

# EL SILICIO MONOCRISTALINO DOPADO CON GALIO RESUELVE EFECTIVAMENTE EL PROBLEMA LID EN UN MÓDULO PERC

LAS CÉLULAS PERC DOPADAS CON GALIO TIENEN UNA MAYOR EFICIENCIA Y MEJORES RENDIMIENTOS ANTI-LID Y ANTI-LETID EN COMPARACIÓN CON LAS CÉLULAS DOPADAS CON BORO. LONGI ESTÁ PROMOCIONANDO SUS OBLEAS DE SILICIO DOPADAS CON GALIO PARA TODA LA CADENA DE LA INDUSTRIA, PARA HACER UNA CONTRIBUCIÓN SIGNIFICATIVA PARA REDUCIR LA DEGRADACIÓN INICIAL DEL MÓDULO, REDUCIR LOS COSTES DE EQUIPOS PARA LOS FABRICANTES DE CÉLULAS Y AUMENTAR LOS BENEFICIOS PARA LA INDUSTRIA FOTOVOLTAICA EN GENERAL.

LONGi Green Energy Technology cerró un acuerdo global, no exclusivo, de licencia cruzada con Shin-Etsu Chemical el pasado 25 de marzo. Como resultado del acuerdo, cualquier aplicación de productos LONGi que se relacione con la tecnología de dopaje con galio estará legalmente permitida a nivel mundial. El silicio dopado con galio puede resolver eficazmente el efecto LID (Degradación Inducida por la Luz) en un módulo PERC tipo P.

LONGi ya ha abordado el problema del alto coste del silicio dopado con galio a través de sus propios esfuerzos tecnológicos y, por tanto, ahora podrá proporcionarlo a toda la industria fotovoltaica. Al mismo tiempo, LONGi se compromete a que el precio del silicio dopado con galio sea el mismo que el del silicio dopado con boro, lo que ayudará a que la energía fotovoltaica sea el método más rentable de generación de energía.

## Revisión bibliográfica sobre el dopaje de silicio con galio y con boro

El silicio monocristalino dopado con boro estándar de la industria actual todavía sufre del efecto LID durante su vida útil. El silicio industrial Czochralski (Cz-Si) contiene cantidades significativas de oxígeno intersticial que, en combinación con el dopaje con boro, puede producir LID y, a su vez, afectar la eficiencia de la célula.

Hasta donde sabemos, la primera observación del efecto LID en células solares no irradiadas con partículas fabricadas con obleas de Cz-Si dopado con boro fue realizada por Fischer y Pschunder en 1973 [1], que registraron una fuerte degradación de la corriente de cortocircuito y de la tensión de circuito abierto durante las primeras horas de iluminación hasta que se alcanzó un nivel estable. Curiosamente, el rendimiento inicial de la célula podía recuperarse completamente mediante un recocido a baja temperatura a solo 200 °C.

Durante los años siguientes, se hicieron varios intentos para desarrollar un modelo de defectos que explicara el mecanismo del efecto LID. Algunos de ellos propusieron el mecanismo de impurezas metálicas, pero ninguno de los modelos fue capaz de explicar el ciclo completo de degradación / recuperación observado en la oblea de Cz-Si dopado con boro. No fue hasta que Jan Schmidt [2] propuso un modelo de reacción de defecto completo, que no implicó ninguna impureza metálica, que existió un modelo capaz de explicar la degradación de por vida bajo iluminación (o inyección de portador minoritario en la oscuridad), así como la recuperación de por vida durante

# GALLIUM-DOPED MONOCRYSTALLINE SILICON EFFECTIVELY SOLVES THE LID PROBLEM IN A PERC MODULE

GALLIUM-DOPED PERC CELLS HAVE A HIGHER EFFICIENCY AND BETTER ANTI-LID AND ANTI-LETID PERFORMANCE COMPARED WITH BORON-DOPED CELLS. LONGI IS PROMOTING ITS GALLIUM-DOPED SILICON WAFERS FOR THE ENTIRE INDUSTRY CHAIN, TO MAKE A SIGNIFICANT CONTRIBUTION TO REDUCING INITIAL MODULE DEGRADATION, LOWERING EQUIPMENT COSTS FOR CELL MANUFACTURERS AND INCREASING PROFITS FOR THE PV INDUSTRY AS A WHOLE.

LONGi Green Energy Technology entered into a global, non-exclusive, cross-licensing agreement with Shin-Etsu Chemical on 25 March 2020. As a result of the agreement, any application of LONGi products that relates to gallium-doped technology will be legally permitted on a global basis. Gallium-doped silicon can effectively solve LID (Light Induced Degradation) in a P-type PERC module.

LONGi has already addressed the problem of the high cost of gallium-doped silicon through its own technological efforts and will therefore now be able to provide this for the whole PV industry. At the same time, LONGi is committed to the price of gallium-doped silicon being the same as that for boron-doped silicon, which will further help PV become the most cost-effective method of power generation.

## Literature review of gallium-doped and boron-doped silicon

Today's industry-standard boron-doped monocrytalline silicon still suffers from LID over its lifetime. Industrial Czochralski silicon (Cz-Si) contains significant amounts of interstitial oxygen which, in combination with boron-doping, can result in LID and, in turn, affect cell efficiency.

To our knowledge, the first observation of LID in non-particle-irradiated solar cells fabricated on boron-doped Cz-Si wafers was made by Fischer and Pschunder in 1973 [1]. They recorded a strong degradation of short-circuit current and open-circuit voltage during the first hours of illumination until a stable level was reached. Interestingly, the initial cell performance could be completely recovered by a low temperature anneal at only 200 °C.

Over the following few years, several attempts were made to develop a defect model which explained the mechanism of LID. Some of them proposed the mechanism of metallic impurities, but none of the models were capable of explaining the complete degradation/recovery cycle observed in boron-doped Cz-Si. It was not until a complete defect reaction model proposed by Jan Schmidt [2], which did not involve any metallic impurities, that a model existed capable of explaining the lifetime degradation under illumination (or minority-carrier injection in the dark) as well as the lifetime recovery during annealing

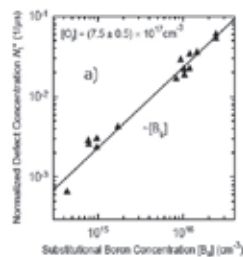


Figure 1.a) the defect Concentration was related to boron concentration

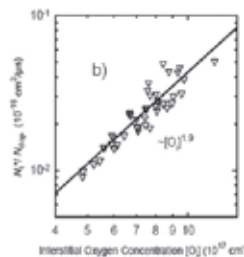


Figure 1.b) the defect Concentration was related to oxygen concentration

Figura 1. | Figure 1.

el recocido a temperaturas superiores a ~ 200 °C. En 2004, Jan Schmidt realizó más investigaciones sobre el defecto del oxígeno-boro, y encontró que la concentración del defecto es directamente proporcional a la concentración de boro y al cuadrado de la concentración intersticial de oxígeno [3], como se puede ver en la Figura 1.

Por tanto, existen dos métodos sencillos para eliminar el efecto LID: reduciendo el contenido de oxígeno intersticial o reemplazando el boro con un dopante diferente (por ejemplo, galio). Binaca de ISFH y Yichun Wang de LONGi [4] llevaron a cabo una investigación conjunta y descubrieron que el Cz-Si con un bajo contenido de oxígeno o dopado con galio tenía un mejor rendimiento anti-LID. Sin embargo, las células solares PERC de Cz-Si dopado con boro industrial con un contenido de oxígeno de 12 ppm y 16 ppm se degradaron en un 0,5 y 0,7% respectivamente, como se ilustra en la Figura 2.

La fabricación de Cz-Si dopado con boro industrial con un bajo contenido de oxígeno (por ejemplo, 2,6 ppm) es muy difícil. Tecnológicamente, se puede lograr mediante el crecimiento de cristales de Czochralski (MCz) confinados magnéticamente. Sin embargo, debido a la aplicación de un campo magnético fuerte, los costes de la máquina son significativamente más altos en comparación con los extractores Cz de uso común. Por tanto, usar galio como dopante se convierte en una forma factible de resolver el problema del efecto LID. Dado que la distribución de resistividad de las obleas de silicio afectará la eficiencia de la célula, A. Metz estudió la relación entre la resistividad de la oblea y la eficiencia de la célula [5], ver Figura 3.

Se ha logrado una eficiencia máxima de hasta el 21% en un material de 0.4Ωcm. En el rango de resistividad relativamente amplio de 0.25 a 1.34Ωcm, la eficiencia de la célula puede alcanzar más del 97% del valor máximo, lo que sugiere que la resistividad de las obleas de silicio dopadas con galio debe basarse en este resultado para lograr la máxima eficiencia de la célula.

En los últimos años, se ha observado degradación inducida por luz y temperatura elevada (LeTID) en mul-

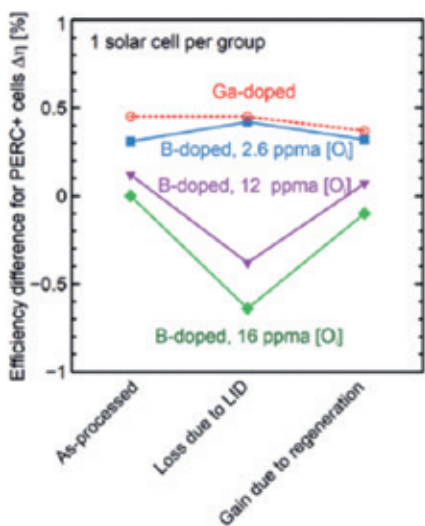


Figura 2. Diferencias de eficiencia para las células solares PERC+ fabricadas a partir de los cuatro materiales Cz-Si diferentes en estado procesado, así como después de la iluminación a temperatura ambiente y después de aplicar el tratamiento de regeneración. | Figure 2. Efficiency differences for the PERC+ solar cells fabricated from the four different Cz-Si materials in the as-processed state, as well as after illumination at room temperature and after applying the regeneration treatment.

at temperatures above ~200°C. In 2004, Jan Schmidt carried out further research on the boron-oxygen defect. It was found that the defect concentration is directly proportional to the boron concentration and squared to the interstitial oxygen concentration [3], as can be seen in Figure 1.

There are thus two straightforward methods to eliminate the LID: by reducing interstitial oxygen content or by replacing the boron with a different dopant (e.g. gallium). Binaca from ISFH and Yichun Wang from LONGi [4] jointly carried out research and found that Cz-Si with a low oxygen content or gallium doping had a better anti-LID performance. However, PERC solar cells from industrial boron-doped Cz-Si with an oxygen content of 12 ppm and 16 ppm degraded by 0.5% and 0.7% respectively, as illustrated by Figure 2.

Fabricating industrial boron-doped Cz-Si with a low oxygen content (e.g. 2.6 ppm) is very difficult. Technologically,

it can be achieved by magnetically-confined Czochralski (MCz) crystal growth. However, due to the application of a strong magnetic field, machine costs are significantly higher when compared to commonly used Cz pullers. Therefore, using gallium as a dopant becomes a feasible way to solve the LID problem. Since the resistivity distribution of silicon wafers will affect the cell efficiency, A. Metz studied the relationship between wafer resistivity and cell efficiency [5] (Figure 3).

Peak efficiency of up to 21% has been achieved on a 0.4Ωcm material. In the relatively broad resistivity range from 0.25 to 1.34Ωcm, cell efficiency can achieve more than 97% of the peak value, suggesting that the resistivity of gallium-doped silicon wafers should be based on this result in order to achieve maximum cell efficiency.

In recent years, Light and elevated Temperature Induced Degradation (LeTID) has been observed in multicrystalline, float-zone and Cz-Si. It involves an initial lifetime degradation, but typically recovers over time, with degradation and recovery rates depending on thermal history. Nicholas E. Grant [6] found that LeTID exists in both Gallium-doped and boron-doped monocrystalline silicon wafers (Figure 4.)

In the same annealing conditions, the degradation of a gallium-doped PERC cell is lower than that of a boron-doped equivalent. For further analysis of the bulk lifetime degradation of gallium-doped and boron-doped silicon, eliminating the influence of surface metallisation of the silicon wafer, the gallium and boron PERC cells were stripped and passivated by ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

eliminating the influence of surface metallisation of the silicon wafer, the gallium and boron PERC cells were stripped and passivated by ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

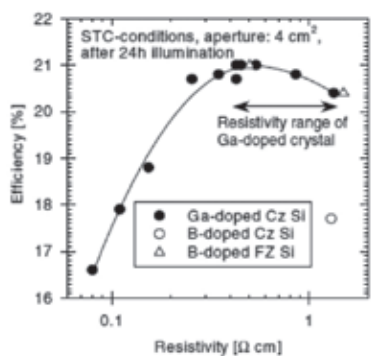


Figura 3. Eficiencia de la célula de Cz-Si dopado con galio en función de la resistividad básica. | Figure 3. Cell efficiency obtained on gallium-doped Cz-Si as a function of base resistivity.

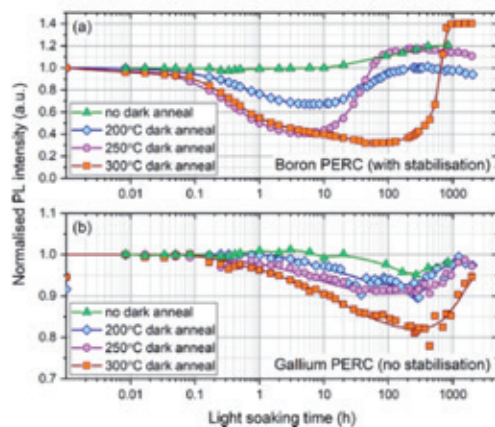


Figura 4. Intensidad PL normalizada de sustratos dopados con galio y dopados con boro. | Figure 4. Normalised PL intensity of gallium-doped and boron-doped substrates.

ticristalino, zona flotante y Cz-Si. Esto implica una degradación inicial de por vida, pero generalmente se recupera con el tiempo, con tasas de degradación y recuperación que dependen del historial térmico. Nicholas E. Grant [6] descubrió que el efecto LeTID existe en obleas de silicio monocristalinas dopadas con galio y dopadas con boro (Figura 4.)

En las mismas condiciones de recocido, la degradación de una célula PERC dopada con galio es menor que la del equivalente dopado con boro. Para un análisis más detallado de la degradación de la vida útil del silicio dopado con galio y dopado con boro, eliminando la influencia de la metalización de la superficie de la oblea de silicio, las células PERC de galio y boro fueron eliminadas y pasivadas por ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que resultó en un cambio completo en la degradación características, sin degradación para el galio y degradación similar al boro-oxígeno para el boro (Figura 5).

Según un informe de investigación de la Universidad de Nueva Gales del Sur [7], el efecto LeTID es causado por una combinación compleja de varias impurezas metálicas e hidrógeno. Al controlar la concentración de hidrógeno, puede inhibirse eficazmente el efecto LeTID. Cuando se usa silicio dopado con galio, ya que no es necesario introducir demasiado hidrógeno para pasivar los defectos de boro y oxígeno, el efecto LeTID se puede controlar fácilmente.

**Propiedad básica de la oblea de silicio dopada con galio de LONGi**

Las especificaciones de la oblea de silicio dopado con galio de LONGi se muestran en la Tabla 1. Todos los índices en la tabla se prueban de acuerdo con el estándar GB/T 25076-2018: Oblea de silicio monocristalino para células solares.

La dificultad de aplicar obleas de silicio dopadas con galio radica en controlar la resistividad en comparación con el silicio dopado con boro, ya que existe una diferencia significativa entre el coeficiente de segregación de boro (0,75) y galio (0,008). La I+D de LONGi se centra en las características del silicio dopado con galio, para lograr un rango de resistividad razonable y una mayor precisión de dopaje. El objetivo es mejorar el proceso de dopaje con galio a través de un modelo innovador que controla el rango de resistividad de 0,3 a 1,5 Ω.cm, que es casi lo mismo que para el silicio dopado con boro.

LONGi también puede proporcionar productos de resistividad correspondientes de acuerdo con la demanda del cliente, en los que puede reducir la probabilidad de un brillo diferente en las imágenes EL en las células. Además, el contenido de oxígeno y carbono y la vida útil del portador de las obleas de silicio dopadas con galio de LONGi son básicamente los mismos que para los productos dopados con boro.

En comparación con una oblea de silicio dopado con boro, el silicio dopado con galio evita el efecto LID causado por un defecto de boro-oxígeno. Mientras se con-

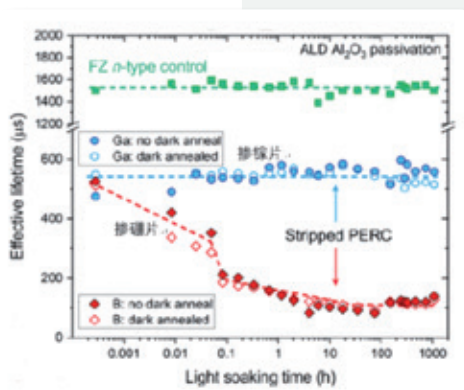


Figura 5. Degradación de una célula PERC de galio y boro después de la separación y pasivación por ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Figure 5. Degradation of a gallium and boron PERC cell after stripping and passivation by ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

resulting in a complete change in degradation characteristics, with no degradation for gallium and boron-oxygen-like degradation for boron (Figure 5).

According to a research report by the University of New South Wales [7], LeTID is caused by a complex combination of several metallic impurities and hydrogen. By controlling the concentration of hydrogen, LeTID can be effectively inhibited. When using gallium-doped silicon, since there is no need to introduce too much hydrogen for passivating the boron and oxygen defects, LeTID can be easily controlled.

**The basic property of LONGi's gallium-doped silicon wafer**

The specifications of LONGi's gallium-doped silicon wafer are shown in Table 1. All indexes in the table are tested according to the standard GB/T 25076-2018: Monocrystalline silicon wafer for solar cells.

The difficulty of applying gallium-doped silicon wafers lies in controlling resistivity compared to boron-doped silicon, as there is a significant difference between the segregation coefficient of boron (0.75) and gallium (0.008). LONGi's R&D focuses on the characteristics of gallium-doped silicon, in order to achieve a reasonable resistivity range and higher doping accuracy. The objective is to improve the gallium-doping process via an innovative model which controls the resistivity range from 0.3 to 1.5 Ω.cm, which is almost the same as that for boron-doped silicon.

LONGi can also provide corresponding resistivity products according to customer demand, in which it is able to reduce the probability of different brightness in EL images on cells. Moreover, the oxygen and carbon content and carrier lifetime of LONGi's gallium-doped silicon wafers are basically the same as for boron-doped products.

Compared with a boron-doped silicon wafer, gallium-doped silicon avoids the LID caused by a boron-oxygen defect. As long as the hydrogen content in the cell production process is controlled, LeTID can be inhibited and the total degradation of both cell and module will be very low.

Oxygen content PPM	Carbon content PPM	Resistivity Ω.cm	Carrier lifetime
<16	<1	0.3-1.5	>30

Tabla 1. Especificaciones del silicio dopado con galio  
Table 1. The specifications of gallium-doped silicon

Type	Voc(V)	Isc(A)	FF(%)	Efficiency(%)
Boron-doped cell	0.679	10.308	80.929	22.483
Gallium-doped cell	0.680	10.327	81.024	22.573

Tabla 2. Propiedad eléctrica de la célula dopada con galio de LONGi y dopada con boro. | Table 2. Electrical property of LONGi's Gallium-doped and Boron-doped cell.

**The application of gallium-doped silicon**

LONGi's gallium-doped silicon wafer has been verified by a number of cell manufacturers, demonstrating its improved efficiency and anti-PID performance when compared to a boron-doped cell.

The test results for LONGi cells are set out in Table 2 and Figure 6. The average efficiency of gallium-doped



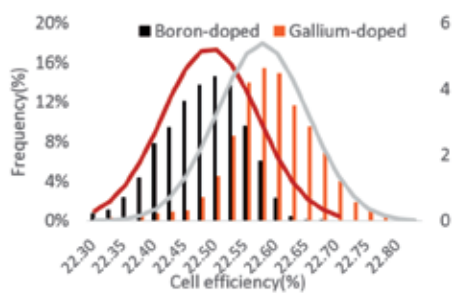


Figura 6. Distribución de eficiencia de las células dopadas con galio y dopadas con boro. | Figure 6. Efficiency distribution of gallium-doped and boron-doped cells.

Test items	Monofacial cell Gallium-doped vs Boron doped	Bifacial cell Gallium-doped vs Boron doped
Efficiency improvement (Absolute value)	0.06%	0.10%
LID degradation reduction (Absolute value)	0.42%	0.44%
LID degradation reduction (Absolute value)	0.46%	0.49%

Tabla 3. Resultados de las pruebas de las células dopadas con galio y boro de Aiko Solar. | Table 3. Test results of Aiko Solar's gallium-doped and boron-doped cells.

controlar el contenido de hidrógeno en el proceso de producción celular, puede inhibirse el efecto LeTID y la degradación total de la célula y el módulo será muy baja.

### La aplicación de silicio dopado con galio

Varios fabricantes de células han verificado la oblea de silicio dopada con galio de LONGi, lo que demuestra su eficiencia mejorada y rendimiento anti-PID en comparación con una célula dopada con boro.

Los resultados de la prueba para las células LONGi se exponen en la Tabla 2 y la Figura 6. La eficiencia promedio de las células dopadas con galio es un 0,09% mayor que la de las equivalentes dopadas con boro.

Aiko Solar ha llevado a cabo pruebas en células dopadas con galio y boro, incluida una prueba de eficiencia con 5 kWh LID (la irradiancia es 900-1.100 W/m<sup>2</sup>, la temperatura de prueba es 55-65 °C) y CID (110 °C, 0,5 A, 8 horas) como muestra la Tabla 3. Se descubrió que las células dopadas con galio tenían un mejor rendimiento antidegradación que sus equivalentes dopadas con boro.

Chint Global llevó a cabo más investigaciones sobre el rendimiento relativo de las células y módulos dopados con galio y boro, como se muestra en la Tabla 4. La oblea de silicio dopada con galio funcionó muy bien, tanto en aplicaciones de células como de módulos. Los fabricantes de células no requieren la configuración de equipos de iluminación o de proceso de regeneración de inyección eléctrica. Desde el punto de vista del control de calidad, este método de resolución del efecto LID en el lado del material es más fiable que en el lado del proceso (por ejemplo, procesos de iluminación y regeneración eléctrica).

Test items	Bifacial cells and modules Gallium-doped vs Boron doped
Efficiency improvement (Absolute value)	0.12%
Power gain in the same efficiency	1W
CTM gain in the same efficiency	0.21%
LID degradation reduction (5kWh/m <sup>2</sup> 60°C)	0.38%
LID degradation reduction (25kWh/m <sup>2</sup> 60°C)	1.04%
Double-glass power degradation after outdoor exposure (35kWh/m <sup>2</sup> )	0.50%

Note : Ga(180um) vs B(170um)

Tabla 4. Resultados de las pruebas de células y módulos dopados con galio y boro de Chint Global. | Table 4. The test results of Chint Global's gallium-doped and boron-doped cells and modules.

no requieren configuración de iluminación o eléctrica inyección regeneración proceso equipo. Desde el punto de vista de control de calidad, este método de resolución del efecto LID en el lado del material es más fiable que en el lado del proceso (e.g. iluminación y regeneración procesos).



cells is 0.09% higher than that of boron-doped equivalents.

Aiko Solar has carried out testing on gallium- and boron-doped cells, including an efficiency test where 5 kWh LID (irradiance is 900-1,100 W/m<sup>2</sup>, test temperature is 55-65 °C) and CID (110 °C, 0.5 A, 8 hours) as Table 3 shows. It was found that gallium-doped cells had better anti-degradation performance than boron-doped equivalents.

Chint Global carried out further research on the relative performance of gallium- and boron-doped cells and modules, as shown in Table 4. The gallium-doped silicon wafer performed very well, both in cell and module applications. Cell manufacturers do

### Referencias | References

1. Fischer, H. & Pschunder, W. 1973, "Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells", Proc. 10th IEEE PVSC, Palo Alto, California, USA, p. 404
2. J. Schmidt, A.G. Aberle, and R. Hezel, Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf. (IEEE, New York, 1997), p. 13.
3. J. Schmidt, Physical Review B, 69 (2004) 024107.
4. Binaca Lim, "Beyond boron-oxygen deactivation: Industrially feasible LID-free P-type Czochralski silicon", LID mitigation | Cell Processing.
5. A. Metz, J. Schmidt, A.G. Aberle, and R. Hezel, Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf. (IEEE, New York, 1997), p. 13.
6. Nicholas E. Grant, "Lifetime instabilities in gallium doped monocrystalline PERC silicon solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells.
7. Daniel Chen, "A Current Perspective on Light and elevated Temperature Induced Degradation (LeTID): Defect Mitigation, Models and Root Cause", 15<sup>th</sup> China SoG Silicon and PV Power Conference.