

金属-绝缘体-半导体 (MIS) 太阳电池原理简介

郑文琛

(四川大学物理系)

MIS 太阳电池由金属-半导体结构成, 利用金属-半导体结的肖特基势垒 (SB) 产生内场来分离光生载流子. 它和 p-n 结太阳电池相比, 有如下一些优点: (1) 制结快速、容易, 不需高温. 同时, 因为是表面结, 所需基片较薄, 所以材料及能量消耗均较少. (2) 在电池作用区避免了高温扩散引起的晶格损伤和少子寿命退化, 减小了体区载流子复合. (3) 延长到硅表面的电场, 有助于收集短波光生少子, 避免了多数 p-n 结太阳电池表面出现的“死层”. 故紫光响应好. (4) 结构适于单晶也适于多晶和非晶. (5) 金属、绝缘体、半导体选择余地大, 可进行多种组合以满足不同的需要. 实际上, 除太阳电池外, MIS 结构还可以作二极管、双稳态开关, 数字式闸流管和数字-光学式闸流管等^[1].

MIS 太阳电池的缺点是: (1) 理论效率低. (2) 绝缘层制作困难. 作为一种表面势垒器件, 其性能主要依赖于超薄绝缘层 ($\sim 30 \text{ \AA}$) 的质量. 最初用的超薄绝缘层是自发生长的天然氧化层, 制作 MIS 太阳电池的成品率极低. 后来虽然绝缘层的质量有所改善, 但是要制造超薄、稳定、致密、大面积均匀一致和界面态密度较低的绝缘层, 仍然是较难的. (3) 长期稳定性差. 势垒形成时如果未完全消除水蒸气等污染, 则稳定性更差.

七十年代以来, MIS 太阳电池很受重视, 但尚有大量问题有待研究.

本文就 MIS 太阳电池和其中效率最高的一种 MIS-IL (反型层) 太阳电池的机理作一简要的介绍.

一、绝缘层的作用

绝缘层的作用是 MIS 太阳电池机理研究

的中心. 最初的这类电池是采用金属-半导体直接接触 (MS 或 SB 太阳电池), 但是光电压特性不好, 这是由于存在半导体高密度表面态的“钉扎”效应, 使肖特基势垒较低, 因而热离子激发的暗电流大, 使开路电压 V_{oc} 降低. 后来发现, 如果在金属、半导体之间引入一超薄绝缘层, 就可以单向抑制多子暗电流, 使 V_{oc} 提高. 但是, 如果绝缘层太厚, 则又会抑制少子电流, 使光电流下降, 转换效率降低. 人们对绝缘层的这个重要作用进行了长期而广泛的研究, 但是仍然没有完全搞清楚. 一般认为, 它的引入, 有如下作用^[2-6]:

1. 绝缘层对载流子传输的阻碍作用. 这种作用常用载流子隧道系数 $e^{-x_e^{1/2}\delta}$ (对电子), $e^{-x_h^{1/2}\delta}$ (对空穴) 来表示, 它与绝缘层厚度 δ 、载流子种类密切相关. 我们总可找到适当的厚度, 使多子和少子的隧道系数大不相同, 达到抑制多子电流又不明显影响少子电流的目的.

2. 绝缘层固定电荷改变势垒高度的作用. 也就是固定电荷 Q_{fix} 使金属功函数 ϕ_m 变成有效功函数 ϕ_m^{eff} ($\phi_m^{eff} = \phi_m - Q_{fix}\delta_{eff}\epsilon_i$, 这里 δ_{eff} 和 ϵ_i 为绝缘层的有效厚度和介电常数), 因而可以改变势垒高度.

3. 绝缘层引入的界面态的作用, 包括: (1) 钝化半导体表面, 消除“钉扎”效应, 使势垒高度可随金属功函数变化, 因此适当地选择金属, 可使势垒高度提高. (2) 静电作用 (即界面态储存电荷产生场形成效应的作用). 光照时, 开路电压可大于半导体表面势垒的降低 (一般是等于表面势垒的降低).

综上所述, 绝缘层的作用是由它的厚度、固定电荷和引入的界面态密度所产生的, 尤其以厚度起的作用为最重要.

对不同的金属、半导体接触, 半导体表面会

出现积累层、耗尽层和反型层三种情况。所以均可引入适当的绝缘层来改善光伏特性，只是不同情况下，对绝缘层的要求有所不同，同时绝缘层起的作用也有所不同。这里只介绍耗尽层情况。此时少子直接隧道电流（有别于通过界面态隧道的电流）较大，用薄绝缘层即可抑制多子电流，较好地改善光伏特性。下面以 Al-SiO_x-pSi 太阳电池为例具体说明绝缘层的作用。

Al-SiO_x-pSi MIS 太阳电池在平衡状态下光照时的能带如图 1 所示。图中以金属费米能级为能量零点，以金属到半导体的电流方向为正向。

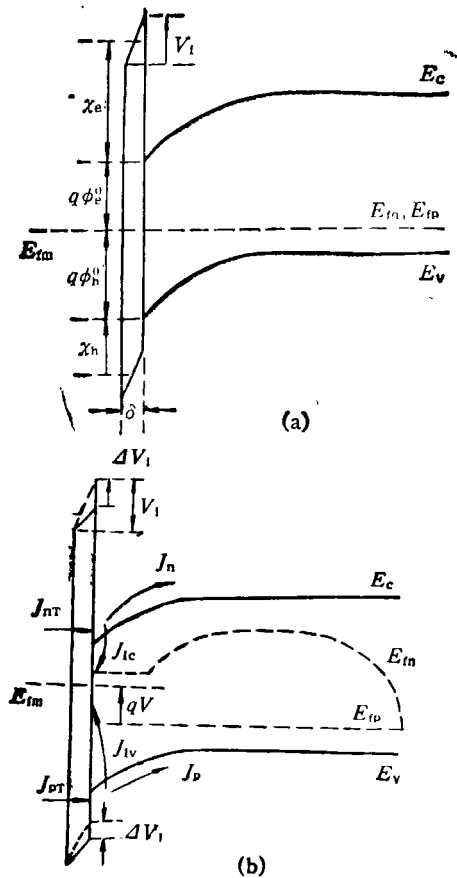


图 1 MIS 太阳电池能带图
(a) 平衡时 ($V=0$); (b) 光照时 ($V \neq 0$)

对绝缘层，隧道通过的多子（空穴）和少子（电子）电流为 J_{pT} 和 J_{nT} ，其中

$$J_{pT} = J_{ms}^p - J_{sm}^p$$

$$= -A_{th}^* T^2 e^{-x_h^{1/2} \delta} e^{-q\phi_h^0/kT} \times e^{-q\Delta V_i/kT} [e^{qV/kT} - 1], \quad (1)$$

$$J_{nT} = J_{ms}^n - J_{sm}^n = A_{tc}^* T^2 e^{-x_c^{1/2} \delta} e^{-q\phi_c^0/kT} e^{q\Delta V_i/kT} \times \left[\exp\left(\frac{E_{fn}(0)}{kT}\right) - 1 \right], \quad (2)$$

其中

$$A^* = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3}$$

为修正理查逊常数， $e^{-x_h^{1/2} \delta}$ 和 $e^{-x_c^{1/2} \delta}$ 各为采用方势垒近似得到的空穴和电子隧道系数。其余符号如图示，均为通常意义。

对半导体区，

$$J_p = p\mu_p \frac{dE_{fp}}{dx}, \quad (3)$$

$$J_n = n\mu_n \frac{dE_{fn}}{dx}, \quad (4)$$

其中

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{fp}}{kT}\right) = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_{fp}}{kT}\right), \quad (5)$$

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_{fn} - E_c}{kT}\right) = n_i \exp\left(\frac{E_{fn} - E_i}{kT}\right). \quad (6)$$

略去价带、导带流入界面态的电流 J_{iv} 、 J_{ic} 和空间电荷区复合电流 J_{rs} 。根据连续性方程，有

$$J_p \approx J_p(0) = J_{pT}, \quad (7)$$

$$J_n \approx J_n(0) = J_{nT}, \quad (8)$$

其中 $J_p(0)$ 、 $J_n(0)$ 为半导体表面的多子、少子电流。文献[7]给出

$$J_n(0) = qF_0 - \frac{n_{p0} D_n q}{L_n} \times \left[\exp\left(\frac{E_{fn}(0) + qV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (9)$$

其中 $J_n(0)$ 由二部分组成：正向的最大光生电流 qF_0 (F_0 为光子流密度) 和半导体表面高浓度少子产生的反向扩散电流即少子暗电流。

MIS 太阳电池的总电流为

$$J \approx J_{nT} + J_{pT} \\ = J_{sc} - J_0(e^{qV/kT} - 1). \quad (10)$$

将(1)和(9)式代入(10)式,可得

$$J_{sc} \approx qF_0 \approx J_{nT} \quad (11)$$

$$J_0 = J_{0,maj} + J_{0,min}, \quad (12)$$

其中

$$J_{0,maj} = A_{th}^* T^2 e^{-q\phi_0/kT} e^{-x_h^{1/2}\delta} \\ \times e^{-q\Delta V_i/kT} \quad (13)$$

为多子饱和暗电流,

$$J_{0,min} \approx \frac{n_{p0} D_n q}{L_n} \quad (14)$$

为少子饱和暗电流.

由(10)式,

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right). \quad (15)$$

要提高光电转换效率,必须提高开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} ,并减少饱和暗电流 J_0 ,为此绝缘层的引入是有益的.

根据 SB 二极管理论,热离子激发饱和暗电流为

$$J_{0,maj} = A^* T^2 e^{-q\phi_h^0/kT}, \quad (16)$$

由于 $q\phi_h^0$ 较小,故暗电流较大.引入绝缘层后,(16)式变为(13)式, $J_{0,maj}$ 会因为隧道系数 $e^{-x_h^{1/2}\delta}$ 和 $q\phi_h^0$ 增大以及 $e^{-q\Delta V_i/kT}$ 项的存在而大大降低.

和多子暗电流的情况相反,绝缘层对少子电流 J_{sc} 的影响不明显.对比(2)式和(13)式可看出,这是因为少子的 $e^{-x_c^{1/2}\delta}$ 远大于多子的 $e^{-x_h^{1/2}\delta}$,又因为少子势垒 $q\phi_c^0$ 降低和 $e^{q\Delta V_i/kT}$ 的存在都有助于少子电流畅通.所以,绝缘层对多子、少子电流的抑制作用是完全不同的.

二、少子器件和表面反型层

MIS 太阳电池分为多子器件和少子器件.多子暗电流占优势叫多子器件,其性质如 SB 二极管;反之,叫少子器件,其性质类同隧变 p-n 结二极管. MIS 太阳电池的性质介乎 SB 和

p-n 结二极管之间^[8].

因为

$$n_{p0} p_{p0} = n_i^2 = N_c N_v e^{-E_G/kT},$$

其中 n_{p0} , p_{p0} 为 P 区平衡少子和多子浓度. p_{p0} 近似等于 N_A . 所以

$$J_{0,min} = \frac{D_n q}{L_n} n_{p0} \\ = \frac{D_n q}{L_n N_A} N_c N_v e^{-E_G/kT}.$$

因此,少子暗电流主要取决于半导体材料的性质,而多子暗电流主要与 MIS 结构有关.对同一种衬底材料的 MIS 太阳电池,由于 $J_0 = J_{0,min} + J_{0,maj}$,且 $J_{0,min}$ 不变,所以少子器件的暗电流总小于多子器件,因而光伏特性更好.

要获得少子器件,要求半导体表面呈反型甚至强反型.理论上讲,高功函数金属与 n 型材料(如 Au-nSi)或低功函数金属与 p 型材料(如 Al-pSi)结合,均可得到高的势垒,制成少子器件.用 SiO_x 作绝缘层,因为其中的正电荷会使 Au-nSi 势垒降低,而使 Al-pSi 势垒增高,故实用上,只有后者可望成为有效的少子器件.

要在氧化物上制作透明无孔的势垒金属层是较难的,因为金属层要透明性好,厚度一般只能几十个 Å,空气中的氧极易穿过金属层及 SiO_x 与硅反应,使氧化层变厚,光电流降低.用 Si_3N_4 或 Al_2O_3 等代替 SiO_x 或在势垒金属层上加抗反射膜,可防止氧气侵入引起的再氧化,但是不能解决金属层过薄造成的片电阻过高的问题.解决这一问题的方法有:

1. 用铟锡氧化物 (ITO) 等导电半导体代替金属作上电极(即 SIS 太阳电池)^[9]. 因为导电半导体能隙较宽,所以较透明,膜层就可较厚(几千个 Å),使分布电阻降低.同时,ITO 可兼起抗反射和密封作用,故目前较受重视.

2. 用栅状电极. 栅线收集栅间受光区的光生载流子,不须透明,故可较厚,使电阻减小.而且由于 MIS 接触面积减少,多子暗电流会更小, V_{oc} 会提高.

栅线要能有效收集栅间光生少子,要求栅

间半导体表面分布电阻较小,使少子有效收集距离增大。为此应提高表面少子浓度,并使栅间和 MIS 结区一样是表面反型层。以下介绍用感应方法在栅间获得反型层的 MIS-IL 太阳电池。

三、MIS-IL 太阳电池

典型的 MIS-IL 太阳电池的结构见图 2。栅间淀积了一层含正电荷的抗反射膜,也可在 pSi 表面感应出反型层。栅下遮光部分的反型层则由 MIS 接触产生。整个器件就如一陡变 p-n 结 (n^+p) 二极管。

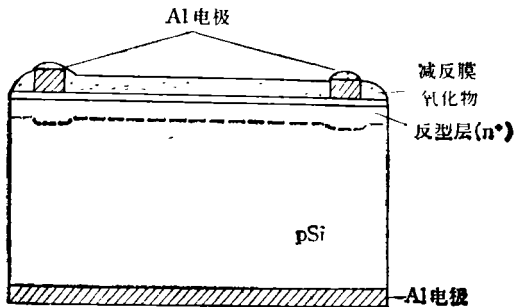


图 2 MIS-IL 太阳电池结构图

感应反型层有三个作用:

1. 分离光生载流子对。
2. 层中高浓度少子可使表面态大量被填充,减少表面复合电流^[10]。
3. 提供少子收集通道^[10]。MIS-IL 太阳电池有二种收集机制: 向着 MIS 栅线的直接平面扩散和通过反型层传递的横向收集。前者与少子扩散长度有关,后者主要决定于反型层强弱。由于感应反型层一般都不很强,表面电阻较高 ($\sim 10k\Omega/\square$),故栅线的侧收集距离较小 ($\sim 400\mu m$)。为此要采用密栅结构 (~ 100 条/

cm)。

抗反射膜除抗反射作用外,更重要的是起感应反型层的作用,所以除对一般抗反射膜的光学要求外,还要求它有较高的正电荷密度。理论及实验表明,正电荷密度大于 $10^{13}/cm^2$ 才能感应较强的反型层^[11]。此外,还要求抗反射膜长期稳定和抗辐射,并且在制作过程中 MIS 结不会退化。在研究过的材料中,较好的有:(1) SiO_x 。用它制成的电池效率可达 18%^[12],但是稳定性较差且有较强的紫外吸收。(2) 含 SiO_2 的 Ta_2O_5 ^[13],效率也达 18%,但也不稳定。(3) Si_3N_4 ^[14] 用等离子体增强化学汽相沉淀法制作,正电荷密度较高,界面态密度低,对器件钝化效果好,而且有较好的高温稳定性,效率已达 15%,故目前较受重视。

参 考 文 献

- [1] A. G. Nassibian et al., *Solid-State and Electron Devices*, 3(1979), 6.
- [2] J. Shewchun et al., *Solid-State Electronics*, 17 (1974), 563.
- [3] J. Fonash, *Thin Solid Films*, 36(1976), 387.
- [4] P. Viktorvitch et al., in Proc. 12th IEEE Photo Spec. Conf., Baton, Rouge, (1976), 870.
- [5] S. J. Fonash, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 3597.
- [6] S. Kar, *J. Appl. Phys.*, 49(1978), 5278
- [7] K. K. Ng and H. C. Cand, *IEEE Trans. Elect. Dev.*, ED-27 (1980), 716.
- [8] O. M. Neilsen, *IEE Proc. Pt. I.*, 127(1980), 105
- [9] J. Shwchun et al., *IEEE Trans. Elect. Dev.*, ED-27 (1980), 705.
- [10] R. G. Godfreg and M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, 33(1978), 637.
- [11] C. E. Norman et al., *IEEE Trans. Elect. Dev.*, ED-27(1980), 731.
- [12] M. A. Green et al., in Proc 14th IEEE Photo Spec. Conf., San Diego, (1980), 684.
- [13] R. E. Thomas et al., *IEEE Elect. Dev. Lett.*, ED1-1(1980), 79.
- [14] R. Hezel and R. Schörner, *J. Appl. Phys.*, 52 (1981), 3076.