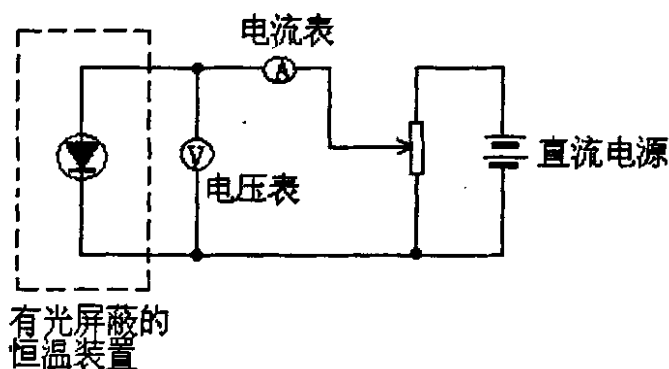


图 4.8 外加正向偏置电压测电池伏安特性电路图

外加偏压测量 p-n 结特性会遇到电池串联电阻的影响，当热光伏电池通过大电流时，p-n 结内阻就变得非常小。在这种情况下，电池内的串联电阻的影响就越来越大，以至于在串联电阻上的电压降接近于测出的结电压。在电池串联电阻很大的情况下，测出的伏安特性就有很大的误差。

为了解决这个问题，可以采用光电压和光电流法。当热光伏电池接受从弱逐渐变

强的光照射时, 电池在某一光强下的光生电压 V_{oc} 和光生电流密度 J_{sc} 的关系是:

$$J_{sc} = J_0 \left[e^{\frac{qV_{oc}}{AkT}} - 1 \right] \quad (4-19)$$

它和二极管的正偏压情况是一样的。从光电池的等效电路看出, 光照给二极管的 p-n 结施加的正向偏压和外加电源施加的偏压有一个重大的区别, 那就是外加偏压必须通过电池的串联电阻后, 才能施加到 p-n 结上, 而光生电压则可直接加上去。因此改变光强测试短路电流密度的开路电压的关系曲线, 是排除了串联电阻的 p-n 结特性曲线。由于光强变化会影响电池的温度, 而温度的变化会影响 V_{oc} 的准确性, 所以电池要放在恒温器上。

4.3.2 热光伏电池负载特性的测试

由于热光伏电池在近红外光照射时, 通过 p-n 结的电流随不同的负载而改变。因此要想描述这个特性, 应当设法把负载从零变化到无穷大。电池两端的电压和通过负载的电流可以用函数曲线的形式来表示, 所画出的曲线如图 4.9 所示, 该图有二个缺点, 就是电池由于串联一个提取电流的取样电阻, 使得电池不能达到短路状态; 另外可变电阻也不可能从零变到无穷大, 所以又达不到开路状态, 结果是画成的曲线不能和电流密度轴相交, 也不能与电压轴相交。为了弥补这个缺点, 可以采用电子负载的补偿线路。

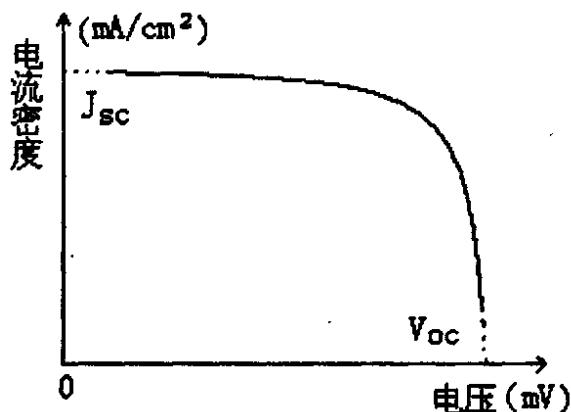


图 4.9 负载曲线图

4.3.3 串并联电阻测量的探讨

实际的热光伏电池中, 总是希望串联电阻越低越好, 并联电阻越高越好。这样的电池性能优越, 效率高。至于具体电阻有多少, 可以通过下述方法测量。

(1) 串联电阻的测量

测量串联电阻的简单方法是在大电流的情况下, 从电池的伏安曲线的斜率求出。由于串联电阻是个分布函数, 它的构成比较复杂, 不能简单地用一个确定的欧姆电阻

来等效。在负载情况下,在最佳负载附近确定串联电阻较有实际意义。可以在不同光强下负载曲线的比较来测量串联电阻。

如果热光伏电池在工作的光强下得到的负载曲线为 a,而当改变光强——稍微降低一点光强时,得到电池的另一负载曲线 b,如图 4.10 所示。此时在曲线 a 上最佳工作点 P_a ,对应的电流密度和电压分别为 J_a 和 V_a 。在曲线 b 上选一点 P_b ,让它所对应的 J_b 满足下列关系: $(J_{sc})_b - J_b = (J_{sc})_a - J_a$,换句话说,电池在两种光强照射时通过负载的改变,而让通过结的电流不变。两种光照和负载状态变化下结电流不变,当然结电压也应不变: $J_b R_s + V_b = J_a R_s + V_a$, 所以:

$$R_s = \frac{V_b - V_a}{J_a - J_b} = \frac{V_b - V_a}{(J_{sc})_a - (J_{sc})_b} \quad (4-20)$$

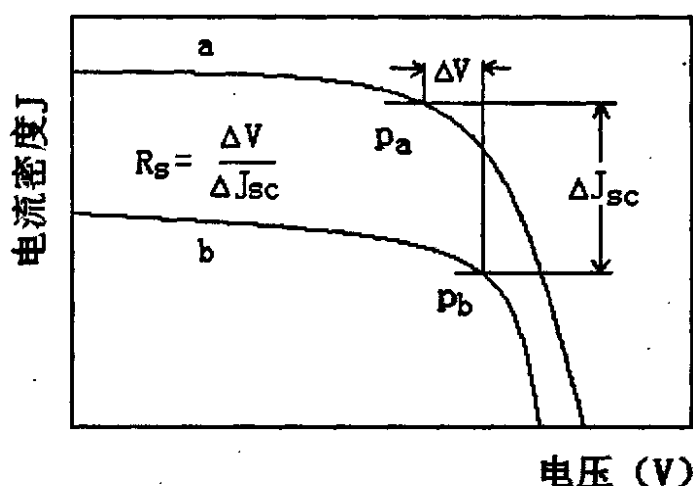


图 4.10 不同光强下的负载曲线比较法

(2) 并联电阻的测量

热光伏电池的等效电路如图 2.10 所以,相应得伏安关系为:

$$I = I_L - I_D - I_{sh} = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V + IR_s)}{AKT}} - 1 \right) - \frac{I(R_s + R_L)}{R_{sh}} \quad (4-21)$$

研究上式在 $V \rightarrow 0$ 时,式 4-21 的渐近行为,对于热光伏电池一般满足下列条件:

$$\begin{cases} \frac{I_D}{I_L} = I_0 \left(e^{\frac{q(V + IR_s)}{AKT}} - 1 \right) / I_L \ll 1 \\ R_s / R_{sh} \ll 1 \\ 1 \leq A \leq 2 \end{cases} \quad (4-22)$$

这样就不难得到在 $V \rightarrow 0$ 时, 式4-21可以认为: $I \approx L_L - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$, 即

$I \approx L_L - \frac{V}{R_{sh}} = I_{sc} - \frac{V}{R_{sh}}$, 表明在 $V \rightarrow 0$ 时, I - V 曲线有较好的线性关系。将上式微分得

到 $\left[\frac{dI}{dV}\right]_{V=0} = -\frac{1}{R_{sh}}$, 即 $R_{sh} = -\left\{\left[\frac{dI}{dV}\right]_{V=0}\right\}^{-1}$, 可见, 只要测量在 $V \rightarrow 0$ 时附近的 I - V 曲

线的斜率, 就可以得到热光伏电池的 R_{sh} 。

在实验测量中, 可在 I - V 曲线的 $V = 0$ 处选择一定的电压范围, 并认为在此范围内 I - V 曲线呈线性关系来进行测量。由测出的 I - V 数据, 即可求出斜率, 从而得出电池的 R_{sh} 。为了尽量减少测量过程因偶然因素所造成的偏差, 可以在选择的电压范围内采用多点测量的方法, 用多组 I - V 数据进行线性回归处理, 得出回归系数, 从而得出电池的 R_{sh} 值。电压范围的选择原则是, 电池的 I - V 曲线在该段近似于线性即可[10,24]。

4.3.4 热光伏电池的开路电压和短路电流

由于热光伏电池不同于普通的太阳能电池, 要想电池性能稳定和优越, 热光伏电池产生一个稳定的电压, 必须需要一个完整的系统, 系统模型如图4.11所示。

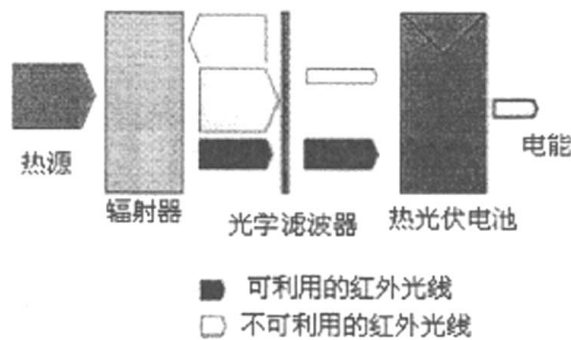


图 4.11 热光伏电池的整体结构

其中的热源、辐射器、光学滤波器都缺一不可, 热光伏电池将热辐射能量转换为电能, 是系统的核心组件; 热辐射器和光学滤波器实现热辐射的选择性光谱发射, 提高热辐射的利用效率; 且其性能的优越与否直接影响到后面的热光伏电池的效率 and 稳定性, 对于单片的热光伏电池在整体结构保证的情况下其开路电压和短路电流的测试可以参见图4.9。

由于热光伏电池在热辐射下工作, 而半导体受温度影响大, 故需要采取保持室温

的措施,使热光伏电池保持一定的温度工作。如果温度过高,会造成以下的后果:

(1) 电极容易老化、脱落,直接影响热光伏电池的寿命。

(2) 由于电极都是采用金属制作的,如果热光伏电池工作的环境温度过高,金属可以在半导体内扩散,且扩散的速度远远大于III族或V族杂质元素在半导体里的扩散,很容易造成p-n结的损伤,热光伏电池长时间在这种环境下工作,会逐渐造成无效p-n结,严重影响电池的功能,最终导致电池的作废。

4.4 热光伏电池的发电系统

热光伏电池发电系统主要由热光伏电池阵列、蓄电池组(储能装置)、调节控制装置以及阻塞二极管所组成,如图4.12所示。

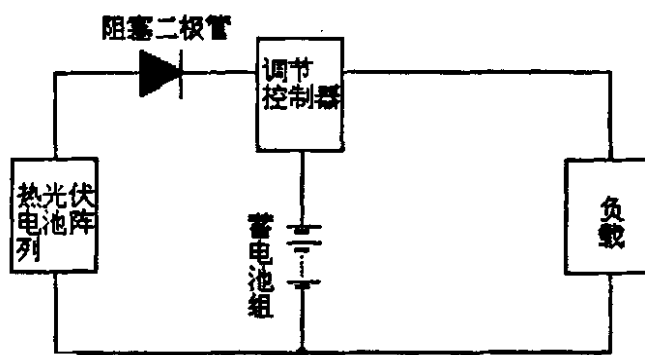


图 4.12 热光伏电池发电系统方框图

1) 热光伏电池阵列

热光伏电池阵列将热辐射能直接转换成电能,按要求它应有足够的输出功率和输出电压。

单体热光伏电池是将热辐射能直接转换成电能的最小单元,一般不能单独做电源使用。做电源使用时应该按照要求和单体电池的电性能将几片或几十片单体电池串并联,经过封装组成一个可以单独作为电源使用的最小单元,即热光伏电池组件。热光伏电池阵列则是由若干个热光伏电池组件串并联构成的阵列。在有热辐射照射时,热光伏电池阵列对负载供电,同时提供一些电能存储在蓄电池中。

热光伏电池阵列的功率,需要根据使用现场的总的热辐射量、热光伏电池的转换效率以及所用电器装置的功耗来确定。

2) 蓄电池组

蓄电池组是热光伏电池阵列的储能装置。在没有热辐射的情况下,它对负载供电。另外当负载有短时间脉冲功耗时,热光伏电池阵列不能满足负载所需要的全部电能,这时候蓄电池给以补充。

如果负载对电源电压要求的飘动范围较宽,电源系统中可以不附设稳压装置,蓄

电池将能起到一定的稳定电压作用和确定热光伏电池阵列工作点的作用。

3) 调节控制器

调节控制器由电子线路和继电器等组成。它的作用、线路形式及其复杂程度,应按发电系统的功率要求和重要程度来决定。

调节控制器采用不同的线路形式可以起到下列几个作用:

- (1) 当蓄电池过充电或过放电时,可以报警或自动切断线路,保护蓄电池;
- (2) 按需要给出高精度的恒电压或恒电流;
- (3) 当蓄电池有故障时,可以自动切换,通过备用蓄电池,以保证负载正常工作;
- (4) 当负载发生短路时,可以自动断开。

阻塞二极管的作用是避免热光伏电池阵列不发电或出现短路故障时蓄电池通过热光伏电池放电。它串接在电路中起到单向导通作用。要求它能承受足够大的电流,而且正向电压降小,反向饱和电流要小。

在一个完整系统下的热光伏电池就可以稳定提供电源,可以把数个热光伏电池经过串并联来直接使用,可以给一些设备直接供电或者给蓄电池充电。热光伏电池由于采用的是银电极,串并联焊接时可以采用金丝球焊的方法进行,减小焊接的电阻,使电池的性能稳定,带载能力增强。

例如,可以把制作好的 34 片铋化镓热光伏电池全部串联起来,假如铋化镓热光伏电池正常工作时每片的电压可以达到 0.36V , $34 \times 0.36 = 12.24 \approx 12(\text{V})$, 串联后的总电压大概为 12V ; 铋化镓热光伏电池在正常工作时,可以提供 0.5A 的电流,那么此刻串联的电池组就可以直接给 12V 的设备供电,也可以给 12V 蓄电池充电备用,可以提供的功率大概为 $12 \times 0.5 = 6(\text{W})$ [33]。

4.5 本章小结

本章主要论述了热光伏电池一些相关的电性能的测试,包括半导体基片的方块电阻、电阻率的测量,半导体少子的寿命的测试,以及探讨了热光伏电池的负载特性和串并联电阻的测试方法。最后就整个热光伏电池的发电系统做了一个简要的介绍,并举铋化镓热光伏电池为例说明热光伏电池的用法。

结 论

本文详细论述了热光伏电池发展背景和前景,国内外发展趋势,热光伏电池热伏转换的基本原理和能带理论一些基础知识;重点论述热光伏电池的设计和制作过程,包括基片的表面准备、扩散制结、上下电极的设计和制作、制版工艺和原理,并选取锗和铟化镓二种半导体材料用热扩散的方法来制作热光伏电池;最后研究和讨论热光伏电池的中间测试手段。

在孟迎军老师的精心指导下,毕业论文期间完成的工作主要包含以下几个方面:

- 1) 选取锗和铟化镓二种半导体衬底材料制作热光伏电池;
- 2) 热光伏电池电极的建模和电极所用材料的选取;
- 3) 设计光刻掩模板版图及完成掩模板制版的工艺制作;
- 4) 两种半导体材料的热扩散制结的工艺流程设计;
- 5) 热光伏电池电性能的测试方法研究。

在研究热扩散制结的同时,课题组还利用中科院半导体所的分子束外延(MBE)设备对 InP 衬底上外延生长 InGaAs 制备热光伏电池的方法进行研究,已经取得较好效果,开路电压可以达到 0.25V。

在整个研究过程中,热扩散制结对整个热光伏电池起着重要的作用,由于该课题目前才刚刚开始不久,所做的是前期工作和探讨,有些想法和试验手段有待进一步改进。经过一年的努力,对工艺流程和细节已经熟练掌握,取得一些阶段性成果。研究工作还存在一些不足之处,例如在热扩散制结的过程中,成功率比较低,很多情况下扩散后的方块电阻满足不了要求;热光伏电池的发电系统由于要求比较高,考虑的因素也很多,如辐射体的温度、光学滤光片的性能、热光伏电池的工作环境等,需要进一步的研究和试验。

致 谢

在完成硕士学位论文之际，我衷心的向指导老师孟迎军教授表示最诚挚的谢意。导师对论文的研究方向、研究内容和学术思想给予了严格要求和卓有成效的指导。孟教授严谨的治学态度、细致认真的敬业精神鼓励我不断攻克难关，保证了论文的顺利完成，同时使我的理论研究能力和实践动手能力均有了很大的提高。我取得的每一点成绩都与孟教授的精心指导分不开的，他将永远是我学习的榜样。

论文期间，谭红老师在研究和实验方面给予了很多帮助，在此表示衷心感谢！感谢陈瑾、茆姝、毛臻、陈兴荣等同学在学习和研究过程中给予的关心和帮助！

另外，要特别感谢我的父母、家人在各方面给我无微不至的关心和帮助。

同时，借此机会向所有帮助、关心、支持过我的老师、朋友和同学们表示最衷心的感谢！

最后，我要感谢百忙之中抽出时间审阅此文的专家！

参考文献

1. 赵富鑫, 魏彦章. 太阳电池及其应用. 北京: 国防工业出版社, 1985
2. O. D. 图雷浦等. 王正华, 叶小琳, 夏如兴译. 半导体器件工艺手册. 北京: 电子工业出版社, 1987
3. 冯文修. 半导体物理学基础教程. 北京: 国防工业出版社, 2005
4. 刘恩科. 光电池及其应用. 北京: 科学出版社, 1989
5. 刘树林, 张华曹等. 半导体器件物理. 北京: 电子工业出版社, 2004
6. 褚君浩. 窄带半导体物理学. 半导体科技与技术丛书, 2005
7. 中科院上海技术物理所. 红外光电技术. 中国科学技术出版社, 2005
8. 李家值. 半导体化学原理. 北京: 科学出版社, 1980
9. 鲍尔塔克斯著, 薛士签译. 半导体中的扩散. 北京: 科学出版社, 1964
10. 谭红. 光电子与微电子综合试验. 南京理工大学电光学院442教研室
11. 高观志, 黄维. 固体中的电输运. 北京: 科学出版社, 1991
12. Donald A. Neamen著, 赵毅强、姚素英、解晓东等译. 半导体物理与器件(第三版). 北京: 电子工业出版社, 2005
13. Isaacs R、霍尔斯特罗姆. 太阳能电池与太阳能电子线路. 上海科学技术文献出版社. 1984. 2
14. 王庆宝、谭红. 电子科学与技术专业试验指导书. 南京理工大学, 2006
15. 李安定. 太原能光伏发电系统工程. 北京工业大学出版社. 2001. 12, 43~70
16. 汤叶华, 谢建. 光伏技术的发展现状. 可再生能源, 2005(3): 68~69
17. 乔在祥, 陈文浚, 杜邵梅. 热光伏技术的研究进展. 电源技术, 2005, 29(1): 57~61
18. 陈雪, 宣益民. 热光伏技术基本原理与研究进展. 半导体光电, 2006, 27(4): 353~358
19. 李汉军等. 光电池原理及其应用. 现代物理知识, 11(3), 26~27
20. 刘业翔. 能源转换与储能装置的若干关键电极材料. 电池, 2005, 35(3), 196~198
21. 格林[澳大利亚新南威尔士大学]. 光伏技术的最新发展. 太阳能, 2004, 76(1~3): 34~36
22. 肖志斌. 热光伏电池简介. 第二十四届中国化学与物理电源学术年会论文, F05, 385~386
23. 汤叶华, 谢建等. 光伏发电系统优化分析. 可再生能源. 127期, 2006. 3, 6~18
24. 陈庭金、涂洁磊、汪东翔、董俊. 太阳能电池并联电阻的一种测量方法. 半导体光电. 第19卷第4期, 1998, 227~228
25. 范强. 热辐电池(TPV). 赫尔大学-工程系-光电子材料与器件学科. 1~5

26. 蔡进. 超高效率太阳电池——从爱因斯坦的光电效应谈起. 物理双月刊. 27卷5期, 2005, 701~719
27. 潘剑锋, 李德桃, 邓军, 等. 微热光系统中的微燃烧室研究. 热科学与技术, 2004 3(3):261~266
28. V. S. Sundaram and P. E. Gruenbaum, "Zinc Diffusion in GaSb", American Institute of Physics, 1993, PP.3787~3789
29. A W Bett and O V Sulima, "GaSb Photovoltaic Cells for Applications in TPV Generators", Semiconductor Science and Technology, 0268-1242/03, 2003, PP.184~190
30. Michael G. Mauk, Zane A. Shellenbarger, Freya Cox, Anthony N. Tata, Tammie G. Warden and Louise C. Dinetta, "Advances in Low-Bandgap InAsSbP/InAs And GaInAsSb/GaSb Thermophotovoltaics", IEEE, 0-7803-5772-8/00/, 2000, PP.1028~1031
31. M. G. Mauk and V. M. Andreev, "GaSb-related materials for TPV cells", IOP Publishing Ltd, 2003, PP.191~201
32. V. M. Andreev, V. P. Khvostikov, E. V. Paleeva, S. V. Sorokina and M. Z. Shvarts, "GaAs and GaSb Based Solar Cells for Concentrator and Thermophotovoltaic Applications", IEEE, 25th PVSC, May 13-17, 1996, PP.143~146
33. Oleg V. Sulima, Andreas W. Bett, Pardha S. Dutta, Michael G. Mauk, Robert L. Mueller, "GaSb-, InGaAsSb-, InGaSb-, InAsSCP- and Ge-TPV Cells with Diffused Emitters", IEEE, 0-7803-7471 -1, 2002, PP.892~895
34. Matthias Zenker, Andreas Heinzl, Gunther Stollwerck, Jörg Ferber, and Joachim Luther, "Efficiency and Power Density Potential of Combustion-Driven Thermophotovoltaic Systems Using GaSb Photovoltaic Cells", IEEE, Transactions on Electron Devices, VOL. 48, NO. 2, February 2001, PP.367~376
35. B. Xu, V. S. Sundaram, M. D. Morgan and W. E. Horne, "Integrated Bandpass Filter Contacts for GaSb Thermophotovoltaic Cells", IEEE, 0-7803-8707-4, 2005, PP.774~777
36. Viacheslav Andrew, Vladimir Khvostikov, Olga Khvostikova, Nikolay Kaluzhniy, Eduard Oliva, "Low-Bandgap PV and Thermophotovoltaic Cells", 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion May 11-18.2003 Osaka, Japan, PP.15~18
37. V. P. Khvostikov, V. D. Rumyantsev, O. A. Khvostikova, P. Y. Gazaryan, "Photovoltaic Cells for Solar Powered TPV Systems", IEEE, 0-7803-8707-4/05, 2005, PP.656~658
38. Z. A. Shellenbarger, M. G. Mauk, and L. C. DiNetta, "Recent Progress in

- InGaAsSb/GaSb TPV Devices”, IEEE, 25th PVSC, May 13-17, 1996, PP.81~88
39. V.M.Andreev, V.P.Khvostikov, V.D.Rumyantsev, S.V.Sorokina, M.Z.Shvarts, “Single-Junction GaSb and Tandem GaSb/InGaAsSb & AlGaAsSb/GaSb Thermophotovoltaic Cells”, IEEE, 0-7803-5772-8,2000, PP.1265~1268
40. V.M.Andreev, V.P.Khvostikov, V.R.Larionov, V.D.Rumyantsev, S.V.Sorokina, M.Z.Shvarts, V.I.Vasil'ev, A.S.Vlasov, “Tandem GaSb/InGaAsSb Thermophotovoltaic Cells”, IEEE, 26th PVSC, Sept. 30-Oct. 3, 1997, PP.935~938
41. Dale R.Burger and Robert L.Mueller, “Thermophotovoltaic System Parametric Modelling”, IEEE, First WCPEC, Dec. 5-9, 1994, PP.1863~1866
42. Thomas M. Regan and José G. Martin, “Multi-source thermophotovoltaic energy conversion”, SPIE Vol. 2532, PP.458~462
43. Nicolas Cordero, Ravine Ginige, Brian Corbett and Kevin Kennedy, “Thermal Modelling of TPV Systems”, IEEE, 2002 Inter Society Conference on Thermal Phenomena, PP.605~609
44. Dan Dye and Byard Wood, “Infrared Transmission Efficiency of Reflective and Reflective Non-Imaging Devices for a Full-Spectrum Solar Energy System”, SPIE, Vol. 5185, 2004, PP.166~172
45. Wenming Yang, Siaw Kiang Chou, Chang Shu, Hong Xue, and Zhiwang Li, “Design, Fabrication, and Testing of a Prototype Microthermophotovoltaic System”, IEEE, 1057-7157/04, 2004, PP.851~856
46. Hiroo YUGAMI, Hitoshi SAI, Kazuya NAKAMURA, Narihito NAKAGAWA, and Hideki OHTSUBO, “Solar thermophotovoltaic Using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Composite Selective Emitter”, IEEE, 0-7803-5772-8/00, 2000, PP.1214~1217