GaAs量子阱太阳能电池量子效率的研究*

丁美斌1)2) 娄朝刚2)† 王琦龙2) 孙强3)

1)(合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 合肥 230009)

2)(东南大学电子科学与工程学院,南京 210096)

3)(中国电子科技集团公司第十八研究所, 天津 300384)

(2013年12月22日收到; 2014年5月22日收到修改稿)

将量子阱结构引入到单结 GaAs 太阳能电池中能够有效扩展吸收光谱.为了研究量子阱结构在 GaAs 太阳能电池中的作用机理,本文采用实验和理论的方法研究了 InGaAs/GaAsP 量子阱结构对电池量子效率的影响.实验结果表明,量子阱结构的窄带隙阱层材料将电池的吸收光谱从890 nm 扩展到1000 nm.同时,量子阱结构的引入提高了680—890 nm 波长范围内的量子效率,降低了波长在680 nm 以下的量子效率.通过计算得到的量子阱结构和 GaAs 材料的光吸收系数,可以用来解释量子阱结构对太阳能电池量子效率的影响.

关键词: 量子阱, 太阳能电池, 量子效率, 吸收系数

PACS: 85.35.Be, 73.21.Fg, 72.40.+w, 88.40.hj

1 引 言

GaAs 太阳能电池的光电转换效率由于受到自身材料禁带宽度的限制而无法吸收太阳光谱中占相当比例的波长在890 nm以上的红外光子.为了扩展吸收光谱,Barnham等提出了在pn结的本征区中加入量子阱结构(MQW)的设想,并制备出世界上第一个量子阱太阳能电池^[1-3].与普通太阳能电池相比,量子阱电池利用应变层较好地解决了晶格失配的问题,同时引入了中间能级,使电池长波响应得到扩展,从而改善了电池的短路电流,提高电池的转换效率^[4-6].

国内外有关量子阱结构在 GaAs 太阳能电池中工作机理的研究已有一些报道,涉及了量子阱结构的周期数、垒层与阱层厚度对载流子传输的影响^[1-6],这些研究大多集中于量子阱结构对扩展的吸收光谱的影响,即对波长在 890 nm 以上的光谱响应特性的影响,而对于量子阱结构在波长小于890 nm 范围内如何影响电池的光谱响应特性的研

究则未见报道.实际上,量子阱电池与传统的无量子阱结构的电池相比,除了将可吸收光波的波长从890 nm扩展到1000 nm,在890 nm以下的波长范围内二者的量子效率也有很大不同^[3,7].因此,为了全面认识量子阱结构对电池的影响,我们不仅要对量子阱电池在扩展的长波区域的光谱响应特性进行研究,也需要对波长在890 nm以下范围内的量子效率开展研究.

DOI: 10.7498/aps.63.198502

本文从实验和理论两方面对量子阱 GaAs 太阳能电池的外量子效率进行了研究. 在实验制备了包含量子阱结构的 GaAs 太阳能电池并测试了其外量子效率的基础上,建立了一个理论模型来计算其外量子效率. 通过比较量子阱电池与传统电池的光谱响应曲线,讨论了量子阱结构对 GaAs 太阳能电池的影响机理.

2 实 验

量子阱 GaAs 太阳能电池结构如图 1 所示, 其

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 60976047)、国家高科技研究发展计划 (863 计划)(批准号: 2007AA05Z435) 和江苏省自然科学基金重点研究专项 (批准号: BK2011033) 资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: lcg@seu.edu.cn

^{© 2014} 中国物理学会 Chinese Physical Society

中量子阱结构位于 n型 GaAs 与 p型 GaAs 之间的 耗尽区中,共有 20 个周期. 外延层的生长采用 低压金属有机化学气相沉积 (LP-MOCVD) 的方法,在 Si 掺杂的 (100) 晶向偏 (111) 晶向 15° 的 n型 GaAs 衬底上制备了量子阱电池外延结构. 反应室压力设定为 1×10^4 Pa, 金属有机物为三甲基镓 (TMGa)、三甲基铝 (TMAl)、三甲基铟 (TMIn). V族氢化物为纯 AsH₃ 和纯 PH₃, n型掺杂源为 H₂ 稀释的硅烷 (SiH₄), p型掺杂源为金属有机物二乙基锌 (DEZn). 采用经钯管纯化的 H₂ 作为载气,生长温度为 580° C 至 680° C.

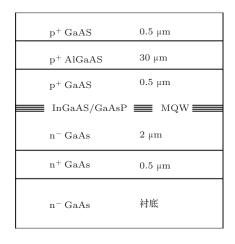


图 1 量子阱电池的外延层结构

为了减小膜层的应变, 基于应变平衡的原则来设计量子阱结构, 即阱层中的压应力与垒层中的张应力交替出现, 互相补偿. 实验中制备的阱层组分为 $In_{0.16}Ga_{0.84}As$, 阱宽为 $7.1\,$ nm, 垒层组分为 $GaAs_{0.95}P_{0.05}$, 垒宽为 $41\,$ nm. 平均应变为 $\langle f \rangle = 5 \times 10^{-5}$, 对于厚度 $1\,$ μ m 左右的量子阱外延层影响很小.

为了便于比较,同时还制备了传统单结 GaAs 太阳能电池. 量子阱电池除了在本征区加入量子阱结构外,其他部分与传统单结 GaAs 太阳能电池完全相同.

3 实验结果

量子阱 GaAs 太阳能电池和传统 GaAs 太阳电池的光谱响应特性如图 2 所示. 可以看出,与传统电池相比,量子阱电池可吸收的最长波长从 890 nm 扩展到了 1000 nm. 这是由于量子阱结构中采用的阱层材料为 In_{0.16} Ga_{0.84} As,其禁带宽度约为 1.24 eV,低于 GaAs 材料的 1.41 eV,使得电池可以

吸收光子的波长向长波方向扩展.

图2中,在扩展的890—1000 nm范围内,量子阱电池的量子效率基本都在0.35以下,明显低于波长小于890 nm 的量子效率. 这主要是因为890—1000 nm内的光子只能被In_{0.16}Ga_{0.84}As 阱层吸收,而实验中制备的量子阱结构只有20个周期,所以就只有20层In_{0.16}Ga_{0.84}As. 而每层In_{0.16}Ga_{0.84}As的厚度为7.1 nm,总厚度仅为142 nm,这个厚度的In_{0.16}Ga_{0.84}As材料不足以吸收波长在890—1000 nm内的全部光子,致使较大比例的光子穿过吸收层而没有被吸收. 对量子阱太阳能电池进行的光透过率测试结果也证实了有相当部分这一波段的光子穿过了电池而没有被吸收^[8].

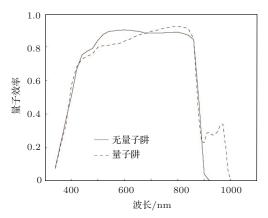


图 2 实验测量获得的量子阱电池与传统单结 GaAs 电池 的量子效率曲线

从图 2 中还可以看出,量子阱电池在波长小于680 nm 范围内的量子效率低于传统电池,而在波长大于680 nm 的范围内,量子阱电池的外量子效率较高.两条曲线在680 nm 附近相交.对于这一现象, Ekins-Daukes等给出的解释是由于载流子传输时需要克服量子阱结构中垒层的阻碍,从而降低了扩散长度,造成了量子效率的下降[3].但这一解释无法说明在680—890 nm 范围内量子阱电池的量子效率高于传统电池的结果.在本文中,我们利用一个理论模型从吸收系数的角度来解释量子效率随波长的变化趋势.

4 量子效率的计算模型

为了解释量子阱太阳能电池与传统电池外量子效率变化趋势,借鉴文献[9],建立了一个太阳能电池外量子效率的计算模型,如图3所示.由于我们的目的是揭示量子阱结构对电池量子效率的影响机理,所以在模型建立和计算所用的参数方面做

了一些简化. 在图 $\frac{3}{2}$ 中, z_p , z_i 和 z_n 分别表示p区、本征区和n区的厚度, w_p 和 w_n 分别表示耗尽区进入p区和n区的深度.

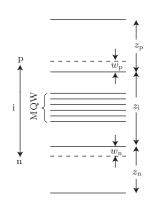


图 3 量子阱电池结构示意图

根据太阳能电池量子效率的定义, 其计算公式为

$$\eta(\lambda) = \frac{J_{\rm SC}(\lambda)}{qF(\lambda)},\tag{1}$$

其中, $\eta(\lambda)$ 为太阳能电池的量子效率, λ 为入射光波长, $J_{SC}(\lambda)$ 为短路电流密度, $F(\lambda)$ 为入射光在单位面积上波长为 λ 的光子数, q 为电子电量. $J_{SC}(\lambda)/q$ 表示波长为 λ 的光在单位面积上产生并形成光电流的电子空穴对数量.

短路电流密度 $J_{SC}(\lambda)$ 的计算可以根据 Paxman 等的工作来得到 [9], 表示为

$$J_{SC}(\lambda) = f_{i}[J_{n}(\lambda) + J_{p}(\lambda) + J_{dr}(\lambda)],$$
 (2) 其中, f_{i} 为传输因子, 表示电子或空穴通过本征区没有被复合的平均概率. 为便于计算, 这里近似地取为1. $J_{dr}(\lambda)$ 为耗尽层的光生电流. $J_{n}(\lambda)$ 和 $J_{p}(\lambda)$ 分别为 p 区和 n 区产生的来源于耗尽层边界的扩散电流, 可以分别表示为

$$J_{\rm n}=qD_{\rm n}rac{{
m d}n}{{
m d}z}$$
,在 p 区与耗尽区的边界
$$z=z_{\rm p}-w_{\rm p}\mathfrak{G}, \eqno(3)$$
 $J_{\rm p}=-qD_{\rm p}rac{{
m d}p}{{
m d}z}$,在 n 区与耗尽区的边界

 $D_{\rm n}$ 和 $D_{\rm p}$ 为电子和空穴的扩散系数.n 和 p 分别为电子和空穴的浓度.

耗尽层的光生电流 $J_{\rm dr}(\lambda)$ 可表示为 [9]

 $z = z_p + z_i + w_n$ &

$$J_{\rm dr} = qF(\lambda)[1 - R(\lambda)] \cdot \exp(-\int_0^z \alpha(\lambda, z) dz)$$
$$\times [1 - \exp(-\alpha_{\rm p} w_{\rm p} - \alpha_{\rm i} z_{\rm i} - \alpha_{\rm n} w_{\rm n})], \quad (5$$

其中, $R(\lambda)$ 为表面反射率, α_p 和 α_n 分别为 p 区和 n 区的吸收系数, α_i 为本征区的吸收系数. 将 (3),(4) 和 (5) 式代入 (2) 式中就可以得到短路电流密度 $J_{SC}(\lambda)$ 的计算公式.

(3), (4) 和 (5) 式所用到的参数中, 入射光在单位面积上的光子数 $F(\lambda)$ 可以从已发布的太阳光谱数据中计算得到 $^{[10]}$. 电池的结构参数 $z_{\rm p}$, $z_{\rm i}$ 和 $z_{\rm n}$ 以及表面反射率 $R(\lambda)$ 可以从实验中得到. 扩散系数以及耗尽区进入 p 区和 n 区的深度 $w_{\rm p}$ 和 $w_{\rm n}$ 可以从材料的掺杂浓度以及组分计算得到 $^{[11]}$. GaAs 材料的吸收系数可以从 Casey 等的工作中得到 $^{[12]}$.

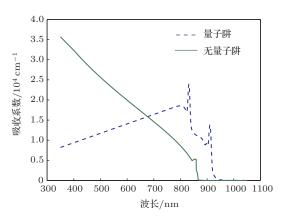


图 4 20 个周期的 InGsAs/GsAsP 量子阱结构与偶同GaAs 材料的吸收系数

在计算量子效率所用到的参数中,最困难的是如何获得量子阱结构的吸收系数. 对于量子阱结构来说,光的吸收是一个涉及到复杂吸收机理的过程,而且其吸收系数 α_i 在阱层与垒层中还不一样.本文采用 Kailuweit 等的方法 [13], 计算了 20 个周期的 InGaAs/GaAsP量子阱结构的吸收系数. 图 4 是计算得到的量子阱结构的吸收系数与 Casey 等得到的 GaAs 材料的吸收系数.

5 结果与讨论

图 5 是采用上面的方法计算得到的量子阱电池和传统电池的量子效率曲线.通过与图 2 中的实验数据比较,可以看出,二者之间最明显的区别在于波长大于 890 nm 的量子阱电池的量子效率.计算得到的量子阱电池量子效率在波长 900 nm 附近先是上升到 0.3 左右,然后迅速下降,在 930 nm 处变成零.而实验曲线中,量子阱电池能够吸收的波长可以扩展到 1000 nm. 二者的区别主要是由于在计算量子阱结构的吸收系数时做了一些近似[13],

(4)

使得量子阱结构的吸收系数在930 nm处变为零, 如图4所示.

对于波长小于890 nm的区域,计算得到的量子阱电池的量子效率在800 nm以下随波长增加而上升.在800 nm附近开始下降,在870 nm后迅速下降.传统GaAs电池的量子效率在500—870 nm范围内变化较小,超过870 nm时迅速下降为零.两种电池的量子效率曲线在680 nm附近交叉.比较图2和图5可以看出,在波长小于890 nm的区域,两种电池量子效率的变化趋势基本一致,说明了我们采用的模型具有较好的合理性.

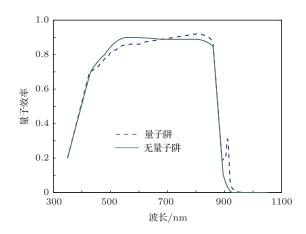


图 5 计算得到的量子阱电池与传统电池的量子效率曲线

量子阱电池与传统电池的量子效率曲线的不同变化趋势可以从图4的GaAs材料和In-GaAs/GaAsP量子阱结构的吸收系数与波长的关系曲线中得到解释.量子阱结构的吸收系数在波长小于800 nm的范围内随波长增加,在大于800 nm时,量子阱结构的吸收系数波动较大.这是由于量子阱结构的特殊带边吸收特性造成的[14].对于GaAs材料来说,其吸收系数随波长增加而逐渐递减,与量子阱结构的吸收系数曲线在波长680 nm附近相交.

在太阳能电池中,大多数光生载流子是在本征区中被激发的,如果电池在这个区域吸收的光子多,那么产生的载流子就多.从图4中可知,对于波长小于680 nm的光子来说,相同厚度的GaAs材料比量子阱结构具有更好的光吸收性,所以传统电池的量子效率较高.而在波长大于680 nm的范围内,量子阱结构具有更高的光吸收系数,因此量子阱电池的量子效率较高.这就很好地解释了图2和图5中二种电池的量子效率随波长的变化曲线.

量子阱结构引入到太阳能电池中,除了带来吸

收系数的变化,还会从另外两个方面影响量子效率:一是如前文所说会因为窄带隙的阱层而扩展吸收光谱,增加了长波光子的吸收,二是由于势垒层的存在阻碍了载流子的传输,降低电池的量子效率,因此量子阱太阳能电池的量子效率曲线是多因素共同作用的结果.从我们的实验和理论研究来看,吸收系数与窄带隙阱层的引入是量子效率变化的主要因素,势垒层的存在会小幅度地降低量子效率.

6 结 论

将 InGaAs/GaAsP量子阱结构引入到 GaAs 太阳能电池中可以利用阱层较小的禁带宽度有效扩展电池的吸收光谱. 在波长小于 680 nm 范围内,量子阱电池的量子效率低于传统电池,在 680—1000 nm 的范围内高于传统电池. 造成这一现象的原因来自于量子阱结构和 GaAs 材料的光吸收系数随波长的不同变化趋势.量子阱结构的光吸收系数在波长小于 680 nm 范围内较小,随着波长的逐渐增大,在 680 nm 附近超过 GaAs 材料的光吸收系数.

参考文献

- Barnham K W J, Ballard I, Barnes J, Connolly J, Griffin P, Kluftinger B, Nelson J, Tsui E, Zachariou A 1997 Appl. Surf. Sci. 113-114 722
- [2] Barnham K W J, Connolly J P, Griffin P, Haarpaintner G, Nelson J, Tsui E, Zachariou A, Osborne J 1996 J. Appl. Phys. 80 1201
- [3] Ekins-Daukes N J, Barnham K W J, Connolly J P 1999 Appl. Phys. Letts. 75 4195
- [4] Zhao B J, Chen X, Ren Z W, Tong J H, Wang X F, Li D W, Zhuo X J, Zhang J, Yi H X, Li S T 2013 Chin. Phys. B 22 088401
- [5] Mazzer M, Barnham K W J , Ballard I M, Bessiere A, Ioannides A, Johnson D C, Lynch M C, Tibbits T N D, Roberts J S, Hill G, Calder C 2006 Thin Solid Films 511-512 76
- [6] Zhang X B, Wang X L, Xiao H L, Yang C B, Hou Q F, Yin H B, Chen H, Wang Z G 2011 Chin. Phys. B 20 028402
- [7] Lou C G, Sun Q, Xu J, Zhang X B, Lei W, Wang B P, Chen W J, Qiao Z X 2006 Chin. Phys. Letters 23 247
- [8] Lou C G, Yan T, Sun Q, Xu J, Zhang X B, Lei W 2008 Chinese Journal of Semiconductors 29 2088
- [9] Paxman M, Nelson J, Braun B, Connolly J, Barnham KW J 1993 J. Appl. Phys. 74 614

- [10] NREL, Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173
- [11] Hamaker H C 1985 J. Appl. Phys. 58 2344
- [12] Casey H C 1975 J. Appl. Phys. 46 250

- [13] Kailuweit P, Kellenbenz R, Philipps S P, Guter W, Bett A W, Dimroth F 2010 J. Appl. Phys. 107 064317
- [14] Miller D A B, Chemla D S, Damen T C, Gossard A C Wiegmann W 1985 Physical Review B 32 1043

Influence of quantum wells on the quantum efficiency of GaAs solar cells*

Ding Mei-Bin ¹⁾²⁾ Lou Chao-Gang^{2)†} Wang Qi-Long ²⁾ Sun Qiang³⁾

1) (School of Electronic Science & Applied Physics, HeFei University of Technology, Hefei 230009, China)

2) (School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

3) (Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300384, China)

(Received 22 December 2013; revised manuscript received 22 May 2014)

Abstract

Influences of InGaAs/GaAsP quantum wells on the quantum efficiency of GaAs solar cells are investigated. In addion of extending the absorption spectrum from 890 nm to 1000 nm, introduction of quantum wells has important effects on the quantum efficiency below 890 nm. In the range of shorter wavelengths (< 680 nm), the GaAs control cells have higher quantum efficiencies, while in the longer wavelengths (680–890 nm), the quantum well solar cells have higher quantum efficiencies. This phenomenon can be explained by the difference in the absorption coefficients of quantum well structure and GaAs materials.

Keywords: quantum well, solar cell, quantum efficiency, absorption coefficient

PACS: 85.35.Be, 73.21.Fg, 72.40.+w, 88.40.hj **DOI:** 10.7498/aps.63.198502

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976047), the National High-Tech R&D Program of China (Grant No. 2007AA05Z435), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2011033).

[†] Corresponding author. E-mail: lcg@seu.edu.cn