

文章编号:1673-2812(2006)05-0676-03

太阳电池用掺氮直拉单晶硅中氧沉淀行为的研究

李勇¹, 钟尧², 席珍强¹, 杨德仁¹, 阙端麟¹

(1. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 中国空间技术研究院北京控制工程研究所, 北京 100080)

【摘要】 利用傅立叶红外光谱仪研究了掺氮直拉单晶硅(NCZ)和普通直拉单晶硅(CZ)的原生氧沉淀以及模拟太阳电池制备热处理工艺下的氧沉淀行为。结果发现, 掺氮直拉单晶硅的原生氧沉淀浓度比普通直拉单晶硅的略高, 这是因为氮在晶体生长过程中可以促进氧沉淀。但是在模拟太阳电池制备热处理工艺中掺氮直拉单晶硅和普通直拉单晶硅一样, 没有氧沉淀产生。这表明在太阳电池的短时间热处理工艺中, 氮不会对氧沉淀产生影响, 不会影响磷吸杂的效果。

【关键词】 直拉单晶硅; 氮; 氧沉淀

中图分类号: TN304.01

文献标识码: A

Investigation of Oxygen Precipitation Behavior in Nitrogen-doped Czochralski Silicon Used for Solar Cells

LI Yong¹, ZHONG Yao², XI Zhen-qiang¹, YANG De-ren¹, QUE Duan-lin¹

(1. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Chinese Academy of space Technology, Beijing Instituted of Control Engineering, Beijing 100080, China)

【Abstract】 The behavior of oxygen precipitates in NCZ silicon during the simulated solar cell thermal process was studied by Fourier Transformation Infrared Ray (FTIR). It was found that the concentration of as grown oxygen precipitates in NCZ silicon was slightly higher than that of CZ silicon, which suggested that nitrogen could enhance oxygen precipitation during the crystal growth. However, no oxygen precipitates were generated both in NCZ silicon and CZ silicon during the simulated solar cell thermal process, indicating that nitrogen would not affect oxygen precipitates in the short-time process.

【Key words】 Czochralski silicon; nitrogen; oxygen precipitate

1 引言

氮是硅中的一种重要杂质, 它和硅中的其它V族元素(如磷, 砷)的性质不同, 它在硅中不呈现施主特性, 通常也不引入电学中心, 而且能抑制硅中的微缺陷, 增强硅材料的机械强度。因此吸引了工业界的密切关注, 并成功地应用于大直径单晶硅的生长^[1-7]。

掺氮直拉单晶硅的机械强度比普通直拉单晶硅的高, 太阳电池可以做得更薄, 而且掺氮直拉单晶硅的拉晶成本要比普通直拉单晶硅的低。因此, 如果掺氮直拉单晶硅能够用在太阳能电池中, 太阳能电池的成本可以降低。在微电子工业中, 氮可以通过增强硅片体内氧沉淀的密度和尺寸来增强氧沉淀, 从而提高硅的内吸杂能力^[8,9]。但是, 在

太阳电池中如果存在大量的氧沉淀就会显著影响其磷外吸杂的效果, 从而降低材料的电学性能。目前, 关于掺氮直拉单晶硅在太阳电池制备热处理工艺下氧沉淀的行为还没有人研究过。

本文研究了掺氮直拉单晶硅中原生氧沉淀以及模拟太阳电池制备热处理工艺下的氧沉淀行为。

2 实验

采用p型(100)掺氮直拉单晶硅和普通直拉单晶硅双面抛光片作为样品, 厚度约为650 μm , 尺寸约为2 $\times$ 2cm, 电阻率约为10 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。将硅片在5% HF酸溶液中漂洗5min, 用去离子水充分冲洗, 然后依次在丙酮、乙醇中超声清洗5min后, 用去离子水冲洗干净, 风干。先用傅立叶红外光谱仪

收稿日期: 2005-11-01; 修订日期: 2006-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60225010)和教育部留学回国人员基金资助项目

作者简介: 李勇(1980-), 男, 硕士研究生, 从事太阳电池材料研究。

通讯作者: 杨德仁, 男, 博导, 从事硅材料科学与技术研究。E-mail: mseyang@zju.edu.cn。

(Bruker ISF 66v/S)测量原生间隙氧浓度,接着 1250℃ 热处理 2h 以消融原生氧沉淀,然后在 5% HF 酸溶液中漂洗 5min 去除氧化层,用去离子水充分冲洗,风干,测量间隙氧浓度,计算掺氮直拉单晶硅和普通直拉单晶硅中原生氧沉淀的量。由于单晶硅太阳能电池制备主要会在 850 ~ 1000℃ 之间进行磷扩散或热氧化,所以本实验将硅片分别在 850℃、900℃、950℃、1000℃ 下处理 0.5h、1h、2h、4h,每次热处理后,硅片都在 5% HF 酸溶液中漂洗 5min 去除氧化层,用去离子水充分冲洗,风干,测量间隙氧浓度。

3 结果与讨论

掺氮直拉单晶硅和普通直拉单晶硅硅片的原生间隙氧的 FTIR 图谱如图 1 所示。图中 610cm⁻¹ 峰是间隙氧的扭转振动引起的,1107cm⁻¹ 峰是由间隙氧的伸缩振动引起的。间隙氧浓度可由 1107cm⁻¹ 峰的强度计算,公式如下:

$$[O_i] = (\alpha/d) \times 3.14 \times 10^{18} \times 2.707$$

其中:α 是 1107cm⁻¹ 峰的强度,d 是硅片的厚度,单位是 cm。

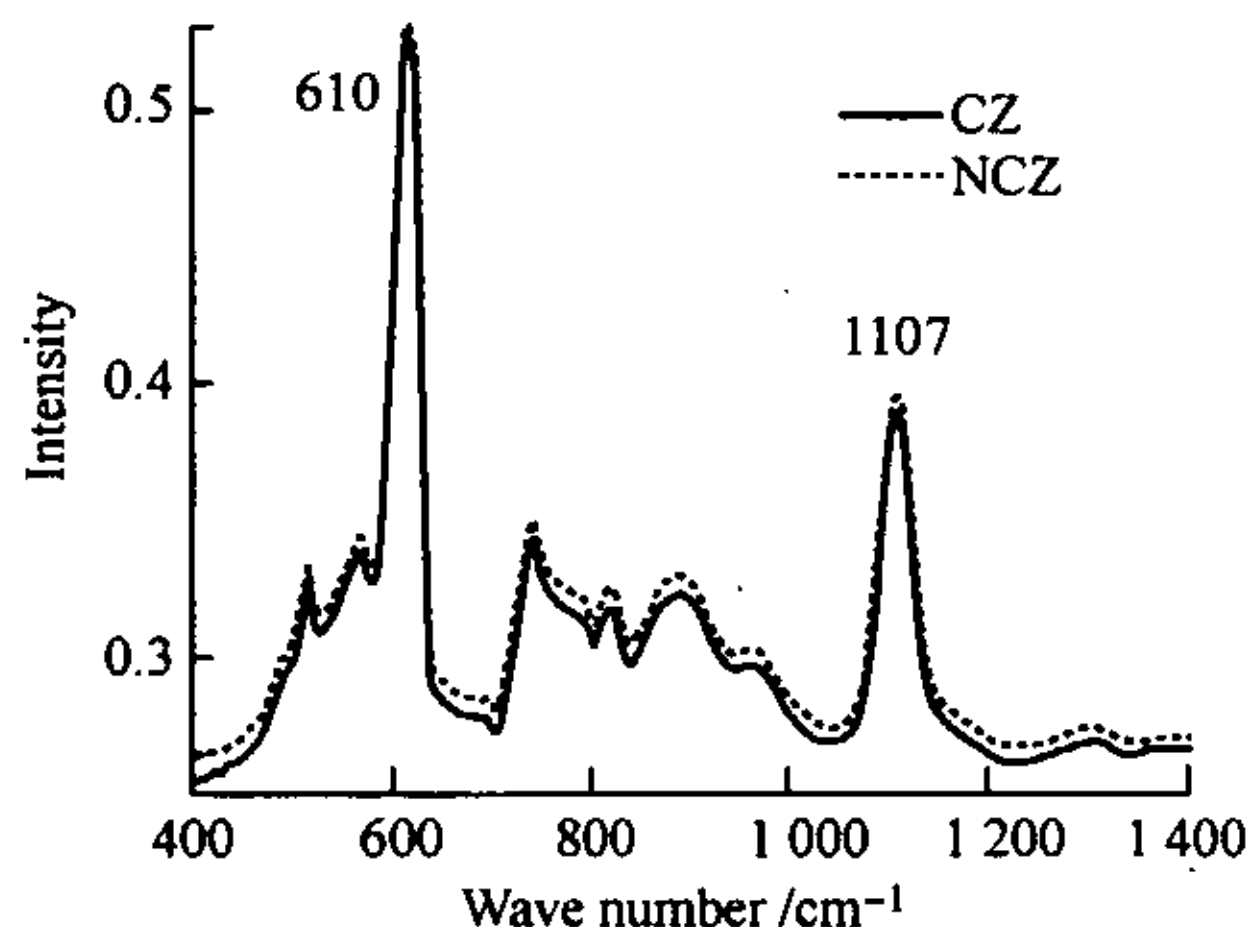


图 1 普通直拉单晶硅和掺氮直拉单晶硅的红外谱图

Fig.1 FTIR spectrum of CZ and NCZ silicon

由图 2 可以看出掺氮直拉单晶硅的原生间隙氧浓度比普通硅的略高,但没有太大的差别。

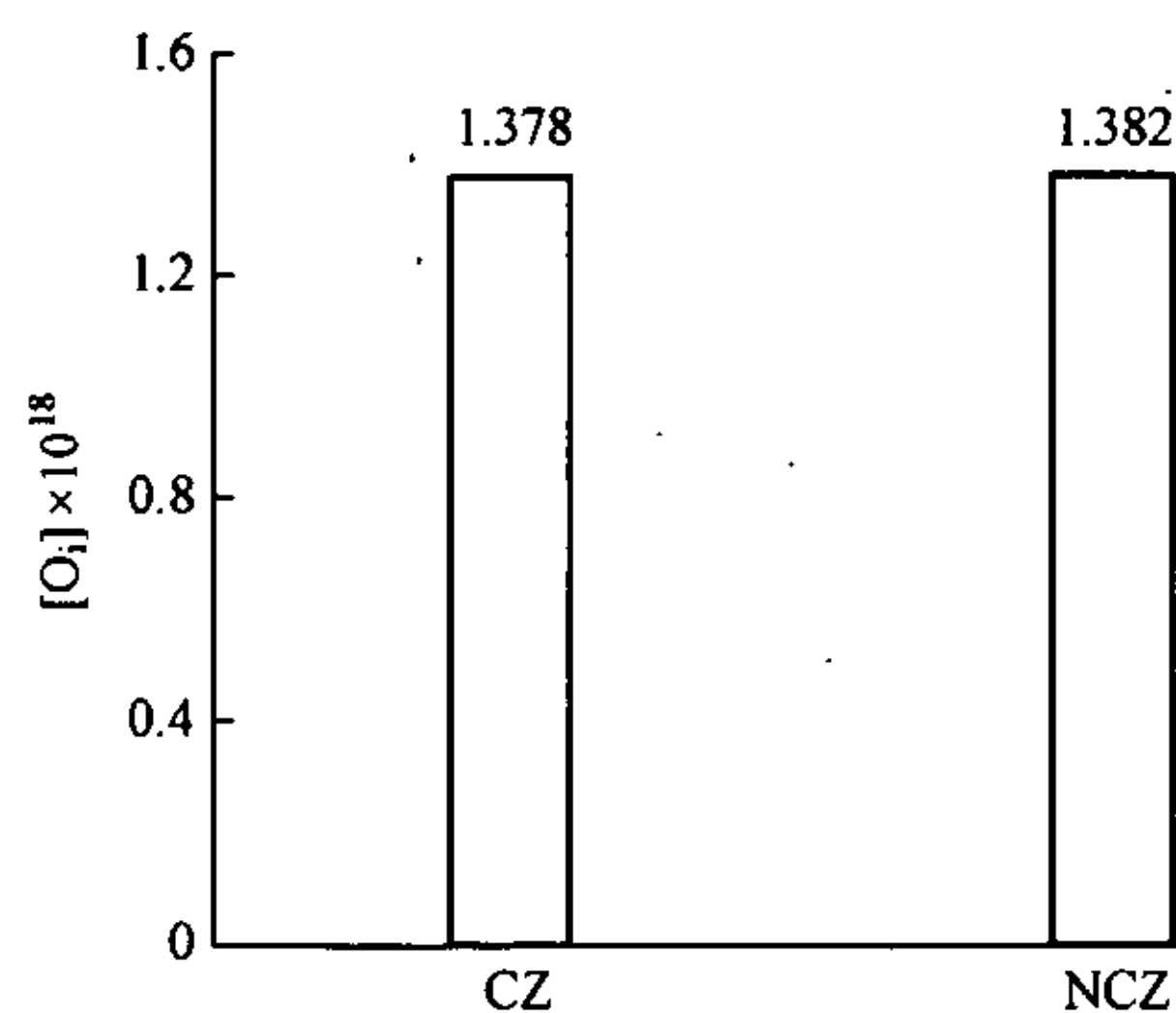


图 2 普通直拉单晶硅和掺氮直拉单晶硅的原生间隙氧浓度图

Fig.2 As-grown interstitial oxygen concentration spectrum of CZ and NCZ silicon

图 3 给出了掺氮直拉单晶硅和普通直拉单晶硅的头部硅片的原生间隙氧浓度和 1250℃ 热处理 2h 后的间隙氧浓度。氧沉淀经过 1250℃ 热处理 2h 后,全部都会消溶,变成间

隙氧。1250℃ 热处理 2h 前后间隙氧浓度的差被认为是原生氧沉淀。

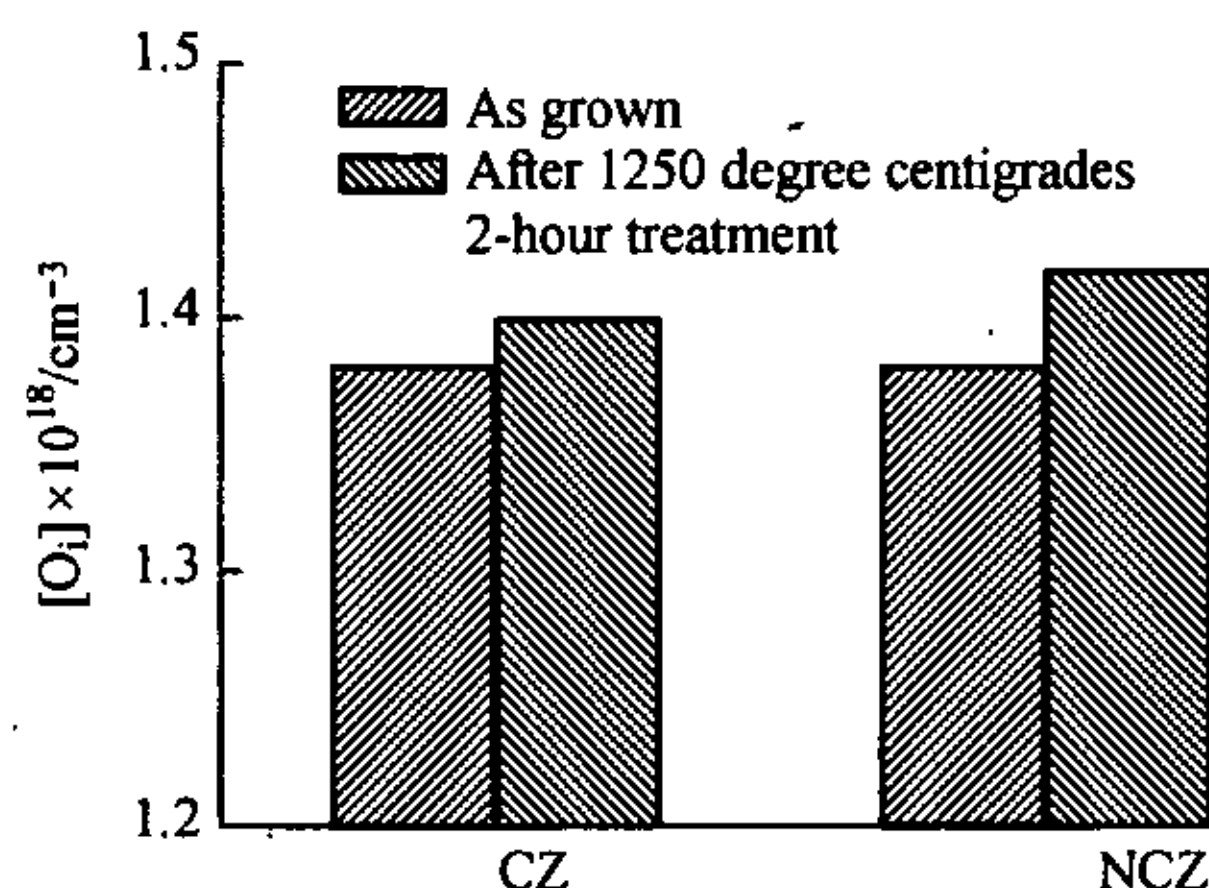
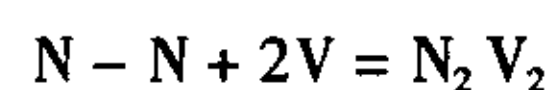


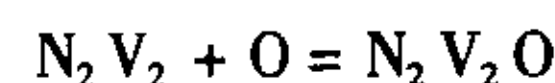
图 3 间隙氧浓度在 1250℃ 热处理 2h 前后的变化

Fig.3 Variation of interstitial oxygen concentration before and after 1250℃ 2-hour heat treatment

从图中可以看出掺氮直拉单晶硅中原生氧沉淀浓度比普通直拉单晶硅中的略高,这是因为氮在晶体生长过程中可以促进氧沉淀。硅中的氮主要以 N-N 对存在,通过一级计算可知 N-N 对将会结合空位形成 N₂V₂ 复合体,可在高温下稳定存在^[10]。N₂V₂ 复合体在高温时才能形成,N-N 对与 N₂V₂ 复合体之间存在如下平衡关系:



高温时,空位浓度比较高,利于 N₂V₂ 复合体的形成。通过一级计算得 N₂V₂ 复合体可以与氧在 1150℃ 结合生成 N₂V₂O 复合体,作为氧沉淀形核中心,从而在高温下促进氧沉淀。



另一方面,低温时 N-N 对会与氧反应生成 N₂O 复合体^[10]。在温度处于 450 ~ 750℃ 之间时,N-N 对直接与氧结合生成 N₂O 复合体,N₂O 复合体也能够吸附氧原子在低温下形成氧沉淀核心,从而促进氧沉淀的形成。

因此,掺氮直拉单晶硅中的原生氧沉淀浓度要比普通直拉单晶硅中的高。

图 4 显示了普通直拉单晶硅和掺氮直拉单晶硅在不同温度连续处理不同时间后间隙氧浓度的变化。由图可以看出,普通直拉单晶硅在 850℃、900℃、950℃、1000℃ 连续热处理 0.5h、1h、2h、4h 的过程中间隙氧浓度基本没有变化,说明在 850℃ ~ 1000℃ 的单步热处理中,不会有氧沉淀生成。

从图 4(a)、(b)、(c)、(d)中还可以得到掺氮直拉单晶硅在 850℃、900℃、950℃、1000℃ 热处理过程中间隙氧浓度的变化趋势。由图可知,和普通直拉单晶硅一样,掺氮直拉单晶硅在 850℃、900℃、950℃、1000℃ 连续热处理 0.5h、1h、2h、4h 的过程中间隙氧浓度基本没有变化,说明 850 ~ 1000℃ 的单步热处理中,也不会有氧沉淀生成。

由图 2、3、4 可知,掺氮直拉单晶硅中的原生氧沉淀浓度比普通直拉单晶硅中的高。但是在单步热处理中,普通直拉单晶硅和掺氮直拉单晶硅中都没有氧沉淀产生。虽然掺氮直拉单晶硅中的原生氧沉淀浓度要比普通硅中的高,但是它们的绝对量非常小,而且尺寸很小,经 850 ~ 1000℃ 的连

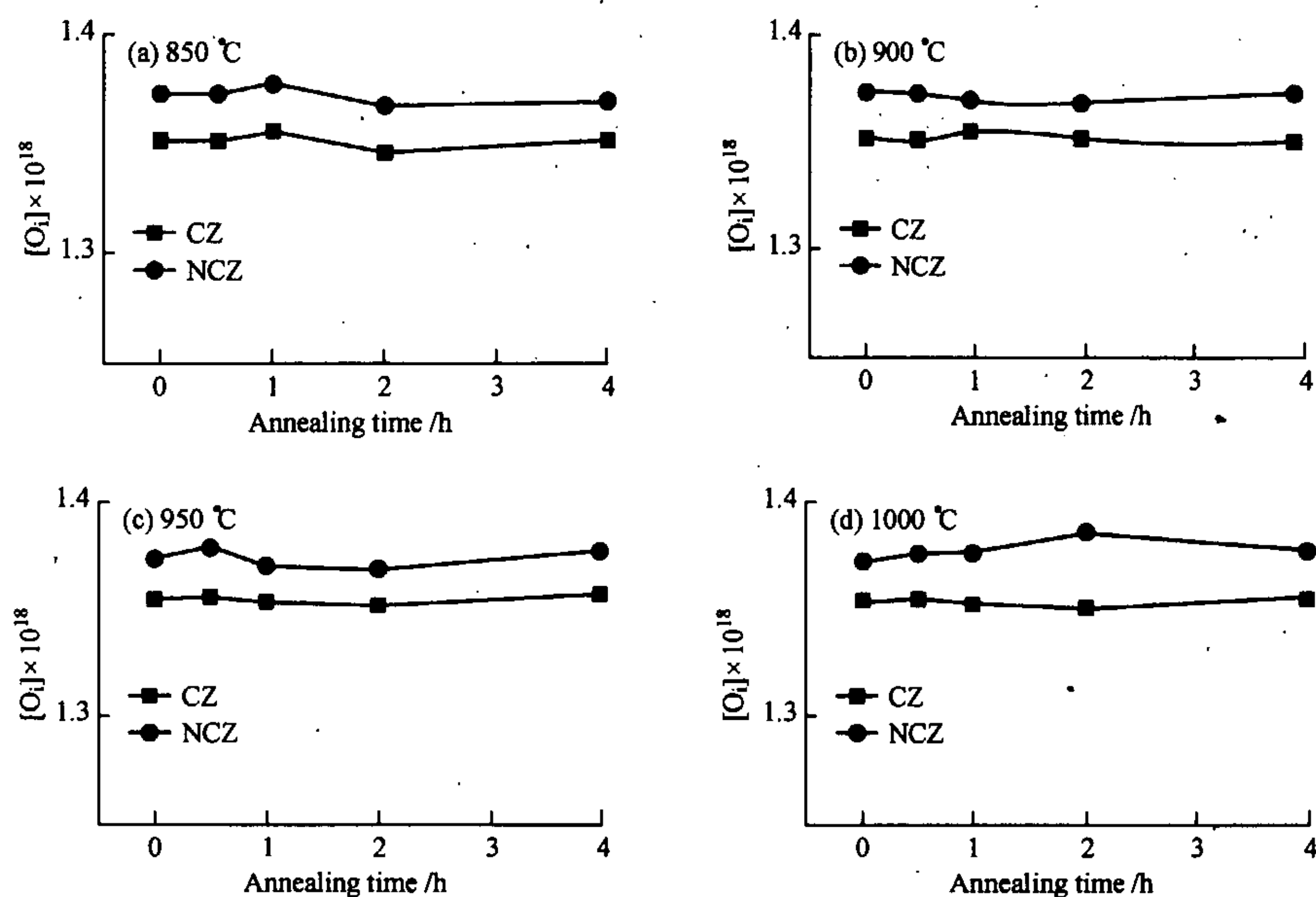


图 4 普通直拉单晶硅和掺氮直拉单晶硅在不同温度连续处理不同时间后间隙氧浓度变化图

Fig. 4 Interstitial oxygen concentration variation of CZ and NCZ silicon after continuous heat treatment for different time at different temperatures

(a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1000 °C

续单步热处理时间比较短,不会继续长大,所以不会有氧沉淀生成。如果太阳能电池的热处理温度在 850 °C ~ 1000 °C 之间,掺氮直拉单晶硅中的氧不会沉淀,在这个过程中不会引入新的与氧沉淀相关的载流子复合中心。

4 结 论

掺氮直拉单晶硅中的原生氧沉淀浓度比普通直拉单晶硅的略高,但是掺氮直拉单晶硅和普通直拉单晶硅的原生硅片经 850 °C、900 °C、950 °C、1000 °C 连续热处理 0.5h、1h、2h、4h 后,都无氧沉淀产生,说明在通常的 850 °C ~ 1000 °C 之间的太阳能电池单步热处理过程中,氧沉淀不会在掺氮直拉单晶硅中生成。因此,在太阳能电池热处理工艺中氮不会影响氧沉淀,也不会影响磷吸杂的效果。

参 考 文 献

- [1] Shimura F. Redissolution of precipitated oxygen in Czochralski-grown silicon wafers [J]. Applied Physics Letters, 1981, 39: 987.
- [2] Romanowski A, Rozgonyi G, Tamatsuka M. Observation of change in shape of oxygen precipitates in high-temperature annealed silicon by transmission electron microscopy [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 718.
- [3] Sakai K, Yamagami T, Ojima K. Observation of change in shape of

oxygen precipitates in high-temperature annealed silicon by transmission electron microscopy [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74: 1675.

- [4] Chiou H D. The effects of preheatings on axial oxygen precipitation uniformity in czochralski silicon crystals [J]. Journal of the Electrochemistry Society, 1992, 139: 1860.
- [5] Hawkins G A, Lavine J P. The effect of rapid thermal annealing on the precipitation of oxygen in silicon [J]. Journal of Applied Physics Letters, 1989, 65: 3644.
- [6] Maddalon-Vinante C, Ehret E, Barbier D. Influence of rapid thermal annealing and internal gettering on Czochralski-grown silicon. [J]. Journal of Applied Physics Letters, 1996, 79: 2707.
- [7] M. Itsumi, H. Akiya, T. Ueki, M. Tomita, M. Yamawaki. The composition of octahedron structures that act as an origin of defects in thermal SiO₂ on Czochralski silicon [J]. Journal of Applied Physics Letters, 1995, 78: 5984.
- [8] D. Yang, X. Ma, R. Fan, J. Zang, L. Li, D. Que. Physica B. Oxygen precipitation in nitrogen doped Czochralski silicon [J]. Physica B, 1999, 273-274: 308.
- [9] Q. Sun, K. H. Yao, H. C. Gatos, J. Lagowski. Effects of nitrogen on oxygen precipitation in silicon [J]. Journal of Applied Physics Letters, 1992, 71: 3760.
- [10] Deren Yang, Xuegong Yu. [J]. Defect and Diffusion Forum, 2004, 230-232: 199.