中国科学 (A 辑)
第 27 卷 第 3 期 SCIENCE IN CHINA (Series A) 1997 年 3 月

晶格匹配型 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 量子阱电极光电转换性能的研究*

刘 尧 肖绪瑞
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)
曾一平 阎春辉 郑海群 孙殿照
(中国科学院半导体研究所,北京 100083)

摘要 研究了晶格匹配型 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 超晶格量子阱电极在非水溶液中的光电转换性能,以及电极结构参数(如阱宽、外垒厚度,量子阱周期)对其光电转换性能的影响,并设计生长了量子产率可比 GaAs 电极高 3 倍的变阱宽多周期新型结构的量子阱电极.

关键词 量子阱 半导体电极 光电流 量子产率 光电化学

近年来,利用量子阱结构来提高半导体太阳能电池的转换效率受到了人们高度重视[1-5]. 量子阱太阳能电池具有比体材料太阳能电池高的转换效率已得到了理论的证明[1,3,4],并在晶格匹配型 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 量子阱体系得到证实[2,4],这种低维结构光能转换体系,其光电压、光电流分别取决于势垒层和势阱层[1,2],利用"能带工程"改变材料结构参数如组成、阱、垒层厚度等,可优化设计生长具有最佳光电转换性能的量子阱结构材料. 另外,量子阱体系具有激子的强吸收效应,光生热载流子寿命长以及高的载流子迁移率,这些因素都有利于提高光能转换效率. 量子阱材料作为一种新型半导体材料近来引入光电化学领域,引起了极大的研究兴趣[6-8].

1 实验部分

本文所研究的晶格匹配型 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 量子阱电极均利用分子束外延技术生长而成. 衬底为 n^+-GaAs(100)(掺杂浓度为 $1\times10^{18}cm^{-3}$),其上生长 200 nm n-GaAs 缓冲层(Si 掺杂,浓度为 $5\times10^{16}cm^{-3}$)及 2 000 nm 厚的 n-$Al_xGa_{1-x}As$ 内垒(Si, $5\times10^{16}cm^{-3}$). 然后再按表 1 所列的结构参数生长单多量子阱结构. 势垒层 Al 含量 x 值通过低温光致发光谱测量均在 0.3 左右. 用常规方法制作量子阱光电极,电极面积为 2~5 mm^2. 测量前电极表面不作处理. 电解液为 $1\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ 的亚铁铁溶液($[Fe^0]/[Fe^{++}]=9/1$). 支持电解质为

1996-08-20 收稿,1996-11-18 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目

0.1 mol·L^{-1}四氟硼酸四丁基铵．溶剂为经活化后的分子筛，五氧化二磷无水处理过的乙腈．测量前溶液通纯氮气去除溶解的氧气．采用三电极体系：对电极为 4 cm^2 铂片，参比电极为饱和甘汞电极．光源为 250 W 卤钨灯、单色光强度为 5～10μW/cm^2．波长在 670～1 000 nm，光电流谱在室温下用锁相技术测定，斩波频率为 20Hz．

表 1　单量子阱、等阱宽多量子阱及变阱宽多量子阱的结构参数

	单量子阱				等阱宽多量子阱			变阱宽多量子阱			
阱宽/nm	5	10	10	10	10	5	10	4	8	11	15
垒宽/nm	—	—	—	—	—	10	5	15	15	15	15
周期	1	1	1	1	1	10	10	10	15	15	15
外垒厚度/nm	10	5	10	25	50	10	10	10			

2　结果与讨论

2.1　阱宽的影响

图 1(a)、(b)为阱宽分别约为 10 nm，5 nm，外垒 10 nm 的单量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 溶液中不同电极电位下的光电流谱．从图中可以看出阱宽 10 nm 的单量子阱电极出现两个结构峰，分别位于(1.488±0.002) eV(半峰宽为(29±1) meV)和(1.585±0.003) eV(半峰宽为(40±1) meV)，经有限深方势阱模型计算表明它们对应于量子阱中跃迁选律允许($\Delta n=0$)的激子跃迁吸收产生的光电流峰，即第 1 重空穴子带能级到第 1 电子子带能级的跃迁(H11 跃迁)和第 2 重空穴子带能级到第 2 电子子带能级的跃迁(H22 跃迁)．而阱宽 5 nm 的单量子阱电极则只有 1 个结构峰，位于(1.589±0.001) eV，半峰宽为(31±1) meV，对应于 H11 跃迁．随量子阱 GaAs 阱宽的减小，阱中载流子的限域空间也减小，能级量子化效应更为显著，能级的分离程度

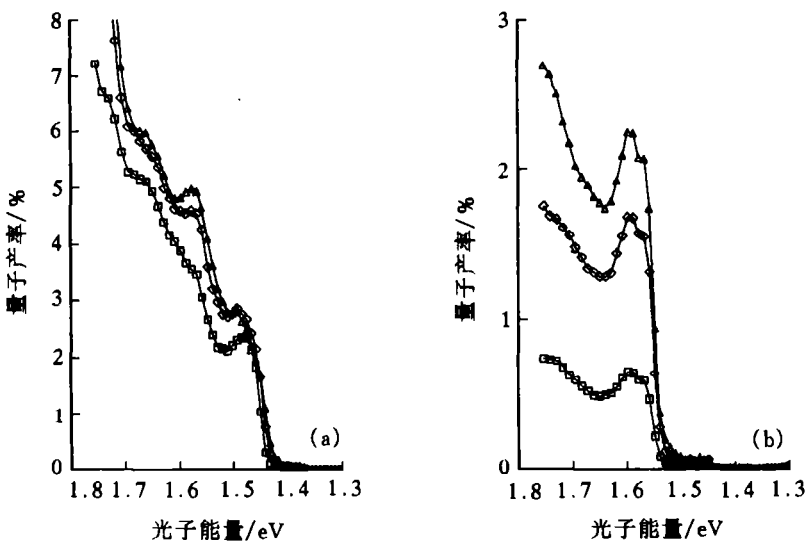

图 1　不同阱宽单量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 乙腈溶液中的光电流谱
(a)10 nm，(b)5 nm．△为 1 V，◇为 0 V，□为－0.7 V

更大，量子阱中禁带宽度也增加．所以阱宽 5 nm 的单量子阱电极的光电流起始波长比阱宽 10 nm 的更为蓝移，表现出明显的能级量子化效应．

由两种单量子阱电极光电流与电极电位的关系可知所研究的电极均表现为 n 型半导体的性质，在电极电位＞1.0 V 时，光电流接近饱和．比较两种电极在电极电位为 1 V 时，H11 跃迁峰位的量子产率：阱宽 5 nm 的单量子阱电极为 2.3%，阱宽 10 nm 的单量子阱电极为 2.9%．两种电极的量子产率很接近，单量子阱电极的量子产率与量子阱(光吸收层)的厚度基本无关．这是二维激子吸收的特点[9]．由于单量子阱电极的周期为 1，光吸收层的厚度薄，所以其量子产率较低，因此为提高该类电极的光电转换效率，应采用多周期量子阱电极．

2.2 外垒厚度的影响

量子阱中的光生载流子需经过外垒进行溶液界面的电荷转移，外垒的厚度可以影响量子阱中的电场强度及光生载流子的漂移距离，从而影响量子阱电极的光电化学行为．图 2(a)～(c)外垒厚度分别为 5，25 和 50 nm，阱宽约为 10 nm 的单量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 溶液中的光电流谱．外垒 5 nm，25 nm 的单量子阱电极均有两个的结构峰，它们对应于 H11，H22 跃迁的激子峰．外垒增加到 50 nm 时，量子阱电极的光电流谱结构峰退化，峰形不明显，只能看出 H11，H22 跃迁的台阶结构．本文还测量了外垒为 100 nm 和 300 nm 量子阱电极的光电流谱，随着外垒厚度增加，光电流谱中的结构峰更加不明显，外垒达到 300 nm 时，量子阱结构的光电流响应基本消失，只表现出 AlGaAs 的光电流谱行为．这表明外垒厚度增加并不利于超晶格量子阱电极/溶液体系的光能转换．因为外垒厚度的增加，量子阱距电极表面的距离增加，使空间电荷层电场对阱中光生载流子界面电荷转移的促进作用减小．另外还使光生载流子的漂移距离增加，这些因素都不利于量子阱中光生载流子的溶液界面的电荷转移，因此选择薄的外垒(也就是说近表面量子阱)将有利于提高超晶格量子阱电极/溶液体系的光电转换性能．

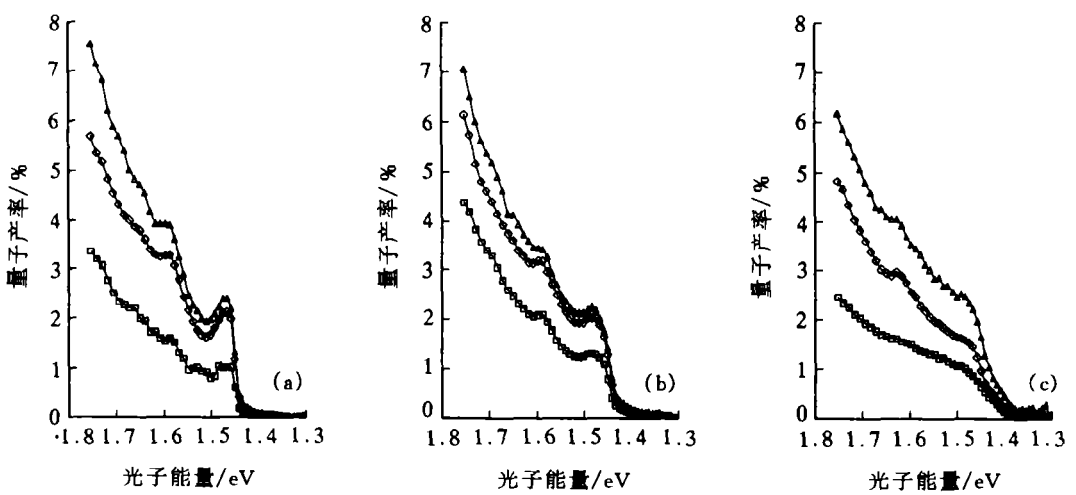

图 2 不同外垒厚度单量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 乙腈溶液中的光电流谱

(a)5 nm，(b)25 nm，(c)50 nm；△为 1 V，◇为 0 V，□为 −0.7 V

2.3　量子阱周期的影响

图 3(a)、(b)为 10 周期阱宽分别约为 5 nm 和 10 nm 对应的垒宽为 10 nm 和 5 nm 的等阱宽多量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 乙腈溶液中不同电位下的光电流谱. 与单量子阱电极的光电流谱相似. 5 nm 阱宽的多量子阱电极只有一个结构峰(位于 1.551 eV, 半峰宽为 29 meV), 10 nm 阱宽的多阱电极有两个结构峰(一个位于 1.494 eV, 半峰宽为 16 meV, 另一个位于 1.650 eV, 其半峰宽太大无法估算), 表现出显著的能级量子化效应. 多量子阱电极的光电流谱的结构峰位置及半峰宽也不随电极电位的变化而变化, 说明量子阱之间没有强的相互作用, 各量子阱在电场作用下独立地参与溶液界面的电荷转移.

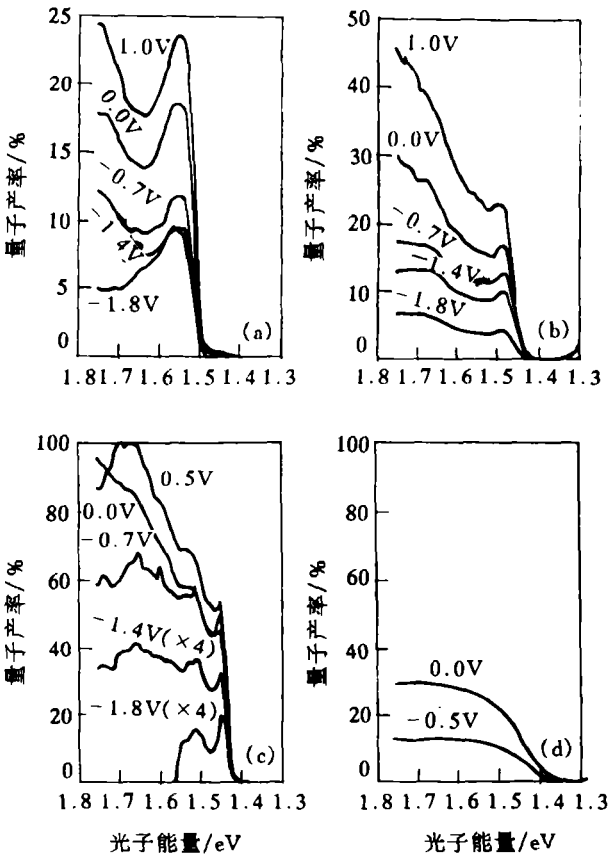

图 3　不同结构多量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 乙腈深液中的光电流谱

(a)阱宽 5 nm, 10 周期; (b)阱宽 10 nm, 10 周期; (c)变阱宽多周期; (d)GaAs 体材料

表 2 为单、多量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 溶液中不同电极电位下的 H11 跃迁激子峰位的量子产率. 从表中可以看出随着电极电位的正移, 量子产率均增加. 在电位为 1 V 时, 两种单量子阱电极的量子产率基本相等, 而两种多量子阱电极的量子产率也基本相等, 并且阱宽 5 nm 多量子阱电极的量子产率约为单量子阱电极的 10 倍, 这充分体现了二维激子光吸收与周期数有关的特性. 在电位较负时, 多量子阱电极位于空间电荷层中不同位置的量子阱耗尽程度不同, 对光电流的贡献也不一样, 所以在较负电位下, 量子产率较低, 阱宽不同有差别, 从中可以估计出参与溶液界面电荷转移的有效量子阱个数(多量子阱电极在不同电位

表 2　单、多量子阱电极在 $Fe^{0/+}$ 溶液中 H11 跃迁的量子产率/%

电极电位(V vs SCE)			1.0	0	−0.7	−1.4	−1.8
量子产率	阱宽 5 nm	SQW[a]	2.3	1.7	0.67	—	—
		MQW[b]	23.8	18.7	12.0	9.7	9.7
	阱宽 10 nm	SQW	2.9	2.5	2.5	2.2	1.0
		MQW	22.3	16.7	12.7	9.67	4.33

a)单量子阱电极

b)多量子阱电极

下量子产率除以单量子阱电极的饱和量子产率)均小于 10. 当电极电位正移至 1 V 时,多量子阱电极的带弯足够大,在强的电场的作用下所有量子阱中的载流子基本上都参与了界面电荷转移,光电流接近饱和,体系的光电流响应基本是每个量子阱光响应的叠加,即每个量子阱是独立起作用. 因此增加量子阱周期个数是在不损失量子阱的特殊光吸收性能的基础上提高量子阱光电转换体系转换效率的有效手段.

2.4 变阱宽多周期新型结构量子阱电极的光电转换性能

在以上研究的基础上,设计了具有 4 种不同阱宽(4 nm, 10 周期, 8 nm, 15 周期, 11 nm, 15 周期, 15 nm, 10 周期)等垒宽(15 nm)的变阱宽多量子阱电极. 其光电流谱如图 3(c)所示. 图中的结构峰较为复杂,利用包络函数模型计算多量子阱电极中 4 种阱宽量子阱的理论能级,可知位于 1.45 eV 的结构峰来源于阱宽 8, 11 和 15 nm 量子阱中激子基态跃迁 H11 的叠加结果,而位于 1.52 eV 左右的结构峰则来源于阱宽 11 nm, 15 nm 量子阱中 H22 跃迁及阱宽 4 nm 量子阱 H11 跃迁的叠加结果,处于更高能量位置的结构峰则来源于其他各种跃迁的叠加,从中可以看出在整个光电流谱上均有激子的吸收.

为了与 GaAs 体材料电极的光电转换效率比较. 图 3(d)也给出了表面未作处理的 GaAs 体材料电极在 $Fe^{0/+}$ 溶液中的光电流谱. 发现这种结构的量子阱电极的量子产率约为 GaAs 的量子产率约 3 倍,说明量子阱电极具有更好的光电转换性能. 这是因为通过设计不同阱宽的多周期电极结构如上述含有 4 种不同阱宽的变阱宽多周期量子阱电极,其激子跃迁能级基本上覆盖整个测量波长范围,即在不同的激发波长均有激子的吸收存在,而激子的吸收具有高的吸收系数,并且在强电场作用下高能级载流子可以发生界面电荷转移,使热载流子效应显著. 所以变阱宽多量子阱电极仅用较薄的吸收层厚度就可产生高的光能转换效率. 表明晶格匹配型 $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ 变阱宽多量子阱材料是一种人工结构高转换效率的新型半导体电极材料,在发展高效太阳能光伏器件和材料方面具有很大的潜力和广阔的应用前景.

参 考 文 献

1 Barnham K W J, Duggan G. A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cells. J Appl Phys, 1990, 67:3 490

2 Barnham K W J, Braun B, Nelson J, et al. Short-circuit current and energy efficiency enhancement in a low-dimensional structure photovoltaic device. Appl Phys Lett, 1991, 59:135

3 Paxman M, Nelson J, Braun B, et al. Modeling the spectral response of the quantum well solar cell. J Appl Phys, 1993, 74: 614

4 Anderson N G. Ideal theory fo quantum well solar cells. J Appl Phys, 1995, 78:1 850

5 Ragay F W, Marti A, Araujo G L, et al. Experimental analysis of the efficiency of heterostructure GaAs/AlGaAs solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996, 40:5

6 Nozik A J, Thacker B R, Turner J, et al. Photocurrent spectroscopy of lattice-matched superlatice electrodes in photoelectrochemical cells. Appl Phys Lett, 1987, 50: 34

7 Nozik A J, Thacker B R, Peterson M W, et al. Kinetics of electron transfer from photoexcited superlattice electrodes. J Phys Chem, 1988, 92:2 493

8 Nozik A J, Thacker B R, Turner J, et al. Quantum effects in the photocurrent spectroscopy of superlattice electrode. J Am Chem Soc, 1985, 107:7 805

9 黄 昆. 量子阱中激子吸收的三维性. 物理, 1986, 15:329