

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

倒装多结太阳能电池的外延及器件研究

李森林

工作完成日期：2017年06月

报告提交日期：2017年11月

厦门大学

2017年 11月

倒装多结太阳能电池的外延及器件研究

Investigation of inverted metamorphic multi-junction solar cell
epitaxy and device

博 士 后 姓 名 : 李森林

流动站(一级学科)名称 : 物理学

专业(二级学科)名称 : 凝聚态物理

研究工作起始时间: 2015年 08月

研究工作期满时间: 2017年 10月

厦 门 大 学

2017年 10月

厦门大学博士后研究工作报告

著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（）， 2、不保密（）

纸本在 _____ 年解密后适用本授权书；

电子版在 _____ 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： _____ 日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日

导师签名： _____ 日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日

摘要

倒装多结太阳能电池相对于传统的 Si 基多结太阳能电池或传统的化合物三结太阳能电池具有更高的光电转换效率和更广泛的应用方式。本论文对外延关键技术及结构,如宽禁带隧穿结技术, PIN 结构,应力缓冲层技术等,在聚光倒装多结太阳能电池上的应用进行了研究。进一步对空间三结太阳能电池,空间四结太阳能电池, GaInP/GaInAs//Si 键合三结太阳能电池及柔性倒装三结太阳能电池等进行了探索。取得主要成果如下:

1. 采用 AlGaAs/GaInP 宽禁带隧穿结的电池短路电流为 14.27A, 相对于 AlGaAs/GaAs 窄禁带隧穿结的短路电流(13.72A)提升近 4%, GaInP/GaAs 双结倒装电池最终光电转换效率也提升近 4%。

2. 采用 PIN 结构的 IMM 三结电池光电转换效率达 42.13%, 相对于普通 PN 结的电池光电转换效率提升约 3%。

3. 对于聚光倒装三结太阳能电池, 采用 AlGaAs 应力缓冲层, 提高了电池的开路电压及填充因子, 获得的电池的转换效率提升了 2.5%。对于空间用 IMM 四结太阳电池的第四子电池, 通过加入应力平衡层, 第四子电池的晶体质量和表面质量都得到明显改善, EQE 电流达 $26.508\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

4. 优化了 AM1.5D 光谱条件下倒装多结太阳能电池芯片的子电池电流匹配结构。2.09mmx2.09mm 的 IMM 电池芯片在 AM1.5D、1000 倍光强、25°C 条件下, 中值转换效率在 44.3% 左右, 转换效率大于 42% 的芯片数量达 96.2%, 转化效率大于 43% 的芯片数量达 87.1%, 最高效率达 44.9%。

5. 经过外延和芯片工艺的不断优化, 在单倍 AM0, 25°C 下, 面积 $4\times 6\text{cm}^2$ 的三结电池转换效率达到 32%, 与 GaInP/InGaAs/Ge 常规三结太阳能电池相比转换效率提高了 5%。能量 1MeV 电子, 最终在 $1\times 10^{15}/\text{cm}^2$ 辐照总剂量下达到 85.0%, 辐照衰减小于 15%。

6. 对 IMM 四结电池进行探索, 针对子电池和缓冲层进行优化, 生长并制作了 IMM 四结太阳电池, 获得的电池 Voc 达到了 3.34V。

7. 对 GaInP/GaAs//Si 键合三结太阳能电池进行了初步探索, 电池的 Voc 达到了 3.05V, 最佳光电效率已经能够达到 29.7%。

8. 基于 Kovar 衬底的柔性薄膜多结太阳电池, 在相同的光电参数下, 相对于 Si 基电池, 其重量由 7.8g 降低至 3.1g, 降低比例超过 60%。

关键词：倒装多结太阳能电池，空间太阳能电池，MOCVD，半导体键合，柔性电池

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Inverted metamorphic multi-junction solar cell is potential for a high conversion efficiency and extensive use relative to conventional Si base solar cell and III-V compound solar cell. In this dissertation, the effects of wide band tunnel junction, PIN structure, strain reducing layer on the concentrator solar cell were studied. On the other hand, triple-junction space solar cell, four-junction space solar cell, GaInP/GaAs//Si wafer direct bonding (WBD) solar cell, and flexible inverted metamorphic triple-junction solar cell were investigated. Some progress is achieved as following:

Firstly, the GaInP/GaAs inverted solar cell with AlGaAs/GaInP tunnel junction shows a 4% improvement of I_{sc} and conversion efficiency relative to AlGaAs/GaAs tunnel junction.

Secondly, the IMM solar cell with PIN structure shows a conversion efficiency of 42.13%, which shows a 3% improvement compared with PN structure.

Thirdly, the conversion efficiency of concentrator IMM triple junction solar cell was improved 2.5% via using of AlGaAs strain reducing layer, and an EQE with $26.508\text{mA}/\text{cm}^2$ of the fourth subcell was obtained by inserting a strain balance layer.

Fourthly, by optimizing tunnel junction, current mismatch, and graded buffer, a median conversion efficiency with 44.3% and maximum conversion efficiency with 44.9% were obtained with a chip size of $2.09\text{mm}\times 2.09\text{mm}$ for the IMM triple junction solar cell at the condition of AM1.5D, 25°C , 1000 suns.

Fifthly, a conversion efficiency with 32% were obtained with a chip size of $4\times 6\text{cm}^2$ for the IMM triple junction space solar cell at the condition of AM0,1 sun, which shows a 5% improvement than that of GaInP/InGaAs/Ge solar cell. Also the efficiency remained 85.0% of the beginning of life (BOL) after the electronic irradiations were carried out under the higher fluence 1MeV electron irradiation of $1\times 10^{15}/\text{cm}^2$.

Sixthly, with the optimized second graded buffer and the fourth sub cell, four junction IMM solar cell with V_{oc} of 3.34V was obtained.

Seventhly, the V_{oc} with 3.05V and conversion efficiency with 29.7% of wafer bonded GaInP/GaAs//Si solar cell was studied.

Eighthly, a flexible IMM triple-junction solar cell was fabricated on the Kovar substrate, which shows almost the same photoelectric performance to that on Si substrate. Also, the weight decreased from 7.8g to 3.1g, which shows a 60% cut down

on weight relative to the IMM solar cell based on Si substrate.

Keywords: Inverted metamorphic multi-junction solar cell, Space solar cell, MOCVD, wafer bonding, flexible solar cell.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
第一章 绪 论.....	1
1.1 太阳能电池简介.....	1
1.2 倒装多结太阳能电池研究进展.....	2
1.2.1 聚光倒装多结太阳能电池研究进展.....	2
1.2.2 空间倒装多结太阳能电池研究进展.....	6
1.2.3 新型倒装多结太阳能电池研究进展.....	10
1.3 本论文的主要工作与结构安排.....	16
参考文献.....	17
第二章 倒装多结太阳能电池制备及表征技术.....	18
2.1 倒装多结太阳能电池制备工艺.....	18
2.2 倒装多结太阳能电池外延片表征技术.....	27
2.2.1 X 射线衍射.....	27
2.2.2 原子力显微镜.....	31
2.2.3 透射电子显微镜.....	32
2.3 倒装多结太阳能电池芯片表征技术.....	33
2.3.1 外量子效率测试.....	33
2.3.2 电流电压表征.....	34
第三章 聚光倒装多结太阳能电池研究.....	35
3.1 倒装多结太阳能电池与常规三结太阳电池性能对比.....	35
3.2 GaInP/AlGaAs 宽禁带隧穿结研究.....	38
3.3 PIN 电池研究.....	41
3.4 应力缓冲层对 IMM-3J 电池影响.....	43
3.5 聚光倍数对 IMM 三结电池影响.....	44
3.6 本章小结.....	47

参考文献.....	47
第四章 空间倒装多结太阳能电池.....	48
4.1 空间倒装三结太阳能电池.....	48
4.2 空间倒装四结太阳能电池.....	54
4.2.1 应力缓冲层及子电池优化.....	54
4.2.1 IMM 四结电池的生长及制备.....	56
4.3 本章小结.....	57
参考文献.....	58
第五章 新型倒装多结太阳能电池.....	60
5.1 GaInP/GaInAs//Si 键合三结太阳能电池.....	60
5.1.1 GaInP/GaInAs//Si 键合三结太阳能电池工艺简介.....	61
5.1.2 GaInP/GaAs 倒装双结太阳能电池.....	61
5.1.3 GaInP/GaInAs//Si 键合三结太阳能电池性能分析.....	63
5.2 柔性倒装三结太阳能电池.....	64
5.3 本章小结.....	67
参考文献.....	67
第六章 总结及展望.....	68
致谢.....	70
博士生期间发表的学术论文、专著.....	71
博士后期间发表的学术论文、专著.....	74
个人简历.....	76
联系方式.....	77

说 明

博士后研究工作报告的排版以全国博士后管理委员会办公室制定的统一格式为准（参见以上排版范例），研究报告封面统一以彩色羊皮卡纸制作，颜色不限，内页用纸为普通 A4 打印纸，单面或双面打印不限，正文字体为宋体小四。

为更好地保护博士后研究报告的著作权，请各位博士后在博士后研究工作报告中文摘要前加做《厦门大学博士后研究报告著作权使用声明》（具体格式见附件 2），并在该声明中明确保密年限。

出站时，提交 1 份研究报告至厦门大学图书馆，2 份给厦门大学人事处博士后管理办公室（学校定期提交给国家图书馆）。

第一章 绪 论

1.1 太阳能电池简介

人类在过去几十年间对能源的直接或间接的消耗正在急剧增加，如煤、石油、天然气等不可再生能源，已经不能满足我们对能源日益增加的需求，同时还对环境造成污染。太阳能绿色能源作为解决地球环境问题的有效途径之一，成为目前世界新能源开发和利用的重要方向。太阳能电池经历第一代晶硅太阳能电池，第二代薄膜太阳能电池，发展到现在的第三代高效多结太阳能电池，其电池效率不断创新高，生长规模不断扩大。提高太阳电池效率和采用高的聚光倍数作为降低光伏发电成本的有效手段。对于第一代和第二代太阳能电池技术，均受到一定程度的限制，而作为第三代太阳能电池技术中的化合物多结太阳能电池因其子电池合理的光谱吸收，具有高的电池转换效率，成为最有可能达到理论电池效率的结构。

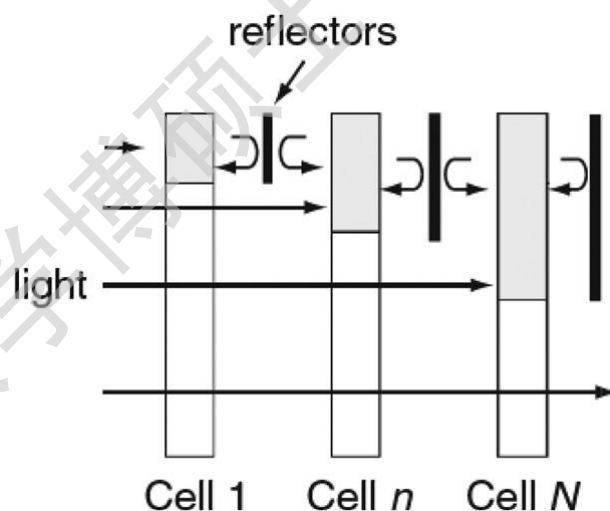


图 1.1 叠层多结太阳电池能带从入光方向依次降低($E_{g1} > E_{g2} > E_{g3}$).

一理想的太阳能电池，应将所有的光进行通过很窄的带宽进行吸收，并接近于零热熵。基于这一理论，实际的高效太阳能电池即利用不同带隙的多结太阳能电池，从入光方向各子电池能带依次降低，如图 1.1 所示，最大程度的吸收太阳能光子能量，转换成电能。

实现多结太阳电池结构最容易想到的方法就是分别制备各级子电池，然后把它们机械地叠加起来，但是这种方法存在难以克服的缺陷，首先，顶电池对于底电池必须是“透明”的；其次，电学上互连的复杂程度很高，不利于投入大规模

的生产与应用。另外一种方法也是目前制备多结太阳能电池普遍采用的方法^[3], 即是利用半导体材料外延生长技术, 特别是 III-V 族化合物半导体的金属有机物气相外延(MOCVD)技术, 生长多结子电池, 并通过隧穿结来将各结子电池串联起来, 不需要每结子电池都引出电极再机械互联, 从而大大的降低了芯片工艺的复杂程度。这种技术的成熟发展使得制备整体集成式多结级联太阳能电池成为可能。

1.2 倒装多结太阳能电池研究进展

1.2.1 聚光倒装多结太阳能电池研究进展

对于常规晶格匹配的 GaInP/Ga(In)As/Ge 三结太阳能电池目前已在聚光光伏电站及空间飞行器中得到应用, 但是这种结构一般均包含一个 Ge 子电池, 即在 Ge 衬底上形成 Ge 子电池后, 依次形成 1.4eV 的 Ga(In)As 子电池和 1.9eV 的 Ga_{0.49}In_{0.51}P 子电池。晶格匹配的 GaInP/Ga(In)As/Ge 三结太阳能电池的理论效率为 52.4%^[2], 但是 Ge 子电池由于其较低的带隙, 吸收的光子产生的电流是 Ga(In)As 和 Ga_{0.49}In_{0.51}P 单结子电池产生电流的近两倍, 多余的电流产生热量导致电池的效率整体都不是很高。目前最成功的完全晶格匹配电池结构是 Ga_{0.5}In_{0.5}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge 三结太阳电池, 美国光谱实验室光电转换效率在高倍聚光条件下也仅到 41.6%^[6]

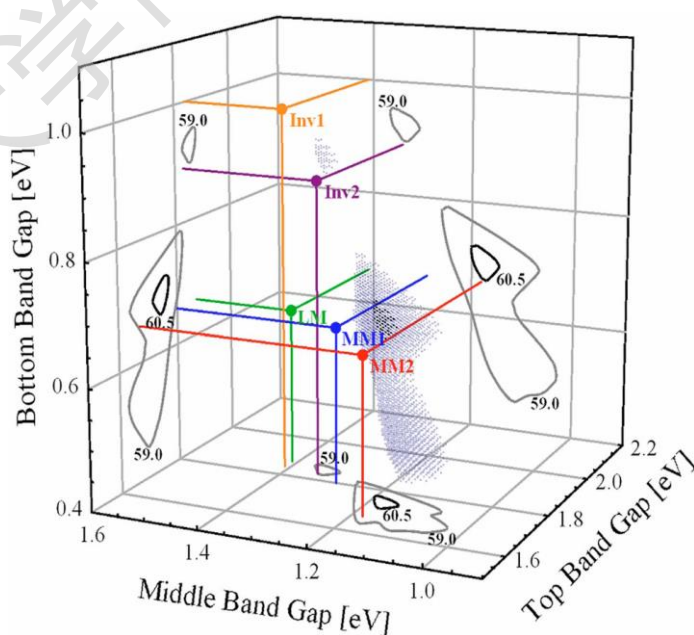


图 1.2 通过细致平衡理论计算的不同三结太阳能电池的最优效率分布图

为获得更高电池转换效率, 达到电流匹配, 其中一种技术方案就是仍然在锗

衬底上, 通过降低 GaInAs 和 GaInP 的带隙, 提高限流子电池的电流, 即 GaInAs 和 GaInP 的 In 组分增加, 生长晶格失配结构来获得更高的光电转换效率。此种技术路线和原常规三结太阳能电池的工艺流程几乎一致, 兼容性较好, 因此也获得较多研究者和企业的青睐。这一方案中, 顶电池和中电池材料中需要加入大量的 In, 使得它们的晶格常数变得大于 Ge 衬底。由于晶格失配, 在生长中电池之前需要生长组分渐变的缓冲层。人们把这种晶格失配的正装生长的多结电池结构称为 MM(metamorphic)结构。但常规的 Ge 衬底厚度较薄, MM 的外延片通常会有一定程度的曲翘, 对芯片工艺造成一定的难度。但是此技术路线仍有大量的高能光子不能转换成电, 以热的形式损失, 最终理论转换效率也仅 60%左右(如图 1.2 所示)。

表 1.1 多结太阳能电池的细致平衡理论计算效率

Junctions	Eg1	Eg2	Eg3	Eg4	Eg5	Eg6	Detail. B. η	Practical η
1	1.11						40.8	29.1
2	0.77	1.7					55.9	32.6
3	0.62	1.26	2.1				63.8	41.6
4	0.52	1.03	1.61	2.41			68.8	48.2
5	0.45	0.88	1.34	1.88	2.66		72.0	50.4
6	0.4	0.78	1.17	1.6	2.12	2.87	74.4	52.8

如表 1.1 所示, 另外一种技术方案则是在 Ge 和 Ga(In)As 之间插入一个 1.0eV 的子电池 Ge 子电池的四结太阳能电池或是将 Ge 电池由一个 1.0eV 的子电池取代, 并且其晶格常数与其他两结子电池的晶格常数一致, 这样不但能够获得基本上电流匹配的四结太阳能电池或是三结太阳能电池, 而且电池的开路电压也会因 1.0 eV 子电池的加入而提高。其中(1.9 eV/1.4 eV/1.0 eV/0.7 eV)四结太阳能电池理论效率达 63.1%, 而(1.9 eV/1.4 eV/1.0 eV)三结太阳能电池理论效率达 57.3%[2]。如图 1.3(III-V 族太阳能电池的各种材料的能带和晶格常数的关系)所示, 满足上述条件的 1.0eV 子电池非常稀缺, 如 $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ 材料[3], 因为本体缺陷浓度大, MOCVD 中生长非常困难, 将其应用到三结太阳能电池中并不能提高相应的太阳能电池的效率。而对于 $In_{0.3}Ga_{0.7}As$ 材料, 虽然其带隙为 1.0eV, 但其晶格常数相对于 GaAs 有 2%的失配, 尽管通过组分渐变的缓冲层结构可以降低其位错密度, 但是剩下的贯穿位错仍会延伸到高带隙的 Ga(In)As 和 $Ga_{0.49}In_{0.51}P$ 子电池中, 影响第二和第三结子电池的性能[4, 5]。但如果将这一 1.0eV 子电池至于外延生长的顶层, 即进行倒装结构的生长, 即可以很好的避免这一问题[6]。

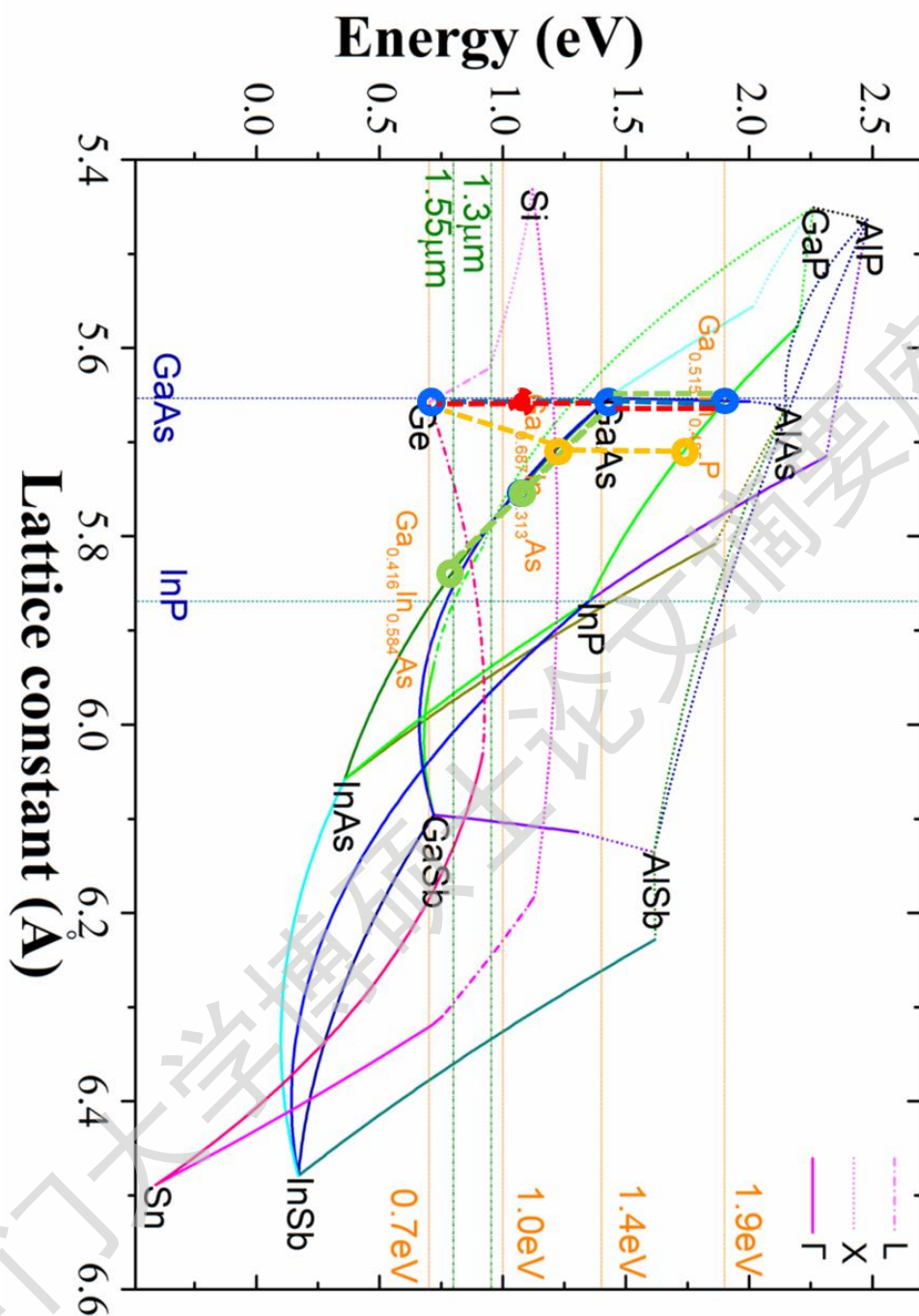


图 1.3 III-V 族太阳能电池的各种材料的能带和晶格常数的关系

根据这一技术方案，2008 年，美国能源实验室（NREL）采用倒装 GaInP/GaInAs/GaInAs (1.83eV/1.34eV/0.89eV) 电池结构，其转换效率 40.8%，在 2010 年，Spire 公司采用双面外延的生长技术生长倒装 GaInP/GaInAs/GaInAs (1.89eV/1.42eV/0.94eV)，其光电转换效率达 42.3%。而在 2014 年底，美国能源实验室(NREL)成功研制出 GaInP/GaInAs/GaInAs/GaInAs 光电转换效率达 45.7%。

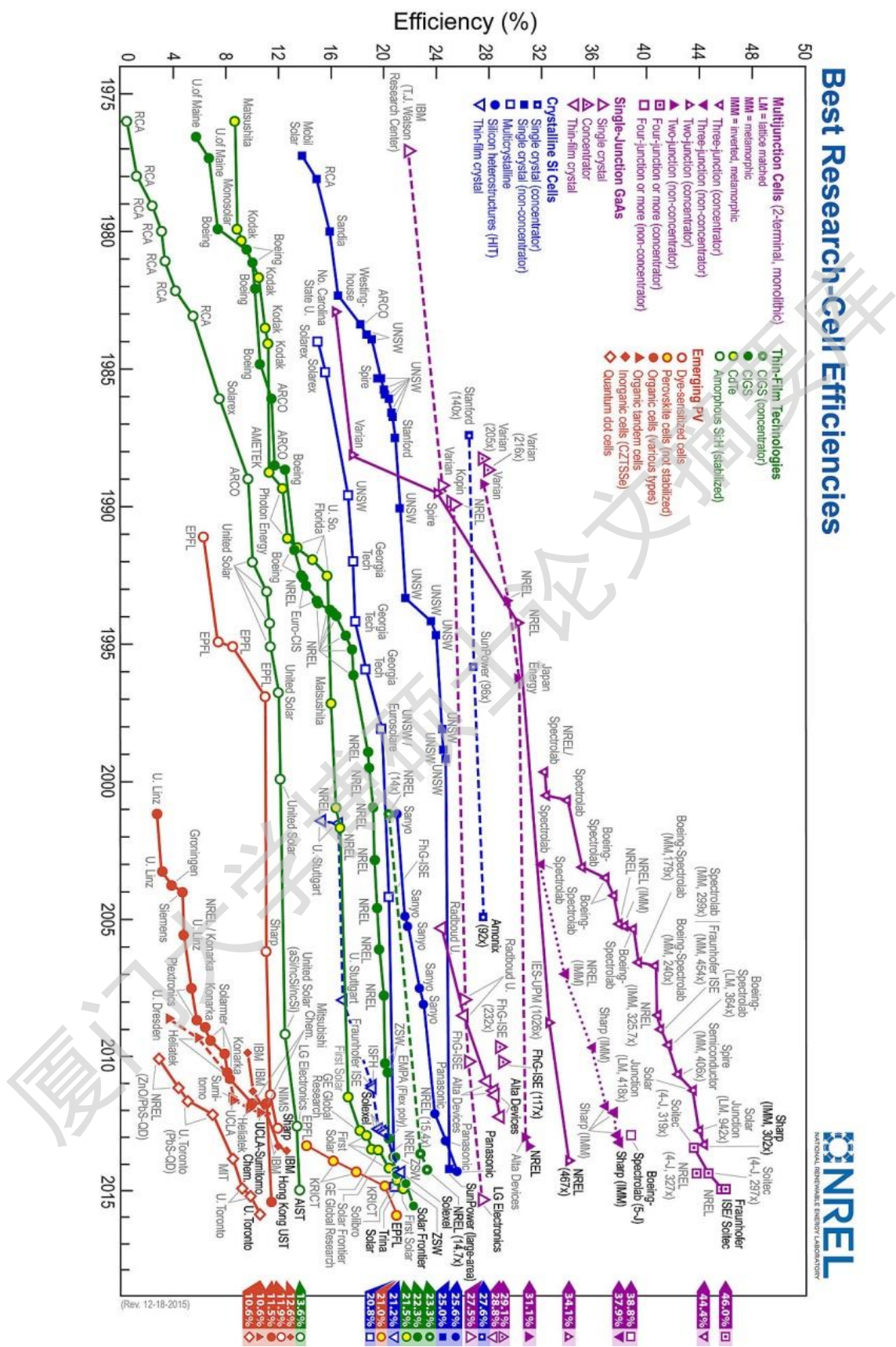


图 1.4 最佳太阳能电池效率发展历程图[1]

而另外一方面,人们还开发了另外一种晶格匹配的外延生长和带隙匹配的能带设计兼得的方法:半导体直接键合技术。典型的案例为 SOITECH,在 GaAs 衬底上生长 GaAs/GaInP 两结电池,在 InP 衬底上生长 InGaAs/InGaAsP,所有外延生长过程都是晶格匹配的,有利于得到较好的外延质量。然后再通过半导体直接键合的方式将两者键合到一起,形成四结电池结构。SOITECH 在 2014 年制备的直接键合的四结太阳能电池芯片,在高倍聚光条件下效率达到了 46.0%。

1.2.2 空间倒装多结太阳能电池研究进展

在 III-V 族太阳电池的研制过程中,为了得到较高的转化效率,常需要将太阳光谱进行划分,采用与之对应的不同禁带宽度的子电池进行串联,目前研究较为成熟的体系是晶格匹配生长的 GaInP/GaAs/Ge(1.9/1.42/0.7eV)三结电池,其最高转换效率为 32-33%(AM0)。然而该三结电池中 Ge 底电池覆盖较宽的光谱,其短路电流较大,为了实现与其他子电池的电流匹配必然会降低太阳光利用率。为了进一步提高转换效率,需要对底电池进行拆分,计算表明在 GaAs 和 Ge 电池中间插入一带隙为 1.0eV 的材料,做成四结电池,可以实现光电流匹配,提高电池效率。由于晶格常数对材料的限制,与 Ge 衬底晶格匹配,带隙为 1.0eV 的材料的选择较少,一种较为理想的材料为 InGaAsN,但目前制备的 InGaAsN 材料缺陷多、载流子迁移率低,影响了电池性能的提高。另一种方法为采用晶片键合的方法将晶格失配的具有合理带隙组合的电池键合在一起,实现电流匹配,提高电池效率。例如将 GaInP/GaAs (1.9/1.42eV)和 InGaAsP/InGaAs (1.05/0.74eV)双结电池的键合,但是晶片键合电池需要 GaAs 和 InP 两个衬底,这不仅增加了电池的制作成本,而且对工艺有较高的要求。如何实现多结太阳能电池合理的带隙组合,减小电流失配同时而又不提高电池制作成本和难度成为当前 III-V 族太阳能电池亟需解决的问题。

IMM 四结电池是一种新型的反向生长晶格失配高效砷化镓太阳电池,与传统的空间用正向生长晶格匹配三结砷化镓太阳电池均采用金属有机化合物化学气相外延生长技术(MOCVD 技术)进行外延的生长相比,区别是二者的生长顺序完全相反:正向匹配三结砷化镓太阳电池是在衬底上顺序生长底电池、中电池和顶电池,而 IMM 四节电池是在衬底上先生长顶电池,再生长中间电池,最后生长底电池,外延层生长完成后,通过键合、剥离等工艺,将外延层

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库