



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102206812 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 201110087842.1

C23C 14/06(2006.01)

(22) 申请日 2011.04.08

C23C 14/35(2006.01)

(73) 专利权人 天津理工大学

审查员 袁蕾

地址 300384 天津市南开区红旗南路延长线
天津理工大学主校区

(72) 发明人 薛玉明 宋殿友 朱亚东 裴涛
汪子涵 王一 牛伟凯 王金飞
周凯 李石亮 姜舒博 杨醒

(74) 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限
公司 12002

代理人 侯力

(51) Int. Cl.

C23C 16/34(2006.01)

C23C 16/44(2006.01)

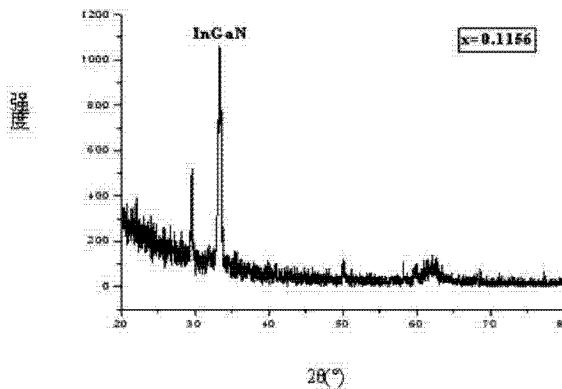
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有较大带隙的氮镓铟薄膜及其制备方法

(57) 摘要

一种具有较大带隙的氮镓铟薄膜,其化学分子式为 $In_xGa_{1-x}N$, 式中 x 为 $0.05 \sim 0.3$, 该氮镓铟薄膜,由衬底和该衬底表面形成的一层氮镓铟薄膜构成,所述氮镓铟薄膜的厚度为 $0.6-1.5\mu m$; 其制备方法是:首先在 MOCVD 沉积系统的进样室中,对衬底表面进行表面等离子体清洗,然后在 MOCVD 沉积系统的沉积室中,采用磁控溅射工艺在衬底表面沉积一层氮镓铟薄膜。本发明的优点是:具有较大带隙的氮镓铟薄膜,提供了对应于太阳光谱几乎完美的匹配带隙,为利用单一半导体材料来设计、制备更为高效的多结太阳能电池提供了可能,且其吸收系数高,载流子迁移率高,抗辐射能力强;其制备方法工艺条件方便易行,有利于大规模推广应用。



1. 一种具有较大带隙的氮镓铟薄膜的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 在 MOCVD 沉积系统的进样室中,对衬底表面进行表面等离子体清洗;

2) 在 MOCVD 沉积系统的沉积室中,采用磁控溅射工艺在衬底表面沉积一层氮镓铟薄膜,磁控溅射工艺参数为:本底真空度 3×10^{-4} Pa、衬底旋转台转速 30Hz、等离子体源功率 80W、 N_2 流量 240sccm、 NH_3 流量 60sccm、工作压强 5.0 Torr;沉积过程中采用了顺序生长 Ga、In 的方式,即先生长 Ga,生长 Ga 的工艺条件为:Ga 源温度 $22^\circ C$ 、载气 H_2 流量 15sccm、衬底温度 $760^\circ C$ 、沉积时间 40 分钟,后生长 In,生长 In 的工艺条件为:In 源温度 $20^\circ C$ 、载气 H_2 流量 26sccm、衬底温度 $520-600^\circ C$ 、沉积时间 1-2 小时;其中所述具有较大带隙的氮镓铟薄膜的化学分子式为 $In_xGa_{1-x}N$,式中 x 为 0.05-0.3,所述氮镓铟薄膜的厚度为 0.6-1.5 μm 。

2. 根据权利要求 1 所述具有较大带隙的氮镓铟薄膜的制备方法,其特征在于:所述 MOCVD 沉积系统为高真空高温等离子体增强金属有机源化学气相沉积装置,设有两个真空室,即进样室和沉积室。

3. 根据权利要求 1 所述具有较大带隙的氮镓铟薄膜的制备方法,其特征在于:所述对衬底表面进行等离子体清洗方法为:在高真空高温等离子体增强金属有机源化学气相沉积装置的进样室中,将衬底在氩气和氮气的混合气体氛围中进行等离子体处理,氩气和氮气的质量流量比为 20:4、等离子体清洗电源的灯丝电压为 60-80V、加速电压为 80-120V。

一种具有较大带隙的氮镓铟薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及薄膜太阳能电池技术领域,特别是涉及一种具有较大带隙的氮镓铟薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] III族氮化物 BN、AlN、GaN、InN (III -N) 等及其多元合金化合物是性能优越的新型半导体材料(直接带隙半导体材料),在太阳能电池、声表面波器件、光电子器件、光电集成、高速和高频电子器件等方面得到重要应用,有着十分广阔的应用前景。

[0003] 随着近年来对 InN 的研究发展,尤其是 InN 的禁带宽度研究,为设计、制备新型高效太阳能电池奠定了理论和实验基础:2002 年以前,InN 的禁带宽度一直被认为是约 1.9eV,2002 年以后(含 2002 年),对 InN 禁带宽度的认识有了新的突破,认为是 0.6 ~ 0.7eV。因此,In_xGa_{1-x}N 三元氮化物(GaN 和 InN 的固溶体或混晶半导体)的禁带宽度覆盖的光子能范围很宽,为 0.6 ~ 3.4eV(GaN 的禁带宽度为 3.4eV),可随其中 In 含量 x 的变化在该范围内按如下关系式连续变化:

$$E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})} = E_{g(\text{InN})}x + E_{g(\text{GaN})}(1-x) - 1.43x(1-x) \quad ,$$

[0005] 这提供了对应于太阳光谱几乎完美的匹配带隙,从而也为利用单一三元合金体系的半导体材料来设计、制备更为高效的多结太阳能电池提供了可能。理论上,基于 InN 基材料的太阳能电池的转换效率可能接近太阳能电池的理论极限转换效率 72%。理论计算得到:结构为 p-In_xGa_{1-x}N/n-In_xGa_{1-x}N/衬底的 In_xGa_{1-x}N 太阳能电池的转换效率为 27.3%,高于目前通常半导体材料太阳能电池的理论值;结构为 n-In_xGa_{1-x}N/p-In_xGa_{1-x}N/衬底的 In_xGa_{1-x}N 单量子阱太阳能电池的转换效率为 36.49%。

[0006] 总之,全太阳光谱材料系 In_xGa_{1-x}N 基太阳能电池具有转换效率高、抗辐射能力强等优势,在太空及特殊场合中具有极其重要的应用前景。

发明内容

[0007] 本发明的目的是针对上述技术分析,提供一种用于制备高效率薄膜太阳能电池的具有较大带隙的氮镓铟 In_xGa_{1-x}N (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜,以便制备转换效率高、抗辐射能力强的全太阳光谱材料系薄膜太阳能电池,氮镓铟 In_xGa_{1-x}N 提供了对应于太阳光谱几乎完美的匹配带隙,从而也为利用单一半导体材料来设计、制备更为高效的多结太阳能电池提供了可能,且其吸收系数高,载流子迁移率高、抗辐射能力强。此外,本发明还公开了用于制备高效率薄膜太阳能电池的具有较大带隙的氮镓铟 In_xGa_{1-x}N (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜的制备方法,该制备方法工艺条件方便易行,有利于大规模的推广应用,尤其在太空及特殊场合中具有极其重要的应用前景。

[0008] 本发明的技术方案:

[0009] 一种具有较大带隙的氮镓铟薄膜,其化学分子式为 In_xGa_{1-x}N,式中 x 为 0.05 ~

0.3, 该氮镓薄膜, 由衬底和该衬底表面形成的一层氮镓薄膜构成, 所述氮镓薄膜的厚度为 0.6-1.5 μm 。

[0010] 所述衬底为蓝宝石、SiC、Si 或玻璃。

[0011] 一种具有较大带隙的氮镓薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

[0012] 1) 在 MOCVD 沉积系统的进样室中, 对衬底表面进行表面等离子体清洗;

[0013] 2) 在 MOCVD 沉积系统的沉积室中, 采用磁控溅射工艺在衬底表面沉积一层氮镓薄膜。

[0014] 所述 MOCVD 沉积系统为高真空高温等离子体增强金属有机源化学气相沉积 (HHPEMOCVD) 装置, 设有两个真空室, 即进样室和沉积室。

[0015] 所述对衬底表面进行等离子体清洗方法为: 在 HHPEMOCVD 的进样室中, 将衬底在氩气和氮气的混合气体氛围中进行等离子体处理, 氩气和氮气的质量流量比为 20:4、等离子体清洗电源的灯丝电压为 60-80V、加速电压为 80-120V。

[0016] 所述在衬底表面沉积一层氮镓薄膜的磁控溅射工艺参数为: 本底真空度 3×10^{-4} Pa、衬底旋转台转速 30Hz、等离子体源功率 80W、 N_2 流量 240sccm、 NH_3 流量 60sccm、工作压强 5.0 Torr; 沉积过程中采用了顺序生长 Ga、In 的方式, 即先生长 Ga, 生长 Ga 的工艺条件为: Ga 源温度 22 $^\circ\text{C}$ 、载气 H_2 流量 15sccm、衬底温度 760 $^\circ\text{C}$ 、沉积时间 40 分钟, 后生长 In, 生长 In 的工艺条件为: In 源温度 20 $^\circ\text{C}$ 、载气 H_2 流量 26sccm、衬底温度 520-600 $^\circ\text{C}$ 、沉积时间 1-2 小时。

[0017] 本发明的原理分析:

[0018] 为了满足转换效率高、抗辐射能力强、利用单一合金体系半导体材料的薄膜太阳能电池的制备要求, 必须选用吸收系数高, 载流子迁移率高, 抗辐射能力强、带隙变化范围宽的材料来制备薄膜太阳能电池。InN 的禁带宽度为 0.6 ~ 0.7eV。因此, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 三元氮化物 (GaN 和 InN 的固溶体或混晶半导体) 的禁带宽度覆盖的光子能范围很宽, 为 0.6 ~ 3.4eV (GaN 的禁带宽度为 3.4eV), 可随其中 In 含量 x 的变化在该范围内连续变化。这提供了对应于太阳光谱几乎完美的匹配带隙, 从而也为利用单一三元合金体系的半导体材料来设计、制备更为高效的多结太阳能电池提供了可能。理论上, 基于 InN 基材料的太阳能电池的转换效率可能接近太阳能电池的理论极限转换效率 72%。理论计算得到: 结构为 p- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /n- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /衬底的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 太阳能电池的转换效率为 27.3%, 高于目前通常半导体材料太阳能电池的理论值; 结构为 n- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /p- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /衬底的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 单量子阱太阳能电池的转换效率为 36.49%。

[0019] 此外, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 太阳能电池还有以下优点:

[0020] 1) 同 CuInGaSe_2 (CIGS) 薄膜太阳能电池中的吸收层 CuInGaSe_2 薄膜一样, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜也是直接带隙半导体, 吸收系数高 (其值的数量级达到 10^5), 比 Si、GaAs 等高 1 ~ 2 个数量级, 适合制备更薄、更轻, 材料使用更少的高效薄膜太阳能电池, 尤其适合制备航天航空应用的太阳能电池 (尽可能地减轻重量)。

[0021] 2) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 更适合制备高效多结串联太阳能电池。在同一沉积系统中, 可通过改变 In 含量, 制备禁带宽度在 0.6 ~ 3.4eV 范围内连续变化的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, 从而制备多结串联的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 太阳能电池, 比采用多种不同的半导体材料制备多结太阳能电池 (如 CIGS 太阳能电池) 更方便。而且, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的禁带宽度在 0.6 ~ 3.4eV 范围内可连续变化还能够使组成 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

电池的各 p 型、n 型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的禁带宽度达到理想组合,制备效率更高的太阳电池。理论计算得到结构为 p- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /n- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /衬底的双结和三结 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 太阳电池的转换效率分别为 36.6% 和 41.3%,高于目前通常半导体材料太阳电池的理论值。

[0022] 3) InN 、 GaN 的电子迁移率都较高,有利于减少载流子的复合,使太阳电池的短路电流密度增大,从而提高电池的效率。

[0023] 4) 外层空间是 III - V 族半导体合金材料串联太阳电池应用的主要场所,而空间太阳电池退化的主要原因是由于质子和电子在几电子伏特到几亿电子伏特的能量范围内撞击引起的。与 GaAs 、 GaInP 等光伏材料相比, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在抵御高能粒子辐射方面具有更强的抗辐射能力,从而给在空间受到强辐射的高效太阳电池提高了巨大的应用潜力。

[0024] 本发明的优点是:为了制备转换效率高、抗辐射能力强的全太阳光谱材料系薄膜太阳电池,本发明提供了一种用于制备高效率薄膜太阳电池的具有较大带隙的氮镓铟 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜。氮镓铟 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 提供了对应于太阳光谱几乎完美的匹配带隙,从而也为利用单一半导体材料来设计、制备更为高效的多结太阳电池提供了可能,且其吸收系数高,载流子迁移率高,抗辐射能力强。具有较大带隙的氮镓铟 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜进行施主掺杂后成为 n 型半导体薄膜,用作氮镓铟 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜太阳电池的窗口层。此外,本发明还公开了用于制备高效率薄膜太阳电池的具有较大带隙的氮镓铟 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜的制备方法,该制备方法工艺条件方便易行,有利于大规模的推广应用,尤其在太空及特殊场合中具有极其重要的应用前景。

附图说明

[0025] 附图是在 2 英寸抛光 p-Si (100) 衬底上 MOCVD 沉积 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜时, X 射线衍射 XRD 的显示图。

具体实施方式

[0026] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面结合附图和实施方式对本发明作进一步的详细说明。

[0027] 实施例 1:

[0028] 1) 对 2 英寸抛光 p-Si (100) 衬底表面进行表面等离子体清洗

[0029] 在 HHPMOCVD 的进样室,2 英寸抛光 p-Si (100) 衬底在氩气和氮气的混合气体氛围中进行等离子体处理,氩气和氮气的质量流量比为 20:4、等离子体清洗电源的灯丝电压为 75V、加速电压为 110V。该处理保证了样品表面的清洁和工艺的可靠性,同时也增强了随后沉积的薄膜与衬底间的结合强度,而且氮气对衬底表面的预处理有利于随后沉积 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜时 In 与 N 的化合,从而有利于 In 在薄膜中的注入。

[0030] 2) 沉积 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜

[0031] 把经过等离子体清洗后的 p-Si (100) 衬底送入 HHPMOCVD 的沉积室,In 源为三甲基铟(TMIIn)、Ga 源为三甲基镓(TMGa)、N 源为氨气(NH_3),MOCVD 工艺参数为:本底真空度 3×10^{-4} Pa、衬底旋转台转速 30Hz、等离子体源功率 80W、 N_2 流量 240sccm、 NH_3 流量 60sccm、工作压强 5.0 Torr;沉积过程中采用了顺序生长 Ga、In 的方式,即先生长 Ga,生长 Ga 的工艺条件为:Ga 源温度 22℃、载气 H_2 流量 15sccm、衬底温度 760℃、沉积时间 40 分钟,后生长

In, 生长 In 的工艺条件为 :In 源温度 20℃、载气 H₂ 流量 26sccm、衬底温度 560℃、沉积时间 90 分钟。所形成的 In_xGa_{1-x}N 薄膜 In 含量为 0.1156, 厚度为 1.16μm。

[0032] 附图是在 2 英寸抛光 p-Si (100) 衬底上 MOCVD 沉积 In_xGa_{1-x}N 薄膜时, X 射线衍射 XRD 的显示图。图中显示, 本发明在 p-Si (100) 衬底上 MOCVD 沉积所形成的 In_xGa_{1-x}N 薄膜 In 含量为 0.1156、厚度为 1.16μm。

[0033] 实施例 2 :

[0034] 1) 对 2 英寸蓝宝石衬底表面进行表面等离子体清洗, 具体为 :在 HHPEMOCVD 的进样室, 2 英寸蓝宝石衬底在氩气和氮气的混合气体氛围中进行等离子体处理, 氩气和氮气的质量流量比为 20:4、等离子体清洗电源的灯丝电压为 70V、加速电压为 100V。该处理保证了样品表面的清洁和工艺的可靠性, 同时也增强了随后沉积的薄膜与衬底间的结合强度, 而且氮气对衬底表面的预处理有利于随后沉积 In_xGa_{1-x}N 薄膜时 In 与 N 的化合, 从而有利于 In 在薄膜中的注入。

[0035] 2) 沉积 In_xGa_{1-x}N 薄膜 :把经过等离子体清洗后的 2 英寸蓝宝石衬底送入 HHPEMOCVD 的沉积室, In 源为三甲基铟 (TMIn), Ga 源为三甲基镓 (TMGa), N 源为氨气 (NH₃), MOCVD 工艺参数为 :本底真空度 3×10^{-4} Pa、衬底旋转台转速 30Hz、等离子体源功率 90W、N₂ 流量 240sccm、NH₃ 流量 65sccm、工作压强 6.0 Torr ;沉积过程中采用了顺序生长 Ga、In 的方式, 即先生长 Ga, 生长 Ga 的工艺条件为 :Ga 源温度 22℃、载气 H₂ 流量 14sccm、衬底温度 820℃、沉积时间 30 分钟, 后生长 In, 生长 In 的工艺条件为 :In 源温度 22℃、载气 H₂ 流量 27sccm、衬底温度 530℃、沉积时间 60 分钟。所形成的 In_xGa_{1-x}N 薄膜 In 含量为 0.2239、厚度为 0.86μm。

[0036] 综上所述, 为了制备转换效率高、抗辐射能力强的全太阳光谱材料系薄膜太阳能电池, 本发明提供了一种用于制备高效率薄膜太阳能电池的具有较大带隙的氮铟镓 In_xGa_{1-x}N (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜。氮铟镓 In_xGa_{1-x}N 提供了对应于太阳光谱几乎完美的匹配带隙, 从而也为利用单一半导体材料来设计、制备更为高效的多结太阳能电池提供了可能, 且其吸收系数高, 载流子迁移率高, 抗辐射能力强。具有较大带隙的氮铟镓 In_xGa_{1-x}N (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜进行施主掺杂后成为 n 型半导体薄膜, 用作氮铟镓 In_xGa_{1-x}N 薄膜太阳能电池的窗口层。此外, 本发明还公开了用于制备高效率薄膜太阳能电池的具有较大带隙的氮铟镓 In_xGa_{1-x}N (x 为 0.05 ~ 0.3) 薄膜的制备方法, 该制备方法工艺条件方便易行, 有利于大规模的推广应用, 尤其在太空及特殊场合中具有极其重要的应用前景。

[0037] 以上所述仅是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

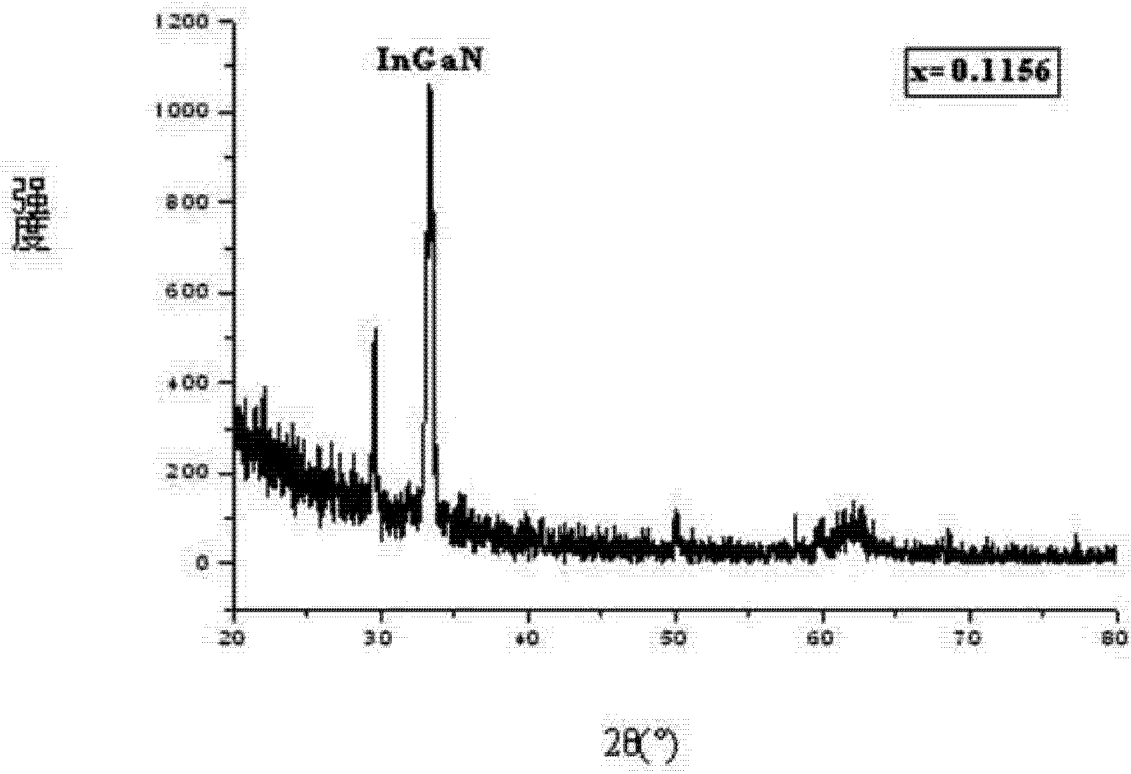


图 1