

doi: 10.3788/gzxb20124110.1167

基于杂质光伏效应的镍掺杂对砷化镓太阳 电池性能的影响

袁吉仁¹, 洪文钦¹, 邓新华^{1,2}, 余启名¹

(1 南昌大学 理学院, 南昌 330031)

(2 毫米波国家重点实验室, 南京 210096)

摘 要:利用杂质光伏效应能够使太阳能电池充分利用那些能量小于禁带宽度的太阳光子,从而提高电池的转换效率.为了更好地利用杂质光伏效应提高砷化镓太阳能电池的转换效率,本文利用数值方法研究在砷化镓太阳能电池中掺入镍杂质以形成杂质光伏太阳能电池,分析掺镍对电池的短路电流密度、开路电压以及转换效率的影响;同时,探讨电池的陷光结构对杂质光伏太阳能电池器件性能的影响.结果表明:利用杂质光伏效应掺入镍杂质能够增加子带光子的吸收,使得电池转换效率提高 3.32%;转换效率的提高在于杂质光伏效应使电池的红外光谱响应得到扩展;另外,拥有良好的陷光结构是取得好的杂质光伏效应的关键.由此得出:在砷化镓太阳能电池中掺镍形成杂质光伏太阳能电池是一种能够提高砷化镓太阳能电池转换效率的新方法.

关键词:太阳能电池;砷化镓;杂质光伏效应;镍;转换效率

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)10-1167-4

0 引言

砷化镓(GaAs)太阳能电池是一种Ⅲ-V族化合物半导体太阳能电池,具有光电转换效率高、温度特性好以及抗辐射能力强等优点,是国际公认的新一代高性能长寿命空间主电源和极具潜力的民间新能源^[1-3].然而,GaAs太阳能电池光伏发电的成本仍然较高,这就限制了它的更大范围的应用.因此,必需进一步提高其转换效率从而降低制作成本.可是,使用传统的方法提高其转换效率已近极限,要进一步提高其转换效率已不容易.因此,需要采用新型技术来提高GaAs太阳能电池的转换效率.其中,利用杂质光伏效应来提高电池性能是最近比较新颖的一种技术手段.杂质光伏效应的机制主要是在半导体带隙中引入特别的杂质能级,通过两个小于禁带宽度的太阳光子产生一个电子空穴对,如此可以充分利用那些小于禁带宽度的太阳光子,从而提高电池的转换效率.文献^[4-10]的研究几乎都是针对硅太阳能电池,而很少涉及杂质光伏效应对GaAs太阳能电池的影响.GaAs的带隙为1.42 eV,比硅带隙大,而杂质光伏效应的应用其实更适合宽禁带材料^[11].另外,

基于杂质光伏效应引入的杂质能级不能太深以免杂质成为有效的复合中心,以及杂质能级不能太浅以免不能有效地利用子带光子,据此我们发现镍(nickel)元素在砷化镓中形成的杂质能级比较理想(价带上方0.21 eV)^[12].故本文提议通过镍掺杂来研究杂质光伏效应对GaAs太阳能电池性能的影响,以期为提高GaAs太阳能电池的转换效率打开一条新的思路以及为实际制备杂质光伏砷化镓太阳能电池提供理论依据.

1 物理模型

图1中右侧为价带电子被一个能量大于或等于禁带宽度的太阳光子激发到导带产生一个电子空穴对,此为传统的带到带本征激发模式.图1中左侧为杂质光伏效应示意图:即价带电子被一个子带光子 $h\nu_1$ 激发到杂质能级,然后再被另一个子带光子 $h\nu_2$ 激发到导带,形成一个电子空穴对,也就是通过两个小于禁带宽度的子带光子产生一个电子空穴对.引入杂质光伏效应后,肖克莱-里德-霍尔(Shockley-Read-Hall, SRH)复合模型^[13-14]需要稍作修改,其杂质的净复合率 U ^[2]为

基金项目:江西省自然科学基金项目(No. 2010GZW0042)、江西省自然基金(No. 20122BAB202002)、江西省教育厅科技项目(No. GJJ12007)、光电子材料与技术国家重点实验室开放基金项目(KF2010-MS-05)和毫米波国家重点实验室开放基金项目(No. K201216)资助

第一作者:袁吉仁(1974-),男,讲师,博士,主要研究方向为光伏材料与器件. Email: yuanjiren@126.com

收稿日期:2012-05-23; **修回日期:**2012-08-05

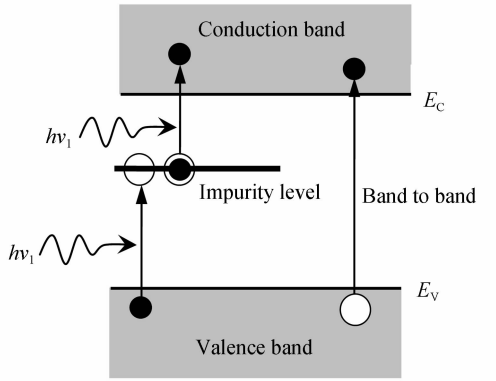


图 1 杂质光伏效应原理图
Fig. 1 The operation principle of the solar cell with impurity photovoltaic effect

$$U = \frac{np - (n_1 + \tau_{n_0} g_{n_1})(p_1 + \tau_{p_0} g_{p_1})}{\tau_{n_0}(p + p_1 + \tau_{p_0} g_{p_1}) + \tau_{p_0}(n + n_1 + \tau_{n_0} g_{n_1})} \quad (1)$$

式中, n_1 和 p_1 分别为当杂质能级与费米能级重合时的电子和空穴浓度. 并且

$$\tau_{n_0} = \frac{1}{c_n N_t}, \tau_{p_0} = \frac{1}{c_p N_t} \quad (2)$$

$$g_{n_1} = N_t \int_{\lambda_g}^{\lambda_{n, \max}} \sigma_n^{\text{opt}}(x, \lambda) \varphi_{\text{ph}}(x, \lambda) d\lambda \quad (3)$$

$$g_{p_1} = N_t \int_{\lambda_g}^{\lambda_{p, \max}} \sigma_p^{\text{opt}}(x, \lambda) \varphi_{\text{ph}}(x, \lambda) d\lambda \quad (4)$$

式中, τ_{n_0} 和 τ_{p_0} 分别为电子和空穴寿命; c_n 和 c_p 分别为电子和空穴俘获系数; g_{n_1} 和 g_{p_1} 分别为电子和空穴的杂质光激发率; N_t 为杂质浓度; E_t 为杂质能级; σ_n^{opt} 和 σ_p^{opt} 分别为电子和空穴的杂质光激发截面; $\varphi_{\text{ph}}(x, \lambda)$ 为距离入射面为 x 的波长为 λ 的光子通量, 可表示为

$$\varphi_{\text{ph}}(x, \lambda) = \varphi_{\text{ext}} \frac{1 + R_b e^{-4\alpha_{\text{tot}}(\lambda)(L-x)}}{1 - R_f R_b e^{-4\alpha_{\text{tot}}(\lambda)L}} e^{-2\alpha_{\text{tot}}(\lambda)x} \quad (5)$$

并且

$$\alpha_{\text{tot}} = \alpha_{e-h} + \alpha_n + \alpha_p + \alpha_{fc} \quad (6)$$

式中 φ_{ext} 为电池前表面入射的光子通量; L 为电池的厚度; R_f 和 R_b 分别为电池内部前后表面反射系数; α_{e-h} 为带到带吸收系数; α_n 和 α_p 分别为电子和空穴的杂质光吸收系数; α_{fc} 为自由载流子吸收系数.

本文研究的 GaAs 太阳能电池结构为 $p^+ - n - n^+$ 型, p^+ 发射区厚度和载流子浓度分别设为 $0.2 \mu\text{m}$ 和 10^{18}cm^{-3} ; n 基区厚度和载流子浓度分别设为 $4 \mu\text{m}$ 和 10^{17}cm^{-3} ; n^+ 发射区厚度和载流子浓度分别设为 $1 \mu\text{m}$ 和 10^{18}cm^{-3} . 受主型杂质镍假定只掺入基区, 镍在 GaAs 中形成的杂质能级为价带上 0.21eV ^[12]. 电子和空穴的俘获系数分别设为 6×10^{-7} 和 $7 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ^[15-16]. GaAs 太阳能电池的基本参数见表 1^[12]. 杂质镍在 GaAs 中的光激发截面按照 Lucovsky 模型^[17] 计算, 当光子能量大于或等于禁带宽度时, 则设定光激发截面为 0, 以保证本征激发

不受影响. 自由载流子的光吸收因为很小, 因而本研究忽略其影响. 模拟光照为 AM 1.5 G, $100 \text{mW}/\text{cm}^2$, R_f 和 R_b 都设为 0.999.

表 1 砷化镓太阳能电池基本参数(300 K)

Parameter and unit	Value
Energy gap/eV	1.42
Dielectric constant	12.9
Electron affinity/eV	4.07
Electron mobility/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	8 000
Hole mobility/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	400
Surface recombination velocity/ $(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	10^4
Nickel energy level $E_t - E_v/\text{eV}$	0.21
Refractive index	3.3

2 结果与讨论

图 2 为镍杂质浓度与电池短路电流密度 J_{sc} 的变化关系. 由图可知, J_{sc} 随着镍杂质浓度 N_t 的增大而增大, 当镍的浓度较低时, J_{sc} 为 $31.13 \text{mA}/\text{cm}^2$, 当镍的浓度为 $9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 时, J_{sc} 为 $35.10 \text{mA}/\text{cm}^2$, 这说明由于镍杂质的加入使电池的 J_{sc} 增大了 $3.97 \text{mA}/\text{cm}^2$, J_{sc} 增大的原因在于该电池掺镍后额外地吸收了一些能量小于带隙的子带光子, 使电流输出增大. 而当镍杂质过度补偿了基区本底掺杂时, 电池短路电流密度逐渐减小, 主要原因在于过度补偿导致价带电子到杂质能级的光激发率变大, 由此减少了杂质能级激发到导带的可用的光子通量, 因而短路电流密度减小.

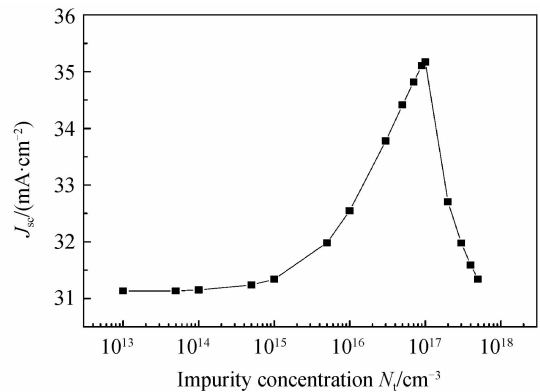


图 2 短路电流密度与镍杂质浓度的变化关系
Fig. 2 Influence of nickel concentration on the short-circuit current density

图 3 为电池开路电压 V_{oc} 与镍杂质浓度的变化关系. 由图可知, 随着镍杂质浓度的增大电池开路电压 V_{oc} 变化不大, 即开始为 1.082V 几乎没有变化, 然后逐渐减小为 0.902V . 开路电压不会减小太多主要在于该种电池的特殊结构即 $p^+ - n - n^+$ 型, 这种结构能够使电池保持较高的内建电场, 从而确保即使掺入镍杂质而开路电压能够保持基本不变.

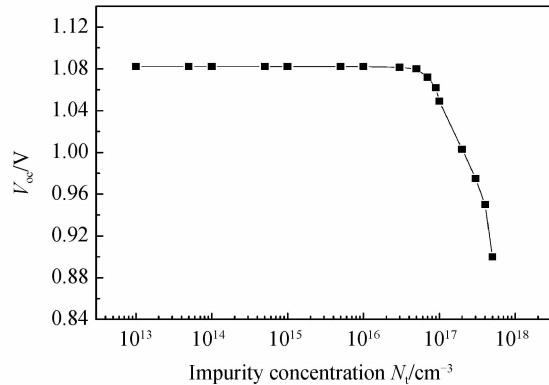


图3 开路电压与镍杂质浓度的变化关系
Fig. 3 Open-circuit voltage as a function of the nickel concentration

图4为电池的转换效率 η 与镍杂质浓度的变化关系.从图中可以看到,电池转换效率开始随着的镍杂质的增大而增大,即从28.13%逐步增大到31.45%,当没有掺镍时与掺入低浓度的镍具有相同的转换效率,即都为28.13%,可得由于镍杂质的掺入能够使电池转换效率增大3.32%.转换效率的增大主要是电池短路电流和开路电压共同变化的反映.此结果说明利用杂质光伏效应对GaAs太阳电池进行镍掺杂能够很好地提高电池性能.

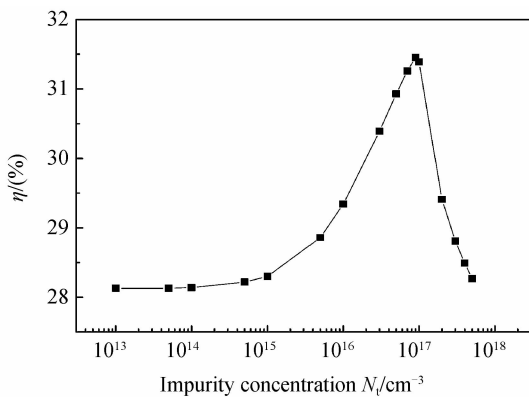


图4 电池转换效率与镍杂质浓度的变化关系
Fig. 4 Cell efficiency as a function of the nickel concentration

因为子带光子的吸收相对来说很微弱,因此预计电池的陷光结构对杂质光伏太阳电池就显得极其重要,为此我们计算了该杂质光伏电池当镍浓度为 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 时且电池的内部前后表面反射系数分别为0和0.999时电池的 J - V 曲线图,见图5.由图可知,陷光对杂质光伏太阳电池的性能有非常重要的影响,主要是对短路电流密度影响很大.当电池的内部前后表面反射系数都为0时, J_{sc} 为 29.93 mA/cm^2 ,而当电池的内部前后表面反射系数都为0.999时, J_{sc} 为 34.82 mA/cm^2 .由此可见,拥有良好的陷光结构是提高杂质光伏太阳电池转换效率的关键.

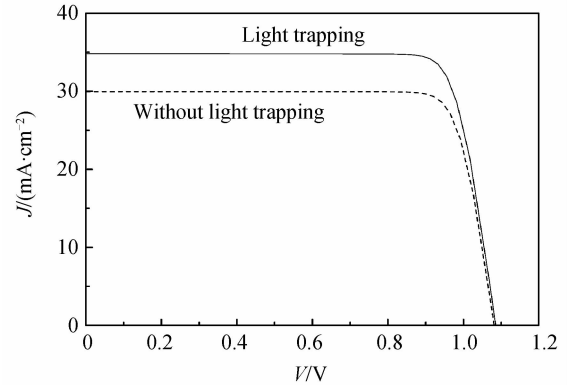


图5 有无陷光时电池的 J - V 曲线图
Fig. 5 J - V curve of an IPV GaAs solar cell with and without light trapping

为了进一步研究电池的子带光子的吸收情况,我们计算了电池量子效率 QE 随镍杂质浓度的变化关系,见图6.从图中可以看出,在一定的镍杂质浓度范围内,随着镍浓度的增加红外响应延展越宽,而没有杂质光伏效应(即没有掺镍)的电池的红外响应波段最小.红外响应的延展来自于太阳电池对子带光子的吸收,延展越宽, J_{sc} 越大, η 越高,与图2和图4的数据趋势一致,由此可以认为利用杂质光伏效应确能够比传统电池额外吸收子带光子从而提高电池的转换效率.

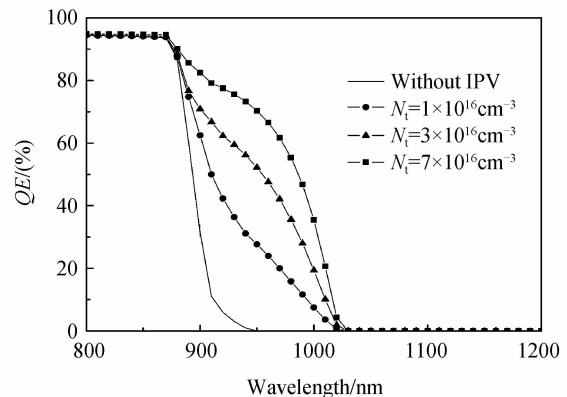


图6 量子效率与镍杂质浓度的变化关系
Fig. 6 QE with different nickel concentrations

3 结论

通过对掺镍的杂质光伏太阳电池的计算分析,得到了利用杂质光伏效应对GaAs太阳电池掺镍能够提高电池转换效率3.32%.电池性能的提高在于掺镍后吸收了一些子带光子,使得红外光谱响应得到延展,提高了电池的电流输出.另外,拥有良好的陷光结构是杂质光伏太阳电池提高转换效率的关键.由此也可得出,在砷化镓太阳电池中掺镍形成杂质光伏太阳电池是一种提高GaAs太阳电池转换效率的新思路.

参考文献

- [1] ZHANG Fan, LI Lin, WANG Yong, *et al.* Theoretical calculation of linewidth enhancement factor in GaAs semiconductor lasers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(4): 521-525.
张帆, 李林, 王勇, 等. GaAs 半导体激光器线宽展宽因子的理论计算[J]. 光子学报, 2011, **40**(4): 521-525.
- [2] CHEN Liang, QIAN Yun-sheng, CHANG Ben-kang. Reflection on surface photovoltage spectroscopy for transmission-mode GaAs photocathodes of different active layer thickness[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(7): 1008-1012.
陈亮, 钱芸生, 常本康, 等. 发射层厚度对透射式 GaAs 光电阴极表面光电电压谱的影响[J]. 光子学报, 2011, **40**(7): 1008-1012.
- [3] LI Juan, SUN Wen-jun, SUN Jing-nan, *et al.* Numerical analysis of CW laser damage in GaAs[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(5): 571-574.
李娟, 孙文军, 孙京南, 等. 连续激光辐照 GaAs 材料损伤的数值模拟计算[J]. 光子学报, 2012, **41**(5): 571-574.
- [4] KEEVERS M J, GREEN M A. Efficiency improvements of silicon solar cells by the impurity photovoltaic effect[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, **75**(8): 4022-4031.
- [5] SCHMEITS M, MANI A A. Impurity photovoltaic effect in c-Si solar cells. A numerical study[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**(4): 2207-2212.
- [6] KHELIFI S, VERSCHRAEGEN J, BURGELMAN M, *et al.* Numerical simulation of the impurity photovoltaic effect in silicon solar cells[J]. *Renewable Energy*, 2008, **33**(2): 293-298.
- [7] SAHOO H S, YADAV A K, RAY A. Simulation of IPV effect in In-doped c-Si with optimized indium concentration and layer thickness[J]. *Physica B*, 2011, **406**(22): 4221-4226.
- [8] AZZOUZI G, CHEGAAR M. Impurity photovoltaic effect in silicon solar cell doped with sulphur: A numerical simulation[J]. *Physica B*, 2011, **406**(9): 1773-1777.
- [9] YUAN Ji-ren, SHEN Hong-lie, HUANG Hai-bin, *et al.* Positive or negative gain: Role of thermal capture cross sections in impurity photovoltaic effect [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(10): 104508.
- [10] YUAN Ji-ren, SHEN Hong-lie, ZHONG Fu-lian, *et al.* Impurity photovoltaic effect in magnesium-doped silicon solar cells with two energy levels[J]. *Physica Status Solidi A*, 2012, **209**(5): 1002-1006.
- [11] BEAUCARNE G, BROWN A S, KEEVERS M J, *et al.* The impurity photovoltaic (IPV) effect in wide-bandgap semiconductors; an opportunity for very-high-efficiency solar cells? [J] *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, 2002, **10**(5): 345-353.
- [12] SZE S M, NG K K. Physics of semiconductor devices[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 2007.
- [13] SHOCKLEY W, READ W T. Statistics of the recombinations of holes and electrons[J]. *Physical Review*, 1952, **87**(5): 835-842.
- [14] HALL R N. Electron-hole recombination in germanium[J]. *Physical Review*, 1952, **87**(2): 387.
- [15] MILNES A G. Deep impurities in semiconductors[M]. New York: Wiley, 1973.
- [16] GRIMMEISS H G. Deep level impurities in semiconductors [J]. *Annual Review of Materials Science*, 1977, **7**: 341-376.
- [17] LUCOVSKY G. On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors[J]. *Solid State Communications*, 1965, **3**(9): 299-302.

Influence of Nickel Impurity on the Performance of GaAs Solar Cells with Impurity Photovoltaic Effect

YUAN Ji-ren¹, HONG Wen-qin¹, DENG Xin-hua^{1,2}, YU Qi-ming¹

(1 College of Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(2 State Key Laboratory of Millimeter Waves, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The solar cell with impurity photovoltaic effect can make use of the solar photons with energies less than the bandgap so that its conversion efficiency could be improved. To improve the conversion efficiency of the GaAs solar cells by using impurity photovoltaic effect, the GaAs solar cells doped with nickel for impurity photovoltaic effect were investigated by numerical method. The influence of nickel-doping on the short-circuit current density, open-circuit voltage and conversion efficiency was investigated. The effect of trapping structure on the cell performance was discussed. The results show that an increase of the conversion efficiency 3.32% can be achieved due to the impurity photovoltaic effect. The improvement of the solar cell performance attributes to the absorption of some sub-band photons, which results in the extension of the infrared response. Moreover, a good light trapping should be required to obtain better device performance for solar cells with impurity photovoltaic effect. It can be concluded that nickel doping in GaAs solar cells with impurity photovoltaic effect is a promising way for higher efficiency.

Key words: Solar cell; GaAs; Impurity photovoltaic effect; Nickel; Conversion efficiency