

光伏制造之如何高效铸造多晶硅

一、前言

光伏产业的关键科学技术问题是：低成本高效率的光电转换技术。目前晶硅材料占据了太阳能光伏市场的80%以上，因此，如何降低铸造多晶硅的制备成本，提高晶体质量，是国内外光伏学术界、产业界关注的前沿科技问题之一。要实现平价上网，真正走入千家万户，降低光伏发电成本是关键。国际知名光伏权威报告称：“转换效率提高1%，成本下降7%”。因此提升铸造多晶硅晶体质量具有重要的意义。

传统的普通铸造多晶硅锭的制备技术主要采用定向凝固法，定向凝固法已成为了光伏行业的主流技术。在硅料完全融化后，从普通坩埚的底部随机形核，然后逐渐向上生长，最终形成多晶硅锭。由于初始形核没有得到有效控制，形核过程中容易产生位错并且导致晶向无规律、晶界不规则、晶粒不均匀等问题，从而严重影响了铸造多晶硅电池的光电转换效率，增加了制备成本，制约了光伏发电的应用。

二、国内外研究背景

与单晶硅相比，多晶硅具有很多的晶界、高的位错、杂质等缺陷，是少数载流子的复合中心，一般认为多晶硅缺陷的形成和增殖与晶向、晶界等晶体结构因素有关。Fujiwara等在凝固的起始阶段采用高的过冷度来引入沿坩埚底的 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 的枝晶生长来获得具有3晶界的大尺寸晶粒，即所谓的枝晶铸造法。在坩埚底部形成很大的枝晶，硅锭在枝晶上进行生长。2009年T.Y.Yang等人利用水的良好冷却性来使得坩埚底部得到迅速的冷却，制造高的梯度来成核，得到了大量的枝晶，并有高的少子寿命。与此同时2009年江西赛维开始研究高效多晶硅，发明了多孔坩埚法并申请了相关专利，减少 $\langle 111 \rangle$ 晶面引起的多重平行的孪晶晶界，有效地增加硅片的少子寿命，采用此硅片制成的太阳能电池片的转换效率得到提高，在国内外都研究大晶粒的时候首次提出了小晶粒的思想，但这种方法坩埚存在一定的风险。

2012年Li等使用氩气气冷增强冷却效果，获得具有高孪晶比例大晶粒的硅锭。遗憾的是，位错的增殖还是难以控制，即有缺陷的硅片还是无法明显改善，转换效率仍然得不到明显提高，没有得到规模化的推广应用。也有学者wang等进一步报道了使用冷却点控制形核的方法，通过局部的冷却，使得晶核优先在冷却点形核，3晶界的比例最高可达80%，高密度孪晶使得位错密度稍有改善。最早台湾报道的高效硅片，即是采用了过冷度控制的方法得到大晶粒的高效硅片。采用此方法在小型实验炉中可以得到具有位错密度低的大晶粒的硅片。但是在工业生产中，由于坩埚尺寸大，装料量达到450Kg以上，硅液的结晶潜热大，在如此大的热惯性的热场条件下很难做到过冷度的精确控制，晶体生长的位错也没有明显的降低。因此早期单纯通过控制过冷的方法很难达到很好的效果。直到2012年底公开文献报道仍然停留在过冷控制得到大晶粒的方法上。在这之前市场上利用过冷法得到的所谓大晶粒高效多晶硅片，效率并没有明显的提升，基本上为不成熟的产品，后面很快被小晶粒高效硅片替代。

三、高效多晶硅的形核方法

江西赛维联合浙江大学硅材料国家重点实验室，多年来对铸造多晶硅缺陷进行了系统研究，揭示了位错、杂质、晶界等的相互作用规律。研究表明位错主要来源于初始形核时的位错和后续的位错增殖。位错的形成机制非常复杂，特别是位错增殖的控制，国内外没有可借鉴的经验。

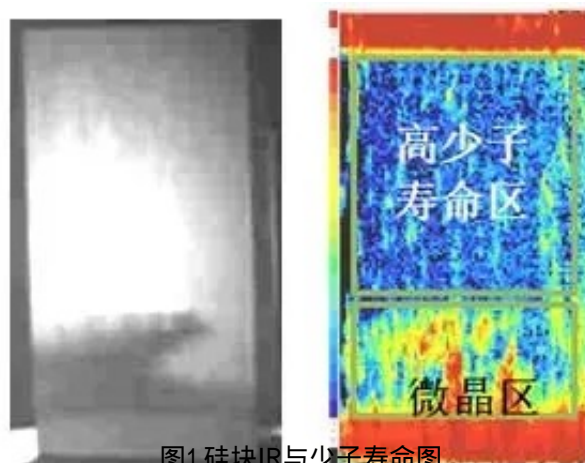


图1 硅块IR与少子寿命图

在实验中首次发现细小均匀的晶粒具有抑制位错增殖，减少位错密度的作用。图1为铸造多晶硅块少子寿命图与硅块IR图。该图表明细小的晶粒具有抑制位错增殖，减少位错的功能。

江西赛维从2009年开始研究多孔坩埚来诱导形核从而改变了单纯控制过冷度来或利用类单晶技术来控制形核的方法，得到了小晶粒的硅片，开创了铸造多晶硅诱导形核的新思路。2011年底江西赛维大规模开始研究小晶粒高效多晶硅，提出了多种实验的方法，并取得了相关专利，使之得到更加稳定的晶核诱导来控制形核，推动了光伏行业进入高效多晶硅大规模应用时代。

3.1、多孔坩埚

在坩埚底部或附加铺设的石英板上布置孔洞来诱导形核。根据晶体形核理论，铸造多晶硅的形核驱动力与坩埚涂层的润湿性以及硅熔体的表面张力有关。通过坩埚孔洞或单独铺设的坩埚板（形核诱导层）粗糙度的设计可以改变表面张力，从而减少了形核功，有利于诱导晶核的形成，得到细小均匀的晶粒。细小均匀的晶粒具有更低的位错密度，这是因为位错一般沿{111}晶面的<110>晶向进行滑移，由于晶粒尺寸小，位错更容易滑移到晶界，大部分位错都消失在晶界上；相比于位错对少数载流子较强的复合作用，晶界的影响较低。该方法同时能显著提高晶向的一致性，以<110>和<112>晶向的晶粒占优，从而有效地增加硅片的少子寿命，采用此类硅片制成的太阳能电池转换效率得到提高。2012年中美晶申请的专利也提出的形核促进层中包括利用板体粗糙度来控制形核。杭州精功等单位亦进行了此类研究，近期C.W.Lan报道了Vesuvius等坩埚厂家推出了此类坩埚。

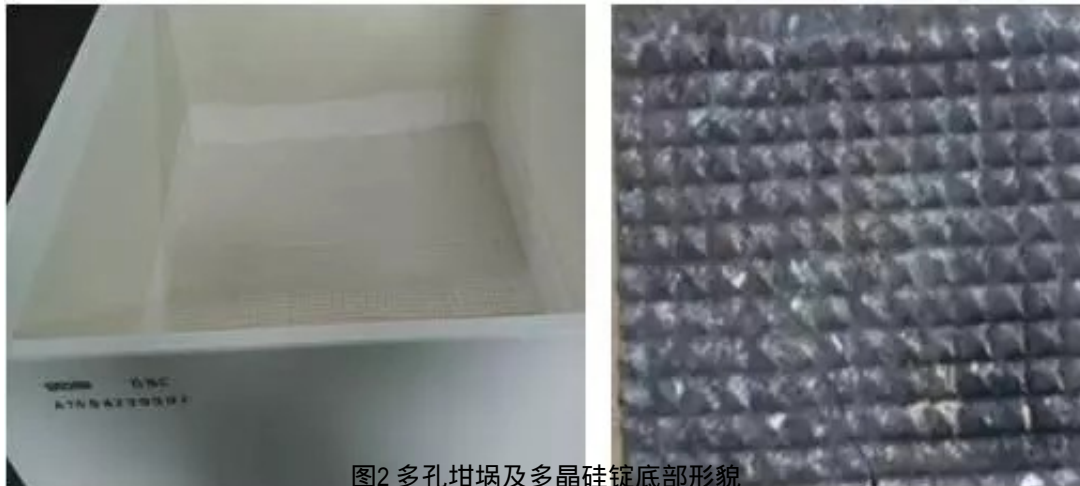


图2 多孔坩埚及多晶硅锭底部形貌

3.2、单晶籽晶法

该方法从铸造类单晶的方法衍生过来，2009年浙江大学在国内最早从事此类工作的研究，并取得了相关专利。该方法依次将单晶硅块、硅原料、掺杂元素置于坩埚中，加热使得每个单晶硅块不被全部融化。使单晶硅块作为籽晶诱导生长定向凝固形成多晶硅。得到的多晶硅中的晶粒具有同晶向，使电池制备过程中的碱制绒技术能够被应用，从而提高电池对光的吸收效率。该方法得到的主要是大晶粒的铸造多晶硅，生产成本较高。2011年江西赛维申请了使用氧化铝、碳化硅等异质籽晶来生长大晶粒多晶硅锭。2012年中美晶在专利中亦涉及到了使用单晶硅碎料和碳化硅等作为形核促进层。

3.3、多孔材料法

由于多孔坩埚制备技术要求高，使用过程容易造成开裂等问题。江西赛维2012年首先使用了多孔材料或多晶硅碎片（多晶硅碎片，0.5-2cm大小）杂乱的堆积底部诱导形核，进行形核长晶生长多晶硅锭，该方法最早地被铸锭厂家所使用。碎片形核与单晶籽晶具有完全不同的作用机理。籽晶一般为外延生长，而多孔碎片法采用的多晶硅碎片即使位错密度高，仍然可以制备出高效多晶硅。铸锭工艺采用开隔热笼化料，即固液界面是慢慢往下推移，待硅固液界面刚好化到了多晶硅碎片层或进入时，降低炉内温度并开大隔热笼，使得熔化变为形核长晶，再随时间逐步调整隔热笼和温度，使得多晶硅晶体往上垂直生长，直到头部全部结晶完毕，进入退火冷却。之后中美晶也提出了利用单晶硅或多晶硅碎料铸造多晶硅的方法，中电48所提出多晶硅碎片刚好融化亦有可能获得高效多晶硅。国内有多家厂家申请了此类专利，如旭阳雷迪、英利等公司，但还未获得授权。

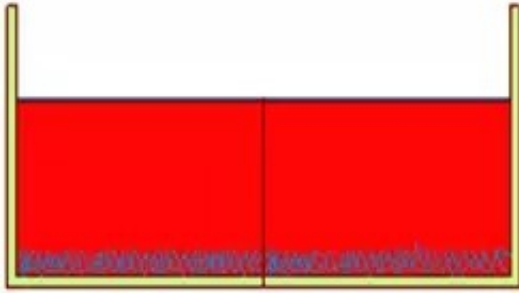


图3 多孔材料形核示意图

3.4、高效涂层法或高效坩埚法

上述方法在硅锭底部剩余一部分未融化的形核源层，导致铸锭合格率比较低。因此在研究多孔材料法的同时，2012年江西赛维就开展了全融法的研究，2012年中实现大规模应用，在业内也是最早使用全融法的。目前也有称之为高效涂层法或高效坩埚法。

在涂层中加入石英粉、硅粉或则碳化硅等材料，也有人在坩埚底部植入石英砂，再在上面喷涂一层氮化硅。由于上述材料的浸润角大，形核功小，有利于硅熔体迅速形核，形成大量的晶核，生长出细小均匀的晶粒，该方法简单便捷，易于大规模工业生产。但石英会与融硅发生反应，从而在硅锭中引入氧而造成电池效率的衰减，并引起严重的粘锅裂锭等。目前部分坩埚厂家采用了这种方法，并有逐步被植硅坩埚淘汰的趋势。植硅坩埚是在涂层中加入具有形核功能的硅粉，或则在坩埚底部植入硅颗粒再喷涂一层氮化硅。赛维最早实现了该方法的大规模应用，具有操作简单，工艺稳定，晶体位错低等优点。2014年Wong等利用硅粉和石英粉，制备了高效坩埚涂层，得到了高效多晶硅锭。目前江西中材等坩埚厂家已经有该坩埚量产。



图4 高效坩埚

3.5、微晶形核法

由于以上方法形核质量不稳定，江西赛维开始研究使用微晶材料如微晶硅、不定性硅、微晶硅玻璃等作为诱导形核层，目前该方法使用非常广泛。由于普通铸造多晶硅枝晶迅速成核的缘故，形核应力大，初始位错多，而且晶粒大，一旦有位错则在整个晶体中迅速扩展。基于此首先提出了“微晶形核”的理论。原生多晶硅实际上是微晶或非晶硅，利用原生多晶硅的微观上的近程有序产生大量微观上细小的晶核，使得晶粒进一步变小，使得位错更加容易滑移出去，在晶界处消失。该方法的原理也被很多研究单位误读，认为颗粒尺寸决定了形核效果，实际上使用大块的原生多晶硅亦能取得良好的形核作用。2014年Y.T.Wong等使用了圆颗粒料来铸造高效多晶硅，可以比较稳定地制备高效多晶硅。

四、铸造高效多晶硅锭及硅片

综合应用以上形核方法，结合热场改进优化、工艺控制、位错控制等技术。江西赛维（M系列），中美晶（A3+），协鑫（S系列），南玻（HP）等相继推出了小晶粒高效多晶硅片，最近赛维M4效率在韩国现代的效率取得新高，比M3高出0.37%。目前市场上90%以上高效硅片为小晶粒高效硅片。光伏市场进入了高效多晶硅片大规模应用时代。中国光伏行业协会对江西赛维的工作给予了高度评价：“项目率先推出了小晶粒的高效多晶硅片，在推动了光伏行业

进入‘高效多晶硅片’应用时代过程中起到了重要作用，降低了光伏发电成本，有效提升我国光伏产品在国际市场中的竞争力，也打破了光伏技术“两头在外”的传统误识！”

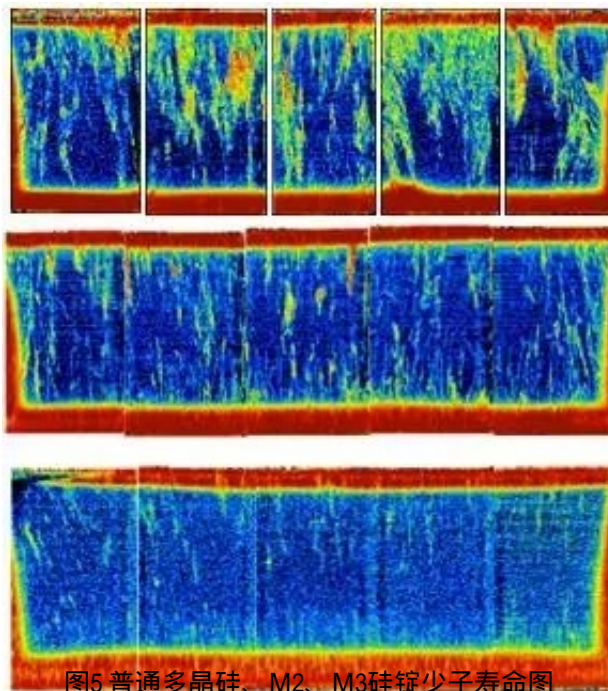


图5 普通多晶硅、M2、M3硅锭少子寿命图

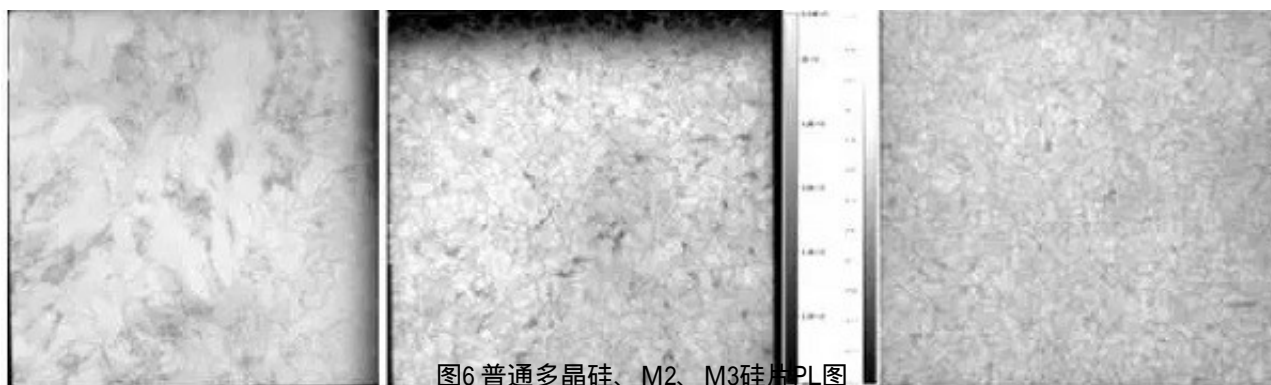


图6 普通多晶硅、M2、M3硅片PL图

五、铸造多晶硅的研究方向

高效铸造多晶硅还存在一些问题，相比于单晶硅转换率还有一定的提升空间。未来高效多晶硅的发展主要集中在N型多晶硅片，满足PERC电池用的低衰减的多晶硅片，零黑边的多晶硅片等。另外解决了头部位错增殖和靠坩埚边缘低效的问题，铸造类单晶仍然有很大的发展潜力。（胡动力）

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/87029.html>