量子点中间带太阳电池的研究进展

屈晓声　张思思*　熊丽玲　包鸿音

（北京航空航天大学电子信息工程学院，北京 100191）

摘要　低维纳米结构的引入对中间带太阳电池的发展提供了潜在的应用价值，是第三代光伏发电最热门的研究领域之一。通过分析量子点中间带太阳电池的机理，介绍了其常用的制备方法和性能表征。着重评述了典型的 III-V 族化合物和硅基结构量子点中间带太阳电池近年来的研究进展，分析了研究者对改进电池采取的各种方法。简要概述了一种新型的变形量子点——量子环结构的研究，这种新型的纳米结构最显著的特征在于无应力，是解决量子点应力积累的有效手段。指出量子点电池研究中需要着重注意的问题。

关键词　光电子学；太阳电池；量子点；中间带；纳米结构；量子环

中图分类号　TK513　　**文献标识码**　A　　**doi**：10.3788/LOP50.020008

Research Progress of Quantum-Dot Intermediate Band Solar Cell

Qu Xiaosheng　Zhang Sisi　Xiong Liling　Bao Hongyin

(*School of Electronic and Information Engineering*, *Beihang University*, *Beijing* 100191, *China*)

Abstract　The introduction of low-dimensional nanostructures provides a potential application to the development of intermediate band solar cell, which is one of the hottest researches in the third-generation photovoltaic power field. By analyzing the mechanism of quantum dot intermediate band solar cell, the usual preparation and characterization are introduced. It is significant to review the late research development of a typical III-V compound and silicon-based structure of quantum dot intermediate band solar cell, especially the various methods proposed by researchers to improve the battery. In addition, a new kind of structure named quantum ring is briefly overviewed though it is a deformed quantum dot. This new nanostructure with its most significant feature that has no stress is an effective means to solve the quantum dots stress accumulation. Finally, some remarkable research problems are also addressed.

Key words　optoelectronics; solar cell; quantum dot; intermediate band; nanostructure; quantum ring

OCIS codes　230.0250; 230.5590; 250.5590

1　引　　言

太阳电池是太阳能利用很重要的一个方面。自 1954 年实用的第一块太阳电池在美国问世以来，2004 年底全球的装机容量已达 4330 MW 左右[1]。我国的光伏市场主要是太阳能发电，一直以来由于光伏发电成本太高，难以让电网公司去收购太阳能发电量[2]，因此研制高效低成本的太阳电池成了光伏研究者的重任。太阳能光伏技术的研究已经历了半个世纪，从以晶体硅为代表的第一代电池，到以非微晶硅、铜铟镓硒为代表的第二代薄膜太阳电池，再到现在作为热点研究的第三代高效太阳电池，其实验室效率和产品效率都在不断地提升。目前商品化的主要为第一、第二代太阳电池，但 Shockley 等[3]通过细致平衡原理计算得到的理想单结太阳电池的极限效率（也称 S-Q 极限）仅为 31%，全聚光下的极限效率为 40%，而目前单结 GaAs 薄膜太阳电池的实验室效率为 26.1%[4]，商品化的晶硅电池仅为百分之十几。就太阳光能量利用率而言，单结电池的能量损失很大。为了尽可能多地利用太阳光谱，提供一个拓展电池光谱响应的空间，研究者提出了一系列新型电池设计方案，包括多结叠层电池、中间带太阳电池、多激子太阳电池等。随着纳米半

收稿日期：2012-08-21；**收到修改稿日期**：2012-11-15；**网络出版日期**：2013-01-07

作者简介：屈晓声(1964—)，男，硕士，副教授，主要从事微电子、半导体物理和太阳电池等方面的研究。E-mail：390042706@qq.com

* **通信联系**。E-mail：gaodengguangxue@163.com

导体材料技术和量子力学理论的渗入，对低维量子限制系统，尤其是半导体量子点(QD)的研究，逐渐成为国际研究的前沿热点领域[5]。

量子点一般指尺寸在几十纳米范围内的纳米晶粒。由于电子被束缚在三维势阱中，其运动在各个方向都是量子化的，因此也被称作人造原子。与传统的体材料相比，量子点电池可通过共振隧穿效应提高光生载流子的收集率，从而增加光电流。理论研究指出量子点太阳电池的光电转换效率极限值可达60%以上。目前研究的量子点太阳电池其最高转换效率在聚光条件下已经能达到18%以上[6]。能级的量子化不仅可以减缓热载流子的冷却，提高载流子之间的俄歇复合及库仑耦合，而且三维限制的载流子跃迁过程不必满足动量守恒定律[7]。调节量子点的尺寸、形状和量子点之间的间距可以优化量子化能级，提高与太阳光谱的匹配度。

中间带(IB)太阳电池是一种能捕获低于带隙能量光子的新型结构电池，是在传统半导体的禁带中形成中间能带，以提高光谱利用率。对于理想的中间带太阳电池，这些中间能级必须表现为辐射复合中心，并且是部分填满的，当光照射时，高能光子激发电子从价带(VB)直接跃迁到导带(CB)，低能光子激发电子从VB经由IB再进入CB，这样长波长光子也被充分吸收。Luque等[8]根据理论计算指出，中间带太阳电池在一个太阳和全聚光条件下的极限效率分别为46%和63.2%，这个值超过了普通双结串联电池的效率(43%与55.4%)。中间带太阳电池的实验研究是目前第三代太阳电池研究最活跃的领域之一[9]，已有大量的理论工作被报道[10,11]。中间带可以在宽带隙的基质“垒”材料薄层中插入低带隙的量子点“阱”材料，通过调制阱宽来实现不同的量子限制效应，引起微带结构从而形成中间带[12]。

在此概念的启发下，很多研究者尝试了不同材料不同结构的量子点太阳电池，若能更好地借鉴不同类型太阳电池的经验，量子点中间带太阳电池有望获得更高的转换效率。为此，本文对量子点中间带太阳电池的研究进展做了较全面的综述，以期为下一步研究的开展提供参考。

2 量子点中间带太阳电池机理

2.1 中间带太阳电池原理

基于多光谱吸收的基本设想，Luque等[8]和Kettemann等[13]提出了如图1所示的中间带电池的概念。和多结叠层电池不同，它不是由不同能隙宽度材料组成的电池，而是在单一材料的禁带中人为地引入中间能带E_i，提供光子的多个吸收通道。除了通常的从价带到导带能量$h\nu_1 > E_g$的光吸收外，电子还可吸收一个能量为$h\nu_2$($h\nu_1 > h\nu_2 > E_i - E_V$)的光子从价带跃迁到第$i$个中间带，同时，该中间带内的电子吸收一个能量为$h\nu_3$($h\nu_2 > h\nu_3 > E_C - E_i$)的光子后再激发到导带。这样两个低能的光子就通过两步的跃迁方式，使一个电子从价带激发至导带，拓展了电池的红外吸收，增加电流输出。中间带能级可以采用杂质带、孤对电子带或低维超晶格形成的多能带结构[14,15]。

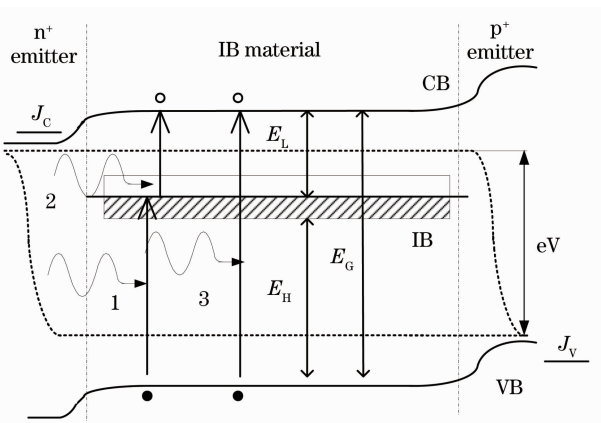

图1 中间带太阳电池能带结构及电子跃迁示意图[13]

Fig. 1 Schematic of intermediate band solar cell and its electron transition[13]

分析中间带太阳电池的极限效率，需要满足一些条件[8,16,17]：1)载流子在导带、价带和中间带内均处于准热平衡态，即分别有独立的准费米能级；2)导带、价带与中间带之间的能量间距应大于最大的声子能量，避免3个带中任意两个带之间的非辐射复合；3)各能带间的能隙吸收的光子能量不能重叠，即价带到中间带、中间带到导带、价带到导带，各自独立地只吸收与其能隙对应的光子，而不去吸收比它更高能量的光子；4)形成中间带的材料在空间是周期排列的，中间带是扩展态，有利于载流子的运输；5)电子对中间带的填充是半空半满的，即费米能级应位于中间带的中央，以便中间带吸收或发射电子的几率相当；6)载流子通过选择性接触收集，导带仅收集电子，价带仅收集空穴，没有任何载流子可以从中间带输出，这样，输出电压仍然受高带隙的限制而不受低带隙的限制。

在实际制作中间带太阳电池的时候，需要解决几个基本问题，其中最关键的仍然是光的有效吸收问题。

除了之前提到的不同能隙主要吸收与能隙宽度相近的光子外，还要求价带到导带的吸收系数比价带到中间带的吸收系数大，价带到中间带的吸收系数比中间带到导带的吸收系数大。其次，应有足够的电子与空穴浓度满足电子的跃迁要求。实验上常引入高浓度的金属、杂质和缺陷形成“金属性”[9]的中间带以满足中间带具有强的光吸收系数的要求，但这种中间带很容易产生非辐射复合中心[18]。因此，寻找合适的中间带材料是实现高效中间带太阳电池的关键。

2.2 p-i-n 结构量子点中间带太阳电池

实验上，量子点结构可被作为中间带材料应用于量子点中间带电池的制备。p-i-n 结构最早应用于非晶硅太阳电池，利用 p-n 结自建电场对 i 层光生载流子产生的漂移作用提高收集效率。图 2 是一种典型的 p-i-n 型量子点太阳电池，它是在 i 层中植入多个量子点层，形成基质材料/量子点材料的周期结构。此处的量子点作为势阱，宽带隙半导体为势垒。通过调制量子点尺寸可以调节阱宽，实现不同的量子限制效应，改变能级分裂的距离，形成不同的带隙宽度。由于量子点中能级是量子化的，量子点的紧密排列使势垒区很窄，使电子具有共有化运动特征，继而形成子带[19]。在这种多层垂直量子点结构中存在着强耦合效应，光生载流子可通过共振隧穿过程将由光激发产生的电子空穴对注入到相邻的 n 区和 p 区中去，提高量子效率。前面提到中间带应该是半填满的，所以量子点是掺施主杂质的，如图 2(b)所示，满足中间带电池的基本要求。

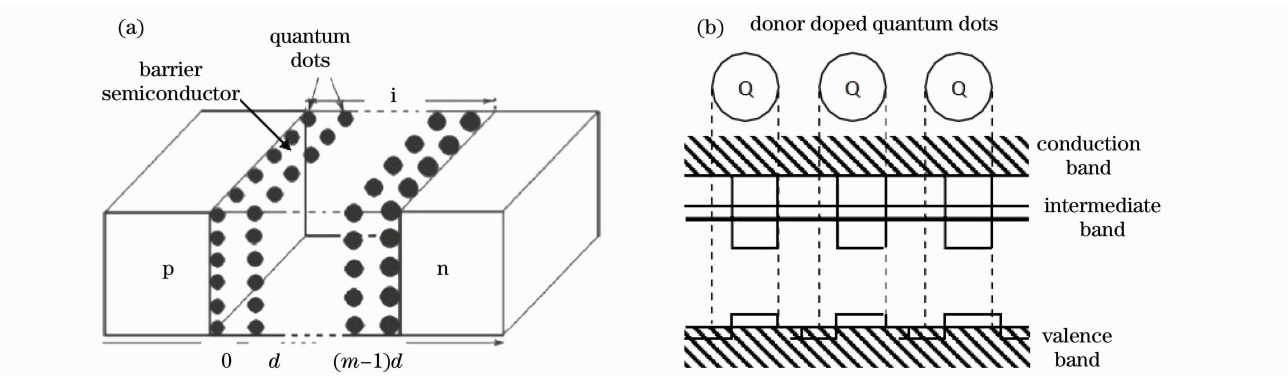

图 2 (a)量子点中间带太阳电池结构和(b)量子点-中间带的形成[19]

Fig. 2 (a) Sketch of the QD intermediate band solar cell and (b) formation of QD intermediate band[19]

要真正实现高效率的量子点中间带太阳电池就必须保持宽带隙限制的电压，这种特点使旨在调整吸收阈值的量子点中间带电池结构与其他太阳电池有本质的不同。目前，所有关于 InAs/GaAs 量子点中间带太阳电池的研究报告均显示电池的开路电压和未植入量子点的 GaAs 参考电池相比在室温下有或多或少的下降。虽然最近有实验证明这种差异已经很小(39 mV)[20]，但始终不能作为解释这种电压保持原理的确定性证明。随着量子点尺寸的变化，势阱中有时会存在多个中间带，此时的性质主要还是由基态决定，激发态的存在并不利于中间带电池的概念，但有些时候其效果必须考虑在内[21]。量子点带间传输(即 VB-IB 传输)与带内传输(即 IB-CB 传输)的吸收特性有重要的区别。事实上在量子效率的实验中只观察到了第一种情况的发生，已经证明只有连续限制态(小差异的量子数)有相当高的振子强度[22]。IB-CB 传输过程中强烈的载流子逃逸阻碍了导带与中间带间准费米能级的分裂，因此绝对的电压保持是不可能的。然而还是有研究[23]证明了产生双光子电流的可行性，其使用低能光子激发 IB-CB 传输过程，尽管这种微弱的效果只能在低温环境下观察到。除此之外，开路电压的下降可部分解释为：由于价带补偿引起的量子点总带隙的下降及高缺陷密度的存在引起非辐射复合中心的形成，降低了载流子的寿命。

2.3 半导体量子点的制备与性能表征

量子点的形状、尺寸、面密度和空间分布有序性等因素对量子器件的性能产生了一定的影响，高质量且可控生长的量子器件的制备一直是人们关注的热点。目前，量子点的制备方法有物理方法和化学方法等。物理方法主要有两种：1)工艺技术的方法，如光刻腐蚀、选择外延生长和局部外延[分子束外延(MBE)]生长等，但用这些方法制备的量子点尺寸受限于光刻限度，难以做到纳米量级，且光刻过程中易引入损伤；2)自组织生长方法，即利用两种材料之间的晶格失配，在外延薄膜达到某一临界厚度时，在应力的作用下以岛状方式生长。化

学方法制备量子点具有制备方法简单、制备的量子点种类多、纳米颗粒表面进行有机或无机修饰容易以及控制粒径分布手段繁多等优点。在量子点中间带太阳电池中,有序量子点阵列的制备至关重要,它的形成可由两种方法实现:1)基于 MBE 的物理自组织生长,2)基于溶液中胶体微粒的化学自组装形成。前者一般用于 InAs、GaSb、PbS 和 Si 等量子点的制备,后者适用于 CdSe、CdS、PbSe 和 Si 等纳米微粒的合成。

MBE 技术是一种先进的材料生长技术,目前广泛应用于各种固态超晶格材料的制备。其原理是在一个超高真空的腔体中(小于 1.33×10^{-7} Pa),用适当的温度分别加热各个原材料,使其中的分子蒸发出来,这些蒸发出来的分子在它们的平均自由程的范围内到达衬底并进行沉积,生长出外延层。用 MBE 异质外延法生长的零维量子点可分为层状生长(F-vdM)模式、直接岛状生长(VW)模式和混合生长(SK)模式[24]。图 3 所示便是通过 MBE 技术生长的量子点太阳电池,其密度高、有序性好的优点显露无疑。MBE 技术的特点是[17]:1)生长温度低,生长速度慢,可以生长出极薄的单晶层,甚至可以实现单原子层(ML)生长;2)很容易在异质衬底上生长外延层,实现异质结构的生长;3)可严格控制外延层的厚度,组分和掺杂浓度;4)生长出的外延片的表面形貌好,平整光洁。

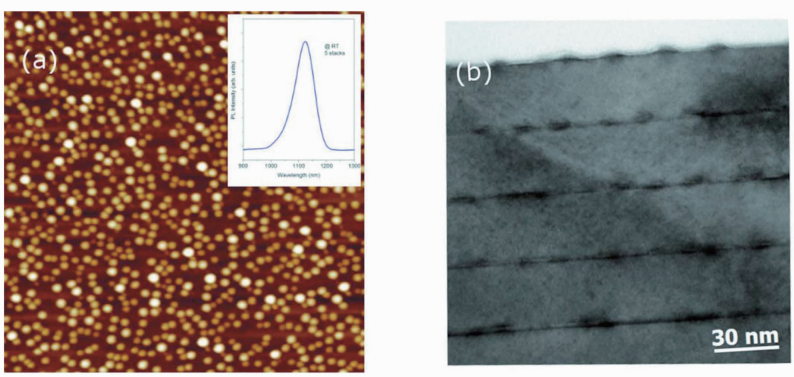

图 3 分子束外延法生长的(a)原子力显微镜(AFM)下的 1 μm×1 μm 面积的 5 层量子点太阳电池顶层表面图,和(b)扫描透射电子显微镜(STEM)下的 5 层量子点图。插图为室温下的光致发光(PL)光谱

Fig. 3 (a) 1 μm×1 μm AFM image of the top layer for five-stack QD. The inset shows the PL spectrum at room temperature. (b) cross-sectional STEM image of five-stack QD

胶体纳米微粒单元是将制得的胶体微粒经过慢沉积获得的,其中溶胶作为起始物的醇盐或金属有机配合物,通过水解形成相应的氢氧化物或含水氧化物,然后再经缩聚反应形成一定尺寸且稳定分散于介质中的胶体粒子的分散体系。为获得高度有序的胶体量子点,可使用自组装模板进行合成[25]。

近年来,国际上越来越流行金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术制造量子点。虽然 MOCVD 技术的设备和气源材料的价格昂贵,技术复杂,而且气源有剧毒,但是 MOCVD 技术在材料生长方面有一些突出的优势。有研究表明[26],采用 MOCVD 技术在不同 GaAs 基底上生长 InAs 量子点材料时,量子点的尺寸和分布对发射波长的影响非常显著。当然,半导体量子点的制备还有电化学法、仿生合成法、超声分散法、定域模板/微孔介质法、水热/溶剂热法、复合组装法、络合合成法及物理/化学气相沉积(PVD/CVD)等。

对于材料的性能表征,常采用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、光致发光(PL)光谱、电容电压(C-V)等表征材料的形貌和光学性质。此外,有科学家采用光电流谱研究单层自组装量子点器件的性能[27],有的则采用深能级瞬态谱(DLTS)描述量子点的电子特性[28]。

3 量子点中间带太阳电池研究进展

3.1 III-VI 族量子点中间带太阳电池

以 GaAs 为代表的 III-V 族化合物材料有很多优点,如大多具有直接带隙的能带结构、光吸收系数大、具有良好的抗辐射性能和较小的温度系数,因而 GaAs 材料特别适于制备高效率、空间用太阳电池。2006 年底,美国 Spectrolab 公司已研制出效率高达 40.7%的 GaInP/GaInAs/Ge 三结叠层聚光太阳电池[29]。2009 年1 月德国夫琅禾费太阳能研究所宣布,他们研制的叠层太阳电池 GaInP/GaInAs/Ge 在 454 倍 AM1.5D 光强下

效率达到 41.1%[30]。2009 年 9 月,Spectrolab 公司对电池进行了改进,减小了栅极挡光面积,在 346 倍 AM1.5D 光强下的效率为 41.6%。但多结叠层电池的结构复杂,各子结材料之间要求晶格匹配和热膨胀系数匹配,而且这种电学串联结构的总电流将受到子电池最小电流的限制。人们试图寻找其他途径来提高太阳电池的效率,量子点中间带结构是比较新颖且有较多进展的一种。当然,也有研究者将量子点结构植入这种叠层结构里作为其中的一个子层,以期提高整体的光电流。

3.1.1 单结量子点太阳电池

2011 年,Sugaya 等[31]报道了 MBE 法制造的 InGaAs/GaAs 量子点中间带太阳电池,获得了超过 30 层高堆叠的、具有较高对齐质量的量子点结构,且未使用应力补偿技术。电池效率随着堆叠层数的增加而增加,其结构图如图 4(a)所示。图 4(b)记录了室温下多堆叠的 $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子点层的 PL 光谱响应测试结果,表明高质量 InGaAs 量子点的生长是可行的,即使没有使用应力补偿技术,也不会有任何晶体质量的下降。然而对于 InAs 量子点,则很容易在堆叠的过程中产生位错[32]。

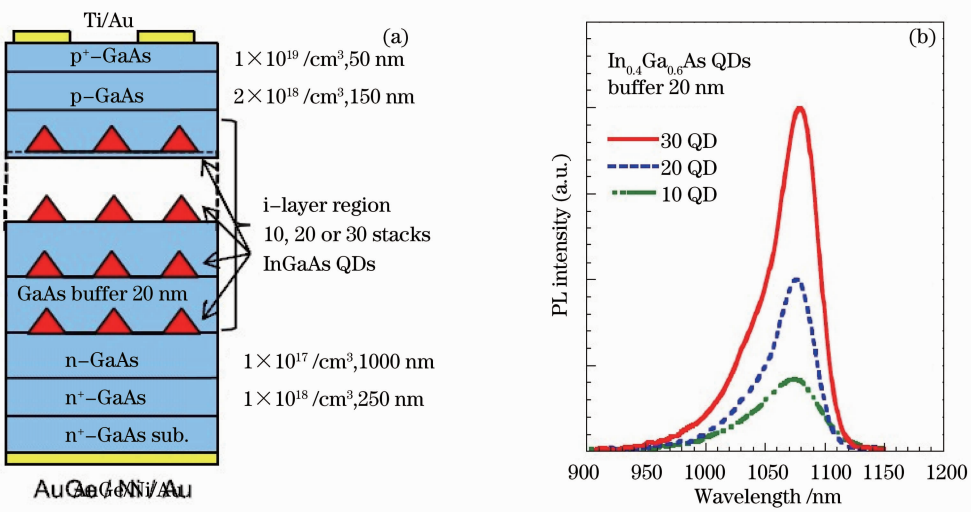

图 4 (a)生长在 GaAs(001)衬底上的多堆叠 InGaAs/GaAs 量子点太阳电池原理和(b)室温下多堆叠的 $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ 量子点层 PL 光谱测试[31]

Fig. 4 (a) Schematic layer structure of a multi-stacked InGaAs/GaAs QD solar cell grown on a GaAs (001) substrate and (b) PL spectra of multi-stacked $In_{0.4}Ga_{0.6}As$ QD layers at room temperature[31]

另外,他们还把 10 层、20 层、30 层及未加量子点的 GaAs 参考电池做了比较,发现这 3 种情况下的电流密度分别为 14.3、15.1、15.3 mA/cm^2,均比参考电池(13.9 mA/cm^2)大。虽然他们设计的量子点电池晶体质量较好,但开路电压有明显的下降,分别为 0.814、0.709、0.633 V,而参考电池的开路电压为 0.880 V。所以为了降低暗电流的影响、增大开路电压,应力补偿技术的应用具有重要意义。

2012 年,Shoji 等[33]用辅助氢原子分子束外延法(H-EMB)将 GaNAs 应变补偿层插入到 InGaAs/GaAs 量子点结构中,在 GaAs (311)B 衬底上制备出了 10 对应变补偿的 InGaAs/GaNAs 量子点太阳电池结构(图 5),量子点的总密度约为 10^{12} cm^{-2}。经过测试,该电池实现了 18.7 mA/cm^2 的较高短路电流,比在 GaAs(001)衬底上生长的 10 对 InAs/GaNAs 应变补偿量子点太阳电池的电流密度(17.6 mA/cm^2)要高。

图 5(b)是生长在 GaAs(311)B 衬底上的具有 20 nm 厚 GaNAs 应力补偿层的 10 层 InGaAs 量子点太阳电池、生长在 GaAs(311)B 衬底上的 p-i-n 型 GaAs 和生长在 GaAs(001)衬底上的具有 20 nm 厚 GaNAs 应力补偿层的 10 层 InAs 量子点太阳电池 3 种结构外量子效率的对比。可以看出第一种结构的外量子效率扩展了长波长范围,超过了 GaAs 的带隙(880 nm)。由于引入量子点层,外量子效率响应波长值达到了 1100 nm。

为了改善量子点太阳电池的开路电压,Christopher 等[34]在 2011 年构造了加入了应力平衡(SB)结构的开路电压接近 1 V 的 InAs/GaAs 量子点太阳电池。他们优化了 InAs 量子点覆盖层,改进了应力平衡技术,使得在一个太阳下短路电流密度比未加量子点的 GaAs 电池提高了 3.5%,开路电压保持在 994 mV,并且有高量子点密度(3.6×10^{10} cm^{-2}),统一的量子点尺寸(4×10^{16} nm^2)和低的残余应变(10^{-3})。图 6 是几种电

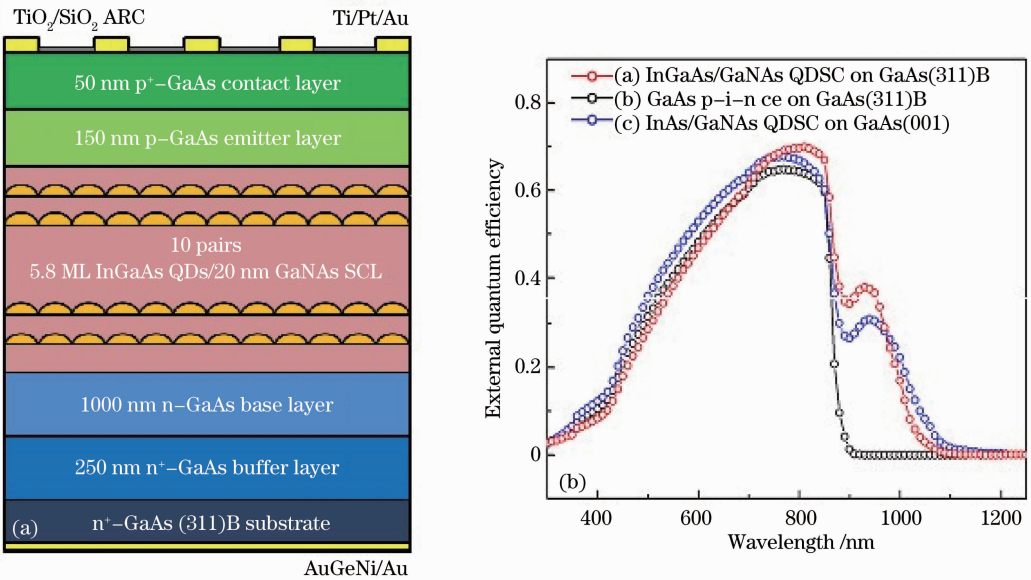

图 5 (a)生长在 GaAs (311)B 衬底上的应力补偿 InGaAs/GaNAs 量子点太阳电池结构；(b) 3 种不同结构太阳电池的外量子效率[33]

Fig. 5 (a) Schematic structure of InGaAs/GaNAs strain compensated QD solar cell fabricated on GaAs (311)B and (b) external quantum efficiency spectra for three different structures of solar cells[33]

池结构的电流密度-电压(J-V)特性曲线，可以看出所有引入量子点结构的电池均提高了至少 0.5 mA/cm^2 的短路电流，而开路电压均有所下降，这与应力引起的暗电流增大有重要的关系。虽然电压差的控制和之前的研究相比有了较大进步，但是 3 种样本的转换效率别为 11.9%、13.5%、13.3%，和未掺入量子点的 GaAs 参考电池(13.8%)相比均有下降。可见，由量子点缺陷引起的开路电压的下降还需不断地研究探索。

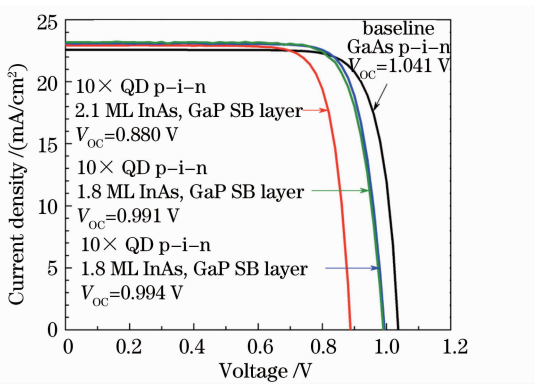

图 6 调控的 GaAs 太阳电池(无量子点)、仅有 GaP 应力补偿层的 2.1 ML InAs 量子点太阳电池及同时拥有 GaP 和 GaAsP 补偿层的 1.8 ML InAs 量子点电池的 J-V 特性曲线[34]

Fig. 6 AM0 illuminated 1 sun J-V characteristics of control GaAs solar cell, QD solar cell with 2.1 ML InAs and GaP SB layer and QD solar cell with 1.8 ML InAs with both GaP and GaAsP SB layer[34]

2011 年，Hu 等[35]用 MBE 法制作了图 7 所示的电池结构，通过在堆叠的 InAs 量子点表面沉积 AlAs 薄层提高电池的性能。电池制作过程中的退火处理对量子点生长的密度有一定的影响，在 AFM 测试下，对于热处理过的量子点，AlAs 薄层对器件表面原有的空洞和绳状缺陷有所改善[图 8(c)、(d)]，并增大了开路电压填充因子和转换效率，但是薄层的加入对光谱响应有较小影响且有些许的短路电流下降；对于未经过热退火处理的量子点[图 8(a)、(b)]，可明显看到其器件表面不如退火处理过的表面，此时 AlAs 薄层的加入提高了光谱响应、开路电压和填充因子。

2012 年，Katsuaki 等[36]用 MOCVD 制作了一个高效率的 InAs/GaAs 量子点太阳电池。电池的结构包括嵌入 5 层高密度(4×10^{10} cm^{-2})自组装 InAs 量子点的 i-GaAs 层，厚度为 300 nm。他们还在结构中加入了一个双层的防反射涂层，并对涂层的厚度进行了优化(100 nm MgF_2/50 nm ZnS)。实验结果显示：电池的转换效率分别为 18.7%(1SUN)和 19.4%(2SUN)。他们还发现用 MOCVD 制备的量子点电池其量子点基态的跃迁能引起的开路电压偏移约为 0.3 V，比最先进的体半导体材料电池的偏压(约 0.4 V[37])要低，如图 9 所示。图中横坐标是量子点基态的跃迁能，E=1.42 eV 的值相当于没有量子点的 GaAs 体电池。

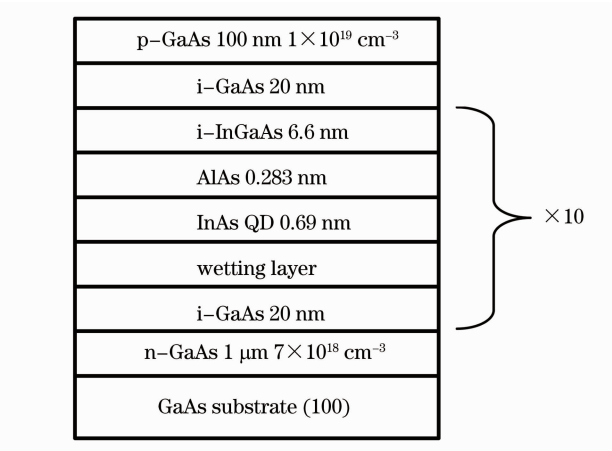

图 7 加入 AlAs 薄层的量子点太阳电池结构[35]

Fig. 7 Schematic structure of quantum dot solar cell with an additional thin layer of AlAs[35]

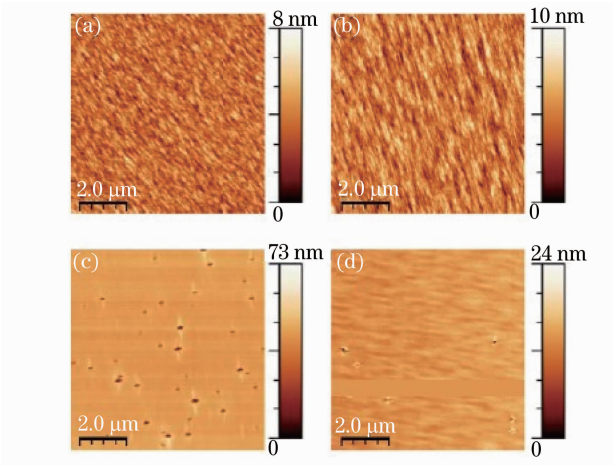

图 8 AFM 下电池表面的图像

Fig. 8 AFM images of the device surface

以上的这些研究有些用到了太阳模拟技术，使得在室内对各种光伏组件进行性能测试和实验更加方便[38]。

3.1.2 植入量子点的叠层太阳电池

早在 2005 年，在第 31 届 IEEE 光伏大会上，美国国家航空航天局(NASA)Glenn 研究中心首先提出 GaAs 基底上 InGaAlP (1.95 eV)/InGaAsP (1.35 eV)/InGaAs (1.2 eV) 体系三结电池的设计思想，其中，InGaAs (1.2 eV)电池拟采用 p-i-n 结构，并在 i 层嵌入 InAs 量子点结构，预计理论效率可超过 40%[39]。虽然该电池的初步研制没有显示对电池性能的改善，但在长波长光吸收方面确实有所提高。

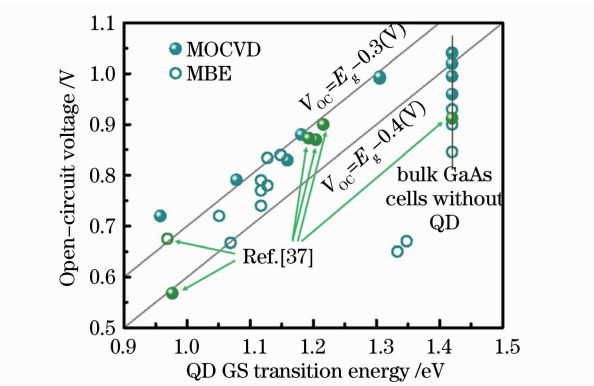

图 9 1 个太阳照射下测试的开路电压数据和先前数据比较。图中以 $V_{OC}=E_g^-$ 0.3 和 E_g^- 0.4 (V)为例[37]

Fig. 9 Summarized experimental V_{OC} data under 1-sun illumination in relation to the QD ground-state transition energies for the QD solar cells previously reported. Lines of $V_{OC}=E_g^-$ 0.3 and E_g^- 0.4 (V) are drawn as guides[37]

Cyrium 科技公司在 2009 年引进了第一个商业化生产线的量子点增强型(QDEC)聚光光伏(CPV)组件，以高效率 CPV 为陆基，使用专有的纳米技术，带动相当具有竞争力的解决方案，提供商业 CPV 系统制造商所需的先进的多结太阳能电池。值得一提的是，其平均效率大于 40%(500～1000 个太阳)和最低效率为 38%的 10 mm×10 mm 标准电池的优良性能成功击败了市面上所有的 CPV 电池。2010 年，Christopher 等[40]基于 Cyrium 科技公司的技术，使用 Application Specific Concentrator Cell (ASCC)程序设计和制造了一种在中间子电池中嵌入量子点层的三结叠层结构(图 10)，并测试了其在高聚光度下的性能。接收装置已成功地测试了在大约 950 个太阳的连续光照下，1 cm^2 电池产生了电流大于 13 A 的情况。电学串联结构的叠层电池，其总电流将受到子电池最小电流的限制，因此这种高电流密度的产生对叠层电池电流整体的提高有着举足轻重的影响。最重要的是通过调制量子点可以优化这种三结结构的电流平衡，具有很大的灵活性。测试显示，当接近 1500 个太阳照度下，效率超过了 40%，这说明高聚光度对量子点中间带太阳电池的电流增强效应比较显著。

3.2 硅量子点中间带太阳电池

“全硅”串联太阳能电池利用了硅中的量子限制效应，将不昂贵的硅薄膜技术与高效率的多能隙方法结合起来。澳大利亚的研究人员对这种结构有较深入的研究，他们在 2008 年发表了关于此种结构的研究报道[41]，通过自组织的薄膜沉积物和变化的电介质基质中这种硅、锡量子点纳米材料的特性描述和建模数据，

将直径 2 nm 的量子点限制在 1.7 eV 的能级，使其成为串联电池上层较适宜的能隙。这种基于 Si 量子点结构的薄膜叠层电池在改善效率和降低成本上都有令人满意的潜能。图 11 是这种结构的原理图，势垒材料可以选择 SiO_2、Si_3N_4 和 SiC 材料。

2010 年，他们对这种类型的硅量子点电池做了更多的改进，多加了一层硅量子点子层，形成上中下三结结构[42]。Zacharias 等[43]已经描述了制作硅量子点超晶格的一个简单方法，在制作 InGaAs 量子点时也建议用类似的多层结构。用这种方法制作的硅薄膜的有效能隙可以通过改变量子点的尺寸来变化，光致发光测量已经明显证实达到了这种效果(图 12)。他们论证了后敷金属处理例如磷酸腐蚀，氮气退火和合成气体退火等对太阳能电池性能显著的影响。目前为止，最好的单结硅量子太阳能电池已经达到 490 mV 的开路电压，中期目标是论证在单结量子点太阳能电池上的开路电压超过 700 mV，这将接近单结单晶硅太阳能电池的开路电压记录。但重点还是在提高开路电压及器件收集效率上。

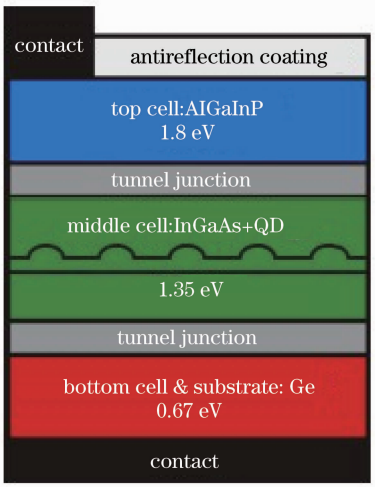

图 10 晶格匹配的三结太阳电池，在 InGaAs 中间层中嵌入了应力平衡的自组装 InAs 量子点[40]

Fig. 10 Monolithic lattice-matched triple-junctions solar cell with embedded strain-balanced self-assembled InAs quantum dots in the middle sub-cell InGaAs[40]

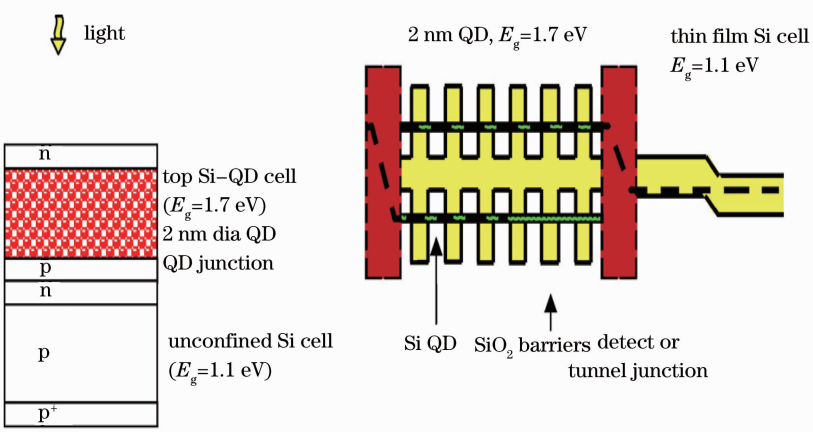

图 11 “全硅”叠层太阳电池和带隙结构原理图[41]

Fig. 11 Schematic of “all-silicon” tandem solar cell and band-gap structure[41]

3.3 变形的量子点——量子环太阳电池

随着纳米超晶格结构的兴起，各种各样的纳米结构正在受到广泛关注，包括量子点、量子环、量子孔和量子分子等拓宽光谱的量子器件。传统的量子点中间带太阳电池主要是采用 S-K 生长模式，然而最近一种新的生长技术正在逐渐受到关注：微滴外延生长拥有更加灵活的性能，对晶格匹配和不匹配的材料都合适。2012 年，电子科技大学的 Jiang 等[44]便借助微滴外延生长技术制作了晶格匹配的 $GaAs/Al_{0.33}Ga_{0.67}As$ 量子环太阳电池，如图 13所示。量子环中间带太阳电池的原理和量子点中间带太阳电池相似，不同的是量子点受应力的影响很大而量子环是无应力纳米结构，其形状就像是中间被掏空

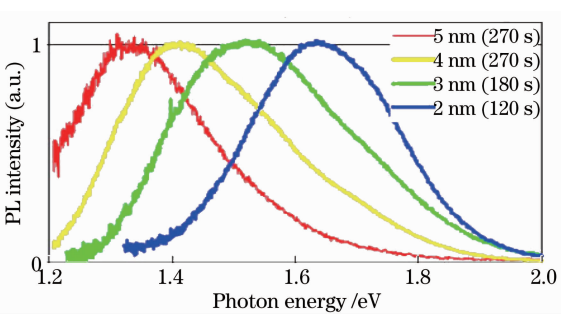

图 12 二氧化硅基质中不同尺寸的硅量子点的标准 PL 谱

Fig. 12 Normalized PL spectra for Si QD of various sizes in SiO_2 matrix

了的量子点，如图 13(b)所示。他们生长的量子环内环半径约 15 nm，外环半径约 45 nm，高度分别为 6 nm 和8 nm，宽度分别为 20 nm 和 30 nm。和典型的 InAs/GaAs 量子点中间带电池些许不同的是整个结构夹在 GaAs 接触层中，而不是势垒材料。另外，在低温生长的过程中，运用后生长热退火技术可以明显提高载流子的扩散长度和寿命，降低非辐射复合的概率。由于低温生长的过多缺陷致使电池的转换效率只有 1.8%，但是这项工作为无应力纳米结构的量子点太阳电池提供了新的机遇。

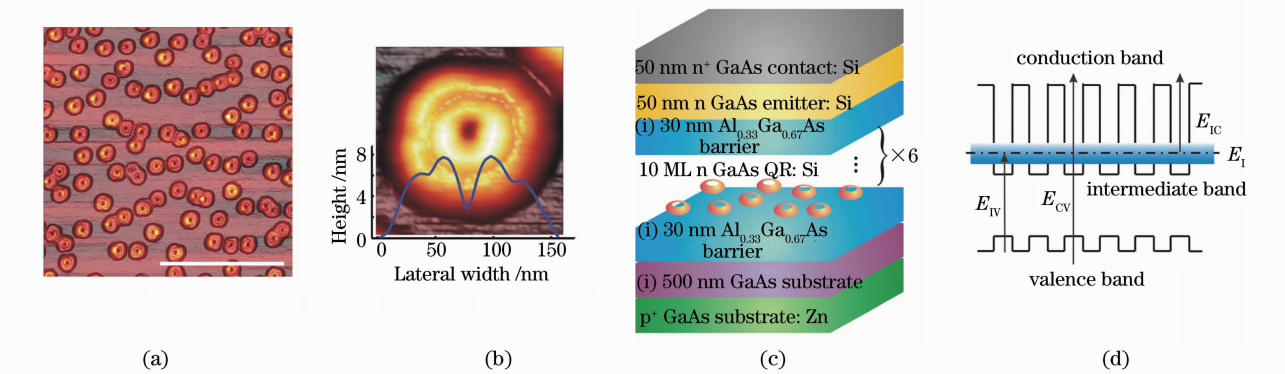

图 13 (a)自组装环形 GaAs 纳米结构生长在 AlGaAs 表面；(b)单个放大的 GaAs 量子环 AFM 纵面图；(c)多结量子环太阳电池结构；(d)多结量子环能带原理图

Fig. 13 (a) Self-assembled ring-shaped GaAs nanostructures on surface of AlGaAs; (b) magnified AFM image of a single quantum ring of GaAs; (c) Multiple-junction quantum-ring solar-cell structure; (d) energy band diagram of multiple-junction quantum rings

4 问题分析与探讨

虽然从理论来讲，量子点太阳电池有超高的转换效率，但所有的实验表明要达到理论值还要走很长的路。嵌入的量子点在禁带中产生中间能带，形成多能带吸收，同时还有缺陷引起的能带非复合中心的产生，应力随堆叠层数增长一致的影响以及开路电压的降低等一系列的问题，所以需提出相应的技术对策，实现真正意义上的量子点太阳电池。

1) 量子点材料的选取。选择合适的量子点材料是研究各种结构量子点电池的第一步，其主要的物理依据是量子点材料的光谱响应和太阳光谱相匹配。太阳光谱的能量范围在 0.5～3.5 eV 之间，如何有效地利用能量是至关重要的。

2) 量子点能级分布控制。能级的分布对电池的效率影响很大，亦可影响辐射复合几率，产生所不希望的非辐射复合中心，从而增大暗电流，导致开路电压大幅度地下降。

3) 有序量子点的制备。有序量子点的形成有助于实现相邻量子点之间载流子的共振隧穿。SK 生长的量子点还不够均匀，存在很多缺陷，因此寻求高质量的生长模式也是重要的研究范畴。

4) 量子点尺寸和密度的影响。量子点的限制效应明显，尺寸和密度调制会直接影响电池效率，但是也会带来相应的负面影响，如高密度的量子点形成非复合中心的可能性更大。Sb 调节生长方式是一种构造超高点密度量子点结构太阳电池的可行方式。

5) 量子点界面性质的调整。各种量子点结构中存在大量的界面组织，对电子和空穴载流子的输运过程起着极其重要的作用。需加快界面之间的载流子输运过程，减少载流子在界面同缺陷态的复合，无缺陷、高质量的晶格匹配的界面能大幅提高电池效率。

6) 量子点电池聚光系统设计。鉴于量子点中间带太阳电池对聚光度的敏感性，聚光度的大小应尽可能地高，但这种结构的太阳电池更加依赖于电池的温度，随之而来的暗电流激增也会造成不良的负面影响。聚焦型太阳能发电装置涉及光学系统和阳光跟踪装置两个方面[45]，有多方面的基本性能要求需要考虑，具有最佳经济效益和技术发展潜力。目前比较新的有太阳能光纤采光系统，其配用太阳能电池是提高光纤照明系统效率的重要途径[46]。

5 结束语

本文主要介绍了量子点中间带太阳电池的原理、制备、研究现状及存在的问题。基于纳米材料的器件在提高效率和减轻重量方面有很大优势。这种量子点纳米结构的量子效应大大提高了俄歇过程,有效地改进了形成电子-空穴对的动力学弛豫,达到提高光电流的目的。有研究表明量子点随温度的升高显得不甚稳定,因此在研究高聚光型量子点太阳电池的时候还需考虑长时间辐照带来的高温效应对电池的影响。随着量子点电池理论研究的深入以及制备技术和器件设计的进一步优化,以量子点为代表的纳米结构必将成为第三代太阳电池的核心。

参 考 文 献

1 Yu Rongjin. Optics and solar energy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 1751～1755
于荣金. 光学与太阳能[J]. 光学学报, 2009, **29**(7): 1751～1755

2 Huang Xiaogang. Chinese solar power—policy is the catalyst while reducing the cost of power generation is the key [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(7): 71～72
黄小刚. 中国太阳能发电——政策是催化剂,降低发电成本是关键[J]. 激光与光子学进展, 2009, **46**(7): 71～72

3 W. Shockley, H J. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**(3): 510～520

4 G. J. Bauhuis, P. Mulder, E. J. Haverkamp *et al.*. 26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off [J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2009, **93**(9): 1488～1491

5 A. J. Waldau. Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics [R]. PV Status Report 2009, European Commission, 2009

6 S. M. Hubbard, C. G. Bailey, R. Aguinaldo *et al.*. Characterization of quantum dot enhanced solar cells for concentrator photovoltaics [C]. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2009. 90～95

7 A. Luque, A. Martí, A. J. Nozik. Solar cells based on quantum dots [J]. *MRS Bulletin*, 2007, **32**(3): 236～241

8 A. Luque, A. Martí. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(26): 5014～5017

9 L. R. Cuadra, A. Martí, A. Luque. Quasi-drift diffusion model for the quantum dot intermediate band solar cell [J]. *Phys. E*, 2002, **49**(9): 1632～1639

10 S. Tomic, A. G. Sunderland, I. J. Bych. Parallel multi-band K-P code for electronic structure of zinc blend semiconductor quantum dots [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(20): 1963～1972

11 C. Tablero, P. Wahno. Analysis of metallic intermediate-band formation in photovoltaic materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(1): 151～153

12 T. Yasuhiko, I. Tadashi, M. Tomoyoshi *et al.*. Solar energy conversion using temperature controlled carrier [C]. 22nd European, 2007. 187

13 S. Kettemann, J. F. Guillemoles. Limiting efficiency of LDS solar cells [C]. 13th European PVSEC, 1995. 119

14 K. W. Boer. Survey of Semiconductor Physics [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 201, 249, 617

15 M. A. Green. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost [J]. *Prog. Photovoltaic*, 2001, **9**(2): 123～137

16 J. Nelson. The Physics of Solar Cells[M]. London: Imperial College Press, 2003. 303

17 Xiong Shaozhen, Zhu Meifang. The Foundation and Application of Solar Cell[M]. Beijing: Science Press, 2003. 303
熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 303

18 P. Wahnón, P. Palacios, J. J. Fernández *et al.*. Properties of intermediate band materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **87**(1-4): 323～331

19 A. Martí, N. López, E. Antolín *et al.*. Experimental analysis of the quasi-Fermi level split in quantum dot intermediate-band solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(8): 083505

20 D. Guimard, R. Morihara, D. Bordel *et al.*. Fabrication of InAs/GaAs quantum dot solar cells with enhanced photocurrent and without degradation of open circuit voltage[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(20): 203507

21 A. Luque, P. G. Linares, E. Antolín *et al.*. Multiple levels intermediate band solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(1): 013501

22 A. Luque, A. Martí, E. Antolín *et al.*. Intraband absorption for normal illumination in quantum dot intermediate band solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **104**(11): 113103

23 A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley *et al.*. Production of photocurrent due to intermediate to conduction band transitions:

a demonstration of a key operating principle of the intermediate band solar cell [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(24): 247701～247704

24 C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kesler. Effects of strain on surface morphology in highly strained InGaAs films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**(23): 3032～3035

25 Wang Zhanguo, Chen Yonghai, Ye Xiaoling. Nano-Semiconductor Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
王占国，陈涌海，叶晓玲. 纳米半导体技术[M]. 北京:化学工业出版社，2006

26 S. Liang, H. L. Zhu, J. Q. Pan *et al.*. Comparative study of InAs quantum dots grown on different GaAs substrates by MOCVD[J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **282**(3-4): 297～304

27 G. Fasching, F. F. Schrey, T. Roch *et al.*. Single InAs/GaAs quantum dots: photocurrent and cross-sectional AFM analysis [J]. *Phys. E*, 2006, **32**(1-2): 183～186

28 O. Engström, M. Kaniewska. Deep level transient spectroscopy in quantum dot characterization [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2008, **3**(5): 179～185

29 R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson *et al.*. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multi-junction solar cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(18): 183516

30 G. Wolfgang, J. Schöne, P. P. Simon *et al.*. Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(22): 223504

31 T. Sugaya, Y. Kamikawa, S. Furue *et al.*. Multi-stacked quantum dot solar cells fabricated by intermittent deposition of InGaAs [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(1): 163～166

32 L. Marti, N. Lopez, E. Antolin *et al.*. Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(23): 233510～233512

33 Y. Shoji, K. Akimoto, Y. Okada. Optical properties of multi-stacked InGaAs/GaNAs quantum dot solar cell fabricated on GaAs (311)B substrate [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, **112**(6): 064314

34 G. B. Christopher, V. F. David, P. R. Ryne *et al.*. Near 1 V open circuit voltage InAs/GaAs quantum dot solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(16): 163105

35 Dongzhi Hu, C. M. Claiborne, T. Y. Edward *et al.*. Improvement of performance of InAs quantum dot solar cell by inserting thin AlAs layers [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**(1): 83

36 T. Katsuaki, G. Denis, B. Damien *et al.*. High-efficiency InAs/GaAs quantum dot solar cells by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**(19): 193905

37 R. R. King, D. Bhusari, A. Boca *et al.*. Band gap-voltage offset and energy production in next generation multijunction solar cells [J]. *Prog. Photovoltaics*, 2011, **19**(7): 797～812

38 Su Shi, Zhang Guoyu, Fu Yun *et al.*. New development of solar simulator[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(7): 070003
苏 拾，张国玉，付 芸 等. 太阳模拟器的新发展[J]. 激光与光子学进展，2012，**49**(7): 070003

39 S. Samar, C. W. King, S. G. Bailey *et al.*. InAs quantum dot development for enhanced InGaAs space solar cells [C]. 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 2005. 94～97

40 E. V. Christopher, C. Simon, F. Simon *et al.*. Measurement of high efficiency 1 cm^2 AlGaInP/InGaAs/Ge solar cells with embedded InAs quantum dots at up to 1000 suns continuous concentration [C]. 35th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 2010, 1253～1258

41 C. Gavin, G. Martin, C. Eun-Chel *et al.*. Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(20): 6748～6756

42 D. Dawei, P. W. Ivanl, G. Angus *et al.*. Impacts of post-metallisation processes on the electrical and photovoltaic properties of Si quantum dot solar cells[J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, **5**(11): 1762～1767

43 M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz *et al.*. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: ASiO/SiO_2 super lattice approach [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **80**(4): 661～663

44 W. Jiang, Z. M. Wang, G. D. Vitaliy *et al.*. Strain-free ring-shaped nanostructures by droplet epitaxy for photovoltaic application [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**(4): 043904

45 Fang Zujie, Chen Gaoting, Ye Qing *et al.*. Progress of photovoltaic electric power generation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 5～14
方祖捷，陈高庭，叶 青 等. 太阳能发电技术的研究进展[J]. 中国激光，2009，**36**(1): 5～14

46 Jiang Yuan, Yin Zhidong. Applications of optical fibers in solar energy system[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(10): 49～56
江 源，殷志东. 光纤在太阳能系统中的应用[J]. 激光与光电子学进展，2009，**46**(10): 49～56