

# 1 eV 吸收带边 GaInAs/GaNAs 超晶格太阳能电池的阱层设计\*

王海啸<sup>1)2)</sup> 郑新和<sup>1)†</sup> 吴渊渊<sup>1)2)</sup> 甘兴源<sup>1)2)</sup> 王乃明<sup>1)</sup> 杨辉<sup>1)</sup>

1) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 纳米器件与应用重点实验室, 苏州 215123)

2) (中国科学院大学, 北京 100080)

(2013年5月16日收到; 2013年8月15日收到修改稿)

使用 In, N 分离的 GaInAs/GaNAs 超晶格作为有源区是实现高质量 1eV 带隙 GaInNAs 基太阳能电池的重要方案之一. 为在实验上生长出高质量相应吸收带边的超晶格结构, 本文采用计算超晶格电子态常用的 Kronig-Penney 模型比较了不同阱层材料选择下, 吸收带边为 1 eV 的 GaInAs/GaNAs 超晶格相关参数的对应关系以及超晶格应变状态. 结果表明: GaNAs 与 GaInAs 作为超晶格阱层材料在实现 1 eV 的吸收带边时具有不同的考虑和要求; 在固定 1 eV 的吸收带边时, GaNAs 材料作为阱层可获得较好的超晶格应变补偿, 将有利于生长高质量且充分吸收的太阳能电池有源区.

**关键词:** GaInAs/GaNAs 超晶格, Kronig-Penney 模型, 太阳能电池

**PACS:** 88.40.H-, 73.21.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.62.218801

## 1 引言

四元化合物半导体 GaInNAs 自 1996 年被发展成一种非常适宜用作长波长 (0.9—1.55  $\mu\text{m}$ , 能量为 0.8—1.4 eV) 激光器的材料以来<sup>[1]</sup>, 人们就在这一波段探索其在半导体器件中的潜在应用. 在太阳能电池方面, 计算表明了利用带隙为 1 eV 的子电池代替常规 GaInP/GaAs/Ge 三结电池中的 Ge 电池是提升电池转换效率的重要方案之一<sup>[2]</sup>. 同时, Ge 衬底上包含 1 eV 且又能实现晶格匹配、带隙可调控的四结以上太阳能电池是未来高效率电池的重要研究方向<sup>[3]</sup>. 因此, 具有与 GaAs 和 Ge 衬底晶格匹配且带隙可调控至 1 eV 的  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  ( $x \sim 3y$ ) 便备受人们的关注.

然而, GaInNAs 在材料生长上由于 In 和 N 组元共存时会出现一系列问题, 如会导致应变和成分起伏<sup>[4,5]</sup>. 这些问题造成了较短载流子寿命和低的迁移率, 使得材料的品质一直未能获得突破. 对此, 研

究人员提出使用 In 和 N 空间分离的 GaInAs/GaNAs 超晶格结构来解决这一问题<sup>[6,7]</sup>. 实验上, Tomoyuki 等<sup>[6]</sup> 最早使用金属有机物气相沉积技术生长出  $\text{Ga}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{As}/\text{GaN}_{0.004}\text{As}_{0.996}$  短周期超晶格结构; Hong 等<sup>[7,8]</sup> 则利用气态源分子束外延技术生长出应变超晶格  $\text{Ga}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{As}/\text{GaN}_{0.03}\text{As}_{0.97}$  结构, 该种超晶格在室温下的光致发光强度是对应 GaInNAs 体材料的 3 倍, 材料质量大大提高. 在器件应用方面, Wu 等<sup>[9-11]</sup> 将吸收带边为 1.2 eV 的  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{GaN}_{0.003}\text{As}_{0.997}$  多量子阱结构作为太阳能电池的有源区, 获得了 4.3% 的转换效率.

虽然 GaInAs/GaNAs 超晶格的研究已经取得了一些令人可喜的结果, 但是针对 GaInAs/GaNAs 超晶格的吸收带边及阱层材料、组分的选择等问题尚未见到相关的研究报道. 在前项工作中, 我们已经通过计算证实吸收带边为 1 eV 的 GaInAs/GaNAs 超晶格替代 GaInNAs 体材料的可行性<sup>[12]</sup>. 然而对实际的超晶格太阳能电池而言, 作为电池有

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61274134) 和苏州市国际合作项目 (批准号: SH201215) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xhzheng2009@sinano.ac.cn

源区的超晶格的吸收厚度、阱层与垒层材料之间的失配等因素将直接影响电池的效率<sup>[13]</sup>;因此,在不同阱层材料及其组分、厚度下,我们将通过计算比较分析 1 eV 吸收带边 GaInAs/GaNAs 超晶格的所需参数,为 GaInAs/GaNAs 超晶格的实际生长提供理论参考.

## 2 超晶格及 Kronig-Penney 模型

超晶格最早是在 1969 年由 Esaki 和 Tsu<sup>[14]</sup> 提出的,概念上是由多个厚度为  $d_A$  的阱层材料 A 和厚度为  $d_B$  的垒层材料 B (垒层高度为  $V_0$ ,下同) 作为一个基本单元而形成的周期结构,周期长度为  $d = d_A + d_B$ . 周期势场则可表示为

$$V(z) = \begin{cases} 0, & nd - d_A < z < nd, \\ V_0, & nd < z < nd + d_B, \end{cases} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (1)$$

超晶格的基本结构如图 1 所示.

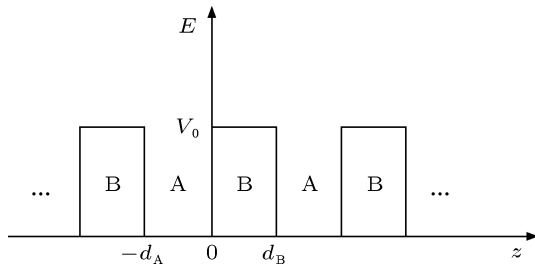


图 1 超晶格结构示意图

与多量子阱不同的是,超晶格的垒层厚度较薄,阱中量子化的孤立能级将相互耦合,形成具有一定能量范围的能带,这种由于能级展宽所形成的能带称为微带,根据微带的数目自阱底向上分别称为第 1, 第 2, ..., 第  $n$  微带.因此,我们所计算超晶格的吸收带边由三部分构成,即导带第 1 微带带底的能量值,价带第 1 微带带底的能量值和窄带材料 (图中为材料 A) 的吸收带边能量值.  $k_A$  和  $k_B$  则是电子在材料 A, B 内运动的波矢,具体表达式为

$$k_A = \sqrt{\frac{2m_A^*}{\hbar^2}E}, \quad k_B = \sqrt{\frac{2m_B^*}{\hbar^2}(E - V_0)}, \quad (2)$$

式中  $m_A^*$  和  $m_B^*$  是材料 A 和材料 B 导带电子的有效质量,针对微带带边能量值,我们采用了计算超晶格电子态常用的 Kronig-Penney 模型<sup>[15]</sup>,它可以用下列式子来描述:

$$\cos(qd) = \cos(k_A d_A) \cos(k_B d_B) - \frac{k_A^2 + k_B^2}{2k_A k_B} \sin(k_A d_A) \sin(k_B d_B), \quad (3)$$

通过求解上述方程我们能够得到超晶格各条微带的带边能量值,继而得到超晶格吸收带边的能量值.

## 3 计算结果及分析

在计算 1 eV 吸收带边 GaInAs/GaNAs 超晶格前,我们需要先确定这两种三元化合物半导体的各项参数.对传统三元化合物半导体 (包括 GaNAs 和 GaInAs 材料) 而言,带隙  $E_g$  总是可以通过下式进行表示<sup>[16]</sup>:

$$E_g^{A,B1-x} = xE_g^A + (1-x)E_g^B - bx(1-x), \quad (4)$$

其中  $b$  为能带弯曲系数,一般为常数.对 GaInAs 来说,  $b = 0.555$  eV<sup>[17]</sup>;对 GaNAs 来说,由于 N 的加入会在 GaAs 的导带形成局域态,能带弯曲系数将受到 N 组分的影响.当 N 组分在 5% 以内时,能带弯曲系数与组分大致关系可用下面的经验式子表示<sup>[16]</sup>:

$$b(x) = 7.5 + 21.1e^{-x/0.026} + 15.9e^{-x/0.33}, \quad (5)$$

在计算中我们所采用的半导体材料参数如表 1 所示.

表 1 计算中涉及参数

	GaAs	InAs	GaN
$E_g/\text{eV}$	1.424	0.36	3.2
$m_c^*/m_0$	0.067	0.023	0.22
$m_{hh}^*/m_0$	0.5	0.4	0.8

根据 (4) 式及以上参数即可计算出 GaNAs 与 GaInAs 两种材料的带隙值与组分的关系.计算表明:当 N 组分在 3.7% 左右, In 组分在 29% 左右时,对应的 GaNAs、GaInAs 材料带隙为 1 eV.考虑到 GaInAs/GaNAs 所形成的异质结构类型尚无定论,我们暂时认定其异质结构为 I 型,导带与价带的带阶比为 4:6.

同时,鉴于 1 eV 吸收带边 GaInAs/GaNAs 超晶格在太阳能电池中的实际应用背景,我们将尽量减小两种材料之间的应变失配,并增加超晶格吸收厚度.因此,我们首先选取 N 组分为 4% 的 GaN<sub>0.04</sub>As<sub>0.96</sub> 作为阱层,并设其厚度为 5 nm 及 10 nm,计算在 1 eV 吸收带边的条件下, GaInAs/GaNAs 超晶格垒层中 In 组分与垒层厚度的对应关系 (图 2).从图中可以发现,当阱层变宽 (从 5 nm 变成 10 nm) 时,为维持 1 eV 的吸收

带边, 垒层厚度的增加趋势更加明显, 这显然将有利于获得更为充分吸收太阳光且界面较少的有源区.

另外, 我们也讨论  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x \leq 0.2$ ),  $\text{GaN}_{0.04}\text{As}_{0.96}$  与  $\text{GaAs}$  的失配度 (图 3). 图 3 显示了作为阱层的  $\text{GaN}_{0.04}\text{As}_{0.96}$  与  $\text{GaAs}$  的失配度约为  $-0.8\%$ , 而此时作为垒层的  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x \leq 0.2$ ) 的应变失配度也在  $1.5\%$  以内, 应变处于可补偿的范围之内. 由此, 我们认为这种以  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $x \leq 0.2$ ) 为垒层、 $\text{GaN}_{0.04}\text{As}_{0.96}$  为阱层的设计将有利于获得厚的吸收区, 进而可以提高太阳能电池的量子效率.

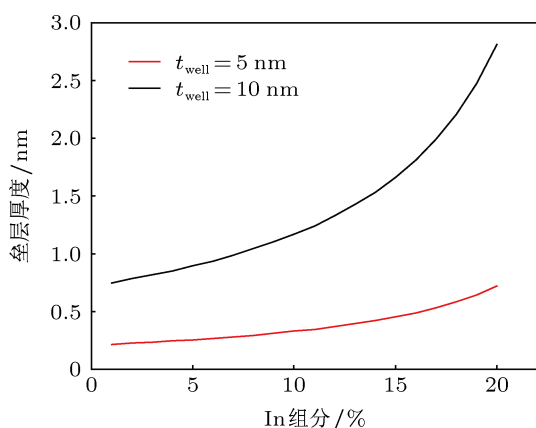


图 2 In 组分和垒层厚度的等值曲线

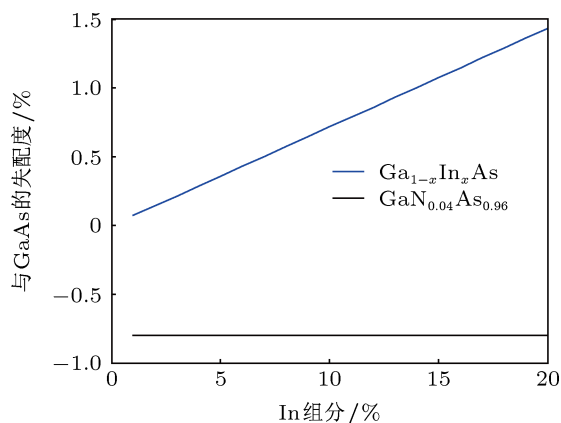


图 3 GaInAs 作垒层时, 材料与 GaAs 失配度

作为对照, 我们也选取 In 组分为 30% 的  $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}$  作为阱层, 并同样设其厚度为 5 nm 及 10 nm, 计算在 1 eV 吸收带边下,  $\text{GaInAs}/\text{GaNAs}$  超晶格垒层中 N 组分与垒层厚度的对应关系 (图 4). 从图中可以发现, 在一定 N 组分的范围内,  $\text{GaNAs}$  作为超晶格的垒层材料也可使超晶格实现 1eV 的吸收带边; 对比图 2 和图 4, 这两图呈现出相同的趋势: 当垒层材料的组分增加时, 垒层材料的厚度也

需要相应增加; 在相同的垒层材料的组分下, 阱层材料的厚度越厚所需垒层材料的厚度也要越厚. 因此, 在保证材料未弛豫的条件下, 若要获得厚的吸收层, 超晶格的阱层与垒层应同时增加其厚度维持 1 eV 的吸收带边.

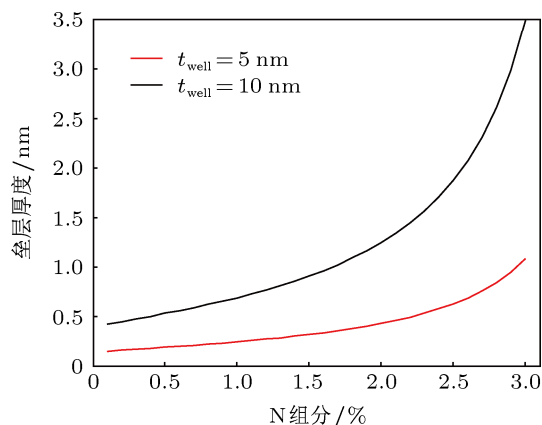


图 4 N 组分和垒层厚度的等值曲线

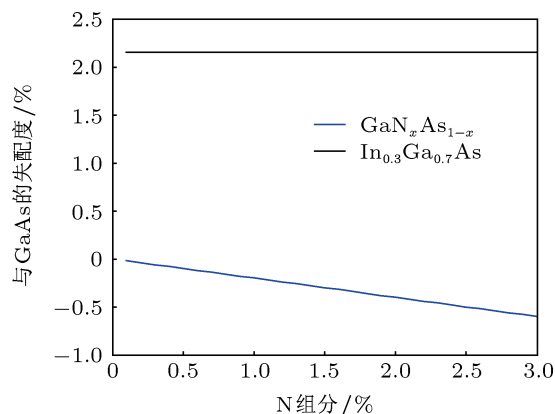


图 5 GaNAs 作垒层时, 材料与 GaAs 的失配度

更进一步地, 我们也计算了  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  ( $x \leq 0.3$ ),  $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}$  与  $\text{GaAs}$  的失配度 (图 5). 比较图 3 和图 5,  $\text{GaNAs}$  均是处于正失配, 而  $\text{InGaAs}$  则均为负失配, 而当  $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}$  作超晶格的阱层时,  $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}$  与  $\text{GaAs}$  失配度已经达到了  $2.2\%$ , 应变失配大至几乎不能通过  $\text{GaNAs}$  进行应变补偿. 所以, 从实际材料生长角度来讲,  $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}$  作为具有 1 eV 吸收带边的  $\text{GaInAs}/\text{GaNAs}$  超晶格阱层材料时, 将存在较大的应变失配, 最终影响超晶格作为有源区对吸收厚度且高质量的要求; 相比较之下, 由  $\text{GaN}_{0.04}\text{As}_{0.96}$  作阱层的  $\text{GaInAs}/\text{GaNAs}$  超晶格因材料失配度较小, 同时满足应变补偿条件, 这无疑将大大地降低了  $\text{GaInAs}/\text{GaNAs}$  超晶格的生长难度, 也为下一步在实验上生长出高质量 1 eV 吸收带边的  $\text{GaInAs}/\text{GaNAs}$  超晶格提供了生长依据.

## 4 结论

利用 Kronig-Penney 模型计算比较了 GaNAs 与 GaInAs 作为超晶格阱层材料时, 实现 1 eV 吸收带边相关参数的对应关系以及超晶格的应变状态. 计算结果表明, GaNAs 与 GaInAs 作为超晶格

阱层材料均可实现 1 eV 吸收带边 GaInAs/GaNAs 超晶格结构. 另外, GaN<sub>0.04</sub>As<sub>0.96</sub> 作为阱层时与 GaAs 具有较小的失配度, 同时也可与 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As ( $x \leq 0.3$ ) 形成超晶格结构时进行应变补偿, 相较于 Ga<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>As 材料作为阱层更有利于获得高质量且较厚的 GaInAs/GaNAs 超晶格有源区.

- 
- [1] Kondow M, Uomi K, Niwa A, Kitatani T, Watahiki S, Yazawa Y 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 1273
- [2] Kurtz S R, Myers D, Olson J M 1997 *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, 29 Sep-3 Oct 1997*, p 875
- [3] Zhao J, Zeng Y P 2011 *Physics* **4** 233 (in Chinese) [赵杰, 曾一平 2011 物理 **4** 233]
- [4] Kong X, Trampert A, Tournie E, Ploog K H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 171901
- [5] Oshima R, Huang J, Miyashita N, Matsubara K, Okada Y, Ponce F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 191907
- [6] Miyamoto T, Sato S, Pan Z, Schlenker D, Koyama F, Iga K 1998 *J. Cryst Growth.* **195** 421
- [7] Hong Y G, Tu C W, Ahrenkiel R K 2001 *J Cryst Growth.* **227-228** 536
- [8] Hong Y G, Egorov A Y, Tu C W 2002 *J. Vac. Sci. Technol B* **20** 1163
- [9] Wu P H, Su Y K, Yen C T, Hong H F, Chu K Y, Chen Y R 2007 *Semicond Sci. Tech.* **22** 549
- [10] Wu P H, Su Y K, Chen I L, Chiou C H, Hsu J T, Chen W R 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L647
- [11] Wu P H, Su Y K, Chen I L, Chiou C H, Hsu J T, Chen W R 2007 *Physica Status Solidi (c)* **4** 2854
- [12] Wang H X, Zheng X H, Wen Y, Wu Y Y, Gan X Y, Wang N M, Yang H 2013 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **43** 930 (in Chinese) [王海啸, 郑新和, 文瑜, 吴渊渊, 甘兴源, 王乃明, 杨辉 2013 中国科学: 物理学力学天文学 **43** 930]
- [13] Li L, Zhao D G, Jiang D S, Liu Z S, Chen P, Wu L L, Le L C, Wang H, Yang H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 068802
- [14] Esaki L, Tsu R 1970 *IBM Journal of Research and Development.* **14** 61
- [15] Lu W, Xue M, Wei Y, He L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 87807 (in Chinese) [芦伟, 徐明, 魏屹, 何林 2011 物理学报 **60** 87807]
- [16] Tisch U, Finkman E, Salzman J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 463
- [17] Niki S, Lin C L, Chang W S C, Wieder H H 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1339

# Well layer design for 1 eV absorption band edge of GaInAs/GaNAs super-lattice solar cell\*

Wang Hai-Xiao<sup>1)2)</sup> Zheng Xin-He<sup>1)†</sup> Wu Yuan-Yuan<sup>1)2)</sup> Gan Xing-Yuan<sup>1)2)</sup>  
Wang Nai-Ming<sup>1)</sup> Yang Hui<sup>1)</sup>

1) (Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 16 May 2013; revised manuscript received 15 August 2013)

## Abstract

The GaInAs/GaNAs super-lattice with a feature of space separation of In and N constituents as an active region, is one of the most important ways to achieve 1 eV GaInAs-based solar cells. To experimentally realize the high-quality super-lattice structure with the required band-gap, Kronig-Penney model is used to obtain the barrier thickness dependence on the well thickness and its composition. Meanwhile, the strain state of GaInAs/GaNAs SLs with various well choices is also discussed. Results show that when both the GaNAs and GaInAs act as the well layers the super-lattice can achieve 1 eV band-gap, and when the  $\text{Ga}_{0.04}\text{As}_{0.96}$  is considered to act as the well layer, the entire GaInAs/GaNAs SLs have smaller strain accumulations as compared with the case of  $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}$  as the well layer in the super-lattice structure.

**Keywords:** GaInAs/GaNAs super-lattice, Kronig-Penney model, solar cell

**PACS:** 88.40.H-, 73.21.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.62.218801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61274134), and the International Cooperation Program of Suzhou, China (Grant No. SH201215)

† Corresponding author. E-mail: xzheng2009@sinano.ac.cn