

文章编号: 1000-7032(2018)05-0668-06

硅 BC8 量子点太阳能电池中的多重激子效应

卢辉东, 铁生年*

(青海大学 新能源光伏产业研究中心, 青海 西宁 810016)

摘要: 多重激子效应是指在纳米半导体晶体中, 量子点吸收一个高能光子而产生多个电子-空穴对的过程, 该效应可以提高单结太阳能电池能量转换效率。利用碰撞电离机制和费米统计模型计算了工作温度 300 K 的单结硅 BC8 量子点太阳能电池在 AM1.5G 太阳光谱下的能量转换效率。对于波长在 280 ~ 580 nm 的入射光, 多重激子效应可以大幅增强硅 BC8 量子点直径 $d > 5.0$ nm 的量子点太阳能电池的能量转换效率。硅纳米量子点的直径 $d = 6.3 \sim 6.4$ nm 时, 最大能量转换效率为 51.6%。

关键词: 多重激子效应; 量子点; 太阳能电池

中图分类号: O521

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183905.0668

Multiple Exciton Generation in Si BC8 Quantum Dots Solar Cell

LU Hui-dong, TIE Sheng-nian*

(New Energy Industry Research Center, Qinghai University, Xining 810016, China)

* Corresponding Author, E-mail: tieshengnian@163.com

Abstract: Multiple exciton generation (MEG) is a process whereby multiple electron-hole pairs or excitons are produced upon absorption of a single photon in semiconductor quantum dots (QDs). This effect represents a promising route to increase solar conversion efficiencies in single-junction photovoltaic cells. MEG in Si BC8 QDs is based on impact ionization and statistical Fermi. The power conversion efficiency for Si QDs solar cells was calculated under AM1.5G solar spectrum with the cell temperature at 300 K. For the incident wavelength of 280 – 580 nm, the power conversion efficiency can be improved by MEG effect for $d > 5.0$ nm Si QDs. For Si BC8 QDs with $d = 6.3 - 6.4$ nm, the maximum energy conversion efficiency is 51.6%.

Key words: multiple exciton generation; quantum dots; photovoltaics

1 引 言

多重激子效应 (Multiple exciton generation, MEG) 是指纳米尺度的半导体材料吸收一个能量等于或者大于二倍纳米半导体材料禁带宽度的光子而产生多个电激子的物理过程。它的发现为第三代单结太阳能电池转换效率突破 33% 的肖克利-

奎伊瑟 (Shockley-Queisser) 极限^[1] 提供了一种新途径。Schaller 和 Klimov^[2] 发现 PbSe 纳米晶体中存在高效率多重激子。Ehrler 等^[3] 报道了多重激子效应增加染料敏化太阳能电池内部量子效率 50% 和功率转换效率 1%。Nozik^[4] 发现胶体硅量子点中存在多重激子效应, 之后该团队又进行了大量多重激子效应的理论和实验研究^[5]。Timmerman 等^[6] 通过

收稿日期: 2017-08-20; 修订日期: 2018-02-16

基金项目: 青海省重点实验室发展专项资金(2014-Z-Y31, 2015-Z-Y18)资助项目

Supported by Key Laboratory Development Special Fund Qinghai Province(2014-Z-Y31, 2015-Z-Y18)

实验发现,多重激子效应增强硅纳米粒子中的发光量子效率。

苏未安等^[7]利用碰撞电离机制和费米的统计模型来研究纳米半导体中的多重激子效应,探讨了硅量子点中的多重激子效应及其光学应用。2004 年,Ge 等^[8]将卸压后 Si 的样品在 200 °C 下退火 5 min,观察到一种新结构的特征峰,被叫做 Si BC8 相结构。

目前提高硅太阳能电池能量转换效率的研究大部分都可以归于降低光学损失。但缺点是短波长光子激发电子-空穴对的能量远大于带隙,穿越带隙后剩有额外的动能转化成热能被耗散^[9],这部分损失约占 50%。多重激子效应的存在使得短波长光子可以产生多个电子-空穴对,可有效提高太阳能电池的转换效率。本文研究了硅 BC8 的光伏性质,讨论了纳米硅 BC8 中多重激子效应在太阳能电池上的潜在应用。

2 硅 BC8 量子点的性质

本文利用 Materials Studio 软件中基于总能量赝势方法的第一性原理模块 CASTEP^[10]来计算 Si BC8 相,其结构、电子能带结构和态密度如图 1 所示。带隙能量为 0.65 eV。图 2 为光谱 AM0、AM1.5G 下,晶体硅和硅 BC8 的光吸收系数随光子能量的变化关系。单晶硅具有较大的禁带宽度和较高的阈值能量,使得硅的多重激子产生效率曲线和 AM1.5G 太阳光谱的重叠区域变小。然而,

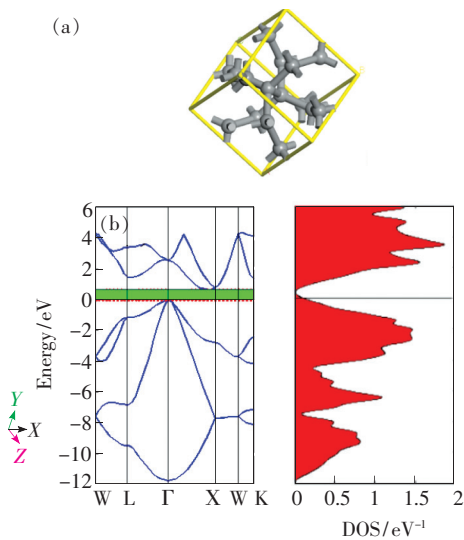


图 1 BC8 的结构、电子能带结构和态密度。

Fig. 1 Si BC8 structures, band structures and partial density of states.

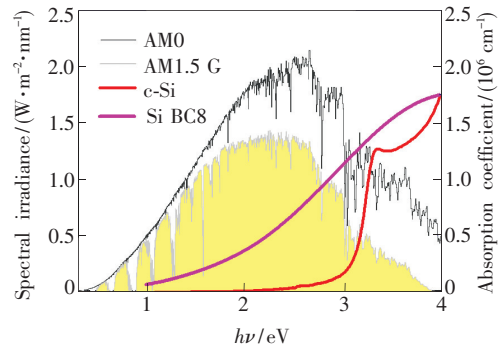


图 2 晶体硅和 Si BC8 在 AM0、AM1.5G 光谱中的光吸收系数。

Fig. 2 Absorption coefficient of crystalline silicon (c-Si) and Si BC8 in standard reference solar spectra AM0 and AM1.5G

BC8 具有窄的禁带宽度和高的光吸收系数,这有利于提高光利用率及光生电荷的分离。

大量实验^[11-13]和理论研究^[14-16]证明,硅纳米晶体中存在着量子限制效应。球形 Si BC8 量子点直径 d 的大小决定了其禁带宽度 E_g 。Wippermann 等^[17]推测出直径 d 在 4 ~ 8 nm 的关系为 $E_g = E_{gb} + a([\text{nm}]/d)^b$,其中 $E_{gb} = 0 \text{ eV}$, $a = 4.75 \text{ eV}$, $b = 0.88$ 。根据 Brus^[18]和 Kayanuma^[19]的观点,硅量子点的直径在 1 ~ 15 nm 之间存在强的量子限制效应。

3 硅 BC8 量子点太阳能电池的多重激子效应

激子的量子产率(QY)定义为半导体材料吸收单个光子而在其内部产生激子的平均值,以百分数表示^[20]。用于模拟理想量子点多重激子效应的 $\eta_{\text{QY}}(E)$ 公式如下^[21]:

$$\eta_{\text{QY}}(E) = \sum_{m=1}^M \theta(E, mE_g), \quad (1)$$

其中 $\theta(E, mE_g)$ 是赫维赛德阶跃函数。禁带宽度为 E_g 的硅纳米吸收单个能量为 $h\nu$ 的光子时,能够产生电子-空穴对的最大数目为 $M = [h\nu/E_g]$,方括号为取整算符,即表示 $h\nu/E_g$ 的整数部分。 M 的理论值取决于太阳光谱和禁带宽度。对于光谱 AM1.5G,最高光子能量 $h\nu$ 为 4.428 eV^[22],可以产生的最大电子-空穴对数取决于禁带宽度。图 3 为硅 BC8 量子点太阳能电池激子的量子产率随入射光子能量的变化。

在禁带宽度为 E_g 的纳米半导体量子点中,吸

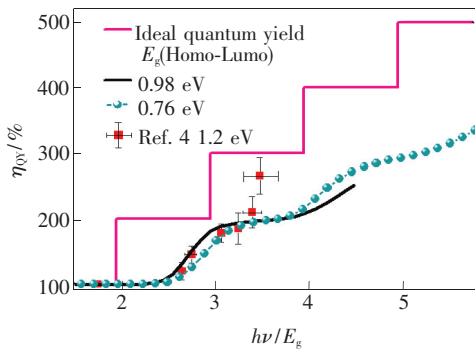


图3 Si BC8 中多重激子量子产率随归一化光子能量 $h\nu/E_g$ 的变化关系

Fig. 3 QY for exciton formation from a single photon vs. photon energy expressed as the ratio of the photon energy to the QD band gap (HOMO-LUMO energy) for Si BC8 QDs sizes and Si QDs ($d = 6.0, 8.0, 9.5$ nm, respectively, and $E_g = 0.98, 0.76, 1.2$ eV, respectively). Magenta line indicates ideals QY, red squares is experimental MEG QY for 9.5 nm Si QDs.

收一个光子能量 $h\nu > E_g$ 将产生一个激子, 吸收一个光子能量 $h\nu > 2E_g$ 时, 高能单激子通过激发另外一个价带上的电子跃迁到导带底而产生第二激子。一个高能光子 $h\nu/E_g$ (h 为普朗克常数, ν 为光子频率) 将产生 m ($m < n$) 个激子。这个过程发生在 T_s 内^[23] 并将其能量释放到体积为 Ω 的硅 BC8 量子点中, T_s 满足下式:

$$T_s = 35.0 + 3.0 \times 10^{-9} e^{[21.0(E_p/E_g)^{1/10}]}$$
 fs, (2)

从而使得基态电子被激发而跃迁到激发态, 最后产生 $2m$ 个粒子。另一方面, 对于三维纳米尺寸的半导体颗粒来说, 动量量子数不再是好量子数, 利用有效质量近似可以研究半导体纳米量子点中的多重激子效应。根据费米统计原理^[24], 统计权重 $\omega(2m)$ 可以表示如下:

$$\omega(2m) = 2 \times \frac{(m_n^* m_p^*)^{3m/2} \Omega^{2m}}{(2\pi)^{3m} \hbar^{6m}} \times \frac{(h\nu - mE_g)^{3m-1}}{(3m-1)!}, \quad (3)$$

m_n^* 、 m_p^* 分别是硅纳米内电子和空穴的有效质量。硅纳米吸收一个高能光子而产生 n 个粒子的相对概率 $W(2m)$ 可以使用下面的公式计算^[25]:

$$W(2m) = \frac{\omega(2m)}{\sum_{m=1}^M \omega(2m)}, \quad (4)$$

MEG QY 大于 100%, 就会产生 n -重激子 ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$)。不同量子点直径下各激子产生的相

对概率与入射光子能量 $h\nu$ 如图 4 所示。多重激子产生的特征时间 $T_s = 50$ fs 的情况下, 直径 $d = 8.0$ nm 的硅纳米量子点吸收一个能量 $h\nu = 3.8$ eV 的光子时, 在该量子点中产生 1-、2-、3-、4-多重激子的相对概率分别为 8.94×10^{-5} , 8.15×10^{-2} , 0.906 , 1.19×10^{-2} 。通过公式(1)我们得到量子产率为 293%。产生 3 个激子的相对概率为 90.6%。发现硅量子点吸收到的光子能量越大, 在其内产生的电子-空穴对的数目就越多, 同时产生多个激子的相对概率也增大。对于相同的入射光子能量, 多激子最大相对概率随着量子点半径的增加而增大。

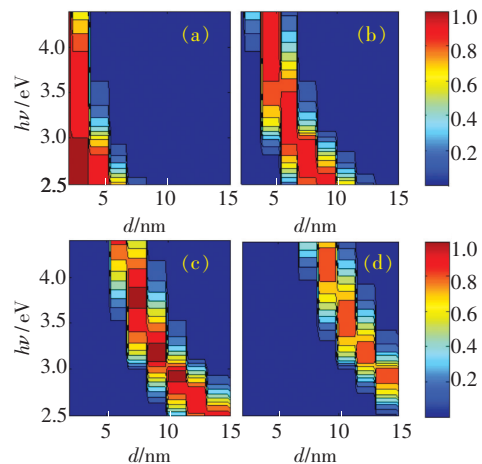


图4 多重激子随直径变化的相对概率。(a)1-重激子; (b)2-重激子; (c)3-重激子; (d)4-重激子。

Fig. 4 Changes in the relationship of the multiple exciton relative probability with the diameter. (a) 1-exciton. (b) 2-exciton. (c) 3-exciton. (d) 4-exciton.

纳米半导体材料中要产生多重激子效应所需要的入射光子能量的最小值称为阈值能量 E_T , 硅 BC8 量子点中多重激子量子产率 QY 对量子点直径 d 和归一化入射光子能量 $h\nu/E_g$ 的关系如图 5 所示。直径为 5 ~ 15 nm 之间的量子点吸收光子能量为 E_g 、 $2E_g$ 、 $3E_g$ 和 $4E_g$ 时, 分别产生 1, 2, 3, 4 个激子。多重激子产生效率对于入射光子能量出现了台阶状的变化关系, 这是多重激子产生最特征的图谱。

太阳能电池短路电流密度 J_{sc} 的计算可以通过电池的外量子效率公式^[26]:

$$J_{sc} = \frac{e}{hc} \int_{280 \text{ nm}}^{1100 \text{ nm}} \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

式中, e 是元电荷, c 为光速, $S(\lambda)$ 是 AM1.5G 光

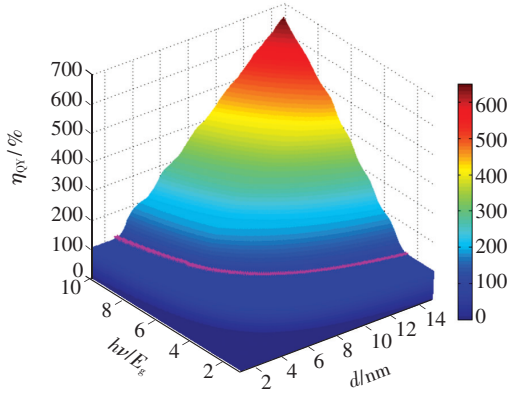


图 5 多重激子产生效率 η_{QY} 随量子点直径 d 和归一化入射光子能量 $h\nu/E_g$ 的变化关系

Fig. 5 Calculated MEG η_{QY} for Si QDs as a function of diameter d and normalized incident photon energy $h\nu/E_g$. Pink star is the threshold energy for MEG in various Si BC8 QDs.

谱^[27], $\eta_{EQE}(\lambda)$ 是外量子效率, 外量子效率和多重激子的量子产率之间的关系为 $\eta_{EQE}(\lambda) = A(\lambda) \cdot \eta_{QY}(E)$ ^[28], $A(\lambda)$ 是 Si BC8 纳米球的吸收率, 用严格耦合波方法^[29] 计算得到。伏安特性曲线的计算公式如下^[30]:

$$J(V) = \int_{280 \text{ nm}}^{1100 \text{ nm}} d\lambda \left[\frac{e\lambda}{hc} S(\lambda) A(\lambda) \right] - \frac{e(n^2 + 1) E_g^2 kT}{4\pi^2 \hbar^3 c^2} \exp\left(\frac{eV - E_g}{kT}\right), \quad (6)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, T 为电池的热力学温度, $\hbar = h/2\pi$, n 为 Si BC8 的折射率。Si BC8 量子点太阳能电池结构如图 6(a) 所示, 这里我们假设利用几何光学方法^[31] 可以是光 100% 垂直进入量子点太阳能电池, 吸收层厚度 $L = 0.64 \mu\text{m}$ 。图 6(b)、(c) 所示为不同尺寸 Si BC8 量子点太阳能电池的短路电流密度和伏安特性曲线, 对于活性层厚度为 $0.64 \mu\text{m}$ 的晶体硅太阳能电池, $J_{sc} = 5.76 \text{ mA/cm}^2$; 对于直径 $d = 2, 3, 4, 5, 6.4, 7, 8 \text{ nm}$ 的量子点来说, 短路电流密度分别为 $10.15, 27.53, 34.28, 40.51, 49.10, 52.61, 58.20 \text{ mA/cm}^2$, 1 cm^2 上最大输出功率 P_m 分别等于 $0.045, 0.10, 0.11, 0.12, 0.14, 0.15, 0.16 \text{ W}$ 。对 6.4 nm 的 Si BC8 量子点太阳能电池来说, $280 \sim 500 \text{ nm}$ 波段的 J_{sc} 为 9.92 mA/cm^2 ; $700 \sim 1100 \text{ nm}$ 波段的 J_{sc} 为 21.5 mA/cm^2 ; 总的 J_{sc} 为 49.10 mA/cm^2 。多重激子在紫外波段提高短路电流密度明显, 随着量子点直径的增大, 短路电流密度不断增大, 开路电压

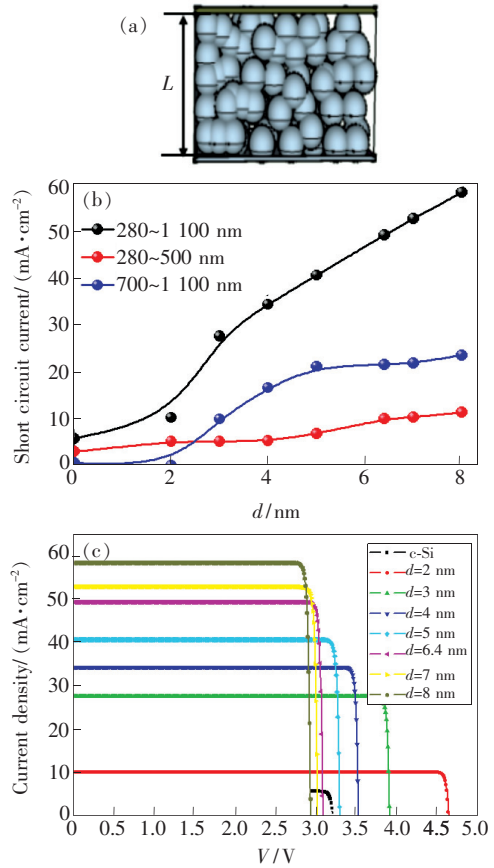


图 6 (a) Si BC8 量子点太阳能电池模型; (b) 不同尺寸 Si BC8 量子点太阳能电池的短路电流密度; (c) J - V 曲线。

Fig. 6 (a) Schematic illustration of $0.64 \mu\text{m}$ thick Si BC8 solar cell modeled. (b) Short circuit current density of Si BC8 QDs solar cells. (c) J - V characteristics for solar cells with different QDs diameter.

逐渐递减。

太阳能电池的能量转换效率公式

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{max} I_{max}}{\int_0^{\infty} \gamma(E) E dE}, \quad (7)$$

其中 P_{in} 为太阳能电池单位面积上的入射功率; γ 为光子流密度, 是光子能量 E 的函数。图 7(a) 给出了工作温度 300 K 的单结硅 BC8 量子点太阳能电池在 AM1.5G 太阳光谱下的能量转换效率。当量子点直径 $d < 5 \text{ nm}$ 时, 多重激子效应对其能量转换效率几乎没有增强; 当量子点直径 $d > 5 \text{ nm}$ 时, 理想的多重激子能够使能量转换效率高达 80% , 用统计模型算出的多重激子增强能量转换效率在 50% , 不存在多重激子的太阳能电池的能量转换效率随着直径增加而快速减小。硅纳米

量子点的直径 $d = 6.3 \sim 6.4$ nm 时,最高能量转换效率为 51.6%。不同入射光子能量在不同硅纳米量子点中的量子效率如图 7(b) 所示。当硅 BC8 量子点的直径在 6.3 ~ 15 nm 之间时,对于波

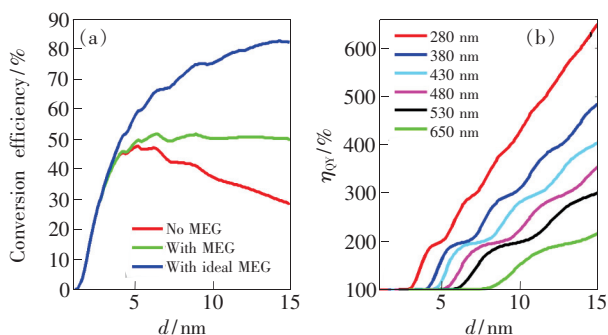


图 7 (a)单结 Si 量子点太阳能电池在 AM1.5G 光谱照射下,能量转换效率随太阳能电池中量子点的直径 d 的变化关系;(b)Si 量子点中的量子效率随量子点直径 d 和入射光波长的关系。

Fig. 7 (a) Calculated power conversion efficiencies of single stage Si BC8 QDs solar cells as a function of dots diameter d at solar spectra AM1.5G. (b) Dependence of the internal quantum efficiency on the Si QD diameter d and incident light wavelength.

长为 280 ~ 380 nm 的入射光,多重激子产生效率大于 200%。这说明紫外波段的一个光子照射就可以产生两个及以上的电子-空穴对。

4 结 论

本文基于总能量赝势方法数值模拟了硅的亚稳相 BC8 能带结构和光学特性,利用碰撞电离机制和费米统计模型探究了硅 BC8 量子点中的多重激子效应对提高单结硅太阳能电池能量转换效率的作用。结果表明,归一化入射光子能量、硅纳米的禁带宽度、量子点的直径都影响着多重激子产生效率的值。直径在 1 ~ 15 nm 之间的硅 BC8 量子点存在强的量子限制效应。硅量子点吸收到的光子能量越大,在其内产生的电子-空穴对的数目就越多,同时产生多个激子的相对概率也增大。对于相同的入射光子能量,多激子最大相对概率随着量子点半径的增加而增大,有效提高了单结晶体硅太阳能电池的能量转换效率。对于活性层厚度为 0.64 μm 的太阳能电池,直径为 6.4 nm 的 Si BC8 量子点太阳能电池的短路电流密度为 49.1 mA/cm^2 。

参 考 文 献:

- [1] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1961, 32(3):510-519.
- [2] SCHALLER R D, KLIMOV V I. High efficiency carrier multiplication in pbse nanocrystals; implications for solar energy conversion [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(18):186601.
- [3] EHRLER B, MARK W B W, AKSHAY R, *et al.*. Singlet exciton fission-sensitized infrared quantum dot solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(2):1053-1057.
- [4] BEARD M C, KNUTSEN K P, YU P R, *et al.*. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(8):2506-2512.
- [5] BEARD M C, JOHNSON J C, LUTHER J M, *et al.*. Multiple exciton generation in quantum dots versus singlet fission in molecular chromophores for solar photon [J]. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2015, 373(2044):1-11.
- [6] TIMMERMAN D, VALENTA J, DOHNALOVA K, *et al.*. Step-like enhancement of luminescence quantum yield of silicon nanocrystals [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2011, 6:710-713.
- [7] SU W A, SHEN W Z. A statistical exploration of multiple exciton generation in silicon quantum dots and optoelectronic application [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(7):0711111.
- [8] GE D B, DOMNICH V, GOGOTSI Y. Thermal stability of metastable silicon phases produced by nanoindentation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(5):2725-2731.
- [9] PARK S, CHO E, SONG D, *et al.*. n-type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, 93(6):684-690.
- [10] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, *et al.*. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2002, 14(8):2717-2744.
- [11] WIPPERMANN S, HE Y P, VÖRÖS M, *et al.*. Novel silicon phases and nanostructures for solar energy conversion [J].

- Appl. Phys. Rev.*, 2016, 3(4):040807.
- [12] KIM T Y, PARK N M, KIM K H, *et al.*. Quantum confinement effect of silicon nanocrystals *in situ* grown in silicon nitride films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(22):5335.
- [13] BUURENV T, DINH L, CHASE L, *et al.*. Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80(17):3803-3806.
- [14] ZHANG Q, BAYLISS S. The correlation of dimensionality with emitted wavelength and ordering of freshly produced porous silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(3):1351-1356.
- [15] PROOT J P, DELERUE C, ALLAN G. Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: application to porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(16):1948-1950.
- [16] WANG L W, ZUNGER A. Electronic structure pseudopotential calculations of large ($\sim 1\ 000$ atoms) Si quantum dots [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(8):2158-2165.
- [17] WIPPERMANN S, VOROS M, ROCCA D. High-pressure core structures of si nanoparticles for solar energy conversion [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(4):046804.
- [18] BURS L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 80(7):4403-1-7.
- [19] KAYANUMA Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 38(15):9797-9805.
- [20] ELLINGSON R J, BEARD M C, JOHNSON J C, *et al.*. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5(5):865-871.
- [21] NOZIK A J. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 547(1):3-11.
- [22] NOZIK A J, BEARD M C, LUTHER J M, *et al.*. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11):6873-6890.
- [23] SCHALLER R D, AGRANOVICH V M, KLIMOV V I. High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons *via* virtual single-exciton states [J]. *Nat. Phys.*, 2005, 1(3):189-194.
- [24] FERMI E. High energy nuclear events [J]. *Prog. Theor. Phys.*, 1950, 5(4):570-583.
- [25] OKSENGENDLER B L, TURAEVA N N, RASHIDOVA S S. Statistical theory of multiple exciton generation in quantum dot solar cells [J]. *Appl. Solar Energy*, 2009, 45(3):162-165.
- [26] QARONY W, JUI Y A, DAS G D, *et al.*. Optical analysis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ based thin-film perovskite solar cell [J]. *Am. J. Energy Res.*, 2015, 3(2):19-24.
- [27] ASTM G173-03. Standard tables for reference solar spectral irradiances direct normal and hemispherical on 37° tilted surface [EB/OL]. [2017-08-10]. <https://www.astm.org>.
- [28] LENZE M R, UMBACH T E, LENTJES C, *et al.*. Determination of the optical constants of bulk heterojunction active layers from standard solar cell measurements [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(12):3584-3589.
- [29] BRENNER K H. Aspects for calculating local absorption with the rigorous coupled-wave method [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(10):10369-10376.
- [30] BERMEL P, LUO C Y, ZENG L R, *et al.*. Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(25):16986-17000.
- [31] CHHAJED S, SCHUBERT M F, KIM J K, *et al.*. Nanostructured multilayer graded-index antireflection coating for Si solar cells with broadband and omnidirectional characteristics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(25):251108.



卢辉东(1987 -),男,宁夏固原人,硕士,助教,2013年于宁夏大学获得硕士学位,主要从事太阳能电池的研究。

E-mail: luhuidong123@126.com



铁生年(1965 -),男,青海民和人,教授,1987于青海师范大学获得学士学位,主要从事新能源材料设计和加工的研究。

E-mail: tieshengnian@163.com