



MoO₃/Si界面区钼掺杂非晶氧化硅层形成的第一性原理研究

陈东运 高明 李拥华 徐飞 赵磊 马忠权

First principle study of formation mechanism of molybdenum-doped amorphous silica in MoO₃/Si interface

Chen Dong-Yun Gao Ming Li Yong-Hua Xu Fei Zhao Lei Ma Zhong-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 103101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190067

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190067>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2017, 66(18): 188802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.188802>

Be, Mg, Mn掺杂CuInO₂形成能的第一性原理研究

The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped CuInO₂

物理学报. 2019, 68(10): 106102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182255>

正交相Fe₂(MoO₄)₃的制备与表征及其负膨胀行为的第一性原理研究

Preparation and characterization of orthorhombic Fe₂(MoO₄)₃ and first-principle study of its negative thermal expansion properties

物理学报. 2016, 65(5): 056501 <https://doi.org/10.7498/aps.65.056501>

层状氧化钼的电子结构、磁和光学性质第一原理研究

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of laminated molybdenum oxides

物理学报. 2019, 68(5): 057101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181962>

基于Al₂O₃/MoO₃复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的研究

Enhanced performance of inverted polymer solar cell based on Al₂O₃/MoO₃ as composite anode buffer layer

物理学报. 2018, 67(6): 067201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172311>

MoO₃/Si 界面区钼掺杂非晶氧化硅层形成的第一性原理研究*

陈东运 高明 李拥华 徐飞 赵磊 马忠权†

(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)

(2019 年 1 月 13 日收到; 2019 年 3 月 15 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 通过模拟 MoO₃/Si 界面反应, 研究了 MoO_x 薄膜沉积中原子、分子的吸附、扩散和成核过程, 从原子尺度阐明了缓冲层钼掺杂非晶氧化硅 (a-SiO_x(Mo)) 物质的形成和机理. 结果表明, 在 1500 K 温度下, MoO₃/Si 界面区由 Mo, O, Si 三种原子混合, 可形成新的稳定的物相. 热蒸发沉积初始时, MoO₃ 中的两个 O 原子和 Si 成键更加稳定, 同时伴随着电子从 Si 到 O 的转移, 钝化了硅表面的悬挂键. MoO₃ 中氧空位的形成能小于 SiO₂ 中氧空位的形成能, 使得 O 原子容易从 MoO₃ 中迁移至 Si 衬底一侧, 从而形成氧化硅层; 替位缺陷中, Si 替位 MoO₃ 中的 Mo 的形成能远远大于 Mo 替位 SiO₂ 中的 Si 的形成能, 使得 Mo 容易掺杂进入氧化硅中. 因此, 在晶硅 (100) 面上沉积 MoO₃ 薄膜时, MoO₃ 中的 O 原子先与 Si 成键, 形成氧化硅层, 随后部分 Mo 原子替位氧化硅中的 Si 原子, 最终形成含有钼掺杂的非晶氧化硅层.

关键词: 第一性原理, MoO₃/Si 界面反应, 钼掺杂非晶氧化硅, 形成能

PACS: 31.15.A-, 73.40.Lq, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.68.20190067

1 引言

近几年来, 过渡金属氧化物由于其较高的功函数和合适的禁带宽度而作为载流子选择性接触材料, 被广泛应用于光伏器件中^[1-4]. 以 MoO₃ 为例, 3.0 eV 的禁带宽度使得绝大部分可见光透过, 降低了寄生光吸收; 6.7 eV 的高功函数则可以有效地提取空穴, 实现载流子的选择性接触和高效输运^[2]. 2014 年, Battaglia 等^[3] 采用热蒸发技术在 n-Si 衬底上沉积 MoO₃ 薄膜, 使得 MoO₃/n-Si 结构的光伏器件的转换效率达到 14.3%; 随后, 为了进一步提高开路电压和填充因子, Battaglia 等^[4] 又将本征氢化非晶硅 (a-Si: H(i)) 引入到 MoO₃ 薄膜和 n-Si 衬底之间, 使得 MoO₃/a-Si: H(i)/n-Si 太阳能电池

的光电转换效率提升到 18.8%; 2015 年, Geissbühler 等^[5] 通过优化电沉积铜电极的方式, 使得 MoO₃/a-Si: H(i)/n-Si 太阳能电池的转换效率达到 22.5%. 然而, 考虑到本征氢化非晶硅的寄生吸收和工艺窗口狭窄的限制, 其他可替代的超薄钝化层也被研究者所关注. 2016 年, Gerling 等^[6] 采用热蒸发的方式在 n-Si 表面沉积过渡金属氧化物 (MoO₃, WO₃ 和 V₂O₅) 时发现, 在过渡金属氧化物和硅衬底之间自然氧化形成了一层非晶氧化硅层, 起到了钝化硅表面悬挂键的作用. 同时, 在我们先前的实验中, 通过真空热蒸发的方式直接在 n-Si 表面沉积了 8 nm 的 MoO₃ 薄膜, 使得 Ag/ITO/MoO_x/n-Si/SiO_x/poly-Si(n⁺)/Al 太阳能电池效率达到 16.7%^[7]. 通过高分辨率透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HR-TEM)、X 射

* 国家自然科学基金 (批准号: 61874070, 61674099, 61274067) 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

线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 和 X 射线能量色散光谱 (X-ray energy dispersive spectrum, EDS) 观察, 在 MoO_3 薄膜和 n-Si 衬底界面处会存在一层超薄缓冲物质, 厚度在 3.5—4.0 nm 之间, 主要由 Si, O 和少量 Mo 原子组成. 光伏器件良好的填充因子 (72.9%) 和较高的短路电流 (38.2 mA/cm^2), 以及第一性原理计算的结果表明, 钼掺杂非晶氧化硅层具有钝化接触和量子隧穿的作用, 该缓冲层的存在对 MoO_3/Si 太阳能电池的性能产生重要影响 [7, 8]. Gerling 等 [6] 通过计算吉布斯自由能揭示了 MoO_3 和 Si 在常温下可以发生化学反应, 生成 SiO_2 和 Mo, 解释了氧化硅生成的可能性. 然而, 由于实验观察手段有限, MoO_3 在 Si 表面反应并生成钼掺杂的非晶氧化硅层的微观过程尚不明确. 此外, 从原子尺度深入了解钼掺杂非晶氧化硅层的形成过程和为优化实验中 MoO_3/Si 界面提供指导, 借助材料结构的数值计算方法, 研究 MoO_3 在 Si(100) 面上的化学反应和原子扩散具有重要的意义.

本文利用第一性原理计算方法, 采用从头算分子动力学模拟了 MoO_3/Si 界面区原子间的相互扩散、反应; 研究了 MoO_3 沉积在 Si(100) 表面初始时的吸附模型; 并通过对相关形成能的计算 (氧空位和硅、钼原子的替位掺杂), 分析了 Si, O 和 Mo 三种元素的扩散情况, 探讨了钼掺杂非晶氧化硅的形成机理, 有利于实验中优化界面, 获得更好的界面钝化效果, 从而提高光伏电池的转换效率.

2 计算方法

本文的计算是利用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的维也纳从头计算软件包 (Vienna *ab initio* simulation package, VASP) [9], 选取广义梯度近似 (generalized gradient approximation) 下的 Perdew-Burke-Eenzerhof 泛函为体系交换关联能, 且采用投影缀加波函数 (projector augmented wave) 描述电子-离子之间的相互作用 [10, 11]. 平面波截断能选取 530 eV, K 点网络选择 Monkhorst-Pack 方法. 在进行结构优化时, 自洽收敛标准为: 原子总能偏差小于 10^{-4} eV, 且原子间的 Hellmann-Feynman 力偏差小于 0.02 eV/\AA . 考虑到 Mo 为过渡金属, 为了修正 d 轨道电子的强关联作用, 我们分别设置了库仑作用参数 $U=6.3 \text{ eV}$ 和交换关联参数 $J=0 \text{ eV}$ [12].

3 结果与讨论

3.1 钼掺杂非晶氧化硅层的分子动力学模拟

为了模拟 MoO_3/Si 界面反应及钼掺杂非晶氧化硅层的形貌特征, 构造了如图 1(a) 所示的周期性结构模型, 该模型包含 152 个原子 (80 个 Si, 18 个 Mo, 54 个 O), 结构尺寸为 $10.84 \times 11.20 \times 28.58 \text{ \AA}$, Si 和 MoO_3 分别选择 (100) 面和 (010)

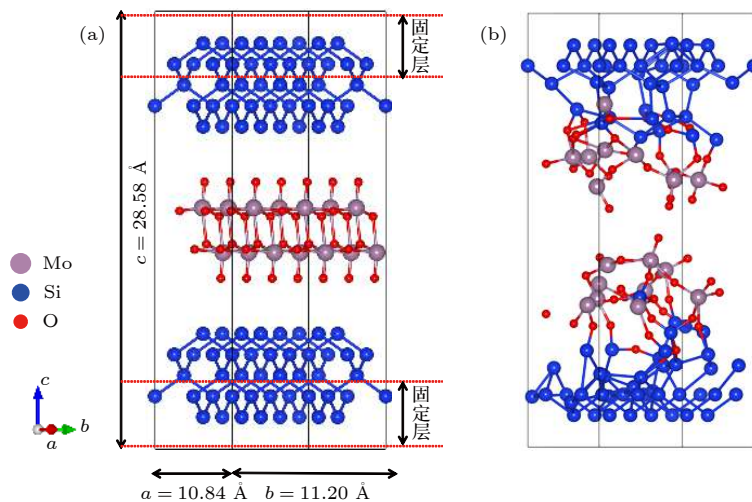


图 1 $\text{MoO}_3(010)/\text{Si}(100)$ 分子动力学模型 (a) 扩散反应前; (b) 扩散反应后; 灰色球、蓝色球、红色球分别代表钼原子、硅原子和氧原子

Fig. 1. The structure model of $\text{MoO}_3(010)/\text{Si}(100)$ interface: (a) Before the *ab initio* molecular dynamics; (b) after the *ab initio* molecular dynamics. The grey, blue and red balls stand for Mo atoms, Si atoms, and O atoms, respectively.

面. 为了表现出硅的块体性质, 将模型中的最上和
最下两层固定, 其余原子在模拟中可自由移动. 从
头算分子动力学模拟采用正则系综^[13], 考虑到
MoO₃ 的沸点为 1155 °C, 因此温度控制在 1500 K,
步长为 2 fs, 模拟时间为 6 ps, 布里渊区 *K* 点选取
为 4 × 4 × 1.

分子动力学模拟结果如图 1(b) 所示, 在
MoO₃/Si 界面形成了一层缓冲物质. 该物质由 Si,
O, Mo 三种原子组成, 这与 HR-TEM, EDS 和
XPS 实验测量获得的数据一致^[8]. 其中, Si 与 O 成
键, 构成 Si—O 键或 Si—O—Si 键, 形成非晶氧化硅
层; 少量的 Mo 原子进入非晶氧化硅层中, 构成
Si—O—Mo 键, 最终构成了钼掺杂的非晶氧化硅层.

3.2 MoO₃ 在 Si(100) 面上的吸附模型

MoO₃ 薄膜的形成过程是历经了气化后的原
子、分子的吸附、扩散、成团形岛并取向生长, 最终
形成薄膜, 而了解沉积初始时的吸附模型及化学反
应, 有助于深入理解缓冲层的形成过程. 由于
MoO₃ 粉末在蒸发过程中存在多种团簇成分^[14], 这
里仅以 MoO₃ 分子为例. 结构优化后的 MoO₃ 分子
结构在图 2(a) 中显示, 其中三个 Mo—O 键长均为
1.73 Å, 三个 O—Mo—O 键角分别为 107.73°,
107.74°和 107.77°, 形成四面体结构, 与 Oliveira
等^[15] 的计算结果符合得很好. 另外, 洁净的硅表面
由于存在悬挂键, 为了保持稳定, 通常会发生重构
现象. 我们选取 Si(100) 表面, 真空层厚度设置为

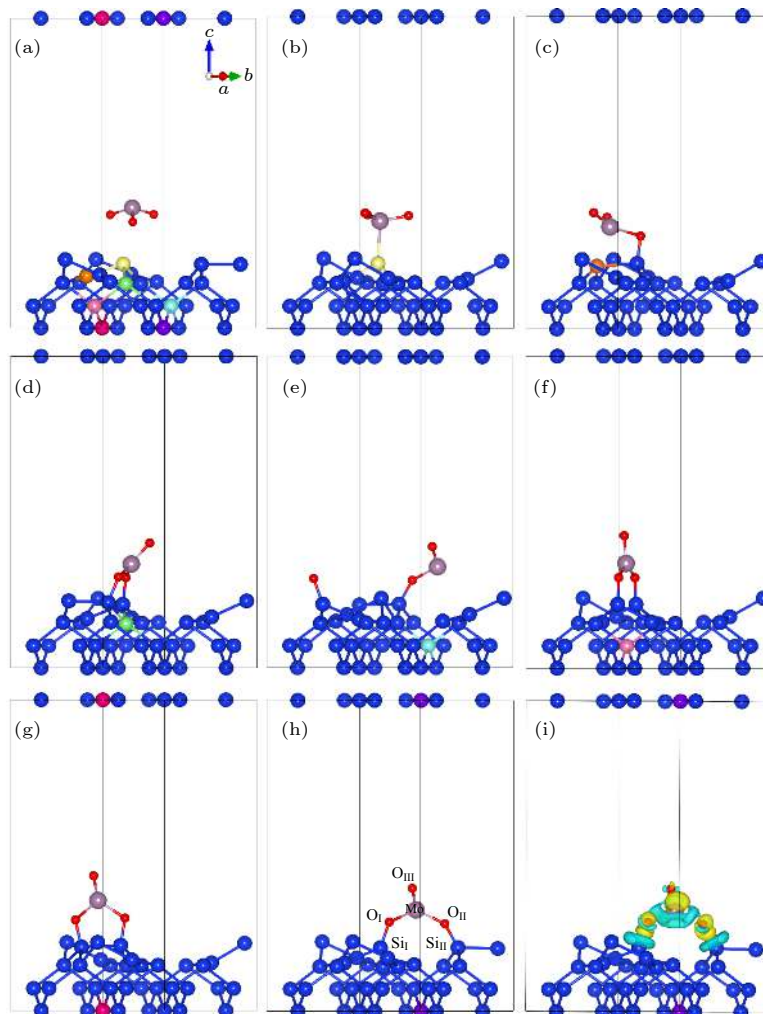


图 2 MoO₃ 在 Si(100) 不同吸附位点的结构示意图 (a) MoO₃ 分子结构及重构后 Si(100) 表面形貌; (b)—(h) MoO₃ 在吸附位点 1—7 时优化后的吸附模型; (i) 最佳吸附位点 7 的差分电荷密度 (黄色和绿色表示得失电子)

Fig. 2. Adsorption configurations of MoO₃ on Si (100) surface: (a) The optimized geometries of MoO₃ molecule and reconstructed Si (100); (b)–(h) the adsorption configurations of MoO₃ adsorbed on the different adsorption sites of Si (100) surface; (i) the difference charge density of MoO₃ on the best adsorption site 7 of Si (100).

15 Å, 采用分子动力学模拟了 Si(100) 表面的重构, 获得经过表面重构后的 Si(100) 结构, 如图 2(a) 所示. 由该图可知, 在硅表面发生了重构现象, 表面的硅原子两两成键, 形成二聚体, 成键的两个原子高低不同, 且前后形成高低交替的皱折结构^[16]. 在蒸发过程中, MoO₃ 分子可能吸附在 Si(100) 面的不同位置, 因此用吸附能来衡量不同位置的稳定性. 在 Si(100) 表面考虑了七个不同的位置作为初始的吸附位置^[17], 图 2(a) 中用不同颜色来表示不同的初始位点, 其中包括位点 1(黄)、2(橙)、3(绿)、4(蓝)、5(粉红)、6(红)、7(紫). 我们采用了吸附能的定义^[18]:

$$E_{ab} = E_{Si/MoO_3} - E_{Si} - E_{MoO_3}, \quad (1)$$

其中, E_{ab} 表示吸附能, E_{Si/MoO_3} 表示 MoO₃ 吸附在 Si(100) 后体系的总能量, E_{Si} 和 E_{MoO_3} 则分别为 Si(100) 表面和 MoO₃ 分子的总能量.

MoO₃ 沉积在 Si(100) 表面的吸附模型和吸附能如图 2 和表 1 所示. 由图 2 可知, 沉积后 MoO₃ 和 Si 表面结构都发生了不同程度的变化, 形成了 Mo—Si 键或 Si—O 键. 由表 1 可知, MoO₃ 吸附在位点 7 时最为稳定, 吸附能为 -5.36 eV, 且在吸附位点 1 时最不稳定, 吸附能仅为 -2.36 eV. 再者, 结合图 2 和表 1 可知, 吸附位点 2—7 的吸附能都比吸附位点 1 要小, 这说明相比于 Si—Mo 成键, Si 和 O 成键更加稳定. 所以, 在沉积过程中, O 原子会优先和 Si 原子发生反应, 生成氧

化硅; 吸附位点 3—7 的吸附能又都比吸附位点 2 要小, 这说明 MoO₃ 在吸附时, 更倾向于两个 O 原子同时与两个 Si 成键, 形成两个 Si—O 键. 为了详细了解吸附后结构参数的变化和电子的转移情况, 我们选择了最佳吸附位点 7 进行分析, 结果如图 2(h)—(i) 和表 2 所示. Si 原子和 O 原子成键, 键长为 1.68 Å. MoO₃ 的键长和键角也都发生了明显的变化, Mo—O_I, Mo—O_{II} 的键长分别从 1.73 Å 扩大到 1.95 Å 和 1.94 Å. MoO₃ 吸附时会伴随着原子间电荷的重新分配, 通过 Bader 电荷分析可知^[19], 电荷转移主要发生在 Si_I, Si_{II}, O_I 和 O_{II} 之间, Si 失去电子, O 得到电子. 为了说明存在电荷的转移, 我们用体系的差分电荷密度^[20] ($\Delta\rho = \rho_{MoO_3/Si(100)} - \rho_{Si(100)} - \rho_{MoO_3}$ ($\rho_{MoO_3/Si(100)}, \rho_{Si(100)}, \rho_{MoO_3}$ 分别表示吸附后 MoO₃/Si(100) 整个体系、单独 Si(100) 体系、单个 MoO₃ 的电荷密度)) 来表示这种转移, 其结果表示在图 2(i) 中.

3.3 钼掺杂非晶氧化硅的形成机理

由前面的计算结果可知, 在沉积初期, MoO₃ 的 O 原子和晶硅衬底表面的 Si 原子成键更加稳定, 钝化了 Si 表面的悬挂键. 同时, 当缓冲层厚度达到 3.5—4.0 nm 时, 薄膜中存在着 Mo 元素掺杂^[8], 这必然伴随着 Mo, O 原子的移动. 因此, 下面我们将从形成能的角度探究钼掺杂非晶氧化硅层的形成原因.

首先, 考虑了中性条件下 α -MoO₃ 和 α -SiO₂ 中氧空位的形成能, 借此分析 O 原子的移动, 其中 α -MoO₃ 和 α -SiO₂ 晶胞结构如图 3 所示. 在 MoO₃ 中, O 原子存在三种不等价的位置, 分别标记为 O_I, O_{II} 和 O_{III}^[21]. 为了排除晶格大小带来形成能的误差, 我们选择了 3 × 1 × 3 的 α -MoO₃(共

表 1 MoO₃ 在 Si(100) 不同吸附位点的吸附能
Table 1. The adsorption energy of MoO₃ on Si (100).

吸附位点	1	2	3	4	5	6	7
吸附能 E_{ab}/eV	-2.36	-4.21	-5.35	-5.35	-5.19	-5.06	-5.36

表 2 吸附前后体系 7 结构参数变化及 Bader 电荷

Table 2. The structure parameters and Bader charge of MoO₃ adsorbed on the adsorption site 7 of Si (100) surface.

	结构参数					
	键长/Å			键角/(°)		
	Mo—O _I	Mo—O _{II}	Mo—O _{III}	O _I —Mo—O _{II}	O _{II} —Mo—O _{III}	O _{III} —Mo—O _I
吸附前	1.73	1.73	1.73	107.73	107.74	107.77
吸附后	1.95	1.94	1.71	125.62	116.92	116.11
	Bader 电荷/e					
	Si _I	Si _{II}	Mo	O _I	O _{II}	O _{III}
	吸附前	3.88	3.98	3.91	6.72	6.67
吸附后	3.07	3.21	4.14	7.36	7.35	6.72

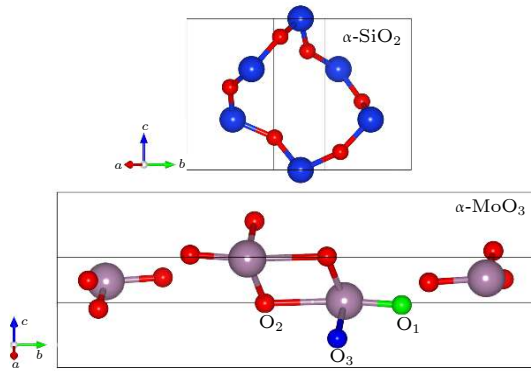


图 3 α -SiO₂ 和 α -MoO₃ 晶胞结构

Fig. 3. The framework of α -SiO₂ and α -MoO₃ unit cells.

144 个原子) 和 $2 \times 2 \times 2$ 的 α -SiO₂(共 72 个原子). 氧空位形成能定义为^[22]

$$E_f^X(V_O) = E_t^X(V_O) - E_t^X(X) + \mu(O), \quad (2)$$

其中, X 代表 α -MoO₃ 或者 α -SiO₂; $E_f^X(V_O)$ 表示 α -MoO₃ 或 α -SiO₂ 中氧空位的形成能; $E_t^X(V_O)$ 表示存在一个氧空位的体系的总能量; $E_t^X(X)$ 表示完整晶体体系的总能量; $\mu(O)$ 表示 O 的化学势, 由一个孤立氧分子总能量的一半计算得到.

由计算可知, α -SiO₂ 中氧空位的形成能为 5.11 eV^[22], 而 α -MoO₃ 中三种氧空位的形成能分别为 0.96, 1.96 和 3.19 eV^[21]. 两者对比可知, α -MoO₃ 中氧空位的形成能均小于 α -SiO₂ 中氧空位的形成能, 说明 α -MoO₃ 中的氧空位更容易形成. 在 MoO₃ 中较低的氧空位形成能意味着 O 原子容易摆脱 Mo—O 键的束缚, 迁移进入 Si 一侧, 从而和 Si 反应, 形成 3.5—4.0 nm 的非晶氧化硅层. 形成能的计算也表明, 若在 MoO₃/Si 界面处存在不饱和氧化硅层时, 氧原子将从 MoO₃ 向不饱和氧化硅层移动, 填补氧化硅层中的氧空位, Liu 等^[23] 的实验则证实了我们的推测, 他们在对样品进行后退火时, 发现 O 原子向非晶氧化硅一侧移动, 使得不饱和氧化硅 (SiO_x) 向 SiO₂ 转变.

在考虑了 O 原子的扩散后, 进一步研究 Mo 原子是如何掺杂进入非晶氧化硅层的. 这里我们考虑了 Mo, Si 原子相互替位的形成能, 即在 α -MoO₃ 中用一个 Si 原子替位一个 Mo 原子 (Si_{Mo}) 或者在 α -SiO₂ 中用一个 Mo 原子替位一个 Si 原子 (Mo_{Si}). Si_{Mo} 或者 Mo_{Si} 的形成能分别定义为^[22]:

$$E_f^{\text{SiMo}} = E_t^{\text{SiMo}} - E_t^{\text{MoO}_3} + \mu(\text{Mo}) - \mu(\text{Si}), \quad (3)$$

或者

$$E_f^{\text{MoSi}} = E_t^{\text{MoSi}} - E_t^{\text{SiO}_2} + \mu(\text{Si}) - \mu(\text{Mo}), \quad (4)$$

其中, $E_t^{\text{SiMo}}, E_t^{\text{MoSi}}$ 分别代表 Si 替位 Mo 和 Mo 替位 Si 后体系的总能量; $E_t^{\text{MoO}_3}, E_t^{\text{SiO}_2}$ 则分别代表完整晶体 MoO₃ 和 SiO₂ 体系的总能量; $\mu(\text{Mo}), \mu(\text{Si})$ 则分别代表 Mo 和 Si 的化学势, 考虑到形成环境的不同, 这里我们采用 $\mu(\text{Mo})$ 和 $\mu(\text{Si})$ 在不同物质形态下的极限情况, 即 $\mu(\text{Mo}(\text{gas})) < \mu(\text{Mo}) < \mu(\text{Mo}(\text{bulk}))$; $\mu(\text{Si}(\text{gas})) < \mu(\text{Si}) < \mu(\text{Si}(\text{bulk}))$. 其中 $\mu(\text{Mo}(\text{bulk}))$ 和 $\mu(\text{Si}(\text{bulk}))$ 分别代表晶体 Mo 和晶体 Si 的化学势; $\mu(\text{Mo}(\text{gas}))$ 代表晶体 MoO₃ 中 Mo 的化学势 (富氧条件), 则 $\mu(\text{Mo}(\text{gas})) = \mu(\text{MoO}_3) - 3\mu(\text{O})$; $\mu(\text{Si}(\text{gas}))$ 代表晶体 SiO₂ 中 Si 的化学势 (富氧条件), 则 $\mu(\text{Si}(\text{gas})) = \mu(\text{SiO}_2) - 2\mu(\text{O})$.

从形成能的计算结果, 如图 4(a) 中, 可以看到在富 Si 条件下 ($\mu(\text{Si}(\text{bulk}))$), 可能出现 Si 原子替位 MoO₃ 中的 Mo 原子, 然而随着 Mo 的富集, 形成能越来越大, 替位越来越困难. 此外, 富氧条件下 ($\mu(\text{Si}(\text{gas}))$), Si 原子替位 Mo 原子几乎不可能

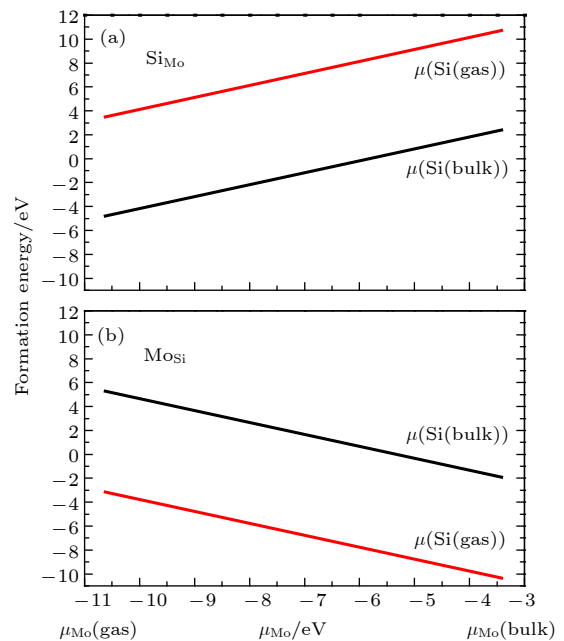


图 4 不同生长条件下替位杂质形成能 (a) Si 替位 Mo; (b) Mo 替位 Si; 黑线表示晶体硅的化学势, 红线表示富氧条件下硅的化学势

Fig. 4. The formation energy for the two substitutional defects: (a) Si in place of a Mo in MoO₃; (b) Mo in place of a Si in SiO₂. The black curves stand for the bulk Si chemical potential and the red curves stand for the chemical potential for Si in the SiO₂ under an oxygen-rich environment.

发生. 结合前面的吸附能计算可知, MoO_3 沉积在 Si(100) 表面, O 原子与 Si 原子成键更加稳定, 使得表面优先形成氧化硅. 而随后的发展使得 Si 原子替位 Mo 原子进入 MoO_3 薄膜非常困难. 再如图 4(b) 中, 在富氧条件下 ($\mu(\text{Si}(\text{gas}))$), 容易发生 Mo 原子替位 SiO_2 中的 Si 原子, 且随着 Mo 的富集, 替位将越来越容易. 然而在富 Si 条件下 ($\mu(\text{Si}(\text{bulk}))$), Mo 的替位则变得相对困难, 这意味着 Mo 原子很难替位晶体硅中 Si 原子, 而容易替位氧化硅中的 Si 原子, 这使得 Mo 容易掺杂进入氧化硅中, 并最终形成钼掺杂的非晶氧化硅层.

综上所述, 根据吸附和缺陷形成能的计算可知, 在沉积过程中, Mo, O, Si 三种原子的迁移情况如下: 当 MoO_3 沉积在 Si 表面时, O 优先和 Si 成键, MoO_3 中的 O 原子从 MoO_3 一侧向晶体 Si 扩散, 形成氧化硅层; 随后失去 O 原子的 Mo 原子也向非晶氧化硅一侧扩散, 替位氧化硅中的 Si 原子, 从而最终形成含有钼掺杂的非晶氧化硅层.

4 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 并结合实验数据, 从分子动力学、吸附能、缺陷形成能多个角度, 构建了 MoO_3 在 Si(100) 面的吸附模型, 探究了钼掺杂非晶氧化硅层的形成原因. 热蒸发时, MoO_3 以 O 原子和 Si 原子成键的方式吸附在 Si 衬底表面上, 且在吸附位点 7 处吸附最为稳定, 吸附能为 -5.36 eV. 扩散过程中, 由于 SiO_2 中 O 空位的形成能为 5.11 eV, 而 MoO_3 中的三种 O 空位形成能分别为 0.96 , 1.96 和 3.19 eV, 使得 O 原子容易从 MoO_3 中迁移至 Si 衬底一侧, 从而形成氧化硅层, 起到了界面钝化的作用; 再者由于低的替位形成能, 使得部分 Mo 原子掺杂进入氧化硅中, 最终形成了具有钝化接触和量子隧穿功能的 $\alpha\text{-SiO}_x(\text{Mo})$ 层. 本文加深了对于 MoO_3 沉积在 Si 表面的反应过程及原子扩散情况的理解, 为实验优化 $\text{MoO}_3/\text{n-Si}$ 界面提供了理论依据.

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] Gerling L G, Mahato S, Morales-Vilches A, Masmija G, Ortega P, Voz C, Alcubilla R, Puigdollers J 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145** 109
- [2] Bullock J, Cuevas A, Allen T, Battaglia C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 232109
- [3] Battaglia C, Yin X T, Zheng M, Sharp I D, Chen T, McDonnell S, Azcatl A, Carraro C, Ma B W, Maboudian R, Wallace R M, Javey A 2014 *Nano Lett.* **14** 967
- [4] Battaglia C, Nicolás S M D, Wolf S D, Yin X T, Zhang M, Ballif C, Javey A 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 113902
- [5] Geissbühler J, Werner J, Nicolas S M D, Barraud L, Hessler-Wyser A, Despeisse M, Nicolay S, Tomasi A, Niesen B, Wolf S D, Ballif C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 081601
- [6] Gerling L G, Voz C, Alcubilla R, Puigdollers J 2016 *J. Mater. Res.* **32** 260
- [7] Gao M, Chen D Y, Han B C, Song W L, Zhou M, Song X M, Xu F, Zhao L, Li Y H, Ma Z Q 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 27454
- [8] Chen D Y, Gao M, Wan Y Z, Li Y H, Guo H B, Ma Z Q 2019 *Appl. Surf. Sci.* **473** 20
- [9] Kresse K, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [11] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [12] Lambert D S, Murphy S T, Lennon A, Burr P A 2017 *RSC Adv.* **7** 53810
- [13] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [14] Fialko E F, Kikhtenko A V, Goncharov V B, Zamaraev K I 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 8607
- [15] Oliveira J A, Almeida W B D, Duarte H A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 650
- [16] Anez R, Sierralta A, Díaz L, Bastardo A, Coll D 2015 *Appl. Surf. Sci.* **335** 160
- [17] Lu S Q, Wang C, Jin Y X, Bu Q Q, Yang Y 2012 *J. Synthetic Crystals* **41** 1037
- [18] Pavlova T V, Zhidomirov G M, Eltsov K N 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 1741
- [19] Wan Y Z, Gao M, Li Y, Du H W, Li Y H, Guo H B, Ma Z Q 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 213902
- [20] Tao P C, Huang Y, Zhou X H, Chen X S, Lu W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 118201 (in Chinese) [陶鹏程, 黄燕, 周孝好, 陈效双, 陆卫 2017 物理学报 **66** 118201]
- [21] Coquet R, Willock D J 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3819
- [22] Scopel W L, Silva A J R D, Orellana W, Fazzio A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1492
- [23] Liu H F, Yang R B, Yang W F, Jin Y J, Lee C J J 2018 *Appl. Surf. Sci.* **439** 583

First principle study of formation mechanism of molybdenum-doped amorphous silica in MoO₃/Si interface*

Chen Dong-Yun Gao Ming Li Yong-Hua Xu Fei
Zhao Lei Ma Zhong-Quan †

(SHU-SOEN's R&D Lab, Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 13 January 2019; revised manuscript received 15 March 2019)

Abstract

An amorphous mixing layer (3.5–4.0 nm in thickness) containing silicon (Si), oxygen (O), molybdenum (Mo) atoms, named α -SiO_x(Mo), is usually formed by evaporating molybdenum trioxide (MoO₃) powder on an n-type Si substrate. In order to investigate the process of adsorption, diffusion and nucleation of MoO₃ in the evaporation process and ascertain the formation mechanism of α -SiO_x(Mo) on a atomic scale, the first principle calculation is used and all the results are obtained by using the Vienna *ab initio* simulation package. The possible adsorption model of MoO₃ on the Si (100) and the defect formation energy for substitutional defects and vacancy defects in α -SiO₂ and α -MoO₃ are calculated by the density functional theory. The results show that an amorphous layer is formed between MoO₃ film and Si (100) substrate according to *ab initio* molecular dynamics at 1500 K, which are in good agreement with experimental observations. The O and Mo atoms diffuse into Si substrate and form the bonds of Si—O or Si—O—Mo, and finally, form an α -SiO_x(Mo) layer. The adsorption site of MoO₃ on the reconstructed Si (100) surface, where the two oxygen atoms of MoO₃ bond with two silicon atoms of Si (100) surface, is the most stable and the adsorption energy is -5.36 eV, accompanied by the electrons transport from Si to O. After the adsorption of MoO₃ on the Si substrate, the structure of MoO₃ is changed. Two Mo—O bond lengths of MoO₃ are 1.95 Å and 1.94 Å, respectively, elongated by 0.22 Å and 0.21 Å compared with the those before the adsorption of MoO₃ on Si substrate, while the last bond length of MoO₃ is little changed. The defect formation energy value of neutral oxygen vacancy in α -SiO₂ is 5.11 eV and the defect formation energy values of neutral oxygen vacancy in α -MoO₃ are 0.96 eV, 1.96 eV and 3.19 eV, respectively. So it is easier to form oxygen vacancy in MoO₃ than in SiO₂, which implies that the oxygen atoms will migrate from MoO₃ to SiO₂ and forms a 3.5–4.0-nm-thick α -SiO_x(Mo) layer. As for the substitutional defects in MoO₃ and SiO₂, Mo substitutional defects are most likely to form in SiO₂ in a large range of Mo chemical potential. So based on our obtained results, the forming process of the amorphous mixing layer may be as follows: the O atoms from MoO₃ bond with Si atoms first and form the SiO_x. Then, part of Mo atoms are likely to replace Si atoms in SiO_x. Finally, the ultra-thin buffer layer containing Si, O, Mo atoms is formed at the interface of MoO₃/Si. This work simulates the reaction of MoO₃/Si interface and makes clear the interfacial geometry. It is good for us to further understand the process of adsorption and diffusion of atoms during evaporating, and it also provides a theoretical explanation for the experimental phenomenon and conduces to obtaining better interface passivation and high conversion efficiency of solar cell.

Keywords: first principle, MoO₃/Si interface reaction, molybdenum-doped amorphous silica, defect formation energy

PACS: 31.15.A–, 73.40.Lq, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.68.20190067

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61874070, 61674099, 61274067) and the R&D Foundation of SHU-SOEN's PV Joint Lab (Grant No. SS-E0700601).

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