

GaAs 量子阱太阳能电池转换效率的计算*

王建波^{1,†} 向兵² 娄朝刚¹ 张晓兵¹ 雷威¹ 穆辉¹ 孙强³

(1 东南大学电子工程系, 南京 210096)

(2 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

(3 中国电子科技集团公司第十八研究所, 天津 300381)

摘要: 采用细致平衡模型计算了 GaAs 量子阱太阳能电池的转换效率, 同时对量子阱结构带来的几种效应, 如准费米能级分离、热载流子效应等进行了分析, 并将碰撞离化效应引入此细致平衡模型中, 通过计算研究了其对量子阱太阳能电池转换效率的影响. 结果表明碰撞离化效应可以提高电池的转换效率, 但提高幅度有限.

关键词: 量子阱; 太阳能电池; 转换效率

PACC: 7360T; 6855; 8220W

中图分类号: TN304 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2006)06-1038-04

1 引言

如何提高转换效率一直是世界各国太阳能电池研究的重点. 目前国际上多采用增加 pn 结的数量和选配合适的材料来改进 GaAs 电池的转换效率, 然而多结电池效率的关键限制因素是材料的禁带宽度和晶格匹配不能同时达到最佳化. 近年来, 一些研究人员开展了量子阱太阳能电池的研究^[1,2]. 理论上, 量子阱结构具有可变的有效禁带宽度, 同时又能满足晶格匹配的要求, 是一种提高太阳能电池效率的有效途径^[3]. 量子阱结构的引入扩展了电池可吸收的光子能量范围(实际的吸收光谱可扩展到远红外), 从而可以增加吸收的光子数, 提高电池的短路电流^[4], 我们的相关实验也已验证了这一点^[5]. 本文通过建立 GaAs 量子阱太阳能电池的细致平衡模型, 计算这种电池的转换效率, 并对量子阱结构带来的一系列效应(如准费米能级分离、热载流子效应、碰撞离化效应)对电池转换效率的影响做出了初步分析.

2 GaAs 量子阱太阳能电池细致平衡模型

细致平衡模型的计算是建立在下列假设的基础上的:

(1) 所有能量大于或等于带隙的光子都被吸收,

同时产生一个电子-空穴对. 能量小于带隙的光子不被吸收.

(2) 一个电子和一个空穴的复合将产生一个光子.

(3) 光生载流子 100% 被收集.

(4) 没有光损耗, 例如反射.

图 1 是量子阱结构的能带及电子跃迁的示意图. E_{G1} 是势垒材料 GaAs 的禁带宽度, E_{G2} 是势阱材料 InGaAs 的禁带宽度^[6]. 假设迁移率无限大, 并

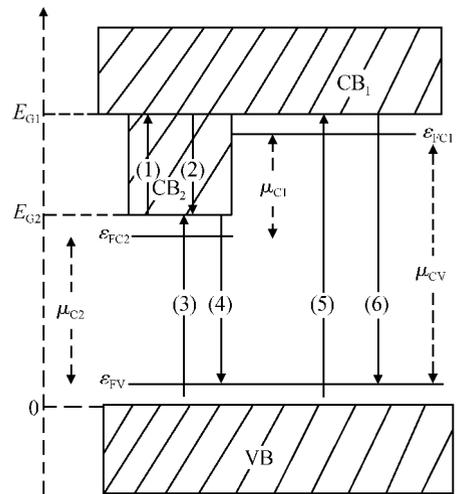


图 1 量子阱能带结构及能级跃迁^[6]

Fig. 1 Band structure of quantum well and energy level transition

* 国家自然科学基金(批准号: 6506001340), 教育部博士点基金(批准号: 20030286003)和东南大学科学技术基金(批准号: 9206002193, 9206001344)资助项目

† 通信作者. Email: wjb821@yahoo.com.cn

2005-09-16 收到, 2005-12-07 定稿

且只有漂移扩散,将在垒和阱的界面处存在电子或空穴准费米能级的分离.此模型中我们假设空穴准费米能级没有分离,均处于 ϵ_{FV} , 电子准费米能级分离为 ϵ_{FC1} 和 ϵ_{FC2} .

为了进一步简化模型、方便计算,还需要假设下面的两个近似:

(1)在阱区产生的光生载流子可以通过热电子发射、隧道效应、光激发等机制迁移到垒区.

(2)垒区中的电子-空穴对在热载流子输运过程中通过阱区时不被阱区俘获.

此模型中参与光电转换的能级跃迁包括过程 1~6. 过程 3 和 5 是吸收光子产生电子-空穴对,过程 4 和 6 是电子和空穴复合辐射出光子. 过程 1 是载流子从低准费米能级区到较高准费米能级区的移动. 尽管过程 1 的产生有许多原因导致,例如隧道效应、热逃逸,在这里的分析中,我们仅认为唯一的逃逸过程是由能量大于 $\Delta E_C = E_{G1} - E_{G2}$ 的光子被吸收而产生的. 过程 2 是过程 1 的反过程,载流子从 E_{G1} 向下跃迁到 E_{G2} .

计算两能级 ϵ_a, ϵ_b 间吸收和辐射光子流量 ϕ_c 的公式为^[7]:

$$\phi_c(\epsilon_a, \epsilon_b, T, \mu) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{\epsilon_a}^{\epsilon_b} \frac{\epsilon^2}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} d\epsilon \quad (1)$$

其中 μ 是准费米能级宽度; T 是太阳温度 T_S (吸收)或晶格温度 T_C (辐射); ϵ_a 和 ϵ_b 分别是吸收或辐射光子能量的下限和上限; h 是普朗克常数; k 是玻耳兹曼常数; c 是光速. 利用此公式可得到过程 1~6 中能级跃迁吸收或辐射的光子流量分别为:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \phi(\Delta E_C, E_{G2}, T_S, 0) \\ \phi_2 &= \phi(\Delta E_C, E_{G2}, T_C, \mu_{C1}) \\ \phi_3 &= \phi(E_{G2}, E_{G1}, T_S, 0) \\ \phi_4 &= \phi(E_{G2}, E_{G1}, T_C, \mu_{C2}) \\ \phi_5 &= \phi(E_{G1}, \infty, T_S, 0) \\ \phi_6 &= \phi(E_{G1}, \infty, T_C, \mu_{CV}) \end{aligned}$$

上述情形是假设所有的光子吸收发生在最大的可能能隙宽度下. 例如: 能量大于 E_{G1} 的光子总是在能隙为 E_{G1} 处被吸收, 在能隙为 ΔE_C 和 E_{G2} 处不被吸收. 类似地, 能量大于 E_{G2} 而小于 E_{G1} 的光子在能隙 E_{G2} 处被吸收, 而在能隙 $\Delta E_C = E_{G1} - E_{G2} < E_{G2}$ 处不被吸收.

在热平衡状态下,载流子不能聚集在能级 E_{G2} 处,所以过程 1~4 必须达到平衡. 用公式可表达成

$$\phi_1 - \phi_2 = \phi_3 - \phi_4 \quad (2)$$

另外,此模型中总的准费米能级分离 μ_{CV} 是两个较小的准费米能级分离 μ_{C1}, μ_{C2} 之和

$$\mu_{CV} = \mu_{C1} + \mu_{C2} = qV \quad (3)$$

V 是电池的输出电压,可利用等式(2)和(3)解出 μ_{C1} 和 μ_{C2} . 在此基础上可以计算出此器件模型的

输出电流,进而算出电池的转换效率.

$$I/q = \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 \quad (4)$$

电池的效率等于最大的输出功率除以太阳辐射功率 $P = \sigma T_S^4$, σ 是 Stefan-Boltzmann 常数.

$$\eta = \frac{qV(\phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)}{\sigma T_S^4} \quad (5)$$

取如下参数: $E_{G1} = 1.424\text{eV}$, $E_{G2} = 1.281\text{eV}$ (势垒材料为 GaAs, 势阱材料为 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$), $T_S = 6000\text{K}$, $T_C = 300\text{K}$. 计算结果为太阳能电池的效率 $\eta = 59.7\%$. 这个效率和 Barnham 等人的计算结果^[3]基本吻合,比没有引入量子阱结构的多结 GaAs 电池(40%左右)^[8]大大提高了. 实际上,一些相关实验也已验证了量子阱太阳能电池较高的转换效率^[1]. 需要特别指出的是,如果在量子阱结构中不考虑准费米能级分离,那么计算得到的转换效率与最理想情况下的普通电池是一样的^[9],实验证明量子阱结构中存在着准费米能级的不连续性^[9],正是这种不连续性实现了此模型的理论计算中电池转换效率的提高.

我们已经提到势阱中的电子要参与电子输运,除了吸收长波光光子外还可以通过隧穿效应、热载流子效应等来实现. 如果势阱足够深,当量子阱中电子能量和相邻势阱中的某能级一致时,阱中的电子几乎可以无反射地遂穿过势垒. 由于量子阱附加周期势的作用,原来的能级 E_n 展宽成为能带,这样使得遂穿效应的几率大大提高. 另外由于太阳能电池中的量子阱能带结构会受到 pn 结电场的作用发生倾斜,使能级像阶梯一样,称为万尼尔-斯塔克阶梯. 如图 2 所示, E_1 为阱内束缚态,只要加一小电场这个态就会不稳定,因此 E_1 上的电子就更容易通过隧道效应穿过势垒跑出势阱,并以此来提供进一步潜在的效率增益. 量子阱结构带来的这一系列效应均有助于促进载流子从势阱中逃逸,提高转换效率.

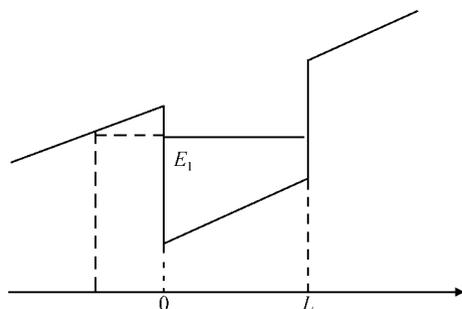


图 2 电场下量子阱能级示意图

Fig. 2 Energy level diagram of quantum well in electric field

3 碰撞离化效应对转换效率的影响

1950 年,载流子倍增首先在体半导体中被观察

到,它可以增大太阳能电池的光电流,从而提高电池的转换效率.这种倍增主要是由碰撞离化效应造成的,其主要机理如图 3 所示^[10].由于吸收了一个高能光子,产生了一对高能电子-空穴对,当导带中的高能电子跃迁到导带底部时,其释放的能量又会激发产生了另一对电子-空穴对,这就导致了一个光子的吸收产生两对电子-空穴对^[10].

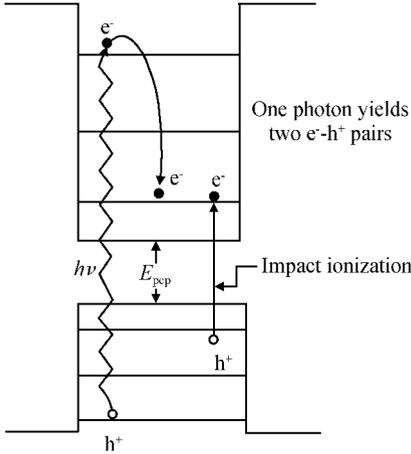


图 3 碰撞离化效应^[10]
Fig.3 Impact ionization

图 4 是考虑了碰撞离化效应后的细致平衡模型^[6].过程 8 表示高能电子释放能量跃迁到导带底部,激发价带中电子的跃迁(7),产生更多的电子-空穴对.这个过程也将影响势阱中载流子的数量,导致载流子倍增.势阱中载流子数目的增加,会进一步促进载流子从势阱中逃逸加强,增大光电流,并以此来进一步提供潜在的效率增益.

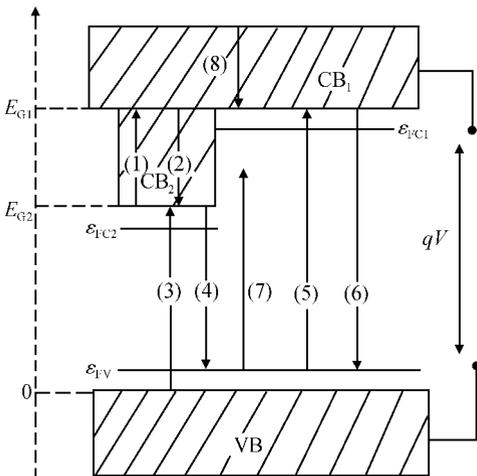


图 4 有碰撞离化参与的能级跃迁^[6]

Fig.4 Energy level transition considering impact ionization

我们可以通过计算来分析一下碰撞离化效应对量子阱太阳能电池效率的影响.为了简化计算,假设碰撞离化过程产生的电子与光激发过程 5 产生的电子数量成比例关系

$$\phi_5 = \phi(E_{G1}, \infty, T_s, 0) \quad (6)$$

$$\phi_7 = c\phi_5 \quad (7)$$

在引入碰撞离化效应后,公式(2)修正为

$$\phi_1 - \phi_2 = \phi_3 - \phi_4 + c\phi_5 \quad (8)$$

电池效率的计算公式(5)修正为

$$\eta = \frac{qV(\phi_3 - \phi_4 + c\phi_5 + \phi_5 - \phi_6)}{\sigma T_s^4} \quad (9)$$

在图 5 中可以观察到当参数 c 取不同的值时效率 η 的变化,随着 c 值的增大,效率呈上升趋势,证明了上述对量子阱太阳能电池模型中碰撞离化效应的分析.但是在太阳能电池实际工作过程中,过程 7 产生的电子很少,这是因为根据 Schaller 等人的实验数据^[11],只有能量大于 3 倍禁带宽度的光子才会激发碰撞离化效应.由于此模型是建立在假设所有的光子吸收均发生在最大的可能能隙宽度下的理想条件,所以我们讨论的碰撞离化效应只发生在势垒区.也就是说只有能量大于 $3 \times 1.424 = 4.272\text{eV}$ 的光子可以激发碰撞离化.这样就可以利用公式(1)估

计此模型中 c 的最大值, $c = \frac{\int_{4.272}^{\infty} \frac{\epsilon^2}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon}{\int_{1.424}^{\infty} \frac{\epsilon^2}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon}$, 计

算结果为 $c = 0.023$.所以碰撞离化效应对转换效率的提高不会很多,从图 5 观察到效率只提高到 60.6%左右.这个计算结果与 Gendron 等人的实验数据相符^[12],他们的实验结果证明碰撞离化效应可以提高转换效率,但程度有限.

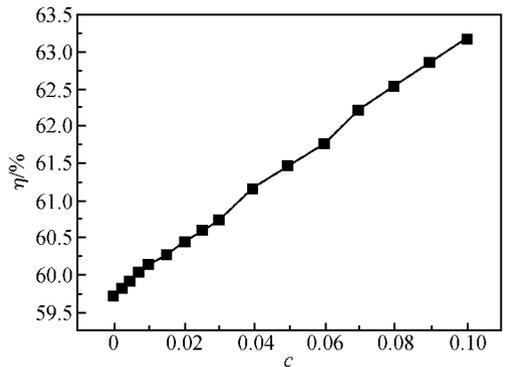


图 5 电池效率 η 随参数 c 的变化曲线

Fig.5 Relationship between efficiency η and parameter c

本文的工作只是对理想模型的效率进行了理论计算,在实际的实验过程中,势阱中的碰撞离化也要考虑进去,而且碰撞离化效应还会受到哪些因素的

影响,它的产生还会导致哪些机理的变化,这些都需要作进一步的研究.

4 结论

通过以上计算,可以得出:将量子阱结构引入太阳能电池来改善多结电池结构中材料的晶格匹配、扩展电池的吸收光谱是一种很有效的途径.从我们建立的细致平衡模型的计算结果来看,电池的转换效率可以提高到 59.7%,比没有引入量子阱的普通 GaAs 电池有了显著的提高.本文在计算过程中对量子阱结构中的准费米能级分离、热载流子效应、隧道效应等也做了必要的说明.我们还在此模型中引入了碰撞离化效应,并通过计算分析得出此效应可以提高电池的转换效率,但是由于受到其他因素的制约,效率提高不显著.在此模型的建立和计算过程中可能还有很多因素没有考虑到,需要对量子阱在电池内部工作机制做进一步的研究,才能更准确地了解量子阱结构参数与电池性能的关系,从而有利于充分利用量子阱来提高太阳能电池的转换效率.

参考文献

[1] Okada Y, Shiotsuka N. Fabrication of potentially modulated multi-quantum well solar cells. *Photovoltaic Specialists Conference*, 2005, 26(8): 1558 (in Chinese) [王荣, 杨靖波, 范强, 等. 量子阱 GaAs 太阳能电池质子辐射效应. *半导体学报*, 2005, 26(8): 1558]

- [2] Wang Rong, Yang Jingbo, Fan Qiang, et al. Proton irradiation effects on multi-quantum wells GaAs solar cells. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(8): 1558 (in Chinese) [王荣, 杨靖波, 范强, 等. 量子阱 GaAs 太阳能电池质子辐射效应. *半导体学报*, 2005, 26(8): 1558]
- [3] Lade S J, Zahedi A. A revised ideal model for AlGaAs/GaAs quantum well solar cells. *Microelectron J*, 2004, 35: 401
- [4] Barnham K W J, Ballard I, Connolly J P, et al. Quantum well solar cells. *Physica E*, 2002, 14: 27
- [5] Lou Chaogang, Sun Qiang, Xu Jun. Current enhancement of quantum well solar cells. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, 2005: 79
- [6] Bremner P S, Corkish R, Honsberg B. Detailed balance efficiency limits with quasi-Fermi level variations. *IEEE Trans Electron Devices*, 1999, 46: 10
- [7] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-i-n junction solar cells. *J Appl Phys*, 1961, 32(3): 510
- [8] Zahler M, Morral F I, Ahn C G, et al. Wafer bonding and layer transfer processes for high efficiency solar cells. NCPV and Solar Program Review Meeting, 2003: 723
- [9] Anderson G. On quantum well solar cell efficiencies. *Physica E*, 2002, 14: 126
- [10] Nozik A J. Quantum dot solar cells. *Physica E*, 2002, 14: 115
- [11] Schaller R D, Klimov V I. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(18): 186601
- [12] Gendron L, Berger V, Vinter B, et al. Impact ionization processes in quantum well infrared photodetector structures. *Semicond Sci Technol*, 2004, 19: 219

Calculation of the Efficiency of GaAs Quantum Well Solar Cells*

Wang Jianbo^{1,†}, Xiang Bing², Lou Chaogang¹, Zhang Xiaobing¹,
Lei Wei¹, Mu Hui¹, and Sun Qiang³

(1 Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(2 College of Physics and Information Optic-Electronics, Henan University, Kaifeng 475001, China)

(3 No. 18 Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300381, China)

Abstract: The conversion efficiency of GaAs quantum well solar cells is calculated using detailed balance model. We discuss the effects of the quantum well structure on the cell's conversion efficiency (for example, quasi-Fermi level variations and hot carrier transport). We also investigate the effects of the impact ionization process in the quantum well structure on the conversion efficiency. The results show that impact ionization can help increase the conversion efficiency to some extent.

Key words: quantum well; solar cell; conversion efficiency

PACC: 7360T; 6855; 8220W

Article ID: 0253-4177(2006)06-1038-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 6506001340), the Foundation of the Doctoral Program of the Ministry of Education (No. 20030286003), and the Foundation of Science and Technology of Southeast University (Nos. 9206002193 and 9206001344)

† Corresponding author. Email: wjb821@yahoo.com.cn

Received 16 September 2005, revised manuscript received 7 December 2005