

α -Si:H/SiN_x 叠层薄膜对晶体硅太阳能电池的钝化*郑雪 余学功[†] 杨德仁

(浙江大学, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2013年5月10日收到; 2013年5月28日收到修改稿)

利用等离子增强化学气相沉积法在硅衬底上制备了 α -Si:H/SiN_x 叠层薄膜用来钝化晶体硅太阳能电池. 用有效少子寿命表征薄膜的钝化效果, 通过模拟高频电容-电压测试结果分析薄膜钝化的机理. 将 α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果与使用相同方法制备的 α -Si:H 薄膜进行对比, 发现 α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果明显优于 α -Si:H 薄膜. 不同温度下热处理后, α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果随着温度的上升先提高后降低. 在最佳热处理温度 300 °C 下进行热处理, α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果能在 90 min 内始终保持优于 α -Si:H 薄膜. 模拟计算结果表明, α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果与 α -Si:H/Si 界面处的态密度有关.

关键词: 太阳能电池, 钝化, α -Si:H/SiN_x 薄膜, 热处理

PACS: 88.40.jj, 73.40.Qv, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.62.198801

1 引言

等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 法制备的本征非晶硅 (α -Si:H) 薄膜是一种有效的晶体硅太阳能电池钝化薄膜, 因其能够很好的钝化晶体硅表面的悬挂键, 从而降低界面态密度, 减少载流子的复合^[1,2]. α -Si:H 薄膜的钝化效果可与热氧化法制备的二氧化硅 (SiO₂) 薄膜相媲美, 且与 SiO₂ 薄膜相比, α -Si:H 薄膜的制备温度更低 (225 °C 左右)^[3-5], 在减少生产能耗的同时还能降低杂质沾污衬底的风险^[6-8]. 但由于 α -Si:H 薄膜对太阳光的吸收较强^[9], 为保证太阳光的有效利用, 沉积在太阳能电池迎光面的 α -Si:H 薄膜必须非常薄. Plagwitz 等^[10] 经过研究表明, α -Si:H 薄膜既能有效的钝化晶体硅太阳能电池, 又能较低程度的吸收太阳光的最佳厚度约为 10 nm. 这样薄的 α -Si:H 薄膜中氢元素的含量较低, 这不仅限制了 α -Si:H 薄膜钝化性能的进一步提高, 还使 α -Si:H 薄膜的热稳定性有所降低^[11].

Plagwitz^[11], Bentzen^[12] 和 Gat^[13] 等经过研究发现, 在 α -Si:H 薄膜表面覆盖一层 SiN_x 薄膜, 制备成 α -Si:H/SiN_x 叠层钝化薄膜能够增强 α -Si:H 薄膜

钝化效果的热稳定性. 但 α -Si:H/SiN_x 薄膜增强钝化效果与热稳定性的机理却未见报道. 本文通过采用 PECVD 法在硅衬底表面制备了 α -Si:H/SiN_x 叠层薄膜, 然后对样品在不同条件下进行热处理. 将 α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果与 α -Si:H 薄膜进行对比, 发现 α -Si:H/SiN_x 薄膜具有更好的晶体硅表面钝化效果. 利用高频电容-电压 (C-V) 测试曲线进行模拟的结果则表明, α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果与热稳定性均与 α -Si:H/Si 界面处的态密度有关.

2 实验

本文选用双面抛光的 n 型 (100) 直拉单晶硅片为衬底, 衬底厚度约为 600 μ m, 电阻率约为 6.8 Ω ·cm. 经过标准 RCA 清洗后, 用 PECVD 法先在硅片表面双面沉积本征 α -Si:H 薄膜, 厚度约 10 nm, 再在 α -Si:H 薄膜上沉积 SiN_x 薄膜, 厚度约 80 nm, 所得样品结构示意图如图 1 所示. 同时制备只沉积有 α -Si:H 薄膜的样品作为参比样. 样品的热处理分为两步: 首先在 200 °C, 300 °C, 400 °C 和 500 °C 下分别热处理 30 min, 氮气为保护气; 然后在 α -Si:H/SiN_x 薄膜钝化效果最佳的热处理温

* 国家科技支撑计划 (批准号: 2011BAE03B13) 和浙江省创新团队项目 (批准号: 2009R50005) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: yuxuegong@zju.edu.cn

度下分别热处理 30 min, 60 min 和 90 min, 同样以氮气为保护气. 热处理前后的样品均需先用微波光电导法 (MWPCD, Semilab, WT2000) 对样品有效少数寿命 (τ_{eff}) 进行表征, 再在避光条件下进行高频 C-V (Keithley-590) 测试. C-V 测试前先在样品正面热蒸发制备铝电极, 电极厚约 300 nm, 面积约 0.0079 cm², 再在背面通过划涂 In/Ga 合金形成欧姆接触.

3 结果分析与讨论

图 2 给出了经过不同钝化膜钝化的样品有效少数寿命变化, 插图即为计算所得对应样品的表面复合速度.

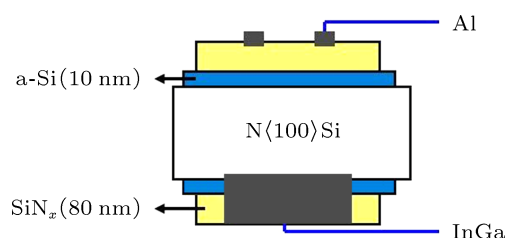


图 1 α -Si:H/SiN_x 叠层薄膜样品的结构示意图

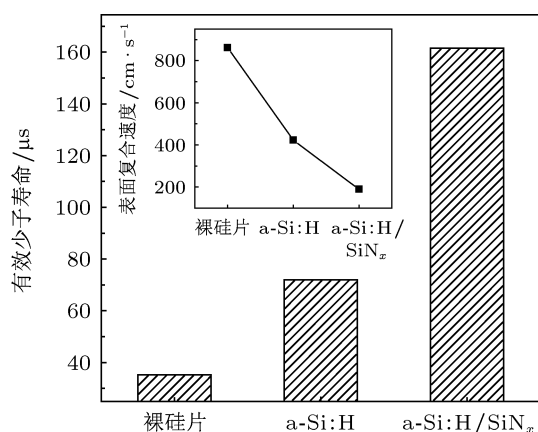


图 2 不同薄膜钝化后样品的有效少数寿命 (插图为对应样品的表面复合速度)

已知表面复合速度 S 可以通过以下方程求得;

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{2S}{W}, \quad (1)$$

其中 τ_{eff} 为测得的样品的有效少数寿命, τ_{bulk} 为衬底硅片的体少数寿命, W 为钝化膜的厚度. 但由于本文所使用硅片的体少数寿命大于 1 ms, 所以方程 (1) 可简化为 $\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{2S}{W}$. 从图中可以看出经过 α -Si:H/SiN_x 薄膜钝化后硅片的有效少数寿命明显高于 α -Si:H 薄膜钝化后的硅片. 与未经过任何薄

膜钝化的裸硅片相比, α -Si:H/SiN_x 薄膜样品的有效少数寿命提高了约 3.6 倍, 表面复合速度也从裸硅片的 861.2 cm/s 降低到了 188.2 cm/s.

本课题组曾在先前的研究中通过模拟高频 C-V 曲线计算出了沉积有 Al₂O₃ 钝化膜的样品的界面态密度 [14]. 对于本文所使用样品, 施加偏压 V_G 后样品表面的能带弯曲示意图如图 3 所示. 由于 Al 和 Si 存在功函数差 ΔW , 所以 V_G 与 ΔW 的和被分配到 SiN_x 薄膜、 α -Si 薄膜和 Si 片表面的空间电荷区, 每部分获得的分压分别为 V_1, V_2 和 V_3 , 如图 3 所示, 即

$$qV_1 + qV_2 + qV_3 = qV_G + \Delta W. \quad (2)$$

根据高斯定理可得 [15]

$$V_1 = \left(\frac{Q_s + qD_{\text{it}}V_3 + Q_{\text{fix}}}{\epsilon_{\text{SiN}_x}} \right) d_1, \quad (3)$$

$$V_2 = \left(\frac{Q_s + qD_{\text{it}}V_3}{\epsilon_{\alpha\text{-Si}}} \right) d_2, \quad (4)$$

其中 Q_s 为 Si 中的电荷密度, D_{it} 为 α -Si:H/Si 界面处的态密度, Q_{fix} 为 SiN_x 薄膜中的固定电荷密度, ϵ_{SiN_x} 和 $\epsilon_{\alpha\text{-Si}}$ 分别为 SiN_x 和 α -Si:H 的介电常数, d_1 和 d_2 分别为 SiN_x 薄膜和 α -Si:H 薄膜的厚度. 再根据泊松方程和 F 函数 [15] 可得

$$Q_s = \mp \frac{\sqrt{2}\epsilon_s kT}{qL_D} F\left(\beta\psi_s, \frac{p_{n0}}{n_{n0}}\right), \quad (5)$$

其中 $\beta = \frac{q}{kT}$, $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{qn_0\beta}}$, ϵ_s 为 Si 的介电常数, k 为玻尔兹曼常量, ψ_s 为 Si 的表面势, 即为 V_3 , p_{n0} 和 n_{n0} 分别为 Si 片体内平衡空穴和电子浓度. 当所施加的偏压不足以使 Si 片表面达到强反型时, 此时 Si 片表面处的电容 (C_s) 可表示为

$$C_s = \frac{dQ_s}{d\psi_s} = \frac{\epsilon_s}{\sqrt{2}L_D} \times \frac{1 - \exp(-\beta\psi_s) + (p_{n0}/n_{n0})[\exp(\beta\psi_s) - 1]}{F(\beta\psi_s, p_{n0}/n_{n0})}. \quad (6)$$

但当施加偏压足够大, 进而使 Si 片表面达到强反型时, 此时 C_s 可表示为

$$C_s = \frac{\epsilon_s}{W_{\text{max}}} \approx \sqrt{\frac{4\epsilon_s kT \ln(N_D/n_i)}{q^2 N_D}}, \quad (7)$$

其中 W_{max} 为 Si 片表面耗尽区的最大宽度, N_D 为 Si 片中的磷 (P) 浓度, n_i 为 Si 片中的本征载流子浓度. 总电容 C_{total} 可表示为

$$\frac{1}{C_{\text{total}}} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{\text{SiN}_x}} + \frac{1}{C_{\alpha\text{-Si}}}. \quad (8)$$

根据 (2)—(8) 式可以对样品的高频 $C-V$ 曲线进行模拟, 从而计算出 D_{it} .

图 4 为根据以上方法计算出的 $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜样品和 $\alpha\text{-Si:H/SiN}_x$ 薄膜样品的 D_{it} . 插图为两种样品的高频 $C-V$ 曲线, 其中红线为模拟所得曲线. 可以看出 SiN_x 的覆盖使 D_{it} 由 $7 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $5.7 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 下降了 18.6%. 产生这种结果的原因是 SiN_x 薄膜中含有大量的氢 [16], 这些氢能够通过 $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜扩散到 $\alpha\text{-Si:H/Si}$ 界面处, 与那里的 Si 的悬挂键结合成 Si-H 键, 致使界面处态密度降低, 表面复合速度下降.

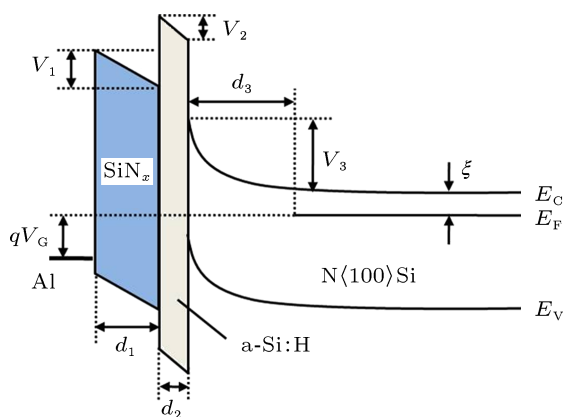


图 3 偏压 V_G 下样品表面的能带弯曲示意图

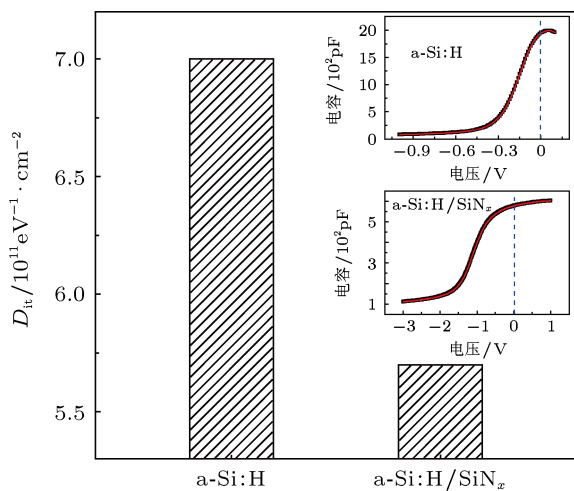


图 4 模拟计算所得的两种样品的界面态密度 (D_{it}) (插图为两种样品的高频 $C-V$ 曲线, 红色曲线为模拟所得曲线)

对两种样品在不同温度下分别热处理 30 min. 样品有效少子寿命随热处理温度的变化如图 5 所示. 将两种样品分别在 $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min 后, 两种样品有效少子寿命变化曲线均在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现明显转折. 再将两种样品分别在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ — $350\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}$ 为间隔热处

理 30 min, 随后的寿命测试结果显示两种样品有效少子寿命均在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处达到最大值. 插图分别为在 $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min 后两种样品的 D_{it} 计算结果. 从图中首先可以看出, 在不同温度热处理后, $\alpha\text{-Si:H/SiN}_x$ 薄膜样品有效少子寿命始终高于 $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜样品. 同时, 计算出的 D_{it} 显示, 不同温度热处理后, $\alpha\text{-Si:H/SiN}_x$ 薄膜样品的 D_{it} 始终低于 $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜样品. 这是由于 SiN_x 薄膜中含有大量的氢, 热处理后, SiN_x 薄膜中的氢会不断的经过 $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜扩散到 $\alpha\text{-Si:H/Si}$ 的界面处钝化那里的悬挂键, 从而起到降低表面态密度, 提高钝化效果的作用. 其次可以发现, 当热处理温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 两种样品有效少子寿命均随温度的上升而升高, 并在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最高; 当热处理温度继续升高时, 有效少子寿命同时开始急剧下降. D_{it} 的计算结果显示, 随着热处理温度的升高, 两种样品的 D_{it} 都先不断降低, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处达到最低值后再迅速升高. Mitchell 等 [17] 的研究表明, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, $\alpha\text{-Si:H/Si}$ 界面会发生重构, 即界面处已经存在的 Si-H 键会发生重排, 从而降低 D_{it} ; 而当温度达到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\alpha\text{-Si:H}$ 开始结晶化, 该过程会严重降低 $\alpha\text{-Si:H/Si}$ 的界面质量, 从而使 D_{it} 急剧升高, 且温度越高, 结晶化速度越快, 界面质量下降越快, D_{it} 上升越迅速.

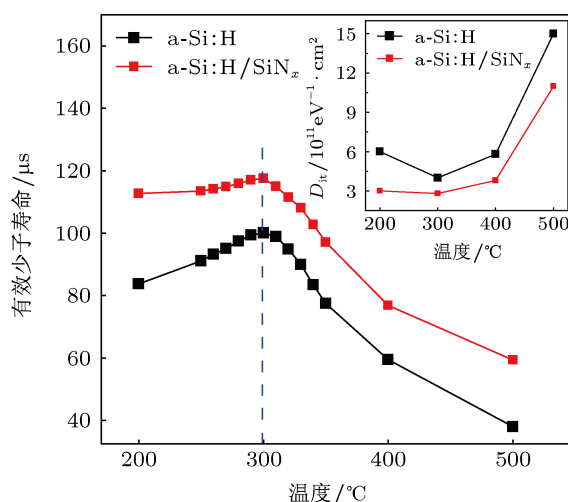


图 5 有效少子寿命随热处理温度的变化趋势 (插图为相应的界面态密度 (D_{it}) 与热处理温度的关系)

图 6(a) 显示了两种样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理不同时间的有效少子寿命变化趋势, (b) 为对应的 D_{it} 计算结果. 从图中可以看出, 在 90 min 以内, $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜样品有效少子寿命随时间的增长而逐渐上升, 这是由 $\alpha\text{-Si:H/Si}$ 界面处 Si-H 键的不断重排

引起的;而 α -Si:H/SiN_x 薄膜样品有效少数寿命则随着热处理时间的增长而不断下降,这与 Gatz 等 [13] 所得结果相同,其原因可能是 α -Si:H 中氢的释放 [12]. 根据以上分析可以推断出,当热处理时间足够长时, α -Si:H/Si 界面会由于 Si-H 键的不断重排而达到界面态密度最低,随后保持相对稳定,因此样品有效少数寿命先会不断升高,然后保持相对稳定. 对于 α -Si:H/SiN_x 薄膜样品而言,热处理时间过长会使 SiN_x 薄膜提供给 α -Si:H/Si 界面的氢不断向外扩散,导致界面处态密度升高,样品有效少数寿命降低,甚至低于相同热处理条件下的 α -Si:H 薄膜样品. 当 SiN_x 薄膜提供的氢全部外扩

散出去后, α -Si:H/Si 界面处 Si-H 键的重排开始起主导作用,此后样品的界面态密度和有效少数寿命随热处理时间的变化与 α -Si:H 薄膜样品相似. 当热处理时间足够长时, α -Si:H/SiN_x 薄膜样品有效少数寿命会与 α -Si:H 薄膜样品相同,并保持相对稳定. 虽然 α -Si:H/SiN_x 薄膜样品有效少数寿命会随热处理的持续进行而有所下降,但 α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果可在最长 130 min 内始终保持优于 α -Si:H 薄膜(图中未给出). 该时间已远远超过晶体硅太阳能电池生产工艺中热处理所需要的时间. 因此,采用 α -Si:H/SiN_x 叠层膜钝化晶体硅太阳能电池是具有较强可行性的.

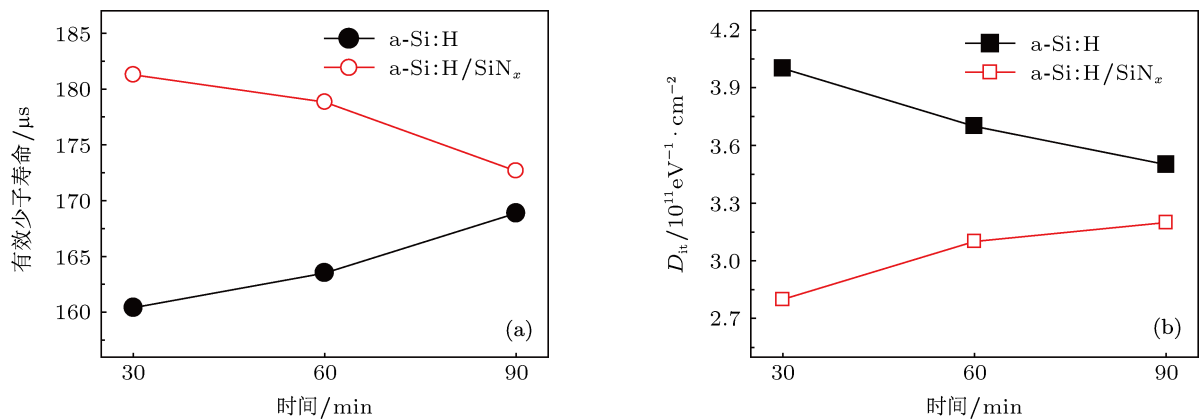


图6 两种样品在 300 °C 下热处理不同时间的 (a) 有效少数寿命和 (b) 界面态密度 (D_{it}) 变化

4 结论

采用 PECVD 法制备了 α -Si:H/SiN_x 叠层钝化薄膜,并将其钝化效果与 α -Si:H 薄膜进行了对比,对比发现 α -Si:H/SiN_x 薄膜具有更好的钝化效果. 因为 SiN_x 中的氢原子扩散到 α -Si:H/Si 界面处钝化那里的悬挂键,大幅度降低了界面态密度. 经过不同温度热处理后发现,300 °C 为 α -Si:H/SiN_x 薄

膜的最佳热处理温度,因为此时界面处的结构重构与扩散至界面的氢原子共同作用,使界面处的态密度最低. 在 300 °C 热处理下, α -Si:H/SiN_x 薄膜的钝化效果能在至少 90 min 以内始终保持优于 α -Si:H 薄膜的钝化效果. 以上结果对于 α -Si:H/SiN_x 薄钝化膜在晶体硅太阳能电池中产业中的应用具有重要意义.

[1] Burrows M Z, Das U K, Opila R L, De Wolf S, Birkmire R W 2008 *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** 683
 [2] De Wolf S, Kondo M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042111
 [3] Lauinger T, Schmidt J, Aberle A G, Hezel R 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1232
 [4] Schmidt J, Moschner J D, Henze J, Dauwe S, Hezel R 2004 *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference* Paris, France Republic, June, 2004 p391
 [5] Altermatt P P, Plagwitz H, Bock R, Schmidt J, Brendel R, Kerr M J, Cuevas A 2006 *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference* Dresden, Germany Republic, September, 2006 p647

[6] Glunz S W, Grohe A, Hermle M, Hofmann M, Janz S, Roth T, Schultz O, Vetter M, Martin I, Ferré R, Bermejo S, Wolke W, Warta W, Preu R, Willeke G 2005 *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference* Barcelona, Spain Republic, June, 2005 p572
 [7] Dauwe S, Schmidt J, Hezel R 2002 *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* New Orleans, USA Republic, May, 2002 p1246
 [8] Kerr M J, Cuevas A 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 35
 [9] Ulyashin A, Wright D N, Bentzen A, Suphellen A, Marstein E, Holt A 2007 *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference* Milano, Italy Republic, September, 2007 p1690
 [10] Plagwitz H 2007 *Ph. D. Dissertation* (Institut für Solaren-

- ergieforschung Hameln: Leibniz Universität Hannover)
- [11] Plagwitz H, Takahashi Y, Terheiden B, Brendel R 2006 *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference* Dresden, Germany Republic, September, 2006 p688
- [12] Bentzen A, Ulyashin A, Suphellen A, Sauar E, Grambole D, Wright D N, Marstein E S, Svensson B G, Holt A 2005 *Proceedings of the 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference* Shanghai, China Republic, October, 2005 p316
- [13] Gatz S, Plagwitz H, Altermatt P P, Terheiden B, Brendel R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 173502
- [14] Lei D, Yu X G, Song L H, Gu X, Li G H, Yang D R 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 52103
- [15] Sze S M, Ng K K 2007 *Physics of Semiconductor Devices* (3rd ed) (Hoboken: Wiley) p200
- [16] Lanford W A, Rand M J 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2473
- [17] Mitchell J, Macdonald D, Cuevas A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 162102

Passivation property of α -Si:H/SiN_x stack-layer film in crystalline silicon solar cells*

Zheng Xue Yu Xue-Gong[†] Yang De-Ren

(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 10 May 2013; revised manuscript received 28 May 2013)

Abstract

The α -Si:H/SiN_x stack-layer films are prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition to passivate crystalline silicon solar cells. Effective lifetime of minority carrier is used to characterize their passivation property and the passivation mechanism is analyzed by simulating the high-frequency capacitance-voltage curves. It is found that compared to α -Si:H films prepared by the same method, α -Si:H/SiN_x films show better passivation property. Through thermal treatment at different temperatures, the passivation property of α -Si:H/SiN_x films is improved to the best at 300 °C first, and then degraded with rising temperature. Annealing at 300 °C can make α -Si:H/SiN_x films show a better passivation property than α -Si:H films in 90 min. Simulation results indicate that the passivation property of α -Si:H/SiN_x films is mainly determined by the state density at the α -Si:H/Si interface.

Keywords: solar cells, passivation, α -Si:H/SiN_x films, thermal treatment

PACS: 88.40.jj, 73.40.Qv, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.62.198801

* Project supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011BAE03B13), and the Innovation Team Project of Zhejiang Province, China (Grant No. 2009R50005).

[†] Corresponding author. E-mail: yuxuegong@zju.edu.cn