

铸造多晶硅中铁的磷吸杂和氢钝化机理^{*}

陈金学 席珍强 吴冬冬 杨德仁

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:应用微波光电衰减仪的方法研究了在不同温度情况下引入铁沾污后再分别进行磷吸杂和等离子体增强化学气相沉积钝化处理对铸造多晶硅片电学性能的影响. 实验发现:在中、低温(低于 900 °C 以下)情况下被铁沾污后的多晶硅材料经磷吸杂处理后再结合氢钝化可以显著地改善材料的电学性能;而对于高温(1100 °C)情况下被铁沾污后的多晶硅材料经磷吸杂处理后其少子寿命降低,使接着进行的氢钝化也没有明显效果. 这表明磷吸杂和氢钝化可以有效地改善被铁沾污后的多晶硅的电学性能,但是改善的效果与铁在硅体内的不同存在形态有关. 磷吸杂和氢钝化中只对以间隙态或以其他复合体形态存在的铁有明显的吸杂作用,而对于以沉淀形态存在的铁却没有作用;氢钝化在金属杂质被吸杂移走之后才是最有效的.

关键词:铸造多晶硅; 铁; 磷吸杂; 氢钝化

PACC: 7300

中图分类号: O472⁺. 4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)08-1549-04

1 引言

多晶硅作为太阳能电池的重要原材料与单晶硅相比具有较高密度的晶界、位错、微缺陷等结构缺陷和大量的金属杂质,特别是过渡族金属如铁、铜、镍^[1]等. 这些金属的存在及其与材料结构缺陷的相互作用极大地降低了器件的电学性能,从而降低了太阳能电池的转换效率^[2].

铁元素在硅中主要是以间隙态、复合体或沉淀的形式存在,它们都会在硅的禁带中引入深能级中心,显著地降低材料的少数载流子寿命^[3,4]. 在过去的几十年中,对于多晶硅中铁及其复合体对材料电学性能的影响已做了较多的研究:Dlamini^[5]通过用表面光电压(SPV)和电子束诱生电流(EBIC)的方法观察到被铁沾污后硅片的少子扩散长度明显降低,经过磷吸杂后其少子扩散长度又有所回升;McHugo^[6]通过用基于同步加速器 X 射线荧光和电子束诱生电流(EBIC)的方法第一次用直接的证据证明了过渡组金属杂质形成的团簇显著降低了多晶硅太阳能电池的性能;Istratov 和 Buonassisi^[1]等人的研究结果表明,金属对太阳能电池效率的影响不仅

取决于金属的浓度,而且还可能取决于金属在晶粒内的分布,以及所形成团簇的化学成份. 磷吸杂及氢钝化处理作为常用的提高材料性能的手段已被广泛地应用在多晶硅电池的制造过程中,但是关于多晶硅中不同类型的铁的吸杂机理还不清楚,另外氢对铁沾污引起的深能级的钝化效果究竟如何有待考证.

本文通过在铸造多晶硅中引入不同形态、浓度的铁沾污,然后进行磷吸杂和等离子体增强化学气相沉积(PECVD)钝化处理,来研究其对多晶硅电学性能的影响.

2 实验

硅片选择德国 Bayer 公司生产的铸造多晶材料,每组样品取上下相邻且位置相同的硅片,厚度约为 250 μm ,电阻率约为 0.85 $\Omega\cdot\text{cm}$,原始氧浓度约为 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 左右,碳浓度约为 $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 左右. 硅片切割为 3.5cm \times 3.5cm 大小,然后用热浓碱溶液腐蚀去除表面 20 μm 左右的机械损伤层,接着用标准的 RCA 清洗液清洗去除硅片表面的沾污. 将清洗后的硅片样品在常规热处理炉中分别经

^{*}国家自然科学基金资助项目(批准号:90307010)

300, 600, 900 和 1100 恒温扩散以引入不同形态、不同数量的铁沾污,同时通一定流量的氮气进行保护,扩散完成后在空气中冷却至室温.

将扩散完毕的硅片用稀的 HF 酸溶液漂洗及 RCA 清洗液清洗干净,然后将样品分为两组:一组直接进行表面钝化处理(在 350 时用 PECVD 的方法在硅片两面各生长 70nm 厚的氮化硅薄膜);另一组进行磷吸杂处理.我们已经知道磷吸杂的最佳温度范围为 850 ~ 900 [7-9],在此我们选择 900 / 1h 进行吸杂处理,吸杂完成后在空气中冷却至室温.接着将磷吸杂后的硅片用稀的 HF 溶液浸泡,以去除表面磷硅玻璃织构,然后用去离子水清洗干净.为了对比磷吸杂和氮化硅钝化的效果,我们又把磷吸杂之后的部分样品用 PECVD 的方法在硅片两面各生长 70nm 氮化硅薄膜.实验完毕后,用微波光电导衰减(μ -PCD)仪测试硅片的少子寿命值.具体处理步骤如图 1 所示.

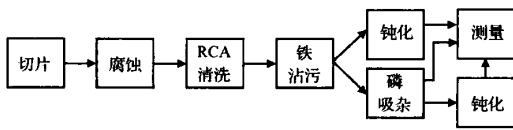


图 1 实验步骤

Fig. 1 Experiment processes

3 结果和讨论

微波光电导衰减法测试少子寿命具有无接触、相对简单、快捷准确等优点,是美国材料实验协会推荐的测试方法之一,图 2~5 是对四组不同样品的测试结果.

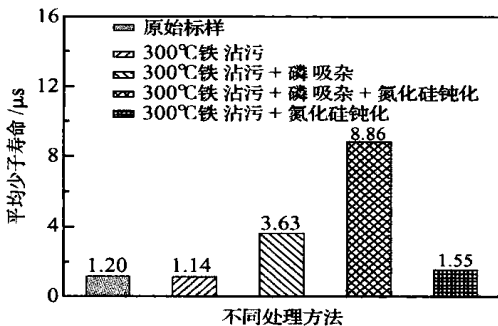


图 2 300 时引入铁沾污经不同方法处理后的少子寿命值

Fig. 2 Minority carrier lifetime through different treatments when iron contamination was induced at 300

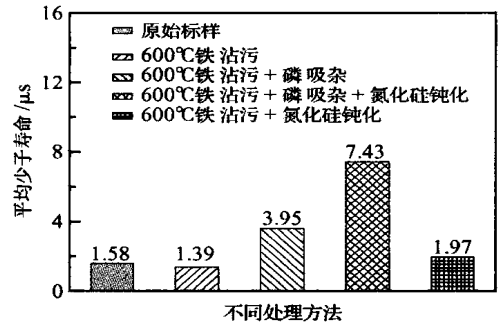


图 3 600 时引入铁沾污经不同方法处理后的少子寿命值

Fig. 3 Minority carrier lifetime through different treatments when iron contamination was induced at 600

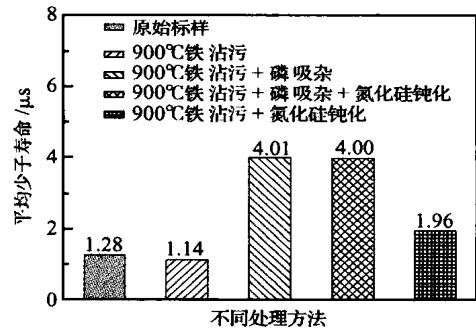


图 4 900 时引入铁沾污经不同方法处理后的少子寿命值

Fig. 4 Minority carrier lifetime through different treatments when iron contamination was induced at 900

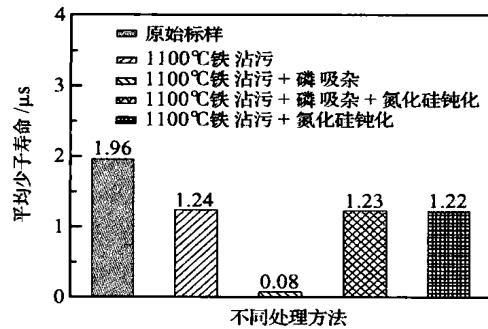


图 5 1100 时引入铁沾污经不同方法处理后的少子寿命值

Fig. 5 Minority carrier lifetime through different treatments when iron contamination was induced at 1100

从图中可以看出原生的铸造多晶硅材料经 300, 600, 900 和 1100 引入铁沾污后少子寿命值都会降低,其中在 1100 时降低的幅度远远超过在

300, 600, 900 时的值, 下降幅度达到 36.7% (从 1.96 μs 下降到 1.24 μs)。经过 900 / 1h 的磷吸杂之后, 在中低温 (不高于 900) 沾污过的样品的性能已得到很大改善并超过其初始寿命值, 而且比较均匀 (3.63 ~ 4.01 μs); 而高温 1100 沾污过的样品的性能却没有得到提高反而低于其初始寿命值 (下降到 0.08 μs , 如图 5 所示)。磷吸杂后再进行氢钝化处理, 低温 (300, 600) 情况下沾污过的样品的少子寿命值得到极大改善, 达到其初始寿命值的 5 ~ 7 倍; 中温 900 沾污过的样品其少子寿命值与磷吸杂之后的值相比变化不大; 高温 1100 沾污过的样品其少子寿命也没有恢复到初始值而仅仅达到铁沾污后的水平。在不同温度下引入铁沾污后直接进行 PECVD 钝化处理, 可以看出对低中温 (300, 600, 900) 的样品也可以提高材料的少子寿命如图 2 ~ 4 所示, 而对高温 1100 情况下引入铁沾污后的样品却没有作用, 如图 5 所示。以上的测试结果说明磷吸杂和氢钝化可以有效地去除中、低温情况下引入的铁沾污而对于高温所引入的铁沾污却不能有效地吸杂和钝化。高温引入的铁一般形成铁沉淀而低温引入的铁主要是以间隙铁和铁硼对的形式存在, 这表明磷吸杂和氢钝化与铁的不同存在形态相关。

在低温 (300, 600) 情况下引入铁沾污后, 由于铁在此温度情况下的固溶度很低 (600 时溶解度仅为 10⁹cm⁻³), 因此铁在硅片体内的溶解量很少, 冷却至室温后主要是以间隙态和复合体 (如 FeB 等) 的形态存在。它们在硅的禁带中引入了深能级的复合中心 (其中间隙铁为 $E_v + 0.38\text{eV}$, 铁硼对为 $E_v + 0.10\text{eV}$), 使得材料的少子寿命值降低。在随后经 900 / 1h 的磷扩散处理后, 由于高浓度磷原子的注入引起了硅片表面磷硅玻璃层中费米能级的变化, 而费米能级的变化直接影响了铁在其中的溶解度^[10], 使得硅片近表面吸杂区的铁的固溶度远远高于其在体内的固溶度。这些以间隙态和复合体存在的铁比较容易被吸杂到这些预定吸杂区域, 从而使材料的少子寿命得到极大提高, 可见磷吸杂对于改善低温情况下引入的铁沾污是非常有效的。而吸杂之后进行氢钝化处理使其少子寿命值改善更多, 这是由于氢对材料原生缺陷 (如位错、晶界、微缺陷等) 有明显的钝化效果。虽然引入了铁沾污, 但经过磷扩散的有效吸杂处理后这些杂质已基本被移走到吸杂区域并在后续的表面腐蚀过程中被去除, 此时进行钝化主要是对材料中的那些原生缺陷和间隙铁及铁

的复合体进行钝化^[3], 所以可以进一步地提高材料的性能。可见, 氢钝化只有在这些外来金属杂质被基本吸杂移走之后才是有效的。

在中温 900 情况下引入铁沾污后, 这些铁在随后的冷却过程中生成间隙铁、复合体和部分沉淀, 会在禁带中引入深能级, 所以导致少子寿命值降低。在 900 / 1h 的磷吸杂处理中, 引入的铁 (900 时铁在硅中的溶解度为 10¹³cm⁻³) 又重新溶解进硅片体内, 经过吸杂处理后大部分被吸杂到预定位置, 所以少子寿命值得以提高。由于吸杂只能移去体内大部分金属^[2], 还有部分剩余的间隙铁、复合体和铁沉淀存在, 因此接着进行钝化处理对少子寿命的改变不明显, 可见氢钝化对已生成的铁沉淀没有作用。

在高温 1100 情况下引入铁沾污后, 因为铁在 1100 时固溶度很大 (约为 10¹⁵cm⁻³), 在此温度下引入的铁在硅片体内溶解量很高, 在空气中快速冷却时, 由于其扩散速率比较慢, 所以这些已溶解的铁大部分将在晶界附近^[11]和结构缺陷处形成沉淀, 这些沉淀会在硅的禁带中引入深能级 ($E_v + 0.63\text{eV}$)^[4], 因此大大降低了材料的性能。在 900 的吸杂温度时铁的固溶度远远小于样品中铁的浓度, 每次只有很少部分的铁沉淀会重新溶解而被吸杂到预定的吸杂区域, 之后其余部分的铁才能开始熔解, 而且吸杂的过程也需要时间, 这种铁沉淀的溶解和被吸杂受动力学限制^[12]。吸杂结束后, 大的铁沉淀会变成较高密度的小的铁沉淀和部分没有来得及被吸杂的间隙铁和铁的复合体, 由于少子扩散长度的平方与铁沉淀的密度成反比, 因此吸杂没有效果, 少数载流子的寿命值会进一步降低。接着进行氢钝化作用不明显也是由于生成了大量的铁沉淀的缘故。

在中、低温 (300, 600, 900) 情况下引入铁沾污后直接进行 PECVD 处理, 由于氮化硅膜中富含的氢进入硅片体内进行钝化, 可以提高材料的少子寿命; 而在 1100 情况下引入铁沾污后进行钝化却没有作用, 这进一步证明了氢钝化对间隙铁和铁的复合体有用, 而对于已经生成的铁沉淀却没有作用。

4 结论

通过研究分析发现, 铁沉淀对材料电学性能的影响大于间隙铁或复合体对材料的影响。磷扩散对于在中、低温 (低于 900 以下) 时铁的沾污有明显的吸杂作用, 可以很好地恢复和提高材料的电学性能, 特别在磷扩散吸杂后再结合进行氢钝化处理可

大大地改善材料性能;在 900 °C 时引入的铁沾污由于已经开始部分生成铁沉淀,所以吸杂可以部分改善材料性能,而氢钝化作用却不明显;而在 1100 °C 时由于生成了大量的铁沉淀,所以磷吸杂作用降低,磷吸杂后再结合进行氢钝化处理的作用也不明显. 这表明铁的磷吸杂和氢钝化与铁的不同存在形式相关. 氢钝化对铁沉淀的作用不明显,但可以很好地钝化间隙铁和铁的复合体. 同时我们也可以看出磷吸杂和氢钝化处理都可以改善铸造多晶硅材料的电学性能,氢钝化在金属杂质被吸杂移走之后才是最为有效的.

参考文献

- [1] Istratova 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 (10) : 6552
- [2] McHugo S A , Hieslmair H , Weber E R. Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon. *Appl Phys A* ,1997 ,64 :127
- [3] Istratov A A , Hieslmair H , Weber E R. Iron and its complexes in silicon. *Appl Phys A* ,1999 ,69 :13
- [4] Istratov A A , Hieslmair H , Weber E R. Iron contamination in silicon technology. *Appl Phys A* ,2000 ,70 :489
- [5] Dlamini M D. Electrical/ electron effects of titanium and iron impurities in EFG and Fz solar cell silicon:SPV/ EBIC analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* ,1996 ,43 :353
- [6] McHugo S A , Thompson A C , Perichaud I , et al. Direct correlation of transition metal impurities and minority carrier recombination in multicrystalline silicon. *Appl Phys Lett* ,1998 ,72 :3482
- [7] Perichaud I. Gettering of impurities in solar silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* ,2002 ,72 :315
- [8] Mahfoud K , Pivac B , Muller J C. P/ Al co-gettering effectiveness in various polycrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* ,1997 ,46 :123
- [9] Boudaden J , Monna R , Lohgmarti M , et al. Comparison of phosphorus gettering for different multicrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* ,2002 ,72 :381
- [10] Bergholz W , Gilles D. Impact of research on defects in silicon on the microelectronic industry. *Phys Status Solidi B* ,2000 ,222 :5
- [11] Xi Zhenqiang , Yang Deren , Chen Jun , et al. Iron precipitation in crystalline silicon. *Chinese Journal of Semiconductors* ,2003 ,24 (11) :1166 (in Chinese) [席珍强 ,杨德仁 ,陈君 ,等. 晶体硅中的铁沉淀规律. *半导体学报* ,2003 ,24 (11) :1166]
- [12] Plekhanov P S , Gafiteanu R , Gösele U M , et al. Modeling of gettering of precipitated impurities from Si for carrier lifetime improvement in solar cell applications. *J Appl Phys* ,1999 ,86 (5) :2453

Phosphorus Gettering and Hydrogen Passivation of Cast Multicrystalline Silicon Contaminated by Iron *

Chen Jinxue , Xi Zhenqiang , Wu Dongdong , and Yang Deren

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : The effect of phosphorus gettering or hydrogen passivation on the electrical properties of cast multicrystalline silicon contaminated by iron at different temperatures is investigated by microwave photo conductive decay. It is found that the minority carrier lifetime increases noticeably after phosphorus gettering combined with hydrogen passivation following iron contamination at mid and low temperatures (below 900 °C). However, the minority carrier lifetime decreases after phosphorus gettering following iron contamination at high temperature (at 1100 °C). These results indicate that phosphorus gettering and hydrogen passivation can effectively improve the electrical performance of cast multicrystalline silicon contaminated by iron, but the effect depends on the different forms of iron existing in the silicon matrix. Phosphorus gettering or hydrogen passivation is useful only for interstitial iron or iron complexes but is of no use for precipitated iron. Also, hydrogen passivation is more effective after most of the iron atoms are removed from the bulk of the silicon matrix.

Key words : cast multicrystalline silicon ; iron ; phosphorus gettering ; hydrogen passivation

PACC : 7300

Article ID : 0253-4177 (2005) 08-1549-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 90307010)

Received 13 December 2004