

多晶硅太阳能电池表面“暗纹”及其对太阳能电池性能的影响

曹育红、王继磊、倪志春、
赵建华、王艾华
中电电气(南京)光伏有限公司

摘要:

研究了多晶硅酸制绒产生的表面“暗纹”，通过LSM观察发现其在形成初期为彼此不相邻的相邻腐蚀坑洞，随着腐蚀的加深，腐蚀坑洞不断变大，并逐渐连成一条线，最终形成“暗纹”。通过分析其微观形貌及与单晶硅缺陷比较，“暗纹”为一系列相邻位错的表面“露头”，即小角晶界被酸腐蚀后相连而形成。同时各种测试结果显示“暗纹”区少子寿命降低、EL和QE响应变差，“暗纹”的数量及分布直接影响多晶硅太阳能电池的电性能。

前言

商业化硅基太阳能电池分为晶体硅太阳能电池和硅基薄膜太阳能电池两种，目前晶体硅太阳能电池占较大的市场份额，且未来10年其主导地位仍不会发生根本改变[1]。晶体硅太阳能电池又分单晶硅和多晶硅，尽管多晶硅太阳能电池效率低于单晶硅太阳能电池，但由于其材料制作成本低于单晶硅，比单晶硅电池更具有降低成本的潜力，因此今后相当长时期内多晶太阳能电池仍将是太阳能电池市场的主流。

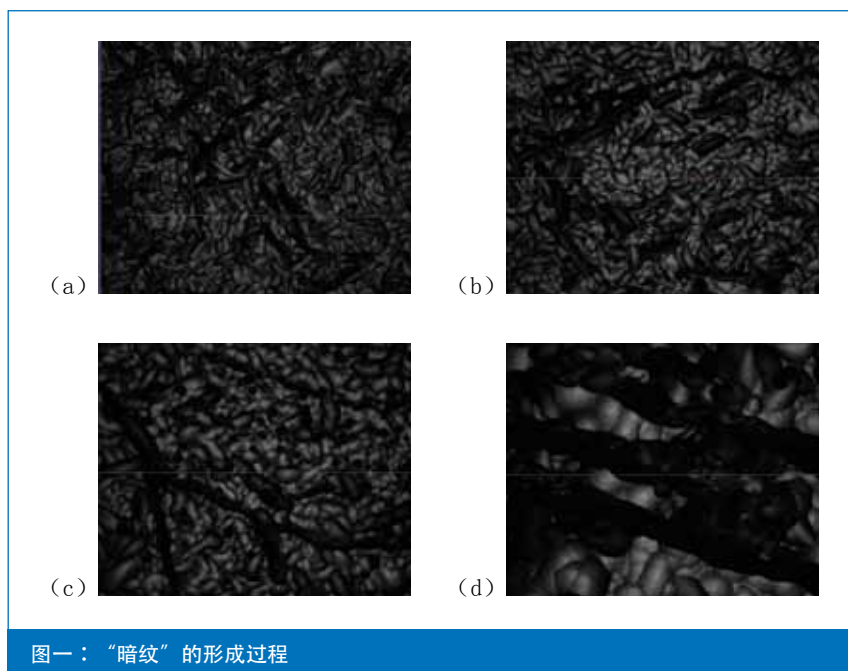
为了提高多晶硅太阳能电池的转换效率，增强其市场竞争力，人们研究了表面织构化、快速热处理、基体材料杂质吸除、表面钝化和体钝化等方法[2]。但多晶硅太阳能电池效率若要有突破，多晶硅材料的性能提升至关重要。多晶硅的“缺陷工程”，[3-9]即通过人工方法控制多晶硅的微观结构从而提高多晶硅材料性能，已逐渐受到业内人士的重视。提高多晶硅铸锭技术，减少多晶硅缺陷是硅材料重要的发展方向。

目前多晶硅太阳能电池表面织构化普遍采用硝酸加氢氟酸的酸制绒体系，酸腐蚀后硅片表面一般会出现数量和分布毫无规律的“暗纹”。初步研究发现“暗纹”与多晶硅太阳能电池电性能有直接联系，因此本文将对“暗纹”的形成过程、形成机理以及“暗纹”的性质进行研究，并关注其对多晶太阳能电池电性能的影响。

“暗纹”形成过程及形成机理

“暗纹”形成过程

为了观察“暗纹”的形成过程，本实验选用晶格形状和分布基本一致的“姐妹片”4片，分别腐蚀30s, 60s, 90s, 180s。用LSM观察不同腐蚀时间下“暗纹”变化情况，见



图一：“暗纹”的形成过程

图一。

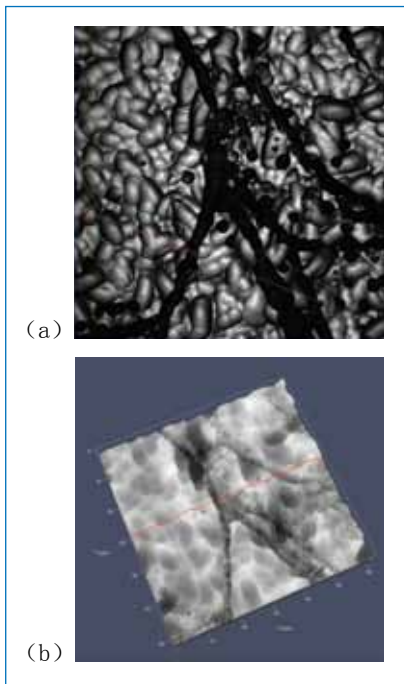
图一显示了“暗纹”的形成过程，图一(a)~(b)分别是腐蚀时间为30s、60s、90s和180s的多晶表面“暗纹”Lasre scanning microscopy (LSM)图片。从图一(a)可以看出，腐蚀初期，硅片表面形成了一系列相邻的腐蚀坑洞，互不相连，有些基本处在一条线上，有些则分布比较零散；图一(b)中，随着腐蚀时间的延长，部分坑洞长大并相连，出现了比较完整的“暗纹”，部分坑洞由于长得不够大，或相距较远，还没有形成完整“暗纹”；图一(c)显示的是腐蚀90s后的LSM图片，与图一(a)和图一(b)相比“暗纹”加深并加宽，且零散分布的腐蚀坑洞也更明显；图一(d)为绒面过腐蚀时“暗纹”的LSM图片，从图中可以看出，“暗纹”和腐蚀坑洞的进一步加深加宽，其深度和宽度分别达 $5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ ，零散分布

的腐蚀坑洞也在逐步变大。

图一显示的“暗纹”形成过程可概括为：在形成初期为彼此不相邻的相邻腐蚀坑洞，随着腐蚀时间的进一步延长，腐蚀坑洞不断变大，并逐渐连成一条线，最终形成“暗纹”。

“暗纹”的形成机理

从“暗纹”的形成过程看，腐蚀坑洞是确定“暗纹”性质，解释其形成机理的重要着眼点。首先腐蚀坑洞相对硅片其他区域更容易被腐蚀，这种现象从腐蚀初期到过度腐蚀均能体现；其次在“暗纹”以外的区域存在一些分布不规则的腐蚀坑洞，其形状和腐蚀过程中的变化与连成“暗纹”的腐蚀坑洞几乎一样；第三腐蚀坑洞和“暗纹”的分布在硅片两面完全一样，由此可以判断，多晶硅片体内的微观结构是引起“暗纹”生成的最主要因素，而“暗纹”只是其体内结构

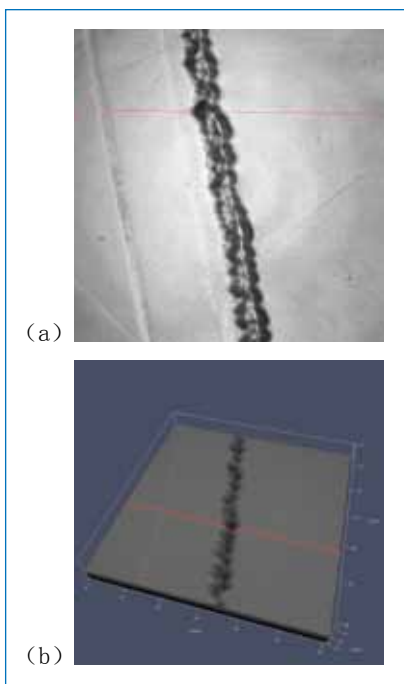


图二：多晶酸腐蚀后“暗纹”LSM图片

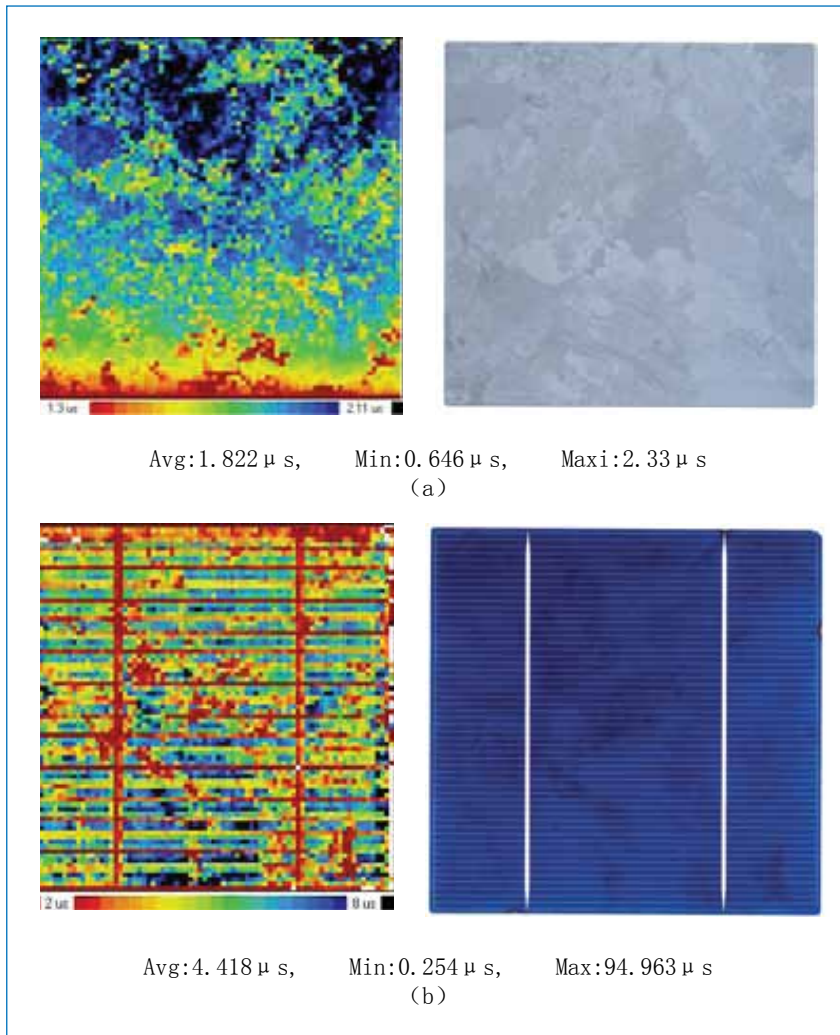
在硅片表面的直观反映。

为了进一步确认“暗纹”的性质，将多晶硅片酸腐蚀产生的表面“暗纹”与单晶硅片酸抛光后出现的小角晶界进行比较。图二是多晶酸腐蚀后“暗纹”的LSM二维图片及与其对应的三维图片，图三是单晶硅片用酸性腐蚀液抛光后小角晶界的LSM二维图片及与其对应的三维图片。

从图二和图三可以看出，多晶“暗纹”形态与单晶小角晶界极其相似，都呈现出一系列腐蚀坑洞相连而成的特点，特别是三维图片反映得更



图三：单晶酸抛光后小角晶界LSM图片



图四：多晶硅片及电池片少子寿命扫描图

为清晰。

由此基本可以确定，“暗纹”为一系列相邻位错的表面“露头”被酸腐蚀后相连而形成，有些不相邻的位错“露头”酸腐蚀后就形成零散的腐蚀坑洞。此外，“暗纹”一般出现在晶粒范围内，与大角晶界有明显区别。黄昆著的《固体物理学》中提到：在同一晶体内部也常常发现存在不同区域，它们的晶格之间有小的角度差别。相互有小角度倾斜的两部分晶体之间的“小角晶界”可以看成是由一系列刃位错排列而成[10]。因此，可进一步确定“暗纹”即由多晶硅片中小角晶界腐蚀而成。由于小角晶界往往是杂质及缺陷的聚集区域，因此更容易被酸制绒体系腐蚀，从而在硅片表面形成明显的“暗纹”。

“暗纹”对多晶硅太阳能电池性能的影响

“暗纹”对多晶硅太阳能电池少子寿命的影响

“暗纹”的本质为小角晶界，为了考察其对多晶硅片及电池片少子寿命的影响，进行了少子寿命扫描测

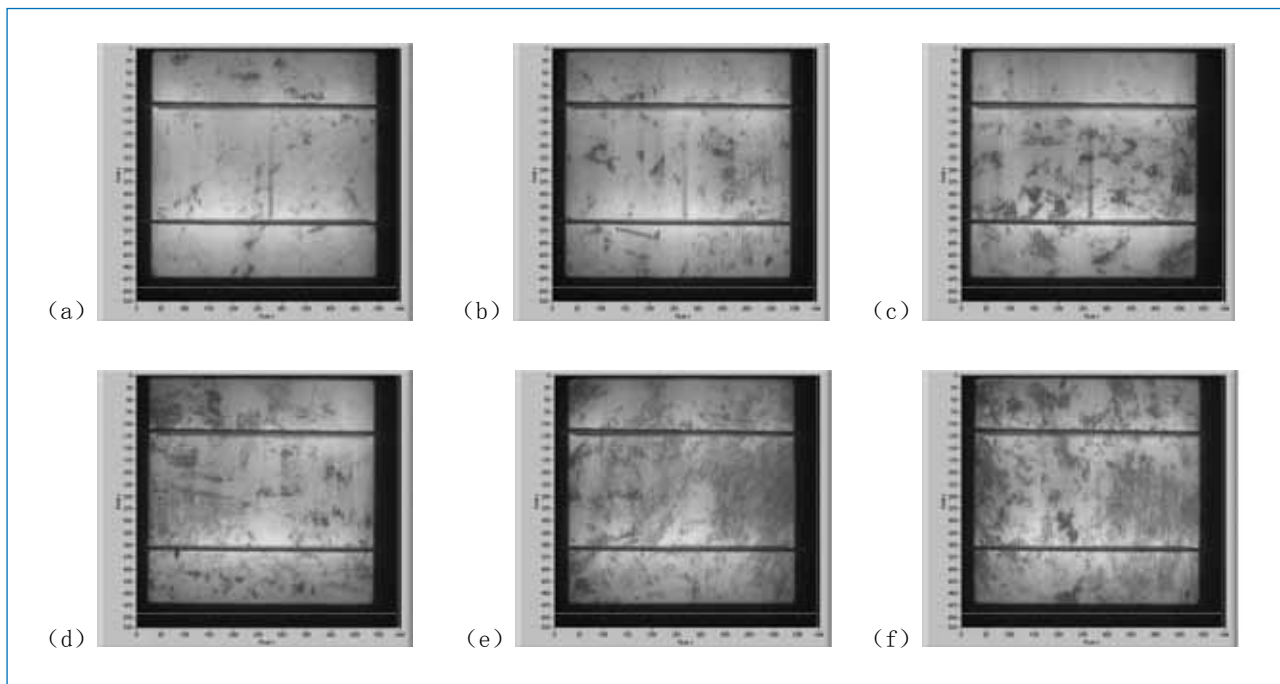
试，见图四。

图四(a)和(b)分别是多晶硅片酸制绒后及多晶电池片的少子寿命扫描图，由图可以看出，少子寿命较低的区域与多晶硅片及电池片表面“暗纹”区域基本一致，但由于“暗纹”区域杂质和缺陷的密度或种类的差异，其对少子寿命的影响也有一定的差异，但总的来说，多晶硅片和电池片的“暗纹”区域少子寿命较“非暗纹”区域低，且即使是氮化硅钝化后也与“非暗纹”区域存在较大差距。

“暗纹”对多晶硅太阳能电池EL的影响

既然“暗纹”会引起多晶硅片少子寿命的降低，那必然会影响电池片电性能。根据“暗纹”的数量及分布，在酸制绒后选取了6组“姐妹片”分为a~f六个等级，“暗纹”的数量逐渐增加。制作成电池，测试电性能及EL，观察“暗纹”对电性能及EL的影响，测试结果见图五和表I。

图五为不同等级硅片制成的电池EL图，多晶电池片EL测试图中相对较暗的部分与多晶硅片酸制绒后出现的“暗纹”区域十分吻合，且“暗纹”区域的亮度远低于“非暗纹”区



图五：不同等级硅片制成的电池EL图

域，即“暗纹”区的电致发光明显较弱，由此可见，“暗纹”区光电转换会受很大影响。

表I为不同等级硅片制成的电池电性能，结果显示，随着“暗纹”数量的增加，电池效率逐渐降低，且开路电压、短路电流及填充因子均遵循下降的趋势，这与EL测试反应的趋势完全一致。此外，“暗纹”的分布也会在一定程度上影响电性能，若“暗纹”总数相近，集中在同一区域的不良影响远远高于零散分布的不良影响。

“暗纹”对多晶硅太阳能电池QE的影响

从少数寿命和EL测试结果看，在同一片多晶电池片中，“暗纹”是影响电池性能的主要因素之一，正是受“暗纹”处杂质、缺陷的影响直接导致了整片电池片效率的下降。为了研究“暗纹”区域与“非暗纹”区域QE的差别，在同一片多晶电池片上分别选取“暗纹”区和“非暗纹”区进行QE测试，并分析比较，见图6。

图六为同一片多晶硅电池片中“暗纹”区与“非暗纹”区反射率和量子效应（QE）测试结果的比较。该结果显示，“暗纹”区的反射率在300~600nm段略低于内量子响应在300nm~1100nm短均低于“非暗纹”区，且从700nm~1100nm差距逐渐加大，这是由于受到了“暗纹”区硅片体内杂质和缺陷的不良影响。而外量子响应受反射率较低的影响，“暗纹”区与“非暗纹”区在300nm~600nm段基本一致，600nm~1100nm段由于反射率没有优势，内量子效应的劣势在外量子效应上显现。

总结

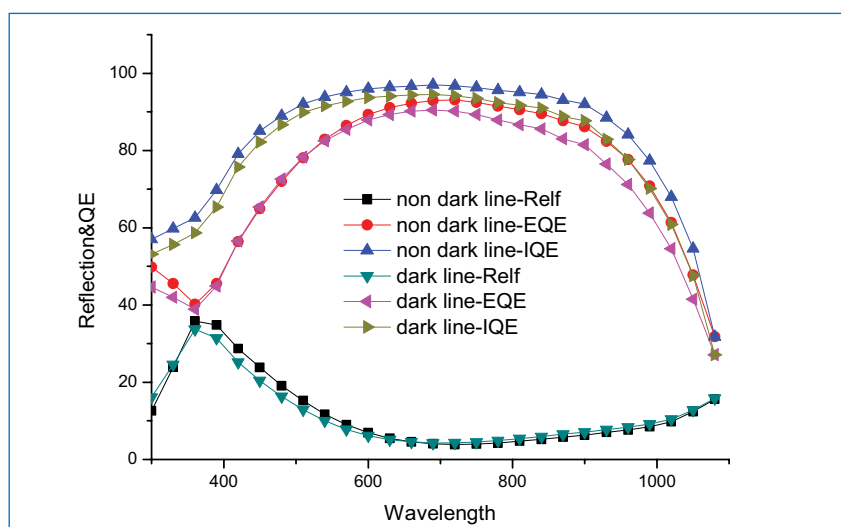
(1) 通过LSM观察了酸制绒后多晶硅表面“暗纹”的形成过程：在形成初期为彼此不相邻的相邻腐蚀坑洞，随着腐蚀的加深，腐蚀坑洞不断变大，并逐渐连成一条线，最终形成“暗纹”。

并通过与单晶硅缺陷的比较，结合其形成过程，分析“暗纹”是由多晶硅片中小角晶界腐蚀而成。

(2) 各种测试结果显示“暗纹”区少数寿命降低、EL和QE变差，“暗纹”的数量及分布直接影响多晶硅太阳能电池的电性能。

| | $J_{sc}/mA/cm^2$ | U_{oc}/v | FF/% | $\eta_{cell}/\%$ |
|---|------------------|------------|-------|------------------|
| a | 34.97 | 0.629 | 77.14 | 0.1696 |
| b | 34.74 | 0.623 | 77.91 | 0.1687 |
| c | 34.56 | 0.622 | 77.12 | 0.1658 |
| d | 34.17 | 0.623 | 76.70 | 0.1632 |
| e | 34.02 | 0.619 | 76.38 | 0.1609 |
| f | 33.56 | 0.618 | 76.47 | 0.1586 |

表I：不同等级硅片制成的电池电性能结果



图六：“暗纹”区与非“暗纹”区QE测试

(3) 改善多晶硅铸锭技术, 减少多晶硅缺陷和杂质是提高多晶硅太阳能电池效率的根本, 也应该是硅材料重要的发展方向。

鸣谢

本次工作受到了中电电气(南京)光伏有限公司研发中心赵建华博士、王艾华博士和倪志春博士的指导, 以及SEM组和测试组成员的大力支持, 在此表示衷心感谢。

作者简介

曹育红(1983-), 女, 江苏镇江人, 主要研究方向为晶硅太阳能电池技术。

参考文献

- [1] 姜谦, 2010-2015年中国太阳能电池行业投资战略与发展前景预测报告, 北京:投顾问产业研究中心, 2010.
- [2] 孙晓峰, 晶硅绒面的制备及在太阳能电池中的应, 郑州:郑州大学, 2004.
- [3] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. A. Marcus, B. Lai, Z. Cai, S. M. Heald, and E. R. Weber, "Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells", *Nat. Mater.* 2005, 4: 676.

- [4] T. Buonassisi, M. Heuer, A.A. Istratov, M.D. Pickett, M.A. Marcus, E.R. Weber, "Transition metal co-precipitation mechanisms in silicon", *Acta Materialia*, 2007, 55: 6119.
- [5] M.D. Pickett, T. Buonassisi, "Iron point defect reduction in multicrystalline silicon solar cells." *Applied Physics Letters*. 2008, 92: 122103.
- [6] K. Hartman, M. Bertoni, J. Serdy, T. Buonassisi, "Dislocation density reduction in multicrystalline silicon solar cell material by high temperature annealing", *Applied Physics Letters* 2008, 93: 122108.
- [7] O. Schultz, S.W. Glunz, S. Riepe, G.P. Willeke, "High-Efficiency Solar Cells on Phosphorus Gettered Multicrystalline Silicon Substrates", *Prog. Photovoltaics* 2006, 14: 711.
- [8] I. Takahashi, N. Usami, R. Yokoyama, Y. Nose, K. Kutsukake, K. Fujiwara, K. Nakajima, "Impact of defect density in Si bulk multicrystals on getting effect of impurities", *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008, 47: 8790.
- [9] R. Krain, S. Herlufsen, J. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* "internal gettering of Fe in multicrystalline Si at low temperature", 2008, 93: 152108.

- [10] 黄昆固体物理学, 北京: 高等教育出版社, 1998: 538.