

文章编号: 1000-7032(2016)02-0192-05

# 原子层沉积 $\text{AlO}_x$ 薄膜对单晶硅太阳能电池钝化机制的影响

张炳焜<sup>1\*</sup>, 谢洪丽<sup>1</sup>, 方 铤<sup>2</sup>, 刘爱民<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024; 2. 长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 采用原子层沉积设备在 p 型单晶硅衬底上制备了不同厚度的  $\text{AlO}_x$  薄膜。通过研究  $\text{AlO}_x$  薄膜厚度对样品的反射率、少数载流子寿命以及电容-电压特性的影响,发现沉积 32 nm 的  $\text{AlO}_x$  薄膜样品具有最好的钝化效果。另外,通过计算 Si/ $\text{AlO}_x$  界面处的固定电荷密度和缺陷态密度,发现 32 nm 厚的  $\text{AlO}_x$  薄膜样品具有最低的缺陷态密度。系统研究了单晶硅材料的表面钝化机制,给出了影响样品载流子寿命的根本来源。

**关键词:** 氧化铝; 原子层沉积; 钝化; 准稳态光电导

中图分类号: O484.4; TP394.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20163702.0192

## Passivation Mechanism of $\text{AlO}_x$ Thin Film Fabricated on c-Si by Atomic Layer Deposition

ZHANG Bing-ye<sup>1\*</sup>, XIE Hong-li<sup>1</sup>, FANG Xuan<sup>2</sup>, LIU Ai-min<sup>1</sup>

(1. School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

\* Corresponding Author, E-mail: byzhang@dlut.edu.cn

**Abstract:**  $\text{AlO}_x$  thin films with various thicknesses were fabricated on p-type textured crystalline silicon wafers through atomic layer deposition. The optical and electrical properties of  $\text{AlO}_x$  thin films were significantly improved by adjusting their thicknesses. The reflectance of  $\text{AlO}_x$  thin films decreased from 10.12% to 0.96% with increasing thickness in a wide spectral range from 350 to 1 000 nm. The passivation effect of  $\text{AlO}_x$  was discussed by using quasi steady state photo conductance (QSSPC) and capacitance-voltage (C-V) measurement. The  $\text{AlO}_x$  thin film with the thickness of 32 nm shows the highest  $\tau_{\text{eff}}$  and lowest interfacial state density ( $D_{\text{it}}$ ). The origin of the polarity changing of the equivalent oxide charge ( $Q_f$ ) for the annealed  $\text{AlO}_x$  thin film was also investigated.

**Key words:**  $\text{AlO}_x$ ; atomic layer deposition (ALD); passivation; quasi steady state photo conductance (QSSPC)

## 1 引 言

单晶硅太阳能电池的表面钝化在光伏领域占有越来越重要的地位,良好的表面钝化效果是高效率太阳能电池的必备条件。硅太阳能电池低器件性能的主要原因是器件表面的强的载流子复合作

用<sup>[1]</sup>。硅太阳能电池减小表面复合主要有两个有效途径:一个是通过补偿在单晶硅表面处的硅氧键和硅氢键等悬挂键来减少载流子的复合,称为“化学钝化”<sup>[2]</sup>;另一个是通过降低单晶硅表面处的电子-空穴对数来减少载流子的复合,称为“场效应钝化”<sup>[3]</sup>。近年来,为了降低单晶硅太阳电

收稿日期: 2015-11-24; 修订日期: 2015-12-07

基金项目: “863”计划项目(2011AA050516); 辽宁省博士启动项目(20141022); 中央高校基本科研业务费项目(DUT14LK34)资助

池的表面复合,研究人员尝试了多种钝化材料,如: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}_x$  和  $\text{AlO}_x$  等<sup>[4-7]</sup>。其中, $\text{AlO}_x$  在  $p^-$ 、 $n^-$  和  $p^+$  型单晶硅中优异的钝化效果引起了大家的广泛关注<sup>[8-9]</sup>。 $\text{AlO}_x$  薄膜中含有大量的固定负电荷( $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ),且具有对太阳光谱没有明显的吸收等优点,已经被广泛认为是硅太阳能电池钝化的合适候选材料。目前,制备  $\text{AlO}_x$  薄膜的方法有很多,如化学气相沉积(CVD)、磁控溅射法、溶胶-凝胶法和原子层沉积法(ALD)等<sup>[10-13]</sup>。众所周知,钝化薄膜的厚度对于太阳能电池器件表面钝化性能十分重要。Croner 等对  $\text{SiN}_x$  薄膜的厚度进行研究,发现其对硅太阳能电池的光学特性和电学特性有很强的影响<sup>[14]</sup>。因此,考虑到钝化薄膜的均匀性、致密性、低温沉积和薄膜厚度可精确控制等因素,ALD 法被认为是研究  $\text{AlO}_x$  钝化膜厚度对硅太阳能电池钝化效果影响的最佳生长方法。虽然已经有大量的实验研究  $\text{AlO}_x$  钝化膜对硅太阳能电池表面钝化效果的影响,但还是缺少系统的实验来研究  $\text{AlO}_x$  钝化膜厚度对硅太阳能电池光学和电学性能的影响。

本文采用 ALD 法在  $p$  型制绒  $c$ -Si 表面生长不同厚度的  $\text{AlO}_x$  钝化膜,通过对单晶硅进行电学性能和光学性能测试,系统地研究  $\text{AlO}_x$  钝化膜厚度对  $p$  型  $c$ -Si 钝化效果的影响。

## 2 实 验

本文采用硼掺杂的  $p$  型制绒单晶硅为衬底,掺杂浓度约为  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,衬底的电阻率约为  $2 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$ ,样品厚度为  $(200 \pm 20) \mu\text{m}$ 。利用原子层沉积技术制备氧化铝薄膜,与化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)工艺相比,ALD 工艺中前驱体交替进入反应腔,前驱体不会在反应腔内同时存在,避免了 CVD 式的反应。两种前驱体之间通过惰性气体将反应产物和多余的前驱体排出,同时,反应具有自限制性,每次反应只生长一层原子。在沉积前,衬底经过化学清洗,以及 HF 酸清洗去除表面杂质与氧化膜,并用高纯氮气吹干。采用三甲基铝(TMA)作为铝源, $\text{H}_2\text{O}$  作为氧源,高纯  $\text{N}_2$  作为载气,沉积温度为  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。通过改变沉积周期制备不同厚度的  $\text{AlO}_x$  薄膜( $S_1 = 100$ 、 $S_2 = 200$ 、 $S_3 = 300$ 、 $S_4 = 400$ 、 $S_5 = 500$ 、 $S_6 = 600$ 、 $S_7 = 800$  个周期)。为了提高氧化铝薄膜的钝化效果,样品进行了  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20 \text{ min}$  的退火处

理。采用扫描电子显微镜对样品的结构特性进行表征。样品的反射率利用积分球来测量。样品的少子寿命采用 WCT-120 准稳态光电导设备进行表征。利用 Keithly 4200 系统对样品的高频( $1 \text{ MHz}$ )电容-电压特性进行表征。

## 3 结果与讨论

图 1 是不同厚度退火后的  $\text{AlO}_x$  薄膜的扫描电镜图。从图中可以看出,单晶制绒硅表面金字塔的尺寸为高  $4 \mu\text{m}$ ,底边长  $6 \mu\text{m}$ 。图 1 分别为沉积了 100, 200, 500, 800 个周期的  $\text{AlO}_x$  薄膜,随着沉积周期的增加,薄膜厚度逐渐增加,分别为 16, 32, 80, 128 nm。从图中可以看出薄膜厚度均匀,覆盖性良好,生长速率为  $0.16 \text{ nm/周期}$ 。并且,我们发现退火前后  $\text{AlO}_x$  薄膜的厚度并没有明显变化。

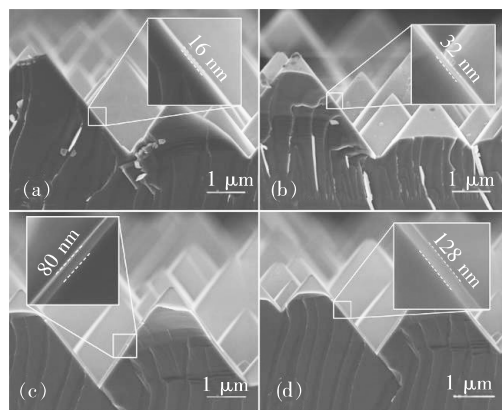


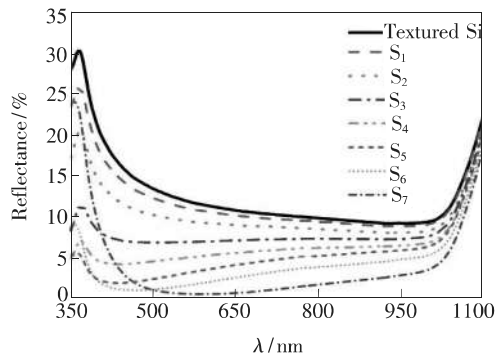
图 1 不同厚度  $\text{AlO}_x$  薄膜的场发射扫描电镜图

Fig. 1 FESEM images of  $\text{AlO}_x$  thin films of various thickness on textured  $c$ -Si

图 2 是不同厚度  $\text{AlO}_x$  薄膜的反射率图谱( $350 \sim 1100 \text{ nm}$ )。从图中可以看出,随着薄膜厚度的增加,样品的反射率呈现明显的下降趋势。样品的反射率<sup>[15]</sup>可利用如下公式计算:

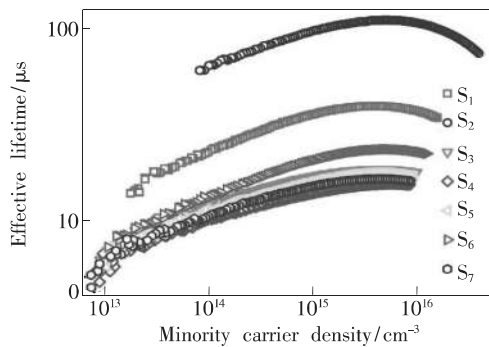
$$R_{\text{ave}} = \frac{\int_{350}^{1100} N(\lambda) R(\lambda) d(\lambda)}{\int_{350}^{1100} N(\lambda) d(\lambda)}, \quad (1)$$

其中  $R(\lambda)$  为对应波长的反射率, $N(\lambda)$  为 AM 1.5 条件下对应波长的光通量。通过计算测量,得到参比  $c$ -Si 和 16, 32, 48, 64, 80, 96, 128 nm  $\text{AlO}_x$  薄膜样品的反射率分别为 10.12%、9.85%、8.83%、7.2%、5.85%、4.56%、3.08% 和 0.96%。由此可见,随着  $\text{AlO}_x$  薄膜厚度的增加,硅样品表面对

图 2 不同厚度  $\text{AlO}_x$  薄膜的反射率Fig. 2 Reflectance spectra of bare textured c-Si, and with various thickness of  $\text{AlO}_x$  thin films.

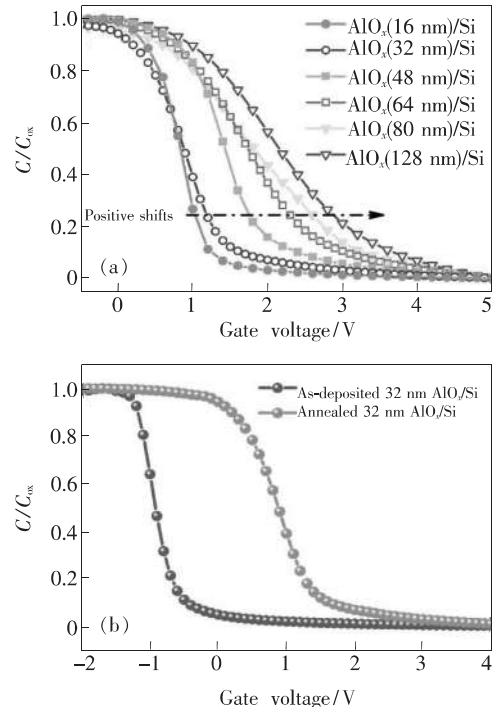
光的吸收程度逐渐增加,与  $\text{AlO}_x$  钝化膜厚度成正比。这说明利用 ALD 方法生长的  $\text{AlO}_x$  薄膜不仅具有钝化效果,还有较好的减反射作用。

为了研究  $\text{AlO}_x$  薄膜厚度对硅材料表面钝化性能的影响,我们利用准稳态光电导技术 (QSSPC) 对样品的少数载流子寿命进行了表征。图 3 为沉积了不同厚度  $\text{AlO}_x$  薄膜的样品随光生少数浓度的变化关系。原生的单晶硅制绒硅样品的少数寿命约为  $0.64 \mu\text{s}$ 。沉积不同厚度  $\text{AlO}_x$  薄膜后其载流子寿命发生了不同程度的增加,约为  $3 \sim 11 \mu\text{s}$ ,这与 Hoex 等的结果相符<sup>[16]</sup>。为了进一步提高样品的载流子寿命,我们将样品进行了  $500^\circ\text{C}$ 、20 min 的退火,发现样品载流子的寿命明显增加。这是由于退火处理能够引起  $\text{AlO}_x$  薄膜结构的重组,使  $\text{AlO}_x$  薄膜中的固定负电荷明显增多,同时降低 Si/ $\text{AlO}_x$  界面的缺陷态<sup>[17]</sup>。从图中可以清晰地看出,样品的载流子寿命随着  $\text{AlO}_x$  薄膜厚度的增加呈现先增加后减少的趋势,并当  $\text{AlO}_x$

图 3 沉积不同厚度  $\text{AlO}_x$  薄膜样品的少数寿命Fig. 3 Effective lifetime as a function of the excess carrier density of  $\text{AlO}_x$  thin films with various thicknesses after annealing

薄膜厚度为  $32 \text{ nm}$  时达到了最高值 ( $112.2 \mu\text{s}$ ),表明  $32 \text{ nm}$  的  $\text{AlO}_x$  薄膜为该条件下最适宜的薄膜沉积厚度。

为了进一步研究  $\text{AlO}_x$  薄膜对单晶硅材料表面钝化的物理机制,我们对样品进行了高频 ( $1 \text{ MHz}$ ) 电容-电压特性的测量。实验中我们将样品做成  $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Si}$  (MIS) 结构,进行了电容-电压特性的测试。图 4 为归一化的电容-电压特性随  $\text{AlO}_x$  薄膜厚度的变化曲线,电压测量范围为  $-2 \sim +5 \text{ V}$ 。从图 4(a) 中可以清晰地看出,随着  $\text{AlO}_x$  薄膜厚度的增加,样品的  $C-V$  曲线呈现明显的正向移动,表明  $\text{AlO}_x/\text{Si}$  界面处存在大量的固定负电荷。图 4(b) 为归一化后的  $32 \text{ nm}$  原生和退火后  $\text{AlO}_x$  薄膜的  $C-V$  曲线对比图。从图中可以看出,样品经过退火后, $C-V$  曲线从负电压向正电压明显移动,这表明界面处的固定电荷从正电荷向负电荷转变,固定负电荷的存在特别是对于 p 型硅材料有着较好的钝化效果,这也是造成载流子寿命增加的重要原因。根据 Weber 等的结果,原生样品中的固定正电荷是与  $\text{AlO}_x$  薄膜的化学计量比相关的,薄膜中的富铝的区域会导致固定正

图 4 (a) 不同厚度  $\text{AlO}_x$  薄膜样品  $C-V$  特性曲线;(b)  $32 \text{ nm}$   $\text{AlO}_x$  薄膜样品退火前后  $C-V$  特性曲线。Fig. 4 Normalized  $C-V$  curves of  $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Si}$  capacitors with various thicknesses of  $\text{AlO}_x$  thin films (a), and  $32 \text{ nm}$   $\text{AlO}_x$  thin films of as-deposited and annealed (b).

电荷的产生<sup>[18]</sup>。当  $\text{AlO}_x$  薄膜经过退火处理后, 固定负电荷的产生可以归结为位于四面体格位与界面处  $\text{SiO}_x$  薄膜中氧原子相邻的 Al 离子导致的<sup>[19]</sup>。

为了能够更加清晰地给出  $\text{AlO}_x$  薄膜对硅材料表面钝化性能的影响规律, 我们对样品的固定电荷密度以及界面态密度进行了定量的分析。利用如下公式可以对样品的固定电荷密度  $Q_f$  进行计算<sup>[20]</sup>:

$$Q_f = (\varphi_{ms} - V_{FB})C_{ox}, \quad (2)$$

式中,  $\varphi_{ms}$  是金属和半导体的功函数差,  $V_{FB}$  为平带电压,  $C_{ox}$  为积累区的电容。

界面态密度  $D_{it}$ <sup>[21]</sup> 可以利用如下公式进行计算:

$$D_{it} = \frac{2}{qS} \cdot \frac{\frac{G_m}{\omega}}{\left(\frac{G_m}{\omega C_{ox}}\right)^2 + \left(1 - \frac{C_m}{C_{ox}}\right)^2}, \quad (3)$$

其中,  $\omega$  为测试频率,  $G_m$  为最大电导率,  $C_m$  为  $G_m$  所对应的电容值。利用以上公式, 可以对样品的  $Q_f$  和  $D_{it}$  进行计算, 通过计算可得 32 nm 的原生样品的  $Q_f$  为  $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。样品经过 500 °C、20 min 退火后, 固定电荷从正向负转变, 为  $-2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。随着样品厚度的增加,  $Q_f$  逐渐增大, 从  $2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  增加至 128 nm 的  $\text{AlO}_x$  样品的  $-5.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。然而, 我们发现最高的载流子寿命并没有发生在最高的  $Q_f$  处。这是由于当  $Q_f$  的值接近  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  量级时, 界面态密度  $D_{it}$  成为了主导钝化性能的主要因素<sup>[22]</sup>。针对以上问题, 我们对样品的  $D_{it}$  进行了计算, 发现 32 nm  $\text{AlO}_x$  原

生样品的  $D_{it}$  约为  $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ , 不同厚度  $\text{AlO}_x$  样品经过退火后的  $D_{it}$  明显下降为  $(2.1 \sim 7.5) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 。32 nm 的  $\text{AlO}_x$  样品表现出最低的界面态密度  $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ , 对应于最高的载流子寿命。随着薄膜厚度的增加,  $D_{it}$  的增加造成样品的载流子寿命退化。以上现象可以利用如下钝化机制进行解释: 对于存在晶格失配的外延生长, 当样品的薄膜很薄时,  $\text{AlO}_x$  薄膜会呈现赝晶生长状态; 随着薄膜厚度的增加, 存在于界面处的晶格应力会逐渐增强, 这种应力的存在会使界面处的缺陷增加, 导致  $D_{it}$  的增加和载流子寿命的降低<sup>[20]</sup>。

## 4 结 论

采用原子层沉积技术制备了不同厚度的  $\text{AlO}_x$  薄膜, 并对样品的反射率、载流子寿命以及 C-V 特性进行了研究。研究发现, 随着钝化薄膜厚度的不断增加, 样品的反射率从 10.4% 降低到 0.96%, 说明  $\text{AlO}_x$  薄膜不仅有良好的钝化效果, 还有降低反射率的作用。我们采用 QSSPC 技术对样品的载流子寿命进行了分析, 发现 32 nm 的  $\text{AlO}_x$  薄膜对 p 型单晶硅制绒硅具有最佳的钝化效果, 载流子寿命为 112.2  $\mu\text{s}$ 。利用 C-V 特性分析了硅材料的表面钝化机制, 发现当固定电荷密度接近  $10^{12}$  量级时, 界面态密度是影响钝化效果的主要因素, 32 nm 的  $\text{AlO}_x$  薄膜具有最低的界面态密度 ( $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ )。通过分析  $Q_f$  和  $D_{it}$  的变化趋势, 得出结论认为, 载流子寿命随着厚度的增加而呈现减少的趋势是由于界面处晶格应力导致的界面缺陷的增加。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] POODT P, LANKHORST A, ROOZEBOOM F, *et al.*. High speed spatial atomic layer deposition of aluminum oxide layers for solar cell passivation [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22:3564-3567.
- [ 2 ] QUEISSER H J, HALLER E E. Defects in semiconductors: some fatal, some vital [J]. *Science*, 1998, 281:945-950.
- [ 3 ] HOEX B, SCHMIDT J, POHL P. Silicon surface passivation by atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104:044903.
- [ 4 ] KERR M J, CUEVAS A. Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers [J]. *Sci. Technol.*, 2002, 17:35-38.
- [ 5 ] OLIBET S, VALLAT-SAUVAIN E, BALLIF C. Model for a-Si: H/c-Si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76:035326.

- [ 6 ] LAUINGER T, SCHMIDT J, ABERLE A G, *et al.* . Record low surface recombination velocities on 1  $\Omega$  cm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1996, 68:1232.
- [ 7 ] WERNER F, VEITH B, ZIELKE D, *et al.* . Electronic and chemical properties of the c-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  interface [J]. *J. Appl. Phys.* , 2011, 109:113701.
- [ 8 ] SCHMIDT J, MERKLE A, BRENDL R, *et al.* . Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* , 2008, 16:461.
- [ 9 ] BENICK J, HOE X B, VAN DE SANDEN M C M, *et al.* . High efficiency n-type Si solar cells on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -passivated boron emitters [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2008, 92:253504.
- [ 10 ] LI T T A, CUEVAS A. Role of hydrogen in the surface passivation of crystalline silicon by sputtered aluminum oxide [J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* , 2011, 19:320-325.
- [ 11 ] KELLY P J, ARNELL R D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications [J]. *Vacuum* , 2000, 56:159-172.
- [ 12 ] DINGEMANS G, KESSELS W M M. Status and prospects of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based surface passivation schemes for silicon solar cells [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A* , 2012, 30:040802.
- [ 13 ] AGOSTINELLI G, DELABIE A, VITANOV P, *et al.* . Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , 2006, 90:3438-3443.
- [ 14 ] GRONER M D, GEORGE S M, Mclean R S, *et al.* . Gas diffusion barriers on polymers using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atomic layer deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2006, 88:051907.
- [ 15 ] MENNA P, Di FRANCIA G, LA FERRARA V. Porous silicon in solar cells: a review and a description of its application as an AR coating [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , 1995, 37:13-24.
- [ 16 ] HOEX B, HEIL S B S, LANGEREIS E, *et al.* . Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2006, 89:042112.
- [ 17 ] CHO M J, PARK H B, PARK J, *et al.* . Thermal annealing effects on the structural and electrical properties of  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  gate dielectric stacks grown by atomic layer deposition on Si substrates [J]. *J. Appl. Phys.* , 2003, 94:2563.
- [ 18 ] SHIN B, WEBER J R, LONG R D, *et al.* . Origin and passivation of fixed charge in atomic layer deposited aluminum oxide gate insulators on chemically treated InGaAs substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2010, 96:152908.
- [ 19 ] JOHNSON R S, LICOVSKI G, BAUMVOL I. Physical and electrical properties of noncrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A* , 2001, 19:1353.
- [ 20 ] BANSAL A, SRIVASTAVA P, SINGH B R. On the surface passivation of c-silicon by RF sputtered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for solar cell application [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* , 2015, 26:639-645.
- [ 21 ] KONOFAOS N. Electrical characterisation of SiON/n-Si structures for MOS VLSI electronics [J]. *Microelectron.* , 2004, 35:421-425.
- [ 22 ] LIU Y H, ZHU L Q, GUO L Q, *et al.* . Surface passivation performance of atomic-layer-deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on p-type silicon substrates [J]. *J. Mater. Sci. Technol.* , 2014, 30:835-838.



张炳辉 (1982 - ), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 讲师, 2011 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事硅基太阳能电池方面的研究。

E-mail: byzhang@dlut.edu.cn