

非晶硅太阳能电池的光伏检测 磁共振研究*

晏懋洵 吴书祥 许惠英 吴 恩 毛晋昌
(北京大学物理系)

林旋英 张光华 刘 嘉
(北京大学无线电电子学系)

1987年6月19日收到

提 要

本文利用光伏检测磁共振 (PDMR) 方法初步研究了 $p^{+}in^{+} a-Si:H$ 太阳能电池中与自旋状态有关的复合机制。研究表明太阳能电池的制作工艺不同,相应的 PDMR 共振信号的线型和 g 因子亦不同,因而起支配作用的复合过程不同。根据 PDMR 结果讨论了 $a-Si:H$ 膜的生长速度、衬底温度、本征层厚度等对太阳能电池性能的影响。

一、引 言

大家知道,电子顺磁共振 (EPR) 是研究半导体缺陷的一个有力手段。但是对半导体薄膜形样品(如太阳能电池),却受到灵敏度的限制。这是因为通常薄膜形态的非晶样品中所含有的自旋总量往往低于一般 EPR 所能测到的最低数值。因此对于本征层只有几千埃厚的非晶硅太阳能电池,一般的 EPR 测量是根本看不到信号的。近 10 年来,发展了一些综合的磁共振技术,例如与自旋有关的光电导检测 (SDPC)^[1,2], 光伏检测磁共振^[2,3], 光检测磁共振 (ODMR)^[4] 等。这些综合的磁共振检测技术既不是传统的与载流子复合过程无关的磁共振测量,也不是通常的光电导、光致发光或光生电压测量,而是利用磁共振吸收跃迁时载流子的复合率发生变化,从而导致光电导、发光或光生电压相应地发生变化。这就把传统的磁共振技术和光电导,发光或光生电压测量有机地结合起来。这些综合技术的灵敏度都很高,因此可以直接用来研究薄膜半导体。

本工作利用光伏检测磁共振方法测量了不同工艺条件的非晶硅太阳能电池样品,发现制作样品的工艺条件不同(不同的衬底温度、淀积速度以及本征层厚度等),太阳能电池的效率不同,相应的 PDMR 谱线形状和 g 因子值也不同。根据 PDMR 结果可以看到,太阳能电池的性能不同,其中起支配作用的复合过程也不同。

* 国家自然科学基金资助的课题。

二、实验装置和样品制备

PDMR 测量装置是在 Bruker 公司的 ER-200D-SRC 顺磁共振谱仪基础上经改装而成的,如图 1 所示. $p^{+}in^{+}$ α -Si:H 太阳电池样品放置在微波腔中,微波桥工作在 X 波段. 用激光或碘钨灯做激发光源,光生电压通过 $100k\Omega$ 负载电阻后接锁定放大器输入端,锁定放大器输出联接 X-Y 记录仪的 Y 端. 测量中,我们固定微波频率而通过改变磁场(即扫场)来实现共振测量. 扫场信号同时输给 X-Y 记录仪的 X 端. 对磁场进行小调制的交流信号同时又作为锁定放大器的参考信号,因而 X-Y 记录仪画出的 PDMR 谱线是共振谱线的微分谱. 测量是在室温下进行的.

α -Si:H 太阳电池样品都是采用辉光放电工艺制备的. 我们测量了 10 个不同工艺条件的样品. 表 1 列出了 4 个典型的样品的工艺条件和测量结果.

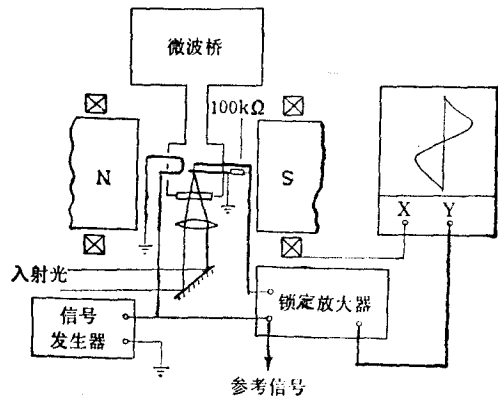


图 1

表 1

样品编号	1#	2#	3#	4#
衬底温度($^{\circ}\text{C}$)	250	300	250	360
淀积速度($\text{\AA}/\text{s}$)	2.4	2.8	5.0	4.0
i 层厚度(\AA)	5000	2600	6000	7200
开路电压 V_{oc} (V)	0.80	0.80	0.50	0.45
短路电流 J_{sc} (mA/cm^2)	9.3	7.2	5.5	3.1
填充因子 FF	0.39	0.35	0.31	0.28
效率 η (%)	2.9	2.0	0.9	0.4
g 因子	2.0046	2.0050	2.0057	2.0055
相对谱线强度	1.1	1.0	5.0	1.5
谱线形状	较对称	对称	不对称	不对称

三、实验结果与讨论

图 2 是 1#, 2#, 3#, 4# 样品的 PDMR 谱线. 从中可以看到对于本征层只有几千埃厚

的太阳电池, 仍然有足够强的 PDMR 信号, 且有良好的信噪比, 这是通常的 EPR 技术达不到的。

α -Si:H 材料的 LESR (光诱导 ESR), ODMR, PDMR 研究结果表明^[5,6,7], α -Si:H 中主要的复合机构, 一是带尾态电子和带尾态空穴的复合 (相应于 $g = 2.0045$ 和 $g = 2.0100$), 二是带尾态空穴通过悬挂键的复合 ($g = 2.0055$), 以及带尾态电子通过悬挂键或直接与带尾态深空穴的复合 ($g = 2.0130$)。

从表 1 和图 2 可以看出 1#, 2# 样品的效率较高, 开路光生电压和短路光电流较大。PDMR 信号的 g 因子是 2.0046 和 2.0050, 共振谱线较对称, 这说明在这两个样品中起支配作用的复合过程是涉及带尾态电子的复合。而 3#, 4# 样品的效率和开路电压都较低, PDMR 谱线较强, $g = 2.0055$, 而且谱线不对称, 谱线向低场倾斜。用计算机对谱线进行模拟, 结果表明这个谱线可以分解成两个谱线, g 因子分别为 2.0055 和 2.0130。前者是悬挂键的谱线, 它在低场方向是洛仑兹型而在高场方向是高斯型。后者幅度小一个数量级, 这是带尾深空穴的贡献。这说明在 3#, 4# 样品中涉及悬挂键的复合过程是主要的, 同时存在 $g = 2.0130$ 的带尾深空穴通过悬挂键的复合, 这是无辐射复合过程。

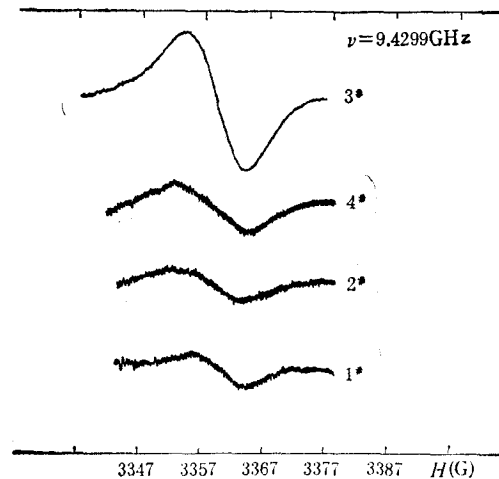


图 2

Street 等人指出^[6], 在室温附近, α -Si:H 中起支配作用的复合过程是通过悬挂键进行的。在未掺杂的本征层中, 通过悬挂键的复合过程有四种, 一是费密能级之上正电荷态的悬挂键首先俘获导带带尾电子, 继而俘获价带带尾的空穴。二是费密能级之下的负电荷态的悬挂键首先俘获价带带尾的空穴继而俘获导带带尾的电子。在态密度较高的情况下, 费密能级被钉扎在能隙中间。以上四种过程都可能存在, 所以 g 因子接近悬挂键 g 因子 2.0055, 而且共振信号强。3#, 4# 样品的情况正是如此。若态密度较低, 则主要的复合过程是导带带尾电子通过中性态或正电荷态的悬挂键复合。此时共振信号弱, g 因子在 2.0046—2.0050 之间。1#, 2# 样品就是这种情况。文献 [8] 对 α -Si:H 太阳电池最佳结构的一些理论计算指出, 在一定制备条件下, 对于一定的隙态密度, 相应的本征层厚度, 费密能级位置存在一个最佳的范围。所以要进一步提高太阳电池性能, 关键是要降低隙

态密度。我们的 PDMR 测量结果证实了以上分析。我们的研究表明,在制作太阳能电池时,衬底温度控制在 250—300℃,淀积速度 1—3 Å/s,本征层厚度 3000 Å—5000 Å 是合适的。

总之, PDMR 技术是研究非晶硅太阳能电池的一个重要手段。一方面是因为它灵敏度很高,而且可以深入地研究太阳能电池中的复合过程及磁共振性质。另一方面, PDMR 技术的变通性也比较强,如果对微波或光进行调制,还可以进行瞬态及共振吸收波形测量,这样就可以对复合过程的性质作更深入的研究。

参 考 文 献

- [1] I. Solomon, D. Biegelsen and J. C. Knights, *Solid State Comm.*, **22**(1977), 505.
- [2] K. P. Homewood, B. C. Cavenett, W. E. Spear, P. G. Lecomber, *J. Phys. C*, **16**(1983), L427t.
- [3] M. X. Yan and B. C. Cavenett, *J. Phys. C*, **19**(1986), L189.
- [4] B. C. Cavenett, *Adv. in Physics*, **30**(1981), 475.
- [5] I. Solomon, Proc. 11th Int. Conf. Semi., (1972), p. 27.
- [6] R. A. Street, D. K. Biegelsen and R. L. Weisfield, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 5861.
- [7] S. Depinna and B. C. Cavenett, *Phil. Mag.*, **B46**(1982), 473.
- [8] 林旋英、杨大同、奚中和, *半导体学报*, **8**(1987), 137.

PHOTOVOLTAIC DETECTION OF MAGNETIC RESONANCE IN a-Si:H SOLAR CELL

YAN MAO-XUN WU SHU-XIANG XU HUI-YING WU EN MAO JIN-CHANG

(Department of Physics, Peking University)

LIN XUAN-YING ZHANG GUANG-HUA LIU JIA

(Department of Radio-Electronics, Peking University)

ABSTRACT

An investigation of spin dependent recombination processes in p⁺in⁺ a-Si:H solar cell by photovoltaic detection of magnetic resonance (PDMR) is reported. The study indicates that the PDMR signals for various solar cells made by different technology have different g-values and line shapes, so the dominant recombination processes are different. The influence of the speed of growth, substrate temperature and intrinsic thickness of a-Si:H film on solar cell properties is discussed in terms of the PDMR results.