

# 晶体硅太阳能电池前电极形成机理分析\*

李军勇, 梁宗存, 赵汝强, 金井升, 沈辉

(中山大学太阳能系统研究所, 国家新能源工程技术研究中心华南分中心, 广州 510006)

**摘要** 目前市场上 85% 以上的晶体硅太阳能电池采用丝网印刷技术制备前、背电极。为了了解前电极的 Ag-Si 接触形成机理以及电流传输机制, 对前电极烧结工艺以及 Ag-Si 接触的形成机理进行了分析, 提出了 4 种 Ag-Si 界面的接触形式。根据不同的界面接触形式, 指出两步隧道效应和多步隧道效应电流传输机制是最主要的电流传输方式。

**关键词** 太阳能电池 前电极 烧结 Ag-Si 接触

## Analysis of the Formation Mechanisms of Front Contacts of Crystalline Si Solar Cells

LI Junyong, LIANG Zongcun, ZHAO Ruqiang, JIN Jingsheng, SHEN Hui

(National Engineering Research Center for Renewable Energy Center of South China, Institute for Solar Energy Systems, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006)

**Abstract** At present, more than 85% of the crystalline Si solar cells in the world market are produced using screen printing technique to form the silver front contacts and aluminium rear contacts. However, the formation mechanisms of Ag-Si contacts and the current transport mechanisms are still not well understood. The sintering process of front contacts and the formation mechanisms of Ag-Si contacts are investigated. Four types of interface structures of Ag-Si contacts are presented. According to different types of interface structures, the main current transport mechanisms are concluded to be two-step and multi-step tunneling process from emitter to the silver through glass layers.

**Key words** solar cell, front contact, sinter, Ag-Si contacts

### 0 前言

1975年丝网印刷技术首次应用于太阳能电池制备前、背电极<sup>[1]</sup>。目前市场上 85% 以上的晶体硅太阳能电池都是采用丝网印刷技术<sup>[2]</sup>, 通过丝网印刷设备将 Ag 浆料印制在太阳能电池前表面氮化硅减反射膜上, 再经过高温烧结工艺形成 Ag-Si 接触电极。烧结工艺的主要功能是 Ag 浆料溶解 SiN<sub>x</sub> 减反射膜, 形成 Ag-Si 电极接触; H 原子由表层向内部扩散, 钝化体内杂质和缺陷; 形成 Al-Si 合金背表面场。本实验主要对在高温烧结条件下 Ag-Si 接触的形成机理及电流传输机制进行了分析。

Ag 浆料主要包含导电材料、玻璃料(Glass frit)、有机粘合剂、有机溶剂, 其中导电材料主要是 0.1 μm 至十几微米的银颗粒, 占浆料总质量的 60%~80%, 玻璃料主要是氧化物(PbO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、BiO<sub>3</sub>、ZnO)粉末, 占浆料总质量的 5%~10%<sup>[2-4]</sup>。

到目前为止, 对丝网印刷前电极的烧结工艺机理还存在许多争议, 但是并不影响其在商业化太阳能电池生产上的广泛应用<sup>[4]</sup>。烧结工艺使电极能与硅片之间形成良好的欧姆接

触, 其最重要的参数为烧结峰值温度。烧结峰值温度过低, 则正面电极不能穿透 SiN<sub>x</sub> 膜, 导致串联电阻过大, 表面 H 原子扩散至体内的深度不够, 不能有效钝化体内缺陷; 而烧结峰值温度过高, Ag 电极会穿透 n<sup>+</sup> 层发射区, 与 p 型硅衬底接触, 形成肖特基旁路结, 导致低的并联电阻和较大的反向漏电流, 降低太阳能电池转换效率。

### 1 实验

采用电阻率为 1~3 Ω·cm、[100] 向的单晶硅片制备太阳能电池。太阳能电池的生产工艺为: 去表面损伤层及制备表面金字塔绒面; 液态 POCl<sub>3</sub> 扩散形成 n<sup>+</sup> 层, 方块电阻为 45~55 Ω/sq; 等离子体刻蚀边缘 n<sup>+</sup> 层; 去除磷硅玻璃; PECVD 镀 SiN<sub>x</sub> 减反射膜, 约 75 nm 厚; 分别采用丝网印刷工艺制备背电极、Al 背表面场和 Ag 正电极, Ag 浆料采用商用 Ferro33-462 型浆料; 链式烧结炉一次烧结, 最高温度设定为 880℃。测试 I-V 特性。

采用 Quanta 400 FEG 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 Si-Ag 电极断面, 并采用 EDS(Energy dispersive spectrometer, 能量色散谱仪)分析其成分。

\* 国家 863 计划基金项目(2006AA05Z409); 广东省科技计划项目(2007A010700002)

李军勇: 男, 1981 年生, 硕士研究生, 主要从事晶体硅太阳能电池研究工作 Tel: 020-39332864 E-mail: lijunyong@gmail.com 沈辉: 通讯作者, 男, 1956 年生, 博士生导师, 教授 E-mail: shenhui1956@163.com

## 2 结果及分析

对电池栅指电极和主栅线断面进行 SEM 分析,其结果如图 1 所示。对 Ag-Si 界面不同位置进行 EDS 分析,其各元素含量在表 1 中汇总。

表 1 EDS 分析图 1 中各点成分含量汇总

Table 1 EDS analysis results of the points in Fig. 1

成分 %(原子分数)	图 1(a)				图 1(b)
	点 1	点 2	点 3	点 4	点 1
Si	42.29	50.83	7.85	23.58	12.71
Ag	10.59	0.52	42.33	7.96	52.56
Pb	2.30	0	0	0.69	0.79
其它	44.82	48.65	49.82	67.77	33.94

注:“其它”表示测试过程中出现的 C、O 等成分

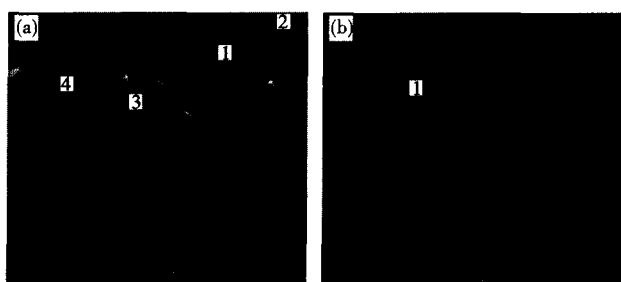


图 1 电池栅指电极(a)和主栅电极(b)剖面的 SEM 图像

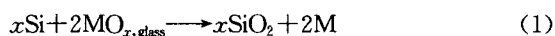
Fig. 1 SEM cross-section image of Ag gridline(a) and Ag busbar(b)

### 2.1 烧结工艺

标准烧结工艺需要经过低温、中温、高温、冷却 4 个阶段。烧结炉低温温度一般在 400℃ 以内,中温温度为 300~700℃,高温温度为 700~900℃。在低温阶段,浆料中的有机溶剂和有机粘合剂被蒸发或被燃烧;在中温阶段,玻璃料开始熔化,Ag 颗粒开始聚合;在高温阶段,Ag、Si 及玻璃料成分发生反应,形成 Ag-Si 接触;冷却时,Ag 粒子在硅片表面结晶生长。高温驱动表面 H 原子向硅片内部扩散。实际在硅片上发生的反应温度远低于烧结炉设定的温度,Kyunghae Kim 等<sup>[5]</sup>研究发现,Ag 与 Si 的实际最佳反应温度为 605℃,远低于 Ag-Si 共晶点的温度 835℃,这可能是由于反应体系中含有多相成分(Ag、Si、Pb、Bi 等)而使合金熔点降低。因此需要综合考虑 n<sup>+</sup> 层的扩散浓度、浆料成分、减反射膜厚度等诸多因素来设定烧结炉各温区实际的温度。

### 2.2 Ag-Si 接触的形成机理

玻璃料在 Ag-Si 接触形成过程中发挥了关键的作用,它腐蚀穿透 SiN<sub>x</sub> 膜,使 Ag 颗粒能够与硅发射区发生电学接触<sup>[6]</sup>。在蒸发和燃烧完有机溶剂物质之后,玻璃料开始熔化、液化和润湿 SiN<sub>x</sub> 表面,继而溶解 Ag 颗粒和腐蚀掉 SiN<sub>x</sub> 层。玻璃料腐蚀 SiN<sub>x</sub> 层过程发生的氧化还原反应为<sup>[7]</sup>:



式中:M 为玻璃料中的金属元素,主要是 Pb。

在图 1 中点 3 位置,烧结完的 Ag 电极里含有较多的 Si,说明玻璃料对 SiN<sub>x</sub> 有腐蚀作用。G. Schubert 等<sup>[8]</sup>通过 SEM/EDS 分析也发现,烧结后玻璃料中有 Pb 沉淀产生。B. Sopori 等<sup>[4]</sup>认为,在低温烘干时,浆料中 Ag 颗粒被小片状玻璃料颗粒分离,而在 450℃ 时,玻璃料开始熔化并覆盖在 Ag 颗粒表面,在 600℃ 时,Ag 颗粒被熔融的玻璃料所包围。随着温度的升高,当 Ag 颗粒分布于熔融的玻璃料中时,Ag 颗粒表面与玻璃料发生离子交换,并在 Ag 颗粒表面形成一层 Ag-M-Si 液态相(M 为玻璃料中的金属元素)。当玻璃料熔透 SiN<sub>x</sub> 层后,开始与硅 n<sup>+</sup> 发射区层接触,并继续发生氧化还原反应(式(1))。生成的 SiO<sub>2</sub> 溶解于玻璃料中,Ag 颗粒在界面处聚集,远离 Si 表面的 Ag 颗粒也相互聚集接触在一起。如图 1 所示,烧结后,Ag 颗粒间并不是形成非常紧密的结构,而是多孔结构,可以判断实际形成 Ag-Si 接触的 Ag 成分并不是 Ag 颗粒,而是通过离子交换溶解于玻璃料中的 Ag 原子。如图 1 中点 1、点 4 所示,在界面处存在 Ag、Pb、Si,可见玻璃料与硅片发生了反应,Ag 在该处沉淀。玻璃料还可以作为一阻挡层来减少 Ag 扩散进入 n<sup>+</sup> 发射区和 p-n 结区<sup>[9]</sup>,从而有助于减少结区旁路结合漏电流。有研究认为<sup>[10]</sup>,如果没有玻璃料介于 Ag 颗粒与硅之间,在烧结过程中,Ag 原子可以扩散至硅基体 5μm 深处。

烧结峰值温度过后进行快速冷却,Ag 电极与 Si 基体之间能形成多种界面接触形式。玻璃料中的硅在硅片上外延重结晶,而 Ag 晶粒在硅片表面上析出且随意分布。在适当的烧结温度下,Ag 晶粒的结晶生长与 Si 外延方向一致<sup>[11-12]</sup>。有研究者通过 TEM 分析<sup>[13,14]</sup>发现,倒金字塔形状的 Ag 晶粒生长进入到 n<sup>+</sup> 发射区内部,有些只有几纳米大小,而有些则有几百纳米大小,且这类沉淀在界面处分布没有规则,一般认为倒金字塔表面属于 {111} 晶面。实际上,Ag 晶粒进入发射极并不是直接与 Si 接触<sup>[15]</sup>,在 Ag 与 Si 之间还存在约 5nm 的玻璃料层。图 1 中点 2 位置主要是 Ag 和 Si 元素。在该点应该是富 Ag 相沉淀。Ag 沉淀可以进入 n<sup>+</sup> 区内部达 130nm<sup>[12]</sup>。

由于首先是熔融玻璃料与硅 n<sup>+</sup> 发射区接触,溶解在玻璃料中的 Ag 会在硅表面析出结晶或进入 n<sup>+</sup> 发射区结晶,因此对于形成的界面应该存在以下几种形式:(1)大 Ag 颗粒/薄层玻璃料(0~20nm)/Ag 晶粒/薄层玻璃料(5nm 左右)/Si;(2)大 Ag 颗粒/溶解了 Ag 原子的厚玻璃料层/Si;(3)大 Ag 颗粒/溶解了 Ag 原子的厚玻璃料层/Ag 晶粒/薄层玻璃料/Si,而在此类接触形式中,厚的玻璃料层中在靠近 Si 发射极的一侧会存在一些无 Ag 粒子的区域(正常烧结情况下小于 20nm)<sup>[15]</sup>,这主要是由于在冷却过程中,Ag 粒子过饱和析出并在 Si 表面重新结晶生长,消耗了玻璃料中的 Ag 粒子;(4)有研究者还发现<sup>[15]</sup>,残留的 SiN<sub>x</sub> 膜也会出现在某些区域,特别是在单晶硅金字塔绒面结构的底部,烧结温度越低,残留的 SiN<sub>x</sub> 膜越多,从而阻止了玻璃料中的 Ag 向硅中结晶生长。不同界面的接触形式见图 2。

从以上分析可知,玻璃料中的氧化物与 Si 表面发生氧化还原反应生成 Pb,Pb 溶解于玻璃料中,对形成欧姆接触起到

一定的作用<sup>[16]</sup>。但在 Ag 的结晶生长区域应该还有 Pb 粒子的结晶生长,如图 1(b)中点 1 所示。Pb 的沉淀机理并不清楚,目前还没有相关报道。

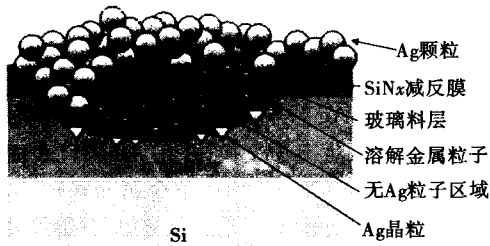


图 2 Ag-Si 界面的接触形式

Fig. 2 Schematic diagram of Ag-Si contact structure

### 2.3 电流传输机制

目前,对丝网印刷 Ag 电极的电流传输机制还没有得到很好的解释,在界面处存在多种接触形式(如上面所分析的 4 种接触形式)。早期研究者<sup>[17]</sup>认为电流传输是经过直接的 Ag-Si 接触而发生的,但是通过分析烧结过程中玻璃料的流动性及其溶解 Ag 在玻璃料中析出的结晶认为,玻璃料应该存在于任何的 Ag-Si 接触之间,因此不存在直接的 Ag-Si 接触。玻璃料一般被认为是绝缘体,其电阻率高达  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[12]</sup>。由于玻璃料中溶解了 Ag 粒子,目前普遍认同通过隧道效应来传输电流<sup>[6,12,18]</sup>。

Ching-His Lin 等<sup>[15]</sup>认为起决定作用的是通过 Ag 晶粒-薄玻璃料层-Si 界面的电流传输。由于此种接触形式的玻璃料层非常薄(小于 5nm),不足以成为电流传输的阻挡层,电子可由隧道效应通过。考虑第一种接触形式,由于  $n^+$  发射区层、Ag 晶粒、Ag 颗粒之间都是相隔薄的玻璃料层可认为电流是通过两步隧道效应传输的。而对于第二、三种接触形式,厚的玻璃料中溶解的金属粒子为电流的传输起中介作用,多步隧道效应通过金属粒子到达 Ag 颗粒层实现电流传输。玻璃料层的厚度直接影响着太阳电池串联电阻的大小<sup>[19]</sup>,厚的玻璃料层导致高的接触电阻,阻碍电流的传输。电流传输的机制见图 3。

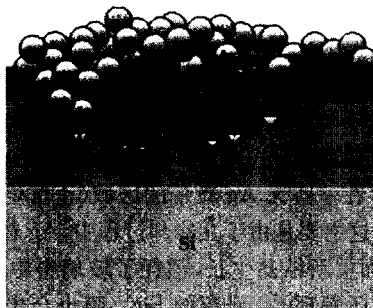


图 3 Ag-Si 界面电流传输的机制

Fig. 3 Schematic diagram of current transport mechanisms through Ag-Si contact

有研究<sup>[15]</sup>认为还有一部分热激发电子的电流传输机制。当隧道电流占主导地位时,接触电阻可以很小,可以用

欧姆接触<sup>[20]</sup>。哪种传输方式占主导地位应视烧结工艺而定,不同的烧结工艺对形成不同的 Ag-Si 接触界面形式有很大的影响。一般来说,高温(不过烧)情况下,两步隧道效应占多数,接触电阻低;温度稍低情况下,多步隧道效应占多数,接触电阻会稍高些。

### 3 结论

本实验分析了丝网印刷 Ag 电极烧结工艺下 Ag-Si 接触的形成机理。玻璃料在电极形成过程中发挥了关键作用。大量的 Ag 粒子溶解于玻璃料之中,冷却过程中,过饱和的 Ag 粒子析出并结晶生长,在 Si 表面形成倒金字塔状的 Ag 晶粒。该 Ag 晶粒可进入 Si 发射极达 130nm。至少存在 4 种硅-电极接触形式。电流的传输机制普遍被认为是以隧道效应方式传输。根据 Ag 颗粒、Ag 晶粒、Si 三者之间玻璃料厚度的不同,电流传输方式又分为两步隧道效应方式和多步隧道效应方式。

### 参考文献

- Ralph E L. Recent advancements in low cost solar cell processing[C]//In Proceedings of the 11<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Scottsdale Ariz,1975;315
- Dirk-Holger Neuhaus, Adolf Munzer. Industrial silicon wafer solar cells[J]. Adv Opto-Electronics,2007,2007;15
- Antonio Luque, Steven Hegedus. Handbook of photovoltaic science and engineering[M]. London:John Wiley & Sons, Ltd,2003;276
- Sopori B, Mehta V, Rupnowski P, et al. Studies on fundamental mechanisms in a fire-through contact metallization of Si solar cells[C]//22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference,2007;841
- Kyunghae Kim, Suresh Kumar Dhungel, et al. A novel approach for co-firing optimization in RTP for the fabrication of large area mc-Si solar cell[J]. Thin Solid Films,2006,511-512;228
- Gunnar Schubert, Frank Huster, Peter Fath. Physical understanding of printed thick film front contacts of crystalline Si solar cells-review of existing models and recent developments[J]. Solar Energy Mater Solar Cells,2006,90;3399
- Young R J S, Alan F Carroll. Advances in front-side thick film metallizations for silicon solar cells[C]//Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Energy Conference,2000;1731
- Schubert G, Fischer B, Fath P. Formation and nature of Ag thick film front contacts on crystalline silicon solar cells[C]// Proceedings of the Photovoltaics in Europe Conference,2002;343
- Shaikh A, Sridharan S, Pham T, et al. Designing a front contact ink for  $\text{SiN}_x$  coated polycrystalline Si solar cells [C]//3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion,2003;1500

- 10 Rollert F, Stolwijk N A, Mehrer H. Solubility, diffusion and thermodynamic properties of silver in silicon[J]. J Phys D: Appl Phys, 1987,20: 1148
- 11 Mohamed M Hilali, Bobby To, Ajeet Rohatgi. A review and understanding of screen-printed contacts and selective-emitter formation[C]//14<sup>th</sup> Workshop on Crystalline Solar Cell Materials and Processes (National Renewable Energy Lab). Winter Park, Colorado, 2004;8
- 12 Ballif C, Huljic D M, Willeke G, et al. Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters: Structural and electronic properties of the interface[J]. Appl Phys Lett,2003,82(12):1878
- 13 Jones K M, Yan Y, Al-Jassim M M, et al. TEM Characterization of Ag precipitates in screen printed Ag contacts for Si solar cells[J]. Microscopy and Microanalysis,2005,11:2078
- 14 Ballif C, Huljic D M, Hessler-Wyss A, et al. Nature of the Ag-Si interface in screen-printed contacts; A detailed transmission electron microscopy study of cross-sectional structures[C]//Proceedings of the 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference. L. A;New Orleans,2002;360
- 15 Lin Ching-His, Tsai Song-Yeu, Hsu Shih-Peng, et al. Investigation of Ag-bulk/glassy-phase/Si heterostructures of printed Ag contacts on crystalline Si solar cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells,2008,92:1011
- 16 Thuillier B, Boyeaux J P, Kaminski A, et al. Transmission electron microscopy and EDS analysis of screen-printed contacts formation on multicrystalline silicon solar cells[J]. Mater Sci Eng B,2003,102;58
- 17 Firor K, Hogan S J, Barrett J M, et al. Series resistance associated with thick-film contacts to solar cells[C]//Proceedings of the 16<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1982;824
- 18 Gunther Grupp, Daniel Biro, Gemot Emanuel, et al. Analysis of silver thick-film contact formation on industrial silicon solar cells[C]//Photovoltaic Specialists Conference, 2005; 1289
- 19 Khadilkar C, Kim S, et al. Characterization of silver front contact in a silicon solar cell[C]// Technical Digest of the International PVSEC-14. Thailand;Bangkok,2004;443
- 20 刘恩科,朱秉升,罗晋生,等. 半导体物理学[M]. 北京:电子工业出版社,2003;238

(责任编辑 王 炎)

## 《材料导报》研究简报征稿

《材料导报》创刊于1987年,是中文核心期刊,中国科技论文统计源期刊(科技核心期刊),中国科学引文数据库来源期刊和CNKI期刊全文数据库收录期刊。

科学技术的飞速发展使研究成果产出的周期缩短,对快速及时发布科学研究新成果的需求也日益增强。为使科技工作者及其单位抢先获得科技成果的首发权和知识产权,本刊将特设一个新栏目——“研究简报”。此栏目以创新性和快速发布研究成果为特色,主要征集学术性强、具有创新思想的研究报道,以促进成果推广和学术交流。

### 一 投稿要求

- (1)研究简报是学术论文、科技报道的一种新形式,是对课题研究成果的快速报道,具有原创性和较强的学术性、创新性。
- (2)报道内容应为研究课题的最新阶段性或部分科研新成果或进展。
- (3)文稿应论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字通顺。
- (4)文稿格式与研究论文相同。
- (5)文稿必须经过导师和课题组的严格讨论和审查,保证文稿的质量和原创性,投稿作者主要针对博士、教授及研究员。稿件中需有第一作者简介、E-mail、电话、通讯地址等,以便联系。

(6)研究课题必须为国家或省部级基金资助项目。

(7)来稿一律不退,请自留底稿。

### 二 投稿及刊发

(1)投稿时请邮寄2份打印稿到重庆市渝北区洪湖西路18号《材料导报》编辑部,并在信封上注明“特投研究简报栏目”,同时将稿件的电子版发送至 mat-rev@163.com。

(2)投稿一经采用将在3个月内安排发表。

(3)如有一稿多投、剽窃或抄袭行为者,一切后果由作者本人负责。

《材料导报》编辑部