

多晶硅中的氧碳行为及其对太阳电池转换效率的影响^{*}

方 昕 沈文忠[†]

(上海交通大学物理系, 太阳能研究所, 人工结构及量子调控教育部重点实验室, 上海 200240)

(2010 年 10 月 12 日收到; 2011 年 1 月 12 日收到修改稿)

认识及控制多晶硅中杂质行为对于实现低成本、高效率多晶硅太阳电池有着重要的意义. 利用红外光谱技术研究了定向凝固多晶硅锭中不同部位材料热处理前后的氧浓度、碳浓度变化, 结合少子寿命、光电转换效率、内量子效率等电池性能, 探索不同含量的氧、碳杂质对电池性能影响的物理机制. 提出一种考虑碳影响的氧沉淀生长模型, 并模拟了热处理后氧沉淀的尺寸分布和数量. 研究发现, 碳除了使利用硅锭顶部材料制备得到的电池转换效率降低外, 还是决定氧沉淀作用的重要因素. 由于碳含量多造成中部材料氧沉淀的尺寸大、数量多, 引起缺陷, 增加复合, 而碳在底部材料中含量不大, 造成氧沉淀的尺寸小、数量少, 有吸杂作用, 可以提高电池转换效率. 进一步利用两步热处理方法证实了硅锭不同部位材料中这种复杂的氧、碳行为, 并指出两步热处理方法仅适用于提高多晶硅锭底部材料制备得到的电池转换效率.

关键词: 氧, 碳, 太阳电池, 转换效率

PACS: 88.40. hj, 88.40. jj, 32.30. Bv, 61.72. sd

1. 引言

多晶硅作为一种低成本材料占据了目前 50% 以上的商业化晶体硅太阳电池市场. 多晶硅太阳电池光电转换效率可达 14%—17%, 低于直拉单晶硅太阳电池 1%—2%. 而多晶硅中大量的位错、晶界等缺陷以及氧、碳等杂质是导致其电池转换效率低于单晶硅的主要原因. 目前, 定向凝固法依仗其高产和低价的优势已成为太阳电池级多晶硅材料的主要生产方式. 因此, 研究定向凝固多晶硅中的杂质行为对于多晶硅太阳电池实现低成本、高效率具有重要的意义.

氧、碳作为多晶硅锭中的主要杂质, 已成为近年来的研究热点之一. 间隙氧是非电活性的, 但它在硅锭凝固以及电池制作过程中所产生的各种电活性氧化物(沉淀、施主等)却可以降低电池的少子寿命^[1]. 同时, 适量的氧沉淀又可以起到吸除金属杂质的作用, 进而提高电池转换效率^[2,3]. 因此, 氧

对太阳电池转换效率的影响是比较复杂的. 替位碳也是非电活性的, 但是高浓度碳所造成的碳化硅沉淀会损害电池的电学性能^[4-7]. 同时, 在一定条件下碳还会成为氧沉淀的成核中心, 促进氧的沉淀^[8,9].

电池的转换效率与氧沉淀量及碳沉淀量有关, 而不同浓度的氧、碳在不同退火温度及时间下相互间会产生不同的影响, 有着复杂的行为. 当退火温度小于一定值时, 碳所造成的晶格收缩可以吸引氧原子沉淀, 形成氧的成核中心, 氧的沉淀量依赖于碳含量的多少. 当退火温度大于一定值时, 碳对氧沉淀不起作用^[8].

在定向凝固多晶硅锭中, 不同部位的氧含量及碳含量不同, 氧含量的分布从底部向顶部依次降低, 碳含量则相反^[5,10-14]. 高浓度的氧杂质会降低硅片的少子寿命^[5,10], 使得硅锭底部硅片的少子寿命低于中部硅片的少子寿命^[12,13]. 然而, 最近发现有着高氧含量的硅锭底部硅片制备得到的太阳电池的转换效率较其他部位制备得到的太阳电池的转换效率高^[12]. 这说明在电池制作过程中, 多晶硅

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB933702)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wzshen@sjtu.edu.cn

经历的热处理很可能改变了其内部的氧沉淀量,进而影响了最终的电池转换效率.同时,碳在电池制作的热处理过程中亦会发生变化,除了自身会产生沉淀,影响电池性能外,碳浓度的不同也会对氧沉淀起到不同的作用^[8].碳的作用有可能使得硅锭底部有着高浓度氧的多晶硅片制备得到的电池反而取得了较高的转换效率.

本文利用红外光谱技术测量了多晶硅锭顶部、中部、底部硅片的氧含量和碳含量以及它们在扩散条件下热处理后的变化情况,比对硅锭不同部位硅片的少数寿命 τ 、光电转换效率 η 、外量子效率(EQE)和内量子效率(IQE)等电池性能参数,利用改进的Becker-Döring(BD)方程^[15,16]对以扩散条件实施热处理后的氧沉淀分布进行模拟计算,并考虑碳在氧沉淀过程中起到的成核中心作用,详细探讨造成硅锭不同部位硅片制备得到的电池转换效率不同的原因.研究表明,在电池制作过程中多晶硅经历的热处理改变了其内部的氧沉淀量和碳沉淀量.硅锭顶部较多的碳沉淀成为电池转换效率较低的主要原因,硅锭中部和底部的碳杂质相对较少,但其对氧沉淀的促进作用导致硅锭底部的氧沉淀少于硅锭中部的氧沉淀,使得硅锭底部少量氧沉淀起到吸杂作用,有利于电池性能的提高,而硅锭中部氧沉淀形成的复合中心使得电池转换效率降低.

在制作电池前,分别对多晶硅锭中不同部位的硅片进行不同温度的两步热处理,以改变其内部氧沉淀量和碳沉淀量,验证不同部位的氧、碳对电池性能的影响.我们的研究表明,以往不分部位使用统一的工艺来制作多晶硅太阳能电池的方法应该改变.在处理硅锭底部硅片时,通过两步热处理而适当增加氧沉淀可以提高电池转换效率,但在处理硅锭顶部和中部的硅片时,这一方法所增加的碳沉淀和氧沉淀却对电池转换效率不利.所以,对多晶硅锭不同部位的材料采用不同的处理方法对于提高电池转换效率会更有效.

2. 实验

实验采用厚度为200 μm 的p型定向凝固多晶硅片,硅片取自同一个硅锭,以紧邻的两片为一组,视为具有相同的氧、碳浓度,在硅锭的顶部、中部、底部各取三组.每组各取一片,分别命名为样品T-a, T-b, T-c, 样品M-a, M-b, M-c, 样品B-a, B-b, B-c.然

后切成156 mm $\times$ 78 mm,经过制绒、清洗、磷扩散、刻蚀、镀氮化硅膜、印刷、烧结等步骤,制成太阳能电池.每组中的另一片命名为样品T-a', T-b', T-c', 样品M-a', M-b', M-c', 样品B-a', B-b', B-c'.然后切成1 cm $\times$ 1 cm,双面抛光,采用与磷扩散条件相同的860 $^{\circ}\text{C}$ 退火1 h,用Nicolet Nexus 870型傅里叶变换红外光谱仪在室温下测量退火前后的氧浓度和碳浓度(红外吸收光谱分辨率为2 cm^{-1}),以研究硅片制成电池前后氧浓度的变化 ΔC_{O} 及碳浓度的变化 ΔC_{C} .样品在制成电池前后均使用Semilab公司生产的WT-2000型微波反射光电导衰减仪(μ -PCD)测量少数寿命 τ (测量使用的原始硅片未经钝化处理).为了更深入地研究电池的性能变化,进一步利用陕西众森电能科技有限公司生产的XJCM-9型单片电池测试仪对电池进行转换效率的测量,利用Optronic Laboratories公司生产的OL750型自动分光辐射测量系统对电池的EQE进行测量,利用Varian公司生产的Cary 5000 UV-VIS型分光光度计对电池的表面反射率 R 进行测量,并使用WT-2000型 μ -PCD的光束诱导电流配件进行二维IQE的表征.

在两步热处理实验中,我们从相同的硅锭上,自顶部、中部、底部再各取紧邻的4片,分别命名为样品T-4-1, T-4-2, T-4-3, T-4-4, 样品M-4-1, M-4-2, M-4-3, M-4-4, 样品B-4-1, B-4-2, B-4-3, B-4-4.将样品T-4-1, T-4-2, T-4-3, 样品M-4-1, M-4-2, M-4-3, 样品B-4-1, B-4-2, B-4-3也切成156 mm $\times$ 78 mm,先在1200 $^{\circ}\text{C}$ 下预退火1 h,再对样品T-4-2, M-4-2, B-4-2及样品T-4-3, M-4-3, B-4-3分别在650和950 $^{\circ}\text{C}$ 下退火4 h,用HF去除表面氧化层后制成电池.对电池进行同样的转换效率、EQE以及表面反射率的测量.另外将样品T-4-4, M-4-4, B-4-4切成1 cm $\times$ 1 cm的小片,先在1200 $^{\circ}\text{C}$ 下预退火1 h,以熔解铸锭过程中产生的少量氧沉淀及碳沉淀,再分别在650, 860, 950, 1050和1150 $^{\circ}\text{C}$ 下进行4 h的第二步退火处理,用HF去除表面氧化层.利用上述的红外光谱技术测量退火后的氧浓度和碳浓度.

3. 氧浓度、碳浓度与少数寿命及电池转换效率的关系

铸锭过程中进入硅中的氧、碳杂质会影响原始硅片的少数寿命,硅锭不同部位的氧浓度和碳浓度

不同会使原始硅片的品质有所差异. 为了探究它们的关系, 我们首先利用红外光谱技术对不同部位硅片的氧浓度和碳浓度进行测量, 并用 μ -PCD 测出初始的少子寿命 τ_0 进行比对. 图 1 为硅片顶部、中部及底部各三个样品的平均红外吸收谱, 本征硅 (Si)、间隙氧 (O_i) 和替位碳 (C_s) 的光学特征吸收峰分别位于 612, 1107 和 605 cm^{-1} 处. 由于特征吸收谱的峰高表征元素的浓度, 从图 1 可以清楚看出氧浓度及碳浓度在硅锭顶部至底部的分布趋势: 在定向凝固多晶硅锭中, 氧浓度的分布是由底部向顶部递减; 相反, 碳浓度的分布由底部向顶部递增. 图 2 为样品 T-c', M-c', B-c' 在切片前的少子寿命分布. 图 2(a) 中样品 T-c' 的少子寿命最小值为 0.82 μs , 最大值为 1.923 μs , 平均值为 1.4067 μs ; 图 2(b) 中样品 M-c' 的少子寿命最小值为 1.265 μs , 最大值为 1.832 μs , 平均值为 1.5480 μs ; 图 2(c) 中样品 B-c' 的少子寿命最小值为 1.053 μs , 最大值为 1.611 μs , 平均值为 1.4150 μs . 由此可知, 硅锭顶部样品中较高浓度的碳杂质和底部样品中较高浓度的氧杂质使得这两部分硅片的少子寿命均低于杂质浓度较少的中部硅片, 高浓度杂质降低了这两部分的硅片质量.

氧浓度及碳浓度影响原始硅片的少子寿命, 同样也会影响其制备得到的电池性能. 我们研究了不同部位的氧浓度和碳浓度与电池性能的关系. 利用吸收谱的峰高可以定量地计算出元素浓度

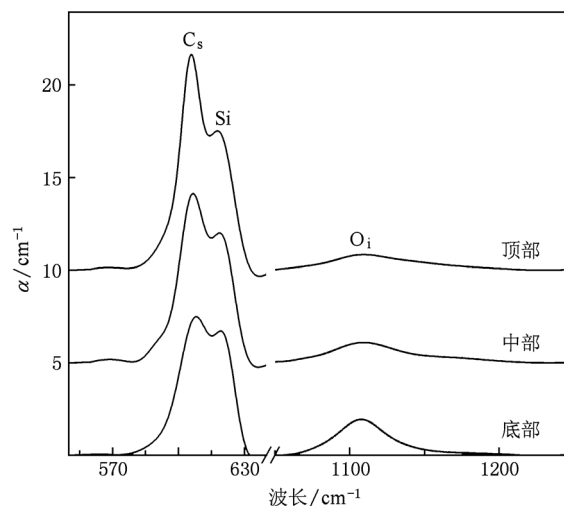


图 1 硅锭顶部样品 (T-a', T-b', T-c')、中部样品 (M-a', M-b', M-c') 及底部样品 (B-a', B-b', B-c') 的红外吸收光谱 (三个样品平均值)

$$N = k\alpha_p,$$

其中 k 为校正因子, 计算氧浓度和碳浓度时所使用的 k 值分别为^[17] 3.14×10^{17} 和 0.82×10^{17} ; α_p 为元素对应吸收峰的峰值, 吸收系数 α 可表示为 $\alpha = \frac{23.03}{d} \lg \frac{T_b}{T_{\text{tran}}}$ (其中 d 为样品厚度, 单位为 mm, T_b 为透射谱基准线的值, T_{tran} 为测量得到的透射谱线值). 图 3(a) 为原始硅片热处理前的初始氧浓度 C_0 .

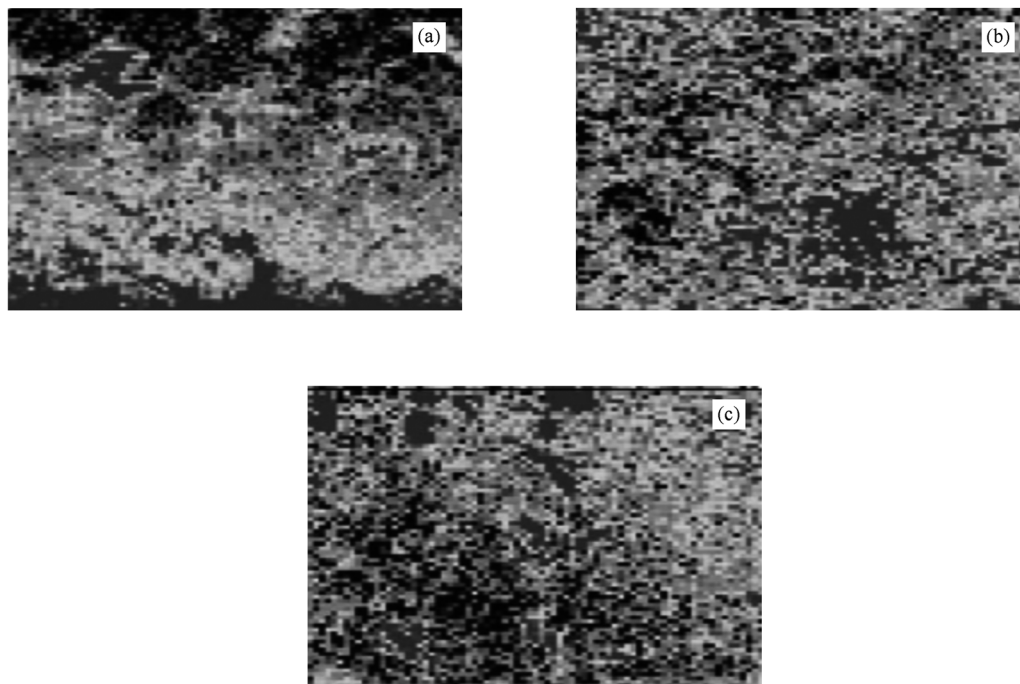


图 2 硅锭顶部、中部及底部样品的少子寿命分布 (a) 样品 T-c', (b) 样品 M-c', (c) 样品 B-c'

和碳浓度 C_c , 图 3(b) 为对应硅片制成的电池转换效率 η . 我们发现: 对于碳浓度较高的硅锭顶部(样品 T-a, T-b, T-c), 转换效率随碳浓度的增加而降低, 氧浓度对转换效率的影响不大. 而在硅锭中部和底部硅片中, 氧浓度开始影响电池的转换效率. 在硅锭中部(样品 M-a, M-b, M-c), 转换效率随氧浓度的增加而降低; 在硅锭底部(样品 B-a, B-b, B-c), 转换

效率却随氧浓度的增加而升高.

氧、碳对电池转换效率的影响来源于氧、碳杂质在电池制作过程中形成的沉淀^[1,10]. 我们进一步将进行了与电池制作过程中磷扩散工序相同的热处理后的硅片氧浓度变化量 ΔC_o 及碳浓度变化量 ΔC_c 视为氧、碳杂质的沉淀量. 图 3(c) 给出了不同样品的氧浓度变化量 ΔC_o 和碳浓度变化量 ΔC_c . 从

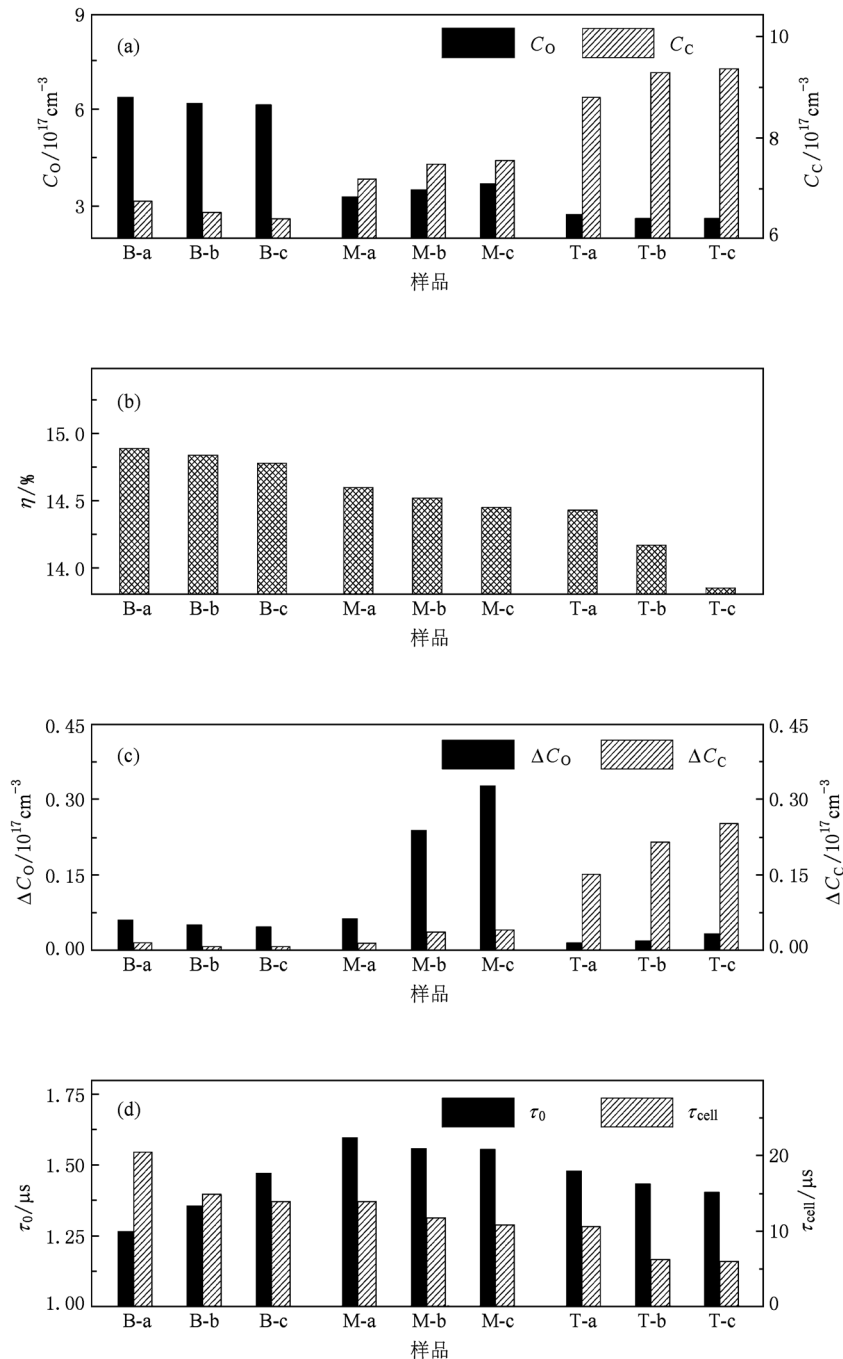


图3 硅锭顶部样品(T-a, T-b, T-c)、中部样品(M-a, M-b, M-c)和底部样品(B-a, B-b, B-c)的各项参数比较 (a)初始氧浓度 C_o 和碳浓度 C_c , (b)电池转换效率 η , (c)在 860 °C 下退火 1 h 后氧浓度的变化 ΔC_o 和碳浓度的变化 ΔC_c , (d)制成电池前后的少子寿命 τ_o 和 τ_{cell}

图 3(c) 可以看到, 虽然硅锭底部硅片的氧含量较中部高, 但是氧沉淀却远不及硅锭中部, 这是由于碳在氧沉淀中起到了成核中心的作用^[6,18]. 由于硅锭中部硅片的碳含量大于硅锭底部, 使得以碳作为成核中心的氧沉淀增多, 并且氧沉淀的尺寸也较大, 这将在下面的模拟计算中进行详细讨论. 硅锭中部大量的大尺寸氧沉淀在硅片中产生形变应力, 在制作电池的热处理过程中, 结合外加应力作用, 使原生缺陷发展为二次缺陷, 影响了电池转换效率, 故电池转换效率随氧沉淀的增多而下降. 相反, 由于硅锭底部硅片的氧沉淀量较少, 而较少的氧沉淀可以起到吸除金属杂质的作用^[2,3], 对电池转换效率有益, 故电池转换效率随氧沉淀的增多而提高. 在硅锭顶部, 氧沉淀较少, 较多的碳沉淀起到了影响电池电学性能的主要作用, 故电池转换效率随碳沉淀的增多而迅速下降.

同时, 我们在图 3(d) 中给出了电池制作前后样品的少数寿命 τ_0 和 τ_{cell} . 从图 3(d) 可以清楚地看到, 原始硅片的少数寿命以硅锭中部样品为最高, 原因是硅锭顶部硅片中高浓度碳及硅锭底部硅片中高浓度氧降低了硅片的少数寿命, 因为硅锭顶部和底部硅片的少数寿命分别随着碳浓度和氧浓度的增加而下降. 而制成电池后发现, 硅锭底部硅片制备得到电池的少数寿命反而高于硅锭中部, 且少数寿命随氧浓度的增加而增加, 表明在制作电池过程中硅锭底部硅片中形成的少量氧沉淀确实吸除了部分杂质, 提高了电池的少数寿命.

对于氧沉淀和碳沉淀在电池内部的作用, 还可以通过电池的 IQE 来反映. 氧、碳杂质集中在材料的体内, 可以用被吸收的波长范围为 455—920 nm 的光子表征电池中的少数体复合. IQE 不受电池表面反射的影响, 相比 EQE 更能正确地说明电池内部的杂质对电池性能的影响. 利用测量得到的 EQE 及表面反射率 R , 通过 EQE 与 IQE 的比值等于 $1 - R$ 的关系可以计算出电池的 IQE. 图 4 所示为样品 T-a, T-b, T-c, 样品 M-a, M-b, M-c, 样品 B-a, B-b, B-c 的 IQE. 对比图 3(c) 可以看到: 硅锭顶部样品电池的 IQE 随碳沉淀的增多而下降; 硅锭中部样品电池的 IQE 随氧沉淀的增多而下降; 硅锭底部样品电池则相反, 氧沉淀多的样品 B-a 的 IQE 最高, IQE 随氧沉淀的增多而上升. 同时, 我们注意到硅锭中部和底部样品电池的 IQE 在长波区域差别更为明显, 而该波段表征的是靠近背场区域的体复

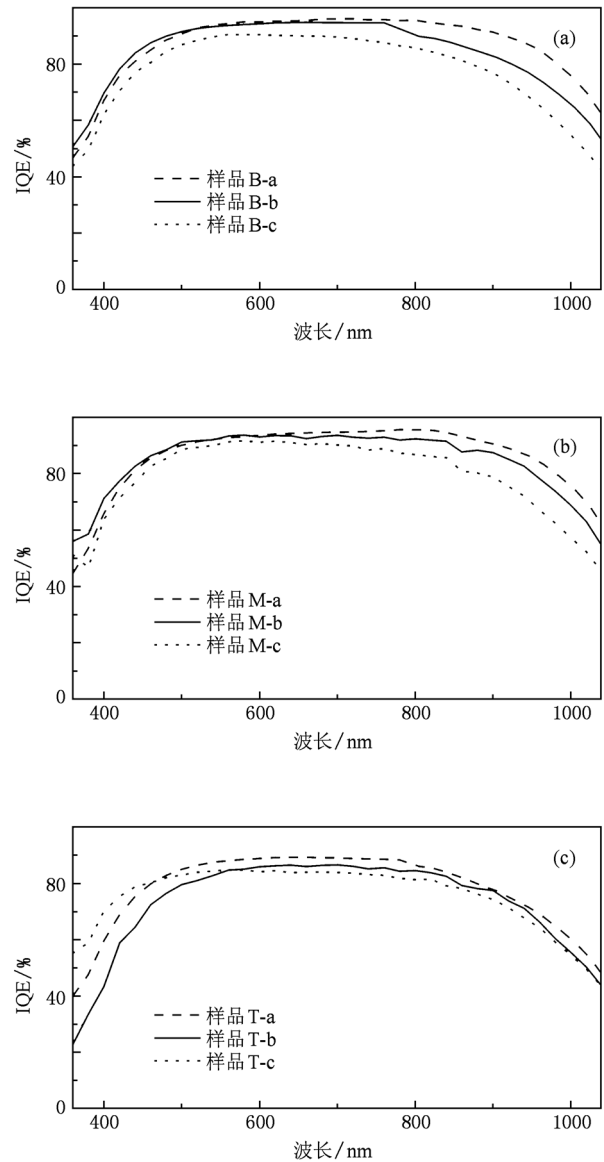


图 4 硅锭底部样品 (B-a, B-b, B-c)、中部样品 (M-a, M-b, M-c) 和顶部样品 (T-a, T-b, T-c) 的 IQE (a) 样品 B-a, B-b, B-c; (b) 样品 M-a, M-b, M-c; (c) 样品 T-a, T-b, T-c

合. 这是因为在高温扩散过程中硅片内部会产生大量空位, 在之后的自然冷却过程中被“冻结”在晶体内部, 而扩散过程中磷从硅片表面进入, 使得未被磷占据的近背场区域的空位远多于扩散区域, 过饱和的空位 V 可以与氧形成 O_2-V 对, 加快氧沉淀的生成^[19], 导致样品体内的间隙氧更多地沉淀于空位较多的近背场处, 影响了长波区域的 IQE. 图 5 为底部三个样品 (样品 B-a, B-b, B-c) 电池在激发光波长为 878 nm 下的二维 IQE 分布. 如上所述, 氧沉淀就是聚集在该波长表征区域的周围,

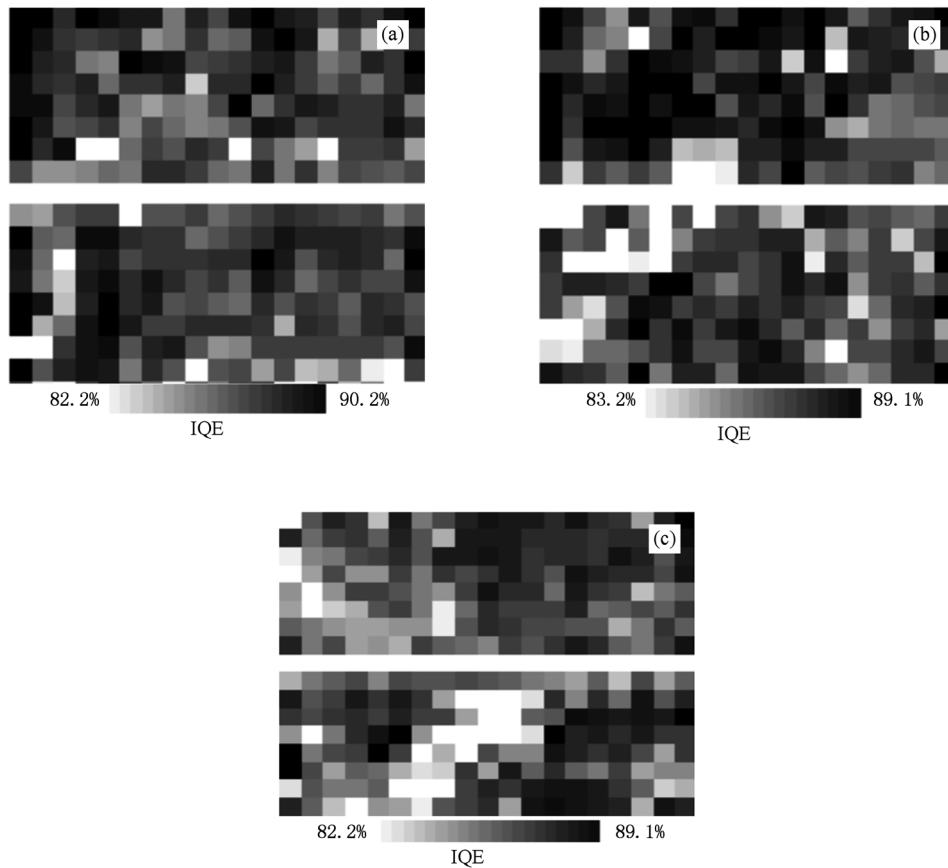


图5 激发光波长为 878 nm 时硅锭底部样品的二维 IQE 分布 (a) 样品 B-a, (b) 样品 B-b, (c) 样品 B-c

氧沉淀的增多提高了硅锭底部样品电池的 IQE. IQE 实验测量结果再次证明氧沉淀在硅锭底部与在硅锭中部的作用不同. 硅锭底部的氧沉淀有吸杂作用, 减少了少子复合, IQE 有所提高; 而硅锭中部的氧沉淀过多, 形成缺陷, 增加了少子复合.

4. 氧沉淀尺寸分布的模拟计算

以上实验结果表明, 硅中氧沉淀的行为对硅电池的性能有很大的影响, 利用理论模型来模拟计算氧沉淀的成核、长大、熔解过程对研究电池中氧沉淀的作用很有帮助. 成核的经典理论是建立在标准的 BD 方程或改良的 BD 方程上的. 标准的 BD 方程无法使系统中总的氧原子数守恒, 而改良的 BD 方程可以解决这一问题^[15], 因此本文采用改良的 BD 成核方程.

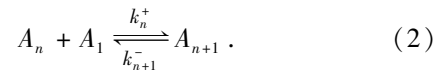
从热力学的角度分析, 氧沉淀的成核可以看作是一个个 SiO 单分子聚集形成球形聚合物的过程. 一个拥有 n 个单分子的聚合物的自由能为^[20,21]

$$W_n = n\Delta G' + (36\pi)^{1/3} v_1^{2/3} n^{2/3} \sigma, \quad (1)$$

其中 $\Delta G'$ 是一个体积为 v_1 的单分子的吉布斯自由能, v_1 可以由每摩尔分子物质所具有体积 v 得到, n 是聚合物中的单分子数, σ 是单位面积的界面能.

$$\Delta G' = -k_B T \ln(C_{0,t}/C^{\text{eq}}),$$

其中 C^{eq} 是一定温度 T 的热力学平衡态下间隙氧的浓度, $C_{0,t}$ 是 t 时刻间隙氧的浓度, 它随着氧的聚集成核而慢慢减少. 用 A_n 表示具有 n 个氧原子的聚合物, A_1 表示单个氧单体, 那么 A_{n+1} 的形成过程可以看作 A_n 与 A_1 的结合^[20],



这里 k_n^+ 表示有 n 个氧原子的聚合物中加入一个氧原子的速率, k_{n+1}^- 表示有 $n+1$ 个氧原子的聚合物中失去一个氧原子的速率.

我们定义 t 时刻 n 个氧原子组成的聚合物个数为 $N_n(t)$, 则 $N_1(t) = C_{0,t}$. 随时间演化的聚合物尺寸分布可以由一组常微分方程给出^[15], 即

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_1^+ N_1 + k_2^- N_2 - \sum_{n=2}^m (k_n^+ - k_n^-) N_n, \quad (3a)$$

$$\frac{dN_n}{dt} = k_{n-1}^+ N_{n-1} - (k_n^+ + k_n^-) N_n + k_{n+1}^- N_{n+1}, \quad (3b)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = k_{m-1}^+ N_{m-1} - (k_m^+ + k_m^-) N_m. \quad (3c)$$

这里的 m 为组成一个聚合物所需的氧原子数的最大值, m 值的选取是使 N_m 达到足够小的值; 得到与失去一个氧原子的速率表示为

$$k_n^+(t) = (4\pi)^{2/3} (3v_1 n)^{1/3} Dc(t) \times \exp\left(-\frac{\delta W_n}{2k_B T}\right), \quad (4a)$$

$$k_{n+1}^-(t) = (4\pi)^{2/3} (3v_1 n)^{1/3} Dc(t) \times \exp\left(+\frac{\delta W_n}{2k_B T}\right), \quad (4b)$$

其中 $\delta W_n = W_{n+1} - W_n$, D 为硅中间隙氧的扩散系数.

根据经典成核理论, 聚合物中的氧原子数大于临界原子数 n_c 的沉淀才能长大, 而小于临界原子数 n_c 则会收缩溶解. 这里的临界原子数 n_c 由下式计算得到:

$$n_c(T) = \frac{32\pi\sigma^3 v_1^2}{3|\Delta G'|^3}. \quad (5)$$

实验结果表明, 硅中的碳杂质可以促进氧沉淀的生成. 这是因为碳在硅中有着类似空位的作用, 可以提供硅间隙子一个位置, 所以在氧沉淀的过程中成为了成核中心, 使得硅和氧的结合更加容易. 这里碳的成核速率 J_0 可以表示为^[22]

$$J_0 = 4\pi r_c^2 C_c (DC_{0,i}/\lambda) Z/n_c, \quad (6)$$

其中 r_c 为氧沉淀的临界半径, 由 $\frac{4}{3}\pi r_c^3 = v_1 n_c$ 给出; C_c 为作为成核中心的碳浓度; λ 为氧原子的跃迁距离, Z 为 Zeldovich 因子, 是一个拟合参数, 其作用是使计算所得的氧浓度变化量与实验结果相符^[21]. 考虑到碳在氧沉淀过程中的作用, 将表示包含 n 个氧原子的聚合物的沉淀速率公式(3b)修正为

$$\frac{dN_n}{dt} = k_{n-1}^+ N_{n-1} - (k_n^+ + k_n^-) N_n + k_{n+1}^- N_{n+1} + J_0 \delta(n - n_c). \quad (7)$$

将实验测得的原始硅片中的氧浓度及碳浓度作为初始条件, 用(3a), (3c) 和(7)式进行模拟计算, 可以得到在 860 °C 下热处理 1 h 后沉淀的尺寸分布. 模拟计算中所使用的参量取值如下^[15,20]: $v = 20.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\sigma = 0.48 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\lambda = 0.215 \text{ nm}$, $C^{\text{eq}} = 2.2 \times 10^{21} \exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-3}$, $D =$

$2.16 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 其中取 $E_1 = -1.03 \text{ eV}$, 取 $E_2 = -1.55 \text{ eV}$. t 时刻的沉淀浓度 $\chi(t)$ 可以由沉淀尺寸分布函数得到,

$$\chi(t) = \sum_{n=n_c}^m N_n(t). \quad (8)$$

同时, t 时刻的氧浓度的变化 ΔC_0 可表示为

$$\Delta C_0 = \sum_{n=n_c}^m n N_n(t). \quad (9)$$

图 6 为样品 M-a, M-b, M-c 和样品 B-a, B-b, B-c 在 860 °C 下退火 1 h 后的氧沉淀尺寸分布模拟计算结果. 因为氧沉淀过程与初始氧浓度有关, 故硅锭底部样品由于初始氧浓度较为接近, 所得的氧沉淀尺寸分布差别较小; 而硅锭中部样品间的初始氧浓度变化较底部明显, 使得氧沉淀尺寸分布差别较显著. 研究表明, 由于硅锭中部作为成核中心的碳含量较底部多, 尽管其氧含量较硅锭底部的氧含量少, 其中的氧沉淀尺寸远比硅锭底部的氧沉淀尺寸大, 大尺寸的氧沉淀会产生形变应力, 在制作电池的热处理过程中, 结合外加应力作用, 使原生缺陷

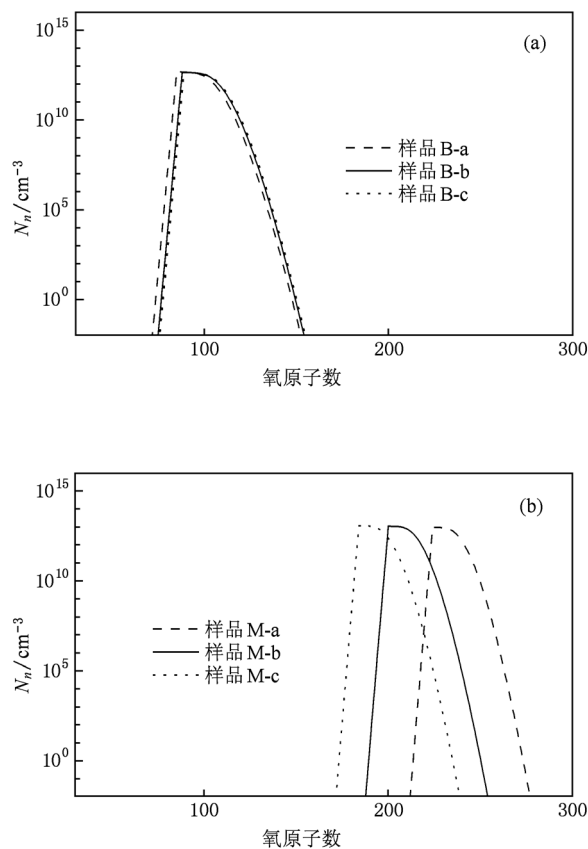


图 6 硅锭中部及底部样品在 860 °C 下退火 1 h 后氧沉淀尺寸分布的模拟结果 (a) 样品 B-a, B-b, B-c; (b) 样品 M-a, M-b, M-c

发展为二次缺陷,影响到电池的转换效率.而硅锭底部由于碳含量较少,使得其中的氧沉淀尺寸较小,能量较低的氧沉淀具有很强的吸除金属杂质的作用,进而提高了硅锭底部材料制备所得电池的性能.由此可知,氧沉淀的尺寸决定了氧沉淀对电池转换效率的作用.但是,将图6中的氧沉淀尺寸分布与图3(b)中对应的电池转换效率作比较后可以发现,大尺寸氧沉淀的尺寸大小并没有影响电池的转换效率.那么,很可能是氧沉淀浓度影响了电池的转换效率.

图7给出了模拟计算得到的各样品的氧沉淀浓度 χ 、氧浓度变化 ΔC_O 的模拟计算值与实验测量值的比较.从图7可以看出,模拟得出的氧浓度变化与实验测量值较为符合.将图7所示的硅锭中部、底部各样品的氧沉淀浓度 χ 与图3(b)中对应的电池转换效率作比较,发现沉淀浓度与电池转换效率有关.比较硅锭底部的样品,氧沉淀浓度最高的样品B-a的转换效率最高,氧沉淀浓度最低的样品B-c的转换效率最低.比较硅锭中部的样品,氧沉淀浓度最低的样品M-a的转换效率最高,氧沉淀浓度最

高的样品M-c的转换效率最低.由此可以认为,当氧沉淀大于一定尺寸后,氧沉淀将引发缺陷,降低电池转换效率,此时起主要作用的不再是氧沉淀的尺寸,而是氧沉淀的浓度.

5. 两步热处理对电池性能的影响

在单晶硅太阳电池研究中,制作电池前进行两步高温热处理会产生各类具有内吸杂能力的热缺陷,尤其是氧沉淀可以提高电池的转换效率^[23].从上述讨论中已经知道,多晶硅内的氧、碳杂质有着复杂的行为特性,多晶硅锭中不同部位硅片制备所得的电池性能变化应该远比单晶硅太阳电池的情形复杂.为了更好地理解氧沉淀及碳沉淀对多晶硅太阳电池性能的影响,这里我们尝试在制作电池前对多晶硅锭中各个部位的硅片进行不同温度的两步热处理,改变其内部的氧沉淀量及碳沉淀量,观察其对电池性能的影响.

研究两步热处理中氧、碳行为对电池性能的影响,在选择热处理的温度时,需首先研究硅锭不同部位的硅片在不同温度退火下的氧浓度和碳浓度的变化.在1200℃下经历1h的第一步预退火处理(以溶解铸锭过程中产生的少量氧、碳沉淀^[10])的基础上,再进行4h不同温度的第二步退火处理后多晶硅锭顶部、中部、底部样品(样品T-4-4, M-4-4, B-4-4)的氧浓度及碳浓度变化如图8所示.我们发现,在经历第二步退火处理后所有样品的氧浓度和碳浓度均有所下降.氧浓度和碳浓度的减少可以看作形成了沉淀.图8显示,样品T-4-4, M-4-4, B-4-4在650和950℃温度下进行退火处理,氧浓度和碳浓度都有所下降,且在950℃下退火时氧浓度和碳浓度会下降更多.故选取650和950℃两个温度点分别对硅片进行第二步退火处理,研究由于两步热处理而形成不同程度的氧沉淀和碳沉淀对之后制成的电池性能的影响.

以只经过一步预退火处理(1200℃, 1h)的硅片制备得到的太阳电池(样品T-4-1, M-4-1, B-4-1)的转换效率作为标准,观察在650℃(样品T-4-2, M-4-2, B-4-2)或950℃(样品T-4-3, M-4-3, B-4-3)下经历了4h第二步退火处理后的硅片制备得到的太阳电池转换效率的变化.我们发现,硅锭底部的样品B-4-2和样品B-4-3的转换效率分别有了2.0%和2.9%的提高,而硅锭中部的样品M-4-2和

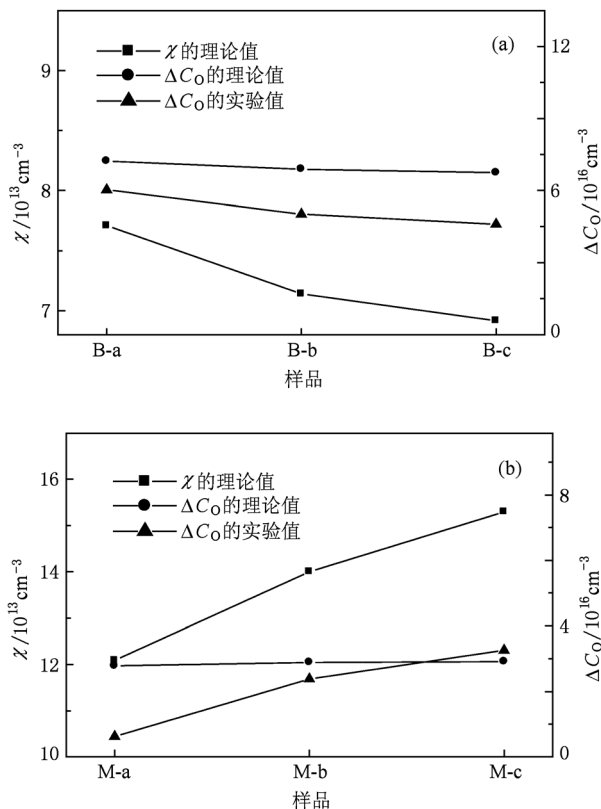


图7 硅锭中部及底部样品在860℃下退火1h后氧沉淀浓度 χ 、氧浓度变化 ΔC_O 的模拟计算值和实验测量值 (a)样品B-a, B-b, B-c; (b)样品M-a, M-b, M-c

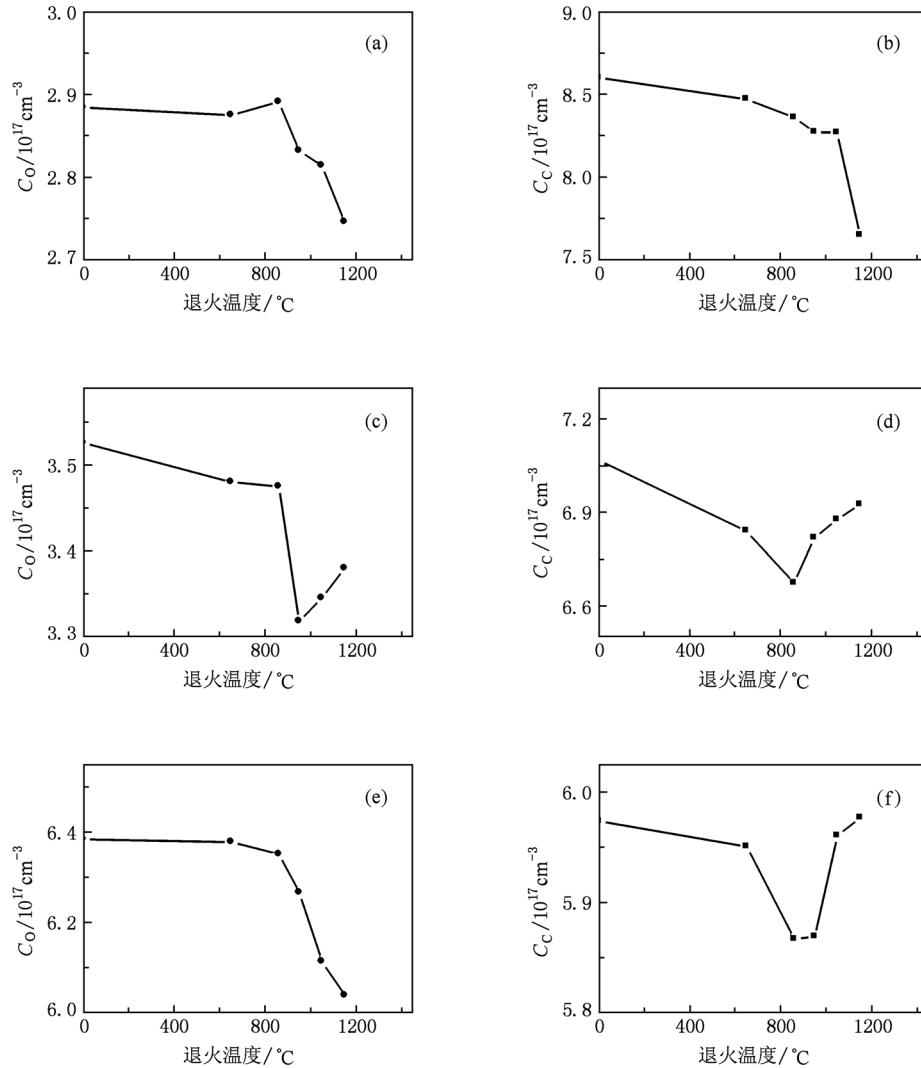


图8 样品中的氧浓度和碳浓度随第二步退火温度的变化 (a)样品 T-4-4 的氧浓度, (b) 样品 T-4-4 的碳浓度, (c)样品 M-4-4 的氧浓度, (d)样品 M-4-4 的碳浓度, (e)样品 B-4-4 的氧浓度, (f)样品 B-4-4 的碳浓度

样品 M-4-3 的转换效率则分别下降了 0.8% 和 2.3%。对比图 8 中的氧浓度和碳浓度的变化可以看到, 尽管硅锭中部的氧浓度低于硅锭底部, 但其中的碳浓度比硅锭底部高, 在碳的促进下氧浓度的变化量要远高于硅锭底部的样品。结合上述的模拟计算可知, 该部分大尺寸的氧沉淀是降低电池转换效率的重要因素, 所以氧沉淀更多的样品 M-4-3 的转换效率比样品 M-4-2 的转换效率下降更多。由此可知, 两步热处理对硅锭中部硅片制备得到的电池转换效率是有害的。对于硅锭底部样品, 作为成核中心的碳较少, 使得氧沉淀尺寸小、数量少, 不会影响电池的性能。氧沉淀较多的样品 B-4-3 的转换效率较样品 B-4-2 的转换效率提高较多, 说明硅锭底部

的氧沉淀对电池转换效率有提高作用。而位于硅锭顶部的样品 T-4-2 和样品 T-4-3, 由于受到碳沉淀的影响, 转换效率随着碳沉淀的增多而分别下降了 0.3% 和 0.6%。

从图 9 也可以看到, 经过第二步退火处理后, 硅锭底部材料制备得到的电池 IQE 有了明显的提高, 且由于样品 B-4-3 的氧沉淀多于样品 B-4-2 的氧沉淀, 其 IQE 也优于样品 B-4-2 的 IQE, 说明第二步退火处理由于氧沉淀的作用使得电池的体复合有所减少。而硅锭中部和顶部材料制备得到的电池 IQE 在第二步退火处理后均有所下降, 说明这里的氧沉淀和碳沉淀使得电池体内的复合增多。由此可以知道, 两步热处理对硅锭中不同部位的硅片所制成的

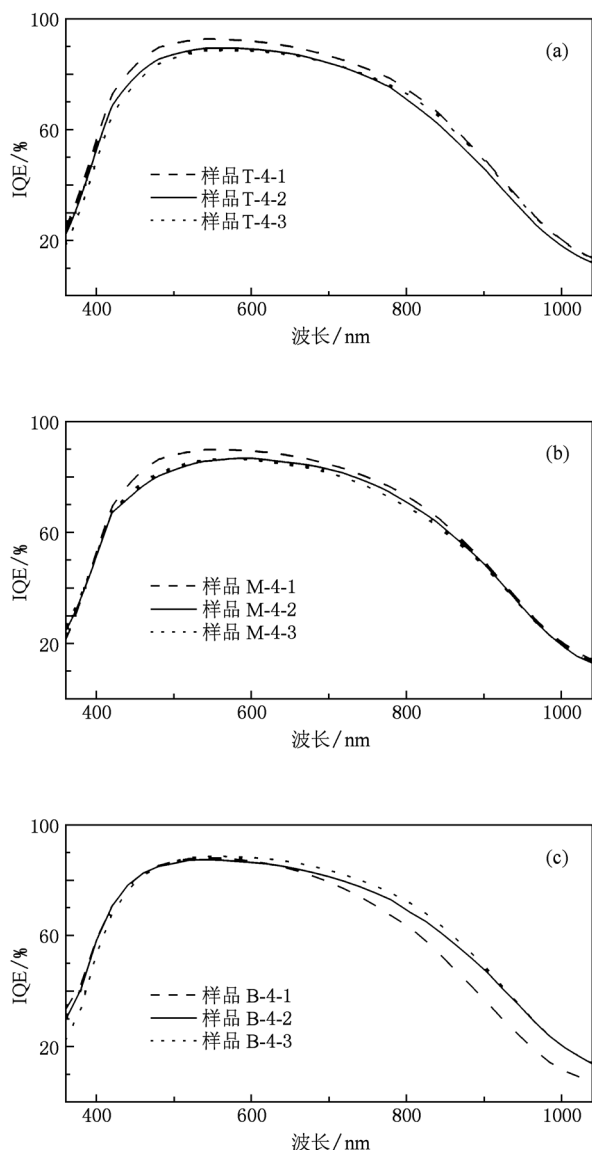


图9 硅锭顶部、中部、底部的硅片在1200℃下经过1 h一步预退火处理以及在经过第一步预退火处理(1200℃, 1 h)的基础上再在650或950℃下进行4 h第二步退火处理后所制成电池的IQE (a)顶部样品(T-4-1, T-4-2, T-4-3)所制备的电池, (b)中部样品(M-4-1, M-4-2, M-4-3)所制备的电池, (c)底部样品(B-4-1, B-4-2, B-4-3)所制备的电池

电池有不同的作用, 我们的实验结果清楚地揭示了两步热处理方法只适用于多晶硅锭中靠近底部的硅片, 其根源在于各部分不同浓度的碳的作用. 硅锭顶部的大量碳杂质形成的碳沉淀直接损害了电

池的性能; 硅锭中部较多的碳杂质促进了大尺寸的氧沉淀生成, 形成了复合中心; 只有在硅锭底部由于碳含量较少, 可以形成尺寸较小的具有吸除金属杂质作用的氧沉淀, 有利于电池转换效率的提高.

6. 结 论

本文利用红外光谱技术, 结合少子寿命、光电转换效率和IQE等电池性能, 详细研究多晶硅锭中不同部位氧浓度及碳浓度的差别以及热处理形成的氧沉淀和碳沉淀对电池转换效率造成的不同影响. 研究表明, 碳是导致这一现象的重要因素. 一方面, 大量碳沉淀直接使得多晶硅锭顶部材料制备得到的电池性能下降; 另一方面, 与初始氧浓度相比, 碳浓度更能影响到氧沉淀的尺寸和数量, 是造成多晶硅锭中部材料较多大尺寸氧沉淀和底部材料较少氧沉淀的主要原因. 正是硅中氧沉淀尺寸和数量的差别使得氧沉淀在硅锭中部硅片制备得到的电池中增加了复合中心, 而在底部硅片制备得到的电池中发挥了吸杂作用, 对两部分材料制备得到的电池转换效率产生了不同的影响. 基于碳对氧沉淀的影响, 我们利用改良BD方程模拟计算氧沉淀尺寸的分布, 结果证实了多晶硅锭中部和底部硅片中的氧沉淀尺寸及数量上的区别, 与实验结果相符合. 进一步在制作电池前进行两步热处理以增加氧沉淀和碳沉淀, 确认了硅锭不同部位的氧沉淀和碳沉淀在电池中的不同作用. 研究表明, 两步热处理方法只能使靠近硅锭底部的材料制成的电池转换效率有所提高. 结果表明, 由于多晶硅中复杂的氧、碳行为特性, 对硅锭中不同部位的硅片使用不同的工艺, 才能使提高多晶硅太阳能电池转换效率的方案更有效.

感谢江西赛维太阳能高科技公司和上海交大林洋太阳能光伏研发中心分别为本文工作提供多晶硅片和制作太阳电池, 同时感谢江苏林洋新能源有限公司和上海交大泰阳绿色能源有限公司为本文工作提供部分电池性能的测试条件.

[1] Gou X F, Xu Y, Li X D, Heng Y, Ma L F, Ren B Y 2006 *Rare Metals* **25** 173
[2] Wijaranakula W 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4450

[3] Lu J G, Rozgonyi G, Rand J, Jonczyk R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1178
[4] Bauer J, Breitenstein O, Rakotonina J P 2007 *Phys. Stat.*

- Sol. A* **204** 2190
- [5] Moller H J, Kaden T, Scholz S, Wurzner S 2009 *Appl. Phys. A* **96** 207
- [6] Ohshita Y, Nishikawa Y, Tachibana M, Tuong V K, Sasaki T, Kojima N, Tanaka S, Yamaguchi M 2005 *J. Cryst. Growth* **275** e491
- [7] Breitenstein O, Bauer J, Lotnyk A, Wagner J M 2009 *Superl. Microstr.* **45** 182
- [8] Yang D R, Moeller H J 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **72** 541
- [9] Moller H J, Funke C, Lawrenz A, Riedel S, Werner M 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **72** 403
- [10] Moller H J, Long L, Werner M, Yang D 1999 *Phys. Stat. Sol. A* **171** 175
- [11] Matsuo H, Hisamatsu S, Kangawa Y, Kakimoto K 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** H711
- [12] Kvande R, Arnberg L, Martin C 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 765
- [13] Kvande R, Mjos O, Ryningen B 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **413** 545
- [14] Reimann C, Trempa M, Jung T, Friedrich J, Muller G 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 878
- [15] Kubena J, Kubena A, Caha O, Mikulik P 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 496202
- [16] Niethammer B 2003 *J. Nonlin. Sci.* **13** 115
- [17] Kovalev I D, Kotereva T V, Gusev A V, Gavva V A, Ovehinnikov D K 2008 *J. Anal. Chem.* **63** 248
- [18] Shimura F 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 3251
- [19] Falster R, Voronkov V V, Quast F 2000 *Phys. Stat. Sol. B* **222** 219
- [20] Kelton K F, Falster R, Gambaro D, Olmo M, Cornara M, Wei P F 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 8097
- [21] Isomae S 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 4217
- [22] Efremov A A, Litovchenko V G, Romanova G P, Sarikov A V, Claeys C 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** F92
- [23] Ren B Y, Huo X M, Zuo Y, Fu H B, Li X D, Xu Y, Wang W J, Zhao Y W 2003 *China Solar Energy Society Annual Conference in 2003* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press) p77 (in Chinese) [任丙彦、霍秀敏、左 燕、傅洪波、励旭东、许颖、王文静、赵玉文 2003 2003 年中国太阳能学会学术年会论文集 (上海:上海交通大学出版社) 第 77 页]

Oxygen and carbon behaviors in multi-crystalline silicon and their effect on solar cell conversion efficiency^{*}

Fang Xin Shen Wen-Zhong[†]

(Key Laboratory for Artificial Structures and Quantum Control of Ministry of Education, Institute of Solar Energy, Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(Received 12 October 2010; revised manuscript received 12 January 2011)

Abstract

Understanding and controlling the impurity behavior are important for low-cost and high-efficiency of multi-crystalline silicon solar cells. We employ the infrared spectroscopy to study the change of oxygen and carbon concentrations after thermal treatment in different parts of multi-crystalline silicon ingots grown by directional solidification technology. In correlation with the solar cell performances such as the minority carrier lifetime, photoelectric conversion efficiency and internal quantum efficiency, we investigate the physical mechanism of the effects of various concentrations of oxygen and carbon on cell performance. We propose an oxygen precipitation growth model considering the influence of carbon to simulate the size distribution and concentration of oxygen precipitation after the thermal treatment. It is found that carbon not only deteriorates the efficiency of the cells made from the silicon from the top part of the ingot, but also plays an important role in the effect of oxygen precipitation: enhancing the size and the quantity of oxygen precipitation in the silicon from the middle part of the ingot, which induces the defect and increases the recombination; while resulting in the small size and low quantity of oxygen precipitation in the silicon from the bottom part due to the low carbon content, thereby improving the cell efficiency through gettering impurities. We further demonstrate the complex behaviors of oxygen and carbon by a two-step thermal treatment technique, from which we point out that the two-step thermal treatment is applicable only to the improvement of the efficiency of solar cells from the bottom part of multi-crystalline silicon ingots.

Keywords: oxygen, carbon, solar cell, conversion efficiency

PACS: 88.40. hj, 88.40. jj, 32.30. Bv, 61.72. sd

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB933702).

[†] Corresponding author. E-mail: wzshen@sjtu.edu.cn