

광조사에 의한 실리콘 태양전지 열화 연구

심명섭¹⁾ · 최동진²⁾ · 우명지¹⁾ · 손지우¹⁾ · 최영호²⁾ · 김동환^{1)*}

¹⁾신소재공학과, 고려대학교, 서울, 02841

²⁾에너지기술공동연구소, 고려대학교, 서울, 02841

Study of Light-induced Effect on Silicon Solar Cell from Wafer to Cell: A Review

MyeongSeob Sim¹⁾ · Dongjin Choi²⁾ · Myeongji Woo¹⁾ · Ji Woo Sohn¹⁾ · Youngho Choe²⁾ · Donghwan Kim^{1)*}

¹⁾Department of Material Science Engineering, Korea University, Seoul, 02841, Korea

²⁾Graduate School of Energy and Environment (KU-KIST Green School), Korea University, Seoul, 02841, Korea

Received February 7, 2024; Revised March 14, 2024; Accepted March 15, 2024

ABSTRACT: The efficiency of silicon solar cells is approaching a theoretical limit referred to as ‘the state of the art’. Consequently, maintaining efficiency is more productive than pursuing improvements the last room for limiting efficiency. One of the primary considerations in silicon module conservation is the occurrence of failures and degradation. Degradation can be mitigated during the cell manufacturing stage, unlike physical and spontaneous failure. It is mostly because the chemical reaction is triggered by the carrier generation of thermal and light injection, an inherent aspect of the solar cell environment. Therefore, numerous researchers and cell manufacturers are engaged in implementing mitigation strategies based on the physical degradation mechanism.

Key words: Degradation, Crystalline silicon, Carrier injection, Solar cell

Subscript

HJT(HIT) : heterojunction (with intrinsic layer) technology

PECVD : plasma enhanced chemical vapor deposition

V_{oc} : open circuit voltage

I_{sc} : short circuit current

FF : fill factor

SWE : Stabler-Wronski effect

QE : quantum efficiency

BO-LID : boron-oxygen light-induced degradation

Fz : float zone

Cz : Czochralski

LeTID : light and elevated temperature-induced degradation

NDD : normalized defect density

DA : dark annealing

ESR : electric spin resonance

DB : dangling bonds

1. 서론

현재 우리는 지구온난화(global warming)를 넘어 끓는 지구(global boiling)의 시대로 넘어가고 있으며, 이로 인한 범사회적 문제가 증가함에 따라 신재생에너지 발전의 화석에너지 대체 가능성에 대한 관심이 높아지고 있다. 2022년 한 해에 설치된 신재생에너지 발전량 중 태양광 발전량은 239 GW로 2021년의 170 GW에 비해 25%나 상승했으며, 이는 다른 모든 신재생에너지 발전량 상승 폭을 상회하였다. 이는 2022년 전체 신재생에너지 305 GW의 발전량의 66%를 차지하며 다른 에너지 발전량의 합에 두 배에 달하는 양이다¹⁾.

태양광 발전량이 다른 신재생에너지들에 비해 급속도로 확대될 수 있는 이유로는 태양전지 디바이스는 다른 에너지 발전과 달리 물을 끓여 터빈을 돌리는 방식이 아닌 광자에너지를 전기에너지로 직접 바꾸는 방식이기 때문에 비교적 에너지 변환에 대한 손실이 적으며, 자원의 수명이 무한에 가깝고 에너지 수급의 지역에 따른 차이가 적기 때문이다. 또한 기반 시설이 다른 발전에 비해 적게 필요하기 때문에 인프라를 구축하기 위한 자본의 진입장벽이 낮다. 더불어 태양전지 디바이스의 에너지변

*Corresponding author: donghwan@korea.ac.kr

환효율 상승이 동반되었기 때문에 현재 재생에너지에서 독보적인 부분을 차지하고 있다. 하지만 최근 들어서는 태양전지 산업의 대부분을 차지하는 단결정(Single crystal) 실리콘 태양전지의 효율 상승이 둔화되고 있다. Fig. 1a를 보면 2000년 이후부터 지금까지 단 1.1%p 오를 정도로 매우 둔화되었고, 최근 가파른 효율 상승을 보인 heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) 태양전지도 29.43%의 이론 효율(theoretical efficiency)이라는 “state of the art”에 근접하여 현재 이론적인 효율과 실제 태양전지 효율 간의 간극을 3%p 이내로 줄인 수준이다²⁾.

그러나 태양전지 에너지 변환 효율의 고도화는 제조사와 연구자들의 최대 관심사임에도 동시에 안정성 문제가 대두되고 있다. 실제 태양전지 모듈 산업의 25~30년간의 품질보증(warranty)를 생각하였을 때, 26.81% 효율을 가진 태양전지의 12%rel 효율 하락은 주황색의 범위와 같이 단결정의 경우 1995년 수준, HIT는 2010년 수준으로 내려가는 치명적인 수준이다. %rel 은 다음과 같은 식을 따른다.

$$Deg_{rel}(\%_{rel}) = \frac{(Eff_{After} - Eff_{Before})}{Eff_{Before}} \times 100\%$$

$$NDD(/s) = \frac{1}{\tau(t)} - \frac{1}{\tau(t=0)}$$

상대적 열화도(Deg_{rel})를 나타내는 식으로 효율의 경우에는 효율 변화를 처음 효율로 나눈 것을 말하며, NDD (Normalized defect density)의 경우 소수 캐리어 수명의 역수를 나눈 값으로 구한다. 다음 식으로 계산한 열화도를 Fig. 5a에서 확인할 수 있다. 이러한 열화 문제를 해결하기 위해 많은 연구들이 이루어졌는데, Fig. 1b은 지금까지 실리콘 태양전지와 광열화에 관한 논문들에서 기술한 단어들을 빈도수에 따라 나누어 표시한 것

이다. 각 단어들의 연관성을 알아볼 수 있도록 색깔과 연결선으로 나타냈으며, 가장 많이 나온 100단어를 크게 4가지로 분류하여 나타냈다. 위쪽 빨간 부분은 비정질 실리콘과 관련하여 광조사와 Si:H와 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)에 대해 언급하며, 태양전지 디바이스의 각 성능 요소들 (Efficiency, V_{oc}, I_{sc}, FF)들을 보여준다. 또한 파란색을 보면 광학적인 특성에 대한 단어들이 분류되어 있다. 광의 파장이나 스펙트럼 같은 광의 특성이 분류되었으며, 활성화층(active layer) 층에 대해서도 보여준다. 또한 노란색에서도 광학에 해당하는 표면 형상이나 굴절률에 대한 관련한 언급이 있고, 표면의 반사도와 반사방지막도 중요한 연구 주제임을 알 수 있다. 초록색에는 주로 샘플의 특성에 대해 언급한다. 웨이퍼 종류와 도핑타입과 웨이퍼 안의 불순물의 종류들이 보이며, 태양전지 제작 공정과 공정 온도 등에 대해서도 언급한다. 광열화의 연구에서 많이 언급되었던 단어들은 연구들이 어떻게 이루어졌는지 알 수 있는데, 따라서 크게 세가지로 나누어 실리콘 태양전지의 광열화에 대해 연구를 분석해보았다. 1) 광조사 즉 캐리어 주입 조건에 따른 태양전지 디바이스의 효율과 안정성 측면에 대한 연구, 2) 웨이퍼 종류 및 태양전지 디바이스 공정 조건에 대한 광조사의 영향 3) 결함의 생성 과정과 그 메커니즘 이렇게 세가지다.

태양전지의 효율은 온도, 바람, 습도 등의 환경 조건에서 달라지고 표준시험 조건(Standard Test Condition), 즉 표준시험 조건이라는 상황을 특정해서 측정한다. 하지만 실제 발전환경에서는 그와 같은 특정한 조건이 아닌 다양한 변수들에 의해 태양전지 효율이 바뀌게 되고, 자연스럽게 모듈의 발전량도 달라지게 된다. 이는 태양전지가 가져야 하는 품질보증기준을 채워야 하는 상업적인 기준 뿐만 아니라 태양광 발전이 기존의 전력 계통에 연결됨에 있어 많은 문제를 초래한다. 따라서 우리는 태양전지의 효율 변화를 예측하고 조절하고 통제할 수 있어야 한다. 발

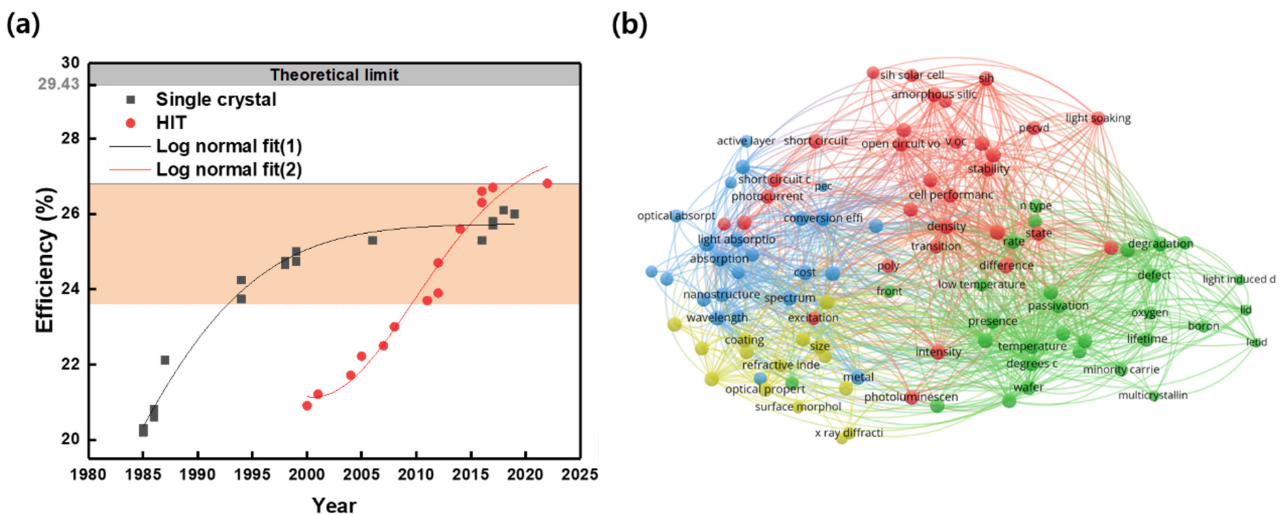


Fig. 1. (a) Crystalline silicon solar cell and HIT solar cell efficiency chart, from NREL³⁾, (b) A program called VOS viewer for web papers searched for ‘silicon’ and ‘light soaking’ on the Web of Science. The most frequently occurring words and relationships between words are listed with lines, and the relationships are expressed by color.

전과정에서 태양전지 효율을 감소시키는 원인을 크게 결함과 열화로 나눌 수 있는데, 결함(failure)이란 주로 태양전지 모듈 자체가 물리적 충격에 의해 손상이 생겨 영구적으로 효율이 빠르게 떨어지는 현상을 말한다. 이는 천재지변이나 이동 시 외부의 충격에 의한 것으로 디바이스 제작과정에서 완화하기 쉽지 않다. 모듈 운반과 설치 시 고려해야 하는 사항이거나 불가피한 상황인 경우가 많다. 반면 열화(Degradation)란 대체로 태양전지가 발전 환경에서 점진적으로 그 환경에 의해 물리적인 파손 없이 화학적 반응에 의해 그 효율이 변화됨을 말한다. 특히나 Fig. 2d에서 볼 수 있듯이 미세결정구조의 변화가 없는 현상들을 주로 말한다. 결함에 비해 느리게 일어나며, 영구적이지 않고 변동성을 가지며 가역적인 특징도 보인다. 본 논문은 결정질 실리콘 태양전지에서 열화가 일어나는 메커니즘과 그 해결방법에 대해 웨이퍼부터 태양전지 셀단계까지 어떻게 연구되었는지 알아본다.

2. 본 론

2.1 비정질 실리콘 박막의 열화

비정질 실리콘 박막의 열화는 Stabler-Wronski effect (SWE)

로부터 시작되었는데, Fig. 2a에서 1977년도에 발견된 이 열화는 글로우 방전방식으로 만든 비정질 실리콘 박막에 600-900 nm 파장의 광조사가 되면 4시간만에 광전도도(photoconductivity)가 8배 감소하며, 광조사가 끝난 다음에 암전도도(dark conductivity)는 처음 암상태의 전도도의 비해 10,000분의 1 수준으로 감소하게 된다⁴⁾. 이러한 SWE 현상은 광조사가 멈춘 후에도 상온에서 지속되며, 이전의 상태와는 다른 상태로 유지된다. 광세기에 따른 광전도도의 경향성도 차이가 나며, SWE를 겪은 샘플의 경우 광세기에 의한 광전도도의 변화가 크다. 하지만 150°C 이상의 열처리에 의해 본래의 상태가 된다. 전도도가 낮아지는 이유에 대해 도핑되지 않은 비정질 실리콘 박막 내에서 광조사에 의해 수소와 실리콘의 결합이 깨지고, 흔히 dangling bonds (DB) 밀도라고 말하는 재결합 사이트가 늘어난다고 알려져 있다^{4,5)}. Fig. 2b는 Electric spin resonance (ESR)장비를 통해 스핀 농도(spin density)를 측정하여 DB 밀도를 계산한 결과를 보여준다. 계산과정에서 광조사에 의한 비정질 실리콘 박막의 DB 밀도가 SWE와 연관됨을 알 수 있었다. 광조사에 의한 DB 밀도가 증가하였다가 열처리에 의해 DB 밀도가 감소

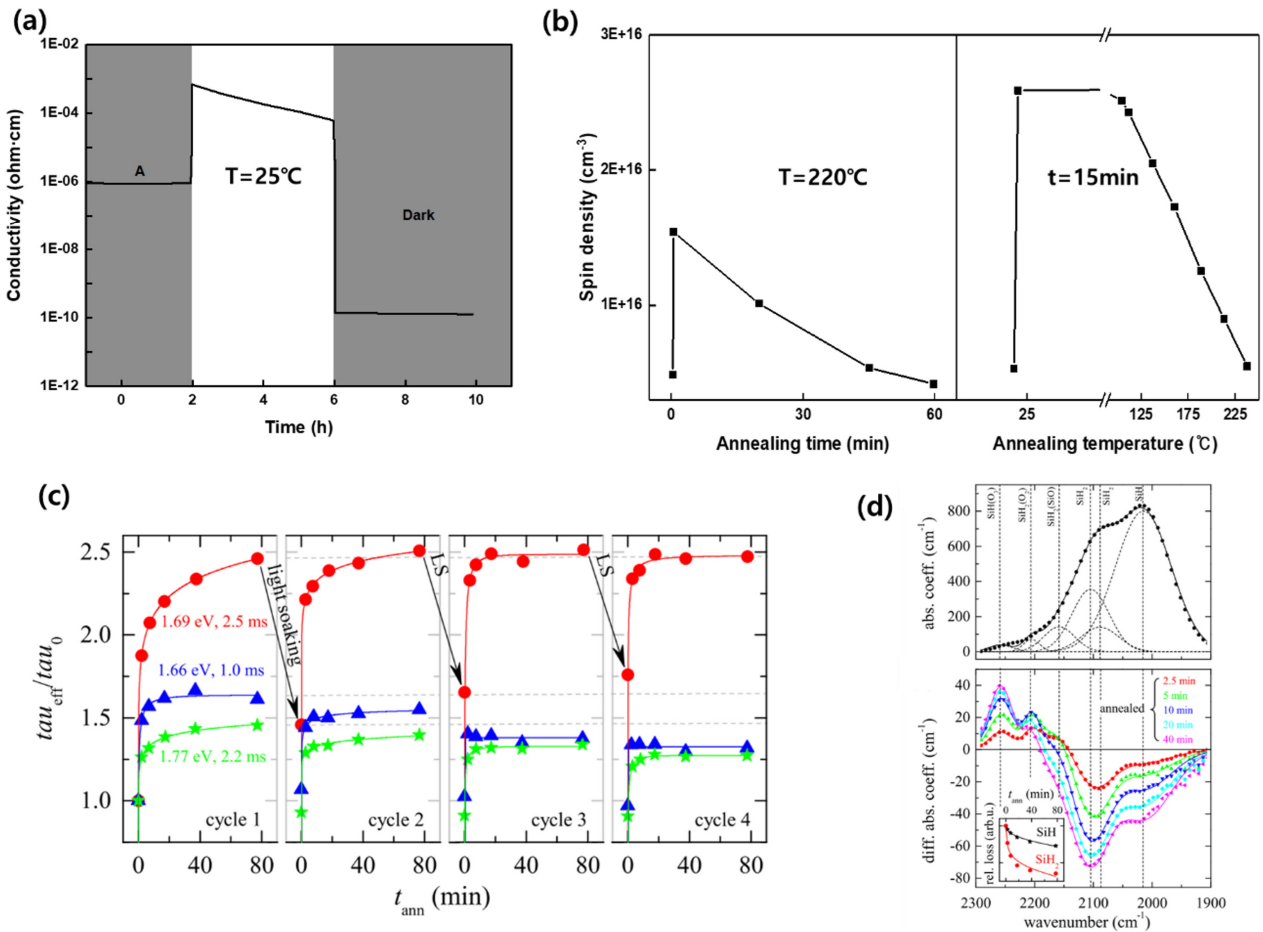


Fig. 2. (a) Changes in amorphous silicon thin film conductivity due to light irradiation (SWE)⁴⁾, copyright 1977, American Institute of Physics. (b) Light-induced spin density characteristics by heat treatment⁵⁾, copyright 1981, Applied Physics Letters. (c, d) Observation of reversible SWE and changes in microstructure¹¹⁾, copyright 2014, Applied Physics Letters

하였으며, 추가적인 열처리를 통해 본래의 DB 밀도보다 더 낮은 DB 밀도를 나타냈다. 또한 Fig. 2b에서 오른쪽의 그래프는 더 강한 세기의 빛에 의해 DB 밀도가 더 많이 증가한다. 열처리 온도에 따라서 스핀 농도의 회복 영향도 다른데, 15분에서는 140~220°C의 범위에서 주로 일어난다고 보고하였다.

광조사에 의한 SWE는 비정질 실리콘 박막 내에 있는 산소와 질소와 같은 불순물에 대해 임계농도(~10at%)가 있고, 그 이하 농도에서는 불순물의 농도에 대한 SWE의 경향성없이 10배 정도의 DB 밀도가 상승이 일반적이다⁶⁾. 비정질 실리콘 박막을 증착하는 진공도에 따라서는 SWE 정도에 유의미한 영향은 없고, 샘플의 두께가 두꺼울수록 DB 밀도가 늘어났으며, 대략 0.5-0.6 μm에서 포화된다. 이를 통해 SWE가 크기 및 두께에 영향을 받는 현상임을 알 수 있다. 하지만 반대로 비정질 실리콘 박막의 고유의 특성이 SWE에 영향을 주는 자체 제한 공정(self limiting)이 아닌 결과로 SWE에 의한 DB 밀도의 상승이 초기의 샘플 DB 밀도에 비례하지 않는 특성을 보이며⁷⁾, 비정질 실리콘 박막의 증착 온도와 열처리 온도 등에 기인하여 단순한 광조사에 의한 준안정상의 발현이 아닌 더욱 복잡한 메커니즘을 가지고 있다고 발표했다.

SWE는 또한 비정질 실리콘을 증착하는 공정조건 중 SiH₄가 스량 등에 따라서도 결정되는데⁸⁾, SiH₄가스의 양이 줄어들수록 SWE에 의한 소수 캐리어 수명의 감소가 두드러졌다. SiH₄가스

의 양이 5%미만의 열화율을 보였다. 이는 벌크 웨이퍼의 종류와 타입에 관계없는 경향성을 보인다⁹⁾. 하지만 웨이퍼의 결정방향의 경우에는 비정질 실리콘 막의 형성에 관여하며, 이는 광조사에 의해 소수 캐리어 수명에 영향을 주며 이를 통해 결정질 실리콘이 아닌 비정질 실리콘에 의한 것이라는 것을 알 수 있다. 비정질 실리콘 박막의 광조사에 의한 열화현상은 Fig. 2c와 같이 암상태에서의 열처리를 통해 회복이 가능하며 가역적이다¹⁰⁾. 이는 Fig. 2d에서 볼 수 있듯 미세구조에서의 변화가 관찰되지 않은 현상과도 일치한다. 비정질 실리콘 박막의 열화현상은 비정질 실리콘 태양전지에서 광조사 주입에 의한 재결합 사이트의 증가시켜 소수 캐리어의 확산거리가 줄어들고 개방전압(V_{oc})과 단락전류(I_{sc}) 충전율(FF) 등 태양전지의 여러 효율요소들의 감소와 연관되어 큰 문제가 되었지만 결정질 실리콘 태양전지의 발전으로 메커니즘에 대한 명확한 이해없이 연구분야에서 제외되기 시작했다.

2.2 결정질 실리콘 태양전지의 열화

2.2.1 캐리어 주입조건

광열화(Light Induced Degradation)는 실리콘의 밴드갭(1.12 eV)이상의 에너지를 갖는 광자를 조사했을 때 생기는 효율 저하 현상을 말한다^{11, 12)}. 특정 파장대에서만 관측되는 현상은 아니며, 태양전지에 흡수 가능한 300~1200 nm 파장의 광자에 의해

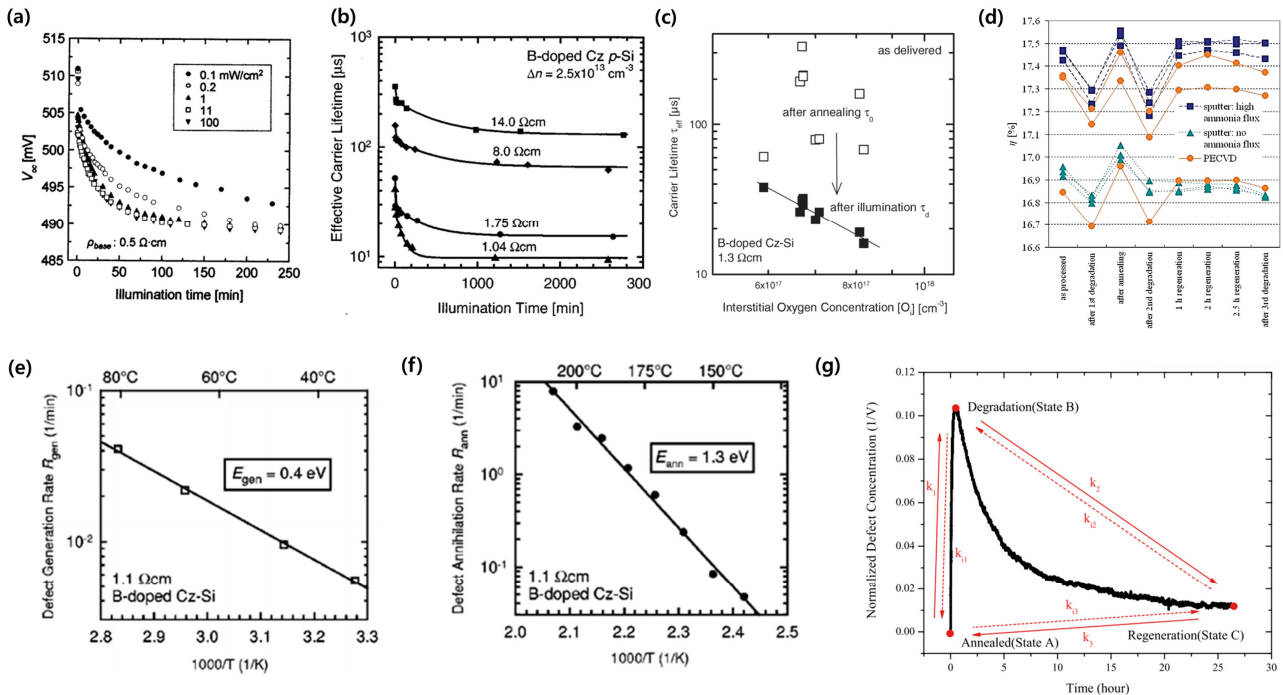


Fig. 3. (a) Solar cell V_{oc} change due to light intensity¹²⁾, copyright 2003, Journal of Applied Physics (b) Minority carrier lifetime change according to light intensity of p-type wafers with different resistivity²⁹⁾, copyright 1999, Journal of Applied Physics (c) Minority carrier lifetime change due to interstitial oxygen concentration and light intensity²¹⁾, copyright 2005, Progress in Photovoltaics: Research and Application (d) Reversible light induced degradation reaction and regeneration by heat treatment³²⁾, copyright 2011, Energy Procedia (e,f) Activation energy required for light induced degradation and regeneration²⁰⁾, copyright 2004, American Physical Society (g) Calculation of reaction rate of light induced degradation cycle process⁶⁰⁾, copyright 2014, Applied Physics Letters

발생한다. 하지만 광원의 종류, 즉 할로겐램프와 제논램프에 따라 LID의 따른 차이가 있다¹³⁾. LID을 일으키기 위해 필요한 최소의 광세기는 관측되지 않았지만 Fig. 3a에서 볼 수 있듯이 대략 0.1 sun에서 광세기에 의한 LID가 포화되며, 그 이상 광세기에 따라 LID의 속도는 크게 달라지지 않는다. 결정질 실리콘 벌크의 소수 캐리어의 재결합이 늘어나면서 효율의 저하를 가져오는데, 이를 Quantum Efficiency (QE)로 확인해볼 수 있다. 또한 바이어스에 의해서도 LID와 비슷한 열화 현상이 관찰되는데, 특정 전압 이상의 바이어스가 가해지는 상황에서 V_{oc} 가 감소한다¹⁴⁾. 특정 전압은 셀이 열화 온도에 따라서도 달라지는데, 300 K에서 350 K까지는 특정 전압이 대략 200 mV가 바뀐다. 이 때 300 K 이상에서는 전압이 가해지지 않은 상태에서도 활성화된 재결합 사이트를 가지게 되는데, 이는 광조사나 바이어스뿐 아니라 열적 비평형 상태에서도 열화현상이 발견될 수 있음을 말한다.

2.2.2 웨이퍼와 불순물의 영향

LID는 대부분 보론과 산소에 결합에 의한 BO-LID를 말하는데, 이는 보론 도핑된 Czochalski (Cz) 실리콘에서 일반적으로 발견되는 현상이다^{15,16)}. 광열화에 의해 캐리어수명과 V_{oc} 가 감소하며 이로 인해 효율의 감소로 이어진다. Fig. 3b에서는 보론의 농도 즉 p-type 웨이퍼의 비저항에 따라서 벌크 캐리어 수명이 결정되는데^{17,29)}, 8-10 ohm·cm 이상일 때에는 벌크 캐리어 수명이 길 뿐 아니라 BO-LID에 의한 영향이 적다. 하지만 비저항이 낮아질수록 벌크 캐리어 수명도 짧아지고 광조사에 의한 BO-LID가 발생하여 더욱 벌크 캐리어 수명이 감소한다. 산소의 농도가 일정 농도 이하로 떨어지게 되는 Float zone (Fz)나 magnetic-Cz (M-Cz) 웨이퍼의 경우 또는 보론이 아닌 갈륨이나 인 도핑 웨이퍼에서도 BO-LID가 현저하게 줄어든다¹⁵⁻¹⁸⁾.

BO-LID이외에 웨이퍼의 불순물 중 하나인 Cu에 의해서 LID가 발생하게 된다¹⁹⁾. 다만 Bo-LID에 비해 열화의 정도가 크지 않으며, 열화관찰을 위해 구리를 웨이퍼에 직접 오염시켜서 관찰하였는데, $CuSO_4$ 를 이용하여 1 ppb에서 1 ppm까지 주입하였다. Cu의 오염을 방지하고 분출(out-diffusion)을 막기 위해 산화처리를 진행하였다. p-type과 n-type에서 모두 소수 캐리어의 확산거리가 감소하였으나 특히 n-type 웨이퍼에서 영향이 컸으며, 대략 70 μm 로 웨이퍼에 두께에 1/3 수준으로 하락하였다. p-type 웨이퍼는 Cu에 의한 LID가 활성화되었을 때 10 μm 이하로 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있었다.

2.2.3 LID 메커니즘

LID는 SWE와 같이 가역적인 반응으로써 본래의 상태로 돌아갈 수 있다. 그 과정을 회복(regeneration)이라고 표현한다^{20,21)}. SWE와 같이 회복을 하기 위해서는 140°C 이상의 온도가 필요하다²⁰⁾. 또한 긴 시간의 광조사나 바이어스에 의해서도 회복 현

상이 일어나는데, Herguth는 100°C에서 160°C까지 1 Sun의 광을 가하였을 때 J_{01} 값이 증가하였다가 감소하는 것을 측정하였고, 온도가 올라감에 따라 그 시간은 짧아졌다. J_{01} 은 벌크의 소수 캐리어 수명이 짧아짐을 이야기하며, 이는 곧 LID에 의해 재결합 사이트가 활성화됨을 의미한다. 하지만 또한 높은 온도에서의 광조사에 의해 다시금 회복의 과정을 거친다. 온도 뿐만 아니라 광세기에 따라서도 회복의 시작이 빨라지며 본래의 상태로 돌아오는 시간도 감소하였다. 하지만 대략 0.2 suns에서 포화상태에 이르렀다. 같은 결과를 바이어스에서도 확인하였다. 이와 같은 회복현상은 SWE에서도 발생하며, 지금까지는 가역적이라고 알려져 있다.

BO-LID가 일어날 때 보론과 산소는 어떠한 형태로 존재하는가에 대한 연구는 BO-LID의 재결합 활성화에너지와 연관이 있으며, BO-LID의 활성화에너지는 0.4~0.475 eV로 또한 회복의 활성화에너지는 ~1.3 eV 조사되었다²²⁻²⁴⁾. 이를 통해 Fig. 3c에서는 보론과 산소가 실리콘 내에 어떤 형태로 존재하는지와 특정 형태의 농도와 결합의 수를 비교하였을 때, 치환형 보론의 농도와 침입형 산소의 농도가 활성화된 결합의 수와 비례하였다^{21-23, 25-26)}. 또한 열화를 일으키는 BO-LID의 형성을 위해 치환형의 보론이 아닌 침입형의 산소가 다이머 형태로 이동하는 것을 활성화에너지를 이용하여 언급하였다²²⁻²⁴⁾. 열화를 일으키는 전구체의 형태는 활성화에너지와 그 결합 메커니즘을 알아내는 데 중요한 요소로써 여러 논문에서 이를 활용하여 BO-LID의 메커니즘에 대해 언급하였다. 또한 반응식을 통해 각 state에서의 반응 속도가 어떻게 일어나는지를 Fig. 3f와 같이 계산할 수 있다^{60,61)}.

또한 보론과 산소의 결합이 어떻게 태양전지 디바이스 내에서 소수캐리어의 확산거리를 감소시키며, 나아가 디바이스의 효율을 저하시키는 지에 대해 알 수 있었다. 보론과 산소의 결합은 두가지의 안정된 상태(square, staggered)가 존재하며, 암상태에서는 그 장벽을 뛰어넘기 어렵지만²⁷⁾, 광이 조사된 진행되었으며, 모델링을 도식화하기도 하였다²¹⁾. 따라서 이와 같은 열화를 없애는 방법에 대한 연구도 많이 진행되었다. 기본적인 BO-LID의 해결방안은 전구체의 감소이다. 웨이퍼의 도핑농도를 조절하여 보론이 덜 도핑된 웨이퍼를 이용하는 방식이나²⁹⁾ 웨이퍼의 도펀트를 바꾸는 방식³⁰⁾이 그 예이다. 또한 좋은 품질의 웨이퍼를 사용하여 산소의 농도를 줄이는 방식도 있지만³¹⁾ 최근까지 보론 웨이퍼를 대체하며, 태양광 산업화에 이용되기에는 비싼 생산비용이 드는 방식으로 취급되었다. 2011년에는 LID의 회복과 수소와의 상관관계에 대한 연구가 있었는데, 수소의 농도가 높은 샘플에서 LID의 회복량이 높았다³²⁾. 하지만 완전한 LID의 해결은 어려웠으며, 산업에서는 광조사와 열처리를 통하여 LID를 제어하는 방식을 택하였다.

2.3 실리콘 열화 현상: LeTID

2012년, BO-LID의 온도영향을 연구하던 중 기존에 열화현상과 달라진 열화현상이 관측되었다³³⁾. 광조사와 동시에 열처리한 한 샘플에서 기존에 BO-LID와는 다른 현상이 발견되었고, 이는 다결정 PERC 셀에서 가장 많은 열화정도를 나타냈다. 2015년도에는 이를 기존에 BO-LID와 다른 LeTID라고 명명했으며^{34,35)}, 이에 대한 연구가 활발하게 연구되었다. 광열화 현상과 같이 웨이퍼 내에 있는 전구체를 찾아내려고 했지만 알 수 없었으며, 이는 또한 광열화 현상과 다르다는 것을 보여준 증거도 될 수 있다. 본 현상은 태양전지 공정 중에서 그 원인이 있는 것으로 추측되었고, 이는 대부분의 경우 기정사실화 되었다. LeTID의 경우 수소를 함유한 실리콘 나이트라이드막의 증착과 700°C가 넘는 열처리 과정에서 일어나는 것으로 알려져 있는데, 이는 결정질 실리콘 태양전지에서 필수불가결한 공정들이다. 반사방지막층은 반사도를 낮추기 위해 필요하며, 열처리 과정을 통해 전극을 형성하기 위해 가장 많이 쓰이는 공정 중에 하나이기 때문이다. 따라서 LeTID는 LID와 달리 특별한 웨이퍼에서만 존재하는 것이 아닌 해당 공정을 거친 태양전지에서는 모두 나타난다.

2.3.1 캐리어 주입 조건에 따른 열화

실리콘 반도체 캐리어 주입의 세 종류는 광조사와 바이어스

그리고 열이다. 이 중에서 LeTID는 광조사와 열이 동시에 진행이 되는데, 엄밀히 상온보다 높은 상태의 열이 광조사와 함께 주입이 되었을 때, LeTID가 일어난다고 알려져 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 매우 다양한 정도의 열화가 발생하며, 경향성이 나타나지 않는다. 캐리어 주입조건에 따른 경향성도 나타나지 않는다. LeTID연구가 캐리어 주입 조건에 절대적이지 않음을 알 수 있으며, 간단한 원리에 의해 열화가 발생하지 않음을 알 수 있다. 또한 소수 캐리어 열화는 Normalized defect density (NDD)로 나타내며 그 식은

$$N^*(t) = \frac{1}{\tau(t)} - \frac{1}{\tau(t=0)}$$

으로 나타낼 수 있으며, $\tau(t)$ 는 특정시간에 소수캐리어 수명이며, $\tau(t=0)$ 은 처음 소수캐리어 수명이다. 소수캐리어가 줄어들어 따라 NDD값은 증가하고, 이는 SRH 재결합 사이트의 증가를 의미한다.

캐리어 주입이 절대적 조건이 아님을 알기 때문에 LeTID는 캐리어 주입들을 제한하는 암상태에서 열주입(Dark annealing, DA)상황에서도 연구가 진행되었으며, Fig. 4b와 같이 DA상황에서도 LeTID가 일어난다³⁶⁾. 125°C 이상에서는 광조사가 없어도 LeTID와 같은 현상이 발생하며, 이를 통해 태양전지의 V_{oc} 가 감소함은 관찰하였다. 이 때 DA가 175°C까지 온도에 따라 감소

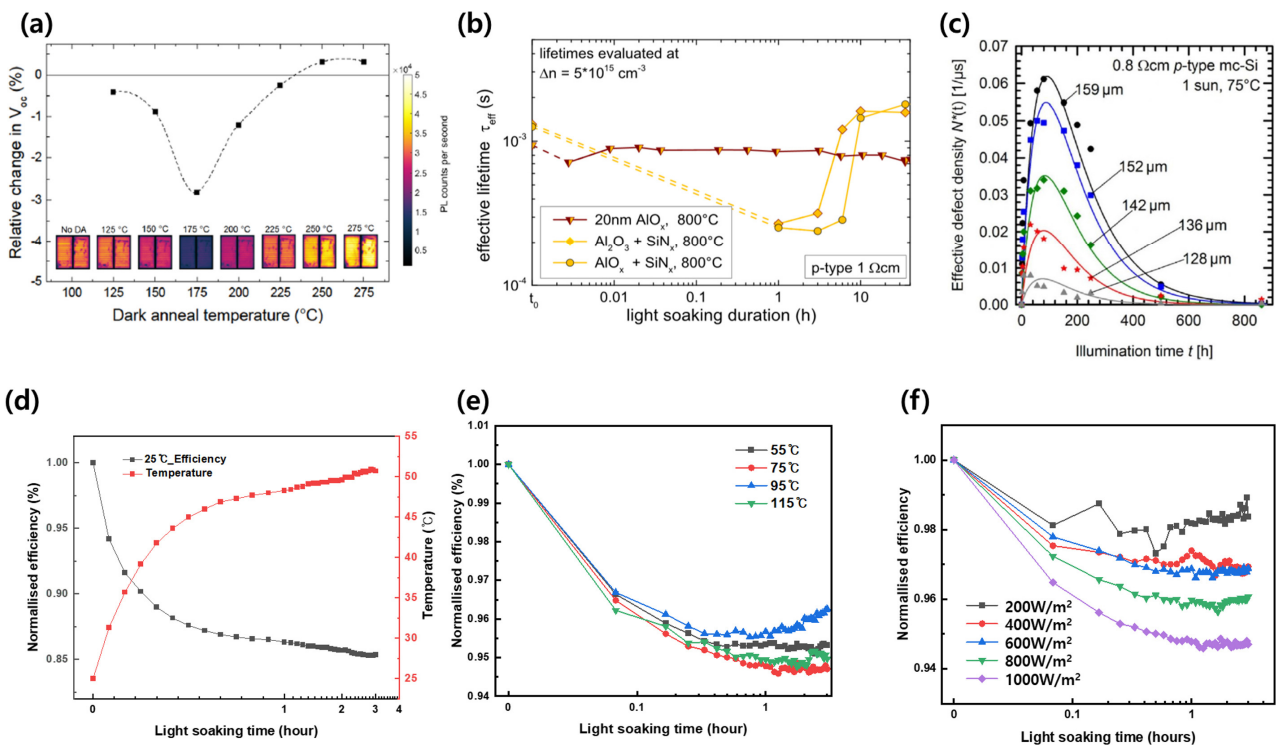


Fig. 4. (a) Efficiency change by DA and PL image according to temperature³⁶⁾, copyright 2017, John Wiley and Sons (b) Degradation by passivation film and heat treatment process⁴⁴⁾, Open access (c) Minority carrier lifetime change with respect to wafer thickness⁵¹⁾, copyright 2017, John Wiley and Sons (d) Effect of temperature heated by light intensity on cells (e) LeTID tendency according to temperature (f) LeTID tendency according to light intensity

폭이 증가하다가 200°C 부터는(200°C부터는) 감소폭이 줄어들고 250°C에서는 오히려 증가하는 추세를 보였다. 하지만 DA 연구의 가장 흥미로운 부분은 DA 처리 이후의 LeTID 경향성에 있다. DA 이후 LeTID가 진행될 때 총 4가지의 경향성으로 나누어 볼 수 있는데, 이는 DA가 이후 공정에 영향을 주었으며, DA 처리 시 온도에 따라 나뉜다. 또한 LeTID 정도와 시간이 모두 달라짐으로 DA가 LeTID 메커니즘의 영향을 줄 수 있다는 사실도 알 수 있다. 또한 같은 그룹에서 232°C에서 시간에 따라 같은 4가지 경향성을 보임을 확인하였으며³⁷⁾, 이는 활성화 에너지에 영향을 줄 수 있었다. 같은 온도에서 DA와 광조사를 비교하면 광조사에 의한 열화가 빠르게 일어나며, 광조사와 DA 모두 서로에 의해 회복이 가능하다³⁸⁾. 또한 광조사도 DA에 의한 열화에 영향을 미침을 알 수 있다. LeTID는 광조사와 DA에 의한 thermal budge이 이후 캐리어 주입에 의한 열화 현상에 영향을 준다.

LeTID는 위에 언급하였듯 광조사와 열이 동시에 주입되는 과정을 말하는데, 측정 상의 이유로 세가지의 캐리어 주입이 동시에 이루어지는 경우도 있다. Fig. 4d와 같이 캐리어 주입 중에서 광에 의한 캐리어 주입에 의해 열이 발생하고 이는 다시 셀의 효율에 영향을 미치게 된다. 이에 LID 연구 시에는 실리콘 웨이퍼와 같은 열이 빠져나가는 샘플을 밑에 두고 진행하는 경우가 있을 만큼 캐리어 주입은 서로간의 영향을 주고받는다. 특히나 물리적인 에너지의 순서에 의해 광자에너지가 열로 변하는 경우가 주로 일어나며, 이는 LeTID나 LID의 측정에 영향을 준다. 다른 캐리어 주입은 V_{oc} 와 I_{sc} Maximum power point (Mpp)에서 효율을 측정하는 경우이다. 특히 V_{oc} 모드에서는 태양전지에 전압이 걸려있는 상태에서 디바이스가 열화되기 시작함으로 I_{sc} 보다 열화의 속도가 빠르지만 회복이 일어나는 시간도 빠르다³⁴⁾. 이에 비해 I_{sc} 모드에서는 그리게 열화가 일어나며 그 열화의 정도도 더 크다. 또한 온도(50, 95°C)가 더 높을 시에 빠르고 더 많이 열화가 일어난다. Fig. 4e, 4f에서는 셀의 온도와 광세기에 대한 LeTID의 경향성을 나타낸 실험이며, 광세기와 열 모두 강한 캐리어 주입이 일어날수록 열화가 일어나지만 셀에 따라 높은 열에 의해 회복이 같이 진행되는 경우도 볼 수 있다.

광조사에 의한 LeTID 분석 시에 Quasi steady-state photo-conductance (QSSPC) 장비에서 캐리어의 주입에 따라 소수캐리어의 수명을 나타내었을 때 LID와 LeTID를 비교해 볼 수 있다³⁹⁾. 대략 1시간안에 비교적 낮은 캐리어 주입에서 소수캐리어 수명이 감소함에 비해 수십시간에서 많게는 1000시간까지 모든 캐리어 주입 구간에서 소수캐리어의 수명이 줄어들음을 확인할 수 있다. 이는 또한 표면 포화재결합 전류의 증가와도 상관이 있으며, LID는 벌크에서 LeTID는 벌크와 표면에서 주로 이루어짐을 알 수 있다.

2.3.2 웨이퍼와 불순물 그리고 공정의 영향

처음 LeTID 연구는 LID와는 다른 열화현상임을 표명하려고 하였으며, LID에서 중요한 산소의 농도가 잉곳의 위치에 따라 달린 웨이퍼에서 LeTID가 일어나는 열화의 정도와 산소의 농도가 비례하지 않음을 보인다³⁴⁾. 또한 여러 비저항을 갖는 웨이퍼와 도펀트의 종류에 따라서도 열화 정도의 차이가 있을 뿐 열화현상의 경향성을 찾기 어려웠다^{40, 41)}. 이렇듯, LeTID는 웨이퍼 자체의 도핑과 불순물에 영향이 LID와 달리 확연히 적었다.

게터링에 의한 LeTID 불순물 관련 연구에서는 인을 이용한 게터링 샘플에서 열화가 가장 적게 일어났으며, 게터링이 되지 않은 샘플에서 가장 많은 열화를 보였다⁴²⁾. 또한 열화와 마찬가지로 회복이 가장 빠르게 발견되는 것도 있었는데, 표면 밑에 잠겨되어있는 결함에 의한 것으로 보인다. 웨이퍼 내에 있는 소수캐리어 수명이 가장 높은 영역과 낮은 영역으로 나누어서 생각해볼 수 있는데, 이 때 게터링의 효과와 열화의 영향이 다르게 존재하였는데, 소수캐리어의 수명이 낮은, 즉 웨이퍼의 잠재된 결함이 많은 부분의 경우 게터링에 의해서 LeTID 완화되었다⁴³⁾.

Fig. 4a에서와 같이 Cz가 아닌 Fz wafer에서 진행한 LeTID의 과정에서는 750°C 이상의 열처리가 필요하며, Si_n_x layer의 증착이 LeTID 발생의 필수적이다⁴⁴⁾. 하지만 n-type Fz 웨이퍼에서는 LeTID가 발견되지 않으며, 수천 시간 동안의 광조사와 열처리에도 안정적인 패시베이션을 지남을 확인하였다^{44, 45)}. 또한 LeTID의 발생원인을 알아보는 연구는 공정에서 먼저 시작되었는데, Si_n_x layer 증착 횟수가 증가할 수록 LeTID와 DA 열화가 증가하였고^{46, 47)}, Si_n_x 와 열처리의 순서가 영향이 있었다⁴⁸⁾. 또한 패시베이션 막인 AlO_x 와 Si_n_x 와의 공정 순서도 LeTID의 영향을 미쳤다⁴⁹⁾. 웨이퍼의 에미터는 큰 열화 자체의 영향은 없되, 저도핑 웨이퍼의 경우 회복이 빠르게 일어났다⁵⁰⁾.

Fig. 4c에서는 웨이퍼의 두께가 얇아짐에 따라 열화의 정도가 적어지고 대략 110 μm 두께 수준에서 열화 보이지 않았다. 이를 통해 전구체의 확산계수를 계산하여 물질을 추려보았을 때 Co, Ni, H 등이 실리콘 내에서 해당 확산계수를 가짐을 알 수 있었으며⁵¹⁾, 이는 결함없는 부분을 이용하여 열화 활성화 전구체의 확산속도를 계산했던 타 연구와도 부합하는 결과이다⁵²⁾. 따라서 LeTID의 발생원인을 Si_n_x 에서 확산한 수소에 의한 것으로 생각하는 가설이 힘을 얻게 되었다^{53, 54)}.

소수 확산이 LeTID에 원인으로 지목되면서 실리콘 웨이퍼의 종류와 에미터의 타입에 따라 열화실험을 진행하였을 때, n-type 웨이퍼에서는 오로지 p-type 도핑을 하였을 때만 DA 열화가 일어났으며, 도핑되지 않은 샘플의 경우 표면의 포화전류가 늘어났다⁵⁵⁾. LeTID는 웨이퍼의 타입에 따라 열화의 정도는 달랐으나 열화가 일어나는 속도가 같았기에 웨이퍼의 타입 열화가 일어났다고 볼 수 있다. 이 경우에도 DA와 마찬가지로 도핑되지 않은 샘플은 벌크의 열화가 아닌 표면의 포화 전류가 증

가되는 것을 보인다.

Fig. 4는 LeTID 연구에서 자주 등장하는 온도와 그 때의 실리콘에서의 수소 확산 거리를 나타낸다. 노란색으로 보이는 온도는 광조사가 있는 상황에서 LeTID 결합이 활성화되는 온도이며, 이 때에 확산거리는 대부분 마이크로 이하이다. 확산의 구동력이 없는 한 해당 확산거리에서 무작위한 확산을 진행함으로 실제 확산할 수 있는 거리는 더 짧다. 따라서 해당 온도에서는 에미터 깊이 정도의 거리를 넘어서기 힘들다. 빨간색의 경우 DA 실험에서 자주 사용되는 온도로서, 수 마이크로 단위의 확산을 나타낸다. 이는 광조사 없이도 LeTID 결합의 활성화를 볼 수 있는 온도이다. 초록색의 온도는 태양전지의 패시베이션 박막의 증착 및 열처리 온도이지만 패시베이션 박막 증착 이후 해당 온도 이하의 열처리에 의해서는 수소의 확산이 LeTID를 발생시키지 못하는 정도이다. 마지막으로 푸른색은 패시베이션 박막으로부터 수소를 웨이퍼 내로 확산시킬 수 있는 온도로 해당 공정의 온도에 의해 소수캐리어 수명 및 열화의 정도가 뒤바뀌고 수소의 이동이 웨이퍼 단위에서는 자유로운 범위에 속한다. 하지만 이는 계면에서의 영향을 고려하지 않았으며, 확산거리만으로 초록색 온도범위와의 물리적인 구분을 할 수 없다.

2.3.3 LeTID 메커니즘

LID는 열화현상과 회복의 과정이 가역적인 현상인데 비하여 LeTID는 열화현상과 회복과정이 비가역적이다. 열화와 회복이 반복됨에 따라서 열화의 정도는 낮아지고, 그 열화가 일어나고 회복되는데 걸리는 시간은 길어졌다⁵³. 이는 LID와 LeTID가 다른 메커니즘을 보여주는 대표적인 현상 중에 하나이다. 이를 bucket theory 또는 4 state-model로 설명하는데, 두가지 모두 전구체 이전에 존재하는 상태에서 DA 동안에 전구체로 이동하게 되며, 광조사와 열처리에 의해 전구체가 결합이 된다 라는 내용이다. 이는 DA가 LeTID에 영향을 주는 것을 설명할 수 있다^{36, 37}. 또한 열화가 반복적으로 일어남에 LeTID는 비가역적인 현상으로 나타내어지는데, 이는 열화의 정도가 점차 줄어들고 이는 열화를 일으키는 전구체의 양의 변화이기 보다 회복이 일어난 후에 DA에 의해서도 더 이상 전구체로 돌아가지 않는다고 보는 것이 더 타당하다.

수소가 실리콘에 존재하는 형태에 의해 태양전지의 열화현상이 발생하는 것인데, 더 구체적인 원인으로 생각되어지는 것은 침입형 수소로 인한 결정격자의 틀어짐 현상 또는 도펀트와의 결합에 의한 비활성화 도펀트 형성 또는 침입형 수소가 그 자체로 결합으로 작용하는 것이다. 실리콘과 수소의 결합이나 그와 반대로 실리콘과 수소의 결합이 깨지면서 발생한다⁵³. 수소가 결정격자의 틀어짐을 만들 수 있는 요소로는 수소는 실리콘에서 세가지 형태로 존재하며⁵⁶, 그 실리콘 모체의 도핑타입에 따라 다르다. p-type의 경우 +이온이 많았고, n-type의 경우 그와 반대였다. 실리콘이 다른 이온형태로 존재함에 따라 실리콘

에서 수소가 실리콘과 결합하는 종류가 다르고 그 거리도 다르게 된다. 따라서 결정격자의 틀어짐을 일으킬 수 있다. 또한 이 때 광조사나 열처리 등에 의한 캐리어의 주입이 있는 경우에는 포논과 같이 존재함으로 틀어짐의 가능성과 그 폭이 더 증가할 수 있다. 두번째로 비활성화 도펀트를 형성하는 것은 실리콘 내에 있는 도펀트들과 수소이온이 결합함으로 도펀트가 수소에서 고정전하로써 생성하는 전압을 낮추며, 결합 반응 자체에 필요한 이온을 생성하기 위해 캐리어들이 수집된다.

2.4 광조사에 의한 효율 상승(LIE)

2016년, kobayashi는 HJT 태양전지에 광조사를 통해 효율 상승을 관찰하였다⁵⁷. 광조사에 의한 0.3%p의 효율 상승을 보았으며, 이를 정압 바이어스를 통해서도 관찰하였다. 수분만에 일어난 효율상승은 수시간 안에 포화상태에 이르렀다. 이는 SWE 현상과 반대되는 현상으로 비정질 실리콘의 벌크에서가 아닌 도핑된 비정질 실리콘에 의해 나타나는 것으로 밝혀졌다. 같은 그룹에서 2017년에는 광조사 방향에 따라서 셀의 효율 변화를 관찰하였는데, 빛의 조사 방향과는 상관없이 p-type도핑과 n-type도핑된 비정질 실리콘 박막 모두 수광영역에서 효율 상승을 보였다⁵⁸. 이러한 효율상승은 특정 파장대에 기인한 것이 아니며 비정질 실리콘의 밴드갭인 1.7 eV와도 관계가 없었다. 따라서 이 현상도 SWE, LID, LeTID와 같이 캐리어 주입에 의해 일어난다. 광조사 이전에 열처리를 통해 더 많은 효율상승을 보였으며, 이는 활성화된 재결합 사이트의 밀도가 줄어든 것으로 생각된다. 또한 light induced enhancement (LIE)는 빛의 세기를 강하게 할수록 V_{oc} 가 증가하였으며, 걸리는 시간도 선형적으로 줄어들었다⁵⁹.

p-type으로 도핑된 비정질 실리콘 박막은 SWE와 반대로 암상태에서의 전도도가 4.71배 증가하였지만, 광조사가 없는 암상태에서 본래의 전기전도도로 돌아갔다⁴³. 이는 p-type 비정질 실리콘에서 수소의 분출이 열처리에 의해 관측되는 것과 연관이 있어 보이며, 이 때문에 소수캐리어의 수명이 늘어났다. 이는 표면의 패시베이션과는 관련이 없으며, p-type 비정질 실리콘 박막에서 일어나며, 이 또한 박막의 두께와 연관이 된다. FT-IR로 본 실리콘 수소의 본딩에는 열처리와 광조사에 의한 변화가 없기에 SWE와 마찬가지로 미세조직의 변화를 관찰하기는 어려웠으나, 수소의 분출은 LeTID와 연관되어 비가역적인 반응과 부합한다.

Fig. 5a는 2010년 이후 여러 연구에서 보고한 LeTID에 의한 열화율들을 셀은 상대적 열화도로 캐리어 수명은 NDD로 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있듯 LeTID에 대한 확연한 열화감소방식이 아직 나오지 않았으며, 다양한 열화도를 보인다. 실리콘 태양전지의 종류와 그 공정조건들에 따라 또는 캐리어 주입 조건들에 따라서 다양한 열화도를 보인다. 또한 Fig. 5b에서는 LeTID 공정온도와 그에 따른 수소의 확산 거리를 나타내었다.

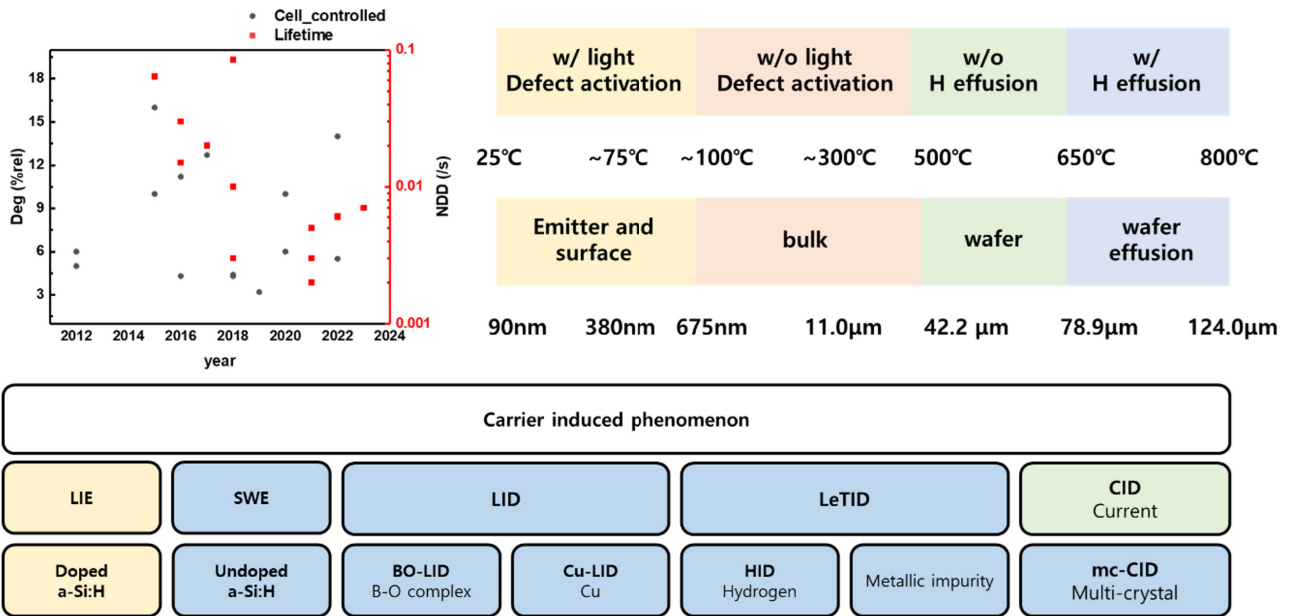


Fig. 5. (a) Efficiency (Deg, %rel) and degree of degradation of minority carrier life (NDD, /s) in papers. (b) Hydrogen diffusion length and each process according to each temperature (c) Carrier injection effect in solar cells.

각 온도들이 LeTID을 일으키는 수소에 어떤 영향을 줄 수 있는 지와 그에 따라 분석할 수 있는 요소들을 생각해볼 수 있다.

3. 결론

Fig. 5c는 실리콘 태양전지에서 광조사에 의한 캐리어 주입으로 일어나는 현상들을 정리한 것이다. 노란색은 효율이 상승하는 현상이며, 파란색은 태양전지 디바이스에 특성이 열화되는 현상을 말한다. 대부분의 경우 그 현상이 일어나는 캐리어 주입 상태가 그 명명에 영향을 주며 그 아래가 활성화층 또는 그 현상에 발생원인을 나열한 모습이다. 현재의 실리콘 태양전지 및 모듈 발전에서 열화없이 효율을 유지하는 것이 중요하며, 이를 위해 캐리어의 주입에 의한 실리콘 태양전지의 현상을 파악하는 것에 많은 연구가 이루어지고 있다.

기본적으로 실리콘 태양전지의 광현상은 캐리어의 주입에 의해 나타난다. LID와 LeTID 모두 빛과 열이라는 캐리어 생성 및 반응하며 태양전지의 여러 특성의 변화를 가져오는 것이다. 다만 이러한 열화현상은 태양전지 특성상 빛을 흡수하여 에너지로 변환하는 과정이 불가피하기 때문에 열화를 일으키는 근본적인 원인을 제거할 수 없다. 따라서 빛의 흡수에 의해 반응하는 반응요소들을 제어함으로써 열화를 저감 및 제거해야 한다. 반응요소들은 보론, 산소와 구리가 LID에 해당하고, 수소와 금속물질들이 LeTID에 해당한다. 따라서 LID와 LeTID를 구분해서 연구해야 하며, 대부분의 경우 LeTID는 다결정에서 연구하여 mc-CID라고도 부른다.

최근에는 실리콘 태양전지를 활용한 Building integrated

photovoltaic (BIPV), Vehicle integrated photovoltaic (VIPV) 등을 이용하거나 서로 다른 태양전지를 결합한 탠덤 태양전지 기술이 개발되고 있다. 이와 같은 태양전지에서도 광조사에 의한 디바이스에서와 광학적 측면의 영향을 이해하는 것은 매우 중요할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2024년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. RS-2023-00236715).

References

1. M. Schmela, Global market outlook. (2023).
2. A. Richter, M. Hermle, S. W. Glunz, Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* 3, 1184-1191 (2013).
3. NREL Best Research-Cell Efficiency Chart.
4. D. L. Staebler, C. R. Wronski, Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters* 31, 292-294 (1977).
5. H. Dersch, J. Stuke, J. Beichler, Light-induced dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon. *Applied Physics Letters* 38, 456-458 (1981).
6. M. Stutzmann, W. B. Jackson, C. C. Tsai, Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study. *Physical Review B* 32, 23-47 (1985).

7. M. Ohsawa et al., The Role of Hydrogen in the Staebler-Wronski Effect of a-Si:H. *Japanese Journal of Applied Physics* 24, L838 (1985).
8. X. Cheng, E. S. Marstein, C. C. You, H. Haug, M. D. Sabatino, Temporal stability of a-Si:H and a-SiNx:H on crystalline silicon wafers. *Energy Procedia* 124, 275-281 (2017).
9. De Wolf, S., et al. "Very fast light-induced degradation of a-Si:H/c-Si(100) interfaces." *Physical Review B* 83(23): 233301 (2011).
10. E. M. El Mhamdi, J. Holovsky, B. Demareux, C. Ballif, S. De Wolf, Is light-induced degradation of a-Si:H/c-Si interfaces reversible? *Applied Physics Letters* 104, 252108 (2014).
11. R. L. Crabb, Photon Induced Degradation of Electron and Proton Irradiated Silicon Solar Cells. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 20, 243-249 (1973).
12. H. Hashigami, Y. Itakura, T. Saitoh, Effect of illumination conditions on Czochralski-grown silicon solar cell degradation. *Journal of Applied Physics* 93, 4240-4245 (2003).
13. Soomin Kim et al., An Analysis of Light Induced Degradation with Optical Source Properties in Boron-Doped P-Type Cz-Si Solar Cells. *Korean Journal of Materials Research* 24, 305~309- 305~309 (2014).
14. K. Bothe, R. Hezel, J. Schmidt, Recombination-enhanced formation of the metastable boron-oxygen complex in crystalline silicon. *Applied Physics Letters* 83, 1125-1127 (2003).
15. T. Saitoh, A review of Japanese R&D for crystalline silicon solar cells. 9, 81-86 (1999).
16. S. R. S. W. Glunz, J. Knobloch, W. Wettling, T. Abe, Comparison of boron- and gallium-doped p-type Czochralski silicon for photovoltaic application. *Progress in Photovoltaic* 7 (2000).
17. J. Schmidt, A. G. Aberle, R. J. C. R. o. t. T. S. I. P. S. C. -. Hezel, Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon. 13-18 (1997).
18. T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, D. R. Heslinga, Light-Induced-Degradation effects in boron-phosphorus compensated n-type Czochralski silicon. *Applied Physics Letters* 96 (2010).
19. W. B. Henley, D. A. Ramappa, L. Jastrezbski, Detection of copper contamination in silicon by surface photovoltage diffusion length measurements. *Applied Physics Letters* 74, 278-280 (1999).
20. A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, G. Hahn, Investigations on the long time behavior of the metastable boron-oxygen complex in crystalline silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16, 135-140 (2008).
21. Bothe, K., Sinton, R., Schmidt, J., 2005. Fundamental boron-oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13, 287-296. <https://doi.org/10.1002/pip.586>
22. J. Schmidt, K. Bothe, Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon. *Physical Review B* 69 (2004).
23. J. Schmidt, K. Bothe, R. Hezel, Oxygen-related minority-carrier trapping centers in p-type Czochralski silicon. *Applied Physics Letters* 80, 4395-4397 (2002).
24. K. Bothe, J. Schmidt, Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics* 99, 013701 (2006).
25. K. Bothe, R. Sinton, J. Schmidt, Fundamental boron-oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13, 287-296 (2005).
26. S. W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, W. Wettling, Degradation of carrier lifetime in Cz silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 65, 219-229 (2001).
27. J. Adey, R. Jones, D. W. Palmer, P. R. Briddon, S. Öberg, Degradation of Boron-Doped Czochralski-Grown Silicon Solar Cells. *Physical Review Letters* 93, 055504 (2004).
28. H. M. B. Mao-Hua Du, Richard S.Crandall and S.B.Zhang, A New Mechanism for Non-Radiative Recombination at Light-Induced Boron-Oxygen Complexes in Silicon. DOE solar energy Technologies program review meeting, (2005).
29. J. Schmidt, A. Cuevas, Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon. *Journal of Applied Physics* 86, 3175-3180 (1999).
30. S. W. Glunz, S. Rein, J. Knobloch, W. Wettling, T. Abe, Comparison of boron- and gallium-doped p-type Czochralski silicon for photovoltaic application. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 7, 463-469 (1999).
31. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, Performance degradation in CZ(B) cells and improved stability high efficiency PERT and PERL silicon cells on a variety of SEH MCZ(B), FZ(B) and CZ(Ga) substrates. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 8, 549-558 (2000).
32. G. Krugel, W. Wolke, J. Geilker, S. Rein, R. Preu, Impact of Hydrogen Concentration on the Regeneration of Light Induced Degradation. *Energy Procedia* 8, 47-51 (2011).
33. K. Ramspeck et al., in *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. (2012).
34. F. Kersten et al. (IEEE).
35. F. Kersten et al., Degradation of multi-crystalline silicon solar cells and modules after illumination at elevated temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 142, 83-86 (2015).
36. C. Chan et al., Modulation of Carrier-Induced Defect Kinetics in Multi-Crystalline Silicon PERC Cells Through Dark Annealing. *Solar RRL* 1, 1600028 (2017).
37. S. Liu et al., Impact of Dark Annealing on the Kinetics of Light- and Elevated-Temperature-Induced Degradation. *IEEE Journal of Photovoltaics* 8, 1494-1502 (2018).
38. H. C. Sio et al., The Role of Dark Annealing in Light and Elevated Temperature Induced Degradation in p-Type Mono-Like Silicon. *IEEE Journal of Photovoltaics* 10, 992-1000 (2020).
39. D. Sperber, A. Graf, D. Skorka, A. Herguth, G. Hahn, Degradation of Surface Passivation on Crystalline Silicon and Its Impact on Light-Induced Degradation Experiments. *IEEE Journal of Photovoltaics* 7, 1627-1634 (2017).

40. K. Petter *et al.*, Dependence of LeTID on brick height for different wafer suppliers with several resistivities and dopants. *6*, 1-17 (2016).
41. C. E. Chan *et al.*, Rapid Stabilization of High-Performance Multicrystalline P-type Silicon PERC Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* *6*, 1473-1479 (2016).
42. A. Zuschlag, D. Skorka, G. Hahn, Degradation and regeneration in mc-Si after different gettering steps. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* *25*, 545-552 (2017).
43. W. Liu *et al.*, Light-induced activation of boron doping in hydrogenated amorphous silicon for over 25% efficiency silicon solar cells. *Nature Energy* *7*, 427-437 (2022).
44. T. Niewelt *et al.*, Light-induced activation and deactivation of bulk defects in boron-doped float-zone silicon. *Journal of Applied Physics* *121*, 185702 (2017).
45. T. Niewelt, W. Kwapil, M. Selinger, A. Richter, M. C. Schubert, Long-Term Stability of Aluminum Oxide Based Surface Passivation Schemes Under Illumination at Elevated Temperatures. *IEEE Journal of Photovoltaics* *7*, 1197-1202 (2017).
46. U. Varshney *et al.*, Evaluating the Impact of SiN_x Thickness on Lifetime Degradation in Silicon. *IEEE Journal of Photovoltaics* *9*, 601-607 (2019).
47. S. Jafari, U. Varshney, B. Hoex, S. Meyer, D. Lausch, Understanding Light- and Elevated Temperature-Induced Degradation in Silicon Wafers Using Hydrogen Effusion Mass Spectroscopy. *IEEE Journal of Photovoltaics* *11*, 1363-1369 (2021).
48. F. Kersten, J. Heitmann, J. W. Müller, Influence of Al₂O₃ and SiN_x Passivation Layers on LeTID. *Energy Procedia* *92*, 828-832 (2016).
49. U. Varshney *et al.*, Controlling Light- and Elevated-Temperature-Induced Degradation With Thin Film Barrier Layers. *IEEE Journal of Photovoltaics* *10*, 19-27 (2020).
50. D. S. Alona Otaegi, Andreas Schmid, Annika Zuschlag, Juan Carlos Jimeno, Giso Hahn, INFLUENCE OF EMITTER LAYERS ON LETID KINETICS IN MULTICRYSTALLINE SILICON. *EUPVSEC 35th*, 293-297 (2018).
51. D. Bredemeier, D. C. Walter, J. Schmidt, Possible Candidates for Impurities in mc-Si Wafers Responsible for Light-Induced Lifetime Degradation and Regeneration. *Solar RRL* *2*, 1700159 (2018).
52. T. Niewelt *et al.*, Understanding the light-induced degradation at elevated temperatures: Similarities between multicrystalline and floatzone p-type silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* *26*, 533-542 (2018).
53. A. C. N. Wenham *et al.* (IEEE).
54. J. Schmidt, D. Bredemeier, D. C. Walter, On the Defect Physics Behind Light and Elevated Temperature-Induced Degradation (LeTID) of Multicrystalline Silicon Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* *9*, 1497-1503 (2019).
55. D. Chen *et al.*, Hydrogen induced degradation: A possible mechanism for light- and elevated temperature- induced degradation in n-type silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* *185*, 174-182 (2018).
56. C. Herring, N. M. Johnson, C. G. Van De Walle, Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon. *Physical Review B* *64*, (2001).
57. E. Kobayashi *et al.*, Light-induced performance increase of silicon heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* *109*, 153503 (2016).
58. E. Kobayashi *et al.*, Increasing the efficiency of silicon heterojunction solar cells and modules by light soaking. *Solar Energy Materials and Solar Cells* *173*, 43-49 (2017).
59. L. Yang, X. Li, W. Zhang, Q. Yang, Q. Wang, On the Kinetics of Light-Induced Enhancement Effect in Silicon Heterojunction Solar Cells. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* *17*, 2200356 (2023).
60. Kim, S. M., *et al.*, "Light-induced degradation and metastable-state recovery with reaction kinetics modeling in boron-doped Czochralski silicon solar cells." *Applied Physics Letters* *105*(8): 083509. (2014).
61. A. Herguth and G. Hahn, *Journal of Applied Physics* *108*, 114509 (2010).