

另外,本文还从理论上发现,由于电子-电子相互作用,中性孤子的带隙能级对于自旋会发生不对称劈裂,它将导致中性孤子在实验上出现两个光吸收结构. 对此,有待进一步的实验检验.

- [1] 孙鑫著,高聚物中的孤子和极化子,四川教育出版社,成都,(1987).
- [2] A. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [3] W. P. Su, J. Schrieffer and A. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979), 1698.
- [4] B. R. Weinberger, C. B. Orenstein, S. Etemad, G. L. Baker and J. Orenstein, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 86.
- [5] S. Kuroda, H. Bando and H. Shirakawa, *Solid State Commu.*, **52** (1984), 893; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54** (1985), 3856.
- [6] S. Kuroda, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **17** (1987), 423.
- [7] J. C. Hicks and J. Tinka Gammel, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 6315.
- [8] K. R. Subbaswamy and M. Grabowski, *Phys. Rev.*, **B24** (1981), 2168.
- [9] J. E. Hirsch and M. Grabowski, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1713.
- [10] D. K. Campbell, T. A. DeGand and S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1717.
- [11] B. Horovitz and J. Solym, *Phys. Rev.*, **B32** (1985), 2681.
- [12] Z. G. Zoos and S. Ramasesha, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2374.
- [13] P. Tavan and K. Schulten, *Phys. Rev.*, **B36** (1988), 4337.
- [14] S. Kivelson, W. -P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 1899.
- [15] A. Painelli and A. Girlando, *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 2830.
- [16] D. Moses, A. Feldblum, A. Denenstein, E. Ehrenfreund, T. C. Chung, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev.*, **B26** (1982), 2361.
- [17] J. Orenstein, Z. Vardeny, G. L. Baker, G. Eagle and S. Etemad, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 786.

ELECTRON CORRELATION IN ONE-DIMENSIONAL CONDUCTING POLYMERS (I)

NEUTRAL SOLITON

HU WEI-JUN¹⁾ MEI LIANG-MO

Department of Physics, Shandong University, Jinan, 250100

SUN XIN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 9 April 1991)

ABSTRACT

In this paper, electron-electron correlation in one-dimensional conducting polymers is studied in detail. A new idea, i.e., that of "over-average interaction among electrons", is introduced. By considering the nearest-neighbor interactions, and on-site, site-site, site-bond, and on-bond terms a model Hamiltonian is proposed. The calculated numerical results are in good agreement with that of the optical absorption experiments and the ENDOR experiments on the neutral soliton in *trans*-(CH)_x.

PACC: 7138; 7190

非晶硅太阳电池的 X 射线辐照效应及其 低能域光电流光谱观测

魏 光 普

上海科学技术大学材料科学系, 上海, 201800

1991 年 3 月 18 日收到

本文叙述氢化非晶硅 ($a\text{-Si:H}$, 以下简称非晶硅或 $a\text{-Si}$) 太阳电池经不同剂量的 X 射线辐照后光电转换性能的变化情况, 还用低能域 (入射光子能量 $h\nu$ 小于非晶硅光学能隙) 光电流光谱法观测了经 X 射线辐照后, 非晶硅太阳电池中局域能级的增加状况, 为非晶硅太阳电池将来在航天技术中的应用提供实验数据. 实验表明, X 射线的辐照效应比可见光强得多, 故它可以用来快速鉴定各种非晶硅太阳电池的长期稳定性.

PACC: 7240; 7850; 7890

一、引 言

近年来, 非晶硅太阳电池作为最有希望的低成本太阳电池无论在其物理原理还是工艺技术研究方面, 都取得了很大的进展. 自从非晶硅化硅 ($a\text{-SiC}$) 作为一种宽禁带窗口材料被发明后, 非晶硅太阳电池的转换效率已大大提高, 目前可达到 11% 以上, 基本上达到了实用水平^[1]. 现在光电特性的长期稳定性的改善已成为非晶硅太阳电池的最重要的研究课题. 由于非晶硅光疲劳效应 (Staebler-Wronski 效应) 的存在和掺杂元素及金属电极元素原子的热扩散, 通常的非晶硅太阳电池的长期稳定性欠佳. 但最近几年的研究表明, 采用设置阻挡层和对 P 型 $a\text{-SiC}$ 层采用低温沉积等方法, 非晶硅太阳电池长期稳定性得到明显改善, 使它朝日用化的方向更前进一步^[2].

考虑到非晶硅太阳电池将来在航天技术中的应用, 还必须研究非晶硅太阳电池的高能粒子辐照效应. 本文报道非晶硅太阳电池的 X 射线辐照效应和用低能域 (非晶硅光学能隙以下) 光电流光谱法观察辐照效应的实验结果.

二、样 品 制 备

本研究所用的非晶硅太阳电池是制备在带有透明导电膜 ITO (即氧化铟和氧化锡的薄膜, 厚度约 200nm) 的玻璃衬底上的, 具有 $\text{ITO}/p\text{-}a\text{-SiC}/i\text{-}a\text{-Si}/n\text{-}\mu\text{c-Si}/\text{Al}$ 结构. 这些电池是用电容耦合高频辉光放电法制备的. 辉光放电的反应腔是用石英制成的, 其中中心部位有衬底支撑台, 它能以 $10\text{--}15\text{min}^{-1}$ 转的速度旋转. 支撑台下部有电炉加热, 调节加热电流可以使衬底保持在一定的温度. 用作原料的气体是用氢气稀释的硅烷 (SiH_4)、

甲烷(CH_4)、磷烷(PH_3)和硼烷(B_2H_6),其体积浓度分别为 10%、10%、500ppm 和 500ppm,其中磷烷和硼烷为掺杂用,而甲烷为制作非晶碳化硅(a-SiC)窗口层的碳源。微晶硅($\mu\text{c-Si}$)由于电阻率小,且能和铝电极形成良好的欧姆接触,故用作 n 层。表 1 列出制备电池时的沉积条件。 p 、 i 和 n 层的厚度分别控制在 15, 500 和 35nm 左右。测试用电池的面积为 0.033cm^2 。试样电池最初的开路电压 V_{oc} , 短路电流 I_{sc} , 转换效率 E_{ff} 和填充因子分别为 0.85V, $17\text{mA}/\text{cm}^2$, 7.8% 和 62% 左右。电池激活层(i 层)的光学能隙用光吸收法测得为 1.74eV 左右。

表 1 非晶硅太阳能电池制作条件

高 频 电 源	电容耦合 13.65MHz
放电功率	对 a-Si 或 a-SiC 为 35W 对 $\mu\text{c-Si}$ 为 100—150W
衬底温度	180℃
气 体 源	
p 层	$\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4) = 0.28\%$
i 层	$\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 1/9$
n 层	$\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.55\%$
气体压力	1Torr

三、辐 照 效 应

用钨靶 X 射线管发出的强度约为 $0.1\text{C}/\text{kg} \cdot \text{min}$ 的 X 射线对同一非晶硅太阳能电池逐步进行累计为 50, 100, 150 和 200min 的辐照。照射后立即在 AM1 光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光照条件下测量其光电转换特性, 得到如图 1 所示的典型结果。若将 V_{oc} , I_{sc} , E_{ff} 和填充因子随辐照时间的变化情况画出, 则如图 2 所示。从图 2 可知, 随着辐照时间的增长, 上述诸参数都逐渐下降, 而后又慢慢趋向稳定, 其中以转换效率 E_{ff} 的下降速度为最快。

非晶硅太阳能电池受 X 射线照射后性能下降的现象在作者研究非晶硅 X 射线探测器时已有发现^[3]。这种辐照效应与非晶硅的光疲劳效应是有联系的。可以认为它是可见光疲劳效应向 X 射线领域延续的结果。非晶硅光疲劳效应的原因比较复杂, 有许多种解释, 目前尚无肯定的结论, 但根据顺磁共振等实验测定的结果, 一般可认为是光照使 Si—H 键和较弱的 Si—Si 键发生断裂, 致使悬挂键等缺陷增加而造成^[4]。可以想像, 当 X 射线照射在非晶硅太阳能电池上时, 也会使 Si—H 键和某些 Si—Si 键发生断裂, 造成悬挂键等缺陷的增加, 其结果是使光生载流子寿命下降, 迁移率减小, 收集效率降低, 从而使太阳能电池性能下降。

非晶硅太阳能电池的 X 射线辐照效应与光疲劳效应一样也可以用加温退火的办法使其消除。但初步的实验结果表明, 在 180℃ 下 1h 的真空 (10^{-4}Torr) 退火只能使太阳能电池的转换效率恢复到辐照前的 90% 左右, 尚不能完全消除辐照效应。这方面的工作, 有待进一步仔细测定和研究。

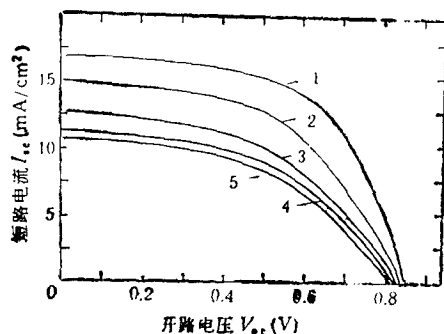


图1 非晶硅太阳电池经不同时间X射线辐照后,光电特性曲线的变化情况 曲线1为未辐照;曲线2为辐照50min;曲线3为辐照100min;曲线4为辐照150min;曲线5为辐照200min

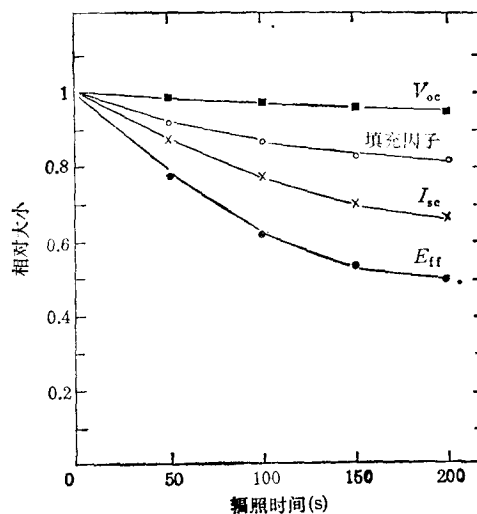


图2 不同时间X射线辐照后, V_{oc} , I_{sc} , E_{ff} 和填充因子的变化趋势

Tawada 等人^[2]曾对结构与本文所用试样相同的非晶硅 *pin* 型太阳电池作了可见光的辐照试验.他们用光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (一般太阳电池测试用标准光强)的可见光对 *pin* 型太阳电池作了长达 1000h 以上的照射试验,观察电池转换效率的衰减情况,得到如图 3 中实线所示的结果.从图 3 可见,1000—2000h 的可见光照射会使电池转换效率下降到原来的 70% 左右.也用同样光强的可见光作了近 100h 的照射实验,所得结果基本上与 Tawada 等人的实验结果一致,也表示在图 3 中.虽然可见光与 X 射线的强度定义不同、单位也不一样,无法作直接的确切比较,但对比图 2 与图 3 仍可看出,就本文所用的一般实验室中易于实现的可见光强 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 和 X 射线强度 $0.1\text{C}/\text{kg} \cdot \text{min}$ 而言,X 射线的辐照使电池光电转换效率下降的速度比可见光的要快得多.因为从图 2 可知,200min 的 X 射线辐照就可使转换效率下降到原来的 50%.

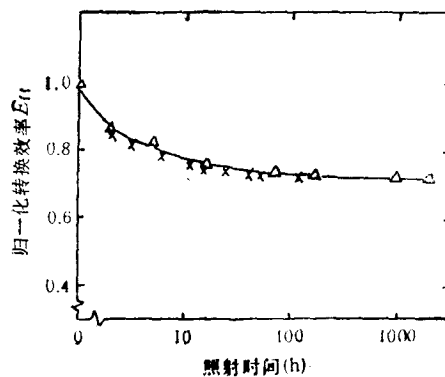


图3 非晶硅 *pin* 型太阳电池转换效率 E_{ff} 随可见光照射时间增长而衰减的情况 可见光强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$; Δ 为 Tawada 等人的实验数据^[2] $\times$ 为本文实验数据

四、低能域(非晶硅光学能隙以下)光电流光谱法观察

非晶硅半导体的电子学特性主要受能隙中深能级局域态多寡的支配.这些局域态来源于各种缺陷,其中主要是悬挂键.

为了观察非晶硅太阳电池经 X 射线辐照后内部缺陷的变化情况,采用光子能量低于

非晶硅光学能隙 (1.74eV) 的红外光和红光来照射非晶硅太阳电池, 然后测量其光电流随入射光子能量的变化情况, 以观测不同剂量的 X 射线辐照后内部缺陷的变化情况, 将这种方法译为低能域光电流光谱法 (below gap photocurrent spectroscopy). 实验证明, 这种方法可以提供非晶态半导体中局域态密度方面的很多信息^[5,6].

我们知道, 光吸收测量是研究非晶态半导体中能态密度的有效方法^[7]. 对于非晶硅太阳电池而言, 光吸收与光电流是有联系的. 低能域光电流来源于非晶硅太阳电池本征层 (*i* 层) 的低能域光吸收, 因而也可以从光电流的测量来估算局域态的密度和分布. 从光吸收谱和光电流谱的考虑出发, 已经发展了一系列的研究非晶半导体内部结构和缺陷的测试方法, 诸如调制光电流光谱 (MPCS), 光热调制光谱 (PTM), 波长微分吸收光谱 (WDA) 等^[8,9], 本文所述的低能域光电流光谱法也是其中之一.

低能域光吸收起源于亚能隙跃迁 (sub-bandgap transition). 图 4 表示在非晶半导体中一些可能的亚能隙跃迁. 能量小于非晶半导体光学能隙 E_g 的光子将可通过这些亚

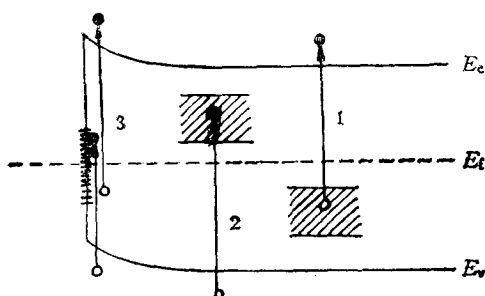


图4 非晶半导体中一些可能的亚能隙跃迁
1 为从被占据的局域态到导带；2 为从价带到费米能级 E_f 之上的未被占据的局域态；3 为通过表面态的跃迁

能隙跃迁而被吸收, 并在热激发的帮助下, 不断形成自由电子和空穴, 从而对光电流作出贡献. 这些亚能隙跃迁是: 1) 把占据在能隙中局域态上的电子激发到导带而变成自由电子; 2) 把价带中的电子激发到能隙中空着的局域态上, 而在价带中留下自由空穴; 3) 通过表面态产生电子和空穴. 通过上述途径产生的自由电子和空穴, 在太阳电池中的内建电场作用下, 分别被扫向负极和正极, 形成了光电流, 它的大小反映着能隙中局域态的多寡.

本文所用的光电流测量系统大致如下:

将碘钨灯光源发出的光经过单色器分光后, 由石英透镜会聚照射到非晶硅太阳电池上, 然后用微微安级精密电流计检测各个波长的光照产生的光电流. 各个波长的原始光子流强度事先用光功率计测定, 以作归一化处理. 计算光电流时, 从电流计的读数减去暗电流作为光电流的值.

对同一太阳电池以相同强度的 X 射线进行辐照, 当累计辐照时间从 0 增加到 60 和 120min 时, 分别测定其光电流光谱, 测定的波长范围相当于光子能量从 1.0eV 到 1.8eV. 图 5 示出. 所得的典型结果.

从图 5 可以得到下述结论:

1) 经辐照后, 光电流曲线整体下移, 这说明辐照后非晶硅中的复合中心(缺陷)增多, 光生载流子收集效率下降. 2) 光电流曲线下移程度最初 60min 多, 第二个 60min 少, 这表明缺陷增长的数量与辐照剂量不成正比, 到后来有趋向饱和的趋势, 这是与图 2 所示光电特性的变化最后趋向逐渐平稳的结果相符的, 也是与理论上的推论一致的. 3) 每条光电流光谱曲线大致可以分成二个区域, 从光子能量 1.4eV 到 1.8eV 可称为第一区域, 其光电流随光子能量的减小而指数式地减小(图 5 中的直线部分). 光子能量从 1.0eV 到 1.4eV

为第二区域, 曲线上有一肩状的峰, 而且峰的面积随辐照时间的增加而增加, 这说明峰的面积可能与非晶硅中局域态的多寡有关. 4) 随着辐照时间的增加, 肩状峰所占的能量范围变大, 说明局域态在能隙中分布的能量范围变宽.

图 5 中光电流光谱曲线的形状是与理论分析一致的. 对非晶硅而言, 通常可认为光吸收系数是简单地正比于电子跃迁初态的态密度 $N_i(E)$ 和终态的态密度 $N_f(E + h\nu)$ 的乘积. 在最简单的情况下, 跃迁矩阵元为常数 R , 这时光吸收系数 α 可表示为

$$\alpha(h\nu) = CR^2 h\nu \int N_i(E) N_f(E + h\nu) dE, \quad (1)$$

其中 C 为常数. 在光子能量大于光学能隙 E_g 的领域, 吸收系数与光子能量 $h\nu$ 的关系遵从 Tauc 定律,

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g), \quad (2)$$

其中 B 亦为常数. 而在光子能量小于 E_g 的低能区, 吸收系数随光子能量的减小而指数式地减小,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u). \quad (3)$$

这一指数部分可认为是带尾的吸收造成, 其中 E_u 为一特征值 (Urbach 能). 在能量更低的区域, 还存在着由缺陷吸收造成的吸收肩^[9].

上述关于光吸收的理论分析结论是与图 5 中的光电流光谱曲线符合的. 图 5 中光电流光谱曲线的第一区(直线部分)是与(3)式所示的光吸收的指数部分相对应的. 而光电流光谱曲线上的第二区(肩状峰)则是与更低能区的吸收肩对应的.

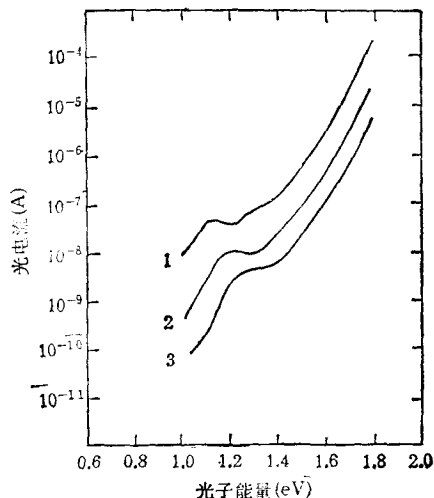


图 5 非晶硅太阳能电池的低能域光电流光谱
曲线 1 为未辐照; 曲线 2 为辐照 60 min;
曲线 3 为辐照 120 min

五、结 论

1) 非晶硅 *pin* 型太阳能电池的光电特性经 X 射线辐照后会发生衰退, 最初开路电压、短路电流、转换效率和填充因子都随辐照时间的增加而较快下降, 然后逐渐趋向稳定.

2) 低能域光电流光谱法可以用来观测辐照后非晶硅中局域能级的增加情况.

- [1] Y. Hamakawa and H. Okamoto, *Advances in Solar Energy*, Vol. 5, edited by K. Boer, Plenum, New York, (1989), p.1.
- [2] Y. Tawada, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(9) (1986), 584.
- [3] 魏光普、冈本博明、浜川圭弘, 应用物理(日本), **55**(1986), 824.
- [4] 仁田昌二, 应用物理(日本), **55**(1986), 126.
- [5] H. Okamoto, H. Kida, T. Kamada and Y. Hamakawa, *Philos. Mag. B*, **52**, (1985), 1115.
- [6] K. Abe, H. Okamoto, Y. Nitra, Y. Tsutsumi, K. Hattori and Y. Hamakawa, *Philos. Mag. B*, **58**, (1988), 171.
- [7] 陈坤基, 非晶态半导体物理引论, 中国学术出版社, 北京(1987).
- [8] K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, (1988), 825.

- [9] H. Fritzsche ed., Amorphous Silicon and Related Materials, World Scientific Publishing Company, (1988), p. 887.

X-RAY IRRADIATION EFFECT IN a-Si SOLAR CELL AND ITS BELOW-GAP PHOTOCURRENT SPECTROSCOPY OBSERVATION

WEI GUANG-PU

Department of Materials Science, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai, 201800

(Received 18 March 1991)

ABSTRACT

X-ray irradiation effect in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H or a-Si) solar cell has been observed. The results show that the photovoltaic characteristics decrease with the increasing of X-ray irradiation dose at first, and then tend to a steady state. By the below-gap photocurrent spectroscopy measurement, the change of defect density in a-Si induced by X-ray irradiation was studied. The results show that the defect density increase with the X-ray irradiation dose.

PACC: 7240; 7850; 7890