

本征非晶硅薄膜钝化晶体表面特性的 DLTS 分析

龚敏刚^{1,2,3}, 黄海宾¹, 田罡煜¹, 高超¹, 孙喜莲¹, 邓新华^{2,3}, 袁吉仁², 周浪¹

¹南昌大学光伏研究院, 江西 南昌 330031;

²南昌大学理学院, 江西 南昌 330031;

³东南大学毫米波国家重点实验室, 江苏 南京 210096

摘要 以 SiH_4 和 H_2 作为气源, 采用热丝化学气相沉积法制备 a-Si:H 薄膜钝化 c-Si 表面, 采用准稳态光电导法和 I - V 法分析了工艺参数对钝化效果的影响, 采用 C - V 法和深能级瞬态谱法对钝化后硅片表面的缺陷态进行测试。实验结果表明, 在频率为 200 kHz 时, 表面复合速率为 54 cm/s 的硅片的表面缺陷态密度为 $1.02 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 固定电荷密度为 $6.12 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$; 本征 a-Si:H 对硅片表面的钝化效果是由该薄膜在硅片表面引入的氢对应的键终止以及由其引入的固定电荷形成的场钝化效应共同决定的; 本征 a-Si:H 钝化后硅片表面的深能级缺陷特征是电子陷阱, 激活能、俘获截面以及缺陷浓度分别为 -0.235 eV 、 $1.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 、 $4.07 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。

关键词 薄膜; 非晶硅钝化; 表面缺陷; DLTS; 激活能; 俘获截面

中图分类号 O474; O472 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.121603

DLTS Analysis of Characteristics of Crystal Surface Passivated by Intrinsic Amorphous Silicon

Gong Mingang^{1,2,3}, Huang Haibin¹, Tian Gangyu¹, Gao Chao¹,
Sun Xilian¹, Deng Xinhua^{2,3}, Yuan Jiren², Zhou Lang¹

¹Institute of Photovoltaics, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, China;

²School of Science, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, China;

³State Key Laboratory of Millimeter Waves, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China

Abstract Using SiH_4 and H_2 as sources, we use hot-wire chemical vapor deposition to prepare intrinsic amorphous silicon (a-Si:H) on c-Si wafers surface. Quasi-steady state photo conduction method and I - V method are used to analyze the influence of process parameters on the passivation effect. C - V method and deep level transient spectroscopy (DLTS) method are employed to test the defect state of the passivated silicon wafer surface. The experimental results show that, under the condition of 200 kHz, the surface defect density of the c-Si wafer with surface recombination velocity of 54 cm/s is $1.02 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the fixed charge density is $6.12 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. The passivation effect of a-Si:H on the surface of the silicon wafer is determined by the dangling bond on the surface of the thin film silicon saturated by hydrogen bond and the surface fixed charges forming the field passivation effect. The a-Si:H passivated deep-level defect on the surface of the wafer is characterized as electron trap. The active energy, capture cross section and defect concentration is 0.235 eV, $1.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, and $4.07 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, respectively.

收稿日期: 2017-06-06; 收到修改稿日期: 2017-07-03

基金项目: 江西省重点研发计划-技术引进与合作研究-重点项目(2016BBH80043)、国家自然科学基金(61306084, 61464007, 51561022, 11664025)、江苏省能量转换材料与技术重点实验室开放课题(NJ20160032)、毫米波国家重点实验室开放课题(K201606)、江西省自然科学基金(20161BAB201012)、江西省教育厅科学技术研究重点项目(GJJ150021)

作者简介: 龚敏刚(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事硅异质结太阳能电池方面的研究。E-mail: 871239039@qq.com

导师简介: 黄海宾(1982—), 男, 博士, 副教授, 主要从事光伏材料与器件、半导体薄膜材料、硅异质结太阳能电池方面的研究。E-mail: haibinhuang@ncu.edu.cn(通信联系人)

Key words thin films; amorphous silicon passivation; surface defect; DLTS; activation energy; capture cross section

OCIS codes 160.6000; 160.6030; 160.4760

1 引言

硅片表面钝化是获得高转换效率非晶硅/晶体硅异质结(a-Si:H/c-Si)太阳能电池的关键技术之一^[1],目前太阳能电池主要采用钝化的本征非晶硅基薄膜^[2]。对钝化层及硅片表面缺陷态认知的深入有利于材料钝化技术的进步和 a-Si:H/c-Si 太阳能电池性能的提高。现阶段对表面缺陷态的认知只限于钝化后硅片少数寿命的长短,以及由此推算得到的表面复合速率大小^[3]的硅片表面钝化效果表征方法,还不能清楚地解释钝化作用的本质,因为钝化薄膜的作用包括对表面悬挂键的减少^[3-4]和表面固定电荷的变化等^[5]多种机制,单纯少数寿命的表征还不足以解释钝化层材料或钝化技术对钝化效果影响的机理,从而限制了对钝化效果的提升。

本文以本征 a-Si:H 钝化膜/n 型晶体硅片为金属-绝缘体-半导体体系(MIS 结构)的基础构件,采用电容-电压(C-V)法计算表面缺陷态密度和固定电荷密度,在此基础上尝试采用深能级瞬态谱法(DLTS)对表面缺陷的激活能、俘获截面以及缺陷浓度等进行全面分析,以期对 a-Si:H 表面钝化效果有更深一步的认识,助力 a-Si:H/c-Si 太阳能电池性能的提升。

2 实验及测试分析原理

所用的样片均是在太阳能级 n 型直拉单晶硅片上制备的。硅片的晶向指数为(100),电阻率为 $1\sim 5\ \Omega\cdot\text{cm}$,厚度为 $180\ \mu\text{m}$ 。将硅片切割成表面尺寸为 $40\ \text{mm}\times 40\ \text{mm}$ 的方形薄片,采用 KOH 溶液双面刻蚀硅片至 $145\ \mu\text{m}$,然后采用 RCA 标准清洗法清洗,再利用 HF 溶液去除硅片表面的氧化层,之后采用氮气吹干,然后将硅片放入热丝化学气相沉积(CVD)腔室中单面沉积本征 a-Si:H 钝化层,钝化层厚度为 $100\ \text{nm}$ 。沉积完钝化层后将样品放入磁控溅射腔室中溅射厚度为 $2.0\ \mu\text{m}$ 的铝膜电极。硅片上有钝化层的一面采用掩模板遮挡,作为电极;硅片上无钝化层的一面采用铝膜全覆盖,作为电极。所得样品的结构示意图和有钝化层的硅片表面电极照片如图 1(a)和图 1(b)所示。

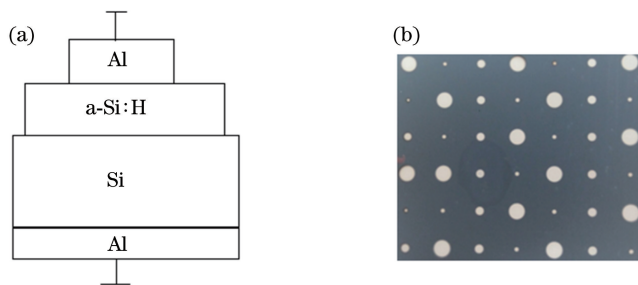


图 1 (a) Al/a-Si:H MIS 结构;(b)有钝化层的硅片表面电极照片

Fig. 1 (a) Schematic of Al/a-Si:H MIS structure; (b) photo of the electrode with passivation layer on wafer surface

所研究样品的区别在于热丝 CVD 法沉积钝化层时 SiH_4 和 H_2 的流量不一样。在 3 个样品中, SiH_4 和 H_2 的体积流量分别为 $4\ \text{mL}/\text{min}$ 和 $8\ \text{mL}/\text{min}$ 、 $6\ \text{mL}/\text{min}$ 和 $8\ \text{mL}/\text{min}$ 、 $8\ \text{mL}/\text{min}$ 和 $8\ \text{mL}/\text{min}$ 。对相同工艺双面钝化后硅片的少数寿命进行测试(Sinton WCT-120 测试)后可知,3 个样品的少数寿命分别为 21, 104, $134\ \mu\text{s}$ 。由此可推算出对应的表面复合速率分别为 $345, 70, 54\ \text{cm}/\text{s}$ 。

采用准稳态光电导法(Sinton WCT-120 型, Transient 模式)对有效少数寿命进行测试(取少数载流子注入浓度为 $1\times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ 时的数值),以获得载流子在硅片表面的复合速率。表面复合速率受少数寿命测量值、硅片厚度和少数体复合寿命的共同作用^[6]:

$$S = \left(\frac{1}{\tau_{\text{mea}}} - \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} \right) \times \frac{d}{2}, \quad (1)$$

式中 S 为表面复合速率, τ_{mea} 为少数寿命测量值, τ_{bulk} 为少数体复合寿命, d 为硅片厚度。从(1)式可知, τ_{mea} 越大, 硅片的表面钝化效果越好。

采用深能级瞬态谱仪对单面沉积薄膜后的硅片进行分析,分别得到沉积薄膜样品的电流-电压(I - V)特性、 C - V 特性和 DLTS 曲线。根据 I - V 特性曲线可得到硅片的反向漏电流(反向饱和电流)的大小;根据 C - V 特性曲线可得到不同频率下的电容和电导率。样品的表面缺陷态密度(D_{it})和固定电荷密度(Q_f)^[7]分别为

$$D_{it} = \frac{2}{qA} \cdot \frac{G_{m,\max}}{\omega} \sqrt{\left[\left(\frac{G_{m,\max}}{\omega C_{ox}}\right)^2 + \left(1 - \frac{C_m}{C_{ox}}\right)^2\right]}, \quad (2)$$

$$Q_f = \frac{C_{ox}(\phi_{ms} - V_{fb})}{A}, \quad (3)$$

式中 q 为电荷, A 为电容面积, $G_{m,\max}$ 为最大的电导, ω 为角频率, C_{ox} 为绝缘层电容, C_m 为最大电导对应的电容, ϕ_{ms} 为金属半导体的功函数, V_{fb} 为平带电压。采用阿伦尼乌斯公式^[8]分析 DLTS 测试所得的 DLTS 信号谱,可得到硅片的激活能(E_T)和俘获截面(σ_a)。阿伦尼乌斯公式为

$$\ln\left(\frac{T^2}{e}\right) = \ln\left(\frac{T^2}{\sigma_a v_T N_c}\right) + \frac{E_T}{kT}, \quad (4)$$

式中 T 为热力学温度, e 为元电荷, k 为波尔兹曼常数, v_T 为电子或空穴的热运动速率, N_c 为传导带或价带的态密度。从(2)、(3)式可以得到: C_{ox} 越大, Q_f 的值越大, D_{it} 的值就越小。 E_T 由 $\ln(T^2/e)-1/(kT)$ 的斜率决定, σ_a 由 $\ln(T^2/e)-1/(kT)$ 在 y 轴上的截距决定。

3 结果与分析

3.1 硅片样品的 I - V 特性

在无光照常温下,不同表面复合速率 Al/a-Si:H/Si MIS 结构的 I - V 特性曲线如图2所示。从图2可以看出:反向饱和电流的变化趋势与表面复合速率 S 的变化趋势一致,并随着表面复合速率的减小而减小,这是因为表面复合导致复合电流减小,进而使得复合速率减小^[9]。

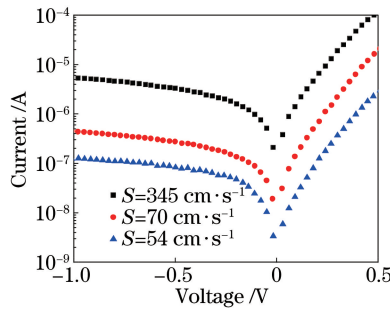


图2 在无光照室温条件下,3个不同表面复合速率 Al/a-Si:H/Si MIS 结构硅片样品的 I - V 特性曲线
Fig. 2 I - V curves of three Al/a-Si:H/Si MIS structured samples with different surface recombination velocities at room temperature in the dark

3.2 硅片样品的 C - V 特性曲线

图3给出的是3个样品在频率分别为10,50,100,200 kHz时的 C - V 曲线。从图3可以看出:随着频率增大,电容的最大值逐渐减小,这源于半导体空间电荷层中 pn 结势垒电容 C_T 和扩散电容 C_D 的共同作用。其中 C_T 、 C_D 与电压的关系为^[10]

$$C_T = A \left[\frac{e\epsilon_r\epsilon_0 N_D}{2(V_D - V)} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$C_D = \frac{Aq^2 p_{n0} L_p}{k_0 T} \exp[eV/(k_0 T)], \quad (6)$$

式中 A 为 pn 结的面积, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数, N_D 为施主浓度, V_D 为 pn 结接触电势差(内建电势差), V 为正向偏压, p_{n0} 为 n 型平衡空穴浓度, L_p 为空穴扩散长度, k_0 为波尔兹曼常数。从(5)、(6)式可以看出:扩散电容随电压呈指数规律增加;因扩散电容随频率增大而减小,从而使得低频时的峰值大于高频时的峰值;表面复合速率越大的硅片,其在相同频率下的最大电容值越大。

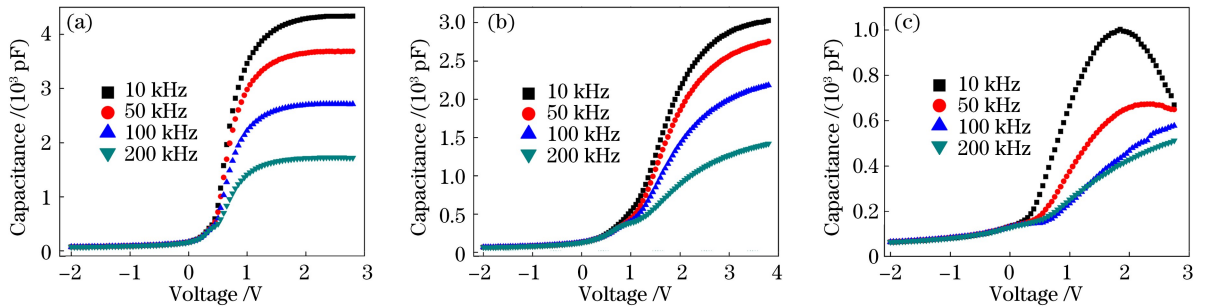


图3 Al/a-Si:H/Si MIS样品的C-V曲线。(a) $S=345\text{ cm/s}$; (b) $S=70\text{ cm/s}$; (c) $S=54\text{ cm/s}$

Fig. 3 C-V curves of Al/a-Si:H/Si MIS samples. (a) $S=345\text{ cm/s}$; (b) $S=70\text{ cm/s}$; (c) $S=54\text{ cm/s}$

3.3 硅片样品的 Q_f 和 D_{it} 的拟合图

根据前述的分析和图3所示C-V测试结果,对本征a-Si:H钝化后硅片表面的固定电荷密度(Q_f)和表面缺陷态密度(D_{it})进行计算,所得结果如图4所示。钝化后硅片表面除了缺陷态密度减少之外,还存在表面固定电荷,而固定电荷的存在会在硅片表面形成一个区域内建电场,具有场钝化作用,所以a-Si:H的钝化是氢终止对应的化学键钝化^[11]和表面固定电荷场钝化的双重作用。太阳能电池为直流工作器件,所以图4中低频时的结果与太阳能电池的实际工作情况更吻合。从实验结果可知,当频率为200 kHz时,复合速率为54 cm/s的硅片经本征a-Si:H钝化后,表面缺陷态密度为 $1.02 \times 10^{11}\text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,固定电荷密度为 $6.12 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ 。

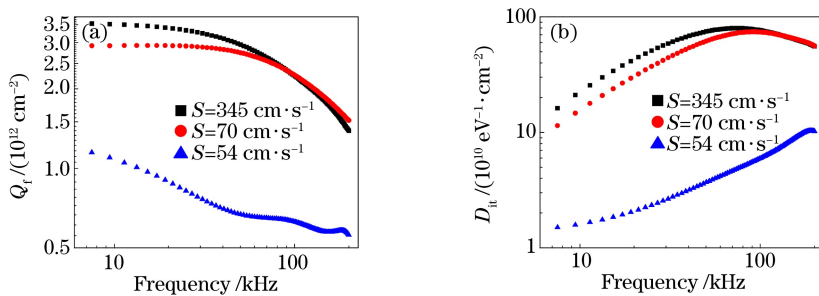


图4 Al/a-Si:H/Si MIS样品的(a) Q_f 拟合曲线;(b) D_{it} 拟合曲线

Fig. 4 (a) Q_f fitting curves; (b) D_{it} fitting curves of Al/a-Si:H/Si MIS structured samples

3.4 硅片样品的 DLTS 特性

众所周知,DLTS不仅可以测出MIS结构硅片样品内的缺陷或杂质,还可以测出绝缘层和半导体界面处的界面态。DLTS谱图中的峰值表示缺陷浓度的极大值。为了对a-Si:H钝化硅片表面缺陷态有更进一步的认识,对表面复合速率为54 cm/s以及掺杂浓度为 $2.1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 的样品进行DLTS分析。样品的测试温度范围为100~300 K,测量电压为-2.0 V,在1.5~4.0 V范围内连续增加填充电压。率窗 $t_1=10\text{ ms}$, $t_2=100\text{ ms}$,所得DLTS谱图及其三高斯分峰拟合图如图5所示。从图5可以看出,随着填充电压增加,fitting 1的波谷深度逐渐增加,fitting 2和fitting 3没有明显的变化。根据如图6所示DLTS的测试原理可知,只有当填充电压 V_{fill} 达到一定数值后,DLTS谱图中才会出现界面(硅片表面)的深能级信号,结合图5所示的不同 V_{fill} 的DLTS测试谱图及3个深能级信号的高斯函数拟合结果可以断定,fitting 1描述的是a-Si:H/c-Si界面处的界面态,即在温度为100 K附近的波谷信号为a-Si:H/c-Si界面缺陷的信号;fitting 2和fitting 3描述的是a-Si:H/c-Si的体内缺陷,即在温度为180 K和240 K附近的波谷信号为a-Si:H/c-Si的体内缺陷。图6中的 E_C 为导带底, E_F 费米能级, E_D 施主能级, E_I 复合中心能级, E_V 价带顶。

采用DLTS设备自带的软件对 $V_{fill}=4.0\text{ V}$ 的DLTS谱进行阿伦尼乌斯分析,分别得到3种缺陷的激活能、俘获截面以及缺陷浓度,结果如图7所示。根据文献[12]可知,硅片表面钝化后的深能级缺陷为电子陷阱,其激活能、俘获截面以及缺陷浓度分别为-0.235 eV、 $1.8 \times 10^{-18}\text{ cm}^2$ 、 $4.07 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$;fitting 2和fitting 3处的深能级缺陷分别为电子陷阱和空穴陷阱,其激活能、俘获截面以及缺陷浓度分别为-0.09 eV、 $7.9 \times 10^{-22}\text{ cm}^2$ 、 $1.68 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ 和0.12 eV、 $3.7 \times 10^{-14}\text{ cm}^2$ 、 $1.13 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ 。

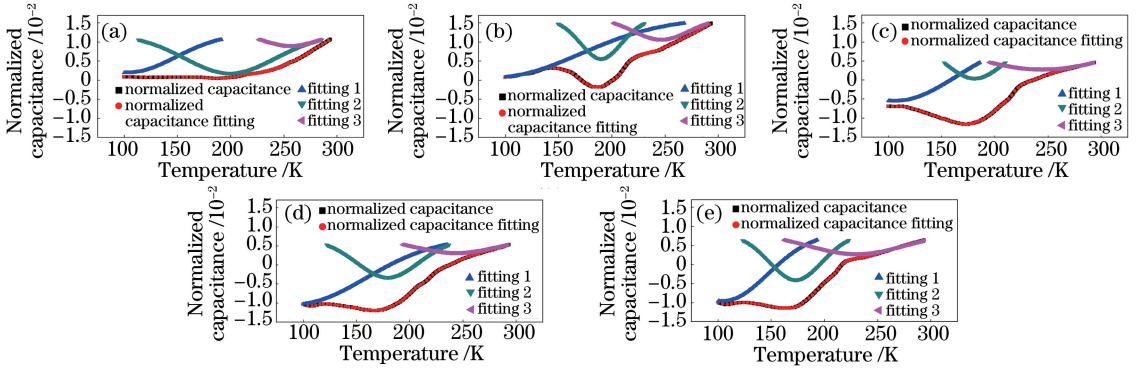


图 5 表面复合速率为 54 cm/s、测量电压为 -2.0 V 时的 DLTS 谱及其三高斯峰拟合图。(a) $V_{fill} = 1.5$ V; (b) $V_{fill} = 2.0$ V; (c) $V_{fill} = 3.0$ V; (d) $V_{fill} = 3.5$ V; (e) $V_{fill} = 4.0$ V

Fig. 5 DLTS spectra and the triple Gaussian peak fitting results under the conditions of surface recombination velocity of 54 cm/s and measurement voltage of -2.0 V. (a) $V_{fill} = 1.5$ V; (b) $V_{fill} = 2.0$ V; (c) $V_{fill} = 3.0$ V; (d) $V_{fill} = 3.5$ V; (e) $V_{fill} = 4.0$ V

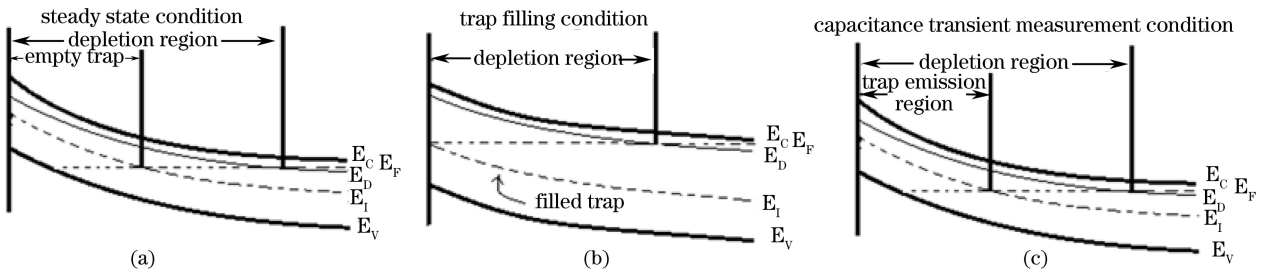


图 6 DLTS 测试原理图。(a) 稳态条件; (b) 缺陷填充条件; (c) 电容瞬态测量条件

Fig. 6 Principle diagrams of DLTS method. (a) Steady state condition; (b) trap filling condition; (c) capacitance transient measurement condition

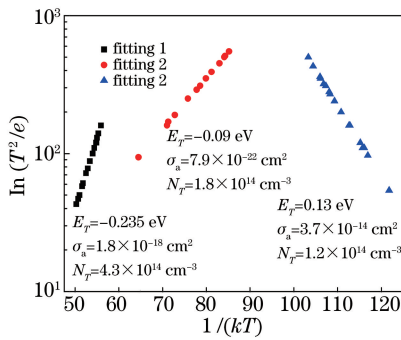


图 7 表面复合速率为 54 cm/s、填充电压为 4.0 V 时 DLTS 信号谱的阿伦尼乌斯分析结果

Fig. 7 Arrhenius analysis results of DLTS spectra under the conditions of surface recombination velocity of 54 cm/s and fill voltage of 4.0 V

4 结 论

本征 a-Si:H 对于硅片表面的钝化效果是由该薄膜在硅片表面引入的氢对应的键终止以及由其引入的固定电荷形成的场钝化效应共同决定的;当表面复合速率为 54 cm/s,频率为 200 kHz 时,表面缺陷态密度为 $1.02 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,固定电荷密度为 $6.12 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。本征 a-Si:H 钝化后硅片表面的深能级缺陷特征是电子陷阱,激活能、俘获截面以及缺陷浓度分别为 -0.235 eV、 $1.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 、 $4.07 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。

参 考 文 献

- [1] Huang Haibin, Zhang Donghua, Wang Yilin, *et al.* Optimization and operation mechanism analysis of Cz-Si wafer passivation by a-SiO_x:H film[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(9): 9101-9103.
黄海宾, 张东华, 汪已琳, 等. a-SiO_x:H 钝化 Cz-Si 表面的工艺优化与机制分析[J]. *功能材料*, 2014, 45(9): 9101-9103.
- [2] Serenelli L, Martini L, Imbimbo L, *et al.* Metastability of a-SiO_x:H thin films for c-Si surface passivation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 430-440.
- [3] Liu Qin, Liu Cheng, Ye Xiaojun, *et al.* Silicon surface passivation and its effect on the performance of heterojunction solar cell[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2012, 18(1): 40-45.
柳琴, 刘成, 叶晓军, 等. 硅表面钝化及对异质结太阳能电池特性的影响[J]. *功能材料与器件学报*, 2012, 18(1): 40-45.
- [4] Du Wenlong, Liu Yongsheng, Si Xiaodong, *et al.* Research progress in crystalline silicon surface passivation[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2015, 33(4): 613-618.
杜文龙, 刘永生, 司晓东, 等. 晶体硅电池表面钝化的研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2015, 33(4): 613-618.
- [5] Jia X J, Zhou C L, Zhu J J, *et al.* Effect of PECVD SiN_x/SiO_xN_x-Si interface property on surface passivation of silicon wafer[J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(12): 127301.
- [6] 李凤, 马忠权, 孟夏杰, 等. 表面钝化对少子寿命、铁-硼对浓度和复合中心浓度的影响[J]. *科学通报*, 2010, 55(2): 188-193.
- [7] Bansal A, Srivastava P, Singh B R. On the surface passivation of c-silicon by RF sputtered Al₂O₃ for solar cell application[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 26(2): 639-645.
- [8] Lu Qirong, Huang Bin, Wei Yanbing, *et al.* Simulation of deep level center based on deep-level transient spectroscopy [J]. *Journal of Computer Applications*, 2011, 31(s1): 159-162.
陆绮荣, 黄彬, 韦艳冰, 等. 基于深能级瞬态谱的深能级中心的仿真[J]. *计算机应用*, 2011, 31(s1): 159-162.
- [9] Hao Huali, Liu Wenfu. Analysis on influence factors of solar cell efficiency[J]. *Modern Electronics Technique*, 2015, 38(12): 156-158.
郝华丽, 刘文富. 太阳能电池效率的影响因素分析[J]. *现代电子技术*, 2015, 38(12): 156-158.
- [10] Yang Xuewen, Zheng Jiagui, Zhang Jingquan, *et al.* Characteristics of CdTe solar cell device[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(5): 2504-2507.
杨学文, 郑家贵, 张静全, 等. CdTe/CdS 太阳能电池 I-V, C-V 特性研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(5): 2504-2507.
- [11] Luo Zhi, Lin Xuanying, Lin Shunhui, *et al.* Infrared analysis on hydrogen content and Si-H bonding configurations of hydrogenated amorphous silicon films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(1): 169-174.
罗志, 林璇英, 林舜辉, 等. 氢化非晶硅薄膜中氢含量及键合模式的红外分析[J]. *物理学报*, 2003, 52(1): 169-174.
- [12] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *The physics of semiconductors*[M]. 7th ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2011: 37-56.
刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. *半导体物理学*[M]. 7 版. 北京: 电子工业出版社, 2011: 37-56.