

掺杂非晶氧化硅薄膜中三元化合态与电子结构的第一性原理计算

万亚州 高明 李勇 郭海波 李拥华 徐飞 马忠权

First principle study of ternary combined-state and electronic structure in amorphous silica

Wan Ya-Zhou Gao Ming Li Yong Guo Hai-Bo Li Yong-Hua Xu Fei Ma Zhong-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 188802 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.188802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.188802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al 纳米颗粒增强微晶硅薄膜太阳能电池光吸收的模拟研究

Numerical simulation of light absorption enhancement in microcrystalline silicon solar cells with Al nanoparticle arrays

物理学报.2015, 64(24): 248801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248801>

电子辐照下 GaAs/Ge 太阳能电池载流子输运机理研究

Carrier transport mechanism of GaAs/Ge solar cells under electrons irradiation

物理学报.2015, 64(10): 108802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108802>

硅基薄膜太阳能电池一维光子晶体背反射器的模拟设计与制备

Simulation, design and fabrication of one-dimensional photonic crystal back reflector for silicon thin film solar cell

物理学报.2014, 63(12): 128801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.128801>

硅片及其太阳能电池的光衰规律研究

Study on light-induced degradation of silicon wafers and solar cells

物理学报.2014, 63(2): 028803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028803>

渐变带隙氢化非晶硅锗薄膜太阳能电池的优化设计

Optimization design of hydrogenated amorphous silicon germanium thin film solar cell with graded band gap profile

物理学报.2014, 63(2): 028802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028802>

掺杂非晶氧化硅薄膜中三元化合态与电子结构的第一性原理计算*

万亚州¹⁾ 高明¹⁾ 李勇¹⁾ 郭海波²⁾ 李拥华¹⁾ 徐飞¹⁾ 马忠权^{1)3)†}

1)(上海大学理学院物理系, 索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室, 上海 200444)

2)(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

3)(上海大学分析测试中心, 上海 200444)

(2017年3月17日收到; 2017年5月27日收到修改稿)

基于密度泛函理论和分子动力学方法, 研究了ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si 异质结光伏器件中非晶SiO_x层的氧化态和电子结构. 计算结果表明: 具有钝化隧穿功能的超薄(<2 nm)非晶SiO_x层, 是由In, Sn, O, Si四种元素相互扩散形成的, 其中In, Sn元素在SiO_x网格中以In—O—Si和Sn—O—Si成键态存在, 形成了三元化合物. In和Sn的掺杂不仅在SiO_x的带隙中分别引入了 $E_v+4.60$ eV和 $E_v+4.0$ eV两个电子能级, 还产生了与In离子相关的浅掺杂受主能级($E_v+0.3$ eV). 这些量子态一方面使SiO_x的性能得到改善, 在n-Si表面形成与反型层相衔接的p-型宽禁带“准半导体”, 减少了载流子的复合, 促进了内建电场的建立. 另一方面有效地降低了异质结势垒高度, 增强了ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si光伏器件中光生非平衡载流子的传输概率, 促进了填充因子的提升(>72%).

关键词: 非晶SiO_x层, 密度泛函理论, 异质结太阳能电池, 量子隧穿

PACS: 88.40.hj, 88.40.H-, 71.15.Mb, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.66.188802

1 引言

对于硅基异质结光伏器件, 光生载流子在界面处的复合是影响器件性能的主要因素之一. 选择合适的钝化材料是降低界面态密度、减少复合的有效手段, 而SiO_x薄膜不仅具有良好的钝化效果, 还对载流子的输运产生重要影响^[1-3], 因而被广泛研究与应用. 目前, 以TCO-SiO_x/n-Si (TCO: transparent conductive oxides)为核心的硅基异质结光伏器件因结构简单、性能稳定和理论效率高等优点而备受关注, 该结构中包含具备钝化-隧穿作用的SiO_x层^[4]. 研究SiO_x层的电子结构, 设计并制备具有量子选择性功能的钝化材料, 对理解和提

升TCO-SiO_x/n-Si异质结光伏器件的工作原理和性能具有重要意义.

图1为本实验室制备的ITO-SiO_x/n-Si (tin doped indium Oxide, ITO, 掺锡氧化铟)光伏器件的 $J-V$ 曲线图(在AM1.5G条件下), 为了突出界面结构, 整个器件属于简单平面和单向型的. 从图1可以看出, 该器件具有良好的光伏转换特性, 其效率达到11.66%. 界面区的透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)分析结果表明, 在ITO与n-Si基底之间存在超薄(<2 nm)非晶SiO_x层^[5], 其良好的界面钝化效果使器件的开路电压和填充因子分别达到0.54 V和72.77%. 较高的短路电流(29.68 mA/cm²)表明载流子可有效地隧穿通过该超薄(<2 nm)非晶SiO_x层.

* 国家自然科学基金(批准号: 61674099, 61274067, 60876045)和索朗光伏材料与器件R&D联合实验室基金(批准号: SS-E0700601)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zqma@shu.edu.cn

由X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析界面区的化学成分可知,通过磁控溅射沉积ITO薄膜的过程中,一定量的In, Sn元素进入超薄非晶SiO_x层中^[5],这说明SiO_x界面层是由多种元素相互渗透和扩散形成的,并且存在复杂的电子结构.为了探究该器件内建电场的成因和载流子运输机制,需要了解SiO_x (In,Sn)层的电子结构,但由于该非晶层厚度小于2 nm且位于器件中间,无法通过实验方法直接观测,因此我们寻求第一性原理的计算方法来研究SiO_x层的电子结构.

本文结合ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si异质结光伏器件所具备的光电特征,采用分子动力学和密度泛函理论(density function theory, DFT)来研究SiO_x层的形成过程与电子结构.从能带结构和缺陷形成能的角度,阐明非晶二氧化硅(a-SiO₂)晶胞中掺杂In, Sn原子,对氧化硅电子结构和硅基异质结光电器件界面钝化和量子隧穿功能的影响.

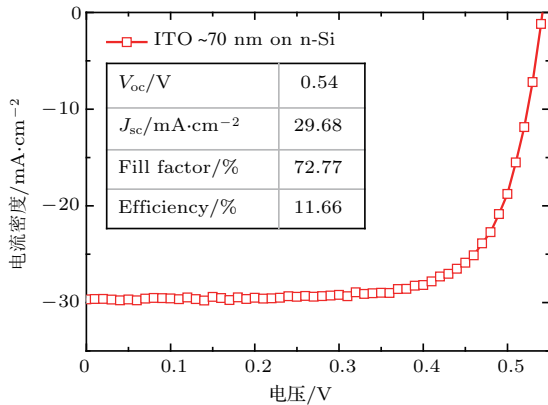


图1 在AM1.5G光照条件下ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si光伏器件J-V曲线

Fig. 1. Measured current density-voltage characteristics of ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si under a simulated one-sun AM1.5G illumination.

2 非晶SiO₂晶体模型和计算方法

我们所采用的最小周期性非晶二氧化硅模型(a-SiO₂),是由Farnesi等^[6]提出,如图2所示.该模型先通过经典的分子动力学构建(淬火速率 1.6×10^{12} K/s),随后进行结构弛豫获得稳定的结构.此模型中共含有72个原子(24个SiO₂单位结构),密度 2.20 g/cm^3 .周期性可重复的超晶胞体积为 $10.29 \text{ \AA} \times 10.29 \text{ \AA} \times 10.29 \text{ \AA}$.

非晶SiO₂模型的结构弛豫、能带计算以及ITO/Si界面模型的分子动力学模拟,均采用平面

波超软赝势^[7],计算中利用基于DFT的VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)软件包^[8].交换-关联函数采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函^[9],主要因为GGA-PBE在处理电子与电子之间的交换关联作用时考虑了非局域和非均匀效应,因此对许多物理和化学性质的计算,GGA可以在较小的截断能下进行,其结果优于局域密度近似^[10].能量的计算是在倒易空间中进行^[11],平面波的截止能取值为530 eV,采用 $3 \times 3 \times 3$ 的Monkorst-Park特殊K点.结构弛豫标准:每个原子受力小于 0.01 eV/\AA .

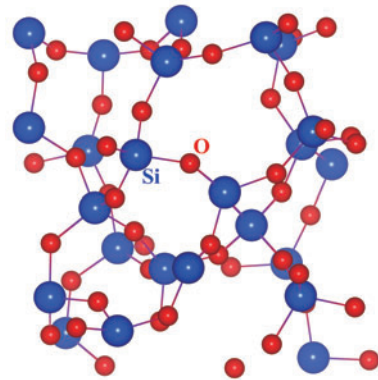


图2 (网刊彩色) a-SiO₂最小周期性晶胞模型,图中深蓝色球代表Si原子,红色小球代表O原子

Fig. 2. (color online) Supercell of the periodic model of a-SiO₂. Si atoms are shown as dark blue balls, and O atoms are shown as small red balls.

在DFT理论的ITO/n-Si界面分子动力学模拟中,时间长度为20 ps,时间步长为2 fs,温度为1000 K.因为,根据动能 E 与温度 T 的公式: $E = \frac{1}{2}m\nu^2 = \frac{3}{2}kT$ (m 为粒子质量, ν 为粒子速度, k 为玻尔兹曼常数),溅射时粒子的平均动能和紫外辐射能分别为10.0和7.8 eV^[12],其温度 T 最高可达 $7.7 \times 10^4 \text{ K}$,而对于溅射时的低温等离子体,其电子温度也可达 $10^3 - 10^4 \text{ K}$.基于上述因素,选择1000 K作为分子动力学反应温度来模拟SiO_x层的初态反应过程是合理的^[13].

ITO/n-Si界面模型的构建:首先,我们从无机晶体结构数据库中获得In₂O₃晶体模型,其空间群号为Ia-3 (NO. 206).随后用Sn原子替换两个位点的In原子来构造ITO晶胞模型^[14],该模型中Sn原子的比例为6.25 at%,与ITO靶材中Sn的原子比例相同.(111)晶向的Si与(111)晶向的ITO具有良好的晶格匹配^[13],因此截取了一层(111)晶向的

ITO层, 其中包含7个In原子和1个Sn原子, 并由此构建三层ITO模型. 在此基础上将6层Si原子层加入上述ITO层中, 其中Si和ITO层厚度分别为10和9 Å, 各层之间均无空隙层, 由此构建包含两个ITO/Si界面的晶胞模型, 如图3(a)所示.

3 计算结果与讨论

3.1 分子动力学模拟

ITO/n-Si界面的分子动力学模拟, 是为了与先前界面薄膜材料的TEM和XPS分析结果相比较^[5], 由此揭示a-SiO_x层的初态反应过程. 图3(b)为ITO/n-Si界面模型经过分子动力学模拟和结构弛豫以后的晶胞模型, 无自旋极化和背景电荷设定. 结果表明几何结构发生了巨大的变化: 大量O原子和少量In, Sn原子从ITO一侧进入Si的晶格中, 自然形成了Si—O键. 与此同时, 部分Si原子亦进入ITO的晶格中. 由此证明a-SiO_x杂化层是由In, O, Sn, Si四种元素交互扩散形成的.

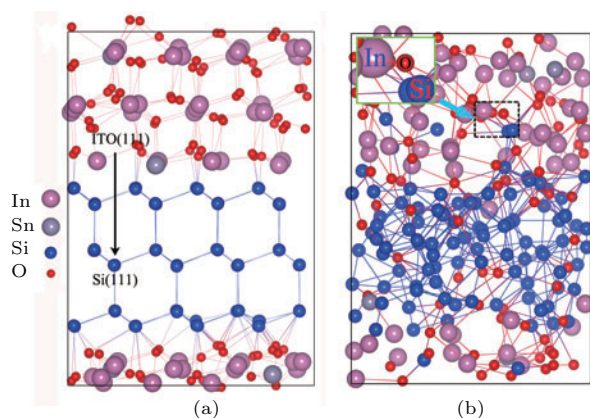


图3 (网刊彩色) ITO/n-Si界面分子动力学模型 (a) 处理前; (b) 处理后; 垂直箭头对应Si和ITO的(111)面; Si, In, Sn, O分别由深蓝、粉红、灰和红色球表示

Fig. 3. (color online) The atomistic interface model between Si and ITO before (a) and after (b) a dynamics cascade diffusion. The vertical axis corresponds to the (111) axis of both Si and ITO. The Si, In, Sn, and O atoms are represented as dark blue, pink, grey, red balls, respectively.

SiO₂和In₂O₃的吉布斯自由能分别是-855和-827 kJ/mol, 这说明在a-SiO_x杂化层形成时, 存在热氧化驱动力使Si, In原子氧化形成Si—O和In—O键. 因为SiO₂和In₂O₃两者的吉布斯自由能数值接近, 所以O分别与Si和In成键的概率接近, 因而可能存在O既与In成键又与Si成键, 形成

In—O—Si结构的情况. 分子动力学的结果则证明了In—O—Si成键结构的存在, 如图3(b)中蓝色箭头所指示区域. 目前一些实验研究工作已经证明在SiO₂层中植入其他元素可以改变氧化层的性质. Lee等^[15]采用SiO₂与In₂O₃靶材共溅射方法制备出光学透过率超过80%, 电阻率达 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的In—Si—O透明导电薄膜材料. Park等^[16]阐明了In₂O₃在一定Si掺杂比例下, 可以制备出光学带隙为3.1 eV的In—Si—O三元化合物, 并给出其相结构与光学特性. 因此In, Sn元素进入SiO_x层中会对SiO_x层的性质产生影响.

3.2 掺杂In, Sn的a-SiO₂电子结构模型

为了研究In, Sn掺杂对SiO_x层电子结构和性能的影响, 我们计算了掺杂In, Sn的a-SiO₂能带结构, 结果如图4所示, a-SiO₂的带隙约为5.85 eV, 这与文献^[17, 18]计算的结果相符合. 图4表明In, Sn掺杂在a-SiO₂带隙中引入了空能级GSII (gap states induced by indium)和GSIS (gap states induced by tin), 分别位于距a-SiO₂价带顶4.60 eV和4.0 eV的深能级位置, 这与SiO₂中B, Al, Ga等III-V族元素替位掺杂Si以后只引入浅受主或浅施主能级的结果不同^[3,18].

利用Bader电荷分析^[19], 可给出In替位Si以后, In与最近邻4个O原子最外层的电子数分别为: 0.01 e, 7.76 e, 7.74 e, 7.90 e, 7.72 e. 这说明与In最近邻的三个O原子从Si和In各获得一个电子, 形成In—O—Si成键结构; 当在a-SiO₂的带隙中引入GSII, 会导致附近第四个O原子只从Si获得一个电子, 在a-SiO₂的能带结构中引入浅受主掺杂能级. 另外, 单个In或Sn元素的掺杂只引入分立的能级GSII或GSIS. 若大量In, Sn元素进入SiO_x层, 最终形成In_xO_ySi_z/Sn_xO_ySi_z化学计量化合物的过程中, SiO_x(In, Sn)带隙中不断引入一系列GSII或GSIS子能带, 这些子能带最终形成连续的能级. 目前, 实验上已经制备出In₂Si₂O₇铈钽石结构的三元化合物^[20], Dabney等^[21]证明In₂O₃与SiO₂在900 °C的退火环境下可以反应形成In₂Si₂O₇化合物, 第一性原理计算也给出其带隙约为3.0 eV, 远远小于SiO₂的带隙^[22]. 由此我们猜测SiO_x层中存在In—O—Si化合物, 并且In—O—Si化合物的带隙小于SiO₂的带隙, 这将有助于降低SiO_x(In, Sn)层的有效势垒高度, 有助于量子运输.

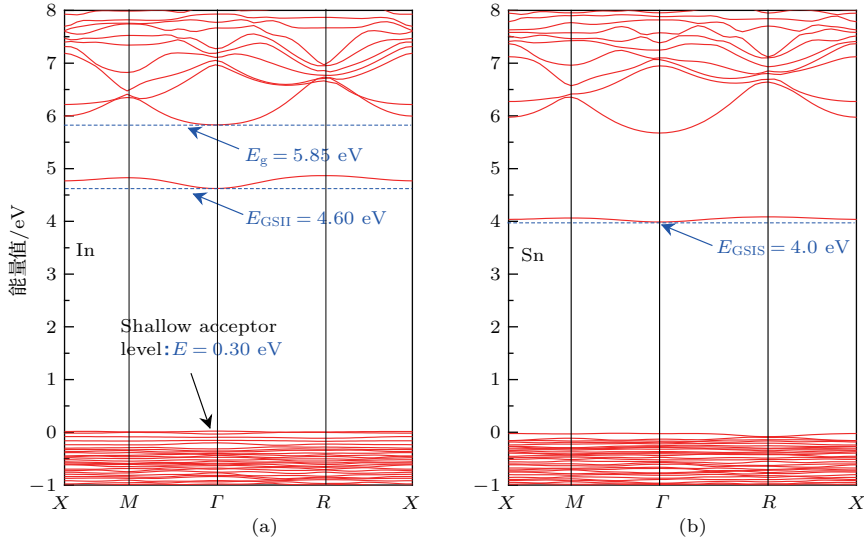

 图4 (网刊彩色) a-SiO₂ 能带结构图 (a) In 替位 Si; (b) Sn 替位 Si

Fig. 4. (color online) Energy band structures for the Si-substituted by (a) In and (b) Sn.

3.3 氧化物形成能的计算

考虑到ITO靶材中的Sn原子数比例只有6.25%，因此在计算形成能和转变能级时我们只考虑In替位Si的情况。形成能 $E^f(\text{In}_{\text{Si}}^q)$ 的计算公式如下^[18]:

$$E^f(\text{In}_{\text{Si}}^q) = \Delta E(\text{In}_{\text{Si}}^q) - \mu(\text{In}) + \mu(\text{Si}) + qE_{\text{F}}, \quad (1)$$

其中, In是掺杂原子, Si是被替换原子。

$$\Delta E(\text{In}_{\text{Si}}^q) = E_{\text{tot}}(\text{In}_{\text{Si}}^q) - E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2) - \mu(\text{In})_{\text{bulk}} + \mu(\text{Si})_{\text{bulk}} + q\varepsilon_{\text{VBM}}, \quad (2)$$

(2)式中, $E_{\text{tot}}(\text{In}_{\text{Si}}^q)$ 是a-SiO₂超晶胞在In替位Si原子以后的总能量, $E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2)$ 是掺杂前的a-SiO₂超晶胞总能量; $\mu(\text{In})_{\text{bulk}}$ 和 $\mu(\text{Si})_{\text{bulk}}$ 分别是In和Si原子在固态时的化学势; $\mu(\text{In})$ 和 $\mu(\text{Si})$ 分别对应a-SiO₂超晶胞中元素In和Si的化学势; ε_{VBM} 是a-SiO₂超晶胞价带顶的位置。作为参考值, 方程(1)和(2)中费米能级 E_{F} 的取值范围在SiO₂的价带顶到导带底之间。

实际上, ITO在Si基底上的生长条件, 会对物质的形成能产生较大的影响。在本实验室先前的研究中^[5]已经证明a-SiO_x层中的O原子来源于ITO中。因此, a-SiO_x中O的化学势将在靠近Si基底一侧(富Si条件)到靠近ITO一侧(富In条件)之间变化。所以在计算形成能时, 将只考虑富Si和富In两种条件。

1) 富Si条件

$$\begin{aligned} \mu(\text{Si}) &= \mu(\text{Si})_{\text{bulk}}, \\ \mu(\text{O}) &= \frac{1}{2}[\mu(\text{SiO}_2) - \mu(\text{Si})_{\text{bulk}}], \\ \mu(\text{In}) &= \frac{1}{2}[\mu(\text{In}_2\text{O}_3) - 3\mu(\text{O})]. \end{aligned} \quad (3)$$

2) 富In条件

$$\begin{aligned} \mu(\text{In}) &= \mu(\text{In})_{\text{bulk}}, \\ \mu(\text{O}) &= \frac{1}{3}[\mu(\text{In}_2\text{O}_3) - 2\mu(\text{In})_{\text{bulk}}], \\ \mu(\text{Si}) &= [\mu(\text{SiO}_2) - 2\mu(\text{O})]. \end{aligned} \quad (4)$$

$\mu(\text{SiO}_2)$ 和 $\mu(\text{In}_2\text{O}_3)$ 分别为a-SiO₂和In₂O₃分子的化学势; $\mu(\text{O})$ 对应a-SiO₂超晶胞中元素O的化学势。各参数取值如表1所列。

表1 计算形成能的参数取值

Table 1. Parameters of formation energy calculation.

	$\mu(\text{Si})/\text{eV}$	$\mu(\text{O})/\text{eV}$	$\mu(\text{In})/\text{eV}$
富Si条件	-0.81	-11.34	3.12
富In条件	-0.24	-9.14	-5.28

注: $\mu(\text{SiO}_2) = -23.55 \text{ eV}$, $\mu(\text{In}_2\text{O}_3) = -27.88 \text{ eV}$ 。

通过上述氧化物形成能的计算, 我们可以获得与In相关缺陷的转变能级。这里, 转变能级定义为不同价态缺陷的形成能相同时所对应的能级位置, 公式如下:

$$\varepsilon(q/q') = \frac{[\Delta E(\text{In}_{\text{Si}}^q) - \Delta E(\text{In}_{\text{Si}}^{q'})]}{q' - q}, \quad (5)$$

q 和 q' 分别为 0, -1, 对应 In 替位 Si 原子后可能存在的两种价态.

由图 5 可知, In 替位 Si 原子后, 其相关的缺陷结构, 无论是在富 Si 的条件 (靠近 Si 基底一侧, 形成能 5.38 eV) 下, 还是在富 In 的条件 (靠近 ITO 薄膜一侧, 形成能 4.27 eV) 下, 形成能都小于磁控溅射所提供的能量, 即粒子平均动能约 10 eV, 紫外光辐射能约 7.8 eV [12,23]. 因此, 与 In 相关的缺陷结构 (In—O—Si), 在具体的实验中所提供的能量环境下是能够形成的, 且越靠近 ITO 一侧 (富 In 条件), 与 In 相关缺陷结构的形成能更小, 更容易产生 [5].

图 5 给出了 In 替位 Si 后所产生的掺杂转变能级, 位于 a-SiO₂ 价带顶 0.30 eV 位置. 考虑到 ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si 太阳能电池器件中 ITO 与 n-Si 的功函数差为 0.69 eV [5], 这些 In 掺杂能级将被激活, 形成负电中心, 它可以通过库仑排斥作用来减少 n-Si 基底中多数载流子 (电子) 的数量, 诱导 n-Si 基底表面 p 型反型层的形成, 减少反型层中载流子复合, 有助于器件内建电场的建立.

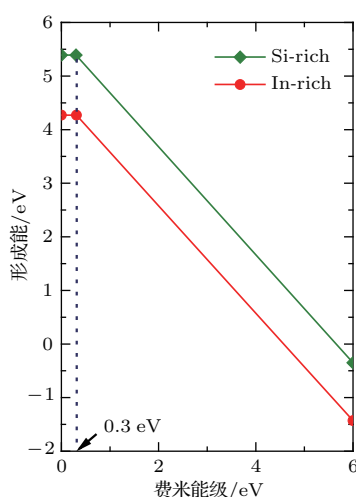


图 5 (网刊彩色) a-SiO₂ 中与 In 替位 Si 相关的缺陷形成能和转变能级 (0/-1 价态)

Fig. 5. (color online) Calculated formation energies as a function of Fermi level for the Si substituting for In defects with neutral or -1 charged states.

4 结 论

本文采用第一性原理和分子动力学方法, 研究了 ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si 异质结太阳能电池中 a-SiO_x 杂化层的形成过程、化学组成和电子结构. 计算结果表明: 在 n-Si 基底上溅射沉积 ITO 的过程中, 伴随产生的 a-SiO_x 层中形成了

In—O—Si 结构的三元杂化态. 通过对掺杂 In, Sn 原子的 a-SiO₂ 晶胞进行能带与形成能计算, 证明 In—O—Si 结构在实验环境下是可以形成并稳定存在的. In—O—Si/Sn—O—Si 结构不仅在 a-SiO₂ 的带隙中引入了 GSII 和 GSIS, 降低了载流子有效势垒高度, 有助于量子运输, 可提高短路电流到 (29.68 mA/cm²). 而且 In 掺杂还引入浅受主掺杂的负电中心, 诱导 n-Si 表面反型层的形成, 通过库仑排斥作用降低 n-Si 基底中的电子数量, 减少反型层中载流子的复合, 促进器件内建电场的建立, 可改善光伏器件的开路电压 (0.54 V) 和填充因子 (72.77%). 本文的理论研究结果对于深入理解 ITO-SiO_x(In, Sn)/n-Si 类硅基异质结光伏器件中载流子的输运以及开发新型的光伏材料与器件具有一定的意义.

感谢本实验室宋晓敏和韩百超同学的讨论和建议; 由衷地感谢意大利科学院材料所 (Institute of Materials IOM, Italian National Research Council) Matteo Farnesi Camellone 提供 a-SiO₂ 基元的帮助; 特别感谢上海大学高性能计算中心提供的计算资源.

参考文献

- [1] Heng J B, Yu C T, Xu Z, Fu J M 2012 *US Patent* 0272012 A1
- [2] Feldmann F, Bivour M, Reichel C, Steinkemper H, Hermle M, Glunz S W 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **131** 46
- [3] Liu Y Y, Stradins P, Deng H X, Luo J W, Wei S H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 022101
- [4] Ma Z Q, Du H W, Yang J, Gao M, Chen S M, Wan Y Z 2016 *Mater. Today: Proceedings* **3** 454
- [5] Du H W, Yang J, Li Y H, Xu F, Xu J, Ma Z Q 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 093508
- [6] Farnesi C M, Reiner J C, Sennhauser U, Schlappach L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125205
- [7] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [8] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [10] Tian F H, Liu C B 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17866
- [11] Zhao B Q, Zhang Y, Qiu X Y, Wang X W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 124210 (in Chinese) [赵佰强, 张耘, 邱晓燕, 王学维 2015 物理学报 **64** 124210]
- [12] Bénédicte D, Stefaan D W, Antoine D, Zachary C H, Christophe B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 171604
- [13] Løvkvik O M, Diplas S, Romanyuk A, Ulyashin A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 083705
- [14] Mryasov O N, Freeman A 2001 *J. Phys. Rev. B* **64** 233111

- [15] Lee H M, Kang S B, Chung K B, Kim H K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 021914
- [16] Park J W, Hyeon S S, Lee H M, Kim H J, Kim H K, Lee H 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 155305
- [17] Johannes S, Alfredo P, Roberto C 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12690
- [18] Han D, West D, Li X B, Xie S Y, Sun H B, Zhang S B 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155132
- [19] See <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/> for the instructions of the Bader Charge Analysis code
- [20] Reid A F, Li C, Ringwood A E 1977 *J. Solid. State. Chem.* **20** 219
- [21] Dabney W S, Antolino N E, Luisi B S, Richard A P, Edwards D D 2002 *Thin Solid Films* **411** 192
- [22] Karazhanov S Z, Ravindran P, Grossner U 2011 *Thin Solid Films* **519** 6561
- [23] Gao M, Du H W, Yang J, Chen S M, Xu J, Ma Z Q 2015 *Chin. Sci. Bull.* **60** 1841 (in Chinese) [高明, 杜汇伟, 杨洁, 陈姝敏, 徐静, 马忠权 2015 科学通报 **60** 1841]

First principle study of ternary combined-state and electronic structure in amorphous silica*

Wan Ya-Zhou¹⁾ Gao Ming¹⁾ Li Yong¹⁾ Guo Hai-Bo²⁾ Li Yong-Hua¹⁾
Xu Fei¹⁾ Ma Zhong-Quan^{1)3)†}

1) (SHU-SolarE R&D Lab, Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

3) (Instrumental Analysis and Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 17 March 2017; revised manuscript received 27 May 2017)

Abstract

In this paper, for the ITO-SiO_x (In, Sn)/n-Si photovoltaic device, the molecular coacervate of In—O—Si bonding and two kinds of quantum states for indium-grafted in amorphous silicon oxide a-SiO_x (In, Sn) layers are predicted by molecular dynamics simulation and density function theory calculation, respectively. The results show that the SiO_x layers are the result of the inter-diffusion of the In, Sn, O, Si element. Moreover, In—O—Si and Sn—O—Si bonding hybrid structures existing in the SiO_x layers are found. From the result of formation energy calculations, we show that the formation energies of such an In—O—Si configuration are 5.38 eV for Si-rich condition and 4.27 eV for In-rich condition respectively, which are both lower than the energy (10 eV) provided in our experiment environment. It means that In—O—Si configuration is energetically favorable. By the energy band calculations, In and Sn doping induced gap states ($E_v+4.60$ eV for In, $E_v+4.0$ eV for Sn) within a-SiO₂ band gap are found, which are different from the results of doping of B, Al, Ga or other group-III and V elements. The most interesting phenomena are that there is either a transition level at $E_v+0.3$ eV for p-type conductive conversion or an extra level at $E_v+4.60$ eV induced by In doping within the dielectric amorphous oxide (a-SiO_x) model. These gap states (GSII and GSIS) could lower the tunneling barrier height and increase the probability of tunneling, facilitate the transport of photo-generated holes, strengthen the short circuit current, and/or create negatively charged defects to repel electrons, thereby suppressing carrier recombination at the p-type inversion layer and promoting the establishment of the effective built-in-potential, increasing the open-circuit voltage and fill factor. Therefore, the multi-functions such as good passivation, built-in field, inversion layer and carriers tunneling are integrated into the a-SiO_x (In, Sn) materials, which may be a good candidate for the selective contact of silicon-based high efficient heterojunction solar cells in the future. This work can help us to promote the explanations of the electronic structure and hole tunneling transport in ITO-SiO_x/n-Si photovoltaic device and predict that In—O—Si compound could be as an excellent passivation tunneling selective material.

Keywords: amorphous SiO_x layer, density functional theory, heterojunction solar cells, quantum tunneling

PACS: 88.40.hj, 88.40.H-, 71.15.Mb, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.66.188802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61674099, 61274067, 60876045) and the R&D Foundation of SHU-SOENs PV Joint Lab (Grant No. SS-E0700601).

† Corresponding author. E-mail: zqma@shu.edu.cn