

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 32420120153681

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

补偿晶体硅生长与应用的理论与实验研究

Theoretical and Experimental Study on Growth and Application
of Compensated Crystalline Silicon

李 帅

指导教师姓名: 高文秀 教授

陈 朝 教授

专 业 名 称: 光 伏 工 程

论文提交日期: 2017 年 7 月

论文答辩时间: 2017 年 9 月

学位授予日期: 2017 年 9 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 9 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(高文秀)课题(组)的研究成果,获得(高文秀)课题(组)经费或实验室的资助,在(高文秀 教授与 陈朝 教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

本人声明该学位论文不存在剽窃、抄袭等学术不端行为,并愿意承担因学术不端行为所带来的一切后果和法律责任。

声明人 (签名):

指导教师 (签名):

2017 年 09 月 11 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2017 年 09 月 11 日

摘要

补偿硅材料是低成本的太阳能电池硅原料。本文主要围绕冶金法生产的 p 型与 n 型补偿硅材料在定向凝固、多晶铸锭、单晶生长、硅片表征以及太阳能电池制作等方面进行了深入的理论与应用研究。本论文的主要研究成果概述如下：

- (1) 为了推动补偿硅材料的产业化应用进程，本人作为主要负责人与项目组成员一起自主设计并组装了大型多晶硅铸锭炉与大型定向凝固提纯包两套设备；
- (2) 基于大量的多晶硅定向凝固铸锭实验，测定了补偿硅中的四种主要杂质，硼、磷、锗与碳在多晶硅铸锭过程中的有效分凝系数，由斜率获得的有效分凝系数分别为 0.859, 0.453, 0.333, 0.563；
- (3) 针对 Klaassen 模型在计算补偿硅中载流子迁移率时与实验测量结果的偏差，分析了偏差的来源，并进行了模型修正，以适用于补偿硅中载流子迁移率的预测；
- (4) 从电阻率、少子寿命及少子扩散长度三个方面，给出了 p 型补偿硅与非补偿硅在同等性能的条件下的参数对应关系。此项理论研究成果，与实验验证结果一致；
- (5) 基于电阻率判定的最佳利用率，给出了 n 型补偿单晶生长的建议：起始电阻率为 $5.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，补偿硼的浓度为 $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。实验表明变化生长速率的生长方法，对于提高补偿 n 型单晶的电阻率均匀度更有效。研究发现 N 型补偿单晶的少子寿命较低与浅能级杂质复合与晶体生长初期的高含量的氧有关；
- (6) 经过优化工艺制作的 n 型铝背结补偿硅基太阳能电池具有较低的温度系数，实验室测试的其温度系数为 $0.045\% \text{ K}^{-1}$ 。主要原因在于其具有独特的光谱效应、背结电池结构与铝在硅中的不完全电离三个方面的特点。制作的铝背结太阳能电池的平均效率为 18.0%；
- (7) 采用 AFORS-HET 软件模拟了 n 型补偿硅基的 HIT 太阳能电池。模拟的补偿硅基 HIT 太阳能电池效率为 21.7%。实验大面积制作的 n 型补偿硅基 HIT 太阳能电池的效率达到 20.2%。

关键词： 补偿硅；晶体生长；载流子迁移率；太阳能电池

Abstract

Compensated silicon is reported as a cost-effective material for solar cells. In this work, the n- and p-type compensated silicon are investigated when using in directional solidification, ingot casting, crystal growth, characterization of wafers and fabrication of solar cells. After exhaustively investigation, the researching findings are outlined below:

- (1) For promoting the industrialization of compensated silicon, we made an ingot casting furnace and an equipment for purification by directional solidification. I served as a principal in charge in this group.
- (2) The effective segregation coefficients of the most common four impurities: Phosphorus, Boron, Germanium and Carbon are determined based on lots of silicon ingots.
- (3) Deviations are found between Klaassen's model and measured carrier mobilities. We found the origin of the deviation, and corrected it.
- (4) The relations between uncompensated and compensated wafers with identical performances are found. In addition, this relation is supported by our solar cell experiment.
- (5) Judging by the resistivity, the optimized starting resistivity for n-type compensated Cz silicon is $5.5 \Omega \cdot \text{cm}$; the optimized concentration of boron is $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. A two-step method is used to improve the uniformity of resistivity for the n-type compensated Cz silicon. The lower carrier lifetime in compensated silicon is owing to the very high concentration of dopants and oxygen.
- (6) The fabricating technology of aluminum-alloyed back junction n-type silicon solar cells were investigated. A lowest temperature-coefficient had been observed for aluminum-alloyed back junction solar cells using compensated silicon.
- (7) The software of "AFORS-HET" was used to simulate the HIT solar cells with compensated silicon as base layer. We achieved the best efficiency of 20.2% with n-type compensated silicon wafers.

Key words: Compensated silicon, Crystal growth, Carrier mobility, Solar cell

目 录

第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 补偿的硅材料	5
1.2.1 补偿度的定义	6
1.2.2 补偿多晶硅料的来源	7
1.2.3 冶金法提纯硅工艺	10
1.3 本论文研究的目的和意义	13
1.4 本文的结构安排和内容提要	14
参考文献	15
第二章 实验及检测设备	19
2.1 自主设计并组装的实验设备	19
2.1.1 多功能多晶硅铸锭炉	19
2.1.2 大型定向凝固提纯包	22
2.1.3 中频感应真空熔炼炉	24
2.2 其他实验设备	25
2.2.1 Cz 法单晶炉	25
2.2.2 常规 p 型硅太阳能电池生产线	26
2.2.3 激光划片机	26
2.3 检测设备	27
2.3.1 ICP-M S	27
2.3.2 μ -PCD (WT-2000D)	28
2.3.3 Eddy Current (WT-2000D)	28
2.3.4 IRB-50 红外晶锭探伤仪	29
2.3.5 SPV(Surface Photo-voltage) 表面光伏法	29
2.3.6 太阳能电池 I-V 测试设备	30

2.3.7 ECV (electrochemical capacitance voltage) 测试	31
2.3.8 其他检测设备	31
参考文献	33
第三章 多晶硅定向凝固的有效分凝系数研究	35
3.1 引言	35
3.2 定向凝固中的杂质有效分凝系数	37
3.2.1 多晶硅定向凝固铸锭	37
3.2.2 杂质有效分凝系数的测定	37
3.3 快速定向凝固中的提纯研究	44
3.3.1 大型提纯包内定向凝固铸锭	44
3.3.2 变速率定向凝固的有效分凝系数	46
本章小结	47
参考文献	47
第四章 补偿硅载流子迁移率理论与实验	50
4.1 引言	50
4.1.1 载流子迁移率简介	50
4.1.2 非补偿硅中载流子迁移率	51
4.1.3 硅载流子迁移率计算模型 (基于非补偿硅)	53
4.2 补偿硅中的载流子迁移率	54
4.2.1 补偿硅中载流子迁移率研究现状	54
4.2.2 补偿硅片准备与实验方法	56
4.3 载流子迁移率模型的优化	58
4.3.1 载流子迁移率模型与实验差异来源分析	58
4.3.2 优化的载流子迁移率模型表达式	61
4.4 优化模型的评估	63
4.4.1 N 型补偿硅的载流子迁移率	63
4.4.2 P 型补偿硅的载流子迁移率	65
4.5 晶体性能随生长方向的变化	66
4.5.1 电阻率分布 (多数载流子迁移率相关)	67

4.5.2 少数载流子(空穴)迁移率	68
4.6 本章小结	70
参考文献	72
第五章 P 型晶体硅补偿理论及其应用	77
5.1 引言	77
5.2 P 型补偿硅的电阻率	78
5.2.1 补偿硅中电阻率计算	78
5.2.2 P 型补偿硅中的空穴迁移率	79
5.2.3 补偿硅中电阻率与杂质含量的关系	80
5.3 P 型补偿硅的少子寿命	82
5.3.1 补偿硅中少数载流子寿命计算	82
5.3.2 P 型补偿与非补偿硅中的少数载流子寿命	85
5.3.3 P 型补偿硅的少子寿命等值曲线	86
5.3.4 P 型补偿硅的少子扩散长度等值曲线	88
5.4 P 型硅晶体生长与电性能变化	92
5.4.1 电阻率变化趋势	92
5.4.2 少子寿命变化趋势	93
5.4.3 载流子扩散长度变化趋势	94
5.5 电池实验	95
5.5.1 少子寿命及电阻率检测	95
5.5.2 多晶硅太阳能电池光电性能	99
5.6 本章小结	101
参考文献	102
第六章 N 型补偿单晶硅的生长与实验	105
6.1 引言	105
6.2 N 型补偿 Cz 单晶电阻率	106
6.2.1 单晶硅棒利用率	106
6.2.2 单晶硅棒电阻率均匀性	108
6.3 N 型补偿单晶硅棒生长实验	109

6.3.1 与工艺相关的 n 型单晶电阻率计算	109
6.3.2 n 型单晶硅棒生长	111
6.4 N 型补偿单晶的变速率生长方法	114
6.5 N 型补偿单晶硅棒的少子寿命	116
6.5.1 少子寿命测试	116
6.5.2 少子寿命计算	118
6.6 本章小结	123
参考文献	124
第七章 N 型补偿硅基太阳能电池的研究	128
7.1 引言	128
7.2 铝背结太阳能电池工艺研究	129
7.2.1 铝背结烧结工艺	130
7.2.2 背面抛光与背面绒面工艺对比	135
7.3 铝背结太阳能电池制作与研究	137
7.3.1 铝背结太阳能电池制作实验	137
7.3.2 铝背结太阳能电池检测	138
7.3.3 背结电池的模拟	141
7.4 铝背结太阳能电池温度系数	143
7.5 N 型补偿硅基 HIT 太阳能电池	147
7.5.1 N 型 HIT 太阳能电池模拟	147
7.5.2 N 型补偿硅基 HIT 太阳能电池制作	151
本章小结	152
参考文献	153
第八章 总结与展望	157
8.1 总结	157
8.2 展望	159
致 谢	160

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Compensated silicon	5
1.2.1 Defination of compensation	6
1.2.2 Producing method of compensated silicon	7
1.2.3 Purification by metallurgical method	10
1.3 Purpose and significance of this thesis	13
1.4 Structural arrangement and summary of this thesis	14
References	15
Chapter 2. Equipments for experiment and test	19
2.1 Self-designed equipments for experiment	19
2.1.1 Ingot casting furnace	19
2.1.2 Ladle for purification by directional solidification method.....	22
2.1.3 Induction heating furnace	24
2.2 Other equipments for experiment	25
2.2.1 Cz crystal growth furnace.....	25
2.2.2 P-type silicon solar cell production line	25
2.2.3 Laser slicing equipment.....	26
2.3 Test equipment	26
2.3.1 ICP-M S.....	27
2.3.2 μ -PCD (WT-2000D)	27
2.3.3 Eddy Current (WT-2000D)	28
2.3.4 IRB-50 infrared detector.....	28
2.3.5 SPV(Surface Photo-voltage).....	29
2.3.6 I-V test for solar cell.....	30
2.3.7 ECV (electrochemical capacitance voltage) measurement	31

2.3.8 Other test equipment.....	31
References	33
Chapter 3. Investigation about effective segregation coefficient	35
3.1 Introduction	35
3.2 Effective segregation coefficient in directional solidification	37
3.2.1 Ingot casting by directional solidification	37
3.2.2 Determination of effective segregation coefficient	37
3.3 segregation in Rapid directional solidification	44
3.3.1 Ingot casting in ladle.....	44
3.3.2 Effective segregation at various rate of solidification	46
Chapter summary	47
References	47
Chapter 4. Carrier mobility in compensated silicon	50
4.1 Introduction	50
4.1.1 Introduction about carrier mobility	50
4.1.2 Carrier mobility in uncompensated silicon	51
4.1.3 Carrier mobility models in uncompensated silicon	53
4.2 Carrier mobility in compensated silicon	54
4.2.1 Review of carrier mobility in compensated silicon	54
4.2.2 Preparation of wafers and measurement of carrier mobility	56
4.3 optimization of carrier mobility models	58
4.3.1 Models and origin of deviation	58
4.3.2 Optimization of model	61
4.4 Evaluation of optimized model	63
4.4.1 carrier mobility in n-type compensated silicon	63
4.4.2 carrier mobility in p-type compensated silicon	65
4.5 Performance of wafer as crystal growth	66
4.5.1 Profile of resistivity (about majority carrier mobility)	67
4.5.2 Profile of minority carrier mobility	68

4.6 Chapter summary	70
References	72
Chapter 5. Theory and application about p-type silicon	77
5.1 Introduction	77
5.2 Resistivity of p-type silicon	78
5.2.1 Calculation of resistivity in compensated silicon	78
5.2.2 Hole mobility in p-type compensated silicon	79
5.2.3 Relationship of impurity and resistivity	80
5.3 Carrier Lifetime of p-type compensated silicon	82
5.3.1 Calculation of carrier lifetime	82
5.3.2 Carrier lifetime in p- and n-type silicon	85
5.3.3 Iso-line of carrier lifetime in p-type compensated silicon	86
5.3.4 Iso-line of carrier diffusion length in p-type compensated silicon	88
5.4 Crystal growth of p-type silicon and electrical parameters	92
5.4.1 Trend for resistivity	92
5.4.2 Trend for carrier lifetime	93
5.4.3 Trend for carrier diffusion length	94
5.5 p-type solar cells	95
5.5.1 Test of carrier lifetime and resistivity	95
5.5.2 Photovoltaic performance of Multi-crystalline silicon solar cell	99
5.6 Chapter summary	101
References	102
Chapter 6. Theory and experiment of n-type compensated silicon	105
6.1 Introduction	105
6.2 Resistivity of n-type compensated Cz crystal	106
6.2.1 Yield of Cz crystal	106
6.2.2 Uniformity of resistivity	108
6.3 Crystal growth of n-type compensated silicon	109
6.3.1 Calculation of resistivity using processing parameters	109

6.3.2 Crystal growth of n-type Cz silicon	111
6.4 Crystal growth of n-type silicon with various velocity	114
6.5 Carrier lifetime of n-type Cz rod	116
6.5.1 Test of carrier lifetime	116
6.5.2 Calculation of carrier lifetime	118
6.6 Chapter summary	123
References	124
Chapter 7. n-type silicon solar cell	128
7.1 Introduction	129
7.2 Technics of aluminum alloyed back junction silicon solar cell	129
7.2.1 Study of co-firing process	130
7.2.2 Back surface condition influences on performance of solar cell	135
7.3 fabrication of aluminum alloyed back junction solar cell	137
7.3.1 Fabrication of solar cell	137
7.3.2 Test of performance of solar cell	138
7.3.3 Simulation of back junction solar cell	141
7.4 Temperature coefficient of this type solar cell	143
7.5 HIT solar cell using n-type compensated silicon	147
7.5.1 Simulation of HIT solar cell using compensated silicon	147
7.5.2 Fabrication of HIT solar cell using compensated silicon	151
Chapter summary	152
References	153
Chapter 8. Summary and prospect	157
8.1 Summary	157
8.2 Prospect	159
Acknowledgement	160

第一章 绪论

1.1 前言

随着整个人类社会的发展,能源需求日趋急切,尤其是对清洁能源十分的重视。作为使用太阳能发电的最有前景的技术,采用光伏发电已经发展成为一个提供清洁能源的主要方向。光伏发电是一个发展迅速的巨大市场,2007 年光伏市场需求仅为 2.7GW,经过跨越式发展,2015 年市场需求达到 50.9 GW;而且继续保持了强劲的增长势头,2016 年市场需求到 78 GW,预计 2017 年将达到 85.4 GW^[1]。中国在光伏技术的生产与应用上,后发先至的在规模上占据上世界首位。以 2015 年的光伏组件生产量为例,全世界约 67%的光伏组件由中国大陆与台湾地区生产,欧洲的生产份额占 5%,美国仅贡献了 3%。截至 2015 年底,累计光伏组件的安装量,欧洲占比 40% (截至 2014 年占比 48%),相对应的中国累计安装量占比 21% (截至 2014 年占比 17%)^[2]。因此,我国的光伏产能与光伏市场均取得了巨大的发展。

另外,我国发展改革委 2016 年印发了《可再生能源发展“十三五”规划》,其中指出^[3],按照“技术进步、成本降低、扩大市场、完善体系”的原则,促进光伏发电规模化应用及成本降低,推动太阳能热发电产业化发展。到 2020 年底,全国太阳能发电并网装机确保实现 1.1 亿千瓦以上。为我国光伏发电技术的发展,提供了政策保障。

光伏发电,即使用光伏电池将太阳的光能转变成方便使用的电能。光伏电池的种类比较多,光伏电池的转换效率也取得了很大的进步。如下图 1.1,列出了不同的光伏电池的能量转换效率进展,主要包含:硅太阳能电池(单晶硅电池、多晶硅电池、异质结硅电池以及薄膜硅电池等)、多结太阳能电池(双结、三结与四结的聚光与非聚光电池等)、薄膜太阳能电池(铜铟镓硒电池、碲化镉电池与非晶硅薄膜电池等)及其他新型太阳能电池(染料敏化电池、钙钛矿电池、有机电池与量子点电池等)。其中能量转换效率最高的为美国可再生能源实验室(NREL)保持的四结的聚光太阳能电池,效率为 46% (截至 2017.04.14)。单晶硅太阳能电池的最高效率为 25.3%,异质结(HIT)太阳能电池的最高效率为 26.6%。

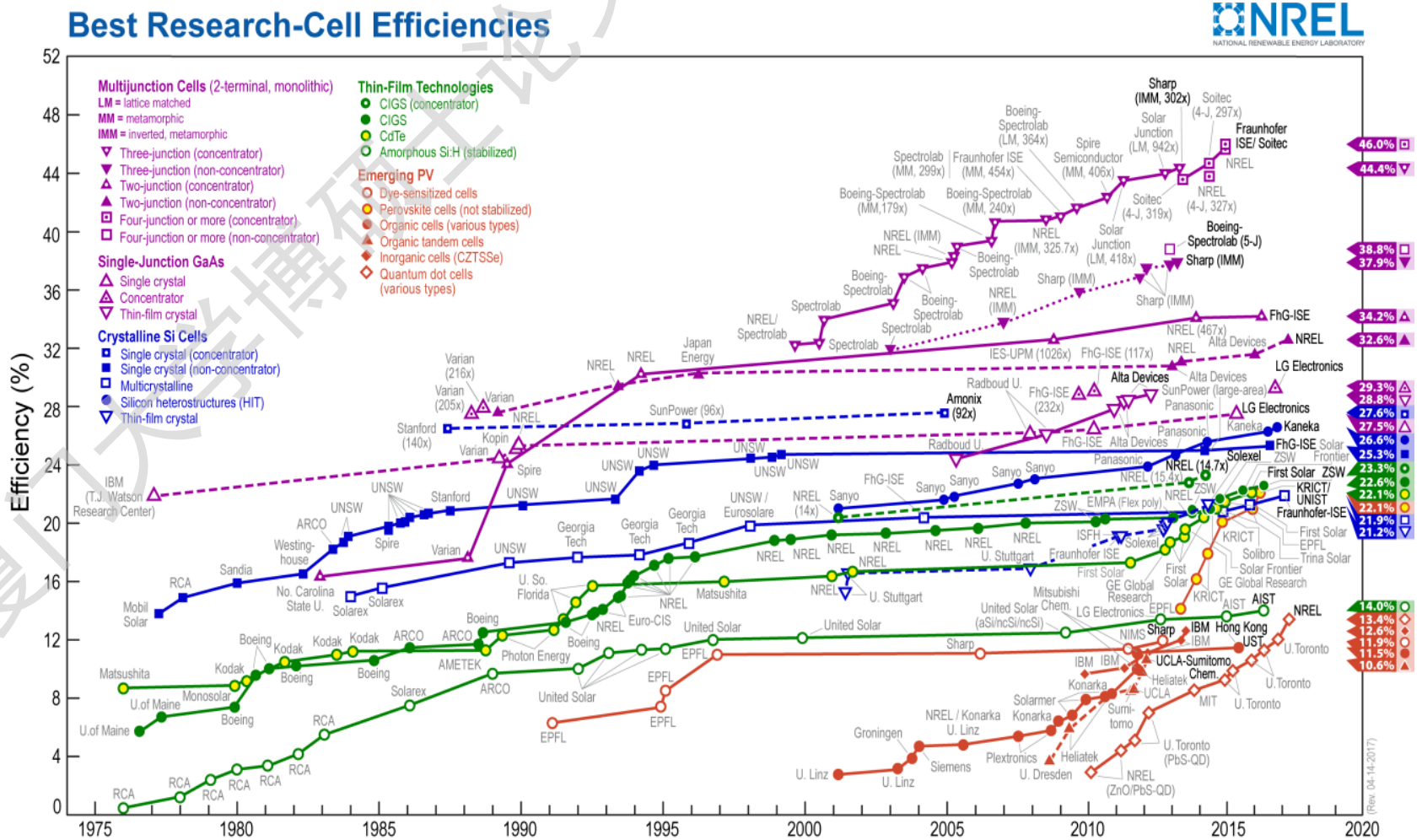


图 1.1 不同太阳能电池效率发展时间表，时间自 1967 年至 2017 年 4 月 14 日。
 图片来源：NREL (National Renewable Energy Laboratory) Photovoltaic Research^[4]

随着光伏技术的逐步成熟，太阳能电池发展成为一种商业化产品。追求一种技术难度较低，生产成本低廉并且成本回收更快的技术路线是市场化的必然要求。由于硅矿资源丰富，硅太阳能电池逐渐成为发展的主流。如图 1.2 所示，以 2015 年为例，基于硅太阳能电池的光伏产能超过了所有光伏产能的 90%，并且随着光伏发电技术的逐渐商业化发展，成本更低的硅太阳能电池一直保持着发展的首要地位。采用多晶硅铸锭长晶相比 Czochralski (Cz) 法单晶控制，成本更低廉，对多晶硅原料的纯度要求更低，相应的多晶硅太阳能电池的单位成本更低。因此，如图 1.2 所示，多晶硅太阳能电池所占有的市场份额比单晶硅太阳能电池更大。

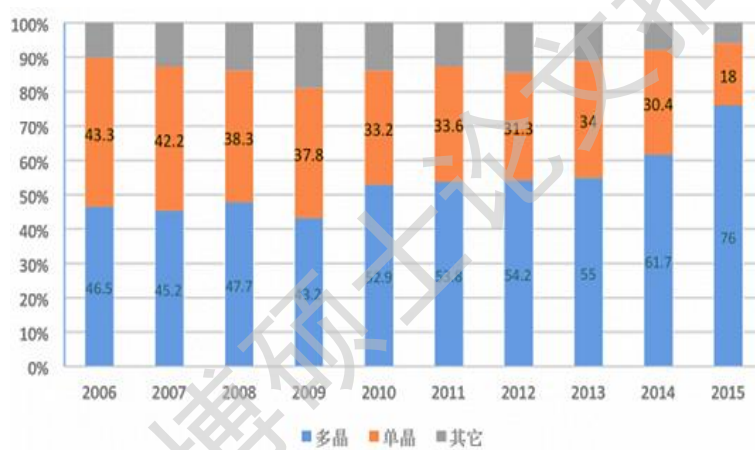


图 1.2. 单晶硅、多晶硅及薄膜太阳能电池，全球年度光伏产能^[2]。

图片来源: www.pv-tech.cn

专门用于硅太阳能电池的多晶硅在纯度上比半导体行业的要求低，因此针对专门用于太阳能电池用的多晶硅原料称为：太阳能级多晶硅(Solar-Grade Silicon)。SEMI 针对用于太阳能级多晶硅的原生多晶硅提出了一个国际普遍接受的纯度标准 (SEMI PV17-1012)^[5]，其中对于太阳能级原生多晶硅的要求范围共分为 4 档，由 1 档到 4 档对于浅能级杂质 (受主与施主) 的要求不断放宽，对于金属及碱金属杂质的含量也逐渐放宽。因此，除了化学法生产的原生多晶硅，对于各种冶金方法生产的多晶硅原料也提供了一种可能。特别是当多晶硅原料中同时含有两种导电类型的掺杂剂时，即称为补偿硅。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库