

Al₂O₃ 增强的 Co₂-C₉₈/Al₂O₃/Si 异质结的光伏效应*

张歆¹⁾²⁾³⁾ 章晓中^{1)2)†} 谭新玉¹⁾²⁾ 于奕¹⁾²⁾ 万蔡华¹⁾²⁾

1) (先进材料教育部重点实验室, 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

2) (北京电子显微镜中心, 北京 100084)

3) (中国电池工业协会, 北京 100740)

(2010年11月10日收到; 2011年12月22日收到修改稿)

随着能源危机的加剧, 太阳能电池作为开发和利用太阳能的一种普遍形式, 日益受到世界各国的重视. 随着太阳能电池向着高效率、薄膜化、无毒性和原材料丰富的方向发展, 单纯的硅系太阳能电池已经无法达到这样的要求, 因此新的材料和工艺的开发利用迫在眉睫. 本文研究了碳材料在硅异质结上实现光伏效应的改善及其可能在太阳能电池上的应用. 采用脉冲激光沉积方法制备的 Co₂-C₉₈/Al₂O₃/Si 异质结构在标准日光照射 (AM1.5, 100 mW/cm²) 条件下, 可获得 0.447 V 的开路电压和 18.75 mA/cm² 的电流密度, 转换效率可达 3.27%. 通过电容电压特性和暗条件下的电输运性能测量, 证明了氧化铝层的引入不但对单晶硅的表面起到了物理钝化作用, 减小了反向漏电流, 使异质结界面缺陷、界面能级和复合中心减少, 还起到了场效应钝化作用, 增加了异质结界面的势垒高度, 增加了开路电压, 使异质结的光伏效应显著增强.

关键词: 光伏效应, 非晶碳膜, 异质结, 氧化铝**PACS:** 73.50.Pz, 81.05.U, 88.40.hj, 78.66.Jg

1 引言

随着能源危机与环境污染的日益严重, 世界各国对可再生能源的研究开发加快了脚步, 其中受重视程度最高的是太阳能. 太阳能光伏发电是太阳能利用的一种普遍形式. 目前商用的太阳能电池主要是硅系太阳能电池、薄膜太阳能电池和有机太阳能电池. 硅系太阳能电池包括单晶硅和多晶硅两种, 占据了太阳能电池市场的大部分份额. 太阳能电池问世初期, 因为硅材料能较好地满足太阳能电池的要求 (合适的禁带宽度、较高的光电转换效率、无污染、便于工业化生产且性能稳定), 成为了太阳能电池的首选材料. 随着太阳能电池在市场上的广泛使用, 硅材料高昂的价格、较高的生产成本及其在光照下退化, 限制了其寿命及稳定性的特

性, 对硅系太阳能电池取代火力发电走向市场普及构成了障碍. 在降低成本的背景下, 产生了薄膜太阳能电池. 薄膜太阳能电池主要包括非晶硅薄膜太阳能电池、铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池和碲化镉 (CdTe) 薄膜太阳能电池. 非晶硅薄膜太阳能电池可以有效地降低电池的厚度, 从而降低电池的成本, 便于大规模生产, 普遍受到人们的重视并得到迅速发展. 但是由于其 1.7 eV 的光学带隙而对太阳辐射光谱的长波区域不敏感, 从而限制了其光电转换效率, 同时其光电转换效率会随着光照时间的延续而衰减 (光致衰退 S-W 效应), 使得电池性能变得不稳定. 因此, 提高稳定性和光电转换率成为非晶硅薄膜太阳能电池更好发展的主要问题. 相比之下, CIGS 薄膜太阳能电池和 CdTe 薄膜太阳能电池较非晶硅薄膜太阳能电池效率高, 成本较单晶硅电池低, 并且也易于大规模生产. 但由于镉有剧毒,

* 国家自然科学基金委 - 广东联合基金重点项目 (批准号: U0734001)、国家自然科学基金 (批准号: 50772054) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB929202) 资助的课题.

† E-mail: xzzhang@tsinghua.edu.cn

会对环境造成严重的污染,因此,并不是晶体硅太阳能电池最理想的替代物.有机太阳能电池由于有机材料柔性好、制作容易、材料来源广泛、成本低等优势,对大规模利用太阳能提供廉价电能具有重要意义.但是有机材料制备太阳能电池不论是使用寿命,还是电池效率都不能和无机材料特别是硅电池相比.随着世界能源消耗和污染的加剧,各国对于资源保护、清洁生产、环境保护的要求也不断加强.因此,将来的太阳能电池将综合上述电池的特征,具有高效率、薄膜化、无毒性、低成本、低能耗、原材料丰富、环境友好和工艺简单易于产业化的特点^[1,2].综合这些要求,未来的太阳能电池利用除了对生产工艺进行改进外,寻求新的材料,找到一种新的低成本、低能耗的清洁能源迫在眉睫^[3-9].

碳材料作为一种结构多样^[10]、带隙可调^[11]、稳定性好的半导体材料颇受关注,特别是它具有原材料丰富、成本低廉、无毒性、环境友好、低能耗、与Si的结构相似等特点,使得碳材料成为一种极具潜质的太阳能电池材料.近几年的研究发现,多种形式的碳材料都已经在太阳能电池上表现出了很好的应用潜质^[4].碳纳米管具有直接能带结构,基于碳纳米管的异质结,光子激发的自由电子-空穴对可以被外加电场和肖特基势垒区、p-n结势垒区或缺陷态的内建电场分开^[12-14],从而产生光电流或光电压^[15].碳纳米管的薄膜也表现出了光伏效应,具有优异半导体性质的碳纳米管被应用于有机太阳能电池制造^[16,17].同样具有直接能带结构的碳材料还有富勒烯(C₆₀),特别是在C₆₀中发现其光生电子可以实现从有机物到C₆₀的快速传输,C₆₀就成为了有机太阳能电池的电子接收和运输的最佳选择材料^[18].理论计算和实验证明富勒烯是具有直接能带结构的n型半导体,其密排面心立方结构使其具有很高的电子迁移率.更为重要的是,当使用单晶富勒烯作为活性层时,其厚度可以降低,并且使得有机太阳能电池效率提高^[19,20].二维单层石墨结构的石墨烯(graphene)对光具有高度透过性,仅吸收2.3%的白光.和碳纳米管相似,石墨烯还具有很强的导电性,10 nm厚的石墨烯薄膜,具有高达550 S/cm的电导率,以及对1000—3000 nm波长范围的光超过70%的透过率^[21].Zigzag或armchair结构的石墨烯纳米带既表现出金属性又表现出半导体性,其带隙可以通过

调整其宽度来调控.这些优异的电性质使石墨烯在未来的光电子器件的应用上极具潜力^[22].

在多种形式的碳材料中,非晶碳膜是取代硅作为太阳能电池材料具应用潜质的碳基半导体材料.它的带隙通过掺杂或微结构的控制实现0.2—3 eV的相对较宽范围内的调制,从而实现对光伏效应的调制.许多科研小组已经通过化学气相沉积、离子注入、脉冲激光沉积和磁控溅射等工艺^[23-27]成功地制备了非晶碳膜/硅(a-C/Si)异质结太阳能电池.Yu等^[23]制备了基于p型非晶碳/n型硅的异质结型太阳能电池,在400—800 nm的波长范围内和15 mW/cm²的太阳光照射下,其填充因子(F_F)可以达到65%,转换效率(η)则高达6.45%.通过化学气相沉积制备的p型碳/n型硅异质结太阳能电池在标准光照条件下其转换效率可以达到7.9%,开路电压(V_{OC})达到0.58 V,短路电流密度(J_{SC})达32.5 mA/cm².这些结果表明,a-C/Si基异质结是一种非常有潜力的太阳能电池材料,具有产生较大转换效率而减少或最终完全移除Si层的可能性,有望实现使用丰富低廉的原材料、简单快速并且低能耗的制备工艺生产出可以薄膜化并且无毒性的太阳能电池,对人类社会和健康都将是重要的贡献.因此,碳基材料太阳能电池在科学研究和实用应用上都是值得探索的课题.

在a-C/Si基异质结中,非晶碳膜在与单晶硅形成异质结时,界面会有大量的界面能级和缺陷存在,大大影响了其性能的发挥.因此,对a-C/Si基异质结太阳能电池的界面进行改进成为改善其性能的一个重要研究方向.对单晶硅界面的改善除了通过工艺控制^[28]外,采用界面层改善界面结构和质量可以取得较好的效果.目前,对单晶硅进行界面改善比较成熟的是二氧化硅,二氧化硅可以有效地钝化单晶硅的界面,减少界面能级^[29].除此之外,在目前的许多研究中发现,氧化铝对单晶硅和III—V族化合物半导体的表面可以实现明显的钝化效果^[30,31],通过氧化铝钝化层可以有效地增强光从单晶硅中的发射.氧化铝的钝化作用甚至超过了目前比较成熟的二氧化硅的效果,并且氧化铝对于p型和n型单晶硅的界面都具有非常好的钝化效果.因此,本文通过在Co₂-C₉₈/Si异质结的界面处引入氧化铝实现表面钝化,达到了改善异质结光伏特性的效果,初步研究了Co₂-C₉₈/Al₂O₃/Si异质结在太阳能电池上的应用,并系统地研究了氧化铝的作用.

2 试验方法

采用脉冲激光沉积技术 (pulsed laser deposition, PLD) 在电阻率为 $0.55\text{--}0.8\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 n-Si (100) 上依次沉积了氧化铝膜和钴碳颗粒膜. 单晶氧化铝靶是纯度大于 99.99% 的商用靶材; 高纯钴碳复合靶是用纯度大于 99.9% 的纯钴粉和石墨粉按照 2 : 98 的原子比混合均匀热压烧结制备的. 镀膜前, 先将基片依次放入丙酮、酒精和去离子水中超声清洗 20 min; 然后, 用 10% 的氢氟酸腐蚀 Si 基片 10 min, 再用去离子水冲洗后立即放入沉积室, 迅速抽真空到 4×10^{-4} Pa 后, 开始给基片加热升温到 573 K. 待基片温度稳定后, 通过 248 nm 的 UV 激光器 (Lambda Physik LPX 205) 开始沉积镀膜.

利用美国 Newport/Oriel 公司生产的太阳光模拟器 (型号: 91192) 作为入射光源, 标准日光照 AM1.5, 功率为 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$. 电极采用的是梳状电极以增大光照的接收面积. 碳基薄膜作为上表面, Si 为下表面, 在制作电极前, Si 衬底用氢氟酸腐蚀一定时间去除 Si 表面的自然氧化层, 随后立即用新鲜的铟 (In) 分别在上下表面压制梳状电极进行测量. 电输运特性采用 Keithley 2400 电源表进行测试. 电容测试采用 Hewlett Packard (HP, 惠普) 公司生产的 LCR (precision LCR meter) 测试机 (型号为 4284A, 频率范围 20 Hz 到 1 MHz) 在室温无光照条件下进行.

3 结果与讨论

3.1 显微结构

图 1 给出了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的形貌. $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 薄膜的厚度约为 80 nm, Al_2O_3 层的厚度约为 4 nm, 厚度都比较均匀. 异质结的界面高分辨像显示, 氧化铝和 Si 衬底之间形成的界面非常平整, Al_2O_3 层呈非晶态, $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 薄膜的选区快速傅里叶变换 (fast Fourier transform, FFT) 得到非晶衍射晕环, 证实我们制备的碳膜为非晶态结构 (图 1 中插图). X 射线荧光谱仪 (XRF-1800) 测量确认异质结样品中含有 Al 和 Co 这两种元素.

3.2 光伏特性

首先, 通过实验验证我们所有的电学测量中

电极与样品的接触都是良好的欧姆接触. 在用氢氟酸腐蚀过的纯 Si 片 (n 型, 电阻率为 $0.55\text{--}0.8\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) 上用 In 制作成梳状电极, 测量纯 Si 片的电流 - 电压 ($I\text{-}V$) 特性. 结果显示非常好的线性 $I\text{-}V$ 特性, 说明 In 电极制作的梳状电极与纯 Si 之间形成了很好的欧姆接触. 我们还测量了在有光照和无光照条件下的 $I\text{-}V$ 曲线, 两条曲线完全重合, 说明 In 电极与 Si 接触不产生光伏效应. 同理, 采用 In 电极测量了沉积在绝缘的石英玻璃的 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 颗粒膜的室温 $I\text{-}V$ 特性, 结果显示 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 颗粒膜与 In 电极之间也形成了良好的欧姆接触, 且无光伏效应. 在目前的光伏电池分类中有一类是肖特基结光伏电池, 即利用金属和半导体接触组成的肖特基势垒来产生光伏效应 [32]. 而我们的实验结果显示 In 电极与 Si 之间形成了良好的欧姆接触, 没有形成肖特基接触, 因此 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 基异质结构的光伏效应测量中不会因 In 电极而产生肖特基结光伏效应.

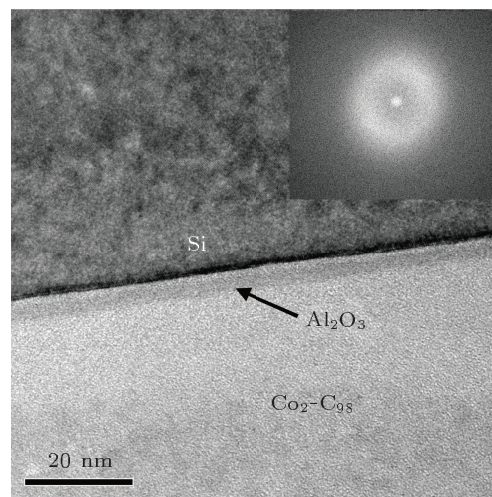


图 1 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结界面结构分析 (插图是 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 膜的选区 FFT)

其次, 我们测量了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 制备工艺与膜厚相同的 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏效应. 对比无氧化铝层和有氧化铝层的两类异质结的光伏特性 (图 2), 我们发现在 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 界面加入氧化铝层后 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的 $I\text{-}V$ 曲线的线形更靠近理想光伏材料的 $I\text{-}V$ 曲线, 整流特性明显得到改善, 其光伏特性也得到了明显提高. 开路电压从 0.066 V 提高了七倍达到 0.447 V; 短路电流密度提高了三倍, 从 $6.8\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 提高到 $18.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$. 我们采用

的入射光源为标准日光照 AM1.5, 功率 $P_I = 100 \text{ mW/cm}^2$. 计算得出 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的填充因子分别为 32% 和 39%, 光电转换效率分别为 0.144% 和 3.27%. 氧化铝层的加入使异质结的填充因子和转换效率都明显提高, 特别是转换效率提高达 23 倍之多. 由此

可见, 氧化铝的加入使得 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的各项光伏性能都得到了明显改善. 这样的光伏性能虽然没有达到目前 p 型 a-C/n 型 Si 异质结光伏效应研究的最佳值, 但由于采用的制备工艺不同, 在已有的研究统计结果中也属于比较不错的结果 [4].

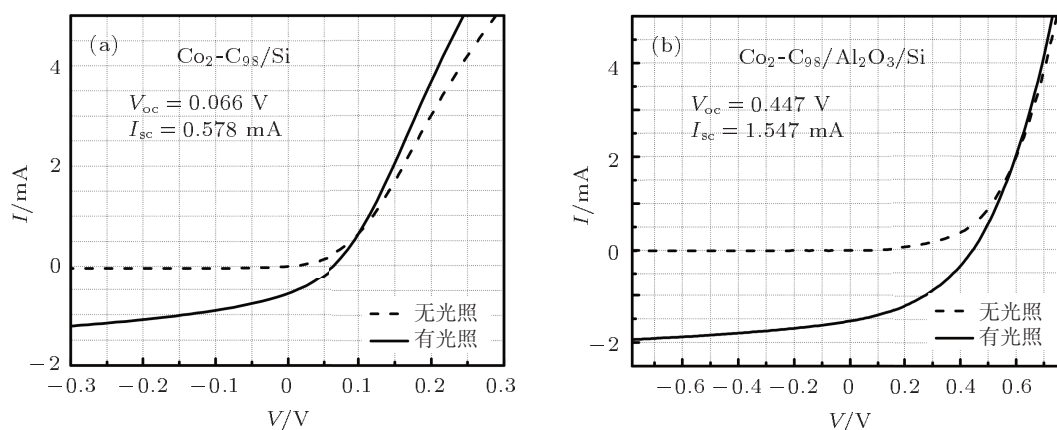


图2 室温 300 K 下 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏特性 (a) 没有氧化铝层的样品 ($\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$); (b) 有氧化铝层的样品 ($\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$)

因为氧化铝的沉积过程是在高真空气氛中进行的, 最终生成的氧化铝层中可能会存在氧空位等缺陷致使氧化铝层富有半导体特征, 从而可能与 Si 衬底形成半导体异质结产生对光伏效应的贡献. 因此, 为了确认氧化铝对于 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结光伏特性只是增强作用还是光伏特性的来源, 我们在相同的 Si 衬底上沉积了一层 Al_2O_3 , 测量了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构的光伏特性, 结果如图 3(a) 所示. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构虽然也具有一定的光伏特性, 但是其开路电压和短路电流密度都要比 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的小一个数量级, 开路电压为 0.062 V, 短路电流为 0.447 mA, 短路电流密度为 5.26 mA/cm^2 , 计算得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构的填充因子为 35%, 转换效率仅为 0.114%. 虽然我们无法确定 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构的光伏效应是异质结的作用还是氧化铝的加入形成了金属-氧化物-半导体 (MOS) 结构产生的肖特基光伏效应, 但是可以肯定的是仅仅靠 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构产生的光伏效应远达不到 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏性能. 这一结果说明 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结显著的光伏效应来源于 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结.

在 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的制备过程中, 我们虽然已经用氢氟酸腐蚀去除 Si 衬底的自然氧化层后, 再在低于 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的高真空条件下沉积氧化铝层, 但是因为使用单晶氧化铝靶材在 573 K 高温下沉积, 故在氧化铝沉积过程中, Si 衬底存在被轻微氧化的可能性, 不排除在最终生成的 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的界面会生成一层氧化硅. 而已有的研究表明, 氧化硅可以改善单晶硅的界面质量. 为了确认 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结显著增强的光伏特性是否是氧化铝的作用, 我们又进一步进行了确认实验. 我们将未用氢氟酸腐蚀过的 Si 片 (带有 2—4 nm 厚的自然氧化层) 作为衬底, 在其上沉积 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 颗粒膜, 制备了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 异质结, 测量了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 异质结的光伏特性, 结果如图 3(b) 所示. 对比 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 异质结的光伏特性 (图 3(b)) 与 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的光伏特性 (图 2(b)), 可以看出, $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 异质结界面的氧化硅层也可以增强异质结的光伏特性, 使 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 异质结的短路电流密度提高至 10.07 mA/cm^2 , 开路电压达到 0.188 V, 填充因子达到 37.87%, 转换效率为 0.71%. 但是相比于 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

$\text{C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏特性, $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 异质结的各项光伏性能 ($V_{\text{OC}} = 0.447 \text{ V}$, $J_{\text{OC}} = 18.75 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 39\%$, $\eta = 3.27\%$) 都要差很多, 特别是 0.71% 的转换效率, 仅为 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结转换效率的五分之一. 这些结果充分说明, 即使在 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面有氧化硅生成, 仅靠氧化硅的作用并不能使 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏特性达到现在的测量结果, 进一步证明氧化铝层是 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏效应得到改善的根源.

综合分析上述一系列对比试验, 我们可以得出如下结论: 1) 采用 PLD 方法在 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的界面沉积一薄层氧化铝可以有效地改善 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的光伏特性; 2) 单纯的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结构虽然也具有一定的光伏特性, 但是其光伏特性非常弱, 说明 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结较好的光伏特性依然是基于 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结; 3) $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏特性要明显好于 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 异

质结的光伏特性, 说明界面的氧化铝层对于 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 界面的改善是 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结光伏特性得到改善的根源; 4) 对比 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 的光伏性能, 可以看出单纯的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结并不能产生较好的光伏性能, 而加入氧化铝的 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结可以明显地提高异质结的光伏性能. 对比 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 这两种结构, 两者都是以 p 型 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}$ 和 n 型 Si 为基础制备的, 不同之处在于后者在界面引入了很薄的 Al_2O_3 , 而 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 界面的 Al_2O_3 厚度很薄, 对载流子而言, 可以认为是透明的, 载流子可以自由地隧穿. 因此, Al_2O_3 的引入没有改变结的本质, $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 可以看作是一个 p-n 异质结. 氧化铝增强 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 光伏效应的作用不能从简单的多个异质结串联增强的角度来考虑, 而应该探索更深层的原因. Al_2O_3 的引入主要通过钝化一部分界面态, 降低界面复合, 从而改善 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的性能.

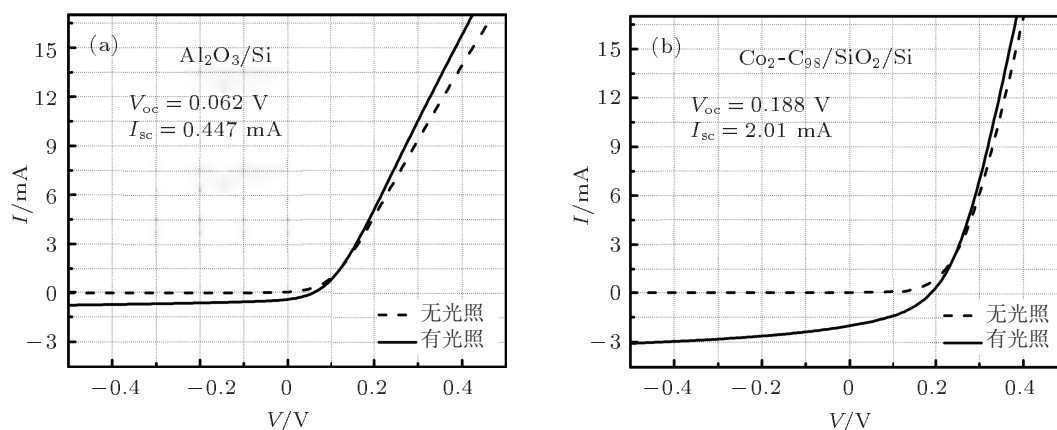


图3 室温 300 K 下异质结的光伏特性 (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$; (b) $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{SiO}_2/\text{Si}$

3.3 氧化铝的作用

为了深入研究氧化铝对 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结光伏效应的增强作用, 我们查阅了许多文献, 许多研究表明氧化铝对单晶硅和 III—V 族化合物半导体的表面有明显的钝化效果^[30,31]. 钝化机理有两种: 一种是物理钝化, 认为氧化铝对于单晶硅的钝化作用是通过减少界面能级, 降低表面复合速率来实现的; 另一种是场效应钝化, 认为氧化铝的作用是通过增加固定电荷的方式, 提高内建电势从而实现了单晶硅表面的钝化. 据此, 我们测量

了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的势垒高度和暗条件下 I - V 特性来证明氧化铝的钝化作用, 并对氧化铝在光伏效应增强中的作用进行了解释.

3.3.1 电容电压特性

p-n 结不但具有整流效应, 同时其中又包含有破坏整流特性的因素, 这个因素就是 p-n 结的电容. 图 4 和图 5 给出了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结在反向偏压下的电容的平方与外加偏压的关系 ($1/C^2$ - V 曲线). 对于理想的突变异质结,

$1/C^2-V$ 曲线在反偏压区域是一条直线, 并且该直线的斜率就是载流子的浓度, 该直线在电压轴的截距就是内建势垒高度. 因此, 我们可以通过拟合 $1/C^2-V$ 曲线在反偏压区域线性段得到异质结的内建势垒高度. 从图 4(a) 和图 5(a) 中可以看出, $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的 $1/C^2-V$ 曲线在负向偏压下具有很好的线性特征, 我们可以把 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结作为突变异质结处理; 通过拟合 $1/C^2-V$ 曲线的线性部分, 可以得到两条拟合直线的截距, 即两个异质结的内建势垒高度 Φ . 我们得到 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的内建势垒高度为 0.39 eV, $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异

质结的内建势垒高度为 0.79 eV. 可以看出氧化铝层的加入使 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的势垒高度增加了一倍. 此外, 在异质结的电容 - 电压 ($C-V$) 测量中, 当外加正向电压等于界面势垒高度时, p-n 结的电容达到最大值, 因此也可以通过测量正向偏压下的电容来确定 p-n 结的界面势垒高度 [33]. 图 4(b) 和图 5(b) 显示 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的 $C-V$ 曲线在正偏压下出现了峰值, 这两个峰值对应的正向偏压的值与其相应的 $1/C^2-V$ 曲线 (图 4(a) 和图 5(a)) 与电压轴的交点对应的电压值基本相同, 也从另一角度反映了我们采用的分析方法是可信的.

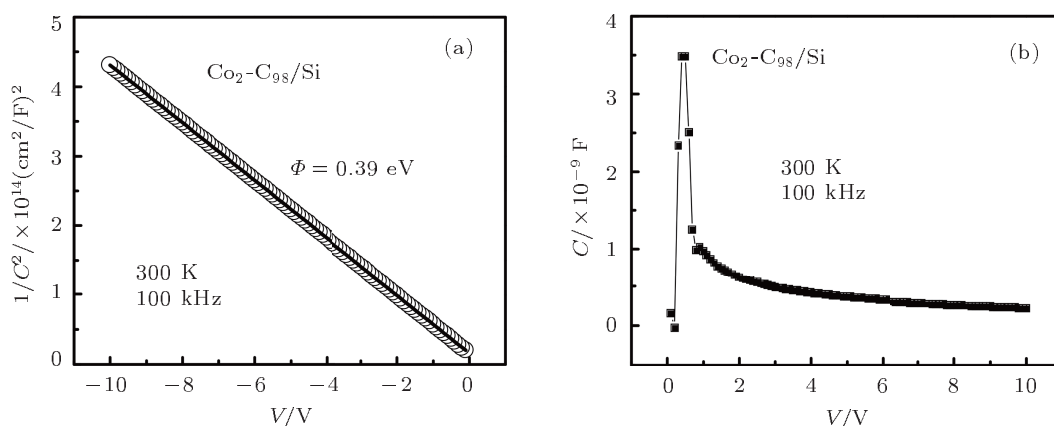


图 4 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的电容特性 (a) 反偏压下的 $1/C^2-V$ 曲线 (直线为线性拟合线, 空心散点为实验数据); (b) 正偏压下的 $C-V$ 曲线

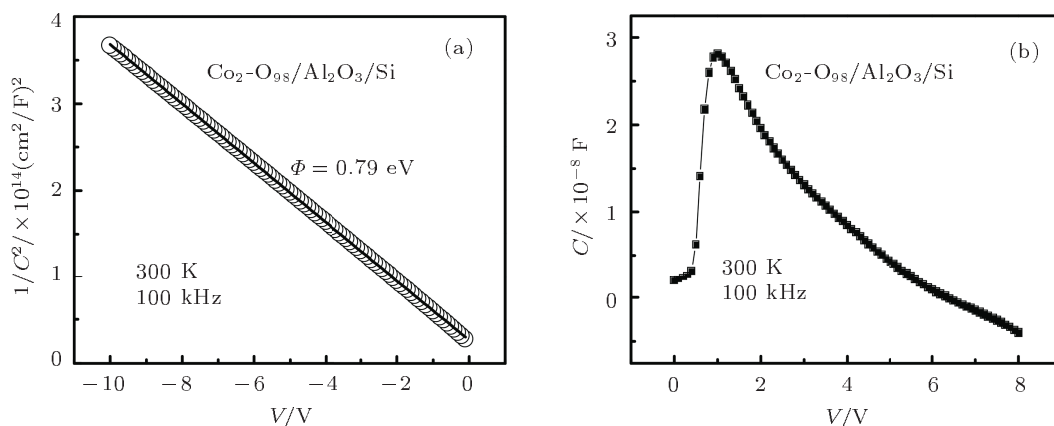


图 5 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的电容特性 (a) 反偏压下的 $1/C^2-V$ 曲线 (直线为线性拟合线, 空心散点为实验数据); (b) 正偏压下的 $C-V$ 曲线

$C-V$ 测量的结果显示氧化铝的加入明显增加了异质结的势垒高度, 从而证实了氧化铝对异质结的场效应钝化作用是通过提高内建电势来实现的. 具体地讲, 氧化铝对于异质结光伏效应的增强

可以通过光伏效应的产生机理来进行解释: 当异质结受到光照射, 入射光子的能量大于材料的禁带宽度时, 光子会激发价带中的电子跃迁到导带而产生电子 - 空穴对, 即光生载流子; 光生载流子只要

能扩散到势垒区的边界,其中少数载流子就受势垒区强电场的吸引而被拉向对面区域,而多数载流子则受势垒区电场的排斥而留在势垒区的边缘;在势垒区内产生的光生电子和光生空穴,则分别被电场扫向 n 区和 p 区;当 p-n 结开路或接有负载时,势垒区电场收集的光生载流子就会在势垒区两边积累,从而使 p 区电位升高, n 区电位降低,产生一个光生电动势,使原 p-n 结的势垒高度下降,它相当于在 p-n 结上加了一个正向偏压,理论上这个正向偏压应该等于异质结的开路电压;因此,结的势垒高度的增加可以有效地增强结的开路电压;我们知道 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的势垒高度 (0.79 eV) 大于 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的势垒高度 (0.39 eV),因此,氧化铝层的插入增加了异质结的势垒高度从而增加了开路电压,增强了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏特性.

3.3.2 暗条件下的 J - V 特性

异质结在没有光照条件下的反向饱和电流密度的大小可以反映氧化铝的表面钝化作用.图 6 给出了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结在没有光照条件下的 J - V 曲线,从图上可以清晰地看到 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的反向饱和电流密度比 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的反向饱和电流密度要小很多.在 -0.4 V 时, $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的反向饱和电流密度为 -0.501 mA/cm^2 , $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的反向饱和电流密度为 -0.076 mA/cm^2 , $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结的反向饱和电流密度约为 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的反向饱和电流密度的 6.6 倍.反向饱和电流密度的减小可以反映出异质结界面缺陷、界面能级和复合中心的减少,进一步证明了氧化铝的加入确实起到了物理钝化的作用^[7].因此,氧化铝层对单晶硅表面的物理钝化作用使异质结界面缺陷、界面能级和复合中心减少,从而起到了对 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏特性的增强作用.

综合上述实验,通过对 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结在暗条件下的 C - V 和 J - V 特

性的测量分析,发现氧化铝的加入一方面起到了场效应钝化作用,增加了异质结界面的势垒高度,增加了开路电压;另一方面对单晶硅的表面起到了物理钝化作用,减小了反向漏电流,使异质结的界面缺陷、界面能级和复合中心减少,最终使异质结的光伏效应显著增强.

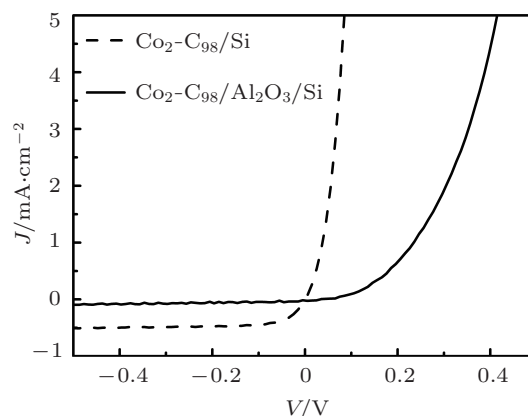


图 6 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 和 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结在没有光照条件下的 J - V 曲线

4 结论

我们在 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ 异质结界面引入氧化铝层制备了 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结,研究了它的光伏效应及其在太阳能电池上的应用. $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结太阳能电池在标准日照射下,可获得 0.447 V 的开路电压和 18.75 mA/cm^2 的短路电流密度,光电转换效率达到 3.27% .进一步研究表明 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结太阳能电池光伏特性的改善是界面氧化铝作用的结果,氧化铝的加入不但增加了异质结的势垒高度从而增加了开路电压,还使异质结的界面缺陷、界面能级和复合中心减少,大大减小了异质结的反向漏电流,起到了对 $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 异质结的光伏特性增强作用.

此项研究使用了北京电子显微镜中心的设备和资源.

- [1] Goetzberger A, Hebling C 2000 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62** 1
- [2] Goetzberger A, Hebling C, Schock H W 2003 *Mat. Sci. Eng. R* **40** 1
- [3] Wenham S R, Green M A, Watt M E, Corkish R 2007 *Applied Photovoltaics* (2nd Ed.) (London: Earthscan Publications Ltd.)
- [4] Zhu H W, Wei J Q, Wang K L, Wu D H 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1461
- [5] Hao H Y, Kong G L, Zeng X B, Xu Y, Diao H W, Liao X B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3327 (in Chinese) [郝会颖, 孔光临, 曾湘波, 许颖, 刁宏伟, 廖显伯 2005 物理学报 **54** 3327]
- [6] Li Y J, Zheng J G, Feng L H, Li B, Zeng G G, Cai Y P, Zhang J Q, Li W, Lei Z, Wu L L, Cai W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 625 (in Chinese) [李愿杰, 郑家贵, 冯良桓, 黎兵, 曾广根, 蔡亚平, 张静全, 李卫, 雷智, 武莉莉, 蔡伟 2010 物理学报 **59** 625]
- [7] Zhang W Y, Wu X P, Sun L J, Lin B X, Fu Z X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4471 (in Chinese) [张伟英, 邬小鹏, 孙利杰, 林碧霞, 傅竹西 2008 物理学报 **57** 4471]
- [8] Li Z R, Saini V, Dervishi E, Xu Y, Mahmood M, Biris A R, Biris A S 2009 *Nanotech. Confer. Expo.* **1** 53
- [9] Ma Z H, Cao Q, Zuo Y H, Zheng J, Xue C L, Cheng B W, Wang Q M 2010 *Chin. Phys. B* **20** 106104
- [10] Lu Z L, Wang C Q, Jia Y, Zhang B L, Yao N 2007 *Chin. Phys.* **16** 843
- [11] Yu W, Wang C S, Lu W B, He J, Han X X, Fu G S 2007 *Chin. Phys.* **16** 2310
- [12] Freitag M, Martin Y, Misewich J A 2003 *Nano Lett.* **3** 1067
- [13] Balasubramanian K, Fan Y W, Burghard M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2400
- [14] Lee J U 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 073101
- [15] Gabor M, Zhong Z H, Bosnick K, Park J W, McEuen P L 2009 *Science* **325** 1367
- [16] Kymakis E, Amaratunga G A J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 112
- [17] Kymakis E, Alexandrou I, Amaratunga G A J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1764
- [18] Wang N N, Yu J S, Zang Y, Jiang Y D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 038602
- [19] Jin Y, Curry R J, Sloan J, Hatton R A, Chong L C, Blanchard N, Stolojan V, Kroto H W, Silva S R P 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 3715
- [20] Somani P R, Somani S P, Umeno M 2008 *Carbon Sci. Technol.* **1** 1
- [21] Wang X, Zhi L J, Mullen K 2008 *Nano Lett.* **8** 323
- [22] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V, First P N, de Heer W A, Lee D H, Guinea F, Castro Neto A H, Lanzara A 2007 *Nature Mater.* **6** 770
- [23] Yu H A, Kaneko Y, Yoshimura S, Otani S, Yoshimura 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 547
- [24] Ma M, Xue Q Z, Chen H J, Zhou X Y, Xia D, Lü C, Xie J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 061902
- [25] Krishna K M, Umeno M, Nukaya Y, Soga T, Jimbo T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1472
- [26] Rusop M, Mominuzzaman S M, Soga T, Jimboa T, Umeno M 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 3205
- [27] Yap S S, Tou T Y 2008 *Vacuum* **82** 1449
- [28] Hu Z H, Liao X B, Liu Z M, Xia C F, Chen T J 2003 *Chin. Phys.* **12** 112
- [29] Liu Z F, Miyauchi M, Uemura Y, Cui Y, Hara K, Zhao Z G, Sunahara K, Furube A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 233107
- [30] Gielis J J H, Hoex B, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 073701
- [31] Hoex B, Gielis J J H, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 113703
- [32] Li G H, Li G C, Bicelli L P 1998 *Acta Energetica Solaris Sinica* **19** 172 (in Chinese) [李果华, 李国昌, Bicelli L P 1998 太阳能学报 **19** 172]
- [33] McPherson M 2002 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **488** 100

Enhancing photovoltaic effect of $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ heterostructures by Al_2O_3 *

Zhang Xin¹⁾²⁾³⁾ Zhang Xiao-Zhong^{1)2)†} Tan Xin-Yu¹⁾²⁾ Yu Yi¹⁾²⁾ Wan Cai-Hua¹⁾²⁾

1) (Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Beijing National Center of Electron Microscopy, Beijing 100084, China)

3) (China Battery Industry Association, Beijing 100740, China)

(Received 10 November 2010; revised manuscript received 22 December 2011)

Abstract

As energy crisis is aggravated, solar cell, as a common form of the development and utilization of solar energy, has attracted more and more attention all over the world. With solar cells developing towards the direction of high efficiency, thin film, non-toxic and rich raw materials, the pure silicon solar cell could not meet these requirements, so the new material and process are imminently required. This paper deals with the photovoltaic effect of the carbon material based on the silicon heterostructure, and its possible application to solar cells. $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ heterostructure with a 4 nm-thick Al_2O_3 layer shows the best photovoltaic effect performance with a short-current density of 18.75 mA/cm^2 , an open-circuit voltage of 0.447 V and a power conversion efficiency of 3.27% with AM1.5 illumination, which is much better than $\text{Co}_2\text{-C}_{98}/\text{Si}$ heterostructure without the Al_2O_3 layer. The effect of Al_2O_3 layer is attributed to the reduction of the interface defects, the suppression of the surface recombination and the enhancement of barrier height, which are proved by the capacitance-voltage and current-voltage measurements under dark condition. This work may shed light on the carbon/silicon based solar cells.

Keywords: photovoltaic effect, amorphous carbon, heterostructures, alumina

PACS: 73.50.Pz, 81.05.U, 88.40.hj, 78.66.Jg

* Project supported by the Key Program of Jointed Funds of National Natural Science Foundation of China-Guangdong Province, China (Grant No. U0734001), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50772054), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB929202).

† E-mail: xzzhang@tsinghua.edu.cn