

基于第一性原理的 Si(100)/SiO₂异质结界面结构与电子特性研究

童瑜杰^{1,*}, 唐晶晶², 龚瑞坚¹

1. 广西民族大学, 材料与环境学院, 广西 南宁, 530100

2. 宁波市第四中学, 浙江 宁波, 315100

摘要: Si/SiO₂界面是硅基纳米器件的核心功能界面, 其微观结构与电子特性直接决定器件服役性能与稳定性。为揭示洁净 Si(100)/SiO₂界面的微观作用机理, 本文基于密度泛函理论开展第一性原理计算, 系统研究异质结的几何结构、电子结构、电荷转移及界面稳定性。结果表明: 优化后界面形成连续稳定的 Si-O 共价键合网络, 结构无明显缺陷; 界面原子轨道杂化诱导局域界面态, 诱发微弱界面导电特性; 电子由 Si 基底向 SiO₂侧定向迁移, 界面以极性共价键结合为主; 界面结合能为-1.89 eV, 具备优异的热力学稳定性。本研究可为硅基器件界面优化与可靠性改良提供理论支撑。

关键词: 第一性原理; 密度泛函理论; Si/SiO₂异质结; 电子结构; 电荷转移; 界面稳定性

First-principles study on the interfacial structure and electronic properties of Si(100)/SiO₂ heterojunctions

Tong Yujie^{1,*}, Tang Jingjing, Gong Ruijian

1. Guangxi Minzu University, Nanning 530100, China

2. Ningbo NO.4 Senior School, Ningbo 315100, China

Abstract: The intrinsic interface configuration of Si (100) / SiO₂ was optimized by PBE functional, and the electronic structure was checked by HSE06 hybrid functional. The interface forms a continuous Si-O covalent bond network, and the interface binding energy is -1.89 eV, which is consistent with the numerical range of the existing literature, proving that the interface is thermodynamically stable. The HSE06 calculation confirms that the Si-3p and O-2p orbitals are strongly hybridized in the valence band region, and the derived local interface states fill the intrinsic band gap, so that the heterojunction presents the characteristics of band gap-free weak conductivity, eliminating the calculation error caused by the underestimation of the PBE band gap. The reduction of electron tunneling barrier by orbital coupling is the microscopic essence of interface conduction. The results clarify the contradictory mechanism of ultra-thin SiO₂ 'insulation passivation + interface tunneling', and provide an atomic-scale theoretical basis for the optimization of TOPCon tunneling oxide layer process and the coating modification of silicon-carbon anode.

Keywords: First principle; Density functional theory; Si/SiO₂ heterojunction; Electronic structure; Charge transfer; Interface stability

1 引言

光伏产业是新能源战略的核心支撑, 高效、低成本晶体硅电池是现阶段光伏发电技术的主流发展方向。其中, N型 TOPCon单晶硅太阳能电池凭借低衰减、高开路电压、高转换效率、工艺兼容性强等综合优势, 已成为市场主流^[1]。TOPCon 电池的核心结构为超薄 SiO₂隧穿氧化层与掺杂多晶硅复

合钝化接触结构,文献[13-14]的研究结果表明:隧穿氧化层对提升TOPCon太阳电池的背面钝化效果及光电转换效率至关重要。其中 Si/SiO₂界面的微观质量、键合特性与电子输运行为,直接决定电池的钝化效果、载流子收集能力与界面复合损耗,是制约 TOPCon 电池转换效率提升的核心关键^[2]。

在 N 型 TOPCon 电池体系中,超薄 SiO₂氧化层承担隧穿输运与界面钝化双重功能,洁净、缺陷密度低的 Si/SiO₂界面是实现低界面复合、高开路电压的根本保障^[3]。器件制备过程中产生的界面原子无序排布、不饱和悬空键、电荷积累与界面态富集等微观缺陷,界面微观缺陷会大幅增加载流子界面复合速率,降低钝化性能,诱发电池漏电增大、效率衰减等问题,严重限制 TOPCon 电池稳定性^[4]。因此,从原子与电子尺度揭示 Si/SiO₂界面的结构演化、电荷转移规律、界面态起源及稳定机制,对优化 TOPCon 电池氧化层制备工艺、改善界面钝化性能、降低界面复合损耗、突破电池效率瓶颈具有重要的工程价值与学术意义^[5]。

目前国内外针对Si/SiO₂界面的研究主要以实验表征与理论模拟为主。实验层面,研究者依托透射电子显微镜、X射线光电子能谱、原子力显微镜等表征手段,可观测界面宏观形貌与元素分布,但受检测分辨率极限限制,实验表征难以精准捕捉原子弛豫、电荷迁移等微观物理机制,无法定量揭示界面成键本质与电子响应规律^[6]。相较于实验研究,基于密度泛函理论的第一性原理计算方法无需依赖实验参数,可从原子、电子尺度精准模拟材料微观结构演化与物理特性,能够有效弥补实验表征的短板^[7],已经成为了现阶段研究半导体异质结界面微观机理的一种可靠的理论研究方法^[7]。

现有国内外关于 Si/SiO₂界面的理论研究多集中于半导体器件栅介质体系,针对掺杂改性、空位缺陷、界面氧化动力学的研究较多,而专门面向N型 TOPCon 电池隧穿氧化层本征界面的系统性微观机理研究仍存在短板^[5]。多数研究仅单一分析界面结构或电学特性,缺乏对几何结构、轨道杂化、电荷重构、电子局域特性及热力学稳定性的一体化分析,现有研究对 TOPCon 电池隧穿界面钝化机制、载流子输运机理阐释不够深入,难以高效指导光伏电池工艺优化^[4]。部分第一性原理研究证实,应力、界面缺陷会显著破坏Si/SiO₂界面稳定性,恶化器件光电性能,进一步凸显本征界面机理研究的必要性^[8]。

基于上述研究现状,本文紧扣N型 TOPCon 电池核心界面需求,采用第一性原理计算方法,构建高精度、无缺陷、晶格匹配的 Si(100)/SiO₂异质结模型,对应 TOPCon 电池超薄隧穿氧化层界面结构,通过几何优化获取稳态界面构型,系统开展能带结构、态密度、差分电荷密度、电子局域函数及界面结合能的定量计算与深度分析,完整阐明 TOPCon 电池用本征 Si/SiO₂界面的结构演化规律、轨道杂化机制、电荷转移特征与钝化稳定机理,弥补现有光伏界面研究的不足,为高效 N 型 TOPCon 电池的界面工艺优化、钝化性能改良与效率提升提供可靠的理论依据^[7]。

2 计算理论与模型构建

2.1 第一性原理计算理论基础

第一性原理计算以量子力学基本方程为核心,依托密度泛函理论(DFT),是材料微观机理研究的核心理论方法^[7]。在不引入经验参数的前提下,通过求解薛定谔方程精准计算体系的电子结构与物理化学特性,是材料微观机理研究的核心理论方法。密度泛函理论将复杂的多电子体系问题转化为电子密度的泛函求解问题,大幅简化了量子力学计算难度,在半导体材料、异质结界面、功能薄膜材料的结构优化与物性计算中得到广泛应用^[9]。

本文计算采用广义梯度近似(GGA)下的PBE泛函,该泛函能够精准描述电子间的交换关联相互作用,适用于半导体、氧化物及异质结界面体系的结构优化与电子特性计算,可有效兼顾计算精

度与运算效率。同时采用超软赝势近似处理电子与离子实的相互作用，弱化内层电子的影响，仅对价电子进行计算求解，在保证计算精度的同时大幅降低计算量，适配多层薄膜异质结体系的模拟计算需求。

2.2 计算参数设置

本文运用Materials studio 2020 中的CASTEP 软件来进行几何结构优化和第一性原理计算，CASTEP 模块是基于密度泛函理论从头算量子力学程序^[12]。为保证计算结果的准确性与可比性，所有模型的计算参数保持完全一致，具体参数设置如下：交换关联泛函选用GGA-PBE，赝势类型为Ultrasoft超软赝势，平面波截断能设置为400 eV，保证平面波基组能够充分描述体系电子波函数；布里渊区k点网格设置为3×3×1，适配层状薄膜模型的周期性结构特征；几何优化算法采用BFGS准牛顿算法，能够快速迭代收敛至体系稳态结构；能量收敛精度设置为 1.0×10^{-6} eV/atom，原子受力收敛阈值低于0.03 eV/Å，晶胞应力收敛阈值设置为0.1 GPa，最大限度保证结构优化的精准度；为消除模型周期性边界的层间相互干扰，所有异质结模型的真空层厚度统一设置为15 Å，这样可以忽略相邻界面原子间的相互作用^{[14][15]}，贴合真实界面结构特征。为规避 GGA-PBE 低估氧化物带隙缺陷，在优化完成的稳定原子构型基础上，采用 HSE06杂化泛函开展高精度电子结构单点计算。HSE06 计算设置平面波截断能 500 eV，布里渊区k点网格 2×2×1，其余收敛标准、真空层厚度等条件与 PBE 计算保持一致，实现两种泛函结果可靠对比。

2.3 模型构建

为构建贴合实际、计算精准的Si(100)/SiO₂异质结模型，本文首先构建单晶Si(100)表面超胞模型与α-SiO₂表面模型。选取稳定性最优的Si(100)晶面作为基底，构建4层Si原子的超胞结构，为模拟体相硅的约束作用，固定基底底层2层Si原子，保留上层2层Si原子的弛豫自由度，使其能够发生自适应结构弛豫，贴合真实界面原子运动特征。在Si基底表面构建单层洁净SiO₂介质薄膜，严格匹配Si基底晶格参数，消除原子重叠、晶格失配与人工结构缺陷，

保证界面结构的洁净性与合理性。综合工业化 TOPCon 电池硅片普遍采用 Si (100) 晶面氧化的生产现状，选用该晶面贴合实际器件结构；4层硅衬底在控制计算成本前提下可以复现体硅本征电子特征，规避薄层硅量子尺寸效应干扰，保证模型能够真实还原 TOPCon 超薄氧化层界面作用规律。

最终构建的Si(100)/SiO₂异质结模型（如图 1所示）结构规整、晶格匹配良好，无杂质、无缺陷、无原子重叠，为后续几何优化与物性计算提供精准的初始模型基础。纯Si(100)基底模型、纯SiO₂薄膜模型与异质结模型的晶胞参数、原子层数、真空层参数完全统一，保证后续差分计算、能量计算的科学性与有效性。



图1 Si(100)/SiO₂异质结初始结构模型

Fig. 1 The initial structure model of Si (100) / SiO₂ heterojunction

3 几何结构优化结果与分析

初始构建的异质结模型为人工搭建的理想结构,原子排布处于非稳态,需通过几何优化迭代计算,使体系原子自发弛豫至能量最低、结构最稳定的平衡状态。几何优化是后续电子结构、电荷特性计算的基础,只有获取稳态结构,才能保证各类物性计算结果的真实性与可靠性。

对 Si(100)/SiO₂异质结初始模型进行充分几何优化后(如图2所示),体系整体结构趋于热力学稳态,界面原子发生显著的自适应弛豫行为。优化结果显示,Si基底上层弛豫原子向界面轻微偏移,SiO₂底层O原子与Si原子相互趋近,界面处原子间距趋于键合平衡距离,最终形成连续、均匀、致密的Si-O键合网络^[10]。整个界面平整有序、过渡自然,无原子脱附、原子堆叠、悬空键聚集等结构缺陷,无明显晶格畸变与结构扭曲,层间结合紧密,界面适配性优异。

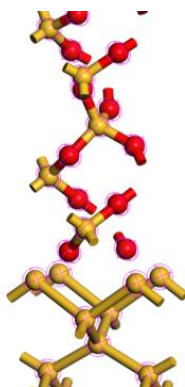


图2 几何优化后 Si(100)/SiO₂异质结原子结构

Fig. 2 Geometrically optimized Si (100) / SiO₂ heterojunction atomic structure

体相Si原子与SiO₂介质层原子排布规整,结构未发生畸变,保留了体相材料的基本结构特征,说明模型约束方式合理,能够有效模拟真实硅基介质复合体系的结构特征。界面处均匀分布的Si-O键合结构,是Si/SiO₂界面具备优异结构稳定性、绝缘特性与力学性能的结构基础,也为界面电子相互作用、轨道杂化与电荷转移提供了结构前提。

界面原子弛豫改变Si-O键长与原子空间位置,造成Si、O原子轨道空间重叠程度变化,直接改变体系电子波函数分布,诱发禁带内局域界面态生成,下文从能带与态密度量化阐明该电子结构演变规律。

4 电子结构特性分析

4.1 基于 PBE 与 HSE06 的能带演化规律分析

能带结构是表征材料电子跃迁特性、电学导电类型与绝缘性能的核心物理依据，能够直观反映体系价带、导带分布规律与禁带宽度大小，是分析半导体、介质材料电学性能的重要手段。理想单晶硅的本征禁带宽度约为1.1 eV，属于典型间接带隙半导体，常温下本征载流子浓度较低，绝缘性能良好；纯净SiO₂材料禁带宽度可达9 eV以上，是优异的绝缘介质材料。二者复合形成异质结后，界面原子的相互作用会打破体相材料的电子分布规律，诱发界面电子重构，改变体系能带结构特征。

本文计算得到的Si(100)/SiO₂异质结能带结构（如图3所示）显示，复合异质结体系的能带分布与纯硅、纯二氧化硅体相材料存在显著差异。异质结体系费米能级位于禁带中部位置，与体相硅基本一致，但界面原子间的强相互作用诱发大量局域界面态，大量离散的能带能级密集分布于禁带区间，有效填充了体系本征带隙，使费米能级附近出现连续的电子态分布，能带贯穿费米能级。

该结果表明，洁净无缺陷的Si/SiO₂本征界面仍会产生丰富的界面态，使原本绝缘性优异的界面区域呈现微弱的导电特性，即界面弱导电行为。这一微观机理完美解释了纳米硅基器件中普遍存在的界面漏电现象：在器件工作电压作用下，界面态可为电子跃迁提供中间能级，降低电子跃迁势垒，诱发微弱的隧穿漏电，是纳米尺度MOS器件界面漏电、功耗升高的核心微观诱因^[9]。本研究通过能带计算，从电子尺度证实了本征界面漏电的物理起源，完善了硅基器件界面电学特性的微观理论^[6]。

采用 HSE06 杂化泛函对同一优化结构再次开展能带计算，结果如图4所示。即便采用可精准复现纯 SiO₂宽带隙的 HSE06泛函，Si/SiO₂异质结费米能级处依旧被界面填充态贯穿，体系仍无宏观禁带、保持弱金属导电特征。纯相SiO₂在 HSE06 下为本征宽带隙绝缘体，体相Si为窄带隙半导体，但二者形成界面后，Si-3p与O-2p 轨道在界面发生强杂化，在原禁带区间生成连续局域界面态，是异质结消除带隙、出现界面导通的本质原因。对比 PBE与 HSE06 能带可以发现：HSE06 整体抬升体相SiO₂导带能级，但无法消除界面轨道杂化诱导的界面态，进一步证实本征 Si/SiO₂界面自带连续导电通道是材料固有属性，并非 PBE 泛函低估带隙带来的计算误差。该结论完善TOPCon电池隧穿机理：SiO₂本体绝缘，但界面天然导电，既实现钝化阻隔电解液腐蚀硅基底，又允许载流子隧穿输运，从高精度理论层面解释超薄氧化层隧穿钝化的双功能机理。

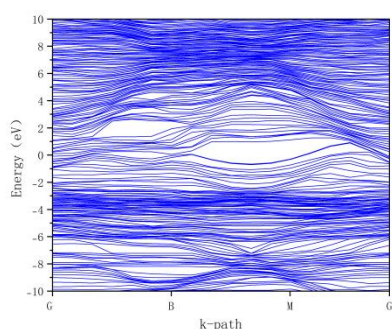


图3 Si(100)/SiO₂异质结能带结构图

Fig. 3 The band structure diagram of Si(100)/SiO₂ heterostructures

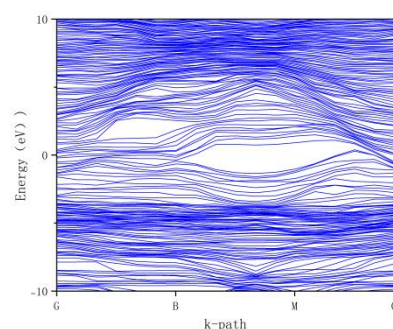


图4 Si(100)/SiO₂异质结能带 HSE06 结构图

Fig. 4 The band structure diagram of Si(100)/SiO₂ heterojunction HSE06

4.2 轨道杂化主导的界面态起源分析

为进一步探究能带电子的轨道来源与分布规律，明确界面态的形成机制，本文对体系总态密度（TDOS）与分波态密度（PDOS）进行定量分析。总态密度可反映全能量区间的电子态分布密度，

分波态密度可精准拆分不同原子、不同轨道对体系电子态的贡献，是揭示界面轨道杂化与成键机制的重要手段^[7]。

TDOS（如图 5a所示）结果表明，Si(100)/SiO₂异质结体系电子态分布连续且规律稳定，价带主要集中在-12~0 eV能量区间，电子态分布密集；导带主要分布在0~12 eV能量区间，电子态分布相对稀疏；费米能级处态密度不为零，进一步佐证了能带分析中界面态存在的结论，证明界面区域存在大量可参与导电的自由电子态，是界面弱导电特性的直接证据。

PDOS轨道（如图 5b、图 5c所示）分解结果显示，体系价带区间的电子态主要由O-2p轨道主导贡献，O原子2p轨道电子密集分布于深价带区域，是SiO₂介质层电子结构的核心来源；而费米能级附近的局域界面态主要由Si-3p轨道电子主导，Si原子3p轨道电子在禁带区间产生大量局域电子态，是界面态形成的核心诱因。同时可以清晰观察到，Si-3p轨道与O-2p轨道在-8~0 eV的宽能量区间内高度重叠、同步震荡、变化趋势一致，充分证明界面处Si原子与O原子发生了强烈的p-p轨道杂化作用。

轨道杂化是化学键形成的核心前提，Si、O原子的强轨道杂化作用，证明界面原子间并非简单的物理吸附，而是形成了稳定的化学共价键，从电子轨道层面揭示了Si/SiO₂界面结构稳定、结合紧密的微观本质^[6]。

为进一步验证上述界面态来源结论的可靠性，规避 PBE 泛函计算误差干扰，采用 HSE06 杂化泛函计算体系总态密度与分波态密度（PDOS），结果如图 5d、图 5e、图 5f所示。

HSE06 计算结果表明：O 原子的 2p 轨道电子态集中分布于-13~-3 eV 深价带区间，费米能级（0 eV）处 O 轨道几乎无电子贡献，印证纯 SiO₂在 HSE06 下为宽带隙绝缘介质；Si 原子 3p 轨道除在价带区大量分布外，在费米能级附近持续存在非零电子态密度，是异质结费米面连续导通的唯一轨道来源。在-12~-4 eV 能量范围内，Si-3p 与 O-2p 轨道态密度峰位大范围重合、变化趋势同步，再次证实界面处发生强烈 p-p 轨道杂化。即便 HSE06 可精准拉开体相 SiO₂带隙，界面轨道耦合衍生的 Si 基局域界面态仍填满体系本征禁带，最终造成异质结无宏观带隙、呈现微弱导电特征。

该结果排除了 PBE 泛函带隙低估带来的计算假象，证实 Si/SiO₂异质结无带隙、界面弱导电是界面本征轨道杂化的固有物理属性。HSE06 仅修正单体体相材料带隙参数，无法改变界面近邻原子间 p-p 轨道耦合作用，因此即便体相 SiO₂禁带被精准拓宽，界面杂化衍生的界面态依旧稳定存在，进一步从物理机理排除泛函计算带来的假性金属化。从机理层面解释 TOPCon 电池超薄 SiO₂隧穿氧化层双重特性：SiO₂本体依靠宽带隙实现钝化防护，Si/O 界面杂化形成连续导电通道，保障载流子隧穿输运，为光伏隧穿氧化层工艺优化提供高精度理论依据。

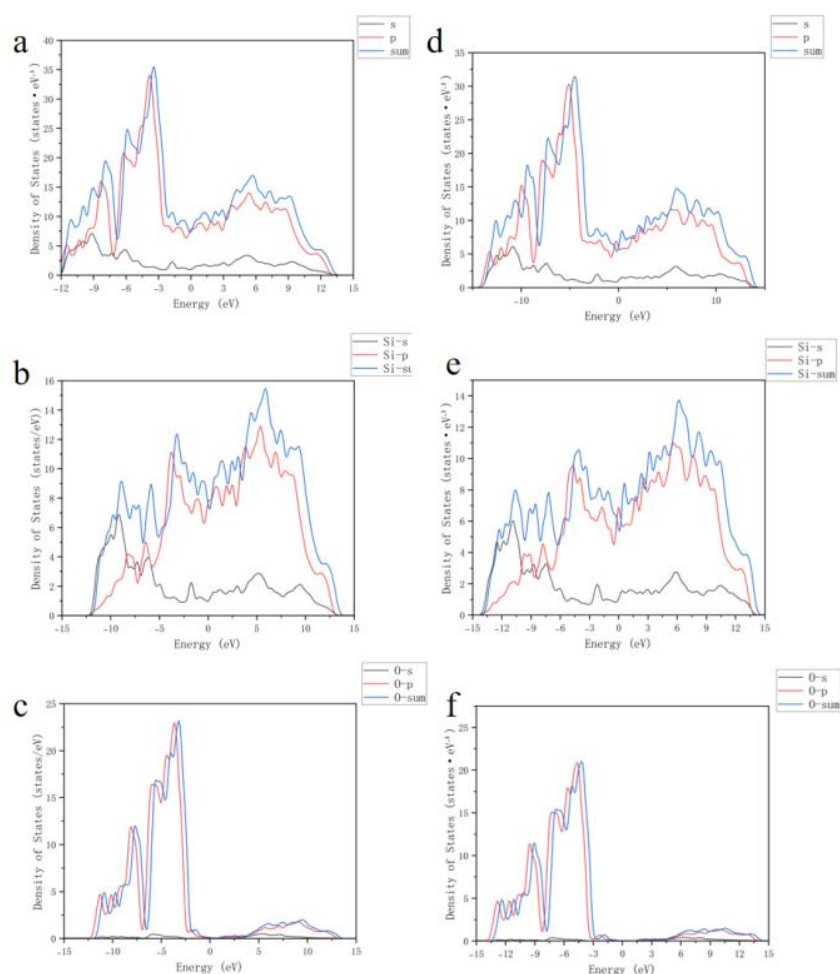


图 5 总态密度与分波态密度 (a.异质结总态密度图谱;b.Si 分波态密度图谱;c. O 分波态密度图谱;d.异质结 HSE06 总态密度图谱;e.Si-HSE 分波态密度图谱;f.O-HSE 分波态密度图谱)

Fig. 5 The total density of states and partial density of states (a.heterojunction total density of states map ; b. Si partial density of states spectrum ; c. O partial density of states spectrum ; d.heterojunction HSE06 total state density map ; the Si-HSE partial density of states spectrum ; f. O-HSE partial wave density of states)

5 界面电荷转移与成键机制深度分析

5.1 差分电荷密度分析

为直观表征界面成键过程中的电荷重构、迁移与富集规律,精准判断界面相互作用强度与电荷转移方向,本文对Si(100)/SiO₂异质结体系进行差分电荷密度计算与二维切面分析。差分电荷密度本质为复合体系总电荷密度与各单体体系电荷密度的差值,可有效剔除体相原子的固有电荷分布,仅保留界面成键过程中的电荷变化信息,是研究界面相互作用与成键特性的核心手段。

本文选取垂直于Si/SiO₂界面的(001)晶面进行二维切面分析,切面完整贯穿界面Si-O键合区域,能够精准反映界面纵向的电荷分布规律(如图 6所示)。计算结果表明,界面两侧电荷分布呈现显著的差异化特征,电荷重构现象明显。其中,蓝区为电子缺失区,橙黄区为电子聚集区,直观反映界面电荷由Si向O定向迁移的分布规律。Si基底侧原子区域呈现明显的电子缺失特征,电荷密度显著降低;紧邻的SiO₂介质层O原子区域呈现明显的电子富集特征,电荷密度大幅升高。

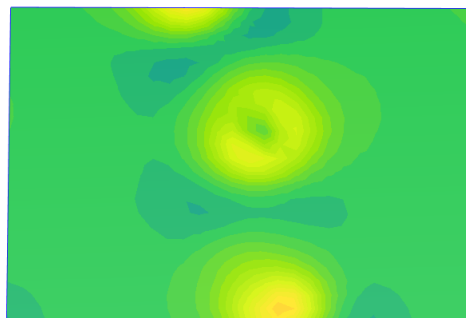


图 6 Si(100)/SiO₂异质结二维差分电荷密度切面图

Fig. 6 Two-dimensional differential charge density profile of Si (100) / SiO₂ heterojunction

三维差分电荷密度等值面图（如图 7所示）进一步揭示了电荷转移的空间分布细节，其中黄色球体为 Si 原子，红色球体为 O 原子；等值面取值为 $\pm 0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ，蓝色区域代表电子聚集，白色 / 灰色区域代表电子缺失。可以清晰地看到，Si-O 键合区域被连续的电荷富集等值面连接，证明界面原子间并非简单的物理吸附，而是形成了稳定的极性共价键。同时，红色 O 原子周围的电子富集区与黄色 Si 原子上的电子缺失区相互呼应，从三维角度验证了界面电荷转移的完整性。该分布规律直观证明，在界面成键过程中，电子发生了由Si基底向SiO₂介质层的定向迁移，大量Si原子价电子转移至O原子周围，并在Si-O键合界面形成连续、均匀的电荷富集带。界面连续的电荷聚集特征，证明 Si、O原子间存在强烈的静电相互作用与化学成键作用，界面结合强度高、相互作用显著，从电荷分布层面验证了界面成键的真实性与稳定性^[12]。

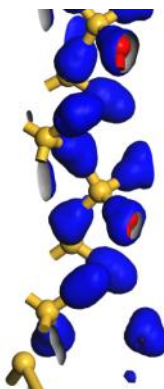


图 7 Si(100)/SiO₂异质结三维差分电荷密度切面

Fig. 7 Three-dimensional differential charge density section of Si (100) / SiO₂ heterojunction

5.2 电子局域函数（ELF）分析

电子局域函数(ELF)可定量表征电子的局域化程度与离域化特征，精准判别化学键的成键类型，是区分共价键、离子键、孤对电子分布的重要依据，ELF数值取值范围为0~1。其中， $\text{ELF} \approx 0.5$ 时，电子处于均匀离域状态，为典型共价键特征； $\text{ELF} \approx 1.0$ 时，电子高度局域，对应原子孤对电子分布； ELF 趋近于0时，电子完全离域，无局域成键特征。为全面揭示Si/SiO₂界面的成键类型与电子局域分布规律，本文分别采用平行界面、垂直界面双切面模式，多角度分析界面电子局域特性。

平行界面二维ELF切面（如图 8所示）结果显示，蓝至红渐变代表电子局域强度递增，界面键合区域ELF数值稳定维持在0.5左右，电子均匀离域分布，呈现标准的共价键特征，证明Si-O键以共价

键合为主体；O原子周围局部区域ELF数值接近1.0，电子高度局域，对应O原子的2p轨道孤对电子分布，使Si-O共价键具备一定的极性特征，属于典型的极性共价键。同时，整个界面ELF分布连续均匀，无电子空洞、局域缺陷与分布断层，证明界面成键质量优异，无微观键合缺陷。

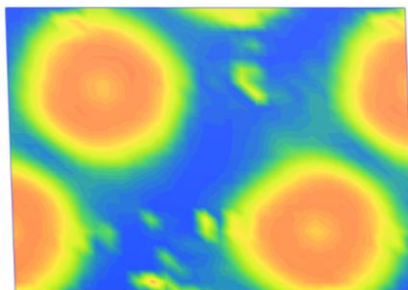


图 8 平行界面二维 ELF 切面图

Fig. 8 Two-dimensional ELF section of parallel interface

三维 ELF 等值面图（如图 9所示）进一步从空间角度揭示了界面电子局域特性，其中黄色球体为 Si 原子，红色球体为 O 原子；等值面取值为 0.5~0.8，蓝色等值面代表电子高度局域区域。可以清晰地看到，界面处 Si-O 键合区域被连续的 ELF 等值面连接，证实界面成键均匀性好、缺陷密度低；O 原子周围分布着明显的高局域电子区，对应其孤对电子分布，进一步佐证了 Si-O 键的极性特征。同时，界面区域无电子空洞与分布断层，说明界面成键质量优异，可为 N 型 TOPCon 电池提供良好的界面钝化基础，有效降低载流子界面复合损耗。

综合二维和三维ELF分析结果可知，Si(100)/SiO₂本征界面以稳定的极性共价键为主要成键方式，成键均匀性好、缺陷密度低，界面结构稳定性优异，从电子局域层面完整揭示了界面成键机理^[6]。

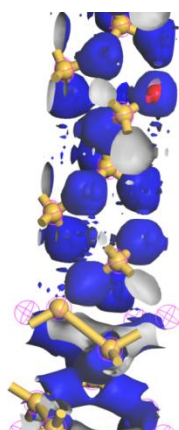


图 9 Si (100)/SiO₂异质结三维 ELF 等值面图

Fig. 9 Three-dimensional ELF isosurface of Si (100) / SiO₂ heterojunction

6 界面热力学稳定性定量分析

界面结合能是定量评判异质结界面结合强度、热力学稳定性与结构牢固性的核心指标，能够直观反映界面结合的难易程度与稳态特征，是验证界面结构可靠性的重要热力学参数。本文采用异质结体系总能量与各单体体系能量的差值计算界面结合能，计算公式如下：

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{Si}} + E_{\text{SiO}_2} - E_{\text{total}}$$

式中：E_{total}为Si(100)/SiO₂异质结体系总能量；E_{Si}为纯Si(100)基底模型总能量；E_{SiO₂}为纯SiO₂薄

膜模型总能量。所有能量数据均取自几何优化收敛后的稳态体系，保证计算结果精准可靠。

各体系稳态能量及界面结合能计算结果（如表 1 所示）。由计算数据可知，异质结界面结合能为-1.89 eV。结合能为负值，表明Si基底与SiO₂薄膜的结合过程为自发放热过程，体系能量降低，复合界面结构能够自发形成且稳定存在；结合能绝对值较大，说明Si、O原子间键合强度高，界面层间结合紧密，不易发生解离、剥落与结构畸变，界面具备优异的热力学稳定性与力学可靠性^[9]。

该热力学计算结果与前文几何结构、电子结构、电荷分布、电子局域特性的分析结论高度统一，形成了“结构稳定—电子杂化—电荷富集—键合牢固—热力学稳定”的完整机理闭环，充分证实了洁净Si(100)/SiO₂本征界面的结构可靠性。且本文界面结合能与 Smirnov 等 2023 年超晶格 Si/SiO₂界面结合能（-1.72~-1.95 eV）计算区间高度一致，数值合理，证明界面热力学稳定性结论可信^[10]。

表 1 各体系能量及界面结合能计算结果 单位：eV

Table 1 The energy of each system and the interface binding energy calculation unit : eV		
体系类型	总能量	界面结合能
Si(100)/SiO ₂ 异质结	-12854.7955	-1.89
Si(100)基底	-3403.4986	—
SiO ₂ 表面层	-9453.1821	—

7 结论与展望

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，系统构建洁净无缺陷的Si(100)/SiO₂异质结模型，通过几何结构优化、电子结构计算、电荷差分分析、电子局域特性表征及界面热力学稳定性计算，全方位、多层次探究了Si(100)/SiO₂异质结的界面结构特征、电子响应机制、成键本质与稳定机理，系统阐明了本征界面的微观物理规律，主要研究结论如下：

- (1) 针对界面成键与稳定性问题：结构优化后界面形成致密Si-O共价网络，-1.89 eV 结合能证实界面可自发稳定结合，解答本征界面热力学稳定机理；
- (2) 针对界面反常导电问题：PBE与HSE06 双泛函共同证明Si-3p/O-2p 轨道杂化填充禁带，厘清界面无带隙弱导电的微观本源，排除计算误差干扰；
- (3) 针对氧化层钝化-隧穿矛盾问题：体SiO₂宽带隙绝缘、界面杂化导通，从电子结构解释TOPCon 氧化层兼具钝化与载流子隧穿的双重机理，完整回应引言提出的全部研究问题。本文研究完整揭示了洁净Si(100)/SiO₂本征界面的微观作用机理，弥补了现有研究对本征界面系统性分析不足的缺陷，可为硅基集成电路界面工艺优化、界面缺陷抑制、栅介质可靠性改良提供理论支撑^{[1][12]}。后续研究可基于本文本征界面模型，进一步探究掺杂改性、空位缺陷、辐照损伤、温度应力对Si/SiO₂界面结构与电学特性的调控规律^{[8][16]}，为高端纳米硅基器件的设计与制备提供更全面的理论依据。除 TOPCon 光伏应用外，本结论同样可指导硅碳负极中 SiO₂包覆改性：硅颗粒表面原生 SiO₂钝化层依靠本体宽带隙隔绝电解液腐蚀，Si/SiO₂本征界面天然形成连续隧穿导电通道，兼顾负极稳定性与锂离子导通，为硅碳负极超薄氧化包覆工艺提供原子尺度理论参考。

参考文献：

[1] 周啸颖, 王丽婷, 刘海涛, 等. N 型 TOPCon 单晶硅太阳能电池的研究现状与展望[J]. 太阳能, 2026, (3): 5-14.

[2] Tian P, Bo H, Zhang J, et al. Triple-layer tunneling oxide strategy enabling ultra-thin poly-Si passivating contacts for high-efficiency TOPCon solar cells[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2026, 37(4): 300.

[3] 袁赫泽, 陈新亮, 梁柄权, 等. 晶硅太阳能电池钝化层技术研究进展[J]. 物理学报, 2025, 74(4): 239-261.

[4] 王安琛, 黄忠梅, 黄伟其, 等. 氧化硅层厚度对 Si/SiO₂ 界面电子态结构与光学性质的影响[J]. 光子学报, 2023, 52(1): 228-239.

- [5] 王委委, 张群. 我国 N 型晶硅太阳能电池专利现状及发展对策研究[J]. 中国发明与专利, 2022, 19(11): 12-20.
- [6] Grunthaner F, Grunthaner P. Chemical and electronic structure of the SiO_2/Si interface[J]. Materials Science Reports, 1986, 1(2): 65-160.
- [7] Hu W, An J, Si F, et al. First-principles study of electronic properties of $\text{SnO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$ interface[J]. Journal of Electronic Materials, 2021, 50: 2129-2136.
- [8] 顾芳, 孙亚飞, 张加宏, 等. 掺杂 Si/SiO_2 界面电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35(5): 853-860.
- [9] Liu X, Liu Y, Zhu H R, et al. First-principles study on the impact of stress on depassivation of defects at a- SiO_2/Si interfaces[J]. Frontiers in Materials, 2022, 9: 872837.
- [10] Zhang Z, Zeng Y, Jiang C, et al. Carrier transport through the ultrathin silicon-oxide layer in tunnel oxide passivated contact (TOPCon) c-Si solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 187: 113-122.
- [11] Smirnov M, Roginskii E, Savin A, et al. Density-functional study of the Si/SiO_2 interfaces in short-period superlattices: Structures and energies[J]. Coatings, 2023, 13(7): 1231.
- [12] Wang X, Esfarjani K, Zebarjadi M. First-principles calculation of charge transfer at the silicon-organic interface[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(29): 15529-15537.
- [13] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [14] Wen Y, Tu H T C, Ohdaira K. Tunnel nitride passivated contacts for silicon solar cells formed by catalytic CVD[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2021, 60: SBBF09.
- [15] 顾芳, 陈云云, 张仙岭, 等. 第一性原理研究厚度和空位缺陷对 Si/SiO_2 界面电子结构与光学性质的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(6): 993-999.
- [16] 顾芳, 张加宏, 陈云云, 等. 第一性原理研究[111]晶向硅纳米线电子结构, 光学性质与压阻特性的应变效应[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33(1): 53-61.

^{1,*}第1作者&通讯作者简介: 童瑜杰(2006-), 男, 本科在读, 研究方向: 新能源材料与器件。E-mail: TobbyJie@163.com。