

超薄氧化硅与氮化钛复合层对光生电子导出的作用

兰自轩, 王艺琳, 赵磊, 马忠权*

上海大学物理系上海大学-索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室, 上海 200444

摘要 采用湿法化学氧化和直流磁控溅射制备了超薄氧化硅($a\text{-SiO}_x$)和高电子浓度的氮化钛(TiN)复合薄膜,研究其对半导体-准绝缘体-半导体(SQIS)光伏器件中晶硅表面的钝化作用。实验结果表明:相对于铝背场电极,该光伏器件的光电转换效率相对提高了 20.72%。结合少数寿命测量和 AFORS-HET 模拟软件分析,揭示了开路电压增加的原因。 $a\text{-SiO}_x/\text{TiN}$ 与 n-Si 有 2.28 eV 的价带偏移,可以减缓空穴在背部界面的复合,使复合速率降为原先的 1/10,从而有效增加开路电压,达到提高异质结器件光电转换效率的目的,为 SQIS 光伏器件提供了一种工艺简单、制备成本低的背部钝化接触复合材料。

关键词 太阳能电池; 钝化层; 复合速率; 异质结; 空穴阻挡; 超薄氧化硅/氮化钛

中图分类号 O469

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1331002

Effect of Ultrathin Silicon Oxide and Titanium Nitride Composite Layer on Photogenerated Electron Export

Lan Zixuan, Wang Yilin, Zhao Lei, Ma Zhongquan*

SHU-SOEN's R&D Laboratory, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract Ultrathin silicon oxide ($a\text{-SiO}_x$) and titanium nitride (TiN) composite film with high electron concentration has been prepared by wet chemical oxidation and direct current magnetron sputtering, and its passivation effect on the crystalline silicon surface in semiconductor-quasi-insulator-semiconductor (SQIS) photovoltaic devices is investigated. The experimental results show that the power conversion efficiency of the photovoltaic device is relatively increased by 20.72% compared with that of the aluminum back field electrode. The reason for the increase of open-circuit voltage is analyzed by combining the minority carrier lifetime measurement and AFORS-HET simulation software. Ultrathin $a\text{-SiO}_x/\text{TiN}$ and n-Si have a valence band off of 2.28 eV, which can slow down the recombination of holes on the rear interface and reduce the recombination rate to 1/10 of the original value, thereby effectively increases the open-circuit voltage and achieves the purpose of improving the power conversion efficiency of heterojunction devices. Therefore, the rear passivation contact composite material with simple process and low cost is beneficial for SQIS photovoltaic devices.

Key words solar cell; passivation layer; recombination rate; heterojunction; hole blocking; $a\text{-SiO}_x/\text{TiN}$

1 引言

一种由钢锡氧化物薄膜/含钢非晶态氧化硅/n-型硅(ITO/ $a\text{-SiO}_x(\text{In})/\text{n-Si}$)组成的新型半导体-准绝缘体-半导体(semiconductor-quasi-insulator-semiconductor, SQIS)非对称异质结太阳能电池,因其制造工艺简单、成本低而引起了人们的极大兴趣^[1-5]。提高光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)也一直是太阳

能电池领域的目标^[6],此前的研究表明,这类 SQIS 器件的开路电压(open-circuit voltage, V_{oc})很难超过 0.6 V^[7-9]。根据填充因子计算公式(pseudo-fill factor formula, pFF)^[10],在假设理想因子不变的情况下, SQIS 器件 V_{oc} 较低是限制光电转换效率的主要因素。而影响该器件开路电压最重要的 2 个因素是内建电势和钝化接触^[11]。该器件的内建电势是由相关材料的功函数差决定的,如 ITO 薄膜和 n-Si 衬底。优良的

收稿日期: 2021-11-30; 修回日期: 2022-01-18; 录用日期: 2022-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(61874070, 61674099, 61274067)、索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室基金(SS-E0700601)

通信作者: *zqma@shu.edu.cn

钝化可以降低少数载流子的复合速率^[12-13],由于铝背场金属硅化物会导致硅带隙处的高密度电子态。所以金属和硅的直接接触,将会在金属-硅界面处诱发光生电子和空穴的复合损耗,导致高效晶硅太阳能电池的复合损失率大于 50%^[14]。提高器件的 V_{oc} 需增加内建电势,探索新材料以解决界面钝化接触问题。因此,寻找一种功函数低、钝化接触效果好、工艺简单、制备成本低的背部钝化接触材料用于 SQIS 器件是提高 V_{oc} 的关键。

本文采用湿法化学氧化法制备了 a-SiO_x 并用直流磁控溅射法制备了氮化钛(TiN)薄膜,研究了 a-SiO_x/TiN 复合薄膜对 SQIS 器件光伏特性的影响。并分别通过少子寿命测量和 AFORS-HET 软件^[15] 计算,分析了复合速率变化并建立了界面区的能带结构,结合实验和数值分析,系统研究了 a-SiO_x/TiN 复合薄膜对 SQIS 器件性能改善的规律。

2 实验方法

2.1 样品制备

采用 JGP450 型双室超高真空多功能磁控溅射设备(沈阳科学仪器研制中心有限公司)制备了 ITO, a-SiO_x(In) 和 TiN 各功能薄膜层,形成了器件的雏形。在此基础上,通过背面叠加 a-SiO_x/TiN 钝化层,又制备了新型 SQIS 器件,结构如图 1 所示。其中 TiN 采用直流磁控溅射法,ITO 采用射频磁控溅射法,a-SiO_x 采用湿法化学氧化法,Al/Ag 电极采用真空蒸发技术, $h\nu_1$ 代表太阳光辐射中短波长高能光子所提供的能量, $h\nu_2$ 代表太阳光辐射中长波长低能光子所提供的能量。

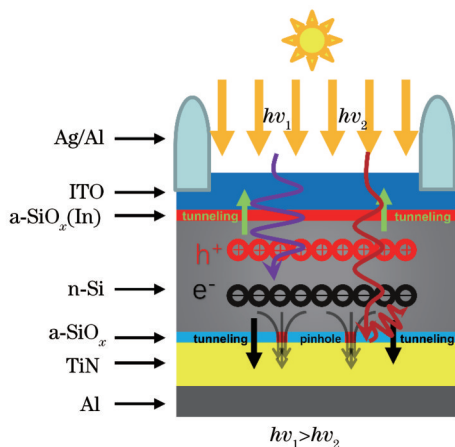


图 1 含 a-SiO_x/TiN 背部钝化接触的新型 SQIS 器件示意图
Fig. 1 Schematic diagram of SQIS solar cell with a-SiO_x/TiN rear passivating contact

超薄氧化层的制备:实验采用太阳能级 n 型 CZ 单晶硅(100)作为衬底,电阻率为 1~3 Ω·cm,厚度约为 150 μm;优化温度为 120 °C;HNO₃ 溶液质量分数为 68%;薄膜厚度为 1.2~1.5 nm。

TiN 薄膜的制备:纯钛金属靶由北京中诺新材料

技术有限公司提供(纯度为 99.97%),氮气流量为标准状态下 40 mL/min,沉积功率为 120 W,沉积压强为 0.5 Pa,沉积厚度约为 300 nm。

ITO 薄膜的制备:ITO 陶瓷靶材由北京金源新材料科技有限公司提供(纯度为 99.99%,In₂O₃ 和 SnO₂ 的质量分数分别为 90% 和 10%),氩气流量为标准状态下 40 mL/min,沉积功率为 160 W,沉积压强为 0.5 Pa,沉积厚度约为 80 nm。

2.2 SQIS 器件性能测量与分析方法

在表征 SQIS 器件的光伏特性时,使用了经过晶硅标样定标后的太阳光模拟器(SS-50-A,Sciencetech)和 Keithley 2400 数字源表组成的测量系统,在室温为 25 °C、光功率密度为 100 mW/cm² 的标准条件下,测量并获得该器件的电流密度-电压(J - V)特性曲线,由此导出短路电流密度(J_{sc}),开路电压(V_{oc}),填充因子(FF)和光电转换效率(η)。采用准稳态光电导衰减法(quasi-steady state photoconductance, QSSPC),对 TiN/a-SiO_x/n-Si/a-SiO_x/TiN 结构的试验样品,进行少数载流子分布测量与分析,得到差异化的结果。利用成熟的 AFORS-HET 软件作为异质结太阳能电池的数值模拟软件,并结合新型 SQIS 器件中各主要功能薄膜材料的物理参数^[16-17],如介电常数、电子亲和能、载流子浓度、迁移率等,建立了该光伏器件的能带结构和工作原理图。可以从 a-SiO_x/TiN 复合薄膜层钝化 n-Si 表面的能带结构中,看到并理解光生电子输运通过该界面区的物理图像。

3 结果与讨论

图 1 是含 a-SiO_x/TiN 背部钝化接触的新型 SQIS 器件的结构示意图,该器件在上下两个界面存在超薄氧化硅(<2 nm)的化学钝化作用和量子隧穿机理,前界面是空穴隧穿,背界面是电子隧穿,还存在氧化不完整所带来的电荷“针孔导出”效应^[7,18]。为研究 a-SiO_x/TiN 复合薄膜对 SQIS 器件光伏特性的影响,将 a-SiO_x/TiN 复合薄膜制备在 SQIS 器件的背部,得到的 SQIS 器件的光伏特性和最优的 J - V 特性曲线如图 2 和图 3 所示。实验结果表明,新型 SQIS 光伏器件具有良好的光伏特性,且所有的光伏参数均有增加,但器件样品表面为非绒面,具有较高的表面反射,且 ITO 薄膜与 n-Si 的功函数差不高,导致内建电势还没有达到理想的效果。然而,当 a-SiO_x/TiN 复合薄膜作为 SQIS 背部钝化层时,PCE 由 9.46%±0.26% 提高到了 11.42%±0.21%,相对增加了 20.72%。开路电压公式为 $V_{oc} = (nk_b T/e) \ln(J_{ph}/J_0 + 1)$ ^[19],其中 e 为单位元电荷, k_b 为玻尔兹曼常数, T 为温度, n 为理想因子, J_{ph} 为光生电流密度, J_0 为复合电流密度。由该公式可知,假设 n 不变,开路电压的增加来源于 J_{ph} 的增加及 J_0 的减小。由图 3 可知, J_{sc} 平均增加了 2.86 mA/cm²(当 $V=0$ 时, $J_{ph}=J_{sc}$),而复合电流的影响因素之一就是表面-界面复合速率。

因此,为验证 a-SiO_x/TiN 的表面钝化效果,研究其对 n-Si 表面复合速率的影响。制备了 TiN/a-SiO_x/

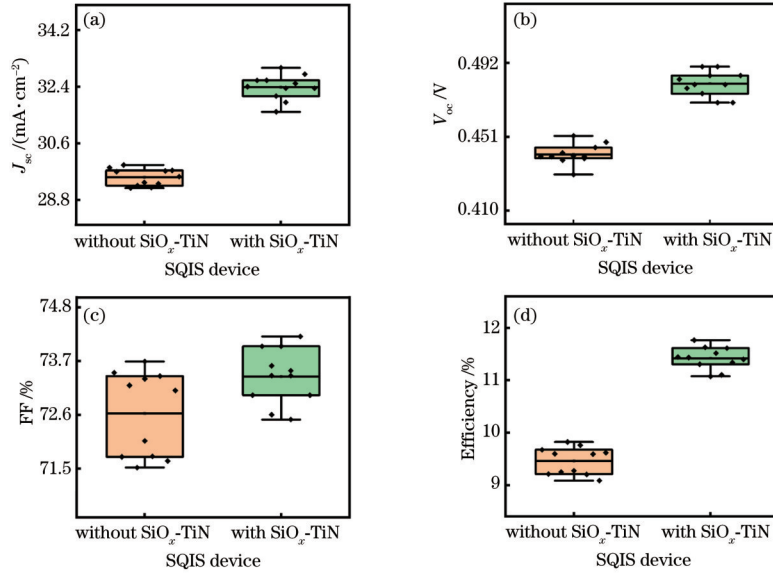


图 2 有无 a-SiO_x/TiN 复合层的 SQIS 器件输出特性。(a) J_{sc}; (b) V_{oc}; (c) FF; (d) efficiency
Fig. 2 Output parameters of SQIS device with or without a-SiO_x/TiN. (a) J_{sc}; (b) V_{oc}; (c) FF; (d) efficiency

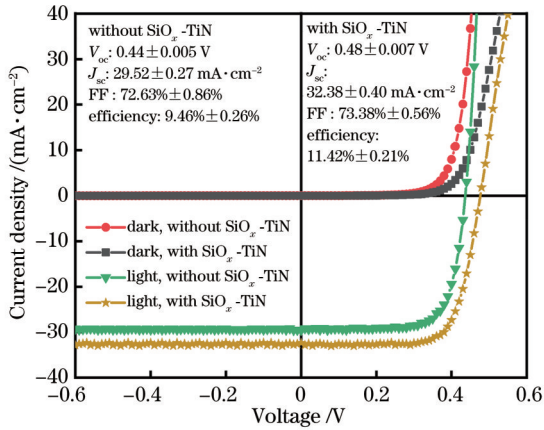


图 3 SQIS 太阳能电池的 J-V 特性曲线和光伏参数
Fig. 3 J-V characteristic curves and photovoltaic parameters of SQIS solar cells

n-Si/a-SiO_x/TiN 结构的实验样品, 并与未经钝化的样品 (n-Si, 经过去损伤工艺和标准 RCA 工艺清洗) 的少数载流子寿命对比, 实验结果如图 4 所示。晶硅中少数载流子的有效寿命 τ_{eff} 主要受体复合寿命 τ_{bulk} 和表面复合速度 S_{eff} 的影响, 通常以 $1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_{\text{bulk}} + 2S_{\text{eff}}/W$ 形式^[20]

表示 (其中 W 为晶硅厚度), 因此可以通过复合速度 S_{eff} 来判断表面钝化效果。少数载流子寿命 τ_{eff} 与复合概率 P 的关系为 $P = 1/\tau_{\text{eff}}$, 而复合概率会受到体内和表面复合概率的影响, 即

$$P_{\text{exp}} = P_{\text{bulk}} + P_{\text{surf}}, \quad (1)$$

式中: P_{exp} , P_{bulk} 和 P_{surf} 分别为测量、体内和表面复合概率值。所以, 复合概率与表面复合速率的关系为

$$P_{\text{exp}}^{\text{Si}} = P_{\text{bulk}}^{\text{Si}} + \frac{S_{\text{surf}}^{\text{Si}}}{W_{\text{Si}}}, \quad (2)$$

$$P_{\text{exp}}^{\text{Si-TiN}} = P_{\text{bulk}}^{\text{Si-TiN}} + \frac{S_{\text{surf}}^{\text{Si-TiN}}}{W_{\text{Si}}}. \quad (3)$$

结合式 (1) 和 $P = 1/\tau_{\text{eff}}$ 可以推出

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_{\text{surf}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{2S_{\text{surf}}}{W_{\text{Si}}}, \quad (4)$$

式中: S_{surf} 为表面复合速度; W_{Si} 为 n-Si 的厚度; τ_{exp} 为载流子寿命的测量值。式 (2) 和式 (3) 相减后得到

$$P_{\text{exp}}^{\text{Si}} - P_{\text{exp}}^{\text{Si-TiN}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}^{\text{Si}}} - \frac{1}{\tau_{\text{exp}}^{\text{Si-TiN}}} = \frac{2}{W_{\text{Si}}} \left(S_{\text{surf}}^{\text{Si}} - S_{\text{surf}}^{\text{Si-TiN}} \right). \quad (5)$$

式 (5) 简化后得到

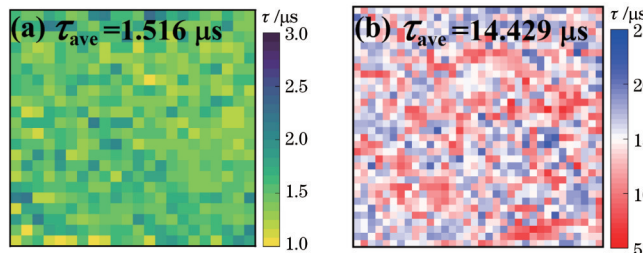


图 4 n-Si 和 TiN/a-SiO_x/n-Si/a-SiO_x/TiN 样品的少数载流子寿命图。(a) n-Si; (b) TiN/a-SiO_x/n-Si/a-SiO_x/TiN
Fig. 4 Profiles of minority-carrier lifetime of n-type c-Si wafer and TiN/a-SiO_x/n-Si/a-SiO_x/TiN sample. (a) n-Si; (b) TiN/a-SiO_x/n-Si/a-SiO_x/TiN

$$S_{\text{surf}}^{\text{Si}} - S_{\text{surf}}^{\text{Si-TiN}} = \frac{W_{\text{Si}} \times (P_{\text{exp}}^{\text{Si}} - P_{\text{exp}}^{\text{Si-TiN}})}{2}, \quad (6)$$

或

$$S_{\text{surf}}^{\text{Si}} - S_{\text{surf}}^{\text{Si-TiN}} = \frac{W_{\text{Si}} \times \left(\frac{1}{\tau_{\text{exp}}^{\text{Si}}} - \frac{1}{\tau_{\text{exp}}^{\text{Si-TiN}}} \right)}{2}. \quad (7)$$

在 QSSPC 测量中,得到少数载流子的平均值分别为 $\tau_{\text{exp}}^{\text{Si}} = 1.516 \mu\text{s}$ 和 $\tau_{\text{exp}}^{\text{Si-TiN}} = 14.429 \mu\text{s}$,因此得到表面复合速率之差为

$$S_{\text{surf}}^{\text{Si}} - S_{\text{surf}}^{\text{Si-TiN}} \approx 4947 - 520 = 4427 \text{ cm/s}. \quad (8)$$

表面复合速率之比为

$$\frac{S_{\text{surf}}^{\text{Si}}}{S_{\text{surf}}^{\text{Si-TiN}}} \approx \frac{4947}{520} = 9.51. \quad (9)$$

根据实验结果计算出钝化后样品的 S_{eff} 比未钝化的减少了 4427 cm/s 。对于裸片与钝化后的硅片,其表面复合速率的比大约为 9.51。这表明 $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 是一种很好的背部钝化材料,减少了该结构太阳能电池背部的表面复合速率,增加了太阳能电池的开路电压,进而达到提高光电转换效率的目的。

为进一步探究 $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 复合薄膜对新型 SQIS 器件光生电子的导出增强效果,采用了 AFORS-HET 模拟软件,并结合复合薄膜的相关结构和性能参数^[16-17],得到了器件的能带结构图,如图 5 所示。由于 n-Si 和 ITO 之间的功函数差,导致 SQIS 器件的上界面区 ITO/ $\text{a-SiO}_x(\text{In})/\text{n-Si}$ 出现能带向上弯曲的 p 型反型层,从而产生类 p-n 结。在光照下,n-Si 中产生了电子-空穴对,在内建电场的作用下,光生空穴通过类似隧穿复合机制被 ITO 收集;在下界面区 n-Si/ $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$,光生电子通过 a-SiO_x 后被 TiN 收集,而 TiN 薄膜作为简并电子材料,具有较高的电子数浓度(可达 $10^{23} \sim 10^{24}/\text{cm}^3$),更加有利于电子的提取。另外,n-Si 与 $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 在界面处存在 0.23 eV 的价带差,这对光生电子的输运也会产生增强效果。同时,在该界面处形成了阻挡空穴的肖特基势垒和较大的价带偏移 ($\Delta E_v = 2.28 \text{ eV}$),这有效地降低了空穴在背部界面处的复合。因此, $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 叠层钝化介质可以起到界

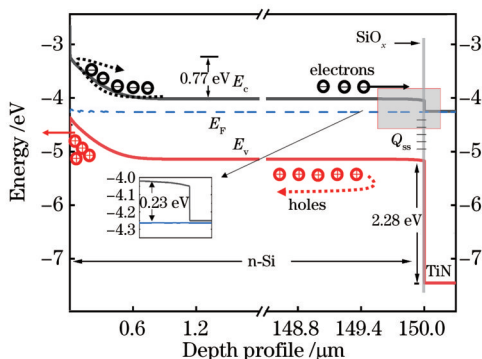


图 5 基于 AFORS-HET 建立的 $\text{a-SiO}_x(\text{In})/\text{n-Si}/\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 能带结构图

Fig. 5 Energy band diagram of $\text{a-SiO}_x(\text{In})/\text{n-Si}/\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ set up by AFORS-HET

面钝化、电子传输和空穴阻挡的作用,进而达到减少表面-界面复合速率、减少暗电流密度、增加开路电压的目的。

4 结 论

分别采用了湿法化学氧化法制备非晶 a-SiO_x 钝化层和直流磁控溅射法制备电子简并性的 TiN 薄膜。通过将 $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 复合层叠加至 SQIS 器件的背部,获得了 $\text{Al}/\text{Ag}/\text{ITO}/\text{a-SiO}_x(\text{In})/\text{n-Si}/\text{a-SiO}_x/\text{TiN}/\text{Al}$ 结构的光伏器件(新型 SQIS 器件)。实验结果表明,新型 SQIS 器件的 PCE 由 $9.46\% \pm 0.26\%$ 提高到 $11.42\% \pm 0.21\%$,相对提高了 20.72% 。结合少子寿命测量结果发现,钝化工艺后样品表面的复合速率 S_{eff} 降低了 4427 cm/s ,约减小为原先的 $1/10$,实际上相当于延长了晶硅电池的有效少子寿命。采用 AFORS-HET 模拟软件,建立了该光伏器件的能带结构,发现由于 TiN 具有简并材料特性且具有较低的功函数,在 n-Si 和 $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 界面处形成了阻挡空穴的肖特基势垒和较大的价带偏移 ($\Delta E_v = 2.28 \text{ eV}$),可以减缓空穴在背部界面上的复合,进一步解释了 $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 减少表面复合速率的原因。该研究结果,对于深入理解 $\text{a-SiO}_x/\text{TiN}$ 背部复合层对光生电子导出的作用,以及开发新型的光伏材料与器件具有一定的意义。

参 考 文 献

- [1] Du H W, Yang J, Li Y H, et al. Preparation of ITO/ $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ solar cells with non-decline potential field and hole tunneling by magnetron sputtering[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(9): 093508.
- [2] Feng T, Ghosh A K, Fishman C. Efficient electron-beam-deposited ITO/n-Si solar cells[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(7): 4972-4974.
- [3] Genis A P, Smith P A, Emery K, et al. Efficient indium tin oxide/polycrystalline silicon semiconductor-insulator-semiconductor solar cells[J]. Applied Physics Letters, 1980, 37(1): 77-79.
- [4] 韩少文, 孙喜莲, 林本才, 等. 基于平面硅的晶硅异质结太阳能电池表面减反膜的优化[J]. 光学学报, 2021, 41(9): 0931001.
- [5] Han S W, Sun X L, Lin B C, et al. Optimization of antireflection film for crystalline silicon heterojunction solar cells on planar silicon[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(9): 0931001.
- [6] 施凯莹, 韩少文, 林本才, 等. 晶硅异质结太阳能电池表面三层减反膜的设计与分析[J]. 光学学报, 2020, 40(24): 2431001.
- [7] Shi K Y, Han S W, Lin B C, et al. Design and analysis of triple-layer antireflection film for crystalline silicon heterogeneous solar cell[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(24): 2431001.
- [8] 李海龙, 杨盛谊, 张珍衡, 等. 该用何种金属纳米颗粒来提升硅薄膜太阳能电池的效率?[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(17): 1700002.
- [9] Li H L, Yang S Y, Zhang Z H, et al. Which metal

- nanoparticles should be used to improve the efficiency of silicon thin-film solar cells? [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(17): 1700002.
- [7] Gao M, Wan Y Z, Li Y, et al. Effective passivation and tunneling hybrid a-SiO_x(in) layer in ITO/n-Si heterojunction photovoltaic device[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(20): 17565-17575.
- [8] Simashkevich A, Sherban D, Caraman M, et al. Photovoltaic structures ITO/SiO_x/n-Si of increased efficiency[J]. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, 52(3): 284-288.
- [9] Ishida T, Kouno H, Kobayashi H, et al. Dependence of photovoltages of spray-deposited indium tin oxide/silicon oxide/silicon junction solar cells on spray solvents[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(5): 1357-1361.
- [10] Campbell P, Green M A. The limiting efficiency of silicon solar cells under concentrated sunlight[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1986, 33(2): 234-239.
- [11] Wu K J, Gao M, Du H W, et al. Improvement of the performance of ITO/a-SiO_x/n-Si device by controllable sputtering power and reducible interface states[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 105: 104702.
- [12] 丁月珂, 黄仕华. 氢化非晶硅叠层薄膜对单晶硅表面钝化研究[J]. *光子学报*, 2021, 50(3): 0331001.
Ding Y K, Huang S H. Study on passivation of monocrystalline silicon by tandem hydrogenated amorphous silicon film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(3): 0331001.
- [13] 金磊, 李玉芳, 沈鸿烈, 等. 反应离子刻蚀制备的多晶硅损伤去除与钝化性能研究[J]. *光学学报*, 2017, 37(2): 0216001.
Jin L, Li Y F, Shen H L, et al. Damage-removal and passivation of polycrystalline black silicon by reactive ion etching[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(2): 0216001.
- [14] Benick J, Hoex B, van de Sanden M C M, et al. High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitters[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(25): 253504.
- [15] Schmidt M, Korte L, Laades A, et al. Physical aspects of a-Si: H/c-Si hetero-junction solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(19): 7475-7480.
- [16] Song X M, Gao M, Huang Z G, et al. Interface properties of ITO/n-Si heterojunction solar cell: quantum tunneling, passivation and hole-selective contacts[J]. *Solar Energy*, 2018, 173: 456-461.
- [17] Yang X B, Liu W Z, de Bastiani M, et al. Dual-function electron-conductive, hole-blocking titanium nitride contacts for efficient silicon solar cells[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1314-1327.
- [18] Wan Y Z, Gao M, Li Y, et al. Potentiality of delocalized states in indium-involved amorphous silicon oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(21): 213902.
- [19] Kobayashi H, Ishida T, Nakato Y, et al. Mechanism of carrier transport through a silicon-oxide layer for ⟨indium-tin-oxide/silicon-oxide/silicon⟩ solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(6): 3931-3939.
- [20] Brody J. Review and comparison of equations relating bulk lifetime and surface recombination velocity to effective lifetime measured under flash lamp illumination [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 77(3): 293-301.