

基于数据分析的钝化层钝化效果分析

上海电机学院 ■ 李鹏* 王珺

摘要: 太阳电池的钝化层直接影响太阳电池的性能, 钝化层界面上固定电荷密度和缺陷密度是分析其钝化效果的关键参数。本文通过建立MOS模型来模拟钝化层的电容-电压($C-V$)特性曲线, 并使用函数表达模拟曲线, 建立基于函数的数据库, 将实验获取的 $C-V$ 曲线与数据库进行比对找出实验数据对应函数, 提取出钝化参数 N_f 和 D_n , 并以此分析钝化层的钝化效果。

关键词: MOS模型; 数据库; 缺陷密度; 固定电荷密度

0 引言

现今社会, 能源危机的问题愈加凸显, 人们的能源需求逐步提升, 但化石燃料的储量却逐步降低, 人们对新能源研究的速度也就随之加快。太阳能作为一种新型能源, 以其安全可靠、无噪声、无污染、能量随处可得、不受地域限制、无需消耗燃料、无机械转动部件, 故障率低、维护简便、可无人值守、建设周期短、规模大小随意、可方便地与建筑物结合等优点成为了人们研究的热点^[1]。硅材料由于其自身禁带宽度适中、光电转换效率高、对环境无污染、性能稳定、便于工业化生产、资源丰富等优点成为制作太阳电池最理想的材料, 其中晶体硅太阳电池是目前效率较高、技术最成熟、应用最广泛的太阳电池。为了节省硅材料使用量, 降低成本, 目前生产厂家尽量减薄电池厚度, 随着宽高比的增加, 电池表面的钝化问题日益凸显, 而电池表面钝化效果的判定与分析也就随之重要起来。

电池表面钝化分为化学钝化和场效应钝化两种, 前者通常使用氢原子或半导体薄膜中的原子和硅层表面未配位的原子相结合, 从而减少界面缺陷密度, 使得电池的光电转换效率提高; 后者通过表面电荷的电场来减少硅片界面处电子或空穴的浓度, 从而达到钝化效果^[2]。两种表面钝化可以分别通过界面缺陷密度 D_n 和固定电荷密度 N_f 来衡量。

本文主要研究原子层沉积法(ALD)沉积 Al_2O_3 钝化层这一方法, 建立有效的MOS模型来仿真MOS结构的 $C-V$ 特性图, 然后通过分析 $C-V$ 特性图来分析钝化层的钝化效果。具体的钝化效果则通过固定电荷密度 N_f 及界面缺陷密度 D_n 来衡量, 两者都会使MOS结构的电容发生变化, 仅仅一个 $C-V$ 特性曲线不能准确表达钝化效果, 而现有的参考文献中大多使用简化计算获取这两个参数, 其准确率并不能保证。因此, 本文建立了一个MOS模型模拟MOS结构的 $C-V$ 曲线来获取这两个参数, 基于MOS结构建立起钝化层的

收稿日期: 2017-08-26

通信作者: 李鹏(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事太阳电池钝化分析方面的研究。1204405633@qq.com

钝化数据库, 将实验数据与数据库进行对比得出实验数据对应的函数, 提取出函数钝化参数来分析钝化层的钝化效果。

1 MOS模型建立

为了更好地研究晶体硅钝化层的钝化性能, 本文建立了一个金属氧化物模型来提取出氧化物和硅界面处的固定电荷密度 N_f 和缺陷密度 D_{it} , 而这两个因素则通过 $C-V$ 特性测试图体现出来。先是输入原始界面态的 N_f 和 D_{it} 数值、 $C-V$ 测试结果、氧化物与硅的参数, 设定门极电压 V_G 的原始值, 计算出此时的界面电势 ψ_s ; 接着计算硅表面电容 C_s 和总电容 C , 由此来比较模型和实验的 $C-V$ 特性图的相关性, 若相关性不好就改变门极电压 V_G 、 N_f 和 D_{it} , 直至相关性符合要求; 然后输出此时的 N_f 和 D_{it} ; 具体流程如图 1 所示^[3-5]。

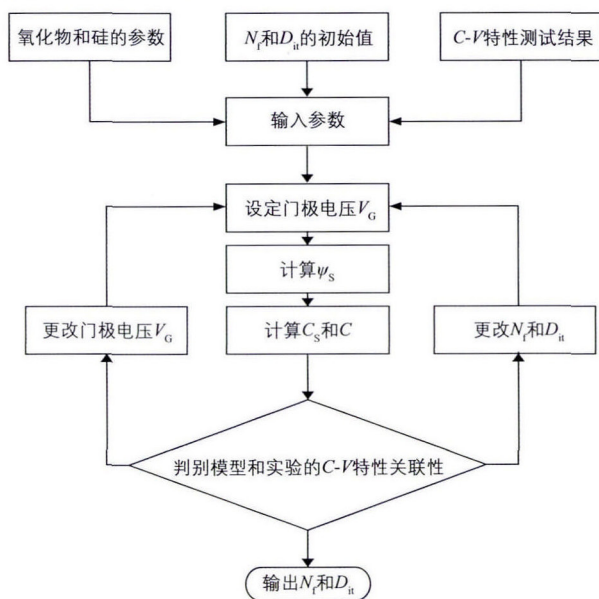


图1 固定电荷密度 N_f 和界面缺陷密度 D_{it} 算法流程

界面电势 ψ_s 的计算公式为:

$$Q_G(\psi_s) + Q_f + Q_{it}(\psi_s) + Q_{Si(ac)}(\psi_s) = 0 \quad (1)$$

式中, Q_G 为门极电荷; Q_f 为氧化层固定电荷; Q_{it} 为氧化物和硅界面处固定电荷; $Q_{Si(ac)}$ 为标准条件下的硅层固定电荷。

根据文献[6]和[7], 能够得到使用 Si/SiO₂ 界

面态钝化的原始实验数据, 在这里得到界面上的缺陷密度分布; 通过图 1 的算法流程可以得出 D_{it} 的算法公式, 如式(2)所示, 这个公式能够将缺陷密度离散分布数据进行拟合形成一个曲线。

$$D_{it}(E) = \begin{cases} K \left[D_{it,m} + D_{0v} \exp\left(\frac{E_v - E_{it}}{E_{0v}}\right) \right], & \left(E_v \leq E_{it} \leq E_v + \frac{E_g}{2} \right) \\ K \left[D_{it,m} + D_{0c} \exp\left(\frac{E_{it} - E_c}{E_{0c}}\right) \right], & \left(E_v + \frac{E_g}{2} \leq E_{it} \leq E_c \right) \end{cases} \quad (2)$$

式中, K 为平衡常数, 一般取 1; E 为电池能级; E_v 、 E_c 分别为电池能级上下能级界限; E_g 为电池能级带宽, $E_g = E_c - E_v$; E_{it} 为晶体硅能级; $D_{it,m}$ 为能级划分处的缺陷密度; D_{0v} 、 D_{0c} 分别为 E_v 、 E_c 能级下的缺陷密度。

关于建立模型模拟电池的 $C-V$ 特性曲线, 则需要进一步计算其他变量, 最终整合成关于 N_f 和 D_{it} 的函数。首先, 电池 MOS 结构的总电容 C 可以通过式(3)来计算^[8]:

$$C = \left(\frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} \quad (3)$$

式中, C_{OX} 为电介质上单位面积电容量。

C_{OX} 可用式(4)求出:

$$C_{OX} = \frac{\epsilon_{OX}}{d_{OX}} = \frac{t_{OX} C_{acc}}{A} \cdot \frac{1}{d_{OX}} \quad (4)$$

式中, d_{OX} 为电介质的厚度; t_{OX} 为 Al₂O₃ 氧化层厚度; A 为 MOS 层的面积; C_{acc} 为标准条件下的测试电容; ϵ_{OX} 为电介质单位面积上的介质常数。

另外, C_s 在高频 $C-V$ 特性图上获取, 其计算公式为:

$$C_s = \frac{dQ_{(Majority, dopant)}}{d\psi_s} = q \sqrt{\frac{\epsilon_{Si} \epsilon_0 N_D}{2kT}} \cdot \left[\left(e^{\frac{q\psi_s}{kT}} - \frac{q\psi_s}{kT} - 1 \right) + \frac{n_1^2}{N_D^2} \left(\frac{q\psi_s}{kT} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot \left[\left(e^{\frac{q\psi_s}{kT}} - 1 \right) + \frac{n_1^2}{N_D^2} \right] \quad (5)$$

式中， $Q_{S(majority,dopant)}$ 为半导体硅表面掺杂物和多数载流子的电荷密度； ϵ_{si} 和 ϵ_0 分别为硅和电介质的电容率； k 为玻尔兹曼常数； T 为热力学温度； q 为单位电荷的电量； N_D 为掺杂剂离子浓度； n_i 为掺杂后晶体硅内自由电子密度。

MOS 结构的电荷分布情况如图 2 所示。

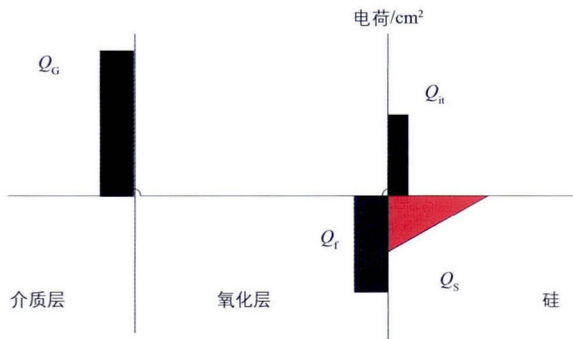


图2 MOS结构电荷分布图

在文献[7]和[9]内可以找到求取 ψ_s 的公式，通过式(6)~式(14)来算出。

$$Q_{si} + Q_f + Q_G + Q_{it} = 0 \quad (6)$$

$$Q_G = \frac{-1}{d_{ox}} \left[Q_f \frac{d_f}{2} + \epsilon_{ox} (\psi_s - V_G) \right] \quad (7)$$

$$Q_{si} = \pm \epsilon_{si} \epsilon_0 \cdot E_{si} = \pm \sqrt{2kTN_D \epsilon_{si} \epsilon_0} \cdot \left[\left(e^{\frac{q\psi_s}{kT}} - \frac{q\psi_s}{kT} - 1 \right) + \frac{n_i^2}{N_D^2} \left(e^{-\frac{q\psi_s}{kT}} + \frac{q\psi_s}{kT} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$Q_{it} = -q \int_{E_i}^{E_c} D_{it,a}(E) f_a(E) dE + q \int_{E_v}^{E_i} D_{it,d}(E) f_d(E) dE \quad (9)$$

$$f_a(E) = \frac{\sigma_p p_1 + \sigma_n n_s}{\sigma_p (p_s + p_1) + \sigma_n (n_s + n_i)} \quad (10)$$

$$f_d(E) = \frac{\sigma_p p_s + \sigma_n n_1}{\sigma_p (p_s + p_1) + \sigma_n (n_s + n_i)} \quad (11)$$

$$n_s = N_D e^{\frac{q\psi_s}{kT}}, \quad p_s = \frac{n_i^2}{N_D} e^{-\frac{q\psi_s}{kT}} \quad (12)$$

$$n_1 = n_i e^{\frac{E_i - E_c}{kT}}, \quad p_1 = n_i e^{-\frac{E_i - E_v}{kT}} \quad (13)$$

$$Q_f = qN_f \quad (14)$$

式中， n_s 和 p_s 代表 n 型和 p 型结构下硅表面自由电荷的载流子密度； σ_n 为表面处缺陷态对电子的俘获界面； σ_p 为表面处缺陷态对空

穴的俘获界面； p_1 为掺杂后晶体硅内空穴密度； n_i 为半导体本征载流子浓度； E_{si} 为硅层电场强度； d_f 为氧化层厚度； $f_a(E)$ 、 $f_d(E)$ 分别为受主型、施主型界面复合概率； $D_{it,a}$ 和 $D_{it,d}$ 分别为受主型和施主型界面缺陷密度； E_i 、 E_c 分别为能级中点和目标能级； Q_{si} 为半导体硅表面电荷密度。

Q_{si} 的正负由门极电压 V_G 和平带电压 V_{FB} 决定，当 $V_G \geq V_{FB}$ 时， Q_{si} 为负；若 $V_G \leq V_{FB}$ ， Q_{si} 为正。

平带电压 V_{FB} 可由式(15)计算：

$$V_{FB} = \Phi_{MS} + \frac{Q_f d_f}{2\epsilon_0 \epsilon_{ox}} - \frac{Q_f d_{ox}}{\epsilon_0 \epsilon_{ox}} + \frac{Q_{it} d_{it}}{2\epsilon_0 \epsilon_{ox}} - \frac{Q_{it} d_{ox}}{\epsilon_0 \epsilon_{ox}} \quad (15)$$

式中， Φ_{MS} 为 MOS 结构中的金属有效功函数，不同于金属电子亲和性和半导体费米能级； d_{ox} 为电介质厚度； d_{it} 为电介质与硅接触面电荷厚度。

图 3 为最后的模型效果，其中黑线为建立的 MOS 模型对该实验数据的拟合曲线，由此来观察拟合效果是否符合要求。

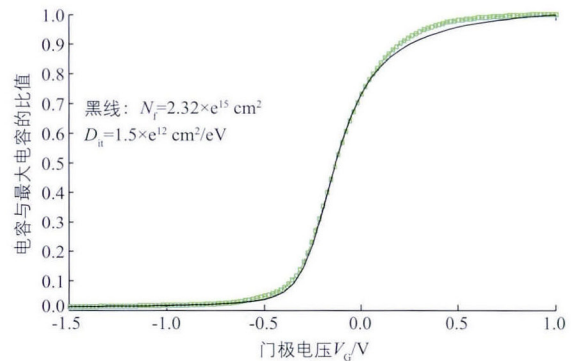


图3 模拟曲线与实验数据的拟合对比

2 大数据算法

大数据库的建立基于上文所搭建模型，在对现场太阳电池的钝化性能进行分析时，主要是计算它的固定电荷密度 N_f 及界面缺陷密度 D_{it} ，通过这两个数据来分析这块电池的钝化效果。先是通过模型建立起能够与之相关性良好的函数

来拟合该电池的 $C-V$ 特性图, 然后改变 N_T 和 D_n 这两个参数, 建立起一个关于 N_T 和 D_n 的函数组, 见式(16):

$$\begin{cases} f(N_1, D_1) \\ f(N_2, D_2) \\ \vdots \\ f(N_{n-1}, D_{n-1}) \\ f(N_n, D_n) \end{cases} \quad (16)$$

接着在电池 $C-V$ 特性上找寻多个关键点, 它们的坐标为 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), \dots, (x_i, y_i)$ 。将这多个坐标代入到函数组内, 如此可得到一组函数数列, 见式(17):

$$\begin{cases} f_1(N_1, D_1) & f_2(N_1, D_1) & f_3(N_1, D_1) & \cdots & f_i(N_1, D_1) \\ f_1(N_2, D_2) & f_2(N_2, D_2) & f_3(N_2, D_2) & \cdots & f_i(N_2, D_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ f_1(N_{n-1}, D_{n-1}) & f_2(N_{n-1}, D_{n-1}) & f_3(N_{n-1}, D_{n-1}) & \cdots & f_i(N_{n-1}, D_{n-1}) \\ f_1(N_n, D_n) & f_2(N_n, D_n) & f_3(N_n, D_n) & \cdots & f_i(N_n, D_n) \end{cases} \quad (17)$$

将所求函数值与坐标值相减, 求出每个坐标点的误差值 ε , 将这些误差值绝对值求和, 可得式(18):

$$\begin{cases} \sum |\varepsilon_1| + |\varepsilon_2| + |\varepsilon_3| + \dots + |\varepsilon_i| \\ \sum |\varepsilon_1| + |\varepsilon_2| + |\varepsilon_3| + \dots + |\varepsilon_i| \\ \vdots \\ \sum |\varepsilon_1| + |\varepsilon_2| + |\varepsilon_3| + \dots + |\varepsilon_i| \end{cases} \quad (18)$$

其中, $\varepsilon_i = f_i(N, D) - y_i$ 。

对式(18)进行最小值求值, 可得到误差值最小的那个函数 $f(N, D_i)$ 。这个函数即为目标所求能够和此电池完美拟合的函数曲线, 这个函数里的固定电荷密度和界面缺陷密度即为实际电池的参数, 这样就能确定该电池的钝化类型及其占比。

3 结果分析

本文选择使用 PECVD 法制作 Al_2O_3 薄膜来作为太阳电池的钝化层。首先是根据实验数据修改固定参数, 直至我们所建立的 MOS 模型能够完

整模拟该电池的 $C-V$ 特性曲线; 接着保持其他参数不变, 改变固定电荷密度和缺陷密度这两个参数, 如图 3 所示, 设定固定电荷密度为 $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 不变, 分别赋值 D_n 为 $1 \times 10^{16} \sim 4 \times 10^{16} \text{ m}^2/\text{V}$, 每次 0.2 个误差带入模型公式内即可得出图 4 所示的 16 条 $C-V$ 特性曲线。

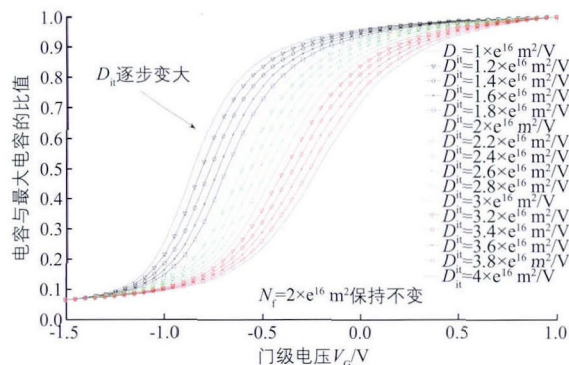


图 4 不同 D_n 下的 $C-V$ 特性曲线图

图 4 中, 随着缺陷密度的上升, 与之对应的 $C-V$ 特性曲线下降速度变小, 曲线倾斜度变小, 这也意味着, 随着缺陷密度的增加, 与之对应的曲线成下降趋势。

图 5 是确定缺陷密度为 $2 \times 10^{16} \text{ m}^2/\text{V}$ 时, 更改固定电荷密度, 分别赋值为 $2 \times 10^{16} \sim 3.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$, 每次 0.1 个误差; 然后将其带入模型, 模拟出图中 16 条 $C-V$ 特性曲线, 这些曲线都可以纳入数据库内作为数据。

图 5 中, 随着固定电荷的升高, 曲线也在向上移动, 曲线上升速率也在下降。这意味着, 随着固定电荷密度的增加, 与之对应的曲线成上升趋势, 与缺陷密度的作用正好相反。

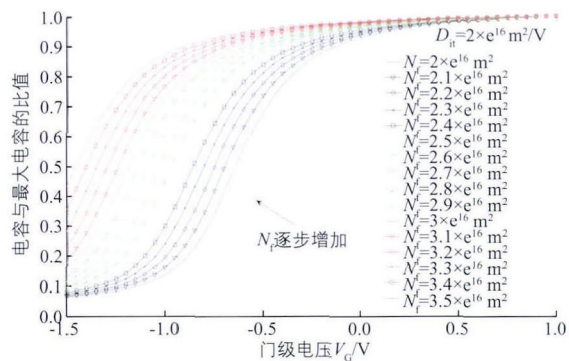


图 5 不同 N_f 下的 $C-V$ 特性曲线图

图 6 为钝化次数分别为 40、80、200 的情况下，对电池进行 $C-V$ 特性测量得到的实验数据综合图。将图 6 与图 4、图 5 进行比对，观察随着钝化次数的变化，固定电荷密度与缺陷密度这两个参数的变化。

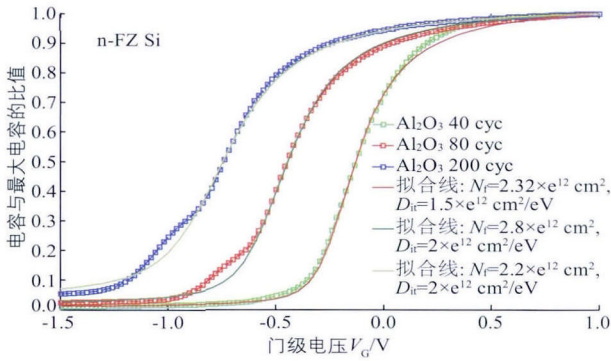


图 6 不同钝化次数下 $C-V$ 特性曲线图

通过比对图 4~图 6 可发现，随着钝化次数的提高，缺陷密度的数值在下降。这是由于随着钝化次数的提升，钝化介质的厚度也在上升，介质层内部的缺陷也随之增加，钝化效果也在下降；但是与之对应的是固定电荷密度，它的数值也在随着钝化次数的增加而变大，这样却导致电池钝化效果的提升，所以，固定电荷密度和缺陷密度这两个参数在钝化性能上的占比就能分析钝化效果。

4 结论

本文通过电池内部各个参数的计算方程搭建出模拟 MOS 结构钝化效果的模型，通过模型将钝化层的钝化效果使用曲线表示出来，基于模型建立起钝化曲线库。使用数据分析法将目标电池的钝化曲线与数据库内的曲线进行比较，计算曲线之间的误差值，最小值对应的曲线库内曲线视为目标电池的模拟曲线，将模拟曲线所对应的钝化参数视为实验数据参数，由此来分析钝化层钝化效果。

曲线库内曲线通过两个参数进行分类，通过

曲线对比可以知晓钝化次数的变化，在曲线库内影响到钝化参数的变化，实际应用中就可以通过相应的变化趋势对目标电池进行改造使其符合要求。电池的钝化参数实际中还有很多，本文对于其他参数进行了简化，电池厚度这一参数也是做了简化处理，但实际中，不同电池在相同条件下的厚度也是有差异的。因此，若对电池进行延伸钝化分析时，电池钝化层厚度也是一个可以延伸的参考参数。

参考文献

- [1] 郑雪. 晶体硅太阳能电池表面钝化技术的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [2] 郎芳. N 型太阳能电池 Al_2O_3 薄膜钝化性能研究[J]. 中国高新技术企业, 2016, 34: 28-29.
- [3] Jun Wang, Mottaghian S S, Baroughi M F. Passivation Properties of Atomic-Layer-Deposited Hafnium and Aluminum Oxides on Si Surfaces[J]. IEEE Transactions on electron devices, 2012, 59(2):342-348.
- [4] Vinay Budhraj, Srinivas Devayajanam. Effect of SiO_2 Passivation on CdTe based solar cells[J]. IEEE, 2015, 3:807-811.
- [5] Zheng Xin, Shubham Duttgupta, Muzhi Tang, et al. An Improved Methodology for Extracting the Interface Defect Density of Passivated Silicon Solar Cells[J]. IEEE, 2016, 6(5): 1080-1089.
- [6] Fedorenko Y G, Truong L, Afanas'ev V V, et al. Energy distribution of the (100) Si/ HfO_2 interface states[J]. Applied Physics, 2004, 84(23): 4771-4773.
- [7] Girisch R B M, ertens R P, Keersmaecker R F de. Determination of Si- SiO_2 interface recombination parameters using a gate-controlled point-junction diode under illumination[J]. IEEE Transactions on electron devices, 1988, 35(2): 203-222.
- [8] Schroeder D K. Semiconductor Material and Device Characterization[J]. Wiley, 1998, 44(4): 107-108.
- [9] Aberle A G, Glunz S, Warta W. Impact of illumination level and oxide parameters on Shockley-Read-Hall recombination at Si- SiO_2 interface[J]. Applied Physics, 1992, 71(9): 4422-4431.
- [10] VandeLoo B W H, Knoops H C M, Dingemans G, et al. "Zero-charge" SiO_2/Al_2O_3 stacks for the simultaneous passivation of n+ and p+ doped silicon surfaces by atomic layer deposition[J]. Solar Energy Materials & Solar cells, 2015, 143: 450-456. 太阳能