

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.009

## 圆化处理法制备高效大尺寸多晶黑硅太阳能电池

蒋 晔<sup>1</sup> 沈鸿烈<sup>1</sup> 蒲 天<sup>1,2</sup> 唐群涛<sup>1</sup> 郑超凡<sup>1</sup>  
芮春保<sup>2</sup> 罗旌旺<sup>2</sup> 吴 兢<sup>2</sup> 蔡济波<sup>2</sup>

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106;

2. 江苏辉伦太阳能科技有限公司, 南京, 210061)

**摘要:**采用金属辅助化学腐蚀法制备了多晶黑硅,并研究了极低浓度 NaOH 溶液对扩孔后黑硅结构的圆化作用及其对多晶黑硅太阳能电池性能的影响。用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)和量子效率(Quantum efficiency, QE)测试仪对黑硅表面形貌及黑硅电池性能进行了表征。结果表明,利用极低浓度的 NaOH 圆化扩孔后黑硅的尖端及棱角可以减少表面复合的影响。处理后的黑硅表面孔洞均匀且平滑,黑硅太阳能电池 400~900 nm 可见光波段平均反射率为 4.15%,批量生产的电池平均转换效率达到 17.94%,比常规酸制绒工艺制备的电池平均转换效率提高了 0.35%。

**关键词:**黑硅;微结构;圆化处理;反射率;太阳能电池

**中图分类号:**TB34; TN36 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2615(2015)05-0683-04

## Large-Scale High-Efficiency Multi-crystalline Black Silicon Solar Cell via Rounding Treatment

Jiang Ye<sup>1</sup>, Shen Honglie<sup>1</sup>, Pu Tian<sup>1,2</sup>, Tang Quntao<sup>1</sup>, Zheng Chaofan<sup>1</sup>,  
Rui Chunbao<sup>2</sup>, Luo Jingwang<sup>2</sup>, Wu Jing<sup>2</sup>, Cai Jibo<sup>2</sup>

(1. College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China;

2. Phono Solar Technology Co. Ltd., Nanjing, 210061, China)

**Abstract:** The black silicon is fabricated by the metal assisted chemical etching method. The rounding effect of the ultra low concentration of NaOH solution on the structure of black silicon is studied, as well as on the performance of the black silicon solar cell. Scanning electron microscope(SEM) and quantum efficiency(QE) tester are used to analyze the structure of black silicon and the performance of black silicon solar cell. The results show that the ultra low concentration of NaOH solution can remove the edges and cusps of black silicon with the widened nanostructure in order to reduce the surface recombination. It is also found that with the NaOH treatment, the nanostructure turns out to be smooth and uniform. The average reflectance of black silicon solar cell is 4.15% in the wavelength range of 400—900 nm. And the average efficiency of black silicon solar cells achieves 17.94%, which is relatively 0.35% higher than that of silicon solar cells fabricated by the traditional acid textured method.

**Key words:** black silicon; nanostructure; rounding treatment; reflectance; solar cell

**基金项目:**国家自然科学基金(61176062)资助项目;江苏省前瞻性联合创新项目(BY2013003-08)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

**收稿日期:**2015-07-05;**修订日期:**2015-08-20

**通信作者:**沈鸿烈,男,教授,博士生导师,E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn。

晶硅太阳能电池以其转换效率和量产成本的优势,保持在光伏行业较高的市场份额,并持续发展。为了进一步加强晶硅太阳能电池的竞争力,提高转换效率一直是研究者致力的方向。黑硅技术作为有效提高晶硅太阳能电池转换效率的技术手段,已经被广为研究。

黑硅技术发展至今,大致可以分为3个阶段。第一阶段,从哈佛大学的Mazur教授<sup>[1]</sup>发现黑硅后,不同的黑硅制备技术都被广泛研究,包括飞秒激光法<sup>[2]</sup>、反应离子刻蚀法<sup>[3]</sup>、电化学腐蚀法<sup>[4]</sup>和金属辅助化学腐蚀法(Metal assisted chemical etching, MACE)<sup>[5-7]</sup>。其中,MACE法以其低成本纯液相制备的优势在大规模生产方面有良好的应用前景。各类减反结构的黑硅带来了优异的减反射效果,反射率相比常规制绒技术有了明显的降低。然而,黑硅电池的转换效率普遍偏低,甚至低于没有黑硅减反射结构的常规制绒太阳能电池。2012年,NREL的Oh等人<sup>[8]</sup>制备的18.2%的单晶黑硅电池问世,他们采用四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液对黑硅表面进行微结构处理,并结合热氧化钝化技术,降低了黑硅由于表面积增大带来的表面复合,并优化扩散工艺减少俄歇复合,最终提高了黑硅电池转换效率。黑硅技术因此进入第二阶段,研究者们不再一味追求低的减反射效果,而是考虑更多减反结构的优化和钝化工艺的优化。中国的研究中,苏州大学的苏晓东课题组<sup>[9]</sup>在MACE法制备的黑硅基础上采用高温碱处理得到倒金字塔结构,优化电池工艺得到了18.45%转换效率的多晶黑硅太阳能电池。钝化优异的黑硅的减反射效果能有效将增益的入射光转变为电,从而提高了转换效率。而当芬兰阿尔托大学的Hele课题组<sup>[10]</sup>结合多项先进技术制备出22.1%转换效率的黑硅太阳能电池时,黑硅技术进入第三阶段,晶硅太阳能电池的各种先进高效技术能在黑硅上体现更好的效果。黑硅由于表面积的增加,表面复合一直是制约电池效率的问题关键,而全背电极接触(Interdigitated back contact, IBC)电池技术在黑硅上发挥了很好的效果,且黑硅以其斜光效应,其全天发电量相比同功率电池能有较大的发电量提升,应用前景可观。

作者课题组在黑硅的制备和电池工艺技术的前期工作中,利用MACE技术制备多晶黑硅,并采用低浓度碱处理常温下对黑硅进行扩孔,制备了18.03%转换效率的黑硅电池<sup>[11]</sup>。本文采用了更低浓度的碱对扩孔后黑硅进行表面削平处理,能进一步减少表面复合和有利于钝化,同时通过优化电池工艺,最终得到了转换效率18.47%的大面积黑

硅太阳能电池,并且批量生产的多晶硅太阳能电池的电池平均转换效率比常规工艺提高了0.35%。

## 1 实验过程

### 1.1 实验方法

本文实验采用面积为 $156\text{ mm}\times 156\text{ mm}$ ,厚度为 $(200\pm 20)\text{ }\mu\text{m}$ ,电阻率为 $1\sim 3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 的p型太阳能电池级多晶硅片。采用常规生产线工艺对硅片表面进行酸制绒,目的是去除硅片正反两面的机械损伤层,同时制备微米级蠕虫状结构。制备黑硅前采用质量分数为5%的HF进行漂洗,然后将多晶硅片置于 $0.005\text{ M AgNO}_3$ 和 $4\text{ M HF}$ 的混合溶液中 $50\text{ s}$ ,沉积一层Ag纳米颗粒。将沉积有Ag纳米颗粒的硅片置于 $1.54\text{ M HF}$ 和 $0.34\text{ M H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液中进行腐蚀 $180\text{ s}$ ,得到纳米线结构。将随后腐蚀好的黑硅样品置于 $\text{NH}_4\text{OH}$ (质量分数为25%): $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为30%)=3:1的混合溶液中以去除残留的Ag纳米颗粒。将制备态的黑硅放入质量分数为1%的NaOH溶液中进行扩孔 $50\text{ s}$ ,使结构变大,紧接着再放入质量分数为0.01%~0.1%的NaOH溶液中 $60\sim 300\text{ s}$ 进行后处理结构修饰。在进行扩散前清洗后,在 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 的主扩温度下进行pn结制备,利用二次刻蚀工艺进行去除磷硅玻璃和边缘结刻蚀,在PECVD中沉积氮化硅进行表面减反射和钝化,最后进行丝网印刷工艺制成黑硅太阳能电池。

### 1.2 测试方法

采用日本生产的HITACHI S-4800扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)对所制备黑硅的结构形貌进行观察,采用四探针测试扩散后黑硅方阻,同时采用台湾光焱科技生产QE-R量子效率测试仪对黑硅电池表面反射率和外量子效率进行测试,波长测试范围为 $300\sim 1100\text{ nm}$ ,步长为 $5\text{ nm}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 黑硅结构的优化

图1是不同制备阶段的黑硅SEM形貌图。图1(a,b)为制备态黑硅形貌,可观察到制备态黑硅呈现纳米孔结构,孔径约 $100\sim 150\text{ nm}$ ,孔深约 $500\text{ nm}$ ;但也可以明显发现黑硅纳米结构表面较粗糙,且存在较多的尖端结构,与表面积相比平面硅增加,导致表面复合严重。这种结构虽然具有较好的减反射效果,但产生的光生载流子容易在缺陷处复合,无法被电极收集,并且在扩散过程中容易形成高掺区域,俄歇复合也严重,对于电池效率的提升没有帮助。图1(c)为1%NaOH扩孔后黑硅

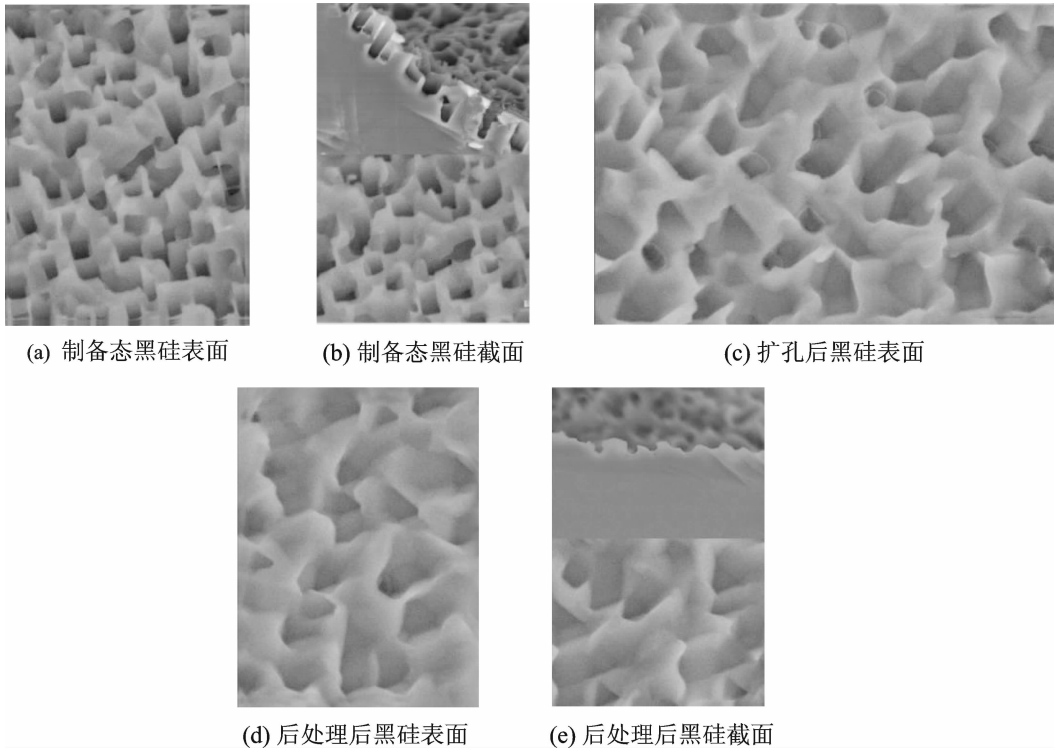


图 1 不同制备态黑硅表面与截面 SEM 形貌图  
Fig. 1 SEM images of black silicon at different stages

形貌图,经过扩孔后孔结构明显变大,孔径约200~250 nm,孔深约150~200 nm,且表面平整度上升,减少了微小结构带来的额外复合,有利于后续钝化。但也可以发现扩孔后黑硅孔与孔之间仍然存在尖锐的棱角和零散的尖端,仍会影响氮化硅沉积的包覆率,从而影响钝化效果。图 1(d, e)为在扩孔后的黑硅经过 0.04% 极低浓度的 NaOH 进行结构修饰后的形貌图,可以看出整体形貌并未发生改变,而孔与孔之间的棱角和尖端被腐蚀平,更有利于黑硅电池的钝化效果和最终转换效率的提升。

### 2.2 黑硅电池性能

黑硅的后续电池工艺完全按照常规多晶太阳能电池产线技术进行流片,相比多晶酸制绒电池工艺,由于黑硅表面积增大,因此能过调整扩散工艺,提高了扩散后方阻,减少表面重掺导致的俄歇复合以及避免二次刻蚀后残留死层,成为载流子复合中心。同时调节 PECVD 镀膜厚度及折射率,使产线工艺能有效匹配黑硅大的比表面积,最终流成黑硅太阳能电池。本文中,PECVD 镀膜工艺为优化后黑硅与酸制绒多晶分别镀膜,其余工艺均相同。

表 1 为流片后电池参数对比情况,统计的总片数均超过 1 万。实验中只进行扩孔工艺后的黑硅太阳能电池,相比常规酸制绒多晶电池,短流有明显提升,这是由于黑硅的减反射效果得到了更大的光

生电流。但由于仍然存在表面积大带来的复合,导致开压下降 0.001 V。但最终电池平均效率仍有 0.3% 的提升。经过极低浓度 NaOH 处理后,电池开压回升,这是由于尖端的去除使复合中心进一步减少,更好地发挥黑硅的减反射优势,同时不增加额外的表面复合。短流方面由于整体结构并未改变,减少复合后有少量的提升。因此平均转换效率有 0.05% 的提升,其中最高的多晶黑硅电池转换效率达到 18.47%,开压短流都处于较高的状态,较好地体现了黑硅电池的优异性能。

表 1 不同工艺太阳能电池参数对比

Tab. 1 Comparison of parameters of solar cell by different technologies

不同工艺处理的太阳能电池	开路电压/V	短路电流/A	串联电阻/mΩ	填充因子/%	转换效率/%
酸制绒多晶硅(平均)	0.630	8.647	0.0029	78.61	17.59
扩孔后多晶黑硅(平均)	0.629	8.738	0.0024	79.19	17.89
后处理后多晶黑硅(平均)	0.630	8.764	0.0029	79.02	17.94
最优多晶黑硅	0.634	8.882	0.0023	79.78	18.47

图 2 为碱后处理后黑硅太阳能电池与酸制绒太阳能电池宏观形貌对比与反射率对比,电池宏观形貌

比起酸制绒的天蓝色,黑硅电池明显较暗,且斜光效应作用下能有发电量的提升<sup>[10]</sup>。在400~900 nm可见光波段的平均反射率,黑硅电池相比酸制绒电池从8.04%降到4.15%,增加了更多的光吸收,发挥了纳米减反射的优势。黑硅电池尤其在短波段反射率降低比较明显。

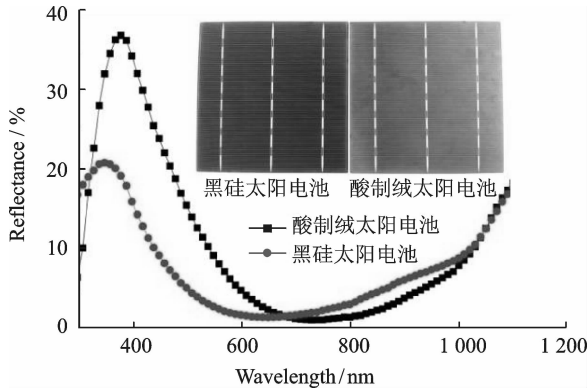


图2 黑硅太阳电池与酸制绒太阳电池的反射率及宏观形貌对比

Fig. 2 Comparisons of reflectance and images between black silicon solar cells (left figure, circles) and acid textured solar cells (right figure, squares)

图3是黑硅太阳电池与酸制绒太阳电池的外量子效率(External QE, EQE)对比。由于短波处黑硅太阳电池的光吸收比酸制绒太阳电池更好,所以体现在外量子效率上的提升,但由于黑硅仍然存在表面积增大带来的复合,因此长波波段有略微降低。结果显示优化结构后的黑硅能发挥减反射优势,但目前的钝化工艺仍难以完全钝化增大的表面积,如采用有优异保型性的原子层沉积技术,沉积的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 钝化膜将会进一步提升黑硅电池转换效率<sup>[10]</sup>。在后续的研究中将引入相关的新技术,以进一步提高黑硅电池的转换效率。

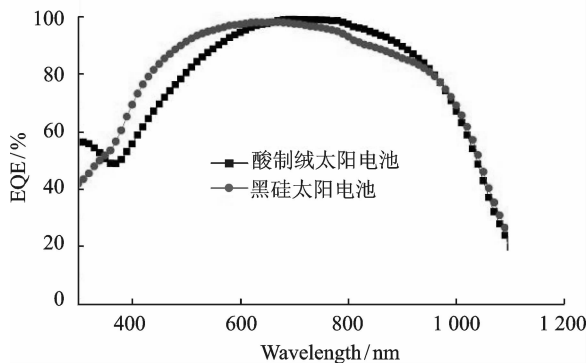


图3 黑硅太阳电池与酸制绒太阳电池外量子效率对比

Fig. 3 EQE comparison between black silicon solar cell and acid textured solar cell

### 3 结束语

本文采用Ag辅助化学腐蚀法制备了黑硅纳米减反射结构,在1%的NaOH溶液扩孔后又引入极低浓度的NaOH圆化黑硅结构的尖端和棱角,优化表面结构,通过减少尖锐结构带来的表面积增加从而减少表面复合,易于在常规PECVD工艺基础上获得良好的钝化效果。对比分析了NaOH溶液后处理前后的形貌及所对应的电池性能。结果表明,经过极低浓度NaOH处理后的黑硅电池反射率为4.15%(400~900 nm),平均电池效率为17.94%,最高转换效率达到18.47%。

#### 参考文献:

- [1] Her T H. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(12): 1673-1675.
- [2] Crouch C H, Carey J E, Shen M, et al. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. Applied Physics A, 2004, 79(7): 1635-1641.
- [3] Xia Yang, Liu Bangwu, Liu Jie, et al. A novel method to produce black silicon for solar cells[J]. Solar Energy, 2011, 85: 1574-1578.
- [4] Lv Hongjie, Shen Honglie, Jiang Ye, et al. Porous-pyramids structured silicon surface with low reflectance over a broad band by electrochemical etching [J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 5451-5454.
- [5] Liu Yaoping, Lai Tao, Li Hailing, et al. Nanostructure formation and passivation of large-area black silicon for solar cell applications[J]. Small, 2012, 8 (9): 1392-1397.
- [6] Cao Yingli, Liu Aimin, Li Honghao, et al. Fabrication of silicon wafer with ultra low reflectance by chemical etching method [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7411-7414.
- [7] Lu Yen-Tien, Barron A R. Anti-reflection layers fabricated by a one-step copper-assisted chemical etching with inverted pyramidal structures intermediate between texturing and nanopore-type black silicon [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 12043-12052.
- [8] Oh J, Yuan Hao-Chih, Branz H M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(11): 743-748.
- [9] Ye Xiaoya, Zou Shuai, Chen Kexun, et al. 18.45%-efficient multi-crystalline silicon solar cells with novel nanoscale pseudo-pyramid texture [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24: 6708-6716.
- [10] Savin H, Repo P, von Gastrow G, et al. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency[J]. Nature Nanotechnology, 2015: 624-628.
- [11] Yue Zhihao, Shen Honglie, Jiang Ye, et al. Large-scale black multi-crystalline silicon solar cell with conversion efficiency over 18% [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2014, 116(2): 683-688.

