光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023112701

常见点缺陷对硅光电池响应特性的影响

杨映红，张蓉竹*

（四川大学 电子信息学院，成都 610065）

摘　要： 研究了硅光电池中常见点缺陷对器件在激光辐照下的响应特性的影响。根据第一性原理建立了晶胞模型，比较了空位缺陷以及含 Fe，Cu 杂质状态下硅材料的态密度图，在此基础上分析了常见点缺陷对硅光电池响应特性的影响。由于半导体材料对温度敏感，当光电池受激光辐照而出现温度变化时，其光电响应输出特性会发生变化。从光伏器件的光生电动势原理出发，根据响应输出模型以及一维热传导方程，计算了 1 064 nm 激光辐照下，空位和金属杂质两种本征点缺陷对光电池响应特性的影响规律。结果表明：空位和金属杂质两种缺陷都能够改变硅材料的能带结构和响应特性。当激光辐照波长为 1 064 nm，功率密度为 4×10^5 W/cm^2 时，其中间隙原子为 Fe 时对材料的电子结构和光学性质的影响最大。此时材料吸收系数高达 23 952 cm^{-1}，且量子效率值最大，导致光电池响应最为强烈，输出电压最小。

关键词： 硅光电池；光电响应；空位缺陷；金属杂质；第一性原理

中图分类号： TM914　**文章编号：** 1001－5868(2024)02－0200－06

Effect of Common Point Defects in Silicon Cells on Device Response Characteristics

YANG Yinghong，ZHANG Rongzhu

（College of Electronics and Information Engineering，Sichuan University，Chengdu 610065，CHN）

Abstract： In this study，we investigated the effect of common point defects in silicon photocells on the response characteristics of devices under laser irradiation. We established a crystal cell model based on the first principles，compared the density of state values of silicon materials with Fe and Cu impurities，and analyzed the influence of common point defects on the response characteristics of silicon photocells. When the temperature of a photovoltaic cell changes after exposure to laser irradiation，its photoelectric response output characteristics alter owing to the sensitivity of a semiconductor material to temperature. Based on the principle of the light-generated electromotive force of a photovoltaic device，the response output model and one-dimensional thermal conduction equation were used to calculate the vacancy and impurity response characteristics under 1 064 nm laser irradiation. The results showed that both vacancies and metal impurities could change the band structure and response characteristics of silicon materials. Under a laser irradiation wavelength of 1 064 nm，the irradiation time was 1 μs，and power density was 4×10^5 W/cm^2，where the gap atoms had the most dominant effects on the electronic structure and optical properties of the material. At this time，the absorption coefficient of the material was as high as 23 952 cm^{-1}，and the quantum efficiency value was the largest，resulting in the strongest cell response and minimum output voltage.

Key words： silicon photocell；photoelectric response；vacancy defects；metal impurities；first principles

收稿日期：2023－11－27.

* **通信作者：**张蓉竹

0　引言

硅光电池因其性能稳定和工艺成熟，被广泛应用于航天和应急通信等领域作为能源供给器件[1]。在硅材料中，空位是一种常见的点缺陷。在硅光电池的制备过程中，铁(Fe)和铜(Cu)都是相对容易混入的金属杂质。这些空位和金属杂质会引入额外的电子态和空穴态到硅中，从而改变其带隙，影响材料质量和器件性能[2-3]。

2000 年裴珉等[4]的研究表明，单空位体系形成能最低。在 2007 年，Dannefaer 等[5]发现高温退火会导致硅中单空位浓度降低，双空位浓度增加。2011 年，Lee 等[6]发现单晶硅电导率与空位浓度呈幂律反比关系。2014 年，姜婷婷[7]研究发现几种金属玷污后，晶界的能级均向深能级分布，态密度有不同程度的增大。其中，Fe 杂质对晶界复合活性的影响最为显著，其态密度最高，而 Cu 的影响相对较小。2019 年，毛亦尘等[8]研究表明，硅晶体的热导率随着两种点缺陷的浓度增加而逐渐减小，而且受到间隙原子的影响更为显著。另外，李世民等[9]发现，当辐射强度增加时，太阳电池的温度会随之上升，这将导致输出功率和转换效率下降。李盛喆和李巍等[10-11]使用波长为 1 064 nm 的近红外激光照射硅光电池，发现随着光强的增加，若不考虑温度的影响，电池的开路电压会增加并趋于饱和。

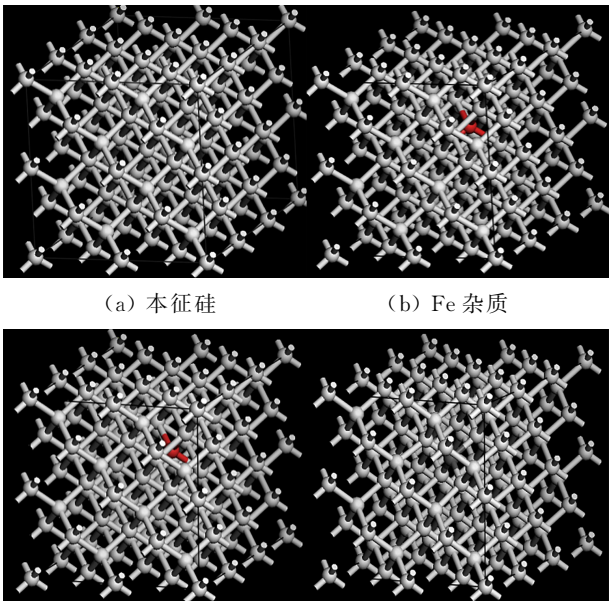
虽然已经有很多关于点缺陷的研究，但主要集中在缺陷的性质和对材料特性的影响，以及激光对硅光电池响应输出的干扰，直接针对点缺陷对硅光电池响应特性影响的研究尚不充分。本文旨在研究硅光电池中常见的点缺陷对其响应特性的影响。由于空位和金属杂质等点缺陷会对能级分布产生影响，本文利用第一性原理和光电响应理论模型，对各类缺陷对能带结构及激光辐照下硅光电池的响应特性的影响进行了深入分析。

1　模型建立与分析

因为 Materials Studio 只能计算较小晶胞，无法对宏观整体硅进行仿真，由此本文将模型设置为周期性边界来模拟。

1.1　点缺陷下的 Si 模型

为了研究不同点缺陷对硅光电池的响应特性的影响，需要从微观结构入手，采用向 Si 超晶胞中引入杂质原子的方法来建立模型并进行计算分析。硅的晶体结构属于金刚石型，其晶格常数在 20 ℃下为 0.543 087 nm，空间群为 227FD-3M。根据硅的晶体特性，建立了一个包含 96 个 Si 原子的 2×2×3 超晶胞模型，并分别采用空位和四面体间隙原子来构建缺陷模型，如图 1 所示，其中浅色原子代表 Si 原子，红色原子代表杂质原子，灰色原子代表空位。



(a) 本征硅　(b) Fe 杂质　(c) Cu 杂质　(d) 空位缺陷

图 1　含点缺陷的硅晶胞模型

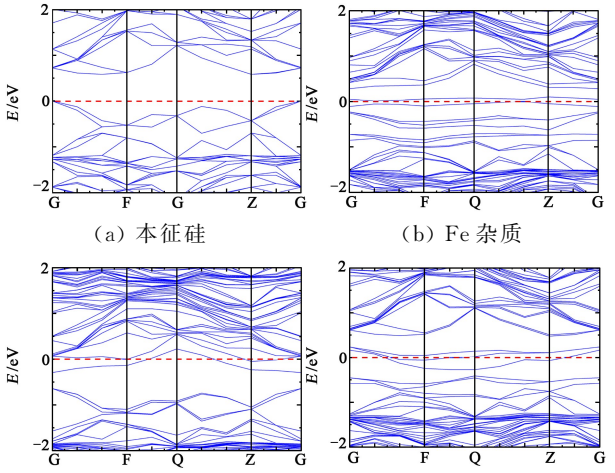
晶胞模型构建完成后，首先需要对体系进行几何结构优化。基于第一性原理，采用 Materials Studio 材料计算软件中的 CASTEP[12] 模块对两种点缺陷影响下的硅晶胞进行优化和计算。本文使用了广义梯度近似(GGA)中的 PBE[13] 泛函来描述交换关联势相互作用。平面波截断能设置为 480 eV，布里渊区中 k 点网格设为 2×2×2。为了确保体系能量能够精确收敛，本文将自洽场的收敛精度设置为 1.0×10^{-6} eV/atom，并将原子间最大相互作用力、原子最大位移以及晶体最大内应力分别设为 0.003 eV/nm，0.000 1 nm 和 0.05 GPa。

1.2　电子结构

1.2.1　能带结构

首先，根据上述参数，我们计算了 Si 材料在存在空位和金属杂质(Cu 和 Fe)的情况下的能带变化情况，具体结果如图 2 所示。为了便于描述和分析，主要关注能量区间 −2～2 eV 的能带结构，并将费米能级定义为 0，并用红色虚线在图中进行标注。此外，图中的黑色粗实线位置对应于布里渊区的高对称点，横坐标表示 k 点路径为 G-F-Q-Z-G。根据

图 2(a)所示，本征硅是间接带隙材料，其带隙为 0.583 eV，但由于 LDA/GGA 交换关联泛函的局限性，带隙值可能被低估。在图 2(b)中，当 Fe 杂质占据四面体间隙位时，能带图显示 Fe 杂质的混入使导带下移，且杂质能级分布在费米能级两侧，导致材料带隙减小为 0.010 eV。在图 2(c)中，Cu 杂质引入的杂质能级主要出现在费米能级附近，当 Cu 杂质占据四面体间隙位时，杂质能级穿过费米能级，导致材料带隙消失。此外，图 2(d)显示空位缺陷也会使材料带隙消失。



(a) 本征硅 (b) Fe 杂质

(c) Cu 杂质 (d) 空位缺陷

图 2 本征硅、金属杂质和空位在四面体间隙位时和空位缺陷对 Si 材料能带结构的影响

1.2.2 态密度

图 3 显示了 Si 材料在不同点缺陷情况下的态密度图。可以看出，两种杂质(Cu 和 Fe)的混入以及空位缺陷都导致硅材料的态密度整体向低能方向移动。其中，Cu 杂质带来的偏移量明显大于 Fe 杂质和空位缺陷带来的偏移量。此外，杂质混入主要使费米能级附近的态密度增大，表明该区域的能级数明显增多。另外，Fe 杂质占据四面体间隙位时产生的态密度向低能方向的偏移量相对较大。在 −1～1 eV 能量区间内，硅的态密度极小值约为 0.484。然而，当存在 Fe 杂质占据四面体间隙位时，极小值约为 6.65；当存在 Cu 杂质占据四面体间隙位时，极小值约为 1.2。此外，当存在空位缺陷时，态密度在 0.15 eV 处出现新的态密度峰，表明该能量附近的能带变宽。

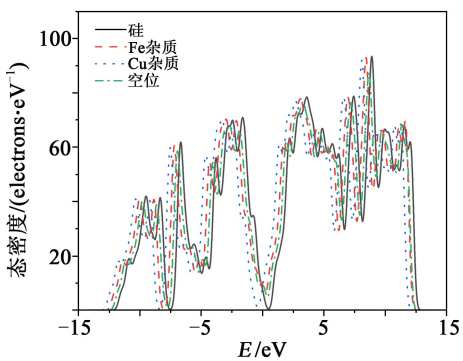


图 3 Si 材料受 Fe 杂质、Cu 杂质以及空位缺陷影响时的态密度

2 硅光电池的响应特性分析

2.1 量子效率

量子效率[14]是半导体光电探测器的重要指标，定义为：

$$\eta=(1-R_f)\cdot e^{-\alpha\cdot h}\cdot(1-e^{-\alpha\cdot H}) \tag{1}$$

式中，R_f 为表面反射率，h 为前端接触层厚度，H 为吸收层厚度。由于界面折射率不同，部分光线会发生反射，而反射率 R_f 与界面折射率 n 及吸收层消光系数 κ 有关。因此，R_f 可表示为如下形式：

$$R_f=\frac{(1-n)^2+\kappa^2}{(1+n)^2+\kappa^2} \tag{2}$$

根据图 4 所示，可以了解到空位和金属杂质对硅材料的能带结构产生影响，进而改变了材料的光学性质。具体来说，图 4 展示了在点缺陷的影响下，硅材料的吸收谱线发生变化。存在空位缺陷和金属杂质缺陷都会增强硅材料在可见光和红外波段的吸收，并使吸收极限向长波方向移动。在光谱范围(波长大于 1 100 nm)之外，图 4 显示了 Fe 的吸收系数 Q 在四面体间隙缺陷对吸收系数的影响相对明显。在 1 607 nm 处，本征硅理论上不产生响应，由于材料带隙减小为 0.010 eV，出现了新的吸收峰，峰值约为 40 867.26 cm^{-1}。比较相同浓度的空位与四面体间隙缺陷 Fe 和 Cu，可以发现 Fe 的四面体间隙缺陷对硅材料的吸收系数影响最大。

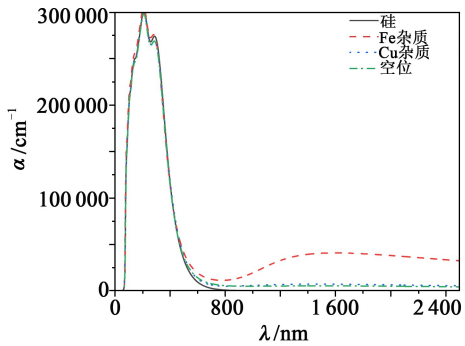


图 4 硅材料受到 Fe 杂质、Cu 杂质以及空位缺陷影响后的吸收系数

图 5 显示了三种点缺陷对 Si 材料折射率的影响。可以看出，空位缺陷改变了硅材料在可见光和红外波段内的折射率变化趋势，使其随着波长的增大而呈现先减小后缓慢增大的趋势。在响应带外的波段范围，空位缺陷、金属杂质缺陷影响下的折射率均大于本征状态。另外，图 5 还显示了 Fe 杂质占据四面体间隙位后在 1 132 nm 处带来的折射率约为 2.533，随着波长增大折射率快速上升。因此，可以推断出 Fe 杂质的受四面体间隙位会对 Si 材料电子结构和光学性质带来明显影响。

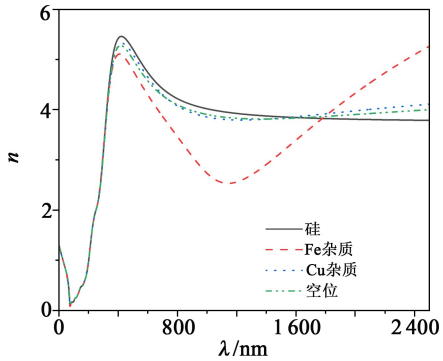


图 5　硅材料受到 Fe 杂质、Cu 杂质以及空位缺陷影响后的折射率

从图 6 可以看出，硅材料的量子效率与吸收谱的变化规律相似，当吸收系数增加时，材料的量子效率 η 也会相应提高。当 Fe 杂质占据四面体间隙位时，硅材料在红外波段出现了明显的量子效率增大现象，特别是在 1 393 nm 处达到峰值 0.24。理论上，对于波长在 1 100 nm 以上的入射光，本征硅是没有响应的。

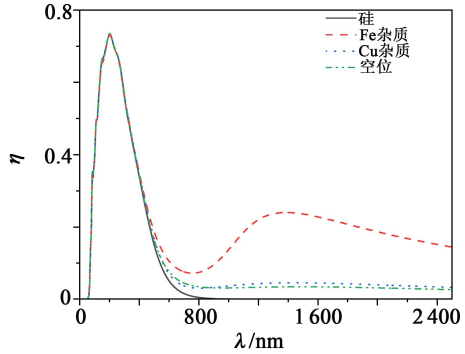


图 6　硅材料受到 Fe 杂质、Cu 杂质以及空位缺陷影响后的量子效率

理论上，本征硅的响应极限约为 1 100 nm。然而，从前文分析可知，空位和自间隙原子这两种本征点缺陷的存在会显著改变硅材料的能带结构和响应带外的光学性质。因此，本文选择 1 064 nm 激光来比较不同类型缺陷对硅光电池响应特性的影响。首先，我们整理了计算所得的吸收系数 α 和量子效率 η，具体如表 1 所示。

表 1　含空位缺陷以及 Fe，Cu 杂质下 Si 材料的量子效率和吸收系数

参数	Si	Fe 杂质	Cu 杂质	空位
α/cm^{-1}	68	23 952	6 214	5 057
η	4.40×10^{-4}	0.169	0.039 48	0.032 1

光电池的结构是大面积的 p-n 结。入射光从 p 区表面入射，根据半导体能带理论，这会在 p-n 结附近产生电子-空穴对并使它们向材料内部扩散。在内建电场的作用下，空穴会移向 p 区，而电子会移向 n 区。这样，p-n 两端就会建立起稳定的电势差，即所谓的光生电压。光生电压[15]的表达式为：

$$V_0=\frac{k_\mathrm{B}T}{e}\ln\left[\frac{(p_\mathrm{n}+p_\mathrm{p})\sqrt{\frac{D_\mathrm{p}}{\tau_\mathrm{p}}}+n_\mathrm{n}\sqrt{\frac{D_\mathrm{n}}{\tau_\mathrm{n}}}+2q-A}{2p_\mathrm{n}\left(\sqrt{\frac{D_\mathrm{p}}{\tau_\mathrm{p}}}+\frac{q}{p_\mathrm{p}}\right)}\right] \tag{3}$$

式中，辐照在探测器表面的光电子密度：$q=\eta(1-R)P\lambda/hc$，T 为半导体表面温度，k_B 为玻尔兹曼常数，η 是量子效率，R 是反射系数，P 是入射光功率密度，c 为真空光速，λ 为入射光波长，D_n 为电子扩散系数，D_p 为空穴扩散系数，τ_p 和 τ_n 是电子寿命和空穴寿命。由公式(3)可看出光电池光生电压与入射光功率、器件温度密切相关。

光生电压与器件温度 T 有关，这一点可以从公式(3)中看出。当激光辐照器件表面时，器件会吸收大量的激光能量，从而导致器件温度升高。通常，器件的初始温度和边界温度被设定为 300 K，而热传导方程为：

$$\rho c\frac{\partial T(z,t)}{\partial t}=K\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2}+Q \tag{4}$$

式中，K 为热导率，ρ 为材料密度，c 为材料比热容，T 为温度，t 为时间，z 为材料深度。其中激光在材料内部单位体积内产生的热 Q 可表示为：

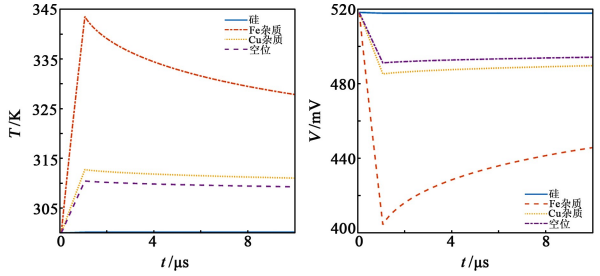
$$Q=(1-R)\alpha I(t)\exp(-\alpha z) \tag{5}$$

式中，R 为材料反射率，α 为吸收系数。

2.2　硅光电池的响应

图 7 为 1 064 nm 波长，辐照时间 1 μs，功率密度为 $P=4\times10^5$ W/cm^2 的脉冲激光作用下三种点缺陷对硅光电池的表面温升以及光生电压的影响。由图 7(a)可以看出，由于此时本征硅的量子效率和

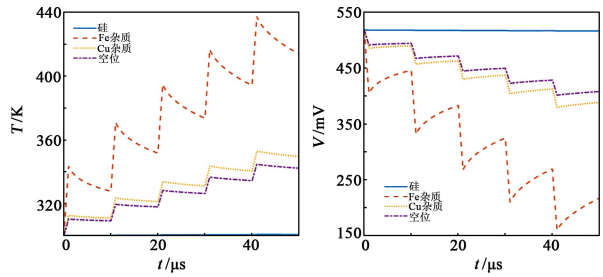
吸收系数很小，但存在点缺陷后硅材料在此波长下的温升明显增加。当脉冲结束时，器件材料为本征硅时，表面温度为 300.1 K；当 Fe 杂质存在时，器件温度为 343.5 K；当 Cu 杂质存在时，器件温度为 312.7 K；当空位缺陷存在时，器件温度为 310.4 K。由图 7(b)所示当激光辐照结束时，器件材料为本征硅时，光生电压为 517.9 mV；当 Fe 杂质存在时，光生电压为 404.4 mV；当 Cu 杂质存在时，光生电压为 485.2 mV；当空位缺陷存在时，光生电压为 491.2 mV。



(a) 器件中心温度 (b) 开路电压

图 7 脉冲激光辐照下硅光电池受到点缺陷影响下器件中心温度和开路电压随时间的变化曲线

图 8 显示了在重频激光辐照下，器件表面温升以及光生电压随时间的变化。脉冲时间为 1 μs，间隔时间为 9 μs。当器件材料为本征硅时，表面温度为 300.7 K；当存在 Fe 杂质时，器件温度为 437.3 K；当存在 Cu 杂质时，器件温度为 353 K；当存在空位缺陷时，器件温度为 344.7 K。如图 8(b)所示，当五个脉冲激光累积辐照结束，器件材料为本征硅时，光生电压为 516.4 mV；当存在 Fe 杂质时，光生电压为 159.8 mV；当存在 Cu 杂质时，光生电压为 379.3 mV；当存在空位缺陷时，光生电压为 401.3 mV。由此可见，在不同点缺陷下，吸收系数越大，辐照结束时器件的温升越快，器件表面温度越高。而量子效率对器件响应输出的影响较小。



(a) 器件中心温度 (b) 开路电压

图 8 重频激光辐照下硅光电池受到点缺陷影响下器件中心温度和开路电压随时间的变化曲线

3 结论

根据第一性原理，本文建立了硅晶胞模型，针对硅光电池中常见的三种点缺陷——空位和金属杂质(分别对应 Cu 和 Fe)进行了研究。分析了不同类型的缺陷对硅材料能级结构的影响，并在保证温度未对器件造成热损伤的前提下，具体计算了 1 064 nm 这种典型激光辐照下硅光电池的响应输出特性。比较了不同缺陷类型对实际输出的影响。结果显示，空位缺陷和金属杂质都会在禁带中引入缺陷能级，从而改变硅材料的能级结构，进而影响其光学性质。在不同类型缺陷的影响下，硅光电池的输出电压会有不同程度的降低。当杂质原子为 Fe 杂质时，材料的费米能级进入导带，导致导带下移，材料带隙减小为 0.010 eV。电子结构影响材料光学性质，导致吸收系数高达 23 952 cm^{-1}，量子效率增大为 0.169。当激光辐照时间为 1 μs 时，器件中心表面温度为 312.7 K，输出电压值为 404.4 mV，当五个脉冲激光辐照时，器件中心表面温度为 437.3 K，输出电压为 159.8 mV。结果表明，当器件中的点缺陷主要为 Fe 杂质时表面温升比空位缺陷和 Cu 杂质大，输出电压最小，表明在 1 064 nm 激光辐照下，硅光电池在该点缺陷下响应效果最强。

参考文献：

[1] 邓志杰. Si 基太阳电池发展现状[J]. 世界有色金属，2000(3)：7-9.
Deng Zhijie. Development status of Si-based solar cells[J]. World Nonferrous Metals, 2000(3): 7-9.

[2] Tang M, Colombo L, Zhu J, et al. Intrinsic point defects in cry stalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studiesof self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes[J]. Phys. Rev. B, 1997, 55(21): 14279.

[3] Falster R, Voronkov V, Quast F. On the properties of the intrinsic point defects in silicon: A perspective from crystal growth and wafer processing[J]. Phys. Status Solidi B, 2000, 222(1): 219-244.

[4] Pei M, Wang W, Pan B C, et al. Calculation of defects in silicon by a new tight-binding model[J]. Chin. Phys. Lett., 2000, 17(3): 215-217.

[5] Dannefaer S, Avalos V, Andersen O. Grown-in vacancy-type defects in poly- and single crystalline silicon investigated by positron annihilation[J]. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2007, 37(2): 213-218.

[6] Lee Y, Lee S, Hwang G S. Effects of vacancy defects on thermal conductivity in crystalline silicon: A nonequilibrium

molecular dynamics study[J]. Phys. Rev. B.，2011，83(12)：125202.

[7] 姜婷婷. 太阳电池用晶体硅中金属杂质与缺陷的相互作用研究[D]. 杭州：浙江大学，2014.
Jiang Tingting. Interaction between metallic impurities and structural defects in crystalline silicon used for solar cells[D]. Hangzhou：Zhejiang University，2014：69-85.

[8] 毛亦尘，熊扬恒，岳亚楠. 硅晶体热导率及点缺陷散射影响的分子动力学模拟[J]. 哈尔滨工业大学学报，2019，51(07)：112-120.
Mao Yichen，Xiong Yangheng，Yue Yanan. Thermal conductivity of silicon crystal and effects of point defect scatter by molecular dynamics[J]. J. of Harbin Institute of Technol.，2019，51(07)：112-120.

[9] 李世民，何　炜. 硅太阳电池在强光条件下的特性[C]// 第八届全国光伏会议暨中日光伏论坛，2004：3.
Li Shimin，He Wei. Characteristics of silicon solar cells under strong light conditions[C]// The 8th National Photovoltaic Conference and Sino-Japanese Photovoltaic Forum，2004：3.

[10] 李盛喆，周忠信，陈新亮，等. 单色近红外激光对晶硅电池光伏特性影响的研究[J]. 太阳能学报，2020，41(11)：79-85.
Li Shengzhe，Zhou Zhongxin，Chen Xinliang，et al. Effect of monochromatic near-infrared laser on photovoltaic characteristics of silicon cell[J]. J. of Solar Energy，2020，41(11)：79-85.

[11] 李　巍，吴凌远，王伟平，等. 半导体激光无线传能中光伏电池转换效率[J]. 强激光与粒子束，2018，30(11)：170-176.
Li Wei，Wu Lingyuan，Wang Weiping，et al. The efficiency of photovoltaic cells in laser diode wireless energy transfer[J]. Intense Lasers and Particle Beams，2018，30(11)：170-176.

[12] Clark S，Segall M，Pickard C，et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials，2005，220(5/6)：567-570.

[13] Perdew J，Burke K，Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys. Rev. Lett.，1996，77(18)：3865.

[14] 陈弘达. 微电子与光电子集成技术[M]. 北京：电子工业出版社，2008：91-92.
Chen Hongda. Microelectronics and Optoelectronics Integration Technology[M]. Beijing：Publishing House of Electronics Industry，2008：91-92.

[15] 江厚满，程湘爱. 描述光伏效应的新解析模型[J]. 强激光与粒子束，2002(2)：177-180.
Jiang Houman，Cheng Xiang'ai. A new analytical model to describe the photovoltaic effect[J]. Intense Laser and Particle Beam，2002(2)：177-180.

作者简介：

杨映红(1999—)，女，硕士研究生，主要从事光电子技术方面的研究；

张蓉竹(1975—)，女，博士，教授，博士生导师，主要从事激光与光电子技术方面的研究。