

PECVD 沉积氮化硅薄膜在退火过程中的特性变化及在太阳能电池中的应用*

叶小琴¹⁾ 许颖²⁾ 李艳¹⁾ 顾雅华¹⁾ 周宏余¹⁾ 王文静²⁾

(1) 北京师范大学低能核物理研究所, 100875, 北京; (2) 北京市太阳能研究所, 100083, 北京 第一作者 25岁, 女, 硕士生)

摘要 采用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD), 在单晶硅衬底上生长氮化硅 (SiN) 薄膜, 再对薄膜进行快速热退火处理, 研究了在不同温度下 SiN 薄膜的退火特性. 通过椭圆偏振光仪测量了薄膜厚度和薄膜的折射率, 发现退火后薄膜的厚度下降, 折射率升高; 采用准稳态光电导衰减 QSSPCD 测少数载流子寿命, 发现少子寿命有很大程度的下降. 还研究了 SiN 薄膜对多晶硅电池性能的影响, 发现它能较大幅度地提高电池效率.

关键词 氮化硅薄膜; 等离子增强化学气相沉积; 太阳能电池

分类号 M914.4⁺2

氮化硅 (SiN) 薄膜作为一种重要的薄膜材料, 具有优良的光电性能、钝化性能和机械性能, 在微电子、光电和材料表面改性领域都有广泛的应用前景. 等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 的 SiN 薄膜由于其优良的特性而在太阳能电池的研究与产业化领域得到越来越广泛的关注. PECVD 法沉积温度低 (< 400), 沉积速度快, 质量较好, 工艺较为简单. 而且, PECVD 制备的 SiN 膜不仅是优良的太阳能电池减反射膜, 还有很好的表面和体钝化作用.

SiN 之所以被广泛应用是因为它具有独特的无可比拟的优点^[1]: 1) 介电常数高, 其值为 $8 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, 而二氧化硅或二氧化钛的均为 $3.9 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$; 2) 碱离子 (如 Na^+) 的阻挡能力强, 并具有捕获 Na^+ 的作用; 3) SiN 质硬耐磨, 疏水性好, 针孔密度低, 气体和水汽极难穿透; 4) 减反射效果好, SiN 薄膜的折射率接近 2.0, 比二氧化硅 ($n = 1.46$)、二氧化钛 ($n = 2.4$) 更接近太阳能电池所需的最佳折射率 1.96, 是所有已应用的介质膜中最符合太阳能电池减反射层要求的; 5) PECVD 法制备的 SiN 薄膜同时为太阳能电池提供较为理想的表面和体钝化. 二氧化硅只有表面钝化作用, 二氧化钛没有钝化作用, SiN 薄膜有相当好的表面和体钝化作用, 可使硅表面复合速度 SRV 降至 $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[2], 改善电池性能. 能有效地提高电池效率, 对多晶硅电池等低效率电池作用尤其明显^[2-6].

本文主要研究 SiN 薄膜经过不同的退火温度 t 后特性的变化及 SiN 薄膜对太阳能电池效率等特性的影响.

1 实验

实验选取了 P 型 (100) 抛光单晶硅片, PECVD 射频频率 13.56 MHz, 电压 1 080 V, 真空度 100 Pa, 以氮气稀释的硅烷 ($2.2 \sim 2.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 体积分数 2.5%) 和纯氨气 ($0.4 \sim 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

* 北京市科技新星计划资助项目 (H020821480130)

收稿日期: 2003-11-06

为反应气体.

1) 为观察薄膜在不同温度退火后的特性变化,把样品放在 N_2 气氛中快速热退火 30 s. t 分别为 600, 750, 900, 研究退火后的样品厚度 d 、折射率 n 、少数载流子寿命 τ 的变化.

2) 将 SiN 薄膜运用到成品多晶硅太阳能电池上,研究其对电池效率 η 及光谱响应的影响.

实验中采用椭圆偏振光仪测量了 d 和 n ; 准稳态光电导衰减 QSSPCD 测

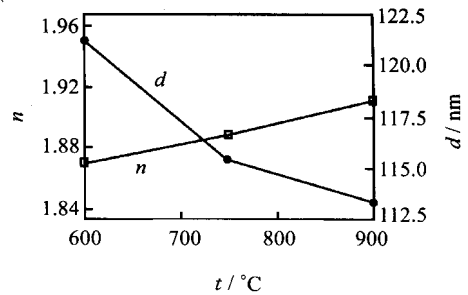
2 结果与讨论

2.1 SiN 薄膜退火后特性的变化 图 1 为不同温度退火后 SiN 薄膜的 d 和 n 的变化. 随着 t 的提高, d 随之下落, 同时, n 有所提高. 这些说明在退火过程中, 薄膜越来越致密.

表 1 是不同沉积温度 t_d 和不同退火温度 t 下薄膜 τ (单位为 μs) 的变化. 退火采用快速热退火, 时间都为 30 s. 其中 340 沉积的薄膜是富硅膜. 由表 1 数据可知, 在 260, 300, 380 3 个温度下沉积的 SiN 薄膜在高温退火后, 都有很大程度的下降. 估计是 N_2 气氛高温退火后, SiN 膜中的氢大量溢出, 氢含量急剧减小, 使钝化效果消失. 富硅膜则有所不同. 退火以后其变化较小. 而且, 较高的 t 反而获得高的 τ . 可能是富硅质密度较高的缘故.

表 1 不同条件下的少子寿命 μs

| t | t_d | | | |
|-----|-------|------|-------|-------|
| | 260 | 300 | 340 | 380 |
| 退火前 | 41.5 | 72.4 | 135.6 | 197.3 |
| 700 | 11.4 | 6.9 | 51.1 | 33.0 |
| 750 | 7.2 | 4.6 | 55.2 | 21.9 |
| 800 | 3.5 | 7.1 | 64.9 | 6.6 |
| 850 | 3.4 | 5.9 | 99.1 | 8.9 |



2.2 SiN 膜对多晶硅太阳能电池特性的影响 实验

使用的多晶硅电池面积为 1 cm^2 , 上电极是 Ti/Pd/Ag, 背面是 Al 背场. 表 2 是 PECVD 沉积 SiN 薄膜对多晶硅体电池性能的改善情况: 对电池短路电流 I_{SC} 的提高作用非常大, 可达 50%. 开路电压 U_{OC} 和填充因子 F_f 稍有提高. 而电池的转换效率 η 平均增幅在 40% 以上, 最高可达 73.8%. 这说明 SiN 薄膜的减反射和氢钝化效应对多晶硅体电池的效果非常明显.

表 2 SiN 薄膜对多晶硅体电池性能的改善

| 沉积情况 | I_{SC}/mA | U_{OC}/mV | $F_f/\%$ | $\eta/\%$ |
|----------|--------------------|--------------------|----------|-----------|
| 前 | 21.72 | 566.1 | 0.5506 | 6.77 |
| 后 | 33.3 | 583.8 | 0.6057 | 11.77 |
| 提高/ $\%$ | 53.3 | 3.1 | 10.0 | 73.8 |

图 2 是多晶硅体电池沉积 SiN 膜前后的 $I-U$ 曲线, 沉积薄膜以后曲线“方”了许多, 性能有很大提高.

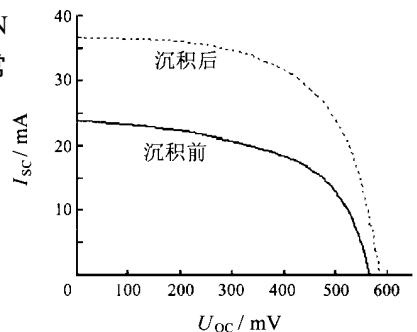


图 2 多晶硅体电池沉积 SiN 膜前后的 $I-U$ 曲线

3 结论

本文研究了在不同温度下 SiN 薄膜的退火特性. 发现随着退火温度的增加, 薄膜的厚度减小, 折射率增加, 这主要是因为薄膜越来越致密. 同时, 少

子寿命有很大程度的下降,而在 340 类似富硅的情况下退火以后其少子寿命下降较小. 本文还研究了 SiN 薄膜对多晶硅电池性能的影响,由于 SiN 膜的氢钝化作用,电流增幅很大,在 50 %左右. 而电池的转换效率平均增幅在 40 %以上,最好的可达 73.8 %. 所以,对于太阳电池, SiN 薄膜是优良的减反射膜和钝化膜,能较大幅度的提高电池效率.

4 参考文献

- [1] 管绍茂,王迅. 半导体表面钝化技术及其应用[M]. 北京:国防工业出版社,1981
- [2] 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
- [3] Jeong J W, Rohatgi A, Roseblum M D, et al. Lifetime enhancement in EFG multicrystalline silicon[C].//28th IEEE photovoltaic specialists conference, 2000:83
- [4] Yelundur V, Rohatgi A, Jeong J W, et al. PECVD SiN_x induced hydrogen passivation in string ribbon silicon[C]//28th IEEE photovoltaic specialists conference, 2000:91
- [5] Nagel H, Schmidt J, Aberle A G, et al. Exceptionally high bulk minority carrier lifetimes in block-cast multicrystalline silicon[C]//14th European photovoltaic solar energy conference, 1997:762
- [6] Hahn G, Geiger P, Fath P, et al. Hydrogen passivation of ribbon silicon electronic properties and solar cell results [C]//28th IEEE photovoltaic specialists conference, 2000:95

ANNEALING CHARACTERISTIC AND APPLICATION OF SILICON NITRIDE FILMS DEPOSITED BY PECVD

Ye Xiaoqin¹⁾ Xu Ying²⁾ Li Yan¹⁾
Gu Yahua¹⁾ Zhou Hongyu¹⁾ Wang Wenjing²⁾

(1) Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

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

Abstract Silicon nitride (SiN) thin films deposited by PECVD were annealed by rapid thermal processing (RTP) on different conditions. The characteristics of annealed films in different temperatures were studied. The thickness and the refractive index of the films were measured by means of spectral ellipsometry. Quasi-steady state photoconductance (QSSPC) measurement was used to determine the effective minority carrier lifetimes of the samples. The study indicated that the thickness and the minority carrier lifetimes of the SiN films decreased and the refractive index increased after annealing. The effect of SiN films on the characteristic of polycrystalline silicon solar cells was also investigated. It showed that the conversion efficiency of solar cells rised sharply by using SiN film as an antireflection coating.

Key words silicon nitride; PECVD; solar cell