

p-n 型 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池研究*

陈鸣波^{1,2)†} 崔容强¹⁾ 王亮兴²⁾ 张忠卫²⁾ 陆剑峰²⁾ 池卫英²⁾

¹⁾ 上海交通大学物理系, 上海 200030)

²⁾ 上海空间电源研究所, 上海 200233)

(2003 年 6 月 6 日收到, 2004 年 3 月 23 日收到修改稿)

报道了对 p-n 型 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池的研究结果. 采用低压金属有机物化学气相沉积工艺制备电池样品. 通过对 GaInP₂ 顶电池中场助收集效应的计算机模拟, 提出用 p⁺-p⁻-n⁻-n⁺ 结构取代常用的 p⁺-n 结构, 显著改善了 GaInP₂ 顶电池和 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池的光伏性能, 使其光电转换效率 (*Eff*) 分别达到 14.26% 和 23.82% (AM0, 25°C, 2 × 2cm²).

关键词: 场助收集效应, 镓铟磷, 砷化镓, 叠层太阳能电池

PACC: 0270, 8630, 6855, 8115

1. 引 言

自从 1990 年 Olson 等人提出采用 GaInP₂ 材料作为叠层太阳能电池的顶电池以来^[1], GaInP₂/GaAs 单片叠层太阳能电池的研究倍受重视, 并获得了很大进展. 现已成为高效空间电源的首选目标^[2,3]. GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池中, 已发展了 n-p 结构和 p-n 结构两种类型. n-p 结构表面 n 型有源层的薄层电阻低, p 型基区层少数载流子(电子)扩散长度长, 因此最高转换效率的 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池均采用该结构^[3]. 而 p-n 结构的电池, 也具有独特的优点. 例如在 Ge 衬底上外延生长 GaAs 时易获得非活性 GaAs/Ge 界面^[4]. 很明显, 要获得高效率的 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池, 获得高质量的 GaInP₂ 材料以及优化相应材料质量的器件结构是必须的. 尽管高质量的 GaInP₂ 材料和高效率的 GaInP₂ 顶电池已有许多报道, 但是 GaInP₂ 材料的质量与生长技术密切相关, 如金属有机物化学气相沉积(MOCVD)系统、气源、生长条件等, 这对于刚涉及这一领域的研究者仍然是挑战性的课题.

近 10 年来, 我们开展了 p/n 型 GaAs 基系高效空间太阳能电池的研究, 已获得 21.95% (AM0, 2 × 2cm²) 的高效率, 并已建立 p-n 型 GaAs/Ge 单结太阳

电池生产线, 电池平均效率达 19% (AM0, 2 × 2cm²) 以上. 本文报道的正是近两年来关于 p-n 型 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池方面的研究进展. 工作中采用 p-n 型结构. 其中的关键是高效率的 p-n GaInP₂ 顶电池的研制. 初步研究结果表明, 常规 p⁺-n 结构 GaInP₂ 顶电池的短路电流 *I*_{sc} 和填充因子 *FF* 不够理想, 较文献报道的低. 为了清楚解释该问题, 本文对光照 *I-V* 特性进行了以场助收集效应为基础的数学模拟计算. 结果表明 GaInP₂ 顶电池的 n 型 GaInP₂ 基区层材料质量较差, 其光生载流子的迁移率和寿命乘积 (*μτ*) 为 3 × 10⁻⁸ cm²/V 量级, 即相应的扩散长度约为 0.3 μm, 小于 GaInP₂ 基区层的厚度 (0.5—0.6 μm). 因此, 本文提出用 p⁺-p⁻-n⁻-n⁺ 结构取代 p⁺-n 结构, 以增强光生载流子的场助收集, 从而使 GaInP₂ 顶电池和 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池性能获得了显著改善.

2. 实 验

采用低压 (20kPa) MOCVD 工艺在 n 型 GaAs 衬底上生长 GaInP₂ 顶电池和 GaInP₂/GaAs 叠层太阳能电池样品. MOCVD 设备为 Aixtron 200-4, III 族气源分别为 TMGa, TMAI, TMIIn; V 族气源分别为 AsH₃ 和 PH₃; n 型掺杂剂为 SiH₄; p 型掺杂剂为 DEZn 和

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 ZM200002B01)资助的课题.

† E-mail: chmb@netease.com

CCl₄ 载气为经钼过滤器在线纯化的 H₂. n 型 GaAs 衬底为 Si 掺杂单晶片, 浓度为 1 × 10¹⁸ cm⁻³, 晶向为 (100) 偏向 (110) 2°. 主要后生长工艺包括: 光刻、蒸发、热退火和选择性腐蚀. 正面和背面电极分别为 TiPdAg 和 AuGeNi/Au, 阴影面积约占电池面积 (2 × 2 cm²) 的 3%. 为了形成良好的欧姆接触, 进行适当热退火处理. 采用双层减反射膜 TiO₂/SiO₂, 其厚度分别为 62 和 95 nm.

初步研究阶段, 设计并采用与文献 [2] 相似的 p⁺-n GaInP₂ 顶电池结构. 采用 Spectrolab x-25 型太阳模拟器光源进行太阳电池的光伏性能测试 (AMO, 135.3 mW/cm², 25 °C, 参考电池为 Spectrolab 生产的 GaInP₂/GaAs 叠层电池样品). 采用标定过的 Si 探测器为参考样品, 在 0 V 偏压下进行量子效率 (QE) 测量.

3. 结果与讨论

3.1. p⁺-n GaInP₂ 顶电池

3.1.1. 电池结构与性能

p⁺-n 结构 GaInP₂ 顶电池 (如图 1 所示) 的典型光伏特性曲线由图 2 示出. 其中暗 J_d-V 曲线和光照 J_{ph}-V 曲线分别用虚线和实线表示. 光照时的光伏性能为: 开路电压 V_{oc} = 1.329 V, 短路电流密度 J_{sc} = 13.70 mA/cm², 填充因子 FF = 0.771. 比较 J_{ph}-V 曲线与 J_d-V 曲线, 可以看出, 光照 J_{ph}-V 曲线中包含了明显的分流成分, 而 J_d-V 曲线在线性坐标下则看不出此迹象. 该现象不能用二极管的理想因子或串联、并联电阻损失来解释.

p ⁺ -GaAs		
p ⁺ -AlInP 窗口层	40nm	1×10 ¹⁸ cm
p ⁺ -GaInP ₂ 发射区	100nm	1×10 ¹⁸ cm
n ⁺ -GaInP ₂ 基区	500nm	1×10 ¹⁷ cm
n ⁺ -GaInP ₂ 背场	50nm	1×10 ¹⁸ cm
n ⁺ -GaAs 缓冲层	200nm	1×10 ¹⁸ cm
n ⁺ GaAs 衬底		

图 1 p⁺-n GaInP₂ 顶电池结构示意图

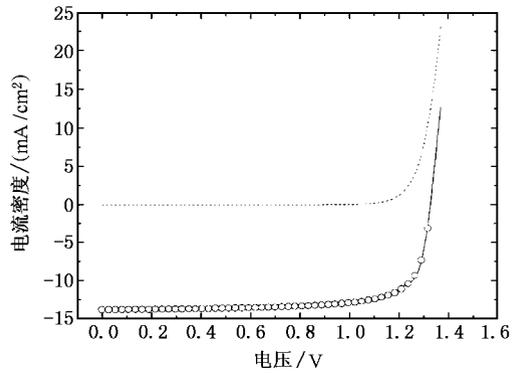


图 2 典型的 p⁺-n 结构 GaInP₂ 顶电池的暗 J_d-V 曲线 (.....) 和光照 J_{ph}-V 曲线 (——), ○ 为光照 J_{ph}-V 曲线的拟合数据

公式来近似^[5]:

$$J_d = J_{01}(\exp(q(V - J_d R_s)/n_1 kT) - 1) + J_{02}(\exp(q(V - J_d R_s)/n_2 kT) - 1) + (V - J_d R_s)R_{sh} \quad (1)$$

其中 q 为电子电荷, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度. 式中包括指数项系数 J₀₁ 和 J₀₂、理想因子 n₁ 和 n₂、串联电阻 R_s 和并联电阻 R_{sh} 等参数. 然而, 对于图 2 所示的光照 J_{ph}-V 曲线, 通常适用的表达式 J_{ph} = J_d - J_{sc} 不再有效, 这是因为光照 J_{ph}-V 曲线与暗 J_d-V 曲线不平行. 说明在这种情况下, 叠加原理不成立, 光生电流 J_{ph} (接近 J_{sc}) 为电压的函数, 它随光吸收区内电场的增强而增加.

3.1.2. 模拟结果

为了理解光生电流随电压的变化关系, 我们根据 Crandall 针对 p-i-n 型氢化非晶硅 (a-Si:H) 太阳电池提出的场助收集效应模型^[6], 对顶电池的光照 J_{ph}-V 曲线进行了计算机模拟. 光电流可表示为

$$J_{ph} = qGl_c(1 - \exp(-L/l_c)), \quad (2)$$

其中 q 为电子电荷, G 为光生载流子产生率, L 为吸收层的厚度. l_c 为收集长度, 其定义为电子漂移长度 (l_n = μ_nτ_nE) 与空穴漂移长度 (l_p = μ_pτ_pE) 之和, 即 l_c = l_n + l_p, 为未知参数. μτ 为吸收层中光生载流子的迁移率和寿命的乘积. 显然, 收集长度 l_c 为电场 E 和电压 V 的函数. 为简单起见, 假设 E 在 n-GaInP₂ 吸收层 (厚度 L = 500 nm, 见图 1) 中均匀分布, 那么 E = (V_i - V)/L, 其中 V_i 为内建电势. 因此, l_c 将随 V 的减小而呈线性增加. 当 V = 0, 即短路条件, 光电流趋于饱和值: J_{ph} = qGL, 这时几乎所有电子空穴对被电场分离, 并在外电路被收集.

对于图 2 所示的暗 J_d-V 曲线, 可以用如下经验

为简化计算,假设 $qGL = J_{sc}(13.70 \text{ mA/cm}^2)$, $V_i = V_{oc}(1.329 \text{ V})$,可得到模拟计算的结果(图2中圆圈表示).可见,模拟结果与光照 $J_{ph}-V$ 曲线相当符合,其中仅用到一个拟合参数 $\mu\tau = 2.93 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$.

上述分析仅考虑了光生载流子的场助收集效应,而实际上,扩散过程在光生载流子收集过程中的作用不可忽视.根据 Einstein 关系 $D = kT\mu/q$ (其中 D 为扩散系数),以及利用上述 $\mu\tau$ 值,可以估算出扩散长度 $l_d = (D\tau)^{1/2}$ 约为 $0.276 \mu\text{m}$,明显低于 GaInP₂ 顶电池基区层的厚度(L),这对于对载流子的扩散收集显然远远不够.此外,所得到的 l_d 值为电子与空穴扩散长度之和,而实际中的少数载流子(空穴)扩散长度将远远小于 l_d 值,与 L 的差距则更大.

可采用耗尽近似方法,对 p^+-n 结 GaInP₂ 空间电荷区宽度 W 进行估算.根据耗尽近似,空间电荷区宽度反比例于 $p-n$ 结约化掺杂浓度的平方根^[7].对于图1所示结构与参数,取 GaInP₂ 材料的介电常数 $\epsilon = 11.4$,则可得到空间电荷区宽度 $W = 0.129 \mu\text{m}$,远远低于 GaInP₂ 吸收层厚度.因此,若使空间电荷区延伸至覆盖整个基底层(500nm),则 GaInP₂ 吸收层的掺杂浓度应从 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 降低到至少 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

3.2. $p^+-p^--n^--n^+$ GaInP₂ 电池

上述模拟结果表明,本工作中所用的 GaInP₂ 材料质量不够好.针对这一现象,为探索更好的器件结构,本文提出采用 $p^+-p^--n^--n^+$ 结构代替 p^+-n 结构以制备 GaInP₂ 顶电池.显然,通过降低结区的掺杂浓度(1)可扩展空间电荷区的宽度,从而增强光生载流子的场助收集(2)可降低 GaInP₂ 吸收层中的缺陷密度,从而增加少数载流子寿命. Katahashi 等人已在 AlGaAs 太阳能电池研究中验证了这一做法.

图3为改进的 $p^+-p^--n^--n^+$ 结构 GaInP₂ 顶电池结构示意图,其中 500 nm 厚的 n^- -GaInP₂ 吸收层为非故意掺杂层,其 n 型背景浓度约为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 量级,100nm 厚的 p^- -GaInP₂ 有源层由 Zn 掺杂形成,浓度为 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,50nm 厚的 p^+ -GaInP₂ 有源层和 40nm 厚的 p^+ -AlInP 窗口层由 C 掺杂形成,浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, n^+ -GaInP BSF 层是 Si 掺杂形成,浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.值得注意的是,采用 Si 代替 Se 作为 n^+

型掺杂剂可减少记忆效应,采用 C 代替 Zn 作为 p^+ 型掺杂剂则可抑制扩散效应.

p^+ -GaAs		
p^+ -AlInP	40nm	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
p^+ -GaInP ₂	50nm	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
p^- -GaInP ₂	100nm	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
n^- -GaInP ₂ 基区	500nm	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
n^+ -GaInP ₂ 背场	50nm	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
n^+ -GaAs 缓冲层	200nm	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
n^+ GaAs 衬底		

图3 $p^+-p^--n^--n^+$ GaInP₂ 顶电池结构示意图

图4为 $p^+-p^--n^--n^+$ 结构的 GaInP₂ 顶电池的光照 $I-V$ 曲线. GaInP₂ 顶电池的转换效率为 14.26% (AM0, 25°C, $2 \times 2 \text{ cm}^2$),光伏参数为 $V_{oc} = 1.364 \text{ V}$, $J_{sc} = 16.5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.857$.显然,此结果与 p^+-n 结构相比有显著改善,外量子效率测试曲线(见图5)进一步证实了短路电流密度的改善.将波长在 370—720nm 范围内的 QE 值加以积分,可得到在 AM0 光谱下 $p^+-p^--n^--n^+$ 结构电池的 $J_{sc} = 15.78 \text{ mA/cm}^2$,而 p^+-n 结构的 $J_{sc} = 13.12 \text{ mA/cm}^2$.

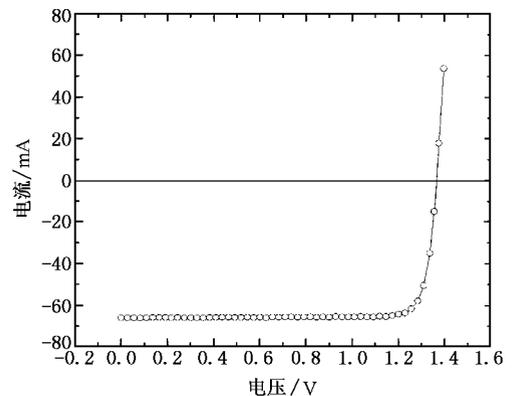


图4 $p^+-p^--n^--n^+$ 结构 GaInP₂ 顶电池的光照 $I-V$ 曲线. 光伏参数为 $V_{oc} = 1.364 \text{ V}$, $J_{sc} = 16.5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.857$, $Eff = 14.26\%$ (AM0, 135.3 mW/cm^2 , 25°C, $2 \times 2 \text{ cm}^2$)

还利用方程(2)对 $p^+-p^--n^--n^+$ 结构的 GaInP₂ 顶电池的 $J_{ph}-V$ 曲线(图3)进行模拟计算,可得到其 $\mu\tau = 5.58 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$, $l_d = 0.381 \mu\text{m}$,即载流子的迁移率和寿命乘积以及扩散长度都得到显著改善.然而,值得注意的是, l_d 值仍然小于 GaInP₂ 吸收层厚

度(0.5 μ m),即仍不能满足光生载流子的扩散收集对其扩散长度的要求.因此,有理由认为,GaInP₂顶电池光伏性能的改善应主要归因于 p⁺-p⁻-n⁻-n⁺ 结构的使用,即场助收集效应的增强.

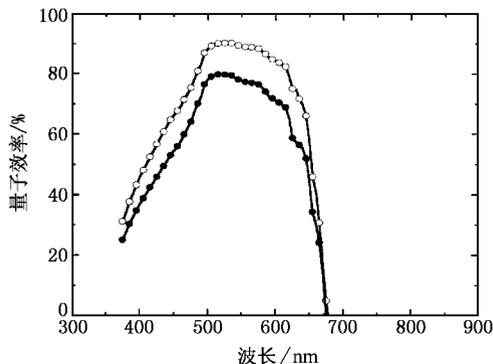


图5 典型的 p⁺-p⁻-n⁻-n⁺ 结构(○)和 p⁺-n 结构(●)的 GaInP₂ 顶电池的外量子效率

3.3. GaInP₂/GaAs 叠层太阳电池

将上述关于顶电池的研究结果应用于叠层太阳电池,进一步研究了 p-n 型 GaInP₂/GaAs 叠层太阳电池.顶电池采用 p⁺-p⁻-n⁻-n⁺ 结构,底电池则采用 p⁺-n 结构.各子电池之间采用 GaAs 隧道结连接,整个电池结构已在文献 [9] 中报道.

图 6 给出 GaInP₂/GaAs 叠层太阳电池的光照 *I-V* 曲线,其转换效率为 23.82% (AM0, 25 $^{\circ}$ C, 2 \times 2 cm²),光伏参数为 $V_{oc} = 2.397$ V, $J_{sc} = 15.65$ mA/cm², $FF = 0.859$.显然,这一结果证实了场助收集效应对 GaInP₂ 顶电池性能的改善起到重要作用.但是与先进的 GaInP₂/GaAs 叠层太阳电池相比,本文的

结果仍存在相当的差距.分析原因可能主要有子电池之间的电流匹配及电池减反射膜等方面的优化问题.

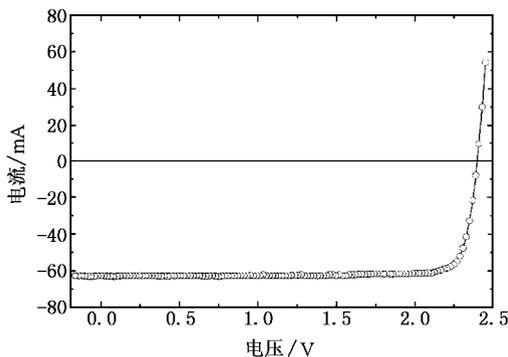


图6 p-n GaInP₂/GaAs 叠层太阳电池光照 *I-V* 曲线 $\eta_{eff} = 23.82\%$ (AM0, 25 $^{\circ}$ C, 2 \times 2 cm²), $V_{oc} = 2.397$ V, $I_{sc} = 62.609$ mA, $FF = 0.859$

4. 结 论

本文研制了 p-n 型 GaInP₂/GaAs 叠层太阳电池.模拟计算了场助收集对 GaInP₂ 顶电池性能的影响.针对 GaInP₂ 材料质量不够理想的条件,提出采用 p⁺-p⁻-n⁻-n⁺ 结构代替 p⁺-n 结构,改进了 GaInP₂ 顶电池的光伏性能,转换效率达到 14.26% (AM0, 25 $^{\circ}$ C, 2 \times 2 cm²).进一步研制得到高效率 GaInP₂/GaAs 叠层太阳电池,转换效率达到 23.82% (AM0, 25 $^{\circ}$ C, 2 \times 2 cm²).

感谢南京电子器件研究所王向武和李肖等同志在 MDCVD 生长方面的帮助.

- [1] Olson J M, Kurtz S R, Kibbler A E and Faine P 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 623
- [2] Bertness K A, Kurtz S R, Freidman D J, Kibbler A E, Kramer C and Olson J M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 989
- [3] Takamoto T, Ikeda E and Kurita H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 381
- [4] Sharps P R, Timmons M L, Yeh Y C M and Chu C L 1994 *Proceeding of the First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (New York: IEEE) p1725
- [5] Archer M D and Hill R 2001 *Clean Electricity from Photovoltaics* (London: Imperial College Press)
- [6] Crandall R S 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 7176

- [7] Sze S M 1969 *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley)
- Ye L X 1984 *Semiconductors Physics* (Beijing: Higher Education Press) p303 (in Chinese) [叶良修 1984 半导体物理学(北京:高等教育出版社)第 303 页]
- [8] Takahashi K, Minagawa Y, Yamada S and Unno T 2001 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **66** 525
- [9] Chen M B, Zhang Z W, Xiang X B, Du W H, Lu J F, Wang L X, Chi W Y, Chang X L, Wang W J and Liao X B 2001 *Proceeding of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (New York: IEEE) p901

p-n GaInP₂/GaAs tandem solar cells^{*}

Chen Ming-Bo^{1,2)} Cui Rong-Qiang¹⁾ Wang Liang-Xing²⁾ Zhang Zhong-Wei²⁾ Lu Jian-Feng²⁾ Chi Wei-Ying²⁾

¹⁾ *Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China*

²⁾ *Shanghai Institute of Space Power Sources, Shanghai 200233, China*

(Received 6 June 2003; revised manuscript received 23 March 2004)

Abstract

This paper reports the study on p-n GaInP₂/GaAs tandem cells. The cell samples were produced by metal-organic chemical vapor deposition at a low gas pressure. In order to optimize the device configuration, numerical modeling has been performed for the impacts of a field-aided collection on the performances of the top cells. On the basis of modeling results, a modified configuration of top cells is introduced, using p⁺-p⁻-n⁻-n⁺ structure instead of p⁺-n structure. This modification has brought about much improved photovoltaic performance of the top and tandem cells, with the conversion efficiency $Eff = 14.26\%$ and 23.82% (AMO, 25 °C, $2 \times 2\text{cm}^2$), respectively.

Keywords: Field-aided collection effect, GaInP₂, GaAs, tandem solar cells

PACC: 0270, 8630, 6855, 8115

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. ZM200002B01).