

学校编码:

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号:

UDC \_\_\_\_\_

# 厦 门 大 学

## 硕 士 学 位 论 文

### 物理法太阳能级多晶硅铸锭工艺的研究

#### Research on Ingot Casting of Solar-grade Silicon from Physical Process Route

唐清

指导教师姓名: 高文秀 教授

专业名称: 光伏工程

论文提交日期: 2016年 月

论文答辩时间: 2016年 月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2016年 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它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( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )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。)

声明人(签名):

年 月 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）：

年 月 日

## 摘要

目前晶体硅太阳能电池占据光伏发电的主流市场，多晶硅太阳能电池占晶体硅太阳能电池 70%以上。多晶硅市场竞争日趋激烈，物理法因其安全、环保、低能耗的优势，未来可能成为生产太阳能级多晶硅的主流技术之一，于是研究高效的物理法太阳能级多晶硅铸锭工艺具有重要的意义。由于物理法制造的太阳能级硅中同时存在 B 和 P 元素，二者的分凝系数分别为 0.8 和 0.35，导致其铸锭顶部容易出现 p-n 转型，从而大大降低了 p 型多晶硅锭的得率；另一方面，物理法多晶硅金属杂质的含量也会影响多晶硅锭的得率。本论文研究了高效坩埚、掺 Ga 和重熔铸锭工艺对物理法多晶硅铸锭的性能和得率的影响。主要结论如下：

(1) 采用高效坩埚进行铸锭，所得的硅锭为柱状晶且晶粒尺寸较大，电阻率分布均匀且离散度小，按照少子寿命大于  $2\mu\text{s}$  的要求，不合格的红区较少，相对其它硅锭底部切除量明显较小。

(2) 相同的铸锭条件下，多晶硅料补偿度越高，硅锭 p-n 转型得越早，多晶硅得率越低。掺 Ga 可以推迟或消除 p-n 转型，但会明显降低硅锭的电阻率，少子寿命也有所降低；掺 Ga 也能够明显提高了高补偿度物理法多晶硅得率，比类似补偿的硅锭顶部少切除 10mm 以上。此外，存在 SiC 硬质点的硅锭在切片时，很容易在硅片上留下线痕。

(3) 与常规工艺相比，重熔工艺铸锭对金属杂质的分凝效果更明显，经计算，所得到的 P 和 B 的分凝效果更接近理论状态，所得硅锭 p-n 转型位置更高。所得硅锭电阻率较大，且分布更均匀，按电阻率  $1-3\Omega\cdot\text{cm}$  的要求，小方锭头部平均切除量比常规工艺少切除 9mm，而且少子寿命更大，不合格红区更少。重熔工艺的硅片晶粒均匀，孪晶较少，且相应的电池片光电转换效率值分布更均匀，离散度低，平均值比常规工艺硅片高出了 0.065%。

(4) 通过十炉物理法多晶硅锭不同位置 B 和 P 浓度的检测，拟合出常规工艺下 B 和 P 的实际有效分凝系数为 0.84 和 0.38，而 B 和 P 的理论平衡分凝系数为 0.8 和 0.35，比理论值大，对物理法多晶硅铸锭的配料和预测得率有一定的意义。

**关键词：**补偿型多晶硅，铸锭，电阻率，少子寿命，硅锭得率

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Crystalline silicon solar cells currently occupy the mainstream PV market, more than 70% crystalline silicon solar cells are polysilicon solar cells. Solar grade polysilicon from physical process route will possibly become one of the mainstream technologies in the increasingly competitive polysilicon market because of its safety, environment friendly and low energy consumption. Therefore, it is significant to study high efficient ingot casting of solar grade silicon from physical process route. The coexist B and P in such SoG-Si feedstock has different segregation coefficient of 0.8 and 0.35, respectively, which makes p-n transition easily occur in the top of the ingot. This transition will inevitable reduce the p-Si yield of ingot. As well as, the yield of ingot will be influenced by the metal impurities' content in physics process silicon. In the present thesis, effects of effective crucible, Ga doping and remelting process on the performance and the yield of silicon ingot from physical process route have been investigated. The main results are summarized as follows:

(1) When effective crucible is used, the resulting silicon ingot consists of columnar crystals with large size, and the resistivity distribution of the ingot is uniform with small dispersion. The unqualified red zone is rare in accordance to the requirements of minority carrier lifetime greater than  $2\mu\text{s}$ . The bottom resection is significantly smaller than other ingots.

(2) With the same growing conditions of ingot, the higher the degree of compensation, the earlier the p-n transition occurs in the silicon ingot, resulting in the lower the yield of ingot. Ga doping process can postpone or eliminate p-n transition, but the resistivity and minority carrier lifetime of the ingot will decrease significantly. Ga doping process can also significantly improve the yield of the high compensated physical-process-silicon. The yield of silicon ingot is 10mm thicker than the conventional silicon ingot with the same compensation. In addition, at the time of slicing silicon ingot with SiC hard particles, it is easy to leave wire-sawing defects on the silicon wafers.

(3) Compared with the conventional process, the metal impurities segregation in the remelt process is more obvious, the measured segregation coefficient of P and B from remelting process is closer to the theory value, and the p-n transition position of obtained ingots is higher. The resistivity of obtained ingots is higher and more uniform. The head average resection of small square spindles by remelting process is 9 mm thinner in accordance to the requirements of resistivity range of 1 to 3 $\Omega$  cm. Meanwhile, the minority carrier lifetime is larger and the unqualified red zone is rarer. Silicon wafers from such remelt process have uniform grains and few twins. As well as, the photoelectric conversion efficiency of the corresponding silicon solar cells are more uniform with low dispersion, and the average value is 0.065% higher than the conventional silicon solar cells.

(4) From the measurement data of B and P concentrations in different positions of 10 silicon ingots from physical process route, the segregation coefficients of B and P has been derived as 0.84 and 0.38 by curve-fit, respectively. They are slightly greater than the theory value of 0.8 and 0.35. It makes sense to predict the feedstock ingredients and yield of silicon ingot from physical process route.

**Keywords:** Compensated polysilicon, Ingot Casting, Resistivity, Minority carrier lifetime, Yield of silicon ingot

摘要 .....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 前言 .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 新能源市场前景.....	1
1.1.2 我国光伏装机发展.....	1
1.1.3 我国多晶硅生产状况.....	2
<b>1.2 太阳能级多晶硅的提纯方法 .....</b>	<b>4</b>
1.2.1 工业硅生产.....	4
1.2.2 主流化学法-改良西门子法生产多晶硅 .....	7
1.2.3 物理法生产太阳能级多晶硅.....	9
1.2.4 其它物理法太阳能级多晶硅.....	10
1.2.5 太阳能级多晶硅纯度要求.....	11
<b>1.3 本文研究的内容和意义 .....</b>	<b>12</b>
<b>第二章 多晶硅铸锭理论及其补偿效应 .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 晶体生长工艺 .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 定向凝固中的杂质分凝现象 .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 铸造多晶硅的缺陷 .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 多晶硅铸锭工艺发展 .....</b>	<b>23</b>
2.4.1 含籽晶准单晶铸锭.....	23
2.4.2 均匀的大晶粒.....	24
2.4.3 半熔工艺.....	24
2.4.4 选择更紧密的填充装料方法.....	25
2.4.5 热场升级.....	26
<b>2.5 补偿效应 .....</b>	<b>27</b>
2.5.1 导电性与掺杂剂的关系.....	27
2.5.2 补偿硅的电阻率.....	27
2.5.3 补偿硅的载流子寿命.....	28
2.5.4 补偿因子.....	29
2.5.5 补偿硅材料的优点.....	30
<b>第三章 实验设备与检测设备 .....</b>	<b>32</b>



3.1 实验设备 .....	32
3.1.1 铸锭炉.....	32
3.1.2 高效坩埚.....	33
3.2 检测设备 .....	34
3.2.1 ICP-MS .....	34
3.2.2 $\mu$ -PCD (WT-2000D) .....	36
3.2.3 Eddy Current (WT-2000D) .....	36
3.2.4 IRB-50 红外晶锭探伤仪.....	37
<b>第四章 补偿型多晶硅铸锭实验 .....</b>	<b>38</b>
4.1 铸锭实验 .....	38
4.2 实验结果与分析 .....	43
4.2.1 不同硅锭电阻率的分布.....	44
4.3.2 不同硅锭少子寿命的分布.....	46
4.3.3 四种不同硅锭的得率.....	50
4.3 硅锭内部缺陷 .....	53
4.4 本章小结 .....	54
<b>第五章 补偿型多晶硅重熔铸锭工艺 .....</b>	<b>56</b>
5.1 重熔工艺 .....	56
5.2 铸锭实验 .....	58
5.3 实验结果与分析 .....	60
5.3.1 杂质元素含量分析.....	60
5.3.2 两种工艺硅锭的电阻率分布.....	65
5.3.3 两种工艺硅锭的少子寿命分布.....	66
5.3.4 两种工艺硅锭的得率.....	68
5.4 本章小结 .....	69
<b>第六章 B 和 P 有效分凝系数的拟合 .....</b>	<b>70</b>
6.1 实验目的 .....	70
6.2 实验过程 .....	70
6.3 实验结果与分析 .....	71
<b>第七章 物理法多晶硅太阳电池 .....</b>	<b>73</b>
7.1 太阳电池的等效电路 .....	73

7.2 多晶硅切片 .....	75
7.3 多晶硅太阳能电池工艺 .....	76
7.4 物理法多晶硅太阳能电池 .....	78
<b>第八章 总结与展望 .....</b>	<b>81</b>
8.1 总结 .....	81
8.2 未来展望 .....	82
<b>参 考 文 献 .....</b>	<b>84</b>
<b>附 录 .....</b>	<b>87</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>88</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

<b>Chinese Abstract</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Foreword</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 The prospect of new energy market.....	1
1.1.2 The development of China's PV installed capacity.....	1
1.1.3 The situation of China's polysilicon production.....	2
<b>1.2 The purification methods of solar grade polysilicon</b> .....	<b>4</b>
1.2.1 The production of Industrial silicon.....	4
1.2.2 Mainstream of chemistry method-SoG-silicon produced by Improved Siemems method.....	7
1.2.3 SoG-silicon produced by physical method.....	9
1.2.4 SoG-silicon produced by other physical method.....	10
1.2.5 Purity requirements of SoG-silicon.....	11
<b>1.3 The content and significance of this paper</b> .....	<b>12</b>
<b>2. Theory of polysilicon ingots and compensation effect</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1 Crystal growth process</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2 Impurities segregation phenomenon in directional solidification</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3 The defects of cast polysilicon</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4 The development of polycrystalline silicon ingot process</b> .....	<b>23</b>
2.4.1 Seeded quasi single crystal ingot.....	23
2.4.2 Uniform large grain.....	24
2.4.3 Semi-molten process.....	24
2.4.4 Choosing closer filling charging methods.....	25
2.4.5 Upgrading thermal field.....	26
<b>2.5 Compensation effect</b> .....	<b>27</b>
2.5.1 Relationship between conductivity and dopant.....	27
2.5.2 The resistivity of compensated silicon.....	27
2.5.3 The carrier lifetime of compensated silicon.....	28
2.5.4 Compensation factor.....	29
2.5.5 The advantages of compensated silicon material.....	30
<b>3. Laboratory equipment and testing equipment</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Laboratory equipment</b> .....	<b>32</b>
3.1.1 Ingot furnace.....	32

3.1.2 Efficient crucible.....	33
<b>3.2 Testing equipment.....</b>	<b>34</b>
3.2.1 ICP-MS .....	34
3.2.2 $\mu$ -PCD (WT-2000D) .....	36
3.2.3 Eddy Current (WT-2000D) .....	36
3.2.4 IRB-50 infrared detectors of ingot.....	37
<b>4. Compensated polysilicon ingot casting experiments.....</b>	<b>38</b>
4.1 Ingot casting experiments .....	38
4.2 Experimental results and analysis.....	43
4.2.1 Distribution of resistivity in different silicon ingots.....	44
4.3.2 Distribution of minority carrier lifetime in different silicon ingots .....	46
4.3.3 The yield of four kinds of different silicon ingots .....	50
4.3 Internal defects of silicon ingots .....	53
4.4 Chapter summary .....	54
<b>5. Compensated polysilicon ingot by remelting process.....</b>	<b>56</b>
5.1 Remelting process .....	56
5.2 Ingot casting experiments .....	58
5.3 Experimental results and analysis.....	60
5.3.1 Analysis of Impurity element content.....	60
5.3.2 The distribution of resistivity in the ingots by two processes.....	65
5.3.3 The distribution of minority carrier lifetime in the ingots by two processes .....	66
5.3.4 The yield of the ingots by two processes .....	68
5.4 Chapter summary .....	69
<b>6. The fitting of B and P effective segregation coefficient.....</b>	<b>70</b>
6.1 Purpose of experiment.....	70
6.2 Procedure of experimen .....	70
6.3 Experimental results and analysis.....	71
<b>7. Solar cells of polysilicon by Physicalal method.....</b>	<b>73</b>
7.1 The equivalent circuit of solar cells.....	73
7.2 Dicing of polysilicon.....	75
7.3 Polysilicon solar cell process .....	76
7.4 Solar cells of polysilicon by Physicalal method .....	78

<b>8. Conclusions and prospects .....</b>	<b>81</b>
<b>8.1 Conclusions.....</b>	<b>81</b>
<b>8.2 Future prospects .....</b>	<b>82</b>
<b>References.....</b>	<b>84</b>
<b>Appendix publication .....</b>	<b>87</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>88</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

# 第一章 绪论

## 1.1 前言

### 1.1.1 新能源市场前景

随着科技快速进步与发展,以及地球上人口成长迅速,人们对于能源的需求越来越大,国际能源署(International Energy Agency, IEA)在2015年世界能源报告中提到:预计到2040年,全球能源需求量将增加30%,而50年内太阳能将成为全球能源供应的主要来源,到2060年,光伏发电和太阳能热电厂将满足全球大部分的用电需求,而其它发电量由风电、水电和生物能发电厂供应。目前世界上主要能源来源为煤炭、石油、天然气等化石能源,二氧化碳排放量持续增长,产生温室效应。全球日趋变暖,海平面上升,极端气候增多,物种减少速度加快,对人类的生存也造成巨大的威胁。

绿色能源包括风能、太阳能、潮汐、地热、生物质能等,而太阳一年约产生 $1.76 \times 10^5$ 兆瓦,有600兆瓦照射到地球表面上,是很大的能量供给来源。太阳能不受地理限制、安全、无噪音污染,且发电组件可以使用二十年以上,因此太阳电池的发展极具潜力。然而,目前太阳电池的发电成本在07-0.8元/度,火电的发电成本0.35-0.45元/度,其相对于石油和煤炭等获利发电而言尚过于昂贵,随着太阳电池技术持续发展,其发电成本可逐年下降至与火力发电成本相当,届时全球的能源形态将会发生重大的改变。国际能源署发布的《2015世界能源展望》中提到,未来5年可再生能源发电将占到全球电力供应的25%,预计至2030年,全球可再生能源发电量占全球总发电量的比例有望提高到33%。当前可再生能源发电约占全球总发电量的22%,远低于煤炭火力发电的41%,但是约占到所有新增发电产能的一半。在未来15年中,世界大概三分之二的新增发电能力将来自中国、欧盟、美国和印度,其它40%左右的能源来自其它国家<sup>[1]</sup>。

### 1.1.2 我国光伏装机发展

2015年中国新增光伏发电装机量为15.13GW,同比增长超过40%,全国光伏

发电装机量达到约43GW，超越德国成为全球光伏累计装机量最大的国家。太阳能光伏累计发电383亿千瓦时，同比增长64.4%，光伏发电累计装机容量43.18GW，为我国光伏制造业提供了有效的市场支撑。中国政府提出2016年全年新增光伏装机16GW的目标。2015年全球光伏新增装机59GW，比2014年增长了35%。据权威市场调研公司HIS预测，2016年全球光伏新增装机将可能再增长17%，达到69GW。2015年，就新增光伏装机而言，中国，日本和美国成为世界上最大的三个市场（图1.1），德国2015年新增光伏电站装机量仅位居第四。我国国家能源局于2015年12月15日向各省（自治区、直辖市）发改委、能源局等有关部门下发《太阳能利用十三五发展规划征求意见稿》，规划到2020年底，光伏发电总装机容量达到150GW。其中多晶硅太阳能电池占比达70%以上，由此看来无论在中国乃至全世界，多晶硅太阳能电池的市场发展是越来越大。

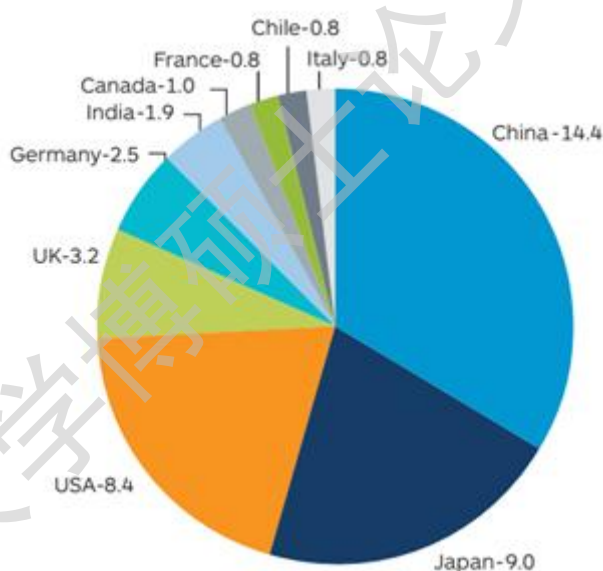


图1.1 2015年全球光伏装机量（单位：GW）

数据来源：HIS：《2015年世界能源展望》，2016年1月。

### 1.1.3 我国多晶硅生产状况

2015年全球多晶硅产量达到35万吨（包含电子级多晶硅3万吨），逾30万吨太阳能级多晶硅用于太阳能电池片的生产，64.6%的产能主要来自于全球6大多晶硅生产企业（江苏中能德国Wacker公司、韩国OCI、美国Hemlock、美国REC公司和中国新特能源）。如图1.2，在2015年全年多晶硅市场价格持续下跌的背景

下，2016年全球多晶硅市场还将增加6万吨的产能，达到46万吨/年，大量的新建项目如德国瓦克在美国的新建2万吨/年将在2016年投产，新型技术的使用比如中国中能的硅烷流化床项目2.5万吨/年，都将部分影响多晶硅市场的预期，未来多晶硅市场的价格将进一步降低。2016年全球多晶硅产量和需求量都将维持较快的增长。

截至2015年底，我国多晶硅有效产能共计18.8万吨/年，国内在产多晶硅企业仅剩13家。我国2015年多晶硅产量为16.9万吨，同比增长28%。2015年我国全年累计进口多晶硅达到11.6892万吨，同比增加14.4%。如图1.3，主要进口国家和地区依据进口量排名依次为：韩国，德国，美国，台湾。2016年1月我国多晶硅进口量创历史新高。太阳能级多晶硅的进口量一直占有总需求的近50%，主要原因是我国多晶硅生产方法主要采用国外引进的落后的改良西门子法，在技术革新以降低生产成本方面的能力不足，导致国外的多晶硅进口价格一直低于国内价格，国内多晶硅企业一直受到国外多晶硅低价倾销的影响。国家商务部基于商业保护颁布了“58号文件”禁止以加工贸易的方式进口多晶硅，同时增加进口关税，但是国外多晶硅料低价进口与国内生产成本较高的现象仍然未能有效解决。

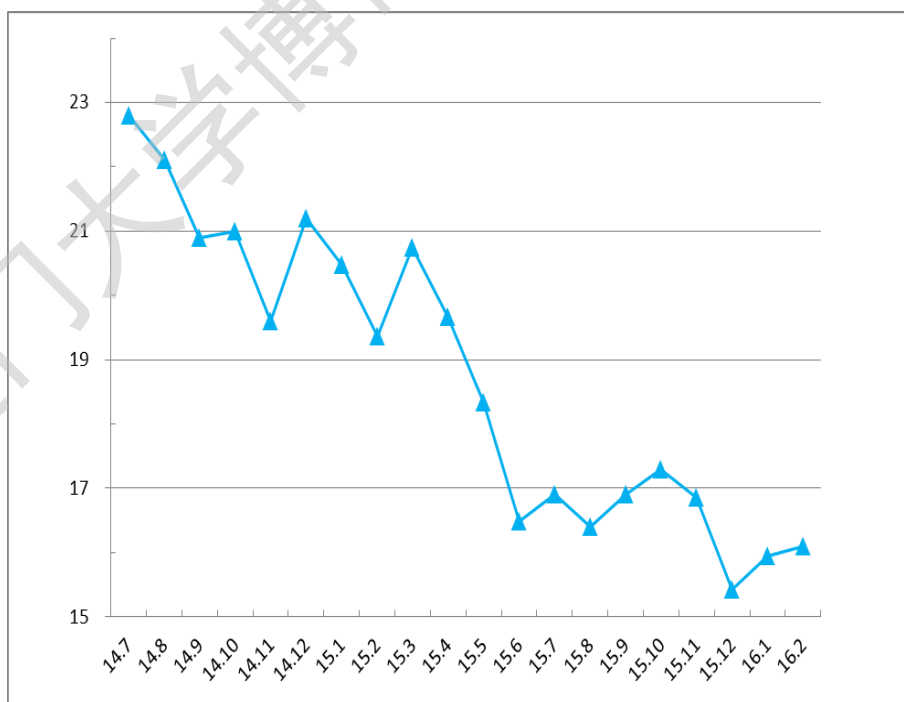


图1.2 2014年7月-2016年2月多晶硅价格变化趋势统计（单位：美元）

数据来源：生意社，2016年3月。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.