

n型太阳能电池硼扩散制备正面发射极工艺研究

余双龙¹, 魏青竹², 李玉芳¹, 沈鸿烈¹, 倪志春², 张三洋²

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 211106;

2. 苏州腾晖光伏技术有限公司研发部, 常熟 215542)

摘 要: 对于n-PERT电池, 硼扩散是形成p-n结的关键工艺并且直接影响电池性能。为优化正面硼扩散掺杂层的性能, 研究液态源(BBr₃)扩散过程中推进温度和推进时间对硼表面掺杂浓度和结深的影响, 并且结合PC1D的模拟结果, 分析不同的正面硼发射极对n-PERT太阳能电池性能的影响。研究表明, 推进温度在950~970℃范围变化时, 随着推进温度的升高, 结深由0.4 μm增加到0.63 μm, 硼表面掺杂浓度由 $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; 推进时间由25 min增加到40 min过程中, 结深由0.47 μm增加到0.64 μm, 硼表面掺杂浓度有较小的下降; 当发射极表面浓度较低, 结深较深时, 有利于提升电池性能; 该实验在模拟计算和工艺优化的基础上制备出效率为20.03%的n-PERT电池。

关键词: n-PERT太阳能电池; 推进温度; 推进时间; 硼扩散; 电池效率

中图分类号: TB34

文献标志码: A

0 引 言

近几年, 光伏市场对太阳能电池效率的要求越来越高, 为使产品更具有竞争力, n型高效晶硅电池受到越来越多的关注, 相对于传统p型晶硅电池, n型高效晶硅电池具有以下优势: 1) 少子寿命高^[1]; 2) 几乎无光致衰减效应^[2]; 3) n型硅片对金属杂质的容忍度高^[3]。另外, 全背电极接触晶硅太阳能电池(IBC)^[4]、异质结太阳能电池(HIT)^[5]等新型结构电池以及离子注入^[6]、激光技术^[7]等新技术的引入, 使得n型电池的效率优势更加明显^[8], 但是由于工艺的复杂性导致制备成本偏高, 目前并未实现大规模量产。而n型单晶硅钝化反射极完全扩散电池(n-PERT)结构与普通p型晶硅电池结构基本相同, 具有工艺简单易行, 生产成本相对较低、转换效率高优点, 是现阶段比较适合量产的新型电池结构^[9]。

扩散掺杂^[10]是整个n型太阳能电池制备过程中的关键工艺, 但是目前对于硼扩散的相关模拟分析和实验研究均不够系统, 本文采用液态源(BBr₃)作为硼扩散源在n型硅片上扩散制备正面发射极, 研究不同条件(推进温度、推进时间)对发射极硼的表面掺杂浓度和结深的影响, 并且结合PC1D的模拟结果, 分析不同的正面硼发射极对n型太阳能电池的性能的影响, 为优化硼扩散工

艺, 形成高质量的发射极, 提供重要的实验依据。最终通过优化的工艺制备出效率为20.03%的n-PERT电池。

1 实 验

1.1 实验样品的制备

少子寿命测试样品的制备: 本文采用尺寸为156 mm×156 mm, 厚度为180 μm, 电阻率为 $4 \Omega \cdot \text{cm}$, <100>晶向的太阳能级掺磷的n型硅片。实验前首先采用半导体清洗工艺对硅片进行严格的清洗, 将清洗后的硅片放入浓度为25%的NaOH溶液中, 在80℃温度下抛光10 min, 随后将抛光后硅片放入浓度为2%的NaOH溶液中, 在80℃制绒15 min。甩干后将硅片放入Tempress管式扩散炉中进行双面硼扩散, 分别在不同推进温度、推进时间的条件下进行扩散(其中每组实验使用5片n型硅片)。将扩散后的样品用10%的HF溶液进行清洗, 去除表面的硼硅玻璃(BSG)后采用热氧化及等离子增强化学气相沉积(PECVD)双面分别沉积10 nm SiO₂和75 nm SiN_x, 最后在丝网印刷烧结炉中进行退火处理形成少子寿命样品。

n型太阳能电池制备: 硅片经过化学清洗和腐蚀去表

收稿日期: 2017-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(61176062); 江苏省前瞻性联合研究项目(BY2013003-08); 江苏省科技成果转化专项资金(BA2015121)

通信作者: 李玉芳(1974—), 女, 博士、副教授, 主要从事光电薄膜材料与器件方面的研究。lyf_msc@nuaa.edu.cn

面沾污及机械损伤,清洗后进行双面制绒减反射,随后硅片以背靠背的形式放入 Tempress 管式扩散炉中进行硼扩散,通过调节不同的推进温度、推进时间制备不同表面掺杂浓度和结深的硼发射极,然后用质量分数为10%的 HF 去除 BSG,再进行背面磷离子注入后退火,随后采用热氧化及等离子增强化学气相沉积(PECVD)双面分别沉积 10 nm 的 SiO_2 和 75 nm 的 SiN_x ,最后在硅片的两面分别印刷金属电极,经过烧结得到 n-PERT 太阳能电池。电池结构图如图 1 所示,实验全过程主要基于现有太阳能电池生产线设备实现。

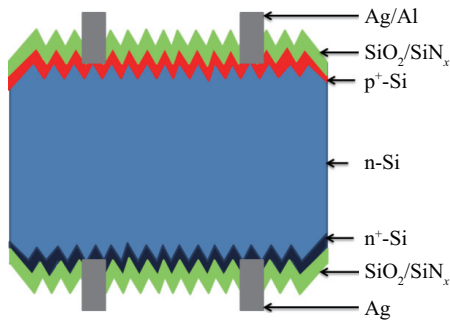


图1 n-PERT电池结构图

Fig. 1 Schematic cross-section of n-PERT solar cell

1.2 测试分析

采用 WCT-120 少子寿命测试仪测试硼发射极饱和电流密度 (J_{0c}) 和潜在开压 (implied- V_{oc}); 通过电化学电容-电压法 (ECV) 测试硼掺杂曲线; PC1D 模拟分析; 使用 Halm 测试仪表征电池的电学性能; 通过 QEX10 量子效率测试仪表征电池的内量子效率 (IQE)。

2 结果与讨论

2.1 模拟分析

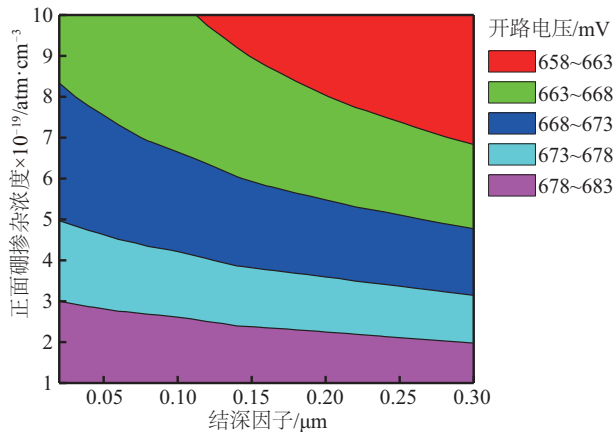
用于模拟 n-PERT 电池基本输入参数如表 1 所示, 输入变量为正面发射极掺杂浓度和结深因子 (用于改变结深), 输出变量为 V_{oc} 和 J_{sc} , 为减少其他输入参数对模拟结果的影响, 因此用于模拟的输入参数基本参数要优于实际值, 如硅片体少子寿命、正面和背面复合速率以及总的串联电阻。图 2 为硼峰值浓度以及结深因子对开路电压 (V_{oc}) 和短路电流密度 (J_{sc}) 影响的模拟结果。表面掺杂浓度在 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ MPa/cm}^3$ 范围内变化, 结深由深度因子控制变化, 当深度因子在 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 内增大时, p-n 结深度变化为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。由图 2 可知随着硼表面浓度的降低, 输出的开路电压 (V_{oc}) 和短路电流

密度 (J_{sc}) 均有增大。另外当表面浓度较低时, 发射极深度的变化对电池的性能的影响较小。根据模拟结果可提供发射极优化的方向, 通过改变扩散条件以降低扩散后发射极表面浓度提高发射极质量进而提升电池性能。

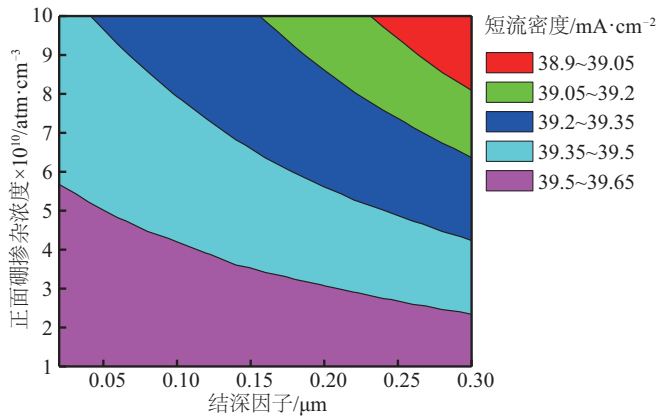
表1 n-PERT 电池 PC1D 模拟输入参数

Table 1 Input parameters of n-type cells for PC1D modeling

输入参数	数值
电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	4
器件面积/ cm^2	100
厚度/ μm	180
体少子寿命/ μs	1000
背面掺杂浓度/ cm^{-3}	10^{20}
正面和背面复合速率/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	100
总的串联电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.45



a. 开路电压



b. 短路电流密度

Fig. 2 PC1D 模拟硼掺杂浓度和结深因子的影响

Fig. 2 PC1D simulated results of boron concentration and depth factor

2.2 不同扩散条件对掺杂曲线的影响

结合模拟结果,为了降低发射极表面浓度优化发射极质量,本文通过实验研究不同的扩散条件对掺杂曲线的影响,选择较优的扩散条件。

图 3 是不同推进温度下正面发射极的掺杂曲线,由于 B_2O_3 与 Si 反应的温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,因此推进温度分别为 930 、 950 和 $970\text{ }^{\circ}\text{C}$,推进时间设为 30 min 。由图 3 可知当推进温度为 $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,扩散后发射极结深较浅,并且浓度梯度变化较大,主要是因为温度较低时,由于硼扩散系数低,导致掺杂性能变差。推进温度为 950 和 $970\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着温度的升高,掺杂分布较为均匀,表面浓度和结深均增大,因此当推进温度为 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 效果较优。

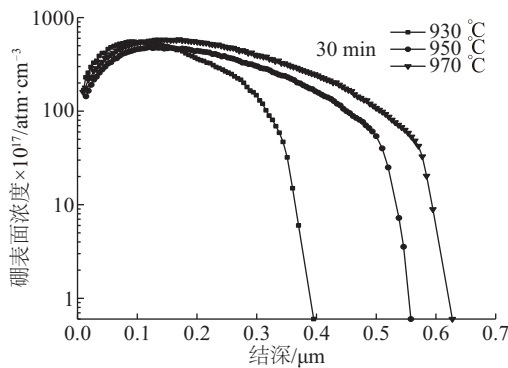


图 3 不同推进温度硼扩散 ECV 曲线图

Fig. 3 ECV profile of boron diffusion with different drive-in temperature

图 4 是推进温度为 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,推进时间为 25 、 30 、 40 min 条件下的硼掺杂曲线,由图 4 可知,随着推进时间的增加,掺杂总量增加,掺杂趋于平缓分布均匀且结深增大,表面掺杂浓度有较小的下降,由此可知推进时间对结深的影响较大。

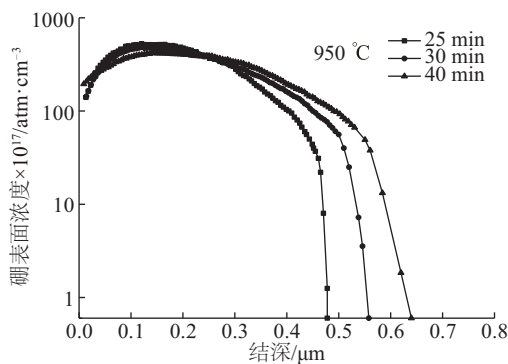


图 4 不同推进时间硼扩散 ECV 曲线图

Fig. 4 ECV profile of boron diffusion with different drive-in time

2.3 电池性能分析

结合模拟结果,为了进一步分析不同的表面掺杂浓度和结深对太阳能电池电性能的影响,选取 4 组不同扩散工艺制备少数寿命样品和 n-PERT 电池。其中 A 组 ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 25 min) 和 B 组 ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 30 min) 具有基本相同的表面浓度, C 组 ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 40 min) 和 D 组 ($970\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 30 min) 具有基本一致的结深。经过不同条件扩散掺杂后数据如表 2 所示。

表 2 不同扩散条件下方阻、表面浓度和结深的实验数据

Table 2 Statistical data of sheet resistance, surface concentration and emitter depth with different diffusion conditions

项目	A	B	C	D
方阻 $R_{\text{sheet}}/\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$	95	74	86	62
表面浓度 $\times 10^{19}/\text{cm}^{-3}$	4.9	4.8	4.2	5.8
结深 μm	0.47	0.56	0.64	0.63

图 5 给出了不同组少数寿命样品的发射极饱和电流密度 (J_{0e}) 和 implied- V_{oc} (iV_{oc}) 对比图。

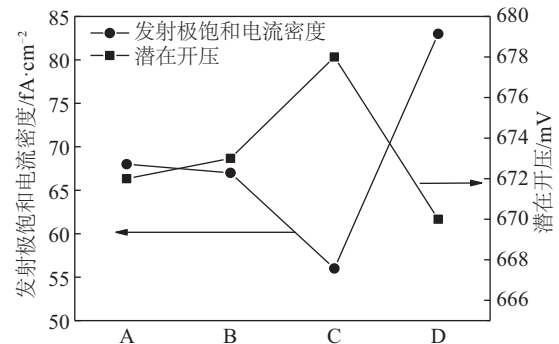


图 5 潜在开压和发射极饱和电流密度随着不同发射极的变化

Fig. 5 Curves of implied- V_{oc} and J_{0e} change with different emitter

图 5 中 J_{0e} 值是使用高注入模型^[11]并通过准稳态光电导 (QSSPC, Sinton WCT-120)^[12]测试少数寿命样品,经过式(1)计算^[13]得出:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + 2 \frac{J_{0e}(N_d + \Delta n)}{qn_i^2 W} \quad (1)$$

式中, $N_d = 10^{15}\text{ cm}^{-3}$; $q = 1.6 \times 10^{-19}\text{ A}\cdot\text{s}$; $n_i = 9 \times 10^9\text{ cm}^{-3}$; $W = 0.018\text{ cm}$, τ_{eff} ——有效少数寿命, s; τ_{Auger} ——俄歇复合寿命, s; τ_{SRH} 为——SRH 复合寿命, s; J_{0e} ——发射极饱和电流密度, A/cm^2 ; Δn ——多余载流子浓度, cm^{-3} 。当多余载流子浓度达到一定数值时,即 $\Delta n/N_d = 10$ 时^[14], 本实验所取注入水平 $\Delta n = 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 由

式(1)得出的 J_{0c} 值反映了发射极区域以及表面复合电流, J_{0c} 值越低,表明发射极及其表面复合越小,发射极的质量越高。如图 5 所示, A、B 这 2 组 J_{0c} 数值基本一致,结合表 1 结果, A 组与 B 组硼扩散层具有基本一致的表面浓度,由此可知不同的结深对发射极的钝化影响较小。C 组与 D 组具有基本相同的发射极深度, D 组表面浓度要高于 C 组,通过 J_{0c} 数值的对比, C 组要明显小于 D 组,表明表面浓度对发射极的钝化效果影响较大。表面浓度越低,发射极及其表面的复合越小,发射极质量越高。

另外,在光强为 1000 W/m^2 的标准测试条件下 implied- V_{oc} 数值代表的是忽略印刷电极过程的影响所能达到的开路电压,在少子寿命样品测试中反映的是整体的钝化效果,implied- V_{oc} 越大,整体钝化效果越好^[15]。通过图 5 中 iV_{oc} 的对比也表明了表面浓度较低时,钝化效果较好。

图 6 为采用不同工艺制备的 n-PERT 电池性能对比图,测试在标准条件下 ($AM1.5$ 、 1000 W/m^2 、 25°C) 进行,由图 6a 给出不同组电池开路电压的对比, A、B 这 2 组发射极的钝化效果没有较大的差异,但是 A 组开路电压却较 B 组有降低,主要是由于 A 组发射极深度太浅,导致在烧结后金属一半导体接触处复合较大使得开

路电压下降。C 组的开路电压最高,因为较低的发射极表面浓度经过 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 钝化后, J_{0c} 数值低 (56 fA/cm^2) 而且 implied- V_{oc} 数值高 (678 mV),发射极及其表面的复合小,由于 C 组发射极深度较深不会引起金属一半导体接触处严重的光生载流子的复合。较高的表面掺杂浓度会导致发射极的钝化效果很差,因此 D 组开路电压较低。通过不同组短路电流的对比可知,在表面浓度相同时,结深较浅使得 A 组短路电流高于 B 组; C 组短路电流最高,是因为较优的发射极钝化效果降低了反向饱和电流,短路电流增大。综合考虑表面浓度和结深对电池性能的影响, C 条件下即表面浓度较低 ($4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$),结深较深 ($0.64 \mu\text{m}$) 时,太阳能电池各电学性能最佳,转换效率最大达到 20.03% 。该结构的 n-PERT 大面积 ($156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$) 电池效率较高的达到 21.8% ,但其中部分工艺比较复杂,不适合大规模生产^[16]。

图 7 给出不同组 n-PERT 电池的内量子效率 (IQE) 对比图, IQE 反应了太阳能电池对光的吸收并转换为载流子的能力。由图 7a 结果可知,在 $300 \sim 450 \text{ nm}$ 波长范围内, A 组的光谱响应较差,主要是由于金属一半导体接触处复合严重引起的。图 7b 中 IQE 的差异在短波处 ($300 \sim 600 \text{ nm}$), C 组电池在短波处的光谱响应较好,这与上文讨论结果一致,良好的钝化效果使得电池

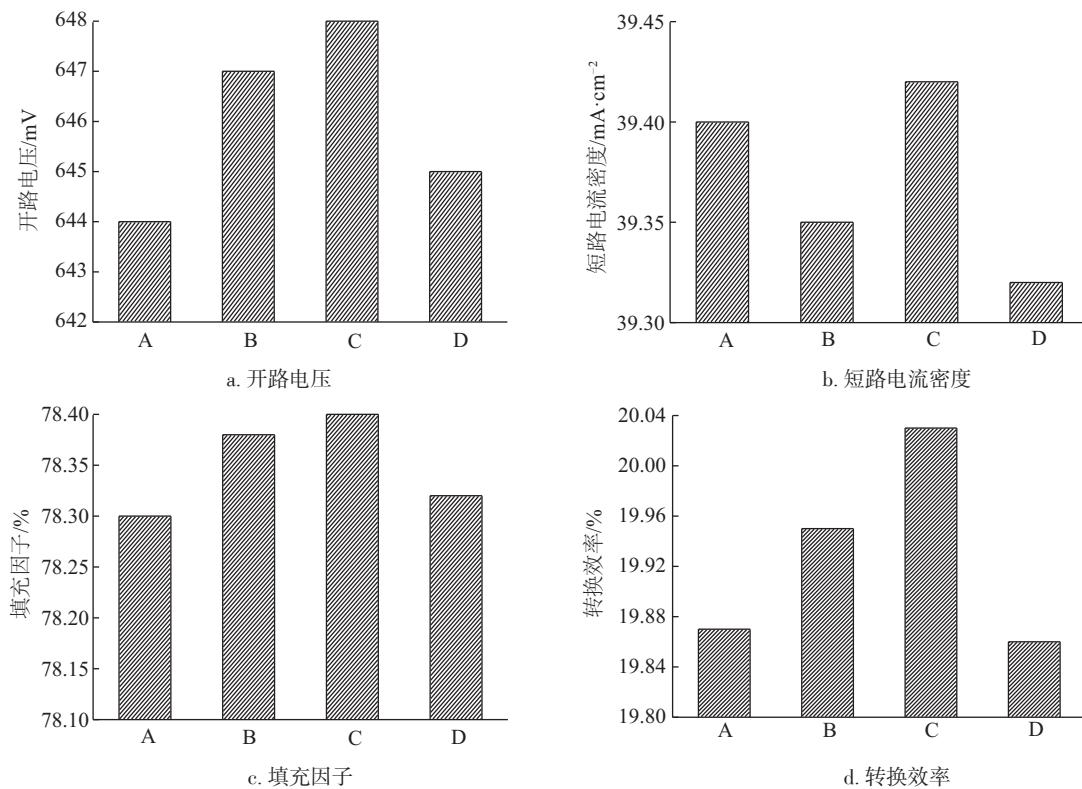


图 6 不同扩散工艺制备的 n-PERT 电池电性能变化

Fig. 6 Electrical properties of n-PERT solar cell changes with different diffusion conditions

在短波处有较好的光谱响应。图 7a 和图 7b 中,光谱响应在长波处均无明显变化,表明引起光谱响应差异的原因是由于不同的正面发射极质量。

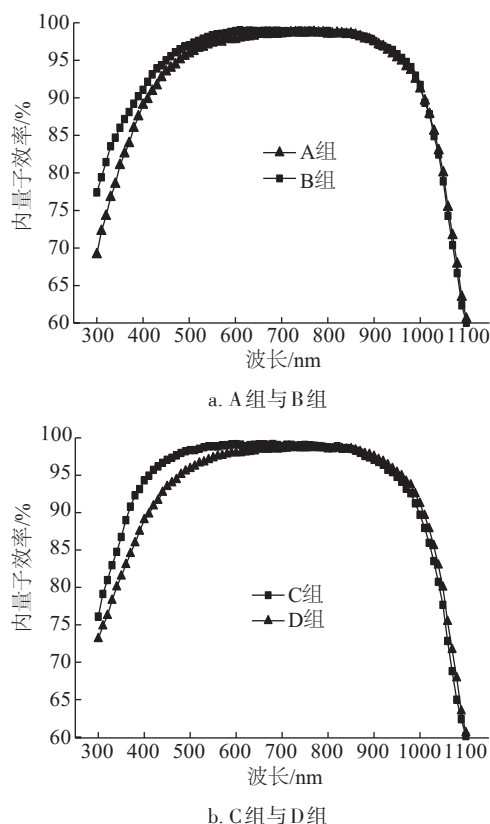


图 7 不同实验组 n-PERT 电池内量子效率对比图

Fig. 7 IQE of n-PERT solar cell changes of different groups

3 结 论

通过研究液态源 BBr_3 扩散过程中推进温度和推进时间对发射极质量(方阻、表面浓度、结深)的影响,同时结合 PC1D 模拟,研究不同发射极对电池性能的影响。结果如下:

1)推进温度在 950~970 $^{\circ}\text{C}$ 范围变化时,随着推进温度的升高,硼的扩散系数增大,掺杂总量增加,硼表面掺杂浓度由 $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,结深由 0.4 μm 增加到 0.63 μm ;推进时间由 25 min 增加到 40 min 过程中,随着推进时间的增加,硼在硅体内分布更加均匀,结深由 0.47 μm 增加到 0.64 μm ,硼表面掺杂浓度有较小的下降。

2)硼表面掺杂浓度对发射极饱和电流密度(J_{0e})影响较大,表面浓度越低,发射极钝化效果越好。在该实验中,当表面掺杂浓度为 $4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时表面钝化效果最好(其中 J_{0e} 为 56 fA/cm^2)而结深对钝化效果影响较

小。当结深大于 0.47 μm ,硼表面掺杂浓度低时,电池效率较高;该实验中当表面掺杂浓度为 $4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,结深为 0.64 μm 时,电池效率最高,最高效率为 20.03% ($J_{sc}=39.42 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=648 \text{ mV}$, $FF=78.4\%$)。本文通过模拟分析并且结合实验验证,不同扩散条件对正面发射极以及电池效率的影响,为优化硼扩散工艺,形成高质量的发射极进而提升电池效率提供重要的实验依据。

[参考文献]

- [1] COUSINS P J, SMITH D D, LUAN H C, et al. Generation 3: Improved performance at lower cost [C]// IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Hawaiian, USA, 2010: 000275-000278.
- [2] MACDONALD D, ROUGIEUX F, CUEVAS A, et al. Light-induced boron-oxygen defect generation in compensated p-type Czochralski silicon [J]. Journal of applied physics, 2009, 105(9): 404.
- [3] HAMER P, HALLAM B, ABBOTT M, et al. Investigations on accelerated processes for the boron-oxygen defect in p-type Czochralski silicon [J]. Solar energy materials & solar cells, 2016, 145: 440-446.
- [4] MÜLLER R, SCHROF J, REICHEL C, et al. Back-junction back-contact n-type silicon solar cell with diffused boron emitter locally blocked by implanted phosphorus [J]. Applied physics letters, 2014, 105 (10): 103503-103503-4.
- [5] LIU Q, YE X J, LIU C, et al. Performance of bifacial HIT solar cells on n-type silicon substrates [J]. Optoelectronics letters, 2010, 6(2): 108-111.
- [6] DOUGLAS E C, D'AIELLO R V. A study of the factors which control the efficiency of ion-implanted silicon solar cells [J]. IEEE transactions on electron devices, 1980, 27(4): 792-802.
- [7] MASCARENHAS A, ZHANG Y. Dilute nitride based III-V alloys for laser and solar cell applications [J]. Current opinion in solid state & materials science, 2001, 5(4): 253-259.
- [8] MASUKO K, SHIGEMATSU M, HASHIGUCHI T, et al. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell [J]. IEEE journal of photovoltaics, 2014, 4 (6): 1433-1435.
- [9] 宋登元, 熊景峰. 双面发电高效率 n 型 Si 太阳电池及组件的研制 [J]. 太阳能学报, 2013, 34(12): 2146-2150.

SONG D Y, XIONG J F. Fabrication and characterization of high efficiency bifacial n-type silicon

- solar cell and PV modules[J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2013, 34(12): 2146-2150.
- [10] 刘金虎, 徐征, 赵谡玲, 等. 晶体硅太阳能电池扩散工艺研究[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(8): 1375-1380.
- LIU J H, XU Z, ZHAO S L, et al. Diffusion process of crystalline silicon solar cells [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2012, 33(8): 1375-1380.
- [11] KANE D E, SWANSON R M. Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method [C]//IEEE photovoltaic specialists conference, Las Vegas, USA, 1985, 30 (2): 578-583.
- [12] KIMMERLE A, ROTHHARDT P, WOLF A, et al. Increased reliability for J_0 -analysis by QSSPC[J]. *Energy procedia*, 2014, 55(55): 101-106.
- [13] CHEN M J, CHANG J F, YEN J L, et al. Electroluminescence and photoluminescence studies on carrier radioactive and nonradioactive recombinations in metal-oxide-silicon tunneling diodes [J]. *Journal of applied physics*, 2003, 93(7): 4253-4259.
- [14] HOEX B, VAN DE SANDEN M C M, SCHMIDT J, et al. Surface passivation of phosphorus-diffused n⁺-type emitters by plasma-assisted atomic-layer deposited Al₂O₃ [J]. *Physical status solidi (RRL)-Rapid research letters*, 2012, 6(1): 4-6.
- [15] MOJROVÁ B, COMPAROTTO C, KOPECEK R, et al. Optimization of boron diffusion for screen printed n-PERT solar Cells[J]. *Energy procedia*, 2016, 92: 474-478.
- [16] SHENG J, WANG W, YUAN S, et al. Development of a large area n-type PERT cell with high efficiency of 22% using industrially feasible technology [J]. *Solar energy materials & solar cells*, 2016, 152: 59-64.

STUDY ON FORMATION OF FRONT EMITTER BY BORON DIFFUSION FOR n-TYPE SOLAR CELLS

Yu Shuanglong¹, Wei Qingzhu², Li Yufang¹, Shen Honglie¹, Ni Zhichun², Zhang Sanyang²

(1. College of Materials Science and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China;

2. Suzhou Talesun Solar Technologies Co., Ltd., Research and Development Department, Changshu 215542, China)

Abstract: Boron diffusion is the critical technology to form pn junction which directly influences the cell performances for n-PERT solar cells. In order to optimize the quality of front boron doped layer by diffusion, the effects of drive-in temperature and drive-in time of the liquid source BBr₃ diffusion process on the boron surface concentration and emitter depth is studied in this paper. Additionally, the effects of different front emitter on the properties of n-PERT solar cell in conjunction with PC1D simulative results are analyzed. It is found that the surface concentration increases from $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ to $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and the junction depth increases from 0.4 μm to 0.64 μm when drive-in temperatures varies from 950 $^{\circ}\text{C}$ to 970 $^{\circ}\text{C}$. In the diffusion process, the drive-in time extends from 25 min to 40 min which increases the junction depth from 0.47 μm to 0.64 μm and lightly decreases surface concentration. The lower surface concentration and with the appropriate augment of the emitter depth is beneficial to improve the efficiency of the cell. Ultimately, in this experiment, the n-PERT solar cells with efficiency of 20.03% are prepared under the basis of the simulation and process optimization.

Keywords: n-PERT solar cells; drive-in temperature; drive-in time; boron diffusion; cell efficiency