

Al₂O₃ 钝化及其在晶硅太阳能电池中的应用*

张祥 刘邦武 夏洋[†] 李超波 刘杰 沈泽南

(中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029)

(2011年12月7日收到; 2012年3月5日收到修改稿)

介绍了 Al₂O₃ 的材料性质及其原子层沉积制备方法, 详细阐述了该材料的钝化机制 (化学钝化和场效应钝化), 并从薄膜厚度、热稳定性及叠层钝化等角度阐释其优化方案. 概述了 Al₂O₃ 钝化在晶体硅太阳能电池中的应用, 主要包括钝化发射极及背面局部扩散电池和钝化发射极及背表面电池. 最后, 对 Al₂O₃ 钝化工艺的未来研究方向和大规模的工业应用进行了展望.

关键词: 氧化铝 (Al₂O₃), 原子层沉积, 晶硅太阳能电池, 钝化

PACS: 73.40.Lq, 88.40.H-, 88.40.jj

1 引言

在目前的光伏产业中, 晶体硅太阳能电池占据着主导地位. 硅材料中存在大量的杂质、缺陷和表面态, 它们会在禁带间隙中引入多余的能级, 成为少数载流子的复合中心, 钝化可以有效降低硅材料的表面活性, 提高少数载流子寿命. 20世纪80年代, 由于钝化技术的发展, 世界上第一块效率超过20%的太阳能电池诞生^[1]. 在当今工业中, 太阳能电池正朝着更薄、更高效的方向发展, 因此钝化工艺的研究就显得尤为重要.

在太阳能电池工艺中常用的钝化膜有二氧化硅 (silicon oxide)、氮化硅 (silicon nitride)、非晶硅 (amorphous silicon) 和氧化铝 (Al₂O₃) 等. 二氧化硅和非晶硅钝化工艺因为对高温热处理的高敏感性而限制了其应用. 氮化硅钝化 p 型硅表面时, 由于大量的固定正电荷作用, 在界面处形成反型层, 从而产生寄生分流效应, 降低了短路电流. 实验研究表明, Al₂O₃ 在 n 型和 p 型硅表面都得到很好的钝化质量^[2,3]. 如图 1 所示, 原子层沉积 (ALD) Al₂O₃ 钝化可以获得更低的发射极饱和电流密度, 从而表明获得更好的钝化表面^[4]. 因此, Al₂O₃ 钝化工艺在高效太阳能电池中有着更广阔的应用前

景.

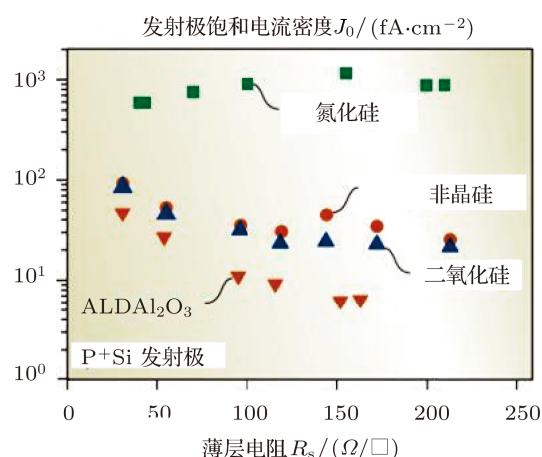


图 1 在硼扩散 p 型发射极上测得饱和电流密度

2 Al₂O₃ 的材料性质及制备方法

2.1 Al₂O₃ 的材料性质

Al₂O₃ 是宽禁带介质材料, 折射率约为 1.65, 在可见光区域没有明显的光吸收, 固定负电荷密度高达 $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ^[5], 因此非常适合于改善太阳能电池的光学和电学特性, 从而提高电池效率. 吴利华等^[6]通过实验证明, Al₂O₃ 层的

* 国家自然科学基金 (批准号: 61106060) 资助的课题.

[†] E-mail: xiayang@ime.ac.cn

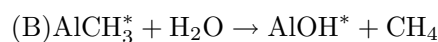
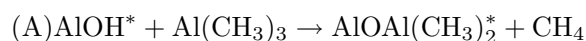
引入降低了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面能级数目, 增加了界面势垒高度, 从而减少了光生载流子在界面复合的概率, 有利于光电流和光电压的产生. 2008年, Benick 等 [7] 在 n 型硅衬底的 p 型发射极表面沉积 Al_2O_3 薄膜制得了效率达 23.2% 的电池. 2010 年, Schmidt 等 [8] 在 p 型硅衬底的背表面沉积 Al_2O_3 薄膜得到了最高达 21.4% 的电池效率.

2.2 Al_2O_3 的制备方法

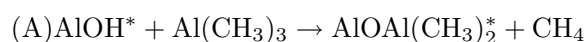
通常 Al_2O_3 薄膜的制备方法主要包括: 磁控反应溅射、脉冲等离子淀积、分子束外延、溶胶-凝胶、离子束淀积和化学气相淀积等 [9]. 原子层沉积以其优秀的保形性和均匀性、高的台阶覆盖率, 在当前国际上普遍应用于制备 Al_2O_3 薄膜. ALD 是一种在可控速率下通过一系列自限制表面饱和反应形成薄保形膜的沉积技术, 其反应原理如图 2 所示 [10]. 从应用的角度来讲, 与传统的 (PECVD) 工艺相比, ALD 由两个自限制的半反应组成, 意味着它有几个很重要的优势 [11]: 1) ALD 可以得到高保形性的薄膜, 能够沉积和钝化硅表面的深沟槽甚至多孔状结构, 2) 无针孔和颗粒沉积, 3) 因为 ALD 是自限制工艺, 在大面积上通过单层生长控制可以得到均匀薄膜, 和 4) 沉积薄膜中的杂质浓度非常低, 可以得到很高的薄膜质量.

在 Al_2O_3 的制备中, 常用的 ALD 技术有两种: 热原子层沉积 (thermal ALD) 和等离子体原子层沉积 (plasma ALD). 前者采用三甲基铝 (TMA) 和 H_2O 作为前驱体, 后者采用 TMA 和 O_2 , 反应原理如图 3 所示 [8].

热 ALD 中两个半反应 [12]:



等离子体 ALD 中两个半反应 [13]:



等离子体 ALD 相比热 ALD 有很大的优势, 因为等离子体作为反应物可以产生更多的活性自由基, 同时拓宽了材料特性范围、衬底温度和前驱体的选择等, 从而提供了更广的工艺条件选择空间. 当然这一技术也面临巨大的挑战, 等离子体的轰击会对材料表面造成损伤, 降低材料表面的均匀性和保形性 [14].

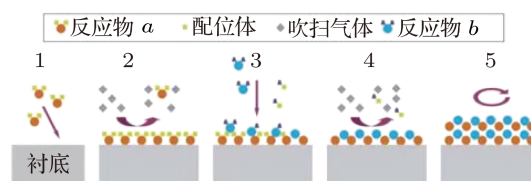


图 2 原子层沉积反应中单循环原理图

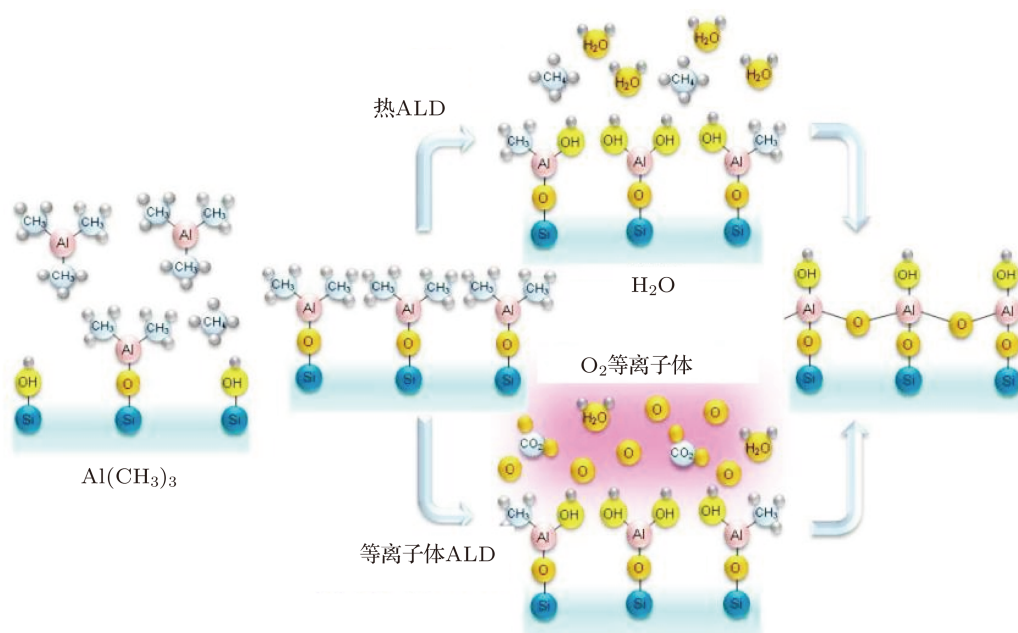


图 3 热 ALD 和等离子体 ALD 工艺的单循环原理图

我们课题组以 TMA 和 H_2O 作为前驱体, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下用热 ALD 方法在硅衬底上生长了 Al_2O_3 薄膜, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Al_2O_3 薄膜的组分进行了研究, 扫描全谱如图 4 所示. 图中可以明显看到有 Al, Si 和 O 元素的存在, Si (单质硅) 的信号非常微弱, 说明形成的膜比较致密. Al 2p 峰和 O 1s 峰分别位于 74.7 eV 和 531.6 eV 结合能处, 表明薄膜主要由 Al—O 键组成 [9].

在传统的 ALD 工艺中, 较低的生长速度是其最需要解决的问题, 两种反应物交替通入反应腔室中, 虽然反应时间只有几 ms, 但是两个半反应之后都需要通入惰性气体清洗然后再抽取残留工艺气体和反应产物, 这需要耗费几秒的时间, 因此将生长速率限制在约 2 nm/min 以下 [8]. 当前国际上主流的解决方案之一是改善设备, 提高沉积速率. 早在 20 世纪 70 年代, Suntola 和 Antson [15] 在一篇美国专利中已经提到了空间分离 ALD 的概念. 在这种结构的反应腔室中, 两个半反应在空间上被惰性气体隔离开, 避免了不必要的反应发生, 就不再需

要中间抽吸的步骤, 从而减小了 ALD 循环的周期, 提高了沉积速率, 更适合于工业大规模生产. 其结构如图 5 所示 [16]. 2010 年, Poodt 等 [17] 采用这种结构, 沉积速率达到 70 nm/min . 同样地, 2011 年, Werner 等 [16] 采用一种在线空间 ALD 系统, 沉积速率为 30 nm/min . 这种新型系统使得将 Al_2O_3 钝化工艺应用于大规模工业生产成为可能.

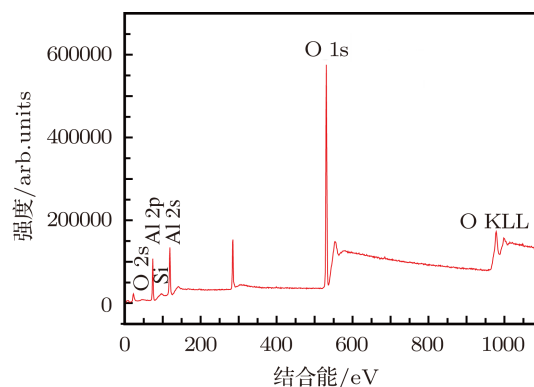


图 4 Al_2O_3 薄膜 XPS 扫描全谱

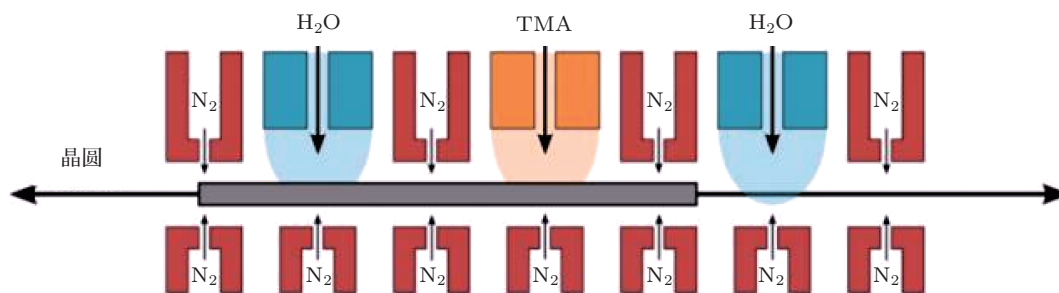


图 5 空间 ALD 概念简图

3 Al_2O_3 的钝化机制

钝化在太阳能电池工艺中有很重要的作用. 通常认为, 钝化主要通过以下两种方式来减小复合速率, 提高少数载流子寿命:

- 1) 化学钝化, 即饱和界面的各种缺陷态, 降低界面缺陷浓度, 减少禁带内的复合中心;
- 2) 场效应钝化, 即通过电荷积累, 在界面处形成静电场作用, 减少表面的少数载流子浓度.

Al_2O_3 钝化的作用机制中, 化学钝化和场效应钝化都与 Al_2O_3/Si 界面处 SiO_x 层的形成有非常密切的关系. SiO_x 层的存在既有利于减少界面缺陷浓度, 又对表面固定负电荷的形成有很重要的作用.

3.1 化学钝化

Hoex 等 [5] 采用等离子体 ALD 技术在 *c*-Si 表面沉积 20 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜, 通过 TEM 观测 Al_2O_3 和 Si 界面, 发现存在一层很薄的 SiO_x 层, 如图 6 所示, 并推测这很可能是第一个 ALD 循环中硅衬底暴露在 O_2 等离子体氛围中的原因, 退火处理后 SiO_x 厚度从 $\sim 1.2\text{ nm}$ 增加到 $\sim 1.5\text{ nm}$.

另外, Hoex 等 [18] 又对 Al_2O_3 薄膜进行了红外吸收光谱分析, 证明了 SiO_x 层的形成. 退火后 Si—O 键和 Al—O 键的吸收率都有明显上升, 推断是因为高温下原子的动能增大, 导致热运动加剧, 使得原子有足够的能量进行重组 [9], 所以界面处的氧化物结构会有变化, 这也可以解释 SiO_x 层厚度

的增加.

同样地, Saint-Cast 等^[19] 利用深能级瞬态谱技术 (DLTS) 测量电子和空穴的俘获截面, 发现结果跟 SiO₂ 的测量值非常相似. 因此我们可以近似认为界面处以 Al₂O₃/SiO₂/Si 的形式存在.

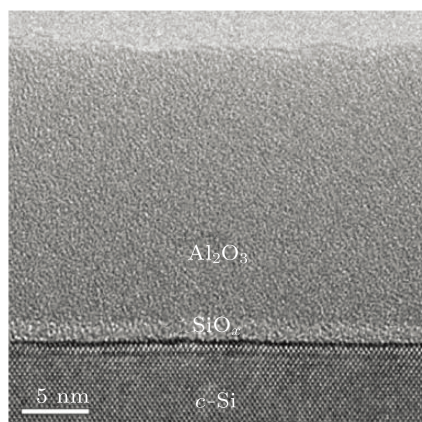


图6 单晶硅上 20 nm 厚的 Al₂O₃ 膜的 TEM 图

我们课题组将硅衬底上热 ALD-Al₂O₃ 薄膜在高纯氮气氛围中进行了退火处理, 退火温度为 500 °C, 时间为 20 min. 图 7 为沉积态和退火后的 Al₂O₃ 薄膜的 Si 2p XPS 谱图, 沉积态的 Si 2p 只有 98 eV 结合能处一个峰位, 对应 Si—Si 键形式存在的单质硅. 退火后, 在 103 eV 结合能处有新峰位的出现, 对应 Si—O—Al 结合键的形成^[20], 可以证明在 Al₂O₃/Si 界面处经过退火过程中的晶格重组形成了 SiO_x 层.

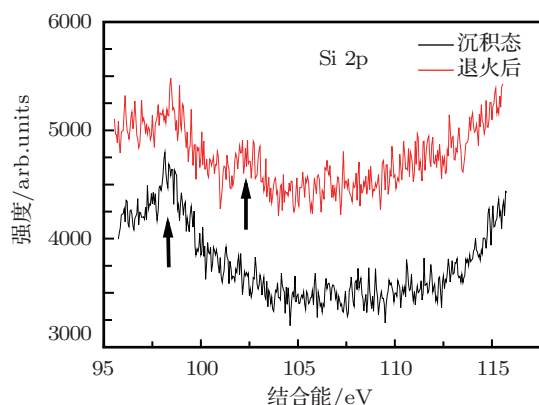


图7 沉积态和退火后的 Al₂O₃ 薄膜的 Si 2p XPS 谱图

Benick 等^[21] 在实验中证实, 退火后 Al₂O₃ 钝化作用的增强主要源于 Al₂O₃/Si 界面缺陷密度的极大改善, 即化学钝化起到关键的作用. 一方面是因为 H 钝化表面悬挂键, 还有可能是由于 SiO₂ 层

的形成改变了界面处的配位状态. 硅 - 介质界面的缺陷密度跟介质的平均配位数有关, SiO₂-Si 的界面缺陷密度要低于 Al₂O₃/Si 界面, 因此 Al₂O₃ 和 Si 之间 SiO₂ 层的形成更有助于降低界面缺陷密度^[22].

3.2 场效应钝化

Gielis 等^[23] 采用钛蓝宝石振荡器对 Al₂O₃ 薄膜进行了二次谐波振荡光谱分析, Al₂O₃ 薄膜中有固定负电荷存在, 电荷浓度从退火前的 10¹¹ cm⁻² 增加到退火后的 10¹²—10¹³ cm⁻², 可以提供很强的场效应钝化作用. 负电荷的形成, 是结构中的本征 Al 缺陷、间隙 O 和非本征 H 共同作用的结果^[24-26]. 另外, 也有研究表明, 固定负电荷的形成与非晶 Al₂O₃ 中 Al 原子的配位结构有很大的关系^[27].

Al₂O₃ 薄膜对 n 型和 p 型硅表面都有比较好的钝化效果, 从化学钝化的角度来讲, 这两者没有明显的区别, 都是通过在界面处配位成键减少缺陷态和 H 扩散钝化表面悬挂键来降低界面缺陷密度, 从而减少表面复合. 对于场效应钝化, 界面处固定负电荷的积累, 会对硅表面的少数载流子形成屏蔽. n 型和 p 型硅的少数载流子分别为空穴和电子, 因此两者的场效应钝化机理有所不同.

硅表面复合速率与表面少数浓度成正比. Al₂O₃ 钝化 p 型硅, 固定负电荷对硅表面的电子少数形成屏蔽作用, 降低了表面电子浓度, 从而减少了表面复合, 固定负电荷对任意掺杂浓度的 p 型硅都有比较好的场效应钝化作用. 对于 n 型硅, 少数为空穴, 如果固定负电荷浓度较低, 在表面处的少数仍然为空穴, 负电荷会将空穴静电吸引到表面, 使少数浓度升高, 增加了表面复合速率. 当固定负电荷浓度很高时, 表面聚集了大量的空穴, 使得薄层内空穴浓度远高于电子浓度, 即形成 p 型反型层, 由于固定负电荷的屏蔽作用, 表面的电子少数浓度降低, 复合速率下降.

Hoex 等^[18] 采用 Shockley-Read-Hall 模型仿真了有效表面复合速率与固定负电荷浓度的关系, 除了电荷极性, 固定电荷的数量对场效应钝化来说也是很重要的. 当负电荷浓度 $Q_f > 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 时, n 型和 p 型硅的表面复合速率基本一致, 都与 $1/Q_f^2$ 成正比.

Al₂O₃ 的场效应钝化质量要优于热 SiO₂、非晶 SiC_x 和 SiN_x, 相同条件下即使其界面缺陷密度

高于 SiO₂, 仍然能得到相同的钝化质量 [18]. 界面缺陷态因俘获电荷, 会抵消部分场效应钝化的效果. 当界面缺陷密度和表面固定电荷达到同一数量级时, 电荷俘获会产生很大的影响. 但在 Al₂O₃ 中则不用考虑, 因为其固定电荷密度高于界面缺陷至少一个数量级.

4 Al₂O₃ 钝化工艺的优化研究

ALD 制备 Al₂O₃ 最亟需解决的问题就是其较低的生长速度, 除了改善设备, 制备超薄 Al₂O₃ 膜是另一种主流的解决方案. 因为 ALD 生长工艺的优越性, 通过精确控制 Al₂O₃ 的生长厚度, 再辅之以后续的叠层覆盖, 可以得到优异的钝化效果.

4.1 薄膜厚度

Schmidt 等 [28] 研究了 ALD 制备 Al₂O₃ 薄膜钝化 p 型硅中有效少数寿命与厚度之间的关系, 如图 8 和图 9 所示. 图 8 中, 等离子体 ALD-Al₂O₃ 在沉积态钝化作用非常弱, 而热 ALD-Al₂O₃ 却已经表现出很好的钝化效果, 且有效少数寿命随厚度增加而增加. 同样, 在 n 型硅上也得到了类似的结果 [29]. 等离子体 ALD-Al₂O₃ 和热 ALD-Al₂O₃ 不同的钝化特性表明两者的生长机理确实有很大的不同.

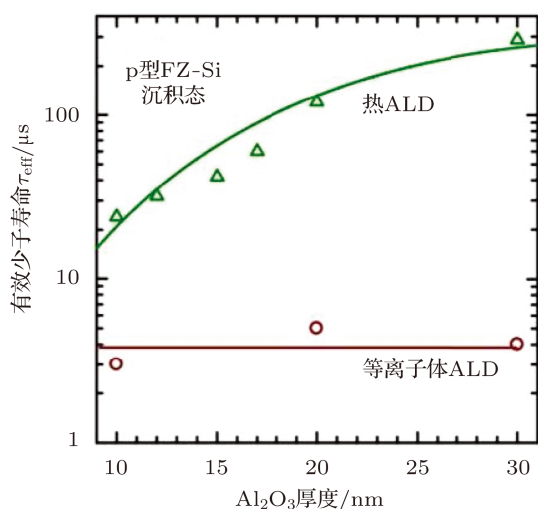


图 8 沉积态 (未退火) 有效少数寿命 τ_{eff} 与 Al₂O₃ 层厚度的关系

Dingemans 等 [29] 指出, 在等离子体 ALD 中, 界面暴露在 O₂ 等离子体辐射出的强紫外线氛围中, 可能会给界面带来一定的损伤, 但可以通过退

火工艺予以消除. 图 9 中, 退火处理后, 充分激发了等离子体 ALD-Al₂O₃ 的钝化作用. 等离子体 ALD-Al₂O₃ 在厚度减小到 5 nm 时钝化质量才有小幅衰退, 而热 ALD-Al₂O₃ 在 10 nm 时就有明显的衰退迹象, 对于沉积超薄 Al₂O₃ 层等离子体 ALD 具有明显的优势. Werner 等 [30] 进一步研究表明, 等离子体 ALD-Al₂O₃ 中的固定负电荷紧靠界面处, 且分布较均匀, 在超薄层中就已经达到很高的浓度, 随着厚度减少钝化质量的下降主要因为界面缺陷密度的增加.

Richter 等 [31] 通过实验证明, 在适当的热处理工艺下, 约 5 Å 的 Al₂O₃ 层就得到了 30 fA/cm² 的发射极饱和电流密度, 他们采用 n 型 PERT (passivated emitter and rear totally diffused) 电池结构 [32], 5 Å 的 Al₂O₃ (ALD) 和 70 nm 的 SiN_x (PECVD, 等离子体增强化学气相沉积) 叠层钝化, 开路电压达 671 mV, 小面积上得到了高达 20.8% 的电池效率.

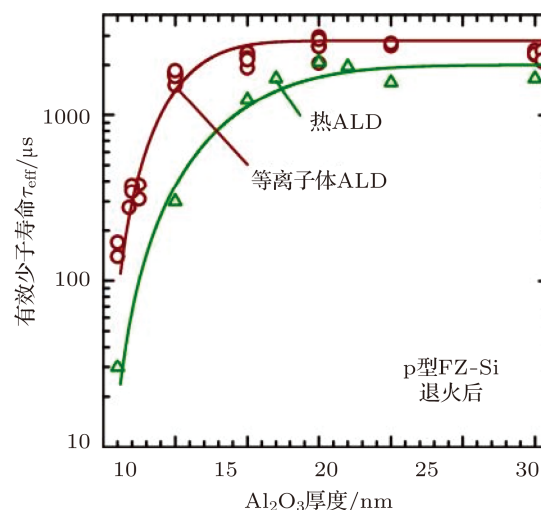


图 9 退火后有效少数寿命 τ_{eff} 与 Al₂O₃ 层厚度的关系

4.2 热稳定性及叠层钝化

Schmidt 等 [8] 在 p 型硅上以不同方法制备 Al₂O₃ 薄膜, 约 800 °C (工业烧结温度) 下进行热处理. ALD-Al₂O₃ 表现出良好的热稳定性, 而 PECVD 和反应溅射法所得 Al₂O₃ 层的钝化质量在热处理后都有幅度较大的衰退, 因此 ALD 制备 Al₂O₃ 薄膜钝化太阳能电池与工业丝网印刷工艺有着更好的兼容性.

Veith 等 [33] 研究比较了单 Al₂O₃ 层和 Al₂O₃/SiN_x 叠层钝化硅表面的热稳定性, 单 Al₂O₃ 层在快速烧结时有着较好的稳定性, 慢速烧结时钝化质量会有明显的下降, 但通过再退火或

者卤素灯照射(再生效应)会得到一定程度的改善,具体的作用机理尚处于研究阶段.而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ 的叠层在任何烧结方案中都有良好的热稳定性,更适合于工业大规模生产.

同时, Schmidt 等^[28]研究了单 Al_2O_3 层和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ 叠层钝化硅表面的有效表面复合速率 SRV (surface recombination velocity) 与 Al_2O_3 层厚度的关系.单 Al_2O_3 层需要足够的厚度才能得到与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ 叠层相同的钝化质量,而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ 的叠层钝化则只需要很薄的一层 Al_2O_3 即可得到非常理想的钝化效果.

此外,荷兰和德国的学者^[34]研究了单 Al_2O_3 层在烧结工艺中钝化质量下降的原因,高温条件下 Al_2O_3 中的 O—H 键被打断,部分 H 会以 H_2 和 H_2O 的形式损失掉,而覆盖有富 H 的 SiN_x 层后,烧结时 SiN_x 中的 H 会大量的扩散,弥补了 Al_2O_3 中 H 的损失,钝化表面悬挂键和各种缺陷态,因此叠层钝化工艺会有更好的热稳定性和钝化质量.

同时, Richter 等^[31]对叠层钝化工艺的热稳定性做了进一步的研究.叠层钝化中,尤其是 Al_2O_3 厚度小于 5 nm 时,较快的高温热处理工艺($\sim 800^\circ\text{C}$)会比常规的 425°C 热处理工艺得到更低的表面复合速率,这种差异是由界面缺陷密度引起的,前者可能更有利于 H 的释放和扩散.

在 Al_2O_3 上覆盖 SiN_x 实现叠层钝化,一方面 SiN_x 可以起到减反的作用,另一方面可以大大改善热稳定性.超薄 Al_2O_3 ($< 10\text{ nm}$) 和 SiN_x 的叠层钝化晶体硅表面,在高温($\sim 800^\circ\text{C}$)热处理后仍然有非常优秀的钝化质量,既弥补了 ALD 工艺生长速率低的不足,也表现出与工业丝网印刷工艺的良好兼容性,更适合于大规模工业生产.

4.3 前驱体组合和表面纳米结构

ALD- Al_2O_3 中前驱体的选择对表面钝化质量有很大的影响. Repo 等^[35]研究了热 ALD 工艺中不同的前驱体组合对 Al_2O_3 钝化质量的影响.他们选取了 1) $\text{TMA}+\text{O}_3$, 2) $\text{TMA}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_3$ 和 3) $\text{TMA}+\text{O}_3+\text{TiCl}_4+\text{H}_2\text{O}$ 三种组合作为热 ALD 工艺的反应物,3) 在 n 型和 p 型硅中都得到了最好的结果.不同前驱体组合对少数寿命的影响是因为表面固定电荷和界面缺陷密度的不同.

表面制绒是太阳能电池制备中非常重要的一道工艺,它起到减少表面反射从而提高内部光子吸收的作用.制绒表面会形成金字塔、倒金字塔、针

状、孔状等多种纳米结构^[36-40],因此研究 ALD- Al_2O_3 对各种表面纳米结构的钝化也有非常重要的意义. Lüder 等^[41]研究表明, Al_2O_3 薄膜对不同纳米结构的硅表面的钝化质量不同,不同的表面形貌在 ALD- Al_2O_3 后得到了相似的表面粗糙度,因此钝化质量的差异不是由表面粗糙度引起的,而可能是由于表面刻蚀所选用的化学反应物质不同.

5 Al_2O_3 在晶体硅太阳能电池中的应用

Al_2O_3 薄膜存在密度很高的固定负电荷,具有很强的场效应钝化作用,尤其对 p 型硅(少子为电子)有很好的钝化效果.在晶体硅太阳能电池中 Al_2O_3 薄膜常应用于钝化发射极及背面局部扩散电池 (PERL)^[7] 和钝化发射极及背表面电池 (PERC)^[8] 两种结构,如图 10 所示.前者以 n 型硅作为衬底, Al_2O_3 钝化 p 型发射极,后者以 p 型硅作为衬底, Al_2O_3 钝化背表面. PERL 保持着约 25% 的晶体硅太阳能电池世界最高效率纪录, PERC 虽然效率相对较低,但因其简单的结构和工艺要求,是太阳能电池商业化的一种重要结构^[10].

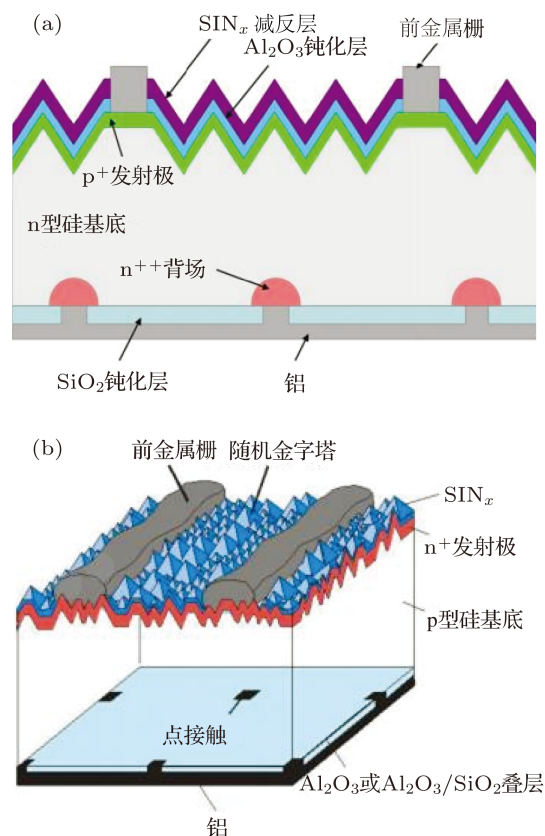


图 10 Al_2O_3 钝化应用 (a) PERL 结构; (b) PERC 结构

6 总结及展望

ALD- Al_2O_3 钝化晶体硅太阳能电池是当前的研究热点, 并且在转换效率上取得了突破性的进展. ALD 技术以其优秀的保形性和均匀性、高的台阶覆盖率, 在当前 Al_2O_3 的制备工艺中占据主流地位. Al_2O_3 的化学钝化和场效应钝化都与界面处 SiO_x 层的形成有密切的关系, 而其突出的场效应钝化作用更是优于当前工艺中常用的钝化膜. Al_2O_3 钝化工艺在太阳能电池中主要应用于 PERL 和 PERC 两种结构.

当前, 世界各国的学者都对 Al_2O_3 钝化机理及其如何在晶硅太阳能电池工艺中得到更为有效的应用开展了广泛的研究. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面处 SiO_x 的形成已经证实对化学钝化和场效应钝化都有非常重要的影响. 较低的生长速率是限制 ALD- Al_2O_3 大规模工业应用的关键原因, 改善 ALD 设备和沉积超薄 Al_2O_3 膜(叠层钝化)是两种主要手段. 从这几个角度出发, 以下对 Al_2O_3 钝化的研究及应用有一些建议, 希望能够对未来从事这方面工作的研究者有所启发和帮助.

1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面 SiO_x 层

界面 SiO_x 层对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 界面缺陷密度和固定负电荷浓度都有重要的影响, 退火后 SiO_x 的厚度一般在 1—2 nm. 基于这一原理, 是否可以在沉

积 Al_2O_3 薄膜之前, 在硅表面以适当方法覆盖一层很薄的 SiO_x 层, 以达到控制和促进钝化作用的效果. SiO_x 薄层的制备工艺和厚度控制是影响钝化质量的关键.

2) ALD 设备改善

空间 ALD 系统的提出使得 ALD 工艺的控制维度从时间转到空间, 虽然可以大幅提升生长速率, 但空间维度的复杂性必然对设备提出更高的要求, 同时也带来了设备成本的大幅增加. 因此如何在生长速率和设备成本之间做更好的平衡, 势必影响空间 ALD 设备在大规模工业生产中的应用.

3) 叠层钝化

叠层钝化目前在 Al_2O_3 钝化工艺中得到广泛的应用, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ 是两种主要形式. 叠层中 Al_2O_3 薄膜需要怎样的厚度才能达到最优钝化效果, 两种叠层组合对 Al_2O_3 钝化的增强作用机理有何不同, 以及哪一种组合更有效、更适合大规模工业应用, 都值得进一步研究. 另外, 常规的 SiO_2 和 SiN_x 制备技术是否可以考虑新技术替代, 例如 ALD 工艺, 以期得到更为优异的钝化质量, 也值得深入探索.

总之, 随着研究的不断深入和发展, 我们相信 ALD- Al_2O_3 钝化工艺必会取得更大的进步, 并最终实现从实验室到产业化的跨越, 在太阳能电池工业中得到大规模的应用.

- [1] Aberle A G 2000 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **8** 473
- [2] Dauwe S, Schmidt J, Hezel R 2002 *Photovoltaic Specialists Conference* New Orleans, Louisiana, May 21–24, 2002 p1246
- [3] Schmidt J, Merkle A, Brendel R, Hoex B, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16** 461
- [4] Hodson C, Kessels E 2009 *Photovoltaics World* **9** 17
- [5] Hoex B, Heil S B S, Langereis E, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 2112
- [6] Wu L H, Zhang X Z, Yu Y, Wan C H, Tan X Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 7807 (in Chinese) [吴利华, 章晓中, 于奕, 万蔡华, 谭新玉 2011 物理学报 **60** 7807]
- [7] Benick J, Hoex B, van de Sanden M C M, Kessels W M M, Schultz O 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 3504
- [8] Schmidt J, Werner F, Veith B, Zielke D, Bock R, Tiba V, Poodt P, Roozeboom F, Andrew Li, Cuevas A, Brendel R 2010 *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference* Valencia, Spain, September 6–10, 2010 p1130
- [9] Lu H L, Xu M, Ding S J, Ren J, Zhang W 2006 *Journal of Inorganic Materials* **21** 1217 (in Chinese) [卢红亮, 徐敏, 丁士进, 任杰, 张卫 2006 无机材料学报 **21** 1217]
- [10] Bakke J R, Pickrahn K L, Brennan T P, Bent S F 2011 *Nanoscale* **3** 3482
- [11] Schmidt J, Merkle A, Hoex B, van de Sanden M C M, Kessels W M M, Brendel R 2008 *Photovoltaic Specialists Conference, 33rd IEEE* San Diego, California USA, May 11–16, 2008 p1
- [12] George S M 2010 *Chem. Rev.* **110** 111
- [13] Langereis E, Keijmel J, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 1904
- [14] Profijt H B, Potts S E, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 801
- [15] Suntola T, Antson J (*U.S. Patent*) 4058430 [1977-11-15]
- [16] Werner F, Stals W, Görtzen R, Veith B, Brendel R, Schmidt J 2011 *Energy Procedia* **8** 301
- [17] Poodt P, Lankhorst A, Roozeboom F, Spee K, Maas D, Vermeer A D 2010 *Advanced Materials* **22** 3564
- [18] Hoex B, Gielis J J H, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 3703
- [19] Saint-Cast P, Youn-Ho Heo, Billot E, Olwal P, Hofmann M, Rentsch J, Glunz S W, Preu R 2011 *Energy Procedia* **8** 642
- [20] Renault O, Gosset L G, Rouchon D, Ermolieff A 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1867
- [21] Benick J, Richter A, Li T T, Grant N E, McIntosh K R, Ren Y, We-

- ber K J, Hermle M, Glunz S W 2010 *Photovoltaic Specialists Conference, 35th IEEE Honolulu*, HI USA, June 20–25, 2010 p891
- [22] Lucovsky G, Wu Y, Niimi H, Misra V, Phillips J C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2005
- [23] Gielis J J H, Hoex B, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 3701
- [24] Kimoto K, Matsui Y, Nabatame T, Yasuda T, Mizoguchi T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4306
- [25] Matsunaga K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 5110
- [26] Peacock P W, Robertson J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2025
- [27] Johnson R S, Lucovsky G, Baumvol I 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1353
- [28] Schmidt J, Veith B, Werner F, Zielke D, Brendel R 2010 *Photovoltaic Specialists Conference, 35th IEEE Honolulu*, HI USA, June 20–25, 2010 p885
- [29] Dingemans G, Seguin R, Engelhart P, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2010 *Physica Status Solidi (RRL)* **4** 10
- [30] Werner F, Veith B, Zielke D, Kühnemund L, Tegenkamp C 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 3701
- [31] Richter A, Benick J, Hermle M, Glunz S W 2011 *Physica Status Solidi (RRL)* **5** 202
- [32] Richter A, Benick J, Kalio A, Seiffe J, Hörteis M, Hermle M, Glunz S W 2011 *Energy Procedia* **8** 479
- [33] Veith B, Werner F, Zielke D, Brendel R, Schmidt J 2011 *Energy Procedia* **8** 307
- [34] Dingemans G, Engelhart P, Seguin R, Einsele F, Hoex B, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 4907
- [35] Repo P, Talvitie H, Li S, Skarp J, Savin H 2011 *Energy Procedia* **8** 681
- [36] Xia Y, Liu B W, Liu J, Shen Z N, Li C B 2011 *Solar Energy* **85** 1574
- [37] Zhou C L, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5777 (in Chinese) [周春兰, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2010 物理学报 **59** 5777]
- [38] Zhou C L, Li X D, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 038201 (in Chinese) [周春兰, 励旭东, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2011 物理学报 **60** 038201]
- [39] Shen Z N, Liu B W, Xia Y, Liu J, Li C B, Chen B 2011 *Research and Progress of SSE* **31** 387 (in Chinese) [沈泽南, 刘邦武, 夏洋, 刘杰, 李超波, 陈波 2011 固体电子学研究进展 **31** 387]
- [40] Liu G Y, Tan X W, Yao J C, Wang Z, Xiong Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 514 (in Chinese) [刘光友, 谭兴文, 姚金才, 王振, 熊祖洪 2008 物理学报 **57** 514]
- [41] Lüder T, Hahn G, Terheiden B 2011 *Energy Procedia* **8** 660

The passivation of Al_2O_3 and its applications in the crystalline silicon solar cell*

Zhang Xiang Liu Bang-Wu Xia Yang[†] Li Chao-Bo Liu Jie Shen Ze-Nan

(Key Laboratory of Microelectronics Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(Received 7 December 2011; revised manuscript received 5 March 2012)

Abstract

The material characteristics and one of the preparation methods, atomic layer deposition of Al_2O_3 are introduced. The passivation mechanisms (chemical passivation and field-effect passivation) of Al_2O_3 films are demonstrated comprehensively, and optimization methods from the angles of film thickness, thermal stability and stack passivation are illuminated. The application of Al_2O_3 passivation in the crystalline silicon solar cell is provided, including passivated emitter rear locally diffused cell and passivated emitter and rear cell. Finally, the future study of the Al_2O_3 passivation process and the application to industry production are proposed.

Keywords: Al_2O_3 , atomic layer deposition, crystalline silicon solar cell, passivation

PACS: 73.40.Lq, 88.40.H-, 88.40.jj

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61106060).

[†] E-mail: xiayang@ime.ac.cn