

文章编号: 0254-0096 (2004) 02-0142-06

# 氮化硅薄膜的性能研究以及在多晶硅太阳能电池上的应用

赵 慧<sup>1,2</sup>, 徐 征<sup>1</sup>, 励旭东<sup>2</sup>, 李海玲<sup>2</sup>, 许 颖<sup>2</sup>, 王文静<sup>2</sup>

(1. 北京交通大学, 北京 100044; 2. 北京市太阳能研究所, 北京 100083)

**摘 要:** 利用椭圆偏振仪、准稳态光电导衰减法(QSSPCD)、X 射线光电子能谱(XPS)、红外吸收光谱(IR)、反射谱等手段, 研究了不同硅烷和氨气配比条件以及沉积温度对在多晶硅太阳能电池上所沉积的氮化硅薄膜性能的影响, 优化了沉积条件。通过比较沉积前后电池的各项性能, 确认经氮化硅钝化后电池效率提高了 40% 以上, 电池的短路电流也提高了 30% 以上, 对于电池的开路电压提高也很大。

**关键词:** 氮化硅; PECVD; 多晶硅太阳能电池

**中图分类号:** TK51 **文献标识码:** A

## 0 引 言

随着铸造多晶硅技术的发展以及氮化硅薄膜的普遍使用, 多晶硅太阳能电池已经成为 21 世纪光伏市场的主力军。

等离子体增强化学气相沉积法(Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, 简称 PECVD) 制备的氮化硅薄膜作为钝化层, 具有良好的绝缘性, 致密性, 稳定性并能有效地阻止 B、P、Na、As、Sb、Ge、Al、Zn 等杂质的扩散, 尤其是对  $\text{Na}^+$ 。有实验表明, 氮化硅薄膜对  $\text{Na}^+$  扩散有很强的屏蔽作用。在  $600^\circ\text{C}$  下热扩散 22h 后,  $\text{Na}^+$  扩散长度小于  $200\text{\AA}$ , 而在相同条件下  $\text{Na}^+$  贯穿了  $\text{SiO}_2$  薄膜, 在硅和二氧化硅的界面上出现了  $\text{Na}^+$  堆积<sup>[1-7]</sup>。因此, 用氮化硅薄膜作钝化膜可以大大减轻  $\text{Na}^+$  对器件的不良影响。作为减反射膜, 氮化硅不仅具有良好的光学性能和化学性能, 还能对硅片起到表面和体内钝化作用, 全面提高电池的电学特性。

PECVD 氮化硅薄膜中除了 Si-N 成分以外, 还含有相当可观的氢和氧。薄膜的含 H 量较高, 可达 20~30% (原子百分数)。过高的含 H 量对膜的结构、密度、折射率、应力及腐蚀速率等均有不利影响。但适量的 H 会对表面起钝化作用。硅和氮化硅界面处电荷的表面态密度很高。这种表面态对

表面附近运送中的载流子会起到陷阱或复合中心的作用。氢钝化能有效降低表面复合速率, 增加少子寿命, 从而提高太阳电池效率<sup>[8]</sup>。

虽然一系列文献都报道了 PECVD 制备的氮化硅薄膜能够有效降低表面复合速率, 增加少子寿命, 从而提高太阳电池的效率, 但采用 PECVD 沉积薄膜的过程中, 硅烷和氨气的何种配比对于钝化有最佳效果, 国内目前还没有系统的研究。

本工作利用椭圆偏振仪、准稳态光电导衰减法(QSSPCD)、X 射线光电子能谱(XPS)、红外吸收光谱(IR)、反射谱等多种测量方法, 研究了不同硅烷和氨气配比条件所沉积氮化硅薄膜的性能, 以及沉积温度对于氮化硅性能的影响, 优化出最佳的气体流量和沉积温度, 在多晶硅太阳能电池上沉积了氮化硅薄膜, 比较了沉积前后电池的各项性能, 确认经氮化硅钝化后电池效率提高了 40% 以上, 电池的短路电流也提高了 30% 以上, 对于电池的开路电压也提高很大。

## 1 实 验

### 1.1 实验条件

### 1.2 实验过程

1) 实验中用 PECVD 在硅片上制备了氮化硅薄膜。并用准稳态光电导衰减法(QSSPCD)、椭圆偏振仪、红外吸收光谱(IR)、X 射线光电子能谱仪等

表 1 实验中使用的衬底

Table 1 Substrates used in the experiments

硅片	类型	厚度/ $\mu\text{m}$	电阻率 $/\Omega\cdot\text{cm}$	掺杂浓度 $/\text{cm}^{-3}$
单 晶 硅	P 型(100) 双面抛光 cz	700	10	$10^{15}$
多 晶 硅	P 型 未抛光	260	1	$10^{16}$

表 2 PECVD 沉积氮化硅薄膜的实验参数

Table 2 PECVD conditions for deposition of  $\text{SiN}_x$  thin films

射频 $/\text{MHz}$	栅流 $/\text{A}$	电压 $/\text{V}$	基础压强 $/\text{Torr}$	$\text{NH}_3$ $/\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	$\text{SiH}_4$ $/\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
13.56	20	1080	0.2	0.5	变化

手段, 测量了少子寿命、薄膜厚度、折射率、氢含量、 $\text{Si/N}$  比、反射谱等参数。

## 2) 多晶硅太阳能电池制备

用下述工艺过程制备具有氮化硅薄膜的多晶硅太阳能电池, 硅片清洗 $\rightarrow$ 扩散制结 $\rightarrow$ 做铝背场 $\rightarrow$ 做上下电极 $\rightarrow$ 沉积氮化硅薄膜, 并测量它的电学特性。

## 2 实验结果

### 2.1 氮化硅配比的研究

#### 2.1.1 厚度

图 1 是在单晶硅衬底上, 固定反应时间为 5.5min, 温度为  $360^\circ\text{C}$ , 以不同硅烷和氨气配比所沉积氮化硅薄膜厚度的变化。

从图 1 可以看出, 随着硅烷和氨气配比的加大, 沉积氮化硅薄膜的速度有明显变化, 薄膜厚度成比例增长。

#### 2.1.2 折射率

图 2 是在单晶硅衬底上, 固定反应时间为 5.5min, 温度为  $360^\circ\text{C}$ , 以不同硅烷和氨气配比沉积氮化硅薄膜后折射率的变化。

从图 2 中可以观察到, 随着硅烷和氨气比率的加大, 所沉积的氮化硅薄膜的折射率也逐渐加大,  $\text{SiH}_4:\text{NH}_3$  在 7:1 时达到最佳值 2.0。

#### 2.1.3 少子寿命

图 3 是固定反应时间为 5.5min, 温度为  $360^\circ\text{C}$ ,

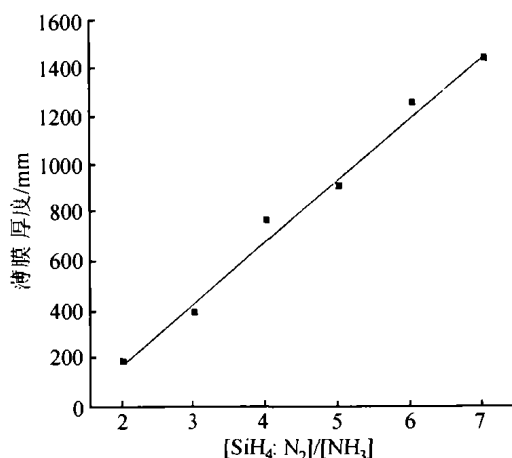


图 1 不同配比沉积氮化硅薄膜的厚度变化

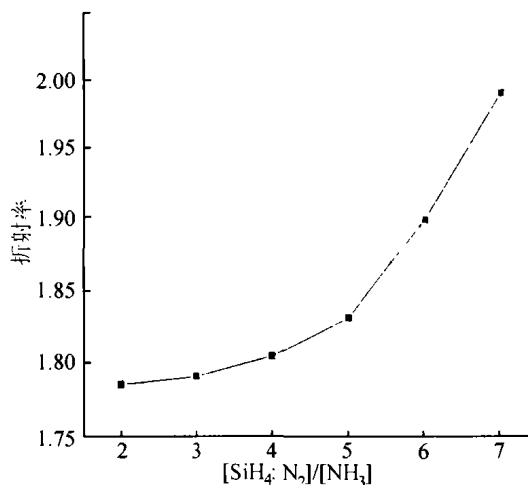
Fig.1 The change of the thickness of  $\text{SiN}$  thin film with different  $\text{Si/N}$ 

图 2 不同配比沉积氮化硅薄膜后折射率的变化

Fig.2 The change of refractive ratio of  $\text{SiN}$  thin film with different  $\text{Si/N}$ 

在单晶硅和多晶硅上分别沉积不同配比的氮化硅后所测得少子寿命。

从图 3 中可以清楚的看出,  $\text{SiH}_4:\text{NH}_3$  在 5:1 时, 单晶硅的少子寿命达到最大值, 继续加大硅烷和氨气的比率, 少子寿命又有明显的下降。比较图 3 中的两条曲线可以知道, 硅烷和氨气在 5:1 时, 单晶硅和多晶硅沉积的氮化硅薄膜都获得最高的少子寿命。

#### 2.1.4 H 含量

图 4 为使用美国 Nicolet 公司的 670FT-IR 红外光谱仪测得红外吸收光谱。图中, 强度最高的是  $830\text{cm}^{-1}$  的  $\text{Si-N}$  伸缩振动峰。 $\text{Si-O}$  伸缩振动峰在

1080 $\text{cm}^{-1}$ 。其它两个吸收峰都和氢有关，N-H 伸缩振动峰在 3330 $\text{cm}^{-1}$ ，Si-H 伸缩振动峰在 2160 $\text{cm}^{-1}$ [8-10]。

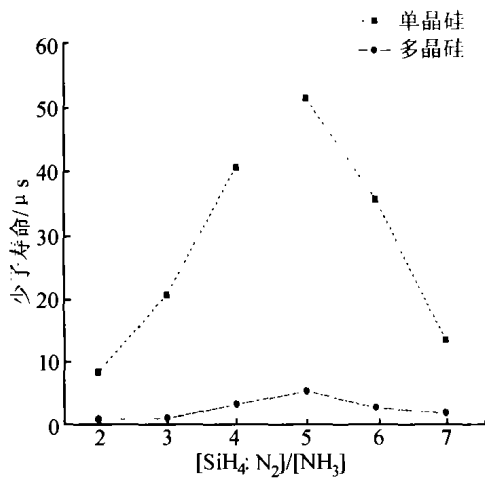


图 3 不同配比沉积氮化硅薄膜后少子寿命的变化曲线

Fig.3 The change of lifetime of the SiN thin film with different Si/N

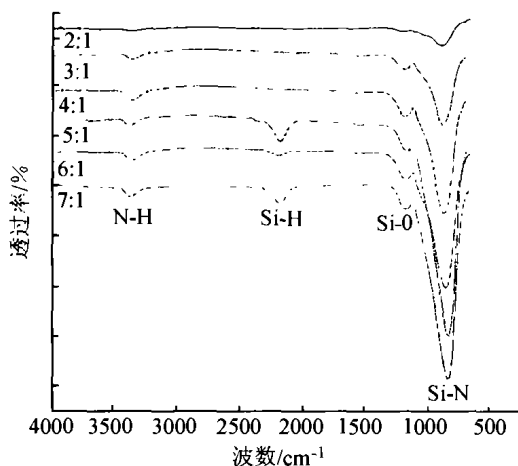


图 4 不同配比下沉积 SiN 薄膜的 IR 谱

Fig.4 IR spectroscopy of the SiN thin film with different Si/N

根据 W.A.Lanford and M.J.Rand 的方法<sup>[9]</sup>，在 SiH<sub>4</sub> 与 NH<sub>3</sub> 的配比分别为 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1 六个条件下，氢含量分别为：几乎为 0; 1.52 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>; 2.08 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>; 3.26 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>; 3.15 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>; 以及 3.67 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>。

随着硅烷于氨气比例的加大，氢含量总体呈缓慢上升的趋势，只有在 SiH<sub>4</sub> 与 NH<sub>3</sub> 的配比为 6:1 时出现反常，可能是由于气流不稳定造成的。

### 2.1.5 Si/N

使用英国 VG 公司的 MK II 的光电子能谱仪测量了薄膜中的 Si/N，图 5 表示了气体流量对氮化硅薄膜中 Si/N 的影响，从下图可以看出，在 SiH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> 小于 5:1 时，Si/N 趋于常值 0.75，即所生成的氮化硅为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，是正常配比，继续加大 SiH<sub>4</sub> 于 NH<sub>3</sub> 的比例，则趋向于富硅。

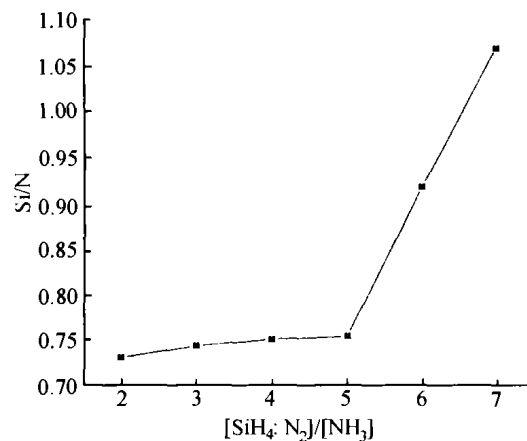


图 5 薄膜中 Si/N 随气体流量的变化

Fig.5 The change of Si/N with the SiH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>

### 2.1.6 薄膜的折射率随 Si/N 的变化

图 6 是氮化硅薄膜的折射率随 Si/N 的变化，从图中可以观察到，折射率随 Si/N 的增加而增加。

### 2.1.7 反射率

图 7、8 是在单晶硅和多晶硅上，以不同配比沉积氮化硅薄膜的反射率。由图可知，随着硅烷和氨气配比的加大，对于单晶硅和多晶硅，反射率都呈下降趋势。在 SiH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> 为 5:1 时，反射率出现

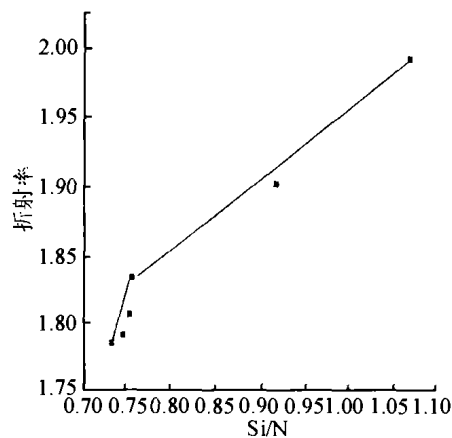


图 6 折射率随 Si/N 的变化

Fig.6 The change of refractive depend on the Si/N

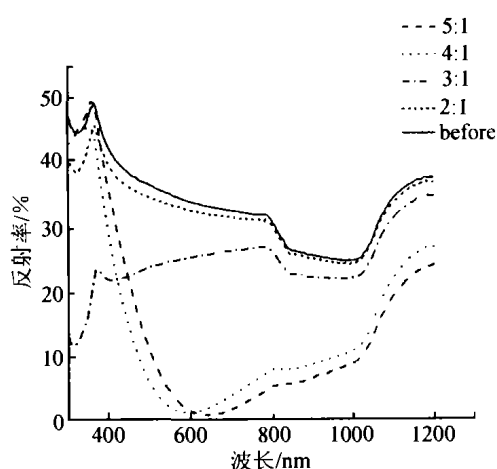


图 7 在单晶硅上不同配比沉积氮化硅后的反射率

Fig.7 The reflection ratio of mono-crystalline after deposition SiN with different Si/N

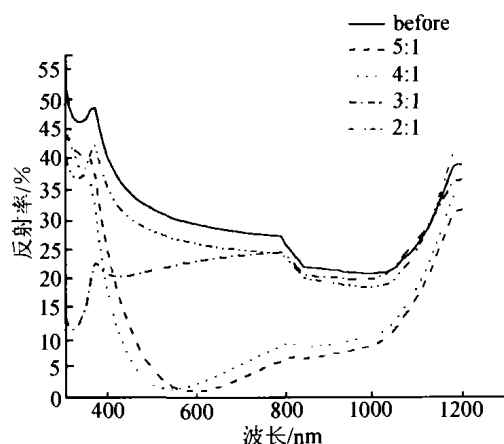


图 8 在多晶硅上不同配比沉积氮化硅后的反射率

Fig.8 The reflection ratio of poly-crystalline after deposition SiN with different Si/N

极小。从图中可以看出对于吸收波长在 600 ~ 1000nm 之间的太阳电池, 氮化硅薄膜是优质的减反射膜。

从以上分析可以得出结论: 在  $\text{SiH}_4:\text{NH}_3$  为 5:1 时是沉积氮化硅薄膜的最佳条件, 在此比例下, 薄膜中的 H 含量、少子寿命以及反射率都达到最佳值, 而且薄膜的折射率也达到 1.833, 接近最佳折射率 2.0。

## 2.2 沉积温度的影响

在以上配比研究中, 采用的沉积温度为 360℃, 为了优化沉积温度获得良好的表面钝化, 又进行了以下研究。

从图中可以看出在 220℃ ~ 260℃, 单晶硅和多晶硅少子寿命提高都不大, 而在 260 ~ 360℃, 少子寿命都急剧增大, 继续升高温度, 少子寿命增幅又趋于平缓。可见, 提高沉积温度对于增加单晶硅和多晶硅的少子寿命都有作用, 可能是温度的升高有助于减少  $\text{Si}/\text{SiN}_x$  界面的界面态, 减少表面复合, 从而提高样品的表观少子寿命。

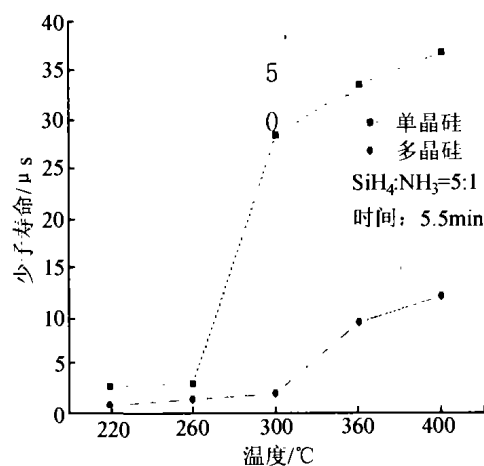


图 9 单晶硅、多晶硅在不同温度沉积氮化硅薄膜后少子寿命的变化曲线

Fig.9 The change of lifetime of mono-crystalline and poly-crystalline SiN deposition at the different temperature

## 2.3 氮化硅在多晶硅太阳能电池上的应用

在实验中使用的多晶硅电池面积为  $1 \times 1 \text{cm}^2$ , 上电极是 Ti/Pd/Ag, 背面是 Al 背场。采用以上研究的最佳沉积条件, 即  $\text{SiH}_4:\text{NH}_3 = 5:1$ , 沉积温度为 360℃, 时间为 5.5min。

在沉积氮化硅薄膜前后, 多晶硅电池各项性能指标变化如下表 3 所示。

由表 3 可以看出电池的的各项性能都有所提高, 经计算沉积氮化硅薄膜后提高多晶硅太阳电池的效率达 40% 以上, 电池的短路电流提高了 30% 以上, 对于电池的开路电压提高也很大。

## 3 结 论

本文采用椭圆偏振仪、准稳态光电导衰减法 (QSSPCD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、红外吸收光谱 (IR)、反射谱多种测量方法, 研究了不同硅烷和氨气配比下所沉积氮化硅薄膜的厚度, 折射率, 氢含量以及 Si/N 比, 发现在  $\text{SiH}_4:\text{NH}_3$  为 5:1 时是沉积氮化硅薄膜的最佳条件, 在此比例下, 薄

表 3 多晶硅电池沉积氮化硅薄膜前后电池性能的比较

Table 3 Compared solar cell properties after deposition SiN thin film on poly-crystalline silicon solar cells

		$I_{sc}/\text{mA}$	$V_{oc}/\text{mV}$	$F.F.$	$\eta/\%$
I a	Before	22.5	579.7	0.69	8.99
	SiN	26.8	608.8	0.72	11.75
I b	Before	21.3	576.7	0.68	8.35
	SiN	27.6	619.3	0.71	12.14
II a	Before	24.5	570.8	0.73	9.76
	SiN	29.4	613.6	0.71	12.81
II b	Before	22.6	578.3	0.72	9.41
	SiN	27.9	617.2	0.74	12.51
III a	Before	21.6	575.1	0.71	8.81
	SiN	29.4	649.3	0.75	14.31
III b	Before	21.1	571.6	0.72	8.68
	SiN	29.8	640.1	0.74	14.12

注: I II III为硅片代号, a, b为电池代号。

膜中的 H 含量、少子寿命以及反射率都达到最佳值, 而且薄膜的折射率也达到 1.833, 接近最佳折射率 2.0。并进一步研究了不同温度条件下对于氮化硅表面钝化效果的影响。在此基础上制备的多晶硅太阳能电池, 效率提高了 40% 以上, 电池的短路电流提高了 30% 以上, 对于电池的开路电压提高也很大。

## [参考文献]

- [1] Jeong J W, Rohatgi A, Rosenblum M D, et al. Lifetime enhancement in EFG multicrystalline silicon [A], 28th IEEE photovoltaic specialists conference [C], 2000: 91.
- [2] Yelundur V, Rohatgi A, Jeong J W, et al. PECVD SiN<sub>x</sub> induced hydrogen passivation in string ribbon silicon [A], 28th IEEE photovoltaic specialists conference [C], 2000: 91.
- [3] Schmidt J, Kerr M. Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride [J], Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 65: 585.
- [4] Nagel H, Schmidt J, Aberle A G, et al. Exceptionally high bulk minority-carrier lifetimes in block-cast multicrystalline silicon [A], 14th European photovoltaic solar energy conference [C], 1997: 762.
- [5] Celgamel H E, Vinckier C, Caymax M, et al. High efficiency multicrystalline silicon solar cells using hydrogen remote plasma passivation [A], 12th European photovoltaic solar energy conference [C], 1994: 724.
- [6] Hahn G, Geiger P, Fath P, et al. Hydrogen passivation of ribbon silicon electronic properties and solar cell results [A], 28th IEEE photovoltaic specialists conference [C], 2000: 95.
- [7] 左元淮, 世界太阳能电池产业的发展趋势[A], 杭州西湖博览会阳光发电论坛[C]. 2002: 8.
- [8] Lanford W A, Rand M J. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride [J]. J Appl Phys, 1978, 49 (4): 2473.
- [9] Lucovsky G, Richard P D, Tsu, D V, et al. Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapour deposition [J], J Vac Sci Technol. 1986 A 4(3): 681.
- [10] Dan Yaping, Yue Ruifeng, Wang Yan, et al. The composition study of silicon oxynitride prepared by PECVD [J]. ICSICT, 2001, (6): 1084.

## THE CHARACTERIZATION OF SILICON NITRIDE(SiN<sub>x</sub>) THIN FILMS AND APPLIED SiN<sub>x</sub> ON MULTI-CRYSTALLINE SOLAR CELLS

Zhao Hui<sup>1,2</sup>, Xu Zheng<sup>1</sup>, Li Xudong<sup>2</sup>, Li Hailing<sup>2</sup>, Xu Ying<sup>2</sup>, Wang Wenjing<sup>2</sup>

(1. *Beijing Jiao Tong University, Beijing 100044, China;*

2. *Beijing Solar Energy Research Institute, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Silicon nitride (SiN<sub>x</sub>) thin films are used not only as very efficient antireflection coating but also as an outstanding surface and bulk passivation on silicon solar cells. As antireflection coating, the refractive index of SiN<sub>x</sub> films is approximate 2.0, which is most suitable for the refractive index of Si material. Moreover, hydrogen passivation via PECVD SiN<sub>x</sub> films is very efficient. SiN<sub>x</sub> thin films were deposited by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) of silane (SiH<sub>4</sub>) and ammonia (NH<sub>3</sub>) reactants at different conditions. The characterization of SiN<sub>x</sub> thin films was studied by spectral ellipsometry, infrared absorption spectroscopy (IR), X-ray Photoelectric Spectroscopy (XPS), quasi-steady state photoconductance decay (QSSPCD) measurements and reflection spectra, etc.. We have found the best deposition condition and temperature. After deposition of SiN<sub>x</sub> films on the multi-crystalline solar cells, the electric current improved greatly and attained an approximate increase of 50%. The increasing amplitudes of the efficiency of solar cells were in excess of 40%.

**Keywords:** silicon nitride; PECVD; poly-crystalline solar cell

**联系人 E-mail:** huizhao-1978@sohu.com