

УДК 621.315.592

Визначено загальні закономірності перебігання процесів взаємодії поверхні мультикристалічного кремнію з текстуруючими кислотними розчинами. На їх основі встановлено оптимальні режими обробки та відповідні склади систем

Ключові слова: мультикристалічний кремній, світловідбиття, текстурування поверхні

Определены общие закономерности проведения процессов взаимодействия поверхности мультикристаллического кремния с текстурирующими кислотными растворами. На их основе установлены оптимальные режимы переработки и соответствующие составы систем

Ключевые слова: мультикристаллический кремний, светоотражение, текстурирование поверхности

The general tendencies of the interaction process between the surface of multicrystalline silicon and texturizing solutions defined. At their base the optimal processing modes are developed, as a composition of texturizing systems

Keywords: multicrystalline silicon, light reflectance, surface texturization

ТЕКСТУРУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ТА МУЛЬТИКРИСТАЛІЧНИХ КРЕМНІЄВИХ МАТЕРІАЛІВ

Ю.В. Попадинець

Технічний директор ООО «ПіВі»
вул. Алексія, 10, г. Свалява, Україна, 89300
Контактний тел. 050 414 00 91
e-mail: popadynetsyv@gmail.com

Промисловість фотоелектричних перетворювачів на сьогоднішній день стрімко розвивається. Вже існуючі лабораторні зразки фотоелементів виявляють достатньо великий коефіцієнт корисної дії (більше 0,2), що практично наближає їх ефективність до теоретично можливої (0,33). Особливої уваги при цьому заслуговує технологія, яка використовує полікристалічні матеріали, оскільки в цьому випадку при забезпеченні необхідної високій чистоті сировини, вона не потребує використання настільки складного та енергоємного обладнання, як це має місце у випадку переробки монокристалічних кремнієвих матеріалів (напр. методом Чохральського).

Але ефективність роботи готових сонячних модулів залежить не тільки від типу та глибини очищення вихідної сировини від домішок. Велику роль у її визначенні відіграють також тип та спосіб з'єднань між іншими шарами фотоелементу, шлях поєднання серії фотоелементів в модуль, вузол знімання перетвореної енергії та ін.

В останній час звертають увагу також і на такий фактор як відбиваюча здатність поверхні елемента по відношенню до сонячного світла. В деяких роботах [1] доводиться можливість підвищення ефективності роботи фотоелементу шляхом зменшення його світловідбиваючої здатності (збільшення ступеня чорноти) на 6-8 абс. %, що є досить значимим ефектом і обумовлює актуальність роботи в цьому напрямку. Зміна характеру світловідбивання забезпечується при цьому

регулюванням типу поверхневих рельєфних утворень (надання текстури). Ефективним типом поверхневої текстури є така, утворення якої забезпечують відбивання променю світла більше двох разів всередині поверхні. Характерним і вже достатньо практично розробленим шляхом забезпечення такої структури на поверхні монокристалічних кремнієвих пластин є лужне травлювання, продуктом якого є пірамідоподібні утворення на поверхні. В якості активного компонента розчинів для текстуризації виступають луки, зокрема КОН, процес обробки проводять при підвищених температурах.

При цьому, неефективність цього підходу до текстуризації полі- та мультикристалічних матеріалів є визнаним фактом [2]. Це обумовлюється відсутністю високого ступеню впорядкованості кристалічної орієнтації останніх. Таким чином, виникає потреба в ізотропних системах текстурування, чутливість яких до кристалічної орієнтації кремнію суттєво зменшена.

Існуючі в даному напрямку роботи зорієнтовані на використання одноетапного процесу травлення, який виявляється неефективним внаслідок селективності по відношенню до змінної кристалічної орієнтації утворень. В даній роботі вирішується питання забезпечення рівномірної структури на всій поверхні кремнієвої пластини, що досягається вивченням типу дії текстуруючих розчинів різного складу та проектування найбільш ефективних двохскладових систем поверхневої обробки.

Метою даної роботи, таким чином є встановлення складу розчинів для текстурування та відповідних режимів обробки ними поверхні пластин кристалічного кремнію для забезпечення максимального зниження їх світловідбиваючої здатності.

При цьому вирішуються задачі підбору компонентів розчинів та їх співвідношень, оптимальні часові та температурні режими обробки, які визначаються виходячи зі знімків поверхні.

Об'єктом досліджень цієї роботи є процеси структуроутворення на поверхні мультикристалічних кремнієвих пластин та шляхи керування ними.

Предметом досліджень є поверхня пластин мультикристалічного кремнію та ряд розчинів для текстурування (переважно, на основі кислот: HNO_3 , HF , H_2SO_4 , HAc та води).

В роботі використовується скануюча електронна мікроскопія (мікроскоп PEM-106 (Selmi)) для встановлення типу структур, обумовлених режимами поверхневої обробки.

В якості критерію відповідності типу структури максимально ефективній використовувалися існуючі аналогі [3].

Вихідна структура поверхні полікристалічного кремнію являє собою масив текстурних виступів, серед яких можна виділити мікро- та макронеоднорідності (див. рис.1). Останні обумовлюються процесом нарізки пластин з відливок за допомогою дровових пилок.

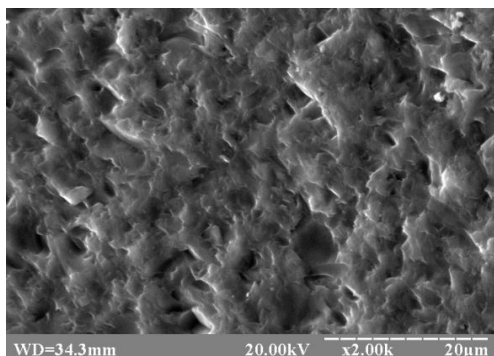


Рис. 1. Поверхня полікристалічного кремнію

Звичайно, для їх усунення використовують „полірувальні” розчини, склад яких характеризується надлишком HNO_3 , роль якої полягає в розчиненні елементарного кремнію на поверхні (після зняття оксидної плівки за допомогою другого обов'язкового компонента – HF). Процес усунення неоднорідностей перебігає в декілька етапів: 1) загострення поверхневих утворень (візуальної зміни ступеня чорноти не відбувається); 2) утворення на поверхні сітки вузьких каналів (візуальне збільшення ступеня чорноти); 3) злиття каналів і відшарування частини кристалітів („дзеркальна” поверхня, широкі канали, помітні неозброєним оком). Трансформація поверхні на етапах 1 та 2 ілюструється рис. 2 та рис.3 відповідно. На етапі 2 додатково відбувається пригнічення поверхневих загострень, що врешті рещт призводить до збільшення світловідбиваючої здатності поверхні та перехід її до „дзеркального” типу.

Зовсім інший тип текстурування поверхні спостерігається в умовах надлишку HF . Передусім, це утво-

рення досить широких, практично сфероподібних (але в більшості випадків витягнутих) каналів (див. рис. 4), які мають тенденцію до злиття. При цьому, злиття відбувається не за рахунок утворення сітки шляхом з'єднання видовжених каналів, а скоріш за рахунок збільшення їх ширини.

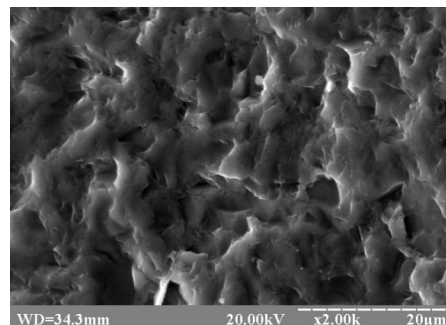


Рис. 2 Поверхня полікристалічного кремнію після короткочасної дії „полірувальної” текстуруючої суміші (співвідношення HNO_3 : HF складає 8:2)

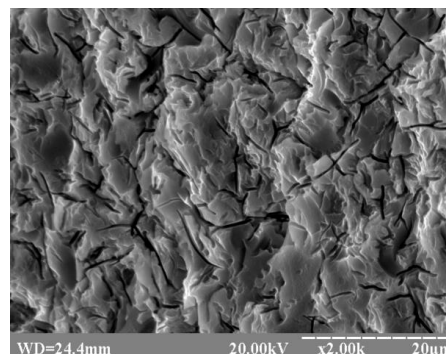


Рис. 3 Поверхня полікристалічного кремнію після тривалої дії „полірувальної” текстуруючої суміші (співвідношення HNO_3 : HF складає 8:2)

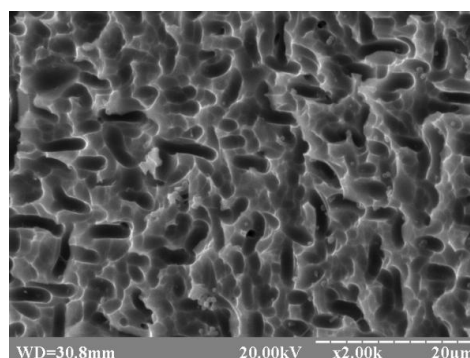


Рис. 4. Поверхня полікристалічного кремнію, оброблена короткочасно текстуруючим розчином з надлишком HF (співвідношення HNO_3 : HF складає 3:7, вміст води 2 об.ч.)

Суттєва відмінність режимів створення текстури на поверхні кремнію у випадку розчинів різних типів полягає у ролі розбавника, який зазвичай використовується для гальмування процесів травлення. Найбільш широко використовуються такі речовини як H_2O (найбільш традиційний і технологічний), H_2SO_4 (збільшує

вязкість розчину для текстурування, що призводить до зменшення діаметру бульбашок продуктів поверхневих реакцій [4] та HAc (який гальмує процес травлення) [5]. При цьому, якщо на етапі полірування така добавка головним чином впливає на швидкість процесу, то на етапі створення текстури вона визначає тип структурних утворень.

Наприклад, при розбавленні водою суміші азотної та фторводневої кислот, швидкість реакції відповідно знижується, що призводить до зменшення діаметру бульбашок та переходу структурних елементів з „кратерного” типу (див. рис. 5) до „тунельного” (як зображено на рис. 4 вище) і врешті-решт до сіткового (рис. 6).

При цьому, обробка поверхні пластин на першому (полірування) та другому (текстурування) етапах повинна бути узгодженою. Так, наприклад, при зменшенні мікродфектності структури на третьому етапі полірування спостерігається суттєве зменшення ефективності текстуруючих розчинів. Це виражається у збільшенні індукційного періоду реакцій взаємодії, а також в сильному зниженні рівномірності перебігання процесу: текстурування починається на найбільш дефектних областях і повільно поширюється по всій поверхні.

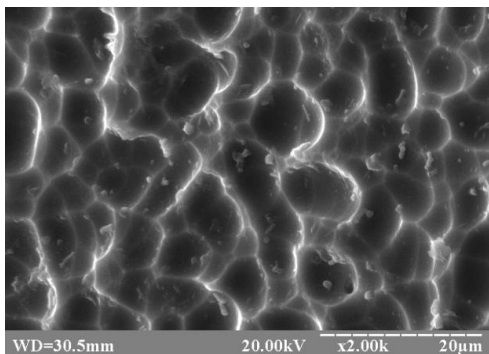


Рис. 5 Поверхня після обробки текстурувальним розчином (співвідношення HNO₃:HF складає 3:7, вміст води 1 об.ч)

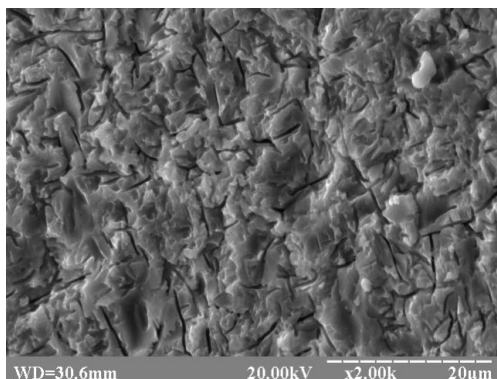


Рис. 6 Поверхня після обробки текстурувальним розчином (співвідношення HNO₃:HF складає 3:7, вміст води 3,5 об.ч)

Використання інших типів розбавників дозволяє сповільнити процес полірування та текстурування, що врешті решт збільшує можливий ступінь контролю за їх перебіганням. Якщо випадку водних систем перша стадія триває 10 – 12 сек, а друга – 12-15, то

при використанні систем на основі ацетатної кислоти вдається збільшити час процесу за першою стадією до 15 сек., а за другою – до 20 сек. Необхідне розбавлення в цьому випадку складає (0,8-1,2):1 (загальний вміст активних кислот: вміст HAc відповідно). Тип текстури, який є результатом такої обробки представлено на рис. 7. Він характеризується досить рівним мікрорельєфом та широкими каналами, що дозволяє віднести так структуру до „тунельної”.

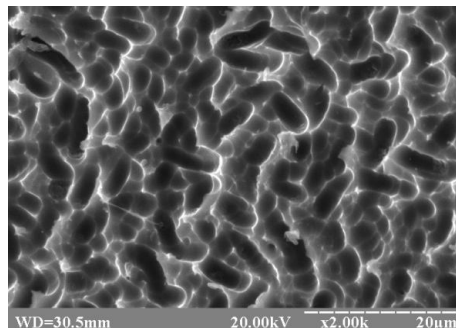


Рис. 7. Поверхня після обробки текстуруючим розчином з використанням оцтової кислоти (співвідношення HNO₃:HF:HAc складає 3:7:10)

В той же час, використання сірчаної кислоти в якості розбавника призводить до сповільнення, насамперед, процесу полірування (процеси текстурування з використанням сірчаної кислоти не є ефективними). Час операції при цьому збільшується до 80-100 сек, що дає змогу досить чітко контролювати дефектність структури. При цьому збільшується мікродфектність структури, яка збільшує візуальний ступінь чорноти навіть у відсутності структури тунельного типу (рис. 8). Нажаль, в цьому випадку спостерігається висока селективність по відношенню до кристалічної орієнтації компонентів пластини.

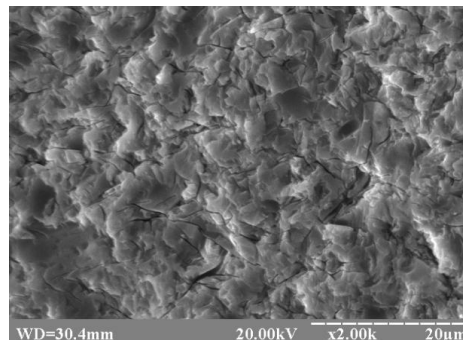


Рис. 8. Поверхня після обробки текстуруючим розчином з використанням сірчаної кислоти (співвідношення HNO₃:HF:H₂SO₄:H₂O складає 8:2:80:16).

Температура процесу є одним з найбільш визначальних факторів його перебігання. Так при збільшенні температури всього на 5 °C (з 18 до 23°C) швидкість процесів обох типів підвищується в 1,3-1,5 разів, що різко змінює типи структур, наприклад у випадку текстурування, з кратерної до сіткової.

Після встановлення режимів текстурування та впливу їх на структуру поверхневих утворень, було

створено комплексний процес поверхневої обробки кремнію, який включав наступні стадії: 1) очищення поверхні пластини від оксидів шляхом обробки 2%-ним розчином HF (до 20 сек); 2) обробка в режимі полірування розчинами з надлишком азотної кислоти (12-80 сек); 3) текстурування поверхні розчинами з надлишком фтороводневої кислоти (18-25 сек); 4) усунення шару пористого кремнію з поверхні шляхом занурення пластини в 0,8-1,2 М розчин NaOH (12-25 сек); 5) усунення іонів натрію з поверхні шляхом обробки її розчином, який містить хлороводневу кислоту (20-35 сек). Встановлено, що процеси 4 та 5 не здійснюють впливу на поверхню структуру пластин, їх роль зводиться до видалення залишків продуктів попередньої обробки.

Сумарний час перебігання процесу обробки складає від 1,5 до 3 хв, що робить можливим впровадження цього процесу на виробництві для виготовлення великих партій текстурованих пластин. Розчини для травлення є досить стійкими і виявляють високу стабільність властивостей при об'ємах обробки до 500 пластин. Стабільність системи в цілому обмежується стабільністю лужного розчину, який потребує заміни найчастіше.

Таким чином, в ході досліджень встановлено що шляхом підбору співвідношення компонентів текстуруючих та полірувальних розчинів можливо в широкому діапазоні змінювати тип структури поверхні пластин на основі мультикристалічного кремнію. Велику роль у визначенні шляху перебігання процесу текстурування відіграють розбавники (вода, сірчана кислота та оцтова кислота): їх тип та вміст в системі. Встановлено оптимальні склади розчинів для полірування та текстурування поверхонь. На основі цих складів розроблено комплексний процес надання поверхні мультикристалічного кремнію структури визначеного типу. Час виробничого циклу для створення поверхневої структури складає від 1,5 до 3 хв.

Перспективним напрямком для подальших досліджень є встановлення способу збільшення часу обробки поверхонь для забезпечення підвищеної стабільності процесу а також підвищення кількості пластин, які можуть бути оброблені без необхідності заміни розчинів.

Література

1. J.D. Hylton Alkaline etching for reflectance reduction in multycrystalline silicon solar cells /J.D. Hylton, A.R. Burgers, W.C. Sinke// Journal of electrochemical society. – 2004. – vol. 151. – P. 408 – 427.
2. L.A. Dobrzanski Surface texturing of multycrystalline silicon solar cells / L.A. Dobrzanski, A. Drygala // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2008. – vol. 31, Is. 2. – P. 77 – 82.
3. J. Kim Surface reflectance reduction of multycrystalline silicon wafers for solar cells by acid texturing / J.Kim, B. Kim, S. Lee // Journal of the Korean institute of electrical and electronic materials engineers. – 2008. – vol. 21, No 2. – P. 99 – 103.
4. M. Banchman Isotropic silicon etch using HNA / M. Banchman // INRF application note. – 2000. – 4 p.
5. S.W. Park Application of acid texturing to multi-crystalline silicon wafers / S.W. Park, J. Kim, S.H. Lee // J. Kor. Phys. Soc. – 2002. – vol. 30, No. 1. – P. 423 – 426.