

强激光脉冲辐照对多晶硅片导电性的影响

许德富¹, 肖 啸¹, 李育德²

(1. 乐山师范学院 物理与电子工程学院, 四川 乐山 614004;

2. 四川大学 电子信息学院, 四川 成都 610064)

摘 要: 为了减小多晶硅中晶界、位错、微缺陷和过渡族杂质对多晶硅太阳能电池效率的不利影响, 采用兆瓦级可调谐 TEA CO₂ 高功率激光器输出的激光脉冲对硅片进行预处理。使用 10 μm 带不同支线的脉宽约为 200 ns 红外激光脉冲在 20 mm 汞柱的氩气氛中对多晶硅片辐照不同的脉冲数, 制得 25 个样品; 去除样品的损伤层后, 用 S2T-2A 四探针测试仪测试了各组样品的电阻率, 发现所有样品电阻率都有不同程度的降低, 其中经 P18 和 P20 支线脉冲辐照 3 个脉冲的样品电阻率下降幅度最大, 下降幅度最高达到 50%; 用高频光电导少数寿命测试仪测试样品的少数寿命, 发现所有样品少数寿命都变长, 其中经 P18 和 P20 辐照三个脉冲后的样品少数寿命增加幅度最大, 增幅最高达 30%。

关键词: 红外激光; 多晶硅片; 导电性能

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.S106003

Effect of high power laser pulse on the electroconductivity of multi-crystalline silicon wafer

Xu Defu¹, Xiao Xiao¹, Li Yude²

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Leshan Normal University, Leshan 614004, China;

2. School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: In order to decrease the quantity of crystal boundary, dislocation, micro-defect and transition group impurity contained in multi-crystalline silicon and further to increase solar cell's photoelectric conversion efficiency, the silicon wafers were preprocessed for solar cell utilizing the laser pulse which was produced by TEA CO₂ laser. The laser pulse duration is about 200 ns and the wavelength is about 10 μm. Multi-crystalline silicon wafers were placed in 20 mm Hg hydrogen gas and irradiated by different wavelength laser pulse and different pulse numbers, twenty-five samples were manufactured. After removing the affected layer, the sample's electrical resistivity was metered using S2T-2A four point probe tester. The result shows that all sample's electrical resistivity is cut down in different degree. Specifically the sample's electrical resistivity decline rate is the largest and its maximum is 50%, which is irradiated by P18 and P20 brunch and irradiated by three pulses. The lifetime of minority carrier of all samples was tested with high frequency photoconductive lifetime tester, the outcome of experiment

收稿日期: 2016-01-11; 修订日期: 2016-02-15

基金项目: 四川省科技计划项目(SC6014534); 乐山市科技攻关项目(ZD130541)

作者简介: 许德富(1968-), 男, 副教授, 硕士, 主要从事激光与材料相互作用领域方面的研究。Email: 1972631141@qq.com

indicates that all sample's minority carrier lifetime is increased. Especially the samples lifetime is raised largely which are irradiated by P18 and P20 brunch and irradiated by three pulses, their increasing amplitude reaches 30%.

Key words: infrared laser; multi-crystalline silicon wafer; electrical conductivity

0 引言

多晶硅是制造太阳能电池的重要材料,多晶硅电池在太阳能电池中占有的比例越来越高。多晶硅的优点是能够制备出适合规模化生产大尺寸方形硅锭,设备价格低廉,制造过程简单、省电、节约硅材料,对材质要求也较低。但是多晶硅太阳能电池比单晶硅太阳能电池的光电转换效率低,其原因主要是多晶硅材料中存在晶界、位错、微缺陷、过渡族元素等杂质,它们在硅的禁带中引入深能级,一方面耗尽了晶界附近的载流子,形成了一定深度的耗尽层和势垒,晶界势垒阻碍载流子的传输,增大串联电阻,会引起转换效率的降低;另一方面深能级充当复合中心俘获电子和空穴,减小少数载流子寿命,降低收集几率,减小开路电压和短路电流。为了提高多晶硅太阳能电池的光电转换效率,科学工作者们采用了多种方法对多晶硅片进行预处理,已见报道的主要方法有:(1)利用高温对多晶硅进行钝化处理^[1-2],高温下在硅表面生长一层 SO_2 薄膜,由于二氧化硅-硅界面处 Si-O 价键匹配,使界面态降低;(2)利用等离子体对硅片进行预处理^[3-4];(3)利用 YAG 激光在硅片表面制造沟回^[5-6];(4)利用氢与硅中杂质或缺陷发生反应,将禁带中的能带导入价带或导带^[7-8]。但以上方法都各有缺陷,高温钝化的温度在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,高温容易导致多晶硅产生新的缺陷,使少数载流子寿命下降,并引起载流子的重新分布;利用等离子体进行预处理,设备复杂,成本较高,而且效果不是很好;YAG 激光预处理主要在于处理硅片的表面,对硅片内部的影响较小;氢钝化技术同样需要在较高的温度下进行化学反应,也容易产生次生缺陷。由于红外激光在硅中的穿透性较强,对硅片表面和内层都有较强的作用,文中利用四川大学兆瓦级可调谐 TEA CO_2 激光器输出的激光脉冲在氢气气氛中辐照太阳能多晶硅片,去除损伤层后,用 S2T-2A 四探针测试仪测试了经不同波长辐照的多组样品的电阻率,

发现经不同波长激光脉冲照射后的多晶硅片的导电性能的变化略有不同,但是所有样品的导电性能均比未经辐照的样品导电性能强;用高频光电导少子寿命测试仪测试样品的少子寿命,发现所有样品的少子寿命都有不同程度的提高。

1 样品制备

图 1 是文中制备样品的实验装置示意图,图中 G-R 之间部分是可调谐 TEA CO_2 激光器, A_1 、 A_2 、 A_3 是串联起来的 3 节 CO_2 气体放电室, B_1 、 B_2 是可透射红外光的布儒斯特窗片, G 是可转动角度的反射式光栅, R 是反射率 85% 的反射镜,通过调节 G 与激光器轴线的夹角,可以从反射镜输出波长不同的高功率激光脉冲; L 是激光扩束透镜; C 是气体室,前端安装有红外窗片,中部有可安装硅片的支架。

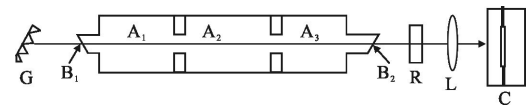


图 1 实验装置

Fig.1 Experiment setting

调节激光器的反射光栅与轴线的夹角可以输出不同波长的激光支线,文中主要使用 $10\text{ }\mu\text{m}$ 带各支线照射多晶硅片。用光子牵引器接收激光脉冲,用 TDS210 型示波器观测激光脉冲的波形,图 2 激光脉冲的波形图,各激光脉冲宽度略有不同,约为 200 ns 。

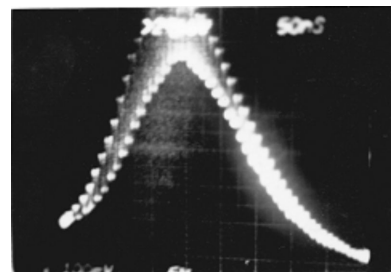


图 2 激光脉冲波形

Fig.2 Laser pulse oscillograph

用碳斗和能量计测定了各支线脉冲的能量,不

同支线脉冲能量不同。用红外光敏纸承接的光斑形状近似圆形,如图 3 所示。图 3(a)为 P16 支线激光光斑,光斑直径约 0.8 cm,一个脉冲的平均能量值约为 1.2 J,算得平均功率密度约为 7.6 MW/cm²;图 3(b)P18 支线光斑,直径约为 1.0 μm,一个脉冲的平均能量约为 1.8 J,算得平均功率密度约为 11.5 MW/cm²;图 3(c)为 P20 支线激光脉冲光斑,测得直径约为 1.0 cm,一个脉冲的能量约为 2.0 J,算得平均功率密度约为 12.7 MW/cm²;图 3(d)是 P22 支线激光脉冲光斑,直径约为 1.0 cm,一个脉冲的平均能量约为 1.6 J,算得平均功率密度约为 9.6 MW/cm²;图 3(e)是 P24 支线激光脉冲光斑,直径约为 0.7 cm,一个脉冲的平均能量约为 0.6 J,算得平均功率密度约为 7.8 MW/cm²。

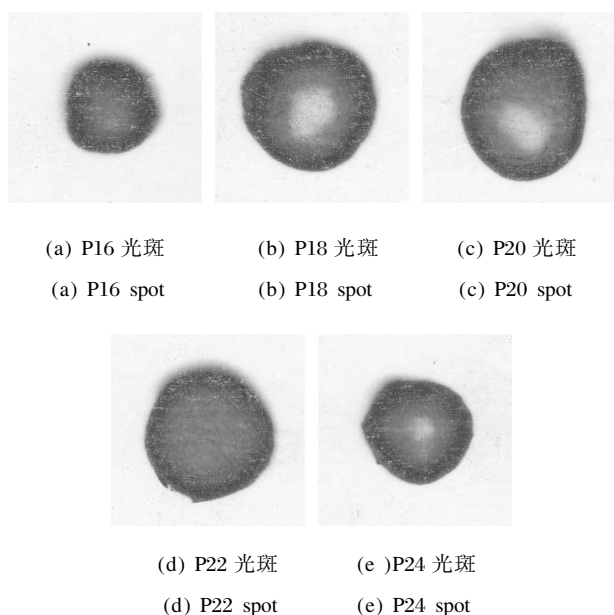


图 3 激光光斑
Fig.3 Laser pulse spot

该实验采用拓日新能旗下新天源公司生产的用于制造太阳能电池的多晶硅片,规格是 125 mm×125 mm,厚度 200 μm,掺磷浓度 10¹⁶/cm³,平均电阻率为 1.20 Ωm;笔者用激光切割机将其切割成 20 mm×20 mm 的方形薄片,安装在气体室的支架上,将气体室抽成真空,然后充入 20 mm 汞柱的氢气,用激光扩束镜将激光光斑放大到能覆盖整个硅片,分别照射 1 个脉冲、2 个脉冲、3 个脉冲、4 个脉冲、5 个脉冲,总共制得 25 个样品。将样品在 5%的 HF+HNO₃ (95% HNO₃+5% HF)中浸泡 1 min,用去离子水冲洗干净,去除损伤层。

2 样品测试

2.1 样品形貌

用电子显微镜观察了经 P20 支线激光脉冲照射后的硅片的形貌,拍摄了三张电子显微照片,如图 3 所示,放大倍率为 1 000 倍。图 3(a)是被一个激光脉冲照射后的硅片的显微照片;图 3(b)为吸收两个光脉冲后的硅片照片;图 3(c)为吸收 3 个光脉冲后的硅片照片。从显微照片可看出经两个脉冲辐照后的样品与接收一个脉冲辐照后的样品表面粗糙程度并没有明显的差异,但是经 3 个脉冲辐照后的硅片比经两个脉冲辐照后的硅片表面要粗糙一些,沟回深度更深一些。

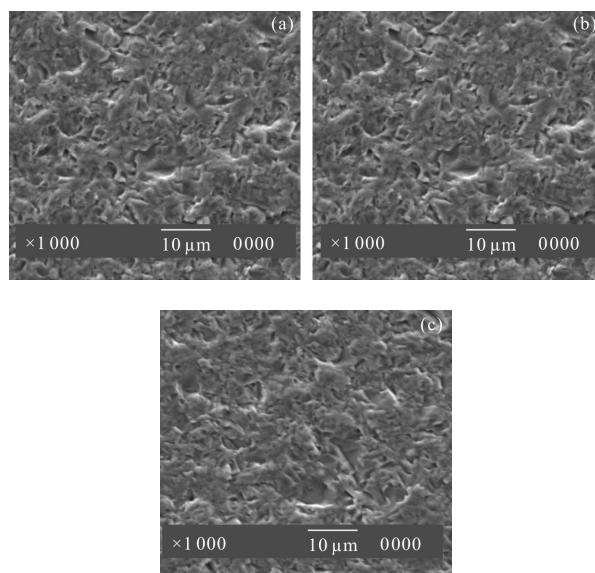


图 3 电子显微照片

Fig.3 Electron microscope photograph

2.2 少子寿命的测试

未经激光脉冲辐照的多晶硅片少子寿命约为 1.20 μs,符合行业标准。笔者使用 LT-1 高频光电导少数载流子寿命测试仪测试了经激光辐照后的各个样品的少子寿命,记录在表 1 中。

从表中数据可看出,经红外脉冲辐照后的样品的少子寿命都不同程度的增加。经 P14 辐照后的样品少子寿命增加幅度较小,增加幅度只有大约 10%;其中经过 P20 和 P18 激光脉冲辐照 2~3 次后的样品少子寿命增加最多,达到 1.60 μs 以上,增幅达到 30%以上。

表 1 样品少子寿命

Tab.1 Minor carrier lifetime of specimen

	P16 irradiation lifetime / μs	P18 irradiation lifetime / μs	P20 irradiation lifetime / μs	P22 irradiation lifetime / μs	P24 irradiation lifetime / μs
1 pulse	1.30	1.51	1.60	1.41	1.30
2 pulse	1.32	1.60	1.63	1.53	1.35
3 pulse	1.34	1.62	1.65	1.52	1.34
4 pulse	1.31	1.59	1.60	1.49	1.33
5 pulse	1.30	1.52	1.56	1.40	1.31

2.3 电阻率的测试

用 S2T-2A 四探针测试仪分别测试所有样品不同位置的电阻率,测量数据记录在下述表 2~表 6 中。

表 2 用 P16 支线辐照后的样品电阻率

Tab.2 Resistivity of samples irradiated by P16

Position of test resistivity	1 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	2 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	3 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	4 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	5 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$
Upper left	1.01	0.99	0.95	1.04	1.11
Upper right	1.02	0.98	0.97	1.05	1.09
Lower left	1.01	0.99	0.95	1.06	1.21
Lower right	0.99	0.95	0.94	1.10	1.12
Central	0.98	0.94	0.90	1.01	1.06
Average	1.00	0.97	0.94	1.05	1.12

表 3 用 P18 支线辐照后的样品电阻率

Tab.3 Resistivity of samples irradiated by P18

Position of test resistivity	1 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	2 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	3 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	4 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	5 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$
Upper left	0.83	0.78	0.82	0.85	0.92
Upper right	0.84	0.80	0.81	0.84	0.92
Lower left	0.86	0.81	0.79	0.85	0.91
Lower right	0.85	0.82	0.80	0.83	0.90
Central	0.82	0.80	0.78	0.87	0.97
Average	0.84	0.80	0.80	0.85	0.93

表 4 用 P20 支线辐照后的样品电阻率

Tab.4 Resistivity of samples irradiated by P20

Position of test resistivity	1 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	2 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	3 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	4 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	5 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$
Upper left	0.79	0.80	0.76	0.79	0.85
Upper right	0.80	0.80	0.80	0.79	0.82
Lower left	0.81	0.81	0.81	0.78	0.80
Lower right	0.82	0.80	0.79	0.80	0.81
Central	0.78	0.80	0.79	0.77	0.81
Average	0.80	0.80	0.79	0.79	0.82

表 5 用 P22 支线辐照后的样品电阻率

Tab.5 Resistivity of samples irradiated by P22

Position of test resistivity	1 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	2 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	3 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	4 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	5 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$
Upper left	0.82	0.83	0.79	0.79	0.88
Upper right	1.21	0.83	0.81	0.88	0.85
Lower left	0.84	0.82	0.81	0.88	0.95
Lower right	0.96	0.81	0.81	0.89	0.86
Central	0.98	0.82	0.80	0.89	0.88
Average	0.96	0.82	0.80	0.91	0.88

表 6 用 P24 支线辐照后的样品电阻率

Tab.6 Resistivity of samples irradiated by P24

Position of test resistivity	1 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	2 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	3 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	4 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$	5 pulse electric rate / $\Omega \cdot \text{cm}$
Upper left	1.18	1.06	1.00	1.05	1.11
Upper right	1.19	1.07	1.02	1.06	1.13
Lower left	1.15	1.05	1.03	1.07	1.11
Lower right	1.15	1.03	1.02	1.02	1.12
Central	1.10	1.03	1.03	1.01	1.13
Average	1.15	1.05	1.02	1.06	1.13

从以上实验数据可看出,经过 ns 级强红外激光脉冲照射过的多晶硅片电阻率呈现以下几个特点:(1) 经过激光脉冲辐照后的所有样品电阻率均有不同程度的下降,导电性能均增强;(2) 经过不同波长的激光脉冲照射过的样品电阻率下降的程度不同,经过 P18 和 P20 支线照射过的样品电阻率下降幅度最大,下降幅度最高达到 50%;经过 P16 和 P22 支线照射过的样品电阻率也有明显下降,下降幅度在 20%~30%;经 P24 支线照射过的样品电阻率下降幅度最小,在 15%以下;(3) 经过同一支线激光照射不同脉冲数,样品电阻率的下降不同,经过 3 个脉冲照射的样品电阻率下降幅度最大,经 2 个脉冲和 3 个脉冲辐照的样品电阻率下降幅度略小,经 1 个和 5 个激光脉冲照射后的样品电阻率下降幅度最小;(4) 同一样品中部的电阻率最小,四角的电阻率稍小。

3 结论

红外激光脉冲功率高达兆瓦级,且可透入硅片内部,硅片吸收激光脉冲能量后产生瞬间高温,一方面使多晶硅片发生熔融后再结晶,若干个小晶粒在再结晶时变成了一个晶粒,有效地减少了晶粒数目,从而减小了晶界缺陷,另一方面在瞬间高温的作用下,氢与硅中杂质发生反应,将禁带中的能带导入价带或导带,这两种作用导致样品电阻率下降、少数载流子寿命增加;在照射样品的五种支线中,P18 和 P20 激光脉冲能量最强,激光功率密度最大,在照射硅片时产生的瞬间温度最高,这是经过 P18 和 P20 激光脉冲照射后电阻率下降幅度最大的原因;样品中部电阻率下降幅度最大,四周电阻率稍小可能也是因为激光功率密度不同造成的差异;照射脉冲数

过少,小晶粒再结晶不完全,照射脉冲数过多,可能破坏了再结晶形成的大晶粒,以上两个原因都可能造成电阻率下降幅度的减小。

参考文献:

- [1] Ren Bingyan, Gou Xianfang, Ma Lifang, et al. Effect of thermal annealing on characteristics of multicrystalline silicon used for solar cells[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2007, 28(4): 351-354. (in Chinese)
- [2] Han Peiyu, Ji Jingjia, Wang Zhenjiao, et al. The study of SiO_2 - SiN_x stack-layer passivation films deposited by PECVD [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2010, 31(12): 1549-1551. (in Chinese)
- [3] Huang Yuewen, Ji Kaichun, Li Huawei, et al. Plasma preprocess of MC-Si solar cells [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2008, 29(11): 1348-1352. (in Chinese)
- [4] Zhou Yi, Xiao Bing, Huang Yan, et al. Influence of multicrystalline silicon diffusion oxide layer on solar cell performance[J]. *J Appl Phys*, 2013, 94(10): 6552.
- [5] Zebentout B, Benamara Z, Mohammed B T. Dependence of photovoltaic parameters on grain size and density of states in n-i-p and p-i-n polycrystalline silicon solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 516(1): 84-59.
- [6] Dobraanistki L A, Drygala A. Processing of silicon surface by Nd: YAG laser [J]. *J Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2014, 17(1-2): 321-324.
- [7] Dubé C E, Hanoka J I. Hydrogen passivation of multicrystalline silicon[C]//IEEE, 2005: 883-888.
- [8] Lelievre J F, Rozier Y, Bernaudeau A, et al. Surface and bulk passivation of silicon by LF-PECVD hydrogenated silicon nitride $\text{SiN}_x\text{:H}$ [C]//15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2005.