

摘 要

太阳能的应用是解决能源与环境问题的有效途径。多晶硅太阳能电池是未来最有发展潜力的太阳电池之一。氮化硅薄膜及磷铝吸杂的应用是进一步提高多晶硅太阳能电池的转化效率,降低生产成本的重要手段,为此本文研究了氮化硅薄膜的性能、磷铝吸杂对于多晶硅太阳能电池的影响。

首先,本文采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)制备了氮化硅薄膜。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,对氮化硅薄膜进行了深入的研究,优化了薄膜制备条件并采用最优沉积条件制备了多晶硅太阳能电池。研究发现,最佳的沉积条件是:温度 360°C , $\text{SiH}_4:\text{NH}_3=5:1$, 时间 5.5min 。对于退火的研究表明,氮化硅薄膜的有效少数载流子寿命在 700°C 时达到最大值。通过测量红外吸收光谱,发现氮化硅薄膜的氢含量与有效少数载流子寿命有一定的关系;比较了沉积前后电池的各项性能,确认沉积氮化硅薄膜后电池效率提高了 40% 以上,电池的短路电流也提高了 30% 以上。

其次,研究了磷铝吸杂对于多晶硅的影响并在此基础上制备了多晶硅太阳能电池。发现浓磷扩散吸杂,铝吸杂,磷铝联合吸杂(双面蒸铝)对于硅片的有效少数载流子寿命都有提高,其中磷铝联合吸杂对有效少数载流子寿命提高最大,其次是磷吸杂,铝吸杂再次之。同时,采用吸杂后的多晶硅片制备的 $1\times 1\text{cm}^2$ 的太阳电池,与未吸杂的多晶硅太阳电池相比,磷铝联合吸杂后的效率提高也最大,达 40% 以上,这与少子寿命的变化趋势一致。

上述研究工作对多晶硅太阳能电池的工业化生产提供重要的依据，为改进多晶硅太阳能电池的生产工艺打下了良好的基础。

关键词：太阳能电池；多晶硅；氮化硅薄膜；PECVD；磷/铝吸杂

Abstract

The wide use of solar cells will be a feasible way to solve the energy and environmental protection problems. Poly-crystalline silicon solar cells are considered the most promising cells in the future. The application of SiN and P/AL gettering on poly-crystalline solar cells is the most important way to improve efficiency and reduce cost. To achieve this aim, two aspects of poly-crystalline silicon solar cells are studied in this thesis, including the characterization of SiN thin films, and the influence of P/AL gettering on poly-crystalline silicon.

Firstly, SiN thin films were deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD), the characterization of SiN 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 ambient and temperature. The minority carrier lifetime have the Max at 700°C, and hydrogen content have relations with the minority carrier lifetimes. After deposition of SiN films on the poly-crystalline solar cells, the electric current improved greatly and attained an approximate increase of 30%. The increasing amplitudes of the efficiency of solar cells were in excess of 40%.

Secondly, the effect of P/AL gettering on poly-crystalline was researched, and applied on the poly-crystalline solar cells. It is described that a series research of heavy phosphorous diffusion gettering, aluminum and combination of aluminum and phosphorous gettering (evaporation of

aluminum on the front and back of the wafers) are used to fabricate poly-crystalline silicon. It is found that the minority carrier lifetime of the poly-crystalline silicon wafers improved greatly after getterring. The electric performances of $1 \times 1 \text{ cm}^2$ poly-crystalline silicon solar cell are tested and the electric properties of these cells are contrasted after getterring. The phosphorous aluminum co-gettering is found to be the most effective way in improving the minority carrier lifetime of the poly-crystalline silicon wafers and consequently, the efficiency of the solar cells which increasing amplitudes were in excess of 40%.

Key words: solar cell; poly-crystalline silicon; PECVD; P/AL getterring.

第一章 序 言

§1.1 太阳能电池的发展历史及现状

能源与环境问题是 21 世纪人类面临的两大主要问题。目前, 全球总能耗的 74% 来自煤、石油、天然气等化石能源。据估计, 全球石油和天然气将在未来 40-60 年间枯竭, 煤的开采年限也只有 200 年, 寻求新的可再生能源将成为人类最紧迫的任务之一。另一方面, 使用化石能源所产生的温室气体和其它有害物质排放也日益威胁人类的正常生存。1997 年 150 多个国家签署的《京都议定书》要求世界各国改变能源利用方式, 从煤和石油逐渐转化为可再生能源, 减少温室气体排放, 彻底改变人类社会发展与能源短缺、环境污染之间的矛盾。

在我国, 能源工业面临着经济增长、环境保护和社会发展的重大压力。我国是世界上最大的煤炭生产和消费国, 煤炭占商品能源消费的 76%, 是我国大气污染的主要来源。已经探明的常规能源剩余储量及可开采年限十分有限(表 1.1), 比世界总的能源形势更加严峻。因此开发利用可再生能源、实现能源工业的可持续发展对我国来讲更加迫切, 具有更重大的意义。

表 1.1 我国能源剩余资源探明储量和可开发年限

资源种类	煤炭 (亿吨)	石油 (亿吨)	天然气 (亿 M ³)	水力 (GW 装机量)
探明可开采储量	1145	32.736	11704	353
可开采年限	54-81	15-20	28-58	38-104 年

注:《能源基础数据汇编》国家计委能源所, 1999

太阳能是永不枯竭、无污染的清洁能源。利用太阳电池，可以将太阳能直接转化为电能，在提供电力的同时不产生任何有害物质，同时系统简单、维护方便。因此，太阳能发电的大规模应用是解决能源与环境问题，实现人类社会可持续发展的有效途径。

太阳电池的历史可以追溯到 19 世纪。1839 年 Becquerel 在电解槽中发现了光生伏特效应。1883 年，Fritts 描述了第一个用硒制造的光生伏特电池。1941 年，Ohl 提出了硅 p-n 结光伏器件，在此基础上，美国贝尔实验室于 1954 年制出了第一个实用的硅扩散 p-n 结太阳电池，并很快将光电转换效率提高到 10%。1958 年，太阳电池首先在人造卫星上得以应用，从此开始了研究、利用太阳能发电的新阶段。

在 20 世纪 80 年代以前，由于发电成本过高，太阳电池的应用不多。光伏发电主要在航天、通讯、导航、农业灌溉等领域作为补充能源。进入 80 年代后，由于能源危机和环境恶化，可持续发展的观念日渐深入人心，太阳能的应用得到越来越广泛地关注。联合国将 1996-2005 年定为“世界太阳能 10 年”，欧、美、日以及印度等国家纷纷推出自己的光伏发展计划。

在过去 12 年间（1990—2001）光伏市场的年平均增长率为 22%，而在过去的 5 年间（1997—2001）光伏市场的年平均增长率更是高达 35%^[1]；光伏组件的产量则是从 1990 年的 46.5MV 猛增到 2001 年的 396.14MV，产量增加了近 10 倍。截止 2000 年底，世界一些主要厂商光伏组件的成本已经下降到 2.5 美元/峰瓦。光伏产业进入快速发展阶段。图 1.1 给出了从 1976 年到 2000 年世界光伏组件产量及价格的变化。

图 1.1 世界太阳能电池组件的产量与价格变化

表 1.2 世界光伏市场中各应用领域所占的份额（单位：MW）

	1990	1993	1997	1998	2000	2001
消费电子产品	16	18	26	30	40	45
美国居民用独立系统	3	5	9	10	15	19
世界乡村独立系统	6	8	19	24	38	45
通讯及信号	14	16	28	31	40	46
商用光伏互补发电系统	7	10	16	20	30	36
并网户用/商用	1	2	27	36	120	199
光伏电站（大于 100KW）	1	2	2	2	2	2
合计	48	61	126	153	288	395

表 1.2 列出了从 1990 年到 2001 年光伏各应用领域在世界光伏市场中所占的份额。从表中可以看出，2001 年光伏组件销售量的一半用

于并网光伏发电系统。同时，光伏发电在偏远无电地区电气化、通讯等传统应用领域中的用量也稳步上升。

目前，成本问题是制约太阳能电池大规模应用的瓶颈。要真正使太阳能成为替代能源，太阳能电池的发电成本必须接近常规发电方式的成本。目前，国际市场光伏组件的成本约 2.5 美元/峰瓦（折合每千瓦时约 0.09 美元。国内光伏组件成本要高于国外，约 40 元人民币/峰瓦），必须降至 1 美元/峰瓦以下才能实现上述目标，中间还有很大的差距。因此，在技术上实现创新和突破，发展廉价、高效的新一代太阳能电池，是摆在我们面前的迫切任务。

表 1.3 1998 年及 2001 年各种太阳能电池的产量 (MV) 及市场占有率

	Poly-Si	Mono-Si	Si-ribbon	HIT	a-Si	CdTe
1998	66.6	60.4	4.65	0	20.13	1.55
	43%	39%	3%	0	13%	1%
2001	184.85	136.78	13.6	18.0	33.68	1.53
	47.3%	35.0%	3.48%	4.61%	8.62%	0.39%

表 1.3 列出了 1998 和 2001 两年各类太阳能电池的产量和所占的市场份额，从表中可以看出，晶体硅太阳能电池所占的市场份额从 1998 年的 85% 上升到 2001 年的 90.44%。作为第二代太阳能电池技术之一的非晶硅薄膜电池产量虽然增加了 13.55MW，但所占的市场份额还是从 1998 年的 13% 下降到 2001 年的 8.26%，而其它薄膜太阳能电池的产量和所占的份额都有所减小。现阶段产业化光伏技术的最大赢家是多晶硅太阳能电池技术。产量从 1998 年的 66.6MV 猛增到 2001 年的

184.85MV, 增长了近三倍, 市场占有率则从 1998 年的 43% 上升到 2001 年的 47.33%。

造成这一现象的主要原因是: 多晶硅太阳能电池具有比单晶硅太阳能电池更高的性价比^[2]。与昂贵的拉单晶过程相比, 生产多晶硅片的铸锭法使用的设备及制造过程简单、省时、省电、节约硅材料, 并可使用较低纯度的硅原料。更重要的是, 由于磷铝吸杂、远距离 PECVD 沉积氮化硅减反射膜等工艺的普遍应用, 使得目前大规模工业化生产多晶硅太阳能电池的转化效率已达到 14% 以上^[3-5], 与单晶硅太阳能电池相当接近。此外, 铸锭长晶技术也取得了长足的进步。目前普遍使用的大型铸锭炉不但增加了产量还减少了能源消耗, 而且 280 公斤/炉的铸锭炉也将在未来一两年内出现。

未来光伏产业将有更快的发展。据美国世界观察研究所的报告预测, 21 世纪光伏产业将与资讯、通信产业一起, 成为全球发展最快的产业。到 21 世纪中叶, 光伏发电量将占世界总发电量的 1/5, 从而使太阳能成为常规能源的重要替代者。

§1.2 太阳能电池的研究概况

总体而言, 各类太阳能电池都是利用各种类型势垒的光生伏特作用, 将太阳能转化为电能。

通常按照制备材料不同, 可以将太阳能电池划分为硅(包括单晶硅、多晶硅、非晶硅)、 CuInSe_2 、GaAs、CdTe、CdS 太阳能电池等, 此外还有近年新发展起来的纳米二氧化钛染料电池以及有机聚合物太阳能电池。按照电池活性层的厚度, 又可以将太阳能电池划分为体材料电池和薄膜太阳能电池(一般认为活性层厚度小于 50 微米的为薄膜太阳能电池)。

经过多年的筛选和淘汰，最终实现产业化并能在竞争激烈的国际光伏市场上立足的太阳电池技术分别为：单晶硅太阳电池、多晶硅太阳电池、硅带太阳电池、硅薄层（Silicon filmTM）太阳电池、非晶/单晶异质结（HITTM）太阳电池、非晶硅薄膜太阳电池、碲化镉（CdTe）薄膜太阳电池、铜铟硒（CIS）薄膜太阳电池、有机太阳电池。

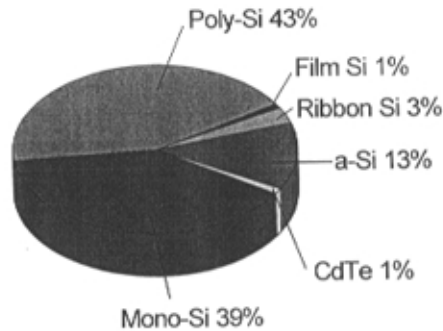


图 1.2 世界光伏市场不同材料太阳电池的占有率

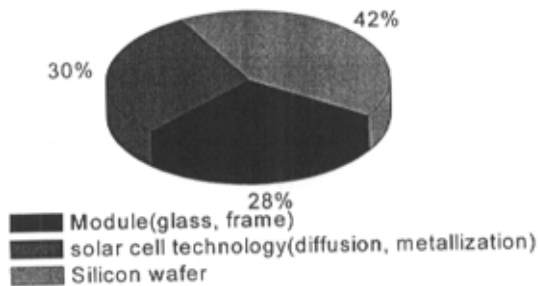


图 1.3 光伏组件中各部分成本所占比重

§1.2.1 单晶硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池在国际光伏市场上长期占据主导地位，是与它稳定并且较高的效率，较长的使用寿命分不开的。实验室制备的效率为 24.7% 的单晶硅太阳能电池，至今保持着除 GaAs 太阳电池以外在转换效率方面的最高的世界记录。由于工业界普遍采用了表面织构化（绒面）、背表面场（BSF）和减反射膜等技术，目前工业化生产的单晶硅太阳能电池的效率在 13%—16% 之间^[6]。据 BP Solar 公司称^[7]，他们采用的 UNSW 开发的激光刻槽埋栅技术生产的单晶硅太阳能电池的平均转化效率为 16.2%，他们新建的生产线的平均效率也达到了 17%。

单晶硅电池优异的光电转换性能与其成熟的制备工艺和所使用结晶完美的高纯单晶硅材料是分不开的，后者也是造成单晶硅太阳能电池成本居高不下的主要原因。传统使用的内圆切割机在切割硅片过程中，有大约 50% 的高纯硅材料损失掉了。结果，制备单晶硅片的成本占了整个单晶硅太阳能电池制造成本的 50%^[8]。近年来，针对太阳电池的应用出现了多线切割。与内圆切割机相比，它具有产量高、切割损失少（切割损失下降到 35% 左右），对硅片表面的损伤小并可以切割更薄的硅片（约 100 μm ）等优点^[3,6,8]，在一定程度上减小了晶体硅片的切割成本，但目前硅片的制造成本仍然偏高。

图 1.3 给出了目前商业化晶体硅太阳能电池组件的成本构成。从图中可以看出，晶体硅太阳能电池组件的成本主要是由晶体硅太阳能电池片的成本决定的，它占了整个组件制造成本的 72%；而晶体硅太阳能电池片的成本又主要是由硅材料和制硅片的成本所决定的，它们占了晶体硅太阳能电池片制造成本的 60%；最终使得硅材料和制硅片的成本占到组件制造成本的 42%。由于制备单晶硅太阳能电池组件的技术已经相当

成熟，其成本下降的空间非常有限。未来降低单晶硅太阳能电池组件制造成本的途径主要在于降低硅材料和制硅片所占的成本。

§1.2.2 多晶硅太阳能电池

为了降低生产成本，人们发明了由浇铸法生长多晶硅锭然后再由线切割制造多晶硅片的方法。由于多晶硅片在结晶质量及纯度方面都远低于单晶硅片，最初制造的多晶硅太阳能电池存在效率较低的问题^[8]。但是，随着凝铸长晶技术及多晶硅太阳能电池制备技术的不断进步，近年来多晶硅太阳能电池的转换效率得到了大幅度的提高，目前大规模工业化生产的多晶硅太阳能电池的转换效率已达到 11—15% 的水平^[4,6]。

表 1.4 多晶硅太阳能电池现状与未来发展的预测

Year	Poly	Ingot	Poly Ingot	Wafer	Saw	Cell
	Cost	Growth	Yield	Thick	Cost	Effic
	\$/Kg	\$/Kg	%	ness	\$/wafer	%
2002	28.9	36.9	67.7	310.7	0.54	14.4
2004	28.8	34.1	71.6	261.3	0.48	15.4
2006	25.8	32.3	75.8	256.2	0.42	16.2
2008	23.4	29.6	77.6	224.3	0.37	17.2
2010	21.5	26.3	80.9	200.8	0.34	17.9
2012	21.3	23.4	80.9	179.6	0.31	18.2

此外，方形多晶硅太阳能电池片在组件填充密度方面的优势使得多晶硅太阳能电池组件的转换效率与单晶硅太阳能电池组件的转换效率更为

接近。1998 年，多晶硅太阳能电池在国际光伏市场所占的份额首次超过了单晶硅太阳能电池，并且这种差距还在逐年拉大。

随着铸锭多晶硅技术及多晶硅太阳能电池技术的进一步成熟和完善，预计多晶硅太阳能电池在未来的十年内将会有更快、更大的发展^[9]。表 1.4 给出了 NREL 对目前多晶硅电池现状的调查结果，以及对未来的预测^[5]。

导致多晶硅太阳能电池技术的市场占有率迅速超过单晶硅太阳能电池技术的具体原因可以归结为以下几点：

(1)与昂贵的拉单晶过程相比，铸锭法使用的设备及制造过程简单、省时、省电、节约硅材料、可使用较低纯度的硅原料，并具有更高的产率（每小时的产量是直拉法的 5—10 倍）^[6]。

(2)目前国际上普遍使用定向凝固法生长多晶硅锭，通过工艺优化，可以使缺陷及氧、碳等杂质的含量明显减少，多晶硅锭的结晶质量明显改善。目前利用该技术生产的多晶硅锭中已无气孔，晶粒在 1—10mm 左右，晶界的影响已经很小。

(3)近年来，铸锭工艺朝着铸大锭的方向发展，进一步增加了产量并减少了能源消耗。目前使用的最大铸锭炉的产量为 240 公斤/炉，280 公斤/炉的铸锭炉有望在未来一两年内出现^[3]。

(4)远距离 PECVD 沉积氮化硅薄膜的普遍使用。传统使用 TiO_2 减反射膜的多晶硅太阳能电池的效率为 12%，而以氮化硅薄膜作为减反射膜的多晶硅太阳能电池的效率却可以达到 15% 以上。这是因为氮化硅除了提供优秀的减反射性能外，它内部的氢原子还能对前表面及体区发挥很大的钝化作用。此外，氮化硅减反射膜也比传统的 TiO_2 减反射膜性能稳定^[3]。

(5)磷扩散和铝背场的吸杂及背表面钝化减小了多晶硅片内杂质及背表面复合的影响,进一步提高了多晶硅太阳能电池的效率^[4]。

§1.2.3 硅带太阳能电池

在各种硅带技术中,EFG 硅带技术独占鳌头,是目前技术最成熟、商业化水平最高的硅带制备技术。国际光伏市场上硅带太阳能电池所占的市场份额几乎全部由 EFG 硅带太阳能电池占据。目前,EFG 硅带太阳能电池的生产规模已经达到 12MW/年的水平,生产线上制造的面积 10cm×10cm 的 EFG 硅带太阳能电池的平均效率为 14%,与使用传统硅片制成的电池效率相当^[10]。随着 EFG 硅带及硅带太阳能电池技术的日益成熟,EFG 硅带太阳能电池在下一个十年中将向更大的生产规模(50—100MW/年)扩展。对于 EFG 硅带技术,目前研究的重点在过程控制和过程及设备的自动化方面^[10]。

硅带太阳能电池与传统的晶体硅太阳能电池的唯一区别就是:它使用的晶体硅片是由直接从硅熔液中拉制出的硅带经切割制成。由于避免了昂贵的硅锭切割过程,在节省硅材料和降低成本方面有明显的优势。由于绝大多数硅带技术生长的硅带在晶体质量和纯度方面都略差于传统方法制备的硅片,为了获得最大的太阳能电池效率,常常采用磷/铝吸杂除掉硅带中的金属杂质或氢钝化过程减小位错复合的影响。除此以外,硅带上制备太阳能电池的过程与在传统晶体硅片上使用的电池过程完全相似。考虑到所生长的硅带并非完美的平面,某些电池过程中可能需要设计成对硅片的“软”处理过程。

§1.2.4 硅薄层 (Silicon filmTM) 太阳电池

The Silicon filmTM 太阳电池是美国 Astropower 公司的专利技术, 目前仍处于保密阶段。从对该技术报道的各种文献^[10-14]判断, 目前 Astropower 公司商业化生产的 Silicon filmTM 太阳电池是其第一代产品, 并不是真正的硅薄膜太阳电池, 仍是一种采用传统电池工艺制备的体电池。

该电池最大的特点在于它使用的硅片是由所谓的“连续薄片熔液生长过程”在表面覆盖有金属结构势垒的陶瓷衬底上外延生长得到。这种硅片的典型特点是: 正面的晶粒较大、背面的晶粒较小; 晶粒尺寸在 1—5mm 之间; 柱状晶贯穿整个硅层的厚度; 硅片的两面均非常平整。材料开始的扩散长度在 20—40 μm 之间, 经过磷/铝吸杂, 射频等离子体氢钝化和 PECVD 沉积二氧化硅进行表面钝化后, 硅片中的少子扩散长度可以超过 150 μm ^[1,11]。目前投入生产的硅片的宽度是 15cm, 在 240cm² 电池面积上的转换效率为 12.2%^[1,11]。目前这种太阳电池已形成几 MW 的生产规模。

第一代产品的商业化生产充分验证了可以使用“连续薄片熔液生长过程”在低成本的陶瓷衬底上低温 (<1000℃) 生长大晶粒 (mm 量级) 高质量硅外延层这个重要结论^[13,14]。以此为基础, Astropower 公司目前正在进行真正意义上的多晶硅薄膜太阳电池产品的研发。它包括^[1,11]: 导电衬底上使用传统电池工艺并具有陷光和背表面钝化结构的第二代产品, 和绝缘衬底上使用单面引电极的单一集成组件的第三代产品。从以上研发的结果来看, 美国 Astropower 公司所开发的 The Silicon-FilmTM 太阳电池是一种非常有前途的薄膜太阳电池技术, 一旦

在关键技术上取得重大突破，它极有可能就是未来光伏技术领域的主角。

§1.2.5 非晶硅/单晶硅异质结（HITTM）太阳能电池

日本三洋（Sanyo）公司于 1990 年开始进行具有 P 型 a-Si:H/不掺杂 a-Si:H/n 型 c-Si 结构的 HITTM (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) 太阳能电池的研究^[15]。

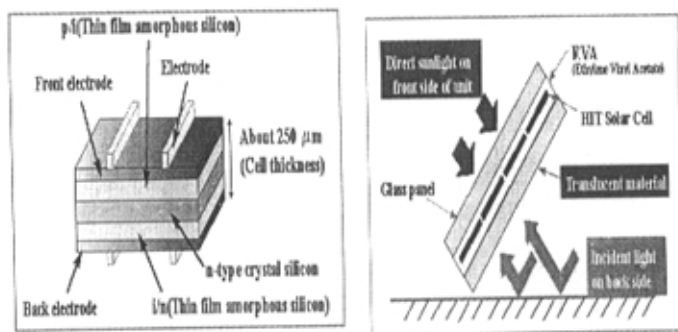


图 1.4 HIT 太阳电池结构

1994 年他们的研究工作取得了突破性的进展，在 1cm^2 面积上制备出转换效率为 20.0% 的 HITTM 太阳电池^[16]，并与 1997 年迅速实现了 HITTM 太阳电池的大规模产业化生产。所生产的面积超过 100cm^2 的 HITTM 太阳电池的效率高达 17.3%，更让人吃惊的是，用来分离光生载流子的“结”是在 200°C 的低温下实现的，这也创造了一项世界纪录。所推出的商业化 HITTM 太阳电池组件被命名为 HIT Power21，它由 96 片 HITTM 太阳电池组成，输出的功率为 180W ^[17]。2000 年该公司在利用太阳级纯度硅材料制备高效 HITTM 太阳电池的研究方面又有新进展。他们利用工业化生产过程中在面积为 100.5cm^2 的低成本 n 型太阳能级 CZ-Si 片 ($1\Omega\cdot\text{cm}$) 上制备出开路电压 719mv，效率为 20.7% 的

HITTM 太阳电池^[17]。该电池为双面 HITTM 结构电池，它创造了面积为 100cm² 的太阳电池转换效率最高的世界纪录。随着研发水平上 HITTM 太阳电池转换效率的不断提升，大规模工业化生产的 HITTM 组件性能也在不断提高。单个电池转换效率为 18.3%，输出功率为 190W 的 HITTM 在 2000 年 4 月进入市场^[17]。根据最近的报道^[18]，HITTM 太阳电池又把面积为 100cm² 的太阳电池转换效率最高纪录改写为 21.2%。同时，大规模工业化生产已获得 18.5% 的世界最高电池转换效率和 16.1% 的组件效率。新的“190W 的 HITTM 组件”已于 2002 年 10 月开始出售。根据 2002 年的统计数据^[3]，2001 年 HITTM 太阳电池的产销量为 18MW，占国际光伏市场份额 4.61%，超过了硅带太阳电池，位列第四。

概括起来，HITTM 太阳电池具有如下显著优点：

(1) 低温工艺。全部工艺在 200℃ 以下完成，同时避免了热应力以及由此造成的对硅片的损伤；

(2) 廉价高效。

(3) 对称性电池结构。因为它可以使用来自地面的反射光，这种电池结构可以获得高的转化效率。

(4) 优秀的结特性。720mv 的开路电压说明 HITTM 太阳电池具有非常好的结特性。HITTM 太阳电池如此高的电池性能是由于 HIT 结构对 c-Si 表面非常优秀的钝化能力造成的。

(5) 优秀的温度特性。HITTM 太阳电池效率的温度系数为 -0.33% /℃，而扩散 pn 结电池效率温度系数为 -0.45% /℃，这意味着当温度较高时，HITTM 太阳电池组件将比传统的 pn 结电池组件产生更多的电能。

HITTM 太阳电池虽然诞生的时间不长，但是凭借其廉价高效的巨大优势迅速抢占国际光伏市场，成为目前太阳电池研发及应用领域中最耀眼的一颗新星。

§1.2.6 非晶硅薄膜太阳电池

非晶硅薄膜太阳电池之所以能称雄于各种薄膜太阳电池技术，并始终能在竞争激烈的国际市场上扮演重要角色（2001 年的产销量排名第三），与这种薄膜太阳电池技术自身所具有的巨大优势是分不开的。这些优越性主要表现在^[19-22]：

(1)非晶硅薄膜材料无论从理论上还是制备技术上都发展的非常成熟。

(2)材料及制造成本都非常低。非晶硅薄膜太阳电池的厚度通常在 $1\mu\text{m}$ 左右，只有晶体硅太阳电池厚度的 $1/300$ ，降低了材料成本；电池制备采用低温工艺（约 200°C ），生产的耗能小，能量回收时间短；使用玻璃、不锈钢或塑料等廉价衬底。

(3)易于实现组件面积上的集成以及便于工业化大规模连续生产^[20]。

另外，在产业化技术方面，薄膜太阳电池也有很大的潜力。采用适当的沉积技术，可以同时、大面积的制备薄膜，甚至可以连续化生产，而常规硅电池无法做到这一点。此外，薄膜太阳电池还具有一些特殊的优点，比如，可以在任意形状的衬底上沉积薄膜，例如在不锈钢或塑料上制备的太阳电池可以折叠或者卷曲，而且重量较轻，适于空间应用；可以利用薄膜太阳电池充当玻璃幕墙等等。因而，薄膜太阳电池的适用范围比常规太阳电池更广泛。

由于非晶硅薄膜太阳电池具有其它薄膜太阳电池所无法比拟的巨大优势,经过多年的努力,人们在提高非晶硅薄膜太阳电池的稳定性效率方面取得了很大的进展^[19-22];

(1)利用宽带隙、高导电率的微晶 P 型层 ($\mu\text{c-SiC}$) 做窗口层,减少了 P 型层对光的吸收以及电池的串联电阻。

(2)采用带织构的 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ 复合透明导电膜代替单层透明导电电极,使用带绒面结构的 Ag/ZnO 背反射层。

(3)采用氢气稀释硅烷的方法生长非晶硅薄膜,可将效率的衰减率从 25% 以上降至 20% 以下^[22],这是目前世界上公认的方法。

(4)采用叠层电池结构。

(5)封装技术的改进。目前该电池组件的寿命为 10—20 年^[19]。

表 1.5 非晶硅薄膜太阳电池的稳定性效率

Structure	Stabilized efficiency(%)	Area (cm^2)	Organization
Single-junction	9.3	0.25	United
a-Si	9.0	1	Tokyo Inst.Tech.
	8.9	1	Sanyo
Tandem	12.4	0.25	United Solar
a-Si/a-SiGe	10.6	1	Sanyo
	9.1	842	Solarex
	9.5	1200	Sanyo
Triple	13.0	0.25	United Solar
a-Si/a-SiGe/a-si Ge	10.5	905	United Solar

从目前非晶硅薄膜太阳能电池研究和生产发展的势头来看,非晶硅薄膜太阳能电池技术仍将是未来最有竞争力的光伏技术之一。表 1.5 给出了目前各种非晶硅薄膜太阳能电池的稳定效率的最好水平^[21]。

§1.2.7 铜铟(镓)硒(CIS 或 CIGS)薄膜太阳能电池

自 1977 年美国 Maine 大学研制出第一个 CIS 薄膜太阳能电池以来,人们对 CIS 薄膜太阳能电池的研究和发展已经有 20 多年的历史,但至今 CIS 薄膜太阳能电池并没有在光伏应用领域发挥多大的作用,它在国际光伏市场上所占的份额也非常小甚至可以忽略。究其原因主要可以归结为:铜铟镓硒薄膜是多元化合物,大面积、均匀制备符合特定化学计量配比要求的铜铟镓硒薄膜在技术上非常困难。

黄铜矿结构的铜铟硒是一种 I-III-VI 族三元化合物半导体材料,其室温下的禁带宽度为 1.02eV,光吸收系数高达 $6 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ (这意味着 0.2 μm 厚的薄膜足以将可利用的太阳光吸收掉),是目前已知光吸收系数最大的半导体材料^[23]。通过掺入镓取代材料中的部分铟形成铜铟镓硒(CIGS)四元化合物,其带隙宽度在 1.1eV—1.8eV 之间可调,特别是当 $x=0.3$ 时形成的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物的带隙宽度为 1.5eV,是地面用太阳能光电转换材料的最佳带隙宽度^[24]。当前薄膜太阳能电池转换效率的最高世界纪录(18.8%)就是由这种材料制备的太阳电池创造的^[25]。此外,由这种材料制造的太阳电池组件显示出优秀的稳定性。

当前铜铟镓硒薄膜太阳能电池研究和发展所面临的主要问题就是寻找一种便于产业化、可大面积、均匀沉积器件级质量的铜铟镓硒薄膜的技术。这也是铜铟镓硒薄膜太阳能电池从实验室阶段走向大规模工

业化生产必须克服的最大壁垒。发展不用重金属 Cd 元素的窗口层材料是人们研究的另外一个热点。最近, 日本 Tokyo Institute of Technology 用 In-Se 代替 CdS 做为缓冲层在 0.179cm^2 的面积上制备出效率为 13.0% 的 CGIS 薄膜太阳电池是一个可喜的进展^[27]。此外, 由于 In、Se 和 Ga 都是比较稀有的贵重金属, 一旦进行 CIGS 薄膜太阳电池的大规模工业化生产其成本和来源都是个问题。只有上述问题都获得了非常圆满的解决之后, 铜铟镓硒薄膜太阳电池才能有更快、更大的发展。

§1.2.8 碲化镉 (CdTe) 太阳电池

碲化镉 (CdTe) 是一种 II-VI 族化合物半导体材料, 就其物理性质来说, 它是一种非常理想的光伏太阳能转换材料。它的带隙宽度为 1.45eV, 具有极高的光吸收系数, $1\mu\text{m}$ 厚的薄膜足以将 99% 的可利用的太阳光吸收掉^[23]。美国 NERL CdTe 小组于 2001 年制备出的效率为 16.4% 的 CdTe 薄膜太阳电池保持着这种电池的最高实验室效率^[27]。目前 BP Solar 公司已制备出最高转换效率为 10.6% 的 CdS/CdTe 薄膜太阳电池组件, 进一步显示了这种薄膜太阳电池的巨大发展潜力。但是, CdTe 薄膜太阳电池的产业化发展并不尽如人意, 至今并未在国际光伏市场中占有比较重要的位置。多年来 CdTe 薄膜太阳电池的产销量一直徘徊在 1MW 左右的水平^[8,28], 究其原因主要可以归结为以下几点: (1)CdTe 薄膜太阳电池的制备工艺还没有完全达到大规模产业化发展的要求。 (2)电池效率的稳定性问题。 (3)Cd 污染的问题。这可能是限制 CdTe 薄膜太阳电池发展的最大障碍。Cd 是非常有害的重金属, 有剧毒, Cd 的化合物与 Cd 一样有毒。其主要危险性在于它的尘

埃可以通过呼吸进入人体或动物而造成伤害。只有上述问题都一一获得了圆满解决, CdTe 薄膜太阳电池才有可能大规模进入国际光伏市场。

§ 1.2.9 有机太阳电池

有机太阳电池是太阳电池新兴的一个分支。自从 1986 年 C. W. Tang^[29]提出双层有机光伏器件结构以来, 人们认识到施主-受主 (Donor-Acceptor) 界面可使有机材料中的激子有效分离。在聚合物体系中人们采用混合膜 (也称为体异质结) 结构大大增加了施主-受主界面面积因而获得了很好的效果^[30,31]。在小分子体系中 P. Peumans 等人采用 CuPc 和激子扩散长度较长的材料 C₆₀ 组成的施主-受主异质结中获得了 3.6% 的能量转换效率^[32]。2003 年, 他们又成功的实现了小分子的体异质结结构, 把以前的最好结果提高了 50%^[33]。Forrest 研究小组还提出了如何提高器件光吸收效率的方法, 他们采用了一种简单的能对光进行捕集的光学结构使入射光在有机膜中反复通过, 大大提高了器件的光吸收效率从而使器件的转换效率提高了近 2.5 倍^[34]。

有机太阳电池主要有两个方面的问题有待解决, 其一, 选择合适的施主-受主异质结材料组合, 包括聚合物异质结、小分子异质结、有机-无机异质结等^[34-36]。其二, 激子只有扩散到施主-受主界面时才能有效分离, 而有机材料的激子扩散长度一般只有几纳米, 因此这也是限制激子分离效率的一个重要因素。总之, 目前的研究并没有发现由于有机材料本身所带来的根本性困难, 通过不断改进, 器件的量子效率和能量转换效率不断提高。由于有机太阳电池独辟蹊径, 将是未来光伏界绽放的一朵奇葩。

§1.3 本论文的主要研究内容

本研究工作是国家自然科学基金项目“多晶硅太阳能电池的研究”的一部分，目标是提高多晶硅太阳能电池的效率以及降低生产成本。本论文的主要研究内容如下：

采用等离子体增强化学气相沉积（PECVD）制备氮化硅薄膜。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，对氮化硅薄膜进行深入的研究，目的是优化薄膜制备条件并采用最优沉积条件制备多晶硅太阳能电池。同时对于多晶硅及氮化硅薄膜进行不同温度 and 不同气氛退火的研究，测量退火后的少子寿命与退火温度的关系，并通过测量红外吸收光谱，研究氢含量与少子寿命的变化关系；比较沉积前后多晶硅电池的各项性能，研究电池经沉积氮化硅后各项电学性能的变化。

研究磷铝吸杂对于多晶硅的影响并在此基础上制备多晶硅太阳能电池。测量经浓磷扩散吸杂，铝吸杂，磷铝联合吸杂(双面蒸铝)后对于硅片的少子寿命的影响，同时，采用吸杂后的多晶硅片制备 $1\times 1\text{cm}^2$ 的太阳电池，与未吸杂的多晶硅太阳电池相比，研究多晶硅太阳电池的电学特性变化。

参考文献

- [1] M. J. McCann, K. R. Catchpole, K.J. Weber et al. A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications Part1: Native substrate. Solar Energy Materials & Solar Cells.2001(68):135.

- [2]Sun World, 2000(24):4.
- [3]左元淮.世界太阳能电池产业的发展趋势. 2002 杭州西湖博览会科技合作周“阳光发电论坛论文集”.杭州:2002:8.
- [4]施正荣.晶体硅太阳能电池的现状和发展.中国第七界光伏会议论文集.杭州:2002:350.
- [5]Participant Survey at the U. S. NREL's 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes,2002, Breckenridge,Colorado,USA.
- [6]赵玉文,林安中.晶体硅太阳能电池及材料.太阳能学报特刊.1999:102.
- [7]T. M. Btuton, N. B. Mason, S. Roberts et al. Towards 20% efficient silicon solar cells manufactured at 60 MWp per annum.3rdWorld Conference on Photovoltaic Energy.
- [8]A. Goetzberger, C. Hebling. Photovoltaic materials, past, present, future. Solar Energy Materials & Solar Cells,2000(62):1.
- [9]Emiliano Perezagua.(COO of Isofoton company) Photovoltaic technology present and future. 2002 杭州西湖博览会科技合同周“阳光发电论坛论文集”. 杭州: 2002
- [10]J. P. Kalejs. Silicon ribbons and foils—state of the art. Solar Energy Materials& Solar Cells200 (72) : 139
- [11]R. O. Bell and J. P. Kalejs. Growth of silicon sheets for photovoltaic applications. Journal of Materials Research.1998(13):2732.
- [12]J. I. Hanoka. An overview of silicon ribbon growth technology. Solar Energy Materials& Solar Cells.2001(65):231.

- [13]A. M. Barnett, R. B. Hall, D. A. Fardig et al. Silicon-Film solar cells on steel substrates.18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Record(New York).1985:1094.
- [14]A. M. Barnett, J. A. Rand, R. B. Hall et al. High current, thin silicon-on-ceramic solar cell. Solar Energy Materials& Solar Cells.2001(66):45.
- [15]M. Taguchi, M. tanaka, T. Matsuyama et al. Technical Digest of the International PVSEC-5Kyoto,1990:689.
- [16]T. Sawada, N. Terada, S. Tsuge et al. High efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell. Conference Record the first WCPEC, Hawaii,1994:1219.
- [17]Hitoshi Sakata, Takuo Nakai, Toshiaki Baba et al. 20.7% highest efficiency large area(100.5cm²)HITTM cell.28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference,2000:7.
- [18]Makoto Tanaka, Shingo Okamoto, Sadaji Tsuge et al. Development of HIT solar cells with more than 21% conversion efficiency and commercialization of highest performance HIT modules.WCPEC-3 abstracts for the technical program. May 2003,Osaka,Japan.
- [19]吴瑞华,耿新华.非晶硅太阳电池评述.太阳能学报特刊.1999: 95.
- [20]J. Yang, S. Guha. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1999(557):239
- [21]S. Okamoto, E. Maruyama, A. Terakawa et al. Towards large-area, high-efficiency a-Si/c-Si tandem solar cells. Solar Energy Materials& Solar Cells. 2001(66):85.
- [22]耿新华,孙云,王宗畔等. 薄膜太阳电池的研究进展. 物理.1999(28):96.

- [23]季秉厚,王万录.多晶薄膜与薄膜太阳电池.太阳能学报特刊.1999:102.
- [24]孙云,王俊清,杜兆峰.CIS 和 CIGS 薄膜太阳电池的研究.太阳能学报 2002(23):193.
- [25]王兴孔. CuInSe_2 薄膜太阳电池.青岛大学学报,2000(13):85.
- [26]Rebort W. Birkmire. Recent progress and critical issues in thin film polycrystalline solar cells and modules.26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996:745.
- [27]NERL CdTe team fabricates 16.4% CdS/CdTe Device. National Center for Photovoltaics (NCPC) Hotline. April 11,2001.
- [28]昌金铭,吴建荣.世界光伏产业崛起对我国的启迪.中国第七界光伏会议论文集.杭州:2002:371.
- [29] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, (1986) 183
- [30] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, Science 270, (1995) 1789
- [31] S. E. Shaheen, et al, Appl. Phys. Lett. 78, (2001) 841
- [32] P. Peumans and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 79, (2001) 126
- [33] P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest, Nature, 425, (2003) 158
- [34] M. Granstrom, et al, Nature, 395, (1998) 257
- [35] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 2650
- [36] A. C. Arango, et al, Adv. Mater., 12, (2000). 1689

第二章 硅太阳能电池的基本原理

太阳电池是利用各种势垒，将光能转化为电能的光电器件。多晶硅太阳电池的基本原理与体材料太阳电池大致相同。

§2.1 光电转换过程

与半导体太阳电池相关的光电转换大致包括三个物理过程：(1)光在空气-半导体界面上的反射与折射；(2)光子激发产生电子-空穴对；(3)非平衡载流子的扩散和漂移，并被势场分离。下面分别描述这三个过程。

§2.1.1 光的反射与折射

一束单色光入射到半导体表面后，其中一部分将被反射，反射光与入射光强度之比称反射系数 R ，其余部分透射入半导体内。显然，透射系数

$$\tau = 1 - R \quad (2.1)$$

对半导体这类光吸收材料，折射率 n_c 可写为

$$n_c = n - ik \quad (2.2)$$

其中， n 为普通折射率， k 为消光系数， n_c 、 n 、 k 都是入射光波长 λ 的函数。

当光垂直入射到折射率和消光系数分别为 n 、 k 的介质上时，反射系数与 n 、 k 的关系：

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.3)$$

在硅太阳能电池感兴趣的波长范围内（300-1100nm），由于 $n > 3.5$ ，相当于 $R > 30\%$ 。对非垂直入射情况，也有类似结果。

§2.1.2 半导体中的光吸收

半导体受到光照时，价带中的电子受光子激发而跃迁到导带，同时在价带中留下一个空穴。这一过程称半导体的本征吸收过程。发生本征吸收的条件是光子能量大于或等于半导体禁带宽度，即 $h\nu \geq E_g$ 。因而不同半导体材料都存在各自的吸收限：

$$\lambda_0 = hc/E_g \quad (2.4)$$

波长大于 λ_0 的光则无法被吸收。对硅而言，这一吸收限 $\lambda_0 \approx 1100\text{nm}$ 。

半导体内亦存在其它形式的光吸收过程，如杂质吸收、激子吸收、自由载流子吸收等等。对一般太阳电池而言，感兴趣的主要是本征吸收。

由于光吸收作用，射入半导体内的光强随射入深度而衰减。在 dx 距离内被吸收的光强为 $\alpha(\lambda) \phi(x) dx$ ，其中 α 定义为吸收系数。这样在半导体内深度为 x 处的光强与 $x=0$ 处光强 ϕ_0 的关系为

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

吸收系数 α 与消光系数 k 有如下关系：

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (2.6)$$

上式结合（2.3）式表明，吸收系数大时，半导体对该波长光的反射也高。

对于 GaAs 一类直接带隙半导体而言，由于本征吸收过程不需声子参与，因而吸收系数较大。而对 Si 一类间接带隙半导体而言，其本

征吸收过程一般需声子参与，跃迁发生几率较低，因而吸收系数也较小。

§2.1.3 PN 结的光生伏特效应

如果 $h\nu > E_g$ 的光子照射具有 PN 结结构的半导体表面，半导体内将产生电子—空穴对。这些非平衡载流子运动到 PN 结的边界便马上被 PN 结的内建电场所分离。在 P 区和 N 区分别产生空穴和电子的积累，从而在 PN 结两边建立光生电动势。这一效应称为光生伏特效应。

当有回路连接 PN 结两端时，由于光生电压的作用，回路中有电流出现，并在负载上输出电功率。太阳电池正是在此种情况下工作的。

§2.2 导体中的复合过程

半导体中的复合过程大致可以分为：(1)直接复合。即导带电子跃迁到价带与空穴直接复合；(2)通过复合中心的复合。即电子、空穴在复合中心上完成的复合。复合过程中产生的能量可以以产生光子的形式释放，也可以以热能形式传递给晶格。

表征产生、复合过程的物理量有产生率 G 、复合率 R 以及净复合率 U 。单位时间、单位体积内复合的电子—空穴对数称复合率。同时产生的电子—空穴对数称产生率。净复合率为二者之差。显然，热平衡时产生率与复合率相等；而在非平衡时，净复合率不为零。非平衡少数载流子的平均生存时间称少子寿命

$$\tau = \Delta p(\text{或} \Delta n) / U \quad (2.7)$$

§2.2.1 直接复合

直接复合的复合率显然与导带电子数和价带空穴数成正比，即

$$R = \beta np \quad (2.8)$$

其中， β 为比例系数。

热平衡时的产生率与复合率相等，即

$$G_{th} = R_{th} = \beta n_0 p_0 \quad (2.9)$$

在非平衡稳态下，净复合率

$$U = R - G_{th} = \beta(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - \beta n_0 p_0$$

考虑到 $\Delta p = \Delta n$ 以及小注入情况，对 n 型半导体

$$U = \beta n_{n0} \Delta p \quad (2.10)$$

相应的直接复合寿命

$$\tau_p = \frac{1}{\beta n_{n0}} \quad (2.11)$$

对 GaAs 一类直接带隙半导体，直接复合占主导地位。而对间接带隙半导体而言，由于需声子参与，因而直接复合的几率不大。这类半导体中的主要复合过程是通过禁带中局域能级而完成的。

§2.2.2 间接复合

间接复合是过剩载流子通过杂质和缺陷形成的复合中心进行的复合，这个过程分为四个基本过程：电子俘获、电子发射、空穴俘获、空穴发射。

(1) 电子俘获。即一导带电子被空的复合中心俘获。

显然，俘获率与导带电子数 n 及未被电子占据的复合中心数 N_t 成正比。即

$$R_a \sim n N_t (1-F)$$

其中 F 为费米分布函数。比例常数可写成 $v_{th}\sigma_n$ ，即载流子热运动速率和复合中心的电子俘获截面之积。这样，

$$R_a = v_{th}\sigma_n n N_t (1-F) \quad (2.12)$$

(2) 电子发射 即复合中心向导带发射电子的过程。发射率表为

$$R_b = e_n N_t F \quad (2.13)$$

式中比例常数 e_n 称电子的发射几率，可以导出

$$e_n = v_{th}\sigma_n n_i e^{(E_t - E_i)/KT} \quad (2.14)$$

(3) 空穴俘获 即被电子占据的复合中心俘获价带空穴的过程。空穴俘获率：

$$R_c = v_{th}\sigma_p p N_t F \quad (2.15)$$

(4) 空穴发射 即复合中心向价带发射空穴的过程，相当于价带电子跃迁至复合中心。发射率为

$$R_d = e_p N_t (1-F) \quad (2.16)$$

其中比例系数 e_p 为空穴发射几率，可以导出

$$e_p = v_{th}\sigma_p n_i e^{(E_i - E_t)/KT} \quad (2.17)$$

在稳态非平衡情况下， $R_a - R_b = R_c - R_d$ ，可以得到净复合率

$$U = R_a - R_b = \frac{v_{th}\sigma_n\sigma_p N_t (p_n n_n - n_i^2)}{\sigma_p [p_n + n_i e^{(E_i - E_t)/KT}] + \sigma_n [n_n + n_i e^{(E_t - E_i)/KT}]} \quad (2.18)$$

上式表明，离禁带中心越近的杂质能级，越是有效的复合中心。
考虑到小注入， E_i 接近 E_i 的情况

$$U = v_{th} \sigma_p N_i \Delta p \quad (2.19)$$

相应少子寿命为

$$\tau_p = \frac{1}{v_{th} \sigma_p N_i} \quad (2.20)$$

此式说明，间接复合的少子寿命与多数载流子浓度，即掺杂浓度无关，而与复合中心的浓度成反比。

§2.2.3 俄歇复合

电子与空穴复合后，除将能量以发射光子形式释放，还可将能量传递给导带中的另一个电子（或价带中另一个空穴），这种复合称俄歇复合。

假定能量传递给了一个导带电子，则复合率

$$R_a = r_a n^2 p \quad (2.21)$$

其产生过程为一个高能电子激发一个电子—空穴对的过程，故产生率

$$G_a = r_a' n \quad (2.22)$$

热平衡时 $G_a = R_a$ ，即 $r_a' = r_a n_i^2$ ，故非平衡时，净复合率

$$U_a = r_a [n^2 p - n_i^2 n] \quad (2.23)$$

考虑小注入情况，可得到小注入时俄歇复合的少子寿命

$$\tau_{no} = \frac{1}{r_a} \cdot \frac{1}{n_0^2} \quad (2.24)$$

即俄歇复合的少子寿命与掺杂浓度的平方成反比。对硅而言，当掺杂浓度不高时（如 $n_0 < 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ），俄歇复合作用不明显。而高掺杂时，俄歇复合则占主导地位。

§2.2.4 表面复合

在半导体表面，由于晶格结构失去了连续性，因而存在大量的局部能态和产生—复合中心。这些能态可以大大增加表面区域的复合率。

单位时间、单位面积内载流子的表面复合率可用类似（2.18）的形式表示

$$U_s = \frac{v_{th} \sigma_n \sigma_p N_{st} (p_s n_s - n_i^2)}{\sigma_p [p_s + n_i e^{(E_t - E_i)/KT}] + \sigma_n [n_s + n_i e^{(E_t - E_i)/KT}]} \quad (2.25)$$

在小注入及 $n_s \gg n_i e^{(E_t - E_i)/KT}$ 的情况下，

$$\begin{aligned} U_s &= v_{th} \sigma_p N_{st} \Delta p_{ns} \\ &= S_r \Delta p_{ns} \end{aligned} \quad (2.26)$$

其中 $S_r = v_{th} \sigma_p N_{st}$ ，具有速度量纲，称之为小注入时的表面复合速度。

§2.3 硅太阳能电池的基本器件方程

§2.3.1 理想 PN 结的伏安特性

在小注入、耗尽区内无产生—复合电流的情况下，PN 结电流密度

$$J = J_s (e^{qV/KT} - 1) \quad (2.27)$$

称为 PN 结的理想方程。其中 J_s 为饱和电流密度：

$$J_s = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \quad (2.28)$$

式中 D 为载流子扩散系数， L 为扩散长度， L 与 D 、 τ 间的关系为

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}, L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (2.29)$$

当耗尽区内存在产生或复合电流时， J 可用以下经验公式表示

$$J = J_s(e^{qV/\eta KT} - 1) \quad (2.30)$$

η 称为理想因子，表征耗尽区中产生或复合电流的影响。当耗尽区存在产生或复合电流时， $\eta > 1$ ；当耗尽区的产生—复合电流占支配地位时， η 近似为 2。

也可以用双二极管模型分别表示耗尽区、基区/发射区产生—复合电流的影响。这时，公式(2.30)可以用下式表达：

$$J(V) = J_{01}(e^{qV/KT} - 1) + J_{02}(e^{qV/2kT} - 1) \quad (2.30A)$$

其中， J_{01} 、 J_{02} 分别为基区/发射区、耗尽区贡献的饱和电流密度。

§ 2.3.2 硅太阳能电池的基本结构与工作原理

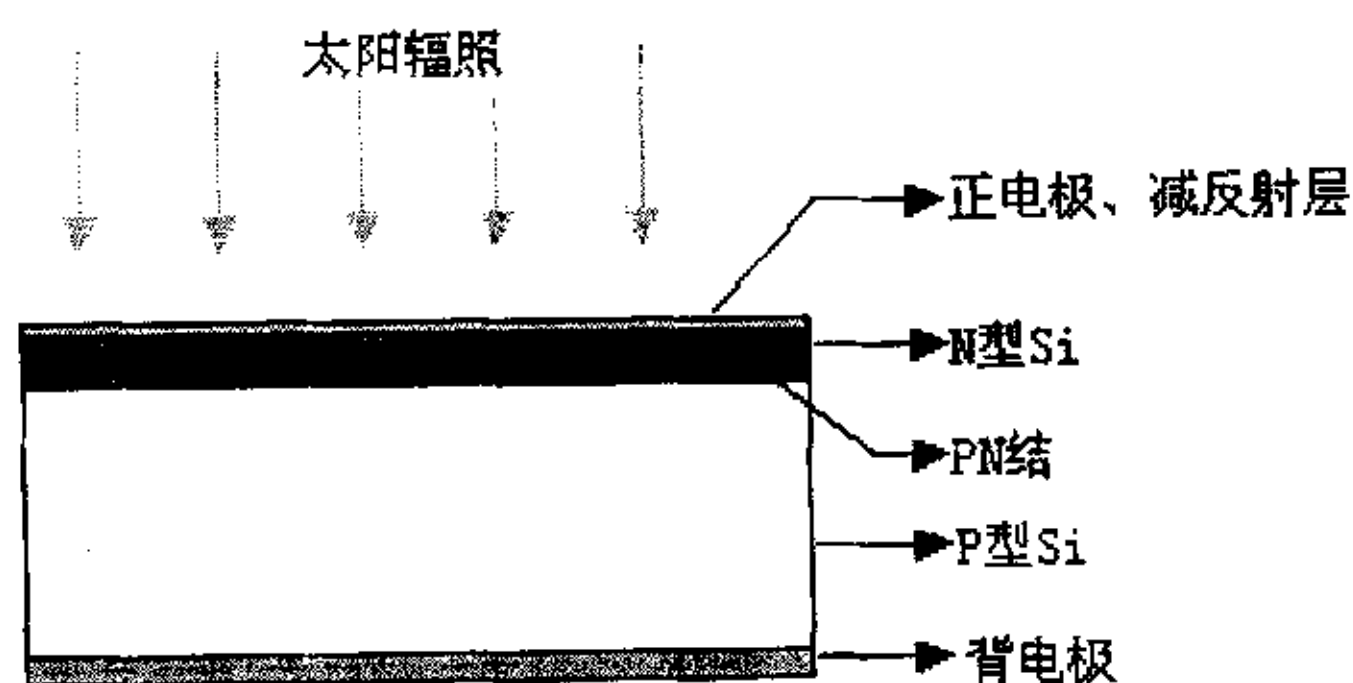


图 2.1 硅 PN 结太阳能电池示意图

图 2.1 表示了一个硅 PN 结太阳能电池的基本结构。它由在表面上形成的 PN 结及正、背面引出电极构成。一般太阳能电池中还包括减反射层、表面钝化层等结构。

当有光射入半导体时，由于光生伏特效应，在 PN 结两侧形成光电压。图 2.2 显示了不同状态下 PN 结的能带图。(a)无光照时，PN 结势垒高度为 qV_D 。(b)半导体受稳定光照且处于开路状态，两端电压为 V_{OC} 。这时 PN 结处于正偏状态，费米能级分裂宽度为 qV_{OC} ，结势垒高度为 $q(V_D - V_{OC})$ 。(c)有光照且 PN 结处于短路状态，PN 结两端积累的光生载流子在外电路复合形成短路电流 I_{SC} 。光电压消失，结势垒高度为 qV_D 。(d) 有光照和外接负载时，PN 结两端电压等于负载上的电压 V ，结势垒高度为 $q(V_D - V)$ 。太阳能电池正是工作在此种状态下，并在负载上输出功率。

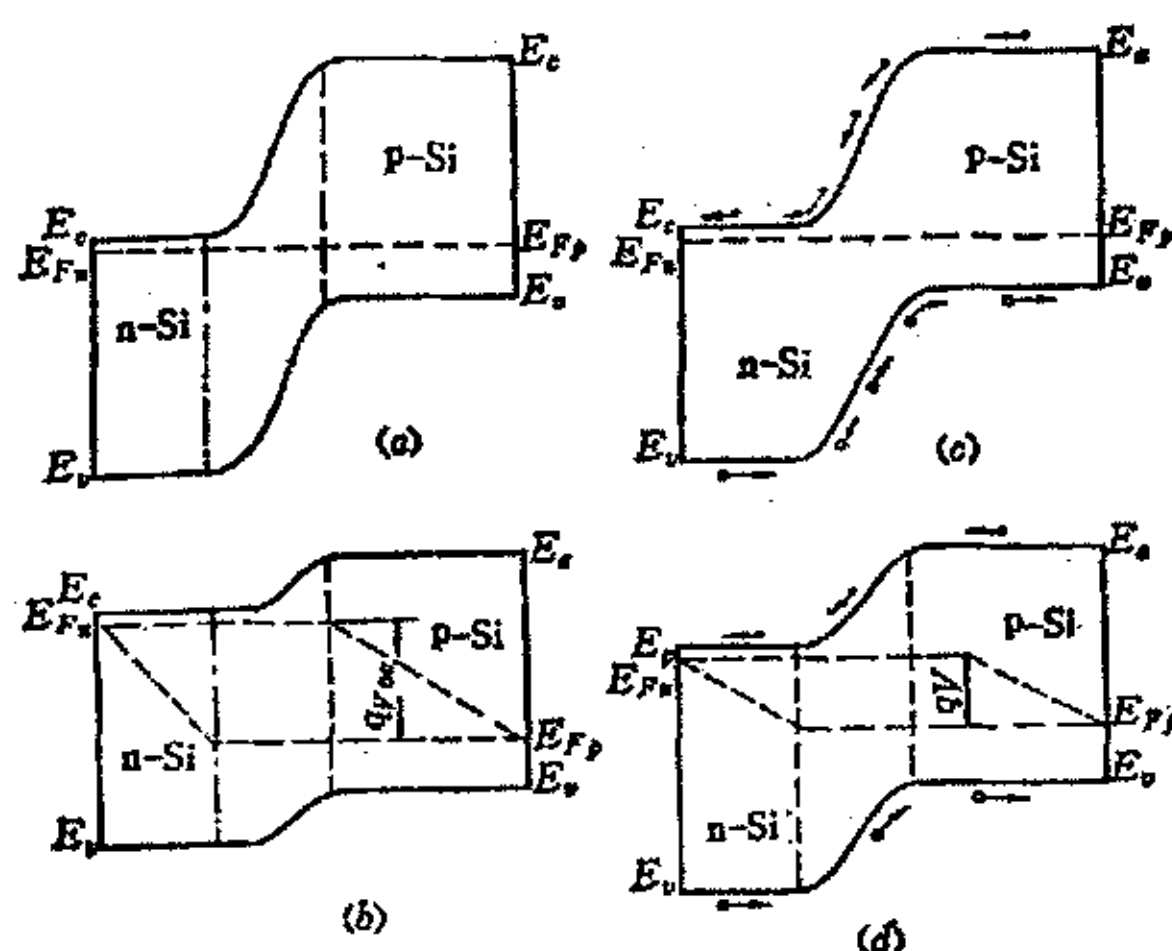


图 2.2 不同状态下硅太阳能电池的能带图

§ 2.3.3 硅太阳能电池的基本特征参数

(1) 光电流

考虑到光的反射、材料吸收、载流子产生率后，太阳电池的光生电流密度表为

$$J_L = \int_0^\infty \int_0^W q G_L(x, \lambda) dx d\lambda \quad (2.31)$$

其中，

$$G_L(x, \lambda) = \phi_0(\lambda) \cdot Q \cdot [1 - R(\lambda)] \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda) \cdot x}$$

$\phi_0(\lambda)$ 为单位时间投射到单位面积太阳电池上的光子数。 Q 为量子产额，即每一能量大于 E_g 的光子产生电子—空穴对的几率。 $R(\lambda)$ 为表面反射率。 $\alpha(\lambda)$ 为材料吸收系数。 W 为电池厚度。 $G_L(x, \lambda)$ 即在距电池表面 x 处光生载流子的产生率。

上式为理想情况下的光电流密度，亦即光电流的最大可能值。

为求得有复合、扩散、漂移等各因素影响后的光生电流表达式，我们先作以下假定：

1. 太阳电池各区满足小注入条件；
2. 耗尽区宽度 $<$ 扩散长度 L ；
3. 结平面无限大，不考虑边缘效应；
4. 基区少子扩散长度 $L >$ 电池厚度 W ；
5. 各区均匀掺杂，PN 结为突变结。

在一维情况下，描述太阳电池工作状态的基本方程为：

$$\text{电流密度方程： } J_p = q\mu_p p_n \varepsilon_n - qD_p \frac{dP_n}{dx} \quad (2.32)$$

$$J_n = q\mu_n n_p \varepsilon_p + qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad (2.33)$$

$$\text{连续性方程: } \frac{dp_n}{dt} = G_L - U_n - \frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_p}{dx} \quad (2.34)$$

$$\frac{dn_p}{dt} = G_L - U_p + \frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_n}{dx} \quad (2.35)$$

$$\text{泊松方程: } \frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (N_D - N_A + p + n) \quad (2.36)$$

下面分别考虑各区的情况:

①n 区 稳态条件下, $\frac{\partial p_n}{\partial t} = 0$, 于是(2.34)成为

$$G_n - U_n - \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = 0 \quad (2.37)$$

由于均匀掺杂, $\varepsilon_n = 0$, 将(2.32)对 x 求导, 得到:

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} = q D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} \quad (2.38)$$

$$\text{量子产额为 1 时, } G_n(x) = \phi_0(\lambda) \alpha (1 - R) e^{-\alpha x} \quad (2.39)$$

$$U_n = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (2.40)$$

将(2.38)—(2.40)代入 (2.37), 得到:

$$D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} - (1 - R) \phi_0(\lambda) \alpha e^{-\alpha x} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0 \quad (2.41)$$

为解上述方程, 需考虑 n 区的边界条件:

1. 在 $x=0$ 处, 复合率正比于表面复合速度,

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} \Big|_{x=0} = S_p (p_n - p_{n0}) \quad (2.42)$$

2. 在靠近 PN 结空间电荷区边缘 x_n 处

$$p_n - p_{n0} = p_{n0}(e^{qV/KT} - 1) \quad (2.43)$$

考虑 (2.42)、(2.43) 后, 可得到 (2.41) 的解。即到达 PN 结边缘的空穴电流密度为

$$J_p = \frac{q\phi_0(1-R)\alpha L_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \cdot \left[\frac{(S_p L_p / D_p + \alpha L_p) - e^{-\alpha x_n} \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \operatorname{ch} \frac{x_n}{L_p} + \operatorname{sh} \frac{x_n}{L_p} \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \operatorname{sh} \frac{x_n}{L_p} + \operatorname{ch} \frac{x_n}{L_p}} - \alpha L_p e^{-\alpha x_n} \right] \quad (2.44)$$

②P 区 考虑到与 N 区类似的边界条件和基本方程, 可以得到

$$J_n = \frac{q\phi_0(1-R)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(x_n + w')} \left\{ \alpha L_n - \left[\frac{\frac{S_n L_n}{D_n} (\operatorname{ch} \frac{H}{L_n} - e^{-\alpha H}) + \operatorname{sh} \frac{H}{L_n} + \alpha L_n e^{-\alpha H}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \operatorname{sh} \frac{H}{L_n} + \operatorname{ch} \frac{H}{L_n}} \right] \right\} \quad (2.45)$$

其中 H 为 P 区厚度。

③耗尽区 由于耗尽区存在较强的漂移电场, 且宽度 w' 很小, 可以认为耗尽区中产生的光生载流子均可被电场分离, 所以

$$J_c(\lambda) = \int_0^{w'} q\phi_0(1-R)e^{-\alpha x} dx \approx q\phi_0(1-R)e^{-\alpha x_n}(1 - e^{-\alpha w'}) \quad (2.46)$$

太阳能电池光生电流 $J_L(\lambda)$ 即上述三区光电流密度之和。将 $J_L(\lambda)$ 积分, 即得到总的光生电流密度:

$$J_L = \int_0^\infty J_L(\lambda) d\lambda = \int_0^\infty [J_n(\lambda) + J_p(\lambda) + J_c(\lambda)] d\lambda \quad (2.47)$$

PN 结短路时, 短路电流 $J_{sc} = J_L$ 。

n 区、p 区及耗尽区光电流表达式可以看出, J_{sc} 与光生载流子产生率 $G_L(x)$ 、各区及表面复合有关, 可以表示成

$$J_{sc} = q \int_0^W G_L dx - q \int_{P\text{区}} \frac{\Delta n}{\tau_n} dx - q \int_{N\text{区}} \frac{\Delta p}{\tau_p} dx - q \int_{c\text{区}} U dx - q \Delta p S_p - q \Delta n S_n \quad (2.48)$$

因此，提高 J_{sc} 的途径在于提高光生载流子产生率 G_L 、增加各区少子寿命和减少表面复合。

(2) 光电压

光照使 PN 结两端出现光电压。光电压与内建电场方向相反，降低了势垒高度，并使耗尽区变薄。光电压使太阳电池中出现由 P 区向 N 区的结电流 I_D 。在开路状态时， I_D 与光生电流方向相反，大小相等，即

$$J_L = J_D = J_0 (e^{-qV/\eta KT} - 1) \quad (2.49)$$

开路时， $V = V_{oc}$ ，即：

$$V_{oc} = \frac{\eta KT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right) \quad (2.50)$$

一般 $J_L \gg J_0$ ，故可取 $V_{oc} = \frac{\eta KT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0}\right)$ 。

由于反向饱和电流密度

$$J_0 = qD_n \frac{n_i^2}{N_A L_n} + qD_p \frac{n_i^2}{N_D L_p} \text{ 以及 } n_i^2 = N_A N_D e^{-qV_D/KT}$$

$$J_0 = J_{00} e^{-qV_D/KT} \quad (2.51)$$

$$\text{其中 } J_{00} = qD_n \frac{N_D}{L_n} + qD_p \frac{N_A}{L_p} \quad (2.52)$$

当 $\eta=1$ 时，有

$$V_{oc} = V_D - \frac{KT}{q} \ln \frac{J_{00}}{J_L} \quad (2.53)$$

因而，一般增加 V_{oc} 的途径有减少复合以减小反向饱和电流，增加各区掺杂浓度以提高 V_D 等等。

§ 2.3.4 太阳电池的输出特性

图 2.3 为 PN 结太阳电池的等效电路图。 R_s 、 R_{sh} 分别为太阳电池中的串、并联电阻， R_L 为负载。

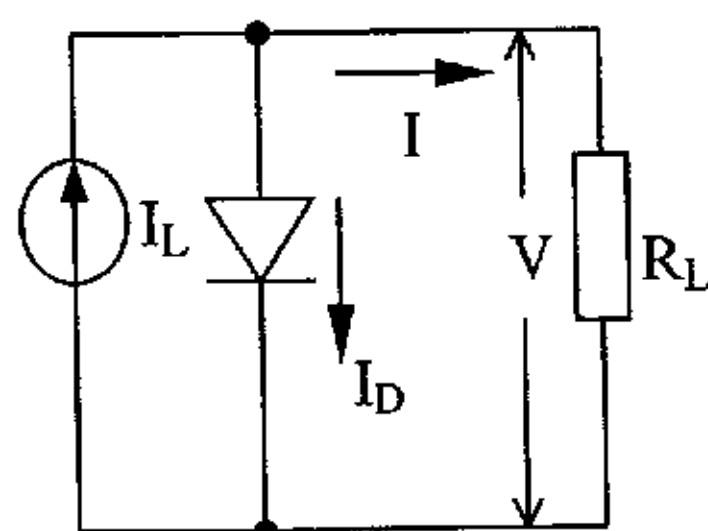


图 2.3 电池等效电路

这样，流经负载 R_L 的电流 I 为

$$I = I_L - I_D - I_{sh} = I_L - I_D - \frac{I(R_s + R_L)}{R_{sh}} \quad (2.54)$$

负载输出电功率为

$$P = IV = \left[I_L - I_0 (e^{q(V - IR_s)/\eta KT} - 1) - \frac{I(R_s + R_L)}{R_{sh}} \right] \cdot V \quad (2.55)$$

当负载调节至某一值 R_m 时，对应得到负载输出最大：

$$P_m = I_m V_m$$

则 I_m 、 V_m 分别称最佳工作电流和最佳工作电压。 R_m 称最佳负载，相应工作点为最佳工作点。

最大输出功率 P_m 与 $(V_{oc} \times I_{sc})$ 之比称填充因子 FF，即

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.56)$$

因而，单位面积太阳能电池的效率可以表为

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{\int_0^\infty \phi_0(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda} \quad (2.57)$$

参考文献

- [1] 叶良修，半导体物理学，高等教育出版社，1983
- [2] 施敏，半导体器件物理，电子工业出版社，1986
- [3] 刘恩科等，光电池及其应用，科学出版社，1991
- [4] 赵富鑫等，太阳电池及其应用，国防工业出版社，1985
- [5] J.Werner, et al., Advances in solid state physics, V34, 1994

第三章 氮化硅的性能及其在多晶硅太阳能电池上的应用研究

§3.1 氮化硅的常见制备方法

常见的制备氮化硅薄膜的方法有直接氮化、物理气相沉积、化学气相沉积等^[1-4]。其中，等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)由于其灵活性、沉积温度低和重复性好等优点获得了极其广泛的应用。本文研究的氮化硅薄膜都是采用 PECVD 法制备的。

§ 3.1.1 直接氮化

1. NH_3 高温氮化

这是最早用来制备氮化硅薄膜的方法，使处理过的硅片在高温 ($>900^\circ\text{C}$) 下与 NH_3 反应，在硅片表面生成一薄层氮化硅。这种方法反应温度高，膜的生长速度很慢，而且薄膜的厚度有限。

2. 等离子体增强氮化

这种方法通过激发稀薄气体进行辉光放电得到等离子体，利用等离子体的活性对硅片进行氮化，常用 N_2 和 NH_3 等离子体。此法虽然比 NH_3 高温氮化法的反应温度低，但膜厚仍有限制，反应时间长。另外，离子对薄膜表面的轰击会造成薄膜的损伤。

3. 激光辅助氮化

激光辅助氮化是利用大功率激光的热效应沉积薄膜的方法。激光照射在硅片上对其加热，硅在高温下蒸发并与气氛反应生成氮化硅。

这种方法可以达到很大的沉积速率，膜厚不受控制，反应时间短。缺点是设备复杂，难以大面积沉积薄膜，且对氧污染比较敏感。

§ 3.1.2 物理气相沉积法(PVD)

1. 离子束增强沉积法(IBED)

IBED 法是在同一真空系统中以电子束蒸发或离子束溅射硅靶的同时，用一定能量的离子束(N^+ 和 N_2^+)进行轰击，在常温下合成薄膜的方法。此法有不少优点：高真空反应，氧化程度低；薄膜与基体的结合强度较高；沉积温度低；可以控制薄膜的化学成分。但是使用这种方法，氮的消耗量很大，沉积速度较低，同时高能离子的轰击使膜表面产生较多缺陷。

2. 磁控反应溅射

磁控反应溅射集中了磁控溅射和反应溅射的优点，有直流(DC)和射频(RF)两种形式。可以制备各种介质膜和金属膜，而且膜的结构和成分容易控制。其中，RF 磁控反应溅射法制备的氮化硅薄膜的性能相当好，可以和辉光放电等离子体 CVD 法制备的薄膜媲美。其缺点是靶子利用率低，薄膜表面缺陷较多，抗腐蚀能力较差。

§ 3.1.3 化学气相沉积(CVD)

CVD 法是最常用的氮化硅薄膜制备方法。它把含有构成薄膜元素的气体供给衬底，利用加热、等离子体、紫外光等能源，发生化学反应沉积薄膜。CVD 法具有很多优点：薄膜形成方向性小，微观均匀性好；薄膜纯度高，残余应力小，延展性强；薄膜受到的辐射损伤较低。

1. 常压热化学气相沉积法(APCVD)

这种方法在常压下给反应气体加热,利用热分解或化合反应在衬底表面形成薄膜。它对设备的要求很简单,是早期制备氮化硅薄膜的主要方法。但是因为薄膜生长缓慢,膜厚不均匀,易污染,已经逐渐被低压热化学气相沉积法取代。

2. 低压热化学气相沉积法(LPCVD)

和 APCVD 相比,采用 LPCVD 法可使气体的平均自由程和扩散系数增加,使其传输速度加快,防止产物的凝聚,从而获得厚度均匀的薄膜。这种方法可同时在大批衬底上沉积,工作效率较高,而且制得的薄膜性能较好,可重复性较高。但是 APCVD 和 LPCVD 都以热量活化反应气体,反应温度很高,在高温下,衬底容易变形,其中的缺陷会生长和蔓延,从而影响界面性能。

3. 光化学气相沉积法(PCVD)

PCVD 法利用紫外光或激光的能量对特定的反应气体进行光致分解,在低温($<250^{\circ}\text{C}$)下沉积得到固态薄膜。按光源情况,有两种形式:直接光解作用和用敏化剂的光解作用。此法不仅反应温度很低,还避免了高能离子对薄膜表面的轰击损伤,以及高温、电磁辐射和带电粒子对器件性能的不利影响。

4. 等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)

PECVD 法是本文研究的主要内容,将在下面详细介绍。

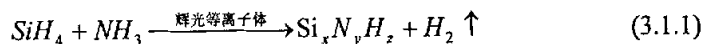
此外,还有热丝 CVD 法、催化 CVD 法等制备方法,这里不一一详述。

§3.2 等离子体化学气相沉积法(PECVD)

§3.2.1 PECVD 反应原理

等离子体增强化学气相沉积, 简称 PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition)。PECVD 法是一种射频辉光放电的物理过程和化学反应相结合的技术^[5]。当气体受到紫外线等射线的辐射, 会电离产生电子。因此, 开启射频电源时, 在阴极和阳极之间会产生高频交变电场, 电子在电场的加速下便获得能量。当这些电子和气体中的原子或分子碰撞时, 有可能发生电离产生二次电子, 二次电子再进一步和气体中的原子或分子碰撞电离……, 如此反复进行, 产生大量的光子、电子、带电离子或化学性质十分活泼的活性基团(如 SiH, NH 等基团), 但其间正、负电荷总数却处处相等。等离子体中的原子、分子、离子或活性基团与周围环境温度相同, 但其中非平衡电子则由于质量很小, 平均温度可比其它粒子大一至二个数量级, 因此通常要在高温条件下才能实现的许多化学反应, 在低温下即可实现。

在沉积氮化硅时, 并不是等离子体中所有 SiH₄ 和 NH₃ 的反应都能产生理想的薄膜, 只有表面反应才能生成所需的薄膜。活性基团 SiH 和 NH 被传输到衬底表面, 二者发生表面反应生成 Si-N 网络, 其中还可能结合有一定量的 Si-H 和 N-H 基团。其反应式可简写为



§3.2.2 PECVD 设备

设备一般由四部分组成：反应室和衬底加热系统、射频功率源、供气系统和抽气系统。实验中使用的是平板电容耦合型径向反应器，射频功率源采 13.56MHz 的工业频段射频电源。供气系统中气体管路全部使用不锈钢硬结，以保证良好的气密性。抽气系统的极限真空度高于 1Pa。

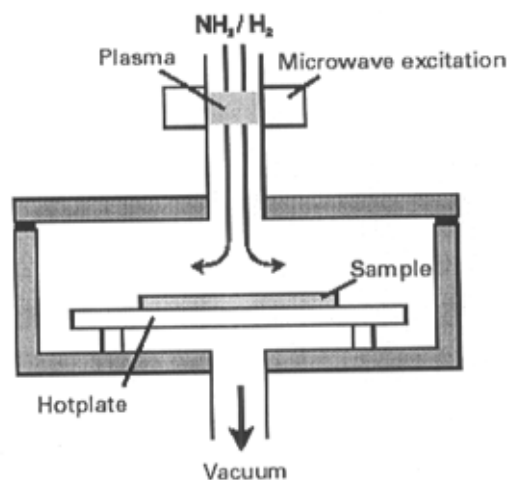


图 3.2.1 PECVD 反应腔结构图

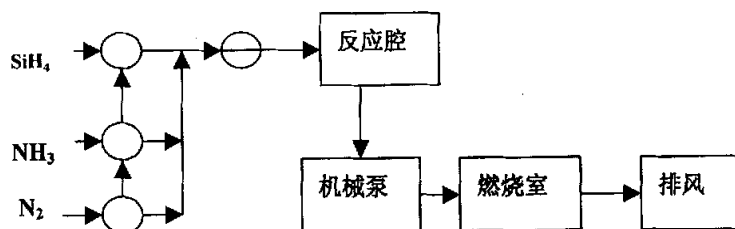


图 3.2.2 PECVD 气路示意图

§3.2.3 工艺参数

PECVD 系统主要工艺参数包括射频功率、反应气体组分及分布、气体总流量、衬底温度、反应压力和反应室尺寸等，这些参数对 SiN 薄膜的性能有很大影响^[6-7]。

(1) 反应室尺寸

PECVD 反应器根据两个原则选择极板间距。一是希望 RF 起辉电压尽量低，以便减弱紫外线和 X 射线的强度，同时又可降低等离子体电位，使硅片表面减少射频辐射损伤。二是根据气体放电的巴邢定律，综合考虑气压 P 和极板间距 d ，使之有比较稳定而又尽可能小的起辉电压。平面反应器一般极板间距要选择大于五倍的高频暗区，才不妨碍放电和沉积反应。PECVD 的暗区宽度为 1~5mm，因此一般选择极板间距 $d=15\sim30\text{mm}$ 。

同时，极板间距也对沉积均匀性有较大影响， d 值不宜过大，否则会加重电场的边缘效应。射频电源频率较低时，靠近极板边缘处的电场较弱，沉积速度较中央低；频率较高时有相反的效应。本文实验中 d 约为 30mm。

(2) 频率

射频 PECVD 系统大都采用 50kHz~13.56MHz 的工业频段射频电源。较高频率 (>4MHz) 沉积的氮化硅薄膜具有更好的钝化效果和稳定性^[7]。本文实验中使用的是 13.56MHz。

(3) 射频功率

当 SiH_4 浓度足够高时，增加功率会增加反应自由基的浓度，因而沉积速率随功率直线上升。但 SiH_4 浓度过低时，特别是气体总流量太

小时,因激活率达到饱和,在较高功率下会出现沉积速率饱和的现象,这时沉积速率几乎不受射频功率的影响。

增加 RF 功率通常会改善 SiN 膜的质量。但是,功率密度不宜过大,超过 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 时器件会造成严重的射频损伤。

(4) 反应压力

沉积期间反应室内气体的总压力增加时沉积速率增大。选择压力的准则通常是对特定反应及特定结构的反应器保持稳定的辉光放电等离子体。为保证膜厚的均匀性和重复性,反应压力多在 $27\sim 270\text{Pa}$ 范围内。

(5) 衬底温度

衬底温度对沉积速率的影响很小,但对 SiN 膜的物化性质有重大影响。这包括温度升高时膜的密度和折射率直线上升,在缓冲 HF 中的腐蚀速率指数式降低,并增强了表面反应而改进了膜的化学组分等。

PECVD 膜的沉积温度一般为 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 。这样能保证 SiN 薄膜在缓冲 HF 中有足够低的腐蚀速率,并有较低的本征压应力,从而有良好的热稳定性和抗裂能力。低于 200°C 下沉积的 SiN 膜,本征应力很大且为张应力,而温度高于 400°C 时膜容易龟裂。

(6) 气体流量

影响 SiN 膜沉积速率的主要反应气体是 SiH_4 。下面是硅烷量的计算方法。

沉积薄膜时每分钟需要硅烷的摩尔数 $\frac{dn}{dt}$ 为

$$\frac{dn}{dt} = A \cdot \frac{dT}{dt} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot K_{\text{Si}} \quad (3.1.2)$$

式中, A 为沉积中面积, 对于平板反应器为上下极板面积之和; $\frac{dn}{dt}$ 为薄膜的沉积速率; ρ 为 SiN 膜密度; M 为其分子量; K_{Si} 为每个分子中的硅原子数。

对于本实验所用沉积台, $A = 2\pi R^2 \approx 2 \times 3.14 \times 15^2 = 1413 \text{cm}^2$, 若希望沉积速率 $\frac{dn}{dt} = 300 \text{ Å/min}$, $\rho = 2.7 \text{g/cm}^3$, $M = 140 \text{g}$, $K_{Si} = 3$, 则由式(3.2)可得

$$\frac{dn}{dt} = 2.5 \times 10^{-4} \text{mol/min} \quad (3.1.3)$$

若假定 SiH_4 中硅完全反应, 代入理想气体状态方程

$$PV = nRT \quad (3.1.4)$$

可计算出每分钟所需的 SiH_4 量。工艺中用的 SiH_4 气体的压力 $P = 1$ 标准大气压, 气体常数 $R = 82 \text{atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$, 室温 $T = 300 \text{K}$ 。代入上式得

$$V = \frac{nRT}{P} \approx 6.2 \text{mL} \quad (3.1.5)$$

这是每分钟所需要 SiH_4 的最小标准流量。为了补偿 SiH_4 气体的各种非沉积性的消耗, 需适当加大 SiH_4 和气体总流量。

经反复实验摸索, 一般选择 3 倍以上的 SiH_4 最小流量, 即 20mL 以上作为 SiH_4 的实际流量。为防止富硅膜, 选择 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 2 \sim 20$ (体积比), 则 NH_3 流量为 $40 \sim 400 \text{mL/min}$ 。

气体总流量直接影响沉积的均匀性。为防止反应区下游反应气体因耗尽而降低沉积速率, 通常采用较大的气体总流量, 一般在 $1500 \sim 3000 \text{mL/min}$ 范围内, 以保证沉积的均匀性。

(7) 反应气体浓度

SiH_4 的百分比浓度 (SiH_4 流量与总流量的百分比, 正比于 SiH_4 的分压) 以及 SiH_4/NH_3 流量比, 对沉积速率、 SiN 膜的组分及物化性质均有重大影响。

气体总流量和 SiH_4/NH_3 流量比恒定时, SiH_4 百分比浓度增加, 沉积速率也增加, 而且, 薄膜的 Si/N (原子) 比也增加, 趋向于富硅。

理想 Si_3N_4 的 $\text{Si/N}=0.75$, 而 PECVD 沉积的氮化硅多为富硅膜, 可写成 SiN 。因此, 必须控制气体中的 SiH_4 浓度, 不宜过高, 并采用较高的 NH_3/SiH_4 比。

§3.3 氮化硅的性能

§3.3.1 性能概述^[1-3]

1. 薄膜的结构和组分^[7-9]

PECVD 制备的 SiN 薄膜是非晶体膜, 其结构与短距离的化学键有关。非晶性的减反射膜对于硅太阳能电池很重要, 因为晶粒界面引起光的散射而使透过率下降, 而且杂质很容易沿晶粒界面移动以致对电池性能发生有害影响。

PECVD 氮化硅薄膜中除了 Si-N 成分以外, 还含有相当可观的弱键氢和痕量氧。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界面态密度很高, 这种界面态对界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度, 增加少子寿命, 从而提高太阳能电池效率。

SiH_4 的百分比浓度 (SiH_4 流量与总流量的百分比, 正比于 SiH_4 的分压) 以及 SiH_4/NH_3 流量比, 对沉积速率、 SiN 膜的组分及物化性质均有重大影响。

气体总流量和 SiH_4/NH_3 流量比恒定时, SiH_4 百分比浓度增加, 沉积速率也增加, 而且, 薄膜的 Si/N (原子) 比也增加, 趋向于富硅。

理想 Si_3N_4 的 $\text{Si/N}=0.75$, 而 PECVD 沉积的氮化硅多为富硅膜, 可写成 SiN 。因此, 必须控制气体中的 SiH_4 浓度, 不宜过高, 并采用较高的 NH_3/SiH_4 比。

§3.3 氮化硅的性能

§3.3.1 性能概述^[1-3]

1. 薄膜的结构和组分^[7-9]

PECVD 制备的 SiN 薄膜是非晶体膜, 其结构与短距离的化学键有关。非晶性的减反射膜对于硅太阳能电池很重要, 因为晶粒界面引起光的散射而使透过率下降, 而且杂质很容易沿晶粒界面移动以致对电池性能发生有害影响。

PECVD 氮化硅薄膜中除了 Si-N 成分以外, 还含有相当可观的弱键氢和痕量氧。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界面态密度很高, 这种界面态对界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度, 增加少子寿命, 从而提高太阳能电池效率。

2. 光学性能

氮化硅薄膜的折射率高，晶态氮化硅薄膜的折射率为 2.0，非晶态氮化硅薄膜的折射率会在其左右一定范围内波动。

表 3.3.1 氮化硅颜色和厚度的关系

级别	颜色	厚度范围 (Å)	级别	颜色	厚度范围 (Å)
	硅色	0~200	第二 周期	暗红色	1900~2100
	棕色	200~400		蓝色	2100~2300
	金褐色	400~550		蓝绿色	2300~2500
	红色	550~730		浅绿色	2500~2800
	深蓝色	730~770		桔黄色	2800~3000
第一 周期	蓝色	770~930	第二 周期	红色	3000~3300
↓	淡蓝色	930~1000			
	极淡蓝色	1000~1100			
	硅色	1100~1200			
	淡黄色	1200~1300			
	黄色	1300~1500			
	桔红色	1500~1800			
第一 周期	红色	1800~1900			

氮化硅薄膜的厚度和颜色有对应关系,如表 3.3.1 所示。厚度可由椭圆偏振仪精确测量。在能够估计厚度范围的情况下,可根据氮化硅薄膜的颜色和表中所列的颜色进行比较,来确定氮化硅膜的大约厚度。

3. 电学性能

无定形氮化硅的禁带宽度 E_g 约为 5eV。因为禁带较宽,由价带向导带的热激发是不存在的。在导带底下边约 1.5eV 处有一陷阱能级,在高温和强电场作用下,陷阱能级上的电子受激发进入导带,引起穿过氮化硅膜的微小电流。

氮化硅薄膜具有高电阻率和高击穿场强。电阻率在 $10^{14} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,击穿场强达到 10^7V/cm ,可耐压 100V 以上。它的介电常数也较高,通常在 7~8 左右。

4. 化学稳定性和钝化性能

氮化硅薄膜的化学稳定性很好。对于晶态 Si_3N_4 ,除了氢氟酸,其它酸和碱几乎都不发生作用。无定形氮化硅薄膜的耐腐蚀性与薄膜中的氢含量直接相关。氢含量提高时,薄膜的腐蚀速率就加快,反之就减慢。但是和 SiO_2 等其它材料相比,腐蚀速率相当小。

氮化硅薄膜能有效地阻止 B、P、Na、As、Sb、Ge、Al、Zn 等杂质的扩散,尤其是对 Na^+ 。有实验表明,氮化硅薄膜对 Na^+ 扩散有很强的屏障作用。在 600°C 下热扩散 22 小时后, Na^+ 扩散长度小于 $200\text{\AA}$,而在相同条件下 Na^+ 贯穿了 SiO_2 薄膜,在硅和二氧化硅的界面上出现了 Na^+ 堆积^[10]。因此,用氮化硅薄膜作钝化膜可以大大减轻 Na^+ 对器件的不良影响。

氮化硅薄膜的抗水和水汽能力受致密度的影响。若膜层疏松多孔,则水汽很容易渗入膜中,当膜层致密光滑时,薄膜的抗水和水汽能力

很强。在相同条件下制得的氧化硅、氮化硅、氮氧化硅薄膜中，水汽在氮化硅薄膜中的渗透系数最小。

5. 热性质

氮化硅薄膜的热稳定性很好，并与其化学键直接相关。当氮化硅薄膜中的氢含量很低时，薄膜的热稳定性很高。若薄膜中含有大量的 N-H、Si-H，则在高温处理时，N-H、Si-H 很容易断裂而释放出氢，严重时会导致薄膜开裂^[11]。

氮化硅薄膜的导热性能很好。而且，它的热膨胀系数比 SiO_2 更接近于硅。

6. 机械性能

应力状态对氮化硅薄膜非常重要，直接影响到薄膜与衬底的机械稳定性。张应力太大会导致薄膜开裂，压应力太大会造成薄膜剥落。在一定温度下，薄膜的总应力可表示为热应力与内应力之和^[12]。其中，内应力对总应力起决定性作用，它是由薄膜的结构和沉积过程决定的。所以，沉积工艺对薄膜的应力状态有很大影响。

对于高温工艺制备的薄膜，其化学计量性好，应力一般不随工艺条件产生大的波动，表现为张应力。在低温工艺下，薄膜的化学计量性可以在大范围内调节，随着成分的变化，薄膜的应力可在压应力和张应力之间变化。

氮化硅薄膜具有很高的硬度，莫氏硬度约为 7.5~9.5。有实验表明，用 PECVD 法可得到硬度值在 40GPa 以上的非晶态氮化硅薄膜，高于晶态 Si_3N_4 的硬度(30GPa)。这可能是晶态与非晶态的形变机制不同^[13]。

总之，氮化硅薄膜具有优良的光电性能和钝化性能，广泛应用于光电和微电子领域，充当绝缘膜、钝化层和介电涂层。而且具有很好

的机械性能，在刀具涂层、抗磨零件等材料表面改性技术领域也有广阔的应用前景。它在太阳电池方面的作用将在下文中有更为详细地介绍。

§3.3.2 PECVD 工艺参数对 SiN 膜性质的影响^[6]

1. 折射率

PECVD 氮化硅膜的折射率随 Si/N 比在一定范围内波动， $n=1.8\sim 2.4$ 。氮原子含量增加，折射率降低；硅原子含量增加，折射率增大。此外，还和沉积温度有关，沉积温度提高，折射率增大，这是由于温度升高使薄膜致密度提高的缘故。

2. 密度

PECVD 氮化硅膜的密度 ρ 取决于膜的组分和结构的致密性。一般提高 RF 功率和衬底温度会增加膜的致密性；增加 SiH_4 浓度或 SiH_4/NH_3 比会增加 Si/N 比，趋向于富硅膜。两者都会增加膜密度。

3. 腐蚀速率

PECVD 制备的氮化硅膜在 48%HF、BHF、 H_3PO_4 及 (CF_4+O_2) 等离子体中的腐蚀速率都明显高于常压及低压 CVD Si_3N_4 。一般情况下，腐蚀速率直接依赖于折射率。如果 NH_3 气内含有较多的水分或氧，或者系统气密性不好，会因膜中含氧量过高而大大提高腐蚀速率，影响到膜的质量和應用。

4. 膜的应力与抗裂性

PECVD 制备的氮化硅膜的应力 σ 与密度、结构及组分有关。对于硅衬底上的 SiN 膜，其应力 σ 为

$$\sigma = \frac{E}{6(1-\nu)} \cdot \frac{D^2}{Rt} \quad (3.3.1)$$

其中, E 、 ν 、 D 分别是硅衬底的杨氏模量、泊松比及厚度; t 是 SiN 膜的厚度; R 是表面曲率, 压应力 R 为负值, 张应力 R 为正值。

通常沉积温度保持在 $260 \sim 380^\circ\text{C}$ 之间, 调节 SiH_4 浓度及 SiH_4/NH_3 浓度比, 使折射率控制在 2.0 左右, 而且保持尽量高的膜密度 ($>2.2\text{g/cm}^3$), 就可使 σ 控制在 $200 \sim 500 \text{ N/mm}^2$, 在这一较低的压应力范围内, 膜有极好的热稳定性, 即使超过 $1\mu\text{m}$ 厚的钝化膜, 在 500°C 或更高温度下处理也不会龟裂。

§3.4 氮化硅在多晶硅太阳能电池上的作用

§3.4.1 减反射作用

光照射在硅片表面时, 因为反射会使光损失约三分之一。如果在硅表面有一层或多层合适的薄膜, 利用薄膜干涉原理, 可以使光的反射大为减少, 电池的短路电流和输出就有很大的增加, 效率也有相应的提高, 这种膜称为太阳电池的减反射^膜(ARC, antireflection coating)。

1. 减反射膜的原理^[14-15]

照射到硅片上的光因为反射不能全部被硅吸收。反射百分率的大小取决于硅和外界透明介质的折射率。垂直入射时, 硅片表面的反射率 R 为

$$R = \left(\frac{n_{\text{Si}} - n_0}{n_{\text{Si}} + n_0} \right)^2 \quad (3.4.1)$$

其中, n_{Si} 为硅的折射率, 在真空或大气中等于 1; n_0 为外界介质的折射率。

在真空或大气中, 如果硅表面没有减反射膜, 长波范围($1.1 \mu m$)入射光损失总量的 34%, 短波范围 ($0.4 \mu m$)为 54%。即使在硅表面制作了绒面, 由于入射光产生多次反射而增加了吸收, 但也有约 11% 的反射损失。

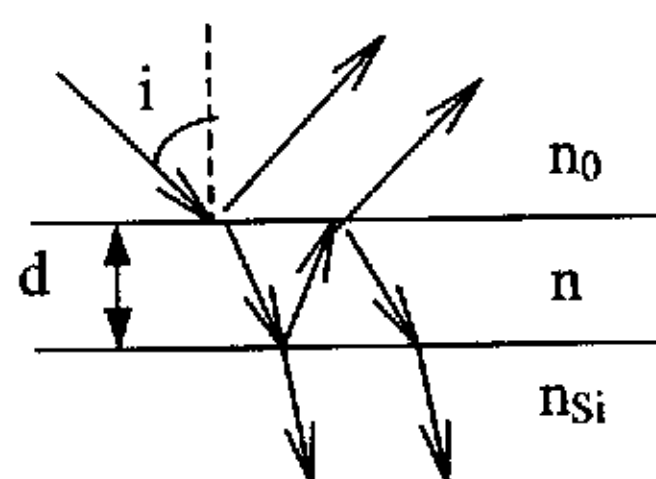


图 3.4.1 减反射膜示意图

如图 3.4.1 所示, 如果在硅的表面制备一层透明的介质膜, 由于介质膜的两个界面上的反射光相互干涉, 可以在很宽的波长范围内降低反射率。此时反射率由下式给出

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \Delta}{1 + r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \Delta} \quad (3.4.2)$$

式中, r_1 、 r_2 分别是外界介质—膜和膜—硅界面上的菲涅尔反射系数; Δ 为膜层厚度引起的相位角。它们可分别表示为

$$r_1 = \frac{n_0 - n}{n_0 + n} \quad (3.4.3)$$

$$r_2 = \frac{n - n_{Si}}{n + n_{Si}} \quad (3.4.4)$$

$$\Delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} nd \quad (3.4.5)$$

其中, n_0 、 n 和 n_{Si} 分别为外界介质、膜层和硅的折射率, λ_0 是入射光的波长, d 是膜层的实际厚度, nd 为膜层的光学厚度。

当波长为 λ_0 的光垂直入射时, 如果膜层光学厚度为 λ_0 的四分之一, 即 $nd = \lambda_0/4$, 则由式(3.4.1)可得

$$R_{\lambda_0} = \left(\frac{n^2 - n_0 n_{Si}}{n^2 + n_0 n_{Si}} \right)^2 \quad (3.4.6)$$

为了使反射损失减到最小, 即希望 $R_{\lambda_0} = 0$, 应有

$$n = \sqrt{n_0 n_{Si}} \quad (3.4.7)$$

因此, 对于给定的波长 λ_0 所需减反射膜的折射率由式(3.4.7)就可求得, 而最佳膜层光学厚度是该波长的四分之一, 此时反射率最小, 接近为零。但当波长偏离 λ_0 时, 反射率将增加。为了使电池输出尽可能增加, 应先取一个合理的设计波长 λ_0 。这需要考虑两个方面, 即太阳光谱的成分和电池的相对光谱响应。地面太阳光谱能量的峰值在波长 $0.5 \mu m$, 而硅太阳电池的相对响应峰值在波长 $0.8 \sim 0.9 \mu m$ 。因此减反射效果最好的波长范围在 $0.5 \sim 0.7 \mu m$, 可取 $\lambda_0 = 0.6 \mu m$ 。具有这一厚度减反射膜的硅太阳电池, 由肉眼看来呈深蓝色。此时硅的折射率 $n_{Si} = 3.9$, 所以如果电池直接暴露在真空或大气中使用, 最匹配的减反射膜折射率为

$$n = \sqrt{3.9} \approx 1.97$$

2. 减反射膜材料的选择

膜厚和折射率是减反射膜最重要的两个参数。但要得到合适的减反射膜材料还需考虑其它一些重要问题。

(1)膜的吸收

假定入射光总量为 100%，有一部分被反射掉，有一部分在减反射膜层内被吸收，余下的部分才透过膜层进入硅内，即

$$R + A + T = 100\% \quad (3.4.8)$$

因此，要获得最大的透过率 T ，不仅反射率 R 要小，膜对光的吸收率 A 也要小。

(2)物理和化学稳定性

太阳能电池在存放和使用过程中，要经受环境的影响，因此对膜的物理和化学稳定性有很严格的要求。首先膜层要能与硅形成牢固的粘附，本身有高的机械强度，经的起较高的温度、湿度、热冲击和磨损的实际要求，并对大气及酸、碱气氛有一定的抵抗能力。

(3)工艺的难易和设备条件

这关系到减反射膜对电池输出的实际增益和成本，以及能否适于大量生产。

§3.4.2 钝化作用

1. 钝化原理

半导体表面问题已经成为半导体物理的一个重要的研究领域，它是制造半导体器件和研究半导体基本特性的一个重要方面。半导体表面是指半导体和绝缘体或环境气氛之间不连续的三维区域。半导体的大多数特性都在某种程度上取决于它最外面一层电子的性质、排列和周围情况。在晶体表面，晶格的周期性被破坏，表面原子通常离开其

理想晶格位置，使得表面结构的电性能不同于体内结构，在表面上形成局部的电子能态，这种能态称为表面态或界面态。表面电荷可分为以下几种：a. 靠近界面的固定电荷；b. 工艺过程中的污染产生的可动电荷；c. 工艺过程中的污染引起的表面的产生—复合中心。

半导体表面可分为两种：(1) 理想表面。理想的硅表面是原子有规则排列终止所形成的平面。表面原子的价键是未饱和的。因为价键上缺少电子，起到受主中心的作用，能够俘获从体内运动到表面来的电子，从而在表面引入电子状态。从能带理论来看，相当于在禁带中引入受主能级。其表面态密度相当高，同硅的原子面密度同数量级，约为 $10^{15}/\text{cm}^2$ ，即相当于表面处未饱和键的密度。在超高真空中经过特殊处理，如离子轰击、分子束外延等，可以得到和理想表面十分接近的清洁表面。

(2) 真实表面。用化学方法腐蚀清洗后暴露在空气中的表面称为真实表面，上面不可避免有一层很薄的天然氧化层和吸附的杂质。即使是刚从氢氟酸中取出的洗净硅片，表面的天然氧化层也有十几到几十埃。因此，一个真实硅表面包括两个界面，一是半导体与天然氧化层交界的内表面，一是氧化层同外界接触的外表面。在内表面处，硅原子一方面同体内原子组成共价键，另一方面又同天然氧化层中的氧原子或硅原子相邻，后者的成键情况同体内原子不同，可能缺少或多余电子，因而也在半导体禁带中引入电子的状态，称为内表面能级。其表面态密度比原子面密度低好几个数量级，约为 $10^{11} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$ ，因为绝大部分的未饱和键都被天然氧化层中的硅或氧原子所填补。至于外表面，由于吸附杂质离子等原因，也存在一些表面能级，称为外表面能级，密度约在 $10^{13}/\text{cm}^2$ 以上。

根据同半导体体内交换电荷速度的快慢，将内表面能级称为快态能级，外表面能级称为慢态能级。慢态能级对外界气氛极为敏感，这是半导体真实表面很不稳定的主要原因。

2. 氢钝化技术

氢是自然界中最简单的元素，也是硅中最普通的杂质之一。早期人们认识到区熔硅生长时的保护气氛中掺入氢气能够抑制微缺陷的产生。70 年代研究者又发现非晶硅的氢化能够改善它的电学性能。近年来，人们了解到氢能够以多种渠道进入硅晶体中，钝化硅中的杂质和缺陷的电活性，降低电池表面复合速率，增加少子寿命，进而提高开路电压和短路电流，对相关硅器件的电学和光学性能有很大作用。尤其对于多晶硅等低质量材料的太阳电池的转换效率有很好的改善^[17]。

晶界和缺陷的氢钝化技术是提高电池性能的一个重要方法。氢原子与缺陷或晶界处的悬挂键结合，从而一定程度上消除了晶界的活性。在光伏领域，主要采用三种氢钝化方法：氢气气氛退火（FG, Forming Gas）、微波诱导远距等离子氢钝化（MIRHP, Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma）、等离子增强化学气相沉积（PECVD）。

FG 退火已有较长的应用历史。在半导体器件和集成电路中，氢气气氛退火一般用于消除 Si/SiO₂ 的界面态^[18-20]。在光伏领域，很早就发现 FG 退火对多晶硅太阳电池有良好的作用。在一般条件下，分子氢难于进入硅中并在其中扩散，无法起到体钝化的效果。近年的研究表明，硅中的缺陷（空位）能使氢分子分解，其产物氢原子及氢-空位对 {H-V} 都可在硅中快速地扩散，进而起到钝化作用。

MIRHP 是一种新发展起来的氢钝化方法^[21-24]。微波将分子氢转变为原子氢并扩散入硅中，起到钝化效果。由于产生等离子体的位置与

硅片放置的位置有一定距离,离子在到达样品表面前就已经被复合了,避免了硅表面的损伤。

PECVD 氢钝化是在沉积 SiN 薄膜的同时完成的。在 PECVD 沉积 SiN 时,由于反应产生的气体中含氢,一部分氢会保留在 SiN 薄膜中。在高温过程中,这部分氢会从 SiN 中释放,扩散到硅中,最终与悬挂键结合,起到钝化作用。PECVD 氢钝化的优点是可与 SiN 减反射层的沉积同时完成,减少了工艺步骤;缺点是等离子体会造成硅表面有一定的损伤。

近年的研究表明,硅中的缺陷(空位)对氢分子的分解起决定性作用,其作用可表示为:



或



(其中 V 表示空位)

空位能使氢分子分解,并能增强氢的扩散。这样氢原子及氢-空位对 $\{\text{H}-\text{V}\}$ 就可在硅中快速地扩散,进而起到钝化作用。

§3.5 实 验

§3.5.1 氮化硅薄膜的制备

1. 衬底的清洗:

对衬底进行 RCA 清洗,步骤如下:

- (1) 加入丙酮,超声清洗 10 分钟;之后加入乙醇,超声清洗 5 分钟。初步去除油脂、蜡等有机物。

(2) 加入III号清洗液 (浓 H_2SO_4 : $\text{H}_2\text{O}_2=5:1$), 煮沸至双氧水完全分解, 去除残留的有机和无机杂质;

(3) 使用 I 号清洗液 ($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$: H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O}=1:2:5$) 和 II 号清洗液 (HCl : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O}=1:2:8$), 各煮 10 分钟, 彻底去除衬底表面的各种杂质;

(4) 将硅片放入 10% 的 HF 溶液中, 漂去表面自然氧化层;

(5) 将硅片放入氮气保护的石英腔, 用红外灯烘干备用。

清洗之后的硅片, 即可进行 PECVD 氮化硅薄膜的沉积。

表 3.5.1 实验中使用的衬底

硅片	类型	厚度	电阻率	掺杂浓度
		μm	$\Omega\cdot\text{cm}$	cm^{-3}
单晶硅	P 型 (100)	700	10	10^{15}
	双面抛光 cz			
多晶硅	P 型	260	1	10^{16}
	未抛光			

2. 制备氮化硅薄膜

具体工艺流程为:

- (1) 准备工作: 预抽真空; 打开水冷; 加热衬底到沉积温度; 进行射频高压预热。
- (2) 打开钟罩, 装入待沉积的硅片; 抽真空至 1Pa 以下, 旋转衬底盘, 调节气体(SiH_4 和 NH_3)的流量到预定值。
- (3) 调节高压至 1080V, 此时能看到反应室中紫色的辉光, 同时开始计时。
- (4) 完成沉积后, 关闭高压, 切断反应气体。

- (5) 将反应室中的残留气体抽净之后，打开钟罩，取出硅片。如需进行第二炉反应，重复(2)~(4)的步骤。
- (6) 抽净管路中的反应气体，并在其中充入 N_2 作为保护气体。

表 3.5.2 PECVD 沉积氮化硅薄膜的实验参数

射频 /MHz	栅 流 /A	阳极 电流 /mA	电压 /V	基础 压强 /Torr	NH_3 /L·m in ⁻¹	SiH_4 /L·min ⁻¹	时间 /min	温度 /°C
13.5	20	100	1080	0.2	0.5	0.5~3.5	5.5	220
6		~						~
		130						400

注： SiH_4 为 N_2 稀释，含量 2.5%。

§3.5.2 退火炉和 RTCVD 退火

退火炉适于低温退火(300~700℃),其退火的具体工艺为:

- (1) 开电源，设定温度，加热，等待升至所需温度；
- (2) 将硅片放至炉口预热 5min，然后推至炉中央，通所需气体直至规定时间；
- (3) 关所通气体，通氮气保护，将硅片拉至炉口，等待 5min，将硅片取出；

RTCVD（快速热化学气相沉积，Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition）。RTCVD 的特点是薄膜在常压下合成，生长速度快，每分钟从几微米到十几微米。

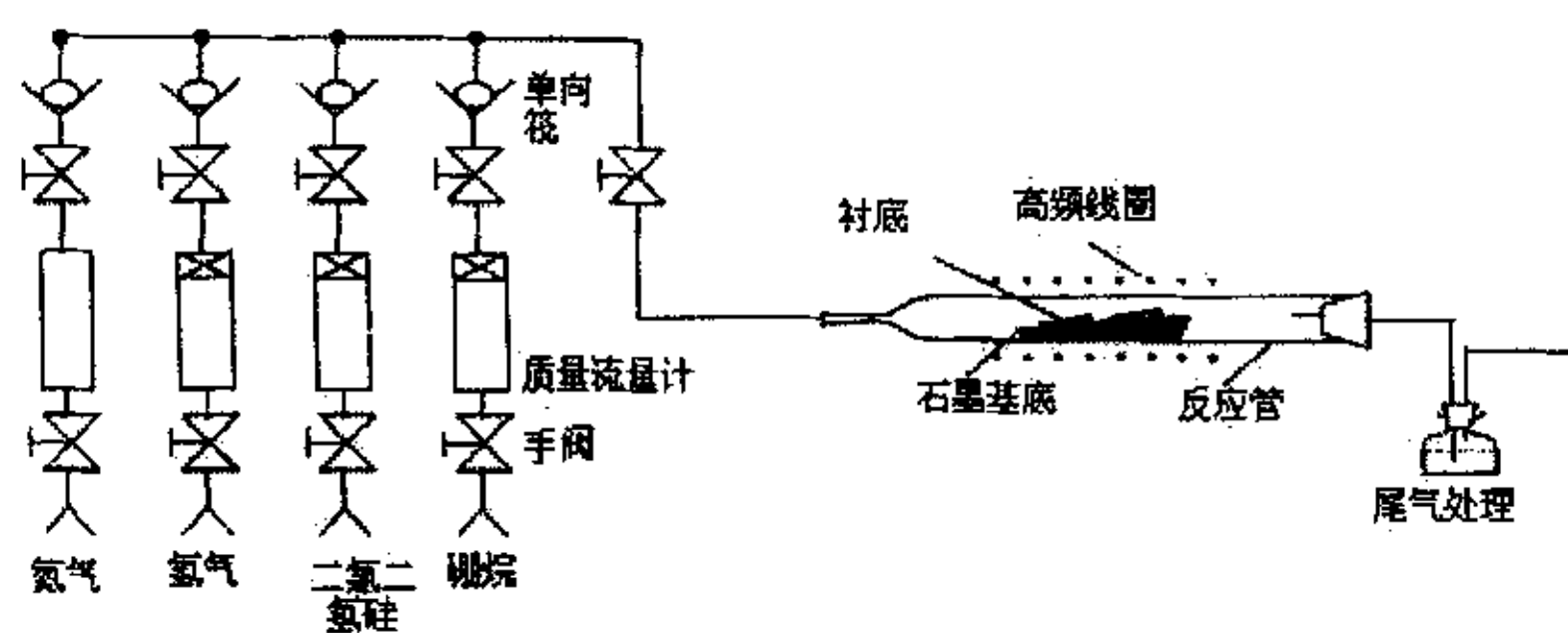


图 3.5.1 RTCVD 设备

RTCVD 退火的具体工艺为：

- (1)检查气路，装片，通 N_2 冲洗系统 10 分钟；
- (2)关 N_2 ，改通小流量 H_2 ，大约三分钟后，开高频炉加热，同时开始通大流量的 H_2 ；使基片温度升至实验温度；
- (3)关 H_2 流量，通 N_2 ，3 分钟后开始降温，关闭系统电源；
- (4)冷却至少半小时，待石墨温度完全冷却后取片；
- (5)冲洗气路。

§3.5.3 常规多晶硅太阳能电池的制备

- (1) 采用前文所述的 RCA 方法清洗衬底，烘干备用；
- (2) 扩散制 PN 结，并漂去表面的磷硅玻璃；
- (3) 蒸铝并烧铝，除去背结；
- (4) 蒸镀 Ti-Pa-Ag 正面电极；
- (5) 蒸铝，制备背电极；
- (6) 腐蚀周边；
- (7) 蒸镀氮化硅减反射膜；
- (8) 检验测试。

§3.6 实验结果和分析

§3.6.1 氮化硅配比的研究

1. 厚度

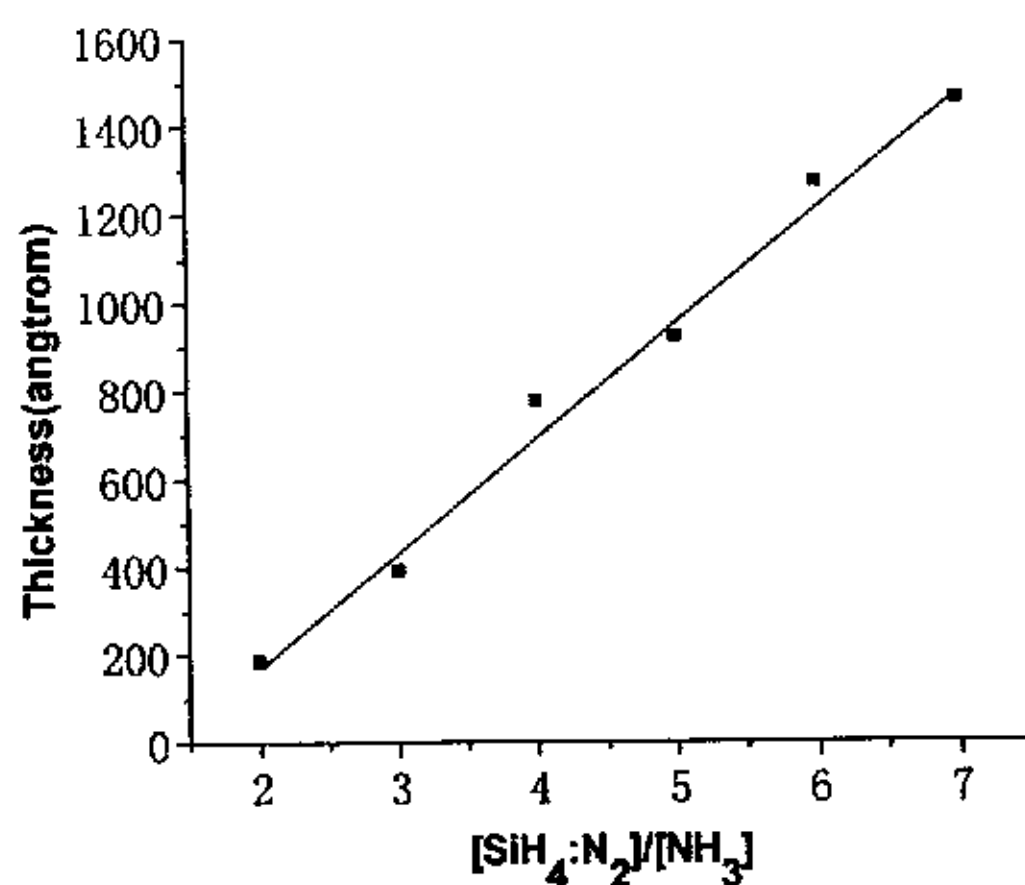


图 3.6.1 不同配比沉积氮化硅薄膜的厚度变化

图 3.6.1 是在单晶硅衬底上，固定反应时间 5.5 分钟，以不同硅烷和氨气配比所沉积氮化硅薄膜厚度的变化。从图中可以看出，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. 折射率

下图是在单晶硅衬底上，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，SiH₄:NH₃ 在 7: 1 时达到最佳值 2.0。

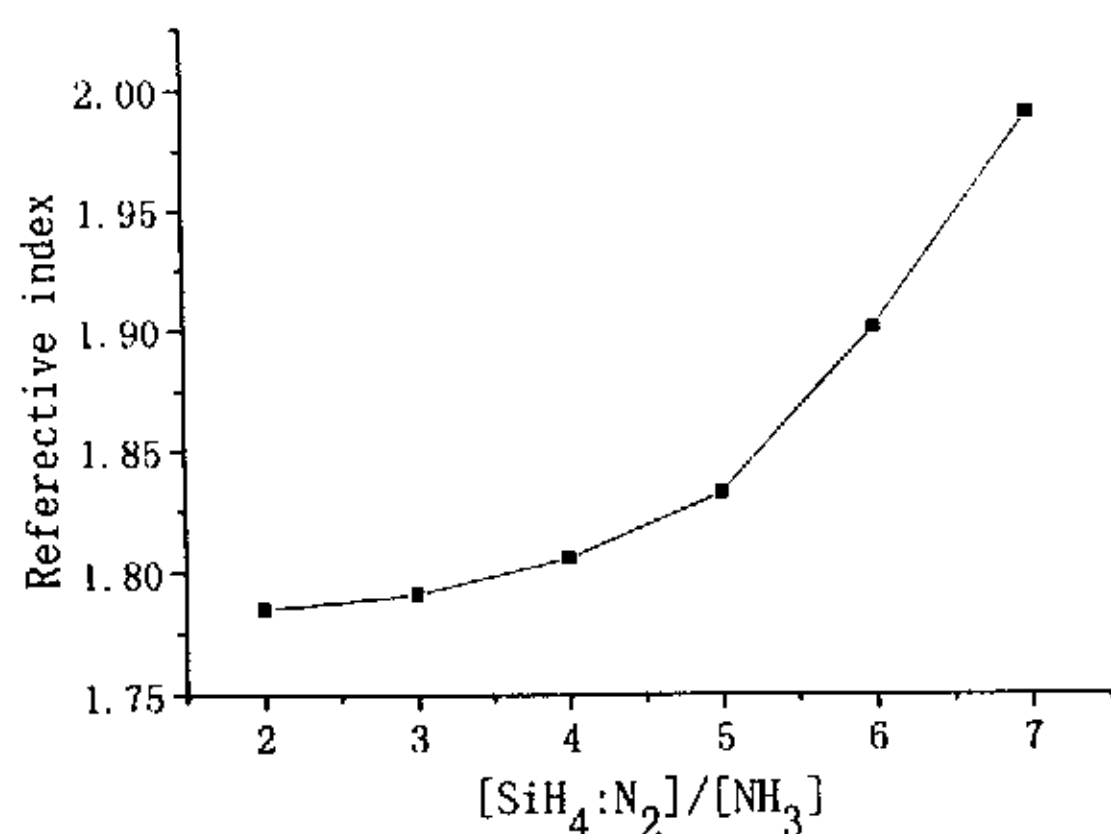


图 3.6.2 不同配比沉积氮化硅薄膜后折射率的变化

3. 少子寿命

图 3.6.3 是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 3.5.3 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。

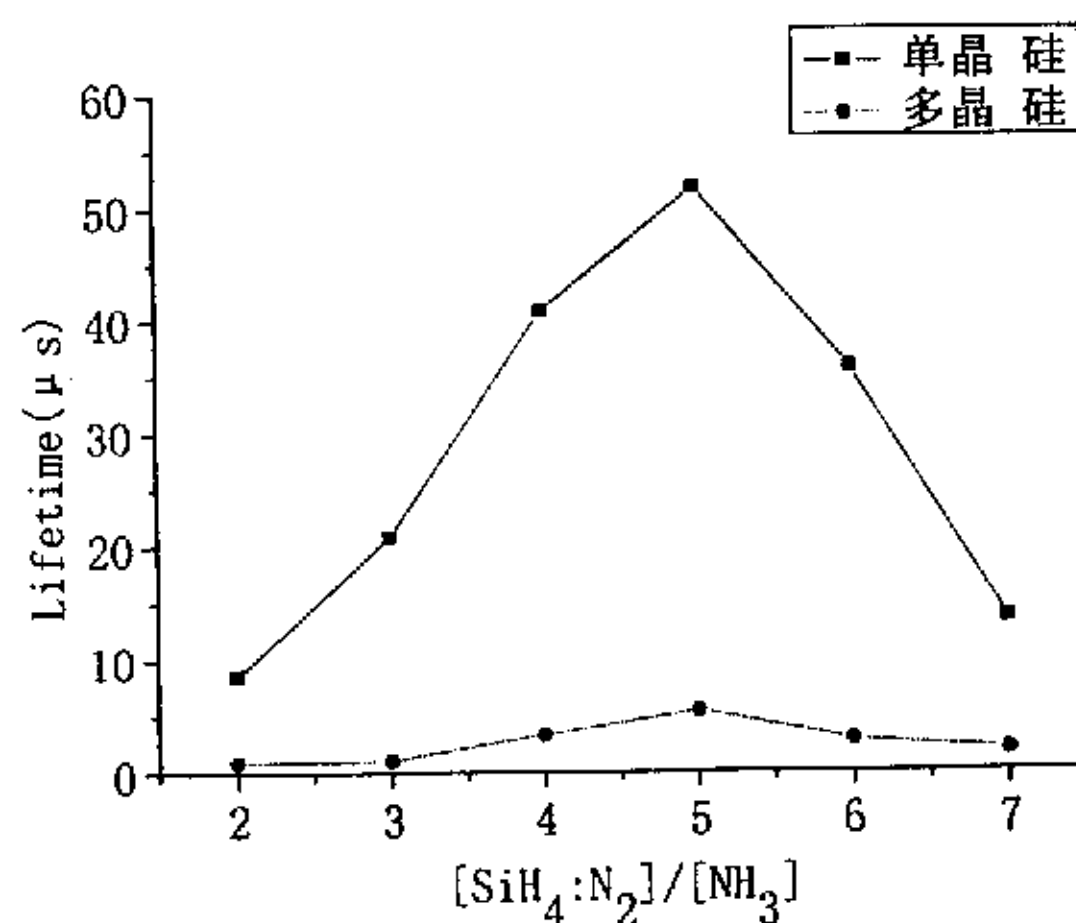


图 3.6.3 不同配比沉积氮化硅薄膜后少子寿命的变化曲线

4. H 含量

使用美国 Nicolet 公司的 670FT-IR 红外光谱仪测得红外吸收光谱（如图 3.6.4 所示）。图中，强度最高的是 830cm^{-1} 的 Si-N 伸缩振动峰。Si-O 伸缩振动峰在 1080cm^{-1} 。其它三个吸收峰都和氢有关。其中，N-H 伸缩振动峰和弯曲振动峰分别在 3330cm^{-1} 和 1170cm^{-1} ，Si-H 伸缩振动峰在 2160cm^{-1} ^[27-29]。

根据 W.A.Lanford and M J.Rand 的方法^[27]，在 SiH_4 与 NH_3 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; $1.52 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$; $2.08 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$; $3.26 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$; $3.15 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$; 以及 $3.67 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 。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_4 与 NH_3 的配比为 6:1 时出现反常，可能是由于气流不稳定造成的。

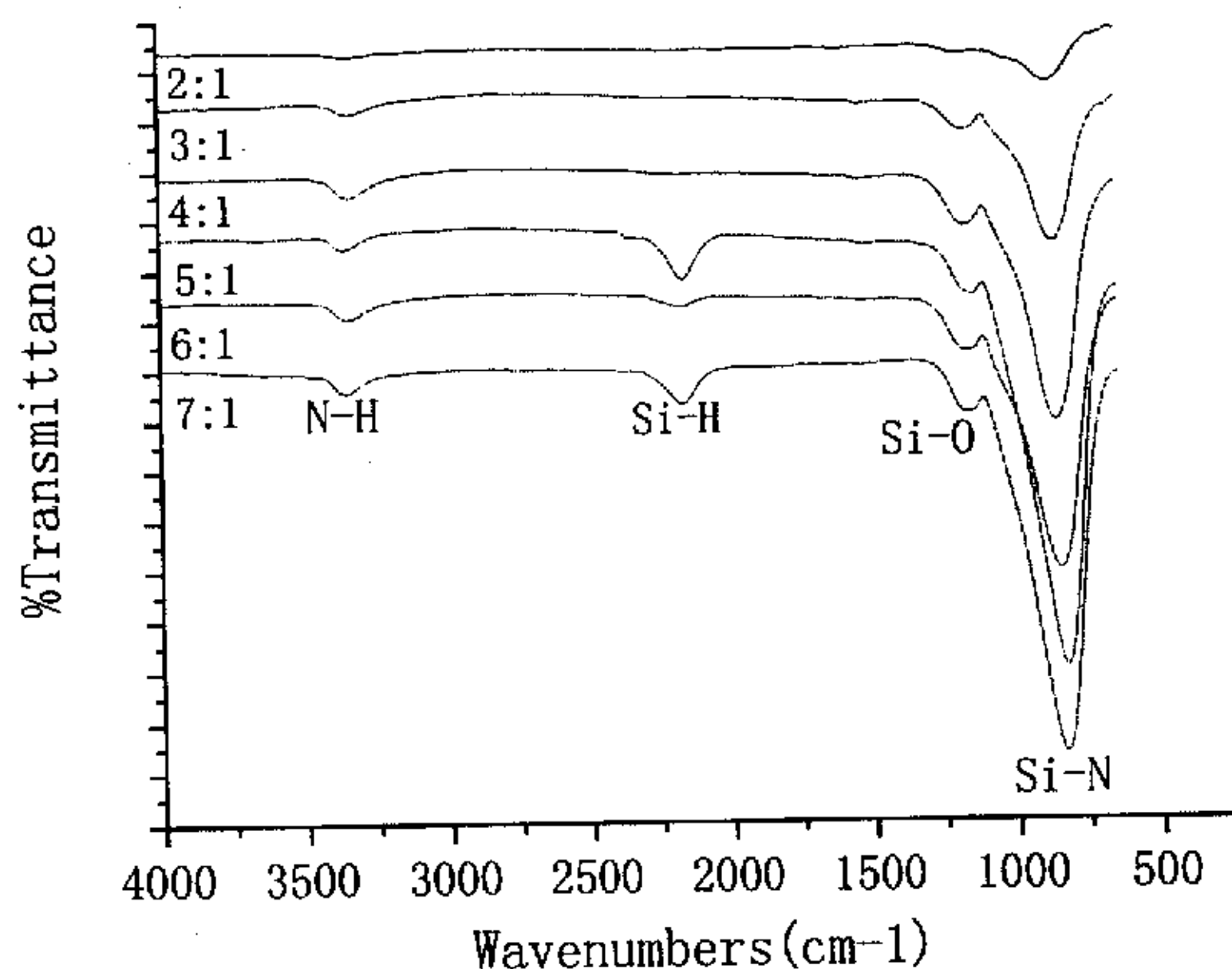


图 3.6.4 不同配比下沉积 SiN 薄膜的 IR 谱

5. Si/N

使用英国 V_G 公司的 MK II 的光电子能谱仪测量了薄膜中的 Si/N, 图 3.6.5 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 SiH₄:NH₃ 小于 5:1 时, Si/N 趋于常值 0.75, 即所生成的氮化硅为 Si₃N₄, 是正常配比, 继续加大 SiH₄ 于 NH₃ 的比例, 则趋向于富硅。

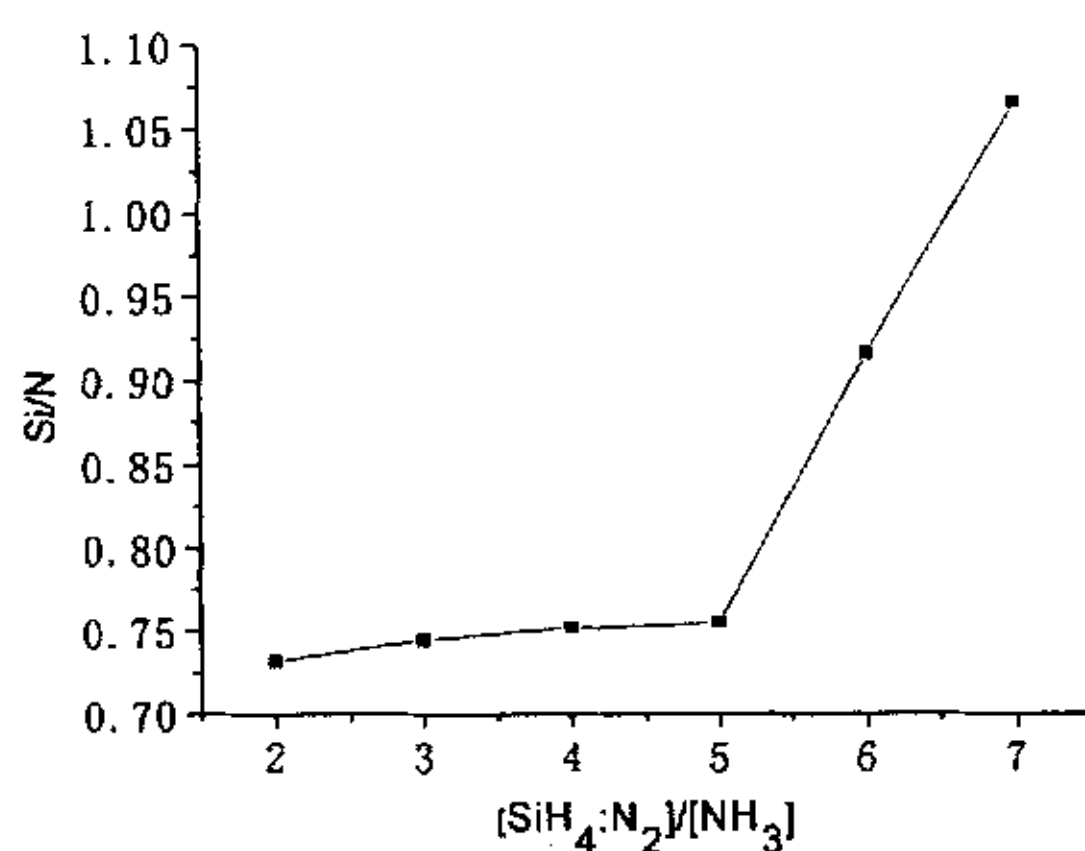


图 3.6.5 薄膜中 Si/N 随气体流量的变化

6. 薄膜的折射率随 Si/N 的变化

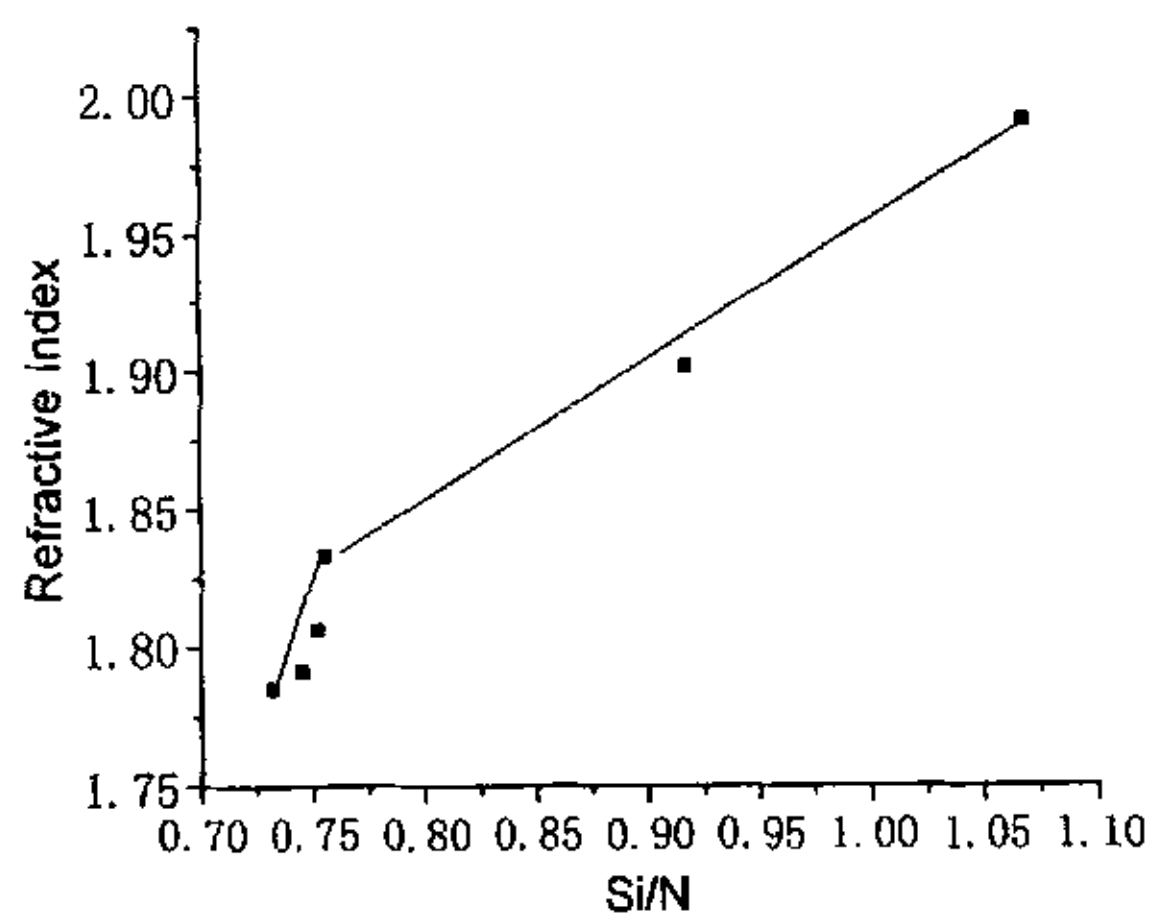


图 3.6.6 薄膜的折射率随 Si/N 的变化

上图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。

7. 反射率

图 3.6.7、3.6.8 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。

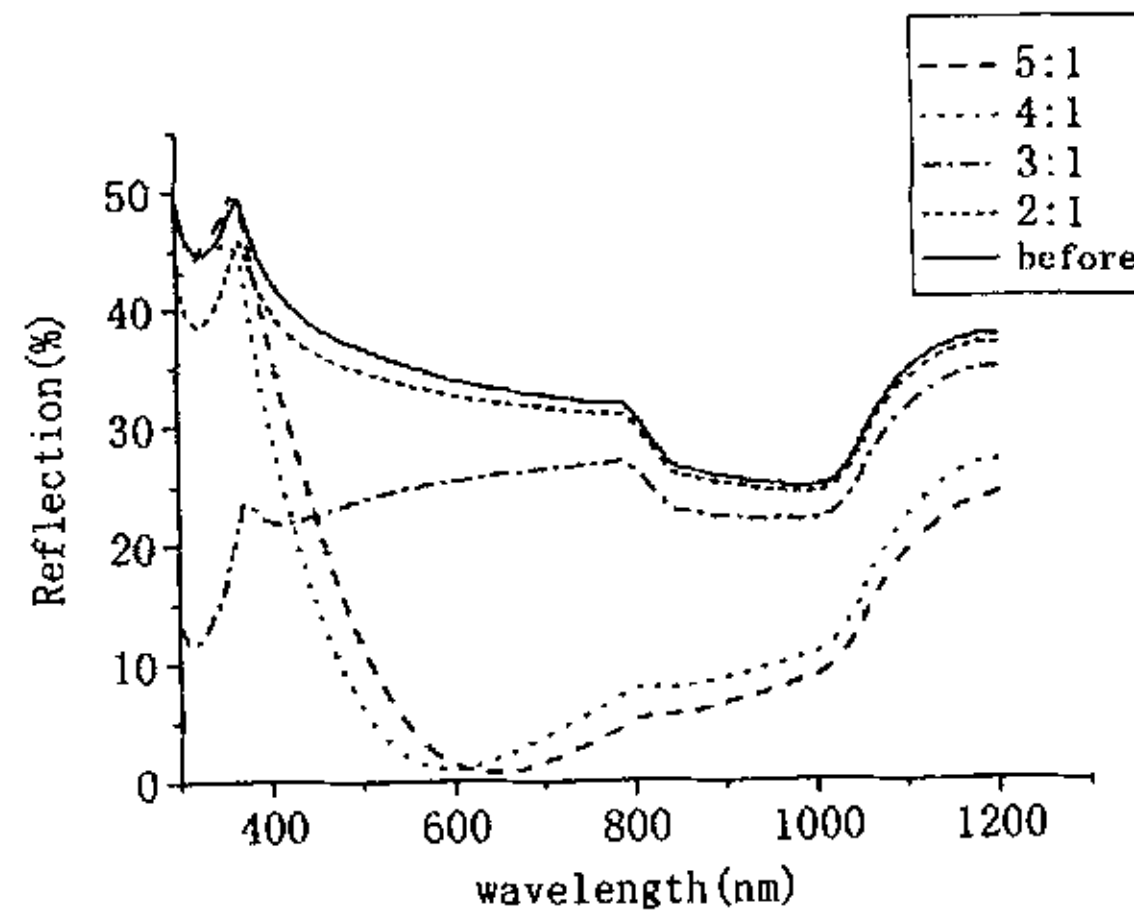


图 3.6.7 在单晶硅上不同配比沉积氮化硅后的反射率

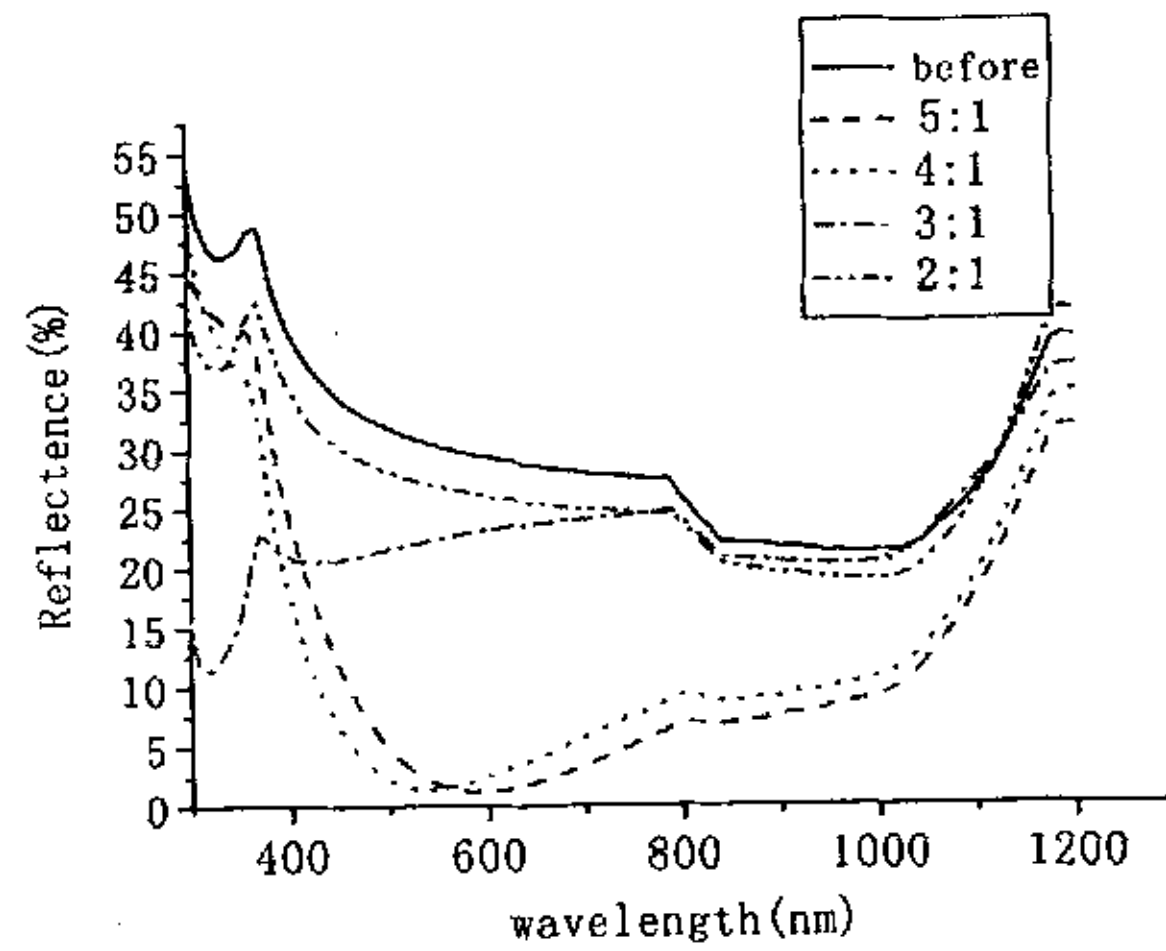


图 3.6.8 在多晶硅上不同配比沉积氮化硅后的反射率

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 $\text{SiH}_4:\text{NH}_3$ 为 5:1 时,反射率出现极小。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、反射率以及折射率都达到最佳值。

§3.6.2 沉积温度的优化

在 3.6.1 的配比研究中,采用的沉积温度均为 360°C ,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 3.6.9 中可以看出在 $220^\circ\text{C}-260^\circ\text{C}$,单晶硅和多晶硅少子寿命提高都不大,而在 $260^\circ\text{C}-360^\circ\text{C}$,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。

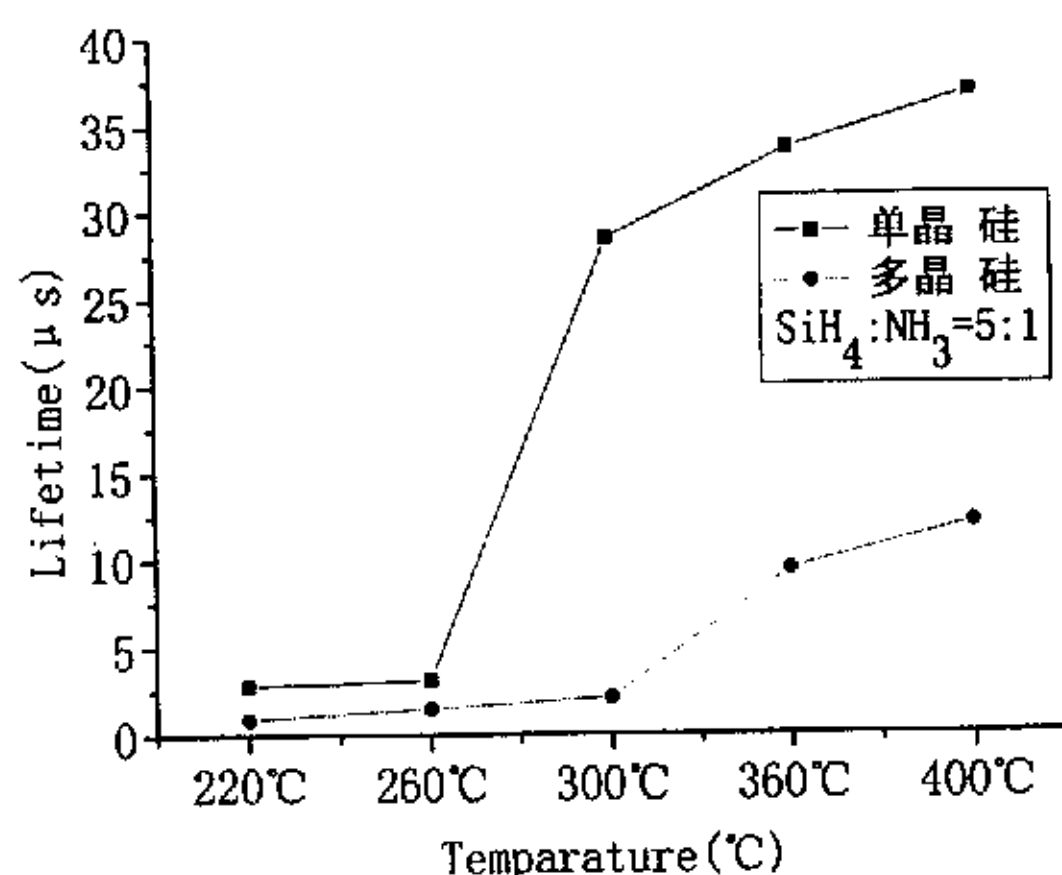


图 3.6.9 单晶硅、多晶硅在不同温度沉积氮化硅薄膜后
少子寿命的变化曲线

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 Si/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。

§3.6.3 不同退火条件对于多晶硅以及氮化硅薄膜的影响

采用了 N₂ 气氛和 H₂ 气氛,在 300℃—700℃时使用退火炉退火,在 800℃—1200℃使用 RTCVD 设备的退火,并比较了在同等温度条件下两者退火后的少子寿命的不同。

1. 在多晶硅上进行退火后的少子寿命

表 3.6.1 多晶硅不同气氛退火后少子寿命的比较

	N ₂ 气氛	H ₂ 气氛
退火温度	少子寿(μs)	少子寿命(μs)
Before	1.2	1.6
300℃	1.6	3.8 (FG)
400℃	2.1	4.5 (FG)
500℃	4.1	7.9 (FG)
600℃	5.6	12.7 (FG)
700℃	21.1	35.6 (FG)
800℃	3.9	11.2
900℃	2.1	6.3
1000℃	1.9	2.8
1100℃	1.8	2.5
1200℃	0.9	1.5

注: FG 为 5%H₂,95%N₂。

从表 3.6.1 可以发现, 随着退火温度的升高, 到 700℃, 无论是 N₂ 气氛还是 H₂ 气氛, 少子寿命都增大到最大, 继续升高退火温度, 少子寿命又随之降低。在同一温度下, H₂ 气氛要比 N₂ 气氛的少子寿命高。

2. 在多晶硅上沉积氮化硅后退火, 少子寿命的测量

文献表明^[30], PECVD 沉积氮化硅薄膜有一定程度的表面损伤, 同时薄膜中有较高含量的氢, 容易和空位形成氢-空位对 {V、H}⁺。空位能增强氢的扩散, 使氢与缺陷和晶界处的悬挂键结合, 从而减小界面态密度和复合中心。合适的温度退火能够进一步增强氢和氢-空位对的扩散, 获得更好的钝化效果。

表 3.6.2 多晶硅沉积氮化硅不同气氛退火后的少子寿命的比较

	N ₂ 气氛	H ₂ 气氛
退火温度	少子寿命(μs)	少子寿命(μs)
Before	2.4	2.7
300℃	12.1	14.6 (FG)
400℃	13.4	17.9 (FG)
500℃	15.8	19.6 (FG)
600℃	17.5	21.9 (FG)
700℃	31.6	59.2 (FG)
800℃	12.3	23.7
900℃	11.2	22.1
1000℃	10.6	20.4
1100℃	9.5	18.9
1200℃	3.1	4.5

从表 3.6.2 可以观察到, 700℃ 是最佳退火温度, 随着退火温度的升高, 少子寿命先升高后降低, 700℃ 是个转折点。相同温度下, 仍是 H_2 气氛比 N_2 气氛效果好。

3. 多晶硅沉积氮化硅经过氢气气氛退火后的 IR 谱

图 3.6.10 中, 强度最高的是 $880cm^{-1}$ 附近的 Si-N 伸缩振动峰, Si-O 伸缩振动峰在 $1180 cm^{-1}$ 。其它和氢有关三个吸收峰, 其中, N-H 伸缩振动峰在 $3330 cm^{-1}$, Si-H 伸缩振动峰在 $2160 cm^{-1}$ [4-6]。从图中可以发现, 从 400℃—1100℃, N-H 伸缩振动峰的强度逐渐减少, 在 1100℃ 几乎观察不到; Si-H 伸缩振动峰先减小后增大。

根据 W.A.Lanford and M J.Rand 的方法[4], 400℃ 氢退火后氢含量为 $0.94 \times 10^{18} cm^{-2}$, 到 600℃, 下降到 $0.6 \times 10^{18} cm^{-2}$, 继续升高温度, 在 700℃, 又升高为 $0.84 \times 10^{18} cm^{-2}$, 1100℃, 又下降为 $0.71 \times 10^{18} cm^{-2}$ 。氢含量的变化与少子寿命的变化有一定的关系。

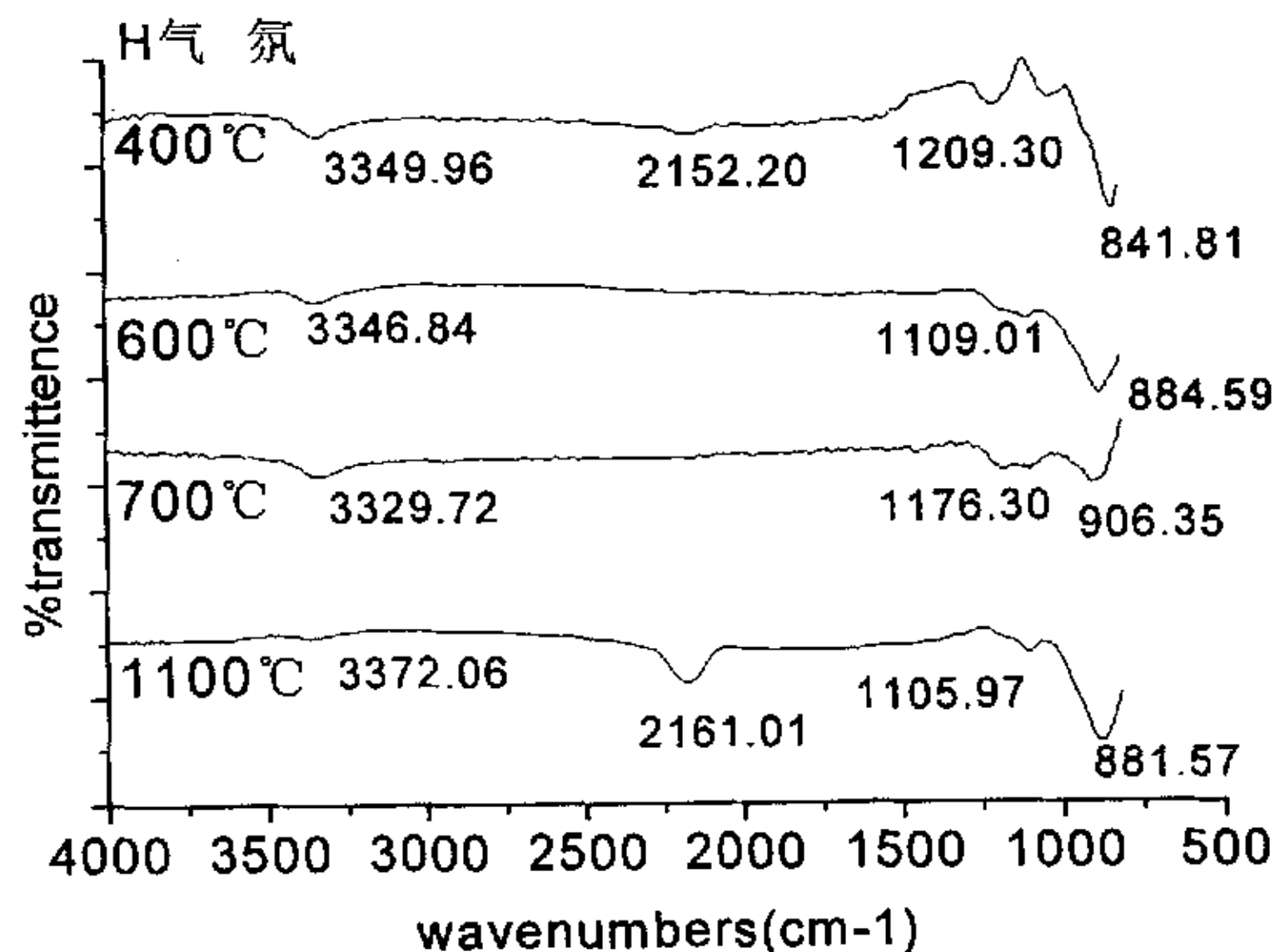


图 3.6.10 多晶硅沉积氮化硅进行氢气气氛退火后的 IR 谱

4. 多晶硅沉积氮化硅进行氮气氛退火后的 IR 谱

从图 3.6.11 可以观察到, 从 400℃ 到 1100℃, N-H 峰逐渐减小, Si-H 峰在 400℃ 还可以观察到, 600℃, 700℃ 消失, 到 1100℃ 又出现。经过计算, 氢含量从 400℃—1100℃ 分别为: $0.58 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$, $0.23 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$, $0.99 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$, $0.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$, 这一结果与氢气氛退火有所不同, 从 400℃—700℃, 氢含量下降, 温度继续升高, 到 1100℃ 又有所升高。

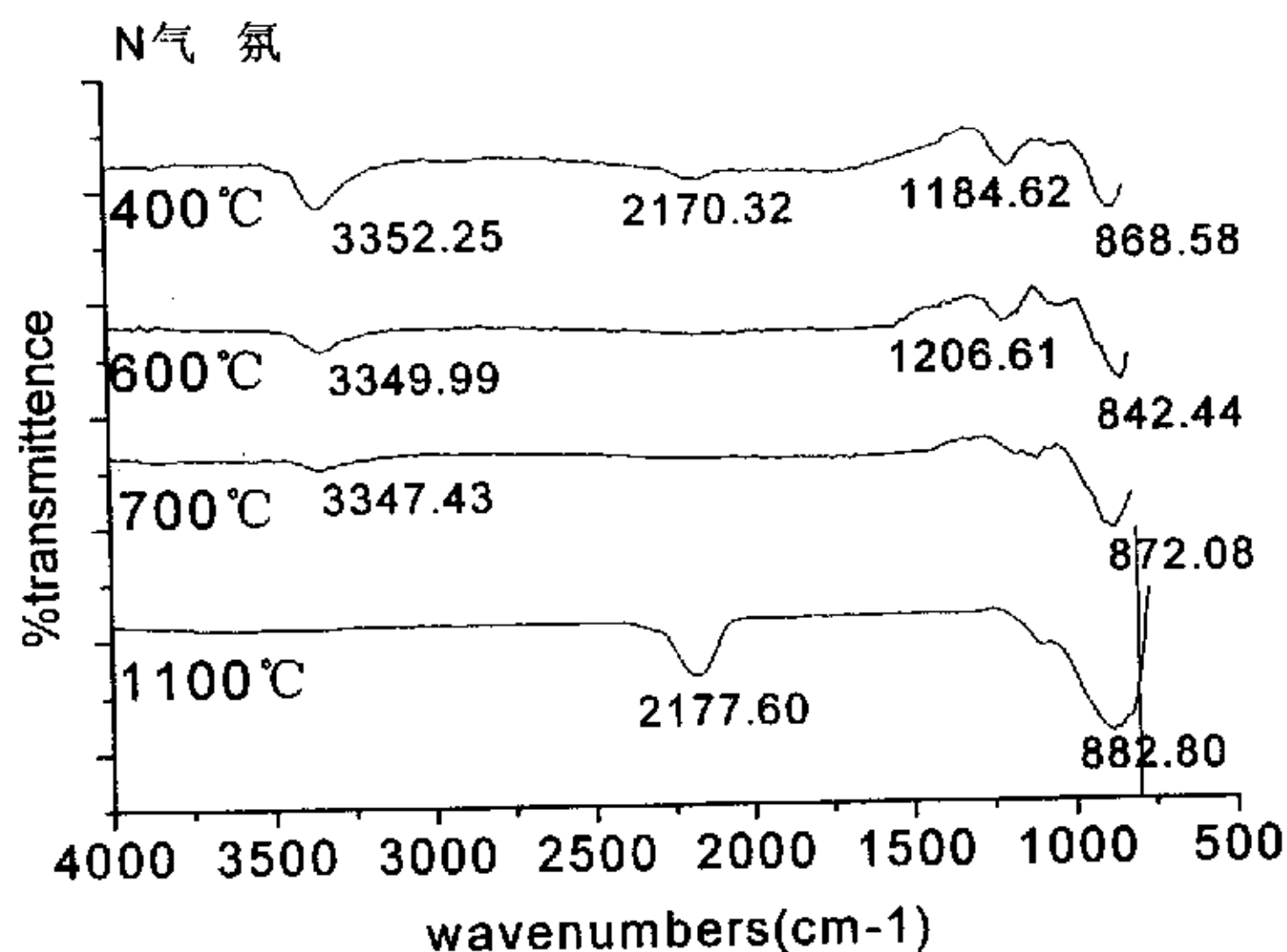


图 3.6.11 多晶硅沉积氮化硅进行氮气氛退火后的 IR 谱

§3.6.4 氮化硅性能的实验小结

通过研究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, 沉积温度 360℃,

时间 5.5min 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、有效少数载流子寿命、反射率以及折射率都达到最佳值。

同时通过研究不同退火条件发现:对于氢气氛和氮气氛,700℃都是最佳退火温度;相同温度下,氢气氛下的有效少数载流子寿命较高。测量红外吸收光谱发现,氮化硅薄膜的 H 含量与有效少数载流子寿命有一定的关系。大部分情况下,氢含量较高,少子寿命也较大。退火温度过高时,可能是氮化硅和硅中的氢向外逸散,从而导致有效少数载流子寿命急剧下降,钝化效果消失。而氢气氛中的退火不同,空位会使氢分子分解,形成氢原子和氢-空位对,它们可以快速扩散到硅中,起到钝化作用。因此, H₂ 气氛退火后有效少数载流子寿命比 N₂ 气氛退火后高出很多。

§3.6.5 氮化硅在多晶硅太阳能电池上的作用

在 1cm² 的多晶硅电池上,采用以上研究的最佳沉积条件沉积氮化硅薄膜,即 SiH₄: NH₃=5: 1,沉积温度为 360℃, 时间为 5.5min,其各项性能如表 3.6.3 所示。

通过研究发现,在沉积氮化硅薄膜前后,电池的各项性能都有所提高,获得的电池最高效率 14.31%, 平均效率 12.94%, 提高电池效率达 40%。对于电池的短路电流提高也很大,平均达 30%以上。

表 3.6.3 多晶硅电池沉积氮化硅薄膜前后电池性能的比较

		Isc	Voc	F.F.	η
		/mA	/mV		/%
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
IIIa	Before	21.6	575.1	0.71	8.81
	SiN	29.4	649.3	0.75	14.31
IIIb	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。

参考文献

- [1] 梁鹿亭, 《半导体器件表面钝化技术》, 科学出版社, 1979
- [2] 管绍茂, 王迅, 《半导体表面钝化技术及其应用》, 国防工业出版社, 1981
- [3] 杨辉, 马青松, 葛曼珍, CVD 法氮化硅薄膜制备及性能, 陶瓷学报, 第 19 卷 2 期, 1998
- [4] 余京松等, 氮化硅薄膜的制备技术, 第 6 卷 1 期, 1999
- [5] 李京娜, PECVD 氮化硅膜的制备及其红外光谱分析, 烟台师范学院学报, 第 15 卷 4 期, 1999
- [6] 工艺
- [7] Armin G.Aberle, Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar cells, p239, 2001
- [8] B.L.Sopori, X.Deng, J.P.Benner, et.al. Hydrogen in silicon: current understanding of diffusion and passivation mechanisms, 1st WCPEC, p1615, 1994
- [9] F.Duerinckx, J.Szlufcik, A.Ziebakowski, et.al. Simple and efficiency screen printing process for multicrystalline silicon solar cells based on firing through silicon nitride, 14th European photovoltaic solar energy conference, p792, 1997
- [10] M.J.Grieco, et.al. Silicon nitride thin films from SiCl₄ plus NH₃ perparation and properties, J.Electrochem.Soc. 115(5), p525, 1986
- [11] C.Juang, et.al. Properties of very low temperature plasma deposited silicon nitride films, J.Vac.Sci. & Tech. B10(3), p1221, 1992

- [12] M.J.Lobda, J.A.Seifferly, et.al. Chemical influence of inert gas on the thin films stress in plasma-enhanced chemical vapor deposited α -SiH₄:H films, J.Mater.Res. 11(2), p391, 1996
- [13] G.N.Babini, et.al. Characterization of hot-pressed silicon nitride based materials by micro hardness measurements, J.Mater.Sci., p1687, 1987
- [14] 赵富鑫, 魏彦章, 《太阳电池及其应用》, 国防工业出版社, 1985
- [15] H.J.霍维尔, 太阳能电池, 黑龙江科学技术出版社, 1984
- [16] J.Zhao and Martin A.Green, Optimized antireflection coating for high-efficiency silicon solar cells, IEEE transactions on electron devices.38 (8), 1991
- [17] 余思明, 《半导体硅材料学》, 388 页, 1992
- [18] C.T.Sah, et.al. J.Appl.Phys. Vol54, p944, 1983
- [19] R.Gale. et al. J.Appl.Phys. Vol54, p6938, 1983
- [20] B.Sopori, M.I.Symko, R.Reedy, et.al. Mechanisms hydrogen diffusion in silicon solar cells during forming gas anneal, 26th IEEE photovoltaic specialists conference, p25, 1997
- [21] G.Hahn, P.Geiger, P.Fath, et.al. Hydrogen passivation of ribbon silicon electronic properties and solar cell results, 28th IEEE photovoltaic specialists conference, p95, 2000
- [22] M.Spiegel, S.Keller, P.Fath, et al. Microwave induced remote hydrogen plasma (MIRHP) passivation of solar cells using different silicon base materials, 14th European photovoltaic solar energy conference, p743, 1997

- [23] G.Hahn, W.Jooss, M.Spiegei, et.al. Improvement of mc silicon solar cells by Al-gettering and hydrogen passivation, 26th IEEE photovoltaic specialists conference, p75, 1997
- [24] Ralf Ludemann, Hydrogen Passivation of Multicrystalline Silicon Solar Cells, Materials Sci & Eng, B58, p86, 1999
- [25] V.Yelundur, A.Rohatgi, J.W.Jeong, et al. PECVD SiN_x induced hydrogen passivation in string ribbon silicon, 28th IEEE photovoltaic specialists conference, p91, 2000
- [26] B.L.Sopori, X.Deng, J.P.Benner, et.al. Hydrogen in silicon: current understanding of diffusion and passivation mechanisms, 1st WCPEC, p1615, 1994
- [27] W.A.Lanford and M J.Rand, The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride, J.Appl.Phys.49 (4), p2473, 1978
- [28] G.Lucovsky, P.D.Richard, D.V.Tsu, et.al. Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapour deposition, J.Vac.Sci.Technol.A 4(3), p681, 1986
- [29] Yaping Dan, Ruifeng Yue, Yan Wang, et.al. The composition study of silicon oxynitride prepared by PECVD, ICSICT 6, p1084, 2001
- [30] H.Nagayoshi, M.Ikeda, K.Okushima, et.al. Effect of hydrogen radical annealing for $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H} / \text{SiO}_2$ double-layer passivation, Solar Energy Materials & Solar Cells 48, p101, 1997

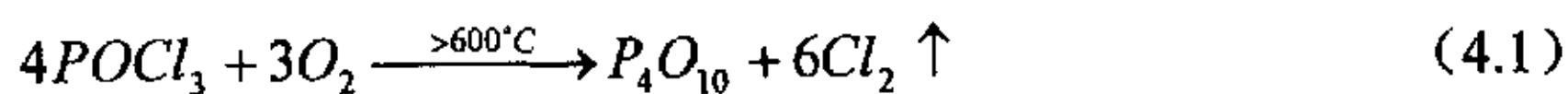
第四章 磷铝吸杂在多晶硅太阳能电池上的研究

§4.1 实验室制备方法

§4.1.1 热扩散法扩磷

硅太阳能电池所用的主要热扩散方法有涂布源扩散、液态源扩散、固态源扩散等。本实验使用北京市太阳能研究所的三氯氧磷液态源扩散炉扩磷，运用该法扩磷具有均匀性好，不因硅片尺寸而影响扩散效果，特别适用于大批量工业化生产。

图 4.1 为三氯氧磷液态源气体携带法^[1]扩散装置示意图。三氯氧磷是无色透明液体，具有强烈刺激性气味，有毒，比重为 1.67，熔点 2℃，沸点 107℃，在潮湿空气中发烟，很容易水解。所以，要求扩散系统必须有很好的密封性，特别是盛源瓶的进出口两端要用聚四氟乙烯或聚氯乙烯管道来连接，接口处用封口胶封闭。系统应保持清洁和干燥。三氯氧磷极易挥发，蒸气压高，为使工艺稳定，通常把盛源瓶放在 0℃的冰水混合物中。三氯氧磷在 600℃以上时，分解生成五氯化磷和五氧化二磷，如果有足够的氧存在，五氯化磷能进一步分解成五氧化二磷，并放出氯气。因此，为了避免产生五氯化磷，在扩散时系统中须通入适量的氧气。生成的五氧化二磷进一步与硅作用，在硅片表面形成一层磷硅玻璃，然后磷再向硅中扩散。当三氯氧磷呈现淡黄色时，就不能使用。炉内的反应方程式为：



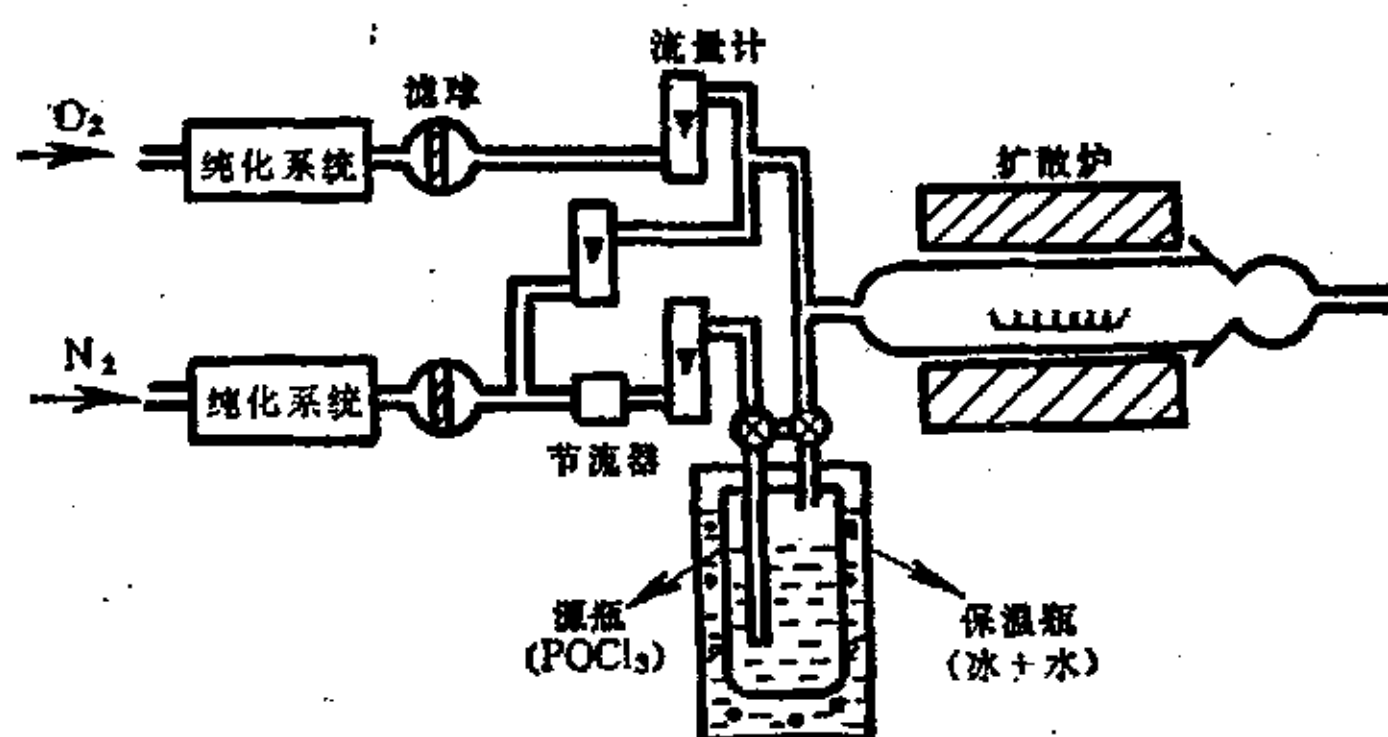


图 4.1 三氯氧磷扩散装置示意图

扩散时，采用两股氮气，一股氧气，其中小股的氮气通过源瓶鼓泡携源进入石英管，大股氮气和氧气则直接进入石英管。两股氮气流量之比约 10:1，大股氮气和氧气流量之比约 4:1~5:1，总流量据扩散系统而定。所有气体均需进行纯化、干燥处理。所使用的系统，扩散前要经过饱和处理：在扩散温度下，通源 15~30min。扩散温度范围为 900~1200℃，扩散时通源数分钟到数十分钟。通源结束后，小股氮气的阀门关闭，继续通大股氮气和氧气数分钟到数十分钟，其目的在于使沉积于硅片表面的磷活化，并使炉管内残留的磷源蒸气排出。

对于 p 型硅片，三氯氧磷扩散过程如下：

- (1) 将扩散炉预先升温至扩散温度，先通入大流量氮气，驱除管道内气体。
- (2) 取出经过表面准备的硅片，在红外灯下烤干，装入石英舟，推入恒温区中，在大流量氮气保护下预热 5min。
- (3) 通源：通小流量氮气携带源，同时通氧气。
- (4) 关源，继续通大流量氮气，以赶走残存在管道内的源蒸气。
- (5) 把石英舟拉至炉口降温，取出扩散好的硅片。

通常四探针测量扩散后的方块电阻来检验扩散浓度。扩散层方块电阻通过变化扩散时间来调整。

§4.1.2 真空蒸镀法蒸铝

1. 真空蒸镀法的基本原理

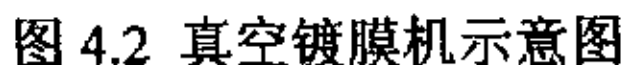
真空蒸镀物质的意思是：在真空中将金属或非金属材料加热到一定温度后，材料的原子或分子获得足够的能量，脱离材料源表面的束缚而蒸发到真空中成为蒸汽原子或分子，它们以直线运动向各个方向发射，遇到温度较低的被镀物时就凝结在表面形成薄膜。

真空蒸镀法的原理可以用气体分子平均自由程的概念来解释。分子平均自由程主要与气体压强和气体的种类有关，20℃时空气分子的平均自由程与压强的关系为：

$$\text{平均自由程} = 4.72 \times 10^{-2} / \text{压强 (mm)}$$

目前的真空镀膜机真空室的直径和高度为 500~700mm，而要求镀膜机的真空度为 5×10^{-5} Torr 以上，即平均自由程约为 1000mm，大于真空室的最大长度。这意味着气体分子在真空室内的任何空间都是按直线运动的。实际上，由于热运动的不规则性，极少数的原子或分子受到碰撞将偏离原来的直线方向。蒸镀时真空度越高，直线性越好。真空度高的另一个好处是可以减少真空系统中残余气体分子对被镀物体表面与蒸气原子或分子的作用，提高镀膜质量。

2. 真空蒸镀设备



真空镀膜机由三部分组成：真空室、抽气系统和测量仪器。

抽气系统由机械真空泵、油扩散泵以及抽气控制阀门组成。机械以从普通大气压开始工作, 极限真空度为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torr。在镀膜

机中，机械泵给真空室抽气至 10^{-2} Torr（低真空），并兼作扩散泵的前置泵。这两种功能是由真空阀门控制交替完成的。真空室由机械泵抽至低真空后，再由油扩散泵抽至高真空。普通镀膜机真空室能达到的极限真空度为 5×10^{-6} Torr。

镀膜机一般都带有热偶真空计和电离真空计，分别测量低真空和高真空。热偶真空计的测量范围为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Torr。真空度高于 10^{-3} Torr，由电离真空计测量。

3. 真空蒸镀的工艺流程：

- 1) 开水，开电源，开机械泵，开扩散泵，预热 40min；
- 2) 充气，升钟罩，放硅片，放铝丝，降钟罩；
- 3) 抽钟罩，抽系统，直至低真空度达到 2×10^{-2} Torr，开高阀；
- 4) 开高真空计，调零，抽高真空至 1×10^{-5} Torr；
- 5) 蒸铝，电压慢慢升至 60v，待铝丝熔化，打开挡板，蒸至完全，电压回零；
- 6) 关高真空计，冷却 30min，关高阀，充气，升钟罩，取出硅片。

§4.2 硅中杂质的类别及性质

硅中的有害杂质包括重金属杂质、碱金属杂质及非金属杂质^[1]。

1. 重金属杂质

重金属杂质通常指元素周期表中的副族及过渡族元素。主要有 Fe、Co、Ni、Cu、Au 等。它们在硅中的性质见下表。

这些重金属杂质，由于其半径较硅大的多，因此，在硅中易引起较大的晶格畸变，且扩散系数较大，在高温条件下，由于晶格畸变应力场及金属杂质引入的点阵畸变应力场的相互作用，使这些金属杂质

容易在晶格畸变区发生聚集,造成在位错、层错上的沉淀,形成杂质管道,造成 pn 结的低击穿或软击穿。但是,可以利用这一特性,通过各种途径,在非有源区人为地引入大量位错,有效地吸除有害的金属杂质,减少它们的危害。

表 4.1 硅中的重金属杂质

元素	硅晶体内杂质原子半径 (Å)	主要扩散类型	施主或受主	能级位置 (eV)		在硅中固溶度 cm^{-3}
				在导带下	在价带上	
铁 Fe	1.26	填隙	施主	0.55	0.40	2×10^{16}
钴 Co		填隙	受主		0.35	2×10^{16}
镍 Ni	1.04	填隙	受主	0.35	0.22	7×10^{17}
铜 Cu	1.28	填隙	受主		0.52	2×10^{18}
	1.35	替位	受主		0.37	
			受主		0.24	
金 Au	1.44	填隙	受主	0.54	0.35	1×10^{17}
	1.50	替位	施主			

2. 碱金属杂质

碱金属杂质通常是指 Na、Li、K 等。它们在元素周期表中属第一主族,它们的原子外层只有一个电子,所以容易失去电子而成为可动正离子。通常,它们主要位于 Si-SiO₂ 系统。一般 Li、K 来源少,且 K 的原子半径较大,迁移难,Na 则是工艺中常见的有害的碱金属杂质。

它们往往是在器件制造工艺过程中引进的。这些可动正电荷通常出现在 Si-SiO₂ 界面（其中尤以 Na 的玷污影响最大），它们会使双极型晶体管小电流 β 下降，噪声增加，引起击穿电压变化，引起沟道，增加反向漏电流，降低击穿电压。这些正电荷还会引起 MOS 器件的不稳定性和阈值电压变化，降低工作频率，引起介质薄膜的增强击穿，对器件的合格率有很大影响。

3. 非金属杂质

表 4.2 硅中的非金属杂质

元素	硅晶体内 杂质原子 半径 (Å)	主要 扩散 类型	施主 或 受主	能级位置 (eV)		分凝 系数
				在导带下	在价带上	
碳 C	0.77	替位	受主			0.07
氮 N	0.70	替位	受主		0.14	10^{-7}
氧 O	0.66	替位	受主		0.03	1.25

非金属杂质主要指氧、碳、氮等，氧、碳在高温下能够析出，这些析出物可成为氧化层错的核化中心，也可以起到金属杂质的凝析中心的作用。但是当氧的浓度低于 $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 时，就不会形成氧化堆垛层错。碳主要起稳定缺陷的作用，也可能成为核化中心。在大多数情况下，氧和碳的电特性并不是杂质自身造成的，而是由杂质导致的缺陷造成的。

氧在 450℃ 温度附近热处理时，会产生大量施主，其施主能级为 0.13eV 和 0.3eV，这一现象称氧的热施主效应。碳的存在会抑制热施主的形成。

§4.3 吸杂的机理及作用

§4.3.1 吸杂机理

一般来讲,吸杂应分三步将有害杂质从硅中活跃区域带入缺陷密集区域或杂质溶解度较大的区域,杂质必须经过

- (1)从原始或非理想状态中释放;
- (2)在晶体中扩散;
- (3)被吸杂中心捕获。

按捕获杂质机制的不同,又可分为两大类:应力释放机制和分凝机制。在应力释放过程中,不同成分的沉淀与形核中心在远离工作区的地方同时形成。吸杂过程伴随着类似于从高温冷却时产生的杂质元素的过饱和。分凝机制是利用杂质原子溶解度较高的区域使溶解度较低区域的杂质游离。在器件有效工作区域外,分凝吸杂效果优于应力释放吸杂效果,不需要过饱和度。原则上讲,杂质扩散较快的温度下器件有源区杂质含量可以较低。硅太阳能电池的工作区域通常是整个硅衬底的厚度,所以分凝吸杂在正表面和背表面都比较合适。

浓磷扩散吸杂主要是利用杂质原子与硅原子的结构差异,将其扩散到硅片背面引起失配位错,因而形成应力吸杂中心。浓磷扩散层还可以提供其它吸杂方式:费米能级效应和离子增加固溶度(分凝机制)、硅自间隙原子的注入吸杂。用 POCl_3 进行磷吸杂的效果显然高于其它磷扩散工艺,只有这样能在硅片表面获得较高的掺磷浓度,大约在 $10^{21}/\text{cm}^{-3}$ 左右。这样的高浓度会产生磷硅玻璃,从而提供吸杂中心,并有助于硅自间隙原子的大量注入。

关于 Al 吸杂，主要有两种机制可以解释，即分凝机制和沉积机制。杂质在 Al/Si 合金和硅之间分凝，而在合金中的固溶度高，铝层通过分凝机制从硅衬底中吸除杂质。从铝硅相图的共晶转变点可以看出铝硅合金在高于 577℃ 时就会溶解。许多金属如铁、铜、金等在很大的温度范围内，不论在固态还是在液态铝中的溶解度都是 1—10at.%，金属杂质在硅中的溶解度更低。例如：Apel 等人发现，820℃ 下 Co 元素在铝和硅层中的分凝系数只有 10^3 ，而 Hieslmair 等人发现，在 750—950℃ 时 Fe 在铝、硅中的分凝系数为 10^5 — 10^6 。沉积吸杂则是因为合金层中有大量缺陷，杂质与缺陷结合能量更低，硅中的重金属杂质从而被有效吸除。

§4.3.2 磷吸杂、铝吸杂以及磷铝联合吸杂的作用

浓磷扩散吸杂对重金属杂质效果最为明显。进行浓磷扩散的温度一般在 850—950 度，可达到表面浓度 10^{20}cm^{-3} ，结深在 1.7-2.0 μm 。为了获得较好的吸杂效果，一般需要高的浓磷表面浓度和结深。磷硅玻璃层还具有某些钝化作用，钠离子在磷硅玻璃中的固溶度（约为 $4 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ）要比在 SiO_2 中的固溶度（约为 $3.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ）高的多。在高温下会发生分凝作用，使 SiO_2 中的 Na^+ 聚集在磷硅玻璃中，这样 Na^+ 就会远离 SiO_2 —Si 界面，从而减少了对界面的不良影响。浓磷扩散吸杂在多晶硅太阳能电池中已属常规工艺，由于晶界的影响，多晶硅的扩散机制与单晶硅有明显的不同。吸杂的效果对不同的样品差别很大，有时会有相反的结果。定性而言，在同样的扩散条件下，多晶硅中磷扩散的浓度和结深都要高于单晶硅。

关于铝吸杂，实验上有大量关于此方面的报道^[2]，铝吸杂对提高硅电池开路电压和填充因子的效果比较明显。采用高效工艺流程，烧铝背场后，开路电压在 657—667mV 范围内，填充因子在 0.78—0.81 之间。不同类型的硅材料，最佳铝背场烧结时间和温度不相同。一般温度高，时间长，开路电压要高一些，如果温度太高，开路电压也会降低。硅材料电阻率在 0.2-0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ 开路电压会高些，铝层厚度在 2 μm 以上，开路电压也会高些，快速烧结铝背场效果会更好。

另外，近年已有关于磷铝联合吸杂的报道，即在背面有铝时，在同一个高温过程中完成磷吸杂和铝吸杂。国内目前关于两面蒸铝然后再扩磷的研究不多，国外有些初步的尝试^{[3]-[5]}，一些文献认为该方法不但减少了一次高温过程，而且效果比单独的铝或磷吸杂要好^[5]。

§4.4 器件制备

1. 浓磷扩散吸杂法制备太阳电池

清洗硅片→浓磷扩散（930℃，45min;980℃,75min）→去除扩散层→扩散制 PN 结→做铝背场→做上下电极→去周边，测量电学特性。

2. 铝吸杂法制备太阳电池

清洗硅片→蒸铝→烧结（980℃，5 小时）→去除 Al/Si 合金层→扩散制 PN 结→做铝背场→做上下电极→去周边，测量电学特性。

3. 磷铝联合吸杂法制备太阳电池

清洗硅片→双面蒸铝→磷扩散（930℃，30min;980℃,75min）→去除 Al/Si 合金层和扩散层→扩散制 PN 结→做铝背场→做上下电极→去周边，测量电学特性。

§4.5 测试结果和分析

§4.5.1 多晶硅经吸杂前后少子寿命的比较

少子寿命是衡量硅片的重要性能指标之一，表 4.3 列出了吸杂前后多晶硅片少子寿命的变化，从表中可以看出，三种吸杂方式对于多晶硅的少子寿命都有所提高，其中，磷铝联合吸杂对于少子寿命提高最大，超过了 $30\mu\text{s}$ ；其次为磷吸杂，效果最差的是铝吸杂，提高也有 $10\mu\text{s}$ 以上。

表 4.3 吸杂前后少子寿命的比较

类 型	吸杂前 Lifetime (μs)	吸杂后 Lifetime (μs)	吸杂后 平均 提高
磷 吸 杂	2.3	28.7	$26\mu\text{s}$
	2.6	27.4	
	3.3	29.3	
铝 吸 杂	2.7	15.9	$14\mu\text{s}$
	3.4	17.7	
	2.4	16.9	
磷 铝 吸 杂	2.8	38.5	$34.5\mu\text{s}$
	2.5	37.1	
	3.3	36.5	

§4.5.2 未吸杂多晶硅太阳能电池性能的测量

表 4.4 列出了常规多晶硅太阳能电池的各项性能指标。从下表可以看出，未经吸杂处理的常规多晶硅电池平均效率只有 9.78%，远远低于国际水平；同时短路电流和开路电压等性能也比较差。

表 4.4 未吸杂多晶硅太阳能电池的性能

编号	Isc(mA)	Voc(mv)	F.F.	η (%)
I a	25.3	577.9	0.617	9.05
	b 24.92	571.1	0.663	9.44
II a	22.8	576.2	0.725	9.52
	b 24.84	577.2	0.661	9.47
III a	26.1	583.7	0.692	10.5
	b 25.37	592.5	0.712	10.7

注：I II III IV为硅片代号，a、b 为电池代号。

§4.5.3 经过吸杂后电池性能的测量

表 4.5 在吸杂后的多晶硅片上制备了 $1 \times 1 \text{cm}^2$ 的太阳电池，其中磷铝联合吸杂对多晶硅电池的效率提高最大，达 40% 以上；最差的为铝吸杂，对于电池效率提高只有 15% 左右。这与吸杂后所测得的少子寿命的变化趋势相一致。

表 4.5 吸杂后多晶硅电池的性能

编号	Isc(mA)	Voc(mv)	F.F.	η (%)
磷 I	29.69	603.8	0.677	12.2
吸	29.61	603.9	0.682	12.19
杂 II	29.76	610.8	0.693	12.6
	29.74	611.9	0.689	12.54
III	29.62	605.8	0.695	12.47
	29.65	606.7	0.691	12.43
铝 I	26.57	593.8	0.652	10.28
吸	26.48	596.2	0.645	10.18
杂 II	26.23	597.1	0.685	10.73
	27.65	593.3	0.682	11.19
III	28.64	599.6	0.680	11.67
	27.44	595.5	0.689	11.26
磷 I	29.62	632.3	0.754	14.12
铝	29.59	628.5	0.762	14.17
吸 II	29.47	619.7	0.751	13.72
杂	29.6	621.2	0.758	13.94
III	29.63	629.4	0.764	14.25
	29.54	626.9	0.767	14.20

图 4.3 比较了磷铝联合吸杂前后的 I-V 曲线，沉积薄膜以后曲线“方”了许多，性能有了很大提高。

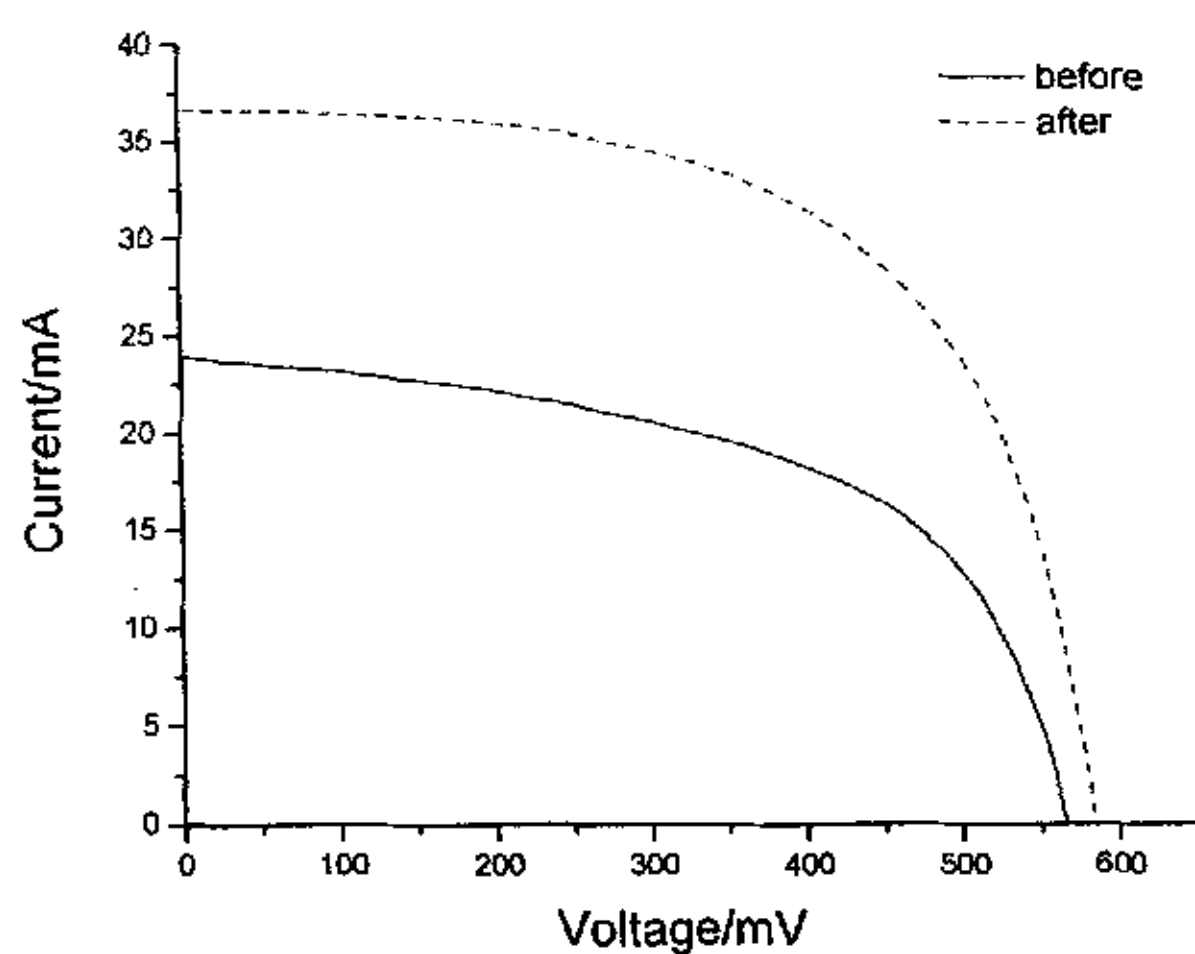


图 4.3 磷铝联合吸杂前后的 I-V 曲线

参考文献

- [1] 电子工业技术手册 (7) — 半导体与集成电路, 国防出版社, 1991.
- [2] S. Narayanan, S.R. Wenhan and M. A. green. IEEE. Tansaction on Election Device Vol.37 pp382-384, 1990.
- [3] Hussam Eldin A. Elgamel Solar Energy Materials and Solar cells 53(1998)269-275.
- [4]]Hussam Eldin A. Elgamel J.Nijs, R. Mertons, M.G. Mauk, Allen M. barnett Solar Energy Materials and Solar cells 53(1998)277-284.
- [5] K. MathFoud. et al. Solar Energy Materials and Solar cells 46(1997)123-131.

第五章 结 论

随着铸造多晶硅技术以及氮化硅薄膜制备技术的发展,多晶硅太阳能电池已经成为 21 世纪光伏市场的主力军。如何进一步提高多晶硅太阳能电池的效率成为研究的热点。科学家们为提高效率和降低成本尝试着各种各样的方法及工艺。针对这一课题,本论文主要研究了以下内容:

1. 氮化硅薄膜的性能及其在多晶硅太阳能电池上的应用

目前,国内对于多晶硅上沉积氮化硅薄膜的条件没有公认的最优配比,并且对于氢气氛和氮气氛下的退火也没有系统的研究。

本论文对于氮化硅薄膜的性能进行了系统的研究,通过研究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 $\text{SiH}_4:\text{NH}_3=5:1$, 沉积温度 360°C , 时间 5.5min 是沉积氮化硅薄膜的最佳条件,在此条件下,薄膜中的 H 含量、有效少数载流子寿命、反射率以及折射率都达到最佳值。

同时研究了不同温度下氢气氛和氮气氛退火,发现 700°C 是最佳退火温度;相同温度下,氢气氛的有效少数载流子寿命比氮气氛高。测量红外吸收光谱发现,氮化硅薄膜的 H 含量与有效少数载流子寿命的变化有一定的关系。大部分情况下,氢含量较高,有效少数载流子寿命也较大。退火温度过高时,可能是氮化硅和硅中的氢向外逸散,从而导致有效少数载流子寿命急剧下降,钝化效果消失。而氢气氛中的退火不同,空位会使氢分子分解,形成氢原子和氢-空位对,它们可以快速扩散到硅中,起到钝化作用。因此, H_2 气氛退火后有效少数载流子寿命比 N_2 气氛退火后高出很多。

在 1cm^2 的多晶硅电池上, 采用以上研究的最佳沉积条件沉积氮化硅薄膜, 获得的电池最高效率为 14.31%, 平均效率 12.94%, 提高电池效率达 40%。对于电池的短路电流提高也很大, 平均达 30% 以上。

2. 磷铝吸杂在多晶硅太阳电池上的应用

由于目前国内没有对于磷铝吸杂的系统研究, 也没有得到公认的工艺方法。文中在多晶硅上进行了浓磷扩散吸杂, 铝吸杂, 磷铝(双面蒸铝)联合吸杂的系统研究。

QSSPCD 测试发现, 吸杂后有效少数载流子寿命提高最大的是磷铝联合吸杂, 其次是磷吸杂, 铝吸杂再次之。

在吸杂后的多晶硅片上制备了 $1\times 1\text{cm}^2$ 的太阳电池, 其中磷铝联合吸杂对多晶硅电池的效率提高最大, 达 40% 以上, 最差的为铝吸杂, 对于电池效率提高只有 15% 左右。这与吸杂后所测得的有效少数载流子寿命的变化趋势一致。

以上工作为深入研究多晶硅太阳电池的相关机理、工艺, 为其产业化应用打下了良好的基础。

发表文章

1. 赵慧, 徐征, 励旭东, 李海玲, 许颖, 王文静。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。太阳能学报, 第二期, 2004
2. 赵慧, 徐征, 励旭东, 王文静。多孔硅在多晶硅太阳能电池上的应用。光电子.激光, 第二期, 2004
3. 赵慧, 徐征, 励旭东, 李海玲, 王文静。不同退火条件对于多晶硅以及氮化硅薄膜的影响。已投太阳能学报
4. 赵慧, 徐征, 励旭东, 李海玲, 王文静。磷铝吸杂在多晶硅太阳能电池中的应用。已投半导体学报

致 谢

本论文是在我的导师徐征副研究员和王文静教授的悉心指导下完成的。在此，对两位导师的指导、帮助、鼓励表示由衷的感谢。读研期间，从论文的选题、到指导实验、论文的写作等，两位导师都给了我很多启发，开阔了我的视野，拓宽了我的思维，使我受益匪浅，再次致以诚挚的谢意。

特别感谢励旭东博士，作为师兄他为我的实验做了很多工作，从试验方案的设计到具体的每一次实验，他都给予了大力的支持，在此表示深深的感谢。

赵玉文总工程师对我的论文工作做了很多指导，在此致以深深的谢意。衷心感谢中科院半导体所的廖显伯教授对我工作的指导。

还要感谢曾经与我一起工作、合作和帮助过我的许颖老师、李海玲老师、刘维平老师、阎晓彬工程师、亢国虎工程师、于元、张志文、曹耀辉、秦栋等。感谢滕枫副教授，梁春军副教授，冀国蕊老师，他们都给我的实验提了很多有益的建议。感谢清华的彭奎庆博士提供的测试帮助和在工作上有益的交流和讨论。

还要感谢曾经或正在一起工作的朋友们：北师大李艳、顾亚华、吴虎才、叶小琴；河北工业大学的霍秀敏、左燕、赵秀玲；光电所的赵谡玲，章婷，沈鸿，朱琳，张梦欣，刘端阳，张志峰，熊德平等；

本论文主要的实验及研究工作是在北京市太阳能研究所完成的，在此表示感谢。