

SnO₂/Si 的光伏特性^{①②}

沈 颖 华(副教授) 张 万 中 朱 文 章^③ 蔡 玉 霜

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

摘 要: 采用 CVD 方法在硅单晶上制备 SnO₂ 薄膜, 对不同硅衬底及在不同温度下淀积 SnO₂ 制得 SnO₂/Si 进行光电压谱的测量, 得出最佳的制备温度; 采用类金属半导体接触模型, 推导出有关计算公式, 计算得出其介面复合速度和异质结势垒宽度等参数。

关键词: 半导体材料 薄膜生长 异质结 光电压效应

Study of photovoltaic characteristics of SnO₂/Si

SHEN Qihua ZHANG Wanzhong

ZHU Wenzhang* CAI Yushuang

(Dept. of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

* (Physics Section, Jimei Navigation Institute, Xiamen 361021)

Abstract: Tin oxide films are deposited by CVD method on single crystal silicon. The effects of different deposition temperatures and substrates on the photovoltaic characteristics are studied. Using the metal—semiconductor contact model, the calculation formulas are derived. The diffusion length of minority carrier, interface recombination speed and heterojunction barrier width are calculated.

Keywords: Semiconductor Materials, Thin Film Growth, Photovoltaic Effects, Heterojunction

1 引言

SnO₂/Si 在一定波长的光的照射下, 产生内光电效应。由于其制备工艺简单、成本低, 因此在 70 年代国外开始研究其制成的太阳能电池的性能^[1,2], 但要制作成大面积太阳能电池, 还需要提高其效率和增强其稳定性。本文采用 CVD 法, 在不同衬底温度下, 淀积

SnO₂, 形成 SnO₂/Si 结构, 通过测量其光电压, 计算其主要参数, 为分析 SnO₂/Si 结构的性能提供有关信息。

2 原理

SnO₂ 在化学计量配比时, 是绝缘体, 在化学计量失配及存在晶格缺陷时, 在可见光范围具有良好的导电性及高度透明性。用

① 1994-09-28 收稿; 1994-11-18 定稿

② 国家自然科学基金, 福建省科学基金资助课题

③ 集美航海学院物理室, 厦门 361021

CVD方法制备的SnO₂薄膜,存在着化学计量失配和晶格缺陷,因此它是透明导电薄层。在Si衬底上淀积SnO₂薄膜,由于SnO₂的E_{g1}(禁带宽度)=3.59eV,而硅的E_{g2}=1.12eV,因此形成异质结构,如图1。

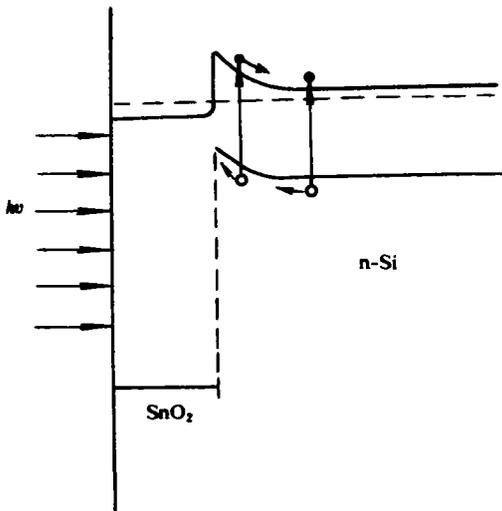


图1 SnO₂/Si结构能带简图

Fig. 1 Energy-band diagram of SnO₂/Si

当入射光的能量小于E_{g1}而大于E_{g2}时,将在硅单晶一侧激发产生电子-空穴对。由于SnO₂薄层具有良好的导电性,可认为是一种类金属。SnO₂/Si异质结的势垒区主要是在Si单晶一侧,因此光生载流子的扩散、漂移和复合主要发生在硅一侧,其浓度分布可近似考虑在硅单晶一侧的分布。

对于常规单面抛光n型硅衬底,当光垂直照射表面,且样品厚度t远小于样品的长、宽时,可近似用一维描述少子的运动,其连续性方程(对n型)

$$\frac{d^2\Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{L_p^2} = -\frac{1}{D_p}G(x) \quad (1)$$

产生率

$$G(x) = \frac{\beta I_0(1-R_1)(1-R_2)}{l} \cdot \exp(-x/l) \quad (2)$$

式(2)中的R₁为SnO₂的反射系数,R₂为硅单晶和SnO₂界面的反射系数,设刚进

入硅单晶的光强为I,则

$$I = I_0(1-R_1)(1-R_2) \quad (3)$$

$$G(x) = \frac{\beta I}{l} \exp(-x/l) \quad (4)$$

由边界条件

$$x = W_t, \quad D_p \frac{d\Delta p}{dx} = S_t \cdot \Delta p \quad (5)$$

$$x = t, \quad S_b \rightarrow \infty, \Delta p \approx 0 \quad (6)$$

解得

$$\begin{aligned} \Delta p = & -\frac{1}{\Delta} \left[\text{sh} \frac{t-W_t}{L_p} \cdot c(1+b) \right. \\ & \cdot \exp(-W_t/l) + \left(\text{sh} \frac{x-W_t}{L_p} \right. \\ & \left. + a \text{ch} \frac{x-W_t}{L_p} \right) c \exp(-t/l)] \\ & + c \exp(-x/l) \end{aligned} \quad (7)$$

其中, $\Delta = \text{sh} \frac{t-W_t}{L_p} + a \text{ch} \frac{t-W_t}{L_p}$,

$$a = \frac{D_p}{S_t L_p}, b = \frac{D_p}{S_t l}$$

上述式中,D_p和L_p分别为空穴的扩散系数和扩散长度,I₀为照射SnO₂表面时的光强,W_t为硅一侧的势垒宽度,S_t和S_b分别为W_t和t处的界面复合速度,l为硅单晶对光的吸收长度。

由于势垒区主要在硅一侧,Dember电压很小,因此SnO₂/Si的光电压可近似为^[3]

$$\Delta V = \frac{kT}{q} \ln(1 + \frac{j}{c}) \quad (8)$$

$$c = qn_0(kT/2\pi m^*e)^{1/2} \cdot \exp[-q(V_{j0})/kT] \quad (9)$$

j为通过势垒边界的电流密度

$$j = j_{w_t} + j'_{w_t} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} j_{w_t} &= q \int_0^{w_t} G(x) dx \\ &= q\beta I [1 - \exp(-W_t/l)] \end{aligned} \quad (11)$$

$$j'_{w_t} = qS_t \Delta p(W_t) \quad (12)$$

式中:j_{w_t}为势垒区的产生电流密度,j'_{w_t}为通过势垒边界的扩散电流密度。

3 实验与结果

采用CVD方法,在n型和p型衬底上

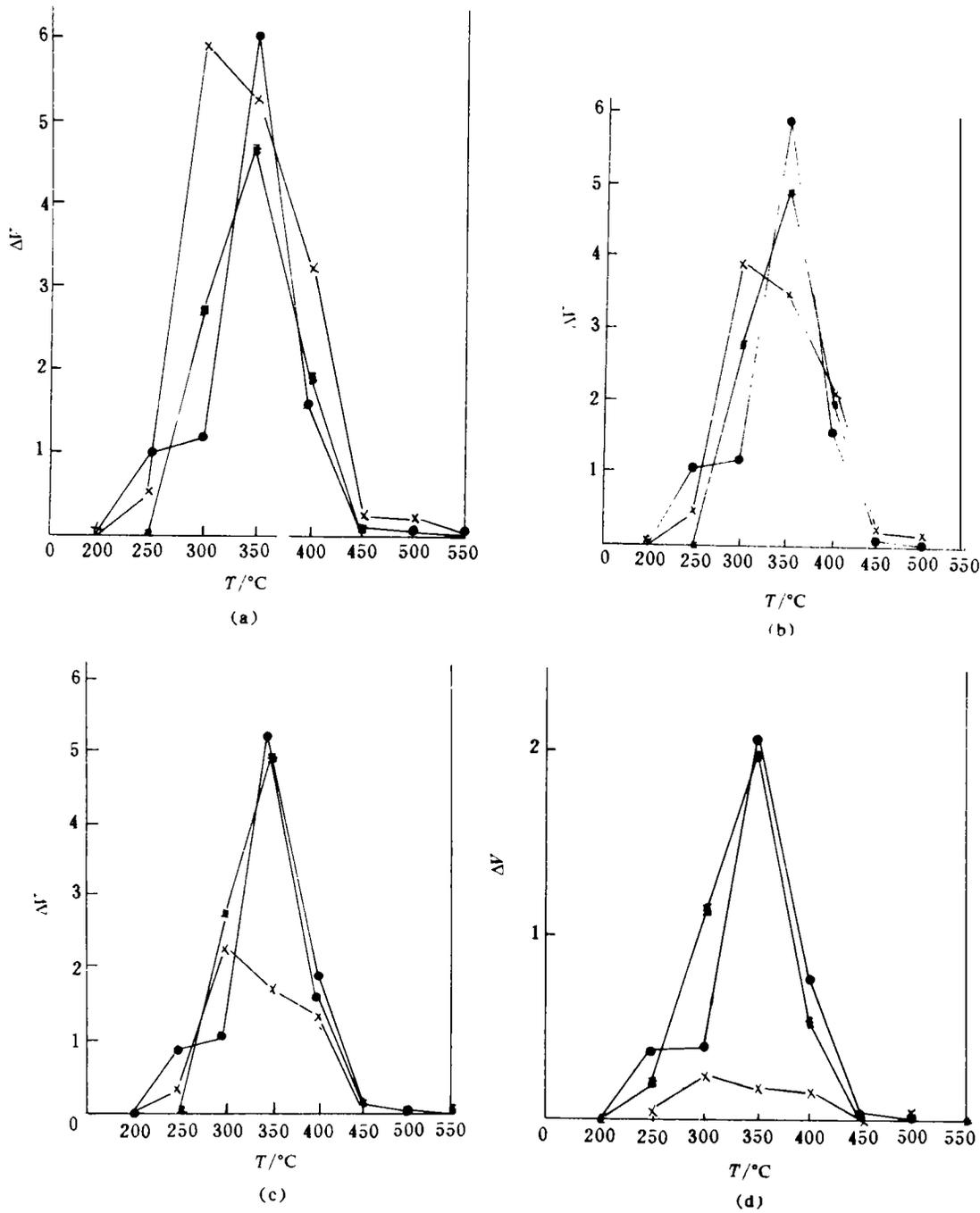


图2 不同材料在不同衬底温度下沉积 SnO₂ 薄膜的 SnO₂/Si 的相对光电压(ΔV)

(• No.1 样品, × No.2 样品, □ No.3 样品)

(a)——入射光波长为 0.60μm; (b)——入射光波长为 0.70μm;

(c)——入射光波长为 0.80μm; (d)——入射光波长为 1.00μm

Fig. 2 Photovoltage ΔV of SnO₂/Si with SnO₂ deposited by CVD method on different single crystal silicon at different temperatures. (• sample 1; × sample 2; □ sample 3)
 (a)——The incident light wavelength is 0.60μm; (b)——The incident light wavelength is 0.70μm;
 (c)——The incident light wavelength is 0.80μm; (d)The incident light wavelength is 1.00μm

淀积 SnO₂ 薄膜,其硅衬底为:

- No. 1 n-Si(111), $t=307\mu\text{m}$, $\rho=5.4\Omega\cdot\text{cm}$
- No. 2 n-Si(111), $t=604\mu\text{m}$, $\rho=4.25\Omega\cdot\text{cm}$
- No. 3 n-Si(100), $t=455\mu\text{m}$, $\rho=12\Omega\cdot\text{cm}$
- No. 4 p-Si(111), $t=560\mu\text{m}$, $\rho=2.9\Omega\cdot\text{cm}$

对以上四种样品的衬底,分别在衬底温度为 200、250、300、350、400、450、500 和 550°C 下沉积 SnO₂,源为 SnCl₄ 饱和溶液与去离子水之比为 3 : 2。对所制得 SnO₂/Si 样品,在等光强下,测量它们的光电压,比较了它们光电压的大小,如图 2 所示。

对 No. 4 样品(p 型)制成的 SnO₂/p-Si,其光电压远小于 n 型样品的,如表 1。

表 1 350°C 淀积 SnO₂ 的样品的光电压

Tab. 1 Photovoltage of SnO₂/Si with SnO₂ deposited by CVD method at temperature of 350°C

sample	$\lambda/\mu\text{m}$					
	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10
No. 1, SnO ₂ /Si	6.06	5.88	5.24	3.64	2.08	1.18
No. 2, SnO ₂ /Si	5.26	3.52	1.72	0.62	0.18	0.06
No. 3, SnO ₂ /Si	4.76	4.92	4.93	4.04	1.98	0.53
No. 4, SnO ₂ /Si	0.38	0.39	0.37	0.22	0.06	0

由推导的公式计算了不同晶向的 n 型硅衬底,在 350°C 淀积 SnO₂ 的 SnO₂/Si 的参数,如表 2。

表 2 350°C 淀积 SnO₂ 的 SnO₂/Si 的参数

Tab. 2 The parameters of SnO₂/Si with SnO₂ deposited by CVD method at temperature of 350°C

Sample	Width of potential barrier $W/\mu\text{m}$	Diffusion length of minority carrier $L_p/\mu\text{m}$	Recombination speed in interface $S_f/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	Intensity of light entering I/cm^{-2}
n type $\rho=5.4\Omega\cdot\text{cm}$	0.85337	35.16776	3.1775×10^5	1.275×10^{12}
(111) $\rho=4.2\Omega\cdot\text{cm}$	0.78599	1.60920	3.5770×10^5	1.434×10^{12}
(100) $\rho=12\Omega\cdot\text{cm}$	1.32660	74.03000	5.5090×10^5	1.380×10^{12}

4 讨论

(1)从表 1 可以看出,n 型 Si 衬底淀积 SnO₂ 后样品的光电压远大于 p 型硅衬底的

光电压。这是因为 SnO₂/n-Si 的异质势垒,对光生空穴起阻挡作用,使它不能很快到达表面而复合,因此积累的光生空穴较多,如图 1。而 SnO₂/p-Si,由于它的势垒对光生电子不起阻挡作用,因此光生少子——电子很快到达表面和表面复合中心复合,积累很少,光电压很小,如图 3。

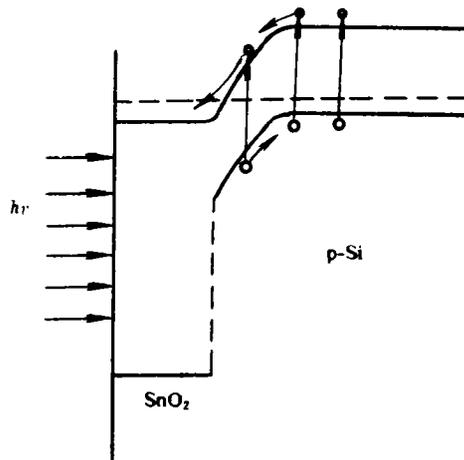


图 3 p 型衬底的 SnO₂/Si 的能带简图
Fig. 3 Energy-band diagram of SnO₂/Si with a p-substrate

(2)从图 2 和表 1 看出,n 型衬底电阻率高的样品的光电压大于低电阻率样品的。这是因为电阻率高的样品,其掺杂浓度低,与 SnO₂ 接触后形成的势垒宽度较宽,另一方面光生少子与多子的复合几率较小,扩散长度较长,这从表 2 的计算结果中得到证实。

(3)从图 2 得出,淀积温度为 350°C 制得 SnO₂/Si 的光电压比高于或低于它的样品的光电压大。这是因为 350°C 时,淀积 SnO₂ 的多晶生长较完整,因而形成的 SnO₂/Si 的异质结较为完整,这从扫描电镜的图像中可以得到验证。

参 考 文 献

- 1 Feng Tom. Appl. Phys. Lett., 1979; 35(3): 266 ~ 268
- 2 Takakura H., Choe M. S., Hamakawa T. Jap. J. Appl. Phys., 1980; 19: 61
- 3 沈颖华. 固体电子学研究进展, 1985; 5(4): 273