

# 用于制造高效低成本太阳能电池的单晶种铸造大型单晶硅

Bing Gao<sup>1\*</sup>, Satoshi Nakano<sup>1</sup>, Hirofumi Harada<sup>2</sup>, Yoshiji Miyamura<sup>2</sup>, Takashi Sekiguchi<sup>2</sup>, Koichi Kakimoto<sup>1</sup>

**摘要:** 为了能以低成本生产优质大型单晶硅, 笔者提出了单晶种铸造技术。这项技术的实施, 必须解决两个问题, 即坩埚壁上的多晶成核问题和晶体内的位错增殖问题。在本文中, 笔者尝试通过数值分析法来解决这两个问题。根据数值分析得出的优化熔炉结构和工况进行了实验, 在实验中采用单晶种铸造技术来生长单晶硅。实验结果表明, 该技术远优于常用的高性能多晶和准单晶铸造技术。

**关键词:** 单晶种铸造, 单晶硅, 多晶成核, 位错增殖, 多晶硅

## 1 引言

光伏(PV)产业正处于快速发展阶段。在2000—2013年年间, 光伏设施的年增长率达到44% [1]。2004年, 中国大陆和台湾地区加入了批量生产市场, 这带动了光伏产业的高速增长。截至2013年年底, 中国大陆和台湾地区的光伏产业市场份额约占世界总输出量的70% [1], 但其2013年的总安装份额仅占13% [1]。因此, 中国大陆和台湾地区的市场有着巨大的发展潜力。

为了进一步发展中国大陆和台湾地区的光伏市场, 需要进一步降低成本和提高效率。另外, 技术创新也很重要, 尤其是低成本硅生长技术方面的创新。从2013年起, 全世界90%的太阳能电池都以硅为原材料[1]。文献[1]报道, 55%的硅片都切割自多晶硅, 这表明多晶

硅是光伏市场使用的主要材料。虽然多晶硅价格不高, 但其换能效率低于单晶硅。近年来, 进一步提高多晶硅的换能效率已成为各研究机构和产业机构关注的主要问题。

通常, 多晶硅锭采用铸造法制造。在多晶硅锭中, 许多晶核在坩埚底部成核, 且每个核都可能生长成为一粒晶粒。因此, 一个铸锭中可含有许多晶粒和晶界, 晶界内会产生相当多的缺陷, 这些缺陷的存在降低了铸造多晶硅太阳能电池的换能效率。

为了减少这些缺陷, BP Solar [2–4]首先提出了用于生长多晶硅的多晶种铸造技术。该技术需要将多个大面积晶种置于坩埚底部, 这些晶种会直接结晶, 其生成的晶锭中含有对太阳能电池的使用寿命几乎没有影响的较大晶粒。利用这种技术生成的晶锭为准单晶(类单晶)结构, 与传统多晶硅相比, 其晶锭缺陷更少。采用这种技术, BP Solar生长出长度为156 mm、厚度为130 mm的方形晶片, 这种方形晶片的换能效率高达18%。但是这种技术也存在很多问题。其中的一个主要问题是, 各晶种之间在生长初期会形成位错, 这些位错随后会沿晶界爆发性增殖, 这可能破坏结晶过程, 并显著降低硅的换能效率。因此, 为了能让该多晶种铸造技术被行业认可, 首先必须减小位错密度。

研究人员尝试了很多种办法来攻克多晶种铸造技术会产生位错和位错会呈爆发性增殖的问题。例如, 将不

<sup>1</sup> Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan; <sup>2</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

\* Correspondence author. E-mail: gaobing@riam.kyushu-u.ac.jp

Received 18 June 2015; received in revised form 1 July 2015; accepted 10 September 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

英文原文: Engineering 2015, 1(3): 378–383

引用本文: Bing Gao, Satoshi Nakano, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Takashi Sekiguchi, Koichi Kakimoto. Single-Seed Casting Large-Size Monocrystalline Silicon for High-Efficiency and Low-Cost Solar Cells. *Engineering*, DOI 10.15302/J-ENG-2015032

同形式的晶种结合[5, 6]、控制晶界[7, 8]、控制杂质[9]以及用随机小型晶种代替多晶种[10, 11]等。这些方法都能在一定程度上减少位错。

为减少位错的产生和抑制快速增殖,笔者提出了一项新的单晶种铸造技术[12]。采用这项技术,坩埚底部仅放置一个晶种就可生长一块完整的单晶锭。这种方法的优点是,所生成的晶锭是完全没有晶界的单晶体,因而不存在位错沿晶界暴发性增殖的问题。采用这项技术,我们能够以与多晶硅相似的成本生产出优质的大型单晶硅。

单晶种铸造技术的原理简单,但是要实行这项技术并不容易。为了生成全单晶锭,必须避免沿坩埚壁出现多晶成核的问题[13]。理论上讲,当晶熔界面沿着坩埚壁的方向推进时,多晶成核问题将可以避免。但是,晶熔界面的推进方向是极难控制的,尤其是沿着坩埚底部推进时。因此,在坩埚底部设计一个有效的热系统是该单晶种铸造技术是否可行的一个关键问题。

通过数值模拟法,笔者成功设计出最佳熔炉结构,并获得了要求的晶熔界面推进模式。但笔者也注意到,晶熔界面曲度很大,这可能引起高热应力和高位错密度。因此,在将这个想法付诸实施前,必须对位错密度进行数值检查,以评估设计系统的可行性,这一点至关重要。

本文首先介绍了熔炉的设计,然后列出了晶体生长和位错增殖过程模拟实验的结果,以证明本设计的可行性,最后介绍了本设计的实验结果,以证明单晶种铸造技术的优点。

## 2 熔炉设计

### 2.1 关于所需温度分布的理论分析

为了使用铸造技术在坩埚底部生成全单晶,坩埚底部必须满足特定的温度分布条件。图1为坩埚底部所需的温度分布和相应的热流图。坩埚底部分为A区(位于支座范围内)和B区(位于支座范围外)。由于A区由支座支撑,在凝固和冷却过程中会有一股强大的冷却流流过该区域。因此,坩埚上部的温度应高于坩埚下部的温度,即在图1中 $T_3 > T_4$ 。B区无支座支撑,该区域的热流与结晶表面的行进方向相关。在本设计中,晶熔界面需沿着坩埚底部行进,而结晶面与坩埚底部左边方向之间的夹角应大于 $90^\circ$ ,如图1中的结晶面1和结晶面2所示。熔体内部的热流应垂直于这些结晶面,并径直流入晶体。考虑到热流的贯通性,坩埚内底部的热流方向也应与熔体内部的流体流动方向大致相同,如图1所示。这个流动方向表明,坩埚上部的温度应低于坩埚下部的温度。因此,为了使用铸造技术生成全单晶,在坩埚底部,A区和B区内的温度分布需相反。

### 2.2 热系统设计原理

为了在一种材料内部获得两种相反的温度分布,必须隔离两个区域,如A区和B区。但是这种隔离并不容易实现,因为A区和B区都是一种坩埚材料的一部分。一种实用的隔离方法是,在A区和B区之间的坩埚下方加入充足的绝热材料,如图1所示。这种绝热材料可以部分隔离A区内的冷却流和B区内的加热流,但是A区与B区之间的相互作用很难完全避免。为了能够采用铸造技术生成完全的单晶硅,热系统设计的一个基本原理是尽可能多地隔离A区与B区。

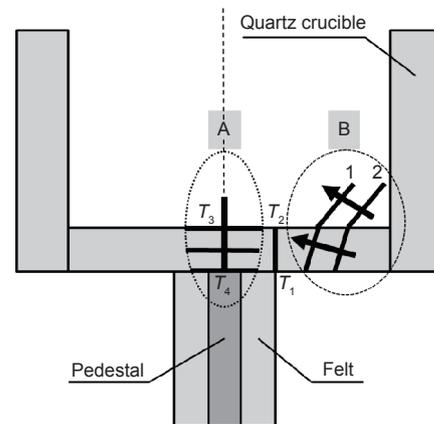


图1. 坩埚底部所需的温度分布和相应的热流。位于坩埚下方底座周围的A区与B区之间布置充足的绝热材料。

## 3 晶体生长和位错增殖过程数值模拟

### 3.1 晶体生长过程模拟

在一个 $540\text{ mm} \times 540\text{ mm} \times 430\text{ mm}$ 的坩埚内部,晶熔界面和质能转换通过数值模型模拟。模拟包括在硅熔体中进行对流传热模拟,在所有固体成分中进行热传导模拟,以及在熔炉的全部界限内进行辐射传热模拟。假设坩埚中的熔体流动是不可压缩的层流,所有辐射界限内的辐射热交换都基于漫灰表面辐射的模拟,热场计算中忽略了采用氩气的对流冷却,采用焓法跟踪晶熔界面[14]。模拟时采用图1所述的绝热结构设计。

图2显示了凝固过程中晶熔界面和熔体对流的演变。图2中的时间间隔为 $6000\text{ s}$ 。从图2(a)~(e)中可以看出,晶体形状类似蘑菇,它实质上是一种非人工生长模式。接触角的定义是坩埚-熔体-晶体三相点处的晶熔界面切线方向与坩埚底部左边方向之间的夹角(图2)。在图2(a)中,接触角略大于 $90^\circ$ ,而在图2(b)~(h)中,接触角明显大于 $90^\circ$ 。为了能够清楚观察到接触角的变化,图3显示了图2(a)~(h)中的接触角。所有接触角都大于 $90^\circ$ 。因此,晶熔界面沿着坩埚底部推进,这样,在结晶过程中可

以避免沿坩埚底部出现多晶成核问题。

图2(e)~(h)显示晶熔界面沿着坩埚侧壁行进，可以看出能够避免坩埚侧壁附近出现多晶成核的问题。在坩埚上角附近，由于此处的热耗散大，所以会出现少量多晶成核问题。在坩埚顶部周围放置额外的绝热材料可以避免上述多晶成核问题出现。图4显示了生成的单晶与多晶的体积比。可以看到，单晶硅占据了绝大部分比例，说明本设计能够生成全单晶体。

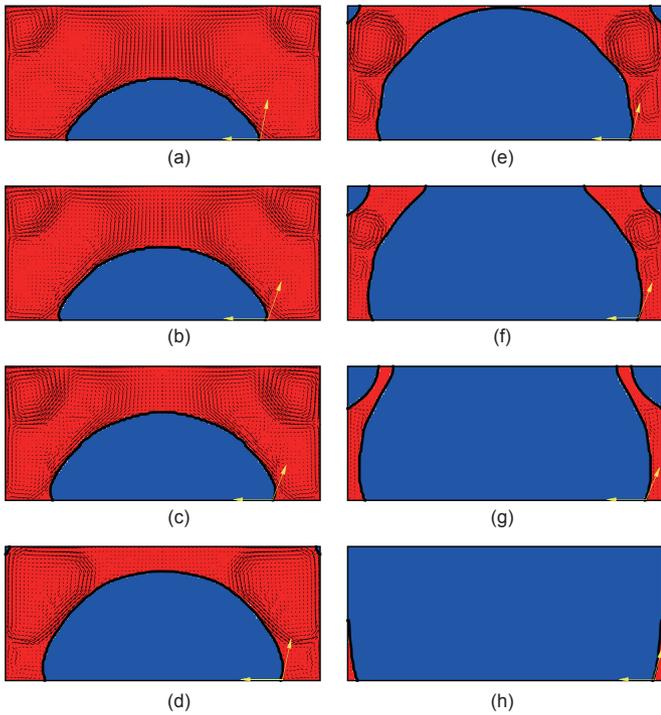


图 2. 凝固过程中晶熔界面推进和熔体对流。

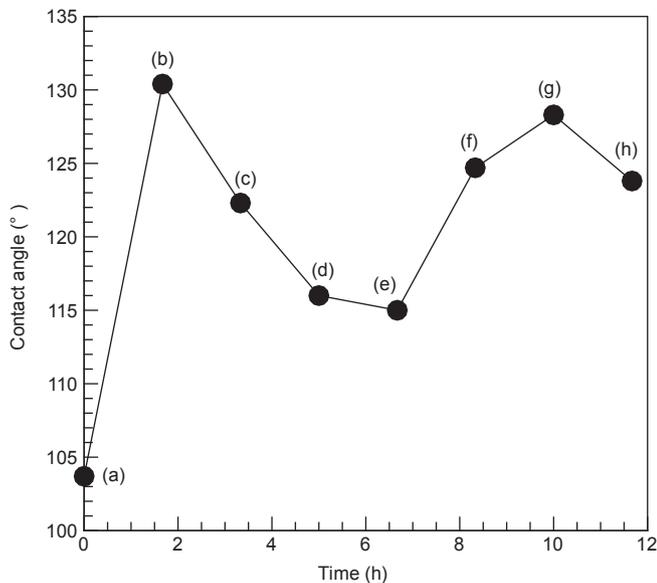


图 3. 晶熔界面与坩埚底部左边方向之间的接触角随时间的变化。

数值模拟的结果表明本设计有效，且可以避免沿坩埚侧壁出现多晶成核的问题。

### 3.2 位错增殖过程模拟<sup>\*</sup>

在确定了晶体生长过程后，可以模拟结晶过程中产生的热应力。热应力计算采用了两个假设：第一，应力总是平衡的；第二，在热力过程中，由于材料的实际变形小，所以材料形状总是保持不变的。

图5显示了结晶过程中的热应力分布。底座提供了  $7.0 \text{ kW} \cdot \text{s}^{-1}$  的最大冷却流。图5(a)~(d)显示了硅晶种的初步生长。图5(e)~(h)显示了坩埚底部附近大曲率晶体的生长。

在最初阶段，可以通过提供少量冷却流的方式来减小最大热应力。仔细观察图5可以看出，热应力是逐步减小的。图5(a)~(c)显示了晶体生长的最初阶段，由于界

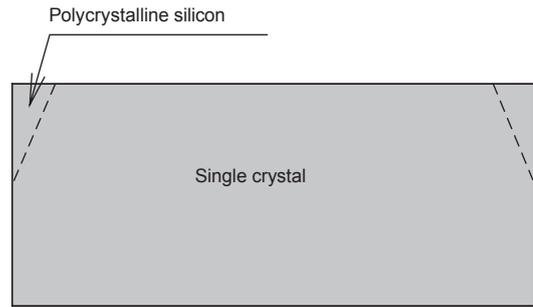


图 4. 单晶硅与多晶硅的体积比。

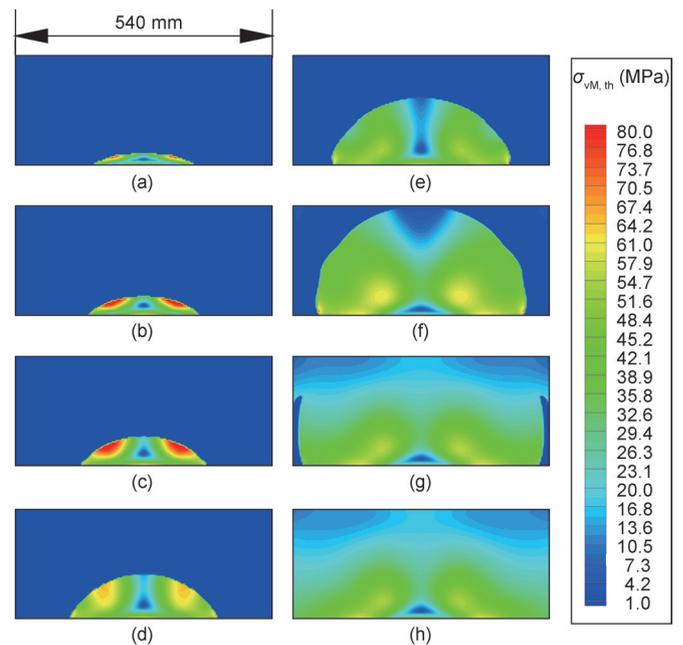


图 5. 晶体生长过程中用于形成单晶硅新形状的冯米斯应力分布。

<sup>\*</sup> Reprinted with permission from Ref. [12], copyright 2012, American Chemical Society.

面曲率较大，所以沿晶熔界面的热应力较大。然而，随着晶体的生长，虽然曲率会增大到大于初始阶段的曲率，沿着晶熔界面的热应力仍会逐渐减小。这可以用热应力与热流之间的关系来解释。热应力由温度梯度来确定，而温度梯度与热流成正比[15]，我们可以通过热流大小确定热应力的大小。在本文的设计中，几乎所有的热流都由位于坩埚底部中心处的支座提供，由支座提供的总热流确定了每个晶熔界面点的热流幅度。如果底座处的冷却流总量保持恒定，那么当在最初阶段晶熔界面面积较小时，每个晶熔界面点处的冷却流量相对较大。随着晶体生长，晶熔界面总面积变大，从而每个晶熔界面点处的冷却流会变得相对较小。综上所述，晶体生长最初阶段的热应力相对较大，而后期的热应力相对较小。因此，减小支座处的冷却流总量是在最初阶段减小热应力的一个有效的方法。

在获得热应力后，可以用Alexander-Haasen模型来模拟位错密度[12]。图6显示了各个阶段的位错演变。球形晶体内部的位错密度约为 $10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，该值大于采用Czochralski法(Cz法，又称直拉单晶制造法)和悬浮区熔法(FZ法)制造的单晶硅的位错密度。但是，位错密度的实际值可能大大小于该值，因为所用的Alexander-Haasen模型中没有包含位错的湮没效应。另外，在晶体生长过程中，位错的行进方向呈散开式推进，这种新的生长方法可以有效降低位错交叉滑移的可能性。

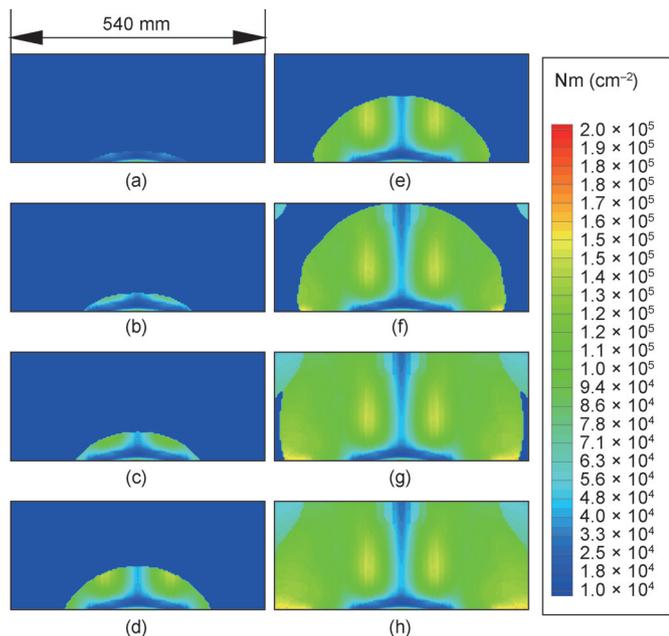


图 6. 晶体生长过程中的位错密度分布。

位错分布还证明了最初阶段的重要性。如图6(a)~(c)所示，在最初阶段，位错密度沿晶熔界面逐渐增大。如图6(d)~(e)所示，在后期，位错密度不会增大太多，且由于前一个凝固表面对新的凝固表面存在投射效应，所以仅会保持前一个凝固表面的近似值。因此，只要控制最初的位错就可以减小晶体内部的位错密度。

位错模拟结果表明，本文的设计是有效的，且可以使用少量初始冷却流将球形晶体内部的位错密度控制到最小程度。

## 4 实验结果<sup>\*</sup>

笔者改造了原设计用于生产多晶硅的大型工业熔炉的结构。在新熔炉中，涂有一层氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )的石英坩埚被置于熔炉中心的碳基座上，坩埚的尺寸为 $540 \text{ mm} \times 540 \text{ mm} \times 430 \text{ mm}$ 。同时，直径为 $20 \text{ mm}$ 、厚度为 $20 \text{ mm}$ 的一个硅晶种被置于坩埚底部中心位置，坩埚中装入 $120 \text{ kg}$ 的初始原材料，以生成高度为 $200 \text{ mm}$ 的晶体。熔炉内氩气压力的范围控制在 $1 \text{ Pa}$ 至 $1 \text{ atm}$  ( $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ )之间。加热器从底座处提供一股热流，应小心控制该热流，使其仅熔融原材料，而不熔融晶种。在原材料完全熔融后，逐渐减小加热器功率，直到原材料凝固，然后冷却至室温。

图7比较了新、旧熔炉中生长出的晶体。如图7(a)所示，在旧熔炉中生长的晶体表面很脏，满是碳和氮化物杂质。与之相反，图7(b)所示的在新熔炉中生长出的晶体表面则非常清洁，这个清洁表面的形成是由于在晶体生长过程中采用了笔者研发的坩埚盖子的设计[17]。杂质的减少可以大大减少晶体内部沉淀成核，降低位错发生的可能性。减少位错可以极大地帮助我们实现单晶种铸造技术。

为了检查晶体的细节，从每个晶体顶部取下一块尺寸为 $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ 的薄片。图8比较了两块薄片，图8(a)中所示是从采用本文的技术生长的单晶硅上取下

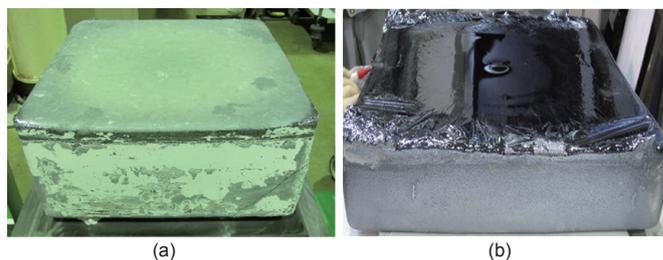


图 7. (a) 旧熔炉与 (b) 新熔炉内生长的晶体比较。

<sup>\*</sup> After Ref. [16] with permission from Elsevier.

的，而图8(b)中所示是从采用传统铸造技术生长的多晶硅上取下的。前者没有晶界，而后者却有很多。可见，本设计可以在晶锭中成功生长出单晶。

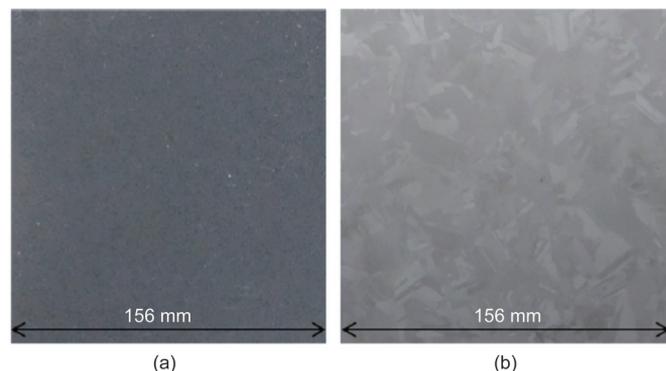


图 8. (a) 单晶硅和 (b) 多晶硅硅锭表面照片。

笔者使用了X射线形貌(XRT)技术和腐蚀坑观察法来检查利用本文技术生长的晶体质量。图9显示了从晶锭中心处竖直切割的XRT图像。可以看到，晶种与所生长晶体之间的接口为中间的一条水平线，在晶种界面和顶部由位错滑移产生的直线也清晰可见。晶种表面产生的位错可能是由粗糙的晶种表面导致的。



图9. 用本文技术生长的单晶硅中竖直切片的薄片样本XRT图像。标签a、b、c和d表示腐蚀坑观测图像的采集位置(见图10)。

图10中观测到的各个腐蚀坑为我们提供了详细信息，这些图像从图9中标明的相应区域内采集。可以看到，位错密度从下到上逐渐减小，这一结果远优于多晶种铸造法。使用多晶种铸造法，位错密度会逐渐增大。采用本文技术获得的位错密度为 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，远小于采用多晶种铸造法得到的值。

Kyocera Solar Inc.测试了采用笔者研发的单晶种铸造技术制造的太阳能电池。结果表明，整个晶锭的平均效率达到19.6%，远高于通用高性能多晶硅的性能[11]。采用晶锭上部制造的太阳能电池与采用晶锭下部制造的太阳能电池之间的效率差别很小，因此，利用本文技术制造的整个晶锭的质量很高且均匀。本文所述的单晶种

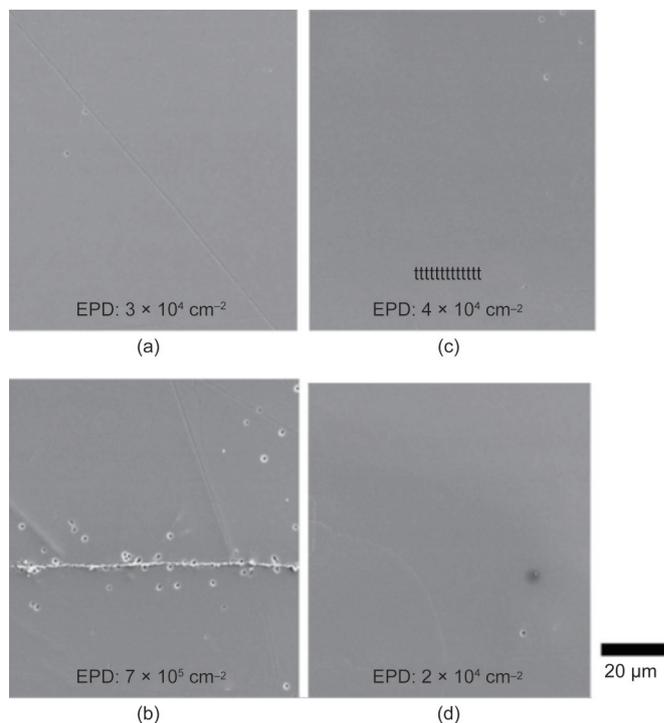


图 10. 用本文技术生长的单晶硅的竖直切片经 Secco 蚀刻后得到的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

铸造技术在今后应用于制造低成本高效太阳能电池的希望很大。

## 5 结论

笔者提出了一项单晶种硅铸造技术，它可用于制造作为太阳能电池生产原料的低成本、高质量单晶硅。该技术可以生成大型全单晶晶锭，其性能优于采用通用的高性能多晶硅和多晶种铸造技术配制得到的晶锭。

这项技术实施之前，有两个问题需要解决，即坩埚壁上的多晶成核问题和晶体内部的位错增殖问题。为避免坩埚壁上多晶成核的出现，晶熔界面必须沿着坩埚壁推进；为减少位错增殖，必须将支座提供的初始冷却流控制在一个很小的值。

## 致谢

感谢日本经济产业省(METI)下属的日本新能源产业技术综合开发机构(NEDO)对本研究的大力支持。

## Compliance with ethics guidelines

Bing Gao, Satoshi Nakano, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Takashi Sekiguchi, and Koichi Kakimoto declare

that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

1. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. Photovoltaic report. Freiburg: Fraunhofer ISE, 2014: 3–4
2. N. Stoddard, et al. Casting single crystal silicon: Novel defect profiles from BP Solar's Mono<sup>2</sup>™ wafers. *Solid State Phenom.*, 2007, 131–133: 1–8
3. N. Stoddard, B. Wu, L. Maisano, R. Russell, R. Clark, J. M. Fernandez. The leading edge of silicon casting technology and BP Solar's Mono<sup>2</sup> wafers. In: B. L. Sopori, et al., eds. *Proceedings of the 18th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2008: 7–14
4. N. Stoddard, et al. Evaluating BP Solar's Mono<sup>2</sup>™ materials: Lifetime and cell electrical data. In: *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Philadelphia: IEEE, 2009: 1163–1168
5. D. Zhu, L. Ming, M. Huang, Z. Zhang, X. Huang. Seed-assisted growth of high-quality multi-crystalline silicon in directional solidification. *J. Cryst. Growth*, 2014, 386: 52–56
6. X. Gu, X. Yu, K. Guo, L. Chen, D. Wang, D. Yang. Seed-assisted cast quasi-single crystalline silicon for photovoltaic application: Towards high efficiency and low cost silicon solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2012, 101: 95–101
7. K. Kutsukake, N. Usami, Y. Ohno, Y. Tokumoto, I. Yonenaga. Control of grain boundary propagation in mono-like Si: Utilization of functional grain boundaries. *Appl. Phys. Express*, 2013, 6(2): 025505
8. K. Kutsukake, N. Usami, Y. Ohno, Y. Tokumoto, I. Yonenaga. Mono-like silicon growth using functional grain boundaries to limit area of multicrystalline grains. *J. Photovolt.*, 2014, 4(1): 84–87
9. M. G. Tsoutsouva, et al. Segregation, precipitation and dislocation generation between seeds in directionally solidified mono-like silicon for photovoltaic applications. *J. Cryst. Growth*, 2014, 401: 397–403
10. G. Stokkan, Y. Hu, Ø. Mjøs, M. Juel. Study of evolution of dislocation clusters in high performance multicrystalline silicon. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2014, 130: 679–685
11. Y. M. Yang, A. Yu, B. Hsu, W. C. Hsu, A. Yang, C. W. Lan. Development of high-performance multicrystalline silicon for photovoltaic industry. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2015, 23(3): 340–351
12. B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, K. Kakimoto. Dislocation analysis of a new method for growing large-size crystals of monocrystalline silicon using a seed casting technique. *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12(12): 6144–6150
13. B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, K. Kakimoto. Reduction of polycrystalline grains region near the crucible wall during seeded growth of monocrystalline silicon in a unidirectional solidification furnace. *J. Cryst. Growth*, 2012, 352(1): 47–52
14. V. R. Voller, M. Cross, N. C. Markatos. An enthalpy method for convection/diffusion phase change. *Int. J. Numer. Methods Eng.*, 1987, 24(1): 271–284
15. J. P. Garandet. On the thermal stresses in vertical gradient freeze furnaces. *J. Cryst. Growth*, 1989, 96(3): 680–684
16. Y. Miyamura, et al. Crystal growth of 50 cm square mono-like Si by directional solidification and its characterization. *J. Cryst. Growth*, 2014, 401: 133–136
17. B. Gao, S. Nakano, K. Kakimoto. Effect of crucible cover material on impurities of multicrystalline silicon in a unidirectional solidification furnace. *J. Cryst. Growth*, 2011, 318 (1): 255–258