

文章编号: 0254-0096(2007)-04-0351-04

热退火对太阳电池用多晶硅特性的影响

任丙彦¹, 勾宪芳^{1,2}, 马丽芬^{1,2}, 励旭东², 许颖², 王文静²

(1. 河北工业大学, 天津 300130; 2. 北京市太阳能研究所, 北京 100083)

摘要: 对多晶硅片进行三步退火处理, 用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 和准稳态光电导衰减法 (QSSPCD) 测硅片退火前后氧碳含量及少子寿命, 并对单晶硅片做同样处理进行比较。实验发现: 经三步退火后, 多晶硅比单晶硅氧碳含量下降的幅度大, 这表明多晶硅内部形成的氧沉淀多, 其体内的高密度缺陷如晶界、位错等对氧沉淀的形成有促进作用。多晶硅与单晶硅少子寿命大大提高, 可能是由于高温退火后晶体内部形成氧沉淀及缺陷的络合物可以作为电活性杂质的吸除中心, 从而减少了分散的载流子复合中心, 提高了硅片的少子寿命。变化趋势的不同与晶体内部结构有关。

关键词: 太阳电池; 多晶硅; 氧沉淀; 少子寿命; 热退火

中图分类号: TM615 **文献标识码:** A

0 引言

氧碳是太阳电池材料中铸造多晶硅的重要杂质^[1], 且多晶硅中存在高密度的位错和晶界等缺陷。一般认为, 正是这些缺陷和杂质的存在使多晶硅的少子寿命降低, 导致铸造多晶硅电池短路, 从而直接导致电池转换效率明显低于直拉单晶硅太阳电池效率。但是, 国内外对多晶硅中的氧碳研究报导很少, 因此研究铸造多晶硅中杂质和缺陷的性质对制备低成本、高效率的电池十分必要。

氧是铸造多晶硅中的主要杂质。在制备阶段, 由于熔融的硅液与石英坩埚发生化学反应, 生成硅的氧化物进入硅液里。溶解的氧经对流和扩散传输到晶体—熔体界面或自由表面。熔体中多数氧在熔体自由表面蒸发, 余下的氧则通过晶体—熔体界面的分凝掺入晶体内。原子氧在硅中通常位于填隙位置, 与两个相邻硅原子以共价键的形式结合, 组成一个非线性 Si-O-Si 分子, 它在硅中浓度一般为 $(5 \sim 10) \times 10^{17} \text{ atm/cm}^3$ 。在不同热处理条件下, 氧在硅中呈现极其复杂的热行为^[2], 会形成热施主、氧沉淀等现象。氧沉淀通常是非电活性的, 但它可以诱生缺陷, 与一些金属杂质一起形成络合物, 起复合中心的作用。碳在硅中处于替位位置, 是非电活性杂质, 在热处理过程中, 碳自身很难沉淀, 仅可以形成微量的

SiC 沉淀。但氧往往以过饱和形态出现在硅晶体中, 在热处理时会产生氧沉淀。以多晶硅和直拉硅片为衬底制作太阳电池的工艺过程中, 氧的热行为也会对电池性能产生影响。研究者^[3]对太阳电池用单晶硅进行三步退火热处理, 大大提高了电池效率。但对铸造多晶硅的研究报导极少, 本文正是从这一观点出发, 对多晶硅进行三步退火, 观察热处理前后氧碳含量和少子寿命的变化。

1 实验

1.1 样品

本实验采用样品为德国 Bayer 公司的 p 型太阳能级多晶硅片, 厚度 $270 \sim 295 \mu\text{m}$, 电阻率 $0.86 \sim 0.94 \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时采用 p 型 (100) 单晶硅片进行比较, 单晶硅片厚度 $300 \mu\text{m}$, 电阻率 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。氧碳含量见表 1。

表 1 硅片三步退火后氧碳含量的变化

Table 1 Changes of oxygen and carbon of silicon wafers concentrations after three step annealing

样品	参数 $[O_i] \times 10^{17} / \text{atms} \cdot \text{cm}^{-3}$		参数 $[C_s] \times 10^{17} / \text{atms} \cdot \text{cm}^{-3}$	
	前	后	前	后
Cz-1	8.3	7.9	0.22	0.19
mc-1	8.5	5.7	2.97	2.25
mc-2	6.2	4.4	2.21	1.90
mc-3	5.8	2.7	2.18	1.16

1.2 实验步骤

首先对同等大小的样品依次进行Ⅲ液(H_2SO_4 : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$), I液($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$), II液($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$)清洗,其间反复使用去离子水;然后采用氮气氛围保护在四管炉中对样品进行 1260°C (1h)退火,此时把样品迅速拉到管外降到室温,其目的是为消除硅片热历史的影响^[4];然后在氮气氛围下对样品依次进行 1150°C (2h) + 750°C (6h) + 1000°C (4h)热处理,用 HF 10% 去除硅片表面的氧化层,再用傅里叶红外光谱仪(FTIR)和准稳态光电导衰减法(QSSPCD)测硅片退火前后的氧碳含量及少子寿命;最后用 wright 腐蚀液腐蚀硅片截面,在光学显微镜和扫描电镜下观察缺陷。

2 结果与讨论

2.1 热处理对氧碳含量的影响

从表 1 可看出,在三步热处理后单晶硅和多晶硅片的氧碳含量都有不同程度的降低,且多晶硅比单晶硅氧含量下降的程度大,这表明多晶硅体内的高密度缺陷(如晶界、位错等)促进了氧沉淀的形成。不同间隙氧含量的多晶硅在热处理后形成氧沉淀的多少不同,一般高间隙氧含量的硅片形成的氧沉淀较多。有研究者报道^[5],杂质碳形成的具有体积收缩效应的微沉淀适合作为 SiO_2 沉淀的形核中心。特别是在低氧浓度的硅样品中,碳对氧沉淀有强烈促进作用。但是,在具体的促进方式上,看法并不统一。碳含量的下降可能是由于在热处理过程中作为氧沉淀的形核中心促进了氧沉淀的形成。

在三步热退火中^[6],第一步为氧的外扩散过程;第二步为氧的低温成核;第三步为高温生长及诱发缺陷过程。氧沉淀的长大伴生了大量自间隙硅原子的产生。由于氧沉淀而引起体积变化,在其周围产生应力场。沉淀还通过发射自间隙硅原子或位错环来降低应力,从而形成非本征位错^[7]。如图 1 及图 2 所示,多晶硅体内由于氧沉淀的形成导致了大量的三角形位错产生。

2.2 热处理对少子寿命的影响

表 2 给出了硅片三步退火前后少子寿命的变化趋势。直拉单晶硅 Cz-1 样品经高-低-高热处理后,少子寿命首先迅速下降,然后基本呈直线上升,比原始寿命提高了 8 倍。如图 3 所示,单晶硅三步退火后少子寿命变化趋势呈下降-上升-再上升。文献[6]

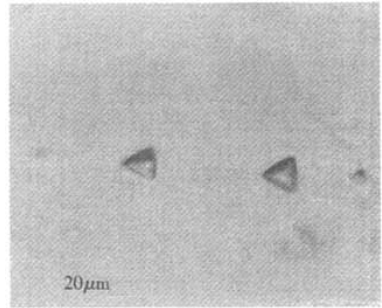
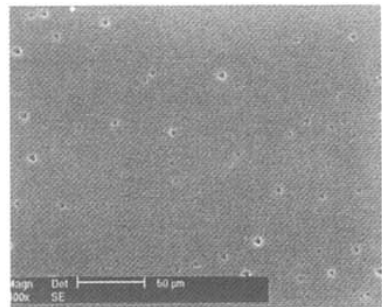
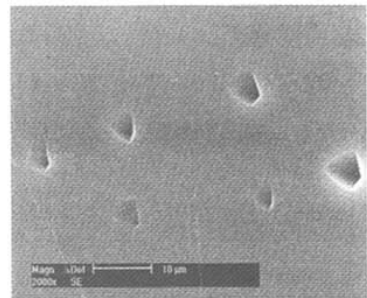


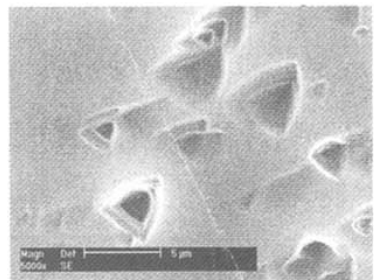
图 1 mc-1 退火后光学显微镜 $500\times$ 下的缺陷照片
Fig.1 Defect photograph of mc-1 sample optical micrograph($500\times$)



a. $400\times$



b. $2000\times$



c. $5000\times$

图 2 mc-1 样品三步退火后 SEM 缺陷照片
Fig.2 Defect photograph of mc-1 sample optical micrograph after three step annealing

报导第一步高温退火时,直拉硅片体内产生的各种氧沉淀及其二次缺陷形成新的复合中心,从而少数寿命下降。第二、三步退火后,硅片体内产生的这些缺陷在不同温度的热处理过程中会进行结构的重组形成络合物。重组过程中在不同程度上产生一定的应力,从而吸引硅片内部的电活性金属杂质减少了分散的复合中心,有效提高了硅片的少数寿命。

表 2 硅片三步退火后少数寿命的变化

Table 2 Changes of carrier lifetime of silicon wafers after three step annealing

样品	T / °C	寿命/ μ s			
		原始	1150	750	1000
Cz-1		2.2	0.2	5.5	17.9
mc-1		14.0	20.0	12.4	21.2
mc-2		14.5	24.4	10.6	26.0
mc-3		12.0	22.4	12.2	23.9

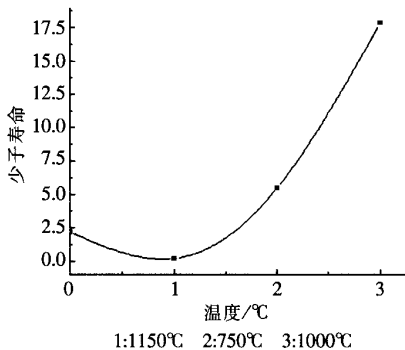


图 3 单晶硅样品三步退火后少数寿命的变化

Fig.3 Changes of carrier lifetime of silicon wafers after three step annealing

如图 4 所示,多晶硅 mc-1, mc-2, mc-3 样品经高-低-高热处理后少数寿命变化趋势呈上升-下降-再上升。这种现象可能由于多晶硅第一步退火后部分氧外扩散或者体内原生缺陷的分解导致分散的复合中心大大减少,提高了少数载流子寿命。第二步低温退火后,氧沉淀大量成核或内部缺陷的变化造成少数载流子的寿命下降。第三步高温退火后,可能形成氧沉淀及缺陷的络合物,可以作为电活性杂质的吸除中心,从而减少了分散的载流子复合中心,提高了硅片的少数寿命。

3 结论

样品经三步退火后,多晶硅比单晶硅氧碳含量

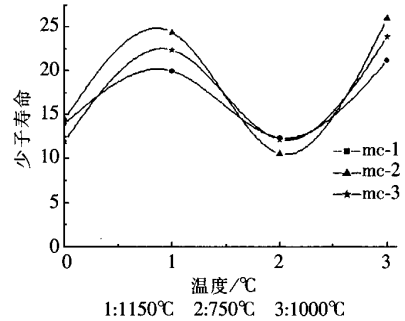


图 4 多晶硅样品三步退火后少数寿命的变化

Fig.4 Changes of carrier lifetime of silicon wafers after three step annealing

下降的幅度大,这表明多晶硅内部形成的氧沉淀多,其体内的高密度缺陷(如晶界、位错等)对氧沉淀的形成有促进作用。多晶硅与单晶硅少数寿命都大大提高,可能由于高温退火后晶体内部形成氧沉淀及缺陷的络合物可以作为电活性杂质的吸除中心,从而减少了分散的载流子复合中心,提高了硅片的少数寿命。变化趋势的不同与晶体内部结构有关。三步退火对太阳能电池用多晶硅特性的影响有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] Yang D, Li Dongsheng. Oxygen in czochralski silicon used for solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 72: 133.
- [2] 余思明. 半导体材料学[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1992,106—199.
- [3] 霍秀敏. 氧碳含量对太阳能电池光电转换效率影响的研究[D]. 河北工业大学,2004.
- [3] Huo Xiumin. Study on the effect of oxygen and carbon content on the solar cell conversion efficiency[D]. Hebei Industry University, 2004.
- [4] Yang D, Moeller H J. Effect of heat treatment on carbon in multicrystalline silicon[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 72: 542.
- [5] Rivand L, Anagnostopoulos C N, Erikson G R J. Iron contamination in silicon technology[J]. Electrochem Soc, 1988, 135—437.
- [6] 《电子工业生产技术手册》编委会. 电子工业生产技术手册(7)—半导体与集成电路卷[M]. 1993,1069.
- [7] 陈畅生,熊传明. 硅中氧的热沉淀(上)[J]. 稀有金属, 1984, 4: 63—71.

EFFECT OF THERMAL ANNEALING ON CHARACTERISTICS OF MULTICRYSTALLINE SILICON USED FOR SOLAR CELLS

Ren Bingyan¹, Gou Xianfang^{1,2}, Ma Lifan^{1,2}, Li Xudong², Xu Ying², Wang Wenjing²

(1. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

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

Abstract: Oxygen and carbon behavior and minority-carrier lifetimes in multicrystalline silicon (mc-Si) were investigated by means of FTIR and QSSPCD after three step annealing. For comparison, the annealing of czochralski (CZ) silicon was also carried out under the same conditions. The results revealed that oxygen and carbon concentration of mc-Si had a greater decrease than that of CZ-Si, which means the more oxygen precipitates in mc-Si were generated. High density defects of mc-Si such as grain boundaries, dislocations improve formation of oxygen precipitates. Bulk lifetime of mc-Si and CZ-Si greatly increased. The reason of lifetime increase is probably attributed to the fact that lots of oxygen precipitates and defect complex compound generated after three step annealing, which could be suction centers of defect. The reduced carrier decentralized recombination centers resulted in improvement of lifetime of wafer. Tendency difference of lifetime was correlated with interior structure of crystalline silicon.

Keywords: solar cell; multicrystalline silicon; oxygen precipitate; carrier lifetime; thermal annealing