

多晶硅太阳电池的酸腐蚀绒面技术

王 涛,王正志

(国防科技大学 自动化学院,湖南 长沙 410073)

摘要 :比较了几种多晶硅太阳电池的绒面技术,重点介绍了目前研究和应用较多的酸腐蚀技术。给出了该技术的基本原理、一般的绒面特征、常见的一些改进和对蚀刻时间的优化。这对于相关领域的研究人员具有参考价值。

关键词 :多晶硅绒面,酸腐蚀,表面特征

中图分类号 :TM 914.4 文献标识码 :A 文章编号 :1002-087 X (2006)12-1020-03

Summary on acidic texturing of multicrystalline silicon solar cells

WANG Tao, WANG Zheng-zhi

(Automation College, National University of Defence Technology, Changsha Hunan 410073, China)

Abstract : Several texturing methods for multicrystalline silicon solar cells were compared. The acidic texturing technology were introduced, which were widely applied and developed. The essential principle of this method, general characteristics of the velvet, several familiar improvements and optimization for the etching time were shown, which were useful for the scientific researchers who engaged in the related field.

Key words : multicrystalline silicon texture; acidic etching; surface characteristic

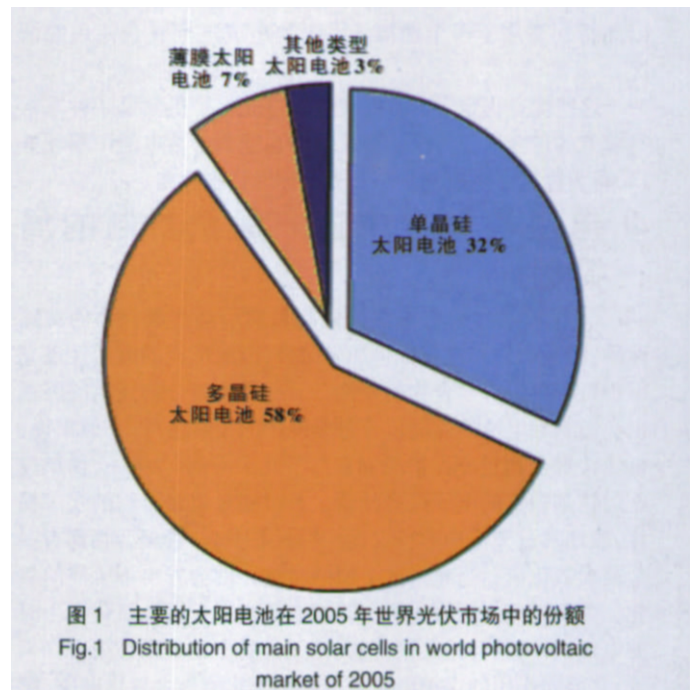
目前,太阳能光伏市场中多晶硅(mc-Si)太阳电池所占的份额是最大的。根据 PV-TRAC of EUROPEAN COMMISSION 发表的题为“ A Vision for Photovoltaic Technology in 2005 ”的展望报告,mc-Si 太阳电池在 2005 年的世界太阳电池市场中占的份额是 58%^[1],见图 1。

但是,mc-Si 太阳电池的效率总体上没有单晶硅太阳电池的高。这主要是由于两个原因:一方面单晶硅材料本身的有效少数载流子寿命比 mc-Si 材料的高;另一方面,单晶硅太阳电池表面的陷光效果要优于 mc-Si。因为少数载流子寿命是由于材料本身的特性决定的,当材料选定后就很难改变,所以,要缩小 mc-Si 太阳电池与单晶硅太阳电池之间效率上的差距,提高 mc-Si 表面对光的吸收是最有希望的办法,也就是采用绒面技术。目前,已经出现的 mc-Si 绒面技术主要有机械刻槽^[2]、等离子蚀刻^[3-5]和各向同性的酸腐蚀^[6]。机械刻槽的绒面方法要求硅片厚度在 200 μm 以上,因为刻槽的深度一般在 50 μm 的量级上^[7],所以它对硅片的厚度要求很高,这样的技术会增加材料成本。等离子蚀刻制备出绒面的陷光效果是非常好的,但是,它需要相对复杂的处理工序和昂贵的加工系统,不能满足大批量生产的要求^[7]。酸腐蚀绒面技术可以比较容易地整合到当前的太阳电池处理工序中^[8],它应用起来基本上是成本最低的,是最有可能广泛应用的 mc-Si 太阳电池绒面技术。

收稿日期 2006-05-23

作者简介 :王涛(1982—),男,山东省人,硕士生,主要研究方向为太阳能光伏技术;王正志(1945—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为新能源。

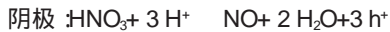
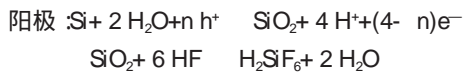
Biography :WANG Tao (1982—), male, candidate for master; tutor: WANG Zheng-zhi (1945—), male, professor, tutor for doctor.



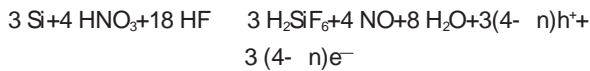
1 酸腐蚀法制备绒面的基本原理

目前广泛使用的酸腐蚀溶液是以 HF-HNO₃ 为基础的水溶液体系,为了控制化学反应的剧烈程度,有时还加入一些其他的化学品。但是,基本的化学反应是不变的,大致的蚀刻机制是 HNO₃(一种氧化剂)腐蚀,在硅片表面形成了一层 SiO₂,然后这层 SiO₂ 在 HF 酸的作用下去除^[7]。酸对硅的腐蚀速度与晶粒取向无关,因此酸腐蚀又称为各向同性腐蚀。酸与硅的反应可以看作局部电化学过程,在反应发生的地方形成了阳极和阴极,反应的过程中有电流在它们之间流过。阳极是硅的溶解反应,阴极是 HNO₃ 的消耗反应,阳极、阴极及总的反应可

由下式表示^[9]：



总体的反应式：



其中, n 表示分离一个 Si 原子平均需要的电荷数量, h^+ 表示正电荷或者空穴, e^- 表示电子。

2 酸腐蚀处理后的 mc-Si 片表面特征

对于单晶硅片,使用碱性溶液的各向异性腐蚀得到的绒面是由随机分布的“金字塔”组成的^[10]。但是,使用酸腐蚀在 mc-Si 片上得到的绒面是类似于半球形状的“凹陷”,这些“凹陷”的直径在 0.5~1.0 mm 之间,另外,直径小于 1 mm 的凹陷出现在大量的直径约为 10 mm 的凹陷内^[7]。为了制得均匀的多晶硅绒面,可以在酸腐蚀之前在硅片上生长一层有均匀小孔的氧化物作为掩膜,但是,这种方法不适合工业化生产。文献[11]中使用了无掩膜的 HF-HNO₃ 酸腐蚀方法来制备 mc-Si 表面的绒面,mc-Si 片表面的电子扫描电镜(SEM)照片在图 2 中给出,左边和右边分别是整体和局部照片。

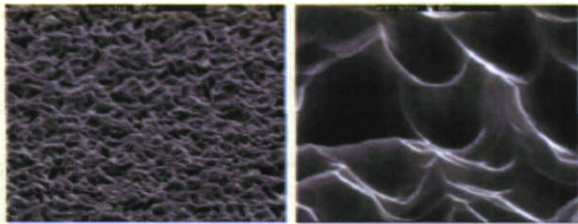


图 2 无掩膜的酸腐蚀方法制备的 mc-Si 绒面

Fig.2 mc-Si surface textured by maskless acidic-etched method

酸腐蚀易在多晶硅表面形成一层彩色均匀的多孔硅膜^[12]。这个多孔硅膜具有极低的反射系数,但是,它不利于 p-n 结的形成和印刷电极,所以,一般使用稀释的 NaOH 溶液来去除这个多孔硅膜^[13]。

3 一些改进的酸腐蚀绒面技术

最简单的酸腐蚀溶液是仅仅包含 HF-HNO₃ 的混合溶液,但是,这样的溶液发生的反应是剧烈的放热反应,必须控制它的反应温度。所以,经常要附加一些化学品。比如醋酸(CH₃COOH),它并不参加反应,而是通过减小反应剂的浓度起到缓和反应的作用^[12]。文献[8]中使用去除离子水[H₂O(DI)],磷酸(H₃PO₄)和硫酸(H₂SO₄)作为稀释剂,使得 mc-Si 片的反射系数降低到 15%。文献[11]中在原来的 HF-HNO₃ 混合酸液的基础上加入了硫酸(H₂SO₄)和亚硝酸钠(NaNO₂),少量的 NaNO₂ 作为催化剂来减少初始反应时间并且控制反应的剧烈程度,H₂SO₄ 对整个蚀刻溶液起到一种稳定作用,得到的 mc-Si 太阳能电池在没有沉积减反射膜时的反射系数为 9.8%,并且把短路电流密度 J_{sc} 提高到 31.4 mA/cm²。

4 蚀刻深度的优化

在酸腐蚀的绒面处理中,时间是一个非常重要的蚀刻参

数。对蚀刻时间的控制直接影响到电池的性能。蚀刻时间长短的直接表现是蚀刻深度。时间越长,蚀刻越深。如果蚀刻的时间很短,那么切割造成的硅片表面损伤就没有完全地被酸液去除掉,晶体缺陷层就仍然存在。这个晶体缺陷层降低了开路电压 U_{oc} 和短路电流密度 J_{sc} ,见图 3 和图 4^[14]。如果蚀刻时间过长,蚀刻出来的凹陷尺寸就变得太大,这样就会增加反射系数(相应的减少 J_{sc})和增加表面积(相应的减少 U_{oc})。这两种作用在蚀刻深度为 4~5 mm 的时候可以到达最优,因此,在相同的蚀刻深度下效率也达到最优,见图 5^[14]。

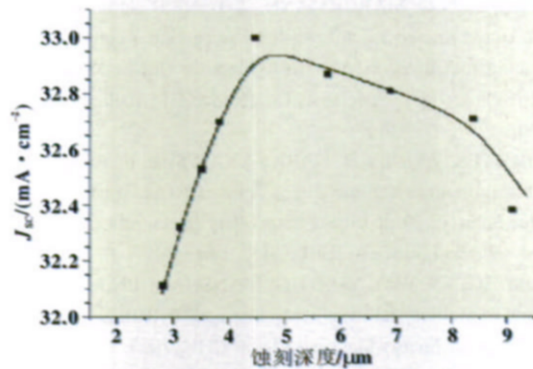


图 3 蚀刻深度与短路电流密度 J_{sc} 的关系

Fig.3 Relationship between etch depth and short-circuit current density J_{sc}

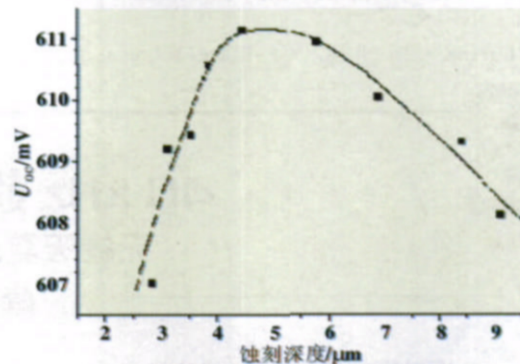


图 4 蚀刻深度与开路电压 U_{oc} 的关系

Fig.4 Relationship between etch depth and open-circuit voltage U_{oc}

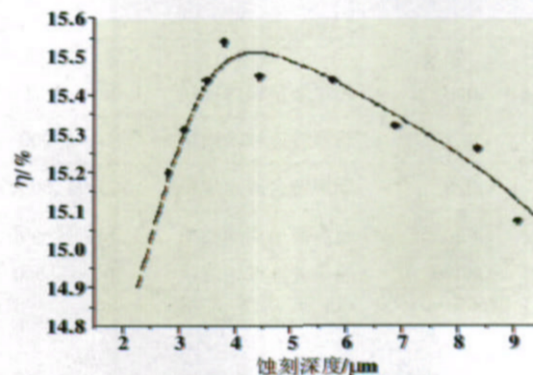


图 5 蚀刻深度与效率 η 的关系

Fig.5 Relationship between etch depth and efficiency

5 结束语

以 HF-HNO₃ 为基础的酸腐蚀技术制备出的 mc-Si 片的

绒面是由很多半球形状的“凹陷”组成,这些凹陷具有很好的陷光作用,因此极大地提高了 mc-Si 太阳能电池的性能。在应用这种技术时,需要控制化学反应的剧烈程度,以便更容易操作。蚀刻的时间也要进行优化,使得太阳能电池的电学参数达到最优。

参考文献:

[1] Photovoltaic Technology Research Advisory Council(PV-TRAC) of European Commission. A vision for photovoltaic technology [Z]. Belgium: European Communities, 2005. 22.

[2] GERHARDS C, MARCKMANN C, TONE R, et al. Mechanically V-textured low cost multicrystalline silicon solar cells with a novel printing metallization[A]. IEEE Electron Devices Society. 26 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C]. Anaheim, CA, USA: IEEE, 1997. 43—46.

[3] RUBY D S, ZAIDI S H, NARAYANAN S, et al. RIE-texturing of industrial multicrystalline silicon solar cells[A]. IEEE Electron Devices Society. 29 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C]. New Orleans Louisiana: IEEE, 2002. 146—149.

[4] NOSITSCHKA W A, VOIGT O, MANSHANDEN P, et al. Texturization of multicrystalline silicon solar cells by RIE and plasma etching[J]. Solar Energy Materials&Solar Cells, 2003, 80: 227—237.

[5] LEE W J, LEE J H, GANGOPADHYAY U, et al. High-density hollow cathode plasma etching for large area multicrystalline silicon solar cells[A]. IEEE Electron Devices Society. 29 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C]. New Orleans Louisiana: IEEE, 2002. 296—299.

[6] SZLUFCEK J, DUERINCKX F, HORZEL J, et al. High-efficiency low-cost integral screen-printing multicrystalline silicon solar cells [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 74: 155—163.

[7] PARK S W, KIM J. Application of acid texturing to multi-crystalline silicon wafers[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2003, 43(3): 423—426.

[8] MARSTEIN E S, SOLHEIM H J, WRIGHT D N, et al. Acidic texturing of multicrystalline silicon wafers[A]. Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C]. Orlando, Florida, USA: IEEE, 2005. 1 309.

[9] SHIH S, JUNG K H, HSIEH T Y, et al. Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon[J]. Appl Phys Lett, 1992, 60(15): 1 863—1 865.

[10] SEIDEL H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137: 3 612—3 626.

[11] MACDONALD D, CUEVAS A, KERR M, et al. Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells[A]. Proceedings of ISES 2001 Solar World Congress[C]. Adelaide, South Australia: International Solar Energy Society, 2001. 1—7.

[12] 刘志刚, 孙铁国, 于化丛, 等. 酸腐蚀在多晶硅太阳能电池上的应用[A]. 第八届全国光伏会议暨中日光伏论坛论文集[C]. 广东省深圳市 - 香港特区: 中国太阳能学会, 2004. 767—770.

[13] TSUJINO K, MATSUMURA M, NISHIMOTO Y. Texturization of multicrystalline silicon wafers for solar cells by chemical treatment using metallic catalyst[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 100—110.

[14] HAUSER A, MELNYK I, FATH P, et al. A simplified process for isotropic texturing of mc-Si [A]. Proceedings of 3 rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion[C]. Osaka, Japan: IEEE, 2003. 1—4.



产品博览

广告

40 kHz 超声波金属点焊机

无锡天夏超声设备有限公司

隆重推出

无锡天夏超声设备有限公司是生产超声波系列产品的专业公司,产品畅销全国各地,欢迎新老用户来人、来电洽谈业务。

超声波系列产品简介

型号	名称	功率/W	应用范围
SH20 ¹⁰ ₄₂	超声波塑料焊接机	1 000~4 200	适用于电池、电子、摩托车、汽车行业热塑性塑料的焊接
LQF20 ⁰⁵ ₁₀	超声波连续清粉机	500~1 000	用于清除尺寸较大的氢镍、镉镍蓄电池极片上的干粉
JH23 ⁰⁵ ₁₈	超声波金属点焊机	500~1 800	适用于锂电池极片、极耳等圆、方、条形、多点状的焊接
QF20 ¹⁰ ₂₀	超声波单点清粉机	1 000~1 500	用于清除氢镍、镉镍蓄电池极片上的干粉
JHG20 10	超声波连续滚焊机	500~1 000	适用于镍带与镍网、铝带与铝带、镍带与镍带的焊接
QX500~QX600	超声波清洗机		清洗各种油污、油垢。形式有:标准槽式、流水线等

地址:无锡市通惠东路 382 号之 2 邮编:214041 联系人:夏仲琪 手机:013951562395
 查询电话/传真:0510-82608592 网址:www.wxtxcs.com E-mail:xia@wxtxcs.com