多晶硅片 PL 和电池效率的对应关系

何亮^{1,2*}, 曹盛^{1,2}, 刘海^{1,2}, 刘华^{1,2}, 罗鸿志^{1,2}, 雷琦^{1,2}, 周成^{1,2}, 徐云飞^{1,2}

1. 江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司, 新余 338032;

2. 国家光伏工程技术研究中心, 新余 338032

* 联系人, E-mail: heliang@ldksolar.com

2018-11-16 收稿, 2018-12-27 修回, 2018-12-28 接受, 2019-01-30 网络版发表

摘要 采用光致发光(PL)测试仪测试了多晶硅片的 PL 图像中的各参数与其制备为电池后的转换效率的关系, 并分析了电池参数和 PL 图像参数的相互关系. 采用自主编制的一款软件, 分析了 PL 图像的黑丝比例和归一化 PL 强度参数, 并计算对应硅片的数值结果. PL 测试完成后, 依次顺序制作了太阳能电池, 并测试其电池效率和开路电压(V_{oc})等. 实验结果表明: V_{oc} 和 PL 图像归一化 PL 强度相关性良好, 但与 PL 图像黑丝比例相关性差; 而电池转换效率与 PL 图像归一化强度、黑丝比例相关性均不强. 其原因是 PL 光致发光主要测试的硅片材料性能与电池 V_{oc} 相关, 而电池转换效率不仅受硅基材的影响, 还受电池工艺的影响, 比如制绒工艺、扩散工艺、镀膜工艺等. 本文利用半导体相关原理推导出了电池 V_{oc} 和归一化 PL 强度的相关性表达式, 从原理上证明了归一化 PL 强度与电池 V_{oc} 的相关性, 表明归一化 PL 强度与多晶硅片质量具有更高的相关性, 更具指导意义.

关键词 多晶硅, PL 图像, 开路电压 V_{oc} , 电池效率

由于光伏市场受到各种因素(双反、补贴退坡等)的刺激, 为了降低成本, 促使光伏企业加快了光伏产业的技术升级. 其中, 多晶硅片技术的升级降低了成本, 提高了质量, 光电转换效率得到提高(ITRPV Working Group, International Technology Roadmap for Photovoltaic, 2017. <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/>). 多晶硅片的质量还在不断提升, 业内称之为“高效多晶硅片”, 其大部分效率水平在 18.5% 以上, 主流硅片厂家都在开发研究更高效的“下一代高效多晶硅片”. 研究过程中, 很多研究者大部分是先研制出新型的硅片, 再将多晶硅片制备成电池, 然后测试其电池效率来表征硅片的质量, 开发流程较长. 如何才能加快更高效多晶硅片的开发进

程? BT-Image 公司开发的光致发光设备^[1~6], 能够对未做任何处理的裸硅片进行相关质量分析, 得到光致发光(PL)图像, 可以粗略预知电池效率, 但其相关性存在一定偏差. 本文对测试得到的硅片 PL 图像和其电池效率的相关性关系进行了研究, 分析了 PL 图像的“黑丝比例”、“归一化强度”参数与其电池效率的关系, 并从半导体原理上做出了相关计算推断.

采用 Matlab 编制计算分析软件, 可以计算得到硅片 PL 图像的黑丝比例和归一化 PL 强度参数. 软件示意图如图 S1 所示. PL 图像的黑丝比例是指 PL 测试设备在拍摄得到的图像中黑丝状面积占整个硅片的面积比, 黑丝状面积是通过肉眼观察并调节黑丝选取阈值选取的区域面积. 计算黑丝比例时,

一组硅片都选用同一阈值进行计算. 图 S2 为黑丝分析示意图. 同时, 以晶面为 {100} 晶向的大晶粒 PL 发光强度 $\phi_{(100)}$ 为基准, 并定义归一化 PL 强度 $I = \phi / \phi_{(100)}$, 其中 ϕ 为硅片平均 PL 发光强度.

选取江西赛维 LDK 的 M3 高效硅锭中的中心区硅块, 按正常切片工艺准备硅块, 并切片成 $156\text{ mm} \times 156\text{ mm} \times 190\text{ }\mu\text{m}$ 的厚硅片, 按硅块头尾顺序收集硅片 55 片. 将实验硅片清洗后, 在 PL 测试仪上依序测试 PL, 并记录 PL 图像及 PL 强度值. 将测试结果利用分析软件计算出多晶硅片的黑丝比例和归一化 PL 强度.

硅片排序制作电池并测试效率及开路电压(V_{oc})等参数: 将实验硅片在 LDK 电池制造线排序制作电池, 电池

引用格式: 何亮, 曹盛, 刘海, 等. 多晶硅片 PL 和电池效率的对应关系. 科学通报, 2019, 64: 923–927

He L, Cao S, Liu H, et al. Corresponding relation between PL of multicrystalline silicon wafers and solar cell efficiency (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 923–927, doi: 10.1360/N972018-01135

工艺采用普通酸制绒、扩散、去磷硅玻璃(PSG)、等离子化学气相沉积镀膜(PECVD)、丝网印刷等工艺^[7],并依序测试电池效率及其 V_{oc} 等参数.

将软件计算的多晶硅片PL图像的黑丝比例、归一化PL强度和制作成电池后测试的转换效率(E_{ta}), V_{oc} 等参数进行对照分析. 由于短路电流 J_{sc} 受电池制绒工艺影响比较大,并且与硅片质量参数相关性不大,故不做对比分析. 对照分析数据如图1和2所示.

从图1和2可以看出:对于中部和头部的硅片,黑丝比例、归一化PL强度 I 与 E_{ta} , V_{oc} 相关性关系较好. 但是对于尾部硅片,黑丝比例、归一化PL强度 I 与 E_{ta} , V_{oc} 偏差很大,很明显,软件计算的归一化PL强度偏低,黑丝比例偏高. 其原因可能在于:(1)尾部晶界多,晶界会影响黑丝比例、归一化强度计算,导致黑丝比例和归一化PL强度 I 与电池 E_{ta} , V_{oc} 相比中头部产生较大偏

差.(2)尾部硅片的部分晶粒受到轻微杂质污染,如局部黑团,其PL强度较周围正常晶粒的PL强度明显降低,如图3所示. 这些晶粒经过电池吸杂工艺之后,电池效率提升更大,导致黑丝比例和归一化PL强度 I 与电池 E_{ta} , V_{oc} 相比中头部产生较大偏差.

去除尾部12片硅片,黑丝比例、归一化PL强度与电池转换效率、电池 V_{oc} 的关系进行数据拟合方差分析,归一化PL强度与 V_{oc} 的方差为66.9%,其他参数方差均小于该值,所以 V_{oc} 和归一化PL强度 I 的相关性最好.

我们通过理论计算^[8]论证了 V_{oc} 和归一化PL强度 I 的相关性. 由开路电压方程:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{1}{n_i^2} (\Delta n + \frac{n_i^2}{N}) (\Delta n + N) \right), \quad (1)$$

式中, V_{oc} 为短路电流, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, q 为电子电量, n_i 为本征载

流子浓度, N 为载流子浓度, Δn 为光生载流子浓度. 其中, 光生载流子浓度:

$$\Delta n = G \tau_b, \quad (2)$$

式中, G 为载流子净产生率, τ_b 为体寿命.

由于 $\frac{n_i^2}{N} \ll \Delta n \ll N$, 因此开压方程变为

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{G \tau_b * N}{n_i^2} \right). \quad (3)$$

最终得到{100}大晶粒 $V_{oc(100)}$ 与硅片平均 $V_{oc(i)}$ 差为

$$V_{oc(i)} = V_{oc(100)} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{\tau_{b(100)}}{\tau_{b(i)}} \right). \quad (4)$$

而硅片PL强度 $\phi_i = a G \tau_i (G \tau_i + N)$, 由于 $G \tau_i \ll N$, 则

$$\phi_i = a G \tau_i (G \tau_i + N) \approx a G \tau_i N. \quad (5)$$

对于同一硅片, a , G , N 均为常数, 则以{100}大晶粒处为基准归一化的

图1 (网络版彩色)转换效率 E_{ta} (a)和开路电压 V_{oc} (b)与归一化PL强度对照

Figure 1 (Color online) Contrast of solar cell efficiency (a) and solar cell V_{oc} (b) with "normalized strength" of PL

图2 (网络版彩色)开路电压 V_{oc} (a)和转换效率(b)与黑丝比例对照

Figure 2 (Color online) Contrast of solar cell V_{oc} (a) and efficiency (b) with black silk ratio

强度:

$$I = \frac{\phi_i}{\phi_{(100)}} = \frac{\tau_i}{\tau_{(100)}}. \quad (6)$$

式(4)中的少子寿命 τ_b 为体寿命, 式(6)中的少子寿命 τ_i , τ_{100} 为PL测试条件下有效寿命. 瞬态下^[4,9,10], 对于未钝化硅片, 少子的有效寿命和体寿命关系为

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{w^2}, \quad \text{其中 } D = \frac{(n+p)D_n D_p}{nD_n + pD_p}.$$

对于 $1 \Omega \text{ cm}$ 硼掺杂的p-type硅, $D_p \approx D_n = 31 \text{ cm}^2/\text{s}$, w 为硅片厚度 $200 \mu\text{m}$, 计算得到 $\frac{w^2}{\pi^2 D} = 1.31 \mu\text{s}$, 则

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{1.31}. \quad (8)$$

将式(8)代入式(6), 可得到发光强度与

体少子寿命的关系:

$$\tau_{b(i)} = \frac{1.31 I \tau_{b(100)}}{1.31 + (1 - I) \tau_{b(100)}}. \quad (9)$$

将式(9)代入式(4), 得到归一化强度 I 与硅片平均 $V_{oc(i)}$ 的关系:

$$\begin{aligned} V_{oc(i)} &= V_{oc(100)} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{\tau_{b(100)}}{\tau_{b(i)}} \right) \\ &= V_{oc(100)} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{1.31 + (1 - I) \tau_{b(100)}}{1.31 I} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

由于尾部硅片受到晶界和底部杂质黑团影响, 和中头部硅片对效率 E_{ta} , V_{oc} 偏差更大. 现去除尾部12片硅片后, 归一化PL强度 I 与电池片开压 $V_{oc(i)}$ 的关系进行拟合方差分析, 得到 $V_{oc(100)} = 646.64 \text{ mV}$ 以及 $T_{b(100)} = 8.815 \mu\text{s}$.

代入式(10), 分析结果如图3所示. 平均 $V_{oc(i)}$ 和归一化PL强度线性关系较好吻合, 偏差 $\pm 0.75 \text{ mV}$. 归一化PL

强度越大, V_{oc} 越高, 不考虑制绒等工艺影响, 转换效率也越高.

实验采用软件分析了PL测试图像的黑丝比例和归一化PL强度, 通过硅片排序制作电池并测试效率及其相关参数, 对PL图像参数与制作电池后的效率及 V_{oc} 参数一一进行相关性分析.

图3 (网络版彩色) V_{oc} 和归一化强度拟合分析
Figure 3 (Color online) Fitting analysis of V_{oc} and PL value

发现硅锭中心硅块的中头部硅片的黑丝比例、归一化PL强度与硅片制作电池后的效率及 V_{oc} 相关性比较好: 黑丝比例低, 其电池效率高、 V_{oc} 高; 归一化PL强度高, 其电池效率高、 V_{oc} 高. 尾部主要受到晶界多、杂质含量高影响, 和两者参数相关性偏差大于中头部. 去除尾部的硅片后, 其中的中头部硅片做拟合方差分析, V_{oc} 和归一化强度吻合较好. 从理论上推算出了归一化PL强度和 V_{oc} 的相关性的公式, 证实了实验结果. 分析得到的归一化PL强度与多晶硅片材料质量相关性最好, 可以更好地用于指导改善多晶硅片质量.

参考文献

- 1 Hu D, Yuan S, Yu X, et al. Grain boundary engineering of high performance multicrystalline silicon: Control of iron contamination at the ingot edge. *Sol Energ Mat Sol Cells*, 2017, 171: 131–135
- 2 Yuan S, Hu D, Yu X, et al. Multicrystalline silicon crystal assisted by silicon flakes as seeds. *Sol Energ Mat Sol Cells*, 2018, 174: 202–205
- 3 Giesecke J A, Stefan W G, Warta W. Determination of actual carrier lifetime from differential measurements. *Energy Proc*, 2013, 38: 59–65
- 4 Giesecke J A, Kasemann M, Warta W. Spatially resolved characterization of silicon as-cut wafers with photoluminescence imaging. *Prog Photovolt Res Appl*, 2009, 17: 217–225
- 5 Sio H C, Xiong Z, Trupke T, et al. Imaging crystal orientations in multicrystalline silicon wafers via photoluminescence. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 082102
- 6 Trupke T, Mitchell B, Weber J W, et al. Photoluminescence imaging for photovoltaic applications. *Energy Procedia*, 2012, 15: 135–146
- 7 Yang D R. *Solar Cell Materials* (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2018 [杨德仁. 太阳能电池材料. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2018]
- 8 Liu E K. *Semiconductor Physics* (in Chinese). 7th ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008. 152–158 [刘恩科. 半导体物理学. 第七版. 北京: 电子工业出版社, 2008. 152–158]
- 9 Bowden S, Sinton R A. Determining lifetime in silicon blocks and wafers with accurate expressions for carrier density. *J Appl Phys*, 2007, 102: 124501
- 10 Giesecke J A, Schubert M C, Michl B, et al. Minority carrier lifetime imaging of silicon wafers calibrated by quasi-steady-state photoluminescence. *Sol Energ Mat Sol Cells*, 2011, 95: 1011–1018

补充材料

图 S1 硅片 PL 图形分析软件界面

图 S2 硅片 PL 图形黑丝分析示例图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “多晶硅片PL和电池效率的对应关系”

Corresponding relation between PL of multicrystalline silicon wafers and solar cell efficiency

Liang He^{1,2*}, Sheng Cao^{1,2}, Hai Liu^{1,2}, Hua Liu^{1,2}, Hongzhi Luo^{1,2}, Qi Lei^{1,2}, Cheng Zhou^{1,2} & Yunfei Xu^{1,2}

¹ LDK Solar Co., Ltd, Economic Development Zone, Xinyu 338032, China;

² National Photovoltaic Engineering Research Center, Economic Development Zone, Xinyu 338032, China

* Corresponding author, E-mail: heliang@ldksolar.com

Various market factors (e.g., anti-dumping and anti-bribery, subsidy retreat, etc.) have accelerated technology upgrading and cost efficiency of PV industry. Improving conversion efficiency is an effective way to reduce cost. Mainstream silicon wafer manufacturers are intensifying research and development of “the next generation high-efficiency multicrystalline silicon wafer” that is of higher efficiency. It is essential to obtain the cell efficiency parameters at silicon wafer-side. This work analyzes the relationship between PL image parameters of multicrystalline silicon wafer measured by photoluminescence tester (PL) and the corresponding cell conversion efficiency, and the relationship between parameters of PL image and cells.

Firstly, an analysis software is independently compiled to analyze the “black silk” and “normalized intensity” parameters of PL image, with the numerical results of the corresponding silicon wafers calculated. Selected high efficiency multicrystalline silicon bricks are cut into silicon wafers of 190 μm thickness, which are put to tests sequentially on the PL images of multicrystalline silicon wafers and then made into solar cells. The producing process of solar cells includes ordinary acid texturing, diffusion, removal of phosphosilicon silicon glass (PSG), plasma chemical vapor deposition (PECVD), screen printing, etc. Then cell efficiency and V_{oc} parameters thereof are tested, with the correspondence between cell efficiency and parameters thereof and the PL parameters.

The experimental data show that the tail is mainly affected by large grain boundaries and high impurity content. The correlation deviation of the cell efficiency, “normalized strength” of V_{oc} and PL images, and “black silk” ratio parameters are greater than those of the middle section and the head. The “black silk” ratio is low, and its solar cells efficiency and V_{oc} are high. The “normalized strength” of PL images is high, and its solar cells efficiency and V_{oc} are high. But the “normalized strength” of PL images and V_{oc} of cell have strong correlation with “black silk” ratio of PL images, and the “normalized strength” and “black silk” ratio of PL images have weak correlation with cell conversion efficiency. The reason is that material properties of PL photoluminescence test silicon wafer are related to the corresponding cell V_{oc} , and cell conversion efficiency is affected by many factors: texture, diffusion, coating processes, etc. In this paper, the expression of “normalized strength” of PL and cell V_{oc} is deduced based on the semiconductor correlation principle. It is proved that the “normalized strength” of PL is strongly correlated with that of cell V_{oc} in principle. The “normalized strength” of PL obtained by the analysis has the closest correlation with the quality of multicrystalline silicon wafers, which can be better used to guide the quality improvement of multicrystalline silicon wafers.

multicrystalline silicon wafers, PL image, open circuit voltage, solar cell efficiency

doi: 10.1360/N972018-01135