

学校编码: 10384  
学号: 20720081150613

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**N-型晶体硅太阳能电池的数值模拟和冶金法  
N-型多晶硅太阳能电池关键工艺的研究**

**Numerical Simulation of N-type Crystal Silicon Solar Cells  
and Reasearch for Key Process on N-type Physical  
Metallurgically purified Multicrystalline Silicon Solar Cells**

郑兰花

指导教师姓名: 陈朝 教授  
徐进 副教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2011年7月

论文答辩时间: 2011年7月

学位授予日期: 2011年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_  
评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011年7月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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( )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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

太阳能作为一种新兴的可再生能源有着不可估量的发展前景。高效和低成本是多晶硅太阳能电池的发展趋势。目前硅太阳能电池主要是 P 型电池，而 N 型硅电池有一些 P 型硅电池所没有的优点，如抗光致衰减能力强、少子寿命较长等，因此 N 型多晶硅电池发展空间巨大。本文主要研究 N 型晶硅电池的数值模拟、冶金法 N 型多晶硅片绒面制备和磷硼吸杂等关键工艺，具体内容如下：

1、通过求解一维少数载流子的连续性方程及其边界条件，建立了 N 型单晶硅太阳能电池的物理模型；同时引进有效少子迁移率、有效少子扩散长度的概念，当入射光和柱状多晶硅太阳能电池生长方向平行时，可将多晶硅太阳能电池近似的看作单晶硅太阳能电池，再考虑了晶界复合的影响，建立了 N 型多晶硅太阳能电池的物理模型；模拟和分析了各种材料参数对 N 型晶体硅电池特性参数的影响。这对 N 型晶体硅太阳能电池的优化设计和制备具有一定的指导意义。

2、采用化学腐蚀法制备冶金法 N 型多晶硅片绒面。最佳配液为：硅片在 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:5:4 腐蚀 1 min，再浸入 1%NaOH 腐蚀 1 min，腐蚀温度为 0℃，此时硅表面平均反射率为 19.4%（波长 400~1100 nm），比原始硅片反射率下降了 10.5%，然后再沉积 SiN<sub>x</sub> 膜于硅表面，其平均反射率下降到 7.85%。

3、利用磷、硼吸杂提高冶金法 N 型多晶硅硅片少子寿命和硅片电阻率，并对 N 型多晶硅磷、硼吸杂的机理进行了分析和探讨。实验表明，1000℃ 磷吸杂 4 小时，少子寿命从 1.21 μs 提高到 11.98 μs。经 950℃ 磷吸杂 4 小时，电阻率从 0.2 Ω·cm 上升到 0.5 Ω·cm。硼吸杂最佳条件是 950℃ 扩硼 1 小时，平均少子寿命从 1.52 μs 变为 10.74 μs，电阻率从 0.2 Ω·cm 提升到 0.6 Ω·cm。此工作申请了两件发明专利，已受理，并发表一篇论文。

**关键词：**数值模拟；N 型多晶硅太阳能电池；磷/硼吸杂

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## Abstract

The solar energy has got the limitless foreground as a kind of newly arisen and renewable energy. High efficiency and low cost are the development trend of multicrystalline silicon (mc-Si) solar cells. Compared with the P-type silicon, the N-type silicon has great advantages, for example, better resisting for LID (Light induced degradation), longer minority carrier lifetime etc.. The numerical simulation of N-type silicon solar cells and texturing and getting technology of N-type mc-Si wafers refined by physical metallurgical method were studied. These results are described as follows:

1. By solving the one-dimensional minority carrier continuity equation, the physical model of N-type monocrystal silicon (sc-Si) was built. The effects of effective minority carrier mobility, diffusion length and effective grain boundary recombination velocity on the properties of solar cells were studied, and the one-dimensional physical model of N-type mc-Si solar cells was established. We simulate and analyze the influence of n-type silicon characteristic parameters with different kinds of material parameters, which is useful for optimization design and preparation of making solar cells.

2. The etching process was used to texture the N-type mc-Si refined by physical metallurgical method. The optimized etching condition is as follows: the wafers were first treated with HF: HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O=1:5:4 (0°C) for 1 min, followed by dipping in NaOH solution (1wt %) for 1 min. The reflectivity (400~1100 nm) is reduced to 19.4%, which is 10.5% lower than initial material. After deposition of SiN<sub>x</sub> thin films on the silicon surface, the reflectivity decreased to 7.85%.

3. Influence and mechanism of phosphorus/boron gettering on the N-type mc-Si wafers by physical metallurgical method has been systematically investigated. The results showed that the minority carrier lifetime and resistivity are improved greatly after getterring treatment. The lifetime was increased from 1.21 μs to 11.98 μs and 10.74 μs by phosphorus gettering and boron gettering at 1000°C for 4 hours and 950 °C for 1 hour thermal treatment, respectively. The resistivity was increased from 0.2 Ω·cm to 0.5Ω·cm by phosphorus gettering at 950°C for 4 hours and from 0.2 Ω·cm to

0.6  $\Omega\cdot\text{cm}$  by boron gettering at 950°C for 1 hour, respectively.

**Keywords:** numerical simulation; N-type multicrystalline silicon solar cells; phosphorus / boron gettering

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.1.1 太阳能发电.....	1
1.1.2 硅太阳能电池的发展历程.....	1
1.1.3 中国光伏现状.....	2
1.2 多晶硅材料提纯方法 .....	3
1.2.1 化学法提纯.....	3
1.2.2 物理冶金法提纯.....	3
1.3 N 型硅太阳能电池.....	7
1.3.1 N 型硅太阳能电池特点.....	7
1.3.2 N 型电池结构.....	10
1.3.3 光衰减机理.....	11
1.4 本论文内容安排 .....	13
参考文献 .....	13
第二章 N 型硅电池模拟.....	17
2.1 引言.....	17
2.2 硅太阳能电池原理、结构、等效电路 .....	17
2.2.1 硅太阳能电池原理.....	17
2.2.2 硅太阳能电池基本结构.....	18
2.2.3 硅太阳能电池等效电路.....	19
2.3 N 型单晶硅太阳能电池模拟计算 .....	20
2.3.1 N 型单晶硅太阳能电池的模型.....	20
2.3.2 N 型硅电池参数.....	21
2.3.3 N 型单晶硅模拟结果.....	29
2.4 N 型多晶硅太阳能电池模拟计算 .....	32

2.4.1 N 型多晶硅太阳能电池的模型.....	32
2.4.2 N 型多晶硅有效迁移率和有效长度.....	33
2.4.3 N 型多晶硅模拟结果.....	34
<b>2.5 小结</b> .....	37
<b>参考文献</b> .....	38
<b>第三章 冶金法 N 型多晶硅绒面制备</b> .....	40
<b>3.1 引言</b> .....	40
3.1.1 单晶硅绒面.....	40
3.1.2 多晶硅绒面.....	41
<b>3.2 硅片在酸腐蚀液的腐蚀原理</b> .....	42
<b>3.3 影响绒面效果因素</b> .....	42
<b>3.4 冶金法 N 型多晶硅绒面制备</b> .....	43
3.4.1 硅片清洗.....	43
3.4.2 绒面制备工艺.....	44
3.4.3 检测设备.....	44
<b>3.5 结果与讨论</b> .....	45
3.5.1 酸、碱腐蚀液对绒面影响.....	45
3.5.2 两种配比酸腐蚀液对绒面影响.....	47
3.5.3 腐蚀温度对绒面影响.....	47
3.5.4 腐蚀时间对绒面影响.....	48
3.5.5 氮化硅对绒面影响.....	51
<b>3.6 小结</b> .....	55
<b>参考文献</b> .....	56
<b>第四章 冶金法 N 型多晶硅磷、硼吸杂实验研究</b> .....	59
<b>4.1 引言</b> .....	59
<b>4.2 吸杂工艺</b> .....	59
4.2.1 内吸杂.....	59
4.2.2 外吸杂.....	60
<b>4.3 磷、硼吸杂原理</b> .....	61

4.4 冶金法 N 型多晶硅磷、硼吸杂实验 .....	62
4.4.1 实验设备 .....	62
4.4.2 实验材料 .....	65
4.4.3 磷、硼吸杂实验方法 .....	65
4.5 实验结果与分析 .....	68
4.5.1 N 型硅磷吸杂 .....	68
4.5.2 N 型硅硼吸杂 .....	72
4.6 小结 .....	74
参考文献 .....	75
第五章 结论与展望 .....	77
5.1 结论 .....	77
5.2 展望 .....	77
附录 硕士期间取得的成果 .....	79
致 谢 .....	80

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# Contents

<b>Abstract(in Chinese)</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	II
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Research background</b> .....	1
1.1.1 The advantages of PV industry .....	1
1.1.2 The developing history of silicon solar cells .....	1
1.1.3 The features of Chinese PV industry .....	2
<b>1.2 Purification method of multicrystalline silicon</b> .....	3
1.2.1 Chemical method .....	3
1.2.2 Physical metallurgical method .....	3
<b>1.3 N-type silicon solar cells</b> .....	7
1.3.1 The features of N-type silicon solar cells.....	7
1.3.2 The structure of N-type silicon solar cells .....	10
1.3.3 Light induced degradation (LID) mechanism.....	11
<b>1.4 Outline of this thesis</b> .....	13
<b>References</b> .....	13
<b>Chapter 2 Simulation of N-type silicon solar cells</b> .....	17
<b>2.1 Introduction</b> .....	17
<b>2.2 Principle, structure and equivalent circuit of silicon solar cells</b> .....	17
2.2.1 Principle of silicon solar cells .....	17
2.2.2 Basic structure of silicon solar cells.....	18
2.2.3 Equivalent circuit of silicon solar cells .....	19
<b>2.3 Simulation of N-type sc-Si solar cells</b> .....	19
2.3.1 Physical model of N-type sc-Si solar cells .....	19
2.3.2 Parameter of N-type sc-Si solar cells.....	20
2.3.3 Simulation results of N-type sc-Si solar cells .....	29

<b>2.4 Simulation of N-type mc-Si solar cells</b> .....	32
2.4.1 Physical model of N-type mc-Si solar cells.....	32
2.4.2 Effective minority carrier mobility and effective minority carrier diffusion length of N-type mc-Si solar cells.....	33
2.4.3 Simulation results of N-type mc-Si solar cells.....	34
<b>2.5 Summary</b> .....	37
<b>References</b> .....	38
<b>Chapter 3 Texturization of N-type multicrystalline silicon wafers refined by         physical metallurgical method</b> .....	40
<b>3.1 Introduction</b> .....	40
3.1.1 Texturization of sc-Si.....	40
3.1.2 Texturization of mc-Si.....	41
<b>3.2 Etching mechanism of silicon in HNO<sub>3</sub>-HF system</b> .....	42
<b>3.3 Factors of influence texturization</b> .....	42
<b>3.4 Method of texturization</b> .....	43
3.4.1 Cleaning of the samples.....	43
3.4.2 Preparation technology of texturing.....	44
3.4.3 Testing equipment.....	44
<b>3.5 Results and discussion</b> .....	45
3.5.1 Effect of acid and alkali etching liquids on texturization.....	45
3.5.2 Effect of two matching acid corrosion on texturization.....	47
3.5.3 Effect of temperature on texturization.....	47
3.5.4 Effect of etching time on texturization.....	48
3.5.5 Effect of SiNx on texturization.....	51
<b>3.6 Summary</b> .....	55
<b>References</b> .....	56
<b>Chapter 4 P/ B Gettering experiment on N-type multicrystalline silicon wafers         refined by physical metallurgical method</b> .....	59
<b>4.1 Introduction</b> .....	59



<b>4.2 Gettering technology</b> .....	59
4.2.1 Internal gettering.....	59
4.2.2 External gettering.....	60
<b>4.3 Mechanism of P/ B gettering</b> .....	61
<b>4.4 P/ B Gettering experiment on N-type mc-Si</b> .....	62
4.4.1 Experimental equipment .....	62
4.4.2 Experimental materials .....	65
4.4.3 Experimental methods of P/B gettering .....	65
<b>4.5 Results and discussion</b> .....	68
4.5.1 Phosphorus gettering on N-type mc-Si.....	68
4.5.2 Boron gettering on N-type mc-Si.....	72
<b>4.6 Summary</b> .....	74
<b>References</b> .....	75
<b>Chapter 5 Summary and future work</b> .....	77
<b>5.1 Summary of this thesis</b> .....	77
<b>5.2 Future work</b> .....	77
<b>Publications</b> .....	79
<b>Acknowledgement</b> .....	80

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 太阳能发电

由于环境污染和能源短缺，新能源特别是太阳能逐渐受到人们的重视<sup>[1]</sup>。由于太阳能具有火电、水电、核电所无法比拟的清洁性、安全性、资源的广泛性和充足性等优点<sup>[2]</sup>，被认为是二十一世纪最重要的能源。太阳能发电是利用半导体器件的光生伏特效应将太阳能转变成电能，其装置核心是太阳电池。

当前，许多发达国家大力普及太阳电池应用：美国的“百万屋顶计划”；德国的“十万屋顶计划”；日本的“阳光计划”；德国的“一万屋顶计划”等。中国也制定一些计划，如2002年的“光明工程”，2009年的“金太阳”等。这些都体现人们对太阳电池前景抱以极大信心。从长远来看，太阳电池具有广阔的前景。但现阶段，它的成本高、光电转换效率较低，因此大规模应用仍然受到经济上的限制。因此降低太阳电池的成本、提高电池光电转化效率是研究重点。

#### 1.1.2 硅太阳能电池的发展历程

晶体硅太阳电池以其成熟的生产工艺和优良的转化性能，占据着光伏市场很大的份额，可以肯定的是在未来很长时间内，硅材料仍将是太阳电池的主要材料。硅太阳电池一般包括<sup>[3]</sup>：单晶硅电池、多晶硅电池、带硅电池、非晶硅电池和薄膜硅电池，其主要经历了三个阶段：

第一个时期始于1950年。1954年美国贝尔实验室的研究人员研制出转换效率6%的单晶硅电池<sup>[4]</sup>。1958年，硅太阳电池首先在美国的“先锋一号”人造卫星上获得成功，从此开创了研究、利用太阳能发电的新阶段。这时期太阳电池转换效率低，价格昂贵。随后硅太阳电池在空间应用不断扩大，工艺不断改进，电池设计逐步定型。

第二个时期是从1970年到1980年。由于中东战争爆发，石油禁运，出现能源危机，迫使人们研究太阳电池应用于电力系统的可能性<sup>[5]</sup>，即将太阳电池应用

从空间逐渐转向地面。此时太阳能电池成本大大降低，效率不断提高，出现了背面场电池<sup>[6]</sup>、紫光电池<sup>[7]</sup>、绒面电池<sup>[8]</sup>等电池。

第三时期是1980年-至今。世界各国加强太阳能电池的开发，美、日、德等发达国家纷纷推出一系列的补助奖励政策和庞大的光伏工程计划，太阳能电池得到发展迅速，人们开始把太阳能发电系统并入传统的发电系统，并尝试将太阳能电池与建筑一体化，与以此同时，出现了各种高效电池：如PCC<sup>[9]</sup>（背面点接触太阳能电池）、PERC<sup>[10]</sup>（钝化发射极局部背接触结构）、PERL<sup>[11]</sup>（钝化发射极背部局部扩散电池）、LBSF（深结局部背场电池）等。

由于多晶硅材料生产成本比单晶硅低，且电池制造工艺和单晶硅太阳能电池相差不大，所用设备相同，因此，多晶硅太阳能电池一经出现就受到了人们的重视。现在在各类太阳能电池中占比重最大，超过总产量的50%，并且在今后相当长时期内仍然是市场的主流。

### 1.1.3 中国光伏现状

目前高纯度多晶硅厂商大多采用改良西门子法进行生产，投资资金门槛和技术要求都比较高，且只有美、日、德国和挪威等掌握该技术，并对中国实行技术封锁<sup>[12]</sup>。中国在建或已小量生产的多晶硅企业多数引进的是该项技术，但由于没有完全消化吸收，国内企业在产品的规模生产中仍存在大量的工艺问题，无法和国外竞争。

美国、日本和西欧工业发达国家对太阳能方面投入较多，已经实现并网发电，在光伏市场占很大份额，而中国的光伏市场很小，2007年只占世界光伏市场的0.71%，太阳能电池应用也仅局限于偏远农村和山区的电力供应和示范基地。这与我国辽阔的地域和充足的日照环境极不相称。

中国是一个太阳能资源特别丰富的国家，其中新疆、西藏、甘肃、宁夏、青海和内蒙古等地的辐射总量和日照时数在我国位居前列。特别是青藏高原的太阳能年辐射总量到达  $66708374 \text{ MJ/m}^2$ ，年日照量达  $3200 \sim 3300 \text{ h}$ 。另外，中国硅资源相当丰富，是工业硅生产、出口大国，其产能、产量和出口量均居世界首位。

由于中国的高纯硅原料和光伏市场都依赖国外，而国内又缺乏相应的优惠政策和激励措施，导致中国的光伏产业发展受限。为此我们除了引进高纯多晶硅的提纯技术外，还需发展具有中国自主知识产权的低成本工业硅提纯技术和高纯度

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

厦门大学博硕士论文摘要库