



制备太阳能电池用非晶态硅膜的一种新工艺

新能源的探索是一项世界性的研究课题,其中太阳能特别是太阳能电池的研制和应用又是重要领域之一。太阳能电池是将太阳能转变成电能的装置,最初只应用于空间和航天工程,随着工艺技术的改进和生产量的增加,目前虽然在航标灯、自控仪、电视差转机、铁路讯号灯、收音机和手表等方面有所应用,但仍不普遍,主要原因是太阳能电池基片为单晶硅,材料纯度高,工艺技术复杂,因而造价昂贵,限制了广泛应用。新能源工作者以降低太阳能电池造价为目的,开展了多晶硅、非晶态硅和简化工艺过程的研究,有一定进展,但不显著。

非晶态硅膜的制备一直沿用硅烷(SiH_4)的感应法和电容法,并制得了第一个非晶态硅太阳能电池,但效率低,只有5%,不稳定,光照前后电导率降低大约五个数量级。因非晶态硅存在某些悬空键,能隙中就有一个悬空能级,硅烷中的氢与膜中的硅生成 Si-H 键和反 Si-H 键,并分别进入下能带和上能带,使硅的悬空能级消失,氢多的地方还生成 H-H 键,当加热时,这些氢很容易从硅膜上跑掉。

加拿大西昂大略大学唐博贤教授等和香港中文大学合作^[1],于真空中在玻璃衬底上蒸发硅粉,制备了非晶态硅膜,尔后用 θ -收缩等离子体源加氢获得成功,得到了对热、光、潮湿气体及空气中其他污染具有高稳定性的光敏非晶态硅膜,膜厚 6000 \AA ,蒸发速率 $2-5$

$\text{\AA}/\text{秒}$,氢气高强粒子束流的能量可在 $25\text{eV}-20\text{keV}$ 范围内任意选择,焦点电流强度高达 $100\text{A}/\text{cm}^2$,氢束流轰击硅膜 1ms 所得样品其暗电导率 σ_D 为 $10^{-7}/\Omega\cdot\text{cm}$,白光照射的光电导率 σ_P 为 $10^{-5}/\Omega\cdot\text{cm}$,使用脉冲光源 σ_P 高达 $750\sigma_D$ 。该膜用等离子体处理之前先低温退火,驱除吸附于微孔及样品表面的杂质气体。成品膜用氮气干燥后可得到重复性很好的光电导率,作者采用光强为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的白光,对样品进行周期变化的照射,每半小时测一个点,隔1小时照射1小时,共10小时以上,得到非常重复的矩形光电导率曲线($\sigma_P=10^{-5}/\Omega\cdot\text{cm}$)。他们还曾在亚热带环境对样品作了六个月的实地试验,结果证明用这种硅膜制成的太阳能电池性能稳定并具有较高的光电转换效率,工艺简便降低了造价,因此,对经济有效地大规模生产硅太阳能电池具有相当的参考价值。

但膜生成后加氢的作用机理还不很清楚,因此,对膜的加氢效应和结构差异引起的变异效应还需进一步探讨。

(西藏自治区科学技术委员会太阳能研究所 冯树祥)

参 考 文 献

- [1] B. Y. Tong, P. K. John, S. K. Wong and K. P. Chik, *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1981), 789.



LiF 晶体色心的形成和色心激光振荡

王 联 治 黄 振 辉

(中国科学院物理研究所) (中国科学院地质研究所)

1981年1月19日收到

一、引 言

LiF 是具有岩盐结构的立方晶体, F 心是其中最简单的一种色心,它是对称的六个 Li 离子共同占有一个电子形成的。当两个 F 心沿晶

胞对角线排列结合在一起时,就形成 F_2 心^[1]。LiF 晶体中 F_2 心在室温时比较稳定,获得高密度的 F_2 心是建立 F_2 和 F_2^+ 色心激光振荡的重要条件;与此同时,要设法消除 F 心的高聚集色心 F_3, F_4, F_2^-, F_3^- 等,因为它们会吸收 F_2^+ 心发射的荧光而影响激光振荡。LiF 晶体的 F_2 心和

F_2^+ 心吸收带在 0.532 微米附近有一部分重叠。因此, 研究这些色心在室温的形成过程和稳定性以及用调 Q Nd:YAG 激光器二次谐波 0.532 微米作泵光源, 去研究它们的激光振荡特性是有意义的。

二、 γ 射线辐照 LiF 晶体产生色心的过程

Co^{60} 的 γ 射线, 辐照 LiF 晶体产生色心的过程是比较复杂的。采用光学加工后的多块 LiF 晶体, 经 γ 射线不同剂量辐照后, 产生的色心有很大的差异。未用 γ 射线辐照的 LiF 晶体是无色透明体, 在可见光到红外光范围都具有很高的透过率 [图 1(a)]。随着 γ 射线辐照剂量的增加, 晶体的颜色和特征吸收曲线都有很大的不同。当 γ 射线达到 10^5 伦琴时, 晶体呈淡黄色, 产生明显的三个吸收带, 其中 4500 埃对应的吸收带是 F_2 心产生的; 6400 埃对应的吸收带是 F_2^+ 心产生的; 9600 埃对应的吸收带是 F_2^- 心产生的 [图 1(b)]。随着 γ 射线剂量进一步增加, 这些吸收带也在变化, 说明色心在变化。晶体也随剂量增加变为深黄, 而当剂量达到 $\sim 10^8$ 伦琴时, 晶体颜色变为褐色。但当 γ 射线剂量达到 10^7 伦琴时 F_2^- 心消失, 但剂量增大到 10^8 伦琴时, 不仅 F_2^- 色心再度出现, 而且在 F_2^- 色心吸收带 9600 埃峰值的短波侧即在 8100 埃附近出现一个小吸收峰; 在 F_2 心吸收带处呈现一个宽阔的强吸收区, 其范围在 4000 埃到 6100 埃, 可是没有呈现 F_2^+ 心特征吸收带。以上现象正如图 1(a) 和 (b) 所示。

这里值得提出的是为什么用 γ 射线产生 LiF 晶体的色心时, 当剂量从 10^5 伦琴加到 10^7 伦琴后 F_2^- 心吸收带会一度消失, 但剂量增加到 10^8 伦琴时 F_2^- 吸收带又会出现? 我们从实验中获得的这些吸收带是对应着晶体色心在发生变化。例如 8100 埃附近的小吸收峰, 可能是在大剂量 γ 射线 10^8 伦琴辐照后产生了高聚集色心 F_3, F_4 等。图 1 中 10^7 伦琴辐照剂量产生的吸收带中心波长为 4500 埃, 对应着产生了大量的

物理

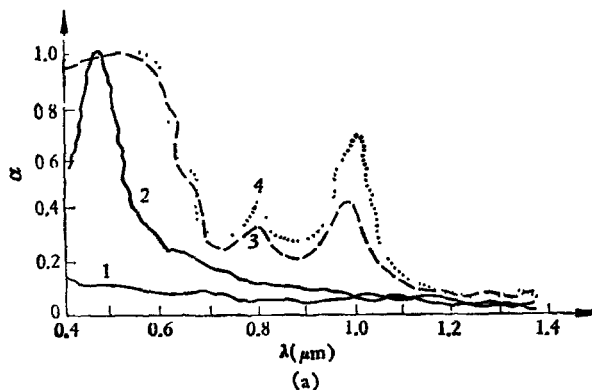


图 1 (a) LiF 晶体尺寸是 $3 \times 10 \times 10 \text{mm}^3$, $\alpha = 1 - T$, T 是透过率, 不同 γ 射线辐照后 LiF 晶体吸收曲线: 1 是未经辐照; 2 是 2×10^7 伦琴; 3 是 10^8 伦琴; 4 是 5×10^8 伦琴

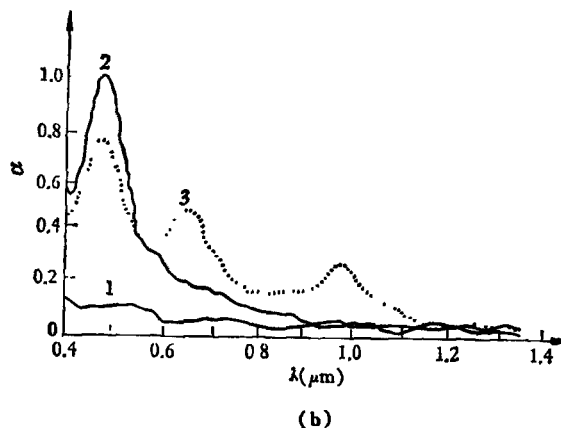


图 1 (b) 曲线 1 是 LiF 晶体经 10^5 伦琴辐照后吸收曲线; 2 是 10^7 伦琴; 3 是 10^8 伦琴

F_2 心, 吸收带比较光滑干净, 说明没有其它色心大量出现。从这些吸收带可以看出, γ 射线剂量为 10^7 伦琴辐照 LiF 晶体产生的 F_2 心密度最大, 其它色心最少, 适合于做色心激光器, 这已被实验所证实。

前面提出的那个问题, 目前在理论研究上还远远不够, 也不十分清楚。在实验研究上是处于筛选状态, 采用大量实验数据进行比较, 从而寻找出一个适合的产生色心的方法。定性的解释认为, LiF 晶体在 γ 射线作用过程中会不断形成 F 和 F^- 心; 同时 F 心在 γ 射线作用下会被离化为 F^+ 心。在辐照过程中 F^+ , F 和 F^- 心都处于动态状况, F^+ 心与 F 心聚集形成 F_2^+ 心; 易

动的 F^+ 心从 F^- 心取得电子 e^- 形成稳定的 F_2 心. 这个动态过程因大量 F 和 F^- 心的出现从而形成大量的 F_2 心. 但其中也伴随会产生 F_2^- 心和聚集为 F_3, F_4 等色心. 由于 F_2^- 心在适当大剂量 γ 射线作用下会失去一个电子变为 F_2 心, 因此当 γ 射线剂量为 10^7 伦琴时, LiF 晶体中就只剩下 F_2 心, 表征的吸收谱见图 1(a) 和 (b). 当 γ 射线剂量太大时, 达到 10^8 伦琴以上会使高聚集色心 $F_3, F_4 \dots$ 增加, 也会使 F_2^- 心增加. 这是在剂量过大的 γ 射线作用下产生过多的高聚集色心的结果.

三、紫外光辐照对 LiF 晶体中色心的影响

在 LiF 晶体中, 用 γ 射线产生 F_2 心后, 我们再用汞灯滤去红光和可见光之后, 将 365 毫微米附近的紫外光聚集在 LiF 晶体上辐照, 发现经 10^8 伦琴剂量辐照后的 LiF 晶体 F_2^- 心吸收带明显下降, 但对 8100 埃吸收带和 4000—6100 埃宽阔的强吸收带没有明显的影响. 而对 10^7 伦琴剂量辐照后的 LiF 晶体, F_2 心吸收带有明显下降. 汞灯紫外光辐照 LiF 晶体后, 色心吸收谱的变化与辐照前的吸收谱如图 2 所示. 我们用的汞灯是 50 瓦, 滤波后用石英柱面镜聚焦成一个矩形光斑, 辐照时间为 1—2 小时.

图 2 中 F_2^- 吸收带明显下降, 其原因主要是紫外光可以消除它, 但看来 F_2^- 心在紫外光作用下并未变为 F_2^+ 心, 可能变为 F_2 心. F_2 心吸收带明显地下降是因为它被离化为 F_2^+ 心. 图 2 中的曲线 2 在 6400 埃附近出现一个吸收峰就是 F_2^+ 心的. 由于汞灯滤波及其辐射剂量不易控制准确, 若选择 N_2 激光器或准分子激光器的紫外光束, 从定量上进行测量则意义更大. 因为在紫外光辐照过程中, 如条件选择不当, 有可能严重地分解 F_2^+ 心, 分解后的色心有一部分可能移入晶体缺陷.

大家知道, 对于 II 型 F 心, 如 KCl:Na 晶体中的 $F_B(II)$ 心, 紫外光作为离化光束, 在适当条件下能使 I 型 F 心恢复为 II 型 F 心. II 型 F

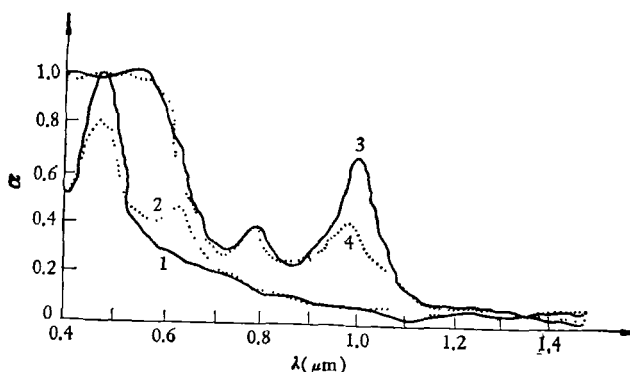


图 2 曲线 1 是 LiF 晶体经 10^7 伦琴剂量 γ 射线辐照后 F_2^- 心吸收带; 2 是 10^7 伦琴辐照后又用汞灯紫外光辐照 2 小时; 3 是 5×10^8 伦琴辐照; 4 是 5×10^8 伦琴辐照后又用汞灯紫外光辐照 2 小时 ($\alpha = 1 - T, T$ 是透过率).

心才能产生激光振荡, 但经过长期运转后 II 型 F 心会逐渐转变为 I 型 F 心. 这是一个可逆的转换过程, 故能多次循环而不损害晶体的色心寿命和密度. 现在采用这种工艺^[2], 已能使 $F_A(II)$ 和 $F_B(II)$ 色心激光器在液氮温度条件下长时间运转. 对于 F_2^+ 心能否达到类似的效果, 需要进一步研究解决.

四、激光泵浦 LiF 晶体色心的演变和激光振荡特性

在卤化碱晶体 LiF 等色心基质中, 尽管色心的寿命和吸收带宽度与温度有关, 但相对量子效率与温度无关, 一般只要色心密度达到 10^{16} /厘米³ 就能产生激光振荡; 同时卤化碱晶体承受功率密度也很大, 可达 2 千兆瓦/厘米². 因此, 研究 LiF 晶体色心激光器首先要注意地是色心的光稳定性和热稳定性. 如果在室温条件下光稳定性和热稳定性较好, 那么获得室温运转而又有较低阈值和较高效率的色心激光器, 原则上是不困难的.

实验表明用 10^7 伦琴剂量的 γ 射线辐照的 LiF 晶体, 产生的 F_2 心密度可达 $\sim 10^{17}$ /厘米³^[1]. 从图 1 可知吸收带比较光滑, 基本上不存在 F_2^- 心. 我们用图 3 的实验装置研究了 γ 射线剂量为 10^7 伦琴辐照 LiF 晶体着色后, F_2 和 F_2^+ 心

激光振荡的情况。实验装置与文献 [3] 类似, 不同之处是加进了一束 He-Ne 激光作为探测 F_2^+ 心演变为 F_2^+ 心的光源。当调 Q YAG 激光器二次谐波 0.53 微米激光束聚焦后激发 F_2^+ 心时, 获得中心波长为 6900 埃的宽带激光振荡, 带宽是 6600—7300 埃。当泵浦激光功率为 150 千瓦, 获得 F_2^+ 心激光输出为 $\sim 3 \times 10^3$ 瓦, 脉宽为 6.5 毫微秒, 光束发散度为 1.5 毫弧度。泵浦能量转换为色心激光能量的效率为 2.3%。

室温条件下 LiF 晶体 F_2^+ 心激光振荡稳定性较差, 用每秒重复率为一次的泵浦激光, 最多可以工作百余次。在 F_2^+ 心激光振荡减少和消失过程中, LiF 的颜色由黄色转变为绿色, 这种绿色随着泵浦次数增加而变深。这是 0.53 微米波长光子使 F_2^+ 心失去一个电子而离化为 F_2^+ 心的结果。离化机理类似于两步光电离: $F_2^+ + h\nu \rightarrow F_2^{*+} + h\nu \rightarrow F_2^+ + e^-$ 。

并不是当 F_2^+ 心激光振荡停止后, 立即发生 F_2^+ 心激光振荡。只有当 F_2^+ 心密度聚集到 10^{16} /厘米³ 以上时, 才会出现 F_2^+ 心激光振荡。当激励 LiF 晶体 250 次以上时, F_2^+ 心才开始激光振荡。我们的实验证明, 激励 250 次以上时 F_2^+ 心才大量出现, 这时 He-Ne 激光透过率开始接近于零 (见图 4)。

我们在实验中获得的 F_2^+ 心激光振荡中心波长为 0.92 微米, 峰值功率为 1.5×10^4 瓦, 脉宽为 7 毫微秒。泵浦光 0.53 微米起两个作用: 首先它被 F_2^+ 心吸收, 激励 F_2^+ 心产生激光, 同时又类似于两步光电离, 使 F_2^+ 心离化为 F_2^+ 心; 其次泵浦光束 0.53 微米激光处于 F_2^+ 心吸收带内, 它能激励 F_2^+ 心产生激光。LiF 晶体 F_2^+ 心寿命有 10 余小时, 但在我们的实验中 F_2^+ 心的激光振荡寿命比它短, 主要原因是 F_2^+ 心被泵浦光漂白。引起漂白的原因可能是 F_2^+ 心被激光

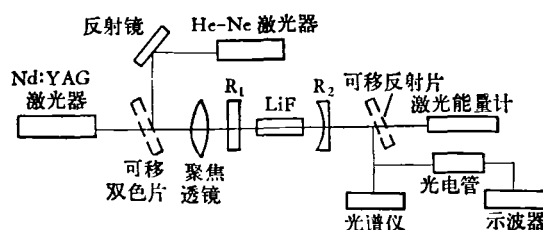


图 3 实验装置

逐渐分解。分解后的 F_2^+ 心最终将移动到晶体的缺陷上, 再也不能恢复成 F_2^+ 心。现在人们认为泵浦光电矢量与 F_2^+ 心的 $2p\sigma_u$ 和 $2p\pi_u$ 态正交, 漂白效应可以消除^[4], 但在实验上并未完全解决。

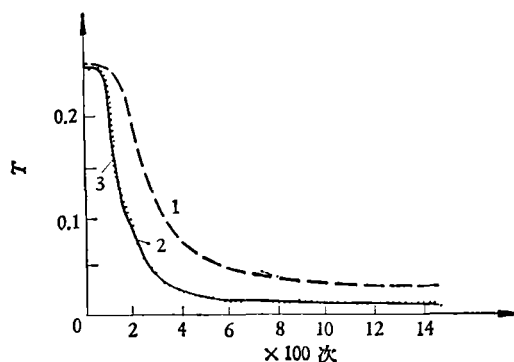


图 4 泵浦激光 0.53 微米激励 LiF 晶体时, He-Ne 激光 0.632 微米透过率 T 随次数增加的变化曲线 (1 是泵浦功率 100 千瓦; 2 是 150 千瓦; 3 是 200 千瓦)

作者对张志三先生的指导和中国科学院物理研究所工厂水晶组、北京玻璃研究所加工样品表示感谢!

参 考 文 献

- [1] J. H. Schulman and W. D. Compton, Color Centers in Solids, Pergamon Press, New York, (1962), 56.
- [2] G. Litfin et al., *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 381; K. R. German, *Appl. Opt.*, **18**(1979), 2348.
- [3] 王联治、黄振辉等, *激光*, **8**-4(1981), 25
- [4] L. F. Mollenauer et al., *Opt. Lett.*, **4**(1979), 247.