

基于 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 量子点 太阳电池结构的优化*

姜冰一[†] 郑建邦[‡] 王春锋 郝娟 曹崇德

(西北工业大学理学院应用物理系, 陕西省光信息技术重点实验室, 西安 710072)

(2011年9月8日收到; 2011年12月2日收到修改稿)

基于 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的 P-i-N 量子点太阳电池结构, 根据光学原理和扩散理论建立了光生电流密度与膜层厚度相关的数学模型, 定量分析了量子点层厚度等参数对太阳电池性能的影响, 以期达到提高量子点太阳电池转换效率的目的. 理论模拟表明: 在 i 层厚度取 3000 nm 时, 优化后 P(GaAs) 型、N(ZnSe) 型层薄膜的最佳膜厚为 1541 nm, 78 nm, 并在单一波长下太阳电池转换效率为 20.1%; 同时量子点体积和温度对于量子点太阳电池 $I-V$ 特性也会产生影响, 当量子点体积和温度逐渐增大时, 开路电压呈现减小趋势, 使得转换效率降低.

关键词: 量子点, 优化, 能量转换效率, $I-V$ 特性

PACS: 88.40.jp, 78.67.Hc, 75.40.Mg

1 引言

由于 ZnSe^[1], InAs/GaAs^[2], CdS^[3], CdSe^[4] 等量子点材料具有吸收系数大, 能够进行带间跃迁, 形成子带, 且具有多激子效应等优点, 量子点材料已被看作发展第三代太阳电池的主要研究方向, 对于提高光子转换效率具有很大潜力^[5,6].

ZnSe 属于直接带隙跃迁的半导体材料, 室温带隙为 2.7 eV(460 nm), 具有较大的电子束缚能, 通常有严重的自补偿效应, 只能呈现 N 型. ZnSe 量子点平均粒径为 2—4 nm^[7], 有很大的比表面能, 容易发生团聚堆积, 不利于分散. ZnSe 作为一种 II-VI 族半导体材料, 具有优异的光学性能^[8], 其晶格常数为 5.686×10^{-10} m, 而 InAs 的晶格常数为 6.058×10^{-10} m^[9], GaAs 的晶格常数为 5.681×10^{-10} m, 失配小于 0.5×10^{-10} m, 因此能够形成良好的异质单晶复合结构^[10].

太阳电池效率的提高可以通过材料的选择和器件结构的优化来实现. 另外, 从理论上分析光伏

效应机理和过程、太阳电池的运行特性, 探讨影响光电转换效率的主要因素, 也为获得高转换效率的太阳电池提供了重要途径^[11,12].

Parent 采用 GaAs/ZnSe 结构的太阳电池效率为 4.2%^[13], 而 Aroutiounian 利用 InAs/GaAs 量子点的 P-i-N 结构在全波长范围效率可达到 25%^[14], 因此我们在 GaAs(P)/ZnSe(N) 之间加入 InAs/GaAs 量子点层形成了基于 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的 P-i-N 量子点太阳电池结构.

在理论上对器件厚度做优化设计是获得高性能太阳电池的一个重要途径^[15,16]. 本文中, 我们针对 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的 P-i-N 量子点太阳电池结构, 从电池表面的太阳光通量的光谱分布出发, 计算出薄膜中激子产生率随膜厚的分布, 并根据激子在界面的连续扩散方程以及边界条件得到激子浓度关于薄膜厚度的函数关系, 进而分别求出单层薄膜产生的光生电流密度相对于薄膜厚度的分布曲线, 可以看到存在一个最佳的膜厚使得光生电流密度达到最大. 从而通过每一层薄膜厚度的最优计算, 对该量子点太阳电池转换效率进行理论上的仿

* 西北工业大学基础研究基金 (批准号: JC200820, JC201268) 和西北工业大学研究生创业种子基金 (批准号: Z2011020) 资助的课题.

[†] E-mail: iceone_mail@163.com

[‡] E-mail: zhengjianbang@nwpu.edu.cn

真分析, 这为充分掌握量子点太阳能电池的工作特性, 提高材料的光学吸收效率、电荷的收集效率、电池的光电转换效率、获得高效率量子点太阳能电池提供了理论基础。

2 理论

在 1.5 AM 的太阳光照射条件下, 在电池表面单位面积的太阳光通量的光谱分布为^[14]:

$$F(\lambda) = 3.5 \times 10^{21} \times \lambda^{-4} \times \left[\exp\left(\frac{hc}{kT_s \lambda}\right) - 1 \right]^{-1} \frac{\text{photon}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{m}}, \quad (1)$$

h 为普朗克常数, c 为光速, k 为波尔兹曼常数, T_s 为太阳表面温度约 5670 K^[14], 波长在 470—900 nm 的范围内光通量可以达到 $3.5 \times 10^8 \text{ N}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm})$ 以上. 因此我们选取在这一波长范围内的单一波长下, 对太阳能电池光生电流密度进行理论上的分析, 针对 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的 P-i-N 量子点薄膜太阳能电池结构进行每一层薄膜厚度的最优计算, 并对太阳能电池转换效率进行了理论上的仿真计算。

在由 GaAs 形成的 P 型层中, 利用电子空穴产生率和边界条件通过解稳态少数载流子连续扩散方程而得出剩余电子的浓度, 进而得到在波长为 λ 和光通量为 $F(\lambda)$ 条件下的光生电流密度. 电子空穴产生率为:

$$G_p(x) = \alpha_p(1 - R_p) \cdot F \cdot \exp(-\alpha_p x), \quad (2)$$

式中 α_p 为 P 型材料的吸收系数, R_p 为电池表面的反射系数, F 则为对应波长下的光通量值. 因此剩余电子浓度 $n(x)$ 满足的方程为^[14]:

$$\frac{d^2 n(x)}{dx^2} - \frac{n(x)}{L_n} + \frac{G_p(x)}{D_n} = 0, \quad (3)$$

边界条件为^[17]:

$$n(x_1) = 0, \quad (4)$$

$$D_n \frac{dn(x)}{dx} \Big|_{x=0} = S_n n(0), \quad (5)$$

式中 L_n 和 D_n 为电子的扩散长度和扩散常数, S_n 为 P 型层表面复合速率. x_1 表示 P 型层与 i 层的界面位置. 根据方程 (3)—(5), 我们将 P 型层的厚度作为一个动态变化量, 即用 x 表示, 于是可以得到在一定波长光源的照射下在膜层界面处的光生电流密度为^[14]:

$$j_n(x) = qF \cdot (1 - R_p) \frac{a_n}{a_n^2 - 1} \beta_n \left\{ b_n + a_n \right.$$

$$\left. - \exp\left(-\frac{a_n x}{L_n}\right) \left[(b_n + a_n) \cosh\left(\frac{x}{L_n}\right) + (1 + b_n a_n) \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right) \right] \right\}, \quad (6)$$

其中 $\beta_n = [\cosh(x/L_n) + b_n \sinh(x/L_n)]^{-1}$, $b_n = S_n L_n / D_n$, $a_n = \alpha_p L_n$.

同样, 对于由 ZnSe 量子点材料形成的 N 型层, 我们采用同样的方法在不同的边界条件下也可以得到在薄膜界面处光生电流密度 $j_p(x)$ 的表达式。

对于由 InAs-GaAs 量子点组成的 i 层, 由于量子点材料的吸收带与势垒材料 GaAs 的吸收带没有重叠, 那么对于在 i 区由量子点所产生的光生载流子产生率和由 GaAs 所形成的势垒区域产生的光生载流子产生率分别为:

$$G_D(x) = F \cdot (1 - R_p) \alpha_D \times \exp[-\alpha_D(x - x_1)], \quad (7)$$

$$G_B(x) = F \cdot (1 - R_p) \times \exp[-\alpha_n x_1] (1 - n_D V_D) \alpha_n \times \exp[-\alpha_n(x - x_1)(1 - n_D V_D)], \quad (8)$$

得到 i 区的光生电流密度为^[17,18]:

$$j_i = j_D + j_B = q \int_{x_1}^{x_2} G_D(x) dx + q \int_{x_1}^{x_2} G_B(x) dx, \quad (9)$$

进而可以得到电流密度的数学表达式为:

$$j = j_{sc} - j_{s0} [\exp(qV/kT) - 1], \quad (10)$$

其中 $j_{sc} = f \cdot (j_n + j_p + j_i)$ ^[19] 为短路电流密度, f 为传输因子, $j_{s0} = j_{s1} + j_{s2}$ 为反向饱和电流密度, 由在耗尽层边缘的少数载流子产生的暗电流 j_{s1} 和 i 区域的热激子产生的 j_{s2} 组成, T 为外界环境的温度. 对于暗电流通常为:

$$j_{s1} = A \exp(-E_{gB}/\nu kT), \quad (11)$$

其中 $A = qN_C N_V \left(\frac{D_P}{N_D L_P} + \frac{D_n}{N_A L_n} \right)$, E_{gB} 为 GaAs 的禁带宽度, ν 为理想因子. N_C 和 N_V 为 GaAs 导带和价带的有效态密度, 由 $n_i = (N_C N_V)^{1/2} \cdot \exp(-E_{gB}/2kT)$ 可计算出 $N_C N_V$, $n_i = 1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 为 GaAs 的本征载流子浓度^[20]. N_D 和 N_A 为 N 型和 P 型中施主和受主的浓度.

由热激子产生的电流 j_{s2} 为:

$$j_{s2} = A_{\text{eff}} \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}}{\nu kT}\right), \quad (12)$$

其中 $A_{\text{eff}} = q \times (4\pi n^2 kT/c^2 h^3) \times E_{\text{eff}}^2$ ^[17], n 为 i 区域中的平均折射率, $E_{\text{eff}} = (1 - n_D V_D) E_{gB} +$

$n_D V_D E_{gD}$, E_{gD} 为量子点的禁带宽度, n_D , V_D 分别为量子点的体密度和体积.

根据以上关系, 通过对 $(j \times V)$ 中的 V 求导, 得到当 $(j \times V)$ 最大时对应的 V 值, 进而得到 $(j \times V)_{\max}$. 可以计算得到电池的填充因子为:

$$FF = (j \times V)_{\max} / (j_{sc} \times V_{oc}). \quad (13)$$

因此对于入射光功率为 P_{in} 时, 当太阳能电池输出最大功率时所对应的能量转换效率为:

$$\eta = \frac{(j \times V)_{\max}}{P_{in}} = (j_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_{in}. \quad (14)$$

3 模拟与分析

利用以上的理论公式, 我们对 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的 P-i-N 结构量子点薄膜太阳能电池进行了仿真计算, 计算所用数据参数如表 1 所示 [14].

表 1 相关计算参数

参数	单位	数值
S_n	cm/s	6×10^3
S_p	cm/s	6×10^3
L_n	μm	2
L_p	μm	3
D_n	cm^2/s	200
D_p	cm^2/s	10
n_D	cm^{-3}	1.7×10^{17}
V_D	cm^3	1.77×10^{-18}
N_D	cm^{-3}	1.7×10^{17}
N_A	cm^{-3}	1.4×10^{18}
E_{gB}	eV	1.4
E_{gD}	eV	0.95
R_p		0.1
ν		1.2
f		1
$\alpha_p(\text{GaAs})^{[21]}$	cm^{-1}	1×10^3
$\alpha_n(\text{ZnSe})^{[22]}$	cm^{-1}	3.0×10^3
$\alpha_D(\text{InAs-GaAs})^{[2]}$	cm^{-1}	1×10^4

我们首先由 P 层的光生电流密度与膜厚的关系式 (6) 模拟得到了如图 1 所示的结果. 由图 1 可知, 在 P 型层中产生的电流密度达到最大 37.49 mA/cm^2 时对应的最佳膜厚为 1541 nm . 这相比选取 P 型层厚度为 $800 \text{ nm}^{[14]}$ 处的光生电流密

度要大.

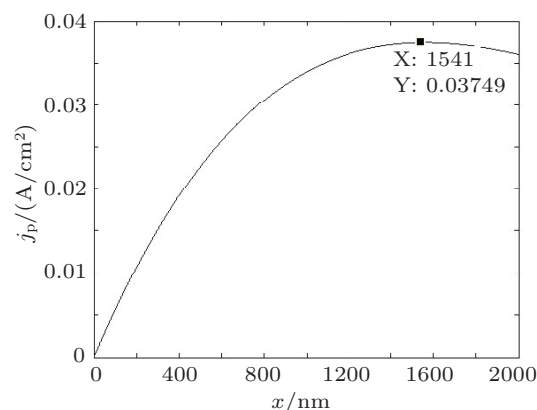


图 1 P 型层光电流密度随膜厚的分布

在取 i 层的厚度为 $3000 \text{ nm}^{[14]}$ 的基础上, 我们又对 N 型层的厚度进行了优化, 结果如图 2 所示. 可以看到在薄膜中 4619 nm 处的光生电流密度最大为 1.375 mA/cm^2 , 由此可以得到 N 型层优化后的膜厚为 78 nm .

对经过厚度优化后的 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe P-i-N 结构的量子点薄膜太阳能电池, 由公式 (10) 可得其 J - V 曲线如图 3 所示. 由图可知, 其短路电流密度为 0.057 A/cm^2 , 开路电压为 0.5077 V , 同时也可以看到深色的矩形面积表示的太阳能电池在工作过程中的最大输出功率密度为 23.31 mW/cm^2 , 因此得到其填充因子为 80.55% , 在入射光 (1.5 AM 条件下) 功率密度为 116 mW/cm^2 时 [14], 理论上所能达到的最高转换效率为 20.1% .

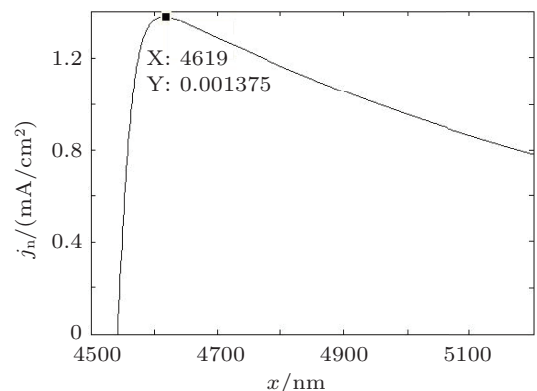


图 2 N 型层光电流密度随膜厚的分布

对于量子点材料, 由于量子点的尺寸大小对其带隙会产生影响, 进而又会对电池的反向饱和电流产生影响. 我们对 i 层中的 InAs-GaAs 量子点的体积从 $1.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$ 变化到 $1.85 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$,

每隔 0.05×10^{-18} 取一个点来观察量子点尺寸的影响, 结果如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 随着量子点体积的增大, 有效带宽在逐渐减小, 反向饱和电流密度在增大.

同时我们模拟了对于不同体积大小的量子点对电池 $I-V$ 特性的影响, 如图 5 所示. 可以看出, 对开路电压的影响不到 0.01 V. 但是随着体积的增大, 开路电压呈现减小的趋势. 这是由于量子点体积的变化对反向饱和电流的影响, 导致了量子点体积主要对开路电压产生影响, 但是由于量子点体积的变化很小, 所以无论是对有效禁带、反向饱和电流密度还是开路电压的影响都很微弱. 图 5 中的内图是对这一微弱变化进行了局部区域 (箭头所示) 的放大图.

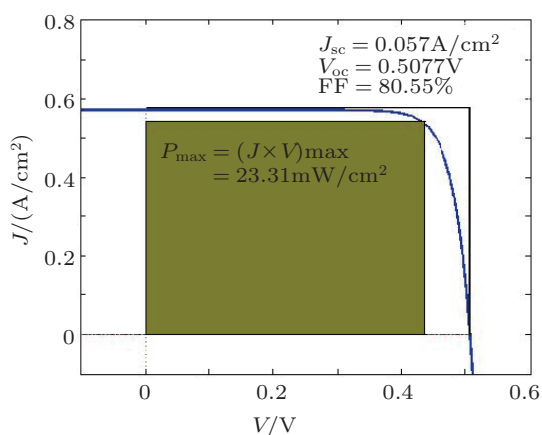


图 3 优化后太阳能电池 $J-V$ 曲线

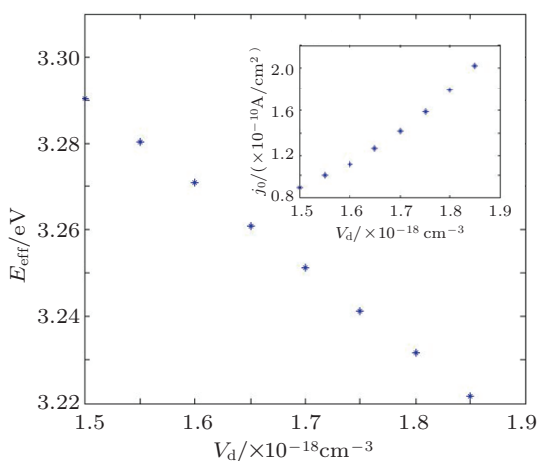


图 4 量子点体积对有效禁带及反向饱和电流密度的影响

由于温度的变化会对太阳能电池的 $I-V$ 特性产生影响, 为了解温度对器件性能的影响程度, 我们

又通过模拟温度的改变来观察太阳能电池 $J-V$ 曲线的变化规律, 结果如图 6 所示. 可以看到, 随着外界环境温度的不断升高, 对电池短路电流几乎没有影响; 当温度在 300—310 K 之间变化时, 开路电压的减小量也很少, 对电池转换效率并不会造成太大的影响, 而在 310—320 K 之间时, 开路电压的减小量很大, 而且开路电压随着温度的升高总体呈减小趋势, 因此也会使得太阳能电池转换效率降低.

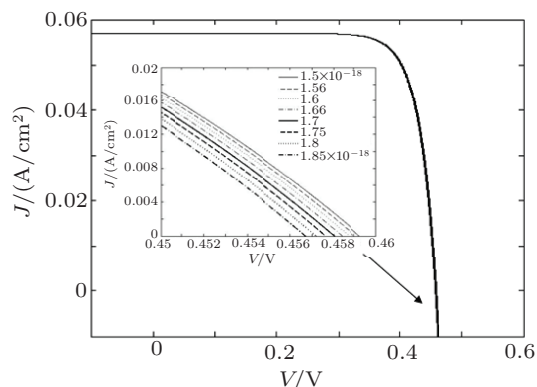


图 5 量子点体积对 $J-V$ 曲线的影响

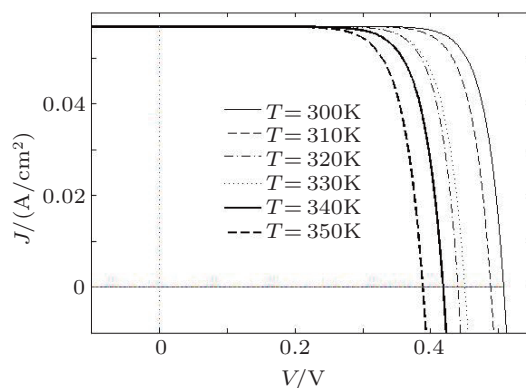


图 6 温度对 $J-V$ 曲线的影响

4 结论

基于对 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的 P-i-N 结构的量子点薄膜太阳能电池的仿真计算, 通过对 P 型层和 N 型层薄膜厚度的优化, 得到了在 P 层膜厚为 1541 nm, N 层膜厚为 78 nm, i 层膜厚取 3000 nm 时, 在入射光 (1.5 AM 条件下) 功率密度为 116 mW/cm^2 时^[14], 该 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的量子点薄膜太阳能电池理论上所能达到的最高转换效率为 20.1%, 填充因子为 80.55%. 这相比于 Aroutiounian^[14] 采用厚度未经优化 GaAs/InAs-GaAs/GaAs 在全光谱范围内的 P-i-N 结构太阳

电池, 我们采用经过厚度优化后 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 的结构即使在单一波长下, 也有较高的转换效率.

同时仿真结果也表明量子点体积和温度对于

太阳能电池 I - V 特性会产生影响, 即随着量子点体积的增大、温度的升高开路电压会减小, 导致转换效率的降低.

- [1] Pejova B, Tanusevski A, Grozdanov I 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 4785
- [2] Hu W G, Inoue T, Kojima O, Kita T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193106
- [3] Lin S C, Lee Y L, Chang C H, Shen Y J, Yang Y M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 143517
- [4] Brown P, Kamat P V 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 8890
- [5] Luque A, Marti A, Arthur Nozik J 2007 *MRS Bulletin* **32** 236
- [6] Popescu V, Bester G, Hanna C M, Norman A G, Zunger A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205321
- [7] Pejova B 2010 *Mater. Chem. Phys.* **119** 367
- [8] Murali K R, Austine A, Trivedi D C 2005 *Mater. Lett.* **59** 2621
- [9] Liu Y M, Yu C Y, Yang H B, Huang Y Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5023 (in Chinese) [刘玉敏, 俞重远, 杨红波, 黄永箴 2006 物理学报 **55** 5023]
- [10] Hsu C T, Lin Y. J, Su Y K, Yokoyama M 1992 *J. Cryst. Growth* **125** 420
- [11] O.Sylvester-Hvid K 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 2618
- [12] Feng W, Gao Z K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2567 (in Chinese) [封伟, 高中扩 2008 物理学报 **57** 2567]
- [13] Parent D W, Rodriguez A, Ayers J E, Jain F C 2003 *Solar Cells Solid-State Electronic* **47** 595
- [14] Aroutiounian V, Petrosyan S, Khachatryan A, Touryan K 2001 *J. Appl. Lett.* **89** 2268
- [15] Ren J, Zheng J B, Zhao J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2868 (in Chinese) [任驹, 郑建邦, 赵建林 2007 物理学报 **56** 2868]
- [16] Peumans P 2004 *Ph. D. Dissertation* (Princeton: Princeton University) 135
- [17] Henry C H 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 4494
- [18] Kiess H, Rehwald W 1995 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **38** 45
- [19] Paxman M, Nelson J, Connolly J, Barnham K W J, Foxon C T, Roberts J S 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 614
- [20] Shockley W 1950 *pn Junction the Shockley Model* (Canada: Web-Materials Press) 1
- [21] Casey H C, Sell D D, Wecht K W 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 250
- [22] Etcheberry A., Etman M, Fotouhi B, Gautron J, Sculfort J L, Lemasson P 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 8867

Optimization of quantum dot solar cells based on structures of GaAs/InAs-GaAs/ZnSe*

Jiang Bing-Yi[†] Zheng Jian-Bang[‡] Wang Chun-Feng Hao Juan Cao Chong-De

(Shaanxi Key Laboratory of Optical Information Technology, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 8 September 2011; revised manuscript received 2 December 2011)

Abstract

Based on the structures of GaAs/InAs-GaAs/ZnSe P-i-N quantum dot solar cells, according to the optical principle and diffusion theory, mathematic model describing the relationship between photogenerated electron current density and thickness of layer is proposed, and the effect of the quantum dot layer on the characteristics of solar cell is analyzed quantitatively for improving the power conversion efficiency of quantum dot solar cells. Simulations show that the optimal thicknesses of P(GaAs) and N(ZnSe) are 1541 nm and 78 nm respectively when the i layer thickness is 3000 nm, and the power conversion efficiency of solar cell is 20.1% at a single wavelength; At the same time, the volume of quantum dot and the temperature affect I - V property of quantum dot solar cell, and the value of open voltage reduces with the increase of the volume of quantum dot and temperature, so that the power conversion efficiency will be reduced.

Keywords: quantum dot, optimal, power conversion efficiency, I - V properties

PACS: 88.40.jp, 78.67.Hc, 75.40.Mg

* Project supported by Northwestern Polytechnical University Foundation for Fundamental Research (Grant Nos. JC200820, JC201268), and Graduate Starting Seed Fund of Northwestern Polytechnical University (Grant No. Z2011020).

[†] E-mail: iceone_mail@163.com

[‡] E-mail: zhengjianbang@nwpu.edu.cn