

氧化随机织构硅表面对单晶硅太阳能电池性能的影响研究*

周春兰^{1)†} 励旭东²⁾ 王文静¹⁾ 赵雷¹⁾ 李海玲¹⁾ 刁宏伟¹⁾ 曹晓宁¹⁾

1) (中国科学院电工研究所, 中国科学院太阳能热利用及光伏系统重点实验室, 北京 100190)

2) (北京市太阳能研究所有限公司, 北京 100083)

(2010年5月30日收到; 2010年6月20日收到修改稿)

热氧化生长的 SiO_2 薄膜经常在高效单晶硅太阳能电池中被用作扩散掩膜, 化学镀掩膜, 钝化层或者基本的减反射层. 在这些高效太阳能电池中, 经常使用碱性溶液对单晶硅表面进行处理, 得到随机分布的正金字塔结构的织绒表面, 减少表面的光反射. 表面氧化后的正金字塔太阳能电池暗反向电流-电压呈现“软击穿”现象, 并联电阻明显下降. 研究表明引起这些现象的原因在于氧化正金字塔表面会导致在体内形成位错型缺陷, 这些缺陷能够贯穿整个 pn 结, 导致太阳能电池的并联电阻下降, 同时载流子在位错型缺陷在能隙中引入的能级处发生复合, 导致空间电荷区复合电流增加. 通过酸性溶液对织绒表面进行化学腐蚀之后能够减少缺陷的形成.

关键词: 热氧化, 随机织构, 位错, 太阳能电池

PACS: 82.39. Wj, 72.40.+W, 61.72. LK

1. 引言

热生长的 SiO_2 薄膜在高效单晶硅太阳能电池中用作扩散掩膜, 化学镀掩膜, 表面钝化层以及基本的减反射层^[1,2]. 在这些高效结构中, 采用碱性溶液腐蚀单晶硅在表面得到随机分布的金字塔结构, 从而减少光在表面的反射. 当对这种尖锐的表面形貌进行氧化时, 由于体积膨胀导致在硅基底中产生大的应力. 这种体积膨胀沿着垂直于局域硅表面的方向发生, 因此, 对于凹或者凸的表面将会在硅体内形成大的压应力和张应力^[3]. 如果这些应力超过了硅表面的临界分辨剪切应力, 将会形成位错类型的缺陷并且减少了体寿命^[4,5]. 这种位错型缺陷在多晶硅中经常是一种光生载流子复合中心, 电致发光以及红外热成像仪的结果显示在位错型缺陷处是一个漏电中心^[6], 在低于体材料击穿的反向电压下就被击穿. 在 n 型背接触电池中, 扩 B 引起的位错型缺陷作为一种非对称的 SRH 复合中心^[7], 这些复合中心增加了漏电并且导致并联电阻下降, 在二极

管理因子-电压曲线中具有明显的驼峰(在 0.5—0.6 V 之间, 也就是在最大功率点), 理想因子数值远大于 2, 从而降低了填充因子. Vishnu 等^[8] 在研究 HgCdTe 二极管特性时, 发现衬底内的位错型缺陷能够降低并联电阻, 位错对并联电阻的贡献与在位错周围的空间电荷大小, 以及发生复合的位错缺陷俘获能级的位置相关. 换句话说, 空间电荷的微小变化将会导致并联电阻的急剧变化. Lal 等在单晶硅扩散结太阳能电池中发现在加反向偏压的情况下, 在太阳能电池中存在空间局域分布的雪崩击穿现象, 其击穿电压要比体硅材料的击穿电压(70 V)小一个数量级, 在这些区域中存在的穿过 pn 结的位错型缺陷与低的并联电阻, “软”反向电流-电压特性有着直接的联系^[9]. 很少见到那些由穿过 pn 结的位错或者在位错处发生的复合导致单晶硅太阳能电池漏电的相关文献.

前期的研究工作表明, 在对随机织构化的硅表面进行氧化之后, 其硅的体少数寿命发生下降, 而且少数寿命的大小与金字塔的大小(基底尺寸)成指数衰减关系^[10]. 为了减少单晶硅的体少数寿命衰

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA05Z437) 以及中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KG CX2-YW-382) 资助的课题.

† E-mail: zhouchl@mail. iee. ac. cn

减,并且减少金字塔尺寸的大小对太阳能电池串联电阻的负面影响^[11,12],在碱性溶液织构化过程中优化工艺获得了均匀细小的金字塔($<4\ \mu\text{m}$)结构.相同工艺条件下制备的等离子体增强化学气相(PECVD)沉积的 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 减反射层,热氧化 $\text{SiO}_2/\text{PECVD}\ \text{SiN}_x:\text{H}$ 结构的太阳能电池能够获得相同的太阳能电池效率,单层氮化硅减反射薄膜的单晶硅太阳能电池其并联电阻($5000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)优于热氧化 $\text{SiO}_2/\text{PECVD}\ \text{SiN}_x:\text{H}$ 结构的单晶硅太阳能电池($2000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$),同时在反偏压方向,表面氧化的太阳能电池的暗电流明显高于未氧化的太阳能电池.因此,为了研究氧化引起的位错缺陷与太阳能电池性能之间的相关性,采用各向异性腐蚀溶液对织构之后的硅片进行表面“变圆”刻蚀处理^[5],对比刻蚀与未刻蚀处理的太阳能电池电学性能参数之间的变化.采用SEM、紫外—可见—红外分光光度计观察织构之后的形貌、反射率大小,微波光电导衰减方法(MW-PCD)测试高温氧化之后硅片的体少子寿命变化.测试太阳能电池的光照和暗电流-电压曲线,从而讨论这些位错型缺陷造成并联电阻下降,反向暗电流-电压特性变化的机理.

2. 实 验

采用的硅片是太阳能级 p 型单晶硅片,电阻率为 $1\ \Omega\cdot\text{cm}$,大小为 $125\ \text{mm}\times 125\ \text{mm}$.所有的实验都是在单晶硅太阳能电池生产线上按照正常的生产工艺进行.采用NaOH,IPA以及表面活性剂的混合溶液对单晶硅进行织构化,从中取出部分硅片进行酸性溶液的“变圆”刻蚀处理, $\text{HNO}_3(68\%):\text{HF}(50\%)=19:1$,时间3 min.所有硅片都在经过一个

HCl和HF溶液的清洗之后,在气态磷源 POCl_3 氛围中, $850\ ^\circ\text{C}$ 扩散30 min(单面扩散),经过等离子体刻蚀去边之后,在1%的HF溶液中去掉扩散后表面形成的磷硅玻璃.随后在氧气氛下 $850\ ^\circ\text{C}$ 氧化6 min,获得厚度为10 nm的氧化层.沉积氮化硅减反射层,丝印前后电极并烧结.硅片的有效少子寿命采用瞬态微波光电导方法(WT-2000)对整个硅片表面进行面扫描,最后得到的数值为平均值.SEM(岛津,S4800)检测绒面的形貌,紫外—可见—红外分光光度计测试织构硅片的反射谱,波长范围300—1100 nm.通过AM 1.5太阳光模拟器测试太阳能电池的性能参数,包括光电转换效率,开路电压等参数,通过太阳能电池的暗电流-电压特性曲线对二极管特性,反向击穿等特性进行分析,采用IVFIT软件对正向暗电流-电压曲线按照双二极管模型进行拟合,在拟合过程中,分别固定两个二极管的理想因子为 $n_1=1$ 和 $n_2=2$,拟合得到并联电阻 R_{sh} ,串联电阻 R_s ,体暗饱和电流密度 J_{01} 和空间电荷区暗饱和电流密度 J_{02} .

3. 结果及讨论

采用NaOH和IPA的混合溶液,在其中加入表面活性剂得到细小均匀的金字塔分布.结果如图1所示.最大金字塔的基底大小也在 $4\ \mu\text{m}$ 左右,而大部分则是在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,最后得到的尺寸平均为 $2\ \mu\text{m}$,分布相对均匀.采用 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=19:1$ (体积比)溶液腐蚀3 min之后,金字塔谷底部分被腐蚀一部分,同时金字塔的表面也变得相对圆滑,也就是所谓的“变圆”,这些的表面增加了对电子束的反射或者散射,从而导致SEM的图像比未腐蚀的明亮很多.

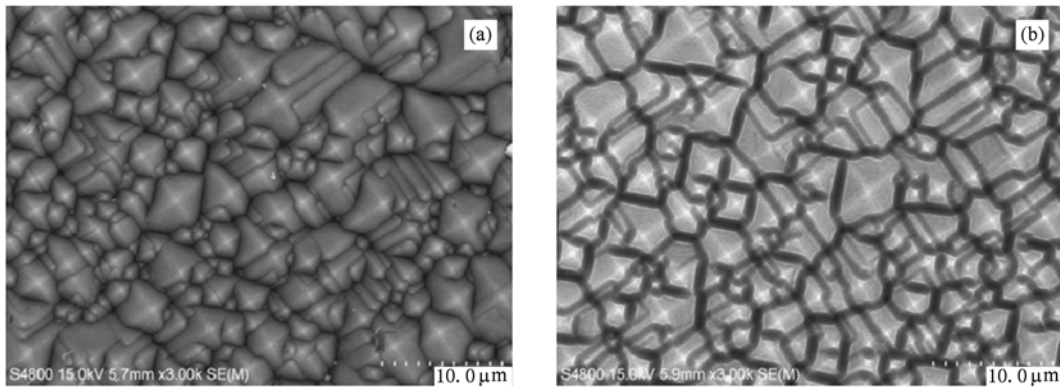


图1 (a)为碱性溶液各向异性腐蚀得到的硅表面SEM图,样品T;(b)为碱性溶液各向异性腐蚀之后再经过酸刻蚀之后的SEM图

图2 为经过织绒(样品 T), 织绒 + 酸性溶液处理(样品 T + AE) 的表面在沉积双层减反射薄膜

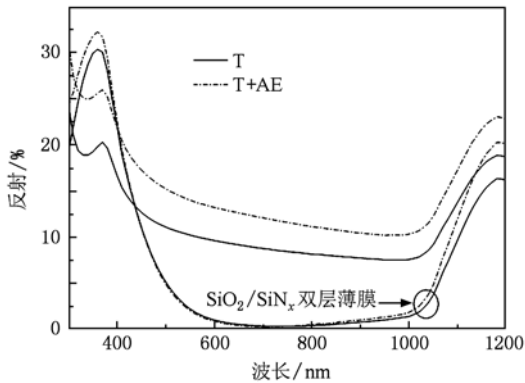


图2 碱性溶液织绒(T), 以及在经过酸性溶液各向同性刻蚀(T + AE)之后的反射谱, 在同时也给出了二者在表面沉积 SiO₂/SiN_x 双层薄膜之后的反射谱

SiO₂/SiN_x:H 薄膜前后的反射谱. 由于金字塔谷底之间出现的平面以及金字塔面变得相对圆滑, 导致硅片反射率上升, 但是在沉积减反射薄膜之后, 除了在小于 400 nm、大于 900 nm 波长范围之外, 具有两种表面结构的硅片在其他波长范围的反射率分布则是非常接近. 计算在 AM1.5G 光谱下的权重反射数据, 经过“变圆”处理后的硅片的反射率与未处理的反射情况非常接近, 其中样品 T 的权重反射为 5.0%, T + AE 变成了 5.5%, 按照计算太阳电池短路电流密度 J_{sc} 的方法,

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} QE(E) b_s(E) dE, \quad (1)$$

其中 $QE(E)$ 是太阳电池的量子效率, $b_s(E)$ 是太阳光子流量. 那么, 在具有减反射薄膜的情况下, “变圆”后的织绒表面由于反射率的增加造成短路电流下降了 1%.

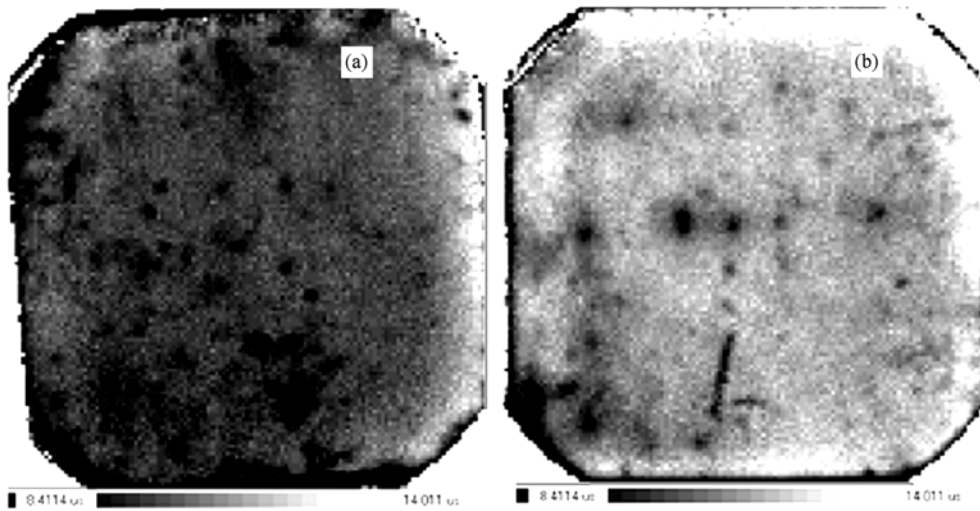


图3 有效少数寿命测试结果(所有测试的样品经过扩散, 氧化) (a) 为碱性溶液织绒; (b) 为碱性溶液之后采用酸性溶液刻蚀

图3 为在经过扩散、氧化之后的硅片体有效少数寿命值的分布图. 结果显示在经过酸性溶液的“变圆”处理之后, 硅片的体少数寿命值能够得到提高. 热氧化随机金字塔表面后会使硅的体寿命会出现衰减现象, 其产生原因为由于氧化过程中的体积膨胀会在硅基底上产生大的应力, 在体内形成位错类型的缺陷, 从而减小了硅的体寿命^[5], 而这种衰减程度随着金字塔的塔尖和谷处的曲率半径增加而减小, 采用酸腐蚀金字塔之后能够使其形状变得更圆, 从而增加其曲率半径. 由于半导体中的少数寿命与位错的密度成反比^[13], 因此, 在经过“变圆”化处理之后硅片的有效少数寿命值能够得到提高.

在制备的太阳电池结果中(图4), T 和 T + AE 太阳电池的开路电压数值并没有较大变化, 但是在 T + AE 太阳电池中, 开路电压的值分布变得较为集中. 同时经过酸性溶液同性刻蚀的短路电流稍微有所下降, 平均值从 5.03 变化到 5.00 A, 相对变化只有 0.6%, 小于由于表面反射情况带来的影响, 因此, 表面反射率并不是唯一的造成短路电流差异的原因, 有其他原因导致了短路电流的上升. Park 等的研究表明小金字塔(3—4 μm) 和经过酸性溶液处理过的金字塔能够减小金属与硅发射极之间的接触电阻, 并且对于小金字塔, 在经过平滑后, 接触电阻的变化很小, 得到最好的收集效率^[12]. 酸性

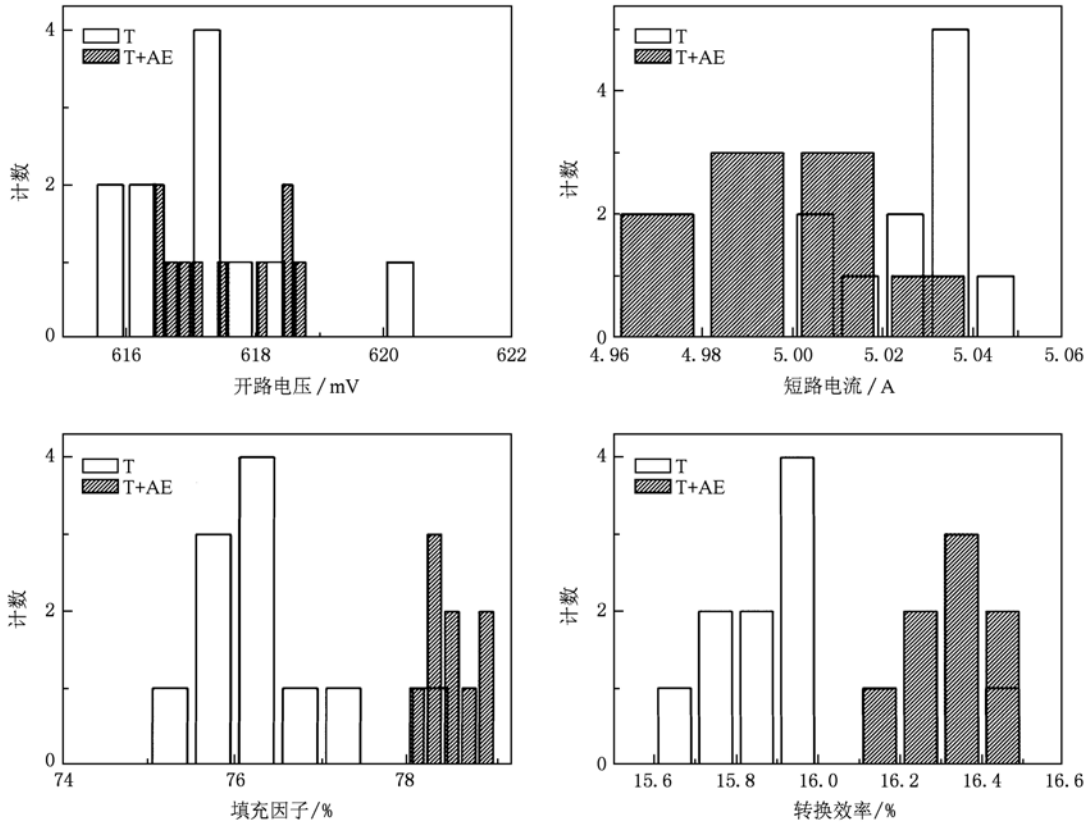


图4 织绒(T)系列与织绒之后使用酸处理(T+AE)系列太阳电池的开路电压,短路电流,填充因子和转换效率统计分布

表1 从暗 I-V 特性曲线中拟合得到的太阳电池参数 (拟合软件 IVFIT)

参数	$J_{01}/\text{pA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{02}/\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_{sh}/\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_{sc}/\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$
T	0.81	104.15	2036	0.77
T+AE	0.50	17.78	4309	0.74

注:在拟合过程中 n_{01} 和 n_{02} 分别固定为 1,2.

各向同性腐蚀对太阳电池参数最为明显的影响体现在填充因子上,填充因子得到明显提高,而且分

布也较为集中,从而导致最后的效率要高于只是织绒的太阳电池的值.

通过复合电流分析在“变圆”处理的太阳电池中填充因子得以提高的原因.图5为测试的织绒和织绒+“变圆”处理的太阳电池的暗电流-电压曲线.在正向部分出现了明显的电阻特性,也就是随着正向电压的升高电流呈现线性上升.当采用酸性溶液处理之后,在低电

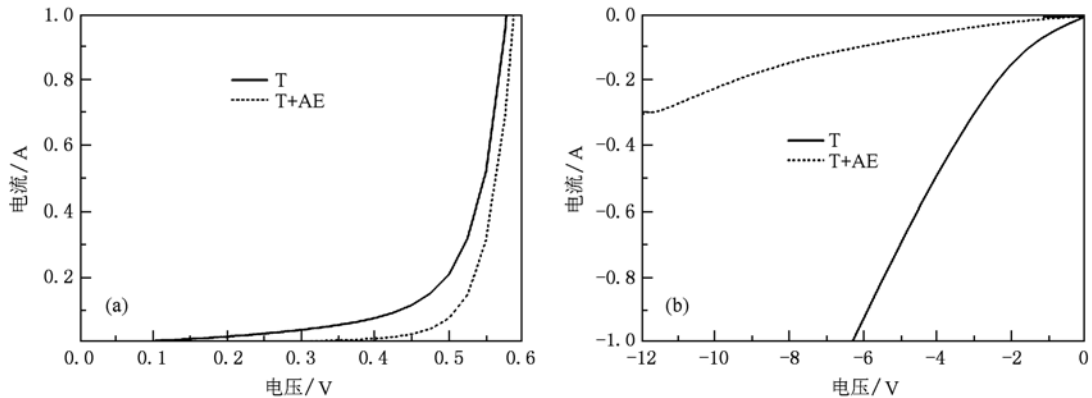


图5 织绒(T)系列与织绒之后使用酸处理(T+AE)系列太阳电池的暗 I-V 特性曲线 (a)暗正向暗电流-电压曲线;(b)反向暗电流-电压曲线

压部分,随着电压的升高,暗电流的值变化很小,暗正向电流明显降低.不同金字塔形貌的太阳电池在反向暗电流-电压曲线上也呈现不同的变化,在随机织绒的太阳电池中,反向电流随着电压的增加在很小的电压(-2 V)下就开始急剧增加,呈现非常陡直的曲率变化,在(-6 V)时反向电流就已经超过1 A.经过“变圆”处理之后,反向电流减少并且随着电压的变化的幅度变缓.这就是所谓的“软”反向特征^[9].对这种“软”反向特征并没有明确的定义,一般指的是在雪崩击穿之前反向电流随着电压发生较快的变化(超线性),在曲线的斜率与电压的曲线关系不是常数.从这两个图中可以看出正向暗电流的增加必然伴随着反向暗电流的上升.采用经验的双二极管模型对这两种样品的正向暗电流-电压曲线进行拟合,采用的程序为IVFIT(ECN).拟合的结果在表1中给出,在单纯织绒的样品(T)中,并联电阻值为 $2036 \Omega \cdot \text{cm}^2$,在经过酸性溶液刻蚀之后(T+AE),并联电阻提高到 $4309 \Omega \cdot \text{cm}^2$.而且电池的低的并联电阻与其反向特性之间是相互关联的,也就是并联电阻越低,在反向特性中电流增加的斜率就越大.拟合的结果显示在这两种电池中,另一个明显的现象就是在经过酸性溶液腐蚀之后,体暗饱和电流密度 J_{01} 和耗尽区复合的暗饱和电流密度 J_{02} 都下降,尤其是耗尽区的暗饱和电流密度下降得更为明显,显示了在体内和耗尽区发生的载流子复合减少.串联电阻的下降程度很小,显示对于这种小尺寸的金字塔结构,尽管经过酸性溶液的“变圆”处理之后,串联电阻的提升有限,也就是串联电阻的提高有一定的极限^[12].在经过酸性刻蚀之后,反向电流-电压曲线并没有达到饱和,而是在缓慢的增加,其并联电阻仍然低于未氧化的单层氮化硅减反射层的太阳电池的值 $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$,因此还存在漏电现象.

并联电阻反应了在整个太阳电池上的所有的漏电效应,是各个漏电的总和.在硅的扩散形成结的太阳电池中,低的并联电阻一般归结于衬底和发射极之间通过表面的反型层发生漏电,n型背接触太阳电池中的表面复合导致的漏电或者金属通过表面磨损贯穿衬底和发射极导致的漏电.在这种Al背场结构中,已经阻止了通过表面反型形成短路的可能.同时,通过单层氮化硅的结果显示金属杂质将pn结连起来的可能性是不存在的.氧化之后的各个参数性能,除了并联电阻和暗反向电流之外,与

不氧化的结果之间差异可以忽略,而且扩散之后测试的方块电阻显示氧化后数值的变化在扩散本身要求的误差内(接近 1Ω),因此,可以排除是氧化导致发射极的掺杂分布带来的影响.根据少子寿命测试的结果,在氧化之后材料体内性能发生了变化^[10],并且在太阳电池拟合的结果中显示暗饱和暗电流明显增加.因此,氧化导致的太阳电池电学性能参数变化的主要原因还是在于氧化导致在硅衬底中形成的位错型缺陷.位错不可能在体内突然终止,可以通过攀移^[14]或者形成环^[15]而穿过pn结,位错能够在能隙中引入缺陷能级,并且这些能级是连续分布的.这些穿过pn结的位错的能级俘获载流子而呈现电导性,导致并联电阻下降^[16].在反向偏压下,在位错的缺陷能级产生载流子,增加了暗电流,在正向偏压下,n区中的电子(p区中的空穴)可以被位错的连续能级俘获发生隧穿从而到达相反极性区域^[9],导致结的电阻下降和增加正向电流.位错在能隙中形成的连续能级也有可能引起载流子的复合,在耗尽区的复合增加了耗尽区的暗饱和电流 J_{02} ,而在硅体内(发射区以及衬底区域)的复合则增加了 J_{01} .同时这些穿过pn结的缺陷复合导致的漏电是非线性,其正向电流电压特征具有二极管特性,在反向偏置方向具有较大的电导性.这些非线性分流一般要比并联电阻的危害小,但是他们会引起填充因子的下降以及降低在低光强下的性能^[17].并联电阻的下降和二极管饱和暗电流的增加最终导致在对随机织绒的绒面进行处理之后的填充因子发生明显的提高.在暗I-V曲线中,正向复合电流和反向电流是对应的,正向电流高的对应着高的反向电流.位错的电导性和位错的复合电流都可以导致在反向特征曲线中的线性特征,引起并联电阻的下降,但是很难区分二者的作用.在经过酸性溶液对金字塔进行处理之后,并联电阻得到提高和体内以及空间耗尽区的复合饱和电流减少,但是并没有达到未氧化的太阳电池的水平,显示了经过酸性溶液处理之后能够减少在热氧化过程中形成的缺陷,但是并没有完全消除这种缺陷的形成.

4. 结 论

对碱性溶液制绒的随机分布的金字塔表面氧化将会在硅衬底体内形成位错型缺陷,这些缺陷将会导致硅的体少子寿命降低.在热氧化硅表面的太

阳电池中一个典型的特征就是并联电阻低,并且在暗反向电流-电压曲线中电流随着电压的变化急剧降低,呈现“软”特性. 研究结果显示热氧化 $\text{SiO}_2/\text{PECVD SiN}_x\text{:H}$ 双层减反射薄膜太阳电池中的暗电流-电压特性和电性能参数的变化都与氧化导致的位错型缺陷相关. 这些缺陷能够贯穿整个 pn 结,在能隙中引入的连续能级俘获载流子而呈现电导

性,导致并联电阻下降. 另外一方面,位错缺陷在能隙中引入连续的能级,会成为复合中心,导致暗饱和电流(体内和耗尽区域)的升高. 在经过对金字塔表面进行“变圆”处理之后,由于减少了热氧化过程中的应力,从而导致位错的减少,由于提高了并联电阻和减少了复合电流从而导致填充因子明显提高,但是并不能够完全消除缺陷的形成.

- [1] Green M A, Chong C M, Zhang F, Sproul A, Zolper J, Wenham S R 1988 *Conference Record of the 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conference* p. 411
- [2] Schultz O, Glunz S W, Goldschmidt J C, Lautenschlager H, Leimenstoll A, Schneiderlochner E, Willeke G P 2004 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **12** 553
- [3] Hu S M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** R53
- [4] Fahey P M, Mader S R, Stiffler S R, Mohler R L, Mills J D, Slinkman J A 1992 *IBM J. Develop* **36** 158
- [5] Cousins P J, Cotter J E 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 228
- [6] Breitenstein O, Bauer J, Trupke T, Bardos R A 2008 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16** 325
- [7] Jiun H G, Peter J C, Jeffrey E C 2006 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **14** 95
- [8] Vishnu G, Sudha G 2004 *IEEE Transactions on Electron Devices* **51** 1078
- [9] Lal R, Sharan R 1986 *Solid-State Electronics* **29** 1015
- [10] Zhou C L, Cao X N, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 598 (in Chinese) [周春兰、曹晓宁、王文静、赵雷、李海玲、刁宏伟 2010 物理学报 **59** 598]
- [11] Hayoung P, Joon S L, Soonwoo K, Sewang Y, Donghwan K 2009 *Current Applied Physics* **9** 1310
- [12] Hayoung P, Joon S L, Soonwoo K, Sewang Y, Donghwan K 2010 *Current Applied Physics* **10** 113
- [13] Kurtz A D, Kulin S A, Averbach B L 1956 *Phys. Rev.* **101** 1285
- [14] Nabarro F R N 1952 *Adv. Phys.* **1** 284
- [15] Mathews J W 1979 *Dislocation in Solids*, ed. Nabarro F R N (North-Holland, Amsterdam)
- [16] Breitenstein O, Altermatt P 2006 *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference* **1** 879
- [17] Breitenstein O, Bauer J, Lotnyk A, Wagner J M 2009 *Superlattices and Microstructures* **45** 182

The effect of oxidation randomly textured up-pyramid on the silicon solar cell*

Zhou Chun-Lan^{1)†} Li Xu-Dong²⁾ Wang Wen-Jing¹⁾ Zhao Lei¹⁾ Li Hai-Ling¹⁾ Diao Hong-Wei¹⁾ Cao Xiao-Ning¹⁾

1) (*Institute of Electrical Engineering, Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Beijing Sunda Solar Energy Technology Co., Ltd, Beijing 100083, China*)

(Received 30 May 2010; revised manuscript received 20 June 2010)

Abstract

Thermally grown silicon dioxide is commonly used in high-efficiency monocrystalline silicon solar cell designs as a diffusion mask, electroless plating mask, passivation layer and rudimentary anti-reflection coating. These high efficiency device designs also utilize upright random textured up-pyramids etched by alkalinous solution to minimize front surface reflection. The silicon solar cells passivated with thermal SiO₂/plasma SiN stacks have the evident character; the dark reverse current-voltage curve presents “soft breakdown”, and the shunt resistance is lower than that of silicon solar cells passivated with the plasma SiN. The study shows that the cause of monocrystalline silicon solar cell performance degradation is the dislocation induced by the thermal growth of silicon dioxide on textured wafers. The performance of thermal SiO₂/plasma SiN stack passivated silicon solar cells has evident improvement when a 2-min isotropic etching was applied after surface texturing to round off the pyramids.

Keywords: thermal oxidation, upright random texture, dislocation, silicon solar cells

PACS: 82.39.Wj, 72.40.+W, 61.72.LK

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z437) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCX2-YW-382) .

† E-mail: zhouchl@mail.iee.ac.cn