

氧化铝/氮化硅双层膜晶硅钝化的开尔文探针力显微镜研究

郑 珍, 陈王华*

(宁波大学 物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 对晶体硅(c-Si)太阳能电池而言, 氧化铝(AlO_x)是一种广泛使用的钝化材料, 因为它具有优异的沉积保形性和良好的钝化质量. 为了确保 AlO_x 发挥其良好的钝化效果, 在沉积后退火并氢化处理是必不可少的. 通过在 AlO_x 薄膜上沉积氢化氮化硅(SiN_xH)来实现氢化, 利用开尔文探针力显微镜研究了在不同热处理和氢化作用下, $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x\text{H}$ 双层薄膜功函数的变化, 并基于沉积薄膜所含氢与固定电荷展开了讨论. 发现钝化质量和功函数之间有相关性, 影响因素包括薄膜厚度、氢化与热处理顺序.

关键词: 开尔文探针力显微镜; 钝化; 氧化铝; 氮化硅; 表面电势; 功函数

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 05-0061-06

太阳能具有清洁和取之不尽的特性, 因此从太阳中获取能量是人们追求的永恒目标. 太阳能的光子能量可以转化为其他多种形式的能量, 包括电^[1]、热^[2]、热电^[3]和燃料^[4]等等. 其中, 最典型的形式是将太阳能转换为电能. 人类历史上第一块基于晶体硅(c-Si)的太阳能电池诞生于1954年的贝尔实验室, 其光电转换效率约为6%. 自此, c-Si太阳能电池的转换效率一直稳步提高, 目前硅异质结结构太阳能电池的效率达到了26.7%^[5]. 与此同时, 基于不同材料和结构的太阳能电池, 例如, III-V族^[6]和钙钛矿^[7]太阳能电池, 已经出现并迅速发展.

民用太阳能电池的最终定位是商业产品, 因此, 太阳能电池的产量主要取决于其成本/售价. 价格大幅下降, 太阳能电池的安装量将急剧增长. 例如, 在1975年, 一块太阳能电池板的价格约为101.05 美元·W⁻¹, 全球太阳能电池板安装量仅为2 MW. 到2018年, 一块太阳能电池板的价格低至0.8 美元·W⁻¹, 全球太阳能安装量达到104 MW. 过去几十年驱动太阳能电池板成本大幅下降的原因可以归功于技术的改进、制造和部署的成本降低、规模的增加以及材料成本的大幅降低, 尤其是材料

成本降低. 过去十年, 太阳能电池的效率仅提高了几个百分点, 这与太阳能电池成本的大幅降低形成了鲜明的对比. 例如, 2009年三洋公司生产的电池转换效率已达23.0%^[8], 而2019年仅提升为26.3%^[9]. 需要注意的是, 在AM1.5G光照下, 单结硅太阳能电池 Shockley-Queisser 极限的最大理论效率为32.6%^[10].

太阳能电池的转换效率取决于三个特性: 开路电压、短路电流密度和填充因子. 硅体表面的钝化质量可同时影响这三个特性. 改善表面钝化的方法主要有两种. 第一种为化学钝化, 即通过氧或者氢饱和硅表面的悬空键从而消除悬空键(悬空键会在半导体带隙中引入缺陷态能级). 其中氧可由氧化硅提供, 氢可由氢化材料如氢化非晶硅(a-Si:H)提供^[11-12]. 第二种实现钝化的方法是减小空间电荷区多数或少数载流子浓度, 即场效应钝化^[13-15].

研究表明, 具有优异场效应的 AlO_x 薄膜对硅片有很好的钝化效果. 界面态密度是影响钝化效果的主要因素^[16]. 对 AlO_x 薄膜进一步氢化是确保高钝化质量的前提. 在几种氢化方法中, AlO_x 薄膜上沉积富氢覆盖层是一种很好的钝化方式. 广泛

收稿日期: 2021-06-04.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

第一作者: 郑珍(1994-), 女, 甘肃文县人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 硅基太阳能电池. E-mail: 375721544@qq.com

*通信作者: 陈王华(1983-), 男, 浙江绍兴人, 博士/教授, 主要研究方向: 半导体薄膜和纳米线及其器件. E-mail: chenwanghua@nbu.edu.cn

使用的覆盖层是非晶 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜, 因为它既可以作为储氢层又可以作为减反层^[17-18]. 因此, 本文研究 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜对 AlO_x 薄膜钝化质量的影响. 开尔文探针力显微镜(Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM)是一种无损的表征样品电学性质的技术, 可用于研究铁电、有机、生物材料等的电学性能. 近年来也被广泛应用于表征晶硅表面电学性质. 通过测量导电探针与样品之间的接触电势差^[19-20], 可得界面的功函数变化^[21], 从而反映出沉积薄膜的钝化效果.

本文主要利用 KPFM 研究 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜覆盖 AlO_x 薄膜(1.5 nm 和 5 nm)对 n 型硅片的钝化效果. 首先, 利用准稳态光电导(Quasi-Steady State Photoconductivity, QSSPC)对 AlO_x 与 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 覆盖的 AlO_x 薄膜的钝化效果进行表征; 然后利用 KPFM 对加盖 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 后的样品截面进行表面电势的研究. 通过接触表面电势差(CPD)反映出不同界面功函数的变化, 进而判断电池截面固定电荷与场效应的情况.

1 扫描开尔文探针力显微镜原理

原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)是继扫描隧道显微镜之后的一种具有原子级高分辨率的仪器. 当原子间距减小到一定程度后, 原子间的作用力将迅速上升. 利用这一机理, 通过探针受力的大小就可以表征样品高度, 从而获得样品形貌等信息. 本实验中使用的是 Asylum Research 公司 cypher 型号的 AFM, 所用探针是由 Pt/Ir 涂覆 AC240TM-R3 导电探针.

KPFM 是 AFM 的一种延伸技术^[22], 通过给探针施加偏压来测试样品表面电势. KPFM 测量的原理如图 1 所示. 图 1(a)所示当探针和样品彼此远离时, 它们的费米能级是不同的, 但真空能级是相同的. 两者功函数都等于费米能级和真空能级之差. 当导电探针和样品接触时, 如图 1(b)所示, 由于二者不同的功函数会引发电荷的转移, 导致真空能级失真. 开尔文探针的测量是在电路中引入电压源, 即 V_{DC} , 如图 1(c)所示. 通过外加等于 $\Delta\phi$ 的偏压(V_{DC})来弥补真空能级失真, 此时接触界面的电势差等于样品的功函数与探针尖端的功函数之差, 即 CPD 定义为^[23]

$$V_C = (\phi_s - \phi_t) / e,$$

式中: V_C 为 CPD; ϕ_s 为样品功函数; ϕ_t 为探针功函数; e 为基本电荷.

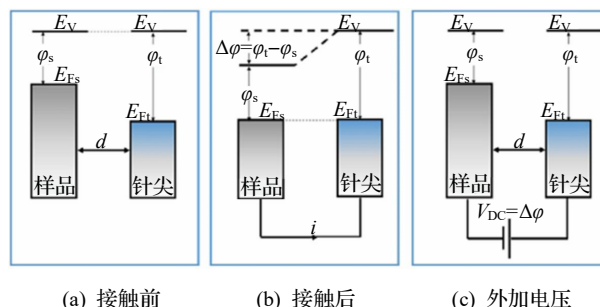


图 1 开尔文探针力显微镜测量原理^[24]

2 实验过程

本实验采用 $250\ \mu\text{m}$ 的 n-Si ($1\sim 10\ \Omega\cdot\text{cm}$) 为衬底. 先用 5% HF 处理 60 s 以除去表面自然氧化层, 将硅片置于热原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)系统中, 在 $200\ ^\circ\text{C}$ 下分别沉积 1.5 和 5 nm 的 AlO_x 薄膜, 沉积参数见表 1. 将沉积好的样品取一块放置在加热台上进行空气退火激活处理, 温度与时间分别为 $300\ ^\circ\text{C}$ 和 15 min. 将原始沉积样品与空气退火样品置于等离子体化学气相沉积(Plasma Chemical Vapor Deposition, PECVD)系统中, 在 $350\ ^\circ\text{C}$ 下双面沉积 80 nm 的 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜, 其中 SiH_4/NH_3 的流速比为 1:10, 等离子体功率为 6 W. 当样品用 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜覆盖后, 继续在加热台上进行空气后退火处理, 相应温度和时间分别为 $350\ ^\circ\text{C}$ 和 20 min. 利用 Sinton WTC120 型 QSSPC 对以上不同阶段的钝化结构电池进行有效寿命表征^[25]. 截面扫描可以提供更直观的样品信息, 尤其是对多层薄膜样品. 因此, 采用 KPFM 截面扫描的方式来研究 c-Si/ AlO_x / $\text{SiN}_x\text{:H}$ 样品. 为了保证表面光滑, 用金刚笔刻划, 直接断面来制备待测样品. 为避免界面存在小颗粒影响下针, 测试前将样品置于去离子水中超声 60 min, 利用导电胶带将样品固定在样品台上, 待测截面置于上方, 两边利用小块玻璃固定后置于 KPFM 腔体内进行扫描.

表 1 沉积过程中使用的 ALD 循环

物质	TMA	N_2	H_2O	N_2
时间/s	0.015	3	0.015	3

注: TMA 为三甲基铝. 沉积室用 $20\ \text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 冲洗.

3 结果与讨论

太阳能电池的少子寿命即有效寿命的长短是表征电池钝化效果最重要的参数, 少子寿命越长代表钝化质量越好^[26], 各样品相应的 QSSPC 数据如图 2 所示. 从图 2(a)可以看出, 1.5 nm AlO_x 样品加盖 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜后, 在 10^{15} cm^{-3} 的注入浓度下, 少子寿命从 $17 \mu\text{s}$ 增加到 $28 \mu\text{s}$, 退火后进一步增加到 $35 \mu\text{s}$. 加盖 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜之前进行空气退火的 AlO_x 样品, 如图 2(b)所示, 在沉积 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜后观察到寿命从 $12 \mu\text{s}$ 增加到 $27 \mu\text{s}$, 退火后进一步增加到 $30 \mu\text{s}$. 因此可以得出结论, 1.5 nm AlO_x 样品加盖 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜和退火后, 少子寿命均会延长.

对于 5 nm AlO_x 样品, 原始沉积时少子寿命为 $195 \mu\text{s}$, 加盖 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜后减少到 $137 \mu\text{s}$, 退火后增加到 $208 \mu\text{s}$. 而在 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 覆盖之前对 AlO_x 样品进行空气退火, 再加盖 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜, 其少子寿命从 $233 \mu\text{s}$ 减少到 $130 \mu\text{s}$, 退火后可增加到 $190 \mu\text{s}$. 5 nm AlO_x 样品的钝化效果在沉积 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜后表现出衰减, 退火后钝化效果增强. 文献表明, 在 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜沉积过程中, 等离子体的紫外光会在 c-Si/ AlO_x 界面引入缺陷^[16].

对于较薄的 1.5 nm AlO_x 样品, $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜提供

的氢很容易扩散到 AlO_x 层, 有利于提高其钝化质量. 因此, 覆盖在 1.5 nm AlO_x 样品上的 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜可以通过后退火提高其钝化质量. 然而, $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜提供的这种氢化对于 5 nm AlO_x 薄膜是无效的, 因为这种厚度的 AlO_x 薄膜成为氢扩散的屏障. 在这种情况下, 带有紫外线引入缺陷的 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜覆盖的副作用会降低 AlO_x 薄膜钝化质量^[16]. 后退火可以通过增强从 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 到 AlO_x 薄膜的氢扩散而恢复其钝化质量.

在沉积 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的过程中, 起泡是一种非常普遍的现象, 在 AlO_x 薄膜钝化中广泛存在^[17]. 由于氢原子在 c-Si 衬底和 AlO_x 界面间的积累, 因此, 起泡密度主要取决于 AlO_x 层的氢含量. 通过光学显微镜研究了 4 种类型的 c-Si/ AlO_x / $\text{SiN}_x\text{:H}$ 样品的起泡图像, 如图 3 所示. 图 3(a)和(b)分别对应于原始沉积和在沉积 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜前进行空气退火的样品. 可以看出, 1.5 nm 的 AlO_x 样品起泡密度较低. 当 AlO_x 薄膜厚度增加到 5 nm 时(图 3(c)), 在原始沉积 AlO_x 薄膜中观察到起泡密度增加. 5 nm AlO_x 薄膜在空气中退火后加盖 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 层, 可以观察到起泡密度下降, 如图 3(d)所示. 可以得出结论, $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜沉积之前的退火可以有效降低起泡密度.

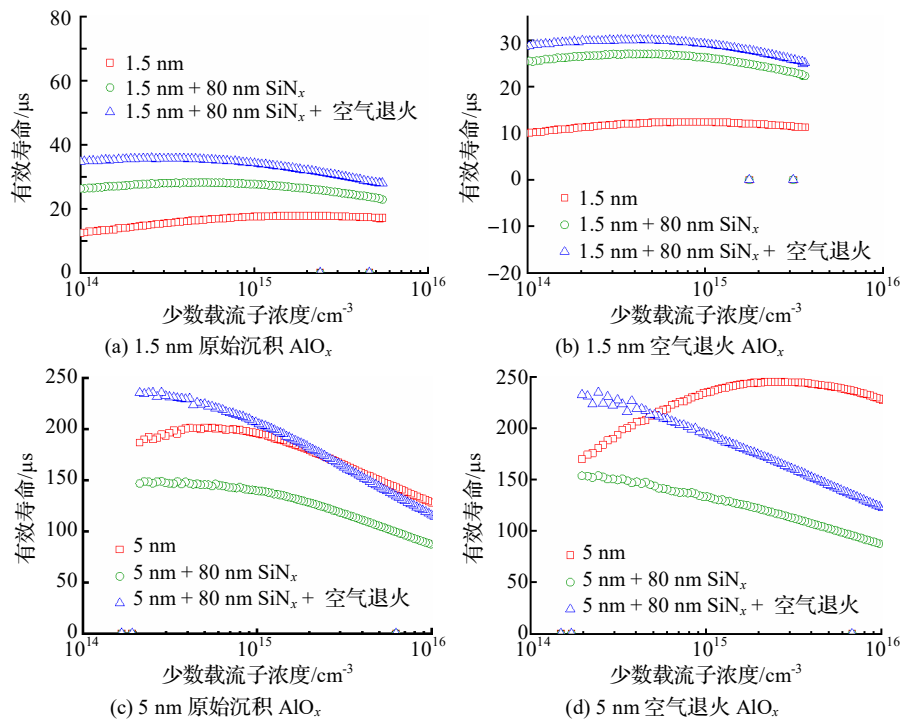


图 2 在 AlO_x 薄膜上对称沉积 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜覆盖层的有效少数载流子寿命

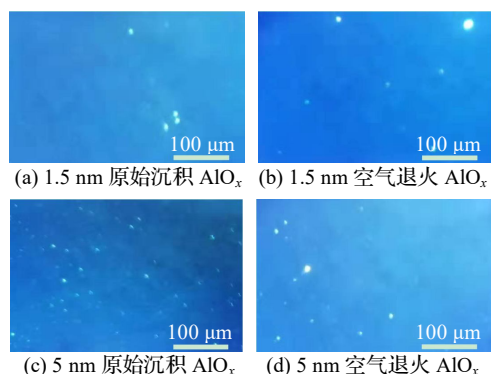


图3 c-Si/AlO_x/SiN_x:H 样品的光学顶视图显示起泡

由于平面扫描很难表征每一层薄膜钝化情况,因此本实验选择对电池截面进行扫描.利用 AFM 中的相位来区分不同的层(相位成像对表面刚度/柔软度是敏感的).图4给出了4种类型的c-Si/AlO_x/SiN_x:H 多层薄膜的相位和 CPD 图,对应图2中三角形图像的4个样品.

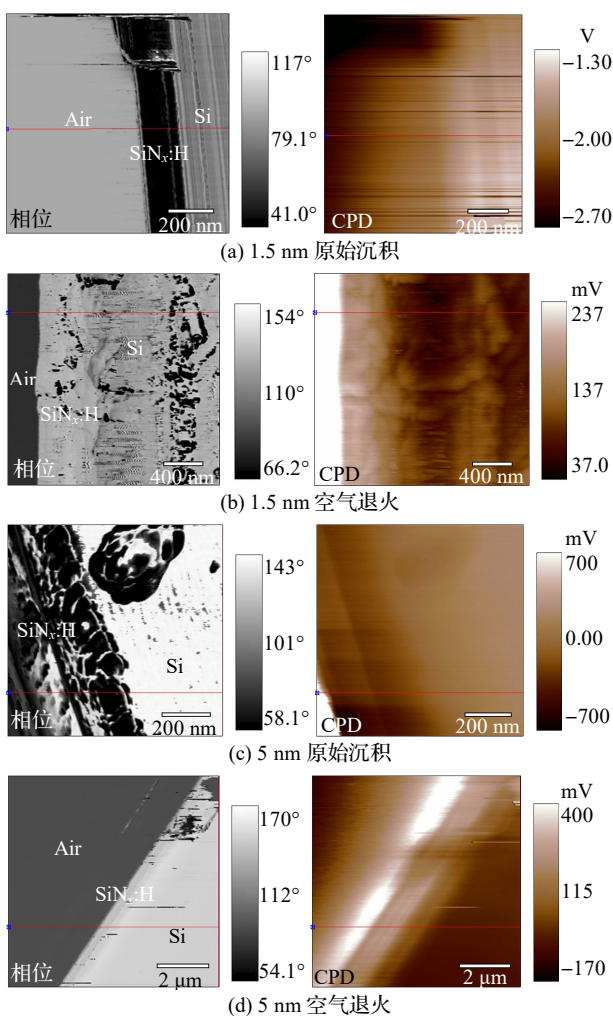
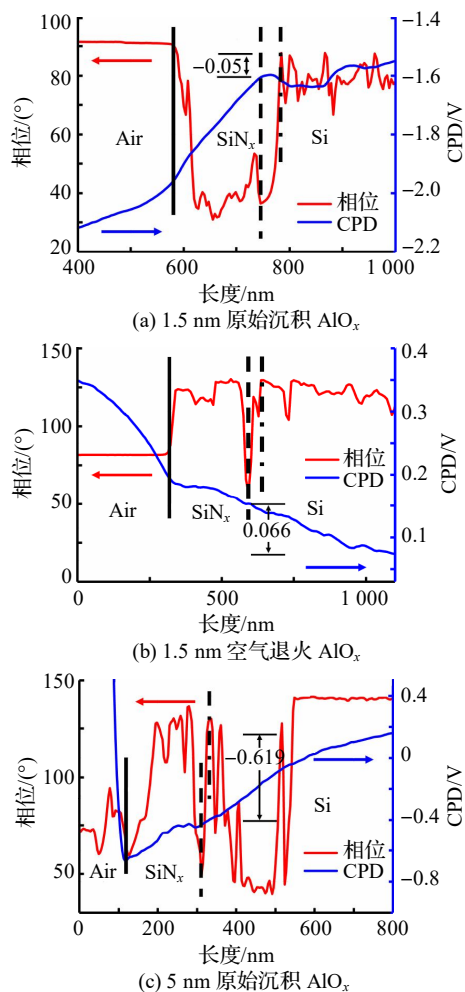


图4 4个 AlO_x 样品的横截面相位图和 CPD 图

实验扫描了 c-Si/AlO_x/SiN_x:H 截面,并且记录下相位与 CPD 信息.图4中用红线标记取样品同一位置的定量信息,相应的结果如图5所示.图5(a)和(b)显示了1.5 nm AlO_x 薄膜原始沉积和空气退火的状态.图5(c)和(d)显示了5 nm AlO_x 薄膜原始沉积和空气退火的状态.其中竖实线、虚线和点划线分别表示在相位图中推导出的空气/SiN_x:H 界面、SiN_x:H/AlO_x 界面和 AlO_x/Si 界面.用实线在空气侧的相位曲线平坦区域的边缘标记,而虚线在到达 Si 侧的相位曲线的第一个峰/谷处选择.在虚线和 CPD 线的交点处获取 SiN_x:H/AlO_x 的 CPD 值,而在右侧 CPD 线的平坦区域获取 Si 的 CPD 值,这两个 CPD 值包含在图中的两条水平线内.对于1.5 和 5 nm AlO_x 样品,可以获得 SiN_x:H/AlO_x/Si 的 ΔV_C .结果总结在图5(e)中.在图5(e)中可以看出,对于在 SiN_x 沉积之前进行了退火的样品,1.5 nm AlO_x 薄膜的 ΔV_C 从-0.05 升高到 0.066 V, 5 nm AlO_x 薄膜的 ΔV_C 从-0.619 升高到 0.095 V.



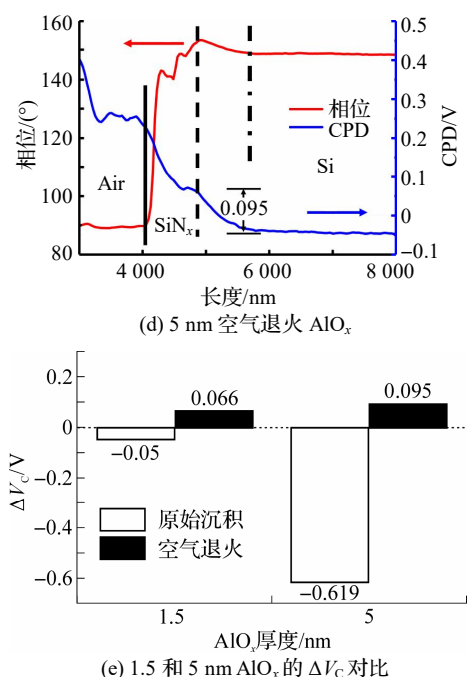


图5 两种不同的c-Si/AlO_x/SiN_x:H多层薄膜的AFM(相位)和KPFM(CPD)表征

从图5(e)可以看出, ΔV_c 由负值变为正值, 说明AlO_x的功函数增大. 固定电荷(Q_f)可以影响样品的功函数, 进而影响CPD的值. 在非零净电荷样品(包括 Q_f)中可以获得比零净电荷样品更高的功函数^[27]. 对于同一半导体, n型材料的功函数总是小于p型材料的功函数. 在沉积AlO_x薄膜上, AlO_x自身表现出负的 Q_f (较小的功函数), 导致了负的 ΔV_c . 在SiN_x:H沉积前的空气退火可提前激活AlO_x的负 Q_f , 部分补偿SiN_x:H薄膜的正 Q_f , 从而降低AlO_x的负 Q_f . 因此, AlO_x的功函数增加, 得到正的 ΔV_c . 同时, 由于其较低的负 Q_f , 空气退火AlO_x样品的载流子寿命会较短, 如图2所示.

4 结论

通过AFM和KPFM的表征, 本文研究了SiN_x:H覆盖层氢化对两种厚度AlO_x薄膜(1.5 nm和5 nm)钝化质量的影响. 研究表明, 适当的氢含量对于确保AlO_x薄膜的良好钝化质量至关重要. 还发现在SiN_x:H薄膜沉积之前进行预沉积退火可以有效降低起泡密度. 对于1.5 nm AlO_x样品, 沉积氮化硅后退火可以提高钝化质量. 而5 nm AlO_x样品在SiN_x:H沉积前退火, 其功函数增大, 由于其负固定电荷降低, 钝化质量下降.

参考文献:

- [1] Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenge[J]. Science, 2016, 352(6283):aad4424.
- [2] Jamar A, Majid Z A A, Azmi W H, et al. A review of water heating system for solar energy applications[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2016, 76:178-187.
- [3] Qazi S. Solar Thermal Electricity and Solar Insolation[M]// Standalone Photovoltaic (PV) Systems for Disaster Relief and Remote Areas, Amsterdam: Elsevier, 2017:203-237.
- [4] Gray H B. Powering the planet with solar fuel[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(1):7.
- [5] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%[J]. Nature Energy, 2017, 2(5):17032.
- [6] Cariou R, Benick J, Feldmann F, et al. III-V-on-silicon solar cells reaching 33% photoconversion efficiency in two-terminal configuration[J]. Nature Energy, 2018, 3(4):326-333.
- [7] Yang K, Li F, Zhang J, et al. All-solution processed semi-transparent perovskite solar cells with silver nanowires electrode[J]. Nanotechnology, 2016, 27(9):095202.
- [8] Cosme I, Cariou R, Chen W, et al. Lifetime assessment in crystalline silicon: From nanopatterned wafer to ultra-thin crystalline films for solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 135:93-98.
- [9] Cao S Y, Li J Y, Lin Y Y, et al. Interfacial behavior and stability analysis of p-type crystalline silicon solar cells based on hole-selective MoO_x/metal contacts[J]. Solar RRL, 2019, 3(11):1900274.
- [10] Osterloh F E. Maximum theoretical efficiency limit of photovoltaic devices: Effect of band structure on excited state entropy[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(19):3354-3359.
- [11] Chen W, Depauw V, Haddad F, et al. Influence of anodic bonding on the surface passivation quality of crystalline silicon[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 157:154-160.
- [12] Simon D K, Jordan P M, Mikolajick T, et al. On the control of the fixed charge densities in Al₂O₃ based silicon surface passivation schemes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(51):28215.
- [13] Mallorqui A D, Alarcon-Llado E, Mundet I C, et al.

- Field-effect passivation on silicon nanowire solar cells[J]. Nano Research, 2014, 2:673-681.
- [14] Ghods A, Saravade V G, Zhou C, et al. Field-effect passivation of metal/n-GaAs Schottky junction solar cells using atomic layer deposited $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ultrathin films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films, 2020, 38(1):012406.
- [15] Elmi O I, Cristini-Robbe O, Chen M, et al. Local Schottky contacts of embedded Ag nanoparticles in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x/\text{H}$ stacks on Si: A design to enhance field effect passivation of Si junctions[J]. Nanotechnology, 2018, 29(28):285403.
- [16] 张炳烨, 谢洪丽, 方铉, 等. 原子层沉积 AlO_x 薄膜对单晶硅太阳能电池钝化机制的影响[J]. 发光学报, 2016, 37(2):192-196.
- [17] 王禹钧. Al_2O_3 及 $\text{SiN}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜对 c-Si 表面钝化机制的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [18] Wu D, Rui J, Ding W, et al. Optimization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ stacked antireflection structures for N-type surface-passivated crystalline silicon solar cells[J]. Journal of Semiconductors, 2011, 32(9):58-61.
- [19] Chen Y J, Zhang M J, Yuan S, et al. Insight into interfaces and junction of polycrystalline silicon solar cells by Kelvin probe force microscopy[J]. Nano Energy, 2017, 36: 303-312.
- [20] Jakob D S, Wang H, Zeng G, et al. Peak force infrared-Kelvin probe force microscopy[J]. Angewandte Chemie, 2020, 59(37):16083-16090.
- [21] Chen Q, Mao L, Li Y, et al. Quantitative operando visualization of the energy band depth profile in solar cells[J]. Nature Communications, 2015, 6(1):7745.
- [22] Glatzel T, Lux-Steiner M C, Strassburg E, et al. Principles of Kelvin probe force microscopy[J]. Scanning Probe Microscopy, 2007, 6(1):1-27.
- [23] Zisman W A. A new method of measuring contact potential difference in metals[J]. Review of Scientific Instruments, 1932, 3:367-370.
- [24] Narchi P, Cariou R, Foldyna M, et al. Nanoscale investigation of carrier lifetime on the cross section of epitaxial silicon solar cells using Kelvin probe force microscopy[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2017, 6(6): 1576-1580.
- [25] 艾斌, 沈辉, 邓幼俊. WT-2000 少子寿命测试仪的原理及性能[C]//第十届中国太阳能光伏会议论文集: 迎接光伏发电新时代, 2008:950-954.
- [26] 周春兰, 王文静. 晶体硅太阳能电池少子寿命测试方法[J]. 中国测试技术, 2007(6):25-31.
- [27] Polak L, Wijngaarden R J. Two competing interpretations of Kelvin probe force microscopy on semiconductors put to test[J]. Physical Review B, 2016, 93(19):195320.

Kelvin probe force microscopy study on the passivation of aluminum oxide/silicon nitride bilayer for crystalline silicon

ZHENG Zhen, CHEN Wanghua*

(School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Aluminium oxide (AlO_x) is a widely used passivation material as far as the crystalline silicon (c-Si) solar cells are concerned because of its perfect deposition conformality and good passivation quality. To ensure a good passivation quality, a post-deposition treatment of AlO_x layers including hydrogenation is considered indispensable. In this study, hydrogenation is realized by depositing a hydrogenated silicon nitride (SiN_x/H) on AlO_x layer. The variant function of $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x/\text{H}$ bilayers under different thermal treatments and hydrogenation is investigated. Discussion based on layer contented hydrogen and fixed charge is conducted. A strong correlation between passivation quality and work function is identified, where the correlation is found to be influenced by layer thickness, thermal treatment sequence and hydrogenation.

Key words: Kelvin probe force microscopy; passivation, AlO_x ; SiN_x/H ; surface potential; work function

(责任编辑 韩 超)