# 衬底温度对氢化非晶氧化硅(i-a-SiO<sub>x</sub>:H) 钝化性能的影响研究

何 玉 平<sup>\*</sup> (南昌工程学院理学院 南昌 330099)

## Effect of Substrate Temperature on Passivation Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide (i-a-SiO<sub>x</sub>:H)

HE Yuping<sup>\*</sup>

(School of Science, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China)

**Abstract** Intrinsic hydrogenated amorphous silicon oxide (i-a-SiO<sub>x</sub>:H) is one of the important passivation materials in a-Si: H/c-Si heterojunction solar cells. In this paper, the passivation properties of i-a-SiO<sub>x</sub>:H deposited on the surface of n-Cz-Si at different substrate temperatures were studied by PECVD. The minority carrier lifetime of silicon wafers was measured by microwave photo-conductivity (MW-PCD) and radio frequency photo-conductivity (RF-PCD). The crystal form of the deposited films was examined by spectroscopic ellipsometry. The results show that: (1) the ellipsometer results show that the deposited films are amorphous; (2) MW-PCD and RF-PCD tests show that the minority carrier lifetime of the silicon wafer is very low after i-a-SiO<sub>x</sub>:H deposited on both sides of n-Cz-Si at room temperature. With the increase of deposition substrate temperature, the minority carrier lifetime of the silicon wafer is optimal at 200°C~ 220°C.

**Keywords** Substrate temperature, Minority carrier lifetime, i-a-SiO<sub>x</sub>:H, Passivation performance, Ellipsometer

摘要 本征氢化非晶氧化硅(i-a-SiO<sub>x</sub>:H)是 a-Si:H/c-Si 异质结太阳电池中重要的钝化材料之一。本文采用 PECVD 法研 究不同沉积衬底温度下 n-Cz-Si 表面沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 的钝化性能,采用微波光电导 (MW-PCD) 和射频光电导 (RF-PCD) 两种方 法测试硅片少子寿命,光谱型椭偏仪检验沉积薄膜的晶型。结果表明: (1)椭偏仪结果显示实验所沉积薄膜为所需非晶型; (2)MW-PCD 与 RF-PCD 法测试均显示, n-Cz-Si 双面室温(25℃)沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 后硅片少子寿命很低,随沉积衬底温度升高 硅片少子寿命先增加后减少, 25℃ 少子寿命最低, 200℃~220℃(不同位置略有差别)少子寿命最高、钝化效果最优。

**关键词** 衬底温度 少子寿命 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 钝化性能 椭偏仪 中图分类号: O484 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202209002

本征非晶硅钝化薄膜能很好的钝化晶硅表面<sup>[1-2]</sup>,松下公司利用在晶体硅与掺杂层之间插入一层本征氢化非晶硅(i-a-Si:H)制作的HIT太阳电池(Heterojunction with intrinsic thin layer)获得了良好的转换效率<sup>[3-4]</sup>,该公司网站报道插入 i-a-Si:H 是太阳电池高转换效率三大核心技术之一<sup>[5]</sup>。i-a-Si:H 的沉积方式主要有 PECVD(等离子体增强化学气相沉积)和 HWCVD(热丝化学气相沉积),相比较于

HWCVD, PECVD 由于是利用辉光放电等离子体使 得组成薄膜气态物质发生化学反应, 从而得到薄膜 材料的一种沉积技术, 通过反应气体放电沉积薄 膜, 很好的利用了非平衡等离子体的反应特点<sup>[6]</sup>, 因而应用更为广泛与成熟, Stree R A 等<sup>[7]</sup>研究了 PECVD 法沉积 i-a-Si:H 薄膜的工艺及有关钝化机 理。随着钝化材料研究的深入, 人们发现除了本征 氢化非晶硅(i-a-Si:H), 本征氢化非晶氧化硅(i-a-

基金项目:江西省教育厅科学技术项目(GJJ211925)

<sup>\*</sup>联系人: Tel: (0791)88125084; E-mail: nithyp@126.com

362

SiO<sub>x</sub>:H)也能较好的钝化硅片表面, a-Si:H/c-Si 中插 入 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 有利于提高太阳电池效率, 而且 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 具有 PECVD 技术低温沉积、带隙较宽致蓝 光区吸收减小、工艺窗口较大方便制备等优点<sup>[6,8-10]</sup>, 钝化后的硅片少子寿命可达 14.2 ms, 但工艺与所使 用制备仪器紧密相关, 为在本实验室探索较高转换 效率的 a-Si:H/c-Si 异质结太阳电池, 本文在前期研 究基础上, 研究 PECVD 法制备 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 薄膜钝化 性能随沉积衬底温度的影响, 采用微波光电导 (MW-PCD) 和射频光电导 (RF-PCD) 两种方法测试硅片 少子寿命, 光谱型椭偏仪检验薄膜样品的晶型。

#### 1 实验

本实验衬底材料为 n 型直拉单晶硅片(n-Cz-Si), 晶向为(100), 厚约 180  $\mu$ m, 大小是 40 mm×40 mm; 硅片经激光切割机切割后, 经 RCA 清洗法清洗<sup>[11-12]</sup>, 沉积设备为国产北京创世威科技有限公司 生产的 HW-PECVD-1E 型设备; 采用射频光电导(R F-PCE, 仪器型号 WCT-120)与微波光电导(MW-PCD,仪器型号 WT-2000PV)测试硅片少子寿命, RF-PCD 测试结果能直接反应钝化效果, MW-PCD 测试结果的体现硅片整体钝化性能是否均匀, 椭偏仪为匈牙利 Semilab 公司生产的 GES5-E。除衬底温度外, 气体其他工艺参数如下<sup>[13]</sup>: 功率 12 W, 气压 22 Pa, 流量比 SiH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=3:15:0.6 mL/min, 沉积时间 10 min, 衬底温度分别取值 25℃(室温)、100℃、180℃、200℃、220℃、250℃。

#### 2 结果与分析

图 1 为 WCT-120 法测出的室温(25℃)沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 后硅片少子寿命结果,本次实验共有 6 个硅 片,图 1(a)是所有样品少子寿命随注入浓度 的结果 (MW-PCD 测试法),图 1(b)为注入浓度 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> 硅片的少子寿命。

图 1 可知, 不加热 n-Cz-Si 表面沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 作为钝化材料对硅片钝化效果不理想, 这应该是室 温(25℃)沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 不能较好的钝化硅片悬挂 键, 与 25℃ 沉积氢化非晶硅 i-a-Si:H 钝化性能不优 相似。从图 1(a)还可以显著得知, 少子寿命随注入 浓度增加减小明显, 这应该理解为硅片沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 后仍存在相当数量的空位和其他缺陷, 注入 浓度为 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> 时, 少子寿命在 1 ~ 2 μs 之间, 说 明室温沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 钝化 n-Cz-Si 效果不理想。



- 图1 n-Cz-Si 室温沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜后硅片少子寿命(MW-PCD 测试法)。(a) 少子寿命随注入浓度变化,(b) 注入 浓度 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>硅片少子寿命
- Fig. 1 Minority carrier lifetime of n-Cz-Si after deposition of ia-SiO<sub>x</sub>: H film at room temperature. (a) Minority carrier lifetime changes, (b) lifetime of silicon wa- with injection concentration fer with 1×10 <sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>

图 2 为椭偏仪测的室温条件下双面沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜后 n-Cz-Si 的介电常数实部与虚部。

图 2 中介电常数实部(ε<sub>1</sub>)与虚部(ε<sub>2</sub>)特征峰与 非晶硅介电常数特征峰吻合度高,说明沉积的薄膜 确属非晶相<sup>[14-15]</sup>。为获得较好钝化性能的 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜,研究沉积衬底温度对 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 钝化性能的影 响,继续不同衬底温度沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜实验,测的 少子寿命结果如图 3 所示,本批实验 3 个硅片。

图 3 为 1 号位置硅片不同衬底温度 n-Cz-Si 双 面沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜后的少子寿命结果, 少子寿命 测试结果表明 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 钝化性能与沉积衬底温度 关系密切, 温度为 100℃以下时硅片少子寿命少于 10 μs, 钝化效果不太理想, 这可理解为温度低对 SiH<sub>4</sub> 热分解不利, 难于钝化悬挂键, 文献 [16-17] 得 知, SiH<sub>4</sub> 热分解及反应过程, 会产生硅原子和氢原





aginary part

子,分解出来的和 H₂ 中的氢原子会让硅片中悬挂键 得到补偿,起到钝化硅片的作用。从图 3 还得知,硅 片少子寿命随衬底温度升高,出现先增大然后减少 的变化趋势,220℃时达最大为 747 µs (注入浓度 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>)。3 个硅片注入浓度均取为 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>, 少子寿命结果如图 4。3 个硅片少子寿命随沉积温 度变化趋势一致,最优温度在 200℃ ~ 220℃(不同 位置略有不同),说明本实验设备及气体沉积工艺 参数条件下,PECVD 法沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 衬底温度可 设置为 210℃,跟文献 [18] 研究结论基本一致。

图 5 为采用微波光电导(MW-PCD)测试法所 得1号位置硅片少子寿命扫描结果。颜色深黑表示 少子寿命高,红色表示少子寿命低,整块硅片少子 寿命并不均匀,温度越高越明显,这可理解为硅片 表面各处气流差异带来辉光放电不同,导致各处薄 膜厚度及成分有所差别。为研究 RF-PCD 法与 MW-PCD 法测试结果表征钝化性能异同,表1列出了



图3 不同衬底温度 a-SiO<sub>x</sub>:H 膜钝化后硅片少子寿命。(a) 不同注入浓度硅片少子寿命,(b) 注入浓度为 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>时少子寿命

Fig. 3 Minority carrier lifetime of silicon wafer after a-SiO<sub>x</sub>: H film passivation at different substrate temperatures.
(a)Lifetime of silicon wafers with, (b)lifetime of injection different injection concentration concentration 1×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>





Fig. 4 Lifetime of silicon wafer after passivation of i-a-SiO<sub>x</sub>: H films at different substrate temperatures



图5 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜钝化后硅片少子寿命

- Fig. 5 Minority carrier lifetime of silicon wafer after passivation of i-a-SiO<sub>x</sub>: H film
- 表1 MW-PCD 法测试硅片少子寿命主要特征值(单位:
- $$\mu s$$  ) Tab. 1 Main characteristic values of minority carrier lifetime of

silicon wafer tested by MW-PCD method  $(\mu s)$ 

温度/℃	最小	最大	平均值	RF-PCD
25	2	4	3	2
100	3	9	7	6
180	15	419	192	423
200	19	92	250	634
220	22	1886	316	747
250	41	655	285	487

图 5 主要特征值,并与 RF-PCD 法测试结果比较。 表 1 给出了 MW-PCD 法测的少子寿命主要特 征值,硅片各处少子寿命不均匀,此处以平均值说 明其钝化性能。从表 1 可知, MW-PCD 法和 RF-PCD 法测试结果均可看出,少子寿命随衬底温度升 高呈现先增加再减小的变化趋势,220℃为最大,但 二者的数据并不一样,说明它们的测试原理有所不 同, MW-PCD 是瞬态方法,所用仪器型号 Semilab WT 采用 200 ns 波长 904 nm 的脉冲激光注入从而 产生非平衡载流子,对硅片反射回来的微波功率随 时间变化情况记录光电导衰减;而 RF-PCD 是非接 触检测,仪器型号为 WCT-120 是通过硅片少子寿命 选择瞬态测试或者准瞬态测试。沉积薄膜均匀性 不够好,少子寿命分布不均匀,一般选取 RF-PCD 测 试结果更为可靠,二者测试结果差别明显<sup>[19]</sup>。图 6 为1号位置硅片椭偏测试结果,结果表明:测的介电 常数实部和虚部符合非晶硅特征峰,表明沉积的 i-a-SiOx:H 膜属非晶相,符合预期实验要求。



图6 不同衬底温度沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜硅片介电常数谱。 (a)实部,(b)虚部

Fig. 6 Dielectric constant of silicon wafer with i-a-SiO<sub>x</sub>: H films deposited at different temperatures. (a) Real part, (b) imaginary part

### 3 结论

实验采用 PCEVD 法在 n-Cz-Si 表面沉积不同 衬底下本征氢化非晶氧化硅(i-a-SiO<sub>x</sub>:H), i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜钝化性能与衬底温度关系密切, 室温沉积硅片钝 化效果不理想, 沉积 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 后硅片少子寿命随 衬底温度升高呈现先增加后减小, 钝化效果先优再 劣的变化趋势, 室温(25℃)少子寿命最低, 少子寿命 最高、钝化效果最优温度为 200℃ ~ 220℃(不同位 置略有差异), 说明衬底温度过高过低都对 i-a-SiO<sub>x</sub>:H 膜钝化性能不利。

#### 参考文献

- Pankove J I, Tarng M I. Amorphous silicon as a passivation for crystalline silicon[J]. Appl PhyS Lett, 1979, 34: 156–157
- [2] Weitzel I, Primig R, Kempter K. Preparation of glow discharge amorphous silicon for passivation layers[J]. Thin Solid Films, 1981, 75: 143–150
- [3] Tanaka M, Okamaoto S, Sadaji T, et al. Development of HIT solar cells with more than 21% conversion effiency and commercialization of highest performance HIT modules[J]. Proceedings of 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003; 955–958
- [4] Mishima T, Taguchi M, Sakata H, et al. Development status of high-efficiency HIT solar cell[J]. Sol. Energy Mater. Sol. cells, 2011, 95: 18–21
- [5] 松下背接触HIT太阳能电池推动效率创纪录达25.6%. http://www.pv-tech.cn/news/back\_contact\_hit\_solar\_ cell from panasonic pushes efficiency record to 25.6.
- [6] Shen Wenzhong, Li Zhengping. Physics and devices of silicon heterojunction solar cells[M]. Beijing: Science Press (沈文忠, 李正平. 硅基异质结太阳电池物理与器 件[M]. 北京: 科学出版社, 2014, 8.(in chinese))
- [7] Street R A. Hydrogenated amorphous silicon[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1991
- [8] Muller T, Schwertheim S, Fahrner W R. Crystalline silicon surface passivation by high-frequency plasma-enhanced chemical-vapor-deposited nanocomposite silicon suboxides for solar cell application[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107: 014504
- [9] Fujiwara H, Kaneko T, Kondo M. Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(13): 481
- [10] Muller T, Schwertheim S, Scherff M, et al. High quality passsivation for heterojunction solar cells by hydrogenated amorphous silicon suboxide films[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(3): 033504
- [11] Angermann H, Roeseler A, Rebien M, et al. Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si inter- faces[J]. Appl Surf Sci, 2004, 235: 322–329
- [12] Hattori T. Ultraclean surface processing of silicon wafers[M]. Springer, Berlin, 1998
- [13] He Yuping. Studies of passivation materials and device structure of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells[D].

Nanchang: Nanchang University, 2016 (何玉平. 非晶硅/ 晶体硅异质结太阳电池的钝化材料与器件结构研 究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.(in chinese))

- [14] MorralA F, CabarrocasP R. Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopicellipsometry and nuclear measurements[J]. Physical Review B, 2004, 69: 125307
- [15] Ouwens JD, Schrop R. Hydrogen microstructure in hydrogenated amorphous silicon[J]. Physical Review B, 1996, 54(24): 17759
- [16] Akihisa Matsuda, Madoka Takai, Tomonori Nishimoto, et al. Control of plasma chemistry for preparing highly stalilized amorphous silicon at high growth rate[J]. Solar Energy Materials& Solar Cells, 2003, 78: 3–26
- [17] He Yuping, Huang Haibin, Gong Hongyong, et al. Effect

of SiH and SiH<sub>2</sub> bonds in a-Si:H based coating on passivation of N-type Si wafer[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2015, 35(8): 970–974 (何玉平, 黄海宾, 龚洪勇, 等. a-Si: H基薄膜中SiH及SiH<sub>2</sub>键构成 对n型直拉单晶硅片钝化效果的影响研究[J]. 真空科学 与技术学报, 2015, 35(8): 970–974(in chinese))

- [18] A. B. Sproul. Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination of carrier decay in semiconductor[J]. J Appl Phys, 1994, 76: 2851– 2854
- [19] Gong Hongyong. A Study on the passivation layer in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells[D]. Nanchang: Nanchang University, 2014 (龚洪勇. 非晶硅/晶体硅异质结 太阳电池的界面钝化层研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014(in chinese))