

用于太阳能电池的多晶硅锭片晶体学特征研究

Crystallographic Features Study of Polycrystalline Silicon
Ingot for Solar Cells

徐卫平¹,王 云¹,胡 勇¹,周 浪²
(1 南昌航空大学 航空与机械工程学院,南昌 330063; 2 南昌大学 材料工程学院,南昌 330031)
XU Weiping¹,WANG Yun¹, HU Yong¹,ZHOU Lang²
(1 School of Aeronautical and Mechanical Engineering,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2 School of Material Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

摘要：用背散射电子衍射分析技术研究铸造多晶硅锭切片的晶体学特征。结果表明：多晶硅锭晶体内部几乎没有取向差,取向差主要存在于晶界处;多晶硅锭切片中的大部分晶界为大角度晶界,且以 $\Sigma 3$ 为主,同时还存在少量小角度晶界。多晶硅制作太阳能电池转换率低可能与 $\Sigma 3$ 所占比例过高有关。
关键词：多晶硅锭片;EBSD;取向差;晶界; $\Sigma 3$
中图分类号：TN304 052;N16 文献标识码：A 文章编号：1001-4381(2009)05-0011-03

Abstract: The grain boundary character in polycrystalline silicon ingot was studied by electron back scattered diffraction (EBSD). The results showed that there was nearly no misorientation in a crystal. The misorientation was mainly in grain boundaries of polycrystalline silicon ingot. Most grain boundaries were observed with large angle grain boundaries. $\Sigma 3$ was the chief of these large angle grain boundaries. Small angle grain boundaries were also observed with a low ratio. Low efficiency solar cells by polycrystalline silicon ingot might be related to high ratio of $\Sigma 3$.
Key words: polycrystalline silicon; EBSD; misorientation; grain boundary; $\Sigma 3$

太阳电池是利用光伏效应将太阳能转化为电能的半导体器件。自 1954 年研制成功第一块单晶硅太阳能电池以来,开创了人类利用太阳能的新纪元。但由于单晶硅的制作过于昂贵,目前许多国家正在研制多晶硅太阳能电池。多晶硅电池材料与单晶硅的主要区别是不同晶向的单晶晶粒间存在晶粒晶界。这一缺点曾经阻碍着多晶硅电池的研制。由于晶体硅生长技术与设备的进步,多晶硅太阳能电池竞争力近年来超越了单晶硅太阳能电池。但是,具有电子活性的晶界是影响铸造多晶硅太阳能电池转换效率的一个重要因素^[1]。

早期的研究发现晶界具有深能级,是少数载流子的强复合中心^[1-3],并且晶界的复合特性与晶界类型密切相关^[4]。但是,目前国内外对多晶硅晶界类型、统计规律以及晶界特性尚缺乏了解。本工作用高分辨率的背散射电子衍射分析技术(Electron Back Scattered Diffraction, EBSD)对铸造多晶硅中的晶界进行了大量的分析和统计,研究其晶界特性,目的是为多晶硅的铸造和将其制作太阳能电池的绒面时化学腐蚀剂的配

制提供理论指导。

1 实验

选用厚度为 2mm 的高纯度铸造多晶硅锭切片为待实验材料,切片尺寸为 15mm×15mm,试样电解抛光后,用光学显微镜进行观察,用 EBSD 进行测量。所采用的仪器为 Philips X130 SEM 扫描电镜和高分辨率的 Leica EBSD 探头。测量时的电压为 20kV,室温,步长为 0.623 μ m,布拉格偏差参量为 2.5,每一测量区域为 13005×13005 个像素点,相当于 1474600 μ m² 的实际尺寸。

2 结果与分析

图 1 为高纯度铸造多晶硅锭切片晶界的取向分布图。其中,图 1a 为多晶硅锭切片 EBSD 图像及测量部位,实验是沿 A、B、C 三条线纵向测量晶界的取向,在

A 线又取了 1, 2, 3 三个观察点, 右下方小图的颜色表示晶粒的取向。

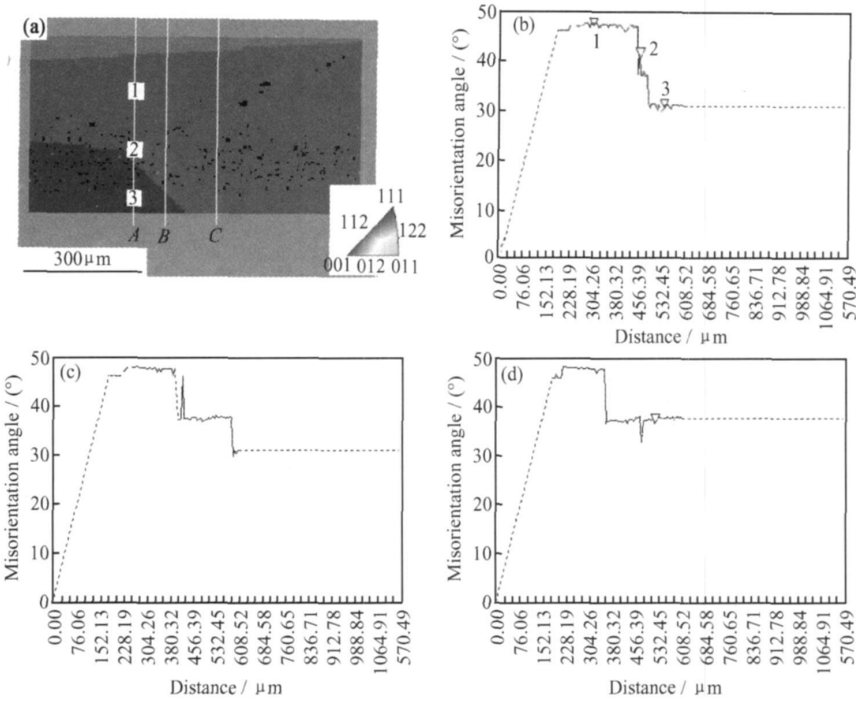


图 1 高纯度铸造多晶硅锭切片取向分布

(a) EBSD 图像和测试点; (b) 测试点 A 的取向差分布;

(c) 测试点 B 的取向差分布; (d) 测试点 C 的取向差分布

Fig 1 The misorientation distribution in polycrystalline silicon ingot

(a) EBSD image and the tested sites; (b) misorientation distribution in

A tested sites; (c) misorientation distribution in B tested sites;

(d) misorientation distribution in C tested sites

由图 1a 可知, 多晶硅锭片在晶粒内部的颜色几乎一致, 而不同的晶粒表现出不同的颜色, 这说明晶粒内部几乎没有取向变化, 但在晶粒与晶粒之间取向有变化。

图 1b 为沿 A, B, C 三条线纵向测量的多晶硅锭切片取向分布情况。实验中, EBSD 实际测量了 895 μm 的线性范围, 所测晶粒的平均尺寸为 5.07 μm。对照图 1a 可知, 观察点 1 和 3 均在晶粒内部, 所测晶粒取向只有很小的变化; 而观察点 2 正是晶界的交界处, 所测数据表明在观察点 2 处的晶粒取向发生突变, 数值差超过了 15°; 同时, 对照图 1b- d, A, B, C 三个位置在对应的晶粒内, 尽管所测位置不同, 但在同一个晶粒内所测晶粒的取向变化很小, 并且在晶界处取向发生突变。这说明在多晶硅锭片晶体内部晶粒存在很小的取向差, 但相邻晶粒间取向差较大, 超过了 10°, 是大角度晶界。

图 2 为高纯度铸造多晶硅锭切片取向差分布图。

在图 2 中, 相同的颜色表明的是同一种晶粒取向差。可知, 在多晶硅锭片的晶界处, 晶粒的取向差均超过了 30°, 全部是大角度晶界; 而在晶粒内部, 存在取向差小于 5° 的亚晶粒, 为小角度晶界。

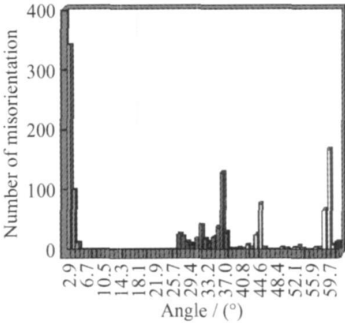


图 2 高纯度铸造多晶硅锭切片取向差分布图

Fig 2 The misorientation distribution in polycrystalline silicon ingot

本工作中将晶界分为两类,即大角度晶界($> 15^\circ$)和小角度晶界($< 10^\circ$)。在大角度晶界中,根据重位点阵模型(Coincidence Site Lattice, CSL)^[4],大角度晶界又可以分为特殊晶界(CSL,用 Σ 值表示)和普通晶界(random,用R表示)。图3为高纯度铸造多晶硅锭切片CSL晶界的数量统计图。可知,在所观察的多晶硅晶界中,绝大部分晶界是大角度晶界,大角度晶界中主要类型有 $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$, $\Sigma 29$ 。其中, $\Sigma 3$ 所占的比例最高(52.55%), $\Sigma 29$ 晶界其次。

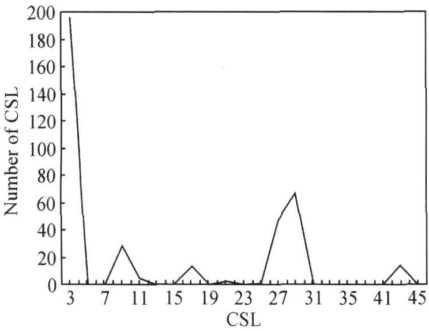


图3 各种 CSL 晶界数量统计

Fig 3 The CSL statistic of the grain boundaries

图4是利用背散射电子衍射技术测得多晶硅锭片部分晶粒的取向,并标注在 $\{1, 0, 0\}$ 极图中。图4中的不同颜色表示各极图上 $\{hkl\}$ 晶面极点密度不同的等强度线,其密度大小见图中左方的彩条所示,图4所标的RD和TD,分别表示轧向(Rolling Direction, RD)和横向(Transverse Direction, TD)的空间取向分布。由EBSD测定出其滑移系为 $\{-1, -2, 3\} \langle 1, 1, 1 \rangle$ 。从图4所标定的取向可知是立方晶系。

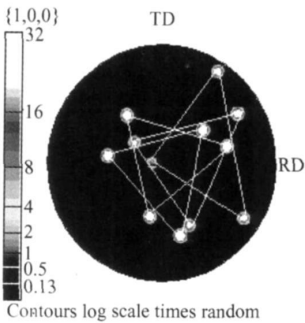


图4 多晶硅锭片 $\{1, 0, 0\}$ 极图

Fig 4 The $\{1, 0, 0\}$ pole figures

由于 Σ 还可表示CSL单胞体积与原点阵单胞体积之比,即 Σ 越小,重合几率越大,极端情况下, $\Sigma=1$ 表示完全重合,相当于没有平移或旋转^[4]。本试验中, $\Sigma 3$ 所占的比例高达52.55%,其重合几率是非常大的。因此,在没有金属沾污的情况下,这些大角度晶界在室温下基本不显电活性,且晶界的缺陷能级属浅能级。但另一方面,小角度晶界(图2)也同样存在于多晶硅中,尽管它们所占的比例不高,但它们在低温下的复合能力很强,是高密度浅能级的复合中心,且在金属沾污的情况下,小角度晶界呈现出很强的金属吸杂能力。

多晶硅用来替代单晶硅制作太阳能电池,其转换率低可能与 $\Sigma 3$ 所占的比例过高有关,因此,在制作多晶硅时,重点要放在降低其含量上。

3 结论

(1)EBSD 观察显示多晶硅锭晶体内部几乎没有取向差,取向差主要存在于晶界处。

(2)多晶硅锭的大部分晶界是大角度晶界,并且以 $\Sigma 3$ 为主,此外还存在少量的小角度晶界。

(3)多晶硅用来替代单晶硅制作太阳能电池,其转换率低可能与 $\Sigma 3$ 所占的比例过高有关,因此,在制作多晶硅时,重点要放在降低其含量上。

参考文献

[1] 郭志球, 沈辉, 刘正义, 等. 太阳电池研究进展[J]. 材料导报, 2006, (3): 41- 51.

[2] 胡芸菲, 沈辉, 梁宗存, 等. 多晶硅薄膜太阳电池的研究与进展[J]. 太阳能学报, 2005, 26(2): 200- 206.

[3] FUJIWARA K, PAN W, USAMI N, et al. Growth of structure controlled polycrystalline silicon ingots for solar cells by casting[J]. Acta Materials, 2006, 54: 3191- 3197.

[4] 黄孝瑛. 电子显微镜图像分析原理与应用[M]. 北京: 宇航出版社, 1989. 405- 408.

基金项目: 南昌航空大学科研基金资助项目(EC200703025)

收稿日期: 2008- 12- 16; 修订日期: 2009- 03- 03

作者简介: 徐卫平(1967—), 女, 副教授, 从事材料晶体学研究, 联系地址: 江西南昌丰和南大道 696 号南昌航空大学航机学院(330063), E-mail: xuweiping1203@ 126. com