

基于隧穿氧化物钝化接触的高效晶体硅太阳能电池的研究现状与展望

任程超 周佳凯 张博宇 刘璋 赵颖 张晓丹 侯国付

Status and prospective of high-efficiency c-Si solar cells based on tunneling oxide passivation contacts

Ren Cheng-Chao Zhou Jia-Kai Zhang Bo-Yu Liu Zhang Zhao Ying Zhang Xiao-Dan Hou Guo-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 178401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210316

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210316>

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

Cu₂O/ZnO氧化物异质结太阳能电池的研究进展

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报. 2018, 67(11): 118401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

高效硫硒化锑薄膜太阳能电池中的渐变能隙结构

Bandgap grading of Sb₂(S,Se)₃ for high-efficiency thin-film solar cells

物理学报. 2021, 70(12): 128802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202016>

载流子选择性接触: 高效硅太阳能电池的选择

Carrier selective contacts: a selection of high efficiency silicon solar cells

物理学报. 2017, 66(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.158801>

免掺杂、非对称异质接触晶体硅太阳能电池的研究进展

Research progress of crystalline silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts

物理学报. 2019, 68(4): 048801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181991>

基于氧化镍背接触缓冲层碲化镉薄膜太阳能电池的研究

Nickel oxide as back surface field buffer layer in CdTe thin film solar cell

物理学报. 2017, 66(11): 117301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117301>

硅异质结太阳能电池的物理机制和优化设计

Physical mechanism and optimal design of silicon heterojunction solar cells

物理学报. 2017, 66(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.108801>

综述

基于隧穿氧化物钝化接触的高效晶体硅太阳能电池的研究现状与展望*

任程超¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 周佳凯¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 张博宇¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 刘璋¹⁾²⁾³⁾⁴⁾赵颖¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 张晓丹¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 侯国付¹⁾²⁾³⁾⁴⁾†

1) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300350)

2) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

3) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300350)

4) (天津市中欧太阳能光伏发电技术联合研究中心, 天津 300350)

(2021 年 2 月 11 日收到; 2021 年 3 月 17 日收到修改稿)

在当今的光伏市场, 晶体硅电池占据超过九成的份额, 并且被认为在未来将依旧占据主导地位. 在高效晶硅电池中, 隧穿氧化物钝化接触太阳能电池 (tunnel oxide passivated contact solar cell, TOPCon) 因其优异的表面钝化效果以及与传统产线兼容性好的优势而受到持续关注. 该电池最显著的特征是其高质量的超薄氧化硅和重掺杂多晶硅的叠层结构, 对全背表面实现了高效钝化, 同时载流子选择性地被收集, 具有制备工艺简单、使用 N 型硅片无光致衰减问题和与传统高温烧结技术相兼容等优点. 本文首先介绍了隧穿氧化物钝化接触太阳能电池的基本结构和基本原理, 然后对现有超薄氧化硅层和重掺杂多晶硅层的制备方式进行了对比, 最后在分析研究现状基础上指出了该电池未来的研究方向.

关键词: 隧穿氧化物钝化接触, 超薄氧化硅, 重掺杂多晶硅层, 太阳能电池

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.70.20210316

1 引言

太阳能作为一种可持续的再生能源已经逐渐成为人类使用的能源中的重要组成部分. 而利用太阳能发电的太阳电池中, 晶硅电池的光伏市场占有率达到 90% 左右, 而到目前为止, 单晶硅太阳电池又是晶硅电池中的领跑者, 其效率一直处于单结太阳电池效率的领先水平, 目前最高效率已达到 26.6%^[1-3]. 单晶硅是制备高效太阳电池的理想选择, 具有晶体结构完美、禁带宽度合适 (1.12 eV)、储量丰富的特点. 此外, N 型单晶硅还具有纯度

高、杂质少、晶界位错缺陷低、少子寿命高以及电阻率易控等优势^[4-6]. 当前研究的高效晶硅太阳电池主要包括钝化发射极背场点接触 (passivated emitter and rear cell, PERC) 太阳电池、钝化发射极背部局域扩散 (passivated emitter and rear locally-diffused, PERL) 太阳电池、硅异质结 (silicon hetero junction, SHJ) 太阳电池、背接触硅异质结 (heterojunction back contact, HBC) 太阳电池、交叉指式背接触 (interdigital back contact, IBC) 太阳电池、隧穿氧化层钝化接触 (tunnel oxide passivated contact, TOPCon) 太阳电池及多晶硅氧化物选择钝化接触 (polycrystalline silicon on

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB1500402) 和国家自然科学基金 (批准号: 62074084) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gfhoul@nankai.edu.cn

表 1 基于隧穿氧化物钝化接触的高效晶体硅太阳能电池的研究简况表

Table 1. Research status and prospective of high-efficiency c-Si solar cells based on tunneling oxide passivation contacts.

Institution	Type	$E_{\text{ff}}/\%$	V_{oc}/mV	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	Area/ cm^2	Year
Trina	N-type i-TOPCon	24.58	717	40.6	84.5	244.31	2020 ^[10]
JinkoSolar/AUO	N-type TOPCon	24.90	712.8	41.68	83.84	235.80	2021 ^[11]
中来	N-type TOPCon	23.19	701	39.9	83	246.21	2019 ^[12]
ISFH	P-type POLO	26.1	726.6	42.62	84.28	4	2018 ^[13]
Fraunhofer ISE	N-type TOPCon	25.8	724	42.9	83.1	4	2017 ^[14]
Fraunhofer ISE	N-type TOPCon	24.5	713	41.4	83.1	100	2017 ^[15]
Fraunhofer ISE	N-type TOPCon	23.4	697	41.1	81.2	200	2018 ^[16]

oxide passivating contact, POLO) 太阳电池等, 大面积制备上皆已达到了 23% 以上超高效率 (如表 1 所示). 相较于多晶硅太阳电池, 单晶硅太阳电池具有良好的稳定性和转换效率^[7]. 而由于硅片制造工艺的不断推陈出新, 单晶硅太阳电池的制造成本持续下降, 效率也不断提升. 据模拟计算, 本征异质结 (heterojunction with intrinsic thin film, HIT) 太阳电池的极限效率为 27.5%, PERC 太阳电池的极限效率为 24.5%, 而基于 TOPCon 结构的太阳电池具有更高的效率极限 (28.2%—28.7%)^[8], 同时也最接近晶体硅太阳电池理论极限效率 (29.43%)^[9].

晶硅电池的重中之重一直是它的表面钝化. 早期的网印电池, 受限于当时的技术手段, 只是简单引入了 TiO_2 层. 但是 TiO_2 的钝化功能没有起到理想的作用. 到 20 世纪 90 年代, 随着工艺技术的发展, 等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 技术制备的氮化硅 (SiN_x) 薄膜成为主流, 其一般用作太阳电池正面的减反射层和钝化层.

随着 SiN_x 的使用, 对电池正面的钝化优化已经进入瓶颈阶段, 于是开始将研究方向转向了具有严重复合问题的背表面. UNSW 在 20 世纪 90 年代提出了 PERC^[17–19] 和 PERL 结构^[20–22]. 这两种结构的共同点在于都是依靠氧化硅层来实现对电池背面的钝化, 同时采用局部开孔形成点接触的工艺有效降低了非钝化区域的面积, 而不同之处在于后者在开孔附近通过局部的掺杂扩散形成了背电场, 局部扩散虽然能够降低接触区域的复合速率, 但同时也会使工艺的复杂度骤增. 虽然 PERC 以及 PERL 结构的太阳电池已经具有相对优良的表面钝化效果, 但却将电池背面的接触区域限制在开孔范围. 除了增加制备工艺的复杂程度外, 开孔的

工艺过程中还会对接触范围的硅材料造成损伤同时也会增加金属与半导体接触区的复合程度. 并且开孔的存在还使得载流子不能从垂直于接触面这一最短路径传输, 从而导致在传输过程中串阻增大, 填充因子 (fill factor, FF) 损失增大. 而将钝化接触 (passivated contact) 技术应用到太阳电池中从而形成钝化接触太阳电池成为了当前研究的热点^[23].

2 TOPCon 电池工作原理

2.1 TOPCon 电池中载流子分离过程

通常认为太阳电池中电流产生的内在动力是由 PN 结的内建电场分离光生载流子形成, 因为当能量大于半导体材料禁带宽度的光照射在 PN 结表面时, 会破坏原先由扩散运动和漂移运动产生的动态平衡, 从而产生新的电子空穴对并在内建电场的作用下分离, 所以会形成光生电流, 而现在有些研究人员认为只要破坏平衡的费米能级, 形成准费米能级梯度, 就能产生电流. 不同类型载流子在吸收层两侧接触区域的电导率是不同的, 这使得分离开的光生电子和空穴分别向不同的方向输送^[24,25], 载流子的输运过程如图 1 所示.

吸收层中受光激发产生的电子和空穴分别沿导带和价带传输. 理想情况下, 图 1 中电子和空穴分别通过左侧电子接触和右侧空穴接触到达外电路. 一般用复合电流密度 (J_{0c}) 和接触电阻率 (ρ_c) 两个参数来衡量载流子选择性钝化接触性能的好坏^[26]. ρ_c 代表钝化接触对多子的输出能力, 即电子接触区对电子 (多子) 电流的电阻损耗. 而 J_{0c} 用来表明钝化接触对少子的阻挡能力, 是由部分少子空穴移到电子接触区并与多子电子的复合产生的.

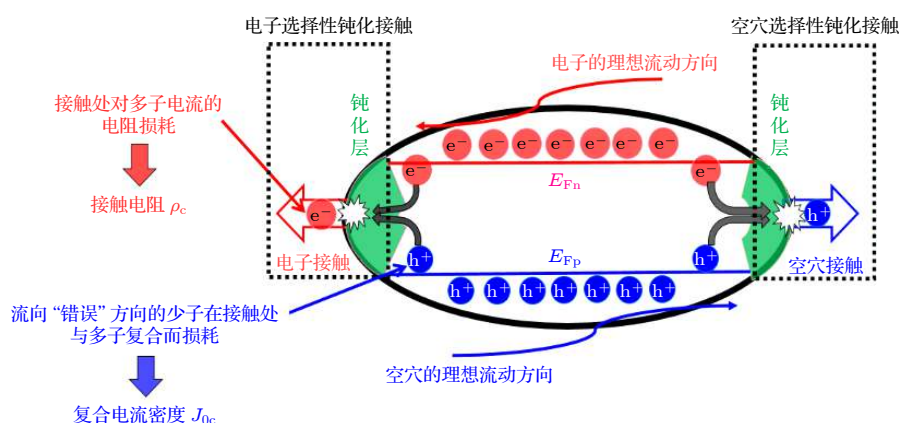


图1 钝化接触太阳电池中载流子的输运过程

Fig. 1. Carrier transport in passivated contact solar cell.

2.2 TOPCon 电池中载流子的输运过程

TOPCon 电池基于载流子选择性收集钝化接触结构, 通过在电池背面制备由隧穿氧化硅层和重掺杂硅薄膜层组成的叠层来形成. 由于超薄氧化硅和重掺杂硅薄膜良好的钝化效果使得硅片表面能带产生弯曲 (如图 2 所示) 从而形成场钝化效果, 电子隧穿的几率大幅增加, ρ_c 也随之大幅降低 [27,28]. 由于优异的载流子选择性钝化接触性能 ($J_{0c} < 10 \text{ fA/cm}^2$, $\rho_c < 30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 使得用 TOPCon 技术制备的晶硅电池效率已达到 26% 以上 [13].

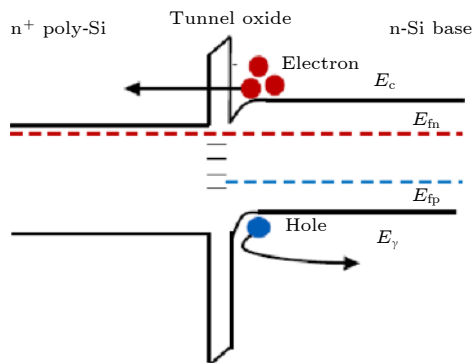


图2 TOPCon 电池能带图 [28]

Fig. 2. Energy band diagram of TOPCon cell [28].

对于超薄隧穿氧化层, 目前学术界存在两种载流子传输理论 [29].

第一种是量子隧穿效应. 即电子等微观粒子在势垒高度大于粒子能量的条件下仍可以概率性的穿过势垒到达另一侧. 根据“测不准原理”, 时间和能量不可能在同一时间具有确定的数值, 若一个量越确定, 则另一个量不确定程度越大. 即粒子在极短时间内的能量会极不确定, 能量值范围会变大. 因此, 虽然粒子的能量 (该能量应该是粒子在其能

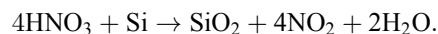
量范围内的平均值) 小于势垒高度, 但在极短时间内, 会有一定几率处于该范围内的高能状态, 超过了势垒高度. 若势垒空间跨度小, 则在极短时间内该具有高能状态的粒子就可以穿过势垒 [30].

第二种是针孔 (pinhole) 理论 [31]. 当氧化层超过 2 nm 后, 载流子隧穿的几率会大大降低. 此时载流子主要通过针孔来传输, 当氧化层中针孔数量过小时, 会使得载流子传输受限. 而针孔数量过多, 则表明氧化层缺陷过多, 从而导致氧化层的化学钝化效果降低, 在此运输机制下, 对氧化硅的质量要求非常高.

3 TOPCon 太阳电池常见的隧穿氧化层制备方法

3.1 NAOS 法

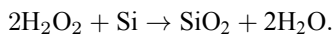
硝酸氧化硅片法 (nitric acid oxidation of silicon, NAOS) 是一种在低温条件下利用浓硝酸氧化 Si 来制造 Si/SiO_x 结构的方法, 而氧化硅的厚度与硝酸的浓度和浸泡时的温度皆成正相关, 并且这种方法制备的氧化层已经被证明具有非常低的界面缺陷态密度和优异的钝化效果 [32,33]. 由于硅片表面被浓硝酸快速氧化形成 SiO_x 薄膜, 这层薄膜会阻挡 Si 被进一步氧化, 因此制备的 SiO_x 薄膜厚度一般都只有几个纳米, 反应机理为



3.2 过氧化氢法

过氧化氢 (H₂O₂) 法与浓硝酸一样是一种湿法氧化, 不同的是将氧化物换成了同样具有强氧化性的 H₂O₂, 2017 年 Kim 等 [34] 为了评估 H₂O₂ 法生

长的隧穿氧化物钝化接触结构的钝化性能, 在 N 型硅片上采用 H_2O_2 法制备 SiO_x , 然后双面沉积 poly-Si 后再经过优化后处理, 最终隐含开路电压 (implied open circuit voltage, iVoc) 可以达到 740 mV. 反应机理为



3.3 臭氧氧化法

湿法氧化的方法还包括臭氧去离子氧化法 (DIO_3), 臭氧 (O_3) 具有很强的氧化性, 其氧化还原电位仅次于氟. O_3 的工作原理是通过臭氧发生器产生 O_3 , 由于 O_3 易解离为游离氧的特点, 可使硅片表面氧化为 SiO_2 , 制备出厚度 $< 2 \text{ nm}$ 的 SiO_x 层^[35,36]. 此外, UV/ O_3 光解法也是利用臭氧制备超薄 SiO_x , 而该方法属于干法氧化^[37]. 图 3 展示了实验室利用臭氧氧化法制备氧化硅的原理, UV/ O_3 中的 UV 光是由低压 Hg 蒸气灯产生, UV 光的波长为 185 和 254 nm, 波长为 185 nm 的 UV 光被分子氧 (O_2) 吸收, O—O 键先断裂, 然后与 O_2 反应生成 O_3 , O_3 具有强氧化性, 使 Si 片表面被氧化, 从而生成超薄 SiO_x .

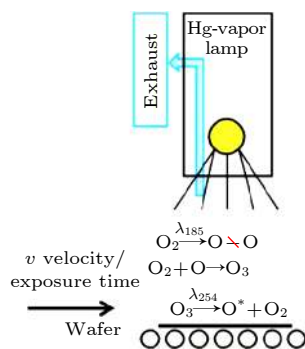
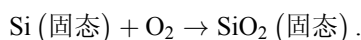


图 3 汞蒸气灯的示意图和反应机理^[36]

Fig. 3. Schematic diagram and reaction mechanism of mercury vapor lamp^[36].

3.4 热氧化法

热氧化法首先将硅片放置在干净的石英管中, 然后以一定的流速通入高纯 O_2 , 反应管用电阻丝加热炉加热到一定温度, 在高温下硅片表面发生化学氧化反应^[38], 机理如下:



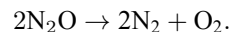
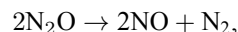
制备的氧化硅厚度具有可调性, 可以在几纳米至上千纳米间通过改变退火温度、退火时间、气体

流速等工艺调节. 其优点为制备效果好、可用于大规模生产, 但存在维护运行成本高的问题.

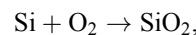
3.5 等离子体辅助 N_2O 氧化法

等离子体辅助 N_2O 氧化法使用笑气 (N_2O) 作为主要气源, 在 PECVD 中等离子体电子的能量驱动下, N_2O 会发生电离或分解作用, 进而产生的游离 O 作用在硅片表面, 发生氧化反应^[39]. PECVD 法有效地利用了非平衡等离子体的反应特征, 从根本上改变了反应体系的能量供给方式, 从而通过反应气体放电来制备薄膜^[40].

N_2O SiO_x 制备过程中仅用到了 N_2O 一种气源, 该方法可以看作是 Si 片与含 O 气体在一定温度下的等离子体热反应, 具体如下: 在非平衡等离子体环境下, 电子与 N_2O 发生初级反应, N_2O 被分解形成 N, O 离子和活性基团混合物; 在一定温度下, 清洁的硅片表面暴露在含 O 的活性基团中时, 这些活性基团易于向硅片表面移动, 使得硅片表面发生氧化反应, 生成氧化层. N_2O 在高温条件下会发生以下反应:



两个反应式发生的比例由气体的温度和压力共同决定, 后续氧化物的生成机理如下:



其中 SiO_2 与 SiO_xN_y 的占比由 O_2 和 NO 到达界面的浓度比决定.

3.6 阳极氧化方法

超薄氧化硅层的形成通过场诱导阳极氧化过程, 其中阳极氧化电流通过晶片被引导, 使得可以生长非常均匀的氧化物^[41]. 虽然氧化物最初可能在晶片上不均匀地生长, 但是电流将流过对应于较薄氧化物的较小电阻路径, 从而导致这些区域中的氧化物生长增加, 从而使氧化层的生长均匀. 硅阳极反应的具体氧化过程相当复杂, 一般认为在空穴的参与下, 硅会先与水反应生成氢氧化物, 接着两个 Si—OH 分子通过反应生成一个 Si—O, 释放出一个水分子. 随后在 Si—Si 键中插入氧原子生成硅的二氧化物.

3.7 不同制备方法的对比

不同氧化层制备方法的优缺点如表 2 所示. 2015 年 Moldovan 等 [37] 分别用 HNO_3 法 (110 °C 硝酸)、 DIO_3 法 (在去离子水中通入臭氧) 以及 UV/O_3 (紫外臭氧) 法 3 种氧化法制备超薄隧穿氧化层, 并通过 iV_{oc} 进行了表征, 对比结果如图 4 所示. 可以看到基平面的 N 型硅片上时, 通过不同制备方法得到的钝化层经过高温退火处理后, iV_{oc} 均高达 720 mV 以上. 而绒面结构样品经过高温退火后其 iV_{oc} 也达到 710 mV 以上. 在一系列后续优化处理后, 最高 iV_{oc} 可达 743 mV, J_0 密度为 0.5 fA/cm^2 .

2017 年 Stegemann 等 [42] 研究了 6 种不同制备隧穿氧化层的方法: WCO-HCl (80 °C 的稀盐酸溶液氧化), WCO-NAOS(沸腾的硝酸溶液氧化), PO(300 °C, PECVD 中 N_2 与 O_2 混合气体的等离子体氧化), TPO(高真空 RF 系统, 中性原子氧等

离子体氧化), TO(850 °C 热氧化), RTO(950 °C 中氩气与氧气混合, 快速热氧化). 如图 5 所示, 通过

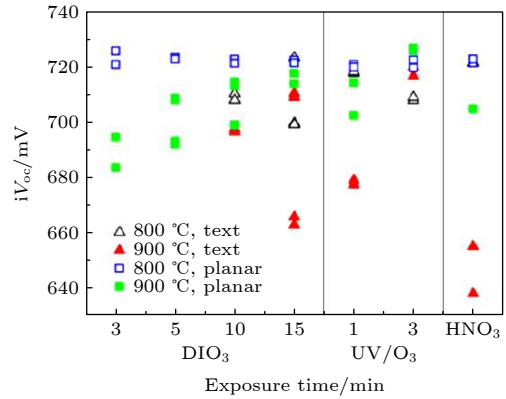


图 4 三种氧化法制备的 TOPCon 对称钝化结构在不同的氧化时间和退火温度后的 iV_{oc} [37]

Fig. 4. Implied open circuit voltage of TOPCon passivation structure prepared by three oxidation methods after different oxidation time and annealing temperature [37].

表 2 氧化层制备方法优缺点对比

Table 2. Comparison of advantages and disadvantages of oxide layer preparation methods.

方法	优点	缺点
硝酸氧化硅片法(NAOS)	制备方法简单, 制备温度相对较低, 硝酸溶液可重复利用, 氧化层薄膜质量好 [32,33]	硝酸具有强氧化性, 且硝酸蒸汽对人体有害, 对环境也会造成污染
过氧化氢法(H_2O_2)	生成物污染小, 不会对人产生危害, 制备方法简单 [34]	H_2O_2 的氧化性较弱, 为提高 SiO_x 的质量需额外进行退火处理
臭氧去离子氧化法(DIO_3)	具有良好的界面钝化效果 [35,36]	设备昂贵且维护成本较高
UV/O_3 光解法	可以在 UV 光的照射下有效地取出 Si 片表面的有机残留物 [36,37]	制备工艺复杂, 且厚度均匀性相对较低
热氧化法	容易获得较高质量的 SiO_x , 且 Si/ SiO_x 的界面态密度也非常低 [38]	漏电流密度大, 且高温带来的预算也很高
等离子体辅助 N_2O 氧化法	可以实现超薄 SiO_x 层和非晶硅层在 PECVD 中的一次沉积 [39,40]	厚度不易精确控制
阳极氧化方法	场致阳极化(FIA)可以均匀地形成超薄隧道氧化硅层 [41]	可能会导致隧道氧化层界面呈现出较低的空穴势垒能量

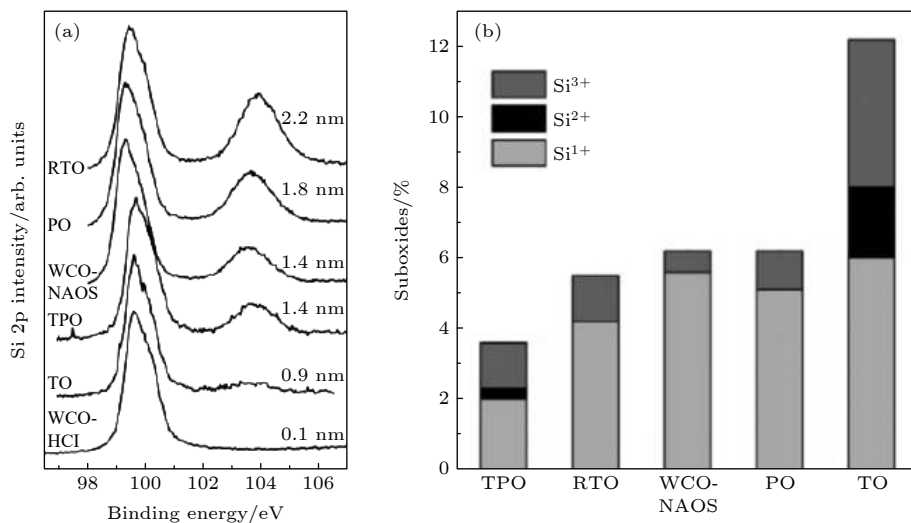


图 5 不同氧化法得到氧化层的 XPS 光谱 (a) SiO_x/Si 界面的 Si 2p 光谱及拟合厚度; (b) 不同氧化技术得到的 SiO_x 层的化学计量比 [42]

Fig. 5. XPS spectra of oxide layers obtained by different oxidation methods; (a) Si 2p spectra and fitting thickness of SiO_x/Si interface; (b) stoichiometry of SiO_x layers obtained by different oxidation technologies [42].

XPS 拟合得到化学计量比, 可以观察到除了热氧化 (TO), 其余 5 种方法都对低价氧化硅 (Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+}) 的形成有着很好的抑制作用. 为了衡量各氧化层的钝化质量, 通过表面光电压谱 (SPV) 来测量各氧化层在 FGA 处理前后的界面态密度 (D_{it}) 的变化. 由于氢的饱和悬挂键作用, 在经过 FGA 处理后, SiO_x/Si 界面处的 D_{it} 都呈现出下降的趋势. 其中 WCO-HCl, RTO 以及 TPO 制备的氧化层, 其界面态密度都低于 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}/\text{eV}$.

4 TOPCon 太阳能电池掺杂层的制备

4.1 常见的掺杂层制备方法

对于掺杂硅层, 一般有三种制备方法. 其中有两种属于化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法: 低压化学气相沉积 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 法和 PECVD 法. 而还有一种溅射法是属于物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 方法. 不同掺杂层制备方法的优缺点如表 3 所示.

用 LPCVD 和 POCl_3 扩散法制备的 poly-Si 接触太阳能电池, 最高效率为 21.5%^[43,44]. 此外, Yang 等^[45]报道了用离子注入法在 i-poly-Si 层上形成 n^+ 掺杂的多晶硅接触太阳能电池, 其效率最高, 达到 21.2%.

用 PECVD 制备掺杂硅层, 一般先沉积 N 型非晶硅层或者 N 型微晶硅层, 然后再进行后续的高温退火使薄膜晶化. 非晶硅薄膜的优势是界面质量好, 但是可能会在后续退火中产生起泡现象, 导致掺杂原子扩散到硅片内部, 使得复合严重, 造成钝化效果大大下降; 微晶硅薄膜的优势是会在晶化后获得一个较好的晶体质量和晶化率, 而且在后退

火中不会产生起泡现象, 但是沉积微晶硅薄膜的缺点是界面质量较差. Richter 等^[14]于 2017 年使用 PECVD 制备的 N 型 TOPCon 电池效率达到了 25.7%, 同年制备的 P 型 TOPCon 电池效率达到了 24.3%^[15]. 2014 年 Römer 等^[46]通过对离子注入方法制备的多晶硅与传统 $n^+c\text{-Si}$ 进行对比, 如图 6 所示, 发现使用离子注入的方法制备多晶硅会带来很高的复合, 这种复合是由多晶硅和 BBr_3 扩散的 $c\text{-Si}$ 发射极之间的 p^+n^+ 结引起的, 从而使最终的电池效率达到 23.35%.

2018 年, Yan 等^[47]使用溅射法制备了 P 型 TOPCon 电池, 通过对硼靶施加不同的 RF 功率来改变硼原子的总剂量和溅射压力的对比研究, 发现当射频功率达到 $3.1 \text{ W}/\text{cm}^2$ 时, 其 J_{0c} 就不会改变, 且发现溅射压力与 ρ_c 和薄层电阻值 R_{sh} 成正相关, 最后对退火温度的调节, 使得最终效率做到 23%.

后续的晶化处理可以使掺杂硅层晶化率提高, 提高器件的高温稳定性. 同时可以减少掺杂硅层对光子的吸收, 提高器件的量子效率. 而晶化方法一般包括高温退火, 激光退火和金属诱导晶化等方法. 其中, 高温退火的优点是工艺成熟, 晶化率高, 但缺点是时间长, 能耗高; 激光退火的优点是速率快, 能耗低, 但成本较高; 金属诱导晶化的优点是工艺简单、速率快、能耗低, 但是晶化后会有金属离子的残留, 造成比较严重的污染. 此外, Yang 等^[48]在 2020 年采用快速热退火 (RTA) 制备的 TOPCon 电池效率达到了 23.04%, 其主要优点是将整个结晶时间缩短到约 15 min, 比传统的 $> 60 \text{ min}$ 的管式炉退火时间短, 并发现当非晶硅厚度小于 40 nm 时, 快速热退火是一种制备高质量多晶硅钝化接触而不产生气泡的有效方法.

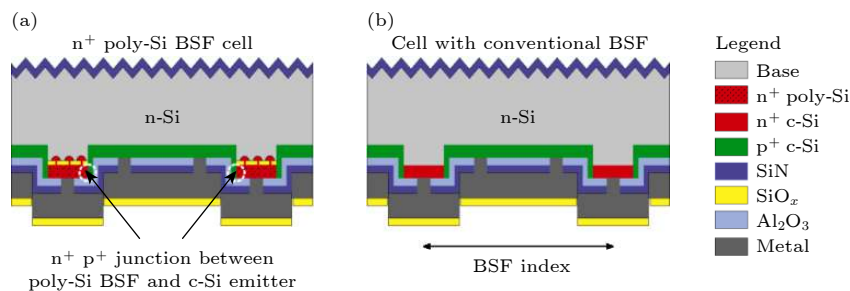


图 6 研究的电池结构 (a) 具有 N^+ 多晶硅 BSF 的 N-RISE BJBC 电池; (b) 具有常规 $c\text{-Si}$ BSF 的参考 N-RISE BJBC 电池^[46]

Fig. 6. Structure of the studied cell: (a) N-RISE BJBC cell with N^+ polysilicon BSF; (b) reference n-rise BJBC cell with conventional $c\text{-Si}$ BSF^[46].

Park 等^[49]在 2019 年研究了不同磷掺杂浓度下多晶硅掺杂的钝化质量. 对于低掺杂多晶硅, 通过提升退火温度和增加退火时间, 使 iV_{oc} 达到最大值 734 mV. 而对于重掺杂多晶硅, 因为在较高退火温度情况下磷在扩散过程中的俄歇复合速率增加, 使 iV_{oc} 下降, 通过调节退火温度, 最终获得 21.1% 的太阳电池效率.

表 3 掺杂层制备方法优缺点对比

Table 3. Comparison of advantages and disadvantages of doping layer preparation method.

方法	优点	缺点
LPCVD	产量高, 可以直接制备 n 型的多晶硅层	会产生绕镀, 效率相对较低
PECVD	可以进行单面制备, 效率高	产量低, 对设备要求高, 且对环境有污染
溅射法	无污染, 操作简单且安全	均匀性相对较差, 退火温度想对较高

4.2 ploy-Si, ploy-SiC_x 和 ploy-SiO_x 掺杂层的对比

当前 TOPCon 电池基本使用 ploy-Si 作为掺杂层, 先由 CVD 的方法沉积一层 a-Si:H 再经过退火处理使 a-Si:H 转变为 ploy-Si, 从而使得结晶度得到了极大的提升, 并使得掺杂激活, 有效掺杂效率提升, 同时导电性也得到极大提升. 但当前也逐渐发展出了用 ploy-SiC_x 和 ploy-SiO_x 作为掺杂层, 并取得了不错的效果. 研究人员发现由于 poly-Si 的寄生吸收损耗, 使其对光的利用率降低, 所以开发一种没有寄生吸收的掺杂层越来越得到关注. 由 Xu 等^[50]在 2020 年使用 PECVD 技术, 通过调节 CH₄ 和 SiH₄ 之间气体流量比 R 和退火温度, 发

现 ploy-SiC_x 的光学带隙随着 R 的增大而增大, 但结晶率有所下降, 不过这可以通过高温退火来得到改善. 如图 7 所示, 最后对顶部/背部 TOPCon 太阳电池具有 ploy-SiO_x 与 ploy-Si 相比, 在短波长范围内 EQE 明显改善, 效率提高了 0.9%, 达到 20.17%. 而由 Yang 等^[51]在 2018 年同样用 PECVD 技术, 通过在材料沉积过程中改变 O 含量来控制 ploy-SiO_x 材料的结晶度及其吸收系数, 同时还能增大 SiO_x 的光学带隙, 使其对长波段的光透过率更好, 最终应用到 IBC 电池上的效率达到 19.7%.

4.3 硼掺杂发射极制备及前表面钝化的研究

从 Liu 等^[52]在 2018 年的研究中可以看出深发射极的屏蔽能力与刻蚀深度的关系不大. 这使得当 $J_{0con} \leq 1000 \text{ fA/cm}^2$ 时金属化层能够深入发射极, 获得低接触电阻和高 FF 和 V_{oc} . 并探究了发射极深度与 iV_{oc} 与 V_{oc} 的差异的关系, 随着深度的增大, 发射极可以更有效地屏蔽少数载流子到达金属触点, 在降低 V_{oc} 损耗方面起着关键作用. 最终通过优化发射极和金属模式使硒电池的平均绝对效率提高了 0.24%, 最高效率为 20.7%.

Schnabel 等^[53]在 2018 年发现 Al₂O₃ 的主要优点来自其作为化学钝化 SiO_x 缺陷的氢源的作用, 并且 Al₂O₃ 层对聚 Si/SiO_x 的氢化作用优于气体退火. 用 Al₂O₃ 处理可以得到更高的开路电压 (即 V_{oc}) 从而得到良好的钝化表面, 未来几代高效大体积 c-Si 模块可能会利用这一技术. 而在用 Al₂O₃:H 钝化 TOPCon 电池表面也获得了良好的效果.

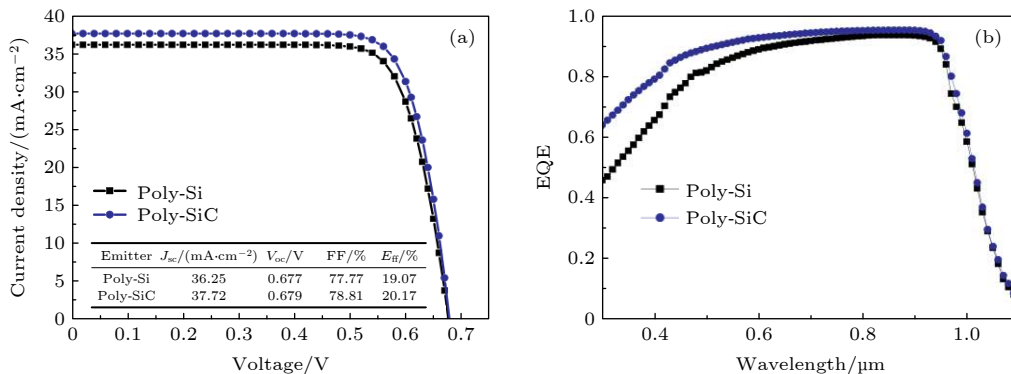


图 7 (a) 具有 poly-Si 后接触和 poly-SiC_x 前接触的 TOPCon 太阳电池光照下的电流-电压 (IV) 曲线; (b) 具有不同窗口层的太阳电池的外部量子效率 (EQE)^[50]

Fig. 7. (a) Current voltage (IV) curves of TOPCon solar cells with poly-Si back contact and poly-SiC_x front contact under illumination; (b) external quantum efficiency (EQE) of solar cells with different window layers^[50].

5 隧穿氧化物钝化接触的高效晶体硅太阳电池的研究进展

2014 由 Feldmann 等^[23]第一次提出 TOPCon 电池, 如图 8 所示, 其采用了 N 型 FZ 硅片, 正面采用普通金字塔制绒、硼扩散、ALD 法制备氧化铝加 PECVD 法制备氮化硅钝化叠层起到钝化和减反射效果, 背面为 TOPCon 结构, 最终电池 V_{oc} 达到 690.4 mV, FF 也达到 81.9%. 为了进一步提高效率, 通过优化电池结构, 最终获得的 V_{oc} 达到 700 mV, FF 为 82%, 效率达到 23.7%.

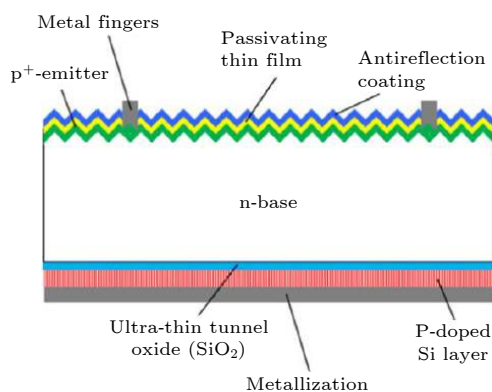


图 8 隧穿氧化层钝化接触太阳电池结构图^[23]
Fig. 8. Structure of passivated contact solar cell with tunneling oxide layer^[23].

2014 年, Feldmann 等^[54]在之前的基础上, 对 TOPCon 太阳电池进行了优化研究. 他们对比了在相同工艺条件下, TOPCon 结构中载流子的一维传输特性相比于 PERC 电池中载流子三维传输的优势. 并通过将背电极用 Ag 电极代替了 Ti 电极, 改善了由于 Ti 电极较强的光寄生吸收而导致的短路电流密度 (short-circuit current density, J_{sc}) 下降. 同时, 将前金属电极与表面接触面积从 3% 减小至 1.1%. 之后把前金属电极的 Ti/Pd/Ag 叠层替换为 Pd/Ag 叠层, 大大减小了接触电阻, 降低了高串阻对 FF 的影响, 但相比于 PERC 电池, V_{oc} 的提升并不明显^[55]. 但作者最后通过在前金属电极区下附加一个重掺杂 p^{++} 发射极来阻挡少数载流子, 这虽会导致俄歇复合的增加, 但同时大大减少了金属-半导体接触的复合, 使得 J_{0metal} 从 1600 fA/cm² 减小至 200 fA/cm², V_{oc} 增大到 714 mV, 最终 TOPCon 太阳电池的转换效率达到 24.4%.

2017 年, 在中国第 17 届全国光伏大会上, 英利

公司宣布他们在熊猫 (PAHSA N-type development alliance, PANDA) 电池的基础上引进了 TOPCon 结构, 如图 9 所示, 并对氧化层和掺杂层进行了工艺优化, 使得 PANDA-TOPCon 太阳电池的转换效率在 156 cm × 156 cm 的大面积 N 型硅片上达到了 21.6% ($V_{oc} = 678.0$ mV, $J_{sc} = 39.9$ mA/cm², FF = 80.0%). 中国中来光电股份公司则将 TOPCon 结构与 N 型双面电池相结合, 并在 2018 年上半年宣布将其 N 型双面 TOPCon 太阳电池的平均转换效率提升至 22.5%, 最高效率达到 23.05%, 双面率达到 80.65%.

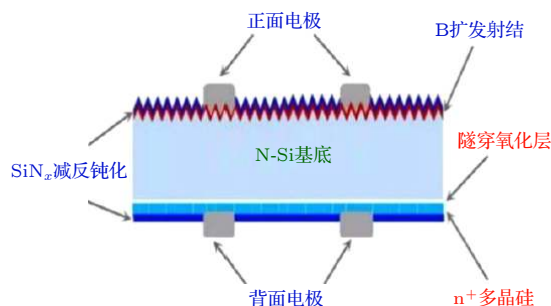


图 9 PANDA-TOPCon 结构的太阳电池结构图
Fig. 9. Structure of PANDA-TOPCon solar cell.

同时与 TOPCon 结构相似的 POLO 太阳电池结构如图 10 所示, 他们都是氧化层与多晶硅的结合, 且生长氧化层的方法基本相同, 不同在于 POLO 电池在两面都生长氧化层, 并分别生长 p^+ , n^+ 多晶硅, 且在使用离子注入形成 p^+ , n^+ 多晶硅时会形成 p^+ , n^+ c-Si^[56-58]. 2018 年, ISFH 的 Haase 等^[13]在 N 型 POLO (和 P 型 POLO) 样品上, 使用选择性激光烧蚀 (LASA) 工艺, 当激光接触开口面积分数为 12.3% (8.7%) 时, J_{oc} 密度为 2 fA/cm² (6 fA/cm²) 和 iV_{oc} 为 733 mV (727 mV). 该烧蚀工艺在叉指背接触式太阳电池中的应用, 可获得 26.1% 的功率转换效率, 而这是 P 型晶体硅太阳电池的世界纪录效率.

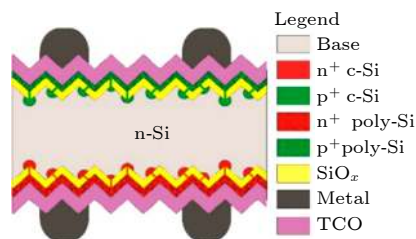


图 10 POLO 电池的基本结构图^[56]
Fig. 10. Basic structure of POLO cell^[56].

Steinkemper 等^[59]在 2019 年利用数值模拟的方法研究了 P 型和 N 型多晶硅钝化接触在 P 型 TOPCon 太阳能电池上的应用. 利用自由能损失分析 (FELA) 对相应的能量损失路径进行了分类. 明确了 N 型多晶硅钝化接触的后结太阳能电池由于表面钝化效果更好, 正面金属化阴影较少, 产生的内部功率更大, 但效率潜力受到最先进的 P 型直拉硅 (Cz) 晶片的低寿命限制. 因此, 当 P 型 Cz 硅的寿命小于 350 μs 时, 作为背场的 P 型多晶硅钝化接触更为有利, 长期来看, P 型硅片的寿命可能成为高效率多晶硅钝化接触太阳能电池的瓶颈. 最后通过对前端结构设计参数、P 型硅片的寿命和电阻率, 以及多晶硅钝化的钝化质量和接触电阻的研究, 模拟设计出, P 型多晶硅和 N 型多晶硅作为背场的后结钝化接触的 P 型 TOPCon 太阳能电池将分别获得约 24.43% 和 24.90% 的优良效率.

6 结语与展望

TOPCon 太阳能电池有着优良的钝化特性以及与产业链的良好兼容特性, 具有巨大的潜力. 对于重掺杂多晶硅层, 现有的 LPCVD、PECVD 技术具有工艺复杂、污染环境、成本高等问题, 而最新研究的溅射法制备的 TOPCon 电池效率又远低于传统方式, 所以我们要继续探究新的环保节能的制备方式.

氧化层的制备也有多种方式, 需要通过对经济、节能、环保、效率成果等进行比较使用, 对于使用 PECVD 等离子体制备方法, 现在只有使用 N_2O , 未来可以使用多种含氧气体进行研究.

未来 TOPCon 电池在大面积的工业生产上也会得到更好的应用, 将逐渐取代当前的 PERC 电池; 在效率方面也将逐步接近硅基太阳能电池理论极限. 此外, TOPCon 电池的全区域钝化也能很好地与钙钛矿电池结合成叠层电池, 成为未来太阳能电池效率提升的重要途径^[60,61].

参考文献

- [1] Li Z X, Wu S F, Lei L Z 2018 *Prices Monthly* **12** 1 (in Chinese) [李志学, 吴硕锋, 雷理钊 2018 价格月刊 **12** 1]
- [2] Shao J, Qian H J 2018 *Green Environ. Protect. Build. Mater.* **12** 229 (in Chinese) [邵杰, 钱黄俊 2018 绿色环保建材 **12** 229]
- [3] Battaglia C, Cuevas A, Wolf D S 2016 *Energ. Environ. Sci.* **9** 1552
- [4] Chen C, Zhang W, Jia R, Zhang D S, Xing Z, Jin Z, Liu X Y 2013 *Sci. Chin.* **43** 708 (in Chinese) [陈晨, 张巍, 贾锐, 张代生, 邢钊, 金智, 刘新宇 2013 中国科学 **43** 708]
- [5] Li J L 2015 *Electronics World* **16** 57 (in Chinese) [李嘉亮 2015 电子世界 **16** 57]
- [6] Rehman A U, Lee S H 2013 *Sci. World J.* **11** 470347
- [7] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 676
- [8] Schmidt J, Peibst R, Brendel R 2019 *Silicon PV* **201** 9
- [9] Richter A, Hermle M, Glunz S W 2013 *IEEE J. Photovolt.* **3** 1184
- [10] Chen D, Chen Y, Wang Z, Gong J, Liu C, Zou Y, He Y, Wang Y, Yuan L, Lin W, Xia R, Yin L, Zhang X, Xu G, Yang Y, Shen H, Feng Z, Altermatt P P, Verlinden P J 2020 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **206** 110258
- [11] Testpv https://m.sohu.com/a/443128332_749304/ [2021-01-07]
- [12] Liu Z F 2019 15th CSPV Shanghai, China, November 21–23, 2019
- [13] Haase F, Hollemann C, Schfer S, Merkle A, Riencker M, Krügener J, Brendel R, Peibst R 2018 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **186** 184
- [14] Richter A, Benick J, Feldmann F, Fell F, Hermle M, Glunz S W 2017 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **173** 96
- [15] Richter A, Benick J, Fell A, Hermle M, Glunz S W 2018 *Prog. Photovoltaics* **1**
- [16] Chinese R E S 2020 *Solar Energy* **12** 320 (in Chinese) [中国可再生能源学会光伏专业委员会 2020 太阳能 **12** 320]
- [17] Blakers A W, Wang A, Milne A M, Zhao J, Green M A 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1363
- [18] Green M A, Blakers A W, Zhao J, Milne A M, Wang A, Dai X 1990 *IEEE T. Electron. Dev.* **37** 331
- [19] Schneiderlehner E, Preu R, Lüdemann R, Glunz S W 2002 *Prog. Photovoltaics* **10** 29
- [20] Wang A, Zhao J, Green M A 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 602
- [21] Zhao J, Green M A 1991 *IEEE T. Electron. Dev.* **38** 1925
- [22] 史济群 1994 华中理工大学学报 (自然科学版) **9** 1
- [23] Feldmann F, Bivour M, Reichel C, Hermle M, Glunz S W 2014 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **120** 270
- [24] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1994 *Semiconductor Physical* (Beijing: National Defense Industry Press) p146 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 1994 半导体物理学 (北京: 国防工业出版社) 第146页]
- [25] Schroder D K 1998 *Semiconductor Material and Device Characterization* (New York: Wiley-IEEE Press) pp107–108
- [26] Sze S M, Ng K K 2006 *Phys. Semi. Dev.* **8** 5
- [27] Tao Y, Upadhyaya V, Jones K, Rohatgi A 2016 *AIMS Mat. Sci.* **3** 180
- [28] Rohatgi A, Rounsaville B, Ok Y-W, Tam A M, Zimbardi F, Upadhyaya A D, Tao Y, Madani K, Richter A, Benick J, Hermle M 2017 *IEEE J. Photovolt.* **7** 1236
- [29] Glunz S W, Feldmann F 2018 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **185** 260
- [30] Shewchun J, Singh R, Green M 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 765
- [31] Lancaster K, Groer S, Feldmann F, Naumann V, Hagendorf C 2016 *Energ. Procedia* **92** 116
- [32] Matsumoto T, Hirose R, Shibata F, Ishibashi D, Ogawara S, Kobayashi H 2015 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **134** 298
- [33] Matsumoto T, Nakajima H, Irishika D, Nonaka T, Imamura K, Kobayashi H 2017 *Appl. Surf. Sci.* **395** 56
- [34] Kim H, Bae S, Ji K, Kim S M, Yang J W, Lee C H, Lee K D, Kim S, Kang Y, Lee H, Kim D 2017 *Appl. Surf. Sci.* **409** 140
- [35] Moldovan A, Feldmann F, Kaufmann K, Richter A, Werner

- M, Hagendorf C, Zimmer M, Rentsch J, Hermle M 2015 *2015 IEEE 42nd PVSC* (LA: Orleans IEEE) p1
- [36] Moldovan A, Feldmann F, Krugel G, Zimmer M, Rentsch J, Hermle M, Roth-F Flsch A, Kaufmann K, Hagendorf C 2014 *Energ. Procedia* **55** 834
- [37] Moldovan A, Feldmann F, Zimmer M, Rentsch J, Benick J, Hermle M 2015 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **142** 123
- [38] Yan D, Cuevas A, Wan Y, Bullock J 2016 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **152** 73
- [39] Jeon M, Kang J, Shim G, Ahn S, Balaji N, Park C, Lee Y, Yi J 2017 *Vacuum* **141** 152
- [40] Ron Y, Raveh A, Carmi U, Inspektor A, Avni R 1983 *Thin Solid Films* **107** 181
- [41] Tong J, Wang X, Ouyang Z, Lennon A 2015 *Energ. Procedia* **77** 840
- [42] Stegemann B, Gad K M, Balamou P, Sixtensson D, Vssing D, Kasemann M, Angermann H 2017 *Appl. Surf. Sci.* **395** 78
- [43] Fong K C, Kho T C, Liang W S, Chong T K, Ernst M, Walter D, Stocks M, Franklin E, McIntosh K, Blakers A 2018 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **186** 236
- [44] Stodolny M K, Anker J, Geerligs B L, Janssen G J, Loo B W, Melskens J, Santbergen R, Isabella O, Schmitz J, Lenes M, Luchies J M, Kessels W M, Romijn I 2017 *Energ. Procedia* **124** 635
- [45] Yang G T, Ingenito A, Isabella O, Zeman M 2016 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **158** 84
- [46] Rmer U, Merkle A, Peibst R, Ohrdes T, Lim B, Krügener, Brendel R 2014 *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Amsterdam, September 22–26, 2014, p1107
- [47] Yan D, Cuevas A, Phang S P, Wan Y, Macdonald D 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 061603
- [48] Yang Q, Liao M, Wang Z, Zheng J, Lin Y, Guo X, Zeng Y, Yan B, Ye J 2020 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **210** 110518
- [49] Park H J, Park H, Park S J, Bae S, Kim H, Yang J W, Hyun J Y, Lee C H, Shin S H, Kang Y, Lee H S, Kim D 2019 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **189** 21
- [50] Xu Z, Ke T, Jiang S, Jia R, Li W, Zhou Y, Jin Z, Liu X 2020 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **206** 110329
- [51] Yang G, Guo P, Paul P, Weeber A, Isabella O, Zeman M 2018 *Phys. Lett.* **112** 193904
- [52] Liu J, Yao Y, Xiao S, Gu X 2018 *Appl. Phys.* **51** 123001
- [53] Schnabel M, Loo B W, Nemeth W, Macco B, Stradins P, Kessels M, Young David 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 203901
- [54] Feldmann F, Bivour M, Reichel C, Steinkemper H, Hermle M, Glunz S W 2014 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **131** 46
- [55] Benick J, Hoex B, Sanden M C, Kessels W M, Schultz O, Glunz S W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 253504
- [56] Peibst R, Larionova Y, Reiter S, Turcu M, Brendel R, Tetzlaff D, Krügener, Wietler T, Hhne U, Khler J D, Mehlich H, Frigge S 2016 32 nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, June 22-24 2016 pp323
- [57] Rmer U, Peibst R, Ohrdes T, Lim B, Krügener J, Bugiel E, Wietler T, Brendel R 2014 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **131** 85
- [58] Riencker M, Merkle A, Rmer U, Kohlenberg H, Krügener J, Brendel R, Peibst R 2016 *Energ. Procedia* **92** 412
- [59] Zeng Y H, Yang Q, Wan Y, Yang Z, Liao M, Huang Y, Zhang Z, Guo X, Wang Z, Gao P, Wu C H, Yan B, Ye J 2019 *Solar Energy* **178** 249
- [60] Nogay G, Sahli F, Werner J, Monnard R, Boccard M, Despeisse M, Haug F-J, Jeangros Q, Ingenito A, Ballif C 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 844
- [61] Shen H P, Omelchenko S T, Jacobs D A, Yalamanchili S, Wan Y M, Yan D, Phang P, Duong T, Wu Y L, Yin Y T, Samundsett C, Peng J, Wu N D, White T P, Andersson G G, Lewis N S, Catchpole K R 2018 *Sci. Adv.* **4** 9711

REVIEW

Status and prospective of high-efficiency c-Si solar cells based on tunneling oxide passivation contacts^{*}

Ren Cheng-Chao¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ Zhou Jia-Kai¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ Zhang Bo-Yu¹⁾²⁾³⁾⁴⁾Liu Zhang¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ Zhao Ying¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ Zhang Xiao-Dan¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ Hou Guo-Fu¹⁾²⁾³⁾⁴⁾†1) (*Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Tianjin 300350, China*)2) (*Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300350, China*)3) (*Engineering Center of Thin Film Photoelectronic Technology of Ministry of Education, Tianjin 300350, China*)4) (*Sino-Euro Joint Research Center for Photovoltaic Power Generation of Tianjin, Tianjin 300350, China*)

(Received 11 February 2021; revised manuscript received 17 March 2021)

Abstract

Current photovoltaic market is dominated by crystalline silicon (c-Si) solar modules and this status will last for next decades. Among all high-efficiency c-Si solar cells, the tunnel oxide passivated contact (TOPCon) solar cell has attracted much attention due to its excellent passivation and compatibility with the traditional c-Si solar cells. The so-called tunnel oxide passivated contact (TOPCon) consists of an ultra-thin silicon oxide layer less than 2 nm in thickness and a heavily doped poly-Si layer, which is used for implementing effective passivation and selective collection of carriers. This TOPCon solar cell has some advantages including no laser contact opening, no light-induced degradation and no elevated temperature-induced degradation because of N-type c-Si wafer, compatibility with high temperature sintering and technical scalability. This paper first introduces the basic structure and principles of TOPCon solar cells, then compares the existing methods of preparing ultra-thin silicon oxide layer and heavily doped poly-Si layer, and finally points out the future research direction of this cell based on the analysis of the current research status.

Keywords: tunnel oxide passivated contact, ultra-thin silicon oxide, heavily doped poly-Si layer, solar cell

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.70.20210316

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB1500402) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62074084).

† Corresponding author. E-mail: gfhoul@nankai.edu.cn