

梯度 $\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$ 混晶太阳电池长波光谱响应 及其短路电流的理论计算与分析

李成虎 赵玉文 黎雪梅 王福永 王玉亭 阎晓彬 陆 炜

(北京市太阳能研究所, 北京 100083)

摘要: 提出了一种新型 $\text{Si}/\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$ 太阳电池结构. 对长波波段的响应区域— Si 基区 $\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$ 梯度区光生少子分布进行了求解. 根据电流连续性原理计算了光谱响应 SR, 讨论了电池结构和梯度区最大锗浓度 c 对光生电流 J_1 的影响. 结果表明: 在一定条件下梯度区的引入使得 SR 明显提高, 但 c 和梯度区厚度同时增加, 窄能隙的复合效应显现出来. 电池结构对器件性能的影响更为显著. 当梯度区厚度 L_2 远小于基区厚度 L_1 时, 复合及电场的抽运使得 SR 低于相同厚度 Si 基区之值.

关键词: 太阳电池; $\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$; 光谱响应; 短路电流; 计算分析

PACC: 7361; 8460; 0260; 8530

中图分类号: TM 914; TN 366 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)11-1122-07

Theoretical Computation and Analysis of Spectra Response of Long Wave and Photogenerated Current in Gradient Mixed Crystal $\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$ Solar Cells

LI Cheng-hu, ZHAO Yu-wen, LI Xue-mei, WANG Fu-yong, WANG Yu-ting,
YAN Xiao-bin and LU Wei

(Beijing Solar Energy Research Institute, Beijing 100083, China)

Received 21 August 1999, revised manuscript received 27 October 1999

Abstract: A new structure of $\text{Si}/\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$ solar cells is presented and the distribution of photogenerated carries in Si -based region and $\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$ gradient region for the long wave radiation is solved. According to the current continuity principle, the Spectra Response (SR) was calculated. The influence of solar cell

LI Cheng-hu (李成虎) was born on November 7, 1959, received the Ph. D. degree from Shanghai Institute of Technology Physics of Chinese Academy of Sciences, now is in the research on solar cells.

ZHAO Yu-wen(赵玉文) was born in 1939, graduated from the Tianjin University, Professor, the director of National Engineering Research Center for Renewable Energy.

1999-08-21 收到, 1999-10-27 定稿

structure and max concentration in gradient region on the photogenerated current has also been discussed. The results show that under some conditions, the SR can be enhanced evidently by introducing the Si_{1-c}Ge_c gradient region, but due to the simultaneous increases of c and the thickness of gradient region, the recombination through the narrow band begins developing. The influence of the cell structure on device performance becomes more conspicuous. When the thickness of the gradient region is far smaller than that of the base region, the SR is lower than that of the same thickness in the base region of Si solar cells by the recombination and the electric field excluding.

Key words: solar cells; Si_{1-c}Ge_c; spectrum response; short circuit current; computation and analysis
PACC: 7361; 8460; 0260; 8530
Article ID: 0253-4177(2000)11-1000-05

1 引言

在硅太阳能电池的发展趋势中, 提高效率减少成本是研究工作的主流, 其主要途径为: 提高电池光电转换效率; 减少昂贵电子级硅材料用量或提高其利用率; 发展成本低廉的制造工艺等. 为此提出了各种新型的工艺和器件结构, 如钝化发射结, 激光刻槽, 表面织构及背场技术等. 但要想进一步提高效率成本比, 电池结构上的创新成为主要途径. 锗硅混晶太阳能电池^[1,2]即是在器件结构上的创新之一, 它本质上是用能带工程来提高电池效率. 目前为止已有各种不同的电池结构模型^[3]及各种实现其结构的工艺法如 LPE 和 CVD 等^[4,5]. 通过锗硅混晶的引入, 增加光子的产生率和拓宽吸收谱可有效地提高电池效率. 但锗硅混晶异质结构电池的界面复合限制了效率的提高. 为提高效率而增加锗的浓度又导致复合加剧. 对单晶硅太阳能电池来说, 目前工艺上实现的以锗浓度为 $c=10\%$ 左右最好^[2], 并且此文作者的数值模拟结果预言, 在此条件下和硅器件比较, 其效率可达到 15%. 为消除 Si_{1-c}Ge_c/Si 异质结界面的复合影响及, 本文设计了一种在工艺上可以实现的新型太阳能电池结构, 即优化能带结构的空位设计, 又尽量减小器件内的复合过程. 且由电流连续性原理求得光生电流的严格解, 并分析器件结构对光生电流的影响.

2 锗硅梯度浓度太阳能电池结构及光生电流的理论求解

目前提出的锗硅异质结太阳能电池的典型器件结构如图 1 所示^[1,2], 相应的能带结构见图 2.

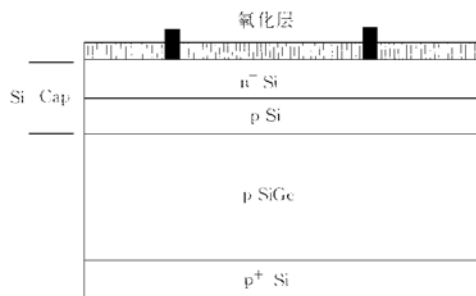


图 1 Si_{1-c}Ge_c/Si 异质结太阳能电池的结构
 FIG. 1 Cross-Section of Si_{1-c}Ge_c/Si Heterojunction Solar Cell

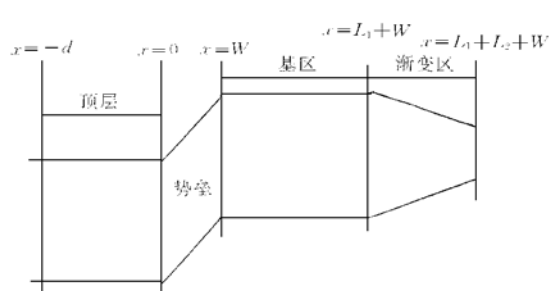


图 2 Si_{1-c}Ge_c 梯度异质结太阳能电池能带结构示意图
 FIG. 2 Diagram of Energy Band Structure for Si_{1-c}Ge_c/Si Heterojunction Solar Cell

尽管锗硅混晶的俄歇复合比硅严重, 但此结构的优点是可以提高电池效率而不必具体确定电池的详细结构(掺杂浓度, 顶层厚度等). 此类锗硅异质结太阳能电池目前的最高效率为 11.4%^[2](锗硅混晶厚度为

15 μm). 为提高电池效率, 电池的设计仍可优化. 为消除晶格失配造成的界面复合及锗浓度增加导致的俄歇复合加强, 可以对锗硅混晶区域采用梯度锗浓度的结构. 从 p-Si/p-Si_{1-c}Ge_c 界面开始, 锗浓度由 0 开始线性递增直到 p-Si_{1-c}Ge_c/p⁺-Si 界面为止, 最大浓度为 c . 在这个器件结构模型下, 求出光生少子分布的严格解. 进而求出电流方程.

根据实际情况, 我们只考虑纵向分布. 由于 Ge 的浓度梯度, 此区域内平移对称性破坏, 但我们假设在平移对称存在的条件下导出的物理定律仍然有效, 即作为近似, 我们忽略平移对称破缺的影响. 顶层和空间电荷区是硅吸收的短波部分, 已有严格解^[6], 本文不再论述. 基区 p-Si 和梯度浓度锗硅混晶区对光生电流的贡献由于边值条件和文献[6]不同, 需另考虑求解.

People^[7]等人指出存在应变情况下的 Si/Si_{1-c}Ge_c 异质结界面处导带底 E_c 变化与锗浓度 c 无关. 对本文的器件结构来讲, 不存在浓度的突变和应变. 我们近似地认为能带的不连续性与浓度有关. 物理图象是这样的, 由于 Ge 原子的引入, 每一格点原子的价电子相互作用增强, 使得价带抬高; 而激发到导带上的电子受到有效原子实的作用增强而导致电子能量下降. 容易看到价带电子的相互作用强于原子实对导带电子的作用. 为此, 假设导带的变化为能隙 E_g 变化的 1/4.

首先写出锗浓度变化导致能隙变化而造成的梯度区内的电场. Braunstein 等人最早发表了 Si_{1-c}Ge_c 的禁带宽度随成分 c 的变化^[8]. 他们在假设单声子辅助直接电子跃迁的条件下测量了锗硅混晶的禁带宽度随成分的变化. 但最近 Ruiz 等在假定双声子辅助间接跃迁的条件下, 分析吸收边光谱数据得出描写 Si_{1-c}Ge_c 能隙对组份 c 依赖关系的公式^[9]($c < 0.87$):

$$E_g = 1124(1 - c) + 830c + 130c(1 - c) \quad (1)$$

式(1)的单位是 mV. 在我们所讨论的浓度范围内($0 \leq c \leq 28\%$) 能带结构是类硅的. 梯度区的电场为:

$$E = - \frac{\partial E_c}{\partial c} = - 0.25 \frac{\partial E_g}{\partial c} \quad (2)$$

忽略组份 c 二次项, 电场的空间分布是一常数. 则 Si_{1-c}Ge_c 梯度异质结太阳能电池能带图如图 2 所示. 电场对光谱响应的影响将在后面讨论. 设波长为 λ 处太阳辐射光谱强度为 $\Phi(\lambda)$, 电池的吸收系数为 $\alpha(\lambda)$, 每吸收一光子产生一对电子空穴, 则单位时间内电子产生率为 $G(\lambda) = \alpha(\lambda) \Phi(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)x)$. 由最一般的电子连续方程:

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = G - \frac{\Delta n}{\tau} + D_n \cdot \frac{\Delta n}{\Delta} + \mu_n n \cdot \vec{E} + \mu_n \vec{E} \cdot \Delta n \quad (3)$$

和电池内的实际物理过程, 可以写出基区和梯度区的连续方程及其边值条件. 基区的连续方程和文献[6]相同, 但是由于梯度区的存在, 边值条件要由衔接条件确定. 即在 $x = L_1 + W$ 处, 基区和梯度区的光生电子密度 Δn 相等, 相应光生电流密度 J_L 相等. 故有:

$$\frac{d^2(\Delta n)}{dx^2} - \frac{\Delta n}{L_c} = - \frac{(1 - \rho)\alpha\Phi e^{-\alpha(d+x)}}{D_n} \quad (4)$$

对梯度区, 由电中性条件, $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$, 连续性方程为:

$$\frac{d^2(\Delta n_g)}{dx^2} - \frac{E}{kT} \frac{d(\Delta n_g)}{dx} - \frac{\Delta n_g}{L_{eg}} = - \frac{(1 - \rho)\alpha\Phi e^{-\alpha(d+x)}}{D_{eg}} \quad (5)$$

其中 Δn 、 Δn_g 、 L_c 、 L_{eg} 、 D_n 、 D_{eg} 分别为基区和梯度区的光生电子的浓度、扩散长度、扩散系数. 而光生电子在基区和梯度区的迁移率分别由 μ_c 、 μ_{eg} 表示. ρ 为电池对入射辐射的反射率, 计算时取 $\rho = 0$. (4) 和 (5) 的边值条件为:

$$x = W: \quad \Delta n(W) = n_{p0}(e^{qV/kT} - 1) \quad (6.1)$$

$$x = W + L_1: \quad \Delta n(W + L_1) = \Delta n_g(W + L_1) \quad (6.2)$$

$$x = W + L_1: \quad D_g \frac{d(\Delta n)}{dx} = D_{ng} \frac{d(\Delta n_g)}{dx} - \mu_{eg} \Delta(n_{eg}) E \quad (6.3)$$

$$x = W + L_1 + L_2: \quad D_{ng} \frac{d(\Delta n_g)}{dx} - \mu_{eg} \Delta n_g E = - S_n \Delta n_g \quad (6.4)$$

其中边值条件(6.4)的物理意义是背表面的复合. 背表面复合速率 S_n 一般为1000—2000cm/s. 由于(4)和(5)两式是标准的二阶常系数非齐次微分方程, 两式有解析解:

$$\Delta n(x) = C_1 e^{x/l_c} + C_2 e^{-x/l_c} - \frac{(1-\rho)\alpha\Phi}{D_n(\alpha^2 - l_c^{-2})} e^{-\alpha(d+x)} \quad (7)$$

$$\Delta n_g(x) = C_3 e^{x\left[\frac{E}{2kT} + \sqrt{\frac{E}{2kT} + l_{eg}^{-2}}\right]} + C_4 e^{x\left[\frac{E}{2kT} - \sqrt{\frac{E}{2kT} + l_{eg}^{-2}}\right]} - \frac{(1-\rho)\alpha\Phi}{D_{ng}\left[\alpha^2 + \frac{E}{kT}\alpha - l_{eg}^{-2}\right]} e^{-\alpha(d+x)} \quad (8)$$

边值条件导出下列方程组:

$$C_1 e^{W/l_c} + C_2 e^{-W/l_c} = \frac{(1-\rho)\alpha\Phi}{D_n(\alpha^2 - l_c^{-2})} e^{-\alpha(d+W)} + n_{p0}(e^{qV/kT} - 1) = U_1 = U_{1A} + U_{1B} \quad (9.1)$$

$$C_1 e^{(W+L_1)/l_c} + C_2 e^{-(W+L_1)/l_c} - C_3 e^{(W+L_1)/(E/2kT + \sqrt{E/2kT})} - C_4 e^{(W+L_1)/(E/2kT - \sqrt{E/2kT})} = (1-\rho)\alpha e^{-\alpha(d+W+L_1)} \left[\frac{1}{D_n(\alpha^2 - l_c^{-2})} - \frac{1}{D_{ng}(\alpha^2 + E/kT\alpha - l_{eg}^{-2})} \right] = U_2 \quad (9.2)$$

$$C_1 \frac{D_n}{l_c} e^{(W+L_1)/l_c} - C_2 \frac{D_n}{l_c} e^{-(W+L_1)/l_c} - C_3 \left[\mu_{ng} E - D_{ng} \left[\frac{E}{2kT} + \sqrt{\left[\frac{E}{2kT} \right]^2 + l_{eg}^{-2}} \right] e^{(W+L_1)/(E/2kT + \sqrt{E/2kT})} + C_4 \left[\mu_{ng} E - D_{ng} \left[\frac{E}{2kT} - \sqrt{\left[\frac{E}{2kT} \right]^2 + l_{eg}^{-2}} \right] e^{(W+L_1)/(E/2kT - \sqrt{E/2kT})} \right] = (1-\rho)\Phi\alpha e^{-\alpha(d+W+L_1)} \left[\frac{1}{D_n(\alpha^2 - l_c^{-2})} - \frac{1}{D_{ng}(\alpha^2 + E/kT\alpha - l_{eg}^{-2})} \right] = U_3 \quad (9.3)$$

$$C_3 \left[D_{ng} \left[\frac{E}{2kT} + \sqrt{\left[\frac{E}{2kT} \right]^2 + l_{eg}^{-2}} \right] - \mu_{eg} E + S_n \right] e^{(W+L_1+L_2)/(E/2kT + \sqrt{E/2kT})} + C_4 \left[D_{ng} \left[\frac{E}{2kT} - \sqrt{\left[\frac{E}{2kT} \right]^2 + l_{eg}^{-2}} \right] - \mu_{eg} E + S_n \right] e^{(W+L_1+L_2)/(E/2kT - \sqrt{E/2kT})} = (1-\rho)\Phi\alpha e^{-\alpha(d+W+L_1)} \left[\frac{1}{D_{ng}(\alpha^2 + E/kT\alpha - l_{eg}^{-2})} \right] \left[\frac{S_n}{D_{ng}\alpha} - \frac{E}{kT\alpha} \right] = U_4 \quad (9.4)$$

代数方程组(9)中 C_i 系数行列式非0, 我们注意到(9.1)的常数项 U_1 分解为两项 U_{1A} 和 U_{1B} , 前者是光生伏特项, 后者是由于光电电压 V 的正偏作用所形成的 p-n 结正向电流抵消项. 由于讨论光电流谱, 设电池是 p-n 结短路的, 所以我们只考虑光生伏特项 U_{1A} . 由电流连续性原理, 计算光电流谱时只需求出 $x=W$ 处的光生电流即可. 从(10)式我们看到, 梯度区对光生电流的影响通过代数方程组(9)式的诸常数项 U_i 和 C_i 的系数体现出来. 因为 C_1 和 C_2 是诸常数项 U_i 的函数.

$x=W$ 处的波长为 λ 光生电流:

$$J_L(\lambda) = qD_n \left[C_1 \frac{1}{l_c} e^{W/l_c} - C_2 \frac{1}{l_c} e^{-W/l_c} + (1-\rho)\Phi\alpha e^{-\alpha(d+W)} \frac{1}{D_n(\alpha^2 - l_c^{-2})} \right] \quad (10)$$

而光谱响应 SR 为:

$$SR(\lambda) = \frac{J_L(\lambda)}{q\Phi(\lambda)(1-\rho)} \quad (11)$$

所有波长贡献的光生电流如下:

$$J_L = \int_0^{\infty} J_L(\lambda) d\lambda \quad (12)$$

计算时对各种不同最大锗浓度为 c 的梯度锗硅混晶区, 和输运过程有关各参数取相应锗浓度为 c 的均匀混晶区之值. 光生电子扩散长度 l_{eg} 值按文献[5]取实验值. $c < 10\%$, $l_{eg} = 220\mu\text{m}$; $c > 10\%$, $l_{eg} = 100\mu\text{m}$. 迁移率 μ_{eg} 按文献[10]取值, 而扩散系数 D_{eg} 则按爱因斯坦关系 $D_{eg} = kT\mu_{eg}/q$ 得到.

3 计算结果与分析

由方程组(10)看出 C_1 、 C_2 和电池结构及材料性质有关. 吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 近似地用文献[9]提供的实验数据拟合而得到. 取 $c=0$ 、4%、7%、13.5%、19.5%、28%, 计算了相应 c 值的光谱响应. 为方便计在图3只给出了 $c=0$ 、4%、28% 的光谱响应曲线. 从图3可分析电池结构和梯度区最大锗浓度 c 对 SR 的影响. 图3(a)表明 c 从4%增至28%时, 和单晶 Si 相同长度基区比较, SR 明显提高, 并且响应波段也有所拓宽. 而且可以看出在保持锗硅混晶电池基区长度不变时 ($2\mu\text{m}$), 基区长度增加 $20\mu\text{m}$ 时, 长波处 SR 得到更加显著的改善. 但图3(a)也表明在 $L=L_1+L_2=2\mu\text{m}+28\mu\text{m}$ 的条件下, 当 c 提高时在短波处 SR 低于 Si. 这正是由于能隙的减小导致复合增强所致. 图3(a)的梯度区长度为 $8\mu\text{m}$, 在少子寿命范围内, 基本都能扩散到

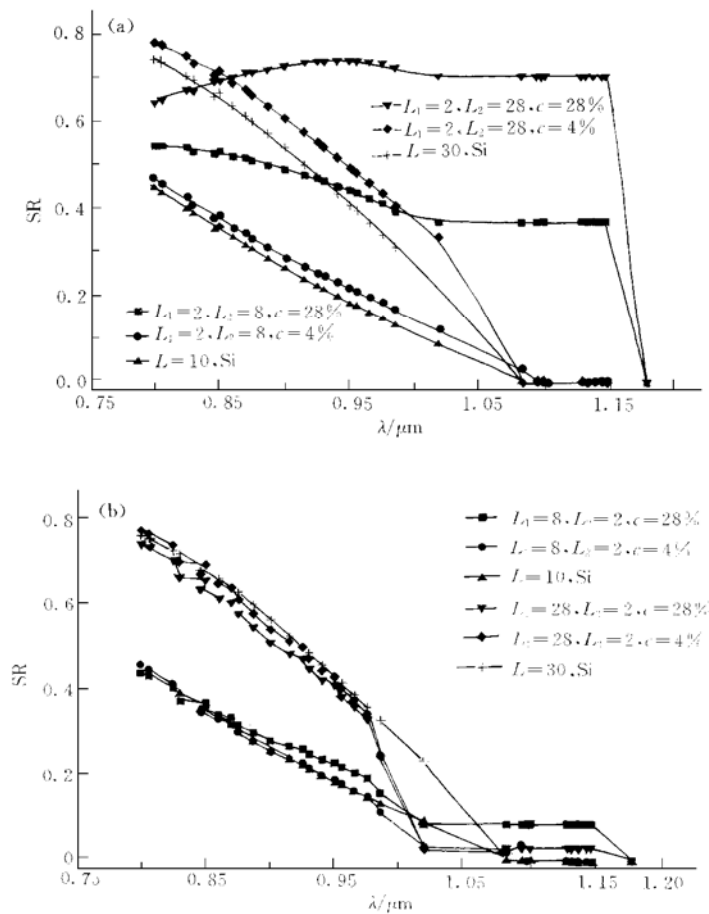


图3 梯度 Si/Si_{1-c}Ge_c 长波光谱响应 (a) 表明梯度区 Si_{1-c}Ge_c 提高了光谱响应 SR, c 增加使响应波段拓宽; 且梯度区长度 L_2 增加导致 SR 增加, 但是对大 c 值复合作用使得 SR 开始从短波处降低; (b) 揭示了薄梯度区电场的影响, SR 下降; 在薄梯度区长基区的情况下, 复合与电场抽运的综合效果使得 SR 低于相应 Si 之值.

FIG. 3 Optical Response in Long Wave Range for Gradient Si/Si_{1-c}Ge_c

空间电荷区而形成光电流. 但在梯度区长度增加时, 窄能隙的强复合作用就表现出来了. 图3(b) 揭示了梯度区厚度对 SR 的影响. 图3(b) 与图3(a) 相对应, 只是基区为 $8\mu\text{m}$ 而梯度区是 $2\mu\text{m}$. 梯度区长度的减小导致其内电场强度 E 增强, E 的作用是向与光电流方向相反的方向抽运电子, 其结果是在基区和梯度区界面处造成指向基区的梯度, 从而也加速了基区光生少子向梯度区的扩散. 光谱响应的降低是电子复合和电场抽运的综合结果. 在基区不是很长的情况下 SR 稍高于 Si. 在基区长度增加时所有不同 c 值的 SR 均低于 Si. 尽管响应波段有所拓宽, 此区域内的量子效率只有 2% 左右. 图3(b) 的物理图象是这样的: 吸收系数随波长增加而减小, 但吸收长度增加了. 基区长度增加使得长波吸收加强. 且在我们所讨论的波段内, 波长愈长, 量子效率愈低. 在梯度区电场恒定的条件下, 基区长度不是大时界面处电场抽运造成的光生少子梯度尚不明显. 但基区长度增加时, 界面处量子效率比前者低, 而 E 保持不变故使得电子向光生电流反方向的扩散得到加强, 而使得所有 c 值的光谱响应均低于 Si 相应值.

由(13) 式计算得到全部波长贡献的总电流 J_L 与电池结构和 c 的关系. 图4 给出在本文指定的 c 条件下, J_L 与 L 的关系. 实心正方是硅太阳能电池基区长度与其光生电流的关系. 在基区厚度大于 $50\mu\text{m}$ 后, 光生电流增长趋于缓慢. 这是和通常认为 $50\mu\text{m}$ 厚 Si 层能吸收入射光子总数的 90% 是一致的. 对锗硅梯度结构, 在保持基区长度等于 $2\mu\text{m}$ 时, 其光生电流远大于同长度的 Si 基区光生电流. $c=28\%$ 时, 光生电流在 $50\mu\text{m}$ 左右接近饱和. 由于 x 值增加导致复合得增强, 当 $L=100\mu\text{m}$ 处, $c=28\%$ 贡献的电流小于 $c=19.5\%$ 、 13.5% 贡献之值. 当 L 保持相同长度而 $L_2=2\mu\text{m}$ 时, 梯度区内电场增强, 尽管随着 L 增加, J_L 也增加, 但均在 Si 基区光生电流之下, 且随着浓度的增加, J_L 依次由上至下排列. 其原因我们已在分析光谱响应时讨论过.

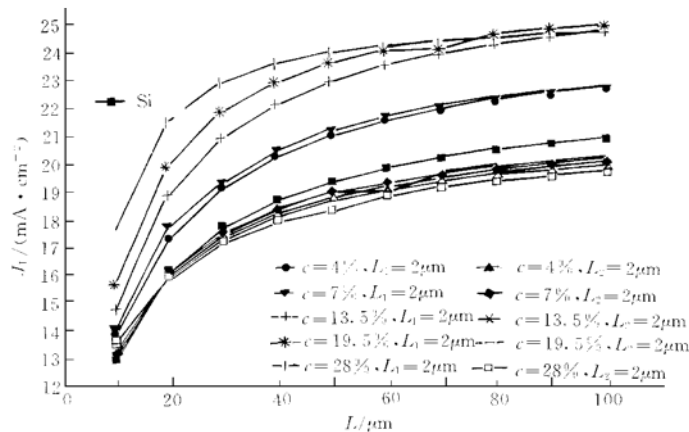


图4 基区/梯度区光生电流 J_L 与电池结构关系 可以看出 $L=80\mu\text{m}$, $c=28\%$, J_L 开始下降

FIG. 4 Light-Induced Current Versus Cell Structure

c 值对光电流的影响可以从图5 得出. 我们首先注意到基区和梯度区长度相等时光生电流随 c 增加到一极大值时开始下降. 其原因在分析光电流谱时讨论过. 增加梯度区的长度, 可以使得 J_L 极大值向高浓度发展, 但由于复合增强最终还是随 c 增加而减小. 至于梯度区很短的情形, J_L 随 c 值增加而减小正是图3(a) 和图3(b) 的反映.

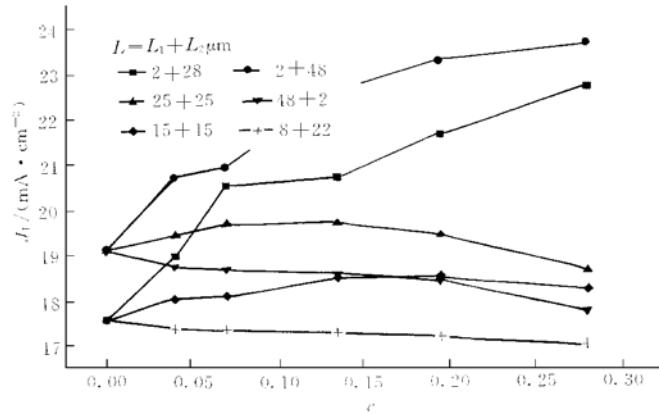


图5 梯度区最大锗浓度 c 对 J_L 的影响(注意此图也反映了结构对 J_L 的影响)

FIG. 5 Influence of Maximum Ge Concentration c on Light-Induced Current J_L .

4 结论

本文提出一种新型锗硅混晶太阳能电池结构,并对长波长光电转换起主要作用的基区和梯度区光生少子连续方程进行了严格求解.计算表明,当梯度区长度 L_2 远大于基区长度 L_1 时,长波长光谱响应得到明显提高,可以改善以往锗硅混晶异质结太阳能电池的界面复合,窄能隙复合对光生电流的限制;但当 c 和 L_2 同时增加,由窄能隙导致的复合使光谱响应得以下降;计算结果还显示当 $L_2 \gg L_1$ 且 c 和 L_2 在一定范围内,光生电流明显提高饱和和长度亦随之缩短.

参 考 文 献

- [1] S. A. Healy and M. A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1992, **28**: 273.
- [2] K. Said, J. Poortsmans *et al.*, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, 36.
- [3] Linda M Koschier, Stuart R. Wenham and Martin A. Green, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, 292.
- [4] P. O. Hansson, M. Konuma *et al.*, 1st World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Hawaii, U. S., 1994, 1254.
- [5] K. Said *et al.*, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference Barcelona, Spain, 1997, 986.
- [6] Harold J. Hovel, *Solar Cells, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 45, Academic Press.
- [7] R. People, *Physics and Application of Si/Si_{1-x}Ge_x Strained-Layer Heterostructures*, *IEEE J. Quantum Electronics*, 1986, **22**(9): 1696.
- [8] R. Braunstein, A. R. Moore and F. Herman, *Phys. Rev.*, 1958, **109**: 695.
- [9] E. Chritoffel *et al.* 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference Barcelona, 1997, 2097.
- [10] Otfried Madelung, *Semiconductors Basic Data*, 2nd Revised Edition, Springer-Verlag Berlin 1996.