

# 太阳能电池用铸造多晶硅的碳浓度分布研究

刘耀南, 梁萍兰, 张存磊, 席珍强

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

**摘要:** 用傅里叶红外光谱仪(FTIR)测定定向凝固太阳能电池用多晶硅的轴向碳浓度分布。结果表明: 实验样品的轴向碳浓度分布符合分凝规律。用经典分凝公式模拟该铸造多晶硅的轴向碳浓度分布, 得到该铸造多晶硅的有效分凝系数为 0.45。取硅熔点温度为定向凝固过程温度, 通过 BPS 公式计算得到, 碳在定向凝固过程中的扩散速度在  $4.72 \times 10^{-8} \sim 4.72 \times 10^{-7}$  cm/s 的范围。

**关键词:** 铸造多晶硅; 碳浓度; 分布; FTIR

**中图分类号:** TM914.4      **文献标志码:** A

## 0 引言

相比其他硅材料制成的太阳能电池, 多晶硅太阳能电池由于具有容易制成方形基片, 可以进行组件排列的优势, 近年在太阳能电池用硅材料中的地位越来越重要<sup>[1]</sup>。太阳能电池用多晶硅主要有铸造多晶硅、冶金法多晶硅、西门子法多晶硅等。其中, 光伏市场上主要使用铸造多晶硅。多晶硅的铸造技术主要有铸锭浇注法(ingot casting)、定向凝固法和电磁感应加热连续铸造(EMCP)等。目前, 国内主要使用定向凝固法。

杂质对材料和器件的性能都会产生影响。碳是铸造多晶硅中的重要杂质。一方面, 碳对材料的电学性能没有影响, 并能起到释放应力的作用, 它会抑制热施主的形成, 核化新施主的形成; 另一方面, 碳可与其他杂质或缺陷形成复合体, 或以第二相的形态沉淀, 也会在硅中诱生缺陷<sup>[2-7]</sup>。

碳在材料中的分布由于位置的不同而不同。因此, 测定碳浓度在材料中的分布具有重要意义。氧也是铸造多晶硅中一种重要杂质, 邓海<sup>[8]</sup>研究得出氧沿铸造多晶硅锭轴向的分布主要取决于生长过程中氧的分凝和氧的挥发, 但目前对碳在定向凝固法铸造多晶硅中分布的研究较少。本文研究太阳能电

池用定向凝固法铸造多晶硅硅锭的轴向碳浓度分布, 探讨碳浓度分布的规律, 以及碳在铸造多晶硅中的固液转变过程中的分凝系数和扩散速度。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

p 型铸造多晶硅(电阻率约  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ), 长条状, 厚度 2 mm, 长度方向即为铸锭底部到顶部的轴向方向, 长度 21 cm, 宽度 2 cm; 硝酸(分析纯, AR, 无锡市展望化工试剂有限公司); 氢氟酸(HF, 杭州高晶精细化工有限公司); 去离子水(电阻率  $\geq 8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , 自制); 氮气(纯度  $\geq 99.999\%$ , 杭州电化集团气体有限公司)。

### 1.2 实验仪器

测试仪器为美国热电公司(Thermo ARL)生产的 Nicolet 5700/Continuum 型傅里叶转换红外光谱仪。

### 1.3 实验方法

沿宽度方向将样品裁切为等长的两段, 将样品在酸抛光液( $V(\text{HNO}_3) : V(\text{HF}) = 3 : 1$ )中抛光至样品表面呈镜面。用去离子水将表面冲洗干净, 用氮气枪将样品表面吹干。

从硅锭的底部到顶部, 每隔 0.5 cm 取一个位置, 测定样品的碳浓度。

## 2 结果和分析

### 2.1 铸造多晶硅轴向碳浓度分布

实验测得的样品沿铸造多晶硅轴向的碳浓度分布如图1中数据点分布所示。

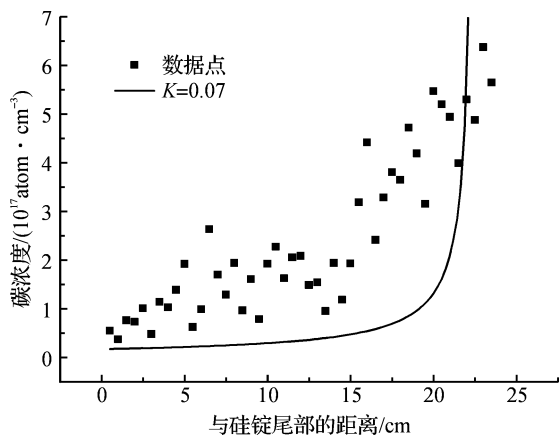


图1  $K=0.07$  时按经典分凝公式得到的分布模拟曲线  
杂质在材料中是存在分凝现象的。

在指定的温度下,当体系处于平衡状态时,杂质在固液两相中浓度的比值称为平衡分凝系数,记为 $K_0$ 。碳在硅中的平衡分凝系数为0.07。

实际的生产过程中,结晶不可能在十分缓慢的近乎处于平衡的情况下进行,因此,实际中更有意义的是有效分凝系数( $K_{\text{eff}}$ )。它用于描述界面处薄层杂质浓度偏离对固相中杂质浓度的影响。具体是指固相杂质浓度 $C_s$ 与熔体内部杂质浓度 $C_L$ 的比值<sup>[9]</sup>。

1953年,Burton、Prim、Slichter 讨论并推导出了分凝系数 $K_{\text{eff}}$ 与平衡分凝系数 $K_0$ 的关系式,称为BPS关系式。根据BPS关系式,对于铸造过程中,固液交界面移动速度 $f$ 、扩散层厚度 $\delta$ 和扩散系数 $D$ ,当 $f \gg D/\delta$ 时, $K_{\text{eff}} \rightarrow 1$ 。当 $f \ll D/\delta$ 时, $K_{\text{eff}} \rightarrow K_0$ 。当 $f \approx D/\delta$ 时, $K_{\text{eff}}$ 变化最快。即 $K_{\text{eff}}$ 在 $K_0 \sim 1$ 的范围变化。

对于碳,碳的分凝系数在0.07~1的范围变化。在多晶硅的铸造过程中,越靠近铸造多晶硅的顶部,碳浓度越高。

从图1可以看出,与氧在铸造多晶硅的轴向碳浓度分布取决于生长过程中的氧的分凝和氧的挥发不同,碳浓度沿铸造多晶硅轴向的碳浓度分布符合分凝规律揭示的浓度分布。

### 2.2 铸造多晶硅轴向碳浓度分布规律的探讨

为方便讨论正常凝固过程中杂质的运动和分布情况,通常作如下假设:a) 杂质在固体中的扩散速度比凝固过程的凝固速度慢得多,可忽略在固体中

的扩散;b) 杂质在熔体中的扩散速度比凝固过程的凝固速度快得多,可以认为杂质在熔体中的分布是均匀的;c) 杂质的分凝系数是常数。在实际的生产过程中,通常杂质在固体中的扩散速度为 $10^{-11} \sim 10^{-13}$  cm/s,而凝固速度在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$  cm/s,杂质在固体中的扩散速度确实比其正常的凝固速度慢得多。当熔体在凝固的过程中加入一定的搅拌条件,也容易实现使杂质在熔体中的分布均匀。又因为材料中杂质的含量本来就很少,因此将分凝系数近似当作常数使用也是成立的。基于以上的假设,可以推导出经典分凝公式:

$$C_s = KC_0(1-g)^{K-1}$$

式中, $K$  分别表示分凝系数, $g$  为凝固分数, $C_s$  为杂质在固体中的浓度, $C_0$  初始熔体中的杂质浓度<sup>[8]</sup>。

西门子法(CZ),区熔法,定向凝固技术,感应加热连续铸造法(EMCP)是生产半导体级硅的4种制备方法。Ribeyron P J 等<sup>[10]</sup>用经典分凝公式较好地模拟了半导体级硅在制备过程中溶质的分布。

对于定向凝固法制备的铸造多晶硅,也可以考虑用经典分凝公式来模拟其碳浓度分布。

如前所述,碳在硅中的平衡分凝系数为0.07。试取分凝系数 $K=0.07$ ,用经典分凝公式对实验用的定向凝固法制备的太阳能电池用铸造多晶硅的轴向碳浓度进行模拟,结果如图1所示。

从图1中可以看出,用经典分凝公式模拟的碳浓度分布与实际样品的碳浓度分布吻合不好。如前所述,碳在硅中的分凝系数在0.07~1的范围内变化。取不同的 $K$ 值,将使模拟出来的碳浓度分布发生改变。

为此,在0.1~1的区间范围内取不同 $K$ 值,每隔0.1进行取值,对不同的 $K$ 值均用经典分凝公式模拟铸造多晶硅轴向的碳浓度分布,得到图2。

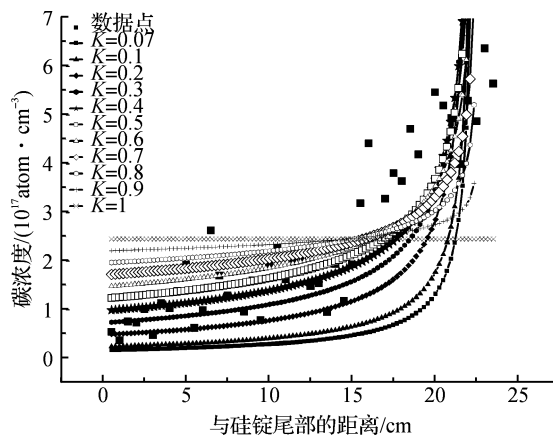


图2 不同 $K$ 值模拟碳的分布

从图2中可以看到,  $K$  值越大, 模拟曲线的尾部碳浓度越高。

从图2中还可以看出, 当分凝系数为 0.4 和 0.5 时, 对样品的碳浓度分布模拟最好, 其曲线是一条递增的曲线, 随着  $K$  值的增大, 曲线的变化趋势也趋于平缓, 直至  $K=1$  时, 曲线成为一条直线。由此可以得出, 用经典分凝公式模拟样品的碳浓度时,  $K$  应取值在 0.4~0.5 之间。

从图2中看出, 经典分凝公式随着  $K$  值的改变, 曲线变化也较慢。因此, 对于模拟样品碳浓度的  $K$  值可以取值为 0.45, 这个取值能够使经典分凝公式较好地模拟样品轴向的碳浓度分布。如图3所示。

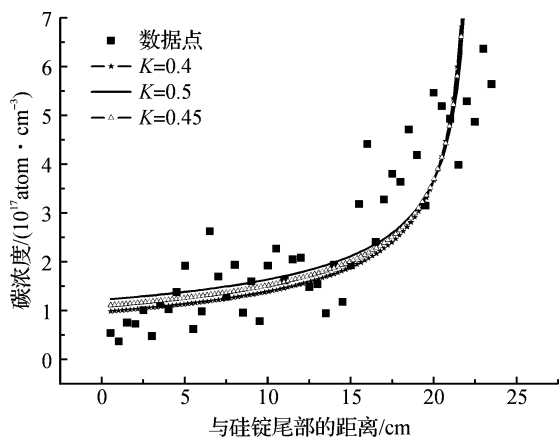
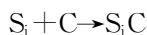


图3 最佳  $K$  值模拟碳的分布

当铸造多晶硅的碳浓度超过其固溶度时, 多余的碳会沉淀, 发生如下反应,



Koichi Kakimoto<sup>[11]</sup>等研究表明当硅原料中的碳含量高于  $1.26 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$  (相当于  $1.0 \mu\text{g/g}$ ) 时, 才会有碳的沉淀。因此, 造成了测得的碳浓度与用经典分凝公式模拟的碳浓度值产生了一定偏差。

### 2.3 计算实验样品在定向凝固过程中固液界面的移动速度

BPS 公式为:

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0}{1 - K_0 e^{-\frac{\delta}{D}} + K_0}$$

式中,  $f$  为铸造过程中固液交界面的移动速度,  $\delta$  为扩散层厚度,  $D$  为扩散系数。

扩散系数  $D$  满足如下关系式,

$$D = 1.9 \exp\left(-\frac{3.04 \text{ eV}}{kT}\right) / (\text{cm}^2/\text{s})$$

式中,  $k$  代表波尔兹曼常数,  $T$  代表热力学温度 (单位为 K)<sup>[12]</sup>。对实验样品, 将  $T$  取为硅熔点  $T_m$

(Si)。  $T_m(\text{Si}) = 1700 \text{ K}$ 。可以得到实验样品的扩散系数为  $D(1700 \text{ K}) = 9.90 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

铸造多晶硅的扩散层厚度为  $0.005 \sim 0.05 \text{ cm}$ <sup>[13]</sup>。

由 BPS 公式可得到如下关系式:

$$f = -\frac{D}{\delta} \ln \frac{\left(\frac{1}{K_{\text{eff}}} - 1\right) K_0}{1 - K_0}$$

分别取  $\delta = 0.05, 0.005 \text{ cm}$ , 根据上式可以得到相应的  $f$ 。计算结果如表1所示。

表1 由测试样品得到的 BPS 公式各参量取值表

$K_0$	$K$	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$	$\delta/\text{cm}$	$f/(\text{cm/s})$
0.07	0.45	$9.90 \times 10^{-10}$	0.05	$4.72 \times 10^{-8}$
0.07	0.45	$9.90 \times 10^{-10}$	0.005	$4.72 \times 10^{-7}$

定向凝固法的凝固速度为  $3.125 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ , 远大于实验样品的  $f$ 。因此, 相比平衡的凝固过程, 在定向凝固法过程中, 固体中多余的碳来不及排到液体中, 导致模拟的分凝系数值远大于碳的平衡分凝系数。

## 3 结 论

a) 与氧在铸造多晶硅的轴向碳浓度分布取决于生长过程中的氧的分凝和氧的挥发不同, 定向凝固法制备的太阳能电池用铸造多晶硅轴向的碳浓度分布符合分凝规律。

b) 用经典分凝公式模型较好地模拟了定向凝固法制备的太阳能电池用铸造多晶硅的轴向碳浓度分布。

c) 实验用的定向凝固法铸造多晶硅的碳的实际分凝系数并非碳在硅中的平衡分凝系数 0.07, 而是为 0.45 左右的值。

d) 根据 BPS 公式计算得到实验样品的扩散速度在  $4.72 \times 10^{-8} \sim 4.72 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$  的范围。

### 参考文献:

- [1] 吴洪军, 陈秀华, 马文会, 等. 太阳能电池用多晶硅及其吸杂研究现状[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 135-135.
- [2] 陈立泉. 我国多晶硅产业的现状和发展战略研究[C]. 冶金与材料工程学部第6届学术会议论文集. 济南, 2007: 579-579.
- [3] 唐 骏, 席珍强, 邓 海, 等. 铸造多晶硅中的原生杂质[J]. 中国建设动态阳光源, 2007(1): 113-113.
- [4] 汪建军, 刘金霞. 太阳能电池及材料研究和发展现状[J]. 浙江万里学院学报, 2006, 19(5): 73-77.
- [5] Möller H J, Funke C, M Rinio, et al. Multicrystalline silicon for solar cells[J]. Thin Solid Films, 2005, 487

- (1/2): 179-187.
- [6] 霍秀敏. 氧碳含量对太阳能电池光电转换效率影响的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2004.
- [7] 勾宪芳. 多晶硅太阳能电池中氧碳行为和氮化硅的钝化和减反射研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2006.
- [8] 邓海. 多晶硅太阳能电池中氧碳行为和氮化硅的钝化及减反射的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [9] 杨树人, 王宗昌, 王兢. 半导体材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 19-19.
- [10] Ribeyron P J, Durand F. Oxygen and carbon transfer during solidification of semiconductor grade silicon in different processes[J]. Journal of Crystal Growth, 210 (4): 541-553.
- [11] Koichi Kakimoto. Time dependent and/or 3D investigation of carbon, nitrogen and dislocation distributions in a silicon crystal during solidification process[C]. 18th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes Workshop Proceedings. Vail, 2008: 19-19.
- [12] 阙端麟, 陈修治. 硅材料科学与技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2000: 508-508.
- [13] 豆丁网. 太阳能电池多晶硅锭定向凝固技术及设备[R/OL]. (2009-01-13)[2010-01-15]. <http://www.docin.com/p-5843183.html>.

## Study on Carbon Concentration Distribution of Casting Mc-Si Used for Solar Cells

LIU Yao-nan, LIANG Ping-lan, ZHANG Cun-lei, XI Zhen-qiang

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper uses Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR) to measure the axial distribution of carbon concentration of mc-Si used for solar cells with directional solidification. The result shows that the axial distribution of carbon concentration of the test sample fits with segregation rules. This paper stimulates the axial distribution of carbon concentration of casting mc-Si using the classical segregation formula and obtains that the effective segregation coefficient of this casting mc-Si is 0.45. With the melting temperature of silicon as the temperature in directional solidification process, it is obtained through BPS formula that the diffusion rate of carbon in directional solidification process is between  $4.72 \times 10^{-8}$  and  $4.72 \times 10^{-7}$  cm/s.

**Key words:** casting mc-Si; carbon concentration; distribution; FTIR

(责任编辑: 张祖尧)