

非晶硅电致发光机理及用电致发光谱 研究太阳能电池本征层中的缺陷态能量分布

韩大星

(美国北卡罗莱那大学物理天文系, NC 27599-3255, USA)

王万录[†] 张 智

(重庆大学应用物理系, 重庆 400044)

(1998 年 8 月 10 日收到)

用弥散性输运控制的复合机理完善地解释了非晶硅 p-i-n 二极管电致发光谱的特征, 从而澄清了许多年来对电致发光效率及峰值的误解. 描述了用电致发光谱术研究非晶硅 p-i-n 太阳能电池本征层中局域态的实验方法. 结果表明: 采用 H_2 稀释方法制备的样品, 其缺陷态能量分布呈单一窄峰; 而用纯硅烷制备的样品其缺陷态能量分布较宽, 且呈双峰.

PACC: 6140; 7220J; 7860F

1 引 言

本征层的质量直接影响非晶硅太阳能电池的转换效率及稳定性. 在当今高质量太阳能电池产品本征层中, 缺陷态密度低于 10^{16} cm^{-3} . 研究结果表明: 不仅缺陷态密度, 而且其能量分布也对电池参量有重要影响. 因而, 测量实际电池本征层中的缺陷态能量分布, 成了一个重要课题.

电致发光谱的基本原由是: 将电池置于正向偏置, 注入的电子-空穴对在本征层内复合; 其辐射复合部分给出发光能谱. 样品在低温条件下, 发光谱起因于带尾之间的跃迁; 在室温条件下, 发光谱反映了缺陷态能级到带尾的跃迁能. 所以, 用室温下的电致发光谱术, 可以分析本征层中缺陷态的能量分布.

1.1 非晶半导体电致发光与光致发光的差别

光致发光的研究对于了解非晶硅的局域态性质及复合过程起了重要作用^[1]. 一般认为, 电致发光现象应与光致发光相同, 因为都是电子-空穴对辐射复合的结果. 但实验中发现, 有两项主要差别: 首先, 电致发光效率比光致发光效率低二到三个数量级; 其次, 低温下电致发光峰值能量 (1.2 eV) 比光致发光能量 (1.4 eV) 低约 0.2 eV, 并且与温度关系不大. 早期的解释认为^[2]: 1) 电致发光效率低是因为空穴迁移率低, 所以注入的空穴停留在

[†] 通讯联系人.

靠近 p/i 界面很窄的区域内; 电子与空穴的复合也只发生在靠近 p/i 界面很窄的区域内. 2) 电致发光峰值能量低, 是薄膜光学干涉效应的结果. 我们从理论和实验上证明以上解释是不恰当的. 为了弄清这些现象的本质, 经过系统地研究, 我们提出了一个合理的模型^[3]. 此模型首先指出了所谓的“电致发光效率低”并非本质现象. 实质在于如何定义电致发光的产生率 G . 电致发光的量子效率可写为

$$\eta = I_{\text{el}}/G, \quad (1)$$

其中 I_{el} 为发光强度, G 为产生率. 在早期的工作中^[2], 人们把正向电流密度作为产生率 G , 即

$$G = J_{\text{f}}/eL, \quad (2)$$

其中 e 为电子电荷, L 为样品厚度. 问题在于复合电流 J_{r} 并非正向电流 J_{f} . 当载流子的复合寿命 τ 长于渡越时间 t_0 的时候, 载流子将在回路中绕行许多圈后才复合. 换言之, 此时的增益因子 τ/t_0 大于 1; 复合电流 J_{r} 只是正向电流 J_{f} 中很小的一部分,

$$J_{\text{r}} = J_{\text{f}}(t_0/\tau). \quad (3)$$

正确的产生率表达式应写为

$$G = J_{\text{r}}/eL = J_{\text{f}}(t_0/\tau)/eL. \quad (4)$$

将(4)式代入(1)式, 电致发光量子效率可表示为

$$\eta = \frac{I_{\text{el}}}{J_{\text{f}}/eL} \left[\frac{\tau}{t_0} \right]. \quad (5)$$

对于通常的电池结构, $L \sim 0.5 \mu\text{m}$; 如果加上 1 V 正向电压, $t_0 \sim 10^{-9} \text{ s}$. 当 $\tau \sim 10^{-6} \text{ s}$ 时, 增益因子 $\tau/t_0 \sim 10^3$. 此值恰恰是电致发光效率被误解为低于光致发光的数值. 旧的产生率疏忽了增益因子 τ/t_0 ^[2]. 只要正确地定义了产生率, 就应明白电致发光效率与光致发光效率实际上是一样的.

第二个疑问是, 为什么同一个样品的电致发光峰值能量低于光致发光峰值能量? 概言之, 这是弥散型输运控制复合过程的结果^[3]. 在光致发光过程中, 光子激发的电子-空穴对, 产生在同一空间位置; 故其复合与输运无关. 但在电致发光过程中, 电子与空穴是从相反的两极注入本征层的. 在正向电场作用下, 载流子漂移通过本征层; 因而载流子输运过程与其最终复合的能量密切相关. 众所周知, 在非晶半导体能隙中存在连续分布的局域化电子态, 即带尾态与带隙态. 这种多陷阱材料的载流子输运过程与温度及频率(或时间)有关. 本文只讨论稳态情况, 也即只讨论输运与温度的关系.

2 描述非晶硅(氢)中载流子输运的特征能量

载流子输运的多次陷落模型^[4]形象化的解释了弥散输运现象, 其中用一分界能级 E_{d} 描述带尾局域态中载流子的分布, 即

$$E_{\text{d}}(t) = kT \ln(\nu_0 t). \quad (6)$$

对于电子来说, 当其能量在 $E_{\text{d}}(t)$ 以上时, 可保持与导带边的热平衡; 当其能量低于 $E_{\text{d}}(t)$ 时, 可认为被“冻”在局域态中. 电子在电场作用下, 陷落与位移交替进行, 其平均运

动速度即为漂移迁移率. 如图 1(a) 所示, 此时电子漂移是沿导带迁移率边 E_c 进行的. 此模型成功地解释了漂移迁移率与频率(或时间)的关系. 并由实验确定了价带尾的指数分布特征温度为 50 meV 左右. 当样品温度低于 150–200 K 时, 多次陷落模型将不再适用. 此时, 载流子在带尾中的向下跳跃变得不可忽略, 输运也不再沿 E_c 进行. 此时, 可用一输运能级 E_t 来描写输运与温度及带尾态分布的关系, 即

$$E_t(T) = kT_0 \ln(8/R_0 N_0) - 3T_0 \ln(T/T_0) \approx E_t - 3T_0 \ln(T/T_0), \quad (7)$$

其中 T_0 为指数分布带尾态 $g(E) = N_0 \exp(-kT_0/E)$ 的特征温度, N_0 为迁移率边的态密度, R_0 为局域态的衰减长度. 图 1(b) 简单描述了在带尾中跳跃输运的情形.

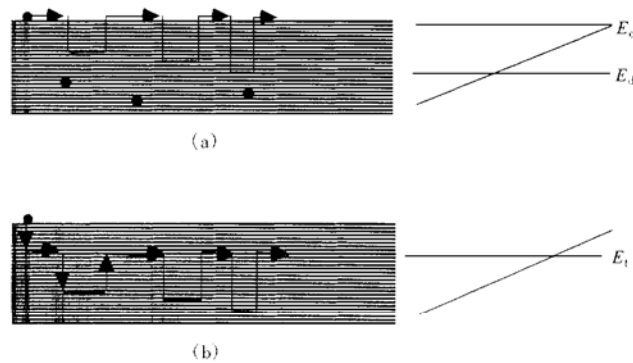


图 1 (a) 为多次陷落模型示意图 载流子在带尾陷阱中向上跳跃、陷落, 及在电场作用下的漂移相互交替. 输运在迁移率边进行; (b) 为低温下的输运能级 载流子在带尾陷阱中向下的跳跃不可忽略, 输运不再沿迁移率边, 输运能级将取而代之

仔细观察 (6) 和 (7) 式, 可以发现, 分界能级 E_d 随着温度的上升而逐步远离迁移率边, 而输运能级随着温度的上升却逐步向迁移率边靠近, 图 2(a) 和图 2(b) 给出了对于电子和空穴的两个特征能级随温度的变化情况, 其中 a, b, c 三条曲线分别对应正偏压为 2, 4 和 6 V 时的情况.

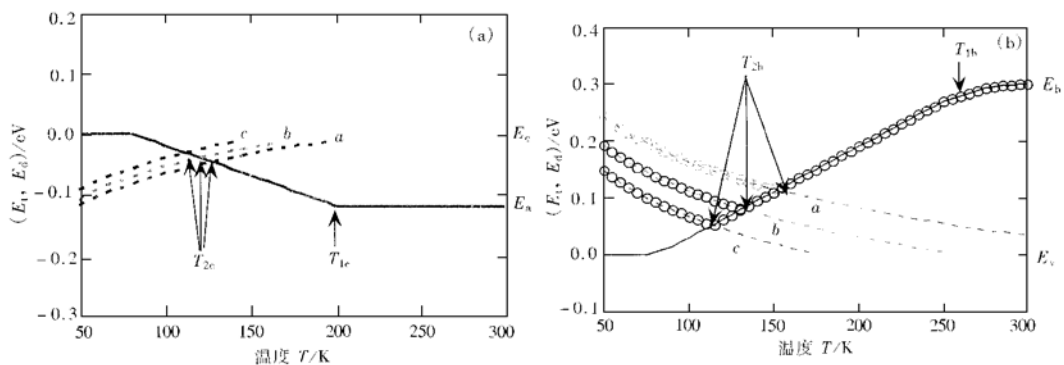


图 2 分界能级、输运能级与温度关系的计算结果 (a) 为电子的情况; (b) 为空穴的情况

3 样品及实验条件

实测的样品为高质量非晶硅电池, 本征层厚度为 $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$. 样品置于带光学窗口的低温恒温器中, 由脉冲发生器提供正向注入源. 发光信号经单色仪分光后, 由锗探测器接收, 再由锁相放大器读出强度. 双通道取样示波器可用来同时检测电池的正向电流及发光强度响应曲线. 图 3 为实验装置框图.

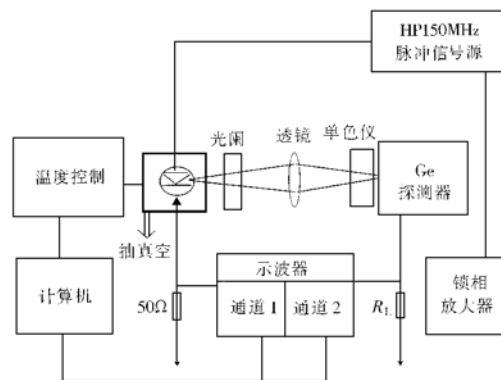


图 3 电致发光测量装置框图

4 实验结果

4.1 正向电流的温度依赖特性

图 4 给出了一个厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 p-i-n 电池典型的正向电流与温度关系曲线. 图 4 中三条曲线分别对应正向偏压为 2, 3 和 4 V 的情况. 由于电子迁移率大大高于空穴迁移率, 在讨论电流特性时, 可以认为电流主要来源于电子运输的贡献, 忽略空穴的作用. 对照图 2(a) 的计算结果, 人们发现实测曲线也可以分为三个温度段. 也就是说, 用电子弥散型输运特征能级随温度的变化, 可以解释正向电流的温度特性. 当 $T < T_{2e}$ 时, 向下跳跃机制起作用, 电流随电压变化, 也随温度略微变化; 当 $T_{1e} < T < T_{2e}$ 时, 多次陷落机制起主导作用, 电流呈热激活特性, 激活能在 $0.08\text{--}0.13\ \text{eV}$, 与漂移迁移率 μ_d 的激活能相符; 当 $T > T_{1e}$ 时, 电子输运转化为非弥散型输运机制, 电流随温度变化不大. T_{1e} , T_{2e} 的实测值与计算值也相当符合.

4.2 发光总强度随温度的变化

熟悉非晶硅光致发光谱的人都知道, 在 $T < 50\ \text{K}$ 的低温, 辐射复合占主导; 发光强度很强, 且随温度变化不大. 随温度的上升, 带尾中的载流子热化, 通过缺陷态的非辐射复合增大, 使发光强度下降. 室温时光致发光强度比低温时下降 3 到 4 个数量级. 由于信号太

弱, 很难在室温条件下测到光致发光谱. 缺陷态的光致发光谱是在低温下, 在掺杂样品中测得的^[1]. 有趣的是, 对于同一样品, 电致发光的温度特性与光致发光很不相同. 图 5 给出与图 4 同一样品的电致发光强度随温度的变化. 可以看出: 当 $T > T_{2h}$ 时, 随着温度的上升发光强度迅速增大到最大值; 最大值在 100—150 K 之间, 且与电压有关. 当 $T_{2h} < T < T_{1h}$ 时, 发光强度随温度的升高而下降, 其下降速度比光致发光缓慢; 当 $T > T_{1h}$ 时, 缺陷态发光占主导地位, 发光能量峰值在 0.8 eV 附近. 从图 5 中可以清楚地看到, 室温时的电致发光强度比其低温极大值只低一个多数数量级. 因而, 在室温下测电致发光谱是简而易行的.

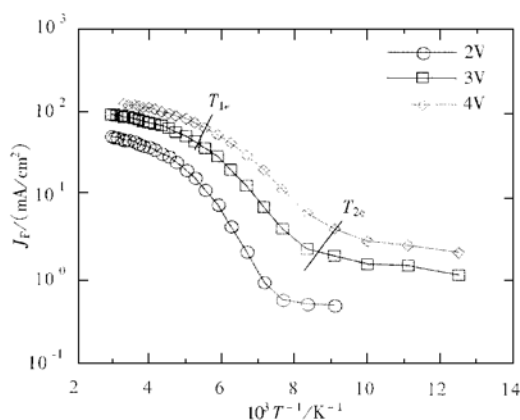


图 4 一个典型的厚度为 0.5 μm 的 p+n 非晶硅太阳能电池正向电流与温度关系曲线

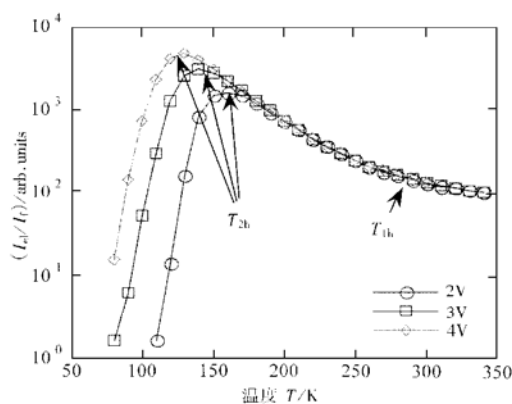


图 5 光致发光强度与温度关系曲线 样品与图 4 相同

4.3 发光峰值随温度的变化

非晶硅的电致发光谱与光致发光谱一样, 包含两个发光峰: 主峰和缺陷态峰. 前者起

因于带尾与带尾之间的跃迁, 后者起因于缺陷态与带尾之间的跃迁. 对本征材料测得的光致发光谱, 在各个温度都只有主峰的信息. 在 $T < 50$ K 时, 主峰能量在 1.4 eV; 随温度的上升, 主峰能量在 200 K 时降至 1.1 eV. 这也可用带尾中的载流子热化来解释^[1]. 与电致发光谱不同, 本征材料的电致发光谱在各个温度都可以分解为两个峰. 主峰能量在低温时为 1.2 eV, 且随温度变化不大; 主峰能量在 300 K 时为 1.1 eV. 缺陷态峰所占比例随温度的上升而增加. 图 6 中比较了光致发光与电致发光主峰能量随温度的上升而变化的情况: 前者由 1.4 eV 降

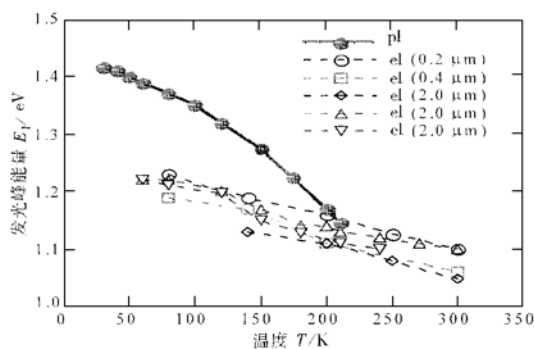


图 6 光致发光(pl)主峰及电致发光(el)主峰随温度的变化

至 1.1 eV, 而后者在 1.2—1.1 eV 范围之内. 显然, 载流子热化效应^[1]不再能解释电致发光峰与温度的微弱关系. 让我们回到第 1, 2 节讨论过的弥散型输运控制的复合过程, 并参考图 2(b), 电致发光峰与温度的微弱关系就不难理解. 在稳态测试时, 注入到本征层中的电子和空穴首先输运到其“输运能级” E_t , 再从 E_t 跃迁并复合. 在 $T < T_{2h}$ 时, 发光峰值由电子和空穴的输运能级位置决定. 参考图 2(b), E_t 与 E_v 之差约为 0.2 eV. 当 $T > T_{2h}$ 时, 热化效应开始起作用, 发光峰值随温度的上升而下降.

4.4 室温时的缺陷态发光谱

图 7 示出了两个典型的 0.5 μm 非晶硅电池在室温时的电致发光谱. $p-i_{H-n}$ 表示其本征层生长气体为氢稀释硅烷; $p-i-n$ 表示用纯硅烷生长的电池样品. 氢稀释生长的电池稳定性优于纯硅烷生长的电池^[5]. 室温时的电致发光谱反映了样品本征层中的缺陷态能量分布. 结果表明, 前者的缺陷态发光能量分布为狭窄单

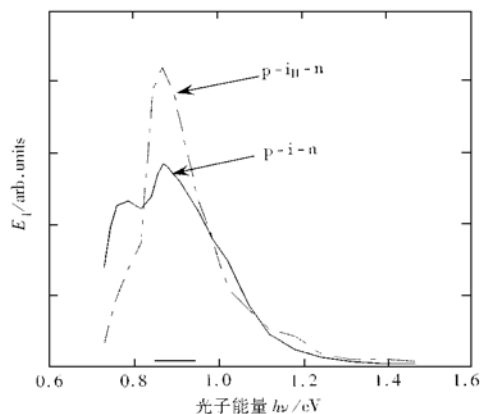


图 7 两个有代表性的 0.5 μm 非晶硅电池在室温下的光致发光谱 一个是氢稀释生长的本征层: $p-i_{H-n}$; 另一个是纯硅烷生长的本征层: $p-i-n$

峰, 而后者呈现出双峰. 在对数十个电池的电致发光谱的测量结果进行比较后, 我们发现: 高效率、高稳定性的电池具有一个共同特点, 即缺陷态发光都表现为单一窄峰.

为进一步澄清电致发光谱与局域态分布的关系, 我们用延时时间飞行谱 (POST-TOF) 术分析了同一组 $p-i_{H-n}$ 和 $p-i-n$ 样品, 结果示于图 8. 可以看出图 8 中的两条曲线与图 7 呈反转对称关系. POST-TOF 的数据源于深能级陷阱中的电子热发射到导带迁移率边, 再输运的结果. 比较图 7 与图 8 可以确定, 导致缺陷态发光的是从价带尾到缺陷态能级的跃迁. 由此看来, 室温时电致发光谱与缺陷态能级的能量分布有着——对应的关系. 以上分析为人们提供了一种分析实际电池样品中缺陷态能级的性质与电池参量关系的简单手段.

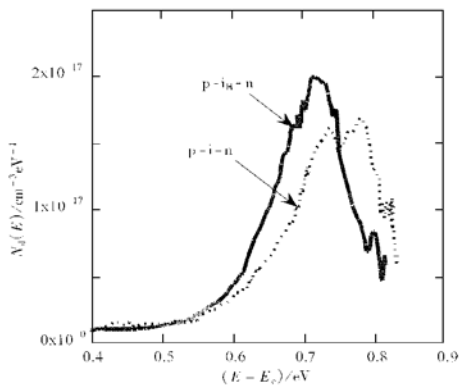


图 8 同一组 $p-i_{H-n}$ 和 $p-i-n$ 样品的延时时间飞行谱 (POST-TOF) $N_d(E)$ 为缺陷态密度

5 结 论

载流子热化模型很好地解释了非晶硅光致发光谱的特征^[1], 但不能解释电致发光谱

的特征. 本文描述了韩大星等^[3]提出的模型, 即弥散型输运控制的复合机理. 用其很好地解释了非晶硅电致发光的各种特征, 包括温度依赖特性, 能谱依赖特性等等. 这个模型与实验结果符合得相当好. 从而澄清了过去对电致发光效率及发光能量峰值的一些不恰当的解释. 这一模型不仅适用于非晶硅, 也适用于其他多陷阱材料的由双注入所导致的电致发光机理.

对于用纯硅烷和氢稀释硅烷生长的两种样品, 室温电致发光谱比较结果表明: 高稳定性的电池与其本征层中缺陷态能级的狭窄分布有关, 而相对不稳定的电池的本征层中存在宽分布的缺陷态. 其微观结构有待进一步澄清.

- [1] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1991), Chaps. 4, 6—8.
- [2] T. S. Nashashibi, I. G. Austin, T. M. Searle, R. A. Gibson, W. E. Spear and P. G. Le. Comber, *Philos. Mag.* **B45** (1982), 533.
- [3] D. X. Han, K. D. Wang, B. V. Roedern, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 4410; D. X. Han, K. D. Wang, C. Yeh, L. Y. Yang, X. M. Deng and B. V. Roedern, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 15619.
- [4] T. Tieje and A. Rose, *Solid State Commun.*, **37**(1980), 49.
- [5] B. J. Yan, D. X. Han and G. J. Adriaenssens, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 3597.

MECHANISM OF ELECTROLUMINESCENCE FROM α -Si:H AND STUDIES OF DEFECT ENERGY DISTRIBUTION IN INTRINSIC LAYER OF α -Si:H SOLAR CELLS BY ELECTROLUMINESCENCE SPECTRA

HAN DA-XING

(Department of Physics and Astronomy, University of North Carolina, Chapel Hill, NC27599-3255, USA)

WANG WAN-LU ZHANG ZHI

(Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044)

(Received 10 August 1998)

ABSTRACT

The features of the electroluminescence spectra in amorphous silicon $p-i-n$ diodes were excellently explained by dispersive transport-controlled recombination. The misunderstanding to the efficiency and peak position of the electroluminescence for many years was thereby clarified by the theory. The experimental methods of local states in the intrinsic layer of α -Si:H solar cells studied by the electroluminescence were described in detail. The studied results showed that the defect energy distribution exhibited a single narrow peak when the samples were prepared by diluted silane using hydrogen, while the defect energy distribution was wider with double peaks in the samples deposited by pure silane.

PACC: 6140; 7220J; 7860F