

多晶硅与单晶硅的扩散比较*

杜忠明, 刘祖明

(云南师范大学太阳能研究所, 云南 昆明 650092)

摘要: 相同工艺下多晶硅和单晶硅的扩散结果区别非常明显,在扩散温度较低时,多晶硅扩散后的方块电阻大于相同条件下的扩散单晶硅;在扩散温度较高时,多晶硅扩散后的方块电阻小于单晶硅,文章从多晶硅的结构特点对此现象进行了解释。

关键词: 单晶硅;多晶硅;扩散

中图分类号: TK531, TM919 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9793(2007)01-0054-03

1 多晶硅太阳电池与单晶硅太阳电池的比较

1954 年,美国贝尔实验室研制成功第一块单晶硅太阳电池,开创了人类太阳能的新纪元^[1]。1998 年世界范围内多晶硅太阳电池产量 79.9MW,首次超过了单晶硅太阳电池产量(75MW),而且连续三年持续增长,至 2001 年多晶硅太阳电池的市场份额已达 52%,远远超过单晶硅太阳电池 35% 的市场份额。目前世界上单晶硅太阳电池的最高转化效率早就达到 24.7%,高于 2004 年由德国人制造的 20.3% 的多晶硅太阳电池最高效率^[2]。生产线上单晶硅太阳电池的效率高于多晶硅太阳电池效率约 1 个百分点。多晶硅太阳电池与单晶硅太阳电池相比有如下特点:

(1) 比起单晶硅,多晶硅硅片更适合用纯度相对较低的原材料,且有更大的装填量,目前常见的多晶硅锭达到 250~270 千克。

(2) 多晶硅太阳电池是标准正方形,与准方形的单晶硅太阳电池相比多晶硅太阳电池在组件封装有更高的占空比。

(3) 制备多晶硅晶锭比制备单晶硅晶锭耗费

更少的能量,相同时间内可冷凝更多的多晶硅晶锭,生产效率更高。

(4) 多晶硅和单晶硅太阳电池内在品质和在同一环境下的使用寿命相同^[3]。

(5) 单晶硅太阳电池较易实现薄片制备,而多晶硅太阳电池则较难实现薄片制备。

单晶硅与多晶硅太阳电池各有优缺点,目前两种电池都在并行发展。

多晶硅片是由很多不同的单晶硅组成,各单晶晶粒晶向不同,形状也不规则。同一晶粒内部原子排列呈周期性和有序性。多晶硅与单晶硅的主要区别是不同晶向的晶粒间存在晶界。晶粒间结构复杂,硅原子无序排列,可能存在深能级缺陷的杂质。一方面,界面耗尽了晶界附近的载流子形成具有一定宽度的耗尽层和势垒;另一方面,作为复合中心俘获电子和空穴。晶界势垒阻碍载流子的传输,增大了串联电阻;晶界的复合损失减低了收集率,增加了暗电流;对填充因子不利,对开路电压和短路电流也不利。还有,晶粒晶界内存在相对较多的杂质,形成漏电流降低电池的并联电阻^[4]。同一多晶硅硅片的晶粒越小晶界越多,增大晶粒尺寸可以减少晶界的量,提高多晶硅的性能。

* 收稿日期:2005-12-22

基金项目:云南省科技厅省院省校合作资金资助项目(2003JAACA02A040)。

作者简介:杜忠明(1973—),男,云南省大理市人,硕士研究生,主要从事晶体硅太阳电池的研究。

鉴于多晶硅的以上结构特点。多晶硅太阳能电池制作过程中各个环节均与单晶硅太阳能电池的制作具备不同的特点。

多晶硅和单晶硅一样,规模化生产的制作太阳能电池实验流程可以采取为:清洗 表面织构清洗 扩散 去周边 去磷硅玻璃(PSG) 清洗 表面钝化 减反射膜 电极印刷 烧结。其中扩散是最关键的工艺,它和表面钝化相互影响,共同决定着太阳能电池 PN 结的结深、表面扩散杂质浓度和方块电阻等因素。方块电阻影响太阳能电池内部的串联电阻,好的扩散可以制备出和所印刷的上电极相结合的高质量的 PN 结。本试验进行了多晶硅与单晶硅的扩散对比研究,探索适合多晶硅的扩散条件,制备优质多晶硅的扩散结,对提高多晶硅的光电转化效率,降低生产成本具有十分重要的意义。

2 实验及其结果

实验所用的多晶硅片和单晶硅片为 100×100 平方毫米或 125×125 平方毫米的硅片。多晶硅和单晶硅的主要区别为多晶硅内存在晶向不同的晶粒和晶粒间存在晶界,正是这两点影响了整个硅片的性质。如果所取的多晶硅片太小则晶粒和晶粒晶界的量就少。为了提高实验的可信度,所以用面积大一点的多晶硅硅片做扩散实验。试验采用的单晶硅为直拉单晶硅,[100]晶向,电阻率为 $1 \cdot \text{cm}$ 。多晶硅的电阻率也为 $1 \cdot \text{cm}$ 。导电类型均为 P 型。

扩散原理是:三氯氧磷被氮气带入高温石英管内分解成五氧化二磷和五氯化磷,五氯化磷和氧气反应生成五氧化二磷和氯气,五氧化二磷和硅片反应生成磷和二氧化硅,磷原子在硅中扩散,形成 N 型硅,并和基片一起构成 PN 结。采用的扩散炉型号为 6251 程控扩散系统(型号 L4513II - 73/ ZM)。每次扩散气体流量都相同,扩散时间也相同。采用 SD Y - 4 型四探针测试仪测量方块电阻。扩散后各测两片单晶硅片和多晶硅片,所

测方块电阻的五个点都是正中间和靠近四个角的地方。现将扩散条件和方块电阻列于下表:

表 1 单晶硅和多晶硅的扩散结果

Tab. 1 Diffusing results of polycrystalline and single-crystalline silicon

扩散温度	硅片类型	方块电阻(/)					平均方块电阻(/)
		1	2	3	4	5	
850	单晶 1 #	48	45	47	45	49	47
	单晶 2 #	47	49	50	51	48	49
	多晶 1 #	63	66	64	62	58	63
	多晶 2 #	68	69	67	68	62	67
865	单晶 1 #	40	37	41	42	40	40
	单晶 2 #	40	43	44	38	39	41
	多晶 1 #	41	47	52	46	46	46
	多晶 2 #	42	47	41	39	50	44
880	单晶 1 #	33	34	32	29	30	32
	单晶 2 #	28	31	33	27	31	30
	多晶 1 #	25	21	20	21	29	23
	多晶 2 #	22	21	28	24	24	24

3 分析及结论

从表中可以看出单晶硅和多晶硅的扩散结果具有以下特点:1、同一多晶硅硅片上不同点的方块电阻的差别比单晶硅的差别大,这一点体现了多晶硅的晶粒方向和晶界对扩散结果的影响,多晶硅硅片上不同晶粒的晶向不同,不同晶向上磷的扩散系数等性质也不同,影响了方块电阻;相同扩散条件下,不同多晶硅片之间平均方块电阻的差别比单晶硅之间的差别大,温度较低时差别明显,这是由于不同多晶硅硅片晶粒和晶界的结构不同所导致的结果。2、温度对单晶硅和多晶硅扩散结果影响的趋势相同,多晶硅的扩散结果随温度的变化起伏更大。在扩散温度较低时,多晶硅扩散后的方块电阻大于相同条件下的扩散单晶硅;在扩散温度较高时,多晶硅扩散后的方块电阻小于单晶硅。为了直观地表现这一特点,现将方块电阻随扩散温度的变化情况做成图 1 的形式。图中各温度下的方块电阻分别是两片单晶硅和多晶硅方块电阻的平均值。

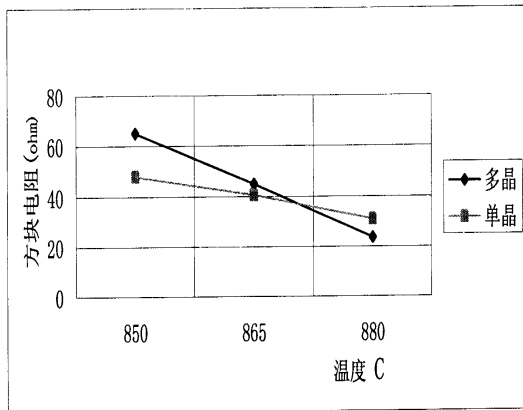


图 1 单晶和多晶硅方块电阻随温度的变化曲线

Fig. 1 Sheet resistance curves of polycrystalline and single - crystalline that change with diffusion temperature

扩散后方块电阻出现如表 1(或图 1)所示变化的主要原因可做如下分析:

硅中磷原子的扩散系数随着温度的升高而增加,这种关系可用下式定性说明^[5]:

$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{KT}\right\} \quad (1)$$

式中 D_0 为一常数, E_a 为激活能, T 为扩散温度, K 为玻尔兹曼常数。当温度 T 升高时扩散系数 D 增加。结果扩散结的深度 x_j 增加。而且温度升高时扩散磷原子的固溶度增加,扩散层的电阻率减小,方块电阻 R_s 由下式确定^[5]:

$$R_s = \frac{1}{x_j} \quad (2)$$

随着电阻率的减小和结深的增加,方块电阻减小。多晶硅硅片上各晶粒和单晶硅的扩散系数虽然不相同,但是随着温度的升高其方块电阻的变化趋势是相同的。

多晶硅晶界上的扩散系数远大于晶粒上的扩散系数,晶界上的扩散系数 D_B 和晶粒上的扩散系数 D_L 之间的关系为^[6]:

$$D_B = D_L \exp\left\{\frac{E_i}{KT}\right\} \quad (3)$$

式中 E_i 是一常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度。温度较低时晶界和晶粒上的扩散系数的之比大,晶界吸收了较多的源,晶粒上的源不足,晶粒上扩散的源较少,方块电阻较高。由(1)式可知,温度升高时 D_B 和 D_L 都在增加,这是温度升高多晶硅方块电阻降低的原因之一;由(3)式可以看出,温度升高时 D_B 和 D_L 的比值减小,说明晶粒上的扩

散系数 D_L 增加更快,进入硅片表面的源被晶粒部分吸收的量增加,吸收的源以较大的扩散系数扩散进硅片的晶粒中,四探针测试仪所测的方块电阻就减小得快;同时,进入晶界的源同时以增大了的扩散系数向晶粒横向扩散,进一步降低了方块电阻;还有一个原因是,温度升高多晶硅硅片整体吸收了更多的源,使多晶硅硅片之间的源浓度和外部形成了更大的梯度,有更多的源进入多晶硅硅片之间,多晶硅吸收的源的总量增加。单晶硅硅片无晶界的影响,扩散温度增加后方块电阻的减小由扩散系数增加和磷原子固溶度增加所引起,因而方块电阻随温度的变化没有多晶硅的那么大。

由以上分析可知,多晶硅和单晶硅由于结构上的不同导致了相同扩散条件下所扩散的方块电阻不同,解释了在扩散温度较低时,多晶硅扩散后的方块电阻大于相同条件下的扩散单晶硅;在扩散温度较高时,多晶硅扩散后的方块电阻小于单晶硅的现象。扩散结果直接影响到 PN 结的质量,并对制太阳电池的后续步骤——印刷及烧结产生影响。用不同于单晶硅的扩散条件扩散出与生产工艺相匹配的 PN 结对提高多晶硅太阳能电池效率,降低多晶硅太阳能电池成本具有十分重要的意义。关于氧化对多晶硅的影响在以后的论文中再做研究。

参 考 文 献:

- [1] 邓志杰. Si 基太阳能电池发展状况[J]. 世界有色金属,2000,(3).
- [2] 刘祖明,李杰慧,廖华,等. 晶体硅太阳能电池制造技术新进展[A]. 第八届全国光伏会议论文集[C]. 中国轻工杂志社,2004. 802 - 806.
- [3] 刘跃飞. 单晶硅、多晶硅太阳能电池性能一致性的分析[J]. 青海科技,2004,(4).
- [4] MARTIN A. GREEN. SOLAR CELLS Operating Principles technology and System Applications[M]. 187 - 190.
- [5] 爱德华. S. 杨. 半导体器件基础[M]. 卢纪译,北京:人民教育出版社,61,84.
- [6] 刘祖明,Souleymane K Traore. Polycrystalline Silicon Gettered by Porous Silicon and Heavy Phosphorous Diffusion [J]. TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGE, 2004.

(下转第 68 页)

- [2] 刘耕陶. 从五味子的研究到联苯双酯的发现[J]. 药学学报, 1983, 18(9): 714 - 720.
- [3] Chen DF, Zhang SX, Xie L, et al. Anti - AIDS agents - XXVI. Structure - activity correlations of gomisin - G - related anti - HIV lignans from *Kadsura interior* and of related synthetic analogs [J]. *Bioorg Med Chem*, 1997, 5(8): 1715 - 1723.
- [4] Sun HD, Qiu SX, Lin LZ, et al. Nigranoic acid, a triterpenoid from *Schisandra sphaerandra* that inhibits HIV - 1 reverse transcriptase [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(5): 525 - 527.
- [5] Chen YG., Qin GW, Cao L, et al. Triterpenoid acids with cytotoxic effect on rat luteal cells and human decidual cells in vitro from *Schisandra propinqua* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72(4): 434 - 436.
- [6] Chen YG., Wu ZC, Lv YP, et al. Ananosic acids B and C, Two New 18 (13? 12) Aboeo Lanostane Triterpenoids from *Kadsura anaosma* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(5): 875 - 8775.
- [7] Li L, Xue H. Henricin, a new lignan from *Schisandra henryi* [J]. *Planta Med*, 1986, 52(6): 493 - 494.
- [8] Liu JS, Huang MF, Ayer WA, et al. Structure of enshicine from *Schisandra henryi* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(5): 1143 - 1145.
- [9] 罗钢,刘嘉森. 粤北产五味子科植物风沙藤的化学成分研究(II) [J]. 化学学报, 1992, 50(5): 515 - 520.
- [10] Ikeya Y, Miki E, Okada M, et al. Benzoylgomisin Q and P, two new lignans from *Schisandra sphenanthera* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(5): 1408 - 1411.
- [11] 陈业高, 秦国伟, 谢毓元. 满山香中的联苯环辛二烯木脂素 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(9): 1518 - 1520.
- [12] 陈业高, 秦国伟, 谢毓元. 满山香木脂素成分的研究 [J]. 中药材, 2001, 24(2): 105 - 107.

Isolation and characterization of lignans from *Schisandra henryi*

TAO Yuan-yuan¹, YANG Jian-hong¹, ZHANG Yan², CHEN Ye-gao¹

(1. Department of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China;

2. Department of Chemistry, Kunming Medical College, Kunming 650031, China)

ABSTRACT: Four lignans (1 ~ 4) were extracted and isolated from the stems of *Schisandra henryi* by repeated chromatography. Their structures were identified by spectroscopic analysis (¹H NMR, ¹³C NMR and EIMS) to be isowanwulignan (1), benzoylgomisin Q (2), schisantherin A (3) and gomisin G (4) respectively. All compounds were isolated from the plant for the first time.

KEY WORDS: *Schisandra henryi*; lignan; isolation; characterization

(上接第 56 页)

Diffusion Comparative Research on Multicrystalline and Singlecrystalline Silicon

DU Zhong-ming, LIU Zu-ming

(Solar Energy Research Institute of Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

ABSTRACT: Diffuse result difference between polycrystalline and single - crystalline silicon under the same technology is apparent. With lower diffusion temperature, sheet resistivity of diffused multicrystalline silicon is large than the singlecrystalline silicon diffused at same condition; nevertheless, with higher diffusion temperature, the sheet resistivity of diffused multicrystalline silicon is small than the diffused singlecrystalline silicon's. This article will give an interpretation of this phenomena from the character of the multicrystalline silicon structure.

KEY WORDS: single - crystalline silicon; polycrystalline silicon; diffuse