

硅量子点在太阳能电池中的应用

姜礼华¹ 曾祥斌¹ 金韦利² 张 笑¹

(¹华中科技大学电子科学与技术系, 湖北 武汉 430074)
(²江西蓝天学院电子信息工程系, 江西 南昌 330098)

摘要 阐述了当前硅量子点(QDs)太阳能电池的发展概况。介绍了量子限制效应引起的碰撞电离和多激子产生现象,分析了硅量子点太阳能电池设计理论。同时介绍了硅量子点当前几种制作工艺,详细阐述了硅量子点从富硅层中析出工艺。最后,介绍了硅量子点太阳能电池的几种结构形式,如叠层结构、PN结构和中间带隙结构。

关键词 光电子学;硅量子点;碰撞电离;电子空穴对倍增;太阳能电池结构

中图分类号 TN245

OCIS 250.5590 270.0270

文献标识码 A

Application of Silicon Quantum Dots in Solar Cells

Jiang Lihua¹ Zeng Xiangbin¹ Jin Weili² Zhang Xiao¹

¹Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan, Hubei 430074, China

²Department of Electronic Information Engineering, Jiangxi Bluesky University,
Nanchang, Jiangxi 330098, China

Abstract The current development situation of silicon quantum dots (QDs) solar cells is described. The multi-exciton phenomenon generated by the impact ionization due to the quantum confinement effect is introduced, and the silicon QDs cell design theory is analyzed. Meanwhile, several current production processes of the silicon quantum dots at present, and the detailed precipitation process of silicon quantum dots from silicon-rich silicon layers are presented. Finally, several kinds of configurations of the silicon QDs cells such as tandem solar cells, PN junction solar cells, and intermediate band-gap solar cells are introduced.

Key words optoelectronics; silicon quantum dots; impact ionization; electron-hole pair multiplication; solar cells configuration

1 引 言

目前太阳能电池存在能耗高、光电转换效率低等缺点,其光电转换效率皆低于理论预测值的重要原因之一是不能充分利用太阳光。电池太阳光损失机制主要有是能量低于带隙的光子不能被吸收和能量大于带隙的光子存在热损失。人们已提出3套方案解决此问题:1)增加带隙数量,制作多带隙叠层太阳能电池;2)热载流子冷却前进行俘获;3)一个高能光子产生多个电子空穴对或者多个低能光子产生一个高能电子空穴对^[1]。目前方案1)已经得到实际应用,后两套方案基于量子点(QDs)产生的量子限制效应正处于研究之中。2002年,A. J. Nozik^[2]发现某些半导体量子点在蓝光或紫外线照射下能释放出两个以上电子。2004年,R. D. Schaller等^[3]在实验中观察到PbSe量子点产生多个电子空穴对的现象,首先证实了A. J. Nozik理论的正确性。2006年,该小组^[4]又用高能紫外线照射PbSe和PbS量子点时发现吸收一个高能光子可产生7个电子空穴对,大大提高了光子产额。由此,人们设想利用量子点的这种特性可以提高太阳能电池光电转换效率,即设计量子点太

收稿日期: 2009-12-28; **收到修改稿日期:** 2010-02-26

基金项目: 广东省产学研项目(2006D90404017)资助课题

作者简介: 姜礼华(1982—)男,博士研究生,主要从事硅基太阳能电池方面的研究。E-mail: jlihua107@sohu.com

导师简介: 曾祥斌(1962—)男,博士,教授,主要从事大尺寸微电子学与透明电子学、太阳能电池和光伏系统的设计与制备等方面的研究。E-mail: eexbzeng@163.com(通信联系人)

阳电池。A. J. Nozik^[2]认为把量子点作为太阳能电池有源区理论上光电转换效率可以达到66%，目前量子点太阳能电池正处于理论和实验初步研究之中。2007年，M. C. Beard等^[5]采用超快速瞬态吸收光谱实验观察到了胶体硅纳米晶粒中多电子空穴对产生过程。本文由量子限制效应引起的碰撞电离和多激子产生现象给出了硅量子点太阳能电池的设计理论，对硅量子点的几种制作工艺以及硅量子点太阳能电池设计结构做了阐述。

2 硅量子点太阳能电池设计理论

由于量子点内的电子运动空间被局限于小于电子本身德布罗意波长的范围内(几十纳米量级),电子的波动性将成为其主要运动特征,其经典运动规律(粒子性)不再起作用。此时将产生一系列量子效应,如表面效应、库仑阻塞效应、量子限制效应^[6]、共振隧穿效应、小尺寸效应以及由于碰撞电离产生多激子等。这些现象利于量子点太阳能电池的设计与应用。随着硅量子点尺寸的减小,量子限域能增大,带隙增宽。S. W. Park等^[7]发现通过调控SiO₂基质中硅量子点的大小可以控制硅量子点带隙宽度。另外,对于含有纳米量子点纳米硅薄膜(晶态体积分数在50%左右)有一个重要特性是它具有非常高的电导率和极低的电导激活能,电导率比本征单晶硅高出几千倍。这种高电导主要来自于晶粒传导,大量的非晶界面区可视为绝缘层,量子点网络中电子便以热辅助隧穿方式越过晶间势垒,这种特性提高了载流子在硅纳米薄膜中的运输能力^[8]。由于量子点三维限制效应,载流子能量密度态具有离散特征,因而促使声子对电子散射作用减弱,载流子冷却速率被有效降低。同时,三维量子限制效应提高了激子间库仑作用势和弱化了载流子动量匹配条件。以上引起碰撞电离率大大提高,这样在具有量子限制效应的半导体量子点中多激子能很有效地产生。然而在体半导体中这种多激子产生率是很低的。因为载流子的复合速率要远大于碰撞电离率,且碰撞电离发生所要求的能量阈值较高^[2,3,5,9]。碰撞电离导致多激子产生是设计硅量子点太阳能电池可行性的一个重要原理,由一个高能光子因碰撞电离产生多个载流子对的示意图如图1所示^[2,9]。

然而,并不是存在量子点就可以发生碰撞电离现象。碰撞电离的有效发生需要入射光子能量至少为量子点带隙能量的2倍,只有满足此条件的材料才能设计多激子产生的量子点太阳能电池^[10,11]。2007年,M. C. Beard等^[5,12]采用超快速瞬态吸收光谱实验观察到当硅纳米晶粒尺寸为9.5 nm时,硅量子点带隙为1.2 eV,导致多激子产生的光子能量阈值为2.4 eV左右;当光子能量为带隙的3.4倍时,获得多激子产生的量子产额为260%^[5,12]。2008年,Peng Yingcai等^[12,13]实验发现当硅量子点尺寸为3.1 nm,相邻量子点间距为3 nm左右时,入射光子能量在3 eV左右可产生双光子现象。

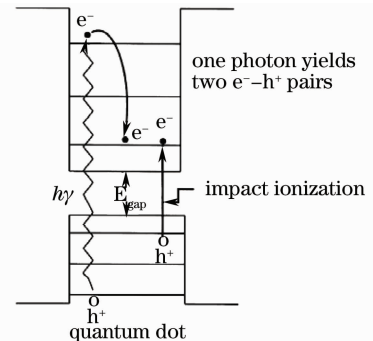


图1 一个高能光子产生两个载流子对的碰撞电离结构图

Fig. 1 Schematic of two carriers generated by a high energy photon due to impact ionization

3 硅量子点制作工艺

获得高光电转换效率硅量子点太阳能电池的最关键技术是制作分布均匀、大小合适且均一、量子点间距满足载流子高效运输的硅量子点。在硅量子点太阳能电池中,量子点大小和间距对载流子迁移率有很大影响。载流子迁移率对硅量子点间距一致性的依赖程度同量子点尺寸变化相比更强^[14]。为制取规则排列、密度分布均匀且尺寸易控制的硅量子点,本课题组已采用光刻制备排列规则的种晶和后续镀膜退火的工艺,试图获取合格的硅量子点并设法运用于太阳能电池有源区,目前正处于分析检测阶段。一般人们从两个方向上(即“bottom up” and “top down”)采取多种技术制作硅量子点^[15]。“bottom up”法通常是采用化学或真空沉积技术从单个原子或分子上生长量子点,包括气相沉积、高温喷雾反应、通过溅射相分离富硅氧化物(SRO)、反应溅射、化学气相沉积(CVD)^[16]、Si离子植入SiO₂衬底法、激光熔蒸等。“top down”法通常采用破碎体材料的方式产生硅纳米晶,包括机械研磨、电化学腐蚀硅衬底等。采用离子植入方法获得的硅量子点位置分布

一般不规则并且尺寸较大难控制,机械研磨法获得的硅量子点大小不一。2009年,K. M. Lee等^[17]在低温下(低于200 °C)通过控制 NH_3/SiH_4 的比例采用接触反应CVD得到了线度为3.5~5 nm的纳米晶硅。

澳大利亚新南威尔士大学马丁格林课题组^[15,18~21]通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)或反应溅射法轮流沉积富硅氧化物(或富硅氮化物或富硅碳化物)和硅氧化物(或硅氮化物或硅碳化物),采取类似制作超晶格的方式经过富硅层退火后形成硅量子点。富硅氧化物(或富硅氮化物或富硅碳化物)以障碍物的形式阻碍硅原子扩散,因此过量的硅在退火过程中以纳米晶的形式凝析出来形成硅量子点,具体示意图如图2所示。凝析出来的硅量子点平均线度一般在3~10 nm^[15]。量子点在垂直于富硅氧化物(或富硅氮化物或富硅碳化物)面方向的线度由富硅氧化物(或富硅氮化物或富硅碳化物)层厚度决定,而平行于富硅氧化物(或富硅氮化物或富硅碳化物)面方向的线度一般不好控制^[18,22]。获得的硅量子点低、高分辨率透射电镜(TEM)图如图3所示^[19]。采取同样的方法,M. Ficcadenti等^[23]在富硅氧化物中凝析出了硅量子点。

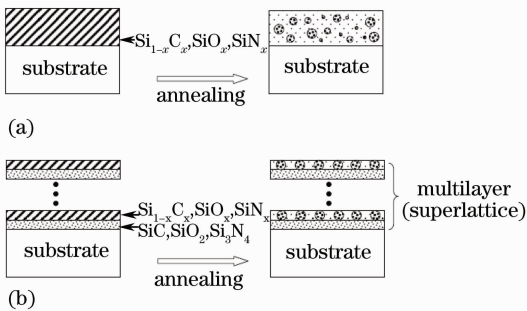


图2 单层富硅基质(a)和多层富硅基质(b)中硅量子点凝析结构图

Fig. 2 Si QDs from phase separation of single silicon-rich precursor layer (a) and multilayer structure (b)

采取最佳的硅量子点制作工艺对未来硅量子点太阳能电池规模化应用极其重要,马丁格林课题组把获得的硅量子点应用在太阳能电池上得到了10.58%^[19]和13.01%^[20]的光电转换效率。他们认为,在硅氧化物、氮化物和碳化物中,硅量子点镶嵌在硅碳化合物基质中最有利于载流子输运和量子点间电子发生隧穿,这样硅量子点尺寸就不必做得很小,量子点间距离也可适当增大^[18]。因为硅碳化物在三者中带隙最小,如图4所示^[18],电子波函数衰减长度最大^[15]。然而,碳化物中硅量子点的量子限制效应很难获得,这可能与大量表面缺陷态相关^[15]。同硅氧化物和氮化物相比,碳化物富硅层中的硅原子缺乏活性,因为硅碳化物中Si-Si和Si-C键能差相比硅氧化物和氮化物较小。另外,也可能与SiC和Si为等电子共价带相关^[15]。如何更好地制作硅量子点以及提高载流子隧穿特性还需继续研究。

4 硅量子点太阳能电池结构

4.1 叠层电池

硅不仅对于单PN结电池,而且对于双结或三结叠层结构太阳能电池均具有理想的带隙。当只考虑辐射复合和Auger复合时单结硅电池效率极限可达29%,但采取双结和三结叠层结构时效率可分别增加到42.5%和47.5%^[15]。对于硅电池为底的双结叠层电池顶电池带隙为1.7~1.8 eV时可以达到最大转换效率,对于三结叠层电池,中间电池带隙为1.5 eV,顶电池带隙为2.0 eV时电池效率最佳^[15,24]。在实验中发

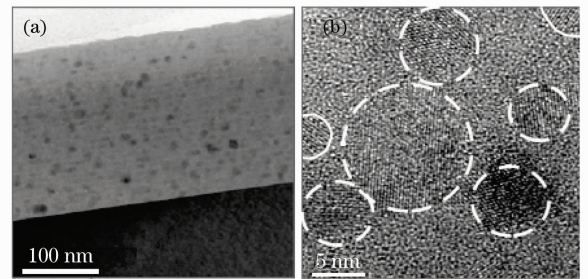


图3 SiO_2 基质中Si量子点低分辨率(a)和高分辨率(b) TEM images

Fig. 3 Low-resolution (a) and high-resolution (b) TEM images of Si QDs in SiO_2 matrix

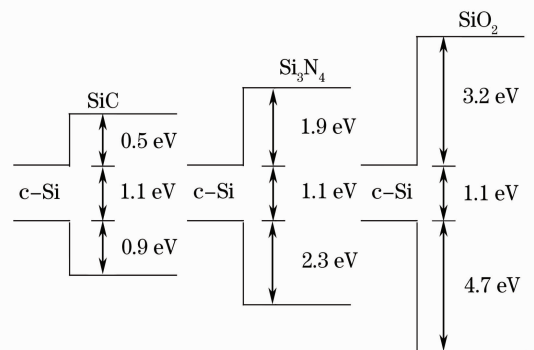


图4 单晶硅(c-Si)及其碳化物、氮化物以及氧化物能隙图
Fig. 4 Bulk band alignments between crystalline silicon (c-Si) and its carbide, nitride and its oxide

现不同尺寸硅量子点,量子点带隙宽度不一样^[7]。由此可以通过控制不同尺寸的硅量子点做叠层太阳能电池,其结构示意图如图5所示^[15]。量子点叠层太阳能电池的最大挑战就是获得足够的载流子迁移率和提高电导率。这就要求量子点间距和基质带隙要足够小以便量子点波函数发生重叠;另外,叠层电池每个单元要存在一个能使载流子分离的结。此时,就要对每个电池单元采取掺杂形成PN结或采取PIN结构形式,形成有效内建电场分离光生载流子^[17]。

4.2 PN(或PIN)结太阳能电池

类似于传统单晶硅太阳能电池PN结结构,硅量子点太阳能电池也可对量子点进行掺杂然后采取PN结结构实现对光生载流子的分离。硼、磷掺杂是硅半导体惯用掺杂物质,掺杂后可以提高载流子数量和电导率,并且可以调整量子点光学特征。但对硅量子点进行掺杂存在两个理论方面问题:1)硅纳米晶的掺杂形成能要高于体硅,可能在热动力学方面不支持掺杂^[25~27];2)纳米硅晶粒尺寸不断减小时,界面面积和体积的比率随着晶粒尺寸减小而显著增大。这可能会使杂质从量子点内扩散出去^[25,27,28]。尽管理论上掺杂还存在困难,但实验上认为对硅量子点掺杂是有效的^[25,27,19]。E. C. Cho等^[19]对硅量子点进行磷掺杂,并以P型单晶硅为衬底制作成了PN结型太阳能电池,其光电转换效率最大达10.6%,电池结构如图6所示,电池*I-V*曲线如图7所示。另外,为了避免硅量子点掺杂理论上的困难,可以采取类似PIN型非晶硅太阳能电池结构,硅量子点层作为本征层。V. Aroutiounian等^[29]计算发现把量子点作为PIN型电池本征层之后可以明显提高电池短路电流改善电池效率。

4.3 中间带隙量子点太阳能电池

为了充分利用太阳光谱提高光生电流和开路电压,V. Popescu等^[30]提出了中间带隙太阳能电池概念(IBSC)。它的主要思想是通过在导带和价带之间引入电子部分占满的半导体中间带吸收层,使低能光子有可能被价带电子吸收然后跃迁到中间带,然后它再吸收另一个低能光子从中间带跃迁到导带。他们所选的中间带就是自组装形成的 $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ 量子点。同样,硅量子点太阳能电池也可以采取这种形式进行尝试。相信,随着以后对硅量子点太阳能电池不断深入研究,硅量子点太阳能电池结构一定会取得新进展。

5 总结与展望

本文介绍了量子限制效应引起的碰撞电离和多激子产生现象以及硅量子点太阳能电池设计理论。目前,碰撞电离产生多激子具体过程还缺乏详细且公认的理论解释。此外,怎样把激子分离为自由载流子并收集起来运用到太阳能电池的外电路中还需继续研究^[5]。本文给出了当前几种硅量子点制作工艺,展示了硅量子

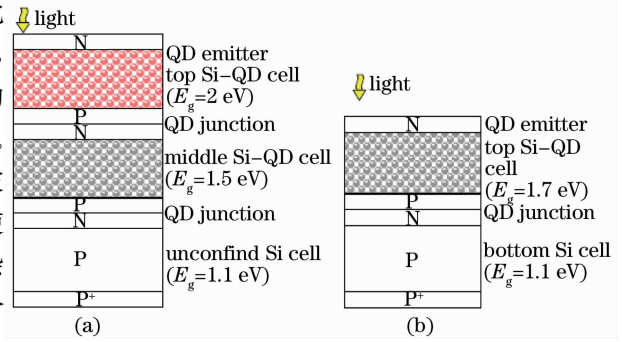


图5 硅电池为底叠层的硅量子点三层(a)和两层(b)太阳能电池

Fig. 5 Schematic of three-cell (a) and two-cell (b) tandem solar cell with Si bottom cell

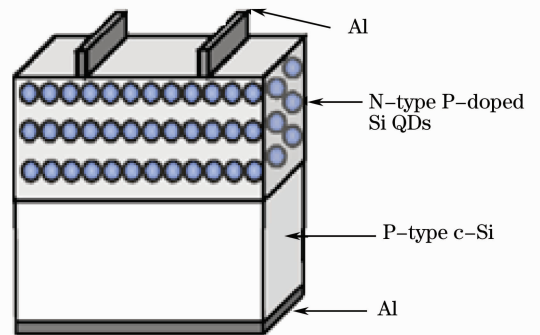


图6 N型硅量子点/P型单晶硅太阳能电池示意图

Fig. 6 Schematic of N-type Si QD/P-type c-Si photovoltaic device

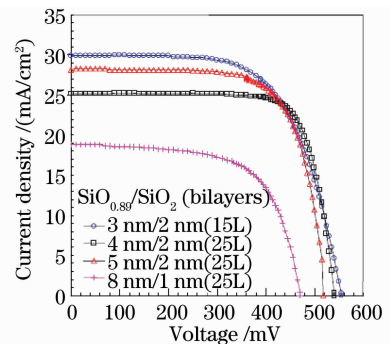


图7 298 K下N型硅量子点/P型单晶硅太阳能电池*I-V*曲线

Fig. 7 *I-V* curves of N-type Si QDs/P-type c-Si solar cells measured at 298 K

点太阳能电池可能的制作结构。大量理论和实验研究发现硅量子点具有量子限制效应,经过合理设计硅量子点尺寸和间距通过碰撞电离可产生多激子或者提高热载流子利用率,因此硅量子点太阳能电池较目前硅基太阳能电池有更大光电转换效率。为更好响应太阳光谱吸收更多光子,硅量子点尺寸、间距以及镶嵌在何种基质中尚需理论和实验进一步探索。当前采取类似制作超晶格方式经过富硅层退火后形成的硅量子点大小和间距一致性不易控制,且一般在1100~1300 K 高温下退火1 h 左右才能凝析出硅量子点^[19]。这种方式能耗高、时间长,不利于硅量子点太阳能电池未来发展。因此,探索一种能在低温下快速形成大小均一、排列规整且符合硅量子点在太阳能电池内高效应用条件的工艺也是一个亟待解决的问题。硅量子点制作工艺、多电子空穴对产生、提高载流子输运能力和电池结构设计是提高硅量子点太阳能电池光电转换效率几个重要环节,随着这些问题的解决,高光电转换效率硅量子点太阳能电池必然是一种规模化应用的绿色环保能源。

参 考 文 献

- 1 G. Conibeer, M. Green, E. C. Cho *et al.*. Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**: 6748~6756
- 2 A. J. Nozik, Quantum dot solar cells [J]. *Physica E*, 2002, **14**: 115~120
- 3 R. D. Schaller, V. I. Klimov. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals, implications for solar energy conversion [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(18): 186601
- 4 R. D. Schaller, M. Sykora, J. M. Pietrya *et al.*. Seven excitons at a cost of one: redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers [J]. *Nano Lett.*, 2006, **6**(3): 424~429
- 5 M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu *et al.*. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2007, **7**(8): 2506~2512
- 6 Y. Arakawa, S. Iwamoto, S. Kako *et al.*. Advances in quantum dots for classical and non-classical light sources [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(10): 718~723
- 7 S. W. Park, E. C. Cho, D. Y. Song *et al.*. N-Type silicon quantum dots and P-type crystalline silicon heteroface solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, **93**: 684~690
- 8 He Yuliang, Wei Yayi, Yu Mingbin *et al.*. An exploratory study of the conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films [J]. *Research & Progress of SSE*, 1997, **17**(2): 193~201
何宇亮, 韦亚一, 余明斌等. 对纳米硅薄膜高电导机制的探讨 [J]. *固体电子学研究进展*, 1997, **17**(2): 193~201
- 9 K. Tanabe. A review of ultrahigh efficiency III-V semiconductor compound solar cells: multijunction tandem, lower dimensional. photonic up/down conversion and plasmonic nanometallic structures [J]. *Energies*, 2009, **2**: 504~530
- 10 M. C. Hanna, R. J. Ellingson, M. Beard *et al.*. Quantum dot solar cells: high efficiency through multiple exciton generation [C]. 2004 DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting NREL/CP-590-37036, Colorado, 2004. 2005
- 11 R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson *et al.*. Highly efficient multiple excitation generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2005, **5**(5): 865~871
- 12 Peng Yingcai, Fu Guangsheng. Approach to quantum dot solar cells [J]. *Chinese J. Materials Research*, 2009, **23**(5): 449~457
彭英才, 傅广生. 量子点太阳能电池的探索 [J]. *材料研究学报*, 2009, **23**(5): 449~457
- 13 D. Timmerman, I. Izuddin, P. Stallinga *et al.*. Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications [J]. *Nature Photonics*, 2008, **2**(2): 105~109
- 14 C. W. Jiang, M. A. Green. Silicon quantum dot superlattices: modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(11): 114902
- 15 E. C. Cho, M. A. Green, G. Conibeer *et al.*. Silicon quantum dots in a dielectric matrix for All Silicon tandem solar cells [J]. *Advances in Optoelectronics*, 2007, **69578**: 11
- 16 Yu Yuangao, Hou Guofu, Wang Rui *et al.*. Microcrystalline silicon and its application in solar cells [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(8): 48~54
俞远高, 侯国付, 王锐等. 微晶硅材料及其在太阳能电池中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(8): 48~54
- 17 K. M. Lee, T. H. Kim, J. D. Hwang *et al.*. Size control of silicon nanocrystals in silicon nitride film deposited by catalytic chemical vapor deposition at a low temperature ($\leq 200^\circ\text{C}$) [J]. *Scripta Materialia*, 2009, **60**: 703~705
- 18 G. Conibeer, M. Green, R. Corkish *et al.*. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **511~512**: 654~662
- 19 E. C. Cho, S. Park, X. Hao *et al.*. Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**: 245201
- 20 S. Park, E. C. Cho, X. Hao *et al.*. Study of silicon quantum dot p-n or p-i-n junction devices on c-Si substrate [C]. *Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices (COMMAD)*, 2008 Conference on Sydney, Australia, 2008.

316~319

- 21 P. Loper, A. Hartel, M. Kunle *et al.*. Silicon quantum dot absorber layers for all-silicon tandem solar cells; optical and electrical characterization [C]. *Presented at the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 21-25 September 2009, Germany*, 2009
- 22 Kovacevic, P. Dubcek, S. Duguay *et al.*. Silicon nanoparticles formation in annealed SiO/SiO₂ multilayers [J]. 2007, *Physica E*, **38**: 50~53
- 23 M. Ficcadenti, N. Pinto, L. Morresi *et al.*. Si quantum dots for solar cell fabrication [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2009, **159~160**: 66~69
- 24 F. Meillaud, A. Shah, C. Droz *et al.*. Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**: 2952~2959
- 25 X. J. Hao, E. C. Cho, C. Flynn *et al.*. Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, **93**: 273~279
- 26 G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi *et al.*. First- principles study of n- and p-doped silicon nanoclusters [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 113303
- 27 X. J. Hao, E. C. Cho, G. Scardera *et al.*. Effects of phosphorus doping on structural and optical properties of silicon nanocrystals in a SiO₂ matrix [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**: 5646~5652
- 28 S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel *et al.*. Doping semiconductor nanocrystals [J]. *Nature*, 2005, **436**(7047): 91~94
- 29 V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan. Quantum dot solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(4): 2268~2271
- 30 V. Popescu, G. Bester, M. C. Hanna. *et al.*. Theoretical and experimental examination of the intermediate-band concept for strain-balanced (In,Ga) As/Ga(As,P) quantum dot solar cells [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(20): 205321