

基于不同位置掺硼直拉单晶硅片的 PERC 电池的原位光衰及电注入复原*

丁思琪, 覃诚, 杨宸, 艾斌

中山大学材料科学与工程学院 / 广东省光伏技术重点实验室, 广东 广州 510006

摘要: 将 1 根商业化太阳能级掺硼直拉单晶硅 (Cz-Si, Czochralski silicon) 棒, 从头至尾间隔一定距离切割出 5 组硅片, 采用标准工业化工工艺流程将它们制成钝化发射极和背面电池 (PERC, passivated emitter and rear cell), 然后对其进行暗退火 (200 °C, 30 min) → 第 1 次光衰 (45 °C, 1 sun, 12 h) → 电注入复原 (175 °C, 18 A, 30 min) → 第 2 次光衰 (45 °C, 1 sun, 12 h) 处理, 并对其在处理过程中的性能变化进行了跟踪测试。结果表明, 所制备的 PERC 电池的光衰 (LID, light induced degradation) 和复原 (regeneration) 由 B-O 缺陷的光衰和复原反应起主导作用, 而 Fe-B 对的分解起次要作用。第 1 次光衰时 7.03%~9.69% 的效率相对降级率, 由 B-O 缺陷引起的光衰和 Fe-B 对的分解共同造成; 而第 2 次光衰时 0.43%~0.81% 的效率相对降级率, 由 Fe-B 对的分解单独造成。电注入复原能够完全钝化 PERC 电池内部的 B-O 缺陷, 且钝化后的 B-O 缺陷在第 2 次光衰条件下是稳定的。由硅棒中部硅片制成的 PERC 电池具有更高的效率和开路电压以及更低的相对衰减率。此外, 光衰和复原处理只影响 PERC 电池在中长波段的光谱响应。

关键词: PERC 电池; 光致衰减; 电注入复原; B-O 缺陷

中图分类号: TM615 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2023) 01-0115-09

In-situ LID and electrical-injection regeneration of PERC solar cells made from different positions of a boron-doped Cz-Si ingot

DING Siqi, QIN Cheng, YANG Chen, AI Bin

School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University / Guangdong Provincial Key Laboratory of Photovoltaic Technologies, Guangzhou 510006, China

Abstract: Five groups of silicon wafers were cut from a commercial solar-grade boron-doped Czochralski silicon (Cz-Si) ingot from top to bottom with a certain distance, and made into PERC (passivated emitter and rear cell) solar cells by using the standard industrial process. Then, as-prepared PERC solar cells were treated by dark annealing (200 °C, 30 min), the 1st LID (45 °C, 1 sun, 12 h), electric-injection regeneration (175 °C, 18 A, 30 min) and the 2nd LID (45 °C, 1 sun, 12 h) in order, and the changes of performance during the process were measured. The results show that the LID (light induced degradation) and regeneration of the PERC solar cells are dominated by those of B-O defects, while dissociation of Fe-B pairs plays a secondary role. The relative degradation rate of 7.03%~9.69% in efficiency during the 1st LID results from the LID caused by B-O defects and the dissociation of Fe-B pairs, while the relative degradation rate of 0.43%~0.81% in efficiency during 2nd LID is solely

* 收稿日期: 2022-06-10

录用日期: 2022-07-22

网络首发日期: 2022-09-20

基金项目: 国家自然科学基金 (61774171)

作者简介: 丁思琪 (1998 年生), 女; 研究方向: 太阳能材料与太阳电池; E-mail: dingsq5@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 艾斌 (1973 年生), 男; 研究方向: 太阳能材料与太阳电池; E-mail: stsab@mail.sysu.edu.cn

caused by the dissociation of Fe-B pairs. B-O defects inside PERC solar cells can be completely passivated by the electric injection regeneration, and the passivated B-O defects are stable under the conditions of 2nd LID. PERC solar cells made from the middle of the Czochralski silicon ingot have higher efficiency and open circuit voltage and lower relative degradation rate. In addition, only the spectral response of PERC solar cells in medium and long wavelength range is affected by the LID and regeneration treatment.

Key words: PERC solar cell; light induced degradation(LID); electrical-injection regeneration; B-O defect

p型晶体硅太阳能电池凭借其工艺成熟、廉价、高效、高稳定、长寿命等突出优点,长期占据着光伏市场的主导地位。据最新公布的统计数据^[1-2],2021年,晶体硅太阳能电池占了市场份额的95%,碲化镉、铜铟镓硒、硅基薄膜等薄膜太阳能电池占了市场份额的5%。在晶体硅电池所占份额中,p型单晶硅高效钝化发射极和背面电池(PERC, passivated emitter and rear cell)电池占了91.2%,p型多晶硅常规铝背场(Al-BSF, aluminium back-surface-field)电池占了5%,n型高效单晶硅电池[包括HIT(heterojunction with intrinsic thin layer)电池和TOPCon(tunnel oxide passivated contact)电池]占了3%。虽然p型晶体硅太阳能电池相对于其他电池技术竞争优势明显,但掺硼p型晶体硅太阳能电池存在因硼-氧(B-O)缺陷引起的光衰(LID, light induced degradation)问题。研究表明,未经抗光衰处理(复原处理)的Al-BSF电池因硼氧光衰(BO-LID, B-O defects related light-induced-degradation)引起的效率损失为3%~4%(相对值),而未经复原处理的PERC电池相应的效率损失约为4%~6%(相对值)^[3]。虽然经过理想的复原条件处理后的掺硼p型晶体硅太阳能电池可以在低温光照时不受BO-LID的影响,但是,经复原处理的掺硼p型晶体硅太阳能电池在升高的温度和光照条件下的稳定性以及长期的稳定性如何仍旧是开放的问题。据统计^[2],2021年全球的光伏组件安装量为183GWp,累计光伏组件安装量已达到940GWp。考虑到巨大的光伏组件安装量和累积安装量,即使掺硼p型晶体硅太阳能电池因光衰造成的效率损失按1%计,它也会带来惊人的发电量损失,因此,对掺硼p型晶体硅太阳能电池光衰及抑制的研究不但具有重要的科学研究价值还具有重要的现实意义。

为了降低成本,太阳能级掺硼直拉单晶硅(Cz-Si, Czochralski silicon)的生产通常会使用一定比例的回炉料,使得生产出的太阳能级掺硼

Cz-Si中不可避免地包含了一些过渡金属杂质。虽然PERC电池制备工艺中的磷扩散和去背结步骤可以有效去除Cu、Ni等快扩散金属杂质^[4-5],但是由于Fe⁺和B⁻之间强烈的库伦作用和Fe⁺的扩散系数低于快扩散金属杂质,磷扩散和去背结步骤只能除去一部分Fe杂质^[4-5]。虽然PERC电池制备工艺中的PECVD沉积SiN_x:H前表面钝化层、AlO_x:H/SiN_x:H背表面钝化层、高温烧结形成欧姆接触步骤组成了理想的氢钝化过程,可以有效钝化电池体区的晶体缺陷、杂质等复合中心,进一步降低缺陷和金属杂质等对PERC电池性能的影响,但是自然集成到电池制备工艺中的氢钝化过程的作用时间有限,往往不能完全钝化含量较高的B-O缺陷和金属杂质。因此,对于基于太阳能级掺硼Cz-Si的PERC电池而言,除了要考虑因B-O缺陷造成的光衰以外,还需要考虑过渡金属杂质特别是Fe杂质引起的光衰。

对于基于太阳能级掺硼Cz-Si的PERC电池的研究,Herguth等^[6]和Fertig等^[7]在2015年首次报道了PERC电池的光衰和复原,然而他们的研究是基于实验室制备的原型PERC电池,譬如Herguth等^[6]研究的PERC电池的背表面钝化层为SiO₂/SiN_x:H叠层,而Fertig等^[7]则使用激光烧结接触(LFC, laser-fired contact)来形成背面金属接触,以上结构或步骤均与工业化的PERC电池有所差别。2018年,Cho等^[8]报道了适中温度复原(130 °C, 2 suns, 1.5 h)处理可以使p型单晶硅PERC电池实现几乎完全的钝化和稳定(超过99%)。Herguth等^[9]在PERC电池中发现了一种未知来源的LID现象,其特征是短路电流密度(J_{sc})轻微减小,开路电压(V_{oc})损失很大,而填充因子(FF)和转换效率(η)则损失极大。研究发现前表面金属接触降级导致了串联电阻显著降级,而只有后表面相关降级才能对全部的实验结果给出统一的解释。2019年,Fertig等^[10]发现经过复原处理的PERC电池在长时

间暗退火(150 °C, 552 h)后遭受了严重的LID, 相对降级率高达19.1%, 作为对比, 在未经复原处理制备出的PERC电池上测得的相对降级率仅为5.6%。同年, Helmich等^[11]报道了PERC电池的复原速率常数与过剩载流子浓度 Δn 成比例增加。Ye等^[12]研究了电注入复原条件(温度、注入电流和处理时间)对产业化PERC电池复原效果的影响, 初步将复原处理条件优化为180 °C, 10 A, 30 min。梁润雄等^[13]2019年使用三水平正交实验方法将电注入复原处理条件优化为170 °C, 18 A, 30 min, 在此基础上, 利用五水平正交实验方法进一步将电注入复原处理的条件优化为175 °C, 18 A, 30 min。经最优化条件复原处理的电池相对于复原处理前的初始效率有约2%的增益, 且电池效率在45 °C, 1 sun, 12 h光衰过程中基本保持稳定, 12 h光衰后的效率比初始效率也有约1%的增益。2021年Seok等^[14]针对制作电池组件的层压过程会部分抵消对PERC电池抗光衰处理(复原处理)的效果, 提出了一种直接对PERC电池组件进行抗光衰处理的方法, 即通过使用半-桥共振电路(half-bridge resonance circuit)来感应磁场选择性加热组件中的PERC电池, 从而获得光照和加热的复原处理条件。2022年Yuan等^[15]报道了对同一根掺硼Cz-Si棒上不同位置硅片制备的产业化PERC电池的原位光衰及复原结果, 结果表明PERC电池的光衰及复原由B-O缺陷的光衰及复原起主导作用, 而Fe-B对分解引起的光衰起次要作用。

尽管人们对掺硼直拉单晶硅PERC电池的光衰及复原的研究已经取得了一些可喜的进展, 但还需要进一步的研究工作来澄清掺硼直拉单晶硅PERC电池光衰及复原背后的物理机制, 从而为彻底解决掺硼直拉单晶硅PERC电池的光衰问题打下坚实的基础。本文在文献[13]和[15]的基础上进一步对同一根商业化掺硼直拉单晶硅棒上不同位置硅片制造的产业化PERC电池开展了原位光衰和电注入复原的研究。研究了硅片位置和由此产生的杂质浓度的差异对工业化PERC电池光衰和电注入复原的影响, 并分析了不同位置硅片制造的产业化PERC电池光衰和复原差异的原因, 所获得的研究结果为产业化PERC电池的光衰和抗光衰处理提供了实验依据, 对进一步抑制产业化掺硼直拉单晶硅PERC电池的光衰具有一定的参考价值和指导意义。

1 实验

在1根商业化太阳能级掺硼Cz-Si棒上从头到尾间隔一定距离切割出5组180 μm 厚、156.75 mm \times 156.75 mm的倒角方形硅片。使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测量了硅片中过渡金属杂质(铁、铜、镍)的含量。使用室温傅里叶变换红外光谱仪测量了邻近的2 mm厚硅片以确定硅片的氧、碳含量。使用四探针测试仪测量了Ar气氛下650 °C热退火2 h消除热施主后的硅片的电阻率间接得到硅片的硼含量。使用 $w=20\%$ 的KOH水溶液在80 °C将硅片上下表面各去除约8 μm , 然后使用热氧化炉在760 °C进行干氧化使硅片上下表面各生长约5 nm的SiO₂钝化膜, 最后使用SemiLab公司生产的WT-2000测试仪测量了硅片的少子寿命。将硅片制成PERC电池的工艺大致如下: 使用KOH溶液去除损伤层并制绒, 在850 °C下POCl₃扩散形成约85 Ω/\square 的发射极, 使用HF/HNO₃溶液去除磷硅玻璃和背结, 使用PECVD在400 °C沉积约20 nm AlO_x/140 nm SiN_x背面叠层钝化层, 使用PECVD在450 °C沉积约80 nm SiN_x正面减反射膜, 在背面钝化层上激光开槽形成电接触窗口, 丝网印刷正、背面电极, 最后在800 °C的峰值温度下烧结。将制备的5组PERC电池从头至尾编号为P1~P5。需要说明的是, 所制备的PERC电池未经过抗光衰处理(复原处理)。

对所制备的5组PERC电池依次进行暗退火(200 °C, 30 min)→第1次光衰(45 °C, 1 sun, 12 h)→电注入复原(18 A, 175 °C, 30 min)→第2次光衰(45 °C, 1 sun, 12 h)处理。其中, 暗退火在暗室中于威讯达WXD2620型加热台上进行, 2次光衰处理在IVT公司生产的VS-6821M型太阳能电池*I-V*特性测试仪上进行, 电注入复原在自主搭建的实验装置上进行。由于在光衰处理的过程中设置测试仪以1 min为间隔自动检测电池的明*I-V*特性参数, 所以可以获得电池的原位光衰曲线。在5个时间节点(暗退火前、暗退火后、第1次光衰后、复原后、第2次光衰后), 使用SemiLab公司生产的WT-2000测试仪对电池在暗箱中进行了步长2 μm 、历时1.5 h的光束诱导电流(LBIC, light beam induced current)扫描。此外, 使用*I-V*特性测试仪测量了电池在25 °C时的短路电流密度(J_{sc})作为suns- V_{oc} 测量的输入值, 使用Sinton公司生产的WCT-120测试仪对电池进行了suns- V_{oc} 测量。在4个时间节点(暗退火前、第1次光衰后、复原后、第2次光衰后), 使用

Bentham 公司生产的 PVE300-IVT 设备测量了电池在 300~1 200 nm 波段的外量子效率(EQE, external quantum efficiency)曲线。需要说明的是, 电池的实际效率高于 I - V 特性测试仪测得的值, 因为 I - V 特性测试仪太阳模拟器的输出光强被校准到 1 sun, 而五排探针架导致的遮阴损失使得待测电池实际接收到的光强小于 1 sun。

2 结果和讨论

表 1 给出了 5 组硅片的实测少子寿命、电阻率以及硼、氧、碳、铁、铜和镍的含量。如表 1 所示, 从单晶硅棒的头部至尾部, 氧含量逐渐降低,

而硼、碳、铁、铜和镍的含量逐渐增加。随着硼含量的增加, 硅片的少子寿命和电阻率逐渐降低。氧含量比碳含量高约 1 个数量级, 比硼含量高 2 个数量级, 比铁含量高 3 个数量级, 比铜和镍含量高 4 个数量级。本研究测得的氧含量沿单晶硅棒的纵向分布与文献[16]报道的相一致, 而过渡金属杂质沿单晶硅棒的纵向分布与文献[17]报道的相一致。因为不同组硅片的碳含量差异不大, 且碳含量对 Cz-Si 片的少子寿命的影响不大^[18], 所以在下文中我们将忽略碳含量对 PERC 电池光衰及复原的影响。

表 1 5 组硅片的寿命、电阻率及硼、氧、碳、铁、铜、镍含量平均值

Table 1 The average lifetime, resistivity and concentration of boron, oxygen, carbon, iron, copper and nickel of five groups of silicon wafers

组别	寿命 μs	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	B ($10^{15} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$)	O ($10^{17} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$)	C ($10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Fe ($10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Cu ($10^{13} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Ni
1	28.50	1.96	7.38	10.13	0.73	2.93	2.01	0.98
2	27.06	1.70	8.53	9.36	0.81	3.44	2.41	1.13
3	25.62	1.52	9.68	8.59	0.89	3.95	2.81	1.27
4	24.17	1.36	10.84	7.82	0.97	4.47	3.22	1.42
5	22.73	1.24	11.99	7.05	1.05	4.98	3.62	1.56

图 1 给出了 5 组 PERC 电池在第 1 次光衰 (45 °C, 1 sun, 12 h) 时转换效率(η)、短路电流(I_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)的原位变化曲线。由图 1 可知, 所有 PERC 电池的 η 、 I_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 均呈现出随光照时间指数衰减并最终趋于饱和的变化规律。从 V_{oc} 来看, P2~P4 在光照 7 h 达到饱和, P1 在光照 10 h 达到饱和, 而 P5 在光照 12 h 才趋近于饱和。从图 1 中可观察到, P5 不但具有最低的 η 、 I_{sc} 和 V_{oc} , 还具有最大的 η 、 I_{sc} 和 V_{oc} 衰减幅度。P1 具有最高的 I_{sc} 、最低的 FF 和次最低的 η 和 V_{oc} 。P3 具有最大的 η 、 V_{oc} 、FF 和次最大的 I_{sc} , 同时具有最小的 V_{oc} 衰减幅度。

从光衰曲线的形状和光衰发生的时间尺度来看, 以上实验结果均与 BO-LID 的特征相吻合, 这说明 PERC 电池第 1 次光衰主要是由 BO-LID 造成的。至于光照时 B-O 缺陷生成导致 4 个明 I - V 特性参数随时间指数衰减的原因, 详见参考文献[15]。P5 最低的 η 、 I_{sc} 和 V_{oc} 值以及最大的 η 、 I_{sc} 和 V_{oc} 衰减幅度均与所用硅片最高的硼和过渡金属杂质含量有关。更高的硼和过渡金属杂质含量不仅意味着

更低的体区少子寿命(体寿命), 也意味着更高的 B-O 缺陷和过渡金属致光衰幅度。P1 最高的 I_{sc} 和最低的 FF 可归因于所用硅片最低的硼和过渡金属杂质含量, 更低的硼和过渡金属杂质含量意味着更高的体寿命和体电阻, 更高的体寿命导致了更高的 I_{sc} , 而更高的体电阻导致了更高的串联电阻(R_s) 进而更低的 FF。P1 次最大的 V_{oc} 衰减幅度可能与所用硅片最大的氧含量有关。P3 最大的 η 、 V_{oc} 、FF 和次最大的 I_{sc} 可能与其适中的 B、O 含量以及较低的过渡金属杂质含量有关。

图 2 给出了 5 组 PERC 电池在第 2 次光衰 (45 °C, 1 sun, 12 h) 时 I - V 特性参数的原位变化曲线。由图 2 可知, 在光照的最初 1 h, 所有电池的 I_{sc} 均呈现出急剧的衰减, 作为对比, P4~P5 的 V_{oc} 和 FF 则呈现出轻微的上升, 而 P1~P3 的 V_{oc} 则保持稳定, 其结果是所有 PERC 电池的 η 在光照的最初 1 h 均出现了缓慢的衰减。在光照 1 h 之后, 所有电池的 4 个 I - V 特性参数均基本保持稳定。

光照最初 1 h 的实验结果可以用 Fe-B 对的分解来解释。理由如下: (1) 第 2 次光衰初始阶段观察

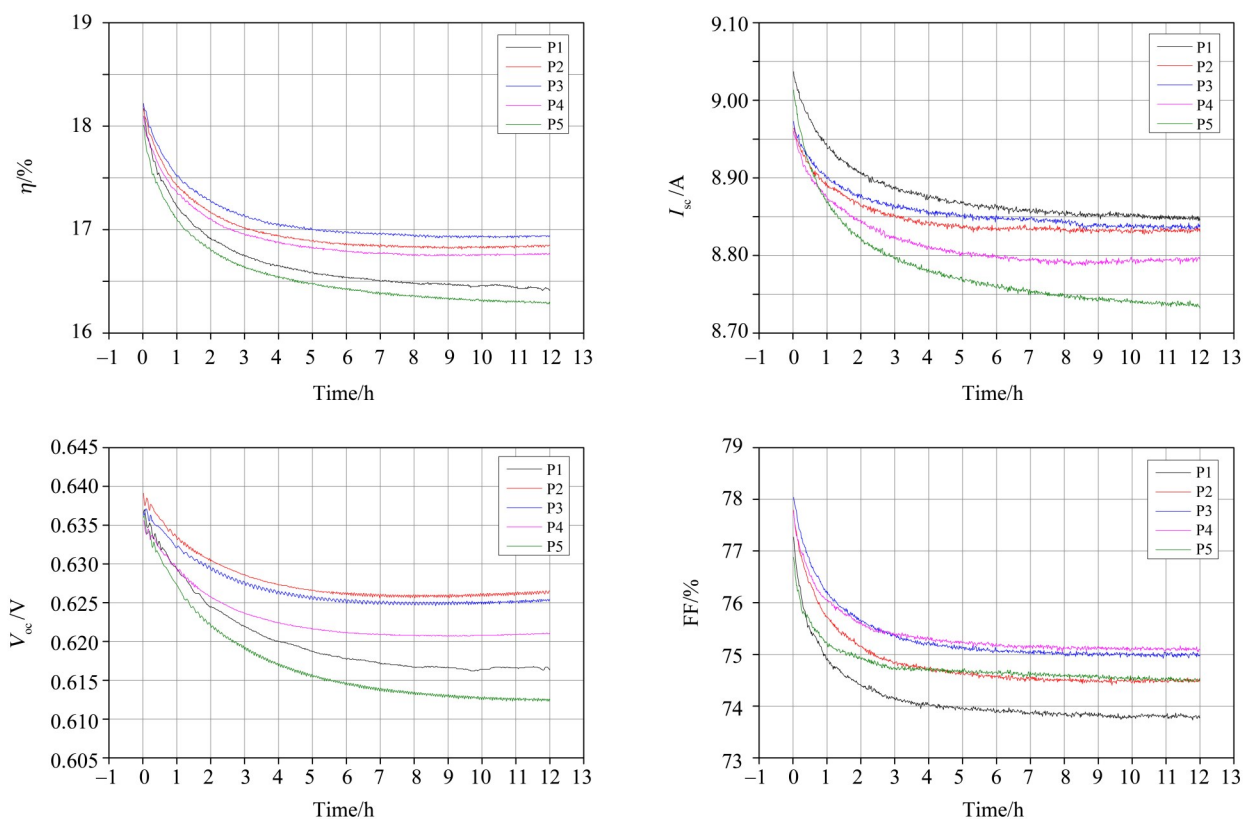


图 1 第 1 次光衰时 5 组 PERC 电池的 I - V 特性参数随时间的原位变化

Fig. 1 In-situ variation of I - V characteristic parameters of five groups of PERC solar cells with time during the 1st LID

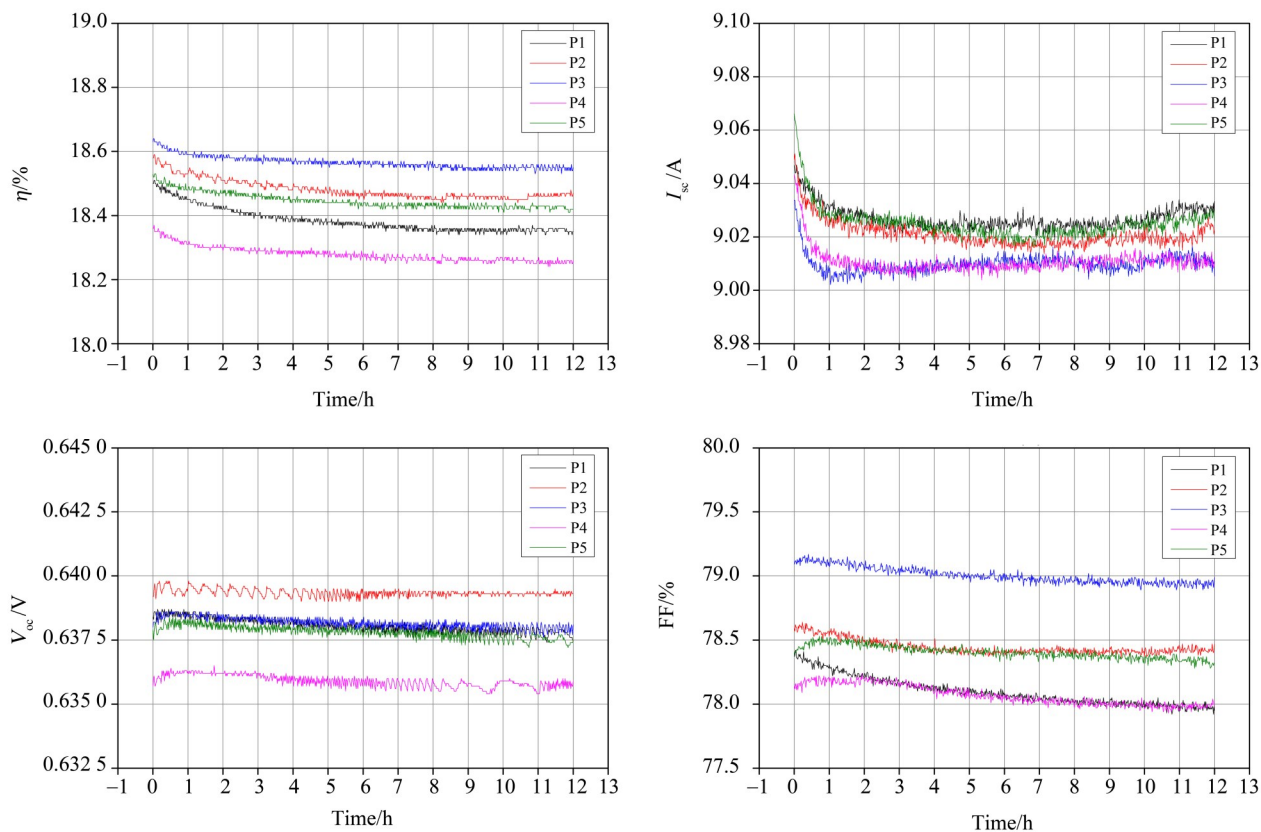


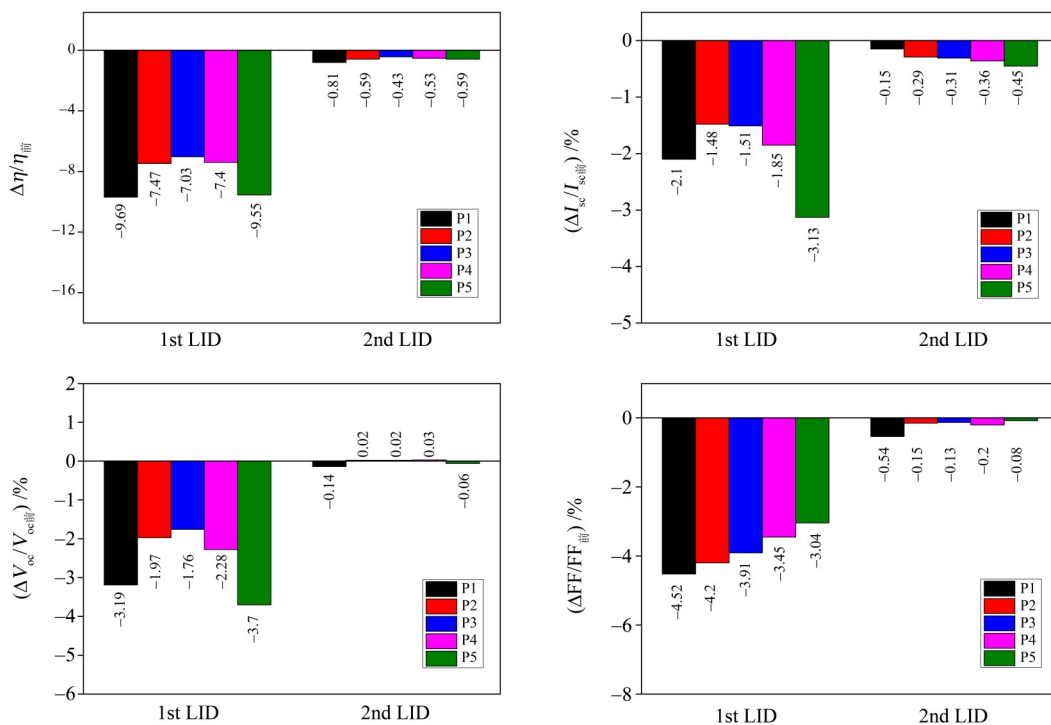
图 2 第 2 次光衰时 5 组 PERC 电池 I - V 特性参数随时间的原位变化

Fig. 2 In-situ variation of I - V characteristic parameters of five groups of PERC solar cells with time during the 2nd LID

到的实验结果与 Fe-B 对分解引起的光衰特征相吻合。根据文献[19-20], 取决于少子注入水平和 Fe 含量, Fe-B 对的分解可造成 V_{oc} 的上升、不变或者下降, 但总是会造成 I_{sc} 的衰减。(2) 使用的硅片具有较高的 Fe 含量(见表 1), PERC 电池工艺过程不足以完全去除硅片内的 Fe 杂质。此外, 在电注入复原处理与第 2 次光衰处理之间对样品在暗箱中进行了历时 1.5 h 的 LBIC 扫描, 在此期间, 会有相当大比例的 Fe^+ 和 B^- 重新配对生成 Fe-B 对, 在第 2 次光衰初始阶段 Fe-B 对因光照分解引起 I_{sc} 和 η 的光衰。(3) 第 2 次光衰初始阶段观察到的实验结果不符合 BO-LID 的特征, 说明 B-O 缺陷没有参与光照最初 1 h η 和 I_{sc} 的光衰。光照 1 h 之后所有电池的 4 个 $I-V$ 特性参数均基本保持稳定, 进一步证实了经过电注入复原处理后的 B-O 缺陷在第 2 次光衰条件下(45 °C, 1 sun, 12 h)是稳定的, 不会引起光衰。

图 3 给出了 5 组 PERC 电池两次光衰前后 $I-V$ 特性参数的相对变化率对比图。第 1 次光衰时, η 、 I_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 的相对衰减率分别为 7.03%~9.69%、1.48%~3.13%、1.76%~3.7% 和 3.04%~4.52%。第 2 次光衰时, 相应的衰减率分别降为 0.43%~0.81%、

0.15%~0.45%、-0.03%~0.14% 和 0.08%~0.54%。由以上数据可知, 第 2 次光衰时 $I-V$ 特性参数的相对衰减率比第 1 次光衰时下降了 1~2 个数量级, 说明电注入复原(18 A, 175 °C, 30 min)处理能够很好地钝化电池体区的 B-O 缺陷, 大大提高 PERC 电池在第 2 次光衰条件下的稳定性。进一步, 因为两次光衰的条件完全相同, 第 1 次光衰由 BO-LID 和 Fe-B 对分解引起的光衰共同造成, 而第 2 次光衰则是由 Fe-B 对分解引起的光衰单独造成, $I-V$ 特性参数在两次光衰时悬殊的衰减率说明了所制备的 PERC 电池的光衰及复原由 B-O 缺陷的光衰及复原反应起主导作用, 而 Fe-B 对的分解引起的光衰起次要作用。第 1 次光衰时, 头部和尾部硅片制成的 PERC 电池 η 、 I_{sc} 和 V_{oc} 较高的相对衰减率与头部硅片较高的氧含量和尾部硅片较高的硼和过渡金属含量有关。第 1 次光衰时, FF 的相对衰减率呈现从头部至尾部递减的规律, 说明硼含量越高, 电池的体电阻越小, 串联电阻越小, FF 的值越高, 相对衰减率也越小。第 2 次光衰时, 电池 I_{sc} 的相对衰减率呈现从头部至尾部递增的规律, 与硅片中的硼、铁含量成正相关, 这进一步说明了 PERC 电池第 2



$\eta_{后}$: 处理后的效率; $\eta_{前}$: 处理前的效率; $\Delta\eta: \eta_{后}-\eta_{前}$; $I_{sc后}$: 处理后的短路电流; $I_{sc前}$: 处理前的短路电流; $\Delta I_{sc}: I_{sc后}-I_{sc前}$;
 $V_{oc后}$: 处理后的开路电压; $V_{oc前}$: 处理前的开路电压; $\Delta V_{oc}: V_{oc后}-V_{oc前}$;
 $FF_{后}$: 处理后的填充因子; $FF_{前}$: 处理前的填充因子; $\Delta FF: FF_{后}-FF_{前}$ 。

图 3 5 组 PERC 电池两次光衰前后 $I-V$ 特性参数相对变化率对比图

Fig. 3 Relative changes of the $I-V$ characteristic parameters of five groups of PERC solar cells before and after each process

次光衰初始阶段 I_{sc} 的急剧下降是由 Fe-B 对的分解造成的。

图4给出了 suns- V_{oc} 测量得到的5组 PERC 电池的二极管理想因子(n)和暗饱和电流密度(J_0)随处理步骤的变化。由图4可知, 所有电池的 n 和 J_0 均

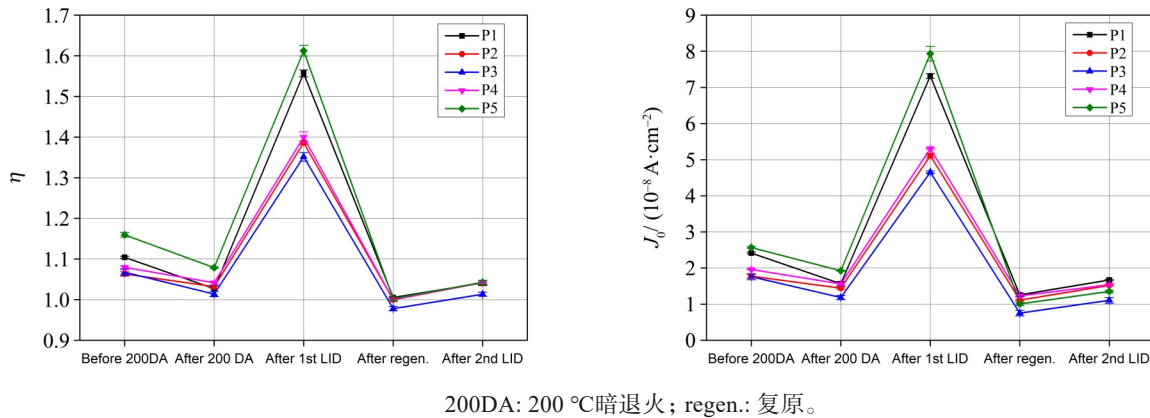


图4 5组 PERC 电池的二极管理想因子(n)和暗饱和电流密度(J_0)随处理步骤的变化

Fig. 4 The variation of diode ideality factor (n) and dark saturation current density (J_0) of the five groups of PERC solar cells with the processing steps

暗退火后, n 和 J_0 的轻微下降说明结区复合电流和流经二极管的暗饱和电流轻微减小, 这是电池内部有复合活性的降级态 B-O 缺陷转变为没有复合活性的退火态 B-O 缺陷所致^[21-22], 同时也反映了所制备的未经抗光衰处理(复原处理)的 PERC 电池中降级态 B-O 缺陷所占的比例较低。第1次光衰后, n 和 J_0 的大幅上升说明结区复合电流和流经二极管的暗饱和电流大幅增加, 可归因于光照在电池内部产生了大量有复合活性的降级态 B-O 缺陷。电注入复原后 n 和 J_0 的大幅下降, 说明结区复合电流和流经二极管的暗饱和电流大幅减小, 这是电池内部有复合活性的 B-O 缺陷被复原处理完全钝化所致。第2次光衰后, n 和 J_0 的轻微上升, 说明结区复合电流和流经二极管的暗饱和电流轻微增加, 这可以用电池内部 Fe-B 对分解造成复合活性轻微增加来解释。在第1次光衰和复原时头部和尾部电池较大的 n 和 J_0 变化幅度与头部硅片较高的氧含量和尾部硅片较高的硼和过渡金属含量有关, 而中部电池较小的变化幅度则与所用硅片适中的硼、氧含量和较低的过渡金属杂质含量有关。

图5给出了5组 PERC 电池在4个时间节点(暗退火前、第1次光衰后、复原后、第2次光衰后)测得的 300~1 200 nm 波段的 EQE 曲线, 插图为 800~1 050 nm 波段的局部放大图。由图5可知, 光衰和复原处理主要影响电池中长波段的光谱响应,

显示出相似的变化规律, 即在暗退火时轻微下降, 第1次光衰时大幅上升, 电注入复原时大幅下降, 第2次光衰时轻微上升。其中, P1、P5 的 n 和 J_0 在第1次光衰和复原时变化幅度最大。

而对中短波段无影响。所有样品在中长波段的光谱响应于第1次光衰后下降, 电注入复原后上升, 第2次光衰后保持不变或轻微下降, 且均高于 200 °C 暗退火前的水平。第1次光衰时, P5 具有最大的 EQE 衰减幅度, P1 具有次最大的 EQE 衰减幅度, 而 P3 具有最小的 EQE 衰减幅度。

PERC 电池 EQE 曲线在4个时间节点的变化与 B-O 缺陷的光衰及复原反应引起的电池性能的变化规律完全一致, 进一步说明了所制备的 PERC 电池的光衰及复原是由 B-O 缺陷的光衰及复原反应主导的。与复原后电池的 EQE 相比, 第2次光衰后电池的 EQE 保持不变或轻微下降, 说明电注入复原后的 PERC 电池在第2次光衰的条件下具有良好的稳定性, 该结果也与我们前期的研究结果^[13]相一致。特别地, 我们发现电池的光衰及复原处理只影响 PERC 电池在中长波段的光谱响应, 而对中短波段的光谱响应无影响。该结果一方面说明了在我们的实验条件下不会发生与表面相关的降级, 另一方面说明了 B-O 缺陷是一种体缺陷。具体地说, 只有波长较长(中长波段)的光才能穿透到电池较深的部位, 只有在体区较深部位产生的光生载流子的传输才会受到 B-O 缺陷复合活性变化的影响。作为对比, 波长较短(中短波段)的光在晶体硅电池的表层就可被完全吸收, 所激发的光生载流子因距离 PN 结很近, 其传输不会受到体区缺陷复合活性

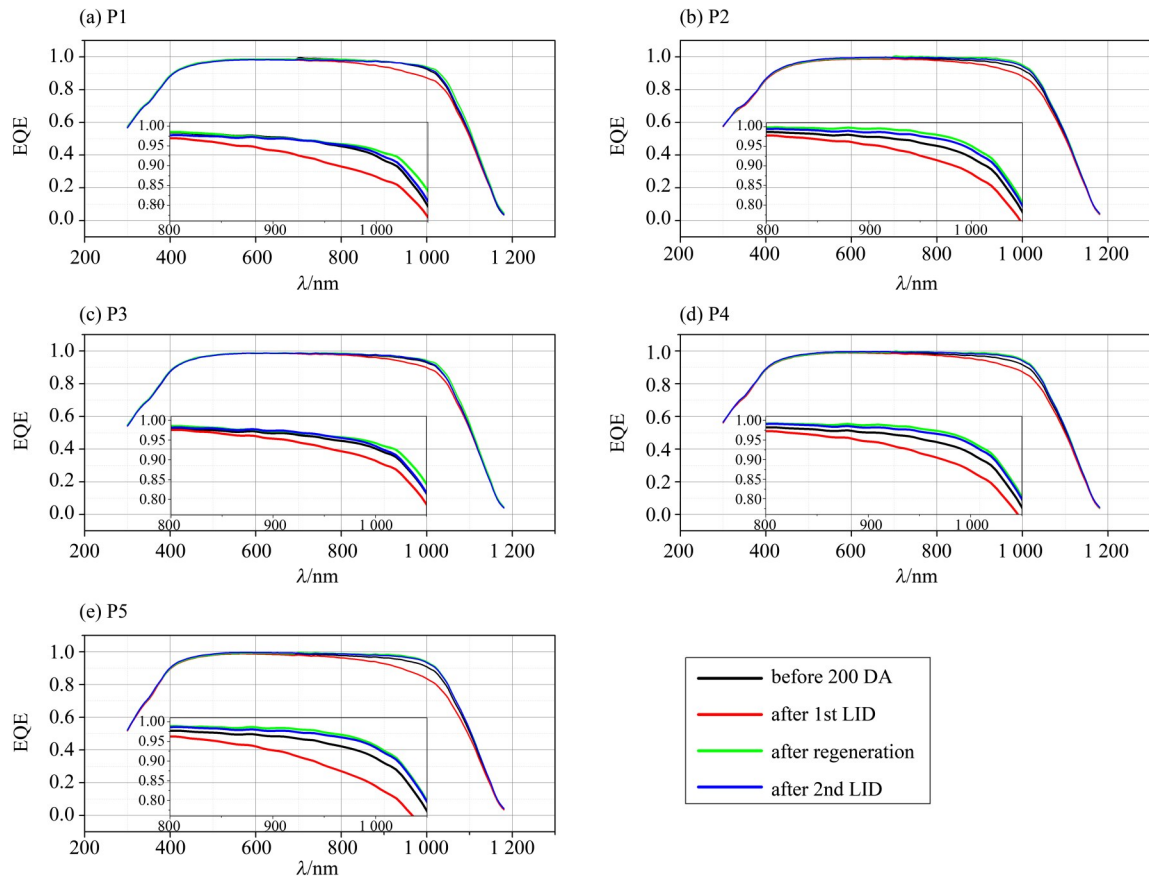


图5 5组PERC电池在4个时间节点的EQE曲线

Fig. 5 EQE curves of the five groups of PERC solar cells at four time nodes

变化的影响。P5最大的EQE衰减幅度可归因于其所用硅片最大的硼含量和过渡金属杂质含量，P1次最大的EQE衰减幅度可归因于其所用硅片最大的氧含量及与氧沉淀有关的晶体缺陷，而P3最小的EQE衰减幅度可能与其适中的硼、氧含量有关。

3 结论

从1根商业化太阳能级掺硼Cz-Si棒上从头到尾间隔一定距离切割出5组硅片，采用工业化标准过程将它们制成PERC电池，然后对所制备的5组PERC电池依次进行暗退火(200 °C, 30 min)，第1次光衰(45 °C, 1 sun, 12 h)，电注入复原(18 A, 175 °C, 30 min)和第2次光衰(45 °C, 1 sun, 12 h)处理，并使用*I-V*特性测试仪、suns- V_{oc} 和QE测量装置跟踪测量了电池特性参数(或性能)随处理时间或步骤的变化。结果表明，PERC电池第1次光衰时 η 、 I_{sc} 、 V_{oc} 和FF的相对衰减率分别为7.03%~9.69%、1.48%~3.13%、1.76%~3.7%和3.04%~4.52%。第2次光衰时，相应的衰减率分别降为0.43%~0.81%、0.15%~

0.45%、-0.03%~0.14%和0.08%~0.54%。其中第1次光衰时的降级由BO-LID和Fe-B对的分解共同造成，而第2次光衰时的降级由Fe-B对的分解单独造成。暗退火、光衰及复原处理时电池性能的变化由电池中B-O缺陷状态的改变起主导作用，而Fe-B对的分解和配对起次要作用。18 A, 175 °C, 30 min的电注入复原处理条件能够完全钝化PERC电池内部的B-O缺陷，且钝化后的B-O缺陷在第2次光衰条件(45 °C, 1 sun, 12 h)下是稳定的。第1次光衰时，P5因具有最高的硼和过渡金属含量而具有最低的 η 、 I_{sc} 和 V_{oc} 值以及最大的 I_{sc} 和 V_{oc} 衰减幅度。P1因具有最低的硼和过渡金属杂质含量而具有最高的 I_{sc} 和最低的FF，因其氧含量最高而具有最大的 η 衰减幅度。中部硅片制备的PERC电池(P2和P3)因具有适中的硼、氧含量以及较低的过渡金属杂质含量，不但具有较高的 η 和 V_{oc} ，还具有较低的光衰幅度。EQE测量结果表明光衰和复原处理只影响PERC电池在中长波段的光谱响应，证实了B-O缺陷是一种体缺陷。

参考文献:

- [1] 中国光伏行业协会, 赛迪智库集成电路研究所. 中国光伏产业发展路线图(2021年版)[R/OL].(2022-02-23) [2022-06-10]. http://www.chinapv.org.cn/road_map/1016.html.
- [2] Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau. International technology roadmap for photovoltaic (ITRPV): 2021 results[R/OL].(2022-04-14) [2022-06-10]. <https://www.vdma.org/international-technology-roadmap-photovoltaic>.
- [3] HALLAM B, HERGUTH A, HAMER P, et al. Eliminating light-induced degradation in commercial p-type Czochralski silicon solar cells [J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(1): 10.
- [4] YAKIMOV E B. Metal impurities and gettering in crystalline silicon [M] // YANG D, ed. *Handbook of photovoltaic silicon*. Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 2019: 495-540.
- [5] WEBER E R. Transition metals in silicon [J]. *Applied Physics A*, 1983, 30(1): 1-22.
- [6] HERGUTH A, HORBELT R, WILKING S, et al. Comparison of BO regeneration dynamics in PERC and Al-BSF solar cells [J]. *Energy Procedia*, 2015, 77: 75-82.
- [7] FERTIG F, KRAUß K, REIN S. Light-induced degradation of PECVD aluminium oxide passivated silicon solar cells [J]. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2015, 9(1): 41-46.
- [8] CHO E, ROHATGI A, OK Y-W. Comparison of light-induced degradation and regeneration in P-type mono-crystalline full aluminum back surface field and passivated emitter rear cells [J]. *Current Applied Physics*, 2018, 18(12): 1600-1604.
- [9] HERGUTH A, DERRICKS C, SPERBER D. A detailed study on light-induced degradation of Cz-Si PERC-type solar cells: Evidence of rear surface-related degradation [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2018, 8(5): 1190-1201.
- [10] FERTIG F, LANTZSCH R, FRÜHAUF F, et al. Excessive light-induced degradation in boron-doped Cz silicon PERC triggered by dark annealing [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 109968.
- [11] HELMICH L, WALTER D C, SCHMIDT J. Direct examination of the deactivation of the boron-oxygen center in Cz-Si solar cells under regeneration conditions via electroluminescence [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, 9(6): 1472-1476.
- [12] YE J, AI B, JIN J, et al. Study on the electrical injection regeneration of industrialized B-doped Czochralski silicon PERC solar cells [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2019: 5357370.
- [13] 梁润雄, 艾斌, 金井升, 等. 利用正交实验法探究掺硼 p 型单晶硅 PERC 电池的电致复原最优条件[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2019, 58(6): 81-89.
- [14] SEOK M-G, KIM J, LEE Y, et al. Treatment of light-induced degradation for solar cells in a p-PERC solar module via induction heating [J]. *Energies*, 2021, 14(19): 6352.
- [15] YUAN S, DING S, AI B, et al. In situ LID and regeneration of PERC solar cells from different positions of a B-doped Cz-Si ingot [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2022: 6643133.
- [16] WAGNER M, WOLNY F, HENTSCHE M, et al. Correlation of the LeTID amplitude to the aluminium bulk concentration and oxygen precipitation in PERC solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 187: 176-188.
- [17] SHABANI M B, YAMASHITA T, MORITA E. Metallic impurities in mono and multi-crystalline silicon and their gettering by phosphorus diffusion [J]. *ECS Transactions*, 2008, 16(6): 179.
- [18] MIYAMURA Y, HARADA H, NAKANO S, et al. Relationship between carbon concentration and carrier lifetime in Cz-Si crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 486: 56-59.
- [19] SCHMIDT J. Effect of dissociation of iron-boron pairs in crystalline silicon on solar cell properties [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2005, 13(4): 325-331.
- [20] SCHMIDT J, BOTHE K, MACDONALD D, et al. Electronically stimulated degradation of silicon solar cells [J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(1): 5-12.
- [21] NIEWELT T, SCHÖN J, WARTA W, et al. Degradation of crystalline silicon due to boron-oxygen defects [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017, 7(1): 383-398.
- [22] LINDROOS J, SAVIN H. Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 147: 115-126.