

微构造硅的光吸收特性

陈长水 何慧丽 王 芳 郭邦红 刘颂豪

(华南师范大学信息光电子科技学院, 广东 广州 510631)

摘要 在特定的气体氛围下,用一定能量密度的超短脉冲激光连续照射单晶硅片表面,或者离子注入在硅中引入硫族元素等方法,可在硅表面得到具有奇特光电性质的微米量级尖锥结构,该微锥结构被称为黑硅。这一新材料有奇特的光电性质,如对 $0.25\sim 17\ \mu\text{m}$ 波长的光有强烈的吸收、具有良好的场致发射特性等,为硅提供许多新的功能。在四能级光吸收模型下,以硅中引入硫族杂质为特例分析微构造硅对太阳光利用的增强,详细研究了在硅的禁带中引入两个不同硫族杂质中间能级时的电离能与光损失的关系。

关键词 材料;黑硅;四能级模型;光损失;硫族元素

中图分类号 O472⁺.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.s106007

Light Absorption Properties of Microstructured Silicon

Chen Changshui He Huili Wang Fang Guo Banghong Liu Songhao

(School of Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China)

Abstract Black silicon with quasi-regular arrays of micrometer-sized spikes, which is obtained by irradiating the surface of a Si wafer with ultrafast laser pulses in the presence of a chalcogen-bearing gas, or prepared by ion implantation and pulsed-laser-melting-induced rapid solidification. This new material has unusual optical and electrical properties, such as strong absorption of light with wavelength between $0.25\ \mu\text{m}$ and $17\ \mu\text{m}$, nice field emission characteristics and so on, offers silicon many new features. Taking chalcogen as example, the enhancement of light absorption of the microstructured silicon is analyzed under four-level model. A detailed study on the relationship between the light loss and the ionization energy of doped impurities in silicon with two different impurity bands.

Key words material; black silicon; four-level model; loss of sunlight; chalcogen

OCIS codes 160.0160; 140.3390; 240.0240

1 引 言

硅在地球上含量第二丰富的材料,仅次于氧。相比之下其他太阳能电池相关材料的丰度都有限,难以在太阳能电池产业中形成支配性的地位。因此人们有理由认为,只有硅基材料的太阳能电池在未来最有可持续性。然而由于硅禁带宽度的限制,近三分之一的太阳光不能被硅吸收转化,普通单晶硅太阳能电池理论极限效率也仅为 29%。因此不断提出新的电池结构、材料改进、技术改进和设备改进以降低太阳能电池成本、提高效率具有十分重要的价值和意义。

1998 年,Her 等^[1]用高强度飞秒激光脉冲辐照半导体材料表面,制备出微米量级尖锥状的“黑硅”新材料。研究人员发现这一新材料有奇特的光电性质,如对 $0.25\sim 17\ \mu\text{m}$ 波长的光有强烈的吸收^[2]、具有良好的场致发射特性等,为硅提供许多新的功能。这种新材料一出现就引起了人们的高度注意,认为它在遥感、光通信及微电子等领域都具有重要的潜在应用价值。

黑硅材料对太阳光具有极低的反射率,这正是其作为探测器、太阳能电池等材料所具有的独特优

收稿日期: 2011-08-15; **收到修改稿日期**: 2011-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(60878063)和广东省自然科学基金重点项目(10251063101000001;8251063101000006)资助课题。

作者简介: 陈长水(1969—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米材料、激光光学、光子生物学等方面的研究。

E-mail: cschen@aiofm.ac.cn

点。研究表明,黑硅对红外光的强烈吸收则是由于通过掺入高浓度的杂质和缺陷在禁带中引入了深能级,并且缺陷使原来晶格的周期性排列发生偏离,导致在禁带中产生电子能级^[3,4]。

研究发现这种通过超快脉冲激光在硅中引入深能级的方法在一定程度上与 A. Luque 等^[5]提出的中间带太阳能电池的设计思路不谋而合^[4~6]。中间带太阳能电池通过电子在带隙内深能级过渡跃迁的方式提高对各波段太阳光的利用率,中间能带可以使那些能量小于主能带之间带隙的一部分光子被吸收,激发载流子。不同能量的光子被吸收后可以将电子激发到不同的能带,从而有效地利用太阳光子的能量。在前面的工作中,本课题组已经利用三能级光吸收模型讨论过硅的三能级结构对太阳光利用的增强^[7]和在硅的禁带中引入相同杂质的两个中间能级的情况^[8],本文将继续讨论在硅的禁带中引入两个不同硫族杂质中间能级的情况,并对微构造硅中掺入硫族元素的情况做详细分析。

2 引入两个中间能级的硅材料光损失分析

在硅禁带中引入两个中间能级后的四能级结构如图 1 所示。图中 E_{11} 为引入中间能级 1 距离导带底的距离; E_{12} 为引入中间能级 2 距离导带底的距离; E_g 为硅的禁带宽度,室温下取 $E_g = 1.12$ eV。在合适的光照条件下,电子存在如图 1 所示的 6 种跃迁方式。假设激发这 6 种跃迁所需的能量从低到高依次为 $E_{g1}, E_{g2}, E_{g3}, E_{g4}, E_{g5}, E_g$ 。计算使用的光谱数据来源于太阳光光谱辐射强度数据 ASTM G173^[9]。

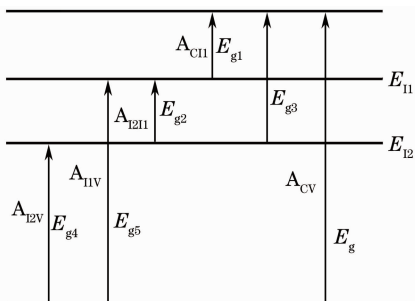


图 1 硅禁带中引入两个杂质能级后的四能级结构

Fig. 1 Four-level model of silicon after the introduction of two impurity

在计算中做了以下假设: 1) $E_{11} < E_{g2}, E_{11} < E_{12}$; 2) 能量低于 E_{g1} 的光子都不能被吸收; 3) 一个光子最多只产生一个电子空穴对,光子能量高于带隙的部分都被浪费掉; 4) 能量高的光子优先激发

需要能量大的跃迁过程。图 1 中, $E_{g2} < E < E_{g3}$ 的光子优先激发 A_{1211} 跃迁过程; $E_{g3} < E < E_{g4}$ 的光子优先激发 A_{11} 跃迁过程,依次类推。

根据假设 2) 光子能量低于 E_{g1} 的不能被吸收,太阳光中这部分能量可表示为^[10]

$$E_1 = \int_0^{E_{g1}} N(E) E dE, \quad (1)$$

式中 E 为光子能量, $N(E)$ 指能量为 E 的光子数。根据假设 4), 对于引入中间带后的硅, 光子能量大于 E_{g1} , 小于 E_{g2} 时, 有 $(E - E_{g1})$ 的能量未得到利用, 这部分光损失为

$$E_2 = \int_{E_{g1}}^{E_{g2}} N(E) (E - E_{g1}) dE. \quad (2)$$

同样可得到

$$E_3 = \int_{E_{g2}}^{E_{g3}} N(E) (E - E_{g2}) dE, \quad (3)$$

$$E_4 = \int_{E_{g3}}^{E_{g4}} N(E) (E - E_{g3}) dE, \quad (4)$$

$$E_5 = \int_{E_{g4}}^{E_{g5}} N(E) (E - E_{g4}) dE, \quad (5)$$

$$E_6 = \int_{E_{g5}}^{E_g} N(E) (E - E_{g5}) dE, \quad (6)$$

$$E_7 = \int_{E_g}^{\infty} N(E) (E - E_g) dE. \quad (7)$$

则太阳光的总损失为

$$L = \frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 + E_7}{\int_0^{\infty} N(E) E dE}. \quad (8)$$

对“黑硅”的研究表明^[2,3], 引入硫族元素对黑硅强烈的光谱吸收特性的形成至关重要。国内外早

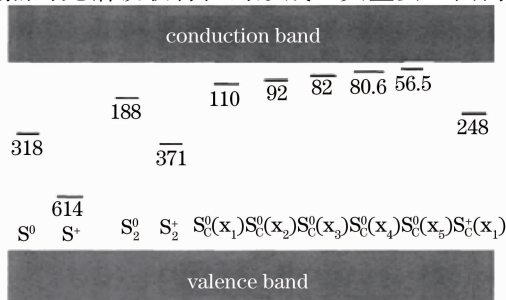


图 2 硫在硅的禁带间引入的杂质能级

Fig. 2 Impurity bands in silicon band gap introduced by doping with sulfur

有报道指出硅中的硫族元素将在硅的带隙之间产生杂质能级,图 2~4 为已报道的硫族元素在硅的禁带

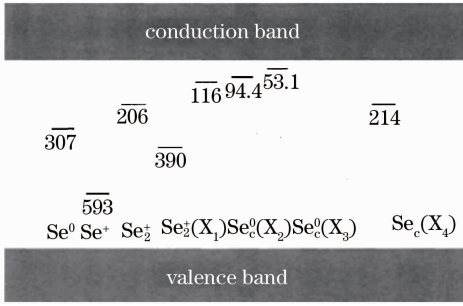


图 3 硒在硅的禁带间引入的杂质能级

Fig. 3 Impurity bands in silicon band gap introduced by doping with selenium

间引入的杂质能级^[11]。

按上面的方法计算硅中掺入两个不同硫族杂质能级情况下的光损失。计算结果如表 1 所示。

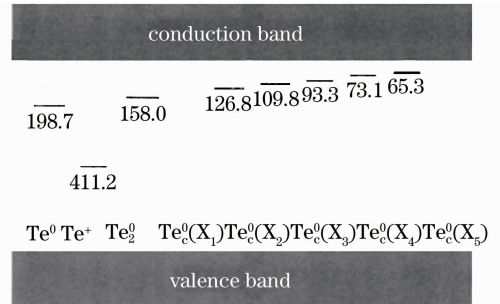


图 4 碲在硅的禁带间引入的杂质能级

Fig. 4 Impurity bands in silicon band gap introduced by doping with tellurium

表 1 掺入硫和硒的两个杂质能级情况下的光损失

Table 1 Sunlight loss for silicon introduced with two energy levels of sulfur and selenium

Doped modality	Se ⁰ (0.307)	Se ⁺ (0.593)	Se ₂ ⁺ (0.390)	Se ₂ ⁰ (0.206)	Se _c ⁰ (X ₁) (0.116)	Se _c ⁰ (X ₂) (0.094)	Se _c ⁰ (X ₃) (0.053)	Se _c ⁰ (X ₄) (0.214)
S ⁰ (0.318)	0.3685	0.3376	0.3434	0.3601	0.3610	0.3627	0.3667	0.3608
S ⁺ (0.614)	0.3367	0.3634	0.3401	0.3334	0.3447	0.3493	0.3574	0.3338
S ₂ ⁰ (0.188)	0.3639	0.3344	0.3362	0.3911	0.3933	0.3934	0.3949	0.3896
S ₂ ⁺ (0.371)	0.3478	0.3389	0.3573	0.3421	0.3443	0.3463	0.3513	0.3427
S _c ⁰ (x ₁) (0.11)	0.3659	0.3476	0.3402	0.3887	0.4393	0.4432	0.4430	0.3876
S _c ⁰ (x ₂) (0.092)	0.3674	0.3517	0.3421	0.3891	0.4388	0.4550	0.4562	0.3881
S _c ⁰ (x ₄) (0.0806)	0.3684	0.3555	0.3433	0.3895	0.4386	0.4547	0.4643	0.3885
S _c ⁰ (x ₅) (0.0565)	0.3707	0.3633	0.3483	0.3906	0.4387	0.4545	0.4818	0.3898
S _c ⁺ (x ₁) (0.248)	0.3688	0.3368	0.3399	0.3846	0.3826	0.3835	0.3862	0.3854

表 2 掺入硫和碲的两个杂质能级情况下的光损失

Table 2 Sunlight loss for silicon introduced with two energy levels of sulfur and tellurium

Doped modality	Te ⁰ (0.199)	Te ⁺ (0.411)	Te ₂ ⁰ (0.158)	Te _c ⁰ (X ₁) (0.127)	Te _c ⁰ (X ₂) (0.110)	Te _c ⁰ (X ₃) (0.093)	Te _c ⁰ (X ₄) (0.073)	Te _c ⁰ (X ₅) (0.065)
S ⁰ (0.318)	0.3595	0.3386	0.3590	0.3602	0.3614	0.3629	0.3647	0.3655
S ⁺ (0.614)	0.3331	0.3430	0.3369	0.3423	0.3463	0.3496	0.3532	0.3549
S ₂ ⁰ (0.188)	0.3924	0.3319	0.3944	0.3933	0.3933	0.3935	0.3941	0.3944
S ₂ ⁺ (0.371)	0.3416	0.3478	0.3417	0.3433	0.3448	0.3465	0.3485	0.3494
S _c ⁺ (x ₁) (0.11)	0.3897	0.3366	0.4099	0.4309	/	0.4432	0.4429	0.4429
S _c ⁺ (x ₂) (0.092)	0.3900	0.3393	0.4099	0.4305	0.4431	/	0.4563	0.4562
S _c ⁺ (x ₄) (0.0806)	0.3904	0.3417	0.4100	0.4304	0.4430	0.4557	0.4645	0.4644
S _c ⁺ (x ₅) (0.0565)	0.3915	0.3475	0.4106	0.4306	0.4430	0.4556	0.4700	0.4758
S _c ⁺ (x ₁) (0.248)	0.3841	0.3359	0.3822	0.3822	0.3828	0.3836	0.3847	0.3853

可见,当硫族杂质在硅的禁带中引入杂质电离能为 0.188 eV 的双原子中性 S₂⁰ 和杂质电离能为 0.411 eV 的带一个电荷的单原子 Te⁺ 时光损失最小为 33.19%。

由于人们对于飞秒激光微构造硅的认识还有有限,其广谱吸收的原因仍在探究中,因此现在还无法明确这种用飞秒激光在硅中掺杂的方法能否得到高

效率的太阳电池,但是可以根据已有的研究结果来探讨基于飞秒激光微构造硅的太阳电池效率问题。需要指出的是,对于飞秒激光微构造硅,由于非平衡过饱和掺杂在硅中引入了深能级子带,使得高能光子激发的电子从激发态跃迁回导带后释放的能量不再通过晶格碰撞以热的形式释放,而是能够激发电子从价带到深能级或从深能级到导带。这里仅以最

简单的情况为例说明引入两个中间带能级与光损失的关系。今后将继续深入研究黑硅材料中一个光子

产生多个电子空穴对以及引入多个中间能级的情况。

表 3 掺入碲和硒的两个杂质能级情况下的光损失

Table 3 Sunlight loss for silicon introduced with two energy levels of selenium and tellurium

Doped modality	Se ⁰ (0.307)	Se ⁺ (0.593)	Se ₂ ⁺ (0.390)	Se ₂ ⁰ (0.206)	Se _c ⁰ (X ₁) (0.116)	Se _c ⁰ (X ₂) (0.094)	Se _c ⁰ (X ₃) (0.053)	Se _c ⁰ (X ₄) (0.214)
Te ⁰ (0.199)	0.3646	0.3341	0.3367	0.3920	0.3896	0.3900	0.3916	0.3905
Te ⁺ (0.411)	0.3379	0.3428	0.3512	0.3332	0.3360	0.3389	0.3484	0.3337
Te ₂ ⁰ (0.158)	0.3637	0.3384	0.3366	0.3893	0.4100	0.4098	0.4107	0.3880
Te _c ⁰ (X ₁)(0.127)	0.3648	0.3439	0.3385	0.3886	0.4311	0.4305	0.4307	0.3874
Te _c ⁰ (X ₂)(0.110)	0.3659	0.3476	0.3402	0.3887	0.4393	0.4432	0.4430	0.3876
Te _c ⁰ (X ₃)(0.093)	0.3673	0.3515	0.3420	0.3891	0.4388	/	0.4556	0.3881
Te _c ⁰ (X ₄)(0.073)	0.3691	0.3585	0.3448	0.3898	0.4386	0.4546	0.4700	0.3889
Te _c ⁰ (X ₅)(0.065)	0.3699	0.3616	0.3464	0.3902	0.4386	0.4545	0.4758	0.3893

3 结 论

高效太阳能电池是解决当今能源、环境问题的一个有效的办法。中间带太阳能电池为高效太阳能电池的研究提供了一条新思路,利用杂质掺杂是一种较为简单的形成中间能带的方法。选择合适的掺杂杂质,表征杂质及杂质在材料中的位置对材料光吸收等性质的影响是制作基于黑硅的高效光电器件所必须解决的问题。在四能级光吸收模型分析微构造硅对太阳光利用的增强的基础上,分析引入不同种类硫族元素的杂质电离能对太阳光的利用情况,计算结果表明对于硫素掺杂的微构造硅,当在硅中引入适量电离能的硫杂质时可以达到光损失最小,为以后实践工作打下理论基础。

参 考 文 献

- 1 T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1673~1675
- 2 Y. Liu, S. Liu, Y. Wang *et al.*. Broad band enhanced infrared light absorption of a femtosecond laser microstructured silicon [J]. *Laser Physics*, 2007, **18**(10): 1148~1152
- 3 C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen *et al.*. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation

- [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2004, **79**(7): 1635~1641
- 4 Brian R. Tull, Mark T. Winkler, Eric Mazur. The role of diffusion in broadband infrared absorption in chalcogen-doped silicon[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2009, **96**(2): 4
- 5 A. Luque, A. Mart. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(26): 5014
- 6 Martin A. Green. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond[J]. *Physica E*, 2002, **14**: 65~70
- 7 F. Wang, C. S. Chen, H. L. He. Analysis of sunlight loss for femtosecond laser microstructured silicon and its solar cell efficiency [J]. *Appl. Phys. A*, 2010, **103**(4): 977~982
- 8 J. Fang, C. S. Chen, F. Wang. Analysis of sunlight loss for femtosecond microstructured silicon with two impurity bands[J]. *Chinese Physics B*, 2011, **20**(7): 074202
- 9 Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>
- 10 Feng Lianghuan, Zhang Jingquan, Cai Yaping *et al.*. Analysis of multiband semiconductor materials and solar cells [J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2003, **21**: 58~61
- 冯良桓, 张静全, 蔡亚平等. 关于多带隙半导体材料及太阳能电池的分析[J]. *太阳能学报*, 2003, **21**: 58~61
- 11 Huang Mingzhu, Hu Weimin. Electronic structures of chalcogen impurities as neutral multi-atom clusters in Si[J]. *Journal of China University of Science and Technology*, 1988, **1**: 23~32
- 黄明竹, 胡伟敏. 硅中硫族杂质中性多原子集团的电子结构[J]. *中国科学技术大学学报*, 1988, **1**: 23~32

栏目编辑: 马 沂