磁控溅射工艺引起硅表面超薄钝化层电子结构变化

高明^①, 杜汇伟^①, 杨洁^①, 陈姝敏^①, 徐静^②, 马忠权^{①②*}

① 上海大学物理系, 索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室, 上海 200444;

② 上海大学分析测试与结构研究中心, 上海 200444

* 联系人, E-mail: zqma@shu.edu.cn

2014-11-10 收稿, 2014-12-01 接受, 2015-06-11 网络版发表

国家自然科学基金(61274067, 60876045)和 SHU-SOEN's PV 联合实验室基金(SS-E0700601)资助

摘要 通过真空热退火、有效少数寿命(τ_{eff})的测量(利用微波光电导衰减 μ -PCD 法)和表面-界面光电子能谱分析(X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS)等方法, 研究了磁控溅射沉积 ITO (Indium Tin Oxide)薄膜过程中, 等离子体中载能粒子束(原子/离子和紫外辉光)对超薄 SiO_x (1.5~2.0 nm)/c-Si (150 μm)样品界面区的原子成键和电子态的损伤问题, 并就 ITO 薄膜的硅表面电子态有效钝化功能进行了研究. 结果表明, 溅射沉积 ITO 薄膜材料后该样品的 τ_{eff} 衰减了 90% 以上, 从 105 μs 减少到 5 μs . 但是, 适当退火条件可以恢复少数寿命到 30 μs , 表明 SiO_x /c-Si 之间界面态的降低有助于改善氧化层的钝化效果. ITO 薄膜和 c-Si 之间 SiO_x 薄层的形成和它的结构随退火温度的变化, 是导致界面态、少数寿命变化的主要原因, 且得到了 XPS 深度剖析分析的确证.

关键词

溅射损伤
 SiO_x /c-Si 界面
 μ -PCD
有效少数寿命
真空退火
XPS

在 TCO (Transparent Conductive Oxide) 薄膜材料的开发应用中, 掺锡氧化铟 (ITO) 薄膜凭借其良好的减反射效果、高导电性和可见光区的高透射比, 在 SIS (Semiconductor-Insulator-Semiconductor)、HIT (Heterojunction Intrinsic Thin Films) 等高效硅基异质结薄膜太阳能电池中得到了广泛的应用^[1~3]. 在 TCO 薄膜材料的制备中, 常用的低成本制备方法包括: 溶胶凝胶法、化学气相沉积法、磁控溅射法等, 其中磁控溅射法因其可重复性高、薄膜性能好、易获得大面积均匀薄膜等优点而被广泛采用. 但是, 在薄膜沉积过程中, 从靶表层溅射出来的、具有一定能量的载能粒子直接对衬底进行轰击, 会对衬底产生离子轰击损伤; 同时, 辉光放电过程和粒子碰撞过程中产生的紫外光辐射, 也会对衬底造成一定程度的损伤^[4~10]. 以 ITO/ SiO_x /n-Si (SIS) 光伏器件为例, 这些损伤将使 SiO_x /c-Si 界面的电子缺陷态增多, 从而带来更高的器件界面复合率, 直接导致光伏器件开路电压的降低;

同时, 界面复合率的增加效果将会等效地转移为降低体区的扩散长度, 进而导致短路电流减小. 可见, 界面损伤会严重影响器件的整体性能. 人们通常只关注溅射沉积 TCO 薄膜前的钝化效果或最终器件的整体性能, 往往会忽视器件制备过程中的溅射损伤问题, 因此目前对高效硅基异质结薄膜太阳能电池中的溅射损伤问题研究的很少, 尤其对于 SIS 器件.

有效少数载流子寿命 (以下简称“少数寿命”) τ_{eff} 是评估溅射损伤所带来的界面复合变化最直接的物理参数, 在太阳能电池生产线上, 通常是采用微波光电导衰减 (μ -PCD) 法, 通过测量 τ_{eff} 来评价原材料及器件的品质^[11,12]. 另外, 在材料和器件改性研究中, 后退火是一种有效降低界面态密度、减少陷阱电荷的方法^[13], 同时为了避免引入杂质和排除不同气体氛围对 SiO_x /c-Si 界面损伤影响的差异性, 需要在高真空条件下退火. 因此, 本文采用 μ -PCD 法检测样品经不同方法处理后的 τ_{eff} , 研究磁控溅射 ITO 薄膜时, 对

引用格式: 高明, 杜汇伟, 杨洁, 等. 磁控溅射工艺引起硅表面超薄钝化层电子结构变化. 科学通报, 2015, 60: 1841–1848

Gao M, Du H W, Yang J, et al. Changes of electronic structure of ultra thin passivation layer on silicon surface caused by magnetron sputtering (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1841–1848, doi: 10.1360/N972014-01384

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972014-01384>

SiO_x/c-Si界面的钝化和损伤问题. 并把高真空变温后退火作为修复SiO_x/c-Si界面损伤的方法, 利用XPS深度剖析测量(选择了 τ_{eff} 提高与衰减最多的)两种状态样品的SiO_x/c-Si界面的化学组态, 参考Seah等人^[14,15]建立的氧化硅表面模型, 讨论了几种温度范围对样品 τ_{eff} 产生不同影响的原因.

1 实验过程

(i) 制备. 选取太阳能级n型直拉单晶硅作为衬底样品, 晶向为(100), 厚度为 $150 \pm 3 \mu\text{m}$, 电阻率为 $1.5 \sim 3.0 \Omega \text{ cm}$, 样品尺寸为 $3.0 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$, 采用RCA标准清洗法^[14]进行硅的表面清洗. 实验中, 我们首先用 0.08 mol/L 碘酒对硅片进行钝化, 此方法被公认为钝化硅片的效果最佳^[11,12]. 碘酒钝化后的样品先分别在无水乙醇、去离子水中超声10 min, 除去样品表面的碘酒, 然后对硅片进行热氧化处理. 热氧化在常规氧化炉中进行, 温度是 700°C , 时间是10 min, 高纯氮气与氧气的流量(单位: L/min)比是4:1. 接着, 在经过热氧化处理的硅片上, 利用JGP-450C型磁控溅射仪, 以射频工作方式(13.6 MHz)磁控溅射沉积约 $80 \pm 3 \text{ nm}$ 厚的ITO薄膜, 基板温度为 250°C , 功率为100 W, 压强为1.0 Pa, 氩气流量为40 sccm, 持续沉积时间为160 s, 本底真空度为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 为了比较氧化物表面钝化效果和载能束对界面的损伤、以及退火效应, 对样品的选择进行了以下组合: (1) 选取第一组样品, 在37%的浓盐酸中浸泡30 min, 然后用去离子水冲洗10 min, 接着用5%的氢氟酸中浸泡80 s, 有效去除硅片上的ITO薄膜和氧化硅层, 最后进行二次 0.08 mol/L 碘酒钝化; (2) 选取第二组样品, 在JGP-450C型磁控溅射仪进样室中退火, 真空度为 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 退火时间为30 min, 退火温度为 $100 \sim 700^\circ\text{C}$, 步长为 100°C . 作为对比实验, 在第二组7片未经氧化的硅片上直接双面溅射ITO薄膜, 磁控溅射工艺与后退火条件相同.

(ii) 表征. 利用Semilab公司生产的WT-2000型 μ -PCD测量仪, 分别对 0.08 mol/L 碘酒钝化、热氧化钝化、磁控溅射ITO处理、二次 0.08 mol/L 碘酒钝化、后退火处理的样品进行少子寿命测量. 测量时采用脉冲宽度为200 ns、波长为904 nm的激光-激发光生光电导载流子, 每个脉冲产生的载流子数为 $120 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, 面扫描的分辨率为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 每个样品扫描3遍. 在对碘酒钝化的硅片进行测量时, 为了避免碘

酒污染仪器探头, 将硅片封装在塑料袋中, 由此会导致碘酒钝化的均匀性不太好. 利用Thermo Fisher Scientific公司生产的表面光电子能谱仪(XPS)对 τ_{eff} 提高最多与衰减最多的两种样品进行深度剖析. 用氩离子进行刻蚀, 刻蚀样品中心区域, 刻蚀离子束能量为1 keV, 刻蚀区域大小为 $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$, 测试区域大小为 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$, 用Al K _{α} 线(1486.6 eV)激发, 通能为30 eV, 测试步长为0.1 eV, 记录Si_{2p}谱线, 每条谱线扫描3次, 每个样品测试3个点.

(iii) 选点原则. 为了准确监测磁控溅射沉积ITO薄膜、退火前后样品 τ_{eff} 的变化, 我们采用定点取值的方法, 选点原则是: 靠近中心区域, τ_{eff} 接近面扫描的平均值, 且保证7个样品磁控溅射沉积ITO薄膜前后 τ_{eff} 的一致性, 通过3次测量取平均值, 并给出标准偏差分析.

2 结果与讨论

2.1 磁控溅射沉积ITO薄膜对有效少子寿命的影响

由少子寿命测量公式(1)可知^[16], 测量值(τ_{eff})主要受体少子寿命 τ_b 和表面少子寿命 τ_s 的影响. 当硅片表面经 0.08 mol/L 碘酒钝化后, 表面钝化效果很好, 测量值反映的是样品的 τ_b ; 当硅片表面未经钝化或钝化效果差且 $\tau_s \ll \tau_b$ 时, 测量值反映的是样品的 τ_s , 即 τ_{eff} 可以表示 τ_s ^[11,12],

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s}. \quad (1)$$

图1给出了同一个样品分别经过 0.08 mol/L 碘酒钝化、热氧化钝化、磁控溅射沉积ITO薄膜、二次 0.08 mol/L 碘酒钝化后测得的少子寿命分布图. 如图1所示, 通过比较图1(b), (c)少子寿命分布图及定点取值可知, 磁控溅射沉积ITO薄膜后, 会使样品的 τ_{eff} 衰减90%以上; 由图1(a), (d)少子寿命分布图及定点取值可知, 此样品经两次 0.08 mol/L 碘酒钝化后 τ_{eff} 基本不变, 表明氧化和溅射前后 τ_b 基本保持不变, 均大于 $280 \mu\text{s}$. 如此可以判断, 磁控溅射沉积ITO薄膜的过程中, 主要损伤的是硅表面钝化层, 使 τ_s 严重衰减; 由定点监测的 τ_{eff} 可知, 磁控溅射沉积ITO薄膜后, 满足 $\tau_s \ll \tau_b$, 因此 τ_{eff} 可以反映样品 τ_s 的变化趋势.

从以上少子寿命变化结果的分析可知, 磁控溅射沉积ITO薄膜之所以会损伤硅表面钝化层, 使 τ_s 严

图1 (网络版彩色)同一硅片在不同条件下少数寿命分布图。(a) 裸硅经 0.08 mol/L 碘酒钝化; (b) 700℃/10 min 热氧化钝化; (c) 磁控溅射 ITO 后; (d) 二次 0.08 mol/L 碘酒钝化。单位: μs

Figure 1 (Color online) Minority carrier lifetime profiles of the identical silicon wafer under the different conditions. (a) A bare silicon is passivated by 0.08 mol/L iodine; (b) 700°C/10 min thermal oxide passivation; (c) after magnetron sputtering of ITO film; (d) second passivation with 0.08 mol/L iodine. Unit: μs .

重衰减, 主要是因为: (1) 载能粒子轰击损伤: 载能粒子会对n-型硅表面氧化硅进行轰击, 平均动能约为10 eV^[17], 其中起主要作用的是氧原子(O^{+0})、氧离子($\text{O}^{-1, -2}$)、铟原子(In^{+0})、铟离子(In^{+3})、锡原子(Sn^{+0})、锡离子($\text{Sn}^{+2, +4}$)、及相应的氧化物或原子团, 还有部分反射的氩原子(Ar^{+0})、氩离子($\text{Ar}^{+1, +2}$), 后者能量可高达150 eV^[6, 7]。由于Si-Si, Si(Si)-Si和Si(Si)₂-Si的键能分别为3.21, 4.19和4.56 eV^[18]; Si-O和Si(O)-O的键能分别为8.29和4.71 eV^[18], 均小于载能粒子的能量, 因此载能粒子会损伤硅表面氧化硅的成键结构及SiO_x/c-Si界面电子态, 破坏相对应的Si-Si、Si-O键, 从而使SiO_x/c-Si界面的缺陷增多, 提高了界面上载流子的复合率, 导致 τ_s 降低; (2) 紫外辐射损伤: 辉光放电与粒子碰撞过程中产生的紫外辐射的能量高达

7.8 eV(甚至更高)^[7], 其中部分紫外光辐射可透过氧化硅层, 到达SiO_x/c-Si界面甚至进入到Si内部, 并激发电子, 使电子从Si的导带进入到SiO₂的导带中, 等效于产生附加界面态或复合中心。此过程仅需能量4.2 eV, 小于紫外辐射的能量, 因此紫外辐射会损伤SiO_x/c-Si界面, 使 τ_s 降低^[19]。

2.2 真空退火对有效少数寿命的影响

图2给出了真空退火30 min及对应的热氧化钝化、磁控溅射沉积ITO薄膜后, 样品的 τ_{eff} 随温度的变化曲线。图2中热氧化钝化、磁控溅射沉积ITO薄膜后的 τ_{eff} 曲线显示了样品选择及定点取值的一致性, 由此得到的退火后 τ_{eff} 曲线才有规律性。由图2可知, 100~400℃退火后的 τ_{eff} 得到部分改善, τ_{eff} 随退火温度

图2 (网络版彩色)真空退火 30 min 及对应的热氧化钝化、磁控溅射沉积 ITO 薄膜后, 样品的 τ_{eff} 随温度的变化曲线 (“I” 表示标准偏差)

Figure 2 (Color online) The varying curves of samples' τ_{eff} with the temperature, after vacuum annealing of 30 min, and the samples with the corresponding thermal oxidation passivation and deposition of ITO film by magnetron sputtering (“I” represents the standard deviation)

的升高呈现先增大后减小的趋势, 其中200℃退火使 τ_{eff} 提高最多, 约30 μs . 图3给出了此退火条件及对应的磁控溅射沉积ITO薄膜前后的少子寿命分布图, 定点取值与图2曲线相对应. 由图2还可以看出, 500~700℃退火后的 τ_{eff} 均衰减严重, 达到了约3 μs . 根据 Seah 等人^[14,15]建立的氧化硅表面模型, 在 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面处存在 Si_2O , SiO 和 Si_2O_3 这些不完全氧化物, 对应的电子态分别为 Si^{1+} , Si^{2+} 和 Si^{3+} . 这些不完全氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 是形成 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面附近固定正电荷及界面态的主要原因, 会产生界面复合效应, 影响样品的 τ_{eff} . 为了准确探测 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面处 SiO_x ($0 < x < 2$) 的化学组态及元素相对含量随温度的变化规律, 我们分别选取 τ_{eff} 提高最多(200℃退火、约30 μs)与衰减最多(600℃退火、约3 μs)的两个样品进行XPS深度剖析. 在进行深度刻蚀ITO/ $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 样品的过程中, 为

图3 (网络版彩色)200℃真空退火及对应的磁控溅射 ITO 前后的少子寿命分布图. (a) 700℃/10 min 热氧化钝化; (b) 磁控溅射 ITO 处理; (c) 200℃真空退火. 单位: μs

Figure 3 (Color online) Minority carrier lifetime profiles of the samples before and after 200℃ vacuum annealing, and the corresponding ITO deposition by sputtering. (a) 700℃/10 min thermal oxide passivation; (b) ITO sputtering treatment; (c) 200℃ vacuum annealing. Unit: μs

了精确测量 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面区域的 SiO_x ($0 < x < 2$), 所采用的方法是: 一旦探测到 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_2)$ 的信号, 就把刻蚀时间的步长设置为最小值5 s, 直到 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_2)$ 的峰随着刻蚀时间的增加逐渐变强, 达到最大值后, 再经过一段时间逐渐变弱, 直到消失, 即停止刻蚀. 对于同 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面对应的刻蚀时刻的确定, 我们是选择 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_2)$ 峰刚开始变弱的那一时刻, 即已经刻蚀到 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_2)$, 此时的测量结果能准确反映 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面的化学组态及相对含量.

$\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_2)$ 峰刚开始变弱那一时刻对应的XPS图谱如图4所示. 图4(a)给出了 τ_{eff} 约为3 μs (600 $^\circ\text{C}$ 退火)和30 μs (200 $^\circ\text{C}$ 退火)去除本底后的XPS图谱, 由图可知两条谱线与 SiO_x ($0 < x < 2$)对应的峰形(结合能范围为100~102 eV)有细微的差别, 将两条谱线归一化并局部放大后, 如图4(b)所示, 与 SiO_x ($0 < x < 2$)对应的峰形(结合能范围为100~102 eV)有明显的差别, 即600 $^\circ\text{C}$ 真空退火使 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面的 SiO_x ($0 < x < 2$)增多. 分峰处理结果如图4(c), (d)所示, τ_{eff} 约为30 μs 的 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_2)$ 峰比 τ_{eff} 约为3 μs 的 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_2)$ 峰强, τ_{eff} 约为30 μs 的 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_x)$ ($0 < x < 2$)峰比 τ_{eff} 约为3 μs 的 $\text{Si}_{2p}(\text{SiO}_x)$ ($0 < x < 2$)峰弱, 同样表明600 $^\circ\text{C}$ 真空退火过程中, $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面的 SiO_x ($0 < x < 2$)含量增多、 SiO_2 含量减少. 进一步的分峰处理结果如图4(e), (f)所示, 通过比较 τ_{eff} 约为3 μs 和 τ_{eff} 约为30 μs 的XPS图谱可知, τ_{eff} 约为3 μs 的 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面存在较多的不完全氧化物 SiO 和 Si_2O_3 , 说明600 $^\circ\text{C}$ 真空退火过程中 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面区 Si-O 键的配位态发生了较大的变化. 根据王燕军等人^[20]提出的 SiO 气态不稳定物的形成原理, 当氧分压足够小(退火过程中氧分压约 10^{-4} Pa以下)、温度较高(500~700 $^\circ\text{C}$)的情况下, $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面会发生如下两个化学反应^[20]:

即在 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 的界面会生成 SiO 这种气态不稳定物质, SiO 在真空条件下很难被氧化成 SiO_2 相, 导致 SiO 从 SiO_2 中逸出, 使 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面区 SiO_x ($0 < x < 2$)成分增多, 从而增加界面电子态浓度, 引起少数载流子复合与有效寿命 τ_{eff} 的严重衰减^[20].

由图4(f)可知, $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面的 SiO_x ($0 < x < 2$)含量较少, SiO_2 含量较多, 说明低温(100~400 $^\circ\text{C}$)退火过程中有氧原子(或氧离子)参与反应, 使(2)和(3)式的化

学反应没有起到主导作用. 为了判断低温(100~400 $^\circ\text{C}$)退火过程中氧原子(或氧离子)的来源, 我们做了一组对比试验, 即在7片未经氧化的硅片上直接双面溅射沉积ITO薄膜, 并保持磁控溅射工艺与后退火条件均相同. 由于磁控溅射沉积ITO薄膜过程中会在c-Si表面形成一层“自然氧化层”, 且钝化效果较差, τ_{eff} 较低(如图5所示), 如果低温退火30 min可以提高样品(双面溅射ITO薄膜)的 τ_{eff} , 则表明氧原子(或氧离子)来源于ITO材料. 图5给出了样品(双面溅射ITO薄膜)退火前后 τ_{eff} 随温度的变化曲线, 由图5可知, 低温退火前后, 样品(双面溅射ITO薄膜)的 τ_{eff} 基本没有变化. 通过与图2退火曲线的低温段比较, 它们具有不同的变化趋势, 说明上述低温退火过程中氧原子(或氧离子)并不是来源于ITO薄膜, 而是来源于 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 的界面, 从而改善了样品的钝化效果. 图5中高温(500~700 $^\circ\text{C}$)退火使样品 τ_{eff} 衰减严重, 再次验证了(2)和(3)式化学反应的发生, 与上述分析一致. 而700 $^\circ\text{C}$ 退火使样品 τ_{eff} 衰减程度降低, 从ITO薄膜材料中氧原子的迁移能判断, 可能是由于ITO中少量的氧原子扩散到 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面所致.

综上所述, 一方面, 磁控溅射沉积ITO薄膜的过程中, 载能粒子的碰撞作用必然带来晶硅表面超薄钝化层的结构损伤, 增加光伏器件的表面-界面载流子复合速率, 这在SIS和HIT结构的器件中尤为突出; 另一方面, 低温退火可以改善样品的 τ_{eff} , 主要是因为: (1) 在ITO薄膜沉积过程中, 载能粒子通过碰撞电离、激发 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面区的 Si-O 键, 一方面损伤了氧化层晶格结构、产生了缺陷, 同时部分氧原子(或氧离子)也会获得一定的能量, 扩散到 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面附近, 形成新的 Si-O 键, 减少硅原子的悬挂键密度, 实现了氧原子(或氧离子)的弛豫, 尽管这个能量很小(小于氧原子在晶硅内部的反应激活能2 eV^[21]); (2) 在制备氧化层的过程中, $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面附近会产生过剩硅离子^[13]. 低温退火30 min可使过剩硅离子与弛豫的氧原子(或氧离子)充分反应, 部分修复了 $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ 界面的损伤, 降低了界面态, 改善了氧化层的钝化效果, 提高了样品的 τ_{eff} . 因此, 从核心异质结结构材料的形成、内建电场的建立、透明导电薄膜材料的沉积, 到外部电极的制备和再退火等一系列工艺的完成, 使得晶硅异质结高效光伏器件在低温下制备成为可能, 并实现了良好的负温度系数($-0.25\%/^\circ\text{C}$)^[22].

图4 600°C真空退火(τ_{eff} 约3 μs)与200°C真空退火(τ_{eff} 约30 μs) XPS深度剖析图谱。(a) 去除本底; (b) 图(a)归一化并局部放大; (c) τ_{eff} 约3 μs 的XPS图谱分峰处理; (d) τ_{eff} 约30 μs 的XPS图谱分峰处理; (e) τ_{eff} 约3 μs 的XPS图谱二次分峰处理; (f) τ_{eff} 约30 μs 的XPS图谱二次分峰处理

Figure 4 XPS depth profiling spectra of samples after 600°C vacuum annealing (τ_{eff} is about 3 μs) and 200°C vacuum annealing (τ_{eff} is about 30 μs), respectively. (a) The subtraction of background; (b) figure (a) normalized and enlarged; (c) peak separation processing of XPS spectra for 3 μs in τ_{eff} ; (d) peak separation processing of XPS spectra for 30 μs in τ_{eff} ; (e) secondary peak separation processing of XPS spectra for 3 μs in τ_{eff} ; (f) secondary peak separation processing of XPS spectra for 3 μs in τ_{eff}

图5 (网络版彩色)真空退火 30 min 前后样品(未经氧化的硅片双面溅射 ITO) τ_{eff} 随温度的变化曲线(“T”表示标准偏差)

Figure 5 (Color online) The varying curves of samples' τ_{eff} with the temperature before and after vacuum annealing 30 min (double-sided deposition of ITO by sputtering on a non-oxidized silicon wafer) (“T” represents the standard deviation)

3 结论

磁控溅射沉积ITO薄膜的过程中, 载能粒子($O^{+0,-1,-2}$, $Ar^{+0,+1,+2}$, $In^{+0,+3}$, $Sn^{+0,+2,+4}$)的碰撞和紫外辐

射, 会对晶硅表面的超薄热氧化钝化层产生一定程度的损伤, 使得晶硅异质结薄膜材料的有效少数寿命 τ_{eff} 衰减90%以上, 达到约5 μs 。经微波光电导衰减(μ -PCD)法实验验证, 氧化和溅射前后体内少数寿命 τ_b 基本保持不变, 均大于280 μs , 表明磁控溅射沉积ITO薄膜时, 主要的损伤是在硅表面钝化层及其 SiO_x/c -Si界面。经过高真空变温退火研究表明, 100~400°C真空退火30 min, 可部分修复 SiO_x/c -Si界面的损伤, 可以改善晶硅表面上超薄氧化层的钝化效果, 其中200°C真空退火30 min, 可使 τ_{eff} 提高最多, 接近30 μs , 而这正是大部分晶硅异质结高效光伏器件制备工艺的典型温度点。但是, 500~700°C真空退火30 min, 却使 τ_{eff} 衰减至约3 μs , 由XPS深度剖析的对比结果分析, 在此条件下退火, 会在 SiO_x/c -Si的界面生成 SiO 这种气态不稳定物质, 破坏 SiO_x/c -Si界面, 使不饱和硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$)增多, 导致界面态增多, 从而使 τ_{eff} 严重衰减。从这些实验结果分析看出, 真空低温退火可部分修复磁控溅射沉积ITO薄膜过程中所产生的结构损伤, 对磁控溅射损伤的研究有一定的参考价值, 同时也会对SIS光伏器件的构建及性能的改善有所帮助。

致谢 感谢上海大学分析测试中心提供测试帮助。

参考文献

- 1 You D J, Choi S K, Han H S, et al. Effect of the deposition geometry on the electrical properties within tin doped indium oxide film deposited under a given RF magnetron sputtering condition. *Thin Solid Films*, 2001, 401: 229–234
- 2 Shigesato Y, Takaki S, Haranoh T. Electrical and structural properties of low resistivity tin doped indium oxide films. *J Appl Phys*, 1992, 71: 3356–3364
- 3 Tahar B H R, Ban T, Ohya Y. Tin doped indium oxide thin films Electrical properties. *Appl Phys*, 1998, 83: 2631
- 4 Rosnagel S M. Energetic particle bombardment of films during magnetron sputtering. *J Vac Sci Technol A*, 1989, 7: 1025–1029
- 5 Mattox D M. Particle bombardment effects on thin film deposition: A review. *J Vac Sci Technol A*, 1989, 7: 1105–1113
- 6 Tominaga K, Chong M, Shintani Y. Energetic particles in the sputtering of an indium–tin oxide target. *J Vac Sci Technol A*, 1994, 12: 1435–1438
- 7 Demarex B, Wolf S D, Descoedres A, et al. Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 171604
- 8 Street R, Biegelsen D, Philos J S, et al. Defects in bombarded amorphous silicon. *Mag B*, 1979, 40: 451–464
- 9 Lu M J, Bowden S, Das U, et al. Interdigitated back contacts silicon heterojunction solar cell and the effect of front surface passivation. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 063507
- 10 Zhang D, Tavakoliyaraki A, Wu Y, et al. Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures. *Energy Procedia*, 2011, 8: 207–213
- 11 Meng X J, Ma Z Q, Li F, et al. Influence of Fe contamination on the minority carrier lifetime of multicrystalline silicon. *Chin Phys Lett*, 2010, 27: 076101
- 12 Li F, Ma Z Q, Meng X J, et al. Influence of surface passivation on the minority carrier lifetime, Fe-B pair density and recombination center concentration. *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 1828–1833

- 13 Liu E K, Zhu B S, Luo J S. The Physics of Semiconductors (in Chinese). Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press, 2012. 222 [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 西安: 西安交通大学出版社, 2012. 222]
- 14 Du H W, She L, Ding H, et al. Compound state profile and thickness of ultrathin silicon dioxide film (in Chinese). Chin J Mater Res, 2012, 26: 461–466 [杜汇伟, 沈玲, 丁虎, 等. 超薄 SiO₂ 层的化合态结构和厚度. 材料研究学报, 2012, 26: 461–466]
- 15 Seah M P, Spencer S J. Ultrathin SiO₂ on Si IV Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity. Surf Interface Anal, 2003, 35: 515
- 16 Horfanyi T S, Pavelka T, Tutto P. *In situ* bulk lifetime measurement on silicon with a chemically passivated surface. Appl Surf Sci, 1993, 63: 306–311
- 17 Takagi Y, Sakashita Y, Toyoda H, et al. Generation processes of super-high-energy atoms and ions in magnetron sputtering plasma. Vacuum, 2006, 80: 581–587
- 18 Luo Y R. Data book of Bond Energy (in Chinese). Beijing: Science Press, 2005. 279–280 [罗渝然. 化学键能数据手册. 北京: 科学出版社, 2005. 279–280]
- 19 Gruenbaum P E, King R R, Swanson R M. Photo Injected hot-electron damage in silicon point contact solar cells. J Appl Phys, 1989, 66: 6110–6114
- 20 Wang Y J. Study of the solutions to the STI oxide AA damage defects (in Chinese). Master Dissertation. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010, 21–22 [王燕军. 浅槽隔离中的氧化层缺陷解决方案的研究. 硕士学位论文. 上海: 上海交通大学, 2010, 21–22]
- 21 Kamohara S, Kamigaki Y. Activation energy enhancement during initial silicon oxide growth in dry oxygen. J Appl Phys, 1991, 69: 7871–7875
- 22 Taguchi M, Yano A, Tohoda S, et al. 24.7% Record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer. IEEE J Photovolt, 2014, 4: 96–99

Changes of electronic structure of ultra thin passivation layer on silicon surface caused by magnetron sputtering

GAO Ming¹, DU HuiWei¹, YANG Jie¹, CHEN ShuMin¹, XU Jing² & MA ZhongQuan^{1,2}

¹ SHU-SOEN's R&D Laboratory, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² Instrumental Analysis & Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China

During fabrication of TCO/SiO_x/n-Si (SIS) photovoltaic devices, deposition of TCO films by sputtering damages the electronic structure of the SiO_x/c-Si interface, leading to higher interface recombination rate and lower open circuit voltage of the obtained photovoltaic device. Enhancing the interface recombination rate is equivalent to decreasing the diffusion length in the bulk and reducing the short circuit current. It is obvious that damage to the interface can seriously affect the overall performance of the device. Usually, researchers are only concerned with the effect of passivation before TCO film deposition by sputtering, or with the overall performance of the fabricated device; thus, the damage incurred by sputtering during device fabrication is often overlooked. The damage incurred by sputtering on the efficient silicon-based heterojunction solar cells, especially the SIS devices, is rarely considered. In this letter, we report the investigations of the damage incurred by the energetic particle beams in the plasma (atoms/ions and UV glow) on the atomic bonding and electronic states in both ultra-thin silicon oxides and SiO_x(1.5–2.0 nm)/c-Si(150 μm) sample's interface. The analysis was performed by using vacuum thermal annealing, effective minority carrier lifetime measurements (by using μ-PCD), and surface X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The damage was observed in the process of magnetron sputtering deposition of the ITO thin film. We also investigated the effective passivation function of the ITO thin film's silicon surface. The results show that the samples' lifetime was reduced by more than 90% (from 105 μs to 5 μs) after the sputtering deposition of the ITO thin film. However, vacuum annealing at 100–400°C for 30 min partially eliminated the damage to the SiO_x/c-Si interface and improved the passivation effect of the thin oxide layer on the crystalline silicon. Vacuum annealing at 200°C for 30 min restored the lifetime to nearly 30 μs; this annealing temperature corresponds to the typical temperature for the preparation processes of most efficient crystalline silicon heterojunction photovoltaic devices. However, vacuum annealing at 500–700°C for 30 min yielded a lifetime of about 3 μs. The analysis performed by comparing the results of XPS depth profiling revealed that the gaseous unstable material SiO is generated at the SiO_x/c-Si interface under this annealing condition, which damages the SiO_x/c-Si interface and augments the unsaturated bond silicon oxide SiO_x(0<x<2), increasing the density of interface states, resulting in the lifetime attenuation. Therefore, low-temperature vacuum annealing can partially reduce the sputtering-induced structural damage, which prompts studying the effects of magnetron sputtering damage, and is also helpful for constructing the SIS photovoltaic devices and improving their performance.

sputtering damage, SiO_x/c-Si interface, μ-PCD, effective minority carrier lifetime, vacuum annealing, XPS

doi: 10.1360/N972014-01384