

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2012.03.012

扩散方阻对多晶硅太阳能电池效率的影响

李鹏荣, 吴伟, 马忠权, 王义飞

(上海大学理学院, 上海 200444)

摘要: 在现有大规模太阳能电池生产工艺的基础上, 改变扩散工艺条件, 制备一系列的方块电阻发射极. 在未改变其他工艺参数的条件下, 当发射极方块电阻升高时, 短路电流持续上升, 开路电压在接近 $70 \Omega/\square$ 时接近饱和, 而填充因子 (fill factor, FF) 则因串联电阻的增加呈下降趋势. 器件的效率在 $70 \Omega/\square$ 方阻发射极时达到最大值. 通过光致发光图 (photoluminescence, PL) 比较方阻为 50 和 $70 \Omega/\square$ 发射极的吸杂效果, 结果说明, 在磷扩散过程中, 硅片的晶粒、晶界以及位错区域的吸杂效果都非常明显, 且 $50 \Omega/\square$ 发射极硅片的吸杂效果略优于 $70 \Omega/\square$ 的硅片.

关键词: 太阳能电池; 扩散; 方块电阻; 吸杂; 光致发光图

中图分类号: O 474

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2012)03-0277-05

Influence of Sheet Resistance on Efficiency of Multicrystalline Silicon Solar Cells

LI Peng-rong, WU Wei, MA Zhong-quan, WANG Yi-fei

(College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Based on the existing large-scale solar cell production process, a series of sheet resistance emitters were prepared by changing diffusion process conditions. When the emitter sheet resistance increases, short-circuit current rises continuously, and open-circuit voltage is close to saturation near $70 \Omega/\square$, while fill factor (FF) declines due to the increase of serial resistance under the condition that other process parameters are unchanged. Efficiency of the device reaches maximum when the emitter sheet resistance is $70 \Omega/\square$. Based on this conclusion, this paper compares gettering effect of the emitter sheet resistance between 50 and $70 \Omega/\square$ by photoluminescence (PL) images. PL images show that during the diffusion process of phosphorus in a silicon grain, grain boundary and dislocation, gettering effect of these regions is very obvious, and the absorbing effect of the $50 \Omega/\square$ emitter silicon is slightly better than the $70 \Omega/\square$ one.

Key words: solar cells; diffusion; sheet resistance; absorbing effect; photoluminescence (PL)

在环境和能源问题日益严重的背景下, 太阳能电池因其清洁无污染的特点, 且具有直接将太阳光转变为电能的性能而得到了大力发展. 目前, 多晶硅太阳能电池占据着太阳能电池的主要市场^[1-5]. 虽然

太阳能电池的制作成本在逐年下降, 但每瓦价格仍高于 1 美元. 降低太阳能电池发电成本主要有两种途径: ① 在不影响效率的前提下, 降低制作成本; ② 改进工艺, 提高电池的效率.

工艺的改进可以大幅提高太阳能电池的效率. 目前,在实验室中主要有背接触、选择性发射结等方法,但是这些工艺都涉及到很精确的对准等问题,大大增加了制备太阳能电池的步骤流程,是以增加成本为代价提升电池的效率. 而在大规模生产中,各个制备工艺流程都涉及到相互匹配的问题,如果能从实验上调整这些参数,可能有助于电池性能的进一步提升.

现今的太阳能电池为了保证在丝网印刷时有良好的欧姆接触,发射极扩散方阻大多为 $50 \Omega/\square$,但是重掺杂会引起发射极层的载流子复合^[6]并增加表面的复合速率^[7]. 如果填充因子不下降而将复合降至最低,将会极大地提升太阳能电池的性能. 本研究主要从当今工业化生产晶硅太阳能电池工艺出发,在不改变制绒、刻蚀、PECVD 沉积 SiN_x 薄膜以及丝网印刷上下电极的工艺条件下,仅通过改变扩散工艺条件来改变硅片的扩散方阻,观察其对太阳能电池性能的影响.

1 实验方法

本研究采用协鑫 $15.6 \text{ cm} \times 15.6 \text{ cm}$ 多晶硅片,其电阻率为 $0.5 \sim 3.0 \Omega \cdot \text{cm}$,厚度为 $(200 \pm 20) \mu\text{m}$. 电池制备工艺依次为 RENA 机台机械损伤层去除、酸制绒、 POCl_3 源管式扩散形成 PN 结、RENA 机台边缘刻蚀、PECVD 沉积 SiN_x 减反膜以及丝网烧结.

利用 POCl_3 源扩散形成 PN 结时,温度、扩散时间以及磷源浓度对 PN 结的形成起决定作用. 用 4D-280SI 方块电阻测试仪测定样品的方块电阻,结果发现,温度越高,在时间和磷源浓度不变的情况下得到的方块电阻越低,方阻随扩散时间的增加也相应下降.

由于多晶硅中存在大量的杂质和缺陷,当温度过高时会激活其中的过渡金属杂质原子成为复合中心. 因此,在尽量低温的工艺条件下,通过改变扩散时间和磷源浓度调节方块电阻. Bentzen 等^[8]从实验中得出,降低温度和延长扩散时间有利于硅片的吸杂作用. 由于扩散对硅片的吸杂作用明显,因此,本研究尽可能地延长扩散时间,以达到良好的吸杂效果.

在不同的扩散方案下,我们得到了一系列不同方阻的硅片,并将其制成电池片,比较并分析了这些电池片的电性能特性和趋势.

2 实验结果

2.1 电性能参数

在制备不同方阻发射极时,本研究仅通过改变

扩散时间,控制得到并保持 $1\ 200 \text{ NmL}/\text{min}$ 的 POCl_3 流量和较低的扩散温度,这主要是为了保证硅片片内和片间的扩散均匀性,以及避免温度过高和高温下过长时间导致的过渡金属活化.

目前,工业大规模生产的电池其扩散温度约为 $850 \text{ }^\circ\text{C}$,其通磷源时间和推结时间分别为 18 和 21 min,扩散方阻约为 $55 \Omega/\square$,结深在 400 nm 左右. 此时,高掺杂的硅表面可以和金属银形成非常好的欧姆接触,填充因子接近 79%,但电池短波响应并不理想, 407 nm 处的内量子效率仅为 60% 左右.

利用不同的降低扩散温度以及缩短扩散时间的方法都可以增加发射极的方阻值. 在最优方阻约为 $70 \Omega/\square$ 时,扩散温度从 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $825 \text{ }^\circ\text{C}$,通磷源时间和推结时间也分别降至 16 和 18 min.

不同的扩散方案可得到不同方阻发射极的电池片,其电性能参数也有很大的变化. 当方阻升高时,开路电压和短路电流都有所上升,而串联电阻 R_s 也相应增大,导致填充因子略有下降. 不同方阻下的电性能如表 1 所示.

表 1 不同方阻电池片电性能参数

Table 1 Cell performance with varies sheet resistance					
Sheet resistance/ ($\Omega \cdot \square^{-1}$)	V_{oc}/V	I_{sc}/A	R_s/Ω	FF/%	Efficiency/%
55	0.616	8.227	0.002 5	78.940	16.38
66	0.619	8.278	0.002 8	78.481	16.52
70	0.619	8.297	0.003 1	78.251	16.56
73	0.620	8.301	0.003 3	77.873	16.55
75	0.620	8.327	0.003 9	76.895	16.41
85	0.620	8.335	0.005 0	76.040	16.23

为了方便地看出电池电性能随方阻变化的趋势,图 1 给出了各项参数随方阻变化的曲线. 图中可见,当方阻上升时,开路电压 V_{oc} 也有明显上升的趋势,这主要与表面复合速率和掺杂浓度有关. 当掺杂浓度上升时,杂质引入的缺陷与晶格畸变也相应增加,少子寿命迅速下降;而在方阻升高时,五族元素掺杂浓度下降,大大提高了表面少子的寿命. PN 结的暗电流饱和密度下降,从而使开路电压上升. 从图中曲线变化趋势来看,当方阻达到 $75 \Omega/\square$ 后,开路电压趋向饱和. 这可能是由于体内载流子复合占据了复合的主导因素,因此,方阻的上升对开路电压不再有贡献.

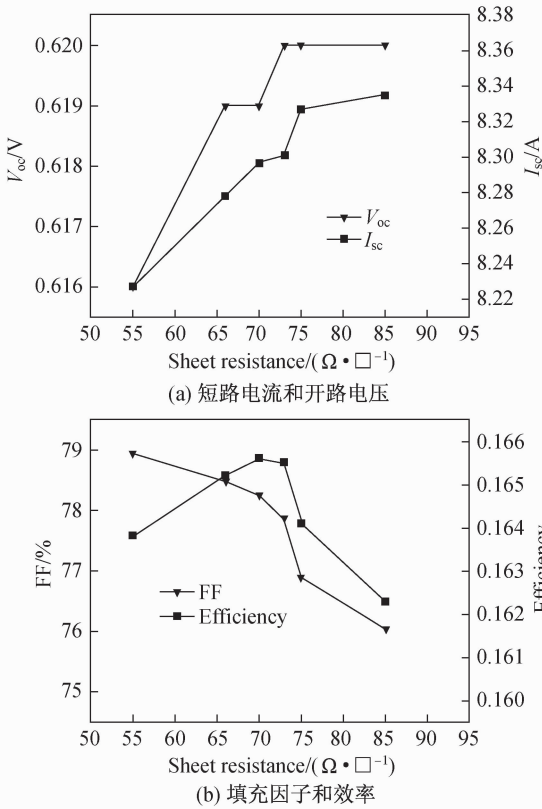


图1 电池片电性能参数随方阻的变化曲线

Fig.1 Cell performance with varies sheet resistance

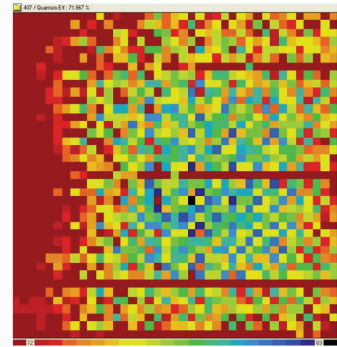
短路电流随着方阻的上升而持续上升,这是因为器件在短波区域响应变好.由于硅对短波吸收系数较大,因此短波区域的光子在硅片表面就被吸收.但是当方阻偏小时,表面掺杂浓度过高,少子寿命短,且少子在未被电极收集时就被复合,因此对电池性能没有贡献.当方阻上升时,表面复合下降,短波的响应也更加优化.图2给出了短波处内量子效率随方阻的变化情况.

由图2可见,填充因子随方阻的上升呈下降趋势,这是由于当表面掺杂浓度下降时,硅和电极形成的欧姆接触变差.电池的效率在方阻约为 $70 \Omega/\square$ 时达到最高.

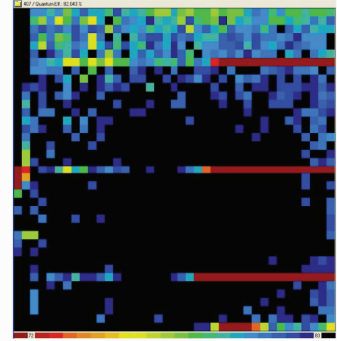
2.2 高阻 PN 结形貌和吸杂

扩散条件改变时,PN 结深度和磷原子的分布都发生了变化.PN 结一般呈高斯分布,PN 结越深,在表面吸收的光子越多,短波响应变差.而磷原子扩散深度越深,和丝网印刷的银浆形成欧姆接触时就越不容易形成肖特基漏电.

图3为利用电子显微镜观察到的 $50 \Omega/\square$ 和 $70 \Omega/\square$ 发射极的侧面形貌.图中可见,在低方阻时,PN 结深度



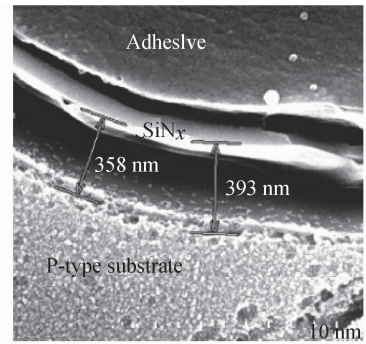
(a) $50 \Omega/\square$



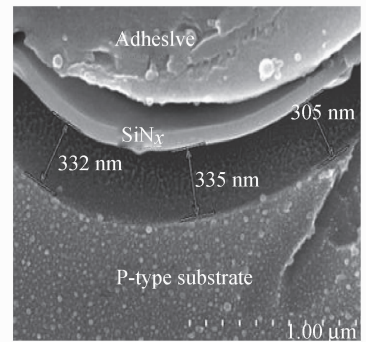
(b) $70 \Omega/\square$

图2 方阻为 50 和 $70 \Omega/\square$ 时内量子效率图

Fig.2 Internal quantum efficiency with sheet resistance is 50 and $70 \Omega/\square$



(a) $50 \Omega/\square$



(b) $70 \Omega/\square$

图3 方阻为 50 和 $70 \Omega/\square$ 时 PN 结深度

Fig.3 PN junction depth with sheet resistance is 50 and $70 \Omega/\square$

约为 390 nm,而当方阻上升至约 70 Ω/\square 时,PN 结深度下降至约 305 nm.因此,在高方阻时,死层的厚度明显减小,可以大大提高电池片的短波响应.对于发射极最表面层,磷掺杂浓度下降的比例并不明显,这有助于减小上表面的银硅接触电阻,利于良好欧姆接触的形成.

吸杂作用是扩散中较为明显的现象,很多研究者都在扩散过程中观察到了吸杂的现象,并且随着扩散工艺的改变,吸杂的效果也相应变化^[9].为了对比不同掺杂浓度对磷吸杂的影响,本研究选取同一硅锭附近的硅片比较不同方阻扩散前后的光致发光谱.

在扩散前,先对硅片腐蚀去除机械损伤层,并利用 HF 和 HNO₃ 混合液制备绒面.在测量 PL 谱时,选

择曝光时间为 10 s.在扩散后,利用 HF 清洗去除扩散中生成的磷硅玻璃,并在 HF 和 HNO₃ 混合液中腐蚀约 3 μm ,以保证扩散前后测量 PL 谱时不受表面形貌和杂质的影响.扩散后 PL 谱的曝光时间为 3 s.表 2 列出了扩散前后的光致发光强度.

从表 2 中可以看出,对于相邻的硅片,其 PL 谱中显示的发光强度非常相似,并且二者强度的最大值和最小值都比较接近.扩散后,尽管曝光时间降低,但其 PL 强度远大于扩散前,且其强度最大值和最小值都有提升,这说明扩散对硅片有着非常好的吸杂作用,并且有助于改善整个硅片表面的发光强度.图 4 为不同方块电阻发射极扩散前后的 PL 图.

表 2 不同方阻扩散前后光致发光强度比较

Table 2 Comparison of pre and after diffusion PL intensity with different sheet resistance

Sheet resistance	PL intensity					
	Pre-diffusion			After-diffusion		
	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean
Wafer 1 (50 Ω/\square)	6 275.07	354.34	2 702.67	58 678.92	1 793.75	18 280.53
Wafer 2 (70 Ω/\square)	5 645.88	362.66	3 152.28	46 034.31	2 027.04	16 683.30

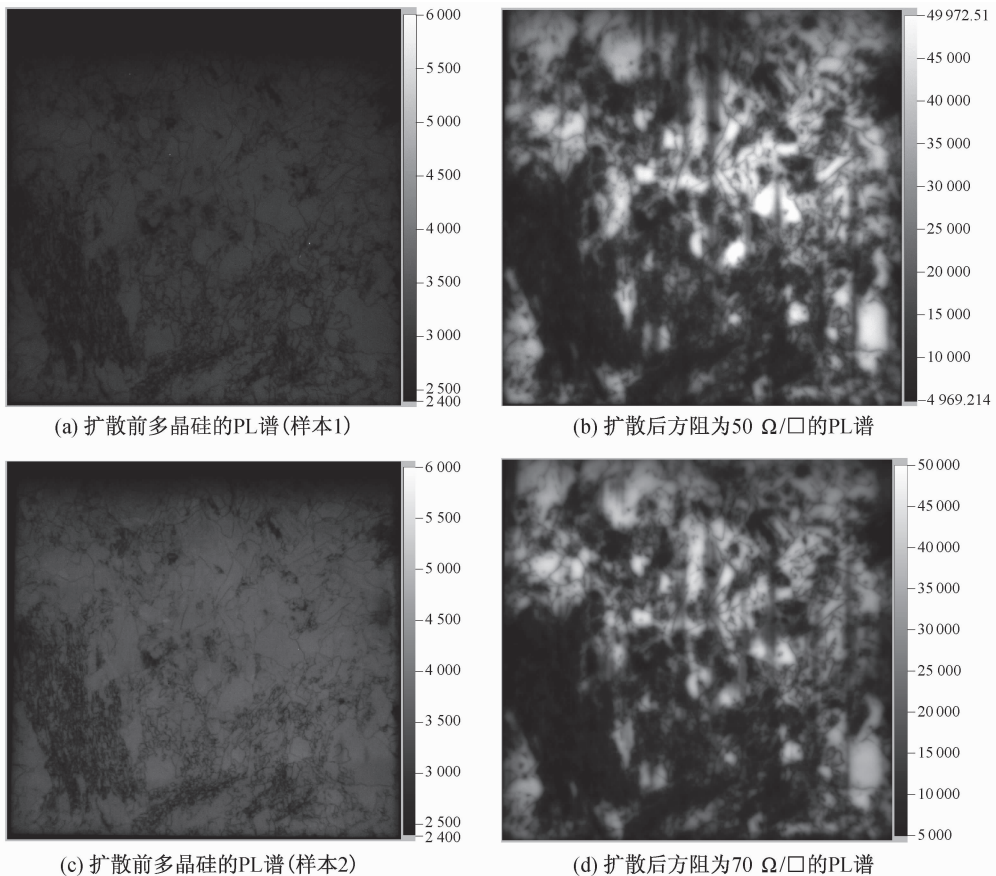


图 4 不同方阻多晶硅片子扩散前后 PL 谱

Fig. 4 PL spectra of polysilicon with different sheet resistance pre- and after-diffusion

由图4可见,原始硅片上方的PL强度明显低于普通区域,这有可能是因为硅锭边缘靠近生长炉的缘故.由于铁杂质质量分数对少子寿命起决定性的作用^[10],因此这部分的少子寿命偏低,导致了PL强度的降低.在不同方阻发射极硅片去除表面后,扩散后的PL强度在整个硅片上都有了明显上升,这说明不同尺寸的晶粒都有一定的吸杂效果,并且对位错和晶界也有很强的吸杂作用.在原本铁杂质质量分数高的区域,PL的强度也有非常明显的提升,这说明在磷扩散过程中,铁的吸杂效果是非常明显的.在位错区域,晶粒中的发光强度也有明显提升,这说明在整个硅片中,吸杂是相对均匀的,对硅片本身没有很大的选择性.对于方阻偏高的发射结,虽然其吸杂效果没有高掺杂时明显,但是其发光强度在同一水平上,因此对少子寿命也有很大的提高,且与高掺杂时的效果接近.

3 结束语

本研究通过改变扩散工艺条件,制备了一系列掺杂水平的发射极,并用相同工艺制作太阳能电池片.实验结果表明,当方阻升高时,电池的开路电压和短路电流都有显著的提升,接触电阻增加导致了填充因子略有下降.电池效率在方阻小于 $70\ \Omega/\square$ 时,随着发射极方阻的增加而有很大的提升.当方阻大于 $70\ \Omega/\square$ 时,短路电流因短波响应优化进一步上升,但开路电压趋于饱和,填充因子因接触电阻的快速上升而迅速下降,因此电池性能开始下降.通过实验分析可以得出,方阻上升时,晶硅太阳能电池内量子效率在蓝紫光区域明显增加.当方阻约为 $70\ \Omega/\square$ 时,电池效率达到最优化,相对于方阻为 $50\ \Omega/\square$ 的电池,其效率提升了0.2%以上.PL图显示,在磷源扩散时,吸杂作用非常明显,对于扩散后低方阻和高方阻多晶硅片的晶粒、晶界和位错都有很强的吸杂作用.相对多晶硅太阳电池的其他工艺,扩散方阻更易于控制,有一定的应用价值.

参考文献:

[1] MÖLLER H J, FUNKE C, RINIO M, et al.

Multicrystalline silicon for solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 487:179-187.

- [2] MICHELLE M, BERND R, WOLFGANG J, et al. 18.1% efficiency for a large area, multi-crystalline silicon solar cell, photovoltaic energy conversion [C] // Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference. 2006: 894-899.
- [3] SPIEGEL M. Successful implementation of the microwave induced remote hydrogen plasma passivation in a standard multicrystalline silicon solar cell production line [J]. *Ibid*, 1998:1543-1546.
- [4] FERRAZZA F. Growth and post growth processes of multicrystalline silicon for photovoltaic use [J]. *Solid State Phenomena*, 1996, 51:449-460.
- [5] SCHMELA M, SIEMER J. Wachstum um die Wette [J]. *Photon*, 2005(4):28-36.
- [6] CUEVAS A, RUSSELL D. Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells [J]. *Prog Photovolt Res Appl*, 1999, 8(6):603-616.
- [7] KERR M J, SCHMIDT J, CUEVAS A, et al. Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89:3821-3826.
- [8] BENTZEN A, MARSTEIN E S, KOPECEK R, et al. Phosphorous diffusion and gettering in multi-crystalline silicon solar cell processing [C] // 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2004:935-938.
- [9] FEERE R, MARTIN I, ROLAND T, et al. Simultaneous gettering and emitter formation in multicrystalline-Si wafers by annealing phosphorus doped amorphous silicon compounds [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: 022102.
- [10] RINIO M, YODYUNYONG A, KEIPERT-COLBERG S, et al. Improvement of multicrystalline silicon solar cells by a low temperature anneal after emitter diffusion [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19:165-169.