

多晶硅表面织构化新工艺的研究

王应民 程泽秀 李清华 江龙迎 刘 琪

(南昌航空大学光伏器件与技术研究所, 江西 南昌 330063)

摘要 先后采用电化学腐蚀法和化学酸腐蚀法腐蚀多晶硅,用于制备高效率多晶硅太阳能电池。首先将多晶硅片在 HF 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 体积比为 1:2 的溶液中进行电化学预腐蚀,具体研究不同电流密度对多晶硅绒面形貌的影响;然后采用化学酸腐蚀法进行二次腐蚀,去除多晶硅表面的疏松结构,得到高性能的多晶硅绒面。使用扫描电镜观察多晶硅表面腐蚀形貌。实验结果表明,当电流密度为 30 mA/cm^2 、腐蚀时间为 300 s 时,多晶硅表面形成带孔洞的疏松结构;预腐蚀后多晶硅片在 HF 和 H_2O_2 体积比为 4:1 的化学腐蚀溶液中,在室温超声腐蚀 60 s 后,腐蚀坑平均孔径为 $2\sim 4 \mu\text{m}$,坑深为 $1.5\sim 2 \mu\text{m}$,能达到良好的光陷阱作用和减反射效果,可以提高多晶硅太阳能电池的光电转换效率。

关键词 材料;多晶硅;电化学腐蚀;化学酸腐蚀;表面织构

中图分类号 TM914.4⁺1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201131.1216002

A New Process for Surface Texture of Multicrystalline Silicon

Wang Yingmin Cheng Zexiu Li Qinghua Jiang Longying Liu Qi

(*Institute of Photovoltaic Devices and Technology, Nanchang Hangkong University,
Nanchang, Jiangxi 330063, China*)

Abstract Electrochemical etching and chemical acid etching are used to optimize the surface texture for improving the conversion efficiency of multicrystalline silicon solar cells. The effect of different current densities on the surface morphology of multicrystalline silicon is studied by the method of electrochemical etching in the HF and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ solution with the volume ratio of 1:2; then the surface loose structure of the multicrystalline silicon is removed through the chemical acid etching to form high performance surface texture. Surface morphology of multicrystalline silicon is characterized by scanning electron microscopy. The results show that the surface porous structure of the multicrystalline silicon is fabricated after electrochemical etching for 300 s while the favorable current density is 30 mA/cm^2 . After ultrasonic etching for 60 s in the chemical acid solution with the volume ratio of HF to H_2O_2 of 4:1 at room temperature, the surface texture with hole diameter of $2\sim 4 \mu\text{m}$ and hole depth of $1.5\sim 2 \mu\text{m}$ is fabricated. It has good light-trap and anti-reflection effects on improving the conversion efficiency of multicrystalline silicon solar cells.

Key words materials; multicrystalline silicon; electrochemical etching; chemical acid etching; surface texture

OCIS codes 160.6000; 040.6040; 240.6700; 180.5810

1 引 言

众所周知,太阳能是解决环境污染与能源短缺最理想能源。晶体硅太阳能电池占据着国际光伏市场的主导地位,其中多晶硅太阳能电池在近几年光伏市场中所占比重已经超过 50%,成为应用最广泛的太阳能电池之一。多晶硅太阳能电池发电能否取代常规能

源,关键在于其成本能否下降到可与常规能源相竞争。多晶硅太阳能电池降低成本的有效途径之一是提高其光电转换效率。目前,提高多晶硅太阳能电池光电转换效率的方法很多^[1~3],其中多晶硅的表面织构化减少了光在太阳能电池表面的反射损失,是提高光电转换效率的重要方法之一。表面织构即制备绒

收稿日期: 2011-07-04; 收到修改稿日期: 2011-08-03

基金项目: 江西省重大科技专项(2009AZD10103)和江西省科技厅重大招标项目(CB200901285)资助课题。

作者简介: 王应民(1969—),男,博士,副教授,主要从事光伏材料方面的研究。E-mail: nhggcs@yahoo.com.cn

面是指经过一定表面处理, 太阳能电池表面呈现凹凸不平的孔洞状形态, 使光在太阳能电池表面形成多次反射和吸收, 降低了表面反射, 增加了光的吸收, 从而提高了光电转换效率^[4]。其中绒面的孔径与孔深是衡量绒面优良程度的重要参数, 孔径、孔深的大小与绒面的反射率、少子寿命、电阻率有关。为了制备具有低反射率、高少子寿命和高电阻率的绒面, 对适应于多晶硅太阳能电池的绒面孔径与孔深的研究至关重要。

为获得高性能的多晶硅表面织构, 提高多晶硅太阳能电池的光电转换效率和降低大规模工艺生产成本, 研究者探索了很多多晶硅绒面技术, 目前主要有机械刻槽^[5,6]、反应离子腐蚀^[7,8]和酸腐蚀^[9,10]等方法。尽管这些绒面方法都降低了光的反射, 提高了光电转换效率, 但存在一些缺陷, 如机械刻槽一般要求硅片的厚度不小于 200 μm ; 反应离子腐蚀需较复杂的工艺和昂贵的设备; 酸腐蚀是纯化学反应, 反应的稳定性不易控制。

本文采用二次腐蚀法制备高质量的多晶硅绒面。采用电化学预腐蚀法制备一层疏松的多晶硅表面结构; 采用化学酸腐蚀法去除多晶硅表面疏松结构, 得到具有良好光陷阱作用和减反射效果的多晶硅绒面, 提高了绒面对光的吸收率和多晶硅太阳能电池的光电转换效率。

2 实 验

2.1 材料、试剂与仪器

p 型多晶硅片厚度为 (200 ± 20) μm , 电阻率为 $1.0 \sim 3.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 来源于江西赛维 LDK 太阳能高科技公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 氢氟酸, 分析纯, 西陇化工股份有限公司生产; Autolab PGSTAT30 电化学工作站, 荷兰 Eco Chemie 公司生产; Quanta-200 型扫描电镜 (SEM), 美国 FEI 公司生产。

2.2 实验方法

2.2.1 电化学预腐蚀多晶硅

电化学腐蚀溶液为体积分数为 40% 的氢氟酸与体积分数为 99.7% 的无水乙醇的混合液, 体积比为 1:2。其中无水乙醇的主要作用是降低溶液的表面张力, 利于腐蚀过程中产生的 H_2 顺利逸出, 而不粘附于硅片表面, 保证电化学腐蚀顺利进行, 得到腐蚀均匀的多晶硅绒面。

将多晶硅片置于腐蚀溶液中, 通过 Autolab PGSTAT30 电化学工作站控制输入的电流密度, 腐蚀时间为 300 s, 在线监测硅片腐蚀过程的 $E-t$ 曲线

变化规律。预腐蚀的多晶硅片用去离子水反复洗净, 氮气吹干。电化学工作站采用三电极体系, 硅片为工作电极, 钽片为辅助电极, 参比电极采用饱和甘汞电极 (SCE), 通过盐桥与工作电极连接。多晶硅电化学腐蚀如图 1 所示。

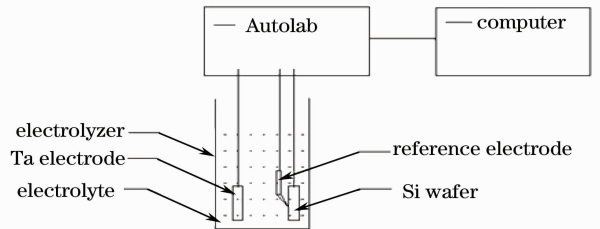


图 1 多晶硅电化学腐蚀

Fig. 1 Electrochemical etching of multicrystalline silicon

2.2.2 化学酸腐蚀制备多晶硅绒面

采用化学腐蚀法对预腐蚀后的多晶硅片进行二次处理, 得到高性能的多晶硅绒面。预腐蚀多晶硅片在 HF 和 H_2O_2 体积比为 4:1 的腐蚀溶液中进行二次处理, 在不同腐蚀条件下去除多晶硅表面的疏松结构, 然后用无水乙醇反复洗净多晶硅片, 氮气保护。

2.3 测 试

采用荷兰 Eco Chemie 公司的 Autolab PGSTAT 30 电化学工作站以在线恒电流扫描方式监测多晶硅腐蚀过程。多晶硅表面形貌采用美国 FEI 公司的 Quanta-200 型扫描电镜进行表征。

3 实验结果与讨论

3.1 电流密度对电化学腐蚀 $E-t$ 曲线的影响

在腐蚀时间为 300 s, 电流密度分别为 10, 15, 20, 25 和 30 mA/cm^2 对 p 型多晶硅片进行电化学预腐蚀, 在线监测多晶硅腐蚀过程中的 $E-t$ 曲线变化规律, 如图 2 所示。

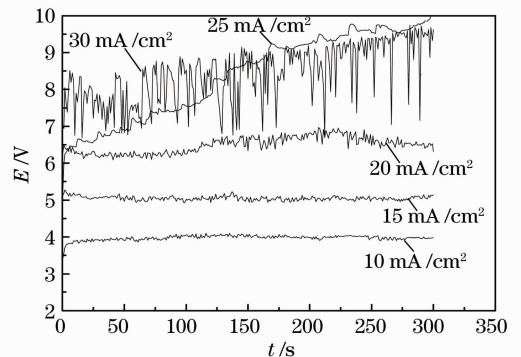


图 2 多晶硅在不同电流密度下的 $E-t$ 曲线

Fig. 2 $E-t$ curves of multicrystalline silicon with different current densities

从图 2 可以看出,在恒电流密度下,电化学腐蚀多晶硅片初期电位比较小,这是由于初期多晶硅片表面电阻较小,表面还没有形成氧化物;随着多晶硅表面氧化物的生成,硅片表面电阻增大,电位快速上升。在恒电流密度下,腐蚀过程均表现为电位上下振荡,这是因为外加电场为多晶硅表面提供作为氧化物的空穴,在工作电极即多晶硅表面生成氧化物,即 $\text{Si} + 2\text{e}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2$,硅片表面电阻上升,工作电位升高。多晶硅表面生成的氧化物立即与氢氟酸反应,即 $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$,硅片表面电阻降低,工作电位下降。

在电化学腐蚀过程中,多晶硅表面电阻随着 SiO_2 的生成升高,随着 SiO_2 的溶解而降低,即电位上下振荡是由于多晶硅表面同时发生氧化与溶解过程。当提高电流密度时,腐蚀过程 $E-t$ 曲线振荡的振幅随电流密度的增加而增大,如图 2 所示,当电流密度为 25 mA/cm^2 时,多晶硅表面氧化速度大于溶解速度,导致电位持续升高。当电流密度为 30 mA/cm^2 时,电位振荡振幅较大,是由于该电流密度提供更多的空穴流向面向钽电极的硅表面,从而提高硅片氧化速度,该现象可用 Foll 电流突发理论^[11]进行解释,在含氟离子溶液中,硅电极在整个阳极区都是活化的,可通过很大的阳极电流,该理论认为电流具有空间上和时间上的不均匀性,在多晶硅工作电极表面任一特定位置的单元可以是静止的或者会发生突发反应,从而导致电位的增加。另外外加电场排斥硅表面的电子,在表面形成肖特基势垒,由于存在微小的电势起伏,造成一个波动电流,导致电位剧烈的

振荡。当电流密度为 30 mA/cm^2 时,多晶硅表面氧化较快,且多晶硅表面氧化速度与溶解速度相接近,电位呈现剧烈上下振荡,此时获得的多晶硅绒面结构较为理想。

3.2 多晶硅电化学腐蚀的阻抗谱图分析

电化学阻抗的等效电路如图 3 所示,其中 R_1 为溶液电阻, R_t 为电荷转移电阻, C_{pe} 为双电层电容。

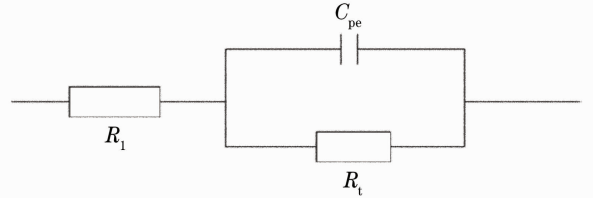


图 3 R (RC) Autolab 描述的半导体/电解质界面等效电路图

Fig. 3 Equivalent circuits of semiconductor/electrolyte interface described by R (RC) Autolab

在电化学腐蚀溶液中,多晶硅片在 30 mA/cm^2 恒电流密度下腐蚀前、腐蚀 300 s 后的电化学阻抗谱图如图 4 所示,测试激励信号为 5 mV 的正弦波,频率为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ (各阻抗谱图均经过 Autolab 去噪点处理)。对图 4 中硅片在 30 mA/cm^2 恒电流密度下腐蚀前和腐蚀 300 s 后的电化学阻抗谱图进行拟合,得出多晶硅腐蚀前后电化学阻抗值,如表 1 所示。由表 1 可看出,多晶硅片腐蚀前 $R_t = 623 \Omega$,而在 30 mA/cm^2 恒电流密度下腐蚀 300 s 后 $R_t = 998 \Omega$,电荷转移电阻增大了 375Ω ,即经过电化学腐蚀后,硅片表面电阻增大。表明硅片表面形成硅的化合物,表面结构发生了变化。

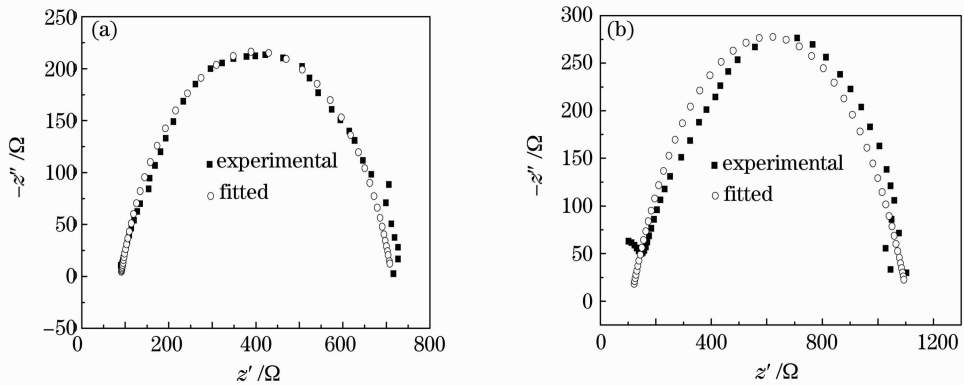


图 4 多晶硅在 30 mA/cm^2 电流密度下的电化学阻抗谱图。(a)腐蚀前;(b)腐蚀后

Fig. 4 Electrochemical impedance spectra of multicrystalline silicon at 30 mA/cm^2 current density. (a) Before etching; (b) after etching

表 1 多晶硅腐蚀前后电化学阻抗值

Table 1 Electrochemical impedance spectra data of multicrystalline silicon before etching and after etching

Current density		Before etching	After etching
30 mA/cm ²	R_1/Ω	90	91
	R_2/Ω	623	998
	C/F	0.4047×10^{-4}	0.3671×10^{-4}

3.3 电流密度对多晶硅表面形貌的影响

多晶硅在 10, 20, 30 mA/cm² 电流密度下电化学腐蚀 300 s 后的表面形貌如图 5 所示, 扫描电镜放大倍率为 3000 倍。

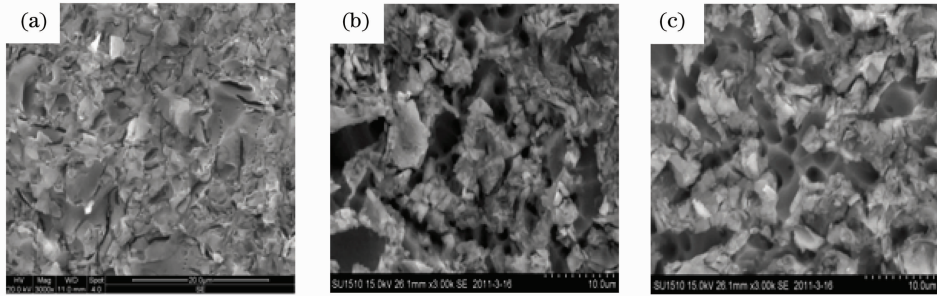
图 5 不同电流密度对多晶硅表面形貌的影响。(a) 10 mA/cm²; (b) 20 mA/cm²; (c) 30 mA/cm²Fig. 5 Influence of different current densities on multicrystalline silicon surface morphology. (a) 10 mA/cm²; (b) 20 mA/cm²; (c) 30 mA/cm²

表 2 不同电流密度下多晶硅腐蚀坑尺寸和深度

Table 2 Hole diameter and depth of multicrystalline silicon with different current densities

Current density / (mA/cm ²)	Hole diameter / μm	Hole depth / μm
10	0.1~0.2	0.3~0.4
15	0.2~0.5	0.3~0.6
20	0.5~0.9	0.5~0.8
25	0.8~2	0.5~1.5
30	2~4	1.2~2

从表 2 可以看出, 多晶硅表面腐蚀坑尺寸和深度随电流密度的增加而增大。这可能是由于以下几点原因造成的: 1) 从 Beale 耗尽模型^[12]可知, 多晶硅的晶粒取向无规则, 电化学腐蚀不受多晶硅晶向的局限, 在恒定电流密度下对多晶硅进行各向同性腐蚀, 即在硅基底的纵向和横向都同时进行腐蚀, 因此形成的腐蚀坑尺寸、深度呈逐渐增大的趋势。2) 在外加电场作用下, 载流子以热电子发射方式通过肖特基势垒, 孔前端存在镜像电荷效应使势垒高度减小, 所以出现沿着孔壁、孔顶的随机位置的腐蚀, 从而使主孔不够笔直, 形成的多晶硅表面结构较疏松。在较小电流密度下, 先致使处于凹处的多晶硅被腐蚀形成细孔。随着电流密度的增大, 电场集中在这些细孔区域, 使得这些区域优先流过较大电流, 细孔

从图 5 可以看出, 当电流密度为 10 mA/cm² 时, 腐蚀深度较浅, 腐蚀效果不理想; 提高电流密度, 多晶硅表面腐蚀坑尺寸变宽、深度增大, 形成比较疏松的结构; 当电流密度提高到 20 mA/cm² 多晶硅表面出现了圆孔, 这可能是由于增大电流密度后, 多晶硅腐蚀由晶界优先腐蚀过渡到晶界和晶粒混合腐蚀; 继续增大电流密度, 增至 30 mA/cm², 多晶硅表面圆孔明显增多, 而且腐蚀坑深度加大。表 2 为多晶硅在不同电流密度下的腐蚀尺寸和腐蚀深度。

垂直于硅表面向体内延伸^[13]。3) 法拉第电解定律认为在电极上发生化学变化的量与通入的电量成正比, 即 H_2SiF_6 的生成量与电流成正比, 因而在电流密度小于发生电抛光的临界电流密度时, 腐蚀坑尺寸、深度随着电流密度的增加而增大。

邱明波^[14]研究表明, 当光陷阱尺寸小于入射光的波长时, 可忽略该尺寸的光陷阱作用, 认为是光滑平面。多晶硅光伏电池对不同波长光的响应灵敏度是不同的, 能够产生光伏效应的太阳辐射波长范围一般在 0.4~1.2 μm 。当绒面尺寸小于 0.4 μm 时, 有效波长都大于这一尺寸, 将发生镜面反射, 不会产生陷光效果, 应该将它视为光滑平面。当绒面尺寸大于 1.2 μm 时, 有效波长都小于该尺寸, 将发生漫反射; 当绒面尺寸在 0.4~1.2 μm 之间时, 将发生部分镜面反射与部分漫反射。即绒面的高度应大于最大有效波长 1.2 μm 。因此, 选取腐蚀时间为 300 s, 电流密度为 30 mA/cm² 的多晶硅片进行后处理, 有可能得到可以达到太阳电池应用要求的硅片绒面, 此即最佳的电化学腐蚀工艺。

3.4 化学酸腐蚀后绒面表面形貌

化学酸腐蚀溶液为体积分数为 40% 的氢氟酸与体积分数为 30% 的双氧水的混合溶液, 体积比为 4:1。将电化学腐蚀时间为 300 s, 电流密度为

30 mA/cm²时制备的多晶硅片放入化学酸腐蚀溶液中,在不同腐蚀时间下进行二次腐蚀,去除多晶硅表

面的一层疏松多孔的氧化物,制得多晶硅绒面如图6所示。

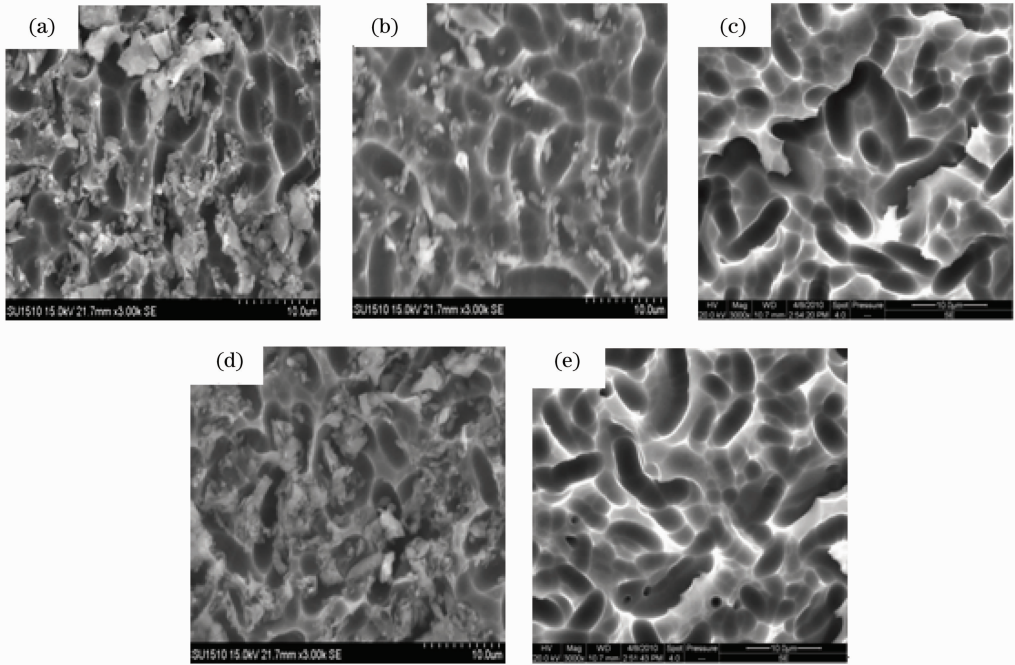


图6 在 HF-H₂O₂ 化学酸腐蚀溶液中腐蚀的多晶硅绒面形貌。(a) 40 s; (b) 60 s; (c) 80 s; (d) 超声腐蚀 40 s; (e) 超声腐蚀 60 s

Fig. 6 Surface morphology of multicrystalline silicon after chemical acid etching in HF-H₂O₂ solution. (a) 40 s; (b) 60 s; (c) 80 s; (d) ultrasonic etching 40 s; (e) ultrasonic etching 60 s

由图6(a)可以看出,在室温下对多晶硅进行二次腐蚀40 s后,多晶硅表面残余大量疏松结构;将二次腐蚀时间提高至60 s,疏松结构明显减少,多晶硅表面仅有少量残余[图6(b)];如果将二次腐蚀时间提高至80 s,多晶硅腐蚀过度,出现大小不均匀的腐蚀坑[图6(c)];当腐蚀溶液引入超声波时,对比图6(a)和(d)及图6(b)和(e),发现超声波能有效地去除多晶硅表面疏松结构,超声波腐蚀60 s后,多晶硅表面疏松结构基本去除,得到了较为理想的均匀腐蚀坑,腐蚀坑直径为2~4 μm,深度为1.5~2 μm,适合制作多晶硅电池。

4 结 论

结合了电化学腐蚀法和化学酸腐蚀法腐蚀特点,首先采用电化学腐蚀法对多晶硅进行预腐蚀,然后采用化学酸腐蚀法进行二次腐蚀。对比在线电化学腐蚀过程电位变化规律和多晶硅表面形貌,可以得出以下结论:

1) 腐蚀过程电位振荡幅度随电流密度的增加而增大,多晶硅表面氧化速度加快,多晶硅表面电阻持续升高。当电流密度在30 mA/cm²时,多晶硅表

面溶解速度与氧化速度相接近。

2) 当电流密度为20 mA/cm²多晶硅表面开始出现圆孔,且随着电流密度的继续增大,多晶硅表面圆孔明显增多,腐蚀坑深度增大;当电流密度提高为30 mA/cm²时,多晶硅腐蚀坑深度和尺寸较为理想。

3) 将电化学腐蚀的多晶硅在HF和H₂O₂体积比为4:1的化学酸腐蚀溶液中经过超声腐蚀60 s后,多晶硅表面出现蠕虫状图案,绒面结构较为理想,腐蚀坑直径达到2~4 μm,腐蚀坑深度为1.5~2 μm,具有较好的光陷阱作用和减反射效果,适合制作多晶硅太阳能电池。

参 考 文 献

- 1 Ni Meng. Progress on solar cell research [J]. *Renewable Energy*, 2004, **2**(1): 10~13
- 倪 萌. 太阳能电池研究的新进展[J]. *可再生能源*, 2004, **2**(1): 10~13
- 2 Yu Rongjin. Optics and solar energy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 1751~1755
- 于荣金. 光学与太阳能[J]. *光学学报*, 2009, **29**(7): 1751~1755
- 3 Fang Zhujie, Chen Gaoting, Ye Qing *et al.*. Progress of photovoltaic electric power generation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 5~14

- 方祖捷, 陈高庭, 叶青等. 太阳能发电技术的研究进展[J]. 中国激光, 2009, **36**(1): 5~14
- 4 Zhang Rongjun, Chen Yining, Zheng Yuxiang *et al.*. Research and progress of silicon luminescence [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 269~275
- 张荣君, 陈一鸣, 郑玉祥等. 硅发光研究与进展[J]. 中国激光, 2009, **36**(2): 269~275
- 5 M. Spiegel, C. Gerhards, F. Huster *et al.*. Industrially attractive front contact formation methods for mechanically V-textured multi-crystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, **74**(1-4): 175~182
- 6 C. Gerhards, C. Marckmann, R. Tollr *et al.*. Mechanically V textured low cost multi-crystalline silicon solar cells with a novel printing metallization [C]. 26th IEEE PVSC, 1997, 43~46
- 7 Y. Inomata, K. Fukui, K. Shirasawa. Surface texturing of large area multi-crystalline silicon solar cells using reactive ion etching method [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, **48**(1-4): 237~242
- 8 J. Yoo. Reactive ion etching (RIE) technique for application in crystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy*, 2010, **84**(4): 730~734
- 9 K. Kim, S. Dhungel, S. Jung *et al.*. Texturing of large area multi-crystalline silicon wafer through different chemical approaches for solar cell fabrication [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(8): 960~968
- 10 P. Panek, M. Lipiński, J. Dutkiewicz. Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells [J]. *J. Mater. Sci.*, 2004, **40**(6): 1459~1463
- 11 J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll. Pore formation mechanisms for the Si-HF system [J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 2000, **69**(70): 23~28
- 12 M. Beale. Dissolution reaction effect on porous-silicon density [J]. *J. Cryst. Growth*, 1985, **73**(3): 622~626
- 13 Zhang Xiaoge. The Electrochemistry of Silicon and Its Oxides [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- 章小鸽. 硅及其氧化物的电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 14 Qiu Mingbo. Numerical study on effect of silicon texture structure on reflectance of light [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12): 2394~2399
- 邱明波. 硅片绒面形貌影响光线反射的数值研究[J]. 光学学报, 2008, **28**(12): 2394~2399

栏目编辑: 韩 峰