

# 类单晶硅太阳能电池制绒工艺及光致衰减现象研究\*

刘祝鸿, 陈 鸣

(中山大学太阳能系统研究所//广东省光伏技术重点实验室, 广东广州 510006)

**摘 要:** 类单晶硅作为一种较新的太阳能电池用硅材料, 进一步了解类单晶硅太阳能电池的工艺及性能显得非常必要, 文中通过酸碱两步制绒法对类单晶硅的制绒工艺进行了探讨, 然后对常规工艺制备的类单晶硅太阳能电池进行了光致衰减实验, 经过与单晶硅及多晶硅太阳能电池的对比发现, 类单晶硅太阳能电池表现出了相对优越的稳定性。实验表明类单晶硅太阳能电池具有一定的优势, 其发展前景广阔。

**关键词:** 类单晶硅; 酸碱制绒; 光致衰减

**中图分类号:** TK514 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2014)01-0067-06

## Texturing Technology and Light Induced Degradation Research of Mono-like Crystalline Silicon Solar Cells

LIU Zhuhong, CHEN Ming

(Institute for Solar Energy System//Guangdong Provincial Key Laboratory of Photovoltaics Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** As a new solar cell material, further understanding the technology and performance of mono-like crystalline silicon solar cells is necessary. Acidic-alkaline texturing of the wafers is discussed, and then the light induced degradation of the solar cells based on conventional process is tested. The mono-like crystalline silicon solar cells show a relatively superior stability with the contrast of monocrystalline and multicrystalline silicon solar cells. Experiments show that mono-like crystalline silicon solar cells have certain advantages and broad prospect.

**Key words:** mono-like crystalline silicon; acidic-alkaline texturing; light induced degradation

光伏技术产业化、商业化以来, 对太阳能电池的研究不断深入<sup>[1-2]</sup>, 而提高太阳能电池效率与降低生产成本一直是光伏产业的发展方向。早在2006年, 当时的BP Solar公司就宣布在铸锭生长方面取得了一项突破性进展, 该进展通过传统的多晶硅手段取得了显著的太阳能电池性能, 这项技术被命名为Mono<sup>2TM</sup>, 并在2007年对类单晶硅太阳能电池的性能进行了测试<sup>[3]</sup>。简单来说, 类单晶即是通过改造多晶硅铸锭炉来获得类似于单晶结构的晶体硅。对于一个类单晶硅铸锭来说, 其效率分布呈现正态分布, 超过80%的太阳能电池片效率分布在17.2% ~

17.8%之间, 剩下的不到20%分布在其他效率区间, 值得注意的是超过18%效率的片子非常少<sup>[4]</sup>。在进行类单晶硅铸锭的生产过程中, 会带来很多新的技术问题, 如晶种的制备及回收、融化的精确控制、边角多晶化控制, 还有降低位错密度, 对杂质分布的控制及提高铸锭良率等相关技术也需迫切解决<sup>[5-6]</sup>。

由于技术的限制, 类单晶硅片某些区域呈现出许多小晶界, 类似于多晶硅片表面结构, 而其他区域则自成一个晶粒, 类似于单晶硅片的表面结构, 其晶向为(100)<sup>[7]</sup>。对于这种有别于单晶硅

\* 收稿日期: 2013-06-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61176055)

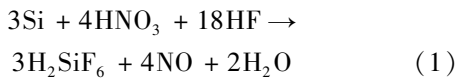
作者简介: 刘祝鸿(1987年生), 男; 研究方向: 太阳能电池工艺; 通讯作者: 陈鸣; E-mail: chenming108@126.com

片与多晶硅片的表面结构, 其表面织构化不能完全只是使用适合单晶硅片的碱制绒或者适合多晶硅片的酸制绒, 为了最大化地利用好类单晶硅片的表面结构, 结合酸碱制绒的方法显得非常必要。同时, 对类单晶硅太阳能电池的光致衰减现象进行研究能够为类单晶硅的应用提供必要的实验支持。

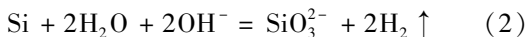
## 1 酸碱制绒工艺

### 1.1 实验原理

酸制绒主要使用的是 HF-HNO<sub>3</sub> 体系, 属于各向同性腐蚀, HNO<sub>3</sub> 作为氧化剂首先将硅片表面氧化, 形成的氧化物阻止了氧化的继续进行, 同时 HF 将氧化物溶解, 形成可溶性的 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 促进氧化进一步进行, 其总的反应式为<sup>[8]</sup>:



碱腐蚀最典型的的就是 NaOH 溶液, 其对硅片的腐蚀作用主要是溶解和析氢两个过程, 属于各向异性腐蚀, 即对于不同的晶面腐蚀速率不同, 其总的反应式为<sup>[9]</sup>:



根据类单晶硅片的表面结构, 利用酸碱溶液对不同晶向的硅片腐蚀特点, 通过调节各参数, 可以对类单晶硅片的制绒进行优化。

### 1.2 实验设计

首先掌握 HF-HNO<sub>3</sub> 溶液不同酸比例、腐蚀时间对硅片的腐蚀规律, 结合反射率测试, 选择一组反射率较低、时间较短的方案作为优选。由于碱制绒工艺非常成熟, 本小节只考察腐蚀时间对硅片的作用, 采用的  $w(\text{NaOH})$  为 20%, 反应温度为 80 °C。最后, 通过优选的酸制绒工艺与碱制绒工艺, 对类单晶硅酸碱两步法制绒结果进行了探讨。

### 1.3 实验结果

HF-HNO<sub>3</sub> 溶液对类单晶硅片的腐蚀速率如图 1, 由图可见, 在某一酸比例下, 随着时间的推移, 反应速率变得越来越大, 这是由于此反应为放热反应, HF-HNO<sub>3</sub> 与硅片发生作用时放出大量的热, 促使了反应的进一步进行。在酸比例为 1:1 时, 反应速率低于 0.1 μm/min, 反应速率最慢, 随着酸比例的扩大, 反应速率也越来越大, 酸比例为 2:1 时, 反应速率由 0.1 μm/min 缓慢上升为 0.2 μm/min, 酸比例为 3:1 时, 反应速率由 0.2 μm/min 上升为 0.8 μm/min, 酸比例为 1:2 时变化趋势跟酸比例为 3:1 时的情况类似, 当酸比例为 1:3 时, 反

应速率急剧上升到了 1.9 μm/min, 但随着时间的推移, 反应速率有所降低。总体上来说, 高硝酸比例的速率要比高氢氟酸的速率大。

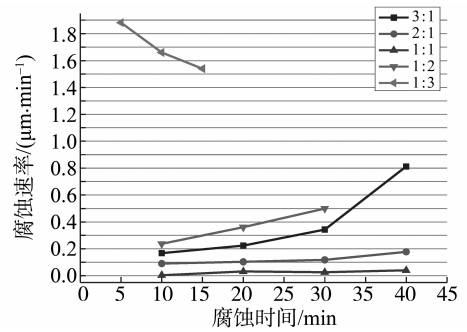


图 1 不同酸比例下各时间点内的平均腐蚀速率  
Fig. 1 Average etching rate curves of the sample with different acid proportions

如图 2, 无论哪种酸比例, 随着腐蚀时间的增加, 反射率都是逐渐降低的, 而对于同一酸比例同一腐蚀时间下的类单晶硅片, (100) 晶向反射率普遍高于其他晶向反射率, 这是由于 (100) 晶向的缺陷较少, 而其他晶向的缺陷较多, HF-HNO<sub>3</sub> 在这些缺陷中开始腐蚀, 随着时间的推移, 腐蚀坑逐渐扩大, 最后形成凹凸不平的表面, 达到减反射的效果。由图可见, 当酸比例为 2:1 时其他晶向的反射率较低, 可以作为优选方案, 腐蚀时间选为 10 min。

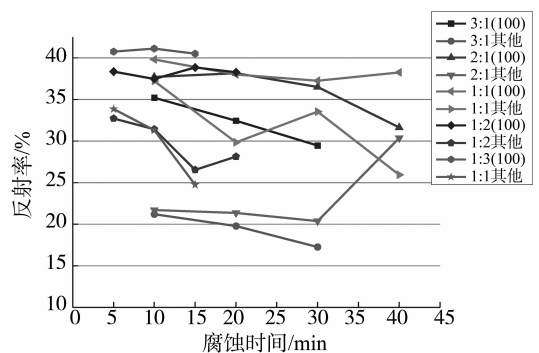


图 2 不同酸比例下的反射率  
Fig. 2 Reflectance of the sample with different acid proportion

类单晶硅片在酸比例为 2:1 腐蚀 10 min 后, 再经过碱腐蚀后的反射率变化如图 3, 由图发现, 在经过酸腐蚀之后, (100) 晶向的反射率非常高, 当进行碱腐蚀之后, 其反射率迅速降低到 20% 左右的水平, 随着各向异性腐蚀的进行, 反射率逐渐降低, 而其他晶向的反射率则由酸腐蚀的 20% 左

右，随着碱腐蚀的进行而升高。两者的变化趋势呈现出“X”型的规律，如图 3 的虚线区域所示，为了探讨该规律，可以观察表面形貌得到进一步分析。

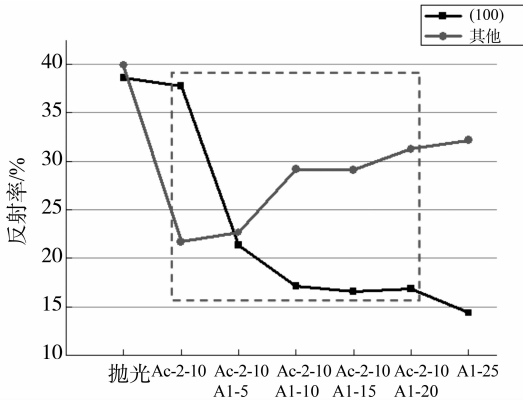


图 3 类单晶硅片 (100) 晶向及其他晶向的反射率变化曲线

Fig. 3 Reflectance curves of (100) and other orientation of mono-like crystalline silicon wafers

图 4 和图 5 分别为经过酸腐蚀和酸碱腐蚀后的硅片表面 SEM 形貌，由图可以发现，经酸腐蚀后，(100) 晶向没有出现像其他晶向那样的沟壑，相对比较平滑，反射率自然较高。而经过酸碱腐蚀后，(100) 晶向生成了金字塔结构，但是由于碱腐蚀时间不够，金字塔的大小不一，分布不均匀，制绒效果较单纯的碱制绒差，反射率也较高。其他晶向上，在酸腐蚀阶段的沟壑则被碱腐蚀掉了，表面变得平滑，反射率则上升。从这些表面形貌分析，反射率的变化规律符合表面结构的变化情况。

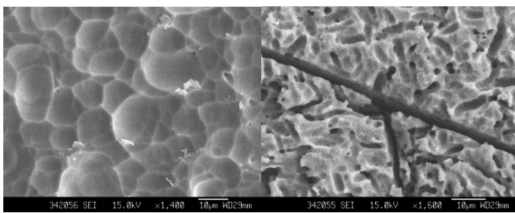


图 4 (100) 晶向 (左) 及其他晶向 (右) 硅片经酸腐蚀的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of (100) and other orientation after acidic texturing

## 2 光致衰减实验

### 2.1 实验原理

光致衰减现象即是太阳能电池或太阳能电池组件在

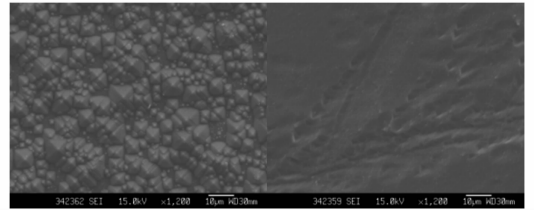
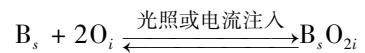


图 5 酸碱两步法腐蚀后的 (100) 晶向 (左) 及其他晶向 (右) SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of (100) and other orientation after acidic-alkaline texturing

受到光照或电流注入之后，其性能出现衰减的现象。最早关于晶体硅太阳能电池的光致衰减现象的描述是在 1973 年美国举办的第十届 IEEE 光伏专家研讨会上，H. Fischer 和 W. Pschunder<sup>[10]</sup>对晶体硅太阳能电池光和热诱导引起的变化进行的阐述，但是人们还无法了解引起该现象的原因。随后，人们对光致衰减现象进行了大量的研究，直到 1997 年第二十六届 IEEE 光伏专家研讨会 J. Schmidt, A. G. Aberle 和 R. Hezel 等<sup>[11-12]</sup>才揭开光致衰减的真正起因。

科学研究表明，光致衰减现象主要与硅片中的硼、氧杂质浓度有关，当光照或者有电流注入时，硼和氧就会结合成硼氧对，硼氧对的出现会降低少子寿命，从而影响太阳能电池的效率，经过退火处理后，少子寿命也会相应恢复到一定的水平，这个过程普遍认为可以表示成如下方程<sup>[13]</sup>：



(少子寿命高)                      退火处理                      (少子寿命低)

### 2.2 实验设计

本小节主要进行硅片和电池片的光致衰减实验。进行硅片的实验前需对硅片进行钝化处理，减少表面复合的影响，钝化分别采用干氧化生产 SiO<sub>2</sub> 薄膜和 PECVD 法沉积氮化硅进行钝化。硅片光致衰减的表征参数为少子寿命，而电池片的参数为 IV 曲线及扩散长度，进行一定时间的光照强度为 1 000 W/m<sup>2</sup> 的光照后进行一次测试，将各时间点的数据绘成曲线进行考察。

### 2.3 实验结果

2.3.1 二氧化硅钝化硅片光致衰减实验 如图 6，单晶硅、类单晶硅及多晶硅的少子寿命都呈现出非线性衰减特性，单晶硅与类单晶硅的少子寿命数值一直保持得比较一致，说明两者的质量比较接近，而多晶硅的少子寿命基本保持在前两者的一半水平。虽然在数值上这三者存在着差异，但是由比例

图分析可见, 三者的衰减趋势非常一致, 变化规律基本一样。各类硅片的少子寿命在刚开始的 15 min 内衰减得比较快, 然后曲线逐渐趋于平缓, 4 h 的衰减后, 少子寿命降到了原来的一半水平。

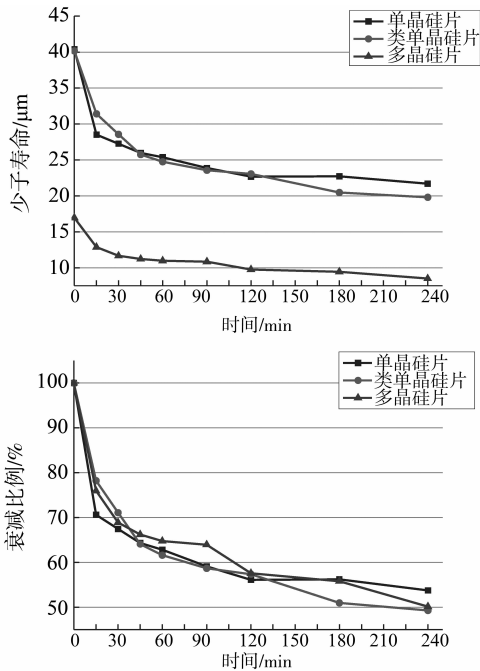


图 6 干氧化硅片少子寿命变化图及其变化比例

Fig. 6 Minority carrier life time and change rate curves of dry oxygen oxidation silicon wafers

2.3.2 氮化硅钝化硅片光致衰减实验 由图 7 可见, 各硅片的少子寿命衰减情况与干氧化法钝化的衰减变化趋势基本一样, 都是呈非线性下降的趋势, 在前 1 h 内下降的速度较快, 后 3 h 的下降速度逐渐降低, 衰减速度放缓。但这组硅片的衰减情况与干氧化法钝化的衰减情况有所区别, 单晶硅片与类单晶硅片的少子寿命一开始都处于高位, 衰减过程中, 单晶硅片变化得更快, 衰减得比类单晶硅快, 而多晶硅片的少子寿命即使一直都处于较低水平, 但是它衰减得依然比单晶硅和类单晶都快。类单晶硅片在稳定性能上表现出了比较好的状态, 说明类单晶硅在质量上可以达到非常好的水平。

2.3.3 电池片光致衰减实验 图 8 为各太阳能电池经光照后效率的变化情况, 由图可见, 单晶硅和多晶硅太阳能电池效率的衰减先快后慢, 而类单晶硅太阳能电池的衰减则相对接近线性关系, 从比例图来看, 类单晶硅的衰减最小, 其次是多晶硅, 单晶硅的衰减较大, 3 h 后, 单晶硅和类单晶硅未见缓和的迹象, 而多晶硅则趋向于平缓的状态。

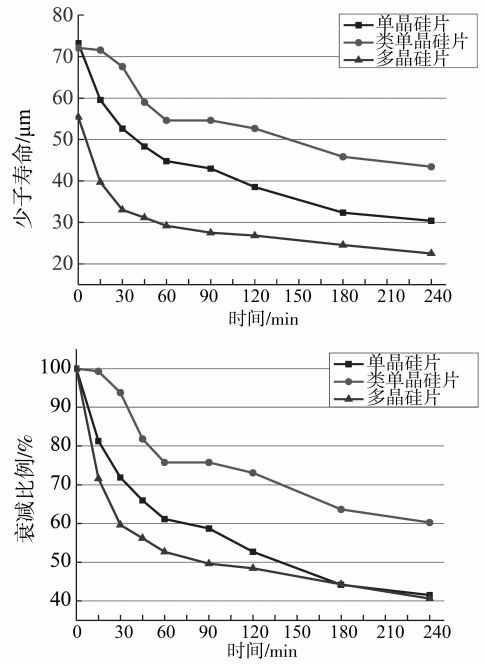


图 7 氮化硅钝化硅片少子寿命变化图及变化比例

Fig. 7 Minority carrier life time and change rate curves of silicon nitride passivation silicon wafers

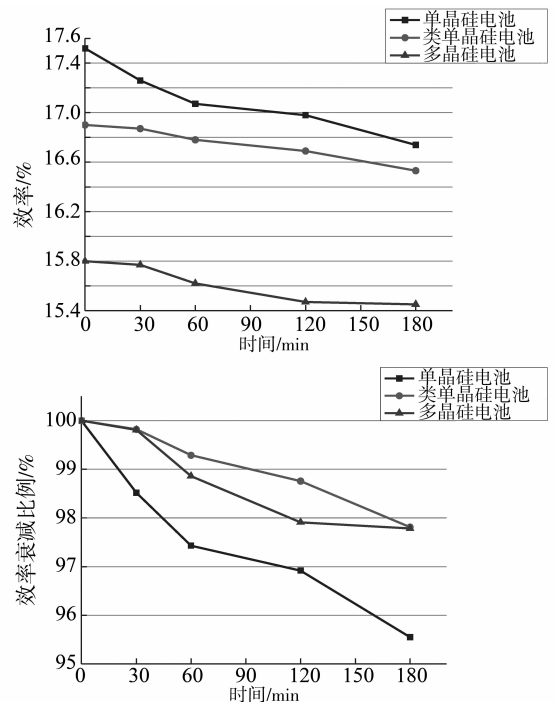


图 8 各太阳能电池的效率变化图及其变化比例

Fig. 8 The solar cells efficiency variation and change rate curves

从开路电压来看, 如表 1, 同样出现了衰减现象, 但是在 3 h 内, 衰减的幅度都非常小, 相对初始值衰减基本不超过 1%, 可以简单地认为, 光照对晶体硅太阳能电池开路电压基本没有产生影响。

表 1 各太阳能电池开路电压及其变化比例

Table 1 The solar cells open circuit voltage and change rate curves

时间/min	开路电压/V			变化比例/%		
	单晶硅	类单晶硅	多晶硅	单晶硅	类单晶硅	多晶硅
0	630.05	628.82	624.79	100	100	100
30	628.58	627.45	623.96	99.76	99.78	99.86
60	626.69	626.2	623.02	99.46	99.58	99.71
120	622.55	626.73	622.82	98.81	99.66	99.68
180	622.61	626.28	622.77	98.81	99.59	99.67

对于短路电流而言，如表 2，类单晶硅太阳能电池的短路电流一直是最高的，而它的衰减比例也一

直是最小的。在这方面，单晶硅出现较差的结果，其变化逐渐扩大，多晶硅的衰减则介于前两者之间。

表 2 各太阳能电池短路电流及其变化比例

Table 2 The solar cells short circuit current and change rate curves

时间/min	短路电流/A			变化比例/%		
	单晶硅	类单晶硅	多晶硅	单晶硅	类单晶硅	多晶硅
0	8.58	8.638	8.193	100	100	100
30	8.517	8.607	8.148	99.266	99.641	99.451
60	8.513	8.631	8.157	99.219	99.919	99.561
120	8.394	8.536	8.072	97.832	98.819	98.523
180	8.403	8.548	8.089	97.937	98.958	98.731

如表 3 所示，光照对太阳能电池填充因子影响非常小，衰减幅度基本都在 1% 以内。类单晶硅衰减得最小，其次是多晶硅，单晶硅的幅度相对来说较前两者大。

硅和类单晶硅。从变化趋势来分析，单晶硅太阳能电池的扩散长度衰减的幅度最大，衰减的最快，变化规律也是先快后慢趋于平缓，类单晶硅的衰减幅度最小，衰减比例约 7%，多晶硅则出现了较大幅度的衰减。

如表 4，单晶硅的扩散长度最大，依次是多晶

表 3 各太阳能电池填充因子及其变化比例

Table 3 The solar cells fill factor and change rate curves

时间/min	填充因子/%			变化比例/%		
	单晶硅	类单晶硅	多晶硅	单晶硅	类单晶硅	多晶硅
0	78.87	75.71	75.11	100	100	100
30	78.45	76.02	75.48	99.47	100.40	100.49
60	77.86	75.55	74.79	98.72	99.78	99.57
120	79.07	75.92	74.88	100.25	100.27	99.69
180	77.86	75.14	74.63	98.72	99.24	99.36

表 4 各太阳能电池扩散长度及其变化比例

Table 4 The solar cells diffusion length and change rate curves

时间/min	扩散长度/ $\mu\text{m}$			变化比例/%		
	单晶硅	类单晶硅	多晶硅	单晶硅	类单晶硅	多晶硅
0	679.51	504.52	555.24	100	100	100
30	600.49	497.19	531.58	88.37	98.54	95.73
60	573.07	495.23	531.34	84.33	98.15	95.69
120	560.43	487.66	499.97	82.47	96.65	90.04
180	557.02	470.13	449.17	81.97	93.18	80.89

### 3 结 论

经过酸碱两步法进行制绒的类单晶硅片,其反射率在(100)及非(100)晶向区域呈现出“X”状的变化规律,即(100)晶向的区域在酸腐蚀阶段的反射率较高,当进行碱腐蚀后反射率逐渐降低,而非(100)晶向区域的反射率则在酸碱腐蚀中由低逐渐变为高。通过表面形貌分析,反射率的变化规律符合表面结构的变化情况。因此需要根据类单晶硅的片源质量来选择相应的制绒工艺,如果类单晶硅(100)晶向区域所占比例较高,利用酸碱两步法制绒则具有比较好的优势,若比例达到90%以上或10%以下则碱制绒或酸制绒便可。

通过光致衰减实验发现,无论是干氧化法钝化还是氮化硅钝化后的类单晶硅片,在光照后的衰减情况与单晶硅和多晶硅相比没有表现出劣势,甚至还优于后两者。而类单晶硅太阳能电池在光照后的开路电压、短路电流、扩散长度等参数只是出现了较小的光致衰减情况,经过实验的对比显示,类单晶硅太阳能电池在性能稳定性方面表现得比较好,完全适合商业应用。

#### 参考文献:

[1] 段春艳. 等离子体太阳能电池的研究进展[J]. 中山大学学报:自然科学版,2011,50(3):35-47.

[2] 陈鸣. 分析太阳能电池及阵列中二极管的作用[J]. 中山大学学报:自然科学版,2011,50(4):37-41.

[3] STODDARD N, WU B, WITTING I, et al. Casting single crystal silicon: Novel defect profiles from BP solar's mono<sup>2TM</sup> wafers [J]. Solid State Phenomena, 2008, 131 -

133(6):1-8.

- [4] CHUNDURI S K. Exploring quasi-single crystalline silicon[J]. PHOTON International, 2011, 2011(6):260-264.
- [5] 杨德仁,余学功. 一种单晶向、柱状大晶粒的铸造多晶硅的制备方法:中国,101654805 A[P]. 2010-02-24.
- [6] 张辉,郑丽丽. 下一代硅片技术和发展趋势[C]//2011年第七届中国太阳级硅及光伏发电研讨会会议论文集,北京,2011:235-256.
- [7] 赖建均,段春艳,艾斌. 355 nm YAG 皮秒脉冲激光晶化非晶硅薄膜的研究[J]. 中山大学学报:自然科学版,2012,51(3):13-17.
- [8] 安静. 硅片在 HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 体系中酸腐蚀的研究[D]. 上海市:上海交通大学,2008.
- [9] 梁学勤. 晶体硅太阳能电池新工艺实验研究和理论分析[D]. 广州:中山大学,2010.
- [10] FISCHER H, PSCHUNDER W. Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells[C]//Proceedings of the 10<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Palo Alto, California, USA, 1973:404-411.
- [11] SCHMIDT J, ABERLE A G, HEZEL R. Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon[C]//Proceedings of the 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, 1997:13-18.
- [12] 杨德仁. 硅晶体的光致衰减效应研究[C]//第六届太阳硅材料及光伏发电研讨会会议论文集,上海,2010:121-150.
- [13] 陈如龙,吴而义,苏世杰,等. MCZ 单晶硅太阳能电池的光致衰减问题的研究[C]//第十届中国太阳能光伏会议论文集,杭州,2008:107-109.