

文章编号: 1674-8085(2019)02-0083-04

NaOH 溶液浓度对激光刻蚀多晶硅片 表面织构的影响

*贾子凡, 宋建宇, 肇伟懿

(沈阳理工大学理学院, 辽宁, 沈阳 110159)

摘 要: 利用扫描电镜表征硅片样品的表面形貌, 用光谱仪测试硅片的反射率, 并且用少数寿命测试系统测试硅片电学性能, 研究了在进行多晶硅太阳能电池表面织构过程中 NaOH 溶液浓度对其的影响, 结果表明: NaOH 溶液浓度选择 10% 时, 有效清除多晶硅片表面缺陷的同时, 硅片表面织构减反射效果显著, 并能兼顾硅片电学性能。

关键词: 表面织构; 激光刻蚀; 太阳能电池多晶硅片; 溶液浓度

中图分类号: TN249

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2019.02.015

INFLUENCE OF NaOH SOLUTION CONCENTRATION ON THE SURFACE TEXTURE OF MULTICRYSTALLINE SILICON BY LASER ABLATION

*JIA Zi-fan, SONG Jian-yu, ZAO Wei-yi

(Shenyang Ligong University, Shenyang, Liaoning 110159, China)

Abstract: This paper uses scanning electron microscopy to characterize the surface morphology of silicon wafer samples, tests the reflectivity of silicon wafers by using a spectrometer, and tests the electrical properties of silicon wafers with a minority lifetime test system. The influence of NaOH solution concentration on surface texture of multi-crystalline silicon solar cells prepared by laser ablation are investigated. The result shows that when lye concentration is 10%, the surface defects of multi-crystalline silicon could be removed, and the surface reflectivity of multi-crystalline silicon decreased significantly while giving consideration to electrical properties of multi-crystalline silicon.

Key words: surface texturation; laser etching; multicrystalline silicon solar cell; solution concentration

0 引言

利用太阳能电池进行光电转换是利用太阳能最有效的手段^[1]。对于占太阳能电池市场主体地位的多晶硅太阳能电池来说^[2], 对硅片表面进行织构处理能够有效减少硅片表面的光反射, 从而提高太阳能电池的光电转换效率^[3]。随着激光技

术的发展和成熟, 使用激光对多晶硅太阳能电池表面进行织构化处理成为研究热点^[4-10]。随着激光技术的不断成熟, 激光刻蚀成为构造多晶硅表面织构的一种重要手段。J. C. Zolper 等^[4]在 1989 年首先利用激光交叉刻槽方法制备出完整多晶硅太阳能电池。Malcolm Abbott 等^[6]在 2006 年采用新的激光点刻蚀方案制备出双面刻槽埋栅的太阳能电池。2007 年 Kurt W. Kolasinski 等^[7]应用飞秒

收稿日期: 2018-12-03; 修改日期: 2019-01-15

作者简介: *贾子凡(1994-), 男, 辽宁抚顺人, 硕士生, 主要从事表面科学与分析技术研究(E-mail: 412449115@qq.com);

宋建宇(1969-), 男, 辽宁鞍山人, 副教授, 博士, 主要从事半导体光电材料与器件研究(E-mail: jianyu_001@sohu.com);

肇伟懿(1996-), 男, 辽宁营口人, 硕士生, 主要从事光信息技术与应用研究(E-mail: 15104172518@qq.com)。

激光烧蚀和湿法化学刻蚀在单晶和多晶硅上制备了大于 1 cm^2 的周期性的尖峰壮形貌结构,使表面变成黑色,减少了光反射率。L.A. Dobrzanski^[8]借助 Q-Switched Nd:YAG 激光直写与 KOH 溶液化学湿法腐蚀相结合的方法,对多晶硅进行平行扫描和垂直扫描制备类金字塔结构。激光构造多晶硅表面织构技术虽然蓬勃发展,但其刻蚀过程必然影响多晶硅片的电学性能。用激光刻蚀多晶硅表面构造太阳能电池表面织构过程中,激光刻蚀所得刻槽的边缘会留有熔融层、表面损伤层和表面残渣,这些表面缺陷对太阳能电池的性能有着显著影响,但去除这些表面缺陷的研究很少报导。因此,本文选用 NaOH 溶液清除这些表面残渣和熔融层,在此过程中,NaOH 溶液的浓度对去除多晶硅片表面缺陷具有显著影响,本文就此进行研究。

1 实验

本实验使用的多晶硅片为硼掺杂 P 型多晶硅片,规格为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 180\text{ }\mu\text{m}$ 。选用波长为 1064 nm 的光电调 Q 脉冲 Nd:YAG 固体激光器,参数选择为电流 13 A 、扫描速度 25 mm/s 、重复频率 15 kHz 时,进行硅片表面织构。表面织构刻蚀槽的宽度 $60\text{ }\mu\text{m}$,深度 $60\text{ }\mu\text{m}$,刻槽间距 $250\text{ }\mu\text{m}$ 。

在对硅片进行激光刻蚀后,利用 NaOH 溶液清除多晶硅表面的残渣和熔融层:分别将溶液浓度为 5%、10%、15% 的 NaOH 溶液加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 温度并使其处于温度恒定状态,然后将激光刻蚀后的多晶硅片置入装有上述 NaOH 溶液的烧杯的中心位置处,腐蚀时间为 10 min ,腐蚀后样品用去离子水清洗并吹干。

待样品处理完成后,利用 Hitachi S-3400N 型

扫描电镜表征激光刻蚀并经化学腐蚀后的多晶硅片样品表面形貌,用 Ocean Optics USB4000 型光谱仪测试激光刻蚀并经化学腐蚀后的多晶硅片表面的光反射率,用 WT-1200 型少子寿命测试仪测量硅片的少子寿命,把得到的数据进行整合和处理,并得出结论。

2 结果与讨论

激光刻蚀后的多晶硅片样品分别用浓度为 5%、10%、15% 的 NaOH 溶液在温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时腐蚀 10 min 后的扫描电镜照片如图 1 所示。从 SEM 图可看出,随着 NaOH 溶液浓度的增大,激光刻蚀并经化学腐蚀后的多晶硅片表面形貌变化显著,硅片表面组织结构和激光刻蚀缺陷(熔融层和残渣)的形态发生了明显变化。在 NaOH 溶液浓度为 5% 时(图 1(a)),激光对多晶硅片刻蚀所形成的刻槽呈纵向呈现在图片中间,在刻槽组织两侧为硅片组织,图片中可见硅片组织已形成碱液腐蚀硅片所特有的层状结构,但激光对多晶硅片刻蚀所形成的刻槽没有和周围组织形成明显的浮凸结构;NaOH 溶液浓度为 10% 时(图 1(b)),与图 1(a) 比较,可以看到图片中间的激光刻槽组织已经呈现出明显的浮凸结构,而周围的硅片组织的层状结构也有所变化,图 1(b) 中的硅片组织层状结构变得没有图 1(a) 中的细腻了;NaOH 溶液浓度为 15% 时(图 1(c)),图片中间的激光刻槽组织不但没有明显的浮凸结构,整个刻槽结构也变得不明显了,而且刻槽中间已经清晰可见碱液腐蚀硅片所形成的特有的层状结构,激光刻槽周围的硅片组织的层状结构与图 1(b) 和图 1(a) 相比,变得更加粗糙和宽大。

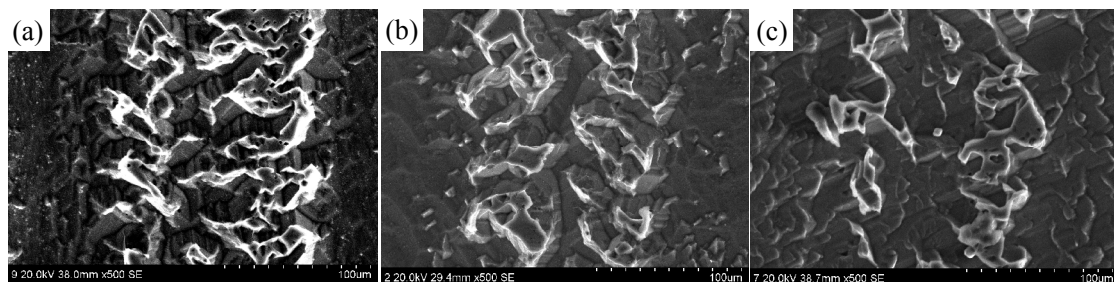


图 1 激光刻蚀硅片经过不同碱液浓度处理后的 SEM 图

Fig.1 SEM images of laser textured mc-Si with different chemical etching concentration

用光谱仪测试激光刻蚀后,并经化学腐蚀的多晶硅片表面光反射率的结果如图2所示。图中可见,经过激光刻蚀和不同浓度NaOH溶液腐蚀处理后的多晶硅片样品的反射率有着相似的变化趋势,随着入射光波长的增大反射率先降低再升高,且在480~800 nm波长范围反射率保持低值。在480~800 nm波长范围内:NaOH溶液浓度为10%时多晶硅片反射率最低为19%;NaOH溶液浓度为5%和15%时硅片反射率都高于溶液浓度为10%的样品,两者反射率在20%到35%之间,观察图2可见NaOH溶液浓度为10%时多晶硅样品表面反射率降低最显著。

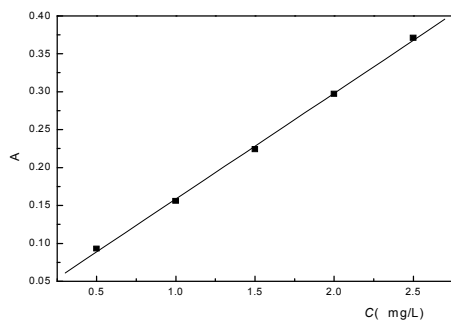


图2 不同碱液浓度处理后反射率曲线

Fig.2 Surface reflectance curves of multicrystalline silicon with NaOH solution concentration

在80℃温度下,激光刻蚀后的多晶硅片样品分别用浓度为5%、10%、15%的NaOH溶液腐蚀10 min后用WT-1200型少子寿命测试仪测试少子寿命。结果如图3所示。由图可见,多晶硅片的少子寿命随着腐蚀所用的NaOH溶液的浓度增大而增大,当NaOH溶液浓度为5%时硅片少子寿命在1 μs以下,为0.98 μs,当NaOH溶液浓度为10%和15%时少子寿命在1 μs以上,分别为1.19 μs和1.28 μs。

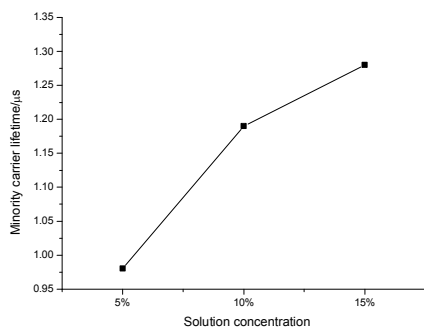


图3 激光刻蚀硅片经过不同碱液浓度处理后的少子寿命

Fig.3 Minority carrier lifetime curves of multicrystalline silicon with NaOH solution concentration

图1中经激光刻蚀后的多晶硅片在不同浓度NaOH溶液腐蚀后呈现的现象表明:随NaOH溶液浓度升高,图片中激光刻槽周围的硅片层状结构逐渐粗糙和宽大,说明在相同温度和相同作用时间条件下,随浓度升高碱液对样品的腐蚀程度逐渐加深;图片中间的激光刻槽结构以溶液浓度为10%时浮凸结构最明显,碱液浓度为5%时刻槽结构的浮凸并不明显,浓度为15%时基本上已看不出激光刻槽结构,该现象表明NaOH溶液浓度为5%时硅片腐蚀并不足够,沟槽内的熔融物还没有清除掉,溶液浓度为10%时硅片处于腐蚀适度状态,而液浓度为15%时硅片处于过度腐蚀状态,激光刻槽结构基本消失。

反射率曲线(图2)也印证了上述分析,NaOH溶液浓度为10%时处于适度腐蚀状态,激光刻槽有着明显的浮凸结构,光在多晶硅片的凹-凸结构中多次反射,显著降低了光的反射率;而溶液浓度为5%时,硅片处于欠腐蚀状态,由于激光刻槽结构内的熔融物没有腐蚀掉,所以刻槽结构浮凸状态不明显,导致光反射过程中减反射效果不明显;溶液浓度为15%时,硅片处于过腐蚀状态,激光刻槽结构基本腐蚀掉了,所以硅片表面激光刻蚀引入凹-凸结构已不明显,所以其反射率与欠腐蚀的状态相近。

硅片少子寿命的测试表明,NaOH溶液浓度对激光刻蚀构造表面织构的多晶硅片的少子寿命影响显著,少子寿命反应了硅片对光生载流子的复合程度,即反应了光生载流子的利用率,少子寿命小于1 μs将显著降低太阳能电池的电学性能^[3],NaOH溶液浓度为5%时,硅片处于欠腐蚀状态,硅片表面腐蚀程度较浅,激光刻槽仍然较深,由于激光刻蚀引入的硅片表面复合结构增多,降低了硅片的少子寿命,使硅片的少子寿命达不到制备太阳能电池的要求;随着NaOH溶液浓度的升高,硅片表面腐蚀程度逐渐加深,激光刻蚀刻槽逐渐变浅,从而使由于激光刻蚀引起的硅片表面复合结构减少,随着NaOH溶液浓度增大,硅片的少子寿命逐渐升高到1 μs以上,达到制备太阳能电池的要求。

3 结论

综合上述讨论,激光刻蚀后的多晶硅片样品用碱液清除缺陷过程中,在碱液温度和作用时间相同条件下,碱液浓度选择 10%时,在有效清除多晶硅片表面缺陷的同时,减反射效果显著,并且对硅片的光生载流子利用率影响最小,使其电学性能可以达到制作太阳能电池的标准。

参考文献:

- [1] William P H, Marie F, Anne L. Market survey on global solar cell production in 2008 [J]. Photon International, 2009(3) :171-206.
- [2] 徐华毕,沈辉,梁宗存. 太阳能级多晶硅生产与发展概况[J]. 材料导报, 2008, 22(9): 86-90.
- [3] 周兆忠,冯凯萍. 多晶硅表面制绒技术研究现状[J]. 材料导报, 2015, 29(5): 55-61.
- [4] Zolper J C, Narayanan S, Wenham S R, et al. 16.7% efficient, laser textured , buried contact polycrystalline silicon solar cell [J]. Appl Phys Lett, 1989, 55(27) : 2364-2365.
- [5] Weberl K J, Blakersl A W, Steeksl M J, et al. Thin silicon cells using novel laser process[C].3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka. Japan:May.2003 : 1262-1264.
- [6] Malcolm Abbott, Jeffrey Cotter. Optical and electrical properties of laser texturing for high-efficiency solar cells [J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2006, 14(3): 225-235.
- [7] Kolasinski K W, Ducley M E, Nayak B K, et al. Pillars Formed by laser Ablation and Modified by Wet Etching[C]. SPIE Proceeding, 2007 : 9-23.
- [8] Dobrzanski L A, Drygala A. Laser texturization in technology of multicrystalline silicon solar cells[J]. J Archives Mater Sci Eng, 2008, 29(1) : 7-14.
- [9] 王学孟,赵汝强,沈辉,等. 用于太阳能电池的多晶硅激光表面织构化研究[J]. 激光与光电子学进展, 2010,47(1) : 1-6.
- [10] 张华,周一丹,陆燕. 多晶硅太阳能电池激光电化学复合绒面工艺规律研究[J]. 激光杂志,2016,37(2) : 94-97.