

高温退火对物理提纯多晶硅位错密度及其电学性能的影响

徐华毕, 洪瑞江*, 沈辉

中山大学太阳能系统研究所, 光电技术与材料国家重点实验室, 广州 510006

* 联系人, E-mail: hongruij@mail.sysu.edu.cn

2010-03-29 收稿, 2010-06-12 接受

国家自然科学基金(50802118)和粤港关键领域重点攻关项目(2008A011800004)资助

摘要 对纯度约为 99.999% 的物理提纯多晶硅片进行不同高温退火工艺热处理, 经机械抛光和表面刻蚀后再用扫描电子显微镜(SEM)观察硅片内部位错密度变化情况, 并通过 WT2000 少子寿命测试仪和双电四探针测试仪测试其少子寿命和电阻率变化情况. 结果表明, 在 1100~1400℃ 之间退火 6 h 的情况下, 随着退火温度的升高, 物理提纯多晶硅片内部位错密度逐渐减小甚至消失, 然而硅片少子寿命和电阻率等电学性能不但没有随着位错密度的减小而提高, 反而呈现逐渐降低的趋势. 这一现象说明对于杂质含量高的低纯度物理提纯多晶硅片来说, 位错密度并不是影响材料对载流子复合性能高低的决定性因素, 高含量的杂质以及杂质在晶体内部造成的微缺陷(包括间隙态或替位态杂质以及纳米级杂质沉淀)才是决定其少子寿命等电学性能的主要因素.

关键词

物理提纯多晶硅
高温退火
位错密度
少子寿命

近年来物理提纯硅材料(亦称冶金硅)由于其生产工艺相对简单且成本较低而逐渐受到光伏产业界的普遍关注, 被视为将来最有可能取代传统改良西门子法生产的高纯硅太阳能电池原材料^[1-3]. 目前物理提纯硅材料生产成本已经降低到 20 美元/千克以下, 纯度达到 99.999%(简称 5N), 制备出的单晶太阳能电池效率已达到 13.3% 以上. 随着生产技术的进步和工艺的改善, 其成本将进一步降低并且纯度也将进一步提高. 由于富含大量的杂质(杂质原子总浓度约为 10^{18} cm^{-3} 左右), 物理提纯硅所制备出的电池效率还比较低. 因此, 如何在纯度和成本均低于高纯硅(>7N)的物理提纯硅材料上制备出效率尽可能高的太阳能电池已成为当前国内外研究的一个热点课题.

物理提纯硅由于富含高浓度的杂质而存在大量的结构缺陷(包括位错和杂质沉淀等), 尤其是物理提纯多晶硅除了晶粒内存在大量结构缺陷之外不同晶粒之间还存在高密度的晶界. 这些位错和晶界为各种杂质提供了沉积场所而成为强有力的载流子复合

中心, 从而降低了硅材料和太阳能电池的性能^[4-6]. 在这些不同形式的结构缺陷与各种杂质相互作用形成载流子复合中心的过程中, 晶体内部位错密度的大小是否对载流子复合起到决定性作用一直是众说纷纭的话题. Hartman 等人^[7]曾经报道高密度的位错即使是在“干净”(没有杂质沉积)的情况下也会对少子寿命起到很大的不利影响, 1170℃ 以上的高温退火可以大幅度降低多晶硅片内部的位错密度, 进而降低位错对载流子的复合能力提高硅片的少子寿命. Ohshita 等人^[8]也曾报道多晶硅晶界并不是造成硅片和电池性能降低的主要因素, 而在多晶硅片体内尤其是少子寿命较低区域呈现出的大量刻蚀坑(经 Secco 腐蚀液刻蚀后显示出的位错)作为载流子复合中心, 对材料少子寿命起了决定性作用. 针对硅片体内位错密度对少子寿命是否起决定性作用这一问题, 本文在纯度约为 5N 的物理提纯多晶硅片上进行 1100~1400℃ 高温退火热处理实验, 然后经过机械抛光, 再用扫描电子显微镜(SEM), WT2000 少子寿命仪和四

英文版见: Xu H B, Hong R J, Shen H. Effects of high temperature annealing on the dislocation density and electrical properties of upgraded metallurgical grade multicrystalline silicon. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4090-7

探针测试仪分别观察和测试不同退火温度下硅片体内位错密度、少子寿命和电阻率的变化情况。

1 材料和方法

(i) 实验材料和仪器. 本实验过程中所采用的物理提纯多晶硅片由上海普罗新能源有限公司提供, 纯度约为 5N. 硅片中除碳(C)和氧(O)含量约为 $10^{17}\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之外, 其余的硼(B)、磷(P)、铁(Fe)、铝(Al)和钙(Ca)等一些主要金属杂质质量百分比含量如表 1 所示(测试数据由硅片生产厂家提供).

实验中使用的主要仪器和设备有: 真空高温管式炉(GSL-1600X, 合肥科晶材料技术有限公司), SEM (EVO-LS, 德国), 少子寿命仪(WT2000, 匈牙利 SEMILAB 公司), 四探针测试仪(RTS-9, 广州四探针科技有限公司).

(ii) 实验方法. 为了便于对比不同温度下退火工艺对硅片位错密度和电学性能的影响, 硅片样品均选用紧邻在一起的姊妹片, 这样可以近似认为硅片在退火处理之前具有相同的物理结构、组成和性质, 包括位错密度、晶界结构、少子寿命、电阻率以及杂质含量和分布等. 选取物理提纯多晶硅相邻的姊妹片 4 片, 取其中 1 片作为对比样品(原片), 另外 3 片多晶分别在 1160, 1260 和 1360℃ 三个温度点下采用真空高温管式炉进行退火 6 h, 各退火工艺温度条件如图 1 所示. 高温退火过程中均采用氮气(N_2)保护, 退火后的样品和原片一起经过机械抛光清洗后再在 Sirtl 腐蚀液($\text{HF}:\text{5MCrO}_3$) 中刻蚀 30 s 以使用 SEM 观察硅片内部位错密度变化情况, 然后借助 WT2000 少子寿命仪测试少子寿命并用四探针测试仪测量其电阻率.

2 结果和分析

2.1 位错密度的变化

物理提纯多晶硅片分别在 1160, 1260, 1360℃, 在 N_2 保护的气氛下进行连续高温退火 6 h, 经过不同高温退火工艺处理的硅片和原片一起采用机械抛光后再用 Sirtl 腐蚀液刻蚀 30 s, 之后采用 SEM 观察其

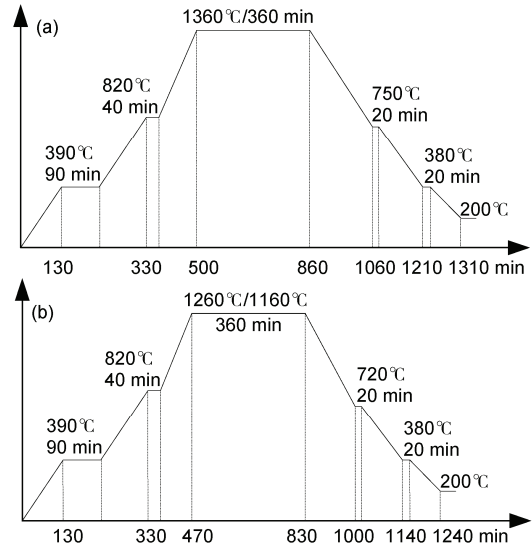


图 1 高温退火温度条件
(a) 1360℃; (b) 1160℃/1260℃

位错密度变化情况. 图 2 则是多晶硅样品经过不同温度退火后某一具有代表性晶界处平均位错密度的统计结果, 图 3 则是对应温度下其表面刻蚀坑在放大 2000 倍后所看到的 SEM 对比照片. 从图中可以看出: 3 个多晶硅姊妹片分别经过不同温度退火后与原片相比, 其刻蚀坑的密度均有不同程度的降低, 且随着退火温度的升高呈逐渐减小的趋势. 特别是当退火温度达到 1360℃ 时, 硅片上除了晶界仍然清晰可见

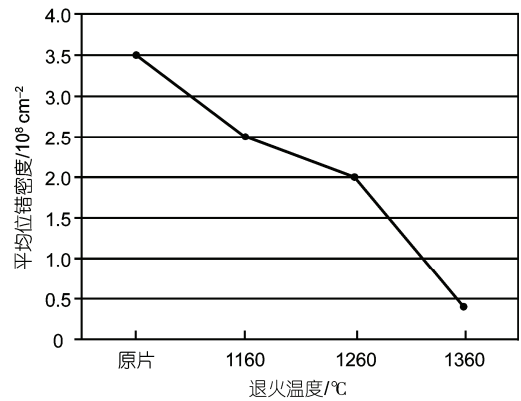


图 2 物理提纯多晶硅退火后平均位错密度变化情况

表 1 物理提纯多晶硅片主要杂质质量百分比含量

杂质含量(%)	B	P	Fe	Al	Ca	Cu	Ni	Cr	Pb
	0.00032	0.0005	0.0002	0.0003	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001

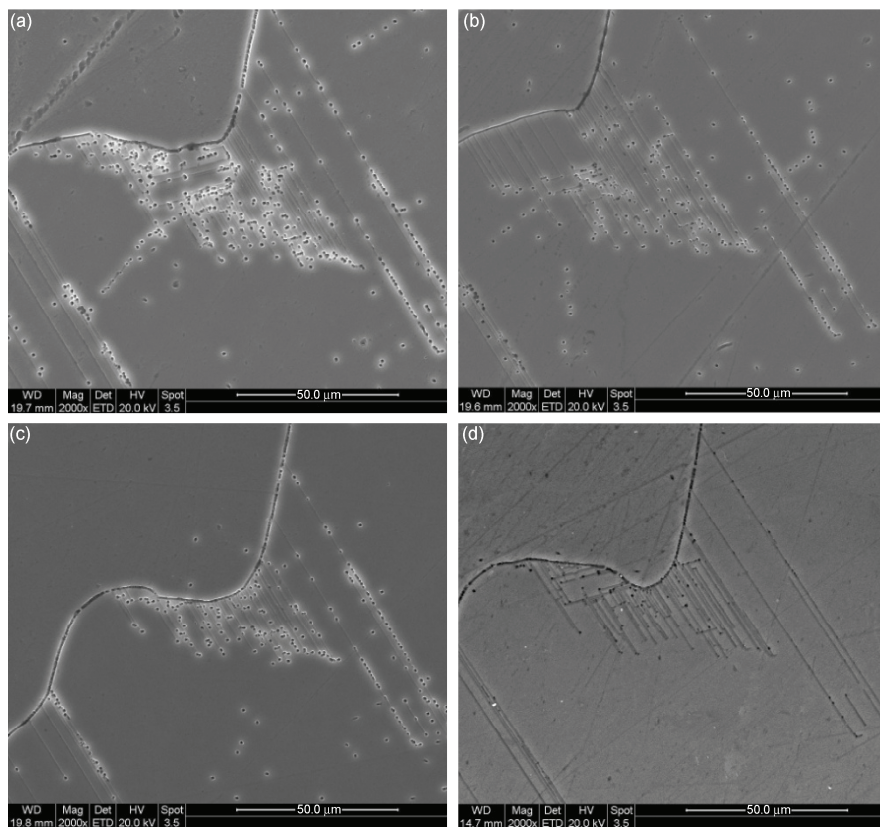


图3 物理提纯多晶硅片不同温度下退火后位错密度变化对比 SEM 照片(放大 2000 倍)
(a) 原片; (b) 1160°C; (c) 1260°C; (d) 1360°C

之外剩下的刻蚀坑寥寥无几而接近消失. 这表明物理提纯多晶硅片经过 1100~1400°C 高温退火处理, 其体内位错密度随退火温度的升高而逐渐减小甚至完全消失. 这种变化趋势与 Hartman 等人^[7]实验结果是完全一致的.

研究表明^[9,10], 在超过 1000°C 的条件下, 硅片内晶界和位错处沉积的大量金属杂质沉淀会逐渐溶解进而扩散到晶粒内部. 一般来说, 随着温度的升高, 杂质沉淀溶解的速度加快, 相应地也会促进杂质在硅片晶粒内部的扩散. 与此同时, 随着晶界和位错处杂质沉淀逐渐溶解和扩散, 晶界和位错均会沿着滑移面发生移动现象, 尤其是硅片晶粒内部位错在 600°C 左右就可以在滑移面上移动^[11], 当温度达到 1000°C 后, 晶粒内部位错就会不受滑移面限制地移动, 进而通过移动外扩到硅片表面或者通过位错之间的相互抵消而消失^[12]. 如此看来, 实验中物理提纯多晶硅片体内位错密度随退火温度升高逐渐减小甚至消失的现象, 是由于原来沉积在位错和晶界处

不同杂质及其沉淀在高温下溶解扩散和位错滑移共同作用的结果.

2.2 电学性能的变化

经过退火、抛光和刻蚀后的样品均采用 WT2000 少子寿命仪在裸片上测出少子寿命(如图 4 所示), 并采用四探针测试仪测出各样品的电阻率(如图 5 所示). 结果表明: 经过 1100°C 以上的高温退火热处理, 样品的少子寿命和电阻率相对于原片均有不同程度的降低. 从图示的曲线可以看出, 硅片样品的少子寿命和电阻率随着退火温度的升高均呈现逐渐降低的趋势.

需要说明的是: 在实验前后物理提纯多晶硅片中的杂质总体含量是没有发生改变的, 发生变化的是硅片样品在高温退火后位错密度、少子寿命和电阻率均有不同程度地下降, 同时硅片内杂质的化学结构和状态及其空间分布在高温下可能会发生相应的改变. Istratov 等人^[13-15]研究表明: 在同一硅片样品

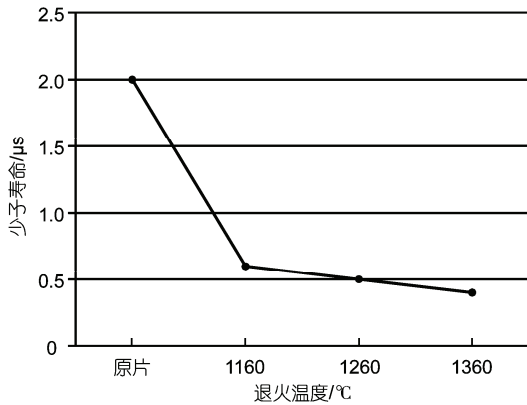


图4 物理提纯多晶硅退火后少子寿命变化情况

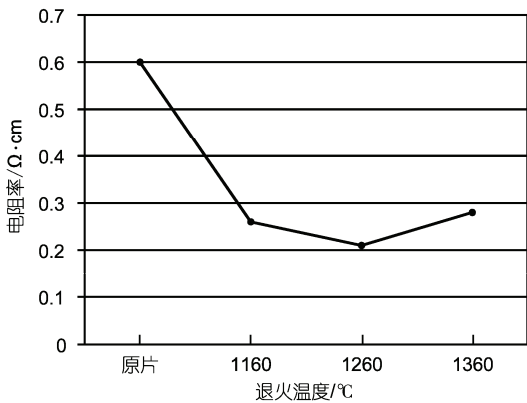


图5 物理提纯多晶硅退火后电阻率变化情况

上, 少子寿命高的“优区”和少子寿命低的“劣区”其杂质含量往往没有明显的区别, 当硅片中大量金属杂质沉积在晶界或者位错处形成沉淀时其复合性能较低, 而高浓度的金属杂质一旦处于间隙态或者替位态时其形成的载流子复合中心足以将少子扩散长度降低到 1 μm 以下. 硅片性能好或者电池效率的高低不仅与其材料总体杂质浓度有关, 而且还与杂质在硅片中所处的化学结构和状态以及空间分布情况有关, 例如, 铁和铜常在硅中以硅化物的形式在晶界或位错处沉积生成 $Fe_2Si^{[9]}$ 和 $Cu_3Si^{[16]}$. 此外, Buonassisi 等人^[10]也曾研究表明: 在高温退火后缓慢冷却的过程中, 硅片中过渡性金属杂质形成的大量纳米级颗粒沉淀会广泛且较均匀地分布于晶粒内的微缺陷处, 这种纳米级颗粒沉淀一般是多种金属混合在一起形成的硅化物、氧化物和碳化物等, 其对载流子的复合能力比那些非均匀地沉积或聚集在晶界和位错处的微米级大尺寸沉淀要大得多, 对硅材料的电

学性能起了重要的作用. 也就是说, 在硅片中大量的金属杂质既有与晶界和位错等结构缺陷结合在一起形成复合能力较低的微米级大尺寸沉淀或聚合物, 又有广泛分布于晶粒内以间隙态、替位态杂质和纳米级颗粒沉淀等形式存在形成具有较强复合能力的微缺陷. 因此, 为了提高硅片性能和电池效率, 可以选择合适的退火温度将硅片中某些对硅料性能有致命影响的杂质转换成复合能力更低的状态, 比如在 400~500°C 下退火可以促使晶体硅片中更多的间隙态铁杂质生成沉淀, 进而降低间隙态铁对载流子的复合能力提高硅片电学性能^[7].

对于高杂质含量的物理提纯多晶硅而言, 金属杂质的浓度远远超过其在硅晶体中的固溶度使得大部分金属杂质不均匀地沉积在晶界或者位错处而以沉淀或聚合物形式存在, 只有约占总含量 1%~10% 的小部分金属杂质分散在硅晶体中以间隙态或替位态形式存在. 这一小部分处于间隙态或替位态的金属杂质由于具有较强的复合性能往往决定了载流子的扩散长度, 只要金属杂质在硅料中的化学结构和状态及其分布发生微小的变化就会引起材料复合性能的改变, 而这种载流子复合性能的改变与硅料中总体金属杂质含量无关^[9]. 可以想象, 实验中物理提纯多晶硅片中高浓度杂质在晶界和位错处沉积的大尺寸微米级沉淀会在高温退火过程中逐渐溶解扩散到晶粒内部, 从而以间隙态或替位态杂质形式广泛分布于晶粒中成为载流子复合中心, 或者在晶粒内微缺陷处形成大量的纳米级颗粒沉淀也会构成强有力的载流子复合中心. 这些在高温退火下溶解扩散进而在晶粒内部造成大量均匀分布的微缺陷复合中心大大降低了硅片的少子寿命, 同时也使得原来比较“干净”的晶粒变得不再干净了, 晶粒晶格中由于大量杂质的引入尤其是金属杂质的存在使得样品少子寿命和电阻率在高温退火后均有所下降而且随着退火温度的升高呈逐渐降低的趋势.

实验结果表明, 物理提纯多晶硅片的少子寿命等电学性能不但没有随着其位错密度的减小而升高反而还会降低, 这与 Hartman 等人^[7]所报道的位错密度是决定硅料尤其是多晶硅少子复合性能的决定性因素是不完全一致的. 由此可见, 对高杂质含量的物理提纯硅来说, 特别是多晶硅, 影响其材料性能的因素不仅仅是硅片中晶界和位错密度的大小, 硅片中杂质尤其是金属杂质在硅片中的化学结构和状态及

其在硅片中的空间分布对材料的性能也是很重要的甚至起了决定性作用。而对于杂质含量较低($>7N$)的硅料来说,晶体内部晶界和位错密度往往是决定材料对载流子复合能力高低的主要因素,这种说法在 Ehret 等人^[18]对电磁浇铸(EMC)硅材料的研究中得到了印证。

3 结论

通过对高杂质含量低纯度的物理提纯多晶硅片进行 1000~1400℃ 高温退火实验可知:随着退火温度

的升高,硅片内部位错密度逐渐减小,与此同时,硅片少子寿命和电阻率也随之下降。这表明对于纯度约为 5N 杂质含量较高的物理提纯硅来说,特别是多晶硅,晶体内部位错密度并不是决定材料对载流子复合性能高低的主要因素,决定材料复合性能高低的是高浓度杂质尤其是金属杂质在晶粒中的化学结构和状态及其在晶粒中的空间分布情况。因此,在物理提纯硅片制备成太阳能电池的过程中,采用合适的温度进行退火处理,以期将某些有害杂质转化成复合性能更低的化学结构和状态是尤为必要的。

参考文献

- 1 Gribov B G, Zinov'ev K V. Preparation of high-purity silicon for solar cells. *Inorg Mater*, 2003, 39: 653—662
- 2 Müller A, Ghosh M, Sonnenschein R, et al. Silicon for photovoltaic applications. *Mater Sci Eng B*, 2006, 134: 257—262
- 3 Bathey B R, Cretealla M C. Review: Solar-grade silicon. *J Mater Sci*, 1982, 17: 3077—3096
- 4 Binetti S, Libal J, Acciarri M, et al. Study of defects and impurities in multicrystalline silicon grown from metallurgical silicon feedstock. *Mater Sci Eng B*, 2009, 159-160: 274—277
- 5 Taishi T, Hoshikawa T, Yamatani M, et al. Influence of crystalline defects in Czochralski-grown Si multicrystal on minority carrier lifetime. *J Cryst Growth*, 2007, 306: 452—457
- 6 Sopori B, Chen W, Tan T, et al. Overcoming the efficiency-limiting mechanisms in commercial Si solar cells. *NCPV Photovolt Program Rev*, 1999: 341—347
- 7 Hartman K, Bertoni M, Serdy J, et al. Dislocation density reduction in multicrystalline silicon solar cell material by high temperature annealing. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 122108
- 8 Ohshita Y, Nishikawa Y, Tachibana M, et al. Effects of defects and impurities on minority carrier lifetime in cast-grown polycrystalline silicon. *J Cryst Growth*, 2005, 275: e491—e494
- 9 Buonassisi T, Istratov A A, Peters S, et al. Impact of metal silicide precipitate dissolution during rapid thermal processing of multicrystalline silicon solar cells. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 121918
- 10 Buonassisi T, Heuer M, Istratov A A, et al. Transition metal co-precipitation mechanisms in silicon. *Acta Mater*, 2007, 55: 6119—6126
- 11 Gumbsch P, Riedle J, Hartmaier A, et al. Controlling factors for the Brittle-to-ductile transition in tungsten single crystals. *Science*, 1998, 282: 1293—1295
- 12 Takeuchi S, Argon A S. Review: Steady-state creep of single-phase crystalline matter at high temperature. *J Mater Sci*, 1976, 11: 1542—1566
- 13 Istratov A A, Buonassisi T, McDonald R J, et al. Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length. *J Appl Phys*, 2003, 94: 6552—6559
- 14 Buonassisi T, Istratov A A, Pickett M D, et al. Chemical nature and distributions of metal impurities in multicrystalline silicon materials. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2006, 14: 513—531
- 15 Buonassisi T, Istratov A A, Heuer M, et al. Synchrotron-based investigations of the nature and impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cells. *J Appl Phys*, 2005, 97: 074901
- 16 Buonassisi T, Marcus M A, Istratov A A, et al. Analysis of copper-rich precipitates in silicon chemical state, gettering, and impact on multicrystalline silicon solar cell material. *J Appl Phys*, 2005, 97: 063503
- 17 Pickett M D, Buonassisi T. Iron point defect reduction in multicrystalline silicon solar cells. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 122103
- 18 Ehret E, Marty O. Correlation between electrical activity and extended defect in EMC multicrystalline materials. *Mater Sci Eng B*, 1998, 56: 24—30