

四苯硼钠添加剂对背钝化太阳能电池 铝电极性能的影响

张 进¹ 刘长海¹ 费 婷² Sergey Vityuk² 陈智栋^{3*}

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州 213164;
2.摩诺克里斯光伏科技(常州)有限公司,常州 213031;
3.常州大学石油化工学院,常州 213164)

摘 要 采用不同含量的四苯硼钠($C_{24}H_{20}BNa$)添加剂制备背钝化太阳能电池(PERC)用铝浆,将铝浆丝网印刷于背钝化太阳能电池硅片上,经过烧结后测试电性能。通过扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)对局部背表面区域(LBSF)进行微观形貌观察。结果表明,在四苯硼钠用量为 0.5%(wt,质量分数)条件下,背钝化太阳能电池片的开路电压为 656mV,填充因子为 79%,电阻值为 81 Ω ,光电平均转化率最高达到 20.3%。

关键词 背钝化太阳能电池,铝背电极,铝浆,局部背表面区域,光电转化效率

Influence of sodium tetraphenylboron in aluminum electrode on performance of PERC solar cells

Zhang Jin¹ Liu Changhai¹ Fei Ting² Sergey Vityuk² Chen Zhidong³

(1.School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;
2.Monocrystal-PV Technology (Changzhou) Co.,Ltd.,Changzhou 213031;
3.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract Different contents of sodium tetraphenyl boron ($C_{24}H_{20}BNa$) additive were used to prepare aluminum paste for back passivated emitter rear contact(PERC) solar cells.The aluminum paste was printed on the silicon wafer of PERC solar cell,and the electrical properties were tested after firing.The microstructure of local back surface field (LBSF) was observed by scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum analysis (EDS).The results showed that the open circuit voltage was 656mV,the fill factor was 79%,the resistance was 81 Ω and the average conversion efficiency was highest 20.3% under the condition of 0.5%(wt,mass fraction) of $C_{24}H_{20}BNa$.

Key words passivated emitter rear contact solar cells,rear aluminum electrode,aluminum paste,local back surface field,conversion efficiency

晶体硅太阳能电池是近年来最为成熟的光伏发电技术,为了进一步提高晶体硅太阳能电池的转化效率,太阳能电池产业亟需一种效率更高的太阳能电池来代替传统太阳能电池。背钝化太阳能电池(PERC)作为一种新型结构太阳能电池^[1],具有更高的转化效率和开路电压,并且在工艺生产中,PERC 太阳能电池可以保留大部分传统太阳能电池的生产线,为太阳能生产商在节约成本的同时还可以产业升级。PERC 太阳能电池背面经过激光开

槽,留下规则的开槽孔^[2-4],通过丝网印刷将铝浆覆盖在电池片背面。烧结过程中,铝浆中的铝原子和硅片中硅原子发生互扩散,形成铝硅合金层^[5-7],进一步形成 P-P⁺ 结,这个内部电场区域被称为局部背表面区域(LBSF)层^[8]。LBSF 层能够阻止电子载流子在背表面发生复合,进而提高太阳能电池的开路电压和光电转化效率^[9-11]。与传统晶体硅太阳能电池用铝浆相比,虽然 PERC 太阳能电池硅层运用背表面钝化和激光开槽技术提升了转化效率,但也

基金项目:国家自然科学基金(51702025)

作者简介:张进(1994-),男,硕士,主要从事光伏电极浆料研究。

联系人:陈智栋(1964-),男,博士,教授,主要从事材料表面处理、电分析化学、电池及电容器材料的制备与表征。

带来了一些问题。激光开槽口会导致铝浆和硅片的接触面积变小,不易形成良好的欧姆结合,易造成铝浆结合性能差,电性能不高的问题。铝浆的性能成为制约太阳能电池性能的关键因素之一。

国内外许多专家研究了硼元素对铝浆电性能的影响,硼元素会影响烧结过程中铝硼扩散,从而降低少子表面复合速率并提高电性能^[12-15]。但这些研究中硼元素选用激光硼掺杂或玻璃粉掺硼^[16-18],这些掺硼手段复杂或原料昂贵,不能满足工业化生产的需求。因此,寻找一种合适的硼添加剂来提升铝浆性能显得十分重要。本研究选用四苯硼钠作为硼源,研究了四苯硼钠作为有机硼添加剂对电池性能的影响,同时进一步研究了硼添加剂对电池的作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四苯硼钠($C_{24}H_{20}BNa$,分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;背钝化电池片、铝粉、醇酯、油酸、乙基纤维素、玻璃粉,摩诺克里斯光伏科技(常州)有限公司。

电子天平(FA2004B型),上海越平科技仪器有限公司;三辊研磨机(SMD-65型),秦皇岛抚宁涂料机械厂;丝网印刷机(BACCNI型)、太阳能电池片功率参数测试仪(BACCNI型),意大利巴克尼公司;带式烧结炉(CF-series型),美国德斯帕奇工业公司;四探针电阻测试仪(PC9A1型),上海乾丰电子仪器有限公司;电子扫描显微镜(SEM,JSM-6360LA型)、电子能谱仪(EDS,JSM-6360LA型),日本电子株式会社。

1.2 样品的制备

分别称取四苯硼钠 0.00g、0.75g、1.20g、1.50g 溶于有机溶剂(醇酯:油酸:乙基纤维素=5:4:1),有机溶剂和四苯硼钠[用量分别为 0%、0.5%、0.8%、1.0%(wt,质量分数,下同)]混合物总量保持 40g 恒定,将混合物混合均匀;加入 108g 铝粉和 2g 玻璃粉,混合均匀;将混合物采用三辊研磨机(SMD-65型,秦皇岛抚宁涂料机械厂)研磨 3 遍,得到混合均匀的铝浆,然后,采用丝网印刷机(BACCNI型,意大利巴克尼公司)进行印刷,印刷电池片铝浆时网版移动速度为 180~220mm/min,印刷压力保持在 65~80N,网版间距为 2.0~2.5mm,保证每片硅片上铝浆的印刷质量为 0.85~0.90g;印刷银浆时网

版移动速度为 200mm/min,印刷压力保持 100N,网版间距为 2mm,保证每片硅片上的印刷质量(0.137 ± 0.002)g。将印刷好的铝浆和银浆的太阳能电池片采用带式炉(CF-series型,美国德斯帕奇工业公司)300℃烘干,然后在带式烧结炉中烧结,峰值温度设置为 900℃,最终获得背钝化太阳能电池片。

1.3 样品的测试

采用太阳能电池片功率参数测试仪(BACCNI型,意大利巴克尼公司)在 AM1.5 模拟自然光照($1000W/m^2$)条件下,测试电池片的开路电压、填充因子和转换效率等电性能参数。采用四探针电阻测试仪(PC9A1型,上海乾丰电子仪器有限公司)对背钝化太阳能电池片的电阻进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LA型,日本电子株式会社)对背钝化太阳能电池的 LBSF 层的形貌进行测试。采用电子能谱仪(EDS,JSM-6360LA型,日本电子株式会社)对样品进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 背钝化太阳能电池结构分析

背钝化太阳能电池结构示意图见图 1。从图可以看出,背钝化太阳能电池选用的 P 型硼掺杂硅片正表面通过酸洗刻蚀,形成抗反射层(ARC)以提高透光率,并进行磷化处理,形成 n^+ 电极,与传统太阳能电池结构不同的是,背钝化太阳能电池在硅片背面覆盖了一层氧化铝钝化层,这样的结构能够有效降低少子复合速率,通过激光在背面开槽形成局部开口,在进行背面铝浆印刷时,铝浆通过局部开口与硅片接触,烧结过后,在铝浆和硅片的结合处将形成一层 LBSF 层,LBSF 层是由铝硅合金中的硅组分再结晶形成的,与背钝化太阳能电池的电性能紧密有关,相同条件下,LBSF 层的厚度下降,会导致电性能的下降。LBSF 层对太阳能电池的性能具有重大的影响。

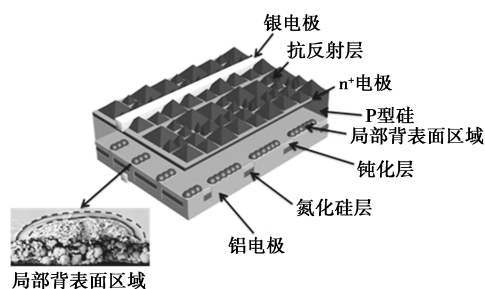


图 1 背钝化太阳能电池结构示意图

2.2 SEM 分析

在四苯硼钠用量为 0.5% 条件下,制得的背钝化太阳能电池片的 SEM 图见图 2。从图可以看出,在四苯硼钠用量为 0.5% 条件下,制得的背钝化太阳能电池片经过混合酸腐蚀,LBSF 层被完全腐蚀,可以看出一条清晰的同心圆环,圆环上方为纤维状的合金组织,圆环下方为光滑的硅基体,LBSF 层的厚度为 5.106 μm 。

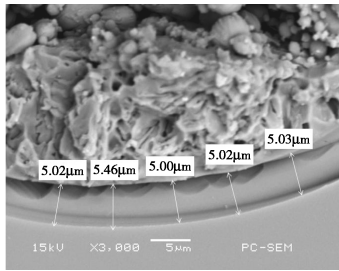


图 2 背钝化太阳能电池片的 SEM 图

四苯硼钠用量不同背钝化太阳能电池片的 LBSF 层厚度见表 1。从表 1 可知,随着四苯硼钠用量的增加,背钝化太阳能电池片的 LBSF 层厚度呈增长态势。

表 1 四苯硼钠用量不同背钝化太阳能电池片的 LBSF 层厚度

四苯硼钠用量/%	LBSF 层厚度/ μm
0	4.926 $\pm$ 0.312
0.5	5.106 $\pm$ 0.198
0.8	5.146 $\pm$ 0.244
1.0	5.160 $\pm$ 0.398

2.3 EDS 分析

在四苯硼钠用量为 0.5% 条件下,制得的背钝化太阳能电池片的 EDS 谱图见图 3。从图可以看出,根据铝硅合金相图可知,铝硅共晶合金的硅含量为 12.6%。根据铝硅合金相图可知,铝硅共晶合金的硅含量应为 12.6%。但根据 EDS 结果可以看出,硅元素含量在铝层交界处可达到 18.24%,这是由于在加热过程中,铝硅原子发生互散,而在冷却过程中,硅原子从铝层回到硅基体中,使得硅原子在界面处发生了富集。通过添加四苯硼钠添加剂后,铝层和铝硅合金中的硅元素含量均大于 12.6%,分别为 13.03% 和 16.41%,这说明铝硅扩散作用得到了加强。这可能是由于硼元素的介入,使铝硅扩散由二元扩散转变成三元扩散,导致硅原子在铝硅合金和铝层中的含量增加。

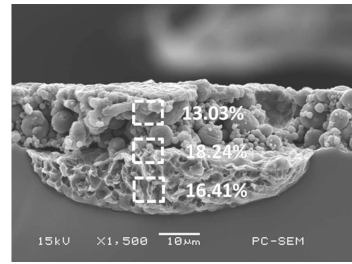


图 3 背钝化太阳能电池片的 EDS 谱图

2.4 电性能分析

背钝化太阳能电池的电性能图见图 4。从图 4(a)可以看出,四苯硼钠添加剂能够有效提升铝浆的开路电压,随着四苯硼钠用量从 0 增加至 1.0% 条件下,铝浆的开路电压从 655 mV 增加至 658 mV。从图 4(b)可以看出,背钝化太阳能电池片的电阻平均值,随着四苯硼钠用量从 0 增加至 1.0%,电阻均值呈逐渐降低态势,从 87 Ω 下降至 63 Ω ,这表明四苯硼钠能够促进铝浆和硅基体的欧姆结合,从而降低电阻阻值。从图 4(c)可以看出,在四苯硼钠用量 0.5% 条件下,背钝化太阳能电池片的填充因子最大值为 79%。从图 4(d)可以看出,背钝化太阳能电池片的光电转化效率的变化趋势和填充因子几乎一致,在四苯硼钠用量为 0.5% 条件下,背钝化太阳能电池片的光电平均转化率最高达到 20.3%。综合分析以上 4 种电性能参数,得出最优四苯硼钠用量为 0.5% 条件下,背钝化太阳能电池片的开路电压为 656 mV,填充因子为 79%,电阻值为 81 Ω ,光电平均转化率最高达到 20.3%。

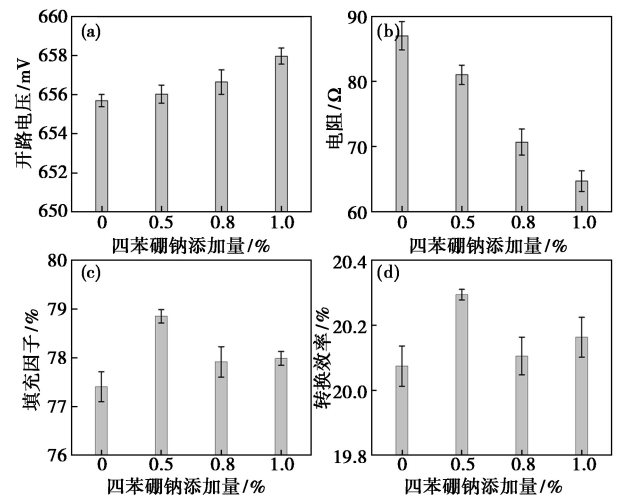


图 4 背钝化太阳能电池的电性能图

2.5 四苯硼钠添加剂的作用机理分析

四苯硼钠添加剂作用机理图见图 5。从图可以看出,未添加四苯硼钠的背钝化太阳能电池片在加

热过程中,只有铝硅 2 种元素发生互扩散;添加四苯硼钠的背钝化太阳能电池片在加热过程中,铝硅二元扩散会变成铝硅硼三元扩散,在铝硅互扩散达到饱和条件下,硼源能进行补充,进而增强了硅元素的扩散。LBSF 层的厚度取决于硅原子凝固时在铝硅合金中的溶解量,在硼元素增加硅原子的扩散量之后,在冷却过程中,会有大量的硅原子进入铝硅合金,导致背钝化太阳能电池片 LBSF 层增厚,也是电性能上升的原因。

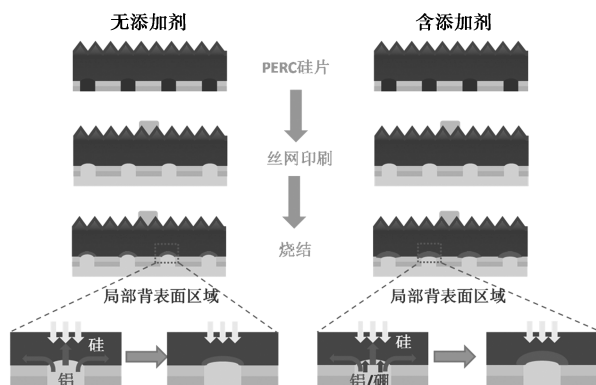


图 5 四苯硼钠添加剂作用机理图

3 结论

采用不同含量的四苯硼钠的铝浆丝网印刷于背钝化太阳能电池硅片上,成功制得背钝化太阳能电池片。添加四苯硼钠后,制得的背钝化太阳能电池片的 LBSF 厚度增大,四苯硼钠能够增强铝硅合金的互扩散,使铝硅共晶合金中的硅含量上升,在冷却时,铝硅合金中会有更多的硅元素进行再结晶,从而使 LBSF 层厚度增加,在四苯硼钠添加量为 0.5% 条件下,背钝化太阳能电池片的开路电压为 656mV,填充因子为 79%,电阻值为 81Ω,光电平均转化率最高达到 20.3%。

参考文献

- [1] Blakers A W, Wang A, Milne A M, et al. 22.8% efficient silicon solar cell[J]. Applied Physics Letters, 1989, 55(13): 1363-1365.
- [2] Hofmann M, Janz S, Schmidt C, et al. Recent developments in rear-surface passivation at fraunhofer ISE[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(6/7): 1074-1078.
- [3] Niinobe D, Morikawa H, Hiza S, et al. Large-size multi-crys-

talline silicon solar cells with honeycomb textured surface and point-contacted rear toward industrial production[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(1): 49-52.

- [4] Green M A. Commercial progress and challenges for photovoltaics[J]. Nature Energy, 2016, 1(1): 1-4.
- [5] 张红斌, 赵玲, 熊庆丰, 等. 硅太阳能电池用铝浆的现状和发展趋势[J]. 金属功能材料, 2010, 17(4): 72-74.
- [6] 周继承, 陈星. 铝浆对多晶硅太阳能电池性能的影响[J]. 应用科技, 2017, 44(3): 91-94.
- [7] 马亚红, 张宏, 徐晓宙, 等. 一种用于太阳能电池背电极的超细球形铝粉浆料[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(7): 43-45.
- [8] 杜冲, 赵振杰, 陈慧君, 等. 钝化层和铝电极浆料共烧结制备硅太阳能电池背电极[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(11): 72-76.
- [9] Lin C H, Tsai S Y, Hsu S P, et al. Structural properties of the solidified-Al/regrown-Si structures of printed Al contacts on crystalline Si solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(8): 986-991.
- [10] 谭富彬, 赵玲, 陈亮维, 等. 单晶硅太阳能电池硅与电极间的欧姆接触[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 12-16.
- [11] 申兰先, 刘祖明, 廖华, 等. 工业化薄膜硅太阳能电池背电极浆料[J]. 可再生能源, 2008, 26(1): 69-71.
- [12] Urrejola E, Peter K, Plagwitz H, et al. Al-Si alloy formation in narrow p-type Si contact areas for rear passivated solar cells[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(12): 124516-124523.
- [13] Urrejola E, Peter K, Plagwitz H, et al. Distribution of silicon in the aluminum matrix for rear passivated solar cells[J]. Energy Procedia, 2011, 8: 331-336.
- [14] 罗鹏飞, 王殿磊, 眭山, 等. 薄单晶硅 PERC 太阳电池纯铝背电极快速烧结研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(6): 1445-1449.
- [15] 韩鹏, 张宏, 马亚红, 等. 硅烷偶联剂对太阳电池铝浆性能的影响及分析[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(10): 49-51.
- [16] 张宏, 张凯, 李哲, 等. 无铅玻璃粉中硼含量对太阳能电池铝电极性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(12): 8-11.
- [17] Rauer M, Schmiga C, Raugewitz A, et al. Theoretical and experimental investigation of aluminum-boron codoping of silicon[J]. Progress in Photovoltaics (Research and Applications), 2016, 24(2): 219-228.
- [18] Ikeda Y, Tomizwa Y, Itoh H, et al. Investigation of rear localized back surface field formed from boron laser doping and screen-printed aluminum paste in high-efficiency solar cells[J]. Energy Procedia, 2016, 92: 404-411.

收稿日期: 2018-05-21

修稿日期: 2019-07-23