

基于 Shockley-Queisser 模型的异质结 太阳能电池极限效率计算*

祝曾伟 张美荣 乔宝蓉 陈佳 杨慧永 周大勇†

(材料科学姑苏实验室, 苏州 215123)

(2024 年 7 月 8 日收到; 2024 年 12 月 4 日收到修改稿)

Shockley-Queisser (S-Q) 模型定义的理想太阳能电池是光伏器件分析的一个重要里程碑. 异质结太阳能电池是光伏热门研究领域之一. 本文基于光伏电池 S-Q 模型基础, 针对异质结太阳能电池空间势垒区能带不连续对光生载流子的输运存在的阻碍作用, 修订 S-Q 模型中的假设, 引入空间势垒区有限迁移率假设, 推导异质结太阳能电池光电转换方程, 计算光电转换效率. 5780 K 黑体辐射、电池温度 300 K 条件下计算结果表明最高转换效率约为 31%; 异质结太阳能电池的开路电压可以超过窄带隙半导体的带隙限制; 高迁移率、低串阻条件下, 降低宽带隙半导体的光子吸收数目、增加窄带隙半导体光子吸收数目, 异质结太阳能电池存在效率损失.

关键词: Shockley-Queisser 模型, 异质结太阳能电池, 迁移率, 吸收率

PACS: 88.40.H-, 88.40.-j, 73.40.-c, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.74.20240941

CSTR: 32037.14.aps.74.20240941

1 引言

异质结太阳能电池由宽带隙和窄带隙半导体材料之间形成 PN 结组成^[1]. 太阳光光子首先由宽带隙半导体材料吸收, 窄带隙半导体材料吸收剩余可吸收光子. 传统晶硅异质结太阳能电池是光伏行业热门研究方向之一, 实验室最高转换效率已达 27.1%, 也是目前晶硅太阳能电池最高效率, 55 μm 厚柔性晶硅异质结电池实验室转换效率达到 26%^[2]. 近十年, 新兴钙钛矿材料体系太阳能电池取得了飞速发展, 实验室最高转换效率已突破 26%^[3], 其 3 层半导体材料的 PIN 电池结构, 异质宽带隙 N/P 型材料在本征层钙钛矿材料体内形成空间势垒区, 驱动光生载流子分离. 钙钛矿太阳能电池通过不同的宽带隙 N/P 型传输层材料体系, 匹配不同能带需求, 提高电池转换效率^[4,5]. 光伏电池能量转换过程中的损耗

机理一直是研究难点和热点^[6], 界面复合损失^[7]、体复合损失^[8]、传输电阻损失^[9]、光学损耗^[10]等都限制电池效率的提升, 但由于这些损耗可以降低甚至避免, 计算理论极限效率时不加以讨论. 1961 年, Shockley 和 Queisser^[11]通过使用细致平衡的基本热力学原理, 分析光伏电池能量转换极限, 即 Shockley-Queisser (S-Q) 极限, 是太阳能电池中最重要的理论基础之一. S-Q 极限包括以下 5 个基本假设.

P1: 光子能量 $E_{\text{opt}} > E_g$, 则光子被太阳能电池吸收;

P2: 太阳能电池吸收一个 $E_{\text{opt}} > E_g$ 的光子, 只产生一对电子 (e)-空穴 (h);

P3: e-h 对弛豫释放的能量对太阳能电池温度 (T_{cell}) 无影响, 即 T_{cell} 保持不变;

P4: e-h 对辐射复合产生光子或形成电流被导出;

P5: 完美理想接触, 无欧姆损失.

S-Q 理论是太阳能电池最重要的理论基础之一,

* 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金 (产业前瞻与关键核心技术攻关项目)(批准号: BE2022021) 和苏州市碳达峰碳中和科技支撑项目 (批准号: ST202219) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhoudayong2021@gusulab.ac.cn

随着新型高效光伏材料、新型光伏器件不断涌出,上述某个或某些假设基本被规避,降低了实际的能量损失,取得了非常高的转换效率,有些甚至超过或接近 S-Q 效率限制,发展和改进 S-Q 理论是必要的. Ahmad 等^[12] 计算预测了 CIGS/CZTSSe 双吸收体异质结太阳能电池理论效率可到 34.45%, 超过 S-Q 极限制. 2019 年 Guillemoles 等^[13,14] 和 2021 年 Markvart^[15] 进一步讨论和分析 S-Q 模型,并尝试通过引入品质因子进一步修正 S-Q 模型. 2019 年, Marti^[16] 构建了基于 S-Q 模型的异质结电池理论极限模型,分析了在 46050 倍极限聚光条件下异质结电池极限效率介于宽带隙和窄带隙半导体单带隙太阳能电池极限效率之间. 2013 年,熊超等^[17] 基于细致平衡基本理论,通过引入 Anderson 扩散模型^[18] 描述势垒区阻碍,形成 CdS/CdTe 异质结太阳能电池的 $I-V$ 特性表达式以及最大光电转换效率的求法. 此外,在硅基异质结电池或者钙钛矿电池结构中,通常为了抑制前表面材料对光生载流子的寄生吸收造成额外非辐射复合损失,会把前表面材料薄膜厚度减到数十纳米量级,保证 PN 结电场驱动,同时降低在该区域的光吸收,调控宽带隙材料光学吸收也是电池中需要考虑的因素之一^[9,19].

在上述研究之上,本文以 N 型宽带隙和 P 型窄带隙为例,基于 S-Q 理论基本原理,建立考虑吸收率影响的异质结太阳能电池极限效率计算模型,分析不同势垒区载流子迁移率限制、不同禁带宽度条件下,异质结太阳能电池效率分布.

2 理论模型

2.1 假设条件

S-Q 模型中 P4 和 P5 假设载流子部分被辐射复合,余下能被完全收集,且在传输的过程中没有任何其他损失,即载流子具有无限大的迁移率. 电子和空穴电流连续性方程^[20]:

$$J_e = \mu_e n \frac{dE_{F,e}}{dx}, \quad (1)$$

$$J_h = \mu_h p \frac{dE_{F,h}}{dx}. \quad (2)$$

其中, $\mu_{e/h}$ 为电子/空穴迁移率; $J_{e/h}$ 为电子/空穴电流密度; $E_{F,e/h}$ 为电子/空穴准费米能级; n, p 为电子、空穴电荷密度. 所以,当 $\mu_{e/h} \rightarrow \infty$ 时, $\frac{dE_{F,e/h}}{dx} \rightarrow 0$, 准费米能级保持水平.

如图 1(a) 所示,所构建的异质结太阳能电池模型是由 N 型宽带隙半导体电池材料 (禁带宽度为

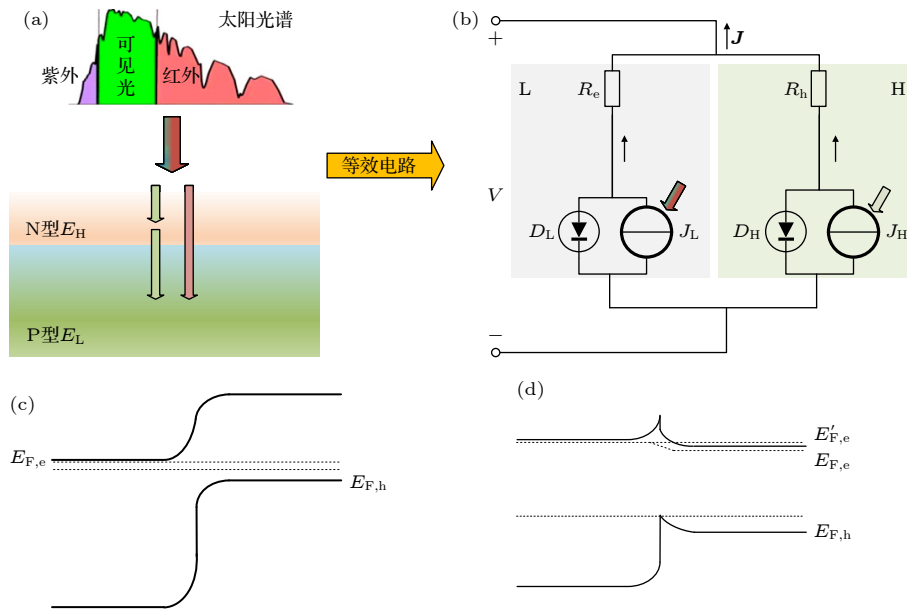


图 1 (a) 异质结结构图; (b) 异质结等效电路图; (c) 适当电压、无限迁移率能带分布; (d) 大电压、无限/有限迁移率能带分布; 这里 R_e 为对电子的电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), R_h 为对空穴的电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), D_L, D_H 为窄带隙、宽带隙材料等效二极管, J_L 和 J_H 为窄带隙、宽带隙材料产生的光生电流

Fig. 1. (a) Heterojunction structure diagram; (b) heterojunction equivalent circuit diagram; (c) infinite mobility band distribution under appropriate voltage; (d) infinite/finite mobility band distribution under high voltage. R_e is the resistance to electrons ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), and R_h is the resistance to holes ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). D_L and D_H are equivalent diodes made of narrow bandgap and wide bandgap materials. J_L and J_H are photocurrent generated by narrow bandgap and wide bandgap materials, respectively.

E_H) 和 P 型窄带隙半导体材料 (禁带宽度为 E_L) 构成, 太阳光由宽带隙一侧射入, 宽带隙材料吸收能量大于宽带隙禁带宽度的部分太阳光, 剩余波段范围内的太阳光由 P 型窄带隙半导体材料吸收. 图 1(c) 为异质结太阳电池在外加适当电压 (V) 条件下准费米能级分布保持水平, 图 1(d) 中 $E'_{F,e}$ 为外加足够电压时 S-Q 模型中的电子准费米能级分布, 则在 P 型区域内, 电子准费米能级越过导带, 导致在 P 型侧准费米能级势能差 ($\mu_L = E'_{F,e} - E_{F,h}$) 大于 E_L , 但 μ_L 接近 E_L 时, 窄带隙半导体会有巨大的受激光子发射, 阻碍 μ_L 接近以及越过 E_L . 因此, 本文在 S-Q 模型基础之上, 如图 2 能带图所示, 假设在势垒区内载流子迁移率为有限值, 放弃 S-Q 模型中迁移率为无穷大值假设, N 型和 P 型电中性区域迁移率仍为无穷大值, 形成的新费米能级分布如图 1(d) 中 $E_{F,e}$. 在上述假设基础之上, 本文忽略异质结电池界面处特征峰影响, 电子/空穴可以平稳、无损迁移过界面, 并且忽略 N/P 型材料相互光电辐射-吸收耦合影响、折射率都为 1; 在势垒区, 不吸收光子, 不产生电流; 同时, 假定宽带隙材料对吸收波段范围内的光子, 吸收率 (α) 可在 0—1 内变化, 窄带隙材料吸收率为 1, 其对吸收波段内的光子可以完全吸收, 其等效电路图如图 1(b) 所示.

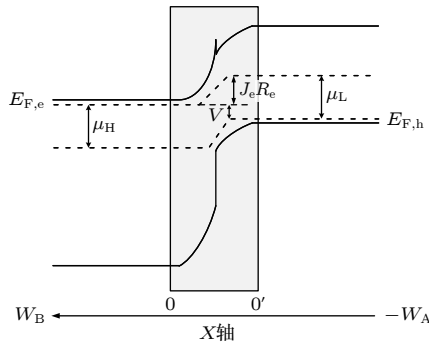


图 2 有限迁移率条件下能带图

Fig. 2. Energy band diagram under limited mobility conditions.

2.2 理想计算模型

根据黑体辐射公式, 温度为 T 的黑体, 辐射光子能量大于禁带宽度的光子流密度 F 表示为

$$F(E_1, E_2, \mu, T, \Omega) = \frac{2\Omega}{h^3 c^2} \int_{E_1}^{E_2} \frac{y^2}{\exp\left(\frac{y - \mu}{k_B T}\right) - 1} dy, \quad (3)$$

其中, Ω 为立体角, 单位 rad; h 为普朗克常数; c 为光速; μ 为黑体内电子和空穴之间的化学势差, 即为准费米能级电势差, 单位 eV; k_B 为玻尔兹曼常数; E_1, E_2 为辐射光子能带区间下限、上限, 单位 eV; y 为光子能量, eV.

如图 2 所示, 由于流经太阳能电池的总电流密度 J 是恒定的 (即与 x 无关), 为方便起见, 选择在 $x = 0$ 处进行计算:

$$J = J_e(0) + J_h(0), \quad (4)$$

其中, J_e 是电子电流密度, 单位 mA/cm²; J_h 是空穴电流密度, 单位 mA/cm². 假设窄带隙材料背面完美反射, 则窄带隙材料背面无辐射输出, 假设在表界面 $-W_A$ 处完美钝化, 因此 $J_e(x = -W_A) = 0$, J_e 计算如下:

$$\begin{aligned} \int_{-W_A}^{0'} \frac{dJ_e}{dx} dx &= e \int_{-W_A}^{0'} r - g dx \\ &= J_e(0') - J_e(-W_A) \\ &= J_e(0) - J_e(-W_A) \\ &= J_e(0) = e(F_{em,L} - F_{abs,L}) \end{aligned} \quad (5)$$

其中, r 为电子-空穴对复合速率, 单位 cm⁻³; g 为电子-空穴对产生速率, 单位 cm⁻³; $F_{em,L}$ 表示窄禁带区域单位时间和单位面积发射的光子数; $F_{abs,L}$ 表示窄禁带区域单位时间和单位面积吸收的光子数; 在 $00'$ 势垒区范围内无电荷产生和复合, $J_e(x = 0) = J_e(x = 0')$; e 为电子元电荷.

$$F_{em,L} = F_{em,L,F} = F(E_1 = E_L, E_2 = \infty, \mu = \mu_L, T = T_c, \Omega = \pi), \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} F_{abs,L} &= F_{abs,L,S} + F_{abs,L,amb} + (1 - \alpha)(F_{abs,H,S} + F_{abs,H,amb}) = F\left(E_1 = E_L, E_2 = E_H, \mu = \mu_L, T = T_s, \Omega = \frac{\pi}{46050}\right) \\ &+ F\left(E_1 = E_L, E_2 = E_H, \mu = \mu_L, T = T_c, \Omega = \pi - \frac{\pi}{46050}\right) + \left[F\left(E_1 = E_H, E_2 = \infty, \mu = \mu_H, T = T_s, \Omega = \frac{\pi}{46050}\right)\right. \\ &\left.+ F\left(E_1 = E_L, E_2 = \infty, \mu = \mu_H, T = T_c, \Omega = \pi - \frac{\pi}{46050}\right)\right](1 - \alpha), \end{aligned} \quad (6b)$$

其中 T_s, T_c 为太阳和环境温度, 单位 K; $F_{\text{abs,L/H,S/amb}}$ 为宽/窄带隙材料从太阳/环境中单位时间和单位面积吸收的光子数; $F_{\text{em,L,F}}$ 为窄带隙材料前表面单位时间和单位面积发射的光子数. J_h 计算式如下:

$$\int_0^{W_B} \frac{dJ_h}{dx} dx = e \int_0^{W_B} g - r dx = J_h(W_B) - J_h(0) = -J_h(0) = e(F_{\text{abs,H}} - F_{\text{em,H}}), \quad (7)$$

其中, 假设在表界面 W_B 处完美钝化, 因此 $J_h(x = -W_B) = 0$; $F_{\text{em,H}}$ 表示宽禁带区域单位时间和单位面积发射的光子数; $F_{\text{abs,H}}$ 表示宽禁带区域单位时间和单位面积吸收的光子数; 势垒区无电荷产生和复合, $J_h(0) = J_h(0')$.

$$\begin{aligned} F_{\text{em,H}} &= F_{\text{em,H,F}} + F_{\text{em,H,B}} \\ &= F(E_1 = E_H, E_2 = \infty, \mu = \mu_H, T = T_c, \Omega = \pi) \\ &\quad + F(E_1 = E_H, E_2 = \infty, \mu = \mu_H, T = T_c, \Omega = \pi), \quad (8a) \end{aligned}$$

$$F_{\text{abs,H}} = \alpha(F_{\text{abs,H,S}} + F_{\text{abs,H,amb}}), \quad (8b)$$

其中, (6) 式和 (8) 式中 μ_H, μ_L 为宽带隙和窄带隙材料的准费米能级电势能差.

根据连续性方程 (1) 和 (2), 可得

$$\begin{aligned} J_e &= \mu_e n \frac{dE_{F,e}}{dx} \approx \mu_e n \frac{E_{F,e}(0') - E_{F,e}(0)}{d(0', 0)} \\ &\approx \frac{\mu_e n}{d(0', 0)} (V_{F,e}(0') - V_{F,e}(0)) \\ &= \frac{V_{F,e}(0') - V_{F,e}(0)}{\frac{\delta x(0, 0')}{e\mu_e n}} = \frac{V_{F,e}(0') - V_{F,e}(0)}{R_e} \\ &= \frac{V - \mu_L}{R_e}, \quad (9a) \end{aligned}$$

$$J_h = \mu_h n \frac{dE_{F,h}}{dx} \approx \frac{V_{F,h}(0) - V_{F,h}(0')}{R_h} = \frac{V - \mu_H}{R_h}, \quad (9b)$$

其中, R 为电阻, 单位 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. 至此本文推导了势垒区有限迁移率与电阻之间的物性关系, 考虑宽带隙材料吸收率的影响, 最终 $I-V$ 方程为

$$J = J_e(0) + J_h(0) =$$

$$\left[\underbrace{F_{\text{em,L,F}}}_{D_L} - \underbrace{F_{\text{abs,L,S}} + F_{\text{abs,L,amb}} + (1 - \alpha)(F_{\text{abs,H,S}} + F_{\text{abs,H,amb}})}_{J_L} + \underbrace{F_{\text{em,H,F}} + F_{\text{em,H,B}}}_{D_H} - \underbrace{\alpha(F_{\text{abs,H,S}} + F_{\text{abs,H,amb}})}_{J_H} \right] e, \quad (10)$$

其中, 例如 $\alpha = 1$ 表示宽带隙半导体材料对波长范围内的光子全部吸收; $\alpha = 0.2$ 表示宽带隙半导体材料对波长范围内的光子吸收 20%, 剩余 80% 透过宽带隙半导体材料由窄带隙材料吸收.

3 结果与分析

本节在第 2 节模型推导基础之上, 对 (4)–(10) 式迭代求解, 得到不同 $(\alpha, E_L, E_H, R_e, R_h)$ 数据组的 $I-V$ 曲线, 着重分析和研究 $(\alpha, E_L, E_H, R_e, R_h)$ 对电池转换效率 (E_{ff})、填充因子 (FF)、开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc}) 电池电性能参数影响及其机理.

当 R_e, R_h 都取较小值时, 效率分布与同质结太阳电池相近, 如图 3 所示 E_{ff} 等高线及剖面图, 从纵向上, 固定 E_L 值, 随着 E_H 增大, E_{ff} 保持不变, 如图中右侧剖面图所示; 从横向上, 固定 E_H 值, 随着 E_L 增大, E_{ff} 先增大后减小. 此时, 空间势垒区迁移率较大, 对载流子阻碍较小, 对电池电性能影响较小, D_L, D_H 所受电压近似为外加电压,

即 $\mu_L = V + J_e R_e \approx V < E_L$, $\mu_H = V + J_h R_h \approx V < E_H$, E_L 为主要限制条件, 计算结果表明 E_L 在 1.22–1.32 eV 之间时候取得最优转换效率, 约为 30.5%,

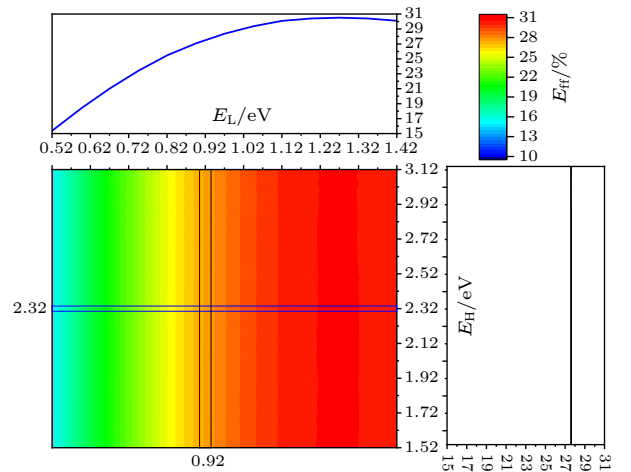


图 3 E_{ff} 分布图 ($\alpha = 1, R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2, R_e = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2, E_H = 1.52\text{--}3.12 \text{ eV}, E_L = 0.52\text{--}1.42 \text{ eV}$)

Fig. 3. E_{ff} profile ($\alpha = 1, R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2, R_e = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2, E_H = 1.52\text{--}3.12 \text{ eV}, E_L = 0.52\text{--}1.42 \text{ eV}$).

与 E_H 取值无关. $R_e = 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_h = 0.1, 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 与图 3 中具有相似计算结果, 文中未展示具体结果.

3.1 支路 L 对电性能影响

本节在第 2 节基础之上着重分析图 1(b) 左侧支路 L 对电池电性能影响. 由图 3 可知, $R_e = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 可忽略 R_e 和 R_h 的影响, E_L 是限制电池电性能参数的主要因素, 与 E_H 几乎无关. 图 4 所示为 $R_e = 0.1, 1, 10, 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时的太阳能电池 I - V 曲线, 电池电性能受到 E_L , E_H 及 R_e 的综合影响, 变化趋势更加复杂. 在给定 E_H 和 R_e 条件下, E_L 增大, 有利于提高太阳能电池 V_{oc} , 但降低了太阳能电池 J_{sc} . 结合图 1(b), L 支路流过正向电流时, L 支路中 D_L 的电压为 $\mu_L = V + J_e R_e$, 随着 R_e 逐渐增大, 此时不能忽略 $J_e R_e$ 项对电性能的影响, R_e 增强了 D_L 辐射复合电流; 继续增大外加电压 V , L 支路流过反向电流, 此时 R_e 抑制了 D_L 辐射复合电流, 其具体体现为 $R_e = 0.1, 1, 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时 V_{oc} 逐渐增大; R_e 取足够大时, 如 $R_e = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, L 支路视为断路, 只有 H 支路对外输出电能, 视为同质结太阳能电池, 电池 V_{oc} 不受 E_L 限制影响. 随着 E_H 增大, 不同 E_L 和 R_e 值的影响会有明显差异, 本文将在下述内容中针对典型 R_e 值, 进一步阐述 E_L - E_H 组合导致的电性能变化趋势和机理.

图 5 所示为 $R_e = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时 E_{ff} 关于 E_L , E_H 变化趋势图. 固定 E_L 值, 随着 E_H 增大, E_{ff} 下降, 如图 5 中右侧剖面图, 而图 3 中保持不变, E_H 逐渐增大, 窄带隙材料层吸收的光子数目增多, 光生电流变大, 但此时 $J_e R_e$ 对 μ_L 增大作用增强, 复合损失增大, 导致电池转换效率下降. 但如图 6(a), (b) 所示, 当 $R_e = 10, 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, E_H 从 $E_L + 0.1 \text{ eV}$ 增大, E_{ff} 和 V_{oc} 均呈现先增大后减小趋势, 并且 R_e 越大现象越明显. E_L 固定, 太阳能电池 J_{sc} 最大值也即固定, 根据上述分析 R_e 具有流过正向电流时增强准费米能级势能差、流过反向电流时削弱准费米能级势能差的作用, $R_e = 0.01, 0.1, 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 与图 5 右侧剖面图结果趋势一致, 但 $R_e = 10, 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, E_H 增大, L 支路中 D_L 的辐射复合电流增大, 同时 H 支路 D_H 的辐射复合电流降低, 且该阶段 D_H 中降低的辐射复合起主要作用; 继续增大 E_H , D_L 中增大的辐射复合起主要作用, 所以其物理过程体现在电池性能上即为图 6(a), (b) 中

电池 E_{ff} 和 V_{oc} 呈现先增大后减小的趋势. 固定 E_H 值, 随着 E_L 增大, E_{ff} 先提高后趋于稳定略下降, 如图 5 中上方剖面图, 与图 3 中趋势一致. 同样地, E_L 是限制 E_{ff} 的主要因素, 起决定性作用. 另外, 根据计算结果, E_L 固定取值越大, E_{ff} 随 E_H 增大而变化的幅度越小, 且 E_{ff} 最大值提升明显, E_L 在 1.22—1.42 eV 之间 E_{ff} 取得最大值; E_H 固定取值越大, E_{ff} 随 E_L 增大而变化的幅度越大.

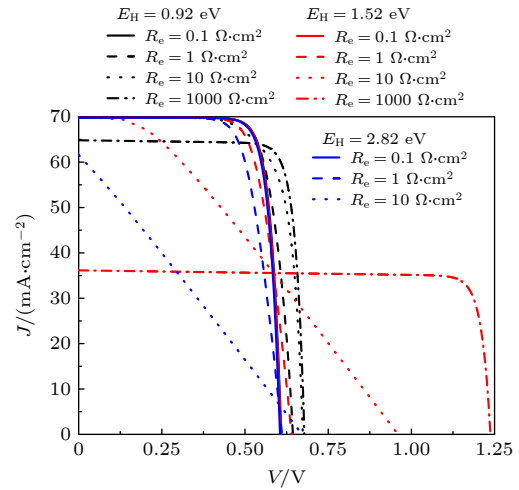


图 4 I - V 曲线 ($\alpha = 1$, $E_L = 0.82 \text{ eV}$, $E_H = 0.92, 1.52, 2.82 \text{ eV}$, $R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_e = 0.1, 1, 10, 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$)

Fig. 4. I - V curves ($\alpha = 1$, $E_L = 0.82 \text{ eV}$, $E_H = 0.92, 1.52, 2.82 \text{ eV}$, $R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_e = 0.1, 1, 10, 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

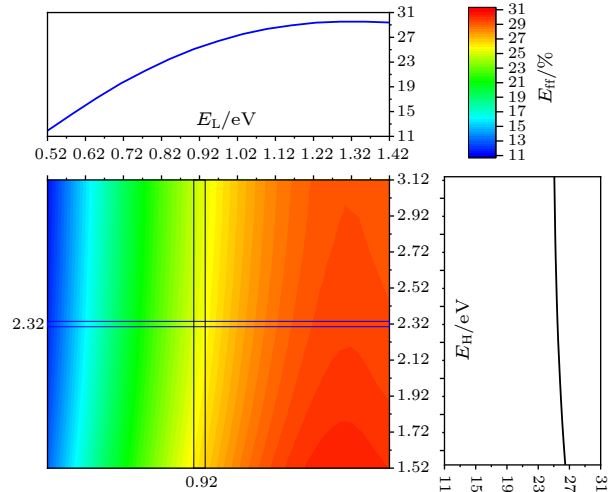


图 5 E_{ff} 分布图 ($\alpha = 1$, $R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_e = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52$ — 3.12 eV , $E_L = 0.52$ — 1.42 eV)

Fig. 5. E_{ff} profile ($\alpha = 1$, $R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_e = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52$ — 3.12 eV , $E_L = 0.52$ — 1.42 eV).

图 7 所示为 $R_e = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时 E_{ff} 关于 E_L , E_H 变化趋势图. 沿着 E_H 轴增大, E_{ff} 下降趋势明显, 较图 5 中下降趋势更加明显; 沿着 E_L 轴增大, E_{ff} 逐渐

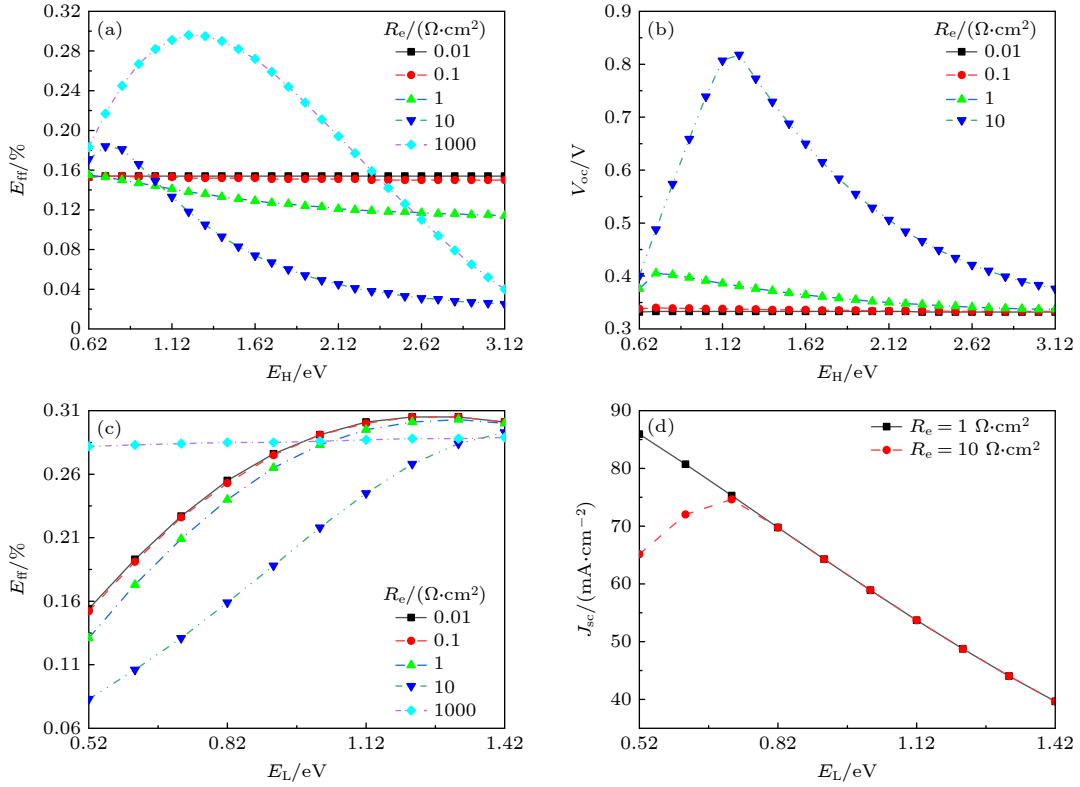


图 6 (a) $E_H - E_H$ 曲线 ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_L = 0.52 \text{ eV}$); (b) $V_{oc} - E_H$ 曲线 ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_L = 0.52 \text{ eV}$); (c) $E_H - E_L$ 曲线 ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52 \text{ eV}$); (d) $J_{sc} - E_L$ 曲线 ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52 \text{ eV}$)

Fig. 6. (a) $E_H - E_H$ curves ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_L = 0.52 \text{ eV}$); (b) $V_{oc} - E_H$ curves ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_L = 0.52 \text{ eV}$); (c) $E_H - E_L$ curves ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52 \text{ eV}$); (d) $J_{sc} - E_L$ curves ($R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52 \text{ eV}$).

升高, 但较图 3 和图 5 电池的效率损失增大. 并且, $R_e = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时的 E_H 值较 $R_e = 0.01, 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时的 E_H 值明显下降. 但此时, E_L 依然起到决定性作用. 如图 6(c), (d) 所示典型电参变化曲线, 整体上与 $R_e = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时相比, $R_e = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时电参数变化具有不一样变化趋势. $R_e = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 随着 E_L 增大, J_{sc} 降低, 电池辐射复合损失降低, 所以 E_H , V_{oc} 和 FF 都提升. 但 $R_e = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 如图 6(c), (d) 所示, J_{sc} 先增大后减小, 其原因是流过 DL 的辐射复合电流为主导项, 根据计算数据, 即使当外加电压 $V = 0$ 时 μ_L 也接近 E_L 值, 辐射复合损失电流较大, 所以随着 E_L 增大, E_L 与 μ_L 差值增大, 辐射复合损失降低, 所以 J_{sc} 增大; 继续增大 E_L , E_L 对 J_{sc} 的限制作用起主导作用, 所以 J_{sc} 下降.

$R_e = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, L 支路接近断路, V 在 $0 - V_{oc}$ 范围内 $J_e \approx 0$, 此时, 起限制性作用的为 E_H , 近似为同质结电池, 所以如图 6(c) 所示 $R_e = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时 $E_H - E_L$ 变化曲线, E_L 对电池性能几乎没有影响, 同时此时 V_{oc} 超过了 E_L 的限制.

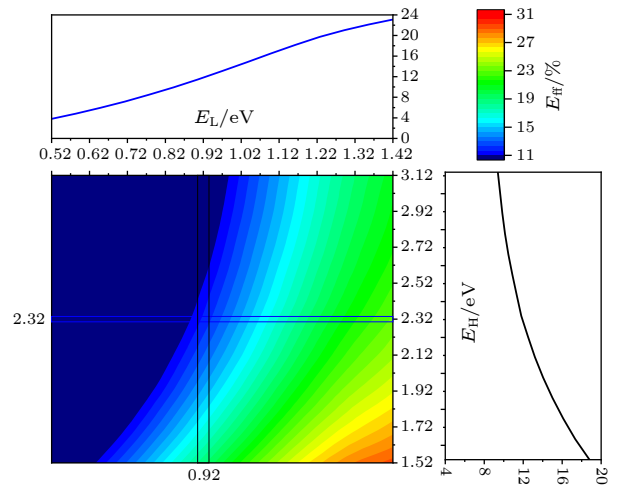


图 7 E_H 分布图 ($\alpha = 1$, $R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_e = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52 - 3.12 \text{ eV}$, $E_L = 0.52 - 1.42 \text{ eV}$)

Fig. 7. E_H profile ($\alpha = 1$, $R_h = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_e = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $E_H = 1.52 - 3.12 \text{ eV}$, $E_L = 0.52 - 1.42 \text{ eV}$).

图 8 为 E_H 关于 R_e 的变化曲线. R_e 在 $0.01 - 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间变化时, 电池 E_H 逐渐降低, 但 E_L 越大、 E_H 越小, 效率越大, 并且随 R_e 变化导致的 E_H 衰减幅度越小, 如图 8 中当 $R_e = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时转

化效率反而得到提升, 此时 L 支路视作为断路状态, 电池接近为同质结, 提升了转换效率.

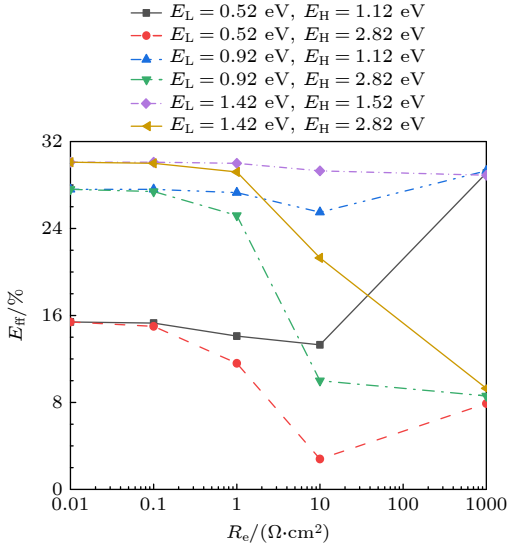


图 8 E_H - R_e 曲线

Fig. 8. E_H - R_e curves.

3.2 支路 H 对电性能影响

H 支路主要受 E_H 和 R_h 影响, 与 L 支路没有关系. 本小节在第 2 节基础之上着重分析图 1(b) 左侧支路 H 对电池电性能影响. 如图 9(a) 所示计算结果, 在 $R_h = 0.01, 0.1, 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, E_H 随着 E_H 增大曲线几乎没有变化; $R_h = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 随着 E_H 增大, E_H 逐渐提升, 并在 1.62 eV 与 $R_h = 0.01, 0.1, 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的曲线重合; $R_h = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, E_H 随

着 E_H 增大而增大, 向 $R_h = 0.01, 0.1, 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的曲线逐渐逼近. 结合 3.1 节分析, 因为 E_H 较大, $R_h = 0.01, 0.1, 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时造成的辐射复合可忽略, 所以 3 条曲线重合. 而当 $R_h = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, $J_h R_h$ 对 μ_H 起到增强作用, $E_H \leq 1.52 \text{ eV}$ 时, 即使 $V = 0$, $\mu_H = J_h R_h \approx 0.3 \text{ V}$, 明显增强准费米能级势能差, 随着 V 增大, H 支路不能忽略 $J_h R_h$ 对费米能级裂分增强作用; 而 $E_H > 1.52 \text{ eV}$ 时, J_h 降低, 相同外加电压 V , E_H 与 μ_H 差值增大, 可以忽略辐射复合. 所以 E_H 逐渐增大, 同样 V_{oc} 和 FF 具有相同变化趋势; 而 J_{sc} 随着 E_H 增大保持不变, 这是因为在 $V = 0$ 时, E_H 与 $\mu_H = J_h R_h$ 差值较大, 激发的辐射复合损失较小, 几乎可以忽略. 当 $R_h = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 可以认为 H 支路断路, L 支路起主要限制作用, 随着 E_H 增大, L 支路光生电流增大, 电池 J_{sc} 增大, V_{oc} 增大, FF 和 E_H 增大.

3.3 α 对电性能影响

本节将通过调整宽带隙材料吸收系数 α , 分析顶层宽带隙材料吸收系数为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 条件下 R_e 取为 0.01, 0.1, 1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 及 R_h 取为 0.01, 0.1, 1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 时的异质结电池电参.

α 越小, 透射光子越多, J_H 越小, J_L 越大, 相当于 H 支路的光学带隙降低, 但电学带隙保持不变. 由 3.1 节和 3.2 节可知, R_h 的影响小于 R_e 的影响, α 越小, L 支路电流越大, R_e 增强准费米能级分裂作用, 导致 L 支路辐射复合损失增大, 必然导

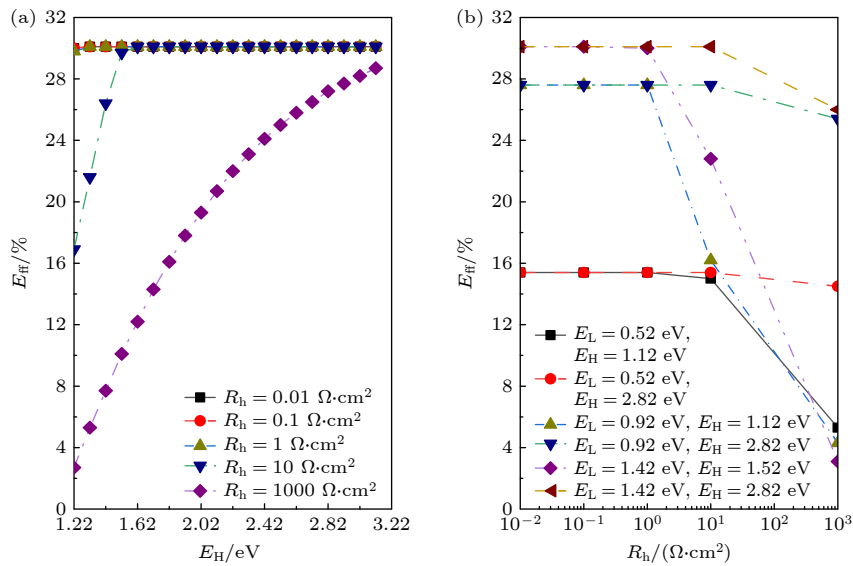


图 9 (a) E_H - E_H 曲线 ($E_L = 1.12 \text{ eV}$, $R_e = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$); (b) E_H - R_h 曲线

Fig. 9. (a) E_H - E_H curves ($E_L = 1.12 \text{ eV}$, $R_e = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$); (b) E_H - R_h curves.

致 E_{ff} 下降, 并且 R_e 越大, 效率损失越严重, 如图 10 所示, $R_e = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $\alpha = 0.2$ 时 E_{ff} 最小. H 支路上, α 越小, J_H 降低, E_H 足够大时, 如 $E_H = 3.12$, α 的影响可以忽略不计; E_H 接近 E_L 时, H 支路电流增大, R_h 增强准费米能级分裂作用, 降低 α 可以降低辐射复合损失, 增大转换效率, 如图 $R_h = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时的计算结果, 但在 R_h 较小时, 可以忽略 H 支路复合损失, 增大 α 可以降低 L 支路的辐射复合损失, 如图 $R_h = 0.01, 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时的计算结果.

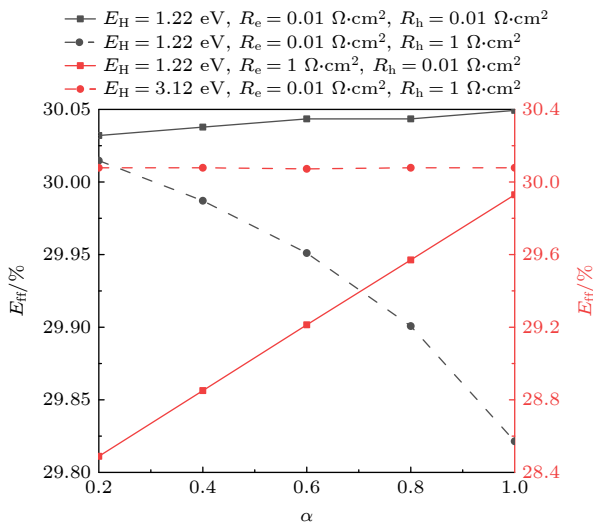


图 10 $E_{\text{ff}}-\alpha$ 曲线 ($E_L = 1.12 \text{ eV}$)
Fig. 10. $E_{\text{ff}}-\alpha$ curves ($E_L = 1.12 \text{ eV}$).

4 结 论

本文在光伏电池 S-Q 极限理论基础之上, 将势垒区无穷大迁移率假设改为有限迁移率假设, 进而推导出势垒区迁移率与电阻间的内在物理表达, 从而构建了异质结电池 S-Q 理论极限模型. 电池性能受到 α , E_L , E_H , R_e 和 R_h 多重影响, 趋势复杂, 本文以顶层 N 型宽带隙材料、底层 P 型窄带隙为例, 逐个分析了电子空穴迁移率 (表现为电阻 R_e) 和空穴迁移率 (表现为电阻 R_h) 对不同 E_L , E_H 组合电池的影响.

R_e , R_h 取较小值时, E_L 在 1.22—1.32 eV 之间取得最优转换效率. 增大 R_e 可以提高太阳能电池 V_{oc} , 但太阳能电池 E_{ff} 和 FF 存在损失, 当 R_e 足够大

时, 例如 $R_e = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 太阳能电池开路电压不受 E_L 限制, 而由宽带隙材料带隙 E_H 限制; 增大 R_h 同样降低了电池 E_{ff} 和 FF, 但其影响程度小于 R_e . 吸收系数的变化, 使得 L 和 H 支路光生电流发生变化, 进而可以对 L 或者 H 支路的辐射复合损失进行调控.

参考文献

- [1] Shen W Z, Li Z P 2014 *Physics and Devices of Silicon Heterojunction Solar Cells* (Beijing: Science Press) p28 (in Chinese) [沈文忠, 李正平 2014 硅基异质结太阳能电池物理与器件 (北京: 科学出版社) 第 28 页]
- [2] Li Y, Ru X N, Yang M, et al. 2024 *Nature* **626** 105
- [3] Wang M H, Shi Y 2024 *Sci. China Chem.* **67** 1117
- [4] Wang T Y, Deng W Q, Cao J P, Yan F 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2201436
- [5] Zhang M R, Zhu Z W, Yang X Q, Yu T X, Yu X Q, Lu D, Li S F, Zhou D Y, Yang H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 058801 (in Chinese) [张美荣, 祝曾伟, 杨晓琴, 于同旭, 郁晓琦, 卢荻, 李顺峰, 周大勇, 杨辉 2023 物理学报 **72** 058801]
- [6] Wang A 2021 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese) [王傲 2021 博士学位论文 (南京: 南京理工大学)]
- [7] Li T H, Wang C, Hu C Z, Zhang N, Xiong Q, Zhang Z L, Li F, Zhang Y Y, Wu J H, Gao P 2024 *Small Sci.* **4** 2300218
- [8] Zhao Y F, Procel P, Han C, et al. 2023 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **258** 112413
- [9] Long W, Yin S, Peng F G, Yang M, Fang L, Ru X N, Qu M H, Lin H F, Xu X X 2021 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **231** 111291
- [10] Jiang K, Zhang H H, Zhang L P, Meng F Y, Gao Y F, Yu X R, Zhao D M, Li R, Huang H W, Hao Z D, Liu Z X, Liu W Z 2023 *Sci. China Mater.* **66** 4891
- [11] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [12] Ahmad F, Lakhtakia A, Monk P B 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 033901
- [13] Guillemoles J F, Kirchartz T, Cahen D, Rau U 2019 *Nat. Photonics* **13** 501
- [14] Guillemoles J F, Kirchartz T, Cahen D, Rau U 2021 *Nat. Photonics* **15** 165
- [15] Markvart T 2021 *Nat. Photonics* **15** 163
- [16] Marti A 2019 *IEEE J. Photovolt.* **9** 1590
- [17] Xiong C, Chen L, Yuan H C, Yao R H 2013 *Acta Energ. Sol. Sin.* **34** 746 (in Chinese) [熊超, 陈磊, 袁洪春, 姚若河 2013 太阳能学报 **34** 746]
- [18] Anderson R L 1962 *Solid-State Electron.* **5** 341
- [19] Qian C, Bai Y, Ye H R, Chen Y, Ye L, Zhang C, Ma Z, Chen T, Fan H L, Huang Y L, Liu W Z, Yu J S, Yu J 2024 *Sol. Energy* **274** 112585
- [20] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *The Physics of Semiconductors* (7th Ed.) (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p148 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2008 半导体物理学 (第 7 版) (北京: 电子工业出版社) 第 148 页]

Shockley-Queisser theory based calculation of efficiency limit of heterojunction solar cells^{*}

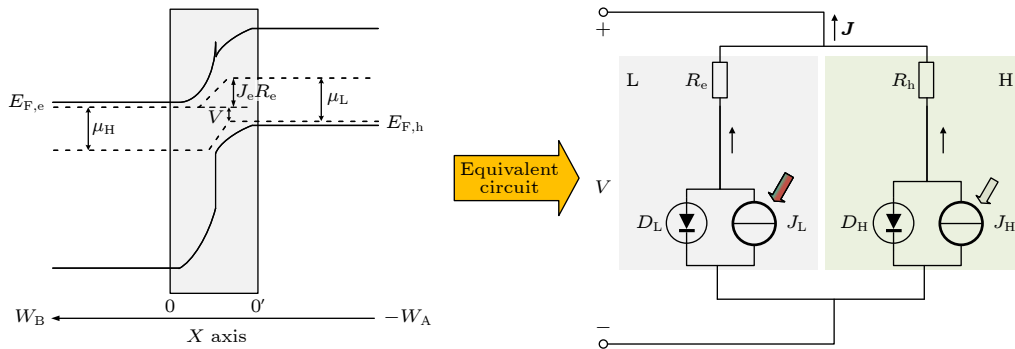
ZHU Zengwei ZHANG Meirong QIAO Baorong CHEN Jia
 YANG Huiyong ZHOU Dayong[†]

(Gusu Laboratory of Materials, Suzhou 215123, China)

(Received 8 July 2024; revised manuscript received 4 December 2024)

Abstract

The ideal solar cell defined by the Shockley-Queisser (S-Q) theory is an important milestone in the analysis of photovoltaic devices based on some assumptions. One or more of the above assumptions are gradually avoided, and even exceed or approach the S-Q efficiency limit, so the development and improvement of S-Q theory is necessary. Heterojunction solar cells are one of the hot research fields in photovoltaics. In order to address the hindering effect of energy band discontinuity in the spatial barrier region of heterojunction solar cells on the transport of photogenerated carriers, the assumptions of S-Q theory based on the original S-Q theory of photovoltaic cells are revised in this work. The carrier mobility in the barrier region is assumed to be finite, and the infinite mobility in the S-Q model is abandoned. But the mobility in the N-type and the P-type neutral region are still infinite. The lumped relationship between carrier mobility and resistance in the barrier region is derived. Therefore, the physical process of charge transport is described in detail in this paper based on the continuity equation for semiconductors by considering the effect of absorption coefficients to prevent the quasi-Fermi level from crossing the conduction or valence band. Thus, the revised S-Q theoretical limit model of heterojunction solar cell is constructed. The diode equivalent circuit diagram is deduced and the photovoltaic conversion efficiency is evaluated eventually. The loss effects of charge transmission and band gap mismatch on the performance of heterojunction solar cells are analyzed in detail. The calculation results under the condition of 5780 K blackbody radiation and 300 K cell temperature with N-type wide bandgap (E_H) and P-type narrow bandgap (E_L) materials show that the highest conversion efficiency is about 31% with a hole resistance of $0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and electronic resistance of $0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The calculations show that the electronic resistance has a more negative and complicated effect on solar cell performance than hole resistance. When R_e and R_h are small,



^{*} Project supported by the Carbon Peak and Carbon Neutrality Technology Innovation Special Fund (Industry Outlook and Key Core Technology Research Project) of Jiangsu Province, China (Grant No. BE2022021) and the Carbon Peak and Carbon Neutrality Technology Support Programm of Suzhou, China (Grant No. ST202219).

[†] Corresponding author. E-mail: zhoudayong2021@gusulab.ac.cn

the best conversion efficiency is in a range between 1.22 eV and 1.32 eV of the narrow bandgap. Increasing R_e can increase the open circuit voltage of solar cells, but there are losses in efficiency and fill factor of solar cells. When R_e is large enough, for example, $R_e = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, the open circuit voltage of solar cells is not limited by EL and can exceed the bandgap limit of the narrow bandgap material. Increasing R_h will also reduce efficiency, but the effect is not so great as R_e . The change of absorption coefficient can cause the photogenerated current of L and H branches to change, and the radiation recombination losses of both branches can be regulated.

Keywords: Shockley-Queisser model, heterojunction solar cell, carrier mobility, absorptivity

PACS: 88.40.H-, 88.40.-j, 73.40.-c, 78.20.-e

DOI: [10.7498/aps.74.20240941](https://doi.org/10.7498/aps.74.20240941)

CSTR: [32037.14.aps.74.20240941](https://cstr.cn/32037.14/aps.74.20240941)

基于Shockley-Queisser模型的异质结太阳能电池极限效率计算

祝曾伟 张美荣 乔宝蓉 陈佳 杨慧永 周大勇

Shockley-Queisser theory based calculation of efficiency limit of heterojunction solar cells

ZHU Zengwei ZHANG Meirong QIAO Baorong CHEN Jia YANG Huiyong ZHOU Dayong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 038801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20240941

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240941>

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

硒化亚锗异质结太阳能电池模拟研究

Numerical simulation of germanium selenide heterojunction solar cell

物理学报. 2023, 72(24): 248801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231220>

影响钙钛矿/异质结叠层太阳能电池效率及稳定性的关键问题与解决方法

Key issues and solutions affecting efficiency and stability of perovskite/heterojunction tandem solar cells

物理学报. 2024, 73(8): 088801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231977>

钙钛矿基三结叠层太阳能电池的研究进展

Research progress of perovskite-based triple-junction tandem solar cells

物理学报. 2024, 73(24): 248802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241187>

钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池: 光学模拟的研究进展

Perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells: Advances in optical simulation

物理学报. 2021, 70(5): 057802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201585>

不同环境下硫化镉/铜基薄膜异质结退火对太阳能电池性能调控

Regulation of solar cell performance by cadmium sulfide/copper-based thin film heterojunction annealing under different atmospheres

物理学报. 2023, 72(8): 088802 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230105>

硅异质结太阳能电池中钝化层和发射层的优化设计

Design and optimization of passivation layers and emitter layers in silicon heterojunction solar cells

物理学报. 2021, 70(18): 188401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210674>