

GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池光谱响应的温度特性

刘磊^{①②}, 陈诺夫^②, 汪宇^②, 白一鸣^②, 崔敏^②, 高福宝^②

① 河北大学电子信息工程学院, 保定 071002;

② 中国科学院半导体研究所, 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083

E-mail: liu@semi.ac.cn

2008-07-09 收稿, 2008-10-05 接受

Liu L, Chen N F, Wang Y, et al. Temperature dependent spectral response characteristic of III-V compound tandem cell
Chinese Science Bulletin, 2009, 54(3): 353—357, doi: 10.1007/s11434-009-0058-x

摘要 利用金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)制备了转化效率达 27.1%的 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层电池, 并对其光谱响应的温度特性进行了测量研究. 通过光谱响应曲线观察到各子电池的吸收边随温度升高发生红移, 这主要归因于电池材料禁带宽度的变窄效应. 根据光谱响应数据计算得到的 GaInP/GaAs/Ge 叠层电池各子电池在室温下的短路电流密度分别为 12.9, 13.7 和 17 mA/cm², 且叠层电池的短路电流密度的温度系数为 8.9 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$. 最后, 根据叠层电池的串联结构推导了其电压温度系数为 -6.27 mV/ $^\circ\text{C}$.

关键词
光谱响应
叠层电池
温度系数

自 20 世纪 70 年代以来, 以直接进行光电转换为特征的光伏电池技术取得了巨大的进步, 出现了多种新材料、新结构的光电池, 其中 III-VI 族化合物多结光电池是近年来国内外光伏领域的研究热点^[1-3]. 结合聚光技术, 多结光电池目前被认为是最具希望的、低成本、高效率的新一代陆用光伏电池, 最近报道的 III-VI 族化合物三结叠层光电池在 240 个标准太阳条件下的转化效率更是达到了 40.7%^[4]. 但聚光技术的应用, 不可避免地带来了电池工作温度的浮动. 而工作温度是影响光电池转化效率的重要因素, 主要表现在电池温度的增大导致短路电流增大而开路电压减小, 填充因子亦随开路电压的减小而减小. 因此研究光电池的温度特性对于搭建可靠实用的光伏发电系统有着十分现实的意义.

早期的研究表明, 半导体材料的带隙宽度随温度的增大而减小, 这进一步导致半导体光伏器件的性能发生变化^[5,6]. Fan^[7]最先从理论上计算了 GaAs, Si 和 Ge 单结光电池的温度系数参数. Friedman^[8]和 Feteiha 等人^[9]则分别理论计算和测量了 GaInP/GaAs 双结电池的温度系数. 而 Nishioka 等人^[10]直接实验测量了 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池开路电压的温度系

数. 但是, 由于多结光电池自身结构的特点, Nishioka 对电池短路电流温度系数的研究仍然不够充分.

本文在制备 GaInP/GaAs/Ge 三结电池的基础上, 利用光电池光谱响应的特点, 首先测量了 GaInP/GaAs/Ge 三结电池各子电池的响应谱, 利用测量的数据结果计算了在 AM1.5 标准太阳光谱下各子电池的短路电流, 从而避免了单独制备相应的带有较厚窗口层的单结子电池. 然后, 进一步测量了升温条件下各子电池量子效率的变化情况, 并采用同样的计算方法计算了各温度下子电池的短路电流. 另外, 对各子电池的禁带变窄效应也进行了讨论.

1 实验

利用金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)技术制备了 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池(5 mm×5 mm), 生长源主要包括三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIn)、三甲基铝(TMAI)、砷烷和磷烷, 生长温度范围为 600~700 $^\circ\text{C}$. 电池结构示意图如图 1 所示, 它是由 GaInP, GaAs 和 Ge 三个子电池通过隧道结串联而成.

首先对 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池在 AM1.5 标准光谱下进行室温 $J-V$ 测量, 测量结果见图

2. 然后在 25~160°C 温度范围内对三结叠层光电池进行光谱响应的测量。测量过程中, 样品固定在一个可加热的铜块上, 并利用 Pt-100 温度传感器读取测量状态下电池的温度。利用卤钨灯作为光源, 光源发出的光经过单色仪和斩波器后变成单色脉冲光, 斩波频率为 $f = 22 \text{ Hz}$ 。对于多结光电池某一子电池光谱响应的测量, 必须考虑添加单色偏置光源以屏蔽非被测子电池的影响。这里采用的 3 种偏置光源的峰值波长分别为 460, 820 和 1090 nm。测量过程中需要同条件下测量标准电池与样品的光生电流密度, 然后通过光生电流密度的比值再结合标准电池的光谱响应值, 就能推算出样品的光谱响应值。



图 1 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层电池的结构示意图

2 结果与讨论

由图 1 所示 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池的结构可知, 整个多结电池是由 GaInP, GaAs, Ge 3 个子电池以串联结构连接而成。因此要获得高转化效率, 各子电池的输出电流必须严格匹配。但是做到各子电池的输出电流完全一致是非常困难的, 多结电池的输出最大电流往往受限于其中某一子电池。而因为串联结构的存在, 多结电池的电压仅仅是各子电池电压之和。对 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池伏安特性的测试在 25°C 标准光谱 AM1.5 条件下进行, 测试结果如图 2 所示。伏安特性测试表明, 制备的 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池的短路电流密度达到了 12.5 mA/cm^2 , 这一结果相对于目前国际上的最好值 14.4 mA/cm^2 仍有一定的差距^[11]。其他相关表征电池性能的参数也于图 2 中给出。前面已经提到, 多结

电池的短路电流密度受限于其中某一子电池, 但是伏安特性的测试不能直接给出各子电池的电流信息, 因此无法通过伏安特性的测试结果直接判断多结电池的短路电流密度受限于哪个子电池。要得到各子电池的电流信息, 必须借助于其他办法, 如光谱响应的测量。

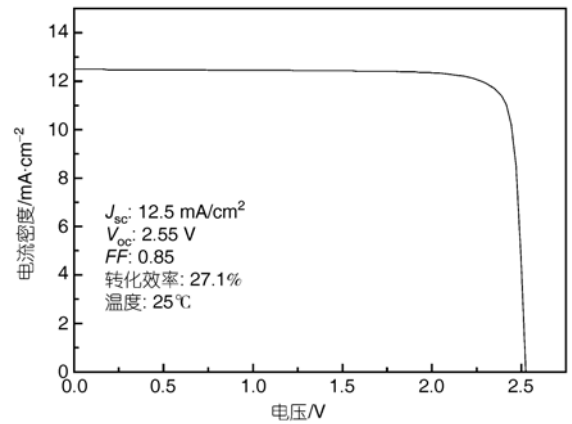


图 2 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层电池的伏安特性曲线

光谱响应是指一定能量的入射光照射到光电池上, 产生的光生载流子被收集后形成的光生电流的大小, 分为等能量光谱响应(spectral response, SR)和等量子光谱响应(quantum efficiency, QE), 本文采用前者。光谱响应是光电池的一个本征参数, 其值不受入射光谱分布的影响。因此, 一旦测定了光电池的光谱响应值就可以准确地推算出光电池在特定光谱分布下的短路电流密度 J_{sc} 。光电池的短路电流密度 J_{sc} 与光谱响应值 $SR(\lambda)$ 关系可表示为

$$J_{sc} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) SR(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

其中 $SR(\lambda)$ 是光电池在给定波长为 λ 的入射光照射下的光谱响应值, $I(\lambda)$ 是对应入射光的辐照度。因此, 只要我们测定了多结光电池各子结的光谱响应值, 利用(1)式就可以准确地计算出特定辐照条件下各子电池的短路电流密度, 从而进一步分析、优化和设计电池的结构, 改善电池的转化效率。

由溴钨灯配合以斩波器和单色仪提供入射的脉冲单色光, 再辅以特定的单色连续偏置光对 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层光电池各子电池的 $SR(\lambda)$ 在不同温度条件下进行了系统的测试, 结果如图 3 所示, 其中

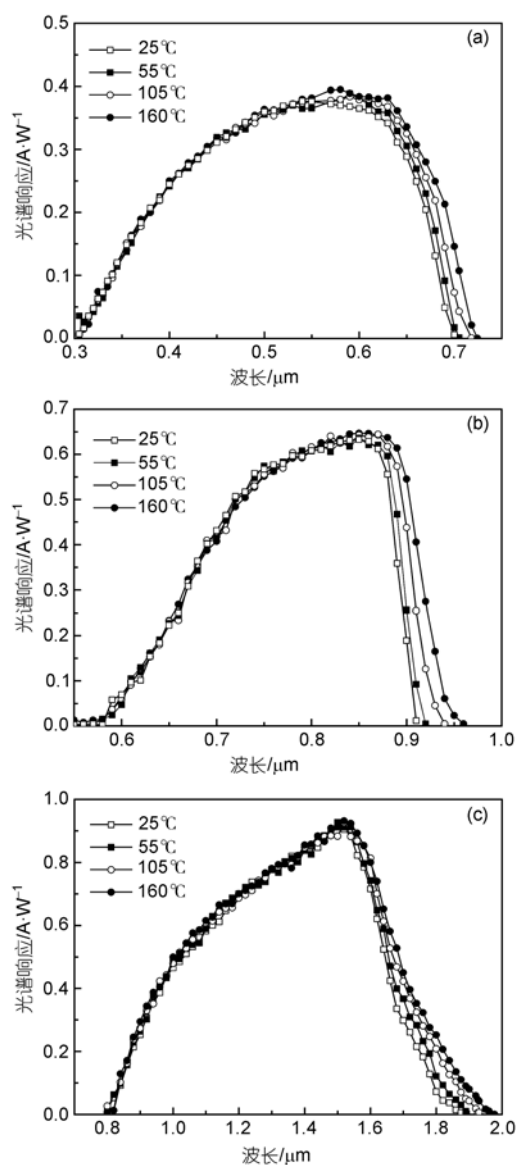


图3 GaInP(a), GaAs(b)和 Ge(c)子电池在不同温度下的光谱响应曲线

各子图的空心方块连线表示各子电池在 25°C 时的光谱响应曲线. 在常温下, 各子电池材料 GaInP, GaAs 和 Ge 的禁带宽度分别为 1.86, 1.42 和 0.66 eV, 对应的吸收截止波长(又称为吸收边)为 0.667, 0.871 和 1.879 μm . 由图可见, 各电池的光谱响应曲线在吸收截止波长附近出现急剧下降. 但 Ge 子电池的光谱响应曲线在 1.6 μm 前后就出现了急剧下降, 这主要归因于 Ge 电池的少数扩散长度较小且光吸收系数在长波范围内较低. 结合各子电池的光谱响应曲线与标准光谱 AM1.5 的辐照分布 $I(\lambda)$ (图 4), 计算出 GaInP,

GaAs 和 Ge 各子电池的短路电流密度 J_{sc} 分别为 12.9, 13.7 和 17 mA/cm^2 . 这一结果显示, GaInP/GaAs/Ge 三结光叠层光电电池的短路电流密度主要受限于 GaInP 顶电池. 说明要进一步提高 GaInP/GaAs/Ge 三结电池的转化效率, 必须改善 GaInP 子电池的性能. 图 3 还给出了各子电池光谱响应曲线随温度的变化, 可见各子电池的吸收边随温度的增高均出现了红移现象, 这一结果从新的角度印证了各子电池的禁带宽度随温度升高而窄化.

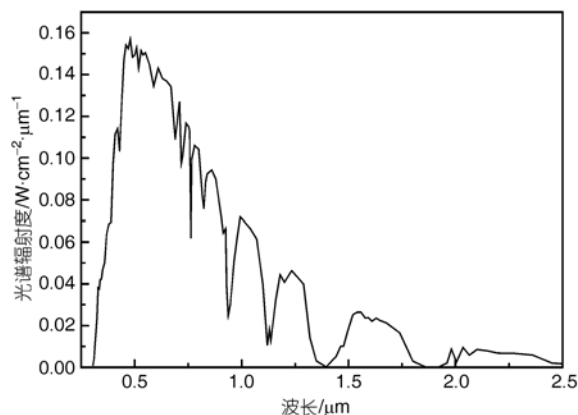


图4 标准太阳光谱 AM1.5 的辐照分布图

与常温下推算各子电池的短路电流密度相同, 把各温度下的 SR 代入(1)式即可计算出相应的短路电流密度, 结果如图 5 所示. 由图可见在测量范围内, 各子电池的短路电流密度与温度成正比例关系, 可以根据各直线的斜率来确定各子电池短路电流密度的温度系数. 其中 GaInP 顶电池的短路电流密度的温度系数为 $8.9 \mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$, 而 GaAs 中间电池与 Ge

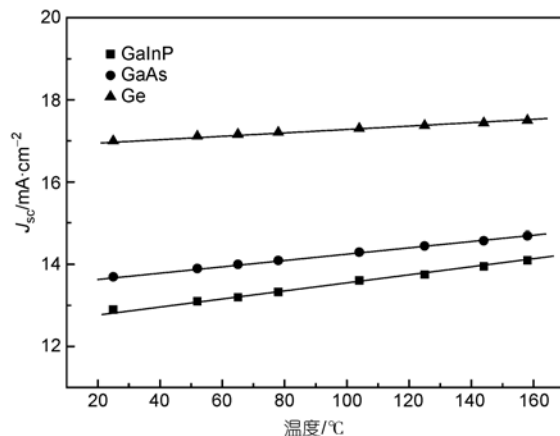


图5 各子电池的短路电流密度 J_{sc} 随温度变化曲线

底电池的短路电流密度的温度系数分别为 7.4 和 3.7 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 。各子电池短路电流密度均为正值, 即各子电池的短路电流密度均随温度增高而增大。但在本文所测量的范围内, 叠层电池的短路电流密度始终受限 GaInP 顶电池。这一结果与 Friedman^[8] 的理论预测结果不同, Friedman 的结果显示当电池的温度升至 77 $^\circ\text{C}$ 时, 叠层电池的短路电流密度将由受限 GaInP 子电池转变为受限 GaAs 子电池。造成这一差异的原因可能是 Friedman 简化了理论计算中的光电转换过程, 即假定光谱响应值仅仅依赖于电池材料的吸收系数, 但实际的情况更为复杂。

前面提到光谱响应曲线随温度的增高出现了红移现象, 可以根据这一现象来粗略估算电池带隙宽度的窄化。首先, 确定各电池在常温下的吸收边波长对应的光谱响应值, 并假定吸收边的光谱响应值不随温度升高发生变化。这样可以从不同温度下的光谱响应曲线读出这一响应值对应的波长, 这一波长即为对应温度下的吸收边波长。确定各温度对应的吸收边波长后, 带入 $E_g = 1.24 \text{ eV}/\lambda(\mu\text{m})$ 即可算出各温度下的带隙宽度。按照以上方法确定出 GaInP, GaAs 和 Ge 各子电池不同温度下的带隙宽度, 结果如图 6 所示。同时, 根据带隙宽度与温度的理论关系式 $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2/(T + \beta)$ ^[12], 本文严格从理论计算了 3 种电池材料带隙宽度随温度的变化趋势, 结果如图 6 中虚划线所示。很明显, 由光谱响应曲线的红移现象确定的各子电池禁带宽度变化的绝对值要略小于理论值, 但仍能大体反映各子电池禁带窄化的幅度。图中曲线负的斜率表示禁带宽度随温度的升高而减小,

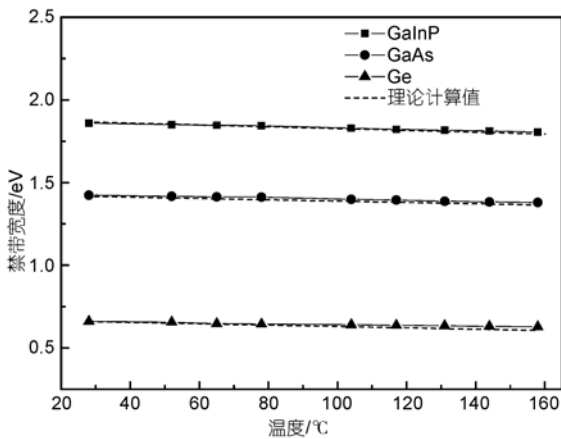


图 6 GaInP, GaAs 和 Ge 各子电池带隙宽度随温度变化曲线

并由曲线斜率确定 GaInP, GaAs 和 Ge 3 种电池禁带宽度的温度系数分别为 -0.41 , -0.35 和 $-0.16 \text{ meV}/^\circ\text{C}$ 。

以上讨论了 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层电池各子电池的短路电流密度和禁带宽度随温度变化的结果, 计算了其对应的温度系数。除此之外, 电池的开路电压 V_{oc} 也是表征电池性能的重要参数, 这里可以通过 Fan^[7] 给出的公式来推导开路电压 V_{oc} 的温度系数:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = \frac{1}{T} \left[V_{oc} - \frac{E_g}{q} - \frac{3kT}{q} \right] + \frac{1}{q} \frac{dE_g}{dT} + \frac{kT}{qJ_{sc}} \frac{dJ_{sc}}{dT} \quad (2)$$

叠层电池的开路电压是各子电池开路电压之和, 所以叠层电池的开路电压的温度系数也是各子电池开路电压温度系数之和。将前面得到的短路电流密度和禁带宽度等参数的温度系数带入(2)式, 得到温度 25 $^\circ\text{C}$ 条件下 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层电池开路电压的温度系数 dV_{oc}/dT 为 $-6.27 \text{ mV}/^\circ\text{C}$, 这一结果与 Nishioka 等人^[10] 的结果 $-6.5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ 符合得非常好。开路电压的温度系数为负, 表明开路电压随温度增高而减小。GaInP/GaAs/Ge 叠层电池的短路电流密度受限 GaInP 子电池, 因此其对应的温度系数与 GaInP 子电池相同为 $8.9 \mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 。这样, 开路电压与短路电路电流密度的乘积的温度系数 $dV_{oc}J_{sc}/dT$ 为 $-5.98 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 。另外, 填充因子 FF 是开路电压 V_{oc} 的函数, 这样光电池的转化效率必然随温度的升高而迅速减小。因此在设计聚光光伏系统时, 必须考虑电池的温度效应对系统转化效率的影响, 设计合适的散热模块是确保系统输出功率的有效办法。

3 结论

本文利用金属有机物化学气相沉积法制备了 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层电池, 室温下对其进行了伏安特性的测试, 在 AM1.5 标准下叠层电池的转化效率达到了 27.1%, 对应的短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 分别为 $12.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 2.55 V 和 0.85。在此基础上对叠层电池光谱响应的温度特性进行了测量, 测试温度范围为 25~160 $^\circ\text{C}$ 。根据 GaInP, GaAs 和 Ge 各子电池的光谱响应值计算得到其对应室温下的短路电流密度分别为 12.9, 13.7 和 17 mA/cm^2 。进一步由光谱响应得到 GaInP, GaAs 和 Ge 3 种子电池短路电流密度的温度系数分别为 8.9, 7.4 和 3.7 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$, 并通过光谱响应曲线随温度的红移现象讨论了各子电池禁带宽度的窄化效应。根据 Fan 的公式进一步确定了叠层电池开路电压的温度系数为 $-6.27 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ 。

参考文献

- 1 Friedman D J, Kurtz S R, Bertness K A, et al. 30.2% efficient GaInP/GaAs monolithic two-terminal tandem concentrator cell. Prog Photovolt, 1995, 3(1): 47—50[DOI]
- 2 Yamaguchi M. III-V compound multi-junction solar cells: Present and future. Sol Energy Mater Sol Cells, 2003, 75(1-2): 261—269[DOI]
- 3 Dimroth F, Beckert R, Meusel M, et al. Metamorphic $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ tandem solar cells for space and for terrestrial concentrator applications at $C > 1000$ suns. Prog Photovolt, 2001, 9(3): 165—178[DOI]
- 4 King R R, Law D C, Edmondson K M. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. Appl Phys Lett, 2007, 90(18): 183516[DOI]
- 5 Wysocki J J, Rappaport P. Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion. J Appl Phys, 1960, 31: 571—577
- 6 Sze S M. Physics of Semiconductor Devices. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1981
- 7 Fan C C J. Theoretical temperature dependence of solar cell parameters. Sol Cells, 1986, 17(2-3): 309—315[DOI]
- 8 Friedman D J. Modelling of tandem cell temperature coefficients. IEEE 25th PV Specialist Conference, 1996. 89—92
- 9 Feteiha M Y, Eldallal G M. The effects of temperature and light concentration on the GaInP/GaAs multijunction solar cell's performance. Renew Energy, 2003, 28(7): 1097—1104[DOI]
- 10 Nishioka K, Takamoto T, Agui T. Evaluation of temperature characteristics of high-efficiency InGaP/InGaAs/Ge tripole-junction solar cell under concentration. Sol Energy Mater Sol Cells, 2003, 28: 1097—1104
- 11 Green M A, Emery K, Hisikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables. Prog Photovolt, 2007, 15(5): 425—430[DOI]
- 12 Levinshtein M, Rumyantsev S. Handbook Series on Semiconductor Parameters. Singapore: World Scientific, 1996. 33—102

《中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学》

2009 年 第 39 卷 第 1 期 目次

主编的话	王鼎盛
双奇核 ^{168}Ta 高自旋态能级结构	强赞华 张玉虎 周小红 刘 渊 胡 钧 Oshima M. Harada H. Koizumi M. Furutaka K. Kitatani F. Nakamura S. Toh Y. Kimura A. Hatsukawa Y. Ohta M. Hara K. Kin T. 孟 杰
光程、Fermat 原理与最小作用量原理之比较	谭康伯 梁昌洪 史小卫
功能梯度压电层状结构中的 B-G 波	曹小杉 金 峰 王子昆 卢天健
AGS, SPS 和 RHIC 三个能区中的 π 介子和质子的快度分布特性的研究	袁显宝 冯笙琴
成像板在超强激光与等离子体相互作用产生超热电子研究中的应用	梁文锡 李玉同 徐妙华
远晓辉 郑志远 张 翼 刘 峰 王兆华 李汉明 金 展 魏志义 赵 卫 李英俊 张 杰	
惯性约束聚变等离子体的光谱诊断 (I)	段 斌 吴泽清 王建国
虚拟分离声源空间去掩蔽的初步研究	谢志文 金 晶
粗糙表面液滴表观形态研究	陈晓玲 吕 田
磁场中里德堡原子的散射矩阵理论研究	李洪云 高 嵩 徐学友 林圣路
倾斜多针状电极所形成电场的边界元数值计算方法	刘福平 王安玲 王安轩 曹跃祖 陈 强 杨长春
不确定 Gray-Scott 系统的参数辨识与时空混沌同步	吕 翎 李 义 郭治安
预处理方法与大涡模拟工程应用	李雪松 徐建中 顾春伟
取向构元组集模型的弹性损伤理论	邓守春 刘金兴 张 晶 付 强 梁乃刚 卢海星
基于回传射线矩阵法的迭代算法及其应用	诸 骏 陈伟球 叶贵如 吕朝锋
轴向变速运动黏弹性梁稳态响应: 近似分析及其数值验证	陈立群 丁 虎
小攻角高超音速尖锥边界层的转捩预测及 e^N 法的改进	苏彩虹 周 恒
扩展内禀旋转张量在非惯性系湍流模拟中的应用	黄于宁 马晖扬 徐晶磊
三维偶应力问题的双正交关系	罗建辉 李秋胜 刘光栋
风云 1 号卫星相对论电子观测结果和增强事件分析	杨晓超 王世金