

后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究

陈剑辉 杨静 沈艳娇 李锋 陈静伟 刘海旭 许颖 麦耀华

Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon

Chen Jian-Hui Yang Jing Shen Yan-Jiao Li Feng Chen Jing-Wei Liu Hai-Xu Xu Ying Mai Yao-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 198801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.198801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Bathocuproine/Ag 复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响](#)

[Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices](#)

物理学报.2015, 64(10): 108801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108801>

[铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展](#)

[Progress of application research on  \$\text{Cu}\_2\text{ZnSnS}\_4\$  thin film and its device](#)

物理学报.2015, 64(6): 068801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068801>

[铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展](#)

[History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices](#)

物理学报.2015, 64(3): 038807 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

[影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨](#)

[Factors influencing the stability of perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

[钙钛矿太阳电池综述](#)

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

## 后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究\*

陈剑辉<sup>1)</sup> 杨静<sup>1)</sup> 沈艳娇<sup>1)</sup> 李锋<sup>2)</sup> 陈静伟<sup>1)</sup> 刘海旭<sup>1)</sup>  
许颖<sup>1)†</sup> 麦耀华<sup>1)‡</sup>

1) (河北省光电信息材料重点实验室, 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2) (光伏材料与技术国家重点实验室, 英利集团有限公司, 保定 071051)

(2015年4月9日收到; 2015年6月3日收到修改稿)

在本征氢化非晶硅(a-Si:H(i))/晶体硅(c-Si)/a-Si:H(i)异质结构上溅射ITO时,发现后退火可大幅增加ITO/a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)的少子寿命(从1.7 ms到4 ms).这一增强效应可能的三个原因是:ITO/a-Si:H(i)界面场效应作用、退火形成的表面反应层影响以及退火对a-Si:H(i)材料本身的优化,但本文研究结果表明少子寿命增强效应与ITO和表面反应层无关;对不同沉积温度制备的a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)异质结后退火的研究表明:较低的沉积温度(<175 °C)后退火增强效应显著,而较高的沉积温度(>200 °C)后退火增强效应不明显,可以确定“低温长高温后退火”是获得高质量钝化效果的一种有效方式;采用傅里叶红外吸收谱(FTIR)研究不同沉积温度退火前后a-Si:H(i)材料本身的化学键构造,发现退火后异质结少子寿命大幅提升是由于a-Si:H(i)材料本身的结构优化造成的,其深层次的本质是通过材料的生长温度和退火温度的优化匹配来控制包括H含量、H键合情况以及Si原子无序性程度等微观因素主导作用的一种竞争性平衡,对这一平衡点的最佳控制是少子寿命大幅提升的本质原因.

关键词: 非晶硅, 退火, 钝化, 少子寿命

PACS: 88.40.H-, 78.55.Qr, 81.40.Ef, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.64.198801

## 1 引言

优良的表面钝化是高效率晶硅电池的关键技术,是制备高性能器件的必要条件<sup>[1-3]</sup>.氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、氮化硅(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和氢化非晶硅(a-Si:H)等材料被广泛应用于硅太阳电池的表面钝化<sup>[4-8]</sup>.材料的钝化机理通常分为场钝化机理和化学钝化机理,顾名思义,场钝化是利用材料内部正电荷或者负电荷形成的电场来驱赶光生载流子使其远离表面从而减少表面复合,例如Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,化学钝化是指利用材料中的化学键与硅表面悬键键合,从而减少硅表面悬键密度,降低缺陷态,减少光生载流子的复合,例如a-Si:H中的H键<sup>[9-12]</sup>.基于化学钝化的a-Si:H,与晶体硅(c-Si)

衬底形成a-Si:H/c-Si/a-Si:H异质结,可以大幅度降低c-Si的表面缺陷态,显示出非常优良的钝化效果,成为带有本征薄层的硅异质结电池(HIT电池)的重要基础<sup>[13,14]</sup>.采用a-Si:H实现表面钝化的HIT电池由于其能量转化效率已高达25.6%,引起了人们极大地关注<sup>[15-17]</sup>.a-Si:H作为硅异质结太阳电池的钝化材料,具有低工艺温度,低成本,钝化效果明显,稳定性好等优点<sup>[18]</sup>.但是在具体制备过程中,HIT电池常常伴随有退火工艺,导致a-Si:H材料也不得不面临退火处理.这主要是因为三个方面的原因.第一,HIT电池金属化采用的丝网印刷技术需要退火来固化浆料<sup>[19]</sup>;第二,HIT组件层压过程中需要通过退火来实现EVA的胶联<sup>[20]</sup>,这一步与浆料固化过程都是不得不进行的,因此了解

\* 河北省自然科学基金项目(批准号: E2015201203, E2014201063)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yaohuamai@163.com

‡ 通信作者. E-mail: xuying@hbu.edu.cn

其热力学极限以及退火对电池性能的影响是很有必要的; 第三, 后退火处理能够改善 a-Si:H 的钝化效果<sup>[21-23]</sup> 以及修复溅射 ITO 对 a-Si:H 造成的损伤<sup>[24]</sup>, 对这一过程进行工艺与机理方面的研究将显得尤为重要.

另一方面, a-Si:H 较低的载流子迁移率使其载流子横向传输能力较差, 在 HIT 电池制备过程中需要生长 ITO 到 a-Si:H/c-Si 异质结上起到输运载流子的作用<sup>[25]</sup>. 但是, 通常溅射法制备 ITO 由于 Ar 离子的轰击作用不可避免地会对衬底上的 a-Si:H 薄膜造成轰击损伤<sup>[26]</sup>, 最近也有人提出溅射等离子体辉光会打断 a-Si:H 薄膜内部的 Si—H 键造成所谓的“光学损伤”<sup>[24]</sup>, 不管是哪一种损伤, 导致的结果都是使得 a-Si:H 对 c-Si 钝化效果大幅下降, 体现在具体的技术指标上就是少子寿命大幅降低. 解决这一类问题常见的方法有二, 一是采用低损的 ITO 制备设备, 例如反应等离子沉积法 (RPD)<sup>[27]</sup>; 二是采用合适的退火工艺进行修复, 例如 Bénédicté Demaurex 等在 a-Si:H/c-Si/a-Si:H 异质结上进行沉积 ITO/刻蚀 ITO/退火的循环处理, 发现少子寿命在 ITO 沉积后大幅降低, 在退火后立即被修复<sup>[24]</sup>. 本文在溅射 ITO 到 a-Si:H/c-Si/a-Si:H 异质结上时, 发现退火后 ITO/a-Si:H/c-Si/a-Si:H 异质结的少子寿命不是纯粹的修复作用, 而是大幅提升 (从 1.7 ms 到 4 ms). 这一现象在已有文献中鲜

有报道, 因此我们对这一非常明显的退火增强作用展开了深入的研究. 在这里, 主要研究本征氢化非晶硅 (a-Si:H(i)) 的钝化效果, 仅构架 a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) 异质结构, 不涉及掺杂非晶硅, 因为含掺杂非晶硅的异质结由于界面势垒会诱发费米能级移动从而降低 Si-H 键能导致薄膜性能衰退<sup>[24]</sup> 将掩盖本文对一些相关问题的研究.

## 2 实 验

电阻率为 1—5 Ω·cm n 型 (100) 双面抛光 FZ 硅片被浸入浓度为 5% 氢氟酸溶液 (HF) 5 min, 然后迅速放入真空度 10<sup>-5</sup> Pa 的等离子化学气相沉积 (PECVD) 真空腔室中, 先沉积第一面 a-Si:H(i), 完毕后取出翻片, 进行第二面 a-Si:H(i) 的沉积. PECVD 设备采用 Cluster 多腔室集成装置, 包括物理气相沉积 (PVD), 可在不暴露大气环境的情况下实现多层膜沉积. 在双面 a-Si:H(i) 制备完成后, 通过转移腔室进入 PVD 真空室, 进行 ITO 薄膜的沉积. a-Si:H(i) 和 ITO 薄膜的制备工艺参数见表 1. 为探究 ITO 和表面反应层对异质结少子寿命的影响, 采用浓度为 5% HF 去除 ITO 和表面反应层. 真空退火在样品制备腔室中完成, 常规退火采用板式炉, 在空气中 200 °C 退火 30 min (本文中如无特别说明, 退火均指这一条件).

表 1 薄膜的沉积参数

Table 1. Deposition conditions for the studied films.

薄膜	频率/MHz	功率/W	电极间距/mm	压强/Pa	温度/°C	SiH <sub>4</sub> /sccm	H <sub>2</sub> /sccm	Ar+0.5% O <sub>2</sub> */sccm
a-Si:H(i)	13.56	4	19	160	150—225	5	23	
ITO	13.56	80	50	0.4	150			10

\* Ar 和 O<sub>2</sub> 混合气, 其中 O<sub>2</sub> 占 0.5%.

异质结钝化效果的表征依据有效少子寿命这一指标, 有效少子寿命是硅材料体少子寿命和表面少子寿命的综合表征, 如下:

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

其中,  $\tau_{\text{eff}}$  为有效少子寿命,  $\tau_{\text{bulk}}$  为体少子寿命,  $\tau_{\text{surf}}$  为表面少子寿命<sup>[28]</sup>. 有效少子寿命 (下文简称少子寿命) 采用 Sinton WCT-120 测量系统中的瞬态光电压衰减法 (TPCD) 来测得, TPCD 适合测试高少子寿命 (不得低于 100 μs), 本文中样品全部满

足这一条件. 它的基本原理为: 将一个短脉冲光照射到硅片上, 使其产生过剩载流子, 在脉冲消失的瞬间, 通过测试样品电导率随时间的衰减来获得过剩载流子浓度随时间的变化  $d\Delta n/dt$ , 同时测得过剩载流子浓度  $\Delta n$ , 最后得到过剩载流子的少子寿命  $\tau = -\Delta n/(d\Delta n/dt)$ . 少子寿命与载流子浓度有密切的关系, 本文中取载流子浓度为 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> 时对应的少子寿命.

采用傅里叶红外吸收谱 (FTIR) 测量样品的

吸收曲线, 通过拟合计算材料的结构因子来研究氢化非晶硅退火前后的材料特性变化, 它的基本依据是红外吸收谱中低频伸展模 (LSM, 位于 1980—2100  $\text{cm}^{-1}$ ) 和 高频伸展模 (HSM, 位于 2070—2100  $\text{cm}^{-1}$ ) 分别对应着 a-Si:H 材料内部 Si—H 单键键合和 Si—H<sub>n</sub> 多键键合模式. Si—H 键合模式代表非晶硅网络是致密的, 而 Si—H<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) 模式代表者非晶硅网络存在空洞和缺陷 [24], 结构因子是对这一问题的量化描述, 它被定义为高频伸展模吸收峰强度占总吸收强度的比例 [29] 为

$$R = \frac{I_{\text{HSM}}}{I_{\text{HSM}} + I_{\text{LSM}}}, \quad (2)$$

其中,  $I_{\text{HSM}}$  是高频伸展模吸收峰的积分面积,  $I_{\text{LSM}}$  是低频伸展模吸收峰的积分面积.

### 3 结果与讨论

图 1 给出了少子寿命与注入载流子浓度的关系. 采用 175 °C 沉积温度制备 a-Si:H(i) 薄膜, 构架了 a-Si:H(i)(40 nm)/c-Si/a-Si:H(i)(40 nm) 异质结, 测得异质结少子寿命为 1.7 ms, 显示出优良的表面钝化效果, 如图 1 (a) 所示. 最初, 我们为了研究 ITO 溅射对衬底造成的损伤问题, 直接沉积 ITO 在 a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) 上, 测试 ITO/a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) 的少子寿命, 发现少子寿命从 1.7 ms 下降为 1.31 ms, 这种衰减现象与文献报道一致 [30]. 通常, 退火可以修复这一损伤使得少子寿命恢复, 因此我们对 ITO/a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) 进行退火处理 (空气中 200 °C, 30 min), 但

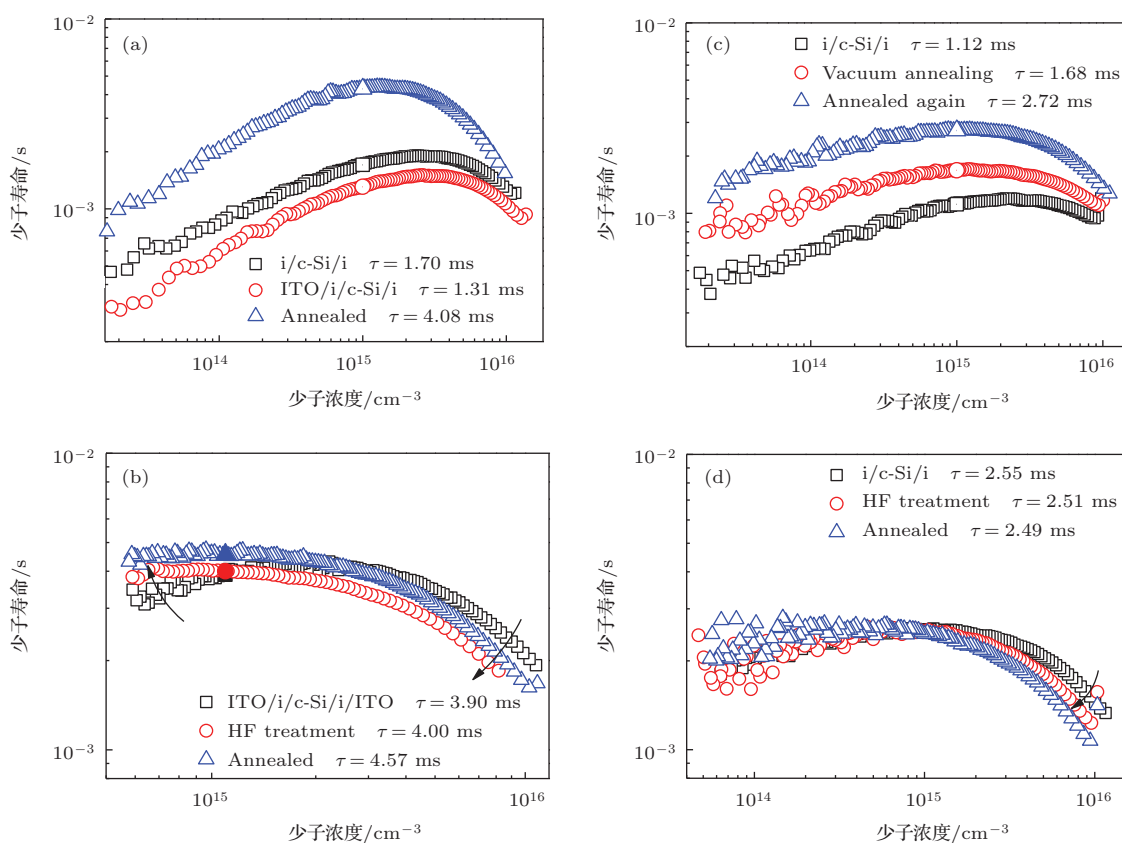


图 1 (网刊彩色) (a) 1# a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) 异质结原位生长 (□)、单面生长 ITO 后 (○) 以及退火后 (△); (b) 双面沉积 ITO (□), HF 去除 ITO 后 (○) 以及再次退火后 (△); (c) 2# a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) 异质结原位生长 (□)、真空退火后 (○) 以及退火后 (△); (d) 异质结 13 h 后测量 (□), HF 去除表面反应层后 (○) 以及再次退火后 (△) 的少子寿命与注入载流子浓度的关系曲线. 异质结 1# 与 2# 来源于同一制备工艺的不同批次. 为简化, 图中将 a-Si:H(i) 简称为 “i”

Fig. 1. (color online) The effective minority carrier lifetime as a function of excess minority carrier density for (a) 1# a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) heterojunction as-deposited (square), with single side ITO (circle), and annealed (triangle); (b) with double side ITO (square), removed ITO by HF (circle) and annealed again (triangle); (c) 2# a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) heterojunction as-deposited (square), after vacuum annealing (circle) and annealed (triangle); (d) measured again after 13 h (square), removed surface reaction layer by HF (circle) and annealed again (triangle). Note that 1# and 2# heterojunction come from different batch with the same process.

是我们看到的少子寿命变化不是简单地恢复,而是大幅提升,从1.7 ms增长到4.08 ms,如图1(a).这种退火使得少子寿命大幅提升的现象及其原因研究还未见详细的文献报道.因此,本文对这一问题展开了深入的研究,我们认为这可能是三个方面的原因导致的.首先,ITO的影响.据报道,由于ITO和a-Si:H之间电负性的差异会形成界面场效应,从而影响钝化效果.为了考察这一点,我们制备了ITO/a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)/ITO异质结,并对其进行同样的退火处理,初步获得少子寿命3.9 ms,然后用HF去除两面的ITO,观察有无ITO少子寿命的变化.从图1(b)可以看到,退火后少子寿命为4.0 ms,几乎不变,这就表明这种退火导致的少子寿命大幅增加的现象不是由于ITO造成的.对去除ITO后的a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)异质结再次进行退火,发现少子寿命又有一定的提升,从4 ms到4.57 ms,这可能是由于HF处理后表面状态发生变化进而被退火增强,也可能是因为退火引起的其他方面影响导致少子寿命增强,结合图1(d)我们可以知道原因不是前者,后面我们将会给出更加清晰的唯象解释.不得不提的是,图1(b)中尽管HF去除ITO前后注入浓度为 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 对应的少子寿命没有明显的变化,但是少子寿命曲线并没有完全重复,而是在HF处理后低注入范围略有增加,高注入范围呈下降趋势.这是因为HF表面处理的影响,据报道,HF表面处理会使得Si表面出现Si—H键<sup>[31]</sup>,另外,a-Si:H/c-Si异质结中表面钝化激活能为0.6—0.8 eV,如此低的激活能情况下,HF处理产生的表面H会使得近表面H化学上重新排列<sup>[32]</sup>,进而增强表面场钝化,使得少子寿命曲线低注入范围少子寿命增加,而在高注入范围,优良的表面场钝化使得衬底内部载流子浓度增加从而增加了俄歇复合使得少子寿命降低.或许我们也可以说这是因为ITO/a-Si:H界面场效应的影响,不一定是HF的作用,那么如图1(d)没有ITO,仅a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)异质结在HF处理后也存在同样的规律,清晰地证实了HF的作用.

其次,退火增强效应可能的原因为退火过程中样品表面与退火气氛发生化学反应在材料表面形成表面化学反应层,例如表面氧化硅,进而减少了表面缺陷密度改善钝化效果.为了考察这一观点,我们对另一个a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)异质结进行200 °C, 30 min真空退火,如图1(c)所示,可以看

到,真空退火后少子寿命仍在增强,从1.12 ms到1.68 ms,表明至少不单是表面反应层的影响.从真空腔室中取出,再退火,发现少子寿命再次增加,从1.68 ms增加到2.72 ms,这与图1(b)中所示二次退火增加现象类似.为了进一步确认不是表面反应层的作用,我们采用HF去除表面反应层,如图1(d)所示(注:图1(d)测试是在图1(c)测试完毕后样品放置13 h后进行的,因此少子寿命略有降低,从2.72 ms下降到2.55 ms).图中可见,HF处理前后少子寿命几乎不变,表明少子寿命增强现象与退火可能导致的表面反应层无关.我们还发现,图1(d)样品经第三次退火后少子寿命趋于饱和,这一原因将在下面的实验结果中给出答案.

综合以上分析,可知我们观察到的退火后少子寿命大幅增加现象不是因为ITO的作用,也不是因为退火导致表面反应层的影响,与溅射损伤、HF表面处理均无明显关系.为了进一步研究这个问题,我们提出第三个可能的原因:退火使得a-Si:H(i)材料本身得到优化,进而改善钝化效果,但是这一材料的优化与材料生长温度有关.Wolf与Kondo报道了180 °C生长260 °C退火可以使得少子寿命超过1 ms,而高于205 °C生长温度,退火后少子寿命就没有任何改善<sup>[21]</sup>.我们在结果与讨论部分开头就声明图1中采用a-Si:H(i)材料生长温度是175 °C,而退火温度是200 °C,即“低温长高温退”(相对而言)的方式.我们认为这一方式的应用是上述少子寿命大幅增强现象的原因.为了验证这一点,图2(a)给出了不同生长温度退火前后少子寿命曲线,从图中可以看出,生长温度为175 °C的样品少子寿命最高,退火增强效应最明显.150 °C生长的样品少子寿命次之,退火增强效应明显.而当生长温度为200 °C, 225 °C时,不再发生少子寿命的退火增强现象.

这一结果非常直观地证明前述退火使得少子寿命大幅提升的现象根源在于a-Si:H(i)材料的生长温度与异质结的退火温度‘恰如其分’地结合.为了更充分地证明这一点,将图2(a)中样品进行多次退火,绘制出少子寿命与累计退火时间的关系曲线,如图2(b),从图中可见,175 °C生长的异质结,随着退火时间的延长,少子寿命增幅最大,150 °C次之,大于200 °C几乎不变.从图2(b)还可以看出,随着退火时间延长,175 °C生长的样品少子寿命趋于饱和的时间要慢,如图中曲线拐点右移,也

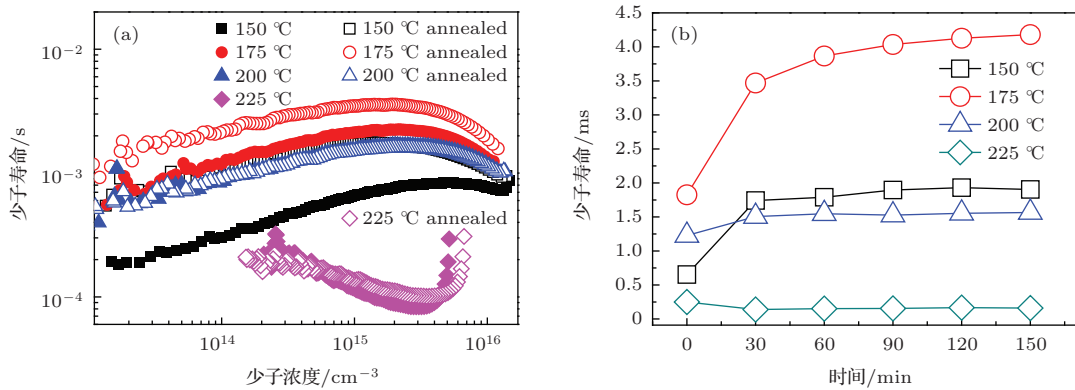


图2 (网刊彩色) 不同生长温度制备的 a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) 异质结 (a) 退火前后的少数子寿命曲线; (b) 随着累计退火时间延长少数子寿命的变化曲线

Fig. 2. (color online) The effective minority carrier lifetime as a function of (a) excess minority carrier density (b) accumulative annealing time for a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i) heterojunction deposited at different temperatures.

就是说, 175 °C 生长的样品需要更多次的退火才能彻底完成我们前面观察到的“退火增强效应”. 这一清晰的实验结果很好地解释了上述图 1 (d) 所示的多次退火少数子寿命趋于饱和的现象.

可以确定, 退火改变了 a-Si:H(i) 材料本身, 对不同的生长温度可能产生不同的影响, 为了更深层次地研究上述现象的本质原因, 我们制备了不同生长温度的单边异质结 a-Si:H(i)(150 nm)/c-Si 进行

傅里叶红外吸收谱的测试. 图 3 给出原位生长、30 min 退火和累计 150 min 退火样品的红外吸收谱线以及结构因子的计算结果. 从图中可以看到, 175 °C 生长的 a-Si:H(i)/c-Si 异质结红外吸收谱线较为平滑, LSM 峰形细锐, 表明相对较好的 a-Si:H(i) 网络架构, 退火后 LSM 峰增强, HSM 峰下降, 表明 H 向 Si—H 单键转移.

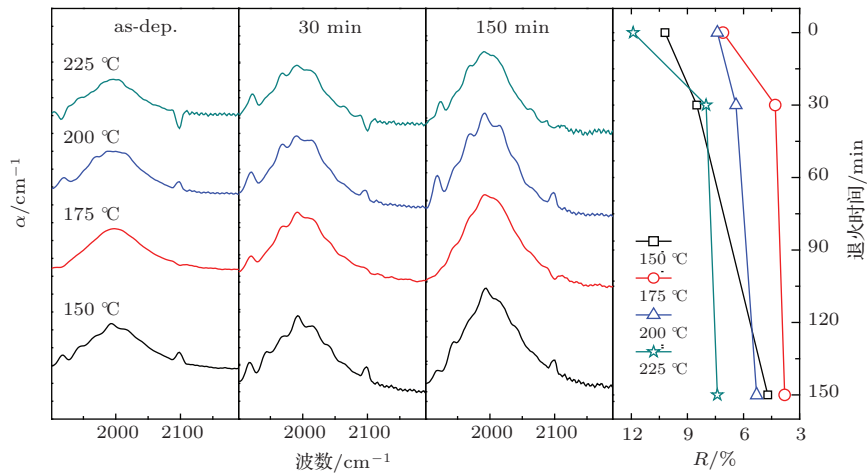


图3 (网刊彩色) 不同生长温度制备的 a-Si:H/c-Si 异质结原位生长、30 min 退火和累计 150 min 退火后样品的红外吸收谱线以及结构因子的变化

Fig. 3. (color online) Fourier transform infrared spectroscopy and microstructures of as-deposited, 30 min annealed and accumulative 150 min annealed a-Si:H/c-Si heterojunction fabricated at different temperatures.

大于 200 °C 制备的 a-Si:H(i) 异质结谱线形状较差, HSM 峰凸显, 结合结构因子的计算结果我们知道此时 Si-H<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) 比例增加. 有文献报道, 退火可以改变 a-Si:H(i) 材料的键合情况和网络结构, 使得 a-Si:H(i)/c-Si 中的 H 向 Si—H 单键转

移<sup>[33]</sup>, 上述结果与文献报道一致. 另外, 据报道, 由于陷阱态和界面势垒的存在, 非晶硅这一无序系统的应力释放是由 H 脱离陷阱位实现的, 退火导致的少数子寿命增强效应正是由于 a-Si:H(i) 材料本身的应力释放造成的<sup>[21]</sup>, 我们已经知道这一过程

伴随着H向Si—H转移. 图3中的结构因子曲线是对这一规律的定量描述, 从图中可见, 175 °C生长的异质结具有最小的结构因子, 退火后结构因子迅速下降, 最后随着退火时间的延续趋于饱和. 还有, 退火导致的结构因子下降幅度, 175 °C最大, 150 °C次之, 200 °C变缓, 这与图2(b)中少子寿命变化规律一致, 表明退火导致a-Si:H的低结构因子是退火增强效应的根本原因. 仔细对比发现, 结果因子曲线与少子寿命曲线也不是完全一致, 例如225 °C生长温度结构因子退火后降幅较大, 150 °C在150 min退火后相比30 min退火降幅较大, 这都和少子寿命的变化不一致. 这可能是由于误差导致的, 一方面是样品制备的非绝对重复, 另一方面是红外吸收谱线拟合的数学误差. 低结构因子表明材料在微观上致密、缺陷态密度小, 从我们的分析可推断, 退火降低了缺陷态密度. Schulze等提出这是因为a-Si:H(i)中H键合情况和a-Si网格无序性发生了变化导致的<sup>[34]</sup>. 但是Wolf认为钝化质量更依赖于Si—Si键而不是Si—H键, 因为Si—Si断开会分成两个悬键, 进而拉动近邻原子与其键合<sup>[24]</sup>, 这就需要材料中具有足够的H含量以满足这种“内需”. 低的生长温度可以增加SiH<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ )/Si-H比例, 为这种“内需”提供“原料(H)”, 如上述数据显示150 °C生长的异质结也显示出明显的少子寿命增强效应和a-Si:H(i)材料的结构优化. 那么综合以上, 可以推断最佳的钝化效果应该是这些微观因素竞争作用的结果, 包括H含量、H键合情况以及Si原子无序性程度等, 它们的平衡决定了钝化的本质原因. 我们前文得到的“低温长高温后退火”正是通过材料的生长温度和退火温度的优化匹配来控制上述微观因素的最佳平衡点.

## 4 结 论

研究了a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)异质结退火后少子寿命大幅提升的原因, 发现后退火的这一增强效果与ITO的作用和表面反应层的影响无关, 而是与a-Si:H(i)材料本身的性能优化有关. 从工艺上确立了“低温长高温退”的方式可以获得优良的钝化效果(少子寿命>4 ms), 发现退火增强效应的原因是a-Si:H(i)材料的生长温度与异质结的退火温度恰当地结合. 异质结a-Si:H(i)/c-Si的FTIR谱线研究表明, 低结构因子是高少子寿命的根源, 进一步

分析, 退火增强效应工艺上的原因是“低温长高温退”, 其深层次的本质是通过材料的生长温度和退火温度的优化匹配来控制包括H含量、H键合情况以及Si原子无序性程度等在内的微观因素哪一个起主导作用的竞争性平衡, 对这一平衡点的最佳控制是少子寿命大幅提升的本质原因.

## 参考文献

- [1] Martn I, Vetter M, Orpella A, Puigdollers J, Cuevas A, Alcubilla R 2001 *App. Phys. Lett.* **79** 2199
- [2] Garín M, Rau U, Brendle W, Martín I, Alcubilla R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 093711
- [3] Chowdhury Z R, Kherani N P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 263902
- [4] Frank F, Martin B, Christian R, Martin H, Glunz S W 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120** 270
- [5] Vernhes R, Zabeida O, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 063308
- [6] Qiu H B, Li H Q, Liu B W, Zhang X, Shen Z N 2014 *Chin. Phys. B* **23** 027301
- [7] Zhu X H, Chen G H, Yin S Y, Rong Y D, Zhang W L, Hu Y H 2005 *Chin. Phys. Soc.* **14** 0834
- [8] Sangho K, Vinh A D, Chonghoon S, Jaehyun C, Youngseok L, Nagarajan B, Shihyun A, Youngkuk K, Junsin Y 2012 *Thin Solid Films* **521** 45
- [9] Hoex B, Schmidt J J, Pohl P, Van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 044903
- [10] Bordihn S, Mertens V, Engelhart P, Kersten F, Mandoc M M, Muller J W, Kessel W M M 2012 *ECS J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1** 320
- [11] Töfflinger J A, Laades A, Korte L, Leendertz C, Montañez L M, Sturzebecher U, Sperlich H P, Rech B 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **135** 49
- [12] Dingemans G, Terlinden N M, Pierreux D, Profijt H B, Sanden M C M, Kessels W M M 2011 *Electrochem. Solid-State Lett.* **14** H1
- [13] Lei Q S, Wu Z M, Geng X H, Zhao Y, Sun J, Xi J P 2006 *Chin. Phys. Soc.* **15** 3033-06
- [14] Geissbuhler J, Wolf S D, Demaurex B, Seif J P, Alexander D T L, Barraud L, Ballif C 2013 *App. Phys. Lett.* **102** 231604
- [15] Keiichiro M, Masato S, Taiki H, Daisuke F, Motohide K, Naoki Y, Tsutomu Y, Yoshinari I, Takahiro M, Naoteru M, Tsutomu Y, Tsuyoshi T, Mikio T, Eiji M, Shingo O 2014 *IEEE J. Photovolt.* **4** 1433
- [16] Xue Y, Gao C J, Gu J H, Feng Y Y, Yang S E, Lu J X, Huang Q, Feng Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197301 (in Chinese) [薛源, 郜超军, 谷锦华, 冯亚阳, 杨仕娥, 卢景霄, 黄强, 冯志强 2013 物理学报 **62** 197301]
- [17] Zhao Z Y, Zhang X D, Wang F Y, Jiang Y J, Du J, Gao H B, Zhao Y, Liu C C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 136802 (in Chinese) [赵振越, 张晓丹, 王奉友, 姜元建, 杜建, 高海波, 赵颖, 刘彩池 2014 物理学报 **63** 136802]

- [18] Zhu X H, Chen G H, Zhang W L, Ding Y, Ma Z J, Hu Y H, He B, Rong Y D 2005 *Chin. Phys. Soc.* **14** 2348
- [19] Stefaan D W, Antoine D, Zachary C H, Christophe B 2012 *Green* **2** 7
- [20] Takeshi K, Takeshi Y 2004 *Solar Energy Mater. Solar Cells.* **81** 119
- [21] Stefaan D W, Michio K 2007 *App. Phy. Lett.* **90** 042111
- [22] Aaasha A, Kazi I, Ammar N 2013 *Sol. Energy* **98** 236
- [23] Miroslav M, Michal N, Jaroslav K, Marina F, Cosimo G, Giovanni M, Luca V, Salvatore L 2014 *Mat. Sci. Eng. B* **189** 1
- [24] Bénédicte D, Stefaan D W, Antoine D, Zachary C H, Christophe B 2012 *App. Phy. Lett.* **101** 171604
- [25] Oh W K, Hussain S Q, Lee Y J, Lee Y, Ahn S, Yi J 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 3032
- [26] Shirakata S, Sakemi T, Awai K, Yamamoto T 2006 *Superlattices Microstruct.* **39** 218
- [27] Kakeno T, Sakai K, Komaki H, Yoshino K, Sakemi H, Awai K, Yamamoto T, Ikari T 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **118** 70
- [28] Thomas M, Stefan S, Maximilian S, Wolfgang R F 2008 *App. Phy. Lett.* **92** 033504
- [29] Riither R, Livingstone J 1994 *Thin Solid Films* **251** 30
- [30] Zhang D, Tavakoliyaraki A, Wu Y, van Swaaij R A C M, Zeman M 2011 *Energy Procedia* **8** 207
- [31] Yablonovitch E, Allara D L, Chang C C, Gmitter T, Bright T B 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 249
- [32] Jonathon M, Daniel M, Andres C 2009 *App. Phy. Lett.* **94** 162102
- [33] Stefaan D W, Sara O, Christophe B 2008 *App. Phy. Lett.* **93** 032101
- [34] Schulze T F, Beushausen H N, Leendertz C, Dobrich A, Rech B, Korte L 2010 *App. Phy. Lett.* **96** 252102



# Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon\*

Chen Jian-Hui<sup>1)</sup> Yang Jing<sup>1)</sup> Shen Yan-Jiao<sup>1)</sup> Li Feng<sup>2)</sup> Chen Jing-Wei<sup>1)</sup> Liu Hai-Xu<sup>1)</sup>  
 Xu Ying<sup>1)†</sup> Mai Yao-Hua<sup>1)‡</sup>

1) (Hebei Key Lab of Optic-electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

2) (State Key Laboratory of Photovoltaic Materials & Technology, Yingli Group Co., Ltd., Baoding 071051, China)

( Received 9 April 2015; revised manuscript received 3 June 2015 )

## Abstract

The excellent surface passivation scheme for suppression of surface recombination is a basic prerequisite to obtain high efficiency solar cells. Particularly, the HIT (heterojunction with intrinsic thin-layer) solar cell, which possesses an abrupt discontinuity of the crystal network at an interface between the crystalline silicon (c-Si) surface and the hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin film, usually causes a large density of defects in the bandgap due to a high density of dangling bonds, so it is very important for high energy conversion efficiency to obtain millisecond (ms) range of minority carrier lifetime (i. e.  $>2$  ms). The a-Si:H, due to its excellent passivation properties obtained at low deposition temperatures and also mature processing, is still the best candidate materials for silicon HIT solar cell. Deposition of a transparent conductive oxide (TCO), such as indium tin oxide (ITO), has to be used to improve the carrier transport, since the lateral conductivity of a-Si:H is very poor. Usually, ITO is deposited by magnetron sputtering, but damage of a-Si:H layers by sputtering-induced ion bombardment inevitably occurs, thus triggering the serious degradation of the minority carrier lifetime, i. e., a loss in wafer passivation. Fortunately, this damage can be often recovered by some post-annealing. In this paper, however, the situation is different, and it is found that the minority carrier lifetime of ITO/a-Si:H/c-Si/a-Si:H heterojunction has been drastically enhanced by post-annealing after sputtering ITO on a-Si:H/c-Si/a-Si:H heterojunction (from 1.7 ms to 4.0 ms), not just recovering. It is very important to investigate how post-annealing enhances the lifetime and its physics nature. Combining the two experimental ways of HF treatment and vacuum annealing, three possible reasons for this enhancement effect (the field effect at the ITO/a-Si:H interface, the surface reaction-layer resulting from annealing in air, and the optimization of a-Si:H material itself) have been studied, suggesting this is irrelevant to the first two. The influence of post-annealing on a-Si:H/c-Si/a-Si:H heterojunction deposited at different temperatures has also been investigated. It is found that the remarkable enhancement effect of post-annealing is for low growth temperature ( $<175$  °C) and not for high growth temperature ( $>200$  °C), with the confirmation of an effective way for high quality passivation using “growth at low temperature and then annealed at high temperature”. Moreover, the configuration of a-Si:H at different growth temperatures between afore and after annealing has been discussed by an application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. It is shown that the large increase of the lifetime of the heterojunction after annealing results from the improvement of microstructure of a-Si:H itself, which is essentially a competitive balance of the dominant role of some micro-factors, including hydrogen content, hydrogen bonding and network disorder in amorphous silicon film determined by the optimized matching between the growth temperature of a-Si:H materials and the annealing temperature of the heterojunction. An optimum control for this balance point is the essential cause of lifetime enhancement.

**Keywords:** amorphous silicon, passivation, annealing, minority carrier lifetime

**PACS:** 88.40.H-, 78.55.Qr, 81.40.Ef, 84.60.Jt

**DOI:** 10.7498/aps.64.198801

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. E2015201203, E2014201063).

† Corresponding author. E-mail: [yaohuamai@163.com](mailto:yaohuamai@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [xuying@hbu.edu.cn](mailto:xuying@hbu.edu.cn)