



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105008595 B

(45)授权公告日 2018.04.13

(21)申请号 201380074084.7

M·J·宾斯

(22)申请日 2013.12.27

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105008595 A

代理人 秘凤华 马江立

(43)申请公布日 2015.10.28

(51)Int.Cl.

C30B 15/04(2006.01)

C30B 29/06(2006.01)

C30B 15/20(2006.01)

(30)优先权数据

PCT/EP2013/054875 2013.03.11 EP

PCT/EP2013/054878 2013.03.11 EP

T02012A001175 2012.12.31 IT

61/838,660 2013.06.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/078046 2013.12.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/106080 EN 2014.07.03

(73)专利权人 MEMC电子材料有限公司

地址 意大利诺瓦拉

(72)发明人 J·S·阿佩尔 R·斯卡拉

L·博纳诺 S·哈灵格尔

A·贾纳塔斯欧 V·莫瑟

(56)对比文件

US 2010/0071612 A1,2010.03.25,

WO 2012/031136 A2,2012.03.08,

CN 1498988 A,2004.05.26,

US 2004/0069214 A1,2004.04.15,

CN 101805925 A,2010.08.18,

L. C. Linares,et al..An Improved

Model for Analyzing Hole Mobility and

Resistivity in p-Type Silicon Doped with

Boron, Gallium, and Indium.《Journal of

the electrochemical society》.1981,第128卷

(第3期),

审查员 周琼

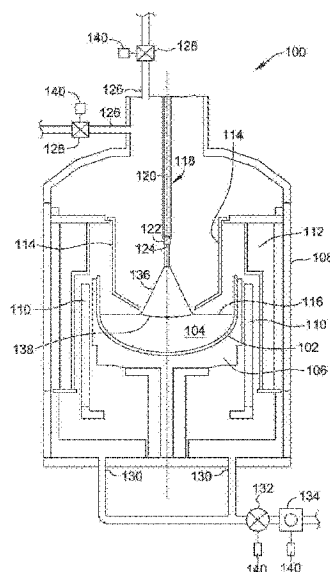
权利要求书3页 说明书30页 附图19页

(54)发明名称

通过直拉法制造钢掺杂硅

(57)摘要

本发明描述了一种生长单晶硅锭的方法。该方法包括以下步骤:提供单晶硅生长设备,该单晶硅生长设备包括具有内部压力的腔室和设置在该腔室内的坩埚;在该坩埚中制备硅熔体;从硅熔体上方的进气口将惰性气体引入腔室中,其中该惰性气体流过硅熔体的表面并具有一定流量;将包含钢的挥发性掺杂剂引入硅熔体中;使钢掺杂的单晶硅锭生长;以及通过调节惰性气体流量和腔室的内部压力的比率来控制硅锭中的钢掺杂剂浓度。



1. 一种生长单晶硅锭的方法,该方法包括以下步骤:

提供单晶硅锭生长设备,该生长设备包括具有在20毫巴到400毫巴之间的内部压力的腔室和设置在所述腔室内的坩埚;

在所述坩埚中制备硅熔体;

从所述硅熔体上方的进气口将惰性气体引入所述腔室中,其中所述惰性气体流过所述硅熔体的表面并具有在每分钟20标准升到每分钟200标准升之间的流量;

将挥发性的掺杂剂引入所述硅熔体中,其中所述挥发性的掺杂剂包含铟;

生长铟掺杂的单晶硅锭,其中所述铟掺杂的单晶硅锭具有至少每立方厘米 5×10^{14} 个原子的铟掺杂剂浓度;以及

通过调节惰性气体流量与所述腔室的内部压力的比率来控制硅锭中的铟掺杂剂浓度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,控制所述硅锭中的铟掺杂剂浓度包括在所述铟掺杂的单晶硅锭的生长过程中的至少一个预定时刻调节所述惰性气体流量和所述腔室的内部压力中的至少一者。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,控制所述硅锭中的铟掺杂剂浓度包括根据下式来调节所述惰性气体流量与所述腔室的内部压力的比率以获得所述挥发性的掺杂剂的期望的有效蒸发速率:

$$g^* = A \left(\frac{f}{p} \right) + B$$

其中, g^* 是所述硅熔体中的挥发性的掺杂剂的有效蒸发速率, f 是惰性气体流量, p 是所述腔室的内部压力,且A和B均是取决于所述生长设备的构型的系数。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,控制所述硅锭中的铟掺杂剂浓度还包括基于所述硅锭中的期望的电阻率曲线来选择所述挥发性的掺杂剂的期望的有效蒸发速率。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,控制所述硅锭中的铟掺杂剂浓度还包括基于在所述生长过程中的给定时刻 t 所述硅熔体中的期望的铟掺杂剂浓度来选择所述挥发性的掺杂剂的期望的有效蒸发速率。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,根据下式来选择期望的有效蒸发速率:

$$C_t = C_{1,0} e^{-\left(\frac{g^*}{H}\right)t}$$

其中, C_t 是在所述生长过程中的给定时刻 t 所述硅熔体中的期望的铟掺杂剂浓度, $C_{1,0}$ 是所述硅熔体中的初始铟掺杂剂浓度, g^* 是所述铟掺杂剂的有效蒸发速率,且H是熔体的体积与熔体的自由表面积之比。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,将挥发性的掺杂剂引入所述硅熔体中包括将所述挥发性的掺杂剂作为液体引入所述硅熔体中。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,将挥发性的掺杂剂引入所述硅熔体中包括将所述挥发性的掺杂剂作为固体引入所述硅熔体中。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,从由氩气、氦气、氟气和氮气组成的群组选择所述惰性气体。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述惰性气体流量在每分钟30标准升到每分钟140标准升之间变化。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述惰性气体流量在每分钟30标准升到每分钟80标准升之间变化。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述内部压力在30毫巴到200毫巴之间变化。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述内部压力在30毫巴到100毫巴之间变化。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述方法包括批量直拉生长法。

15. 一种生长单晶硅锭的方法, 该方法包括以下步骤:

提供单晶硅锭生长设备, 该生长设备包括具有在20毫巴到400毫巴之间的内部压力的腔室、设置在所述腔室内的坩埚和液体掺杂系统;

在所述坩埚中制备初始硅熔体;

将惰性气体引入所述腔室中, 其中所述惰性气体流过所述硅熔体的表面并具有在每分钟20标准升到每分钟200标准升之间的流量;

将挥发性的掺杂剂作为液体引入所述硅熔体中, 其中所述挥发性的掺杂剂包含镓;

使镓掺杂的单晶硅锭生长, 其中所述镓掺杂的单晶硅锭具有至少每立方厘米 5×10^{14} 个原子的镓掺杂剂浓度; 以及

通过调节惰性气体流量与所述腔室的内部压力的比率来控制所述硅锭中的镓掺杂剂浓度。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中, 所述液体掺杂系统包括用于保持掺杂剂的掺杂剂储器、供给管和用于阻止固体掺杂剂通过所述供给管的节流部, 所述供给管具有从所述储器的开口延伸的第一端、和位于所述第一端的远侧的第二端, 并且, 所述将挥发性的掺杂剂作为液体引入所述硅熔体中的步骤包括:

向所述掺杂剂储器添加预定量的固体挥发性掺杂剂;

将所述液体掺杂系统定位在充分接近所述硅熔体的表面的位置, 以使得所述固体挥发性掺杂剂熔融;

使所述固体挥发性掺杂剂熔融, 以便所述固体挥发性掺杂剂变成液体挥发性掺杂剂; 以及

经所述液体掺杂系统的所述供给管将所述液体挥发性掺杂剂引入所述硅熔体中。

17. 如权利要求16所述的方法, 其中, 将挥发性掺杂剂作为液体引入所述硅熔体中还包括在所述供给管的第二端处对所述液体挥发性掺杂剂节流, 并且在将所述液体挥发性掺杂剂引入所述硅熔体中之前在所述液体挥发性掺杂剂处于所述供给管中时进一步加热所述液体掺杂剂。

18. 根据权利要求15所述的方法, 其中, 控制所述硅锭中的镓掺杂剂浓度包括在所述硅锭的生长过程中的至少一个预定时刻调节所述惰性气体流量和所述腔室的内部压力中的至少一者。

19. 根据权利要求15所述的方法, 其中, 控制所述硅锭中的镓掺杂剂浓度包括根据下式来调节所述惰性气体流量与所述腔室的内部压力的比率以获得挥发性的掺杂剂的期望的有效蒸发速率:

$$g^* = A \left(\frac{f}{p} \right) + B$$

其中, g^* 是所述硅熔体中的挥发性的掺杂剂的有效蒸发速率, f 是惰性气体流量, p 是所

述腔室的内部压力,且A和B均是取决于所述生长设备的构型的系数。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中,控制所述硅锭中的镉掺杂剂浓度还包括基于所述硅锭中的期望的电阻率曲线来选择所述挥发性的掺杂剂的期望的有效蒸发速率。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,控制所述硅锭中的镉掺杂剂浓度还包括基于在所述生长过程中的给定时刻t所述硅熔体中的期望的镉掺杂剂浓度来选择所述挥发性的掺杂剂的期望的有效蒸发速率。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中,根据下式来选择期望的有效蒸发速率:

$$C_t = C_{t,0} e^{-\left(\frac{g^*}{H}\right)t}$$

其中, C_t 是在所述生长过程中的给定时刻t所述硅熔体中的期望的镉掺杂剂浓度, $C_{t,0}$ 是所述硅熔体中的初始镉掺杂剂浓度, g^* 是所述镉掺杂剂的有效蒸发速率,且H是熔体的体积与熔体的自由表面积 of 的比率。

23. 根据权利要求15所述的方法,其中,从由氩气、氦气、氟气和氮气组成的群组选择所述惰性气体。

24. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述惰性气体流量在每分钟30标准升到每分钟140标准升之间变化。

25. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述内部压力在每分钟30标准升到每分钟140标准升之间变化。

26. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述惰性气体流量在每分钟30标准升到每分钟80标准升之间变化。

27. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述内部压力在30毫巴到200毫巴之间变化。

28. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述内部压力在30毫巴到100毫巴之间变化。

29. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述方法包括批量直拉生长法。

30. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述方法包括连续直拉生长法。

通过直拉法制造钢掺杂硅

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年12月31日提交的意大利申请No. T02012A001175、2013年3月11日提交的国际申请No. PCT/EP2013/054878、2013年3月11日提交的国际申请No. PCT/EP2013/054875和2013年6月24日提交的美国专利申请No. 61/838660的优先权,这些申请的公开内容全部在此通过引用的方式并入。

技术领域

[0003] 技术领域总的涉及在单晶硅晶片上制作的太阳能电池的制造,更具体地涉及由从直拉法(Czochralski)生长的单晶硅锭切片得到的钢掺杂的单晶硅晶片上制成的太阳能电池。

背景技术

[0004] 单晶硅是半导体电子部件的多数制造方法中的原材料,通常通过所谓的直拉法(“CZ”)制备。在这种方法中,将多晶体硅(“多晶硅”)装入坩埚并熔融,使籽晶与熔融硅接触,然后通过缓慢提拉使单晶生长。在颈部的形成完成之后,通过例如降低提拉速率和/或熔体温度来使晶体直径扩大直至达到所需或目标直径。然后通过控制提拉速率和熔体温度并同时补偿下降的熔体液位,以长成具有大致恒定直径的圆柱形晶体主体。在生长过程快结束时,但在从坩埚中排空熔融硅之前,通常逐渐减小晶体直径以形成末端锥体形式的尾端。通常,通过提高拉晶速率和增加对坩埚供给的热来形成末端锥体。然后当直径变得足够小时,使晶体与熔体分离。

[0005] 可由通过直拉法制造的单晶硅衬底来制作太阳能电池。直拉法生长的单晶硅衬底能够以标准的(即,批量的)或连续的方式生长。为了实现对于太阳能电池应用可以接受的电阻率,生长的晶体主要被掺杂硼。扩散结丝网印刷的太阳能电池采用硼掺杂的硅晶片是行业标准。

[0006] 使用硼掺杂的硅晶片并非没有问题。例如,已知直拉法生长的晶体的通常由坩埚带来的氧杂质会与硼掺杂剂交互作用而在材料中形成复合物。当衬底或完成的太阳能电池暴露于光时,这些氧复合物被活化,这缩短了其少数载体(即,少数载流子)使用寿命,并因此降低了完成的太阳能电池的效率。此现象被称为光致衰退(LID),并且是在硼掺杂的单晶硅晶片上制作的太阳能电池的一个主要损失机制。

[0007] 为了最大限度地降低LID的影响,制造商将略高于最佳的电阻率作为目标以减少每个晶片中的硼掺杂剂原子的量。因此,在LID与最佳基极电阻之间存在权衡。结果,无法实现太阳能电池的最高效率。

发明内容

[0008] 因此,简单地说,一方面针对于一种太阳能电池,该太阳能电池包括由通过直拉法生长的锭块切出的钢掺杂的单晶硅晶片,其中在1.5的绝对大气质量下钢掺杂的单晶硅晶

片的表面上转换太阳光谱辐照的效率为至少17%。

[0009] 另一方面针对于一种太阳能电池,该太阳能电池包括由通过直拉法生长的锭块切出的钢掺杂的单晶硅晶片,其中该晶片具有小于约10ohm-cm的平均体积电阻率,并且其中太阳能电池的相对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.1个太阳到10个太阳的光1小时到300小时之后降低不超过约1%。

[0010] 再一方面针对于一种太阳能电池,该太阳能电池包括由通过直拉法生长的锭块切出的钢掺杂的单晶硅晶片,其中该晶片具有小于约10ohm-cm的平均体积电阻率,并且其中太阳能电池的相对效率在低于45℃的温度下暴露于太阳光至少4小时之后降低不超过约1%。

[0011] 又一方面针对于一种单晶硅部段,该部段具有中心轴线、大体垂直于中心轴线的正面和背面、位于正面和背面之间且平行于它们的中心平面、周缘以及从中心轴线延伸到周缘的半径R,该部段包括至少约 1×10^{15} 个原子/立方厘米的平均钢浓度;其中该钢浓度在至少0.75R上的相对径向差异不超过约15%。

[0012] 另一方面针对于一种具有约100微米到约1000微米之间的厚度和两个在约50mm到约300mm之间的主维度的单晶硅晶片,该单晶硅晶片包含至少约 1×10^{15} 个原子/立方厘米的平均钢浓度;其中该钢浓度在两个主维度中的任一个的长度的至少75%上的差异不超过约15%。

[0013] 又一方面针对于一种生长单晶硅锭的方法,该方法包括以下步骤:提供单晶硅锭生长设备,其中该生长设备包括具有一定内部压力的腔室和设置在该腔室中的坩埚;在坩埚中制备硅熔体;将惰性气体从硅熔体上方的进气口引入到腔室中,其中该惰性气体流过硅熔体的表面并具有一定流量;将挥发性的掺杂剂引入到硅熔体中,其中该挥发性的掺杂剂包含钢;使钢掺杂的单晶硅锭生长,其中该钢掺杂的单晶硅锭具有一定的钢掺杂剂浓度;以及通过调节惰性气体流量与腔室的内部压力的比率来控制锭块中的钢掺杂剂浓度。

[0014] 再一方面针对于一种单晶硅锭,该单晶硅锭具有中心轴线、周缘、从中心轴线延伸到周缘的半径、以及质量,该锭块包含每立方厘米至少约 5×10^{14} 个原子的平均钢浓度,和在超过20厘米的轴向长度上小于每立方厘米约 5×10^{14} 个原子的轴向钢浓度差异,其中锭块的半径大于约75毫米。

[0015] 另一方面针对于一种生长单晶硅锭的方法,该方法包括以下步骤:提供单晶硅锭生长设备,其中该生长设备包括具有一定内部压力的腔室、设置在该腔室中的坩埚和液体掺杂装置;在坩埚中制备硅熔体;将惰性气体从硅熔体上方的进气口引入到腔室中,其中该惰性气体流过硅熔体的表面并具有一定流量;将挥发性的掺杂剂作为液体引入到硅熔体中,其中该挥发性的掺杂剂包含钢;使钢掺杂的单晶硅锭生长,其中该钢掺杂的单晶硅锭具有一定的钢掺杂剂浓度;以及通过调节惰性气体流量与腔室的内部压力的比率来控制锭块中的钢掺杂剂浓度。

附图说明

[0016] 图1是晶体生长腔室的截面图。

[0017] 图2是用在晶体生长腔室中的液体掺杂系统的截面图。

[0018] 图3是图2所示的掺杂系统的供给管的扩大视图。

- [0019] 图4是正在朝向熔体表面下降的图2的掺杂系统的截面图。
- [0020] 图5是定位在熔体表面附近的图2的掺杂系统的截面图。
- [0021] 图6是根据本文公开的方法生长的单晶硅锭的图示。
- [0022] 图7是一个实施例的单晶硅晶片的图示。
- [0023] 图8A、8B和8C是显示了在钢掺杂的单晶硅晶片上制作的太阳能电池和在硼掺杂的单晶硅晶片上制作的太阳能电池对跨太阳光谱的光的吸收的曲线图。
- [0024] 图9是示出了在光辐照之前和之后的高寿命的硼掺杂晶片中的少数载体寿命的曲线图(P01GJ-A4)。根据示例12中所述的方法来获得少数载体寿命数据。
- [0025] 图10是示出了在光辐照之前和之后的平均寿命的硼掺杂晶片中的少数载体寿命的曲线图(P00PC-C2)。根据示例12中所述的方法来获得少数载体寿命数据。
- [0026] 图11是示出了在光辐照之前和之后的少数载体寿命的曲线图(210TON)。根据示例12中所述的方法来获得少数载体寿命数据。
- [0027] 图12是示出了标准化的太阳能电池以及硼基和钢基太阳能电池和模块在室外光辐照之后的模块效率的箱形图。根据示例13中所述的方法来获得这些数据。
- [0028] 图13是示出了硼基和钢基太阳能电池和模块在室外光辐照之后的标准化的断路电压的箱形图。根据示例13中所述的方法来获得这些数据。
- [0029] 图14是示出了硼基和钢基太阳能电池和模块在室外光辐照之后的标准化的短路电流的箱形图。根据示例13中所述的方法来获得这些数据。
- [0030] 图15是示出了硼基和钢基太阳能电池和模块在室外光辐照之后的标准化的填充系数的箱形图。根据示例13中所述的方法来获得这些数据。
- [0031] 图16是示出了硼基和钢基太阳能电池在室外光辐照之后的%相对LID的箱形图。根据示例13中所述的方法来获得这些数据。
- [0032] 图17是示出了硼基和钢基太阳能电池在室外光辐照之后的绝对太阳能电池效率损失的箱形图。根据示例13中所述的方法来获得这些数据。

具体实施方式

[0033] 本文公开的钢掺杂的单晶硅部段(例如,晶片)由通过直拉法生长的锭块切片而成。钢掺杂的单晶硅部段可用于半导体和太阳能电池的制作。相应地,在一些实施例中,本发明还针对于一种在由通过直拉法生长的锭块切出的钢掺杂的单晶硅晶片上制作的太阳能电池。本发明的钢掺杂的单晶硅晶片的特征在于其表面上转换太阳光谱辐照(例如,太阳光)的高效率。本发明的钢掺杂的单晶硅晶片的特征尤其在于转换太阳光谱的红外线区域中的光的高效率。相应地,本发明的钢掺杂的单晶硅晶片能实现在1.5的绝对大气质量下测得的至少17%、至少18%、至少19%或甚至至少20%的太阳光谱辐照转换效率。有利地,根据本发明的钢掺杂的单晶硅晶片的光致衰退大大低于传统的硼掺杂的太阳能电池的LID。在一些实施例中,太阳能电池的相对效率在暴露于光(例如,太阳光)之后下降不超过约1%。已观察到绝对光致衰退小于0.5%,并且在一些情况下更小得多,例如小于0.1%。鉴于这一点,本发明的钢掺杂的单晶硅晶片特别适合用于太阳能电池的制造。

[0034] 在一些实施例中,本发明针对于一种由直拉法生长的锭块切出的钢掺杂的单晶硅晶片。有利地,该直拉法生长的锭块可通过批量直拉法或连续直拉法生长。使用钢作为通过

直拉法生长的硅锭中的掺杂剂存在多种挑战。镉是高挥发性的掺杂剂,且相比于其它掺杂剂具有极低的偏析系数。例如,镉的偏析系数约为 4×10^{-4} ,相比之下硼为0.8。结果,硅熔体中的镉掺杂剂浓度在单次直拉法批量生长过程中会以数量级变化。长成的锭块中的轴向(即,沿锭块的长度)掺杂剂浓度也会由于硅熔体中变化的掺杂剂浓度而以数量级变化。这种轴向变化是不希望有的,因为从锭块取得的晶片的电阻率将取决于它们在锭块内的位置。因此,根据本发明的方法,在批量直拉法或连续直拉法中可以控制条件,以确保沿单晶硅锭的轴向长度和沿从中心轴线到边缘测量的晶片的径向长度的均匀镉掺杂剂。

[0035] 在一些实施例中,单晶硅衬底包括单晶硅锭的一个部段,即从单晶硅锭切出的一部分。在一些实施例中,单晶硅衬底包括单晶硅晶片。在一些实施例中,硅晶片包括由根据本文描述的直拉晶体生长方法长成的单晶硅切出的单晶硅晶片所切出的晶片。单晶硅锭具有可通过直拉晶体生长方法实现的标称直径。一般而言,该标称直径可为至少约150mm,约200mm,或大于约200mm,例如205mm、250mm、300mm或甚至450mm。镉掺杂的单晶硅晶片可由锭块切出为具有与半导体应用相关的倒圆形状,或者可被切成具有大体正方形形状以用于太阳能电池的制造。

[0036] 在一些实施例中,制备镉掺杂的单晶硅晶片以用于半导体应用中。锭块生长以及制备用于半导体制造的晶片的标准方法——包括硅切片、研磨、蚀刻和抛光技术——例如在F.Shimura, Semiconductor Silicon Crystal Technology, Academic Press, 1989和Silicon Chemical Etching, (J.Grabmaier ed.) Springer-Verlag, N.Y., 1982中被公开(其通过引用的方式并入于此)。

[0037] 在一些实施例中,制备镉掺杂的单晶硅晶片以用于太阳能电池的制造。可将晶片切成大体正方形(参看图7)。半方形电池始于圆形晶片,但边缘已被切掉,使得一定数量的电池可被更有效地装入矩形模块中。

[0038] 通过直拉法制备的锭块一般包含氧杂质,该氧杂质可从周围气氛和坩埚壁进入硅熔体。在晶体生长期间,熔融硅蚀刻或溶解组成坩埚的石英,由此产生氧掺杂。氧在全部晶体中散布且会群集而形成沉淀物和复合物。单晶硅锭以及尤其从其上切出的单晶硅晶片可包含高达约30PPMA(每百万原子份数, ASTM标准F-121-83或SEMI标准M44)的氧浓度,且一般小于约20PPMA,例如在约11PPMA到约20PPMA之间。

[0039] 通过直拉法制备的锭块还可包含作为杂质的碳。在一些实施例中,单晶硅锭和由其切出的单晶硅晶片可包含浓度不超过约2ppma的碳。

[0040] 在一些实施例中,本发明针对于掺杂有镉的通过直拉法制备的单晶硅锭,例如图6所示的锭块。在又一些实施例中,本发明针对于用于使这种锭块生长的方法。在又一些实施例中,本发明针对于由这种镉掺杂的直拉法生长的锭块切出的部段和晶片。在一些实施例中,镉掺杂的单晶硅衬底包括一个部段,例如晶片,其包括:两个大体平行的主表面,其中一个为衬底的正面且另一个为衬底的表面;将正面和背面接合的周缘;位于正面和背面之间的中心平面;和从中心平面延伸到周缘的半径R。在一些实施例中,该单晶硅衬底包括具有圆形形状的单晶硅晶片。晶片的直径与直拉法生长的单晶硅锭的直径大体相似(如本领域中已知的,锭块的被研磨的部分除外),以实现具有一致直径的锭块。锭块一般生长至比晶片的直径大的直径且通常受到研磨以使其外周缘光滑,这可以相比于新生长的锭块减小直径。晶片的直径可为至少约150mm,约200mm,或大于约200mm,例如205mm、250mm、300mm或甚

至450mm,且在一些实施例中介于约150mm和约450mm之间。在一些实施例中,单晶硅晶片具有约100微米到约1000微米之间、例如约120微米到约240微米之间的厚度。在特定实施例中,该厚度可为约180微米,或约200微米。该厚度可小于或大于上述厚度约20微米。

[0041] 在一些实施例中,钢掺杂的单晶硅锭(其可以已被裁切以去除籽晶和末端锥体)或由其切出的钢掺杂的单晶硅部段(例如,晶片)具有中心轴线、大体垂直于中心轴线的正面和背面、位于正面和背面之间且平行于它们的中心平面、周缘以及从中心轴线延伸到周缘的半径R,并且包含至少约 5×10^{14} 个原子/立方厘米(约0.01PPMA)或至少约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约为0.02PPMA)的平均钢浓度。在一些实施例中,平均钢浓度介于约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约0.02PPMA)到约 1×10^{18} 个原子/立方厘米(约20PPMA)之间。在一些实施例中,平均钢浓度介于约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约0.02PPMA)到约 1×10^{17} 个原子/立方厘米(约2PPMA)之间。在一些实施例中,平均钢浓度介于约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约0.02PPMA)到约 1×10^{16} 个原子/立方厘米(约0.2PPMA)之间。

[0042] 本发明的直拉生长法使得能制备具有大致均匀的轴向和径向钢浓度的锭块和由其切出的部段。相应地,在一些实施例中,锭块或由其切出的部段在至少0.75R(即,锭块或部段的半径的至少75%)上的钢浓度的相对径向差异不超过约15%。在一些实施例中,锭块或由其切出的部段在至少0.75R(即,锭块或部段的半径的至少75%)上的钢浓度的相对径向差异不超过约10%。在一些实施例中,锭块或由其切出的部段在至少0.95R(即,锭块或部段的半径的至少95%)上的钢浓度的相对径向差异不超过约15%。通过测量沿从晶片的中心轴线到周缘测定的单晶硅锭的径向长度分开给定距离定位的两个点之间的钢浓度的变化并除以在最接近单晶硅晶片的中心轴线的点测定的钢浓度,来确定“相对径向差异”。将该结果值与100相乘以获得百分比。该百分比即本文公开的钢浓度的“相对径向差异”。

[0043] 在太阳能电池行业中,单晶硅锭一般被切割成具有四个平坦边缘,其中每个边缘都具有大致相等的长度。相应地,该太阳能电池包括大体呈正方形的单晶硅晶片。在一些实施例中,该单晶硅晶片大体呈正方形并具有倒圆的边缘。参看图7,该图7是具有太阳能电池的行业标准正方形形状的单晶硅晶片的图示。正方形的单晶硅晶片可包括倒圆边缘,其具有与直拉法生长的单晶硅锭的直径基本相等的、从中心轴线到周缘测定的半径R。在一些实施例中,单晶硅晶片具有约100微米到约1000微米之间、例如约120微米到约240微米之间的厚度。在特定实施例中,该厚度可为约180微米,或约200微米。该厚度可以小于或大于上述厚度约20微米而变化。该锭块的两个主要维度(即,平面至平面)的长度可在约50mm到约300mm之间,例如约100mm到约200mm之间。在一些实施例中,两个主要维度的平面至平面尺寸均可约为约125mm(± 0.5 毫米)。在一些实施例中,两个主要维度的平面至平面尺寸均可约为约156mm(± 0.5 毫米)。倒圆边缘可具有约10mm到约20mm之间、例如约15.4mm ± 1.0 mm的长度。

[0044] 如上所述,用于制造太阳能电池的钢掺杂的单晶硅锭一般被裁切成具有平坦边缘,使得由其切出的晶片一般呈带圆角的正方形,如图7所示。本发明的方形的钢掺杂的单晶硅晶片包含至少约 5×10^{14} 个原子/立方厘米(约0.01PPMA)或至少约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约为0.02PPMA)的平均钢浓度。在一些实施例中,平均钢浓度介于约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约0.02PPMA)到约 1×10^{18} 个原子/立方厘米(约20PPMA)之间。在一些实施例中,平均钢浓度介于约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约0.02PPMA)到约 1×10^{17} 个原子/立方厘米(约

2PPMA) 之间。在一些实施例中,平均钢浓度介于约 1×10^{15} 个原子/立方厘米(约0.02PPMA)到约 1×10^{16} 个原子/立方厘米(约0.2PPMA)之间。正方形的晶片在两个主要维度中的任一个的长度的至少75%上可具有不超过约15%的钢浓度差异。在一些实施例中,在两个主要维度两者的长度的至少75%上晶片的钢浓度的差异不超过约15%。在又一些实施例中,在两个主要维度两者的长度的至少75%上钢浓度的差异不超过约10%。在又一些实施例中,在两个主要维度两者的长度的至少95%上钢浓度的差异不超过约15%。

[0045] 包括具有如这里阐述的钢掺杂剂浓度的单晶硅晶片的本发明的太阳能电池一般具有小于约10ohm-cm的平均体积电阻率。在一些实施例中,该平均体积电阻率小于约5ohm-cm,小于约4ohm-cm,小于约3ohm-cm,小于约1ohm-cm,或甚至小于约0.5ohm-cm。

[0046] 根据一个实施例的方法,通过直拉法来生长钢掺杂的单晶硅锭。在一些实施例中,通过批量直拉法来使钢掺杂的单晶硅锭生长。在一些实施例中,通过连续直拉法来使钢掺杂的单晶硅锭生长。

[0047] 根据本发明的钢掺杂的单晶硅锭一般在直拉法生长系统中生长并根据Voronkov理论生长。除转让给MEMC电子材料公司的申请外,还可参看例如WO 1998/45508、WO 1998/45509、WO 1998/45510和WO 2000/022196。在一个实施例中,直拉法生长腔室包括坩埚、用于在锭块生长期间输送硅的系统、和用于在锭块生长期间输送钢的系统。坩埚可以是能容纳固态和液态两种硅进料的任何已知的用于硅晶体生长的坩埚。例如,坩埚可以是石英坩埚或可以是包含石英内衬的石墨坩埚。坩埚也可具有任意截面形状,其取决于例如晶体生长系统的几何形状,但典型地具有圆形截面形状。该坩埚适当地包括内部生长区和外部进给区,并且这些区彼此流体连通。在一些实施例中,该坩埚可以包括将坩埚分隔成内区和外区的壁或其它分隔装置。该壁可包括用于在单晶硅生长期间输送硅和/或钢的装置。

[0048] 在一些实施例中,可通过连续直拉法来使钢掺杂的单晶硅锭生长。用于形成初始熔体或用于在锭块生长期间补充硅熔体的硅源包括电子级硅、冶炼级硅或太阳能级硅。硅可作为粒状多晶硅或作为多晶体块被添加。为了在提拉锭块时补充硅熔体,硅输送系统包括用于加热所添加的硅的装置,以使得硅熔体被补充熔融硅。在一些实施例中,硅能够以固态或熔融形式被输送。

[0049] 本发明的连续直拉法生长系统还包括既用于将钢输送到坩埚的初始熔体的硅中还用于在提拉锭块时补充硅熔体的装置。可以与补充的硅分开地输送钢,或可在补充的硅中提供钢。连续直拉法生长包括对硅熔体连续地或间歇地补充硅和钢,以确保熔体中的钢的相对浓度保持相对恒定,并且还确保当熔体中的硅凝固成生长的单晶时硅熔体液位保持相对恒定。

[0050] 在一些实施例中,用于使钢掺杂的单晶硅锭生长的方法包括批量直拉法。用于在批量直拉法中形成初始熔体的硅原料可包括电子级硅、冶炼级硅或太阳能级硅。硅原料例如可以是颗粒多晶硅或多晶体块。

[0051] 现在将参考图1-5描述用于生长适于制作本文描述的钢掺杂的晶片和太阳能电池的钢掺杂的单晶硅锭的合适的方法。在本发明的范围内可设想其它方法。

[0052] 适于生长本文描述的钢掺杂锭块的直拉法生长腔室在图1中总的用100表示。生长腔室100包括用于保持半导体或太阳能级材料例如硅的熔体104的坩埚102,该坩埚102被容纳在炉108内的衬托器106包围。半导体或太阳能级材料通过被隔热层112包围的加热元件

110提供的热而熔融。在熔体表面116上方可设置有热屏障或反射器114,以在生长腔室100内提供更好的热分布。

[0053] 在生长腔室内设有用于使锭块生长并将锭块从熔体104提拉出来的提拉机构118。该提拉机构包括提拉缆绳120、设置在提拉缆绳的端部处的籽晶保持器或卡盘122、和用于启动晶体生长的与籽晶保持器或卡盘122联接的籽晶124。

[0054] 生长腔室100还可包括用于导入惰性气体到生长腔室中的一个或多个进气口126。进气口126可设置在沿生长腔室100的任何位置。图1中的进气口126设置在熔体表面116上方。经进气口导入的气体流过硅熔体的表面和生长中的锭块的表面,由此防止污染颗粒到达正在生长单晶的相界。合适的惰性气体包括氩气、氦气、氮气、氟气、它们的混合物、以及任何其它合适的惰性气体。经过硅熔体的表面的惰性气流倾向于增加物质从硅熔体的蒸发,特别是挥发性的掺杂剂,例如铟。当惰性气体流经硅熔体上方的狭窄通道例如由热屏障或反射器114形成的通道时,该效应被放大。相应地,进气口126可附接至下文更详细描述地用于控制进入的惰性气体的流量的一个或多个流量控制器128。

[0055] 该生长腔室还可包括用于除去流体例如惰性气体和来自熔体的蒸发物质以及来自生长腔室的污染颗粒的一个或多个排放口130。排放口130可附接至下文更详细地描述的用于调节生长腔室100的腔室内部压力的一个或多个压力调节装置132。排放口也可附接至下文更详细地描述的泵134,该泵可以独立于或协同压力调节装置132操作以调节生长腔室100的腔室内部压力。

[0056] 在批量或连续直拉法中,可将铟掺杂剂作为固体或液体导入。有利地,可利用液体掺杂系统如图2中示出的液体掺杂系统200将铟掺杂剂作为液体引入,以限制掺杂和/或生长过程中的铟掺杂剂蒸发的量,以及提供在得到的铟掺杂硅锭中的更容易预测的铟掺杂剂浓度。

[0057] 图2所示的液体掺杂系统200可设置在生长腔室中,例如图1所示的生长腔室100中,并且可通过缆绳或线202从附接至提拉机构例如图1中示出的提拉机构118的仿籽晶(dummy seed) 204悬挂,以便在本文描述的掺杂过程中定位液体掺杂系统200。仿籽晶204可设定尺寸和成形为被接纳在用于生长单晶锭的提拉机构118的籽晶保持器或卡盘122内或与其联接。在图2所示的实施例中,缆绳或线202由钼或钨制成,但是其它材料也可用于缆绳或线202。仿籽晶204可由不锈钢或任何其它适于支承液体掺杂系统的重量的材料制成。当仿籽晶204的形状和尺寸与在用于使单晶锭生长的提拉机构118中使用的籽晶124的形状和尺寸相同或相似时,液体掺杂系统200可在少量改动或不改动的情况下被安装在生长腔室例如图1中示出的生长腔室100中。

[0058] 液体掺杂系统200包括用于保持掺杂剂208的掺杂剂储器206,和从掺杂剂储器206中的第一或上方开口210延伸的细长供给管300。液体掺杂系统200可由任何适于高温应用的材料(例如,耐火陶瓷、钼、钨和石墨)制成。石英是合适的,因为它最大限度地降低了来自液体掺杂系统200的污染风险。在图2所示的实施例中,液体掺杂系统200具有一体的结构。在其它实施例中,液体掺杂系统200可由单独的部件组装而成。掺杂剂储器206包括限定出大体圆柱形体部214和锥形端部216的石英侧壁212,所述锥形端部216限定出具有比体部214的截面积小的截面积的第一开口210。锥形端部216呈圆锥形以将掺杂剂引导到掺杂剂储器206的最低点。在图2所示的实施例中,锥形端部216的侧壁212线性地变细,但是限定锥

形端部216的侧壁212也可向内弯曲,使得锥形端部216呈碗形。体部214的位于锥形端部216的远侧的一端包括围绕体部214的圆周相等间隔的一个或多个孔218,缆绳或线202插入所述孔218以将液体掺杂系统200固定在提拉机构118上,从而在本文描述的掺杂过程中定位液体掺杂系统200。图2所示的实施例具有四个孔218,但是其它实施例可具有不同数量的孔。

[0059] 现在参照图3,供给管300包括从上方开口210以长度L延伸的侧壁302,并具有定位在上方开口210附近的第一端部或上端部304和位于上端部304远侧的第二端部或下端部306,该第二端部306具有在其中限定的第二或下方开口308。在供给管300的下端部306处设置有成角度的末端310。成角度的末端310相比于不成角度的末端提供了供给管的下端部306与熔体表面116之间的接触的较好视觉指示。因此,成角度的末端310有助于操作人员(未示出)最大限度地减少熔体104和液体掺杂系统200之间的接触。

[0060] 如下文中更详细地描述的,在掺杂过程中,掺杂系统朝向熔体表面116下降,直至成角度的末端310与熔体表面116接触。掺杂剂储器206因此以大体等于供给管300的长度L的距离定位在熔体表面116上方。供给管300的长度L选择成使得在掺杂作业期间,掺杂剂储器定位在熔体表面116上方的高度H处(在图5中示出),使得掺杂剂储器内的温度刚好高于掺杂剂208的熔点,由此限制掺杂剂蒸发。

[0061] 供给管300具有由供给管300的内侧壁312限定的内径d,其中该内径d的尺寸设定为使得当液体掺杂剂从供给管300通过时,液体掺杂剂基本占据由供给管300包围的空间。结果,液体掺杂剂的自由表面被最大限度地减小,由此减少了液体掺杂剂的蒸发。供给管300的内径d还设定尺寸为使得毛细作用不会阻碍液体掺杂剂从供给管300通过。由于作用在液体掺杂剂上的毛细力与液体掺杂剂的温度逆相关,所以供给管300的内径d可朝向供给管300的下端部306向内变细。

[0062] 供给管300还具有基于供给管侧壁302的厚度和内径d的尺寸的外径D。在图2所示的实施例中,供给管300的外径D与在上方开口210处的锥形端部216的外径相同。

[0063] 供给管300的内侧壁312在开口210附近向内延伸以形成第一节流部314,其构造为限制固体掺杂剂208通过供给管300。可替代地,第一节流部314可以由锥形端部216的内侧壁316形成,或者第一节流部314可跨越供给管300和锥形端部216。第一节流部314的直径的尺寸设定为阻止固体掺杂剂从供给管300通过。在图2和3所示的实施例中,第一节流部的内径为1mm。

[0064] 此实施例的第二节流部318形成在供给管300的下端部306附近以阻碍通过供给管300的液体掺杂剂的流动并降低其速率。通过降低液体掺杂剂的速率,液体掺杂剂对熔体表面116的冲击减轻,由此减少了熔体104的溅泼或飞溅。此外,在供给管300的下端部306中阻碍液体掺杂剂的流动会导致液体掺杂剂在被引入熔体104之前被进一步加热。因此,液体掺杂剂在被引入熔体104之前被加热到与熔体104的温度接近的温度。这减轻了掺杂剂208与熔体104之间的热冲击。此外,提升液体掺杂剂的温度降低了液体掺杂剂的粘度,由此进一步减少了在液体掺杂剂被引入时熔体104的溅泼或飞溅。

[0065] 第二节流部318还减小了离开供给管300的液体掺杂剂流的截面积,以及液体掺杂剂在熔体表面116上所得到的自由表面积。通过减小液体掺杂剂在熔体表面116上的自由表面积,第二节流部318进一步减少了液体掺杂剂的蒸发。

[0066] 在图3所示的实施例中,第二节流部318的构型与第一节流部314的相似之处在于,供给管300的内侧壁312在下方开口308附近向内变细而形成第二节流部318。第二节流部318向下延伸到供给管300的端部,从而限定出供给管300的下方开口308。第二节流部318的直径的尺寸设定为小于供给管300的内径d,并且足够大以容许液体掺杂剂克服来自供给管300的内侧壁312的、作用在液体掺杂剂上的毛细力。在图3所示的实施例中,第二节流部的直径为2mm。

[0067] 现在参照图2和4-5,将描述使用液体掺杂系统200将液体掺杂剂引入半导体或太阳能级材料的熔体中的方法。如图2所示,预定量的掺杂剂颗粒208在液体掺杂系统200定位成远离熔体表面116的情况下被引入掺杂剂储器206中。锥形端部216将掺杂剂颗粒208引向掺杂剂储器206的最下部。第一节流部314阻止固体掺杂剂颗粒208通过供给管300。

[0068] 如图4-5所示,为了将掺杂剂208引入熔体104,液体掺杂系统200经由提拉机构118下降到熔体表面116附近。液体掺杂系统200下降到供给管300的成角度的末端310接触熔体表面116为止。供给管300的成角度的末端310有利于通过提供熔体表面116与供给管300之间的接触的较好视觉指示来将液体掺杂系统200定位在熔体表面116附近。因此,液体掺杂系统200构造成定位在熔体表面116附近并最大限度地减少与熔体104的接触,该接触会导致由热冲击和变形引起的掺杂系统的逐渐劣化、供给管周围的熔体材料的凝固、以及从熔体104蒸发的一氧化硅在供给管内表面上的沉积。

[0069] 随着液体掺杂系统200朝向熔体表面116下降,掺杂剂储器206内部的温度开始上升。为了降低掺杂剂208在它定位在熔体表面116附近之前熔融的可能性,可以确定这样的移动时间:即,在该移动时间内将定位液体掺杂系统200。该移动时间可基于使固体掺杂剂颗粒208熔融所需的时间量,并且可以通过使固体掺杂剂颗粒208的温度上升到熔点所需的时间量来估测,或者

$$[0070] \quad t_{\text{move}} = \frac{(T_m - T_s) * (c_d * m_d + c_{dd} * m_{dd})}{\frac{dE}{dt}} \quad \text{式1}$$

[0071] 其中: T_m 是掺杂剂的熔点, T_s 是在掺杂过程开始时固体掺杂剂颗粒208的温度(通常为室温), c_d 是固体掺杂剂颗粒208的比热容, m_d 是固体掺杂剂颗粒208的总质量, c_{dd} 是液体

掺杂系统200的比热容, m_{dd} 是液体掺杂系统200的质量,且 $\frac{dE}{dt}$ 是从熔体104和生长腔室100

的其它部件向固体掺杂剂颗粒208和液体掺杂系统200传递能量的速率。在该移动时间内将液体掺杂系统200定位在熔体表面116附近防止了液体掺杂剂在液体掺杂系统200远离熔体表面116定位时被释放,由此防止液体掺杂剂对熔体表面116的猛烈冲击。供给管300的成角度的末端310减少了定位液体掺杂系统200所需的时间量,因为它提供了熔体表面116与供给管300之间的接触的较好视觉指示。因此,成角度的末端310有助于操作人员(未示出)在该移动时间内定位液体掺杂系统200。

[0072] 在液体掺杂系统200定位在熔体表面116附近之后,掺杂剂储器206内部的温度上升至掺杂剂颗粒208的熔点。随着固体掺杂剂颗粒208液化,所得到的液体掺杂剂220流经第一节流部314和供给管300。供给管300的直径d的尺寸限制了液体掺杂剂220在它流经供给管300时的可用自由表面,由此限制了液体掺杂剂220的蒸发。

[0073] 流经供给管300的液体掺杂剂220在经下方开口308离开供给管300并进入熔体104之前,受到位于供给管300的下端部306处的第二节流部318的阻碍。第二节流部318阻碍通过供给管300的液体掺杂剂220的流动并降低其速率,由此减轻液体掺杂剂220对熔体表面116的冲击,以及熔体104的任何溅泼或飞溅。此外,在供给管300的下端部306中阻碍液体掺杂剂的流动会导致液体掺杂剂220在进入熔体104之前被进一步加热。结果,在进入熔体之前,液体掺杂剂220的温度可被加热到与熔体104的温度接近的温度,由此减轻液体掺杂剂220与熔体104之间的热冲击。此外,升高液体掺杂剂220的温度降低了液体掺杂剂的粘度,由此进一步减少了在液体掺杂剂220被引入熔体104时熔体104的溅泼或飞溅。

[0074] 第二节流部318还减小了离开供给管300的液体掺杂剂220流的截面积,以及液体掺杂剂220在熔体表面116上得到的自由表面积。通过减小液体掺杂剂220在熔体表面116上的自由表面积,第二节流部318减少了液体掺杂剂220的蒸发。

[0075] 一旦掺杂剂颗粒208已液化和/或预定量的时间已经过,则液体掺杂系统200由提拉机构118抬升并从炉108移除。然后可重复掺杂过程或可储存液体掺杂系统200以便后续使用。

[0076] 如果掺杂剂208具有例如小于1400℃或甚至小于800℃的较低熔点,则可在较短时间内执行上述掺杂方法。结果,掺杂剂储器206的体部214的温度足够低,使得可以在掺杂过程完成之后立即从炉108移除液体掺杂系统200而不需要冷却步骤。另外,可立即从卡盘122移除仿籽晶204并用籽晶(例如在图1中示出的籽晶124)替换以用于生长单晶锭。

[0077] 例如通过使用液体掺杂系统如本文描述的液体掺杂系统将镓作为液体引入,减少了掺杂和/或生长过程中的镓蒸发,并且提供了在得到的镓掺杂硅锭中的更易预测的镓掺杂剂浓度。

[0078] 现在参照图1,在生长过程中,可以从设置在硅熔体104上方的一个或多个进气口126将惰性气体引入生长腔室中,以去除污染物和由熔体产生的蒸发物质,并降低污染物混入长成的锭块中的风险。惰性气体流过熔体表面116和正在生长的锭块136的表面,由此阻止污染物颗粒到达正在生长单晶的相界138。合适的惰性气体包括氩气、氦气、氮气、氟气、它们的混合物、和任何其它合适的惰性气体。

[0079] 如上所述,镓相比于硼具有较高的偏析系数和高蒸发速率。使惰性气体流过硅熔体的表面倾向于提高硅熔体中的镓的蒸发速率,这会导致生长的锭块中不可预测的掺杂剂浓度。因此,可通过关于生长腔室内的其它参数调节惰性气体流量,来控制长成的锭块中的镓掺杂剂浓度。特别地,可通过基于惰性气体流量、腔室内部压力和硅熔体中的镓的有效蒸发速率之间的关系调节惰性气体流量和腔室内部压力的比率,来控制长成的锭块中的镓掺杂剂浓度。

[0080] 具体地,可将硅熔体中的镓的有效蒸发速率、惰性气体流量和腔室内部压力之间的关系表达为:

$$[0081] \quad g^* = A \left(\frac{f}{p} \right) + B, \quad \text{式2}$$

[0082] 其中, g^* 是硅熔体中的镓的有效蒸发速率, f 是进入的惰性气体流量, p 是腔室的内部压力,且 A 和 B 均是取决于生长腔室的构型的系数。因此,如果 A 和 B 是已知的,则可调节惰性气体流量和腔室内部压力的比率以获得硅熔体中的镓的期望的有效蒸发速率。如本文所

用的,“进入的惰性气体流量”指的是经本文描述的一个或多个进气口进入生长腔室的惰性气体的总流量,其以体积流量、质量流量或任何其它合适的测量流量的手段测定。

[0083] 可基于在锭块生长过程中的给定时刻 t 硅熔体中的所需钨掺杂剂浓度来选择硅熔体中的钨的有效蒸发速率。可通过下式将硅熔体中的钨掺杂剂浓度与在生长过程中经过的时间量关联:

$$[0084] \quad C_1 = C_{1,0} e^{-\left(\frac{g^*}{H}\right)t}, \quad \text{式3}$$

[0085] 其中, C_1 是在生长过程中的给定时刻 t 硅熔体中的钨掺杂剂浓度, $C_{1,0}$ 是硅熔体中的初始钨掺杂剂浓度, g^* 是钨掺杂剂的有效蒸发速率,且 H 是熔体体积与熔体的自由表面积(即,硅熔体的表面积减去锭块截面的表面积)的比率。也可基于长成的锭块中的期望的掺杂剂浓度曲线来选择硅熔体中的钨的有效蒸发速率。例如,可利用下式近似地计算固-液界面处的正在生长的锭块中的掺杂剂浓度:

$$[0086] \quad C_s = k * C_1, \quad \text{式4}$$

[0087] 其中, C_s 是固液界面处的凝固的锭块中的钨掺杂剂浓度,且 k 是硅中的钨的偏析系数(约 4×10^{-4})。也可基于长成的锭块中的期望的电阻率曲线来选择硅熔体中的钨的有效蒸发速率。例如,可利用行业标准如DIN 50444, SEMI MF723-0307中阐述的欧文曲线将钨掺杂硅的电阻率与硅中的钨掺杂剂浓度关联。针对期望的电阻率曲线,可确定对应的钨掺杂剂浓度曲线,可确定硅熔体中对应的钨掺杂剂浓度,并且可相应选择硅熔体中的钨的有效蒸发速率。除了使用欧文曲线来确定硅中的钨掺杂剂浓度以外或作为这种使用的替代,可制作一个或多个校准锭块并将其用于确定钨掺杂硅的电阻率和钨掺杂硅的钨掺杂剂浓度之间的经验关系。在这样的实施例中,可利用例如二次离子质谱法(SIMS)或低温傅立叶变换红外光谱法(LT-FTIR)独立于电阻率测量钨掺杂剂浓度。由于钨在硅中具有较高电离能(约160MeV),这种测量技术可提供钨掺杂硅中的钨掺杂剂浓度的更精确的值。独立测量的钨掺杂剂浓度可结合测定的电阻率值用来选择硅熔体中的钨的有效蒸发速率,如上文所述。

[0088] 可基于从长成的钨掺杂硅锭进行的测量凭经验确定式2中的系数 A 和 B 。例如,可利用表示为下式的钨的有效蒸发速率与硅中的钨的有效偏析系数之间的关系来确定系数 A 和 B :

$$[0089] \quad g^* = (k_e - k) \frac{v}{\delta}, \quad \text{式5}$$

[0090] 其中, k 是硅中的钨的偏析系数(约 4×10^{-4}), H 是熔体体积与熔体的自由表面积的比率, v 是拉晶机的平均提拉速度,且 δ 是硅的液体-固体密度比率。可利用下式根据从长成的钨掺杂硅锭切出的部段进行的测量来计算硅中的钨的有效偏析系数 k_e :

$$[0091] \quad k_e = 1 + \frac{\log\left(\frac{C_a}{C_z}\right)}{\log\left(\frac{m_a}{1-m_z}\right)}, \quad \text{式6}$$

[0092] 其中, C_a 是被测的锭块部段的籽晶端部(即,最接近锭块的籽晶端部的锭块部段的端部)处的掺杂剂浓度, C_z 是被测的锭块部段的尾端(即,最接近锭块尾端的锭块部段的端部)处的掺杂剂浓度, m_a 是锭块部段的籽晶端部处的硅锭的凝固比例,且 m_z 是锭块部段的尾端处的硅锭的凝固比例。如参考式5所用的,对于垂直于硅锭的纵向轴线截取的锭块的给定

截面,用语“凝固比例(solidified fraction)”指锭块的籽晶端部和基准截面之间的锭块质量除以用来生长锭块的初始装入重块的总质量。

[0093] 因此,利用这里所述的惰性气体流量和腔室内部压力之间的关系,可通过调节惰性气体流量和腔室内部压力的比率来控制钢掺杂剂的蒸发速率。因此,还可通过调节惰性气体流量和腔室内部压力的比率来控制长成的钢掺杂硅锭中的钢掺杂剂浓度。在特定实施例中,惰性气体流量和腔室内部压力可被调节成使得惰性气体流量与腔室内部压力的比率在每分钟每毫巴约0.05到约1.40标准升之间、每分钟每毫巴约0.10到约1.00标准升之间、或每分钟每毫巴约0.10到约0.80标准升之间。在又一些实施例中,惰性气体的流量可在每分钟约20标准升到每分钟约200标准升之间、每分钟约30标准升到每分钟约140标准升之间、或每分钟约30标准升到每分钟约80标准升之间变化。在又一些实施例中,生长腔室的内部压力可在约20毫巴到约400毫巴、约30毫巴到约200毫巴、或者约30毫巴到约100毫巴之间变化。如本文所用的,术语“标准升(normal-liter)”指的是在273.15K和101.325kPa下的基准气体的一升。

[0094] 可在生长过程之前、期间或这两种时段调节惰性气体流量与腔室内部压力的比率以获得长成的锭块中所期望的钢掺杂剂浓度。可在生长过程中一次或多次调节或者甚至在生长过程中连续调节惰性气体流量和/或腔室内部压力。可基于直拉法生长过程的实时测量或在生长过程开始之后的一个或多个预定时刻的测量来调节惰性气体流量和/或腔室内部压力。调节惰性气体流量或腔室内部压力的预定时刻可基于在生长过程开始之后经过的时间量、锭块达到所期望的长度、提拉速度达到所期望的提拉速度、或在生长过程中消耗了一定量的硅熔体。

[0095] 利用衔接至进气口126的一个或多个流量控制器128控制流经进气口126的惰性气体的流量。流量控制器128可以是任何适于调节经过进气口进入生长腔室的惰性气体的流量的装置,例如质量流量控制器、体积流量控制器、节流阀或蝶阀。流量控制器128可以被自动或手动控制。自动流量控制器可由一个或多个可编程装置140控制,其能够基于用户限定的条件(例如,在一定量的时间经过之后)来调节惰性气体的流量。图1所示的流量控制器是由能够基于用户限定的条件来调节惰性气体的流量的可编程装置140控制的自动质量流量控制器。

[0096] 可利用与生长腔室的排放口130流体连通的一个或多个压力调节装置132来控制生长腔室100的内部压力。压力调节装置132可以是任何类型的适于调节生长腔室100内的压力的装置,包括电子压力控制器、节流阀、蝶阀和球阀。压力调节装置132可被自动或手动控制。自动压力调节装置可由能够基于用户限定的条件(例如,在一定量的时间经过之后)来调节生长腔室100的内部压力的一个或多个可编程装置140控制。用来控制压力调节装置132的可编程装置140可与用来控制流量控制器128的可编程装置140分开,或者是同一个装置。图1所示的压力调节装置是自动的并由能够基于用户限定的条件来调节生长腔室的内部压力的可编程装置140控制。

[0097] 与生长腔室100的排放口130流体连通的泵134可用来将惰性气体、污染物和来自硅熔体的蒸发物质(例如,与SiO和掺杂剂有关的物质)从生长腔室100泵送出去。泵134可独立于或协同压力调节装置132操作以调整或调节生长腔室100内的压力。泵134可由能够基于用户规定的条件(例如,在一定量的时间经过之后)来调节泵的设置的可编程装置140控

制。该可编程装置140可与用来控制流量控制器128和/或压力调节装置132的可编程装置是同一装置,或分开的装置。

[0098] 调节惰性气体流量与腔室内部压力的比率确保了熔体中的钢的相对浓度在钢掺杂硅锭生长时保持相对恒定,并且还确保了钢掺杂硅锭中的掺杂剂浓度相对均匀。

[0099] 本发明的方法的一个优点是可制备商业上适用的单晶硅锭,例如图6所示的锭块600,除了从中心轴线到周缘606测定的沿半径604的很小径向差异以外,该锭块在平行于锭块的中心轴线602的方向上的钢掺杂剂浓度的轴向差异也很小。在一些实施例中,钢浓度的轴向差异在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上可小于每立方厘米约 5×10^{14} 个原子,在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上可小于每立方厘米约 1×10^{14} 个原子,在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上可小于每立方厘米约 5×10^{13} 个原子,或在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上甚至可小于每立方厘米约 4×10^{13} 个原子。在一些实施例中,钢浓度的轴向差异在单晶硅锭的超过40cm的轴向长度上可小于每立方厘米约 1×10^{15} 个原子,在单晶硅锭的超过40cm的轴向长度上可小于每立方厘米约 5×10^{14} 个原子,或在单晶硅锭的超过40cm的轴向长度上甚至可小于每立方厘米约 2×10^{14} 个原子。在一些实施例中,钢浓度的相对轴向差异在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上可小于约20%,在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上可小于约10%,在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上可小于约5%,或在单晶硅锭的超过20cm的轴向长度上甚至可小于约2%。在一些实施例中,钢浓度的相对轴向差异在单晶硅锭的超过40cm的轴向长度上可小于约33%,在单晶硅锭的超过40cm的轴向长度上可小于约25%,在单晶硅锭的超过40cm的轴向长度上可小于约15%,或在单晶硅锭的超过40cm的轴向长度上甚至可小于约10%。在一些实施例中,钢掺杂硅锭600的质量可为至少约30kg,至少约40kg,至少约50kg,至少约60kg,至少约70kg,或至少约80kg。在又一些实施例中,钢掺杂硅锭600的质量可超过175kg,例如至少约180kg,至少约200kg,或甚至至少约220kg。通过测量沿单晶硅锭的轴向长度分开给定距离定位的两个点之间的钢浓度的变化除以在最接近单晶硅锭的籽晶锥体的点测定的钢浓度来确定“相对轴向差异”。将该结果值与100相乘以得到百分比。该百分比即本文公开的钢浓度的“相对轴向差异”。本发明的方法导致单晶硅锭在硅锭的相当长的长度上具有相对轴向差异小的钢浓度。相应地,可将该锭块切片成一组具有基本均匀的电阻率特性、转化效率和光致衰退抗性的钢掺杂的单晶硅晶片。

[0100] 可将该单晶硅锭加工成适合太阳能电池应用的一个单晶硅晶片或一组单晶硅晶片。在这方面,可根据行业标准加工该锭块,包括切割成具有平坦边缘、研磨、边缘削角、裁切和用线锯切成一组如本文所述具有大致均匀的钢浓度和电阻率特性的单晶硅晶片。切割操作一般遵循由切割工具的制造商提供的指南。将单晶硅锭切割成一组具有行业标准形状和尺寸的钢掺杂的单晶硅晶片,从而满足最终在太阳能电池中使用的几何要求。然后,可再次根据行业标准将根据行业标准加工和切片后的钢掺杂的单晶硅晶片进一步加工成太阳能电池。

[0101] 在由钢掺杂的单晶硅晶片制造太阳能电池的过程中,可对晶片表面进行纹理化处理以最大限度地减少反射。表面的任何“粗糙化处理”都通过增加反射光回到表面上而不是向外到达周围空气中的机会来减少反射。通过沿晶面的面进行蚀刻,能使单晶衬底纹理化。如果表面相对于内部原子适当对齐,则硅的晶体结构导致由角锥组成的表面。所用的另一类型的表面纹理化处理被称为“倒角锥”纹理化处理。利用这种纹理化处理方案,角锥被向

下蚀刻到硅表面中而不是从表面向上蚀刻。然后,在边缘隔离之后,根据行业标准将纹理化处理后的晶片加工成根据行业标准工艺如磷的扩散或植入而包含发射极。在一些实施例中,可涂敷防反射涂层。太阳能电池上的防反射涂层与在其它光学设备如相机透镜上使用的防反射涂层相似。它们由薄介电材料层组成,其厚度使得涂层中的干扰效应导致从防反射涂层的顶面反射的波与从半导体表面反射的波异相。这些异相的反射波破坏性地互相干扰,导致净反射能量为零。常用的涂层为氮化硅。可替代地,可涂敷双层防反射涂层,例如硫化锌/氟化镁。通过丝网印刷将带图案的金属网例如银、铝施加至晶片的正面和背面,然后烧灼晶片以产生可用于例如阵列网格中的太阳能电池。

[0102] 本发明的太阳能电池的特征在于太阳光谱辐照转化的高效率。可根据行业标准来测量太阳光谱辐照转化效率。例如,可根据ASTM G173-03阐述的题为“American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation”的标准来测量转化效率。ASTM G173光谱代表在一组规定的大气条件下特定取向的表面上地面太阳光谱辐照。这些根据波长进行的功率分配(每纳米带宽每平方米瓦特数)提供了单一的共同基准,用于针对在具有各种光谱分布的不同自然和人工光源下测得的性能来评估光谱选择性PV材料。考虑所选择的条件是在一年时间美国(U.S.A.)的48个毗连的州的合理平均值。所选择的倾斜角度近似为连续的美国的平均纬度。接收表面在标准中被限定为朝向赤道倾斜 37° 、面向太阳的倾斜平面(即,表面法线指向太阳,在地平线上方 41.81° 的海拔处)。规定的大气条件为:

[0103] a) 具有在33层中规定的温度、压力、浮质密度(乡村浮质含量)、空气密度、分子物质密度的1976美国标准大气

[0104] b) 1.5的绝对大气质量(太阳天顶角 48.19°)

[0105] c) 在500nm下的埃氏浊度(base e)为 0.084°

[0106] d) 相当于1.42cm的总水柱蒸汽

[0107] e) 相当于0.34cm的总臭氧柱

[0108] f) 如Jet Propulsion Laboratory ASTER Spectral Reflectance Database (<http://speclib.jpl.nasa.gov>)中记载的轻质土的表面光谱反照率(反射率)。

[0109] 太阳能电池效率为太阳能电池的电输出与太阳光形式的入射能量的比率。在AM1.5条件和 25°C 的温度下对地面太阳能电池进行测量。太阳能电池的能量转化效率(η)为转化成电能的电池所暴露于其中的太阳能的百分比。太阳能电池的效率根据入射功率的转化为电力的比例来确定并定义为:

[0110] $P_{\max} = V_{oc} I_{sc} FF$, 式7

[0111] $\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$, 式8

[0112] 其中, $P_{\max}$ 是最大功率, V_{oc} 是断路电压; I_{sc} 是短路电流; FF 是填充系数;并且 η 是效率。

[0113] 太阳能电池效率通常被表示为百分比。在本发明的一些实施例中,太阳能电池包括钢掺杂的单晶硅晶片,该晶片的特征在于:在1.5的绝对大气质量下钢掺杂的单晶硅晶片的表面上转化太阳光谱辐照的效率为至少17%、至少18%、至少19%、至少19.5%、至少

20%、至少20.5%、至少21%、至少22%、至少24%、至少26%、至少28%或至少30%。

[0114] 至少部分由于钢掺杂的单晶硅晶片吸收和上转化(upconvert)太阳光谱的红外线区域中的光的能力而实现了高太阳光谱辐照效率。特别地,本发明的钢掺杂的单晶硅晶片吸收的太阳光谱的红外线区域中的光比具有基本相似或相同的电阻率的硼掺杂单晶硅晶片更多。在一些实施例中,本发明的钢掺杂的单晶硅晶片吸收的波长范围在830nm到1400nm之间的光比具有基本相似或甚至相同的电阻率的硼掺杂晶片更多。参看图8A、8B和8C,它们是显示了由钢掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池相比于由硼掺杂单晶硅晶片制成的太阳能电池对跨太阳光谱的光能更好吸收的曲线图。由钢掺杂晶片制成的太阳能电池的吸收率大于由硼掺杂晶片制成的太阳能电池的吸收率,即使硼掺杂晶片的电阻率(约2.4ohm-cm)小于钢掺杂晶片的电阻率(约3.5ohm-cm)。基于由PC1D模型(可自由获得的太阳能电池建模程序;可从新南威尔士大学获得)的计算, J_{sc} 的差异无法通过电阻率来补偿。换句话说,相应太阳能电池中的晶片电阻率无法解释钢掺杂晶片的吸收率的增加。据信较低能量IR光的较高吸收率是由于钢掺杂剂原子相比于硼掺杂剂原子的更高带隙位置。

[0115] 除了对跨太阳光谱的光的高效率的和增强的上转化以外,本发明的钢掺杂的单晶硅晶片的特征在于光致衰退在相对和绝对两种基础上都很低。在这方面,包括钢掺杂的单晶硅晶片的太阳能电池的相对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.1个太阳到10个太阳的光1小时到300小时之后下降不超过约2%。在一些实施例中,太阳能电池的相对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.1个太阳到10个太阳的光1小时到300小时之后下降不超过约1%。在一些实施例中,太阳能电池的相对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.1个太阳到10个太阳的光1小时到300小时之后下降不超过约0.5%。在一些实施例中,太阳能电池的相对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.1个太阳到10个太阳的光1小时到300小时之后下降不超过约0.3%。在一些实施例中,太阳能电池的相对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.7个太阳的光24小时之后下降不超过约2%,或不超过约1%,不超过0.5%,或不超过0.3%。通过使钢掺杂的单晶硅晶片接受辐照,例如在低于45℃的温度下暴露于相当于0.7个太阳的光24小时,并测量相比于初始状态晶片的效率的效率下降,来确定如本文表述的相对效率。将效率差异(初始状态晶片的效率减去辐照之后的晶片效率)除以初始状态晶片的效率。可将结果值与100相乘以得出文中表达的百分比。

[0116] 钢掺杂的单晶硅晶片的特征还在于效率的绝对光致衰退低。通过将初始状态晶片的效率(表示为百分比)减去衰退后的晶片的效率(也表示为百分比)来确定绝对光致衰退。在一些实施例中,包括钢掺杂的单晶硅晶片的太阳能电池的绝对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.1个太阳到10个太阳的光1小时到300小时之后衰退不超过约0.5%,或约0.2%,或约0.1%,或约0.06%。在一些实施例中,包括钢掺杂的单晶硅晶片的太阳能电池的绝对效率在低于45℃的温度下暴露于相当于0.7个太阳的光24小时之后衰退不超过约0.5%,约0.2%,约0.1%,或约0.06%。在一些实施例中,包括钢掺杂的单晶硅晶片的太阳能电池的绝对效率在低于45℃的温度下暴露于太阳光4小时之后衰退不超过约1.0%,约0.5%,约0.2%,约0.1%,或约0.06%。

[0117] 在已详细描述本发明的情况下,显而易见的是,可以进行各种改变和变型而不偏离由所附权利要求限定的本发明的范围。

[0118] 示例

[0119] 以下示例是非限制性的。

[0120] 示例1.通过批量直拉法生长的钢掺杂的单晶硅锭

[0121] 通过传统的批量直拉法来生长钢掺杂的单晶硅锭。使该锭块生长至大于200mm的直径,然后通过行业中的标准方法研磨至200mm的统一直径。

[0122] 用线锯将锭块切成厚度介于约180微米到约200微米之间的晶片,并且从距籽晶锥体的各种长度选择晶片进行分析。针对晶片中心和距晶片边缘6mm处的电阻率、晶片中心的钢浓度、晶片中心的氧浓度、晶片中心的碳浓度和径向电阻率差异测试晶片。利用DIN 50444, SEMI MF723-0307中阐述的欧文曲线来确定钢浓度。在下表1中提供了这些数据。

[0123] 表1.

[0124]

截面 (距籽晶 锥体的距离)	晶片中心 的电阻率	[In]	[O]	[C]	径向电阻率差 异
cm	ohm-cm	原子数/cm ³	PPMA	PPMA	%
0	16.50	8.10x10 ¹⁴	17.65	0.011	8.3
23	15.76	8.48x10 ¹⁴	17.60	0.001	10.6
45	16.15	8.27x10 ¹⁴	17.21	0.027	8.5
65	16.95	7.88x10 ¹⁴	17.34	0.034	9.7
91	17.73	7.53x10 ¹⁴	15.23	0.077	6.5

[0125] 示例2.通过批量直拉法生长的钢掺杂的单晶硅锭

[0126] 通过批量直拉法生长钢掺杂的单晶硅锭。在生长过程中,根据本文描述的方法调节惰性气体流量与腔室内部压力的比率以控制长成的锭块中的钢掺杂剂浓度。使该锭块生长至大于200mm的直径,然后通过行业中的标准方法研磨至200mm的统一直径。

[0127] 用线锯将锭块切成厚度介于约180微米到约200微米之间的晶片,并且从距籽晶锥体的各种长度选择晶片进行分析。针对晶片中心和距晶片边缘6mm处的电阻率、晶片中心的钢浓度、晶片中心的氧浓度、晶片中心的碳浓度和径向电阻率差异测试晶片。利用DIN 50444, SEMI MF723-0307中阐述的欧文曲线来确定钢浓度。在下表2中提供了这些数据。

[0128] 表2.

[0129]

截面(距籽晶锥体的距离)	晶片中心的电阻率	[In]	[O]	[C]	径向电阻率差异
cm	ohm-cm	原子数/cm ³	PPMA	PPMA	%
0	5.43	2.49x10 ¹⁵	16.57	0.001	10.1
23	5.07	2.67x10 ¹⁵	16.46	0.004	12.0
45	4.99	2.71x10 ¹⁵	15.93	0.026	8.6
60	4.76	2.88x10 ¹⁵	15.94	0.034	6.8
91	3.04	4.50x10 ¹⁵	13.23	0.131	6.5

[0130] 示例3.通过批量直拉法生长的铟掺杂的单晶硅锭

[0131] 通过批量直拉法生长铟掺杂的单晶硅锭。在生长过程中,根据本文描述的方法调节惰性气体流量与腔室内部压力的比率以控制长成的锭块中的铟掺杂剂浓度。使锭块生长至大于200mm的直径,然后通过标准方法研磨至200mm的统一直径。

[0132] 用线锯将锭块切成厚度介于约180微米到约200微米之间的晶片,并且从距籽晶锥体的各种长度选择晶片进行分析。针对晶片中心和距晶片边缘6mm处的电阻率、晶片中心的铟浓度、晶片中心的氧浓度、晶片中心的碳浓度和径向电阻率差异测试晶片。利用DIN 50444, SEMI MF723-0307中阐述的欧文曲线来确定铟浓度。在下表3中提供了这些数据。

[0133] 表3.

[0134]

截面(距籽晶锥体的距离)	晶片中心的电阻率	[In]	[O]	[C]	径向电阻率差异
cm	ohm-cm	原子数/cm ³	PPMA	PPMA	%
2	4.18	3.23x10 ¹⁵	16.38	0.058	8.7
22	3.94	3.45x10 ¹⁵	15.84	0.088	13.4
44	3.52	3.87x10 ¹⁵	15.40	0.111	6.9
67	3.03	4.52x10 ¹⁵	14.91	0.15	4.1
78	2.60	5.29x10 ¹⁵	14.51	0.166	5.6
90	1.90	7.34x10 ¹⁵	11.14	0.368	0.04

[0135] 示例4.通过批量直拉法生长的铟掺杂的单晶硅锭

[0136] 通过批量直拉法生长铟掺杂的单晶硅锭。在生长过程中,根据本文描述的方法调

节惰性气体流量与腔室内压力的比率以控制长成的锭块中的钢掺杂剂浓度。使锭块生长至大于200mm的直径,然后通过标准方法研磨至200mm的统一直径。

[0137] 用线锯将锭块切成厚度介于约180微米到约200微米之间的晶片,并且从距籽晶锥体的各种长度选择晶片进行分析。针对晶片中心和距晶片边缘6mm处的电阻率、晶片中心的钢浓度、晶片中心的氧浓度、晶片中心的碳浓度和径向电阻率差异测试晶片。利用DIN 50444, SEMI MF723-0307中阐述的欧文曲线来确定钢浓度。在下表4中提供了这些数据。

[0138] 表4.

[0139]

截面(距籽晶锥体的距离)	晶片中心的电阻率	[In]	[O]	[C]	径向电阻率差异
cm	ohm-cm	原子数/cm ³	PPMA	PPMA	%
0	2.34	5.90x10 ¹⁵	14.1	0.069	7.0
30	2.05	6.76x10 ¹⁵	11.5	0.058	10.3
60	1.71	8.19x10 ¹⁵	10.0	0.093	8.0
85	1.21	1.18x10 ¹⁶	9.2	0.202	4.4

[0140] 为进行比较,还利用SIMS和LT-FTIR独立于电阻率来测量各晶片的钢掺杂剂浓度。在下表5中提供了这些数据。

[0141] 表5.

[0142]

截面(距籽晶锥体的距离)	晶片中心的电阻率	[In] 电阻率	[In] SIMS	[In] LT-FTIR
cm	ohm-cm	原子数/cm ³	原子数/cm ³	原子数/cm ³
0	2.34	5.90x10 ¹⁵	8.05x10 ¹⁵	7.10x10 ¹⁵
30	2.05	6.76x10 ¹⁵	9.50x10 ¹⁵	8.20x10 ¹⁵
60	1.71	8.19x10 ¹⁵	1.30x10 ¹⁶	1.20x10 ¹⁶
85	1.21	1.18x10 ¹⁶	2.30x10 ¹⁶	1.90x10 ¹⁶

[0143] 示例5.从通过批量直拉法生长的钢掺杂的单晶硅锭截取的晶片

[0144] 从根据示例3中描述的方法长成的锭块选择200个晶片。晶片的主维度具有156mm +/-0.5mm的平面至平面长度。晶片对角尺寸为200mm +/-0.5mm。角长为15.4mm +/-1mm。晶片的厚度为200微米 +/-20微米或180微米 +/-20微米。

[0145] 这200个晶片的电阻率在3.03ohm-cm至3.5ohm-cm的范围内。晶片的氧浓度在14.9PPMA至15.4PPMA的范围内。晶片的寿命在325微秒到651微秒的范围内(以 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 的注入水平在晶体级测得,Sinton BCT400)。

[0146] 示例6.植入了90ohm/sq发射极的钢掺杂的单晶硅晶片的初始状态测试

[0147] 由根据示例5中描述的方法制备的钢掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有3.5ohm-cm的电阻率并植入有90ohm/sq发射极。

[0148] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表6中显示。

[0149] 表6.

[0150]

ID	$V_{oc}(\text{mV})$	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.638	38.2	78.8	19.2	1.05	0.635	4280
2	0.638	38.0	79.1	19.2	1.05	0.585	4810
3	0.638	38.0	78.8	19.1	1.07	0.644	4670
4	0.636	37.9	78.9	19.0	1.07	0.631	5340
5	0.636	38.0	78.7	19.0	1.07	0.650	7246
平均值	0.637	38.0	78.9	19.2	1.06	0.629	5269

[0151] 此示例的表和以下示例提供了多种性能特征以比较太阳能电池。 V_{oc} 表示断路电压,即,可从太阳能电池获得的最大电压。FF表示填充系数,它是来自太阳能电池的最大功率,其被定义为来自太阳能电池的最大功率与 V_{oc} 和 I_{sc} (短路电流)的乘积的比率。效率定义为从太阳能电池输出的能量与来自太阳的输入能量的比率。N-系数表示二极管理想系数,其可在1至2的范围内。更接近1的值表示理想的表现。 R_s 表示串联电阻。 R_{sh} 表示分流电阻。

[0152] 示例7.以POCL3-HNS 65ohm/sq扩散的钢掺杂的单晶硅晶片的初始状态测试

[0153] 由根据示例5中描述的方法制备的钢掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有3.5ohm-cm的电阻率并利用POCL3-HNS 65发射极扩散。

[0154] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表7中显示。

[0155] 表7.

[0156]

ID	$V_{oc}(mV)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.628	37.2	79.3	18.5	1.00	0.659	5350
2	0.629	37.2	78.9	18.5	1.06	0.611	1140
3	0.629	37.2	78.1	18.3	1.05	0.791	1340
4	0.629	37.2	79.5	18.6	1.02	0.560	2120
5	0.629	37.4	79.0	18.6	1.05	0.594	1390
平均值	0.629	37.3	79.0	18.5	1.04	0.643	2268

[0157] 比较示例1.通过连续直拉法生长的硼掺杂的单晶硅锭

[0158] 从根据连续直拉法生长的硼掺杂锭块选择200个晶片。晶片的主维度具有156mm +/-0.5mm的平面至平面长度。晶片对角尺寸为200mm +/-0.5mm。角长为15.4mm +/-1mm。晶片的厚度为200微米 +/-20微米或180微米 +/-20微米。

[0159] 这200个硼掺杂晶片的电阻率介于约2.4ohm-cm到约2.73ohm-cm之间。晶片的氧浓度约为14.6PPMA。晶片的寿命约为320微秒(以 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 的注入水平在晶体级测得, Sinton BCT 400)。

[0160] 比较示例2.植入了90ohm/sq发射极的硼掺杂单晶硅晶片的初始状态测试

[0161] 由根据比较示例1中描述的方法制备的硼掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有2.4ohm-cm的电阻率并植入90ohm/sq发射极。

[0162] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表8中显示。

[0163] 表8.

[0164]

ID	$V_{oc}(mV)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.642	37.8	78.9	19.1	1.10	0.524	3060
2	0.642	37.7	79.1	19.2	1.08	0.552	4500
3	0.641	37.5	78.7	18.9	1.11	0.566	5690
4	0.634	37.4	77.9	18.5	1.18	0.585	5340
5	0.641	37.6	79.0	19.0	1.11	0.479	4867
平均值	0.640	37.6	78.7	18.9	1.12	0.541	4691

[0165] 比较示例3.以POCL3-HNS 65ohm/sq扩散的硼掺杂单晶硅晶片的初始状态测试

[0166] 由根据比较示例1中描述的方法制备的硼掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有2.4ohm-cm的电阻率并植入POCL3-HNS 65发射极。

[0167] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表9中显示。

[0168] 表9.

[0169]

ID	$V_{oc}(mV)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.632	36.9	79.5	18.6	1.03	0.579	6910
2	0.632	37.1	79.1	18.6	1.03	0.613	6470
3	0.633	37.0	79.5	18.6	1.04	0.633	7140
4	0.633	37.0	79.8	18.7	1.02	0.574	7420
5	0.632	37.1	78.8	18.5	1.05	0.659	5480
平均值	0.633	37.0	79.3	18.6	1.03	0.612	6684

[0170] 示例8.由钢掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和由硼掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池的光致衰退测试

[0171] 使示例6的钢掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和比较示例2的硼掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池在低于45℃的温度下接受相当于0.7个太阳的太阳光谱辐照24小时,以测试太阳能电池的各种性能特征的光致衰退。初始太阳能电池的性能特征和辐照24小时之后的太阳能电池的性能特征在下表10中呈现。

[0172] 表10.

[0173]

掺杂剂	晶片 ID	初始 V_{oc} (mV)	V_{oc} LID (mV)	初始 FF	FF LID	初始 J_{sc} (mA/cm ²)	J_{sc} LID (mA/cm ²)
钢	1	0.638	0.636	79.1	78.9	38.0	38.1
	2	0.638	0.637	78.8	78.5	38.0	38.0
硼	1	0.642	0.635	79.1	78.2	37.7	37.4
	2	0.641	0.643	79.0	77.8	37.6	37.3

[0174]

掺杂剂	晶片 ID	初始 效率	效率 LID	效率 变化	初始 n-系 数	n- 系 数 LID
钢	1	19.2	19.1	-0.06	1.05	1.08
	2	19.1	19.0	-0.10	1.07	1.09
硼	1	19.2	18.6	-0.56	1.08	1.19
	2	19.0	18.4	-0.59	1.11	1.21

[0175] 对选择为氧浓度和掺杂剂浓度紧密匹配的钢掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和硼掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池执行光致衰退评估。由钢掺杂晶片制成的太阳能电池相比于由硼掺杂晶片制成的太阳能电池在辐照之后呈现显著减轻的光致衰退。更具体地,由钢掺杂晶片制成的太阳能电池的效率在辐照之后保持在19%以上,且相比于硼掺杂电池约3%的相对衰退(约0.6%的绝对衰退),钢掺杂电池的相对衰退仅为约0.4%(0.08%的绝对衰退)。鉴于这些结果,由钢掺杂晶片制成的太阳能电池比由硼掺杂晶片制成的太阳能电池呈现小得多的光致衰退。

[0176] 示例9.植入了90-110ohm/sq发射极的钢掺杂的单晶硅晶片的初始状态测试

[0177] 由钢掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有3.4ohm-cm的电阻率并植入90-110ohm/sq发射极。

[0178] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表11中显示。

[0179] 表11.

[0180]

ID	$V_{oc}(mV)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.638	37.9	79.0	19.1	1.08	0.58	4453
2	0.638	37.7	79.0	19.0	1.08	0.56	3002
3	0.638	37.7	79.0	19.0	1.08	0.55	4150
4	0.637	37.7	79.0	19.0	1.10	0.55	2310
最大值	0.638	37.9	79.0	19.1	1.08	0.58	4453
平均值	0.638	37.7	79.0	19.0	1.09	0.56	3479

[0181] 示例10.植入了90-110ohm/sq发射极的钢掺杂的单晶硅晶片的初始状态测试

[0182] 由钢掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有3.1ohm-cm的电阻率并植入90-110ohm/sq发射极。

[0183] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表12中显示。

[0184] 表12.

[0185]

ID	$V_{oc}(mV)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.637	37.9	79.2	19.1	1.09	0.50	5730
2	0.637	37.9	79.1	19.1	1.08	0.54	4316
3	0.638	37.7	79.0	19.0	1.08	0.55	5170
4	0.638	37.7	79.0	19.0	1.11	0.50	3810
5	0.638	37.8	78.8	19.0	1.12	0.52	2712
最大值	0.637	37.9	79.2	19.1	1.09	0.50	5730
平均值	0.638	37.8	79.0	19.0	1.10	0.52	4348

[0186] 比较示例4.植入了90-110ohm/sq发射极的硼掺杂单晶硅晶片的初始状态测试

[0187] 由硼掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有2.6ohm-cm的电阻率并植入90-110ohm/sq发射极。

[0188] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表13中显示。

[0189] 表13.

[0190]

ID	$V_{oc}(mV)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.643	37.6	78.1	18.9	1.10	0.73	8628
2	0.641	37.5	78.7	18.9	1.12	0.58	4261
3	0.642	37.4	78.5	18.8	1.13	0.61	6310
4	0.642	37.5	78.6	18.9	1.12	0.59	6010
5	0.642	37.6	78.2	18.9	1.15	0.61	2930
最大值	0.643	37.6	78.1	18.9	1.10	0.73	8628
平均值	0.642	37.5	78.4	18.9	1.12	0.62	5628

[0191] 比较示例5.植入了90-110ohm/sq发射极的硼掺杂单晶硅晶片的初始状态测试

[0192] 由硼掺杂晶片制作太阳能电池。晶片选择为具有2.5ohm-cm的电阻率并植入90-110ohm/sq发射极。

[0193] 测量太阳能电池以确定它们的初始状态特性。结果在下表14中显示。

[0194] 表14.

[0195]

ID	$V_{oc}(mV)$	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	效率	N-系数	R_s	R_{sh}
1	0.642	37.5	79.2	19.1	1.12	0.48	2457
2	0.643	37.4	78.9	19.0	1.11	0.53	3847
最大值	0.642	37.5	79.2	19.1	1.12	0.48	2457
平均值	0.643	37.4	79.0	19.0	1.12	0.51	3152

[0196] 示例11.由钢掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和由硼掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池的光致衰退测试

[0197] 使示例9和示例10的钢掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池以及比较示例4和比较示例5的硼掺杂单晶硅晶片制成的太阳能电池在低于45℃的温度下接受相当于0.7个太阳的太阳光谱辐照24小时,以测试太阳能电池的各种性能特征的光致衰退。初始太阳能电池的平均性能特征和辐照24小时之后的太阳能电池的性能特征在下表15中呈现。

[0198] 表15.

[0199]

掺杂剂	晶片 ID	初始 V_{oc} (mV)	V_{oc} LID (mV)	初始 FF	FF LID	初始 J_{sc} (mA/cm ²)	J_{sc} LID (mA/cm ²)
铜	示例 8	0.637	0.637	79.0	78.8	37.7	37.9
	示例 9	0.638	0.636	78.8	78.7	37.8	37.9
硼	比较示例 4	0.643	0.635	78.1	77.8	37.6	37.2
	比较示例 5	0.643	0.635	78.9	78.1	37.4	37.2

[0200]

掺杂剂	晶片 ID	初始 效率	效率 LID	效率 变化	初始 n- 系数	n- 系数 LID
铜	示例 8	19.0	19.0	0.0	1.10	1.10
	示例 9	19.0	18.9	-0.1	1.12	1.10
硼	比较示例 4	18.9	18.4	-0.5	1.10	1.20
	比较示例 5	19.0	18.5	-0.5	1.11	1.22

[0201] 对选择成氧浓度和掺杂剂浓度紧密匹配的铜掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和硼掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池执行光致衰退评估。由铜掺杂晶片制成的太阳能电池相比于由硼掺杂晶片制成的太阳能电池在辐照之后呈现显著减轻的光致衰退。更具体地,在辐照之后由铜掺杂晶片制成的太阳能电池的效率保持在或非常接近19%,而硼掺杂电池的绝对衰退为约0.5%。鉴于这些结果,由铜掺杂晶片制成的太阳能电池比由硼掺杂晶片制成的太阳能电池呈现小得多的光致衰退。

[0202] 示例12.光致衰退对由铜掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和由硼掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池的少数载体寿命的影响

[0203] 从三种不同晶体选择三组晶片。每组晶片都来自相同部段。每组有四个晶片。第一组晶片由高寿命硼掺杂的连续Cz部段切片而成。第二组晶片由平均寿命硼掺杂的连续Cz部段切片而成。第三组晶片由铜掺杂的Cz晶体切片而成。

[0204] 在相同容器中同时蚀刻和清洁所有晶片。初始的锯切损坏去除和纹理蚀刻步骤从各晶片除去约16微米。在纹理蚀刻之后清洁晶片并在最终的氢氟(HF)酸清洁步骤之后立即

用碘-乙醇溶液钝化晶片。在将晶片进行室外光辐照六天之前和之后对碘-乙醇钝化后的晶片进行寿命测量。在瞬变模式下使用Sinton WCT-120晶片工具来进行注入水平寿命测量。在室外光辐照之后进行寿命测量之前以相同方式蚀刻并清洁晶片。唯一的差别是在光辐照之后从各晶片除去约12微米的材料。

[0205] 针对所有三组的晶体部段寿命和电阻率在表16中示出。利用Sinton Instruments BCT-400在 $MCD=5e14cm^{-3}$ 测量寿命。在室外光辐照6天的前后所有四个P01GJ-A4 (高寿命, 硼掺杂) 晶片的注入水平寿命在图9中示出。在室外光辐照6天的前后所有四个P00PC-C2晶片 (平均寿命, 硼掺杂) 的注入水平寿命在图10中示出。在室外光辐照6天前所有四个210T0N晶片 (钢掺杂) 的注入水平寿命在图11中示出。

[0206] 表16.

[0207] 所有三组晶片的晶体数据

[0208]

	籽晶端部	相对端
P01GJ-A4 (硼CCz)	898.37 μs	859.65 μs
	2.55 Ω -cm	2.55 Ω -cm
P00PC-C2 (硼CCz)	208.20 μs	156.90 μs
	2.10 Ω -cm	2.05 Ω -cm
210T0N (钢Cz)	310.9 μs	227.8 μs
	3.25 Ω -cm	2.80 Ω -cm

[0209] 所有12个晶片的在 $1e15cm^{-3}$ 的注入水平 (MCD) 下测定的少数载体寿命的比较在表17中示出。

[0210] 表17.

[0211] 硼和钢掺杂的硅晶片之间的寿命比较

[0212]

	晶片#	初始	光辐照之后 (室外6天)
P01GJ-A4	1	255 μs	64 μs
($\sim 3.0 \Omega$ -cm)	2	264 μs	62 μs
	3	256 μs	63 μs
	4	269 μs	64 μs
P00PC-C2	1	144 μs	33 μs
($\sim 2.2 \Omega$ -cm)	2	146 μs	34 μs
	3	146 μs	35 μs
	4	149 μs	34 μs

210T0N	1	314 μ s	308 μ s
($\sim 3.1 \Omega \cdot \text{cm}$)	2	313 μ s	307 μ s
	3	282 μ s	293 μ s
	4	308 μ s	311 μ s

[0213] 钢掺杂Cz晶片的少数载体寿命在暴露于太阳光6天之后不衰退,而硼掺杂CCz晶片的少数载体寿命会衰退。对硼和钢掺杂的硅晶片的LID测试(其中少数载体寿命是可测的性能参数)对应于由钢掺杂的Cz硅晶片和硼掺杂的CCz硅晶片制成的太阳能电池上的太阳能电池效率数据。特别地,由钢掺杂的Cz晶片制成的太阳能电池的效率在曝光之后不衰退,而由硼掺杂的CCz晶片制成的太阳能电池呈现光致衰退。

[0214] 硅太阳能电池的效率与硅晶片的少数载体寿命相关。下面的公式涉及在空间电荷区域中不进行电气重组的理想半导体二极管。可以作出更一般的公式,但可以利用理想二极管模型展示整体关系。太阳能电池效率通过式9给出。

$$[0215] \quad \eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}, \quad \text{式9}$$

[0216] 在式9中, V_{oc} 是太阳能电池的断路电压, I_{sc} 是短路电流,FF是二极管填充系数,且 P_{in} 是入射在太阳能电池上的照射的功率密度。对于AM1.5太阳能光谱, P_{in} 为 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 。

[0217] V_{oc} 与基硅的少数载体扩散长度强相关。用于理想二极管的断路电压的函数在式10中给出。

$$[0218] \quad V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right), \quad \text{式10}$$

[0219] 在式10中,k是伯尔兹曼常数,T是温度,q是电子的基本电荷, I_L 是由于照射而产生的电流,且 I_0 是采用理想p-n结的太阳能电池的饱和电流。断路电压经由太阳能电池的饱和电流与少数载体扩散长度相关,所述饱和电流在式11中给出。

$$[0220] \quad I_0 = A \left(\frac{q D_e n_A^2}{L_e N_A} + \frac{q D_h n_A^2}{L_h N_D} \right), \quad \text{式11}$$

[0221] 在式11中,A是太阳能电池的面积, $D_{e,h}$ 分别是电子和空位的扩散常数, N_A 是掺杂剂受体的数量, N_D 是掺杂剂供体的数量,且 $L_{e,h}$ 分别是电子和空位的扩散长度。在标准工业太阳能电池中,使用p型硅晶片并利用重掺杂n型发射极完成接合。对于这种电子结构,式11中的第二项明显小于第一项,并且可以忽略。第一项中的所有变量由方法确定或除电子的扩散长度外是物理常数。由于这是p型材料,所以 L_e 是少数载体扩散长度。此参数已被用作对结晶完好性的衡量。它代表少数载体在与多数载体重组之前将在晶体中行进的平均距离。它的值受许多晶体特性影响,例如金属杂质、晶体缺陷(位错、空缺等)、有意的杂质(掺杂剂)以及其它缺陷。少数载体扩散长度经由少数载体的扩散常数与少数载体寿命相关。用于作为p型硅中的少数载体的电子的这种关系在式12中示出。

$$[0222] \quad L_e = \sqrt{D_e \tau_e}, \quad \text{式12}$$

[0223] τ_e 是电子的少数载体寿命。

[0224] 因此,具有较高少数载体寿命的材料将具有较低的饱和电流,这导致更大的断路电压和太阳能电池效率。

[0225] 较高少数载体扩散长度提高太阳能电池效率的另一个重要机制可以在式10中的

I_L 项中看到。太阳能电池的照射电流 I_L 由式13给出。

[0226] $I_L = qAG(L_s + W + L_h)$, 式13

[0227] 对于硅而言 G 是电子-空位对的产生率。它基于晶体硅如何吸收光,并且依赖于光谱。 W 是太阳能电池的结的消耗区的宽度。其它变量已在上文进行解释。式13表示由于照射引起的电流主要发生在消耗区的任一侧的一个扩散长度内。在标准工业太阳能电池中,可认为消耗宽度很小,小于0.5微米,且 n 型扩散发射极区域的厚度小于消耗宽度,由于照射而形成的电流活动区将是 p 型硅晶片中的一段扩散长度。电子-空位对重组率将由少数载体—— p 型硅中的电子——决定。这对于太阳能电池效率具有两种含义。第一是通过增加 I_L , V_{oc} 将增加,如在式10中所描述的。第二是通过增加少数载体扩散长度,硅晶片的将主动产生电子-空位对的部分将增加,这会增加短路电流 I_{sc} 。

[0228] 因此,少数载体扩散长度且作为引申少数载体寿命是被用作太阳能电池的基材的硅晶片的最重要的材料特性之一。它是对结晶完好性的衡量,结晶完好性对太阳能电池的断路电压 V_{oc} 有显著影响。此外,它增加了基础硅晶片的电活性体积,这有助于太阳能电池的断路电压 V_{oc} 和短路电流 I_{sc} 。最终,具有较长少数载体寿命的硅晶片具有较好的太阳能电池效率,前提是它们处于相同电子结构中,例如行业标准扩散结丝网印刷太阳能电池。因此,通过以钢代替硼来维持晶片的少数载体寿命,太阳能电池的效率不会由于照射而衰退,并且对于在钢掺杂的晶片上制作的太阳能电池而言,太阳能电池在曝光之后的效率将更高。

[0229] 示例13.光致衰退对由钢掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和模块以及由硼掺杂的单晶硅晶片制成的太阳能电池和模块的少数载体寿命的影响的对比测试

[0230] 利用生产线设备(由大型工业太阳能电池制造商提供)制作一组太阳能电池。在硼掺杂的单晶硅晶片和钢掺杂的单晶硅晶片两者上制作太阳能电池。首先在Sinton Instruments FCT-400光电流与电压关系试验机上测量太阳能电池。共测量93个太阳能电池,包括在硼掺杂的硅晶片上制作的27个太阳能电池和在钢掺杂的硅晶片上制作的66个太阳能电池。硼基和钢基两种太阳能电池的初始太阳能电池效率在19.1%-19.2%之间。在初始测量之后,同时对所有93个太阳能电池进行室外光辐照。通过在秋季在St.Peters,MO将太阳能电池从12:00PM开始留在室外直到4天后的10:00AM来完成光辐照。

[0231] 另外,由在钢掺杂的单晶硅晶片和硼掺杂的单晶硅晶片上制作的太阳能电池来制作太阳能模块。由钢掺杂的单晶硅晶片制作6个模块。由硼掺杂的单晶硅晶片制作一个基准模块。利用标准模块材料(MEMC新加坡公司)制作模块。每个模块都由72个太阳能电池制成。通过在新加坡将模块留在室外直至它们暴露于约150kW-hr/m²的总太阳辐照来使这些模块接受光辐照。为了比较太阳能电池性能,使用约20kW-hr/m²的总辐照暴露之后的太阳能模块性能数据。

[0232] 在光辐照之后,使用Sinton Instruments FCT-400光电流与电压关系试验机测量所有93个太阳能电池。对最相关的性能参数的测量:太阳能电池效率、断路电压、短路电流、和填充系数,已针对每个太阳能电池的初始值标准化。各太阳能电池的起始值为一(1)。光辐照之后的测量显示标准化的衰退。光辐照之前和之后的标准化的太阳能电池效率、断路电压、短路电流和填充系数分别在图12、13、14和15中标出。为了进行比较,还包括用于太阳能模块的相同性能参数。

[0233] 由硼掺杂的硅晶片和钢掺杂的硅晶片制成的太阳能电池在光辐照之后的平均标

准化性能参数在下表18中示出。图12所示的标准化的太阳能电池效率表明在铟掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的衰退少于1%，而在硼掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池衰退2%以上。在硼掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的衰退显著大于在铟掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池并且发生在每个性能参数 V_{oc} 、 I_{sc} 和FF中。在铟掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池与硼掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池相比较的最大差异可以在填充系数中看出。这主要归因于硼掺杂的硅晶片在光辐照之后的注入水平寿命表现，其显示在所有注入水平的寿命急剧下降。

[0234] 表18.

[0235] 光辐照之后的平均标准化太阳能电池性能参数

[0236]

	太阳能电池的数量	平均标准化效率	平均标准化 V_{oc}	平均标准化 I_{sc}	平均标准化FF
铟太阳能电池	66	0.9926 ± 0.0018	$.9962 \pm 0.0007$	0.9990 ± 0.0009	0.9975 ± 0.0017
硼太阳能电池	27	0.9774 ± 0.0017	$.9934 \pm 0.0004$	0.9963 ± 0.0059	0.9875 ± 0.0014

[0237] 此外，太阳能模块LID性能呈现与太阳能电池数据几乎相同的表现。唯一差别可以在断路电压中看出。然而，在较长的太阳光暴露时间 ($150\text{kW}\cdot\text{hr}/\text{m}^2$) 之后，太阳能电池和模块断路电压数据更接近。

[0238] 在大体量制造设备中制造的硼掺杂的硅晶片和铟掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的比较也可在百分比相对LID和绝对效率损失方面示出。这两者通常用在光伏行业以报告由于光致衰退而引起的损失。针对在硼掺杂的硅晶片和铟掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的百分比相对LID和绝对效率损失分别在图16和17中示出。

[0239] 在大量制造太阳能电池的生长线中完成的工业标准扩散结丝网印刷硅太阳能电池的室外光辐照试验表明，铟掺杂的硅晶片的光致衰退显著小于硼掺杂的硅晶片。此外，在硼掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的衰退幅度很明显，而在铟掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的衰退量几乎可忽略不计。由相同集群的太阳能电池制成(由硼掺杂的硅晶片和铟掺杂的硅晶片制成)的太阳能模块也与单独的太阳能电池相似地工作。包括在铟掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的太阳能模块呈现少于1%的效率衰退，而包括在硼掺杂的硅晶片上制作的太阳能电池的太阳能模块呈现大于2%的效率衰退。

[0240] 由于可以在上述方法中做出各种变更而不脱离本发明的范围，所以上述说明中包含的所有内容意图被解释为说明性的而不是限制性的。此外，当介绍本发明或其实施例的元件时，冠词“一”、“一个”、“该”和“一所述的”旨在表示存在一个或多个这样的元件。用语“一包含”、“一包括”和“一具有”旨在为包括性的且意味着可存在所列元件以外的其它元件。

[0241] 此书面描述利用示例来公开本发明，包括最佳模式，并且还使本领域任何技术人员能够实践本发明，包括制造和使用任何装置或系统以及执行任何所并入的方法。本发明

的可专利范围由权利要求限定,并且可包括本领域技术人员想到的其它示例。如果此类其它示例具有与权利要求的字面语言没有区别的结构元件,或者如果它们包括与权利要求的字面语言没有实质性区别的等同结构元件,则此类其它示例意图落在权利要求的范围内。

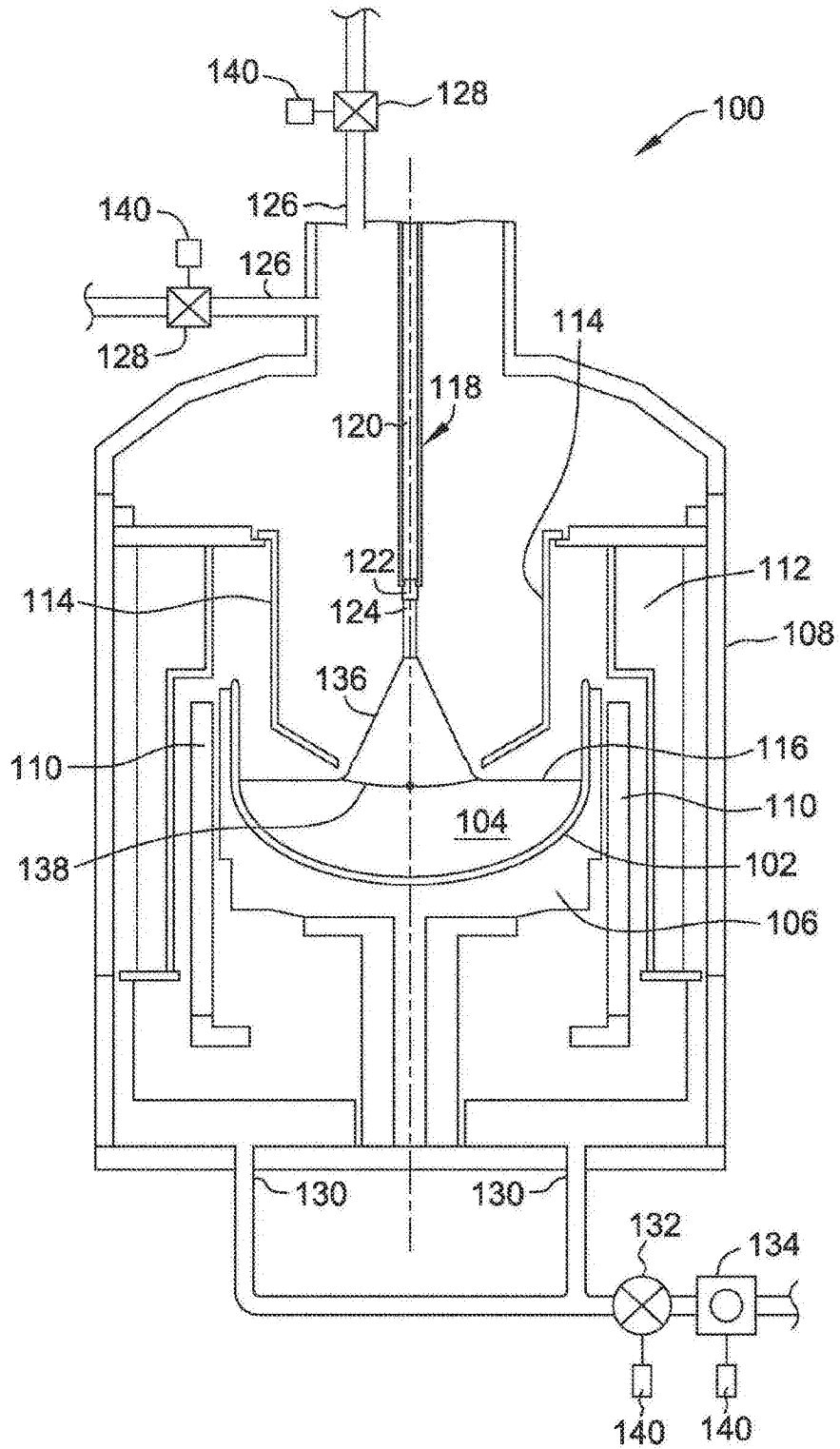


图1

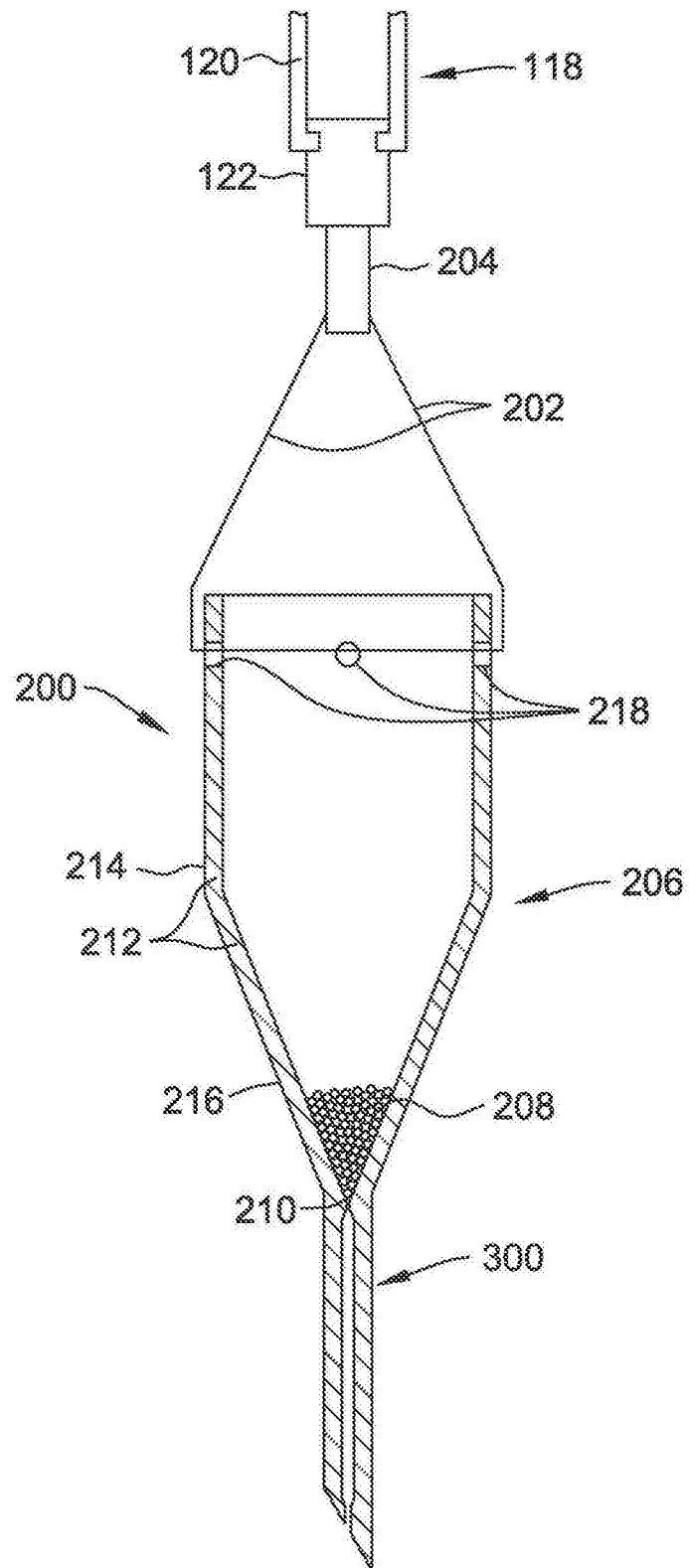


图2

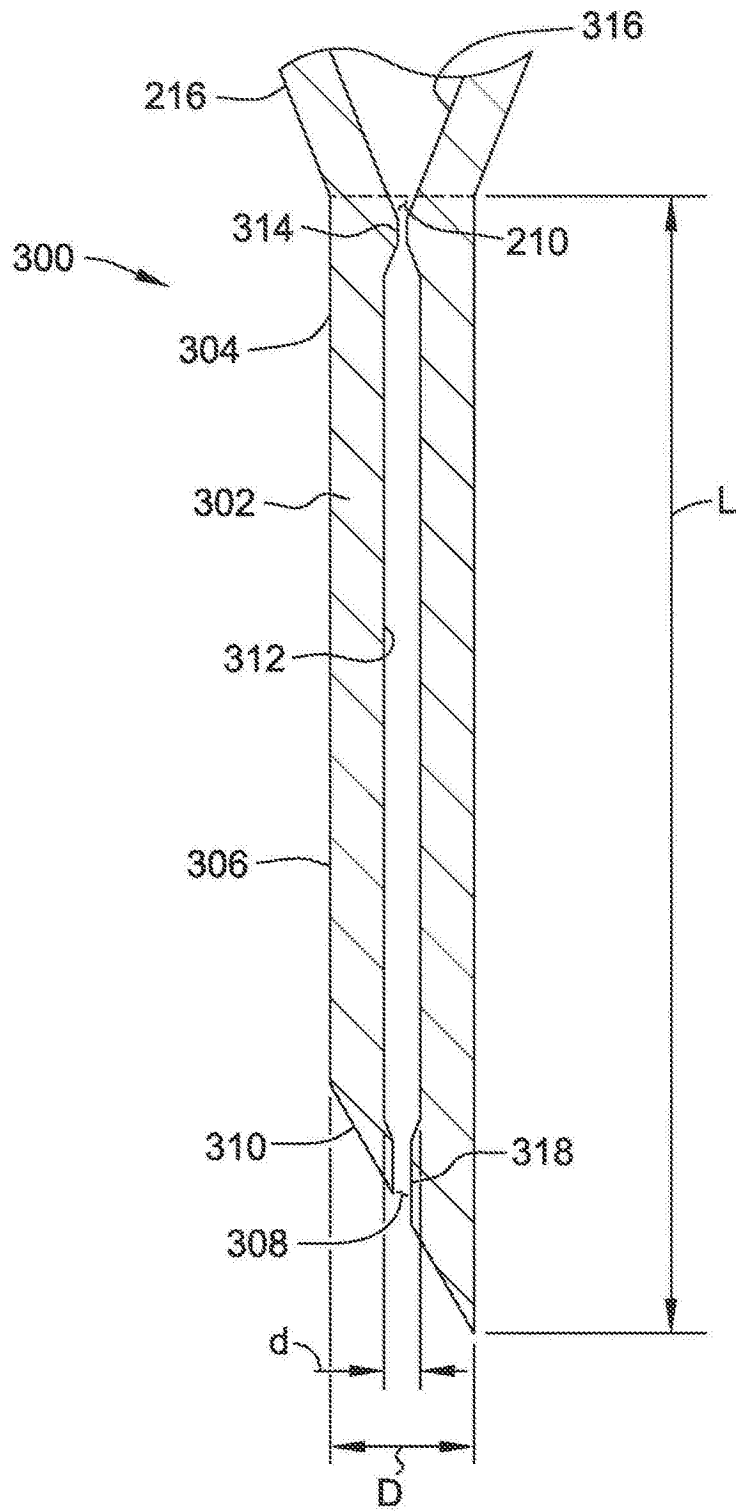


图3

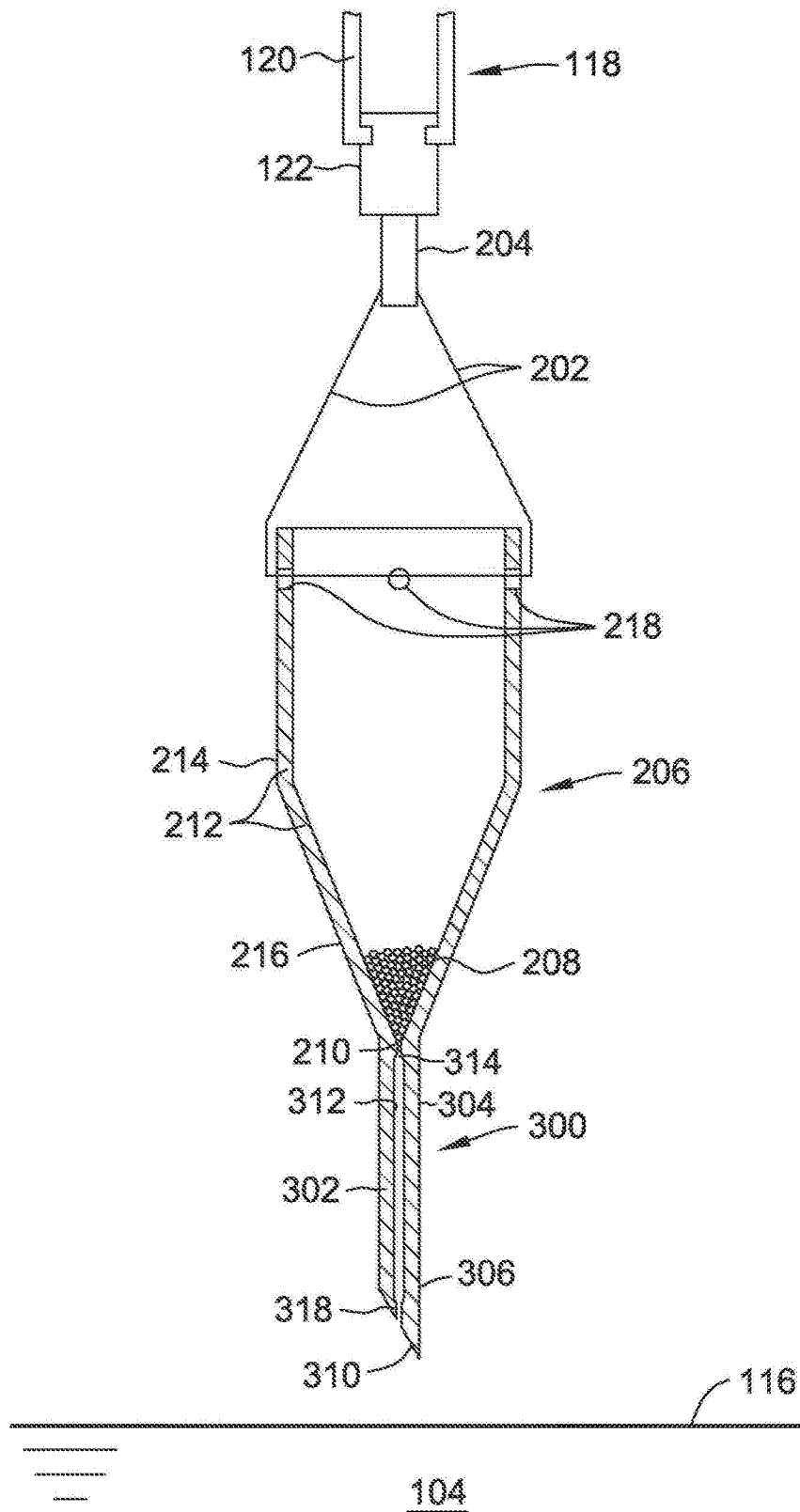


图4

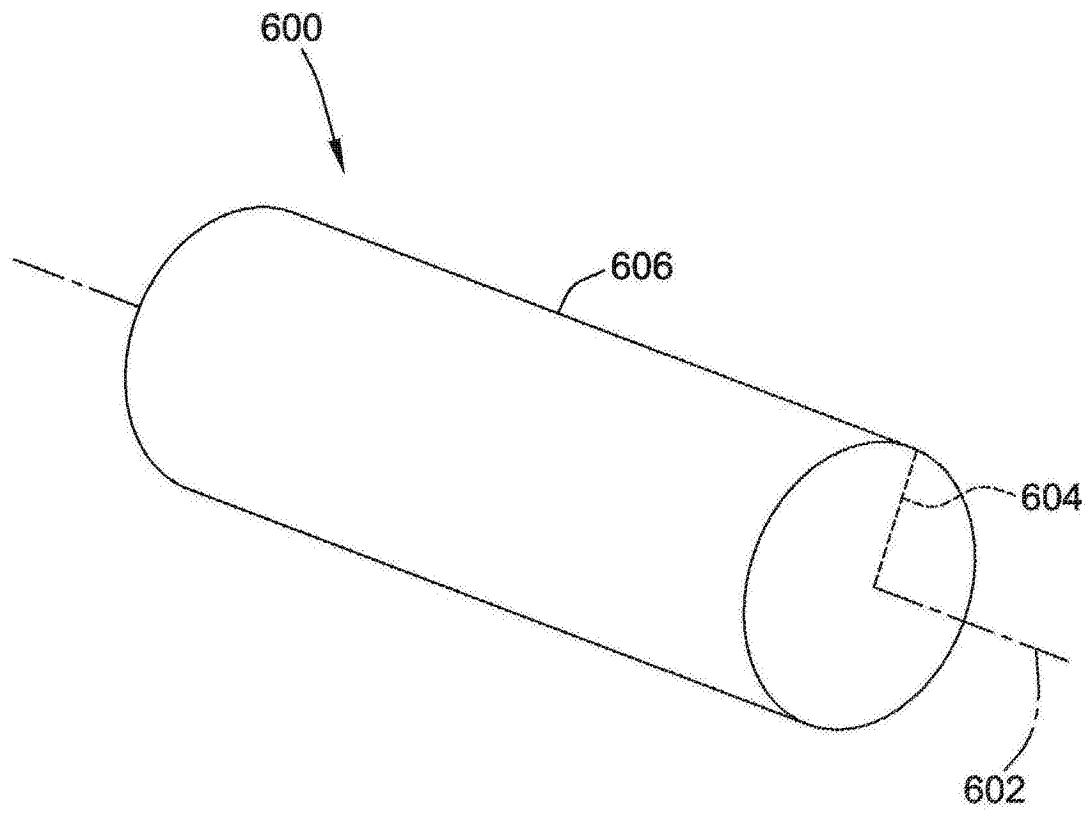


图6

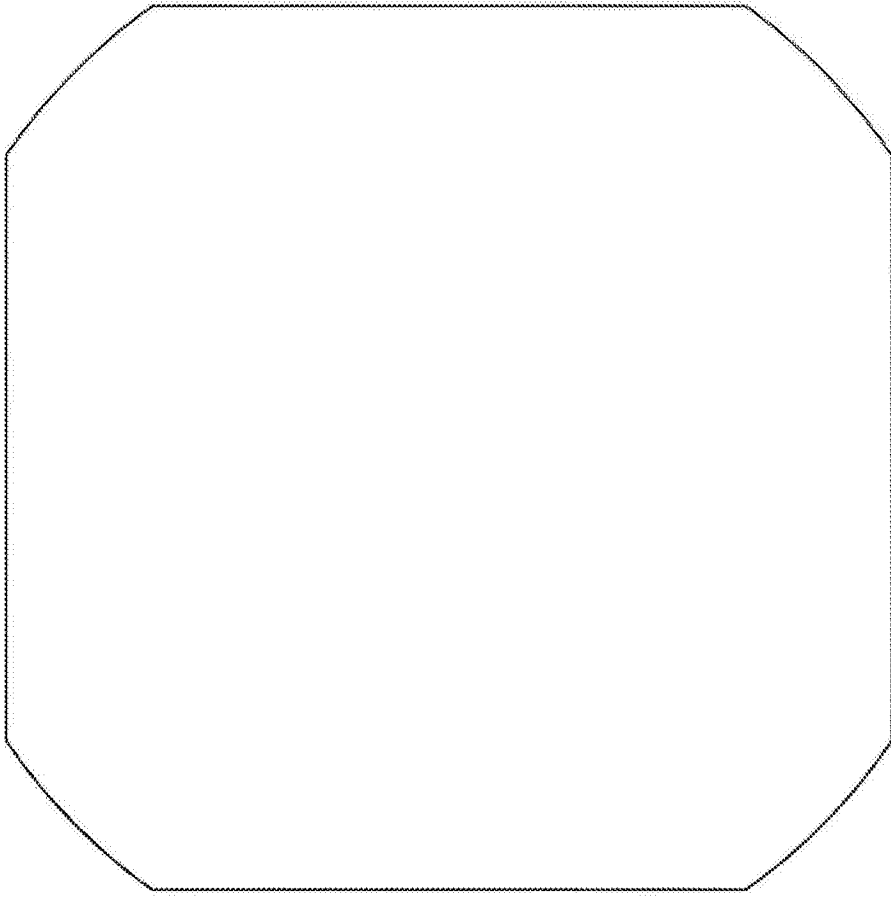


图7

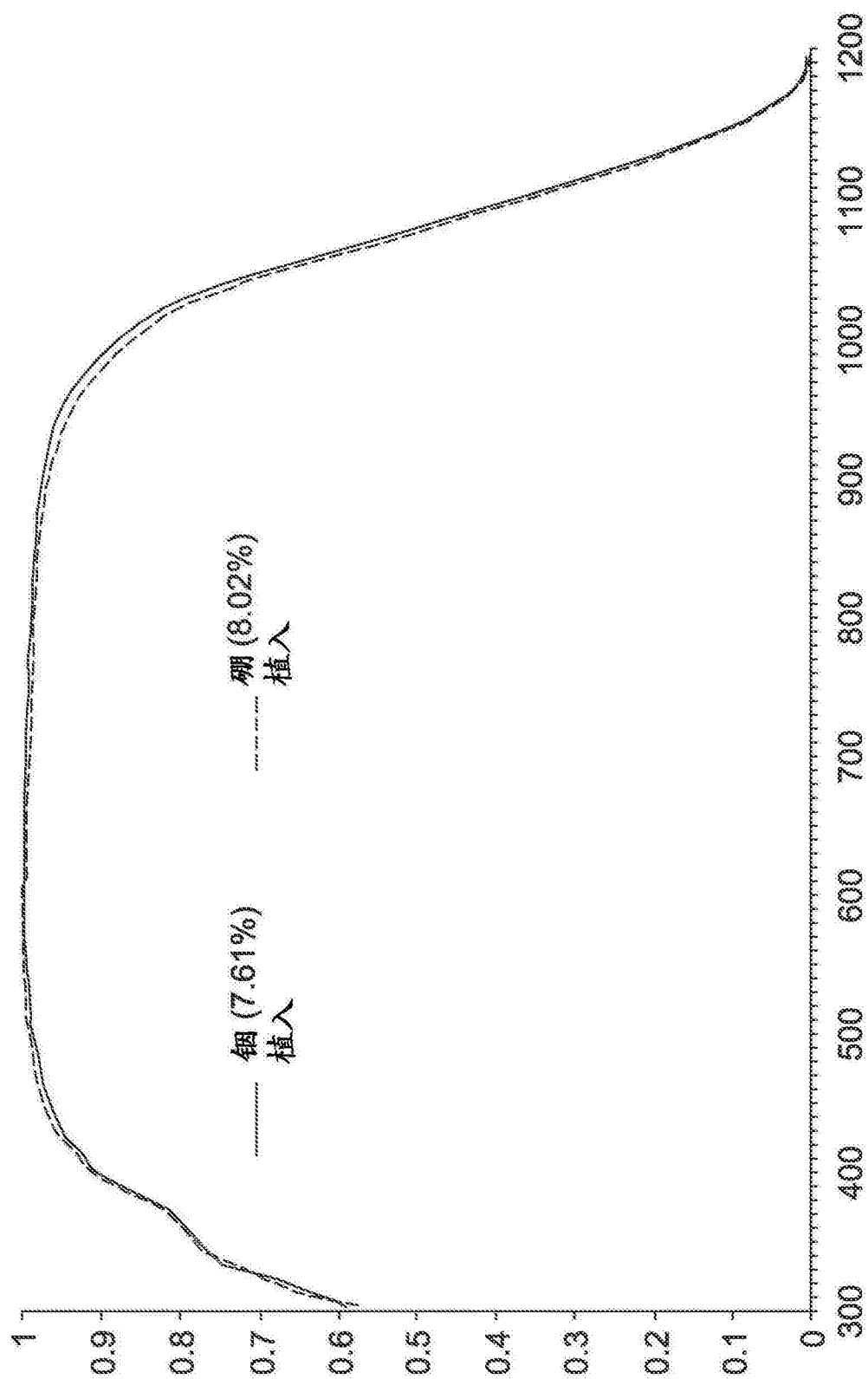


图8A

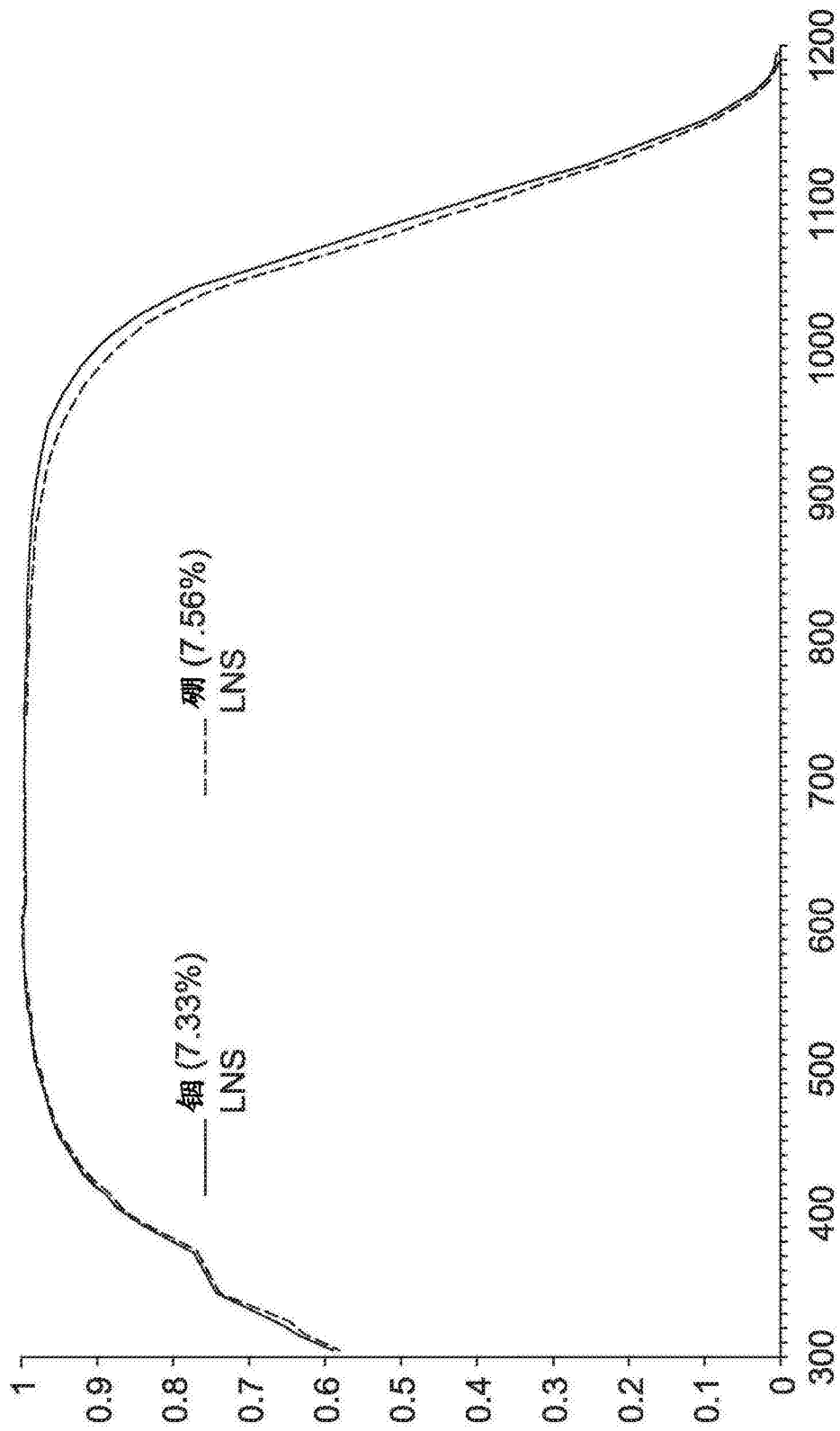


图8B

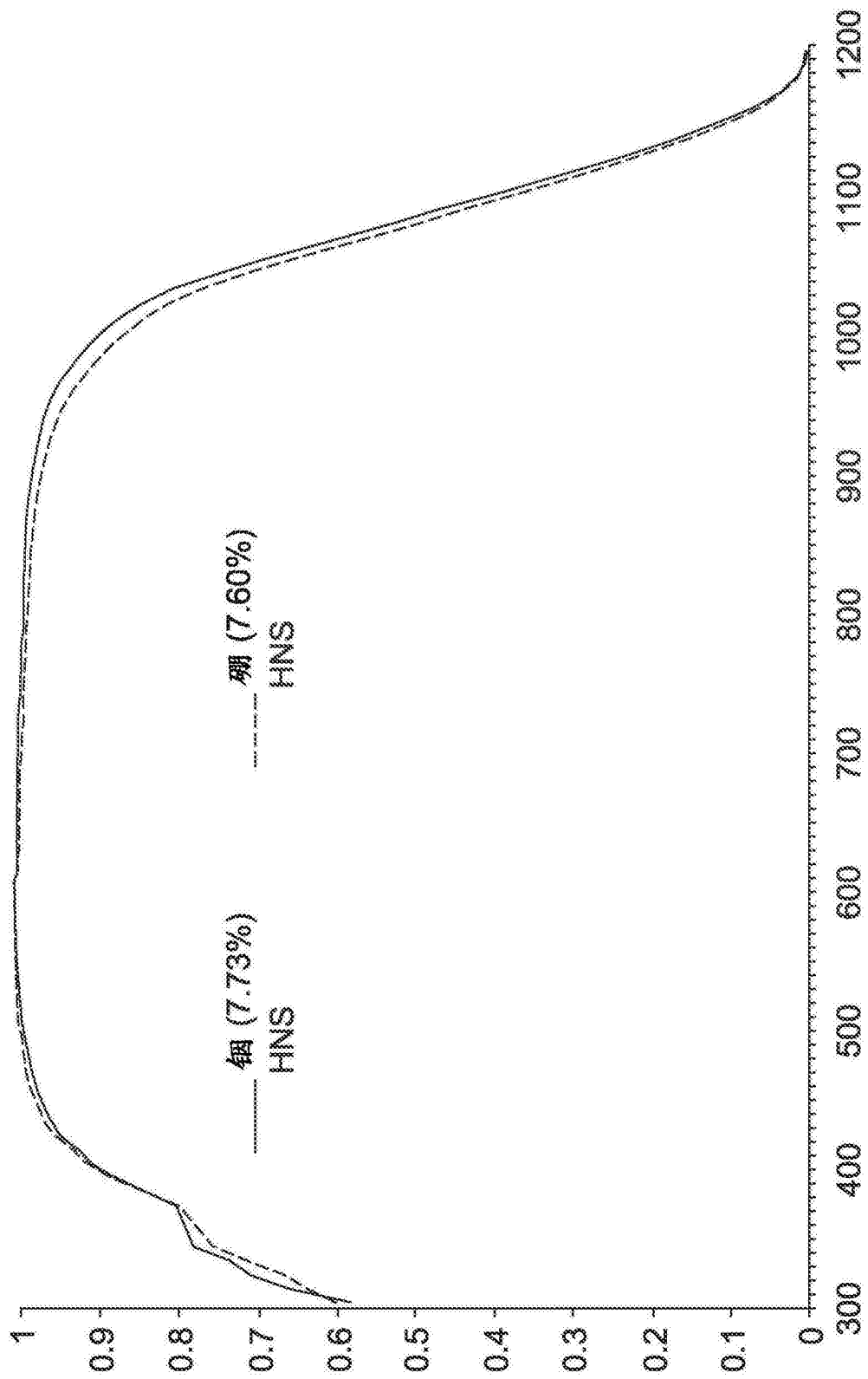


图8C

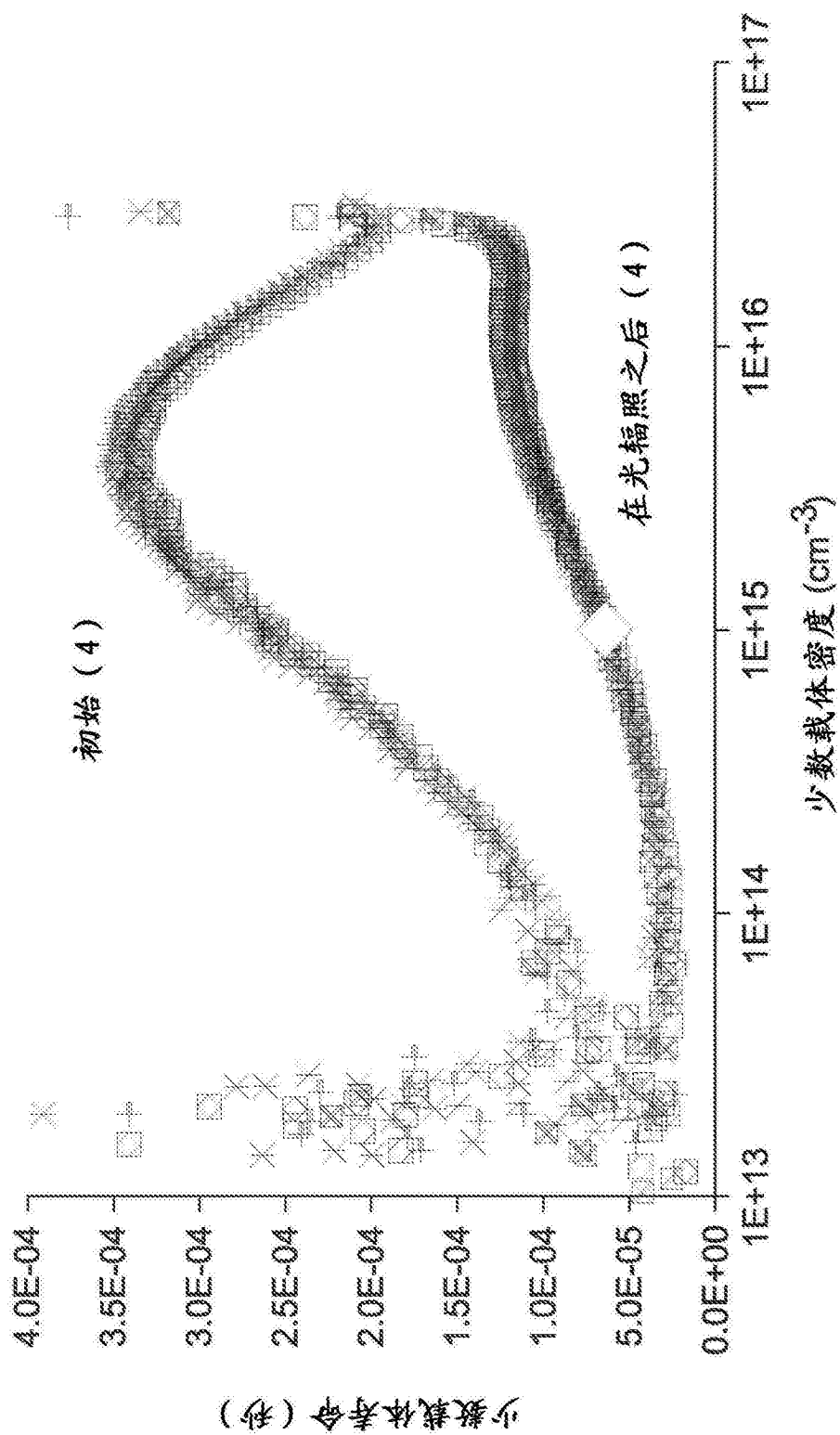


图9

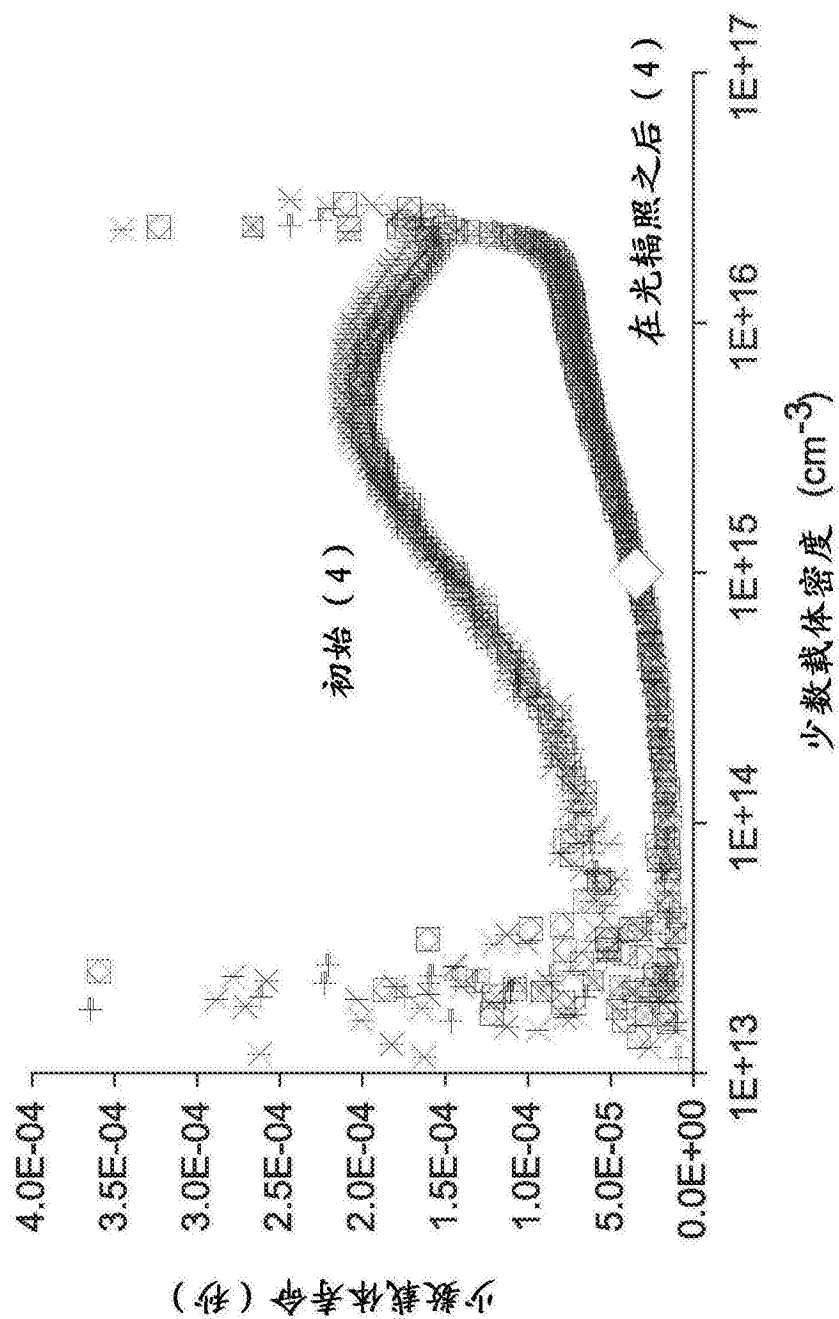


图10

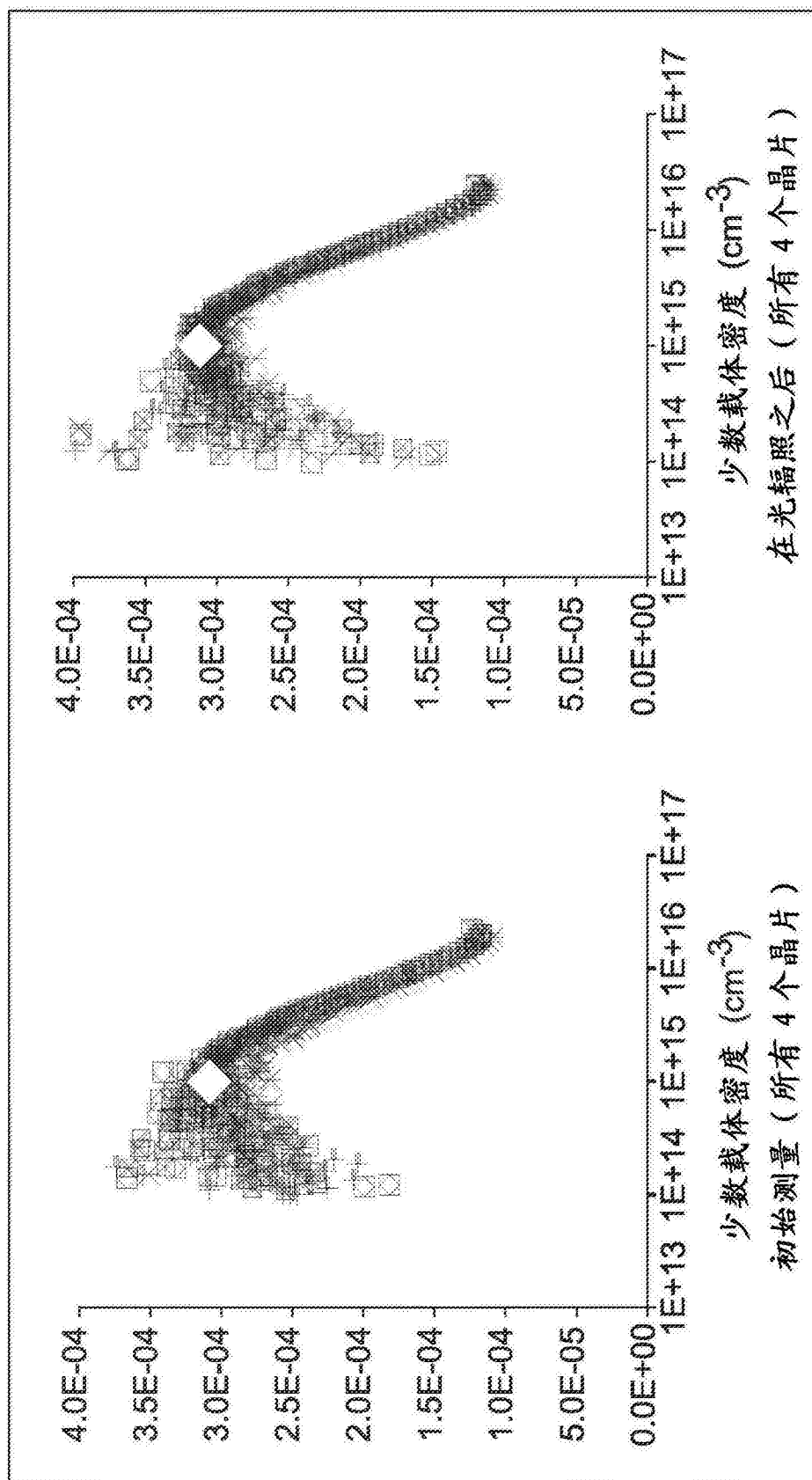


图11

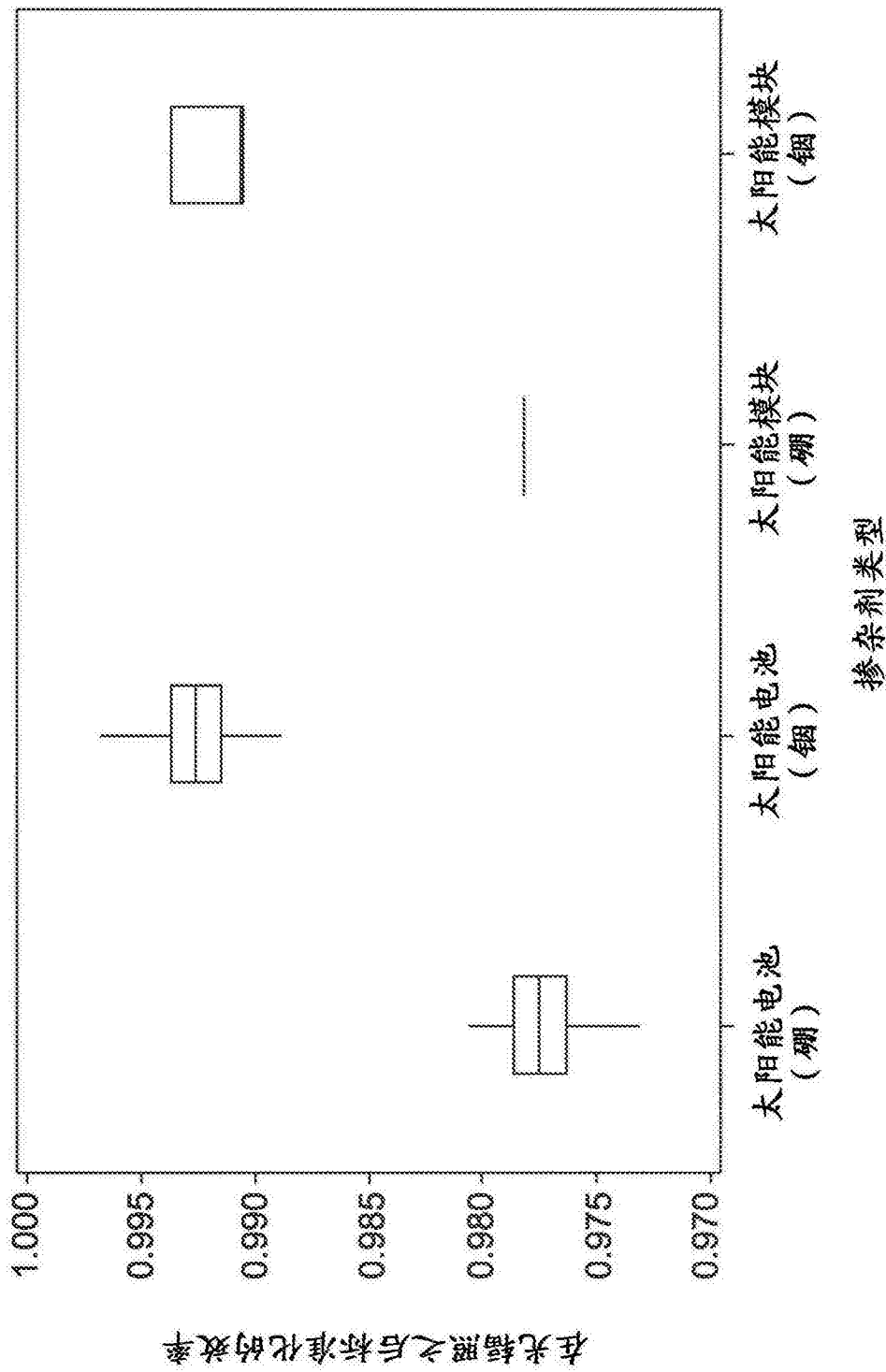


图12

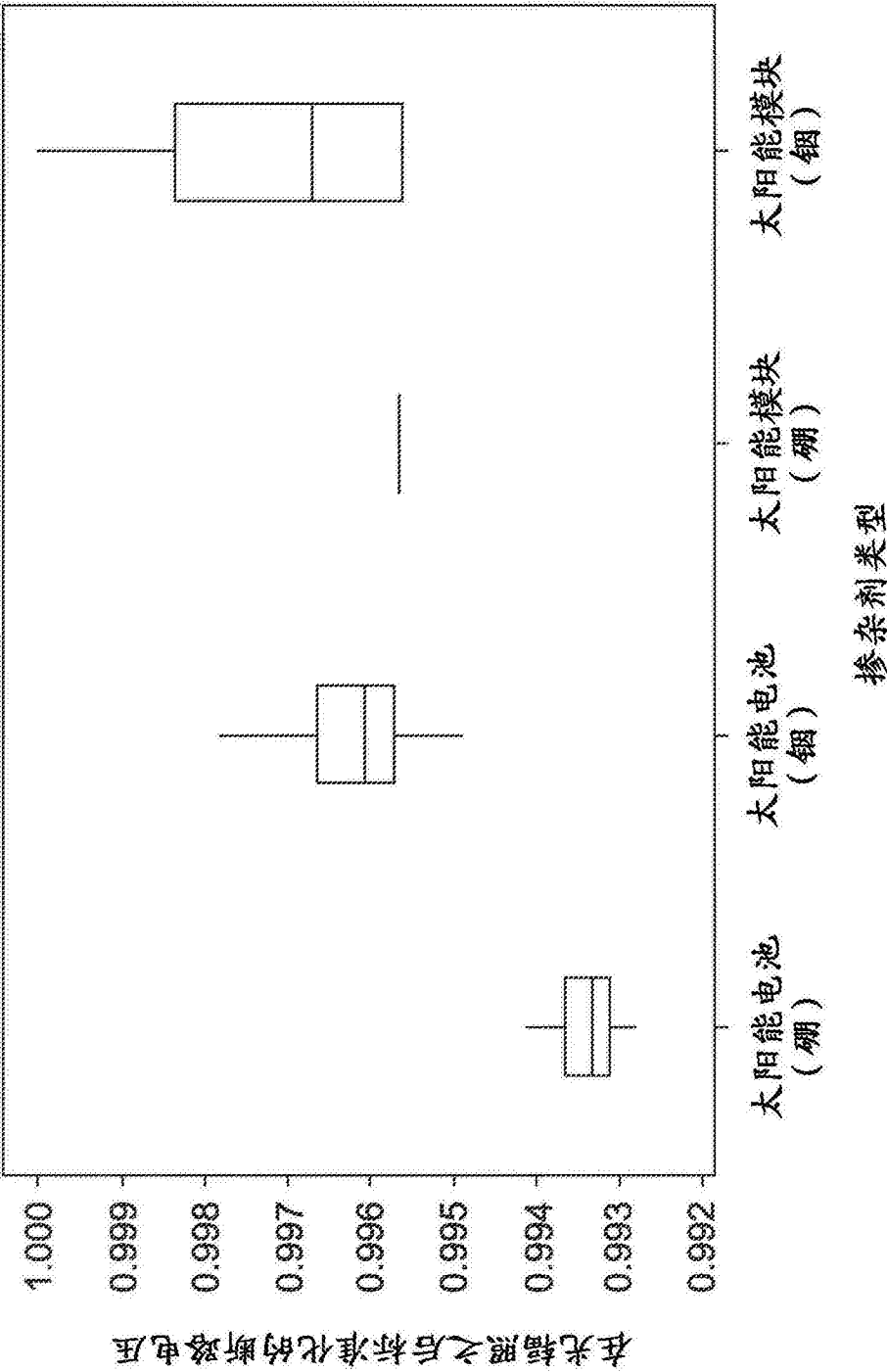


图13

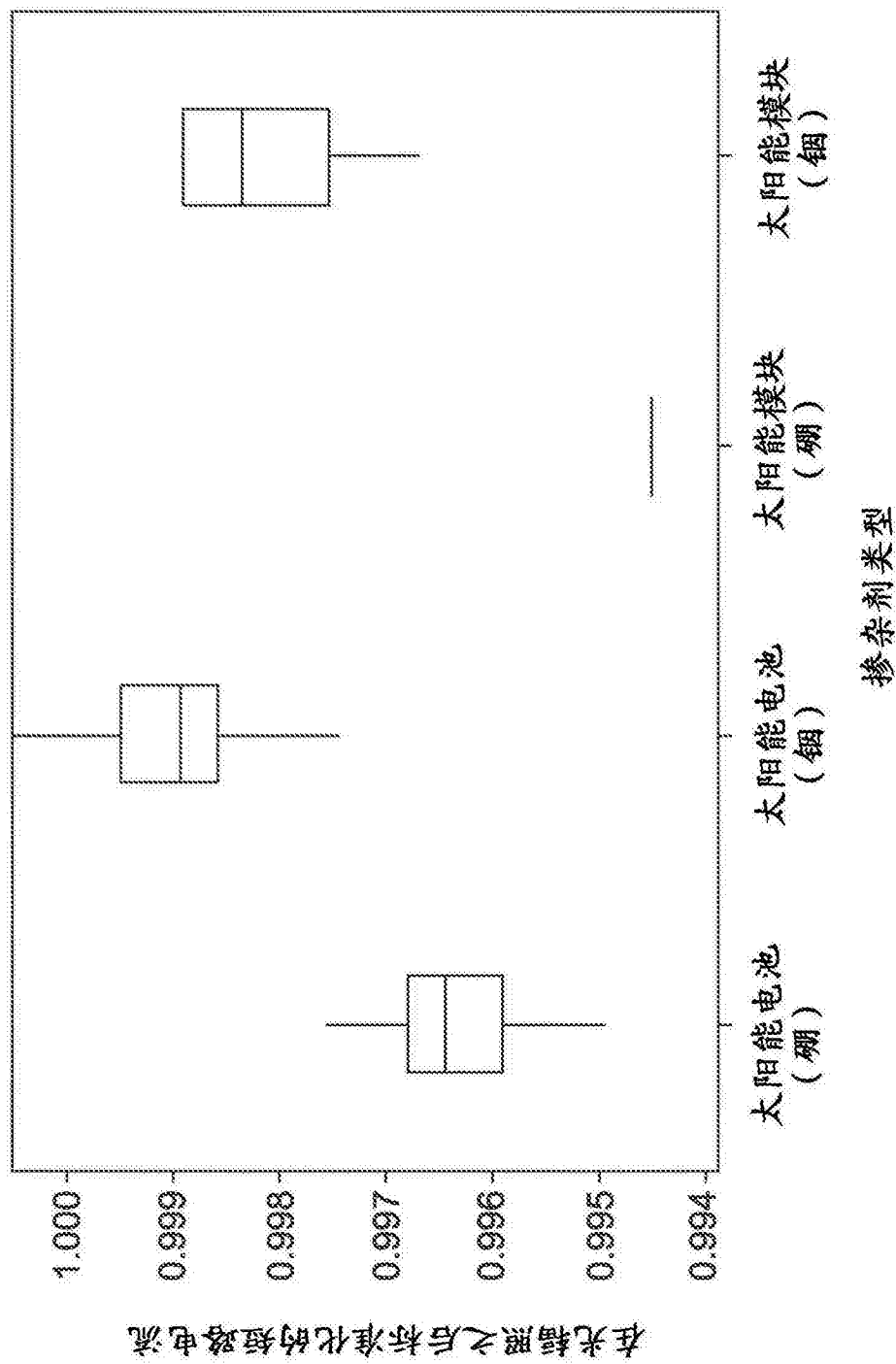


图14

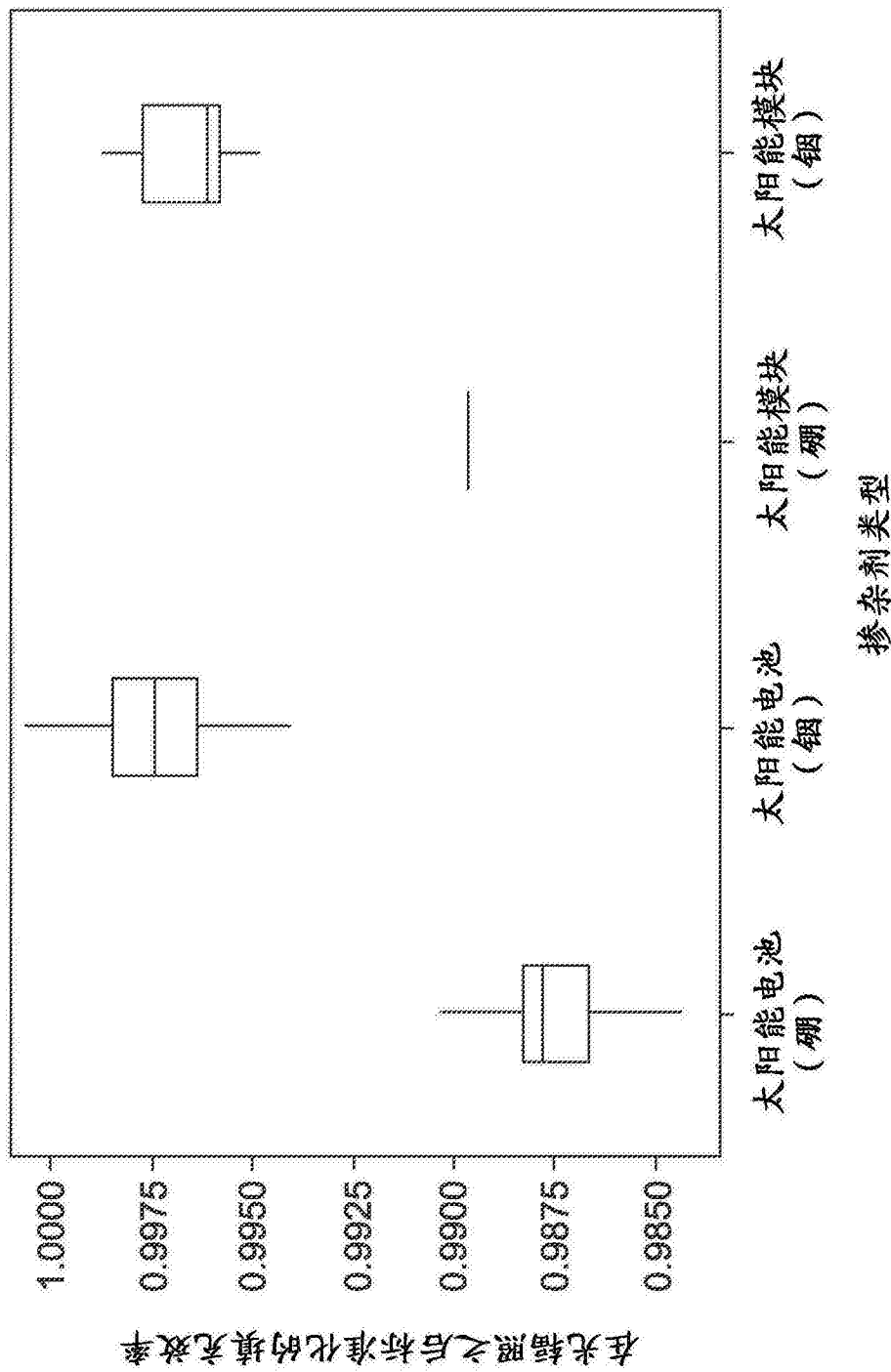


图15

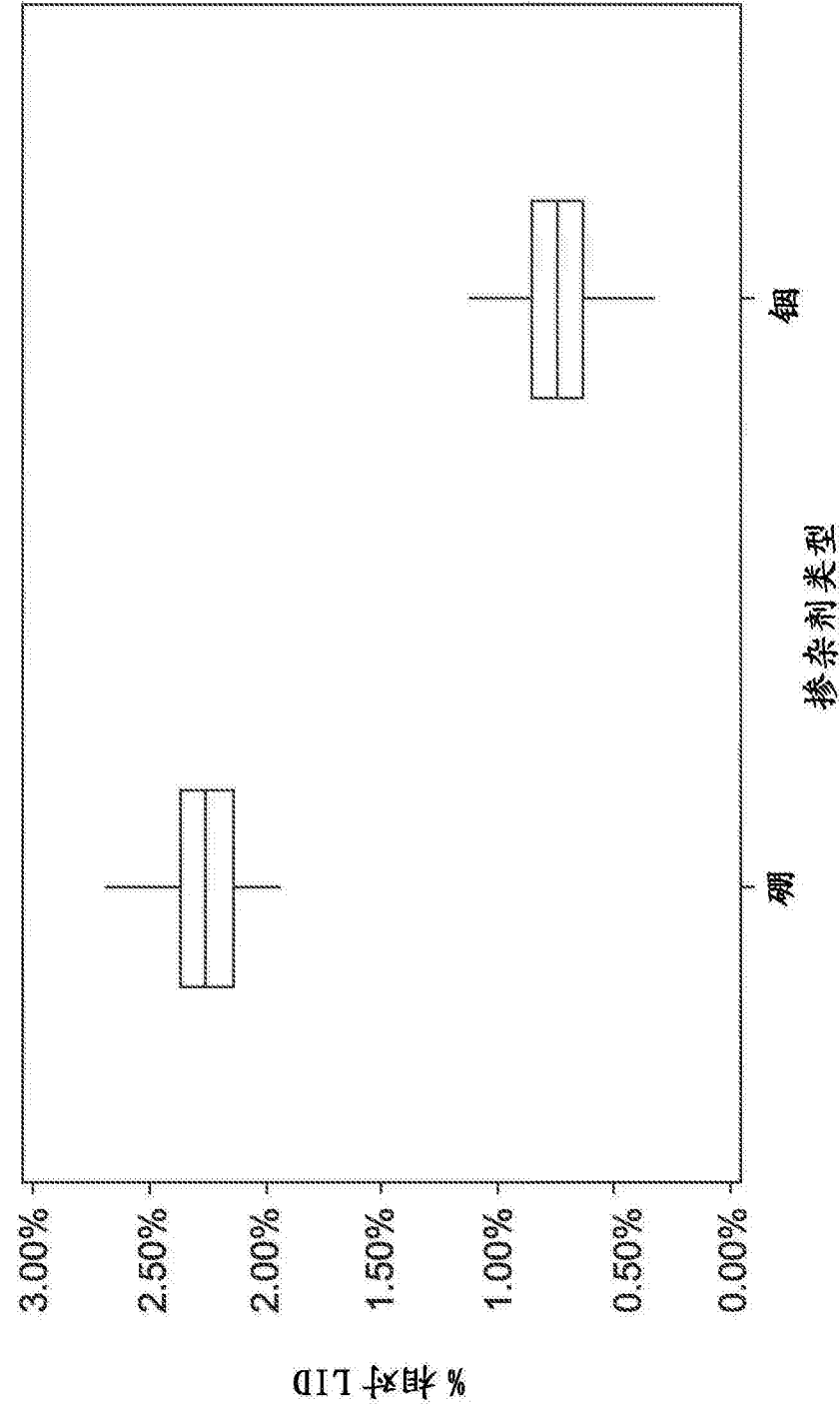


图16

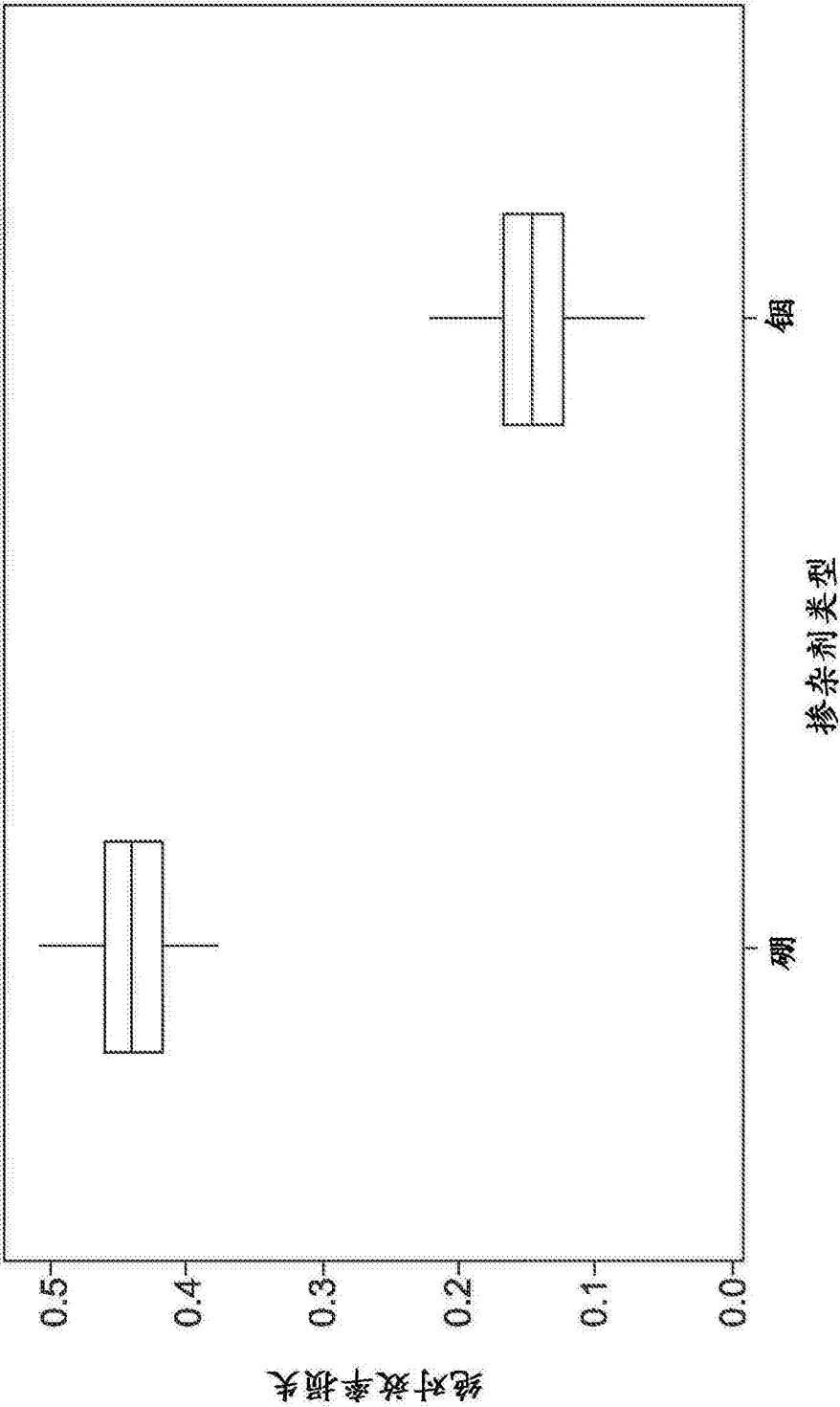


图17