

热处理温度对铸造多晶硅棒切割性能与电性能的影响

李飞龙¹ 李煜燊¹ 翟传鑫¹ 顾永军² 李丽华² 黄金亮² 熊震³
[1.阿特斯光伏电力(洛阳)有限公司; 2.河南科技大学材料科学与工程学院;
3.苏州阿特斯阳光电力科技有限公司]

摘 要 采用箱式气氛炉对铸造多晶硅棒进行热处理,研究了热处理温度对多晶硅方棒硬度、切割性能的影响。结果表明,经 800、1 000、1 100 ℃ 热处理 5 h 后多晶硅方棒硬度提高,而 1 150 ℃ 处理后,硬度开始下降,1 200 ℃ 处理后硬度明显下降。经 1 200 ℃ 以上处理后多晶硅方棒切割性能优良,在使用金刚线切片机切割过程中,线痕、崩边、总厚度偏差(TTV)等现象明显得到改善。然而,经上述工艺热处理的多晶硅棒经常规工艺制成的电池片光电转换效率显著下降,这可能是热处理过程中气氛炉保温材料中的杂质元素扩散至方棒中,影响了电池的光电转换效率。

关键词 铸造多晶硅;高温热处理;硬度;光电转换效率

中图分类号 TG156.1 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.04.017 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Heat Treatment Temperature on Slicing and Electrical Performances of Casting Multi-crystalline Silicon Bricks

Li Feilong¹, Li Yuyi¹, Zhai Chuanxin¹, Gu Yongjun², Li Lihua², Huang Jinliang², Xiong Zhen³
[1.Canadian Solar Manufacturing (Luoyang) Inc.; 2.School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology; 3.Canadian Solar Inc. Cells Co., Ltd.]

Abstract: The effects of heat treatment temperature on the hardness and slicing performance of multi-crystalline silicon brick was investigated. The hardness of the samples treated at 800 ℃, 1 000 ℃ and 1 100 ℃ is increased, while that of the samples treated at 1 150 ℃ is slightly decreased, and declined significantly at 1 200 ℃. The slicing performance of bricks treated above 1 200 ℃ is desirable, and the defects such as saw mark, chipping, total thickness variation (TTV) occurred in the slicing process with diamond wire slicer are substantially improved. However, the photoelectric conversion efficiency of the battery piece made of multi-crystalline silicon brick by the conventional process after above-mentioned process is reduced significantly, which may be attributed to the diffusion of impurity elements into the brick during the heat treatment process, affecting the photoelectric conversion efficiency of the cell.

Key Words: Casting Multi-crystalline Silicon, High Temperature Heat Treatment, Hardness, Photoelectric Conversion Efficiency

太阳能光伏发电作为一种清洁、高效的可再生能源技术,近些年来发展迅速^[1,2]。单晶硅和多晶硅是制造光伏电池的主流材料^[2~4]。铸造多晶硅对硅料杂质容忍度大、产量高、性价比高,占据超过 50% 的市场份额。但在铸造过程中,多晶硅内部会产生较多的热应力,形成大量的位错,显著影响材料的力学和电学性能,继而造成铸造多晶硅切片废品率较高。降低甚至消除热应力是提高铸造多晶硅切片良品率和电池光电转换效率的关键因素之一。

高温热处理是消除热应力的有效方法之一。DANIEL M 等^[5]发现铸造多晶硅片经 500 ℃ 和 1 050 ℃ 热处理后,位错密度未降低,反而升高。HARTMAN K 等^[6]发现带状多晶硅片在 1 170 ℃ 及以上经过 6 h 热处理后,位错密度明显降低,在 1 100 ℃ 以下热处理,位错密度上升。辛超^[7]分别对硅片和方棒进行了热处理,发现硅片仅在 1 320 ℃ 及以上处理后位错密度会降低,但方棒在 1 340 ℃ 下,选择不同保温时间处理后,位错密度并未降低,且位错密度与降温速率有关,对于尺寸较

收稿日期:2020-09-22;修改稿收到日期:2020-11-30
第一作者简介:李飞龙,男,1983 年出生,工程师,河南洛阳(471023),E-mail: feilong.li@canadiansolar.com
通信作者:李煜燊,男,1990 年出生,硕士研究生,河南洛阳(471023),E-mail: yuyi.li@canadiansolar.com
引用格式:李飞龙,李煜燊,翟传鑫,等. 热处理温度对铸造多晶硅棒切割性能与电性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(4): 471-473.
LI F L, LI Y U, ZHAI C X, et al. Effects of heat treatment temperature on slicing and electrical performances of casting multi-crystalline silicon bricks[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(4): 471-473.

大的方棒,降温速率不宜超过 0.5 ℃/min。综上,已报道的研究主要集中在对硅片进行热处理,而对铸造多晶硅切片良品率影响显著的方棒热处理则报道很少。因此,本课题研究了硅棒在不同温度下的热处理对铸造多晶方棒硬度、切割性能和电性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料及方案

1.1 方棒试样准备与热处理

将一正常铸造多晶硅锭开方、磨面加工成边长为 157 mm 的 36 根方棒,多晶硅锭方棒试样选择见图 1。选取其中心位置,见图 1a 中的 15、21、22 号方棒。方棒去除头尾红区后,在其尾部截下 100 mm 试样用来进行热处理,见图 1b。3 根方棒可认为各项性能完全相同。为获得更多的数据,并且保证试样性能的一致性,将每块试样分别沿垂直于晶体生长方向再次均分,得到 6 块试样,见图 1c。

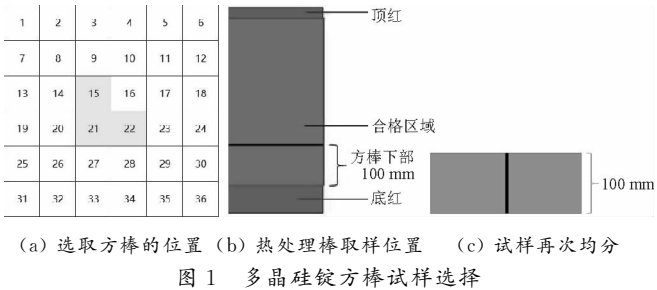


Fig.1 Selection diagram of the multi-crystalline silicon ingots

将 6 块试样分别放入箱式气氛炉中,通入纯度为 99.999% 的氩气,按照设定的工艺进行热处理。Si 在高于 700 ℃ 时才具有热塑性^[8],而正常生产中硅锭退火温度一般选择在 1 300 ℃ 左右,故选择硅棒保温温度为 800、1 000、1 100、1 150、1 200 和 1 250 ℃,保温 5 h,图 2 为相应热处理制度,保温结束后均以 0.5 ℃/min 降至室温。

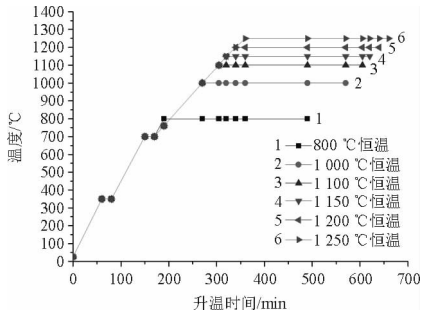


图 2 热处理升温曲线
Fig.2 The temperature curve of heat treatment

试样按照不同温度热处理结束后,分别测量其硬度,根据硬度变化结果优选最佳的退火温度。最佳退火温度选定后,再次按照上述方法重新制备试样,在最佳

退火温度下,保温时间分别选取 4、5、6 h 进行试验,其他热处理工艺不变。方棒最佳热处理工艺确定后,将对整根方棒进行热处理,并进行后续试验。

1.2 性能检测

使用 INNOVATEST FALCON 500 型显微硬度计测试热处理前后方棒相同位置的硬度。使用 WSK900 数控金刚线切片机将热处理后应力得到释放的方棒切割成厚度为 180 μm 的硅片。使用 SEMILAB PVS-6000 型分选机对热处理后的方棒所切的硅片进行光致发光(PL)测试。将所得硅片按照同一后续工艺制成电池片后进行光电转换效率测试。

2 试验结果与讨论

2.1 硬度检测与分析

表 1 为相同保温时间下,热处理前后铸造多晶硅方棒试样相同位置的硬度。可以看出,经 800、1 000、1 100 ℃ 热处理后,方棒的硬度增大,其中 1 100 ℃ 硬度增加值相比 800 ℃ 和 1 000 ℃ 明显降低。而经过 1 150 ℃ 及以上温度热处理后,方棒硬度降低,并且随着热处理温度升高,硬度降低值越来越显著。1 200 ℃ 时硬度(HV_{0.1})降幅达 95,1 250 ℃ 热处理后硬度(HV_{0.1})降幅达到 104,虽然硬度进一步降低,但是降低的幅度明显减小。这表明热处理温度达到 1 150 ℃ 时,方棒的内应力开始释放;温度达到 1 200 ℃ 后,方棒内的应力基本得到了释放,晶格畸变减少;温度进一步升高至 1 250 ℃,方棒的残余内应力释放更充分。这与文献^[5,6]研究结果一致。因此,热处理温度应高于 1 150 ℃,而 1 200 ℃ 下内应力释放较为充分。同时,热处理温度越高,方棒中的杂质以及热处理环境中的杂质扩散程度越大,可能会影响方棒的电性能,因此,方棒的最佳热处理温度确定为 1 200 ℃。

表 1 不同温度热处理前后硬度(HV_{0.1})变化
Tab.1 The hardness variation of silicon bricks before and after heat treatment at different temperatures

热处理温度/℃	热处理前	热处理后	差值
800	1 282	1 318	36
1 000	1 275	1 316	41
1 100	1 285	1 306	21
1 150	1 293	1 278	-15
1 200	1 304	1 209	-95
1 250	1 296	1 192	-104

表 2 为在最佳热处理温度 1 200 ℃ 时,不同保温时长对硅棒硬度的影响。可以看到,在 1 200 ℃ 时,保温时间越长,硬度降低越多。热处理时长为 4 h 时,方棒硬度(HV_{0.1})降低 61,热处理时长为 5 h 时,方棒硬度(HV_{0.1})降低达到 82,但是进一步延长热处理时间至 6 h,与 5 h 相比,方棒硬度变化幅度没有太大的变化。因

此,在 1 200 ℃热处理,保温时间选择 5 h 较合理。对比表 1、表 2 可知,同样在 1 200 ℃下保温 5 h,表 1 中试样硬度(HV_{0.1})下降了 95,表 2 中试样硬度(HV_{0.1})只下降了 82,这是由于选取的试样在试验前的硬度有差异,硬度较高的试样经过相同条件下的热处理,硬度下降会更明显。热处理后,除去测量误差,两试样的硬度基本一致。

表 2 1 200 ℃热处理前后不同保温时长硬度(HV_{0.1})变化

Tab.2 The hardness variation of silicon bricks with different holding time at 1 200 ℃

保温时长/h	热处理前硬度	热处理后硬度	差值
4	1 291	1 230	-61
5	1 294	1 212	-82
6	1 289	1 201	-88

从不同热处理工艺的试验结果来看,在目前的试验条件下,1 200 ℃保温 5 h 是方棒最佳的热处理工艺。

2.2 热处理前后方棒的切割性能对比

表 3 为使用相同切割工艺切割热处理前后方棒的切片良品率对比数据。可以看出,经过 1 200 ℃保温 5 h 热处理后,方棒切片直通率提高 0.26%(直通率是硅片从第一道工序开始一次性合格到最后道工序的比例),A 级片直通率达 95.71%,比未经热处理的方棒提高了 1.62%;B 级片线痕、崩边以及厚度偏差(TTV)比例均有明显下降,C 级片各项比例变化不大。以上试验数据表明,1 200 ℃热处理对提高方棒的切片良率有显著效果,主要是显著降低了 B 级片的各项比例。

表 3 热处理前后方棒切片良品率

Tab.3 The slicing performance comparison of silicon bricks before and after heat treatment

热处理温度/℃	直通率/%	A 级率/%	B 级线痕比例/%	B 级崩边比例/%	B 级 TTV 比例/%	C 级线痕比例/%	C 级崩边比例/%	C 级 TTV 比例/%
1 200	97.09	95.71	0.26	0.35	0.14	0.12	0.31	0.19
未热处理	96.83	94.09	0.88	0.58	0.56	0.15	0.39	0.18

2.3 电性能

图 3 为 1 200 ℃保温 5 h 热处理后铸造多晶硅方棒所切硅片的 PL 图像。可以看出,硅片边缘 20 mm 宽

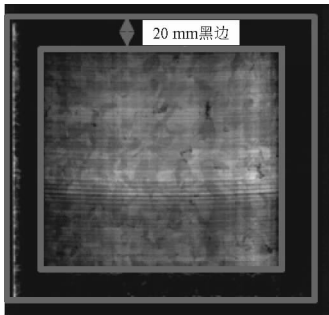


图 3 1 200 ℃×5 h 热处理后方棒切片 PL 图

Fig.3 PL of silicon wafer after heat treatment at 1 200 ℃×5 h

度范围内显示为黑色,即边缘位置含有杂质,导致非平衡少数载流子寿命(即少子寿命)偏低。表 4 为经 1 200 ℃热处理多晶硅方棒所切硅片电池测试结果。与未热处理方棒所切硅片电池相比,其电池效率(E_{ff})降低了 2.12%,电池检测的各项指标中,开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})和填充因子(F_F)均明显下降。这与热处理后硅片 PL 测试边缘变黑,导致电性能降低的结果是一致的。

表 4 1 200 ℃×5 h 热处理后方棒所切硅片电池测试结果

Tab.4 Electrical performance of silicon wafer after heat treatment at 1 200 ℃×5 h

分组	$E_{ff}/\%$	V_{oc}/V	I_{sc}/A	$F_F/\%$
1 200 ℃热处理	18.33	0.626	9.354	76.837
未热处理	20.45	0.660	9.745	78.044

热处理后硅片边缘 20 mm 范围内变黑,可能是由于热处理环境中含有较多的金属等杂质,在高温下从方棒表面扩散进入硅棒内导致的。因为硅片内金属杂质增多,导致电池效率偏低。因此,方棒热处理需要更加洁净的环境,要通入保护气氛或者采取埋烧的方式进行。

3 结 论

(1)多晶硅方棒最佳热处理温度为 1 200 ℃,最佳保温时间为 5 h,该工艺条件下方棒内部的热应力能够得到有效释放。

(2)热处理后方棒的切割性能提升明显,有效降低了 B 级片比例、提升 A 级率。

(3)方棒热处理需要更加洁净的环境,充分的气氛保护或者采取埋烧的方式处理可有效减少热处理后方棒少子寿命的降低。

参 考 文 献

[1] 韩小亮.太阳能光伏发电技术及应用[J].山西科技,2020, 35(4): 128-130.

[2] 张东.光伏产业发展趋势及现状分析[J].轻工科技,2018(3):45-49.

[3] 陈俊帆,赵生盛,高天,等.高效单晶硅太阳能电池的最新进展及发展趋势[J].材料导报,2019, 33(1):113-119.

[4] 李云明,罗玉峰,张发云,等.太阳能电池铸造多晶硅材料的结构缺陷及其控制[J].材料导报,2015,29(33):29-33.

[5] DANIEL M, ANDRES C. The trade-off between phosphorus gettering and thermal degradation in multicrystalline silicon[A].16th European photovoltaic solar Energy Conference [C], Glasgow, 2000.

[6] HARTMAN K, BERTONI M, SERDY J, et al. Dislocation density reduction in multicrystalline silicon solar cell material by high temperature annealing[J]. Applied Physics Letters, 2008,93(12): 122108.

[7] 辛超.铸造多晶硅位错及其热处理消除研究[D].南昌:南昌大学,2011.

[8] 阙端麟.硅材料科学与技术[M].杭州:浙江大学出版社,2000.

(编辑:刘晨辉)