

AlGa_N 合金的原子层沉积及其在量子点敏化太阳能电池的应用*

刘恒¹⁾ 李晔¹⁾ 杜梦超¹⁾ 仇鹏¹⁾ 何茨峰¹⁾ 宋祎萌²⁾
卫会云¹⁾ 朱晓丽¹⁾ 田丰¹⁾ 彭铭曾¹⁾ 郑新和^{1)†}

1) (北京科技大学数理学院, 磁光电复合材料与界面科学北京市重点实验室, 北京 100083)

2) (惠州学院电子信息与电气工程学院, 惠州 516007)

(2023 年 1 月 29 日收到; 2023 年 4 月 28 日收到修改稿)

本文探究了 *c* 面蓝宝石衬底上 AlGa_N 三元合金的等离子增强原子层沉积生长, 同时结合量子点敏化太阳能电池的制备, 研究了 AlGa_N 合金的作用. AlGa_N 三元合金在原子层沉积过程中, 薄膜与衬底的界面以及带隙都与 Al 组分有关. 高 Al 组分时, AlGa_N 合金薄膜与衬底之间有良好的界面, 然而 Al 组分降低时, 界面变得粗糙. 原子层沉积制备的 AlGa_N 合金具有较高的带隙, 与薄膜内的氧含量有关. 随后, 将 AlN/GaN 循环比例为 1:1 的 AlGa_N 薄膜分别制备 CdSe/AlGa_N/ZnS 和 CdSe/ZnS/AlGa_N 结构电池并进行了量子点太阳能电池的制备和分析. 结果发现, AlGa_N 对量子点和 TiO₂ 有修饰钝化作用, 可以包裹和保护 TiO₂ 和 CdSe 量子点结构, 从而避免了光生载流子的复合. 这种修饰作用也体现在改善量子点太阳能电池的开路电压、短路电流、填充因子和光电转化效率方面, 尝试从原子层沉积制备的 AlGa_N 薄膜在改变载流子传输方面进行讨论.

关键词: AlGa_N, 等离子体增强型原子层沉积, CdSe 量子点, 太阳能电池

PACS: 77.84.Bw, 81.15.-z, 73.63.Kv, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.72.20230113

1 引言

由于氮化物半导体在光电子和功率电子器件中的广泛应用前景, 在过去的几十年里, III 族氮化物半导体的二元化合物 (AlN, GaN 和 InN)、三元合金 (AlGa_N 等) 和四元合金 (InAlGa_N) 的生长与表征被大量研究^[1-6]. 三元氮化物半导体可以实现 0.7—6.2 eV 的带隙调节^[7]. 其中, 纤锌矿结构的 AlGa_N 合金半导体具有直接带隙, 通过改变 Al 的组分, 能够实现 3.4—6.2 eV 带隙的连续可调, 对应的波长范围为 200—365 nm, 适用于深紫外光

电器件. 例如探测器、发光二极管以及高电子迁移率场效应晶体管等, 同时在医疗、杀菌、光催化等领域有广泛的应用^[8-12].

对于 III 族氮化物半导体的制备, 通常采用的方法是金属有机化学气相沉积和分子束外延^[13,14]. 然而使用这两种方法进行 III 族氮化物的生长通常需要较高的温度 (高于 500 °C), 使得在很多领域受到许多限制. 例如, 常用的柔性衬底聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚乙烯对苯二甲酯 (PET) 无法承受 500 °C 以上的温度, 这就对柔性技术的产业化提出挑战. 而光伏领域中常用的掺氟的二氧化锡 (fluorine doped tin dioxide, FTO) 和氧化铟锡

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0703700)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 52002021) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-IDRY-20-037) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xinhezhen@ustb.edu.cn

(indium tin oxides, ITO) 衬底则完全无法在高温下进行相关的器件制备. 并且随着集成电路集成度的不断提高, 器件的特征尺度不断缩小——目前 5 nm 工艺已经量产, 且正向 3 nm 和更小的尺寸进行发展, 所以在高深宽比的结构上实现薄膜的超薄均匀沉积就显得尤为重要^[15]. 原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 技术能够在较低温度下进行非晶、多晶甚至单晶薄膜的生长, 可在高深宽比结构上进行超薄薄膜的共形均匀沉积. 此外, ALD 能将薄膜厚度精确的控制到原子级别, 并且可以对薄膜的化学计量比进行方便的调节. 不同于传统 ALD, 等离子体增强原子层沉积 (plasma enhanced atomic layer deposition, PEALD) 通过引入高能等离子体, 对衬底表面进行活化, 从而可以进一步降低沉积温度^[16]. 目前国内已经有很多关于 PEALD 在不同衬底上进行 AlN, GaN, InN 的生长过程研究^[17–24], 并且通过对衬底的预处理, Liu 等^[25] 已经实现在 350 °C 下 GaN 的单晶生长. 由它们组成的 AlGaIn 和 InGaIn 也有报道. 在低于 500 °C 的温度下, Nepal 等^[26] 通过等离子体辅助原子层外延 (plasma assisted atomic layer epitaxy, PA-ALE) 制备 AlGaIn, InGaIn 和 AlInIn 薄膜, 通过改变二元氮化物的循环比例, 实现了不同化学计量比的三元氮化物的生长. Rouf 等^[27] 通过 ALD 将 In 和 Ga 前驱体用一个脉冲引入沉积室内, 实现 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 的沉积, 并且在 SiC 衬底上实现 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的外延. Choi 等^[28] 通过热 ALD 在 342 °C 下进行了高 Al 组分 (Al/Ga ~ 5.5) 的 AlGaIn 薄膜生长探究. 目前关于 AlGaIn 的生长一般在 300 °C 以上, 本文在 300 °C 下探究 AlGaIn 的生长.

由于使用 PEALD 可低温沉积氮化物, 国内外研究了其在太阳能电池方面的应用. 因为 GaN 能实现大量掺杂从而增强电子注入, 所以 Ergen 等^[29] 选择其作为钙钛矿太阳能电池的传输层. Wei 等^[30] 提出将 PEALD 低温沉积的 GaN 薄膜作为电子传递层引入到钙钛矿太阳能电池中, 通过促进 FTO/钙钛矿界面的复合, 器件效率也从 10.38% 显著提高到 15.18%. Wei 等^[31] 通过 PEALD 引入超薄 AlN 涂层来修饰 TiO_2 /量子点 (quantum dots, QDs)/电解质的界面, 提高量子点敏化太阳能电池 (quantum dot-sensitized solar cells, QDSCs) 的开路电压 (open circuit voltage, V_{oc}) 和光电转换效率 (photoelectric conversion efficiency, PCE). 通过优化,

发现引入 5 个 ALD 循环的 AlN, QDSCs 由 $V_{oc} = 619$ mV 和 $\text{PCE} = 8.27\%$ 分别提升为 679 mV 和 9.31%. 李晔等^[32] 通过 PEALD 引入超薄 InN 促进 QDSCs 的载流子输运, 显著提升了填充因子 (fill factor, FF) 和 PCE. 其中, 200 °C 下 10 个 ALD 循环的 InN 薄层对 QDSCs 的提升最大, FF 为 69.98%, PCE 为 5.47%, 高于参比电池的 FF (62.37%) 和 PCE (4.68%). 然而, 使用三元合金应用的报道仍较少^[33], 由于 AlGaIn 具有更宽的带隙, 这应该对 QDSCs 中空穴和电子的抽取和转移更有利. 因此, 在上述 AlGaIn 研究的基础上, 进一步探索了在 QDSCs 方面的应用. 提出利用 PEALD 技术在 CdSe QDs 表面沉积 AlGaIn 超薄层, 以期探讨电池器件性能改变背后的物理机制. 研究发现, 引入 AlGaIn 超薄层可以钝化 QDs 表面, 对电解液和 QDs 表面的载流子复合起到抑制作用.

2 实验部分

2.1 AlGaIn 薄膜的制备

PEALD (Angstrom-dep III) 系统被用于直接在 *c* 面蓝宝石 (Al_2O_3) 衬底上沉积 AlGaIn 薄膜. 该系统配有石英基电感耦合等离子体源. 在生长之前, 将蓝宝石衬底分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声 5 min 后并用氮气吹干. 随后放入烘箱进行 60 °C 烘干 10 min, 使表面水分完全挥发, 然后快速放入 PEALD 系统的反应腔内. 样品放入后便将温度升温至沉积温度, 同时对腔体进行抽真空, 在进行薄膜生长前要将衬底保持在衬底温度至少 40 min 以达到温度平衡. 随后便进行 AlGaIn 薄膜的生长, 实验使用的 PEALD 系统的等离子体功率为 60 W, 标准状况下载气流量为 5 mL/min, 使用高纯 (99.999%) 的 $\text{Ar}:\text{N}_2:\text{H}_2$ (1:3:6) 等离子体作为氮源, 99.999% 纯度的三乙基镓 (TEGa) 和 99.999% 纯度的三甲基铝 (TMAI) 分别作为镓和铝前驱体. 除此之外, 高纯 (99.999%) 氩气用来作为载气和反应结束后腔体的吹扫气体. 在沉积开始之前, 衬底表面需要进行 1200 s 的等离子体处理, 使衬底表面得以充分的活化. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的生长采用数字合金化方式, 即 AlN 和 GaN 交替循环得到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. 在此之前, 关于 AlN 和 GaN 的生长研究已经取得不错进展, 具体生长过程和参数优化可以在之前的工作中了解^[17–25].

2.2 CdSe QDSCs 的制备

制备 CdSe QDs 的试剂和材料主要有油胺 (OAm, Sigma Aldrich, 纯度 80%—90%), 硒粉 (Se, Alfa Aesar, 纯度 99.99%)、氧化镉 (CdO, Alfa Aesar, 纯度 99.99%)、油酸 (OA, Alfa Aesar, 纯度 90%)、巯基乙酸 (TGA, Alfa Aesar, 纯度 99%)。制备电解液的试剂主要有九水合硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 国药, 纯度 $\geq 98\%$)、二水合乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 国药, 纯度 $\geq 99\%$)、硫粉 (S, 国药, 纯度 $\geq 99.5\%$)。QDSCs 的基底为 FTO 导电玻璃 (Pilkington, 厚度 22 mm, 块阻 $14 \Omega/\text{square}$)。

QDSCs 的制备包括以下几步。首先在清洗过的 FTO 表面上, 使用 TiO_2 浆料采用丝网印刷的方式分别丝印 4 层透明层及 2 层散射层, 作为 TiO_2 光阳极。然后分别制备 Cd 源和 Se 源, 并用热注入方法在 280°C 下反应合成 CdSe QDs。将制备好的量子点分散液滴在光阳极上利用官能团辅助自组装法吸附至饱和状态。吸附完成后, 利用连续离子层吸附和反应法 (SILAR) 制备 ZnS 层对 QDs 表面钝化。另外, 配置浓度为 2 mol/L Na_2S , 2 mol/L S 和 0.2 mol/L KCl 的多硫电解液。将电解液滴在经盐酸腐蚀后的黄铜片表面制备成所需对电极。最后在光阳极和对电极中间滴加电解液制成具有三明治结构的 QDSCs 电池。

2.3 表征手段

PEALD 生长的 AlGaIn 薄膜使用椭圆偏振光谱 (spectroscopic ellipsometer, SE)、X 射线反射谱 (X-ray reflection, XRR)、X 射线光电子能谱

(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-IR) 进行表征。测试使用的 SE 型号为 Film Sense FS-1, 在 1.5—4.5 eV 能量范围内, 入射角为 70° , 通过构建模型对 AlGaIn 的厚度进行测量。利用 XRR 研究薄膜和衬底之间的界面, XPS 确定样品的化学计量, UV-Vis-IR 确定薄膜的吸收边。

QDSCs 用高分辨透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) 对 CdSe QDs 进行表征, 用光致发光光谱 (photoluminescence spectra, PL) 测量 CdSe QDs 的吸收峰。用 Keithley2400 源表和太阳光模拟器 (sciencetech) 在一个标准太阳光下 (AM 1.5G) 表征电流-电压 ($J-V$) 特性曲线, 用 PV Measurement QEX10 测试量子效率, 其大小可以反映光生载流子的分析效率及载流子的输运效率。

3 结果与分析

3.1 AlGaIn 的制备与表征

AlGaIn 薄膜的沉积过程采用 AlN 和 GaN-PEALD 交替循环生长的方式, 如图 1 所示, 通过改变 AlN 和 GaN 的循环比例, 在 300°C 下沉积了 3:1 (A3G1), 1:1 (A1G1) 和 1:3 (A1G3) 3 种循环比例的 AlGaIn, 整个沉积过程都是按照图 1 循环重复进行, 总循环周期为 120。其中 A1G1 分别在 200°C , 230°C , 250°C , 280°C , 300°C 和 330°C 下沉积, 来探究 AlGaIn 的生长温度窗口。生长温度的选择是基于 AlN 和 GaN 的 ALD 温度窗口。

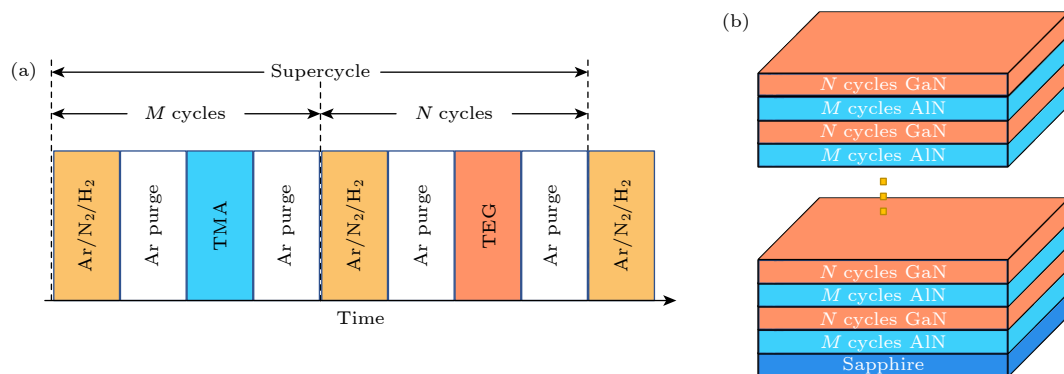


图 1 (a) 一个完整的 AlGaIn-PEALD 循环中 AlN 和 GaN 的生长过程; (b) 在蓝宝石上生长 AlGaIn 的循环结构图

Fig. 1. (a) Growth process of AlN and GaN in a complete AlGaIn-PEALD cycle; (b) diagram of the cycle structure for growing AlGaIn on sapphire.

为确定不同温度下薄膜的厚度, 通过椭偏构建模型进行测量, 具体温度与厚度的关系如图 2 所示. 可以看出, AlGaIn 的生长温度窗口为 230—300 °C, 没有超出 GaN 和 AlN 的温度窗口 [19,25], 周期生长速率约为 0.8 Å/周期 ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

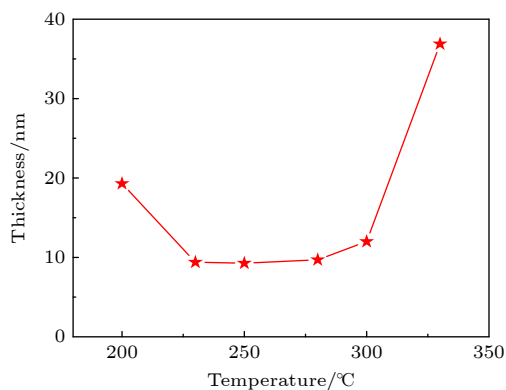


图 2 AlG1 的生长温度与薄膜厚度关系

Fig. 2. Growth temperature versus film thickness for AlG1.

众所周知, 外延层和衬底之间的界面很大程度上决定了外延层的质量. 而通过 XRR 可以清楚地展现薄膜和衬底之间关系. 图 3 为不同温度下 AlG1 样品的 XRR 谱图. 其中, 200 °C 下样品的 XRR 的轮廓显示了对称的 Kiessig 条纹, 这种现象与三元化合物形成过程中二元化合物之间的界面质量有关 [34]. 并且在 200 °C 下制备的样品其 XRR 数据 Kiessig 条纹数较多, 说明其具有较大的厚度, 这与通过椭偏观察到的结果一致. 随着温度的升高, XRR 信号开始衰减, 这是由于表面粗糙度逐渐变高造成的. 通过对 300 °C 下生长的 A3G1, A1G1 和 A1G3 的 XRR 测试结果对比, 发现随着 AlN 的循环比例增大, 薄膜的厚度略有增大. 通过椭偏可以得到 300 °C 下 A3G1, A1G1 和 A1G3 的厚度分别为 11.41, 12.00 和 9.91 nm. 这是由于 AlN 具有较高的 GPC, 随着 AlN 的循环比例增大, 使薄膜厚度略有提升. 但随着 GaN 循环比例增大, XRR 信号开始下降.

考虑到不同 Al 含量的 AlGaIn 可以改变样品的禁带宽度, 对不同比例的 AlGaIn 进行了吸光度测试, 结果如图 4 所示. 通过 Tauc-plot 方法得到不同循环比例 AlGaIn 的禁带宽度, 结果发现随着 GaN 比例的提升, 带隙从 A3G1 的 5.81 eV 到 A1G3 的 5.57 eV. 即随着 GaN 比例的提升, AlGaIn 带隙逐渐靠近 GaN 的带隙. 根据文献 [35—38] 报道, 氧

的掺入可以有效地改变氮化物的能带结构, 但并不是作为杂质能级引入, 而是影响价带的边缘能量, 使其禁带宽度增大. 因此样品的禁带宽度整体呈现偏大现象与 PEALD 低温制备的 AlGaIn 薄膜中氧含量较高有关.

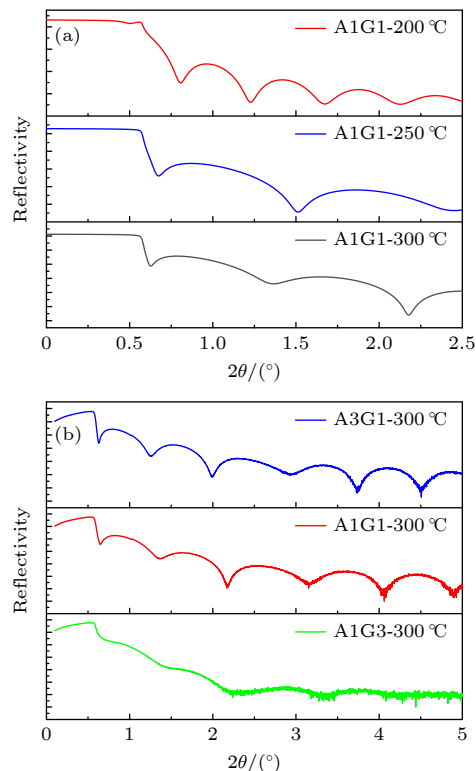


图 3 XRR 测试图 (a) 200 °C, 250 °C 和 300 °C 下生长的 AlG1; (b) 300 °C 下生长的 A3G1, A1G1 和 A1G3

Fig. 3. XRR test plots: (a) AlG1 grown at 200 °C, 250 °C and 300 °C; (b) A3G1, A1G1 and A1G3 grown at 300 °C.

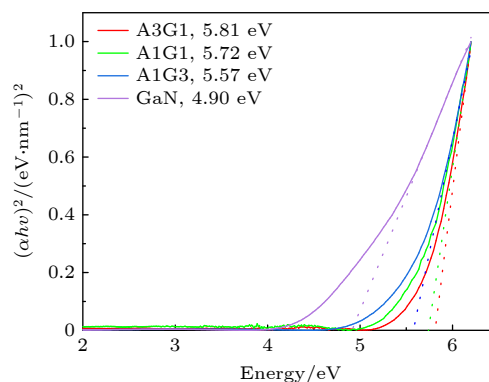


图 4 300 °C 下, 不同 AlN/GaN 循环比例的吸收谱图

Fig. 4. Absorption spectra of different AlN/GaN cycle ratios at 300 °C.

为了验证薄膜中 AlGaIn 的存在, 以及确定制备的 AlGaIn 薄膜内的各元素情况, 对不同循环比例的 AlGaIn 薄膜进行 XPS 表征. 为了避免外界环

境对薄膜表面造成的影响, 通过 Ar 离子对薄膜刻蚀后对样品进行测试分析. 在所有样品中均存在 Al, Ga, N 元素, A3G1, A1G1, A1G3 的 Al 2p, Ga 2p_{3/2}, N 1s 光谱分别见图 5.

图 5(b), (e), (h) 分别是 A3G1, A1G1, A1G3 的 Ga 2p_{3/2} 精细谱. 其主峰峰位分别为 1117.5, 1117.3 和 1117.1 eV. 以 A1G1 为例, 峰位位于 1117.3 eV 的子峰对应着 Ga—N 键^[39], 占比为 59.33%; 而稍低峰位为 1116.1 eV 和稍高峰位为 1118.2 eV 的子峰分别对应 Ga—Ga 键和 Ga—O 键^[21,40], 分别占比 21.71%, 18.96%. A3G1 中 Ga—O 键占比 34.43%. A1G3 中 Ga—O 键占比 10.90%. 结果表明, GaN 占据着主要成分, 但也有较高含量的 Ga—O 成分在内. 氧杂质的来源主要有两个, 一个是残留的水和氧气; 另一个可能是所使用的石英管制 ICP 源会引入一部分氧杂质. 而较多的 Ga—O 也导致了 AlGa₂N 带隙的偏大.

图 5(a), (d), (g) 为 3 个样品 Al 2p 的 XPS 图, 其主峰位均为 74.2 eV. 而通过分峰均可以分出两个子峰. 文献中 Al—N 键和 Al—O 键报道的结合

能分别为 73.5—74.7 eV 和 74.5—75.6 eV^[28,41–43], 所以, 可以判定位于 73.9 eV 的峰位 Al—N, 位于 74.7 eV 的峰为 Al—O, 而所有的样品中 AlN 都是占据主要成分. 图 5(c), (f), (i) 展示了 N1s 的 XPS 图, 3 个样品的主峰值能量均为 396.7 eV. 文献^[28, 43, 44]报道的 N—Ga, N—Al, N—O 键态的键能分别为 396.5—397.4 eV, 396.8—397.9 eV 和 398.4—399 eV. 通过分峰处理, 3 个样品的 N—Ga 键的键能为 395.5 eV, N—Al 键的键能为 397.5 eV, N—O 键的键能为 398.5 eV. 此外, 在 N 1s 的图中还观察到俄歇镓 (Ga auger) 的峰.

虽然 XPS 分析证明了在所有样品中 Ga—N 键的存在以及 AlGa₂N 薄膜的形成, 但薄膜的化学成分与 ALD 的超循环比例没有直接关联. 表 1 列出了 3 个样品的各种元素比例, 随着 AlN/GaN 循环比例的减小, Al/Ga 的元素比例逐渐增大, 从 A3G1 的 9.02 到 A1G3 的 1.25, 但薄膜内含有较高的氧含量, 与 Al 和 Ga 结合分别形成 Al₂O₃ 和 Ga₂O₃, 由于 Al 和 Ga 的氧化物带隙较大, 所以使得通过吸收测试得到的带隙结果偏大.

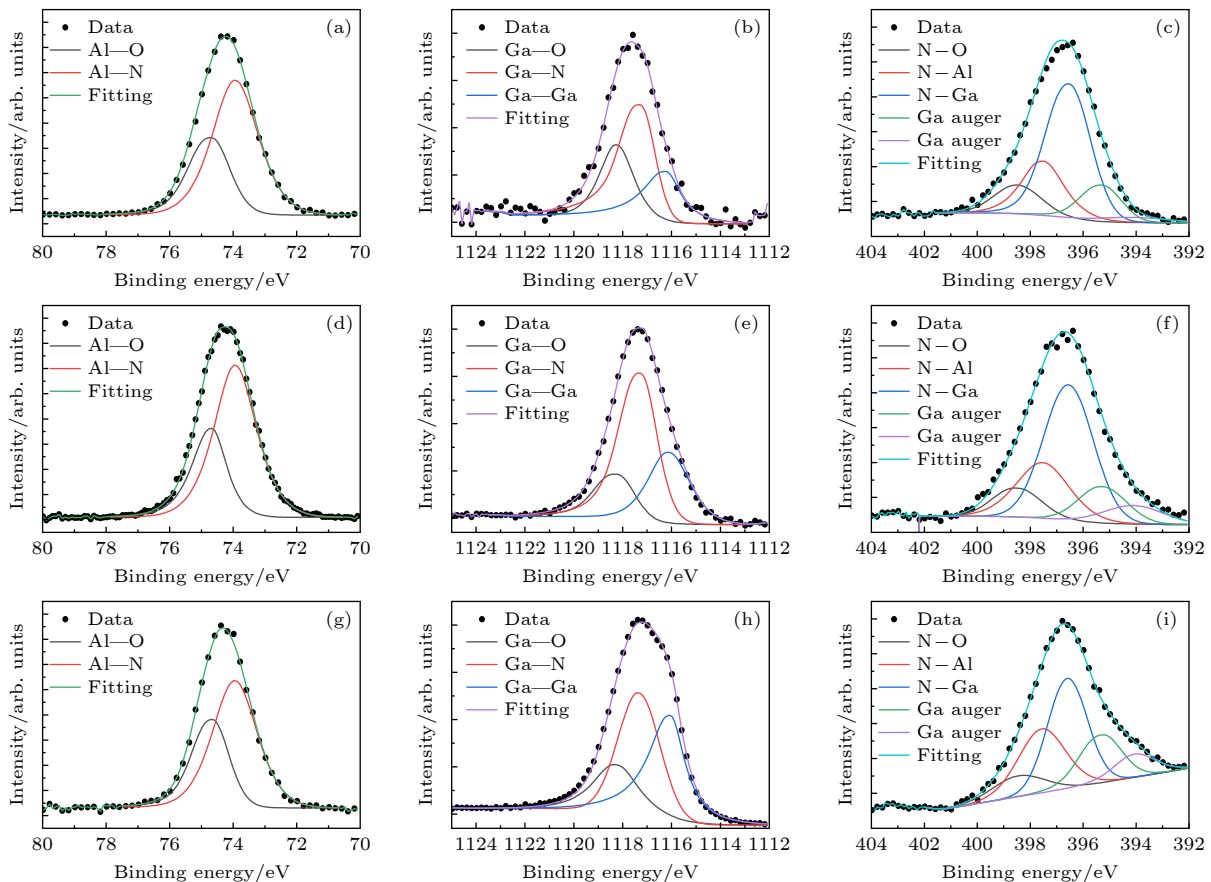


图 5 A3G1 (a)–(c), A1G1 (d)–(f), A1G3 (g)–(i) 的 XPS 谱图 (a), (d), (g) Al 2p; (b), (e), (h) Ga 2p_{3/2}; (c), (f), (i) N 1s

Fig. 5. XPS spectra of A3G1 (a)–(c), A1G1 (d)–(f), A1G3 (g)–(i): (a), (d), (g) Al 2p; (b), (e), (h) Ga 2p_{3/2}; (c), (f), (i) N 1s.

表 1 不同循环比例生长的 AlGaIn 薄膜的元素组成
Table 1. Elemental composition of AlGaIn films grown with different cyclic ratios.

Samples	Al/%	Ga/%	N/%	O/%	C/%
A3G1	37.97	4.21	16.03	38.56	3.32
A1G1	31.89	7.28	20.83	35.18	4.82
A1G3	21.88	17.53	27.7	29.53	3.36

3.2 QDSCs 的组装与表征

对合成的 CdSe QDs 进行 HRTEM 表征, 具体结果如图 6(a) 所示, CdSe QDs 的结晶性很好, 其直径尺寸约为 5 nm, 并且呈现单分散状态. 对 CdSe QDs 进行 PL 光谱测试, 从图 6(b) 可以看到, CdSe QDs 的发射峰位置在 633 nm 附近, 不同制备条件的 CdSe QDs 的发射峰位不同. 本文使用的 CdSe QDs 的发射峰位较大, 说明这个量子点的波长比较小, 可以有较大的吸光范围 [45]. 通过计算可以得出 CdSe QDs 的禁带宽度为 1.96 eV.

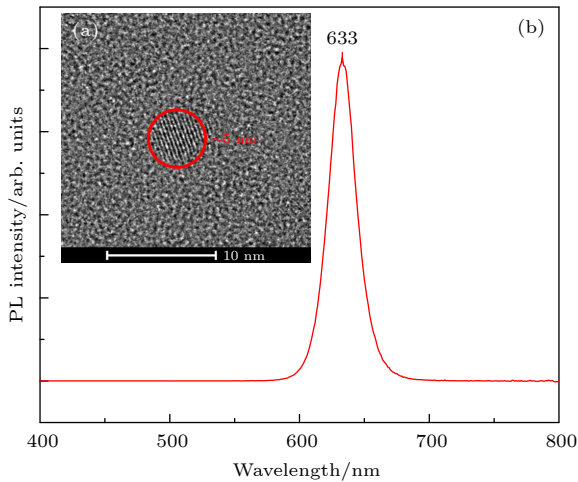


图 6 CdSe QDs 的 HRTEM (a) 和稳态 PL 图 (b)
Fig. 6. HRTEM (a) and steady-state PL maps (b) of CdSe QDs.

将 CdSe QDs 敏化之后, 利用 PEALD 在 QDs 表面进行 AlGaIn 的生长, 生长完成后再进行 ZnS 常规钝化, 其结构示意图如图 7(a) 所示. 这里生长 AlGaIn 薄膜的方法采用 AlN 和 GaN 循环比为 1:1 方式, 考虑到温度对 QDs 和衬底的影响以及前期的生长研究, 初步选择 280 °C 作为电池生长 AlGaIn 的沉积温度, 并分别沉积了不同厚度 (5, 20 和 30 cycles) 的 AlGaIn 薄膜. 另一种结构如图 7(b)

所示, 即在 QDs 上先进行 ZnS 钝化, 再利用 PEALD 进行 AlGaIn 薄膜的生长. 为了和上述结构对比, 分别沉积了相同沉积温度 (280 °C)、不同厚度 (5, 20 和 30 cycles) 的 AlGaIn 薄膜.

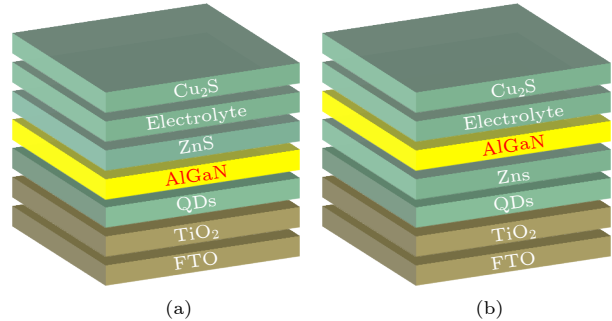


图 7 量子点太阳能电池示意图 (a) AlGaIn/ZnS; (b) ZnS/AlGaIn
Fig. 7. Schematic diagram of QDSCs: (a) AlGaIn/ZnS; (b) ZnS/AlGaIn.

将两种结构电池分别进行组装并进行 $J-V$ 测试, 其结果如图 8 所示, 其中 RC 表示不引入 AlGaIn 薄膜的参比电池. 通过对比表 2 中的测试参数可以看出, 两种 AlGaIn 薄膜插入位置的不同均会引起短路电流密度 (short-circuit current density, J_{sc}) 和 V_{oc} 的变化. 当 AlGaIn 薄膜插入在 CdSe QDs 和 ZnS 钝化层之间时, 也就是 AlGaIn/ZnS 结构, 其 J_{sc} 和 V_{oc} 普遍比 ZnS/AlGaIn 结构要高. 通过对比 AlGaIn/ZnS 结构电池的测试结果可以得到, 沉积 5 和 20 cycles AlGaIn 薄膜相比于参比电池来说, PCE 均有提升. 其中沉积了 5 cycles AlGaIn 的电池效率提升最明显, 由 2.02% 提升至 3.13%. 对比 V_{oc} 可以发现引入 AlGaIn 薄膜的电池与参比电池相差不大, 主要在于 J_{sc} 和 FF 的改变.

表 2 5, 20 和 30 cycles AlGaIn 薄膜不同结构 $J-V$ 测试结果
Table 2. $J-V$ test results for different structures of 5, 20 and 30 cycles AlGaIn films.

Samples	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
5AlGaIn/ZnS	9.3	0.56	60.28	3.13
ZnS/5AlGaIn	7.71	0.53	60.49	2.5
20AlGaIn/ZnS	8.36	0.56	62.69	2.91
ZnS/20AlGaIn	7.9	0.54	56.87	2.44
30AlGaIn/ZnS	6.02	0.51	65.92	2.01
ZnS/30AlGaIn	5.39	0.49	58.81	1.57
RC	6.81	0.51	58.59	2.02

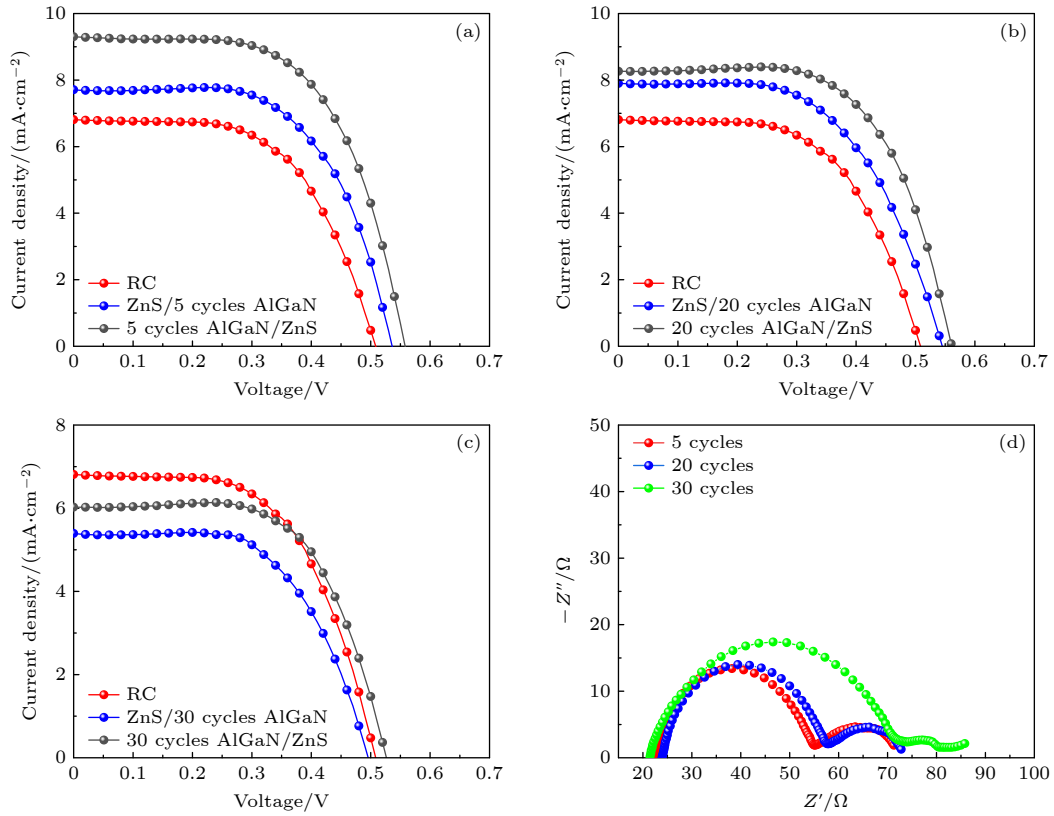


图 8 两种结构下沉积不同周期 AlGaIn 薄膜 QDSCs 的 J - V 曲线 (a) 5 cycles; (b) 20 cycles; (c) 30 cycles. (d) 5, 20, 30 cycles 的 Nyquist 曲线

Fig. 8. J - V curves of QDSCs of AlGaIn thin films with different cycles deposited under two structures: (a) 5 cycles; (b) 20 cycles; (c) 30 cycles. (d) Nyquist curves for 5, 20 and 30 cycles.

为进一步研究影响这一现象的原因, 对不同厚度的 AlGaIn QDSCs 进行电化学阻抗谱测试, 如图 8(d) 所示. 根据文献 [46] 报道构建等效电路, 通过 ZView 软件进行拟合, 可以得到其内部的电荷转移阻抗 ($R_{\text{ct-TiO}_2}$), 如表 3 所列. $R_{\text{ct-TiO}_2}$ 值随着厚度的增大而增大, 阻碍了载流子的输运, 从而影响器件的效率. 从能级上看 AlGaIn 薄膜的价带比 TiO_2 和 CdSe QDs 价带位置高, 这也有利于空穴的传输和抽取. 其次, ZnS 钝化的覆盖率并不高, 所能达到的钝化效果也很有限. 常规方法不能在 TiO_2 的多孔结构中进行高覆盖率的薄膜沉积, 而 ALD 由于其自限制反应特点, 可以在非常复杂的表面进行高均匀性和共形性的薄膜沉积, 可以达到非常理想的覆盖率. 所以也更为有效地对 QDs 表面进行钝化,

并进一步抑制电解液和 QDs 表面的载流子复合.

4 结 论

本文探究了 c 面蓝宝石衬底上 AlGaIn 三元合金的 PEALD 生长, 同时结合 QDSCs 的制备, 研究了 AlGaIn 合金的作用. 结果表明利用 PEALD 技术在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的不同 AlN/GaN 循环比例的 AlGaIn 三元合金与 Al 组分有关, 在高 Al 组分下, 合金薄膜与衬底之间有较好的界面. 由于 PEALD 沉积的样品含氧量较高导致带隙整体偏大, 所以可以通过降低氧含量来减小带隙. 在一定沉积厚度范围内, 利用 PEALD 沉积 AlGaIn 薄膜可以显著提升 CdSe QDSCs 的 PCE. 其中, 沉积 5 cycles AlGaIn 薄膜电池的 PCE 提升较为明显, PCE 可达 3.13%, J_{sc} 高达 $9.30\text{ mA}/\text{cm}^2$. 这说明 PEALD 沉积的 AlGaIn 薄膜可以钝化 QDs 表面, 抑制电解液和 QDs 表面的载流子复合, 为 PEALD 沉积 AlGaIn 三元合金薄膜应用于 QDSCs 修饰界面提供了可能.

表 3 5, 20 和 30 cycles AlGaIn QDSCs 的电化学阻抗谱拟合结果

Table 3. Electrochemical impedance spectrum fitting results for 5, 20 and 30 cycles AlGaIn QDSCs.

Samples cycles	5	20	30
$R_{\text{ct-TiO}_2}/\Omega$	18.93	32.72	41.97

参考文献

- [1] Parkhomenko R G, De Luca O, Kolodziejczyk L, Modin E, Rudolf P, Martínez D, Cunhad L, Knez M 2021 *Dalton. Trans.* **50** 15062
- [2] Zhang X L, Liu Q Y, Liu B D, Yang W J, Li J, Niu P J, Jiang X 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 4319
- [3] Zhang X L, Liu B D, Liu Q Y, Yang W J M, Xiong C, Li J, Jiang X 2017 *Appl. Mater. Interfaces* **9** 2669
- [4] Deminskyi P, Rouf P, Ivanov I G, Pedersen H 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 020926
- [5] Iliopoulos E, Moustakas T D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 295
- [6] Moon Y T, Kim D J, Park J S, Oh J T, Lee J M, Ok Y W, Kim H, Park S J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 599
- [7] Wu J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 5
- [8] Angerer H, Brunner D, Freudenberg F, Ambacher O, Stutzmann M, Höpler R, Körner H J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1504
- [9] Jain S C, Willander M, Narayan J, Overstraeten R V 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 965
- [10] Tonisch K, Buchheim C, Niebelschütz F, Schober A, Gobsch G, Cimalla V, Goldhahn R 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 084516
- [11] Jebalin B K, Shobha R A, Prajoon P, Kumar N M, Nirmal D 2015 *Microelectron. J.* **46** 1387
- [12] Chakroun A, Jaouad A, Bouchilaoun M, Arenas O, Soltani A, Maher H 2017 *Phys. Status Solidi A* **214** 1600836
- [13] Ruterana P, De Saint Jores G, Lafügt M, Omnes F, Bellet-Amalric E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 344
- [14] Yang W X, Zhao Y K, Wu Y Y, Li X F, Xing Z W, Bian L F, Lu S L, Luo M C 2019 *J. Cryst. Growth* **512** 213
- [15] Puurunen R L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 9
- [16] Ozgit C, Donmez I, Alevli M, Biyikli N 2012 *J. Vac. Sci. Technol. A* **30** 01A124
- [17] Liu S J, Zhao G, He Y F, Wei H Y, Li Y, Qiu P, Zheng X H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35382
- [18] Liu S J, He Y F, Wei H Y, Qiu P, Song Y M, An Y L, Zheng X H 2019 *Chin. Phys. B* **28** 026801
- [19] Liu S J, Peng M Z, Hou C X, He Y F, Li M L, Zheng X H 2017 *Nanoscale Res. Lett.* **12** 1
- [20] Qiu P, Wei H Y, An Y, Wu Q, Du W, Jiang Z, Zheng X H 2019 *Ceram. Int.* **46** 5765
- [21] He Y F, Li M L, Liu S J, Wei H Y, Ye H Y, Song Y M, Zheng X H 2019 *Acta Metall. Sin. (English Letters)* **32** 1530
- [22] He Y F, Li M L, Wei H Y, Song Y, Qiu P, Peng M, Zheng X H 2021 *Appl. Surf. Sci.* **566** 150684
- [23] Song Y, He Y F, Li Y, Wei H Y, Qiu P, Huang Q, Zheng X H 2021 *Cryst. Growth Des.* **21** 1778
- [24] Song Y M, Li Y F, He Y F, Wei H Y, Qiu P, Hu X T, Su Z L, Jiang Y, Peng M Z, Zheng X H 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 16866
- [25] Liu S J, Zhao G, He Y F, Li Y F, Wei H Y, Qiu P, Wang X Y, Wang X X, Cheng J D, Peng M Z, Zaera F, Zheng X H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 211601
- [26] Nepal N, Anderson V R, Hite J K, Eddy C R 2015 *Thin Solid Films* **589** 47
- [27] Rouf P, Palisaitis J, Bakhit B, O'Brien N J, Pedersen H 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 13077
- [28] Choi S, Ansari A S, Yun H J, Kim H, Shong B, Choi B J 2020 *J. Alloy. Compd.* **854** 157186
- [29] Ergen O, Gilbert S M, Pham T, Turner S J, Tan M T Z, Worsley M A, Zettl A 2017 *Nat. Mater.* **16** 522
- [30] Wei H Y, Wu J, Qiu P, Liu S, He Y F, Peng M Z, Li D, Meng Q, Zaera F, Zheng X H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25347
- [31] Wei H Y, Qiu P, Peng M Z, Wu Q, Liu S, An Y, He Y F, Song Y M, Zheng X H 2019 *Appl. Surf. Sci.* **476** 608
- [32] Li Y, Wang X X, Wei H Y, Qiu P, He Y F, Song Y M, Duan Z, Shen C T, Peng M Z, Zheng X H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 187702 (in Chinese) [李晔, 王茜茜, 卫会云, 仇鹏, 何茨峰, 宋祎萌, 段彰, 申诚涛, 彭铭曾, 郑新和 2021 物理学报 **70** 187702]
- [33] Zhang Q, Parimoo H, Martel E, Zhao S 2022 *Ecs. J. Solid State Sc.* **11** 116002
- [34] Portillo M C, Hernández S G, Bernal Y P, Velis I M, Cab J V, Alcántara S, Alvarado J 2020 *Opt. Mater.* **108** 110206
- [35] Koo A, Budde F, Ruck B, Trodahl H, Bittar A, Preston A, Zeinert A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 034312
- [36] Choi Y Y, Choi K H, Kim H K 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** J349
- [37] Su L X, Chen S Y, Zhao L Q, Zuo Y Q, Xie J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 211101
- [38] Sun X J, Wu C, Wang Y C, Guo D Y 2022 *J. Vacuum Sci. Technol. B* **40** 012204
- [39] Zhang J, Li S L, Xiong H, Tian W, Li Y, Fang Y Y, Wu Z H, Dai J N, Xu J T, Li X Y, Chen C Q 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 341
- [40] Liang Q, Yang M Q, Zhang J Y, Wang R Z 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 097302 (in Chinese) [梁琦, 杨孟骐, 张京阳, 王如志 2022 物理学报 **71** 097302]
- [41] Feng J H, Tang L D, Liu B W, Xia Y, Wang B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117302 (in Chinese) [冯嘉恒, 唐立丹, 刘邦武, 夏洋, 王冰 2013 物理学报 **62** 117302]
- [42] Motamedi P, Cadien K 2014 *Appl. Surf. Sci.* **315** 104
- [43] Alevli M, Haider A, Kizir S, Leghari S A, Biyikli N 2016 *J. Vac. Sci. Technol. A* **34** 01A137
- [44] Wang Q, Cheng X H, Zheng L, Shen L Y, Li J L, Zhang D L, Qian R, Yu Y H 2017 *RSC Adv.* **7** 11745
- [45] Qu L H, Peng X G 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 2049
- [46] Ren F M, Li S J, He C L 2015 *Sci. China Mater.* **58** 490

Atomic layer deposition of AlGa_N alloy and its application in quantum dot sensitized solar cells^{*}

Liu Heng¹⁾ Li Ye¹⁾ Du Meng-Chao¹⁾ Qiu Peng¹⁾ He Ying-Feng¹⁾
 Song Yi-Meng²⁾ Wei Hui-Yun¹⁾ Zhu Xiao-Li¹⁾ Tian Feng¹⁾
 Peng Ming-Zeng¹⁾ Zheng Xin-He^{1)†}

¹⁾ (*Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science,*

School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

²⁾ (*School of Electronic Information and Electrical Engineering, Huizhou University, Huizhou 516007, China)*

(Received 29 January 2023; revised manuscript received 28 April 2023)

Abstract

The role of plasma-enhanced atomic layer deposition growth of AlGa_N ternary alloys on *c*-planar sapphire substrates and the preparation of quantum dot-sensitized solar cells are explored in this work. The interface between the film and the substrate as well as the band gap of AlGa_N ternary alloys during atomic layer deposition is dependent on Al component. At high Al fraction, there appears a good interface between the AlGa_N alloy film and the substrate, however, the interface becomes rough when the Al fraction is reduced. The AlGa_N alloy prepared by atomic layer deposition has a high band gap, which is related to the oxygen content within the film. Subsequently, CdSe/AlGa_N/ZnS and CdSe/ZnS/AlGa_N structured cells are prepared and analyzed for quantum dot solar cells from AlGa_N films with an AlN/GaN cycle ratio of 1:1. It is found that AlGa_N can modify and passivate quantum dots and TiO₂, which can wrap and protect the structure of TiO₂ and CdSe quantum dot, thus avoiding the recombination of photo-generated carriers. This modification effect is also reflected in the improvement of open-circuit voltage, short-circuit current, filling factor and photovoltaic conversion efficiency of quantum dot solar cells. These factors are discussed in this work, trying to modify carrier transport characteristics of AlGa_N films prepared by atomic layer deposition.

Keywords: AlGa_N, plasma enhanced atomic layer deposition, CdSe quantum dots, solar cell

PACS: 77.84.Bw, 81.15.-z, 73.63.Kv, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.72.20230113

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFA0703700), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52002021), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. FRF-IDRY-20-037).

[†] Corresponding author. E-mail: xinhezhang@ustb.edu.cn

AlGaIn合金的原子层沉积及其在量子点敏化太阳能电池的应用

刘恒 李晔 杜梦超 仇鹏 何荧峰 宋祎萌 卫会云 朱晓丽 田丰 彭铭曾 郑新和

Atomic layer deposition of AlGaIn alloy and its application in quantum dot sensitized solar cells

Liu Heng Li Ye Du Meng-Chao Qiu Peng He Ying-Feng Song Yi-Meng Wei Hui-Yun Zhu Xiao-Li
Tian Feng Peng Ming-Zeng Zheng Xin-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 137701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230113

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230113>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

原子层沉积的超薄InN强化量子点太阳能电池的界面运输

Enhancement of interface transportation for quantum dot solar cells using ultrathin InN by atomic layer deposition

物理学报. 2021, 70(18): 187702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210554>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1, 8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1, 8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene

物理学报. 2021, 70(19): 198403 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586>

扭曲二维结构钝化的钙钛矿太阳能电池

Perovskite solar cells passivated by distorted two-dimensional structure

物理学报. 2019, 68(15): 158802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190306>

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

物理学报. 2019, 68(15): 158807 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>