

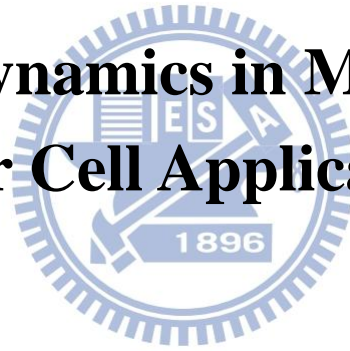
國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

太陽能電池材料之載子動力學

Carrier Dynamics in Materials for
Solar Cell Applications



研究生：黃詩涵

指導教授：張文豪 教授

中華民國一百零一年七月

太陽能電池材料之載子動力學

**Carrier Dynamics in Materials for
Solar Cell Applications**

研究生：黃詩涵

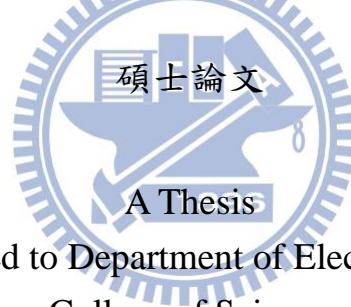
Student : Shih-Han Huang

指導教授：張文豪 教授

Advisor : Prof. Wen-Hao Chang

國立交通大學

電子物理學系



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Electrophysics

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

太陽能電池材料之載子動力學

研究生：黃詩涵

指導教授：張文豪 教授

國立交通大學電子物理學系

摘要

本論文利用時間解析光譜討論太陽能電池材料之載子動力學。在披覆 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ 層的 InAs 量子點材料中， $x = 0$ 的第二型量子點電洞透過熱能的吸收，有機會躍遷至由披覆層與量子點共同形成的更高能階，與量子點中的電子復合後產生類似第一型能帶排列的躍遷。另外，隨著鋁含量的增加，會有發光峰值藍移與載子生命期縮短的現象，此二現象顯示出摻雜鋁對能帶排列的調變。鋁含量增加同時也減少了價電帶能量差，使得電洞由披覆層被推回量子點中，進而提升電子電洞的波函數重疊率。由實驗結果以及八能帶 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 理論計算，我們認為 $x > 0.2$ 的樣品為第一型能帶排列。而在 CIGS 太陽能電池元件中，SRH 的非輻射復合使得高轉換效率的元件將具有較強的發光強度以及較長的載子生命期等特性，我們可透過三者的正相關性，建立元件效率的即時檢測。此外，利用高載子濃度注入的方式，可屏蔽元件中內建電場，降低對載子生命期量測的影響。

Carrier dynamics in materials for solar cell applications

Student : Shih-Han Huang

Advisor : Dr. Wen-Hao Chang

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

Carrier dynamics in materials for solar cell applications have been investigated by time-resolved photoluminescence. One is InAs self-assembled quantum dots (QDs) covered with a thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ layer. There is a type I-like transition in type II InAs/GaAsSb QDs due to the recombination of electrons from QDs and holes residing in extended levels composed by the capping layer and the QDs, which is activated by thermal excitation. With the increasing Al content, a blueshift in the QD emission peak and a shortening of the PL decay time are observed, indicating that the band alignment can be controlled by varying the Al content in the AlGaAsSb capping layer. Increasing the valence band offset tend to push the hole wave function into QDs, which in turn improves the overlap between the electron and hole wave functions. According to the experimental results and the theoretical calculations based on eight-band $\vec{k} \cdot \vec{p}$ model, we demonstrate that the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ covered InAs QDs exhibit a type-I band alignment when the Al content exceeds 0.2. Another one is CIGS solar cell. High conversion efficiency in CIGS solar cell is associated with stronger PL intensity and longer carrier lifetime, which is caused by the domination of SRH recombination at room temperature. Besides, radiative recombination in CIGS device is strongly affected by the built-in electric field. Therefore, the intrinsic carrier lifetime can be obtained by injecting higher carrier density.

誌謝

從來沒有後悔選擇進入別人口中的「地獄實驗室」，短短兩年，學到的不僅只做研究的方法與態度，更重要的是看事情的角度以及人生的態度。

首先，我要感謝我的指導教授 張文豪老師，您常說：「能快就不要慢，不能快，快樂就好」，這種積極並富哲理的人生態度學生將永遠記得。對於未來，您跳脫父母對兒女的角度，要我們找尋存在的價值而不是像蜜蜂般只為食工作，也讓學生獲益良多。

感謝大雄學長總是不厭其煩的講解，在你的訓練下，我距離你那清晰的邏輯和驚人的思考速度又更靠近一些。感謝昱安學長辛苦成長樣品，雖然我常回答不出你的問題，但密集的討論讓我學會由不同角度思考。感謝儀哲學長研究與生活上的幫忙，你的帶領讓實驗室氣氛走向正途。感謝林萱學姐讓我提前適應並學習社會上的應對，也感謝家賢學長每每提出的忠肯建議。感謝無論在任何時刻都情義相挺的衍均學長。

另外我也很感謝我的同儕，韋辰奮不顧身的擋子彈，若榕有話直說的俠女風範以及翊瑩圓融的處事態度，雖然過程有歡笑有淚水，但我會永遠記得口試前大家互相幫忙的那個夜晚。還有實驗室的學弟妹們，沒有你們的幫助我也無法順利完成論文。

還要感謝黃鈺程的體諒，與你分享和討論都能讓我獲得無比力量。最後要感謝我的家人，能讓我在沒有顧慮的情況下，追求自己存在的價值。

黃詩涵 於工程六館
中華民國一百零一年八月

目錄

摘要	i
Abstract	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	v
第一章 簡介	1
第二章 實驗原理與架構	4
2.1 樣品結構	4
2.2 光激螢光光譜 (Photoluminescence, PL)	8
2.3 時間解析光譜 (Time-resolved photoluminescence, TRPL)	10
2.4 光激電流光譜(Photocurrent spectrum)	12
2.5 銅銦鎵硒 Cu(In, Ga)Se ₂ 材料簡介	14
2.6 太陽能電池工作原理	17
2.7 量子點模擬設置及原理	20
第三章 結果與討論	22
3.1 第二型能帶排列特徵	22

3.1.1 改變溫度的光激螢光光譜	23
3.1.2 室溫下改變功率的光激螢光光譜	24
3.1.3 光激電流光譜	26
3.2 披覆銻砷化鋁鎵之砷化鎵量子點的光譜特性	33
3.2.1 光激螢光光譜	34
3.2.2 時間解析光譜	35
3.2.3 能帶排列轉變	38
3.2.4 量子點波函數分布模擬	40
3.2.5 熱穩定度之改善	47
3.3 銅銦鎵砷太陽能電池基本發光特性	52
3.3.1 CIGS 元件效率與光性關係	52
3.3.2 CIGS 元件中的非輻射復合過程	55
3.3.3 載子分離效應	57
第四章 結論	60
附錄 A	61
參考文獻	62

圖目錄

圖 2-1：p-i-n 樣品結構圖	5
圖 2-2：InAs/AlGaAsSb QD 樣品結構圖	6
圖 2-3：CIGS 樣品結構圖	7
圖 2-4：光激螢光原理示意圖	8
圖 2-5：光激螢光系統架設圖	9
圖 2-6：時間解析量測原理示意圖	10
圖 2-7：時間解析螢光系統架設	11
圖 2-8：光電流系統架設圖	13
圖 2-9：黃銅礦結構圖	15
圖 2-10：(a)太陽能頻譜，(b)Air mass 示意圖	17
圖 2-11：理想二極體之電流電壓關係圖	19
圖 2-12：理論模擬流程圖	20
圖 3-1：披覆銻砷化鎵樣品在不同溫度下的光激螢光光譜	23
圖 3-2：披覆銻砷化鎵樣品在室溫下(a)改變功率的光激螢光光譜，(b) 激發功率與發光能量關係圖	24
圖 3-3：披覆砷化鎵與銻砷化鎵樣品之光激螢光光譜與光電流光譜 ..	26
圖 3-4：(a)披覆砷化鎵與(b)銻砷化鎵樣品不同偏壓下之光電流譜線(c)	

外加電場與躍遷能量關係圖	28
圖 3-5：外加電場方向示意圖	29
圖 3-6：模擬披覆砷化鎵與銻砷化鎵樣品於不同偏壓下之(a)躍遷能量與 (b)波函數重疊率變化圖	29
圖 3-7：類第一型躍遷形式示意圖	31
圖 3-8：(a)不同鋁含量樣品之光激螢光光譜；各樣品中鋁含量對(b)發光 峰值(c)發光強度與(d)半高寬之關係圖	34
圖 3-9：(a)各樣品之時間解析光譜(b)載子生命期與鋁含量關係圖(c)能 帶躍遷示意圖	36
圖 3-10：(a)x = 0 (b) 0.1 (c) 0.2 (d) 0.3 樣品之不同功率下光激螢光光譜 (e)雷射功率與基態能量關係圖	38
圖 3-11：不同鋁含量樣品之室溫光激螢光光譜與其示意圖	39
圖 3-12：模擬量子點結構圖	40
圖 3-13：(a)(e)披覆 GaAs 層、(b)-(h)披覆 AlGaAsSb 層樣品電洞波函數 分布模擬圖	41
圖 3-14：模擬披覆層中銻濃度與(a)量子點能量及(b)重疊率關係圖銻濃 度對(c)量子點能量與(b)重疊率影響示意圖	42
圖 3-15：模擬不同量子點底部大小及高度對(a)量子點能量與(b)重疊率 關係圖	44

圖 3-16 :	(a)量子點能量與(b)波函數重疊率的模擬與實驗結果比較圖	45
圖 3-17 :	模擬披覆層中不同銻濃度與鋁含量所組成的能帶排列圖 46
圖 3-18 :	(a)x = 0 (b)0.1 (c)0.2 (d)0.3 改變溫度之光激螢光光譜圖 (e)各 片樣品溫度對基態能量關係圖(f)各樣品侷限能量圖 47
圖 3-19 :	(a)第一型量子點、x = 0、0.3 溫度與發光強度關係圖(b)各樣 品熱活化能分析結果(c)電洞吸收熱能示意圖 49
圖 3-20 :	(a)低(b)高效率樣品中，不同位置的發光強度與載子生命期之 對應(c)發光強度與載子生命期關係圖 53
圖 3-21 :	不同雷射功率下(a)10 %及(b)5 %光激螢光光譜圖 (c)發光峰值、 (c)發光強度與雷射功率關係圖 56
圖 3-22 :	(a)高、(b)低效率樣品改變功率之時間解析光譜圖(c)雷射功率 對載子生命期之關係圖 57
圖 3-23 :	不同載子注入濃度產生之電場示意圖 58

第一章 簡介

人類對於地球能源危機意識的抬頭，可回溯至 1973 年的石油危機，當時石油輸出國組織(Organization of the petroleum exporting countries, OPEC)為因應國際情勢，宣佈石油暫停出口，造成原油價格由每桶 3 美元大幅上漲超過 13 美元。至此之後，為了避免能源危機再度發生，世界各國無不積極致力於能源開發，找尋其他如太陽能、風力、水力、核能和生質能等，以代替石油能源。近年來由於環保議題備受關注，綠色能源更為人們重視，其中又以零污染、含量充沛且不受壟斷的太陽能源為開發重點。

太陽光穿透大氣層，達地表輻射能量換算成電力約為 1.7×10^{14} kW，即每秒的輻射能相當於燃燒 500 萬噸煤礦所產生的能量[1]。此種取之不盡的能源，在 1950 年代由美國的貝爾實驗室(Bell Laboratory)首先開發出來，雖然當時轉換效率只有 6% [2]，對人類而言卻是極大的貢獻。隨著半導體製程的進步，現今太陽能電池材料大致可分為矽晶(Crystalline Silicon)、非晶矽(Amorphous Silicon)、化合物半導體(Compound semiconductor)、染料分子(Dye molecules)、以及有機薄膜半導體(Organic thin film semiconductors)等。

目前工業技術上仍以單晶矽及非晶矽為主。矽晶太陽能電池具低成本及生產技術成熟的優勢，目前轉換效率約可達 10~24 %；而非晶矽雖然為直接能隙(direct-bandgap)材料，其照光衰退等問題使其效率約只有 5~10%。在

半導體化合物的太陽能電池方面，除直接能隙吸收效率高，藉由濃度來調變能隙大小亦為其特點。雖轉換效率僅有 10%，但作為薄膜太陽能電池，對日後成本降低及撓曲面板發展上，都是富潛力的材料。近年來，許多團隊為了增進轉換效率，研發出不同結構的太陽能電池，包括多接面太陽能電池(Multi-junction solar cell)或是中間能帶太陽能電池(Intermediate band solar cell)等[3]。其中在 2011 年，美國國家再生能源實驗室(National Renewable Energy Laboratory, NREL)更將激子倍增技術(Multiple exciton generation)運用于量子點太陽能電池(Quantum dots solar cells)中，聲稱其轉換效率將提升傳統太陽能電池效率的 35%[4]。

披覆銻砷化鎵(GaAsSb)應變減低層(strain-reducing layer)的砷化銻(InAs)量子點(quantum dot, QD)在近年來受到許多關注。由於披覆 GaAsSb 有釋放量子點應變(strain relaxation)以及抑制量子點在長晶過程中的分解(decomposition)兩項優點，使其較傳統直接披覆砷化鎵(GaAs)的量子點更適合於長波長的應用。另外，摻入 Sb 原子將提升元件熱穩定性(thermal stability)[5]，對實際應用上有正向幫助。然而當披覆層中 Sb 含量大於~14%後，將使得 InAs-GaAsSb 介面形成第二型能帶排列(type-II band alignment)，造成電洞與電子在空間上的分離，也導致吸收及放光效率的急遽下降[5][6]。此項缺點是此材料在近年來受到廣泛討論與最急需解決的問題。

本論文討論兩種不同太陽能電池材料的載子動力學：第一部份為披覆

銻砷化鋁鎵(AlGaAsSb)層的 InAs 量子點。利用鋁參雜調變價帶能隙差 (Valence band offset, VBO)來修補電子電洞波函數重疊率低的問題。透過光激螢光光譜及時間解析光譜等量測，觀察電子電洞波函數重疊率的變化。

第二部份樣品為銅銦鎵硒(CIGS)太陽能電池。經由不同轉換效率樣品中的發光強度和載子生命期分析，觀察效率與二者關連，並利用關連性建立光學元件檢測方法。另外我們利用改變功率下的時間解析光譜，了解載子受 p-n 二極體電場之影響。



第二章 實驗原理與架構

2.1 樣品結構

本論文研究樣品主要分為三部份。第一部份樣品將披覆 GaAsSb 層的 InAs 量子點製成 p-i-n 結構，由中央大學電機工程學系綦振瀛教授實驗室提供。樣品以分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)方式成長，其磊晶結構如圖 2-1。在 GaAs 基板上成長厚度為 300 nm 的 n 型 GaAs 後。接續的本質層(intrinsic layer)依成長方向分別為，150 nm 的 GaAs、2.7 個單原子層(monolayer, ML)的 InAs 量子點、5 nm 的 $\text{GaAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ 披覆層及 50 nm 的 GaAs 層共 5 層，以及 100 nm 的 GaAs。兩樣品 Sb 濃度分別為 $y = 0$ 及 0.17。最後成長 300 nm 的 p 型 GaAs。p 型及 n 型摻雜濃度均為 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。另外，上電極與 p-GaAs 端歐姆接觸(Ohmic contact)為鈦(Ti)、金(Au)合金，下電極則為金、鍺(Ge)、鎳(Ni)合金。量子點成長條件與第二部分樣品相同，在下段有詳細介紹。

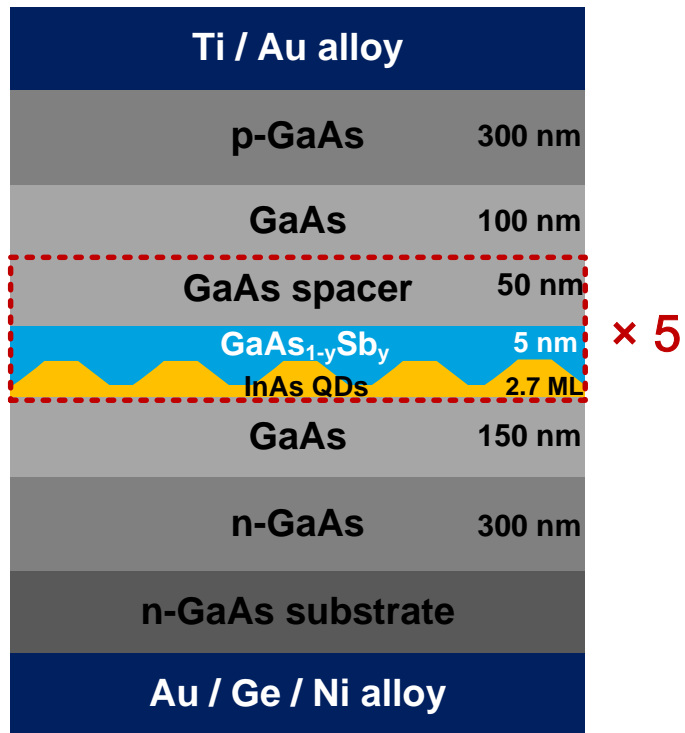


圖 2-1：p-i-n 樣品結構圖



第二部份為披覆 AlGaAsSb 層的 InAs 量子點，樣品同樣以 MBE 方式成長，其結構如圖 2-2。首先，在(001)砷化鎵(GaAs)基板上成長厚度 200 nm 的 GaAs 緩衝層後。在溫度 500 °C 下，利用 Stranski-Krastanow 法成長 InAs 量子點，約成長了 2.7 ML。隨後覆蓋一層厚度 5 nm 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ 披覆層，其中四個樣品的鋁含量分別為 $x = 0$ 、0.1、0.2 及 0.3，最後再覆蓋厚度 50 nm 的 GaAs。

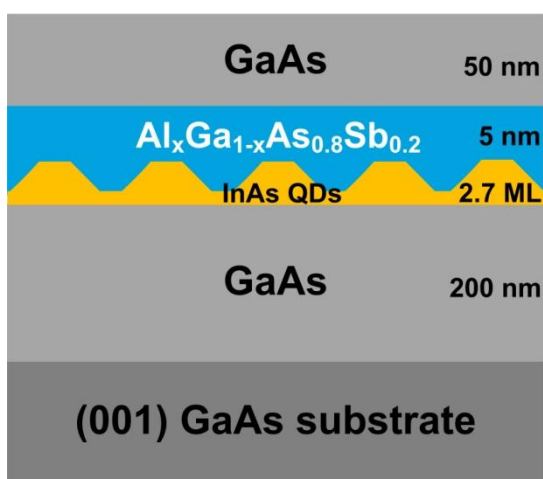


圖 2-2：InAs/AlGaAsSb QD 樣品結構圖

第三部份 Cu(In, Ga)Se₂ 樣品為標準製程，其結構如圖 2-3。首先在鈉玻璃(Soda lime glass)鍍上背電極鉬(Mo)。之後成長厚度 1 μm 的 p 型 Cu(In, Ga)Se₂ 吸收層，其中 Ga 含量約為 3%。緩衝層的成長由厚度為 80-100 nm 的硫化鎘(Cadmium sulfide, CdS)及 100 nm 氧化鋅(Zinc oxide, ZnO)所組成。繼續鍍上摻 Al 的 ZnO 作為透明導電氧化物(Transparent conductive oxide, TCO)。最後鍍上 Ni、Al 合金做為正電極即完成樣品的製備。本論文所使用樣品，經電性量測結果，轉換效率(conversion efficiency, η)分別為 10% 及 5%。

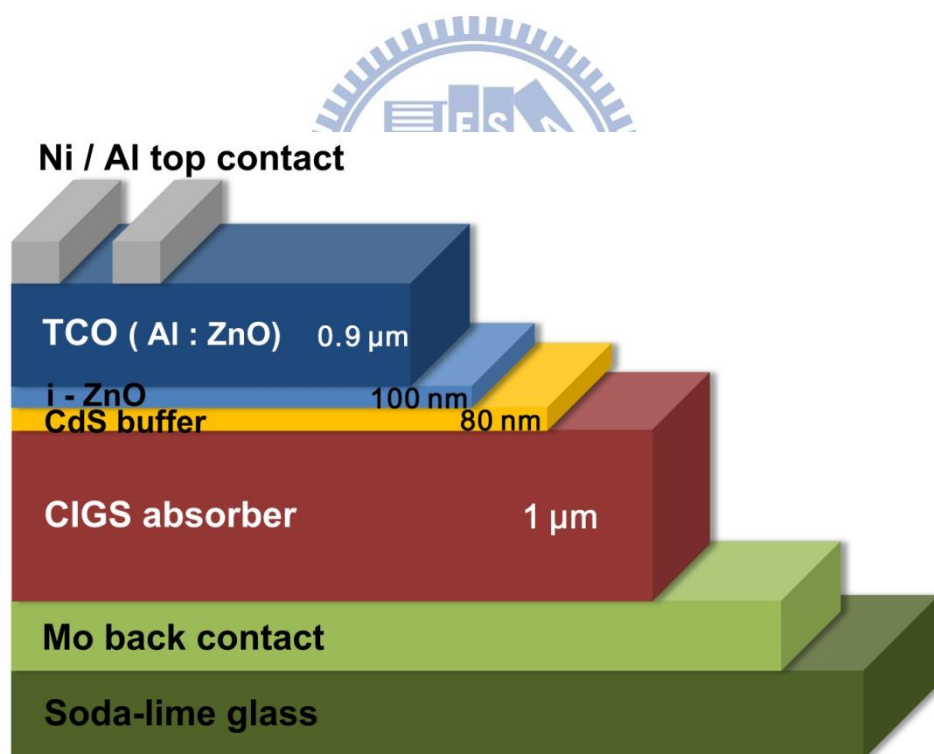


圖 2-3：CIGS 樣品結構圖

2.2 光激螢光光譜 (Photoluminescence, PL)

光激螢光分析技術因不具破壞性，常用於半導體材料檢測中，除了用於檢視能階結構及載子行為外，在奈米結構中亦可用來觀察量子點尺寸、載子傳輸路徑與生命週期等訊息。光激螢光的原理如圖 2-4，當價帶的電子吸收大於能隙的光子後，將躍遷至導帶中，形成電子電洞對(electron-hole pair)。接著在此非平衡系統內，載子將傾向釋放(relax)能量並回復至平衡狀態。而此過程中，載子也可能與晶格碰撞等因素，在能量上造成損失。最後若電子電洞對透過輻射復合(radiative recombination)，進而放出特性光子($h\nu_{PL}$)，即為光激螢光。

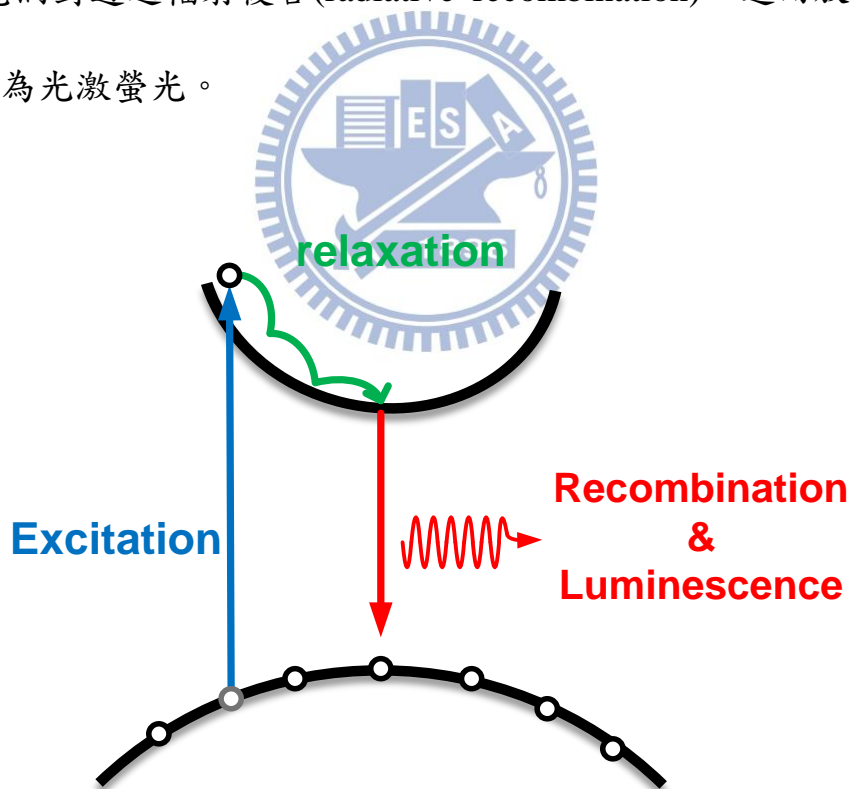


圖 2-4：光激螢光原理示意圖

本論文 PL 系統架設如圖 2-5，雷射光先由一透鏡聚焦至樣品上，再以另一透鏡蒐集樣品螢光。透過光譜儀分光後，再利用紅外波段的光電倍增管(Near infrared photomultiplier tube, NIR-PMT)偵測訊號並輸入電腦，最後可得樣品螢光訊號的分布情形。

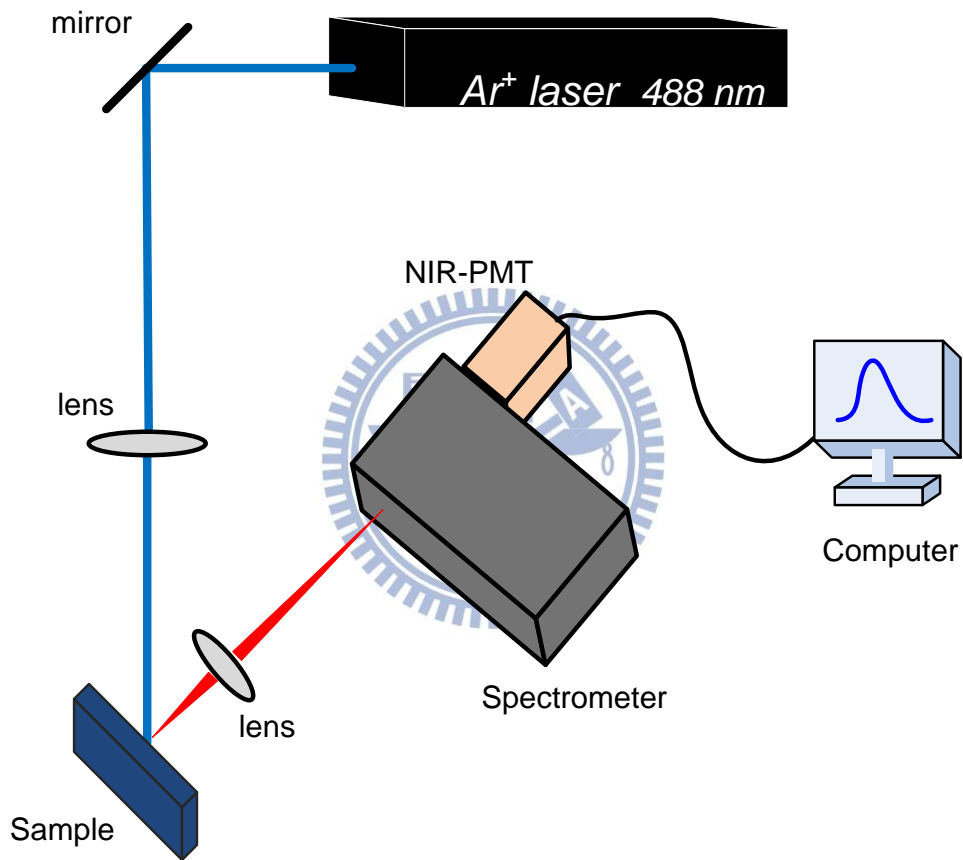


圖 2-5：光激螢光系統架設圖

2.3 時間解析光譜 (Time-resolved photoluminescence, TRPL)

時間解析光譜技術可用來分析載子生命期的長短，進一步辨別螢光的不同物理機制來源。利用脈衝雷射激發樣品，透過時間相關單光子計數系統(Time-correlated single photon counting, TCSPC)，記錄每發雷射脈衝與樣品放出光子的延遲時間，其中光子可經由光譜儀分析特定波長。由於不一定每發脈衝皆可激發出光子，因此經由統計數個週期結果，可知在脈衝發生後，光子機率隨時間的分布，如圖 2-6。此系統架設與 PL 系統相似，唯在偵測器接受後，以 TCSPC 模組記錄光子延遲時間，而得樣品螢光強度隨時間的衰減曲線，如圖 2-7。

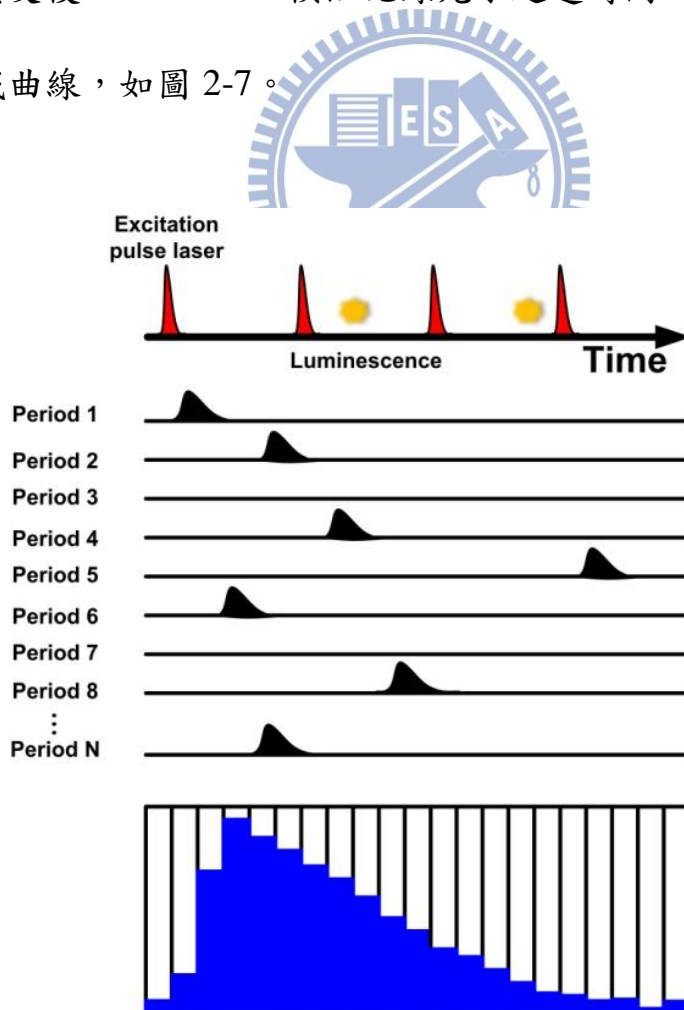


圖 2-6：時間解析量測原理示意圖

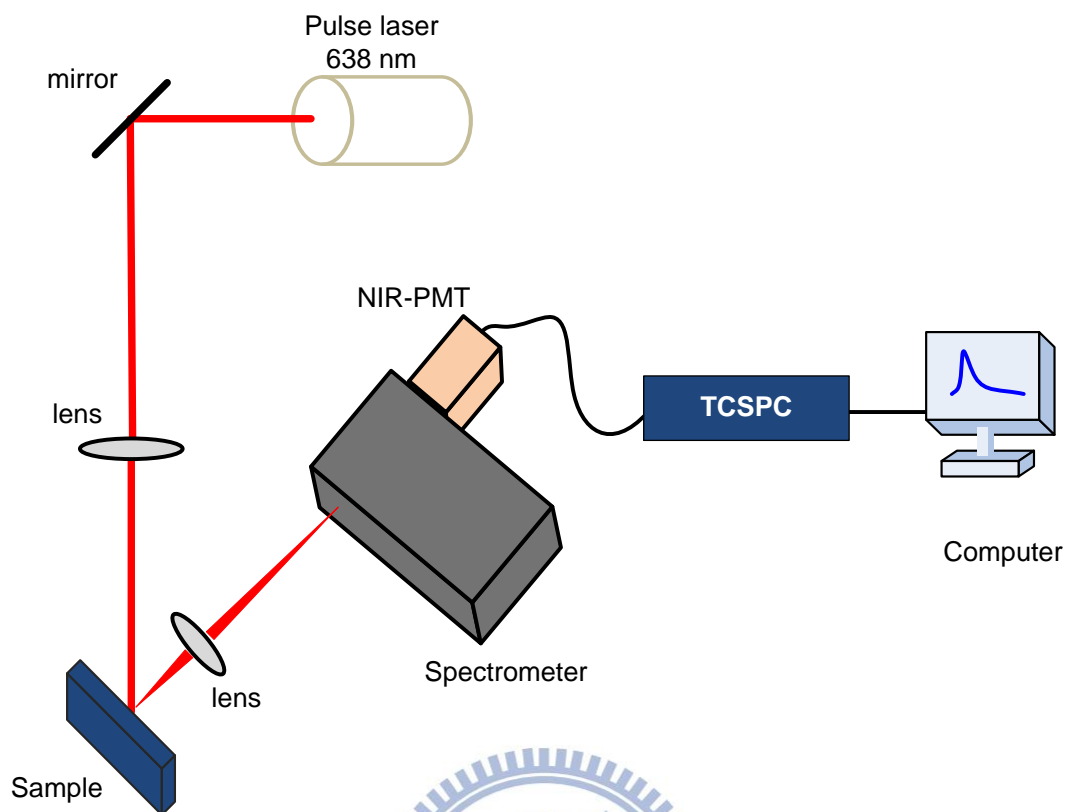


圖 2-7：時間解析螢光系統架設



2.4 光激電流光譜(Photocurrent spectrum)

光激電流光譜為測量材料吸收效率的技術，可提供光學上基本的能帶躍遷資訊，如侷限能量、振盪強度與極化等訊息。在 p-i-n 結構中，量子點成長於本質層內，當適當能量的光子入射後，價帶電子被激發至導帶後，電子電洞對除了有機會復合，還會受到 p-i-n 結構中內建電位(built-in potential)或熱能(thermal energy)的影響，形成光電流(photocurrent)。實驗架設如圖 2-8，利用光譜儀將 1 kW 的鹵素燈源分光，得到不同能量的入射光後，再以 15 cm 及 5 cm 透鏡將入射光源聚成 650 μm 大小的光點至樣品上。將產生的微小電流透過電流前級放大器(Current pre-amplifier)與鎖相放大器(Lock-in amplifier)放大，最後由數位電錶讀取後輸入電腦測得光電流。另外，利用電源電錶(Source meter)將直流電壓輸入樣品，我們可得不同偏壓下的吸收譜線。

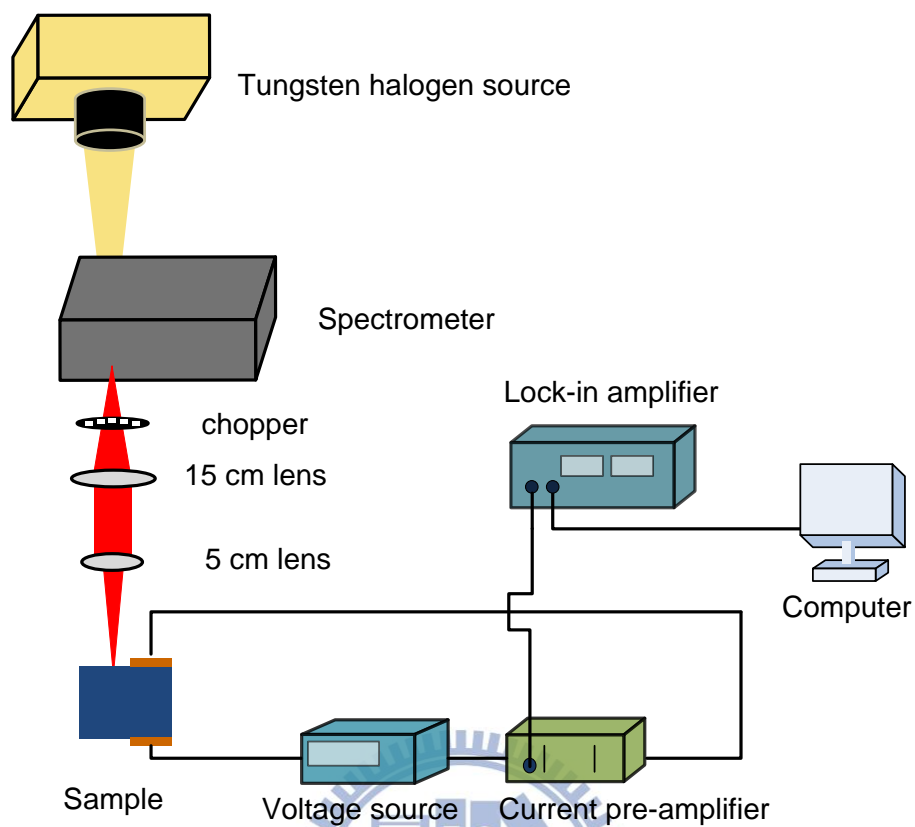


圖 2-8：光電流系統架設圖

2.5 銅銦鎵硒 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 材料簡介

銅銦鎵硒(Copper indium gallium selenide, CIGS)太陽能電池具有低成本(low-cost)及高效率(high-efficiency)等製程方面優勢,因此被視為極有潛力的太陽能電池吸收層材料。

1970 年代,貝爾實驗室(Bell Laboratory)發展出第一個由蒸鍍(evaporation)方式成長的硒化銅銦(Copper indium selenide, CIS)太陽能電池,其轉換效率(conversion efficiency)約為 6.6 % [2]。接著在 1980 初期,由於共蒸鍍(Co-evaporation)製程方法的建立,美國波音公司(Boeing Co.)成功製造出效率高達 9.4% 的 $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ 薄膜太陽能電池 [7]。90 年代時期,則藉由摻雜鎵(Ga)調變 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 的能隙,增加短波長的吸收 [8]。另外,透過製程方式的改善, NREL 亦以三階段製程技術(Three stage process)將效率提升至 17.7% [9]。直到今天,實驗室元件最高效率已達 20.3% [10]。市售 CIGS 太陽能電池的轉換效率約為 10%,因此,在工業生產上,除了效率有待提升外,尚有許多如基板尺寸放大(Scale-up)、生產良率(Yield)及單位產量(Throughput)等挑戰。

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 材料為黃銅礦(Chalcopyrite)結構(圖 2-9),其直接能隙(direct band gap)使薄膜材料有相當高的吸收效率,因此在光電應用上可縮減厚度以節省成本。現今 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 太陽能電池均為標準製程,如圖 2-3,其中有以下特點:第一,在吸收層方面,透過 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 中 Ga 的比例可

調變能隙於 1.04-1.2 eV 之間，其中 Ga 含量在 25-30% 時，可增加短波長的吸收，對效率的提升亦有正面幫助[11]。近年來，透過 Ga 濃度梯度變化的成長方式，可有效的減少載子流失[12,13]。第二，在基板方面，鈉玻璃 (Soda-lime glass) 除了成本低，熱膨脹係數與吸收層相近外，鈉離子的擴散也有助於提高吸收效率[14]。另外，若將薄膜成長於可撓曲式基板 (flexible substrate) 上，不僅可以利用簡單的 Roll-to-Roll 製程方式，配合 CIGS 本身抗高強度輻射及輕巧的特性，可將此應用於太空或行動通信中[15]。第三，CdS 緩衝層可有效保護主要吸收層，在製成元件後，室外長期使用的穩定性也已被証實[16]。

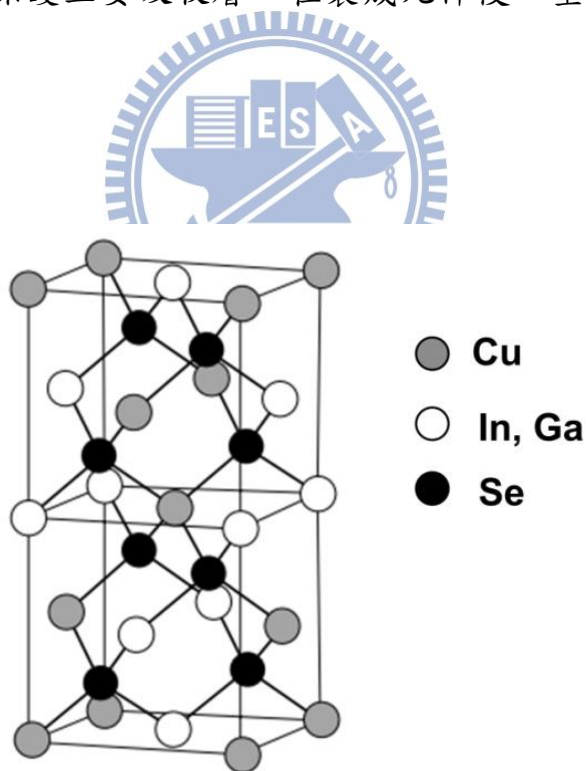


圖 2-9：黃銅礦結構圖

然而，大規模使用 CIGS 太陽能電池仍有問題需克服，除了效率提升外，Cd 汙染及稀有元素如 Ga, In 與 Se 的限制等，均為量產將遇到之難題，因此這些元素的取代亦是未來開發重點。在研究上，各團隊透過材料結構、電學及光學特性，試圖增進 CIGS 太陽能電池的品質。在光學方面，Wyatt *et al.* [17]及 S. Shirakata *et al.* [18]等團隊利用 PL 及 TRPL 等分析方式檢測薄膜品質。B. Ohnesorge *et al.* [19]及 I. L. Repins *et al.* [20]，更將薄膜的少數載子生命期(Minority-carrier lifetime)與製程元件後的電性參數互相對應，如效率、開路電壓(Open circuit voltage)及短路電流(Short circuit current)等。在本論文中，希望能透過能簡易的光學量測，在元件製程之後，提供一即時且直接檢測元件效率的方法。



2.6 太陽能電池工作原理

太陽能電池吸收太陽光輻射能量，將其轉換為電能，進而儲存或加以利用。與一般電池不同的是，其電壓、電流及功率和照光條件與元件的負載有關。

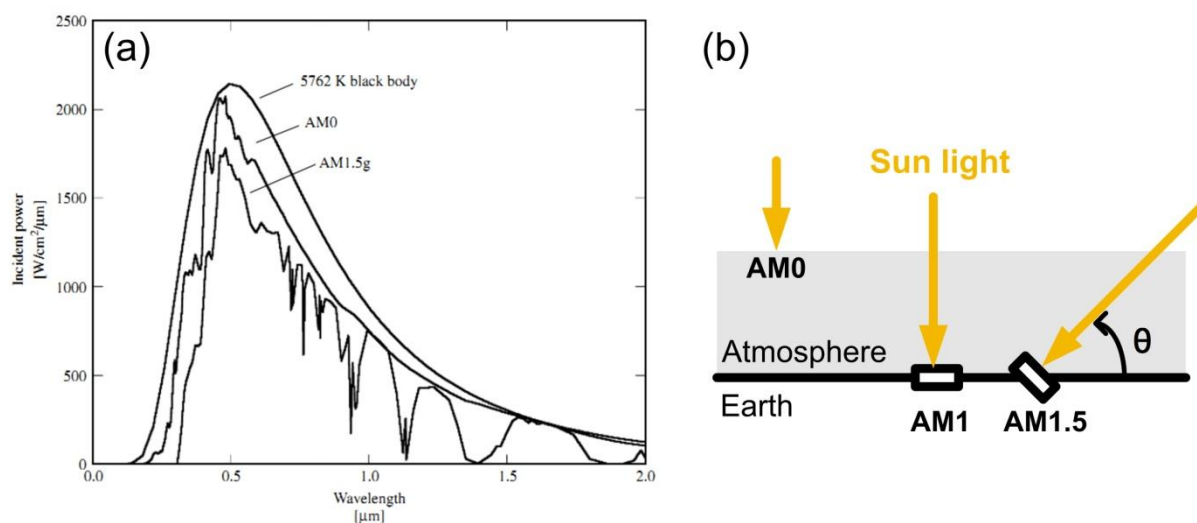


圖 2-10：(a)太陽能頻譜，(b)Air mass 示意圖

首先，我們由太陽光輻射頻譜與強度來了解能量來源，如圖 2-10 (a)所示[21]。太陽光的頻譜與強度可用頻譜照度(spectral irradiation)來表示，即每單位波長、單位面積的照光功率($W/\mu m \cdot m^2$)。而太陽光的強度則是各波長頻譜照度的總和(W/m^2)。由於大氣層的吸收與散射，至地表的太陽光頻譜照度會因測量的位置及角度有所不同，一般利用 AM(Air mass)來表示。如圖 2-10(b)， θ 表示太陽光與地表夾角，AM1 指在太陽直射地表的情況，強度約為 $925 W/m^2$ 。通常太陽平均照度以 45° 斜射 AM1.5 表示，強度約為

844W/m²。

太陽能電池可視為簡易的 p-n 二極體，當光子被材料吸收後，在空乏區 (depletion region) 內產生電子電洞對，其中的內建電場將電子電洞在復合之前分開，形成由 n 極至 p 極方向的光電流 (photocurrent, I_L)，因此太陽能電池的電流-電壓 (I-V) 關係即為一理想二極體加上反向的光電流：

$$I = I_s \left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right) - I_L \quad (2-1)$$

其中 I_s 為飽和電流 (saturation current)， $V_T \equiv \frac{k_B T}{q_0}$ 室溫時約為 26 mV。其中有兩種極限狀況：當負載為零時的電流稱作短路電流 (short-circuit current)，即

$$I = I_{sc} = I_L \quad (2-2)$$

而負載無窮大時的電壓稱作開路電壓 (open-circuit current)，可表示為：

$$V_{oc} = V_T \ln \left(1 + \frac{I_L}{I_s} \right) \quad (2-3)$$

由 2.6-1 式所得二極體中 I-V 關係，及兩極限狀況顯示於圖 2-11。

另外決定太陽能電池的重要指標為轉換效率 (conversion efficiency, η)，定義為輸出電功率對入射光功率的比值，可表示為

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{in}} \times 100 \% = \frac{I_{Max} V_{Max}}{P_{in}} \times 100 \% \quad (2-4)$$

一般而言，太陽能電池的效率量測，都是使用 $P_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$ 的類似太陽光光源。另外，填充係數 (Fill factor, FF) 也是另一個代表性參數，其定義為

$$FF \equiv \frac{P_{Max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2-5)$$

通常介於 0.7-0.8 之間。綜合以上太陽能電池指標參數，我們可以將效率表

示成：

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (2-6)$$

因此，要提升轉換效率，必需同時增加開路電壓、短路電流(即光電流)和填充係數(即減少串聯電阻與漏電流)。[22][23]

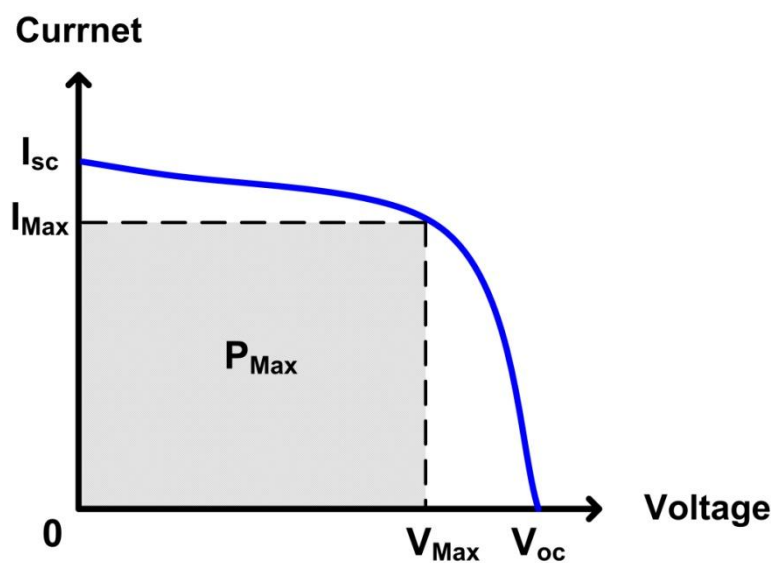


圖 2-11：理想二極體之電流電壓關係圖

2.7 量子點模擬設置及原理

本論文中，也以理論計算量子點能階及其波函數分布，使用的模擬軟體為 nextnano++[24]。模擬的流程如圖 2-12，在建構幾何模型與輸入材料參數後，首先利用連續機械模型(continuum mechanical model)理論來計算晶格不匹配所產生的應變量。再透過固態模型理論(model-solid theory)及變形位能理論(deformation potential theory)，算出材料受應變影響後的能帶邊緣(band edge)。考慮材料壓電場(Piezoelectric field)分布下，求解普松方程式(Poisson's equation)及薛丁格方程式(Schrödinger equation)。

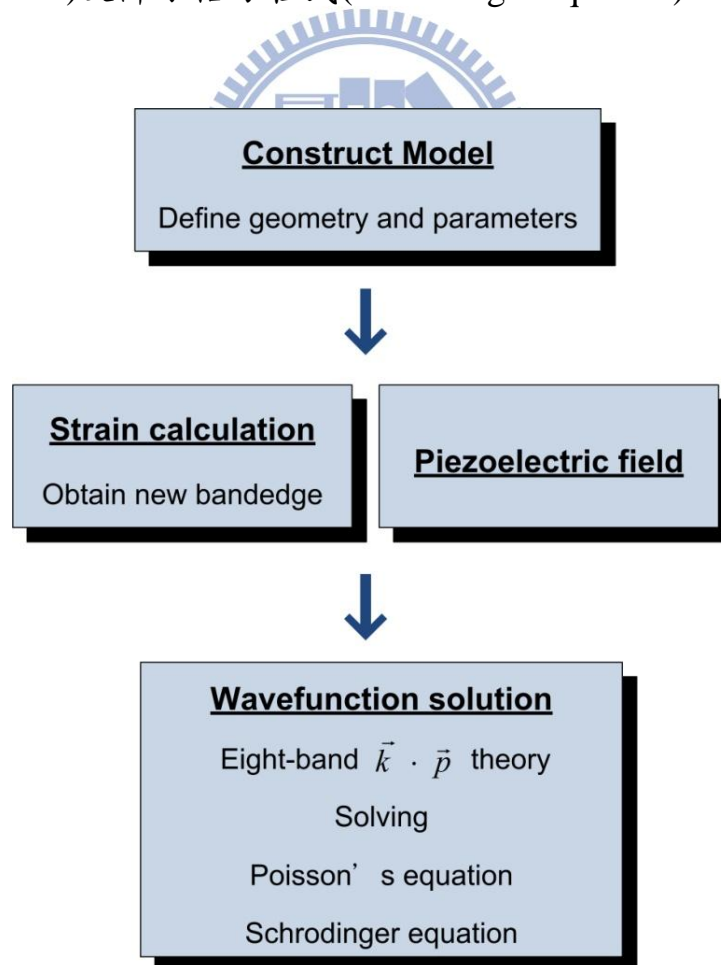


圖 2-12：理論模擬流程圖

在求解薛丁格方程式的部份，我們利用八能帶 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 理論(eight-band $\vec{k} \cdot \vec{p}$ theory)，八能帶代表一個導帶、三個價帶，以及自旋軌道交互作用(spin-orbit interaction)。其中價帶分別為重電洞能帶(Heavy hole band)、輕電洞能帶(Light hole band)及自旋分裂能帶(Split-off band)。在單能帶模型(one-band model)中，考慮自旋軌道交互作用後的薛丁格方程式可寫成[25]：

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V(x, y, z) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{2m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{H}_{so} \right) \psi_{nk}(x, y, z) = E_{nk} \psi_{nk}(x, y, z) \quad (2-7)$$

$$\mathbf{H}_{so} = \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2-8)$$

其中 n 為能帶數， \mathbf{H}_{so} 表示考慮自旋角動量耦合(spin-orbital coupling)的漢米爾頓算符(Hamiltonian)，而 $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)^T$ 則為泡利自旋矩陣(Pauli matrices)。將上式透過Löwdin提出的微擾理論(Perturbation theory)[25]，可求得八能帶的等效Hamiltonian。接著將不同材料中的等效質量、空間位能分佈代入，即可求解薛丁格方程式，得到空間中電子與電洞的波函數分佈、電子與電洞的躍遷能量(transition energy, E_{PL})，電子與電洞的波函數重疊率(wavefunction overlaps, $\langle \psi_e | \psi_h \rangle$)，電子或電洞的機率密度(probability density, $\langle \psi | \psi \rangle$)等資訊，讓我們對此系統有更完整的了解。

第三章 結果與討論

3.1 第二型能帶排列特徵

在砷化銦(InAs)量子點上披覆銻砷化鎵(GaAsSb)層，有釋放量子點應變(strain relaxation)以及抑制量子點在長晶過程中分解(decomposition)的兩項優點[26]。此兩點優勢讓披覆 GaAsSb 層的量子點在長波長應用上較傳統直接披覆砷化鎵(GaAs)的量子點有更好的特性。先前研究指出，當披覆層中 Sb 含量大於~14%後，將使得 InAs-GaAsSb 介面形成第二型能帶排列(type II band alignment)[27]。而實驗上我們發現，室溫下此種能帶排列結構會表現出兩種不同特徵的躍遷形式，與其他研究團隊發表的結果相似[28][29]，因此本節將利用光激螢光光譜及光電流光譜來觀察此二種躍遷形式。



3.1.1 改變溫度的光激螢光光譜

圖 3-1 為披覆 GaAsSb 樣品在 100 K 至 300 K 的光激螢光光譜。在 100 K 時發光峰值大約在 0.96 eV；當溫度上升至 160 K 時，開始出現 1.02 eV 的高能量譜峰。隨溫度上升，兩譜峰除紅移外，其相對發光強度亦有相互消長的現象，低能量譜峰強度漸弱，高能量譜峰相對越強。與文獻相比對，我們認為高能量的譜峰可能為類第一型躍遷形式(type I-like transition)。

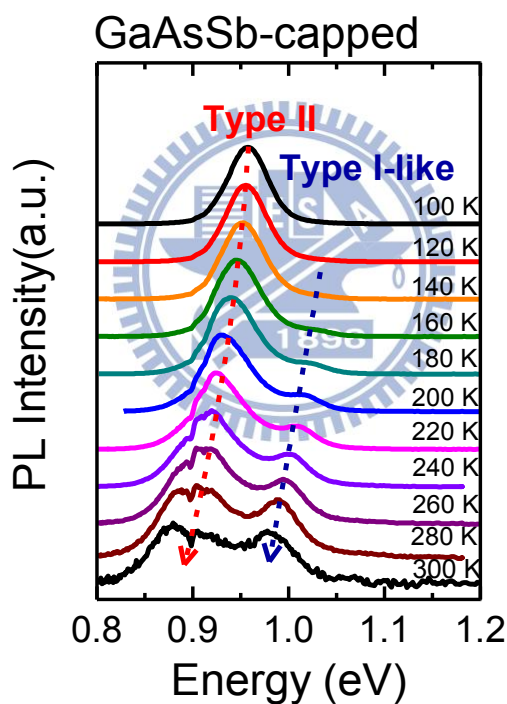


圖 3-1：披覆錒砷化鎵樣品在不同溫度下的光激螢光光譜

為了進一步確認高溫光譜中兩譜峰的來源，我們由改變功率的螢光光譜以及改變外加偏壓的光電流光譜兩方面著手。

3.1.2 室溫下改變功率的光激螢光光譜

首先，由室溫下改變激發功率的螢光譜線(圖 3-2(a))可觀察出，隨雷射激發功率增加，高能量峰值不隨功率改變，而低能量的譜峰則有藍移的趨勢。

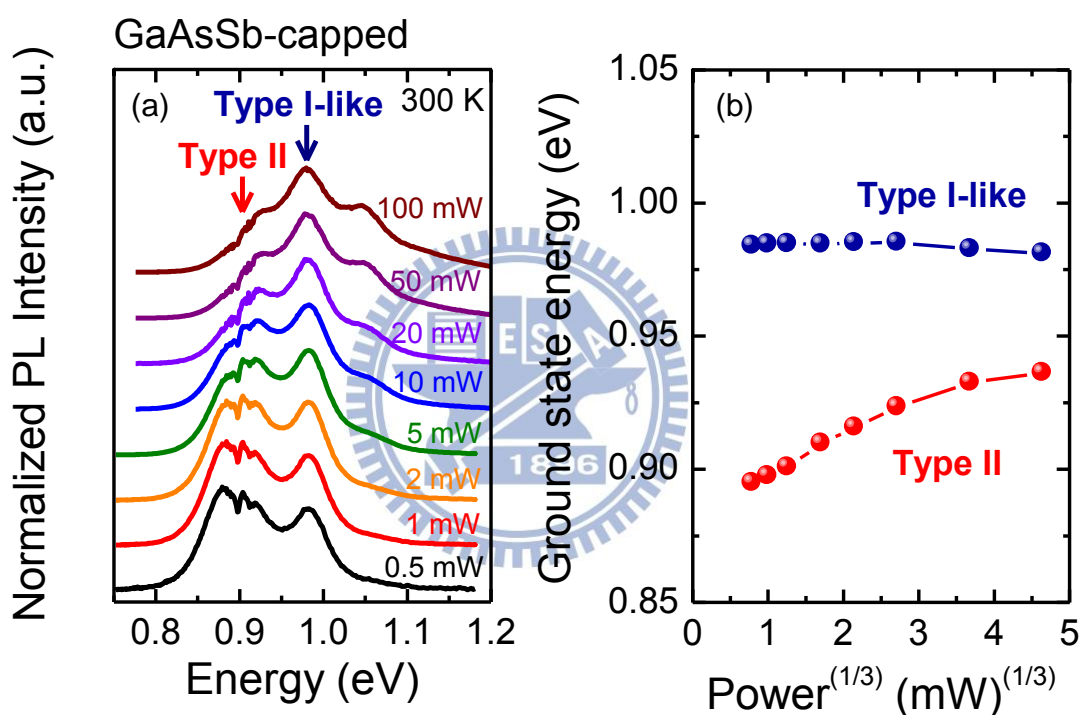


圖 3-2：披覆銻砷化鎵樣品在室溫下(a)改變功率的光激螢光光譜，(b)激發功率與發光能量關係圖

在第二型能帶排列的量子點結構中，電子與電洞侷限於不同材料；當激發載子數上升，兩者因空間中分離而產生的電場亦隨之增加，能帶彎曲 (band bending) 的結果使能態能量上升[30]。由載子感應之電場對三角位能井

中基態能量(Ground state energy,)的影響可表示為[34]：

$$\Delta E_0 \cong \left(\alpha \frac{V_w}{V_{dots}} \frac{\hbar^2}{2mB_{gs}} \right)^{1/3} \left(\frac{9\pi e^2 d}{8\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{2/3} P^{1/3} \quad (3-1)$$

其中 α 為結構的總吸收率， V_w 與 V_{dots} 分別為銻砷化鎵層與量子點的總體積， B_{gs} 為基態的自發輻射復合係數， d 為銻砷化鎵層的厚度， P 為激發功率(pumping power)。由此可知，第二型能帶排列的量子點結構具有兩大特徵：
(1)基態能量隨激發功率上升而增加，(2)增加幅度與激發功率的 $1/3$ 次方呈線性比例關係[27][31][32]。如圖 3-2(b)所示，由激發功率之 $1/3$ 次方與基態能量之關係可觀察出，低能量的譜峰隨激發功率藍移，且與之 $1/3$ 次方呈線性關係，符合上述第二型能帶排列的兩項特徵。而高能量譜峰不隨功率改變的現象，顯示出其已非第二型躍遷，而是接近第一型的能帶躍遷形式。

3.1.3 光激電流光譜

另外，我們分別將披覆 GaAs 與 GaAsSb 層的量子點製成 p-i-n 結構，並分析其光電流譜線。結果如圖 3-3，虛線與實線分別代表披覆 GaAs 層的第一型量子點，與披覆 GaAsSb 層的第二型量子點。在光電流光譜中，披覆 GaAs 與 GaAsSb 層的兩樣品各有主要吸收峰值，分別在 1.11 eV 及 1.03 eV，其強度各為 1770 pA 及 1440 pA；而光激螢光光譜中，其發光峰值分別為 1.09 eV 及 0.99 eV，且強度相差兩倍。

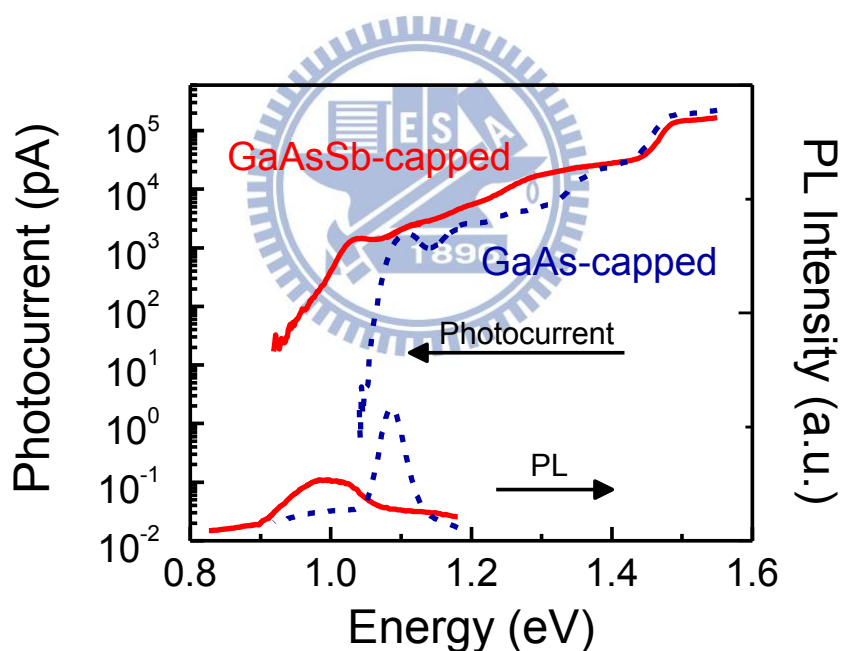


圖 3-3：披覆砷化鎵與銻砷化鎵樣品之光激螢光光譜與光電流光譜

由於第二型量子點的波函數重疊率低，理論上其吸收效率亦較弱，但兩樣品在光電流強度差異不大，因此在披覆 GaAsSb 層的樣品中，主要量子點吸收譜峰的 1.03 eV 可能來自第一型能帶排列的躍遷。而在更低能量 1.0

eV 處，譜線看似仍有峰值隱藏其中，可能才是第二型躍遷的吸收。比較兩樣品的量子點吸收能量及強度，顯示出披覆 GaAsSb 層的第二型量子點中存在類似第一型能帶排列的躍遷。

接著我們測量外加電場下，兩樣品之光電流譜線變化。如圖 3-4(a)，披覆 GaAs 層之樣品於偏壓 0 V 下可觀察出 1.12 eV 的基態與 1.18 eV 激發態的吸收峰值。而(b)圖中披覆 GaAsSb 層之樣品則只能看到 1.03 eV 的基態吸收。外加偏壓換算而得的電場與吸收能量之關係如圖 3-4(c)，隨著偏壓增加，兩樣品在能量上均有約 6 meV 的紅移，而披覆 GaAsSb 層之樣品在 25~50 kV/cm 有約 1 meV 的藍移，應為擬合時誤差。

另外，在披覆砷化鎵之量子點中，電場 25 kV/cm 以下時的躍遷能量有較大的紅移，是由量子點的選擇性穿隧效應(selective tunneling effect)所造成 [33][34]，其原因來自量子點成長的不均勻性。低電場時，唯有被激發至高能量的載子，才有機會穿隧出量子井，形成光電流；而電場增加後，傾斜的能帶排列使得較低能量的量子點也有機會形成電流；直到電場增至 25 kV/cm，所有載子均可逃脫，得到吸收能量的紅移才是平均量子點的分布。

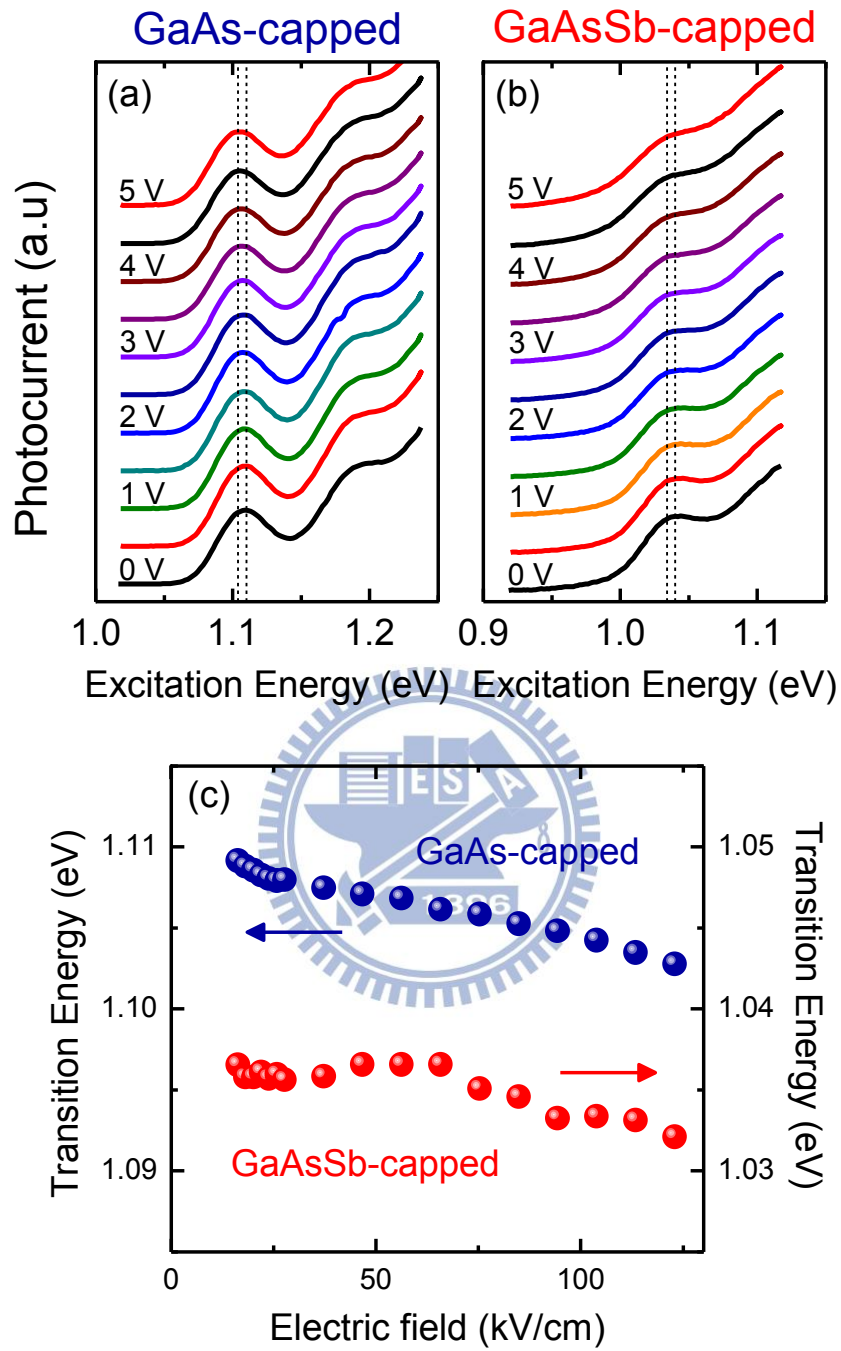


圖 3-4 : (a)披覆砷化鎵與(b)銻砷化鎵樣品不同偏壓下之光電流譜線(c)外加電場與躍遷能量關係圖

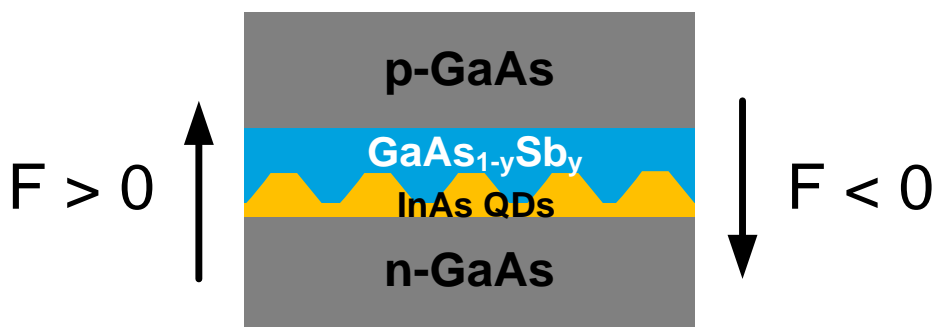


圖 3-5：外加電場方向示意圖

由實驗結果，我們發現在不同外加電場下，披覆 GaAs 與 GaAsSb 層之量子點均反應出相同的紅移量。因此我們透過模擬，計算兩者躍遷能量隨電場變化的情形。我們定義正負電場方向如示意圖 3-5，模擬設置參數詳見附錄 A。

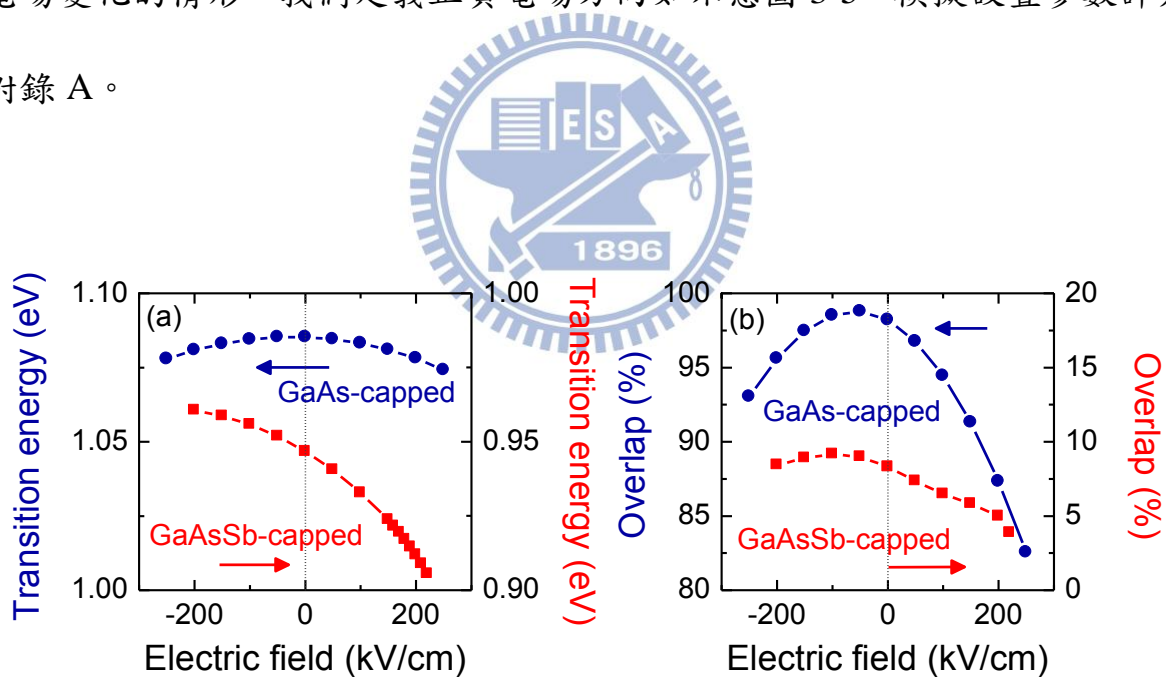


圖 3-6：模擬披覆砷化鎵與銻砷化鎵樣品於不同偏壓下之(a)躍遷能量與(b)波函數重疊率變化圖

圖 3-6(a)為不同電場下，兩躍遷型式的量子點基態能量模擬圖，由圖所示，披覆 GaAs 的量子點以零電場為對稱，其能量隨電場呈拋物曲線分布，且至 200 kV/cm 的紅移量約為 10 meV。而披覆 GaAsSb 的量子點，其能量隨電場分布雖呈拋物線，然而其對稱點卻是在外加電場為負的情況下，且電場在 0~200 kV/cm 下的紅移量也高達 40 meV。

在量子力學中，量子井受到電場影響將產生量子侷限史塔克效應 (quantum-confined Stark effect, QCSE)。當量子井在電場作用下，其能量將隨電場作用距離呈梯度變化。假設在對稱的量子井中，利用二階微擾理論 (second-order perturbation theory) 解出電場作用下對基態能量 ($E_{h_1}^{e_1}$) 變化可表示為[25]：

$$C_n = \frac{n^2 \pi^2 - 15}{24n^4 \pi^4} \quad (3-2)$$

$$E_{h_1}^{e_1} = E_{h_1}^{e_1}(F = 0) + C_1 \frac{(m_e^* + m_h^*)e^2 L_{eff}^4}{\hbar^2} F^2 \quad (3-3)$$

其中 C_n 為由第 n 能階與其他能階作用所得，其值小於零， $E_{h_1}^{e_1}(F = 0)$ 為無電場作用下之基態能量， m_e^* 及 m_h^* 分別為電子與電洞的等效質量， L_{eff} 為等效的量子井寬度， F 則為外加電場。由上式可知，基態能量將隨外加電場作用紅移，且紅移量與電場呈平方關係，即為拋物曲線圖形；當量子井寬度增加，也將以四次方反應至基態能量上。由於披覆 GaAsSb 層的量子點其電洞被侷限在披覆層中，與第一型的量子點相比，具有較寬的量子井，因此對應到的能量變化也較大。

而對波函數重疊率而言，在重疊率極高的第一型量子點中，外加電場將導致電子電洞波函數分離，使得重疊率大幅下降；而第二型量子點中，電洞波函數被侷限的程度較低，即電洞波函數分布較廣，因此電場引發的重疊率變化也就比較不明顯，如圖 3-6(b)中。

模擬的結果指出，第二型量子點因侷限電洞的量子井較寬，在增加電場的情況下，會有較大的 Stark shift，且波函數重疊率下降的程度也較和緩。然而，實驗結果顯示，無論是在吸收的躍遷能量或基態的振盪強度上，披覆 GaAs 與 GaAsSb 兩樣品結果極為相似。因此我們認為在披覆 GaAsSb 層的第二型量子點中，量測得到主要的光電流譜線峰值，與第一型能帶排列的吸收相似，而較弱的第二型躍遷吸收因強度弱，在譜線中不易看出。

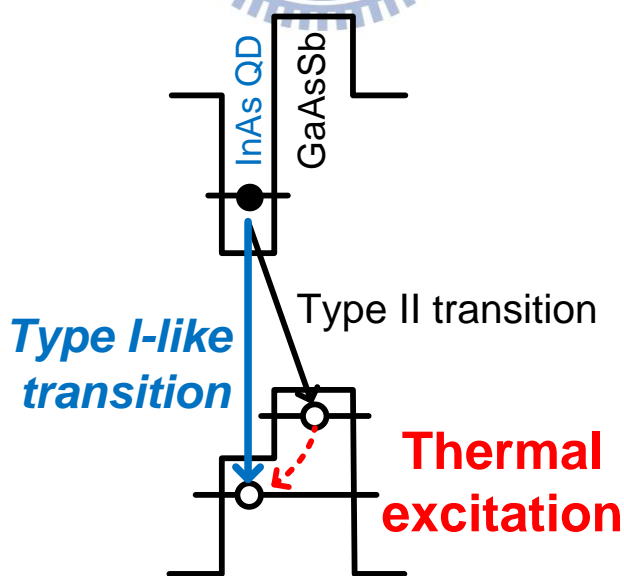


圖 3-7：類第一型躍遷形式示意圖

經由室溫下改變功率的光激螢光光譜，以及改變電場的光電流實驗，均可証實在第二型能帶排列的系統中，存在著一個類似第一型的躍遷型式。我們認為此躍遷型式可能來自於電子與更高能階電洞的復合，而此電洞的高能階由量子點與披覆層共同形成，如示意圖 3-7。透過熱能的吸收，電洞有機會躍遷至更高能階，因此在高溫下能觀察到兩個不同的躍遷型式同時存在。



3.2 披覆銻砷化鋁鎵之砷化鎵量子點的光譜特性

在砷化銦(InAs)量子點上披覆銻砷化鎵(GaAsSb)層，雖有助於量子點特性，然而第二型能帶排列造成的電子電洞波函數重疊率下降，將降低量子點的吸收及放光效率，若要應用於太陽能電池上，此為首要解決的問題。在此我們嘗試將鋁(Al)摻雜於 $\text{GaAs}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ 披覆層中，希望透過 InAs-AlGaAsSb 介面的第一型能帶排列來維持量子點的放光效率。此外，由於 AlGaAsSb 材料的晶格常數相當接近於 GaAsSb，預期應變釋放與抑制量子點分解的兩項優勢將可同時存在於此系統中。在實驗上我們利用光激螢光光譜及時間解析光譜來觀察披覆 AlGaAsSb 對 InAs 量子點發光的影響。



3.2.1 光激螢光光譜

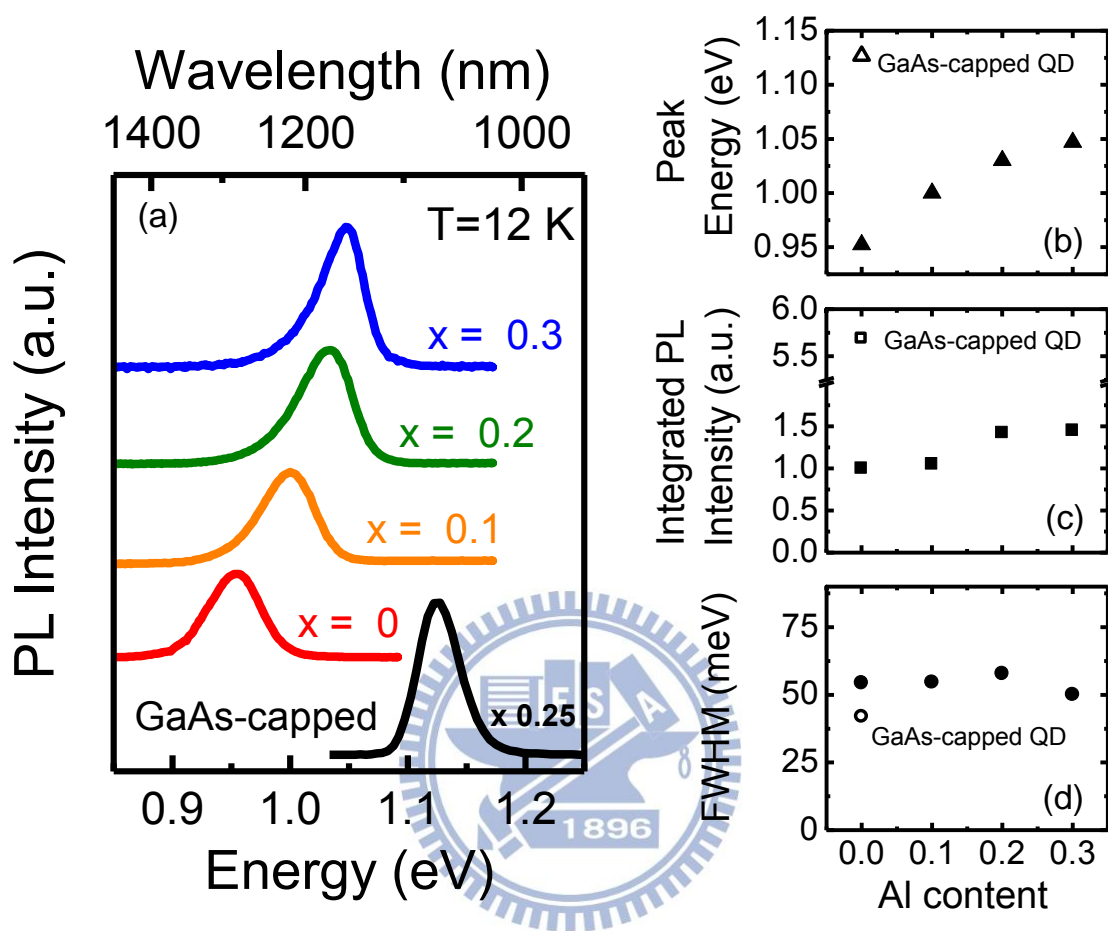


圖 3-8：(a)不同鋁含量樣品之光激螢光光譜；各樣品中鋁含量對(b)發光峰值(c)發光強度與(d)半高寬之關係圖

圖 3-8(a)為披覆 AlGaAsSb 層樣品中，鋁含量 $x = 0$ 、0.1、0.2 及 0.3 之低溫 ($T = 12$ K) 光激螢光光譜。如圖所示，鋁含量的增加導致量子點發光峰值藍移與發光強度上升。當 $x = 0$ 時，量子點為典型的第二型能帶排列結構，對應到的發光峰值為 0.95 eV，落於文獻發表 0.8~1.1 eV 的區間內 [26][31][35]。隨鋁含量增加，量子點能量開始藍移；而 $x = 0.3$ 時，能量已

大幅上升至 1.05 eV，但峰值的能量仍低於覆蓋 GaAs 的樣品。由圖 3-8(b) 可觀察到藍移量與鋁含量的關係。另外，發光強度與鋁濃度正相關，尤其在 $x=0.3$ 的樣品中，強度已增加 1.5 倍。圖 3-8(d) 中，半高寬在四片樣品中無明顯變化，可推斷參雜鋁對量子點結構的影響不大。

3.2.2 時間解析光譜

在半導體理論中，激子 (exciton) 的輻射復合生命期 (radiative recombination lifetime, τ_{rad}) 與空間中電子電洞的波函數重疊率 ($|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|$) 關係為 [30][36]：

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = AE_{PL} |\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2 \quad (3-4)$$

其中 A 為與材料相關的常數， E_{PL} 為量子點的發光能量。由上式可看出，波函數的重疊率變化將以平方關係反應至復合生命期上，因此我們可以利用時間解析光譜觀察出各樣品中電子與電洞在空間中的波函數重疊率。

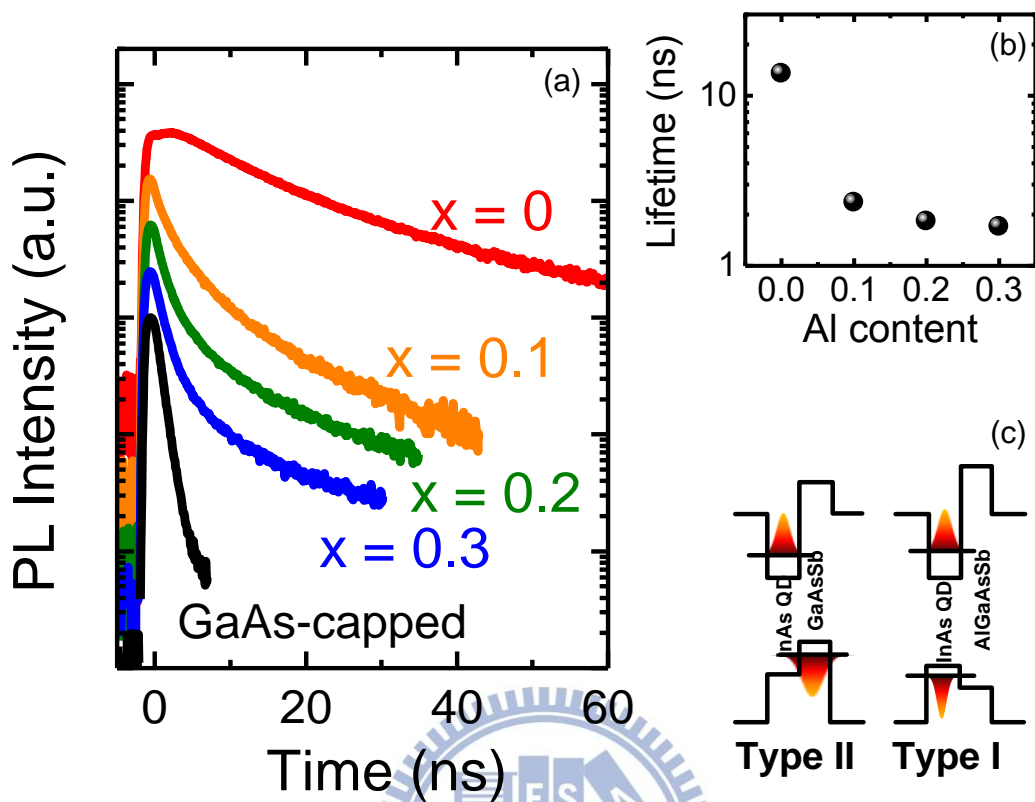
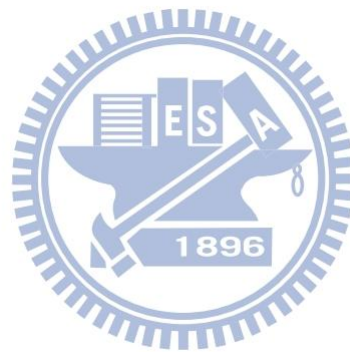


圖 3-9：(a)各樣品之時間解析光譜(b)載子生命期與鋁含量關係圖(c)能帶躍遷示意圖

圖 3-9(a)為各樣品於低溫($T=12$ K)之時間解析光譜。由衰減曲線發現，鋁摻雜至披覆層時，衰減程度變快許多。繼續增加鋁的含量，雖然衰減速度越來越快，但已不如 $x = 0$ 至 0.1 時的衰減幅度。由於衰減曲線並非單一自然指數衰減函數，因此我們定義強度衰減至 e^{-1} ，約 0.368 倍的時間為等效載子生命期(effective carrier lifetime, τ)。分析結果如圖 3-9(b)， $x = 0$ 為披覆 GaAsSb 層之樣品，其第二型的能帶排列造成電子與電洞在空間上有較大的分離程度，對應至較長的載子生命期[31]，約 15.7 ns。而 $x = 0.1$ 、 0.2 及 0.3 則分別為 2.4 ns、 1.8 ns 及 1.7 ns。由此可知鋁含量上升對載子生命期縮

短，即波函數重疊率的提升有十足影響。

由圖 3-9(c)示意圖所示，鋁摻雜增加披覆層能隙(bandgap)，可能使得原本被侷限在披覆層中的電洞因價電帶能量差(valence band offset, VBO)改變，在能量上傾向靠近量子點，進而得到電子與電洞波函數重疊率增加的效果。



3.2.3 能帶排列轉變

經過載子生命期量測後，可推知鋁含量對波函數重疊率有顯著的提升，我們認為原因是來自於能帶排列的改變，透過 3.1.2. 中提到的第二型能帶排列的兩項特徵，在此利用改變功率的光激螢光光譜來確認鋁對能帶排列的影響。

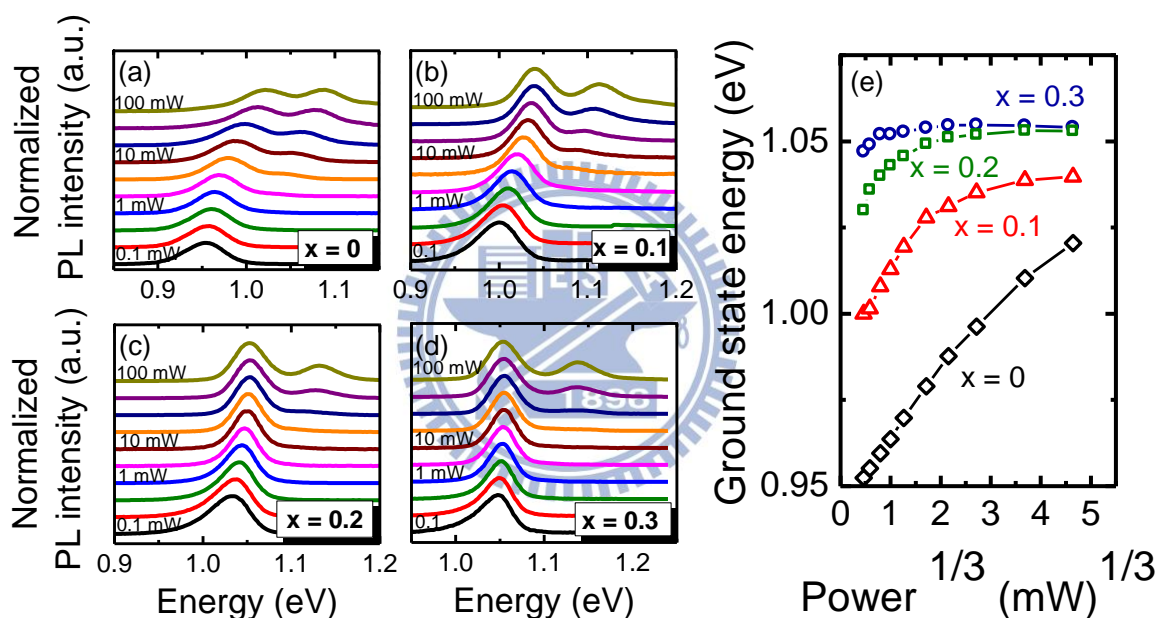


圖 3-10：(a) $x = 0$ (b) 0.1 (c) 0.2 (d) 0.3 樣品之不同功率下光激螢光光譜 (e) 雷射功率與基態能量關係圖

圖 3-10 分別為 $x = 0$ 、0.1、0.2 及 0.3 樣品中，改變激發功率的螢光光譜；圖中譜線由下而上代表雷射功率由低至高。各樣品在低功率下，均有量子點基態 (ground state) 的發光；隨著雷射功率上升，因填態效應 (state

filling)開始出現量子點激發態(excited state)放光[37]。在 $x = 0$ 樣品中，當雷射功率上升，基態與激發態之發光峰值皆有顯著的藍移。 $x = 0.1$ 及 0.2 的樣品在低功率下亦有同樣的現象，但在高功率時兩發光峰值幾乎不變。而 $x = 0.3$ 的發光峰值在不同雷射功率下，發光峰值均維持在 1.05 eV 。

由第二型能帶排列特徵，激發功率之 $1/3$ 次方與基態能量之關係，如圖 3-10(e)，可觀察出鋁含量 0.2 以下樣品的基態能量隨激發功率藍移，且與之 $1/3$ 次方呈線性關係，符合上述第二型能帶排列的兩項特徵。而 $x = 0.3$ 時，基態能量幾乎不隨激發功率改變，顯示出 $x = 0.3$ 已不再是第二型能帶排列。

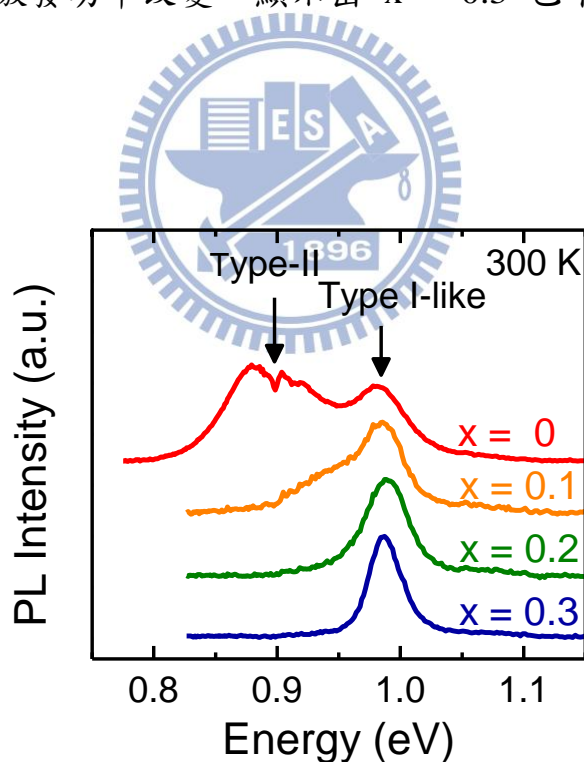


圖 3-11：不同鋁含量樣品之室溫光激螢光光譜與其示意圖

在 3.1 中提到，第二型能帶排列的樣品在高溫下除了第二型躍遷放光外，電洞透過熱能吸收亦會產生類似第一型的躍遷形式。因此最後我們透過室

溫的光激螢光光譜，對摻雜鋁系列的樣品做進一步能帶排列的檢視，如圖 3-11。在四個樣品中均有 0.99 eV 的峰值，而第二型躍遷在 $x = 0$ 的樣品中出現於 0.9 eV， $x = 0.1$ 樣品中大約在 0.94 eV，但 $x = 0.2$ 以上即無法看出第二型的躍遷，因此我們認為在 $x > 0.2$ 系統中，已由第二型轉變為第一型的能帶排列。

3.2.4 量子點波函數分布模擬

由上述實驗結果發現，披覆層中鋁含量多寡可經由能帶排列變化來提升量子點的發光特性。在此我們希望透過理論計算分析 AlGaAsSb 披覆層對於電子與電洞波函數分布、應變釋放的影响，更進一步提供長晶者在未來成長此材料上的參考依據。模擬結構示於圖 3-12 我們利用 {101} 晶面的截角金字塔來模擬量子點形狀，設定其底部大小 $B = 14$ nm，高度 $H = 3.5$ nm，披覆層 Sb 含量 = 20%，厚度 $d = 5$ nm，其餘參數列於附錄 A。

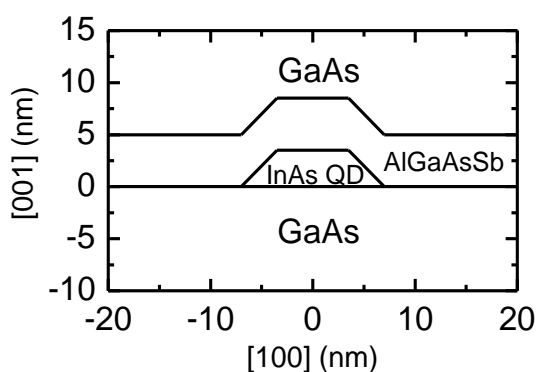


圖 3-12：模擬量子點結構圖

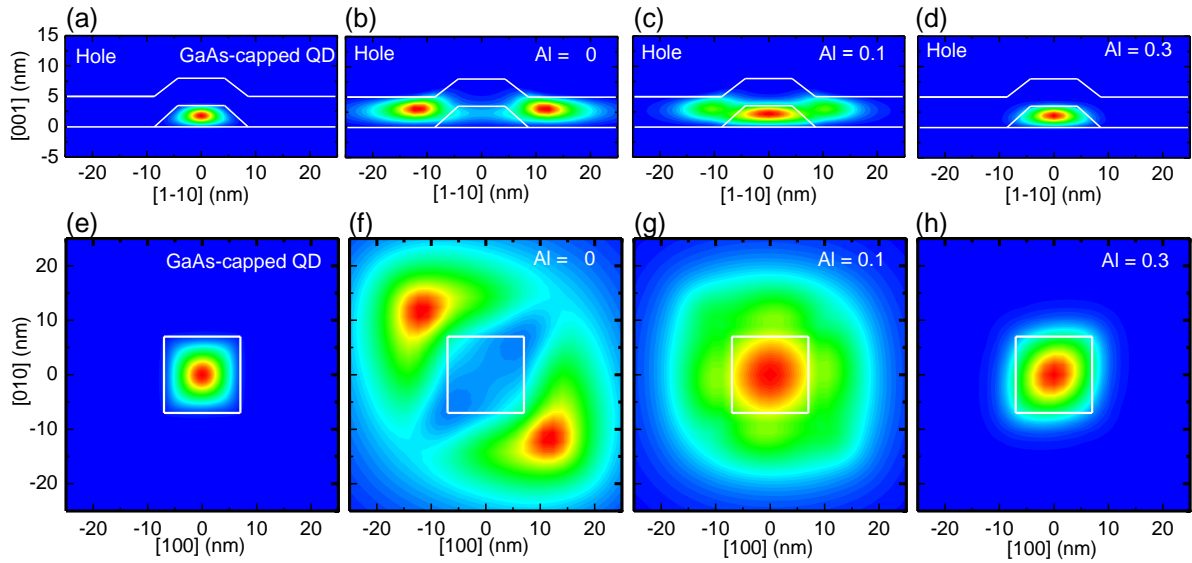


圖 3-13：(a)(e)披覆 GaAs 層、(b)-(h)披覆 AlGaAsSb 層樣品電洞波函數分布模擬圖

圖 3-13 為披覆 GaAs 的第一型量子點以及披覆 AlGaAsSb 層的量子點中電洞波函數分布圖。上、下半部分別為(110)及(001)切面的截面圖。當 $Al = 0$ 時，電洞波函數分布於量子點外，且材料間應變產生的壓電場 (piezoelectric field) 使其分布在 $[1\bar{1}0]$ 方向上，此時電洞已逐漸進入量子點中。而在 $x = 0.3$ 時，其電洞波函數分布與未覆蓋的第一型量子點幾乎相同，波函數重疊率也達 92% 以上，顯示出 $Al = 0.3$ 的躍遷型式已轉回為第一型。

接著，我們將更深入探討在增加鋁的過程中，披覆層中各參數對量子點躍遷型態或能量的影響。首先，針對披覆層本身條件，包括銻的含量及披覆層厚度做討論。另外，許多文獻指出，量子點的結構，如底部大小與高度，會因披覆層覆蓋產生的應變釋放等原因而造成改變[26]，因此，量子

點結構的變異也是我們需要關切的。接下來我們分別就兩部份變因，一為披覆層濃度及厚度，二為量子點結構變異，分別探究其造成的波函數分布差異。

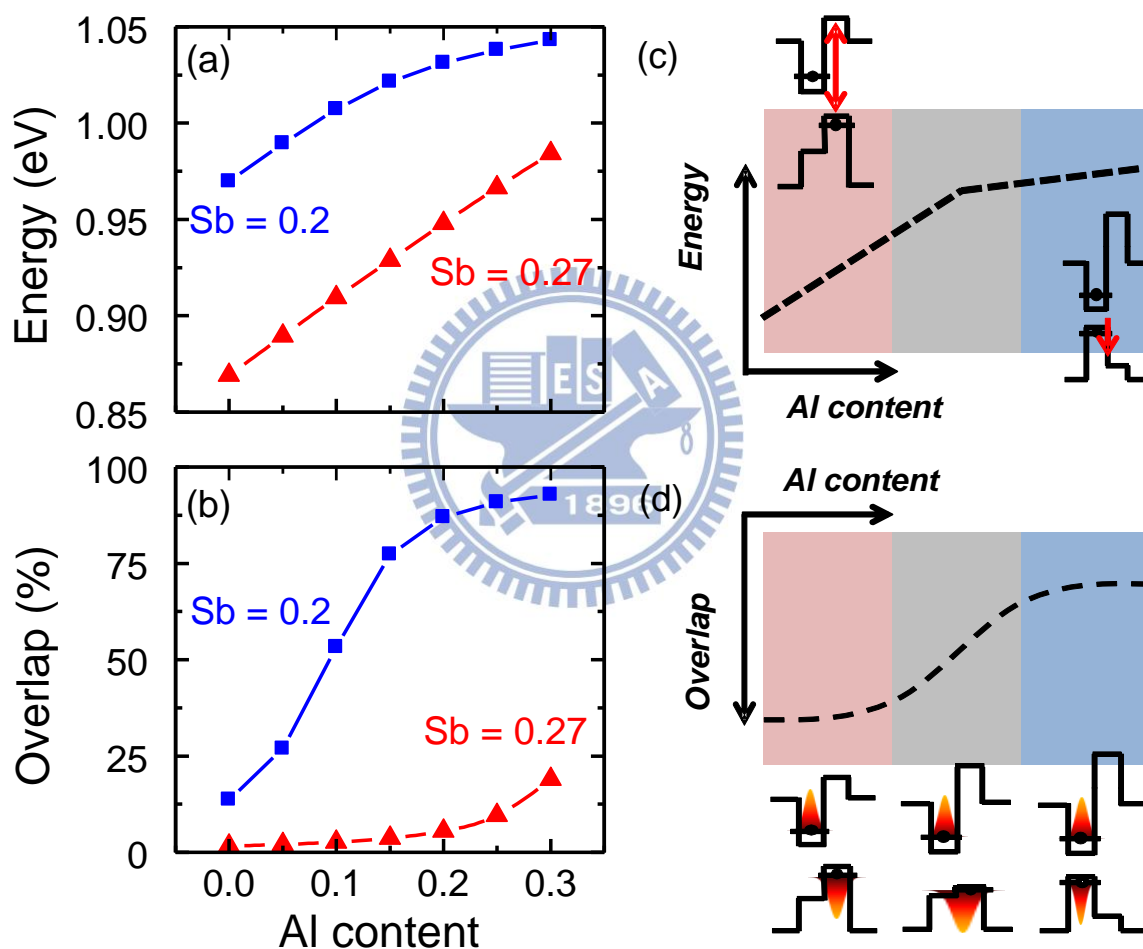


圖 3-14：模擬披覆層中銻濃度與(a)量子點能量及(b)重疊率關係圖銻濃度對(c)量子點能量與(b)重疊率影響示意圖

在披覆層銻濃度方面，我們選擇銻濃度為 0.2 及 0.27 的條件，模擬摻

雜鋁對量子點的能量及波函數重疊率的影響，如圖 3-6。由圖 3-14(a)可觀察出，在增加鋁含量的過程中， $S_b = 0.27$ 的能量線性藍移，而 $S_b = 0.2$ 的能量變化卻逐漸趨緩。波函數重疊率變化如圖 3-14(b)， $S_b = 0.27$ 需摻雜高鋁含量才能些微提升重疊率，而 $S_b = 0.2$ 卻在鋁一摻入時重疊率大幅上升並漸趨飽和。

由以上討論可知，銻濃度對能量及波函數重疊率的影響可分為三個階段，如示意圖 3-14(c)(d)。在高銻濃度區域中，披覆層與量子點間 VBO 較大，因此鋁的摻雜能完全反應至能階變化上，且呈線性關係，此能量藍移和 AlGaAsSb 的價電帶能量變化相近，也顯示出能量變化與電子無關，電洞才是主要影響因素。另外，由於電洞被侷限在很深的披覆層位能井中，因此增加鋁對重疊率無太大的影響。反之，在低銻濃度區域中，少量的鋁即可使能帶排列轉為第一型。當電洞一旦進入量子點中，鋁含量反應的是量子井位能障(potential barrier)增加，即電洞量子侷限(quantum confinement)能量上升，因此能量的變化也較小。以上結果指出，在不同披覆層銻濃度的情況下，增加鋁含量造成的能量藍移原因有二，一為量子井底部的抬升，二為侷限量子點的位能障升高。此外，在第一型及第二型能帶排列時，鋁的摻雜對波函數重疊率無明顯影響，但在能帶排列的轉折處，鋁含量則可使重疊率產生劇烈變化。

在披覆層厚度方面，在第二型量子點中，厚度增加將降低對電洞侷限

的程度，造成波函數重疊率的下降[27]。摻雜鋁於不同披覆層厚度的影響與前段銻濃度的討論相似：在波函數重疊率上，厚度較厚者，需要較多的鋁才可有顯著提升，而厚度較薄者，電洞只需低鋁含量即可推回量子點中，重疊率在高鋁含量時趨於飽和。

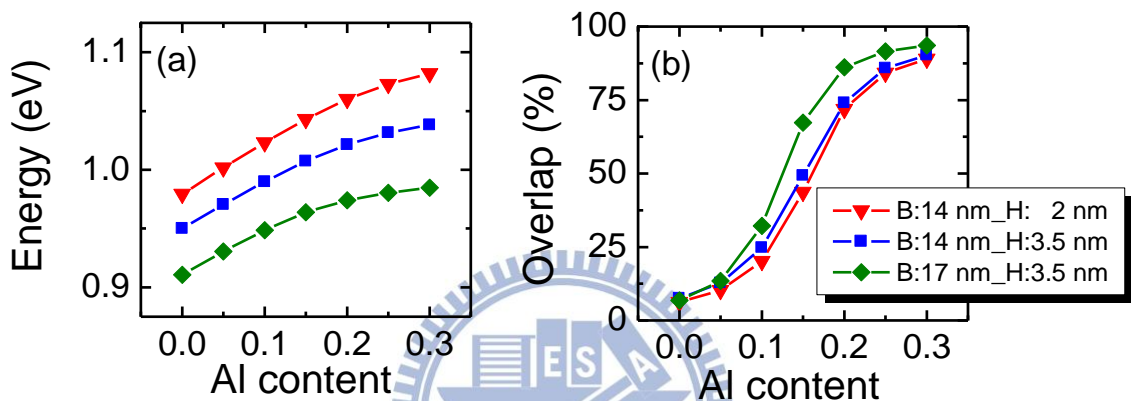


圖 3-15：模擬不同量子點底部大小及高度對(a)量子點能量與(b)重疊率關係圖

而量子點變異方面，我們固定銻濃度為 0.215，分別改變量子點底部大小及高度，其結果如圖 3-15。量子點底部大小及高度，均會造成量子點能量的不同，經分析後此差異主要來自於電子能量，而隨鋁含量藍移的趨勢卻不會改變，波函數重疊率亦是如此。顯示出在增加鋁的過程中，量子點變異造成的重疊率變化小。

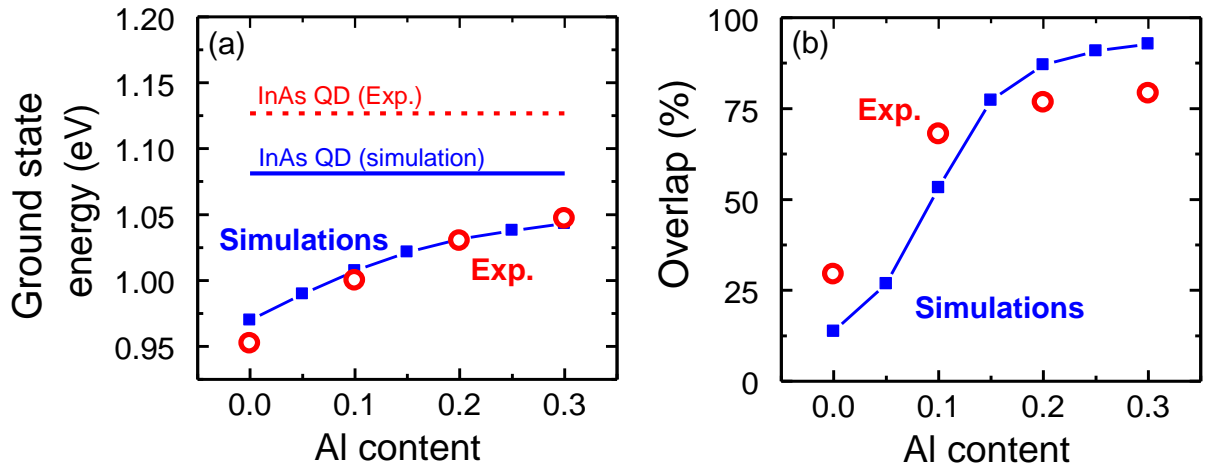


圖 3-16：(a)量子點能量與(b)波函數重疊率的模擬與實驗結果比較圖

經過上述理論分析後，我們模擬四個樣品條件，與實驗結果相比較如圖 3-16。在鋁含量 0.2 以下，發光藍移量與鋁含量呈線性關係，經過估算鋁摻入砷化鎵造成的 VBO 變化結果為：每增加 1% 的鋁，其 VBO 改變量約為 4.1 meV[38]，與實驗值 4.0 meV/Al % 相近，反應出鋁造成位能井底部抬升的現象。在重疊率方面，3-16(b)圖顯示鋁在 $x = 0.1$ 時有大幅的增加，而 $x > 0.1$ 以上重疊率也都趨於飽和，由此結果亦能推斷電洞已從披覆層推回至量子點中。

先前討論指出，量子點能量與結構息息相關，由於模擬中量子點結構設置均相同，而實驗所得發光能量幾乎都在模擬曲線上，顯示出披覆層中的鋁含量對量子點結構應無太大的影響。另外就模擬結果而言，在 $x = 0.3$ 的量子點中，其能量仍低於披覆 GaAs 的第一型量子點。此原因為披覆層有應變釋放的作用，加上電洞侷限的能力亦不如第一型的砷化鎵量子點，因

此在能量上並不會與砷化鎵量子點一致。比較第一型量子點的模擬與實驗能量，兩者在能量上相差約 50 meV，推測原因應來自於披覆 AlGaAsSb 層抑制了量子點在長晶過程的分解，讓量子點大小變大所致。

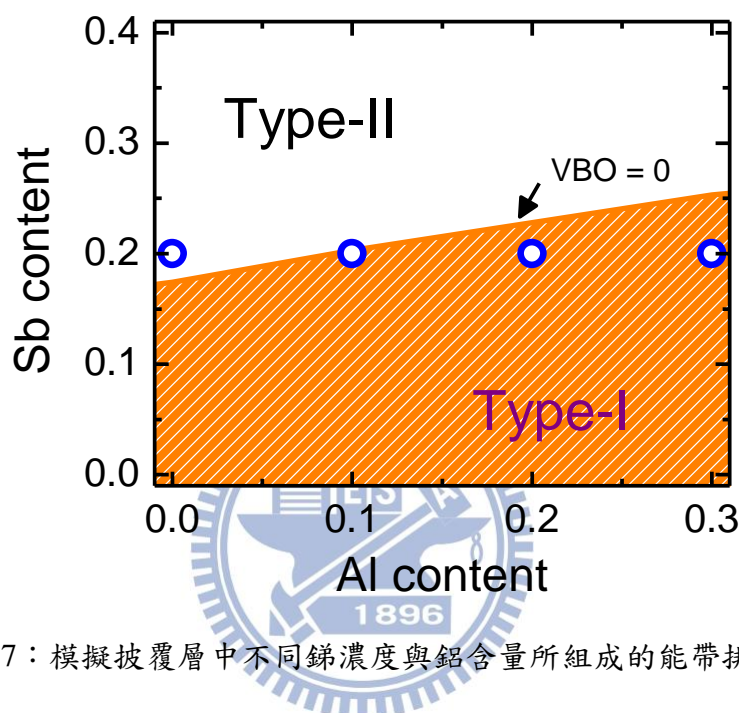


圖 3-17：模擬披覆層中不同銻濃度與鋁含量所組成的能帶排列圖

最後我們模擬各個銻濃度與鋁含量所組成的能帶排列，如圖 3-17。圖中斜線及未填滿區域分別代表第一型與第二型能帶排列，兩區域的分隔為 $VBO = 0$ ，而圓圈分別代表此次實驗的四個樣品。在此系統中，兩躍遷型式的轉變，可藉由降低銻濃度同時增加鋁濃度，來提升第二型轉至第一型的效率。

3.2.5 熱穩定度之改善

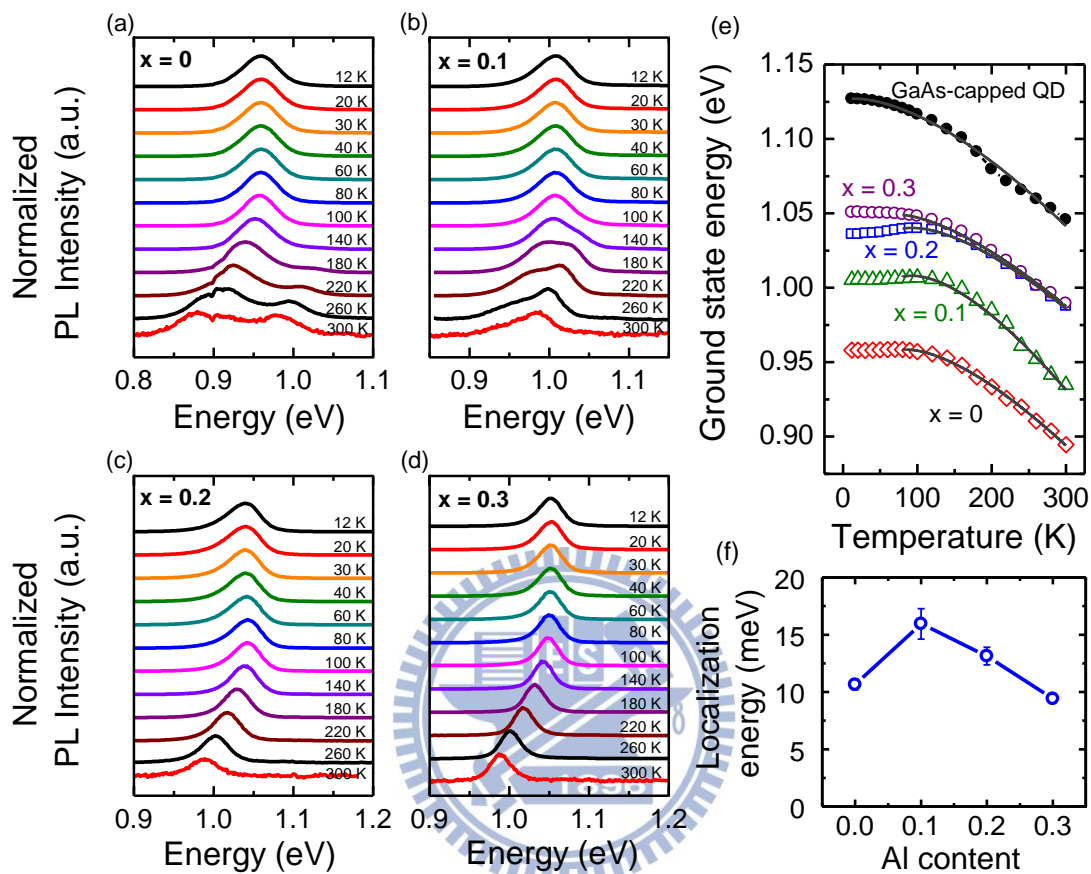


圖 3-18：(a) $x = 0$ (b)0.1 (c)0.2 (d)0.3 改變溫度之光激螢光光譜圖 (e)各片樣品溫度對基態能量關係圖(f)各樣品侷限能量圖

在了解鋁對 InAs 量子點特性的影響後，接下來我們將針對元件應用層面，藉由改變溫度的光激螢光光譜來討論各樣品之熱穩定度。圖 3-18 為各樣品由 12 K 升溫至 300 K 的光激螢光光譜。在低溫時，各樣品均只有基態發光，隨著溫度上升至 100 K，基態峰值及強度並無明顯的變化。在 100 K 後，峰值能量隨溫度紅移，基態能量隨溫度的變化分析如圖(e)。與第一型

量子點相比較，摻雜鋁的樣品在 100 K 以下可觀察出載子侷限效應 (Localization effect)，利用能隙隨溫度變化的瓦西尼方程式(Varshni equation)，加上侷限效應後關係式如下[39]：

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma^2}{kT} \quad (3-5)$$

其中 $E_g(0)$ 為 0 K 時的能隙、 α 為高溫時斜率、 β 為與德拜溫度相關參數、 σ 則是載子的侷限能量(Localization energy, σ)。擬合所得 σ 的結果如圖(f)，隨鋁含量的上升，侷限能量由 16 meV 下降至 10 meV。對合金效應(alloy fluctuation)而言，合金越多元或濃度越高，將提高合金材料的不均勻度，造成侷限能量上升。在我們的系統中， $x = 0$ 增加至 0.1 時，合金由三元增至四元，造成侷限能量上升 5 meV，披覆層的合金不均勻度上升。然而當 $x > 0.1$ ，鋁含量增加竟使得侷限能量下降，看似合金效應被抑制，此原因係由於高鋁含量的電洞已逐漸被推回量子點中，因此電洞不受限於披覆層中的侷限態所影響，回到類似披覆 GaAs 層樣品的情況。

另外，在高溫時， $x = 0.2$ 及 0.3 樣品的躍遷能量變化幾乎完全相同，由此可推斷，兩樣品除了侷限態的差異外，幾乎為同一個結構，再此更確認了 $x > 0.2$ 樣品為第一型的能帶排列。

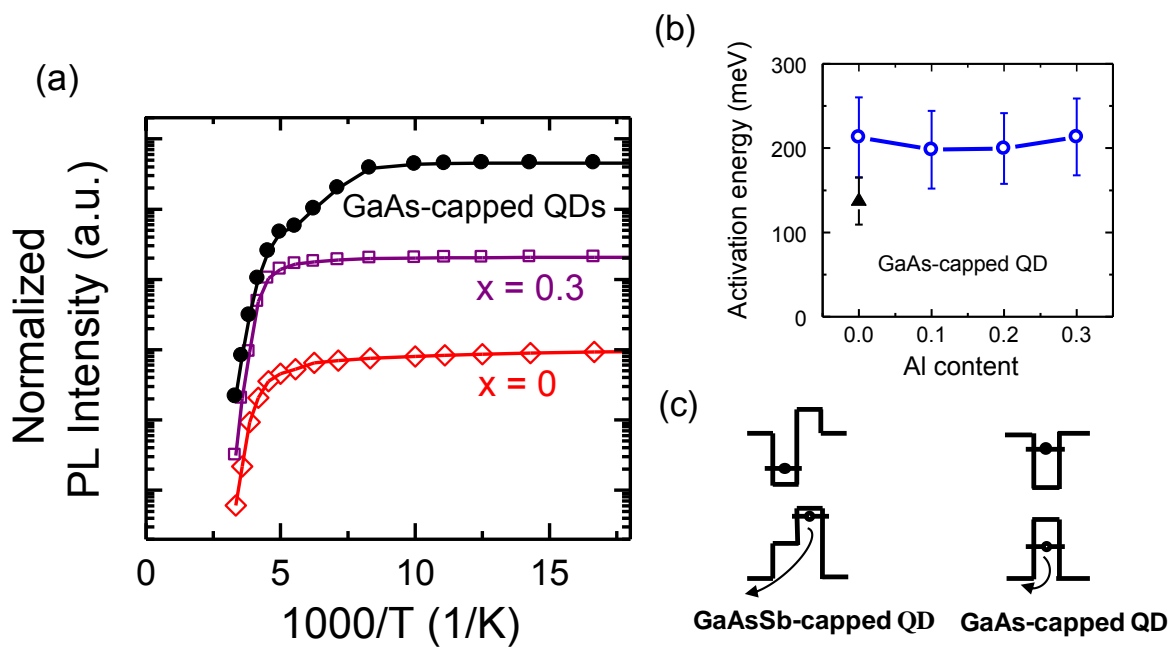


圖 3-19：(a)第一型量子點、 $x = 0$ 、 0.3 溫度與發光強度關係圖(b)各樣品熱活化能分析結果(c)電洞吸收熱能示意圖

接著我們利用阿瑞尼士圖分析各樣品的熱活化能。各樣品中非輻射復合過程將隨著溫度上升而增加，加速了載子的消耗使得發光強度顯著變弱。根據文獻，量子點中主要的非輻射過程來自於電子或電洞的熱逃脫行為 [33][38]。圖 3-19(a)為 $x = 0$ 、 0.3 及第一型量子點各溫度下的發光強度，第一型量子點在 100 K 後強度開始大幅下降，且隨溫度的升高，發光強度掉了約三個數量級；而 $x = 0$ 及 0.1 則是到 200 K 以上強度才明顯下降，在升溫的過程中，強度只減弱兩個數量級。和第一型量子點比較，已推回第一型量子點的 $x = 0.3$ 樣品有更好的熱穩定性。在此我們利用熱活化能公式來

分析，公式如下：

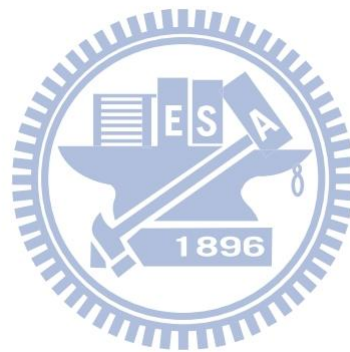
$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + C_1 e^{\frac{-E_{a1}}{kT}} + C_2 e^{\frac{-E_{a2}}{kT}}} \quad (3-6)$$

其中 E_{a1} 及 E_{a2} 為熱活化能(activation energy)。擬合結果如圖 3-11(b)，第一型量子點的熱活化能約為 130 meV，而鋁摻雜的四個樣品熱活化能均在 200 meV 左右。顯示摻雜鋁將增加樣品熱活化能，原因主要來自電洞位能井加深，如示意圖 3-19(c)。

綜觀以上結果，我們發現在 GaAsSb 披覆層中，透過摻雜鋁可改變披覆層能隙，進而調變價電帶能量差。如此一來，原本被侷限在披覆層中的電洞被推回量子點中，使得量子點的躍遷形式由第二型轉為第一型。由於應變釋放使得量子點高度增加[26]，此種量子點不但具有延長發光波長的優勢，也改善了第二型量子點中電子與電洞波函數重疊率低的問題，其熱穩定度也較傳統披覆 GaAs 的量子點提升。

在過去我們曾嘗試利用熱退火處理[40]以及調變 GaAsSb 披覆層厚度[27]以期達到延長發光波長並維持發光效率。在經過熱退火處理後，雖然發光效率與披覆 GaAs 的量子點相當，但由於合金混合(alloy intermixing)使其發光波長已短於披覆 GaAs 的量子點，失去延長發光波長的優點。另一方面，我們雖可藉由降低 GaAsSb 披覆層厚度維持量子點的發光效率，但應變釋放與抑制量子點分解的能力卻與披覆層厚度呈現正相關性，因此降低披覆層

厚度也不是一個維持發光效率的好方法。反觀將 Al 摻雜入 GaAsSb 披覆層中可大幅增加發光效率，並可維持約 90 nm 的發光紅移量，是到目前為止最佳的方法。



3.3 銅銦鎵硒太陽能電池基本發光特性

銅銦鎵硒(Copper indium gallium selenide, Cu(In,Ga)Se_2)薄膜為廣泛應用的太陽能電池材料，其薄膜轉換效率(conversion efficiency)與載子生命期(minority carrier lifetime)的關連也已被證實[40]。在此我們利用簡單的光學量測技術，如光激螢光光譜及時間解析光譜等，希望透過發光強度與載子生命期的探討，來檢測元件製程後的優劣，並與其轉換效率做對應。

3.3.1 CIGS 元件效率與光性關係

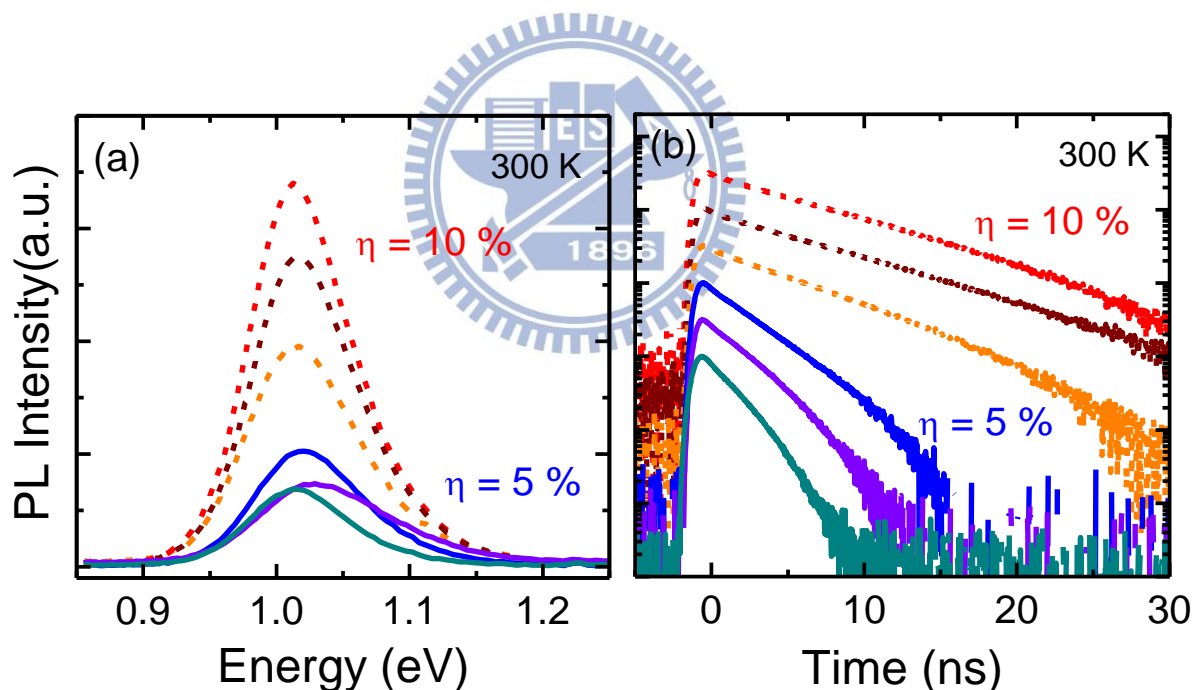


圖 3-19：高、低效率樣品中，不同位置之(a)光激螢光光譜及(b)時間解析螢光光譜

圖 3-19(a) 為效率 $\eta = 10\%$ 與 5% 樣品中，於不同位置所得到的室溫光激螢光光譜。如圖所示，兩片樣品的發光峰值大都落在 1.02-1.03 eV 的範圍內

[41]，發光峰值隨位置的變化不大。另一方面，兩樣品在發光強度上則有明顯區別，高效率元件的發光強度較低效率元件強了許多。圖 3-19(b)則是各位置所對應的時間解析光譜，其中高效率元件的生命期較低效率元件長了許多。我們同樣用單一自然指數衰減函數 $I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ 擬合實驗數據，分析少數載子的生命期(minority carrier lifetime, τ)。

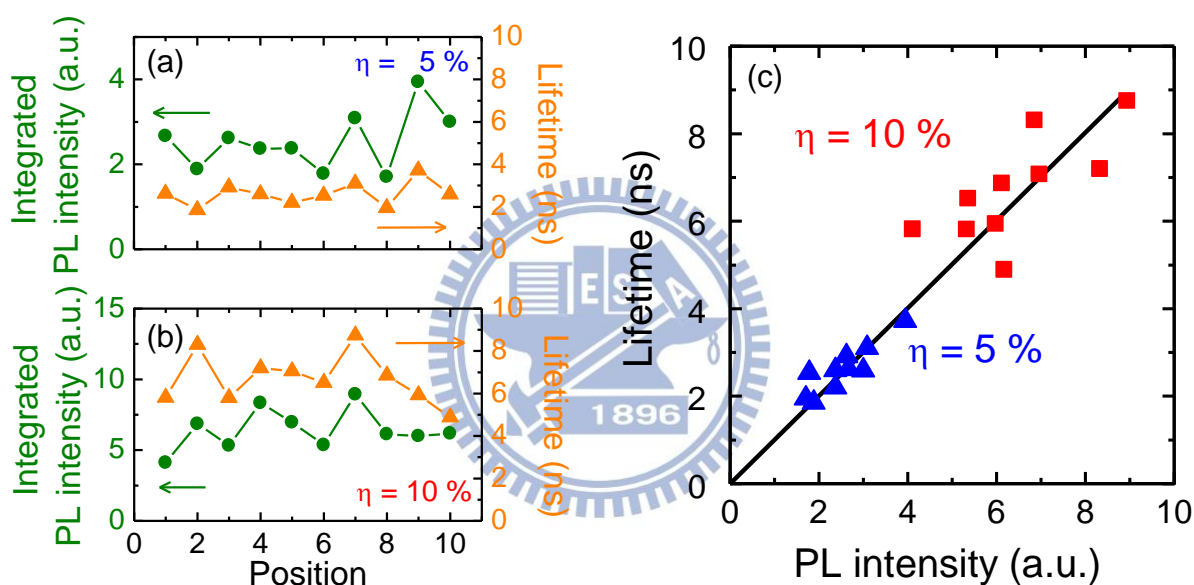


圖 3-20：(a)低(b)高效率樣品中，不同位置的發光強度與載子生命期之對應(c)發光強度與載子生命期關係圖

圖 3-20(a)與(b)分別為效率 $\eta = 5\%$ 與 10% 樣品在各位置的發光強度與載子生命期。在平均 10 個位置的變異後，我們發現高效率元件的平均發光強度較低效率元件強了 2.6 倍左右，而平均生命期則長了 2.4 倍，分別為 6.3 ns 與 2.6 ns。在此值得注意的是，雖然各位置的發光強度與生命期有一定的變

異程度，但發光強度和載子生命期兩者間卻似乎存在發光強度強則生命期長的趨勢。因此我們將發光強度對載子生命期直接作圖，如圖 3-20(c)所示。由圖中可明顯看出，兩樣品的載子生命期均直接正比於發光強度。在此我們利用相關係數(correlation coefficient)分析發光強度與載子生命期兩者的關連性。在效率 $\eta = 10\%$ 與 5% 的元件中，我們得到發光強度與載子生命期的相關係數分別為 0.72 及 0.89，顯示兩者在所有樣品中均為正相關。另一方面，如圖 3-20 (c)中黑線所示，兩片樣品的數據均可以單一直線作線性迴歸。此點顯示不論元件的效率高低，元件效率、發光強度及載子生命期三者間皆呈現正相關性。

在室溫的環境下，樣品的發光強度與載子生命期可反映出輻射復合 (radiative recombination) 與非輻射復合 (non-radiative recombination) 過程兩者的競爭。亦即在非輻射復合過程較多的樣品中有發光強度弱與載子生命期短的現象。在此我們認為在兩片 CIGS 元件中，效率高低、發光強弱與載子生命期長短均來自非輻射復合過程的影響。也因為此三者均受到同一來源所影響，三者間的互相關聯才呈現正相關性。而透過以上的關聯性，我們可以在 CIGS 元件製程過後利用發光強度與載子生命期對元件效率做一即時的檢測。

3.3.2 CIGS 元件中的非輻射復合過程

為了進一步了解非輻射復合的過程，圖 3-21(a)(b)為兩樣品不同雷射功率下的光激螢光光譜，其發光峰值及強度對功率的關係分別為圖(c)及(d)。當雷射功率上升時，兩樣品變化趨勢相似，如發光峰值些微的藍移，以及發光強度隨功率呈平方關係。其中 5 meV 的藍移可能來自於填態效應(Band filling)及施子受子對的復合(donor-acceptor pair recombination)[41]等因素。

另外，發光強度與功率呈平方關係可由反應速率方程式(rate equation)看出，其式如下：

$$\frac{-d\Delta n}{dt} = A\Delta n + B\Delta n^2 + C\Delta n^3 \quad (3-7)$$

中 Δn 為少數載子衰減數量， A 、 B 和 C 分別代表 Shockley-Read-Hall, radiative 以及 Auger 三種復合方式之比重。由 3-21(d)圖可觀察出，在高低效率樣品中，取過自然對數的雷射功率及發光強度，兩者關係斜率分別為 1.9 及 2.2，由此可知，兩樣品在此系統中，Shockley-Read-Hall 為主導的非輻射復合機制。

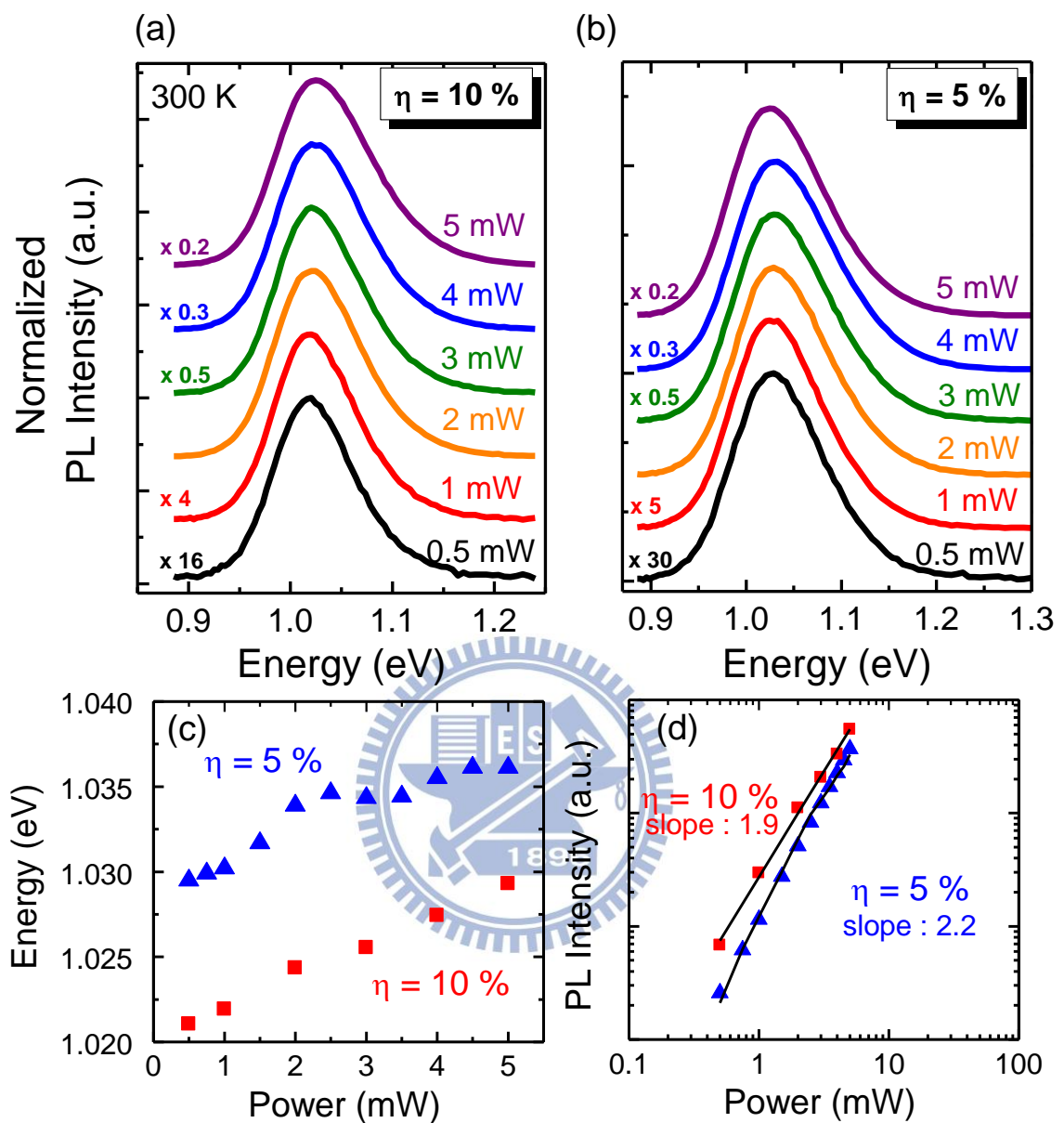


圖 3-21：不同雷射功率下(a)10%及(b)5%光激螢光光譜圖 (c)發光峰值、(c)發光強度與雷射功率關係圖

3.3.3 載子分離效應

在 3.3.1 節中，元件的載子生命期約 2 ~ 6 ns，與文獻中銅銦鎵硒薄膜的載子生命期 250 ns 相差甚遠[42]，我們認為元件中的載子生命期可能被某些因素所影響。透過分析不同雷射功率下的時間解析光譜，如圖 3-22(a)(b) 所示，在 10% 樣品中，功率上升對應的衰減曲線幾乎不變，而 5% 樣品的衰減曲線則會隨功率上升大幅度變長，直到 3 mW 後即不隨功率改變。擬合結果如圖(c)，10% 的載子生命期大約為 7 ns，而 5% 樣品的載子生命期則由 3.4 ns 上升至 7.2 ns，並趨於飽和。

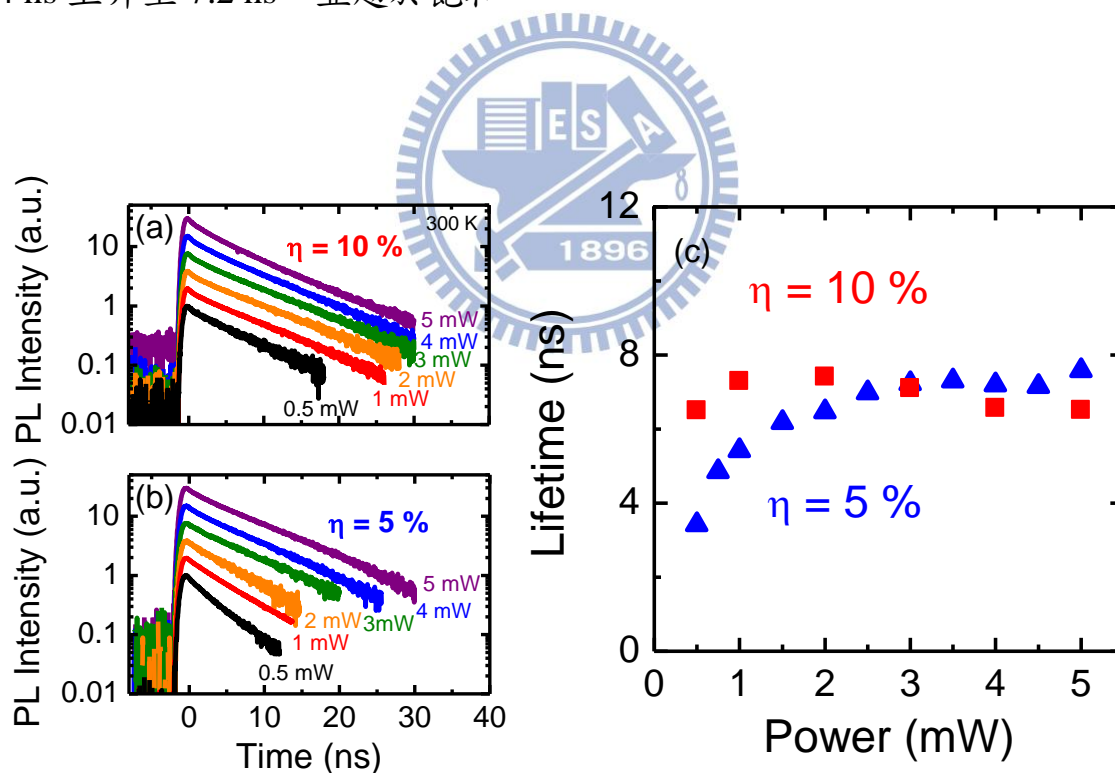


圖 3-22：(a)高、(b)低效率樣品改變功率之時間解析光譜圖(c)雷射功率對載子生命期之關係圖

元件中，由於 CdS 較薄且 ZnO 摻雜濃度高，因此內建電場主要來自 CIGS 與 ZnO 的接面。當樣品被激發，電子電洞對(Electron-hole pair)在空乏區內產生，在低雷射功率下，電子電洞對受到電場作用而分離，因此得到的載子生命期較短；而在高雷射功率下，產生的電子電洞對被電場分離後，電荷堆積可屏蔽掉部份電場，增加電子電洞對復合機會，而有較長的載子生命期，如示意圖 3-23。因此在 5%的樣品中，可看出多餘載子屏蔽電場的過程，完全反應至載子生命期的變化上。

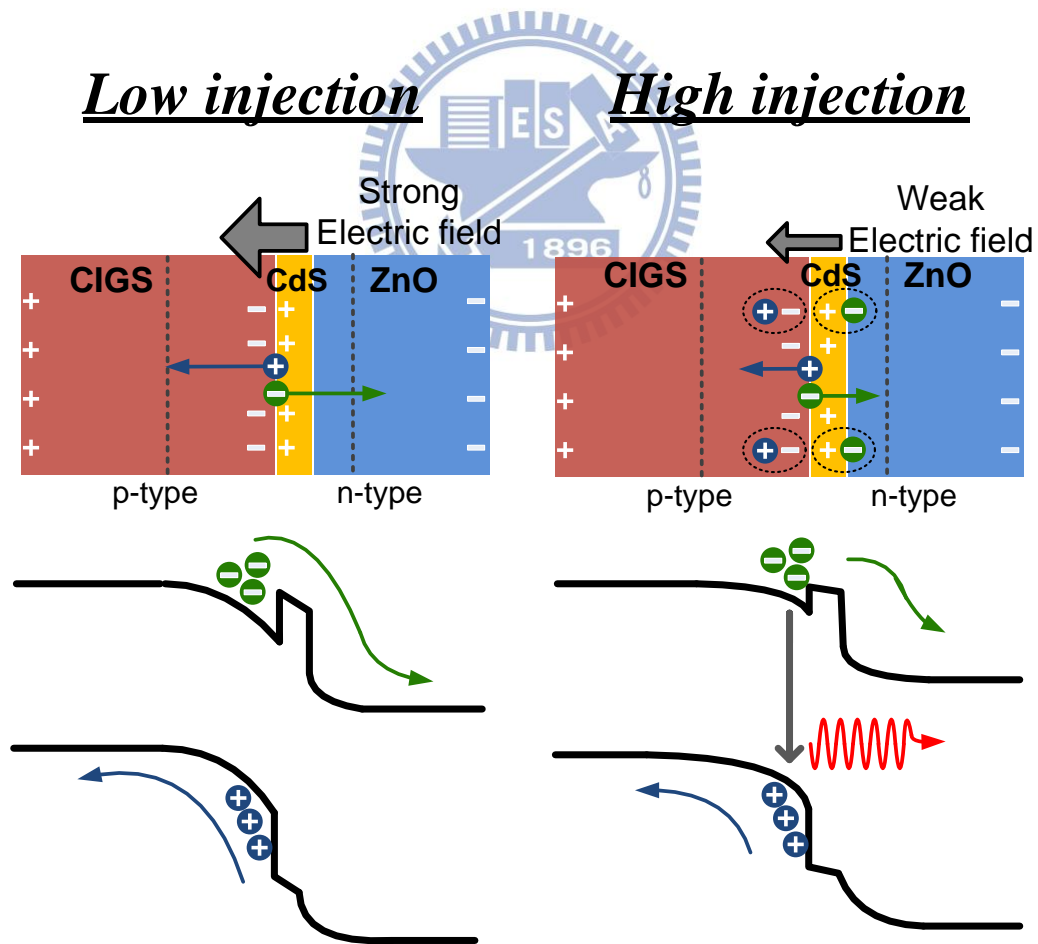


圖 3-23：不同載子注入濃度產生之電場示意圖

然而，在 10% 樣品中，雷射激發功率對載子生命期沒有明顯變化，似乎不受電場影響。當電子電洞對在空乏區內產生後，除了復合發光外，亦可能經由非輻射復合中心消耗，或被電場分離。非輻射復合中心多的樣品，消耗載子速率快，剩下的少量載子才會貢獻至屏蔽電場上。而根據 3.3.1 結果，我們認為非輻射復合中心是影響太陽能電池轉換效率的主要因素，即高效率樣品中非輻射復合中心較少。換句話說，在相同激發功率下，高效率樣品中載子更有機會屏蔽電場，即所受等效電場較小。因此，低功率下 10% 樣品所受電場較小，隨功率改變的電場與載子生命期變化也相較不大，如圖 3-23(b)。

太陽能電池元件中，受到 p-n 接面的電場影響，載子生命期會隨載子注入濃度提高而有所不同。在低載子注入濃度下，電場將電子電洞對分離，而有較短的生命期；當提升載子注入濃度，載子對電場的屏蔽，使得復合機率增加，而有較長的生命期。由於此部分樣品各點變異大，仍需做進一步的確認。

第四章 結論

本論文利用時間解析光譜討論兩種太陽能電池材料之載子動力學。第一種材料為披覆 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ 層的 InAs 量子點，藉由室溫下改變功率的螢光光譜及改變偏壓的光電流光譜，我們發現在 $x = 0$ 的第二型量子點中，電洞經由熱能的吸收將躍遷至由披覆層與量子點共同形成的更高能階，因而出現類似第一型躍遷形式的放光譜峰。另外，透過時間解析光譜與改變功率的螢光光譜，我們論證了 Al 摻雜保留 GaAsSb 披覆層應變釋放與維持量子點高度的優勢，並且透過 VBO 的改變進而提升波函數重疊率。經過理論計算與實驗結果的比對，我們認為 $x > 0.2$ 的樣品為第一型能帶排列。而在元件應用上，改變溫度的螢光光譜也證實 $x = 0.3$ 樣品較傳統披覆 GaAs 層的量子點有更好的熱穩定度。

第二種太陽能電池材料為 CIGS，透過 PL 及 TRPL 的量測，我們發現發光強度、載子生命期及元件效率三者受到非輻射復合中心的影響，存在強烈正相關，因此我們可以利用此相關性建立元件效率的即時檢測。此外，透過改變激發功率的時間解析光譜，我們了解到載子生命期受到 p-n 二極體的電場影響：在低載子注入濃度下，電子電洞對易被電場分離，而有較短的載子生命期；而高載子注入濃度下，電場則會被屏蔽，因此有較長的載子生命期。

附錄 A

Parameters	symbol	unit	Values for			
			GaAs	InAs	$\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$	$\text{GaAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$
Lattice constant	a	Å	5.6533	6.0583	$5.6533+0.1348x-1.437x^2+1.310x^3$	$5.6533-0.9874x+1.43x^2$
Bandgap	E_g	eV	1.519	0.417	$3.099-1.453x-1.437x^2+1.310x^3$	$1.519-2.137x+1.43x^2$
Averaged VB edge	E_{VBO}	eV	1.346	1.390	$1.346-0.362x-1.437x^2+1.310x^3$	$1.346-0.999x+1.43x^2$
CB effective mass	m_e	m_0	0.067	0.026	$0.067+0.21x-1.437x^2+1.310x^3$	$0.067-1.458x+1.43x^2$
VB effective mass	m_{hh}	m_0	0.5	0.41	$0.5-0.127x-1.437x^2+1.310x^3$	$0.34+1.59x+1.43x^2$
	m_{lh}	m_0	0.068	0.026	$0.26-0.319x-1.437x^2+1.310x^3$	$0.068+1.4533x+1.43x^2$
	m_{so}	m_0	0.172	0.014	$0.28-0.235x-1.437x^2+1.310x^3$	$0.172+1.482x+1.43x^2$
CB hydrostatic deformation potential	a_c	eV	-9.36	-6.66	$-9.36+2.087x-1.437x^2+1.310x^3$	$-9.36-2.858x+1.43x^2$
VB hydrostatic deformation potential	a_v	eV	-1.21	-1.00	$-1.21+4.056x-1.437x^2+1.310x^3$	$-1.21-1.54x+1.43x^2$
VB shear deformation potential	b_v	eV	-2.0	-1.8	$-2-0.173x-1.437x^2+1.310x^3$	$-2-1.43x+1.43x^2$
Elastic compliance	C_{11}	GPa	122.1	83.29	$122.1+3.027x-1.437x^2+1.310x^3$	$122.1-35.11x+1.43x^2$
	C_{12}	GPa	56.6	45.26	$56.6-3.073x-1.437x^2+1.310x^3$	$56.6-17.77x+1.43x^2$
	C_{44}	GPa	60.0	39.59	$60-5.673x-1.437x^2+1.310x^3$	$60.0-18.21x+1.43x^2$
Piezoelectric field	e	C/m ²	-0.160	-0.044	$-0.16-5.401x-1.437x^2+1.310x^3$	$-0.16-1.442x+1.43x^2$

參考文獻

- [1] P. Würfel, *Physics of Solar Cells : From basic principles to advanced concepts*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- [2] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells*, (Academic press, New York, 1983).
- [3] A. Pancholi, S. P. Bremner, J. Boyle, V. G. Stoleru, and C. B. Honsberg, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1025 (2010).
- [4] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, and M. C. Beard, *Science* **334**, 1530 (2011).
- [5] H. Y. Liu, M. J. Steer¹, T. J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, P. Navaretti, K. M. Groom, M. Hopkinson, and R. A. Hogg, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 143108 (2005).
- [6] Y. D. Jang, T. J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, J. Park, D. Lee, H. Y. Liu, M. J. Steer, and M. Hopkinson, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 251905 (2008).
- [7] R. Mickelsen and W. Chen, *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, (1981).
- [8] K. Puech, S. Zott, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3375 (1996).
- [9] R. Noufi, Y. Yan, K. Jones, M. Al-Jassim, B. Keyes, J. Alleman, and K. Ramanathan, *Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (2002).
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 84 (2011).
- [11] W. S. Chen, J. M. Stewart, B. J. Stanbery, W. E. Devaney, and R. A. Mickelsen, *Proc. of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* p.

- 1445-1447 (1987).
- [12] A. Gabor, J.R. Tuttle, M.H. Bode, M.A. Franz, A.L. Tennant, M.A. Contreras, R. Noufi, D.G. Jensen, and A.M. Hermann, *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **4**, 247 (1996).
- [13] Tarrant D, Ermer J, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf. p. 372-375 (1993).
- [14] J. Hedstrom, H. Ohlsen, and H. Ohlsen, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. p. 364–371 (1993).
- [15] B. M. Başol, V. K. Kapur, C. R. Leidholm, A. Halani, and K. Gledhill, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 93 (1996).
- [16] Shay J, Wagner S, and Kasper H, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 89 (1975).
- [17] W. K. Metzger, I. L. Repins, and M. A. Contreras, *Appl. Phys. Lett.* 93 022110 (2008)
- [18] S. Shirakata and T. Nakada, *Phys. Status Solidi C* **6** 1059 (2009)
- [19] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl, and F. H. Karg, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1224 (1998)
- [20] I. L. Repins, W. K. Metzger, C. L. Perkins, J. V. Li, and M. A. Contreras, *IEEE Trans.* 57 2957 (2010)
- [21] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering 2nd Edition*, (Wiley, United Kingdom, 2011)
- [22] D. A. Neamean, *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles 3rd Edition*, (McGraw-Hill, New York, 2003)
- [23] S. O. Kasap, *Optoelectronics and photonics principles and practices*, (Prentice-Hall, New Jersey, 2001)
- [24] <http://www.nextnano.de/nextnanoplus/>

- [25] S. L. Chuang, *Physics of photonic devices 2nd edition*, (Wiley, New-Jersey, 2009)
- [26] J. M. Ulloa, R. Gargallo-Caballero, M. Bozkurt, M. del Moral, A. Guzmán, P. M. Koenraad, and A. Hierro, *Phys. Rev. B*, **81**, 165305 (2010)
- [27] W. T. Hsu, Y. A. Liao, F. C. Hsu, P. C. Chiu, J. I. Chyi, and W. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 073108 (2011)
- [28] M. M. Bajo, J. M. Ulloa, M. del Moral, A. Guzman, and A. Hierro, *IEEE J. Quantum Electron* **47**, 1547 (2011)
- [29] K. Y. Ban, S. P. Bremner, G. Liu, S. N. Dahal, P. C. Dippo, A. G. Norman, and C. B. Honsberg, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183101 (2010)
- [30] K. Karrai, and R. J. Warburton, *Superlattices and Microstructures* **33**, 311 (2003).
- [31] W. H. Chang, Y. A. Liao, W. T. Hsu, M. C. Lee, P. C. Chiu, and J. I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033107 (2008)
- [32] C. Y. Jin, H. Y. Liu, S. Y. Zhang, Q. Jiang, S. L. Liew, M. Hopkinson, T. J. Badcock, E. Nabavi, and D. J. Mowbray, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021102 (2007).
- [33] W.H. Chang, T. M. Hsu, C. C. Huang, S. L. Hsu, C. Y. Lai, N. T. Yeh, T. E. Nee, and J.-I. Chyi, *Phys. Rev. B* **62**, 6959 (2000).
- [34] P. W. Fry, I. E. Itskevich, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, J. J. Finley, J. A. Barker, E. P. O'Reilly, L. R. Wilson, I. A. Larkin, P. A. Maksym, M. Hopkinson, M. Al-Khafaji, J. P. R. David, A. G. Cullis, G. Hill, and J. C. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 733 (2000)
- [35] J. He, C. J. Reyner, B.L. Liang, K. Nunna, D.L. Huffaker,, N. Pavarelli,

- K. Gradkowski, T. J. Ochalski, G. Huyet, V. G. Dorogan, Y. I. Mazur, and G. J. Salamo, *Nano Letters* **10**, 3052, (2010)
- [36] R. J. Warburton, C. S. Dürr, K. Karri, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5282 (1997).
- [37] H. Y. Liu, M. J. Steer, T. J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, F. Suarez, J. S. Ng, M. Hopkinson, and J. P. R. David, *J. Appl. Phys.* **99**, 046104 (2006).
- [38] C. M. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, D. Bimberg, P. N. Brunkov, B. V. Volovik, S. G. Konnikov, A. R. Kovsh, and V. M. Ustinov, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1753
- [39] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and Marek Osiński, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 569 (1997)
- [40] Y. A. Liao, W. T. Hsu, P. C. Chiu, J. I. Chyi, and W. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 053101 (2009)
- [41] C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum semiconductor structures : fundamentals and applications*, (Academic press, Boston, 1991)
- [42] S. A. Schumacher and J. R. Botha, *J. Appl. Phys.* **99**, 063508 (2006)