

界面态对半导体太阳能光电极性能的影响

林彰达 周佩珍 陈芸琪 邓恢国 齐上雪 王昌衡 谢 侃

(中国科学院物理研究所)

1981 年 10 月 21 日收到

提 要

用 CVD 法在不同表面处理后的 n -Si 片上生长 n - Fe_2O_3 薄膜, 构成双层结构半导体光电极, 研究界面态对电极性能的影响。由光荧光谱判断在距 Fe_2O_3 价带顶 1.6eV 处存在高态密度的界面态, 对费密能级起钉扎作用, 按这种能带图所作的理论计算与分析, 给出光荧光谱的合理解释, 并为电容-电压曲线及光电流-电压曲线的实验结果所证实。这种具有高态密度界面态的双层半导体结构, 为稳定性良好、光电转换效率高的太阳能光电极提供了有希望的途径。

一、前 言

人类生活离不开能源。如何利用取之不尽的太阳能和最丰富的原料——水来为人类服务, 是越来越为人们普遍重视的问题。采用半导体材料吸收太阳光来分解水产生氢气, 为解决能源问题开辟了一条新的途径^[1]。

半导体电极与溶液接触时, 界面处的能带发生弯曲。如果有能量大于半导体能隙的光照射半导体-溶液界面, 光子在半导体的空间电荷区内被吸收, 价带顶的电子被激发到导带, 形成电子-空穴对, 此光生电子在界面受自建场的作用离开表面进入体内, 通过外回路流到对电极(阴极)与溶液的 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反应: $2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, 从而在阴极处放出氢气。空穴在自建场的作用下移到半导体-溶液界面, 如果半导体的能隙大于水的氧化、还原电位 1.23eV, 则从半导体表面进入溶液的空穴与溶液的 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 反应: $2\text{p}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$, 于是在半导体电极处(阳极)放出氧气。

光解水的工作原理要求半导体电极材料有较窄的能隙(但大于 1.23eV), 以有效地利用太阳能; 有较小的电子亲和力, 以使与溶液接触产生较高的势垒而不需要外加电压; 在溶液中必须是电化学稳定的, 以延长电极使用寿命^[2]。

对于目前已经研究过的大量半导体材料, 大体可分两种情况: 一类(如氧化物半导体)能隙大, 转换效率低, 但电极稳定; 另一类(如某些 III-V 族, II-VI 族半导体)能隙小, 转换效率高, 但电极稳定性差。为了寻找合适的材料, 其中一种方法就是用大能隙的稳定的材料薄膜生长在小能隙材料上, 构成双层结构。

本工作是选用 Si 作衬底, 在 Si 表面上生长 Fe_2O_3 薄膜, 构成双层结构的半导体电极. 对 Si 表面采用不同处理方法, 造成 Si 和 Fe_2O_3 间的不同界面接触状态, 着重研究这两种半导体材料之间的界面态对电子传输及电极性能的影响, 探索提高光电转换效率的途径.

二、样品制备及分析

用溅射法、五羰基铁化学汽相淀积法 (CVD 法) 和三乙酰丙酮铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ CVD 法^[3]在 Si 衬底上生长 Fe_2O_3 薄膜, 但这里主要介绍用 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 作原料进行 CVD 生长 Fe_2O_3 . 实验装置如图 1.

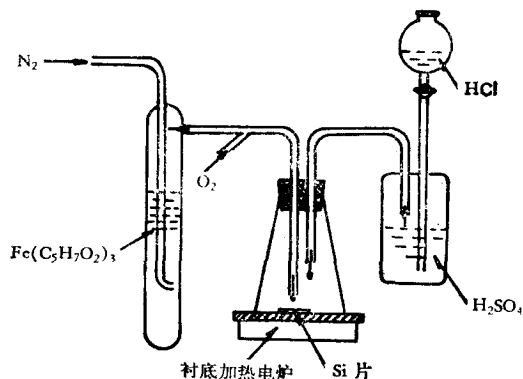


图1 用 CVD 法生长 Fe_2O_3 薄膜实验装置

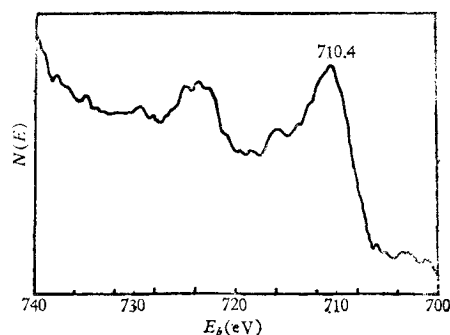


图2 生长的 Fe_2O_3 薄膜经 Ar^+ 剥离 30sec 后的 XPS 谱

衬底选用不同电阻率的 n -Si (111) 片, 溶液为三乙酰丙酮铁的正丁醇饱和溶液 (浓度约为 0.5mol/l). 溶液由水浴加热, 温度控制在 60—70℃ 左右. 衬底温度由热电偶控制, 维持在 450℃ 左右. 喷口离衬底约 1cm.

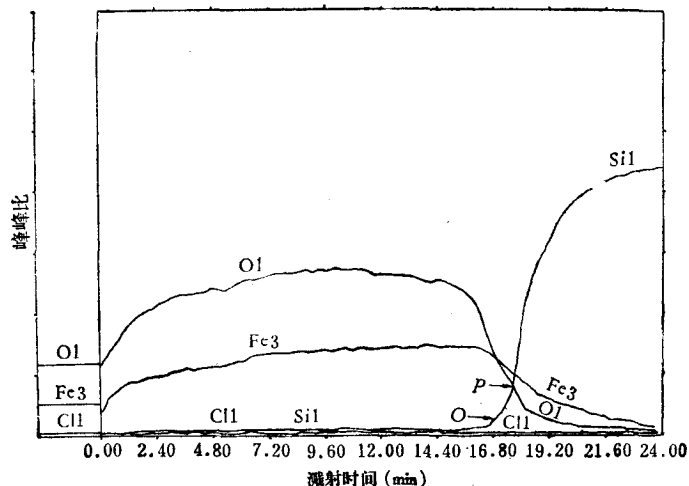
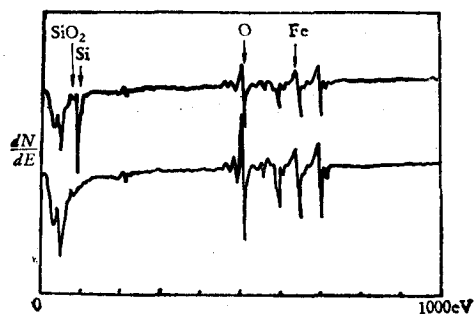
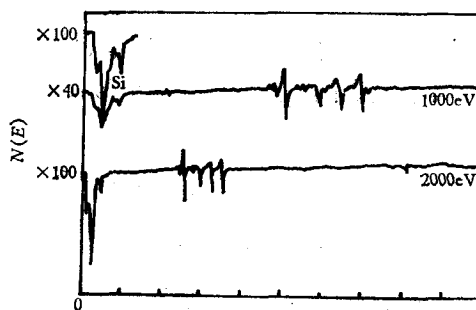


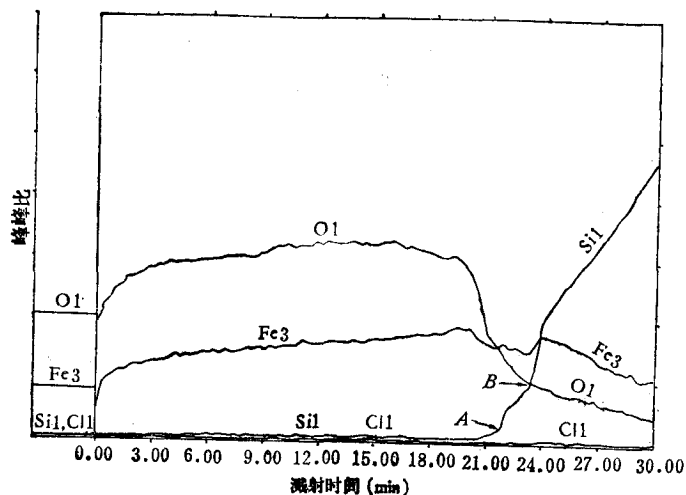
图3 (a) 无反向腐蚀样品的 AES 谱纵向剖面图



(b) 相应于图 3(a) 中 P, O 深度的 AES 谱
上面曲线相应 P 深度; 下面曲线相应 O 深度



(d) 相应于(c)中 A, B 深度的 AES 谱
上面曲线相应 B 深度; 下面曲线相应 A 深度



(c) 有反向腐蚀样品的 AES 谱纵向剖面图

图 3

适当调节 N_2 气和 O_2 气流量、水浴温度, 以控制 Fe_2O_3 膜的生长速度. 生长了不同厚度的 Fe_2O_3 薄膜.

为了研究界面状态对电极性能的影响, 生长前, 有目的地对 Si 表面进行不同的处理, 使其形成不同的界面状态. 处理方法是: 除常规的表面清洁处理外, 又加上盐酸气腐蚀. 把盐酸缓慢滴入浓硫酸内产生 HCl 气体, 在 $600^\circ C$ 下对 Si 表面进行反向腐蚀, 时间约 20 min. 腐蚀后, 在 N_2 气氛保护下让 Si 衬底温度速降至 $450^\circ C$, 随即进行 Fe_2O_3 膜的 CVD 生长. 为了比较, 把一块 Si 片分成两半, 一半进行反向腐蚀, 另一半不进行反向腐蚀, 然后再拼在一起同时作 CVD 生长, 避免其他工艺条件的差异.

对 CVD 生长的 Fe_2O_3 薄膜进行了多方面的检测: 用转靶 X 射线衍射定出薄膜是 α 相 Fe_2O_3 , 用 XPS 对样品进行成份分析, 结果也一致, 见图 2. 用分光光度计测量 Fe_2O_3 薄膜的吸收谱, 得到其吸收边为 $2.06 eV$. 用钨卤素灯作光源, 经光栅单色仪出射的单色光照射固-液结电池的阳极, 测量光电流 I 随波长 λ 变化的关系曲线, 定出 Si 的吸收边为 $1.1 eV$. 用椭圆偏振仪测量了 Fe_2O_3 薄膜厚度, 约为 $500 \text{ \AA}$, 用俄歇电子谱(AES)对 Fe_2O_3 薄膜进行了深度成分分析, 见图 3(a—d).

三、物理测量

将生长了 Fe_2O_3 薄膜的 Si 片做成两种结. 一种是在 Fe_2O_3 薄膜这一面蒸上金点, 形成半导体与金属接触; 另一种是在 Si 面涂导电胶并引出导线, 除 Fe_2O_3 表面外露以作阳极外, 其余部分都用环氧树脂保护, 用铂黑作阴极, 置入 0.5mol/l 的 NaOH 溶液中, 构成光电化学电池, 也称液体结太阳能电池.

用 500W 钨灯做光源, 照射阳极, 测量光电流 I 随外加电压 V (相对于汞电极) 变化的关系. 用精密电桥测量半导体-金属结的电容 C 随外加电压 V 的变化. 用氩离子激光作光源, 在液氮温度 (4.2K) 下测量样品的光荧光光谱.

四、分析和讨论

根据半导体电容 C 随反向偏压 V 变化的常规测量, 可以估算出样品的等效施主浓度约为 10^{16}cm^{-3} 的量级, 空间电荷层厚度约为 $4000\text{\AA}$, 显然生长的 Fe_2O_3 厚度 ($500\text{\AA}$) 比整个空间电荷区厚度小得多.

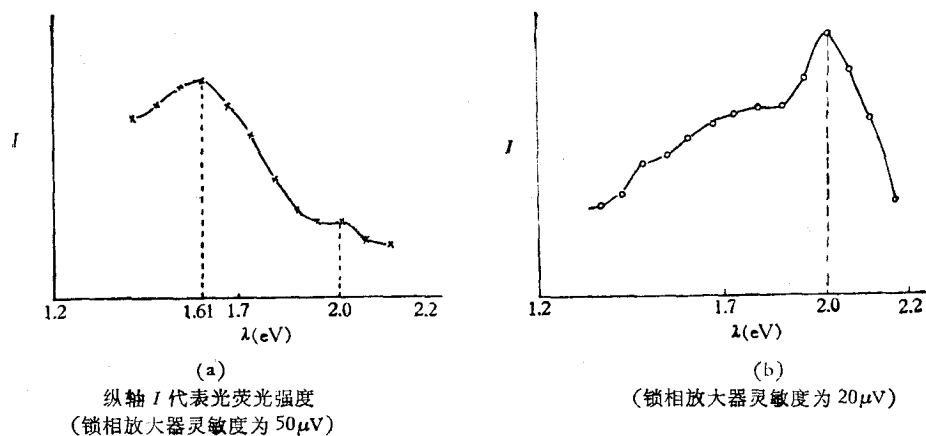


图 4

比较图 4(a) 与 (b) 两张光荧光谱, 发现明显的不同, 图 4(a) 为无反向腐蚀样品的光荧光谱, 在能量为 1.61eV 处呈现高峰, 在能量为 2.0eV 处谱峰却很小; 图 4(b) 为有反向腐蚀样品的光荧光谱, 与 (a) 的情形正好相反, 在能量为 1.61eV 处谱峰变得不明显, 在能量为 2.0eV 处的谱峰却大大增加.

基于光荧光谱的上述差异, 又因为界面两侧的体相结构已由实验确定, 因此可以认为: 无反向腐蚀样品光荧光谱中, 位于能量 1.61eV 处所出现的峰是由 Si 和 Fe_2O_3 界面处密度很高的界面态贡献的, 其位置在离 Fe_2O_3 价带顶 1.61eV 处. 由于态密度很高, 发生费密能级钉扎现象^[4,5]. 由此出发, 并根据 Si, Fe_2O_3 和 Au 的电子亲和力、禁带宽度、功函数和 Van Ruyven 模型^[6,7]可以画出无反向腐蚀样品能带图 (见图 5(a)) 和有反向腐蚀样品的能带图 (见图 5(b)).

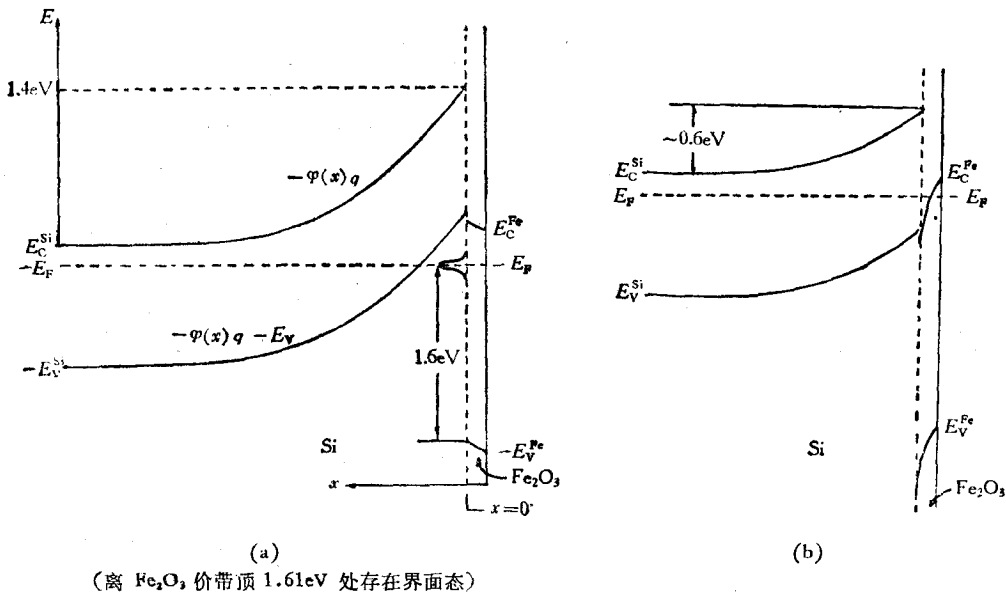


图 5

从这样的能带图反过来可以很好地解释图 4(a) 及 (b) 的光荧光谱. 对于无反向腐蚀的样品因为界面态对费密能级的钉扎, Fe_2O_3 膜在界面处形成势垒, 出现耗尽层, 光生电子和空穴不容易在耗尽区直接辐射复合, 而是通过高密度的界面态进行自发辐射产生荧光. 于是在无反向腐蚀样品的光荧光谱中, 相应于界面态的 1.61eV 能量处出现高峰, 而相应于 Fe_2O_3 能隙的 2.0eV 能量处谱峰却很小. 有反向腐蚀的样品则不同. 根据图 5(b) 所示的能带结构, 界面处 Fe_2O_3 一侧是电子的势阱、空穴的势垒, 而空穴的迁移率较电子的小, 所以在 Fe_2O_3 层内产生的非平衡光生电子和空穴较第一种情况容易在此薄膜内复合产生光荧光, 反映在光荧光谱中即在能量相应于 Fe_2O_3 能隙 2.0eV 处出现很强的谱峰, 而原来存在于 1.61eV 处的界面态因 Si 表面反向腐蚀的结果密度大大降低, 位置也变得不确定, 对光荧光谱的贡献将变小, 在我们测得的光谱范围内以 Fe_2O_3 的本征谱为主.

按图 5 的能带图, 无反向腐蚀样品由于高密度界面态所导致的能带弯曲, 使平衡时在 Si 边形成很强的反型层及简并区. 空间电荷区的正电荷不仅由离化的施主贡献, 还有少数载流子空穴 p 的贡献, 而且空穴 p 对电荷的贡献将大大超过 N_d , 它随势垒高度的变化服从费密分布. 基于能带的强反型、简并以及空穴浓度服从费密分布, 可以计算无反向腐蚀样品的电容随反向偏压变化的规律. 引入电势 $\phi(x)$, 写出泊松方程

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s}, \quad (1)$$

式中 ϵ_s 是介电常数, x 为空间坐标, 见图 5(a). ρ 为总的电荷密度 $\rho = q(N_d + p - n)$, q 为电子电荷, n 为电子浓度, p 为空穴浓度. 引入

$$\left. \begin{aligned} u &= q\phi/kT, \\ F &= -du/dx. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

令 Si 与 Fe_2O_3 界面处的 $u = u_s$ 及 $F = F_s$. 外加偏压为零时, 界面处势垒高度为 1.4

eV^{11} , 相应的 $u_s \approx -55$. 空穴浓度 $p = N_V / \exp[u + (E_V - E_F)/kT + 1]$, 式中 N_V 是价带顶有效态密度, 取为 $2.13 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$, $E_V - E_F$ 是 Si 体内费密能级离价带顶的距离, 定为 0.9eV , 由(1)式与(2)式可以得

$$F_s^2 = \frac{2q}{\epsilon_s kT} \int_0^{u_s} \rho(u) du - \frac{2q^2}{\epsilon_s kT} \int_0^{u_s} \left[N_d + \frac{N_V}{\exp[u + (E_V - E_F)/kT + 1]} - N_d e^u \right] du. \quad (3)$$

F_s^2 值主要由空穴浓度贡献的积分项 $\int_0^{u_s} \frac{1}{\exp[u + (E_V - E_F)/kT + 1]} du$ 决定. $E_{\max}$ 为

界面处电场极值, $E_{\max} = -\frac{d\phi}{dx} = \frac{kT}{q} F_s$, 则有

$$C = \frac{\epsilon_s kT}{q} \frac{dF_s}{dV}, \quad (4)$$

$$C^{-2} = \left(\frac{\epsilon_s kT}{2q} \right)^{-2} F_s^2 \left(\frac{d(F_s^2)}{dV} \right)^{-2}. \quad (5)$$

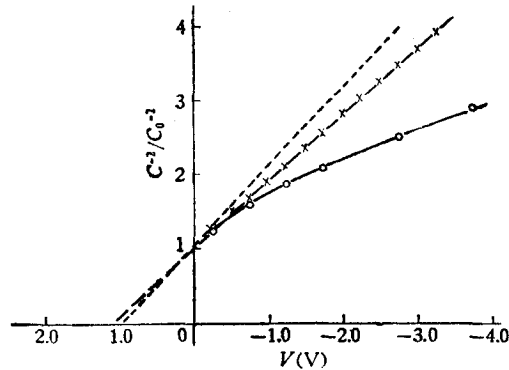


图 6

×——× 为无反向腐蚀样品; ○——○ 为有反向腐蚀样品;
——— 为理论曲线

在计算机上进行数值计算, 得到理论计算的 $(C^{-2}/C_0^{-2})-V$ 曲线示于图 6, C_0 是零偏压时的微分电容. 从图 6 可以看出, 对于无反向腐蚀样品 $(C^{-2}/C_0^{-2})-V$ 关系的理论计算和实验结果比较接近, 说明上述的能带模型是合理的.

在图 6 中, 无反向腐蚀样品的 $(C^{-2}/C_0^{-2})-V$ 直线在电压轴上的截距约为 1.0eV , 之所以不等于实际的能带弯曲量 1.4eV , 是因为在强反型及简并情况下, 空穴的分布不再能近似地使用玻耳兹曼分布, 使得原来用玻耳兹曼分布得出的 $C^{-2}-V$, 它在电压轴上的截距代表外偏压为零时的能带弯曲量, 这个结论不再适用.

另外, 在图 6 中, 发现有反向腐蚀样品的 $(C^{-2}/C_0^{-2})-V$ 规律与无反向腐蚀样品的不同, 在 1V 以下的低偏压区呈现明显的非线性, 其原因在于能带弯曲的情况不同. 对于无反向腐蚀样品, 当外偏压为零时, 能带已弯曲得十分厉害, 再加反向偏压 V , 则能带更弯

1) 由 Si 的浓度 $n \approx 0.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 估算出 Si 的费密能级距导带底约 0.2eV , 因而根据 Fe_2O_3 带隙宽度, 界面态距导带底位置以及 Fe_2O_3 和 Si 的电子亲和力, 推算出 Si 导带弯曲量约为 1.4eV .

曲, $u_i = u_{i_0} + qV/kT$, 相当于(3)式中 F_i^2 的积分上限 u_i 以 $u_{i_0} \approx -55$ 为起点向左移

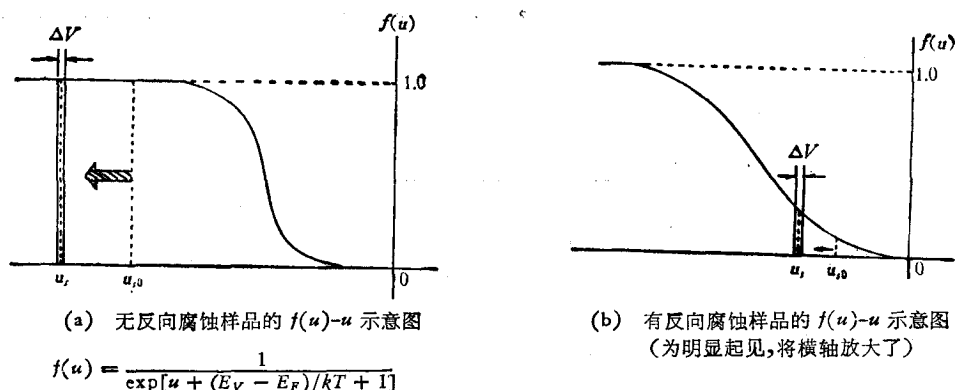


图 7

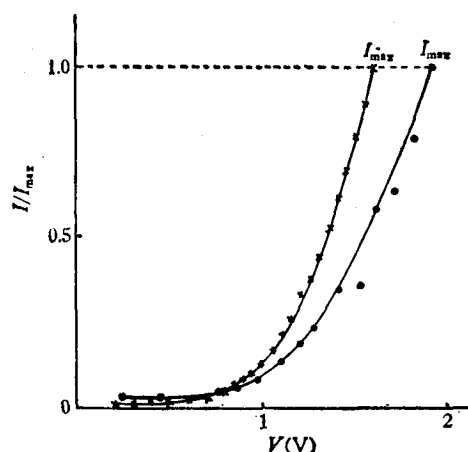


图 8 $I/I_{\max}-V$ 关系曲线 $I/I_{\max}$ 为相对光电流;
 V 为相对于甘汞电极的外加电压值;
×——× 为无反向腐蚀样品, $I_{\max} = 3.65 \text{ mA/cm}^2$;
●——● 为有反向腐蚀样品

按图 5 的能带图, 无反向腐蚀电极的光电流比反向腐蚀电极的光电流大。因为无反向腐蚀样品在 Si 边形成很高的势垒和很宽的空间电荷区, 因此在同样光照下, 产生的光电流要大。实验结果正是如此, 见图 8。

五、结 论

1. 在经过适当处理后的 $n\text{-Si}$ 片上生长 $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜, 使 Si 和 Fe_2O_3 界面产生高密度的界面态, 这种双层结构的半导体电极, 由于在距 Fe_2O_3 价带顶 1.61eV 处, 存在高密度的界面态, 使得 Si 能带严重弯曲, 形成高的势垒和宽的空间电荷区, 因而提高了光电转换效率。另外, 化学性能稳定的 Fe_2O_3 薄膜保护了 Si 电极, 使之不被光腐蚀, 延长了电极寿命。因此对光解水制氢来说, 用这种双层结构作为电极材料是有前途的。

2. 我们曾做过不同厚度的 Fe_2O_3 薄膜及采用不同电阻率 Si 作衬底, 结果表明 Fe_2O_3

至 u_i , u_{i_0} 这时显然处于被积函数的平坦区, 见图 7(a)。所以增加反向偏压时, F_i^2 值的变化只不过是继续增加平坦区的面积, 就是说 F_i^2 随外加偏压的变化亦呈现线性。而有反向腐蚀的样品则不同, 外加偏压为零时, 势垒高度约为 0.6eV , 相应的 $u_{i_0} \approx -23$, 加反向偏压时, 相当于 F_i^2 的积分上限以 $u_{i_0} \approx -23$ 为起点向左移至 u_i , 而这种情形下的 u_{i_0} 处于被积函数的非线性区, 见图 7(b)。在非线性区内, 积分值 F_i^2 的变化以及 $(d(F_i^2)/dV)^{-2}$ 的变化都是非线性的, 所以 C^{-2}/C_0^{-2} 随外电压 V 的变化在 1V 以下呈现非线性, 而在 1V 以上恢复线性。这一点再次表明图 5 的能带图为微分电容的测量所证实。

膜不能长得太厚,太厚了影响空穴穿透,但也不可太薄,因为制作结构完整、无针孔、无缺陷的薄膜是十分困难的。同时衬底 Si 的浓度不能太高,太高了势垒区变薄,影响有效光吸收。

3. 关于 $\text{Si}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 界面态产生原因和性质还在研究中。

半导体研究所的同志提供光萤光谱的测量,在此谨表感谢。

参 考 文 献

- [1] H. Gerisher. *Topics in Appl. Physics*, **31**(1979), 115.
- [2] John G. Mavroides, *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 1379.
- [3] Kenneth L. Hardee and Allen J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **123**(1976), 1024.
- [4] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su and I. Lindau. *J. Vac. Sci. Techn.*, **16**(1979), 1422.
- [5] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C. Y. Su, *J. Vac. Sci. Techn.*, **17**(1980), 1019.
- [6] B. L. Sharma and R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions*, Pergamon. Oxford, (1974).
- [7] L. J. Van Ruyven, Thesis, Technische Hogeschool, Eindhoven, Netherlands, (1964).

THE INFLUENCE OF THE INTERFACE STATE ON THE PROPERTIES OF SOLAR CELL SEMICONDUCTOR ELECTRODES

LIN ZHANG-DA ZHOU PEI-ZHEN

CHEN YUN-QI DENG HUI-GUO

QI SHANG-XUE WANG CHANG-HENG XIE KAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

An $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film was grown on a $n\text{-Si}$ substrate which had undergone surface treatment to form a double layer semiconductor electrode. The influence of the interface state on the electrode properties was studied. From photoluminescence measurements, we found that an interface state with high density of states exists lying above the top of the Fe_2O_3 valence band at 1.61 eV. The Fermi level is pinned by this interface state.

Using energy band profiles, we give an explanation for the photoluminescence, as well as a theoretical calculation and analysis for the capacity-voltage curves and photocurrent-voltage curves. These theoretical calculated curves agree well with the experimental data. This double layer semiconductor electrode with an interface state with high density of states is a promising material for solar cells of good stability and high photoelectric conversion efficiency.