

计每平方厘米可堆积  $10^{11}$  根涡旋线, 这要比已往讨论的  $1000 \text{ \AA}$  磁泡的最大堆积密度高出两个数量级。

此外还值得注意的一点是非晶态也是研究包括超导材料在内的各种材料成相规律以及界面超导性的一种手段。

总之, 为了研究非晶态超导机制和推动超导理论发展, 以及研究更大的提高非晶态超导体  $T_c$ ,  $I_c$ ,  $H_c$  的可能性, 目前还有许多实验上和理论上的工作要做。甚至, 对于“非晶态”的判断也应当结合结构, 物理性质给予明确的结论。

### 参 考 文 献

- [1] W. Buckel, R. Hilsch, *Z. Physik*, **138**(1954), 109.  
 [2] G. Bergmann, *Phys. Rev.*, **27c**(1976), 161.  
 [3] R. Glover, S. Moser, F. Bauman, *J. Low Tem. Phys.*, **5**(1971), 519.  
 [4] A. Comberg, J. Ewert, H. Wnhl, *Z. Physik*, **B20**(1975), 13.  
 [5] K. Yoshihiyo, R. Glover, Proc. 13th. Inter. Conf. of Low. Tem. Phys., **3**(1972), 527.  
 [6] D. Scalapino, J. Schrieffer, J. Wilkins, *Phys. Rev.*, **148**(1966), 263.  
 [7] K. Knorr, N. Barth, *J. Low Tem. Phys.*, **4**(1971), 469.  
 [8] J. Bolz, F. Pobell, *Z. Physik*, **B20**(1975), 95.  
 [9] G. Bergmann, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 3797.  
 [10] H. Takayama, *J. Physique*, **5-C4**(1974), 299.  
 [11] G. Bergmann, D. Rainer *Z. Phys.*, **263**(1973), 59.  
 [12] M. Collver, R. Hammond, *Phys. Rev. Lett.*, **30**(1973), 92.  
 [13] G. Kerker, K. Bennemann, *Z. Physik*, **264**(1973), 15.  
 [14] M. Strongin, "Superconductivity in d-and f-band Metals", ed. by D. Douglass, (1972), 233.  
 [15] W. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**(1968), 331.  
 [16] C. Jsuai, W. Johson, Rlabowitz, J. Viggiano, *Solid State Com.*, **24**(1977), 615.  
 [17] L. Collver, K. Hammond, *Solid State Com.*, **22**(1977), 55.  
 [18] B. Abeles, "Applied Solid State Science", ed. by R. Wulfe, **6**(1976), 83.  
 [19] 赵志贤, 刘福绥, 韩汝珊, 物理学报, **28** (1979), 222.  
 [20] J. Rowe, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 421.  
 [21] J. Rowe, M. Traum, N. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 1335.  
 [22] 刘福绥, 物理学报, **27** (1978), 569.  
 [23] F. Kuz'menko, V. Lazarev, V. MeL'nikov, A. Sudovtsov, *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.*, **67**(1974), 801.  
 [24] P. Chaudhari, D. Turnbull, *Science*, **199**(1978), 11.

## 非晶态硅与太阳能电池

陈光华 王印月

(兰州大学)

### 一、引 言

五十年代末, 人们就开始研究非晶态固体的微观结构和电子状态, 开创了以非晶态为研究对象的固体物理的新领域。非晶态固体是凝聚态物质的一种。这个领域同国民经济以及科学技术的发展极为密切。如非晶态半导体, 它的研究成果将在固体电子理论、存储器、现代无线电装置、复印机、光通讯、太阳能转换等方面

产生重大影响。目前非晶态半导体还是一门年轻的学科, 还处于晶态半导体四十至五十年代时的发展状况<sup>[1]</sup>, 在许多方面还是刚刚开始, 还需要进一步地探讨和研究。本文着重介绍近几年来在研究非晶态硅方面所取得的新成果, 并且已用这种新材料作成了光-电转换效率为 5.5% 的太阳能电池。若转换效率能提高到 10%, 就可达到实用阶段, 而且成为一种廉价的太阳能电池。这将为太阳能的利用开辟了一个新的领域。

## 二、非晶态半导体的导电机理<sup>[2,3]</sup>

对非晶态固体来说,它内部的原子排列是杂乱的,虽然一个原子与它最近邻的原子周围情况相同,但是它的次近邻原子就可能是无规则地排列着。简单地说,非晶态固体是高度的短程有序(约  $10 \text{ \AA}$  左右),而长程无序。另外给定组分的非晶态比相应的晶态有更高的能量,也就是说非晶态是亚稳态,所以说,乱、亚稳态、能量高是非晶态的特征。目前对非晶态半导体微观结构和电子状态的研究,已经有了一个基本的物理模型,即 Mott-CFO 模型(见图 1)。

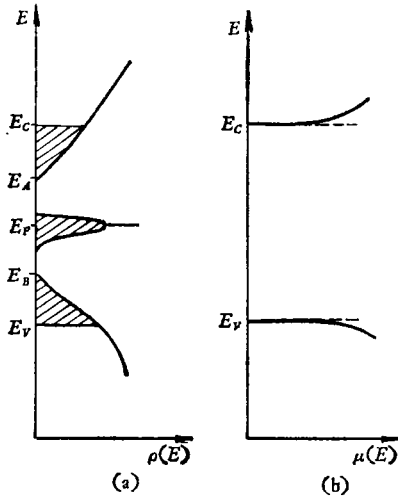


图 1 迁移率  $\mu(E)$ , 态密度  $\rho(E)$  同能量  $E$  的关系

根据 Mott-CFO 模型,非晶态半导体中电子运动的规律,有与晶态(周期、结构)半导体相似的地方,也有它特殊的地方。

1. 典型的非晶态半导体如锗、硅、硫系玻璃等,它们之中的原子基本上都是以共价键的作用结合在一起的,所以它们的能带结构与晶态的能带相似,也存在有导带、价带和禁带。对于非晶态,由于原子排列的长程无序,也就是共价键的键长和键角都发生了一定的畸变,使能带拖有带尾,即与晶态相比在原来的导带底下面和价带顶上面的禁带中引入了能态密度(如图 1(a)中的  $E_c - E_A$ ,  $E_B - E_v$ ),在这些带尾能态中的电子不像导带中的电子那样作共有化运动

(这称为扩展态),而只能局限在某些中心点附近作定域运动,这些态叫定域态。每个能带都存在有扩展态和定域态的明确分界,这个分界称作迁移率边缘(如图 1(b)中的  $E_c$  和  $E_v$ ),两个迁移率边缘之间的间隔( $E_c - E_v$ )称为迁移率隙,在电导性质方面,迁移率隙起着与相应晶体的禁带宽度相同的作用。

2. 晶态半导体的晶格也并不完整,存在有缺陷,如位错、层错、空位团等,它们都会在禁带中引入缺陷能级,以影响电学和光学性能。同样,对非晶态半导体,由于它的结构网络是无规则的,所以存在有更多的缺陷,它们会在禁带中引入定域的缺陷能态,当缺陷数量足够大时,就在禁带中构成准连续的缺陷能带,这些定域态对非晶材料的导电性能起着重要作用,使费米能级对温度和掺杂的影响表现得十分迟钝,使  $E_F$  基本上“钉死”在这种定域态的能带之中(如图 1(a)中  $E_F$  附近的能级)。

3. 非晶态半导体的导电机理是:定域态中的载流子只能与晶格交换声子,才能从一个定域态跳到另一个定域态,电子在这些定域态之间的转换是跳跃式的;在扩展态中载流子的电导与晶态相似。其电导率随温度的变化可表示为

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT} + \sigma_1 e^{-E_1/kT} + \sigma_2 e^{-W_2/kT},$$

式中  $E = E_c - E_F$  (或  $E_F - E_v$ ),  $E_1 = E_A - E_F + W_1$  (或  $E_F - E_B + W_1$ ),  $W_1$  是带尾定域态中跳跃的激活能,  $W_2$  是禁带中部定域态中两个定域态间能量差的平均值。式中第一项是载流子分别被激发到扩展态对电导的贡献;第二项是带尾定域态中载流子对电导的贡献;第三项是禁带中  $E_F$  附近的定域态中声子协助载流子的跳跃式电导。

从大量实验及以上理论模型得出,目前的非晶态半导体的电学特性对温度和掺杂都不敏感,其原因就在于禁带中部的缺陷态密度很大,它几乎“钉死”了费米能级,使  $E_F$  相对于带边不易移动,因此用掺杂办法不能明显地改变它的电学性能,这就影响了非晶态半导体的应用前景。

### 三、非晶态硅-氢合金的特性

1975年, 斯皮尔 (Spear) 等人<sup>[6]</sup>, 不是用通常的溅射或蒸发方法, 而是用直流或射频硅烷辉光放电分解法制得了非晶态硅薄膜, 以及用硼、磷掺杂法制备了 p-n 结. 由于在非晶态硅中含有大量的氢( $10^{22}$  原子/ $\text{cm}^3$ )<sup>[4]</sup>, 而且氢与硅原子形成了 Si-H 化学键, 因此也称为非晶态硅-氢合金 (a-Si:H).

这种 a-Si:H 合金具有下列重要特性:

#### 1. 有大的光吸收系数和大的光学禁带宽度

图 2 给出了 a-Si:H 薄膜的光吸收曲线, 从图中看出在可见光范围内, a-Si:H 合金的吸收系数比晶态硅 (c-Si) 大得多, 最大可达 30 倍, 较大的光吸收系数对太阳能电池是非常有益的, 可使  $\lambda < 0.8 \mu\text{m}$  的太阳光辐射, 大部分在约  $1 \mu\text{m}$  的薄层内能被吸收. 从光吸收实验中得到 a-Si:H 的光学禁带  $E_0$  在 1.6—1.8 eV 之间, 这比 c-Si 的  $E_0 = 1.1 \text{ eV}$  更加接近于太阳光谱分布的极大值, 因而更能有效地利用太阳能.

#### 2. 掺杂特性

在  $\text{SiH}_4$  中掺入 1%  $\text{PH}_3$  所制得的 a-Si:H

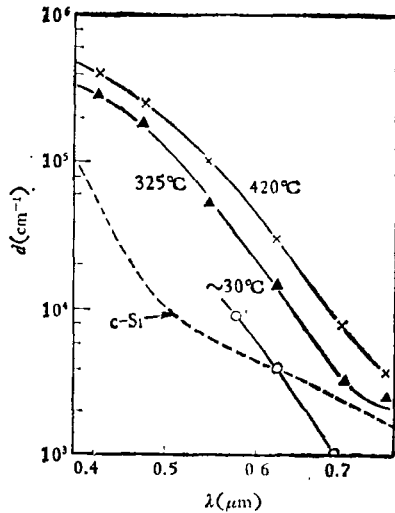


图 2 不同沉积温度下 a-Si:H 光吸收系数  $\alpha$  与光波长  $\lambda$  的关系

掺杂膜, 其杂质激活能  $E_a = 0.17 \text{ eV}$ , 所获得的  $n^+$  膜的最小电阻率  $\rho = 53 \Omega\text{-cm}$ . 在  $\text{SiH}_4$  中掺入 1%  $\text{B}_2\text{H}_6$  所制得的 a-Si:H 膜, 其激活能  $E_a = 0.14 \text{ eV}$ ,  $p^+$  膜的电阻率  $\rho = 2.5 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ . 同单晶硅一样, 用掺杂法可使 a-Si:H 变成 n 型或 p 型, 使电导率变化约十个数量级.

#### 3. 有大的光电导率

在 a-Si:H 中, 由于大大地减少了缺陷态密度, 其结果是增大了光生载流子的复合寿命和光电导率, 已获得的电子复合寿命约为  $10 \mu\text{s}$ , 所获得的空穴扩散长度足以允许在  $1 \mu\text{m}$  的薄层内产生的光生空穴有效地被收集. 在 AMI 的光强下光电导率为  $(1.3-5.6) \times 10^{-4} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ .

#### 4. 费米能级可相对于带边移动

对这种 a-Si:H 材料, 由于大大地降低了缺陷态密度, 所以可用加外电场、掺杂及肖脱基位垒等方法改变费米能级的位置, 这有利于提高太阳能电池的开路电压  $V_{oc}$ , 对于 Pt-a-Si:H 肖脱基位垒型太阳电池,  $V_{oc}$  值已达  $865 \text{ mV}$ <sup>[5]</sup>.

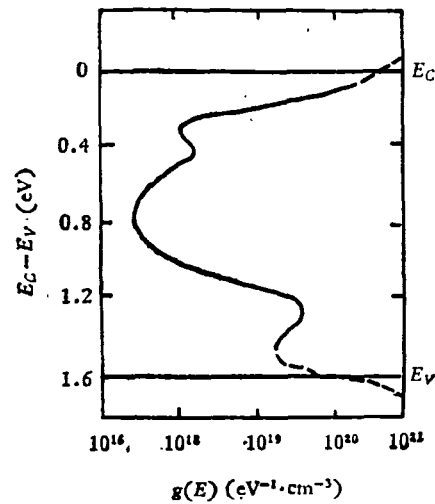


图 3  $g(E)$  同  $E$  的关系

辉光放电所获得的 a-Si:H, 它的优异特性并不完全是由于结构缺陷的缺少所造成的. 还应该看到它包含有  $10^{22}/\text{cm}^3$  数量级的氢原子 (约为 10—35% 的原子比), 这个数量级比在普通非晶态硅中缺陷态的最大值还大约 100 倍<sup>[4]</sup>,

因此氢除了补偿缺陷处的悬挂键外,还参与了改变 a-Si 的整个结构,所得的生成物不是元素非晶态硅,而是非晶态硅-氢二元合金。这种合金的  $E-g(E)$  曲线如图 3 所示,禁带中部的缺陷定域态已基本上不大起作用了。

#### 四、非晶态硅太阳能电池

太阳能电池就是根据半导体的光生伏特效应,直接将太阳光的辐射能转换为电能的一种器件。这种效应已在许多半导体材料中发现了,但直到 1954 年才首次作成了转换效率为 6% 的单晶硅太阳能电池。由于科学技术的不断发展,特别是空间科学的发展,急需轻便和长寿命的电源,因而太阳能电池的研究就受到了很大的重视。直到目前,已研究出了十几种不同的太阳能电池,但在技术上较成熟、性能上较稳定和转换效率较高的还算是单晶硅太阳能电池,它的转换效率已超过 15% (理论值约为 22%),它是目前人造卫星、宇宙飞船等方面最重要的电源。但由于单晶硅太阳能电池制造工艺复杂、造价十分昂贵,使太阳能在地面上广泛应用受到了严重地限制。人们对适合于地面应用的太

阳能电池的主要要求是:提高转换效率、提高生产率和降低成本,看来单晶硅太阳能电池要同时达到这三项要求是有一定困难的。因此这就要求人们进一步研究和探索制造太阳能电池的新材料和新工艺,以获得性能优良而价格低廉的太阳能电池。

就目前的情况看,用硅烷辉光放电所制得的 a-Si:H 合金,具有一系列电学和光学的优异特性,如合适的光学禁带宽度、大的光吸收系数、较大的非平衡少数载流子寿命和高的光电导率等,这对提高太阳能电池的转换效率是极其有益的,它使非晶态硅有望成为廉价太阳能电池的理想材料。1977 年美国 RCA 实验室已用这种材料制出了 Pt-a-Si:H 肖脱基位垒型的太阳能电池,转换效率已达 5.5%,而且估计了理论效率为 18%<sup>[5]</sup>。RCA 实验室所作的肖脱基位垒型太阳能电池,其衬底是用薄的不锈钢制成的,在不锈钢上面用 SiH<sub>4</sub> 的直流或射频辉光放电法沉积一层掺磷 (PH<sub>3</sub>) 的 a-Si:H 膜,再蒸发一层 50 Å 厚的肖脱基位垒金属 Pt,然后再蒸发厚度为 0.1 μm 的 Pd,最后再蒸发上 ZrO<sub>2</sub> (约 450 Å) 的抗反射覆盖层,这种太阳能电池的结构如图 4 所示。

表 1 各种类型的非晶态硅太阳能电池参数

类 型	结 构	$V_{OC}$ (mV)	$J_{sc}$ mA/cm <sup>2</sup>	FF	效率 (%)
异质结 p-I-n	SnO <sub>2</sub> (Sb) 衬底	273	6.0	0.28	0.5
	In-Se 氧化物衬底	430	10.0	0.28	1.2
	In-Se 氧化物衬底	575	10.5	0.40	2.4
肖脱基位垒	Pt, 前面照射	803	12.00	0.58	5.5
	Pt, 背面照射	604	3.8	0.38	1.1

表 2 硅太阳能电池的参数

材 料	结 构	$V_{OC}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	$\eta$ (%)AMI
单 晶	p <sup>+</sup> /n, n <sup>+</sup> /p(一般)	550—600	30—35	70—76	11—16
	n <sup>+</sup> /p(无反射)	600	36.0	75	18.0
	n <sup>+</sup> /p(带状单晶)	560	26.2	72	10.6
	Cr-Si 肖脱基结	550	24.0	67	8—10
	SnO <sub>2</sub> -Si 异质结	521	29.0	64	9.9
多 晶	n <sup>+</sup> /p, p <sup>+</sup> /n 薄膜	595	19.5	60	7.0
	SnO <sub>2</sub> -Si 异质结	463	26.0	60	7.2
非 晶	Pt-Si 肖脱基结	803	12.0	58	5.5

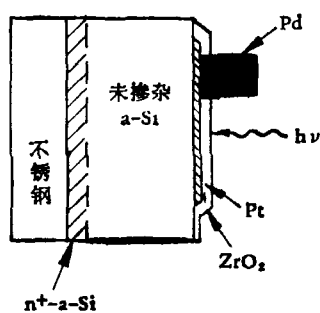


图4 肖脱基垒太阳能电池结构

这种肖脱基位垒型电池的特点是：(1)肖脱基位垒的金属功函数大，因此开路电压  $V_{oc}$  大；(2)这种结构的势垒电场强度很大，可以帮助光生载流子的扩散运动，以增大对光生载流子的收集，有利于提高转换效率；(3)由于在衬底和无掺杂的非晶态硅间有一很薄的  $n^+a\text{-Si:H}$  作欧姆接触，使串联电阻大大下降，从而可提高短路电流  $J_{sc}$  和填充因子 FF；(4)在无光照时，肖脱基二极管的  $I-V$  特性很接近于理想二极管的特性，势垒高度为 1.1 eV，使  $V_{oc}$  可达 865 mV；(5)表面有抗反射涂层，以防止 FF 和  $V_{oc}$  的下降。

非晶态硅太阳能电池除肖脱基势垒型外，还

有异质结和 p-I-n 结型，其性能见表 1<sup>[7]</sup>。

非晶态硅太阳能电池都是薄膜结构的，不需要单晶材料和严格的工艺过程，因此省原料、工艺简单，又可作成大面积，还可随衬底的形状而改变，以利于生产的连续化和自动化，这样就能大幅度地降低成本和提高生产率，这对于太阳能在地面上的广泛利用是极其有益的，它为广泛利用太阳能开辟了一个新的领域。

有关 c-Si 和 a-Si 太阳能电池性能的比较，见表 2<sup>[8]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] 白木靖寛, 応用物理, 46-5 (1977), 540;  
W. E. Spear, The Physics of Non-Crystalline Solids, Trans. Tech. Publications, (1977), 77;  
Science, 197-4306(1977), 851.
- [2] D. Adler, Electronics, 43-20(1970), 61.
- [3] N. F. Mott, E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford, (1971), 188—269.
- [4] H. Fritzsche, Solid-State Technology, 21-1(1978), 55.
- [5] D. E. Carlson et al., ECA. Rev., 38-2(1977), 211.
- [6] W. E. Spear, P. G. Le Comber, Solid-State Communications, 17-9(1975), 1193.
- [7] D. E. Carlson, IEEE Tran., ED-24(1977), 449.
- [8] 吉田学、福地顺, National Technical Report, 24-2(1978), 352.

## 同步辐射在固体物理研究中的应用

顾本源 范海福

(中国科学院物理研究所)

### 一、引 言

二十年前，人们对固体中的电子态就已经有较深的了解，但是只限于金属材料的费米能级附近的电子态和半导体材料中价带顶与导带底附近的电子态。其原因在于：与这些电子态相联系的光学跃迁过程所涉及到的光学频段是红外光、可见光和紫外光，而这些频段的光源制作与探测技术又比较成熟。随着对固体光学性

质研究的深入，要获得固体中价带深处和原子的核心能级的资料，就必须扩展到真空紫外频段。在这个频段上，经典的放电管发出的真空紫外光强度较弱，并且阴极溅射造成很厉害的污染，制作工艺也较复杂，所以这种光源显然不够好。电子同步加速器发出的辐射 (Synchrotron Radiation 简称同步辐射) 具有强度高、频谱范围宽 (从红外区域直至硬 X 射线)，可以连续地调节改变输出频段以及其它特点 (见本文第二节)，因此同步辐射源成为研究固体性质的强有