

晶体硅电池的价电子结构与光谱响应的相关性分析

孟振华, 郭永权*

华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206

* 联系人, E-mail: yqguo@ncepu.edu.cn

2012-03-29 收稿, 2012-06-20 接受

国家自然科学基金(51141006)资助

摘要 晶体硅太阳能电池是第一种实现商业化的太阳能电池, 也是我国唯一实现商业化生产的太阳能电池. 目前的研究多关注于硅电池的制备工艺, 本文用固体与分子经验电子理论(EET)研究了单晶硅太阳能电池的价电子结构, 从价电子结构的角度分析了单晶硅太阳能电池的光谱响应值, 多晶硅电池的光谱响应问题. 理论计算结果与实验数据基本一致, 计算结果表明: 单晶硅光谱响应的起始波长为 4603 Å, 其光谱响应的最大值在波长 7482 Å 处, 光谱响应截止波长为 10062 Å, 相当于 1.23 eV 的禁带宽度. 多晶硅电池的光谱响应范围虽然跟单晶硅一致, 但是影响光谱响应值变小, 其原因在于晶粒排列杂乱导致电子状态转变的难度增加, 降低了对光子的吸收. 最后用同样的方法对 Ge 的光谱响应进行了分析. 分析表明, Ge 的光谱响应的起始值在波长 5596 Å 处, 截止值在 12940 Å 处, 最大值在波长 9224 Å 处, 从价电子结构的角度解释了 Ge 不适合做太阳能电池的原因.

关键词

晶体硅
太阳能电池
价电子结构
光谱响应

随着不可再生的化石燃料的大量消耗, 其存量急剧减少, 引发能源危机问题. 同时, 化石燃料在使用过程中产生大量的温室气体, 对环境的污染越来越严重. 为了解决这些问题, 研发清洁可再生能源迫在眉睫. 太阳能作为新能源的主要方向之一, 已成为世界各国研究开发的重点. 自从 1941 年 Ohl^[1]在硅上发现光伏效应以来, 对硅电池的研究已经有 70 年的历史. 至今晶体硅太阳能电池已在光伏市场中占主导地位. 另外, 多晶硅可以用来制作薄膜电池, 是第二代太阳能电池的主要材料之一. 毋庸置疑在今后的很长一段时间内, 晶体硅都将是光伏电池的主要材料, 所以对硅太阳能电池的研究有很大的实用意义. 经过长久的研究改进, 晶体硅太阳能电池的生产技术已很成熟, 单晶硅和多晶硅的转化效率分别达到 25% 和 20%^[2]. 但对硅材料吸收太阳光和光谱响应规律的本质研究却很少, 本文用 EET 理论对 Si 的光谱响应进行了分析, 其主要特点是计算简单, 可以直观地反应 Si 的价电子结构和光谱响应的关系. 计算结

果与实验值相符, 误差小于 10%^[3~7], 一些报道中的禁带宽度和 EET 的结果列于表 1. 然后用相同的方法对 Ge 进行了分析, 结果也与实验值符合得很好, 从而说明这种分析方法是适用的.

EET 是余瑞璜^[10]在研究能带和 Pauling^[11]的价键理论基础上, 通过对元素周期表的前 78 种元素(不包括惰性气体)和由它们形成的化合物和合金的物理、化学性能的研究而建立的理论模型. EET 已经被很多学者用来计算材料的物理性能, 涉及熔点、沸点、结合能、磁矩和居里温度^[12]等. 例如, Fu 等人^[13]应用 EET 计算了面心立方结构金属的表面能, Mi 等人^[14]

表 1 各种方法计算 Si 禁带宽度的结果^[8,9]

分析方法	禁带宽度计算值(eV)	相对误差(%)
自由电子理论	0.93	17.0
第一原理(castep)	1.11	0.8
EET	1.23	9.8
实验值	1.12	-

应用 EET 对镁合金熔体结构的价电子进行了研究, Ye 等人^[15]应用 EET 分析了钕铝和钛铝合金晶粒的形态. 在 EET 基础上对晶体硅的光谱响应的分析, 属于 EET 的另一种应用, 可以使晶体硅太阳能电池被更好地被理解与应用.

1 EET 思想简介

EET 认为固体与分子中每个原子一般由两个量子态杂化而成, 这两种状态叫做 h(head)态和 t(tail)态, 其中至少有一个在基态或靠近基态的激发态. 两个状态都有自己的共价电子 n_c , 晶格电子 n_l 和单键半距 $R_{(1)}$. 在一定情况下, 杂化状态是不连续的. 用 C_h 和 C_t 分别表示 h 态和 t 态在杂化状态中的成分, 则它可由下式给出:

$$C_{t\sigma} = \frac{1}{k_\sigma^2 + 1}, \quad C_{h\sigma} = 1 - C_{t\sigma}, \quad (1)$$

$$k_\sigma = \frac{l'\tau' + m' + n'}{l\tau + m + n} \times \sqrt{\frac{l' + m' + n'}{l + m + n}} \times \frac{l \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}, \quad (2)$$

式中, l, m, n, l', m', n' 分别表示 h 态和 t 态中 s, p, d 次壳层的价电子数(共价电子和晶格电子), 当 s 电子为晶格电子时取 $\tau=0$, 否则 $\tau'=1$. 当 h 态的价电子全部是晶格电子时, (2)式不适用, 应该用

$$k_\sigma = \frac{l' + m' + n'}{l} \times \frac{l' + m' + n'}{\sqrt{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}}. \quad (3)$$

式中符号意义与(2)式相同.

两个相近原子 u 和 v 之间总是有共价电子对存在, 两个原子之间的共价键距为

$$D_{uv} = D_u + D_v - \beta \log n_\alpha, \quad (4)$$

式中 u 和 v 表示成键原子, n_α 指第 α 键上的共价电子对数, β 是一个参数, 它的取值依赖于所讨论的分子或晶体中最强键上的 n^M 值. 具体表达式为

$$\beta = \begin{cases} 0.71 \text{ \AA}, & n^M < 0.25 \text{ 或 } n^M > 0.75, \\ 0.6 \text{ \AA}, & 0.3 \leq n^M \leq 0.70, \\ 0.71 - 2.2\varepsilon \text{ \AA}, & n^M = 0.25 + \varepsilon \text{ 或 } n^M = 0.75 - \varepsilon, \end{cases} \quad (5)$$

其中 $0 < \varepsilon < 0.05$.

由于一个结构单元内全部原子所贡献的全部共价电子数应与该结构单元内全部共价键上所有共价电子数之和相等, 根据以上假设进行键距差(BLD)分析, 即实际键距与计算键距之差 $|\Delta D| < 0.05 \text{ \AA}$ 和物理性能的相对误差小于 10%, 作为理论的判据.

2 Si, Ge 的价电子结构和物性分析

Si 晶体属于面心立方, 所属空间群为 $Fd\bar{3}m$, 点阵常数为 $a=5.429 \text{ nm}$, 空间占位 $8a(0\ 0\ 0)$. Ge 与 Si 相似属于面心立方, 空间群 $Fd\bar{3}m$, 点阵常数 $a = 5.658 \text{ nm}$, 空间占位 $8a(0\ 0\ 0)$. EET 中对等同键数的定义为某种键 α 上的等同键数 I_α 为

$$I_\alpha = I_M I_S I_k, \quad (6)$$

其中 I_M 表示在一个分子或一个晶体结构单元内包含的参考原子数, I_S 表示对一个参考原子来说, 形成的 α 键的等同键数, I_k 是一个参数, 成键原子同类取 1, 不同的原子时取 2. 根据以上数据, 应用 Diamond 软件可得实验键距和配位数, 所选的键如图 1 所示.

另外根据由文献[9]中实验所得的数据, Si, Ge 的杂化为 s-p 杂化, 其杂化双态如表 2 所示^[16].

结合图 1 得到的等同键数和上述杂化态的杂化表, 对 Si, Ge 的价电子结构和各种杂化态分析, 结果列于表 3 和 4. 其中结合能的表达式为

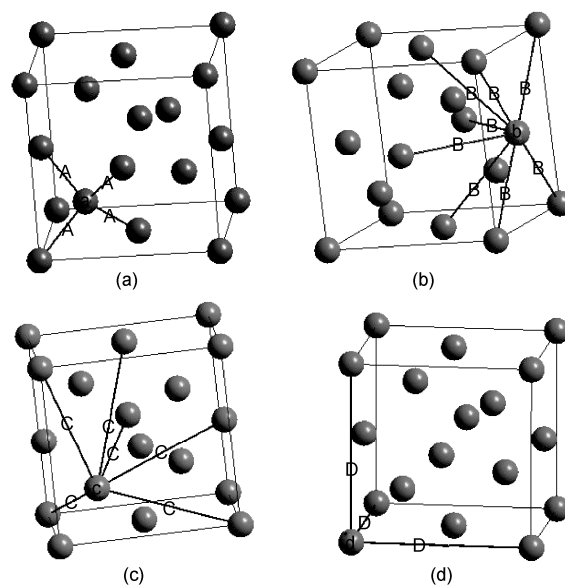


图 1 Si, Ge 原子的配位结构

$I_a=4, I_b=12, I_c=12, I_d=6$

表 2 Si, Ge 各轨道上的价电子数

杂化双态	s 轨道的价电子数	p 轨道的价电子数	参数 l
C_h	2	2	0
C_t	1	3	1

表3 Si 价电子结构的分析^{a)}

Si 的各杂阶	$\bar{D}_a$ (Å)	$\bar{D}_b$ (Å)	$\bar{D}_c$ (Å)	$\bar{D}_d$ (Å)	ΔD (Å)	$\bar{E}$ (kJ/mol)
$\sigma=1$	2.523	4.012	4.673	5.601	0.172	206.338
$\sigma=2$	2.511	3.999	4.661	5.589	0.160	224.017
$\sigma=3$	2.483	3.971	4.633	5.561	0.132	250.098
$\sigma=4$	2.375	3.864	4.526	5.454	0.025	410.844
$\sigma=5$	2.357	3.845	4.057	5.435	0.006	447.814
$\sigma=6$	2.348	3.842	4.504	5.432	0.003	463.681
实验键距: $D_a=2.351$ Å, $D_b=3.839$ Å, $D_c=4.501$ Å, $D_d=5.429$ Å, 实验结合能: 446 kJ/mol						

a) $\bar{D}$ 为计算键距, ΔD 为间距差, $\bar{E}$ 计算结合能

表4 Ge 价电子结构分析^{a)}

Ge 的各杂阶	$\bar{D}_a$ (Å)	$\bar{D}_b$ (Å)	$\bar{D}_c$ (Å)	$\bar{D}_d$ (Å)	ΔD (Å)	$\bar{E}$ (kJ/mol)
$\sigma=1$	2.629	4.180	4.870	5.837	0.179	170.998
$\sigma=2$	2.617	4.168	4.857	5.824	0.167	185.662
$\sigma=3$	2.588	4.139	4.828	5.796	0.138	207.437
$\sigma=4$	2.480	4.031	4.721	5.687	0.030	341.118
$\sigma=5$	2.460	4.011	4.701	5.668	0.010	371.855
$\sigma=6$	2.453	4.004	4.694	5.660	0.003	385.032
实验键距: $D_a=2.450$ Å, $D_b=4.001$ Å, $D_c=4.691$ Å, $D_d=5.658$ Å, 实验结合能: 372 kJ/mol						

a) 表中符号含义与表3相同

$$E_m = b \left\{ \sum_{\alpha} \frac{n_{\alpha}}{D_{(n_{\alpha})}} f + \frac{n_l f'}{\bar{D}} + am^{3d} - CW \right\}, \quad (7)$$

式中符号与前面部分提到的相同, $b = 75/(n-0.36\delta)$ 为电子对核电荷的屏蔽系数; $f' = \sqrt{2\alpha}$ 为晶格电子的成键能力. C 是一个参数.

各杂态之间由于吸收太阳光而发生相互转变, 但在此过程中会伴随个别的电子态之间的转变. 所以知道杂态中各键能也是必要的, 根据徐万东等人推导的关于共价键键能得表达式^[16]

$$E_a = \bar{B}_a \frac{n_a}{D_{(n_a)}} \bar{F}_a \quad (8)$$

计算了 Si, Ge 的键能. 键 n_c 之后的键能由于太小可省

略, 同时把 EET 中晶格电子对结合能的贡献作为晶格电子能列于表5(其中 n_c 后的键能由于太小已略去).

3 分析与讨论

3.1 单晶硅的光谱响应分析

在一定条件下, 由 h 态和 t 态组成的各个杂阶都是存在的, 由于晶体中各杂阶存在的概率不同而表现不一样的性质, Si 吸收光子使其从低能量的杂阶转变为高能量的杂阶. 为了更好地讨论 Si 的价电子结构与其光谱响应的关系, 将 Si 的价电子结构和结合能的关系绘制成图2.

由表3中数据, 可得到 Si 在理想状态下的杂阶取 $\sigma=6$, 计算结果与实验值相符. 而从图2中的价电子结构可以看出, 如果取第6阶, Si 的晶格电子数是0(绝缘体), 对比绝对零度下 Si 的导电性, 知第6阶的 Si 是绝对零度下的状态. Si 的杂阶会随着温度的升高而发生变化, 考虑到常温下 Si 的导电性可知在室温下 Si 主要以4, 5阶的状态存在, 由于5阶的晶格电子数极少, 所以4阶存在的概率大于5阶. 由以上分析可知, Si 晶体中存在杂阶的概率从大到小的排序依

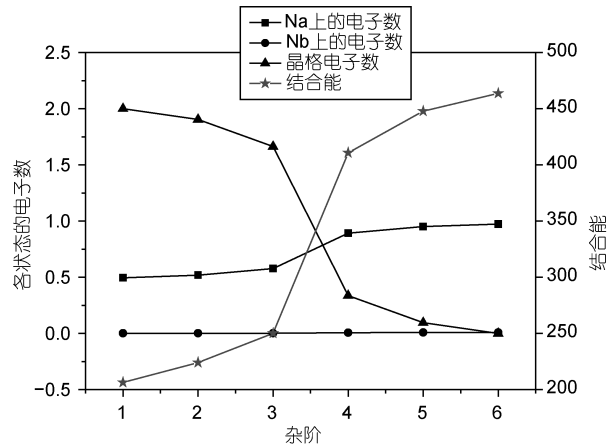


图2 Si 的价电子结构和结合能的关系

表5 Si, Ge 的共价键能和晶格电子能

Si	E_{na} (kJ/mol)	E_{nb} (kJ/mol)	E_{nl} (kJ/mol)	Ge	E_{na} (kJ/mol)	E_{nb} (kJ/mol)	E_{nl} (kJ/mol)
$\sigma=1$	35.493	0.071	62.982	$\sigma=1$	29.484	0.047	52.465
$\sigma=2$	40.962	0.082	58.675	$\sigma=2$	34.027	0.054	48.866
$\sigma=3$	50.086	0.101	48.101	$\sigma=3$	41.605	0.066	40.173
$\sigma=4$	99.963	0.487	4.479	$\sigma=4$	83.260	0.333	3.736
$\sigma=5$	109.998	0.535	0.687	$\sigma=5$	91.618	0.367	0.573
$\sigma=6$	114.072	0.555	0	$\sigma=6$	95.011	0.380	0

次为 4, 5, 6, 3, 2, 1.

Si 的杂阶是由外层电子的状态决定的, 考虑整个晶体内部无数的原子相互之间的作用力. 由图 2 中各电子数的变化可知, 各杂阶在相互转变的过程中, 会伴随各共价键上电子状态(包括电子数和电子能量状态)的变化、晶格电子的产生等过程. 例如, 在 4 阶向 3 阶转变的过程中可能发生的有: 4 阶状态下任何 n_a, n_b, n_c, n_d 键上的电子向晶格电子 n_l 转变(95% 的转变发生是在最短键 a 上), 最后转变为 3 阶. 这些转变不一定要满足一个杂阶才能实现, 只要是两个杂阶之间的转变, 转变过程中各电子态的转变可以叠加. 从表 4 可以看到, 某一个电子态的转变需要的能量一般很少, 多个状态同时转变能够吸收一个光子的能量, 由于各种不同状态的叠加使 Si 对光子的吸收呈现连续性.

晶体硅中各杂阶之间由于吸收光子而发生转变, 吸收光子的概率与 Si 中存在阶的概率的大小有关, 各阶之间的转变概率与能量变化值成反比, 同时必须达到有一个电子晶格电子产生之间的转变才能发生. 如 Si 中存在概率最大的杂阶为 4 阶, 那么硅中 4 阶吸收太阳光转变为其他阶的概率就最大, 而由 4 阶变为 6, 3 阶时能量的变化最小, 所以由 4 阶变为 6, 3 阶的概率最大. 但考虑到由 4 阶到 6 阶的转变达不到一个电子态的转变, 所以不可能发生, 可得所有转变过程中, 4 阶转变为 3 阶的概率最大. 各杂阶之间的转变所需要的能量如表 6 所示.

表 6 Si 杂阶之间的转变所需要能量(kJ/mol)和相应的波长

杂阶 σ	1	2	3
4	205(5839 Å)	187(6404 Å)	161(7482 Å)
5	241(4970 Å)	224(5344 Å)	198(6046 Å)
6	258(4603 Å)	240(4989 Å)	214(5596 Å)

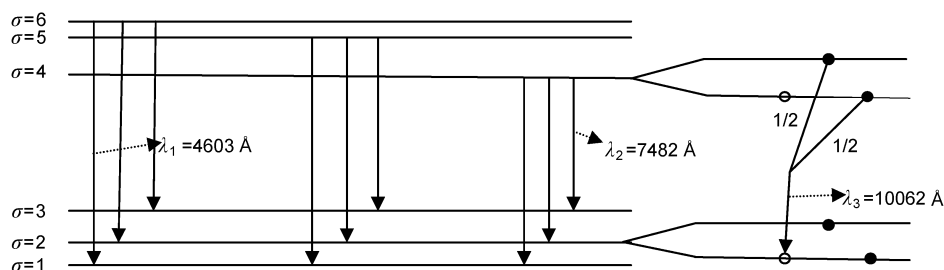


图 3 Si 各杂阶能级的相互转变示意图

○表示晶格电子, ●表示共价电子, 1/2 为转变的几率

为了更好地说明各杂阶能级之间的转变和吸收光谱的关系, 把各种转变和能带理论中的跃迁相互对应得到图 3.

由表 6 和图 3 可知, 单晶硅能吸收能量最大的光子是 6 阶向 1 阶的转变, 需要的能量为 257 kJ/mol ($\lambda_1 = 4603 \text{ Å}$), 对应光谱响应的起始值. 吸收概率最大的光子为 4 阶向 3 阶的转变和在两阶间电子态的变化. 考虑到光谱响应值与电流有关, 产生电流的根本原因是晶体吸收光子使其电子态发生改变. 得到 4 阶到 3 阶的转变 Si 的光谱响应峰, 需要的能量为 161 kJ/mol ($\lambda_2 = 7482 \text{ Å}$), 与实验值($\lambda = 8250 \text{ Å}$)的误差为 9.3%. 虽然各阶之间的转变互不干涉, 但转变过程中须至少一个晶格电子产生才有可能通过 p-n 结形成电流. 由各阶的电子态知 4 阶向 2 阶转变的过程中, 3s 和 3p 轨道上的共价电子以相同的概率转变为 2s 轨道上的 1 个晶格电子时需要的能量最少为 119 kJ/mol ($\lambda_2 = 10062 \text{ Å}$), 相当于 1.23 eV 的禁带宽度, 与实验值 1.12 eV($\lambda = 11000 \text{ Å}$)的误差为 9.8%. 与 Si 响应光谱的实验曲线基本保持一致.

3.2 多晶硅的分析

多晶硅对光谱的响应与单晶硅的原理基本相同, 所以两者光谱的响应范围基本相同. 二者的差别主要有以下两点.

(1) 理论计算. 单晶硅晶格的排列取向是规律的, 多晶硅的取向是杂乱无序的. 其各个电子态的能量分布由于晶格本身取向的杂乱无序而趋于均匀. 可以把多晶硅的能量看作是均匀地分布在各个键上, 即 $E_g = E_{\text{总}} / \Sigma I_{\alpha} N_{\alpha}$. 如表 4 所列最短键 α 上的电子态转变, 单晶硅中最小需要 35 kJ/mol, 而多晶硅按照上式来算要 113 kJ/mol, 因为转变的概率大小与所需

的能量变化值成反比,所以多晶硅各态之间的转变概率小于单晶硅.而多晶硅各态之间变化概率的大小直接影响其对太阳光的光谱响应值.

(2) 实验分析. 多晶硅由许多晶粒组成,不同大小的晶粒中含有的电子态不一样.若晶粒够大(晶格取向趋于有序),多晶硅的吸收光谱与单晶硅就没有大的区别.若晶粒很小,由于晶粒中原子数少,不一定各种杂阶和电子态在晶粒中都存在,使该晶粒对一些光不能吸收,多晶硅的光谱响应值就会降低.若光路在晶体中要经过很多晶粒,晶粒就可能含有所有状态的电子,光子经过多次吸收和不同波长的吸收,吸收就会提高.所以多晶硅的光谱响应值低,可以增加厚度来增加吸收.

由此可知多晶硅的光谱响应范围基本与单晶硅一致,但对光的转化率会降低.多晶硅晶粒的大小是影响多晶硅光谱响应值的主要因素,其次厚度也可以影响光转变效率.

3.3 对 Ge 的分析

用同样的方法对 Ge 进行分析.把 Ge 的各杂阶之间的转变需要的能量列于表 7.

表 7 Ge 杂阶之间的转变所需要能量(kJ/mol)和相应的波长

杂阶 σ	1	2	3
4	170(7041 Å)	155(7723 Å)	130(9224 Å)
5	201(5956 Å)	186(6437 Å)	164(7308 Å)
6	214(5596 Å)	199(6016 Å)	178(6726 Å)

从表 7 可以看到,需要能量最大的转变为 6 阶向 1 阶的转变,为光谱响应的起始波长,需要能量为 214 kJ/mol ($\lambda=5593$ Å). 概率最大的 4 阶向 3 阶的转变,同 Si 的分析一样,得到 Ge 光谱的相应的峰值在 130 kJ/mol($\lambda=9224$ Å)处.截止值为 4 阶向 2 阶转变过程中产生一个电子的能量 98.8 kJ/mol($\lambda=12940$ Å).由于要求的波长过长,不适合做太阳能电池.计算结果与实验值符合得很好,通过对 Ge 的计算,验证了 EET 理论对光谱响应分析的适用性.

4 结论

应用 EET 分析了 Si 的价电子结构,在此基础上分析了 Si 对光谱的响应与电子在不同杂阶能级之间的跃迁关系.分析得到单晶硅有 6 个晶位的不连续杂阶能级,通过确定在各能级上的晶格电子数和共价电子数的变化,发现与实验一致的电子跃迁的能级.分析表明,吸收太阳光可以导致电子在不同杂阶能级之间的转换,并产生晶格电子,通过 p-n 结提供的电压产生电流.Si 吸收太阳光的光谱响应最大值在 7482 Å 处,截止值在 10062 Å 处,相当于 1.23 eV 的禁带宽度,与实验值符合得很好.多晶硅的光谱响应值比单晶硅有一定的减小,主要由电子状态转变的难度增加和晶粒的减小导致.最后,为了证明理论的正确性,用同样的方法分析 Ge,计算结果显示 Ge 不适合做太阳能电池.

参考文献

- 熊绍珍,朱美芳.太阳能电池基础与应用.北京:科学出版社,2009.136
- Bosio A, Romeo A. Thin Film Solar Cells. New York: Nova Science Publishers, 2011
- 张跃,谷景华,尚家香.计算材料科学基础.北京:北京航空航天大学出版社,2007.59
- 马建立,张鹤鸣,宋建军,等.(001)面任意定向单轴应变硅材料能带结构.物理学报,2011,2: 60-65
- 苏长荣.第一原理方法对钠团簇纳米管和硅表面(15,3,23)的理论研究.博士学位论文.北京:清华大学,2004.1-8
- Chevrier V L, Zwanziger J W, Dahn J R. First principles study of Li-Si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations. J Alloys Compd, 2010, 49: 256-261
- Li D X, Lin L H, Feng J Y. Electronic state and momentum matrix of H-passivated silicon nanonets: A first-principles calculation. Physica E, 2010, 42: 1583-1589
- 郭连权,刘嘉慧,宋开颜,等.晶体 Si 能带的密度泛函及第一性原理计算.沈阳工业大学学报,2009,3: 31-35
- 宋建军,张鹤鸣,戴显英,等.第一性原理研究应变 Si/(111)Si_{1-x}Ge_x能带结构.物理学报,2008,9: 57-62
- 余瑞璜.固体与分子经验电子理论.科学通报,1978,23: 217-221
- Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1966. 384
- Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electronic structures of LaT_{13-x}Al_x (T=Fe,Co) compounds. J Phys Chem, 1998, 102: 9-11

- 13 Fu B Q, Liu W, Li Z L. Calculation of the surface energy of fcc-metals with the empirical electron surface model. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 6899–6904
 - 14 Mi G B, Li P J, He L J. EET research on melt structural information of magnesium alloy. *Rare Metal Mater Eng*, 2011, 39: 11–23
 - 15 Ye Y C, Pei J L, Liang J H. Valence electron structure analysis of morphologies of Al_3Ti and Al_3Sc in aluminum alloys. *Intermetallics*, 2010, 18: 465–471
 - 16 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 68
-

Correlations between the valence electron structure and spectral response of crystalline silicon

MENG ZhenHua & GUO YongQuan

School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

The valence electronic structures and properties of single crystal silicon and polycrystalline silicon have been investigated using empirical electron theory (EET). Based on the valence electronic parameters, the cohesive energy and spectral response of single crystal silicon as well as absorption efficiency of polycrystalline silicon are calculated. The calculated values fit very well with those extracted from the experiments in the literatures. According to the analysis of EET, the single crystal silicon starts to absorb light from 4653 Å with the largest absorption efficiency at 7482 Å, and ends at the wavelength of 10062 Å, which is corresponding to the band-gap of 1.23 eV as the experimental value. The polycrystalline silicon exhibits the similar spectral response with lower absorption efficiency. This results from the harder change of electron states at various orbits due to the grain distribution disorder and the less efficient absorption due to small size of the grains. Finally, the same analysis method has been applied to germanium. It is shown that germanium has spectral response from 5596 to 12940 Å with the strongest absorption response at 92240 Å, which is unfavorable for solar cell application as already suggested by the experiments.

crystalline silicon, solar cells, valence electron structure, spectral response

doi: 10.1360/972011-2168