



# Chemiczna teksturyzacja powierzchni krzemu krystalicznego do zastosowań w fotowoltaice

**Mgr inż. Grażyna Kulesza**

**Opiekun: Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba**

**Opiekun pomocniczy: Dr Piotr Panek**

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Laboratorium Fotowoltaiczne, ul. Krakowska 25, 43-340 Kozy

• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



## LABORATORIUM FOTOWOLTAICZNE W KOZACH



Willa hrabiego Stanisława Grabowskiego (zbudowana w latach 1923 – 24)

## LABORATORIUM FOTOWOLTAICZNE W KOZACH



Laboratorium Fotowoltaiczne  
ul. Krakowska 22, 43-340 Kozy

### Pracownicy:

Dr hab. Marek Lipiński, Prof. PAN

Dr Piotr Panek

Dr inż. Kazimierz Drabczyk

Tech. anal. Elżbieta Jankowska

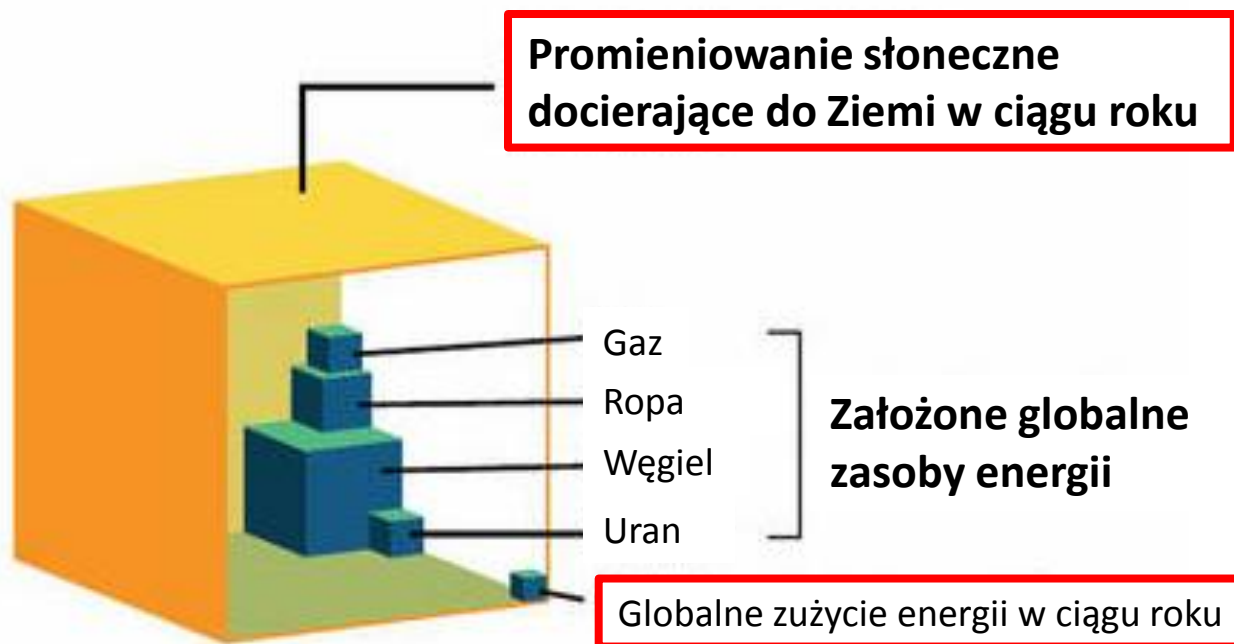
Tech. Bogusław Drabczyk

### Doktoranci:

Mgr inż. Grażyna Kulesza

Mgr inż. Zbigniew Starowicz

## GLOBALNE ZUŻYCIE ENERGII – GPEC (*Global Primary Energy Consumption*)

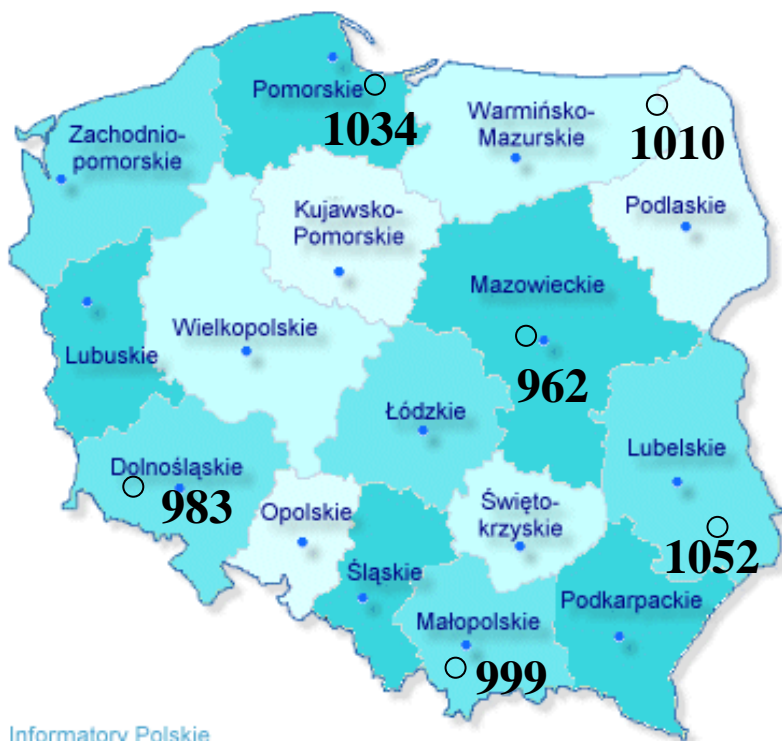


Źródło: Eco Solar Equipment Ltd.

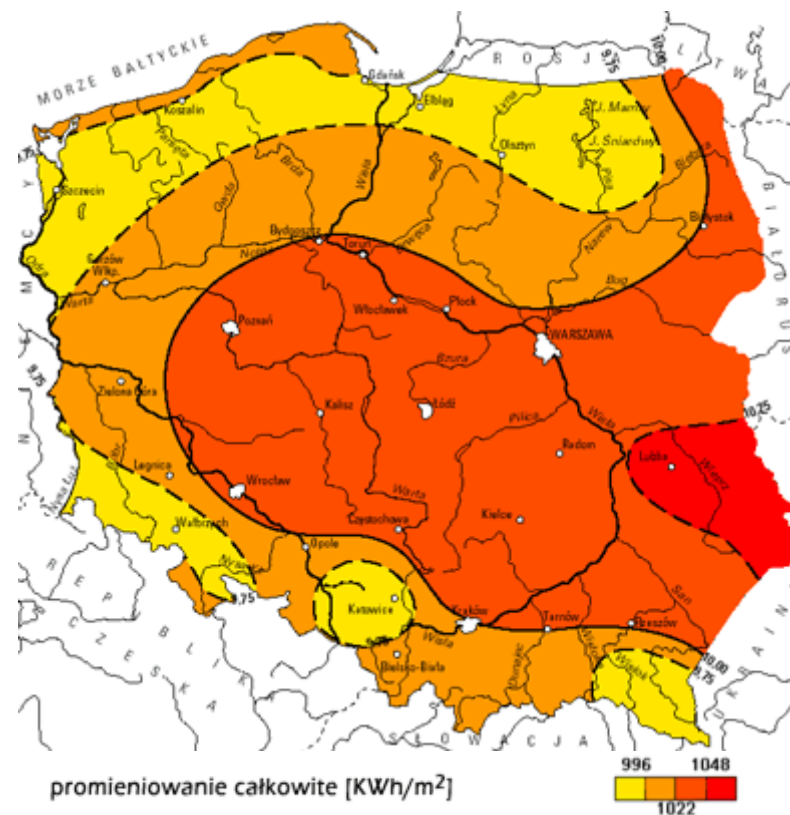
Nitsch F. „Technologische energiewirtschaftliche Perspektiven erneuerbarer Energien Deutsche Zentrum für Luft Raumfahrt” (DLR) 2007.



## ENERGIA PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO



Informatory Polskie





## ENERGIA PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO

Bezchmurne  
niebo



1000 W/m<sup>2</sup>

Słońce  
częściowo  
zastonięte



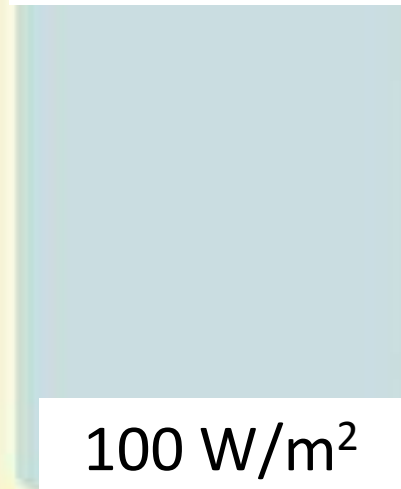
600 W/m<sup>2</sup>

Słońce  
zamglone



300 W/m<sup>2</sup>

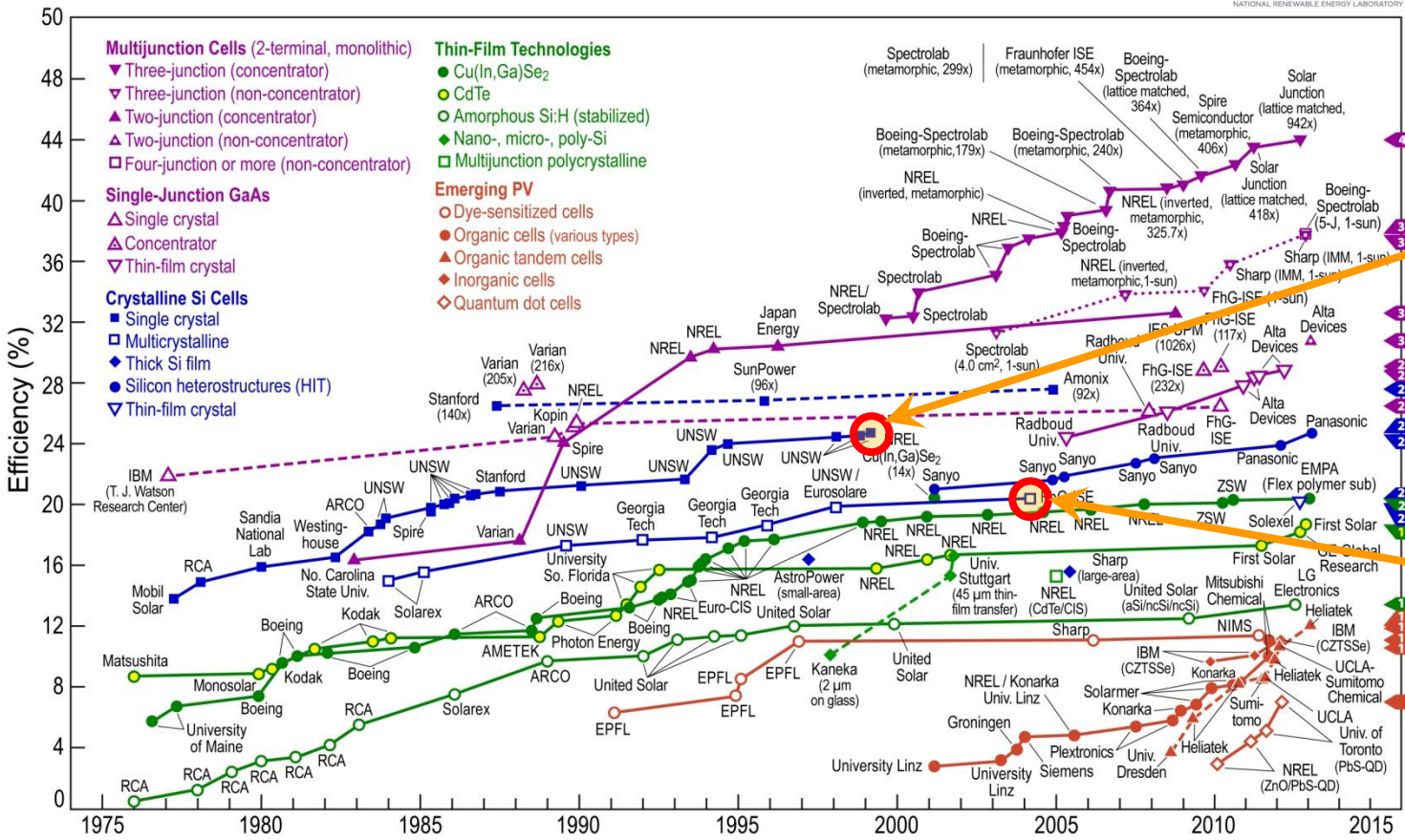
Pochmurny  
zimowy dzień



100 W/m<sup>2</sup>



# SPRAWNOŚĆ OGNIW - REKORDY



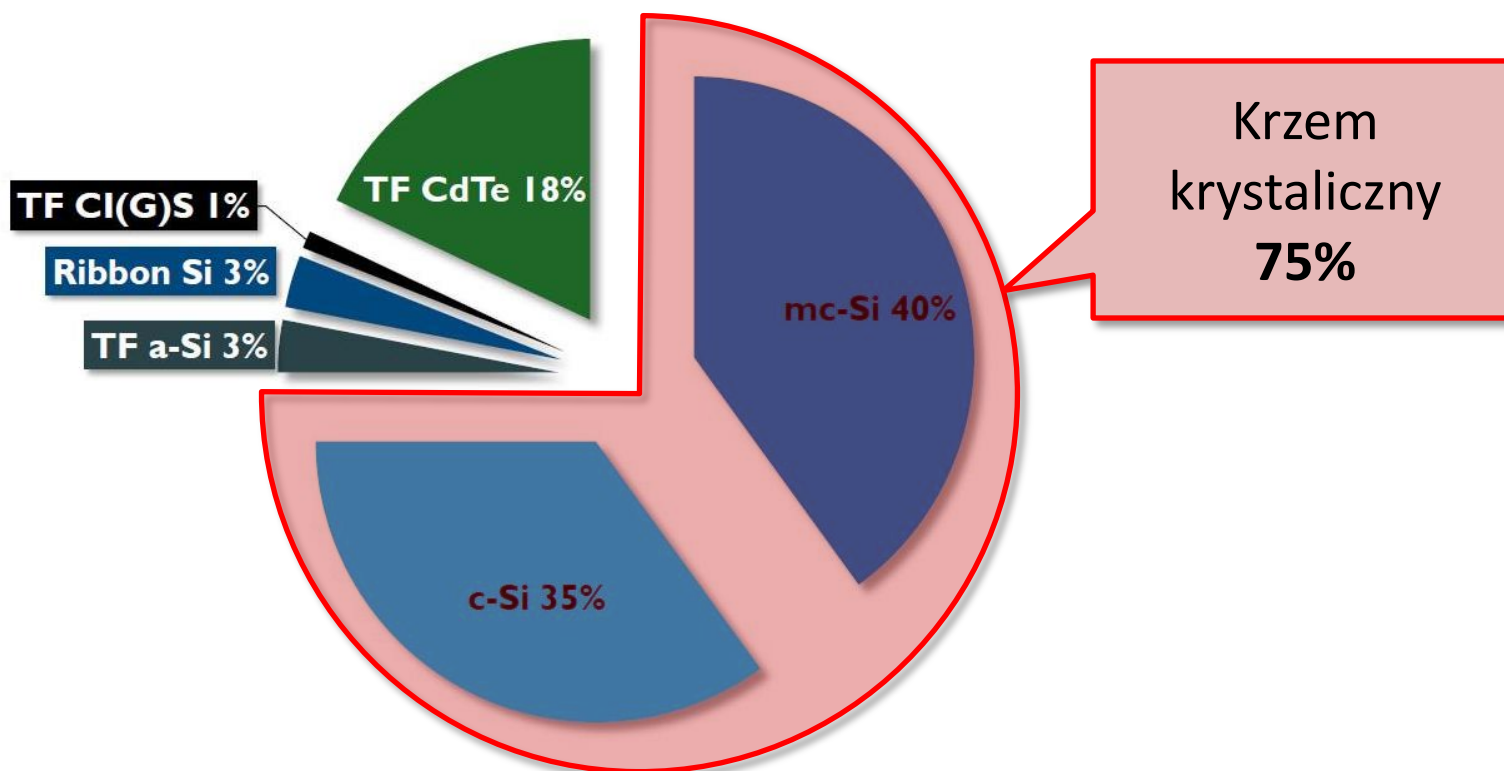
Uniwersytet Nowej Południowej Walii, Australia  
25,0 %

Instytut Systemów Energii Słonecznej Fraunhofer ISE, Niemcy  
20,4 %

[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) - raport z 2013 r.



## SPRAWNOŚĆ OGNIW SŁONECZNYCH vs. KOSZT

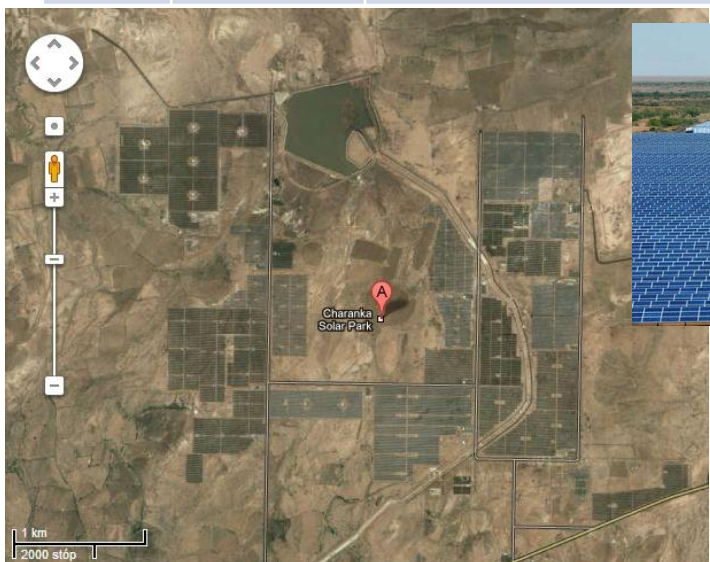


Źródło: Paula Mints, Principal Analyst Navigant Consulting PV Services Program, 2010



## MOC INSTALACJI FOTOWOLTAICZNYCH - REKORDY

L. p.	Kraj	Miasto	Instytucja	Rok założenia	Moc [MW]
1	Indie	Charanka (Patan)	Charanka Solar Park	2012	214
2	USA	Yuma County (Arizona)	Agua Caliente Solar Project I	2012	100
3	Ukraina	Perovo	Perovo I-V PV Power Plant	2011	100
-	Polska	Wierzchosławice	Energia Wierzchosławice Sp. z o.o.	2011	1



Charanka Solar Park, Indie



Farma Fotowoltaiczna Wierzchosławice, Polska



## ZALETY POZYSKIWANIA ENERGII Z FOTOWOLTAIKI

- ✓ Krzem – drugi najczęściej występujący pierwiastek w skorupie ziemskiej (28 % masy wszystkich pierwiastków)
- ✓ Dobrze rozpoznany i stosunkowo prosty proces produkcji ogniw słonecznych
- ✓ Stabilność pracy ogniwa i modułu słonecznego
- ✓ Gwarancja efektywnego użytkowania modułu – 25 lat (przy maksymalnie 20 % utraty sprawności)
- ✓ Brak części mechanicznych mogących ulec zniszczeniu
- ✓ Brak zanieczyszczeń
- ✓ Brak hałasu
- ✓ Słońce jako niewyczerpane źródło energii
- ✓ Szybki zwrot środków
- ✓ Elastyczna lokalizacja instalacji oraz możliwe montowanie paneli w miejscu poboru energii
- ✓ Przetwarzanie energii słonecznej w momencie szczytowego zapotrzebowania na energię elektryczną

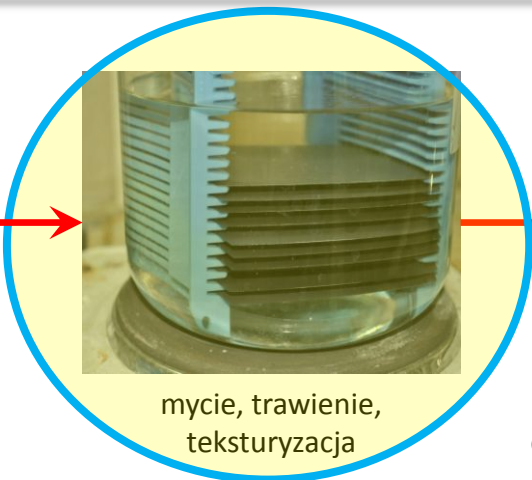
### GLÓWNE CELE STAWIANE NAUKOWCOM ZE STRONY PRZEMYSŁU:

- redukcja czasu poszczególnych procesów technologicznych
- redukcja kosztów jednostkowych w procesie produkcji

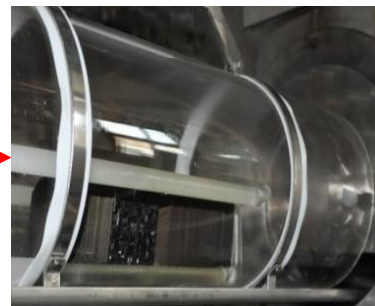
## PRODUKCJA OGNIW SŁONECZNYCH – LABORATORIUM FOTOWOLTAICZNE



cięcie piłą  
diantentową



mycie, trawienie,  
teksturyzacja



formowanie złącza p-n w procesie  
dyfuzji, usuwanie krawędzi, pasywacja  
powierzchni



osadzanie warstwy  
antyrefleksyjnej



drukowanie  
kontaktów omowych



pomiar, selekcja,  
łączenie (lutowanie)

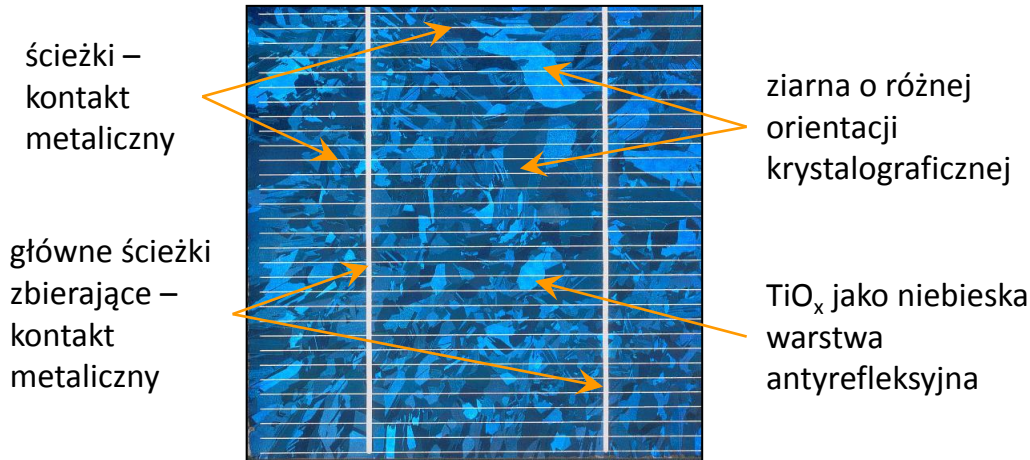


laminacja, obramowanie,  
łączenie w panele

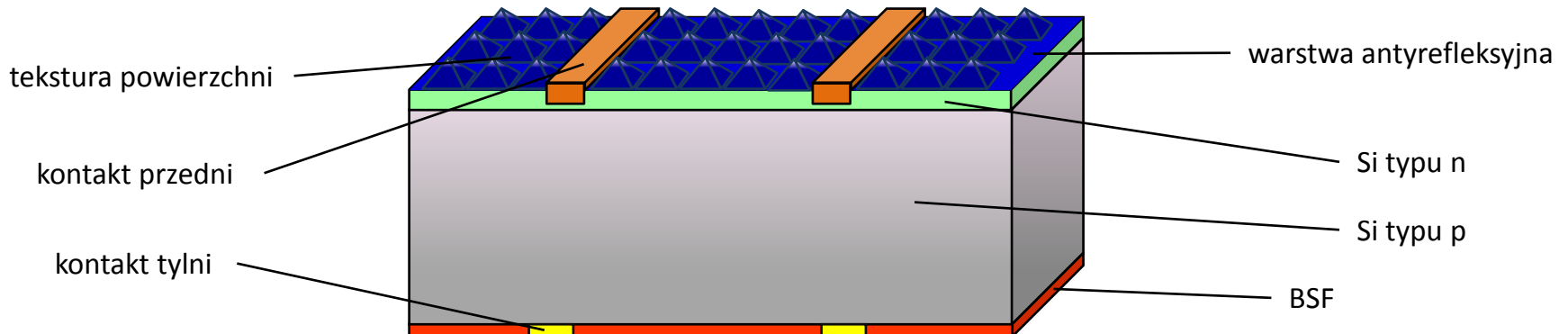
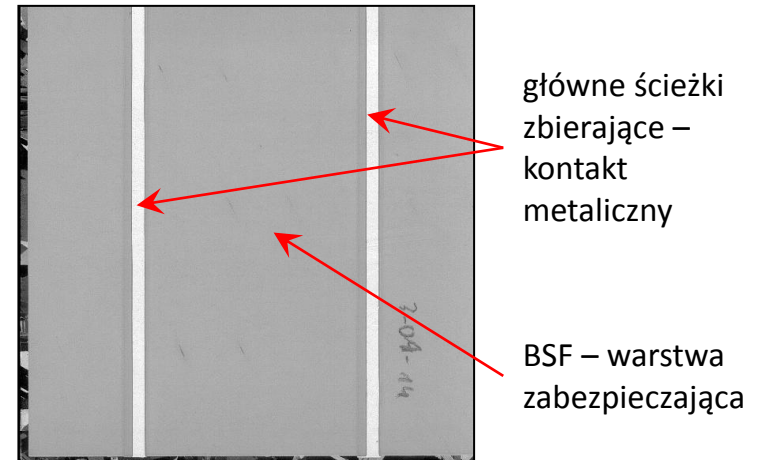


## KRZEMOWE OGNIWO SŁONECZNE

Przednia część ogniwa

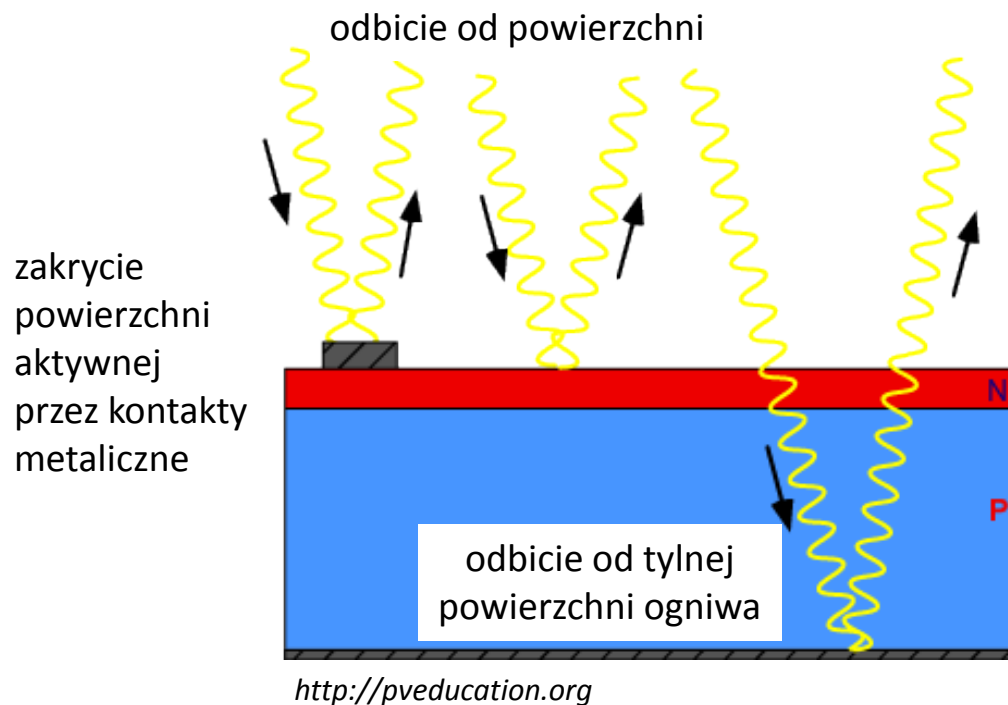


Tylna część ogniwa

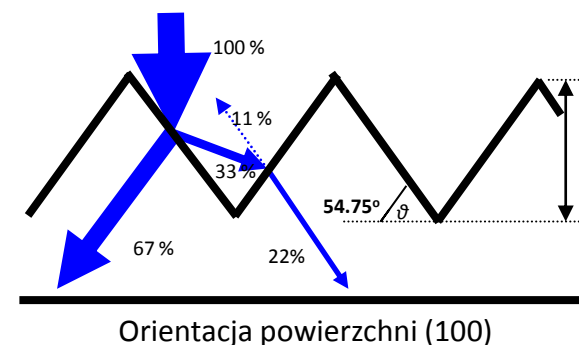


## TEKSTURYZACJA – STRATY OPTYCZNE

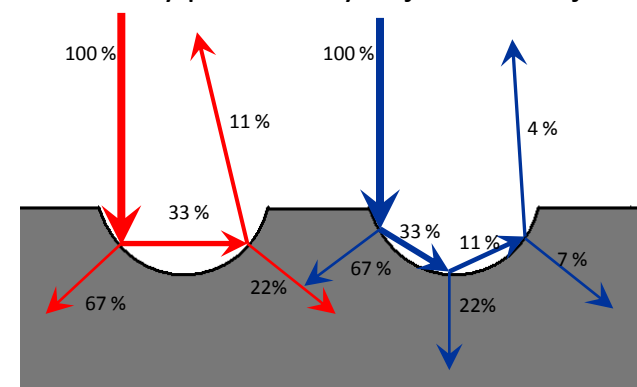
### Główne straty optyczne w ogniwie słonecznym



### Piramidy po teksturyzacji alkalicznej

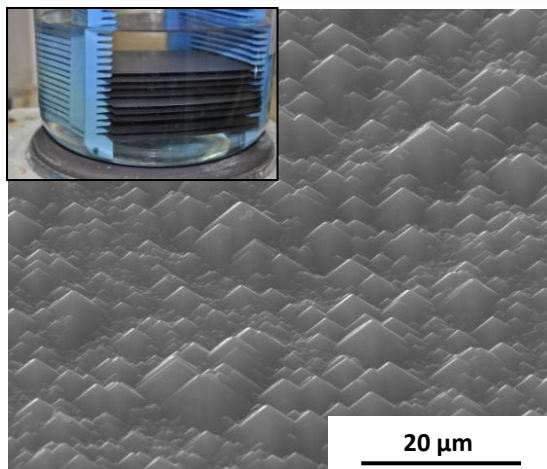


### Doły po teksturyzacji kwasowej



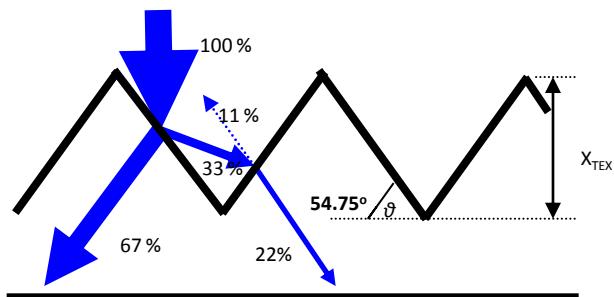


## TEKSTURYZACJA – CEL PROCESU

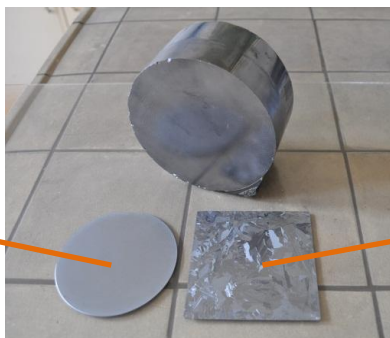


Alkaliczna - anizotropowa

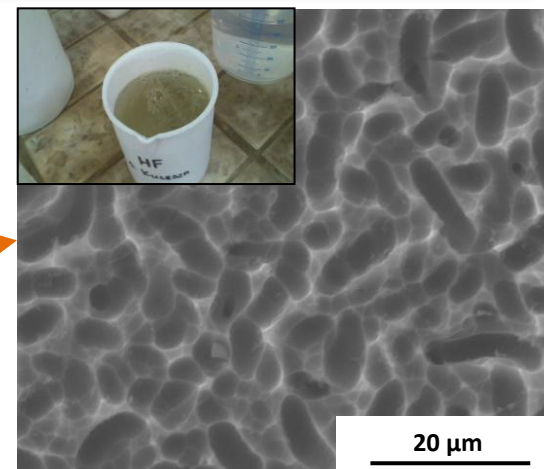
Piramidy po teksturyzacji alkalicznej



Orientacja powierzchni (100)

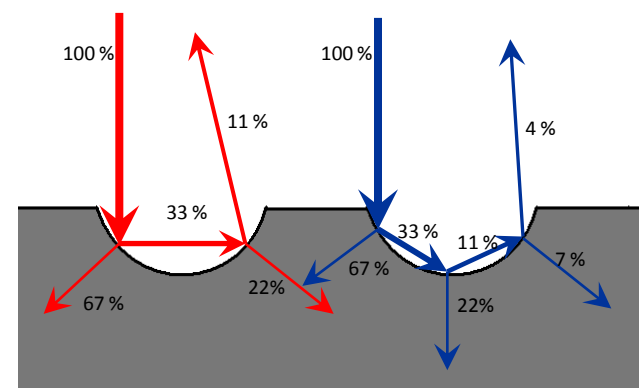


Próbki przed badaniami SEM

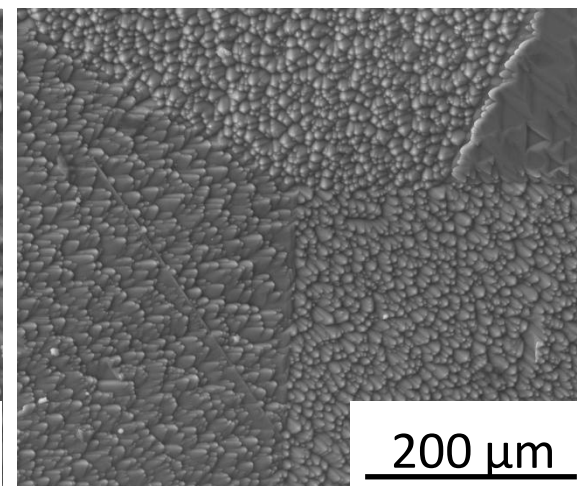
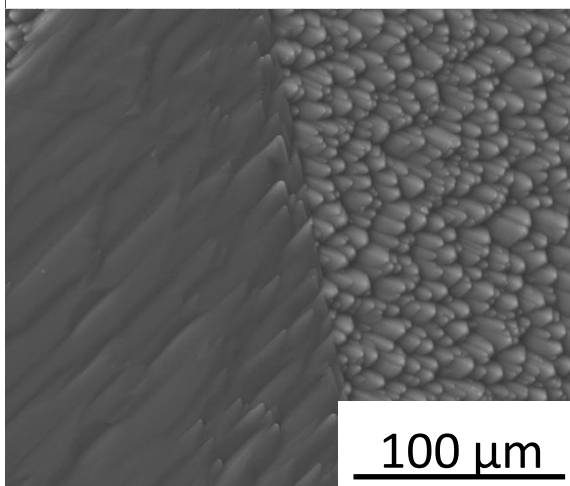
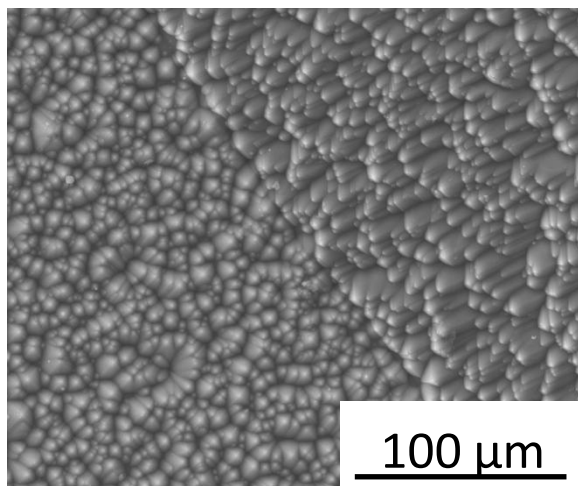
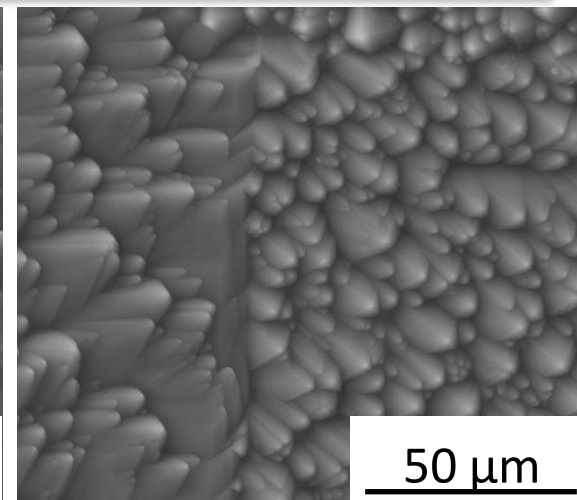
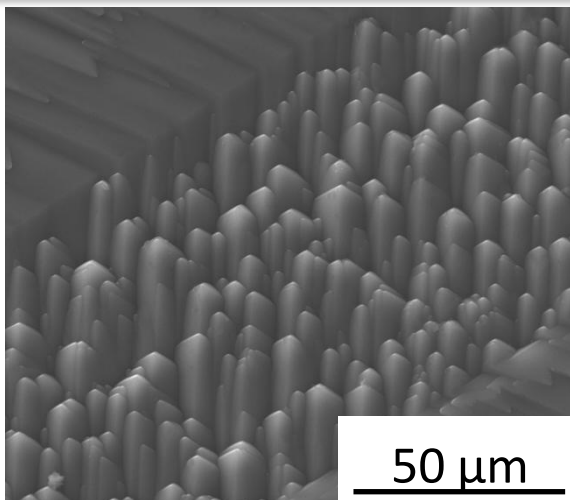
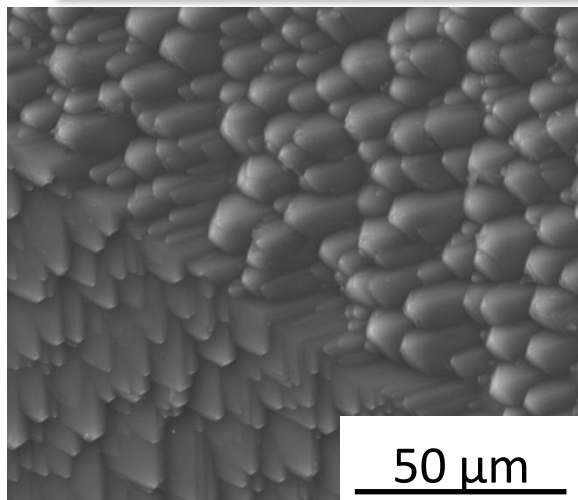


Kwasowa - izotropowa

Doły po teksturyzacji kwasowej



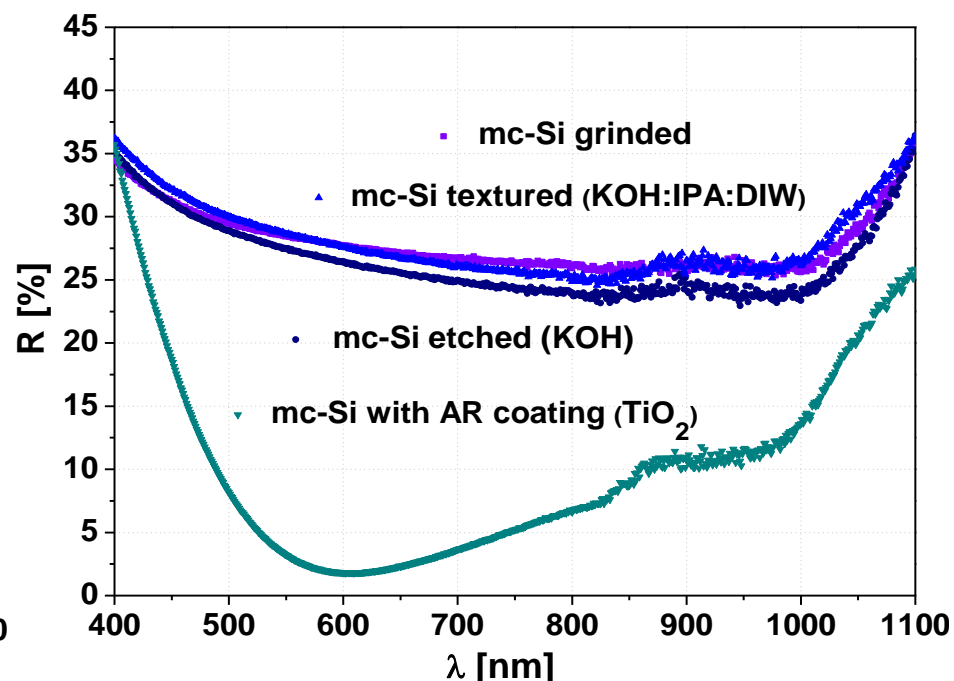
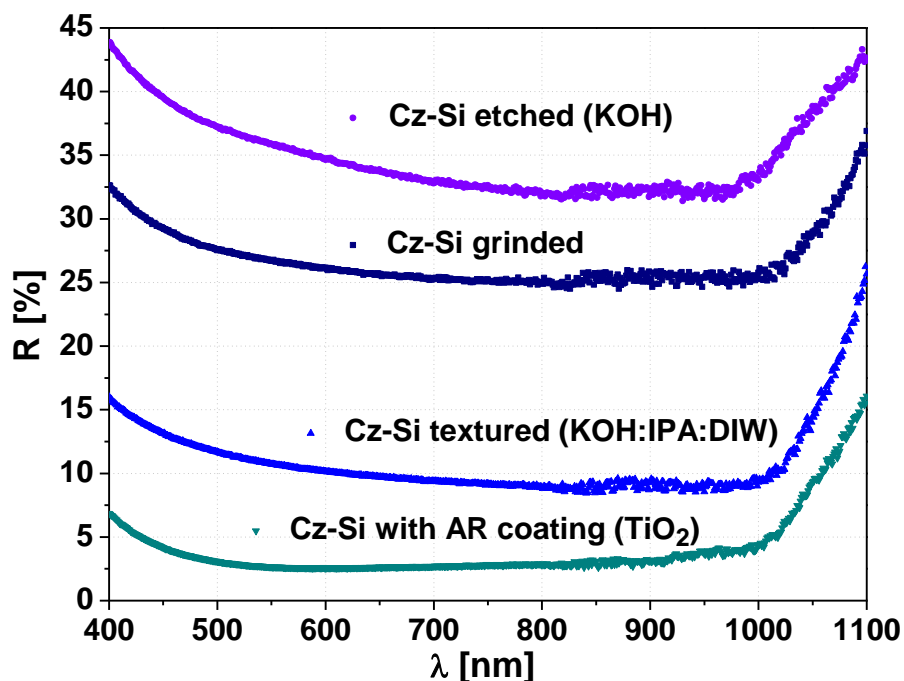
## TEKSTURYZACJA KOMERCYJNA – ALKALICZNA



## TEKSTURYZACJA KWASOWA – MOTYWACJA

### Pomiary odbicia

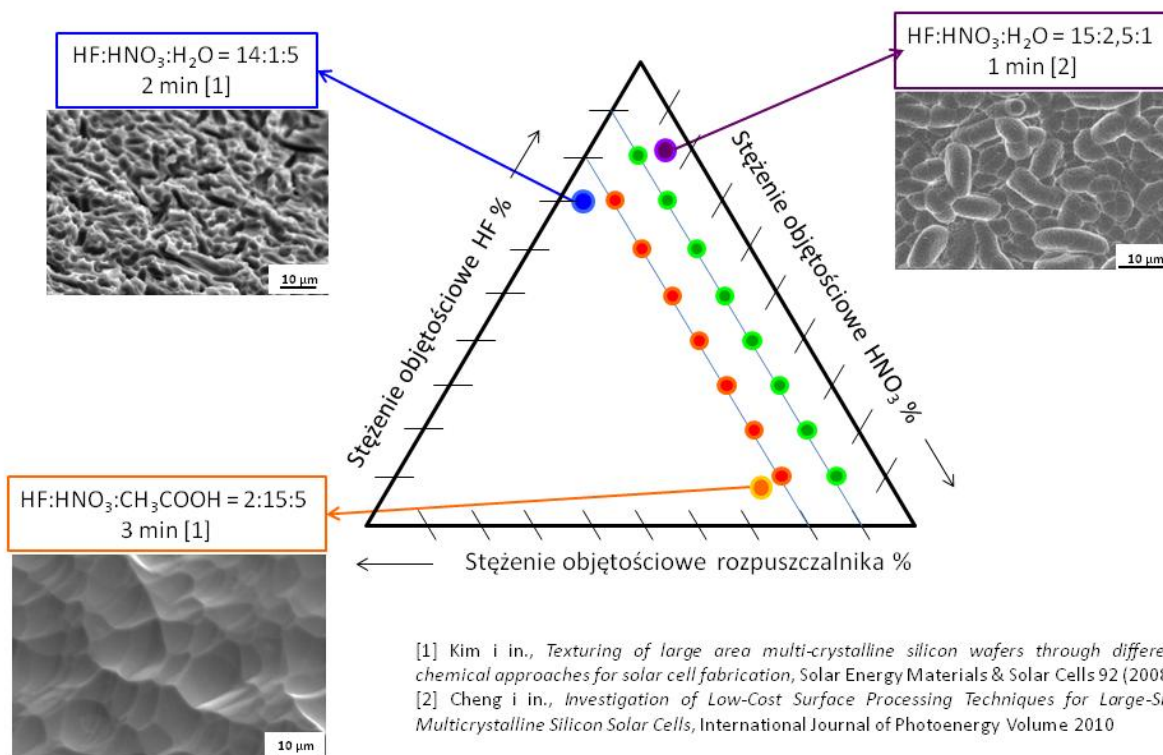
Spektrometr Ocean Optics QE 65000 wraz z zintegrowanym źródłem światła i sferą całkującą DH-2000-BALL



Teksturyzacja w roztworach alkalicznych redukuje odbicie promieniowania słonecznego dla krzemu monokrystalicznego do wartości ok. 10 %. Jednak ta metoda jest nieefektywna dla krzemu multikrystalicznego – nie obserwuje się znaczącej redukcji odbicia po procesie teksturyzacji.



## TEKSTURYZACJA KWASOWA – MOTYWACJA



Krzem multikrystaliczny

przed teksturyzacją

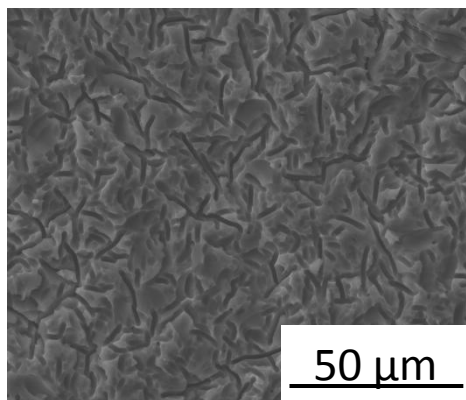


po teksturyzacji

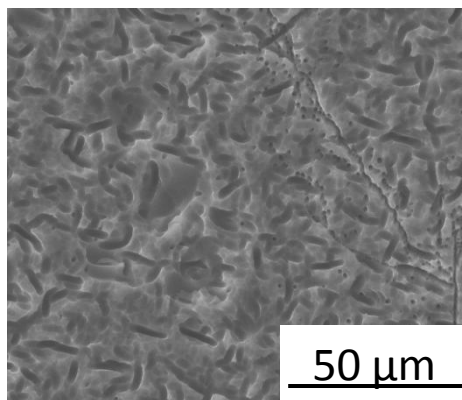


Roztwór: HF:HNO<sub>3</sub>:rozwpuszczalnik (CH<sub>3</sub>COOH lub H<sub>2</sub>O)  
Czas: 15 – 180 sekund  
Temperatura: otoczenia

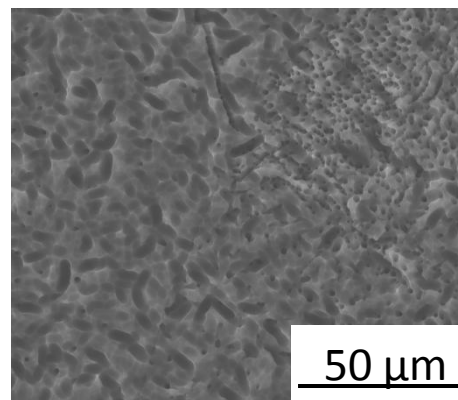
## TEKSTURYZACJA KOMERCYJNA – KWASOWA



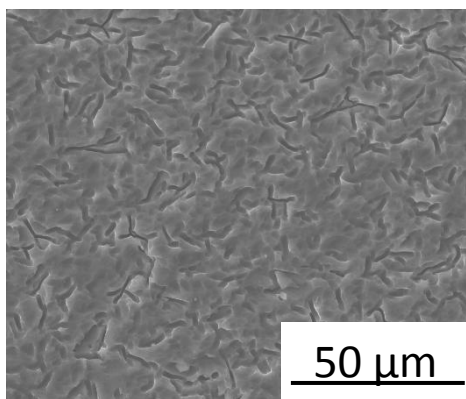
tekstura komercyjna



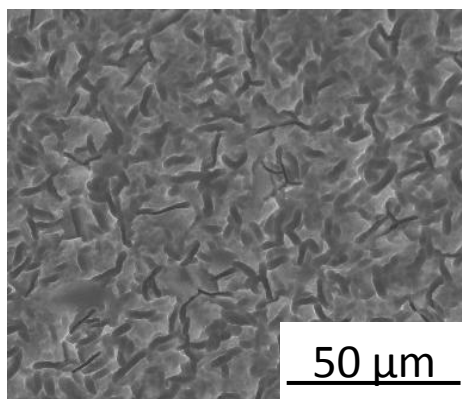
tekstura komercyjna



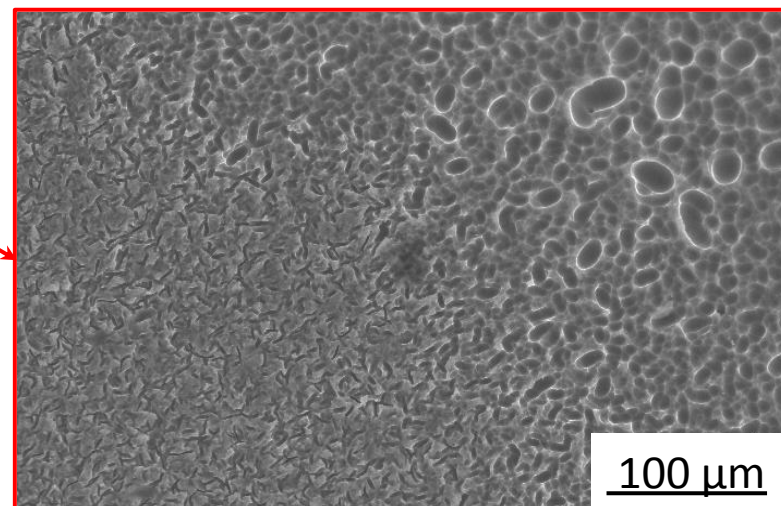
tekstura komercyjna



1HF : 7HNO<sub>3</sub> : 2H<sub>2</sub>O (60 sec)

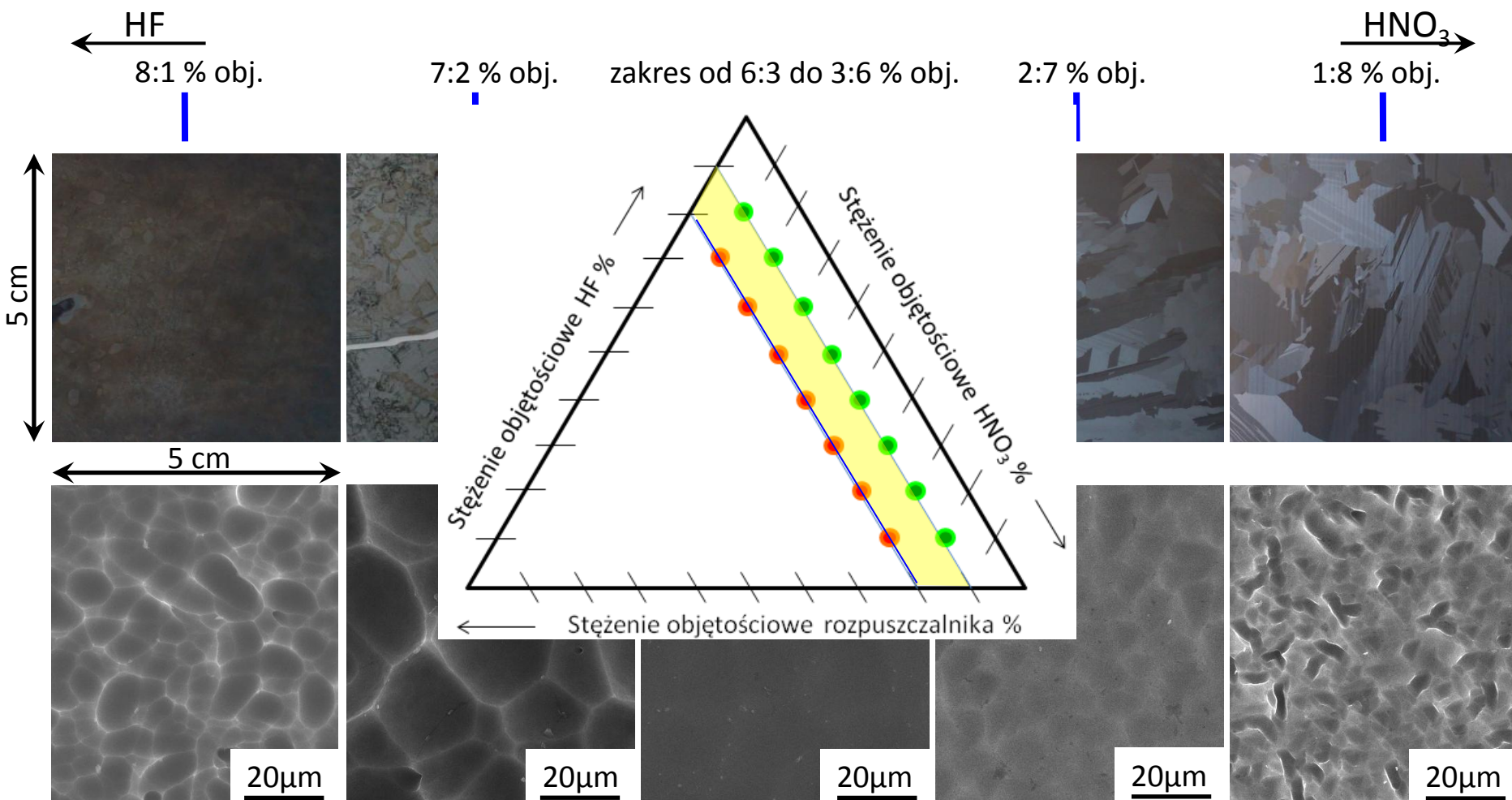


7HF : 2HNO<sub>3</sub> : 1H<sub>2</sub>O (15 sec)

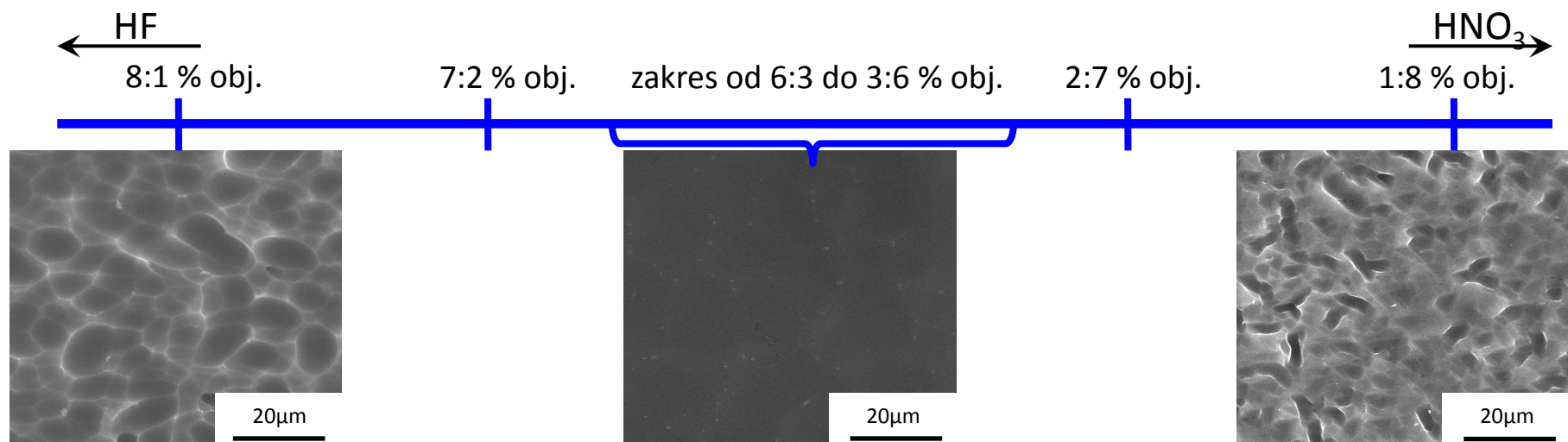




## TEKSTURYZACJA KWASOWA – MORFOLOGIA POWIERZCHNI



## TEKSTURYZACJA KWASOWA – PRZEBIEG PROCESU



Krynica 12.04.2013

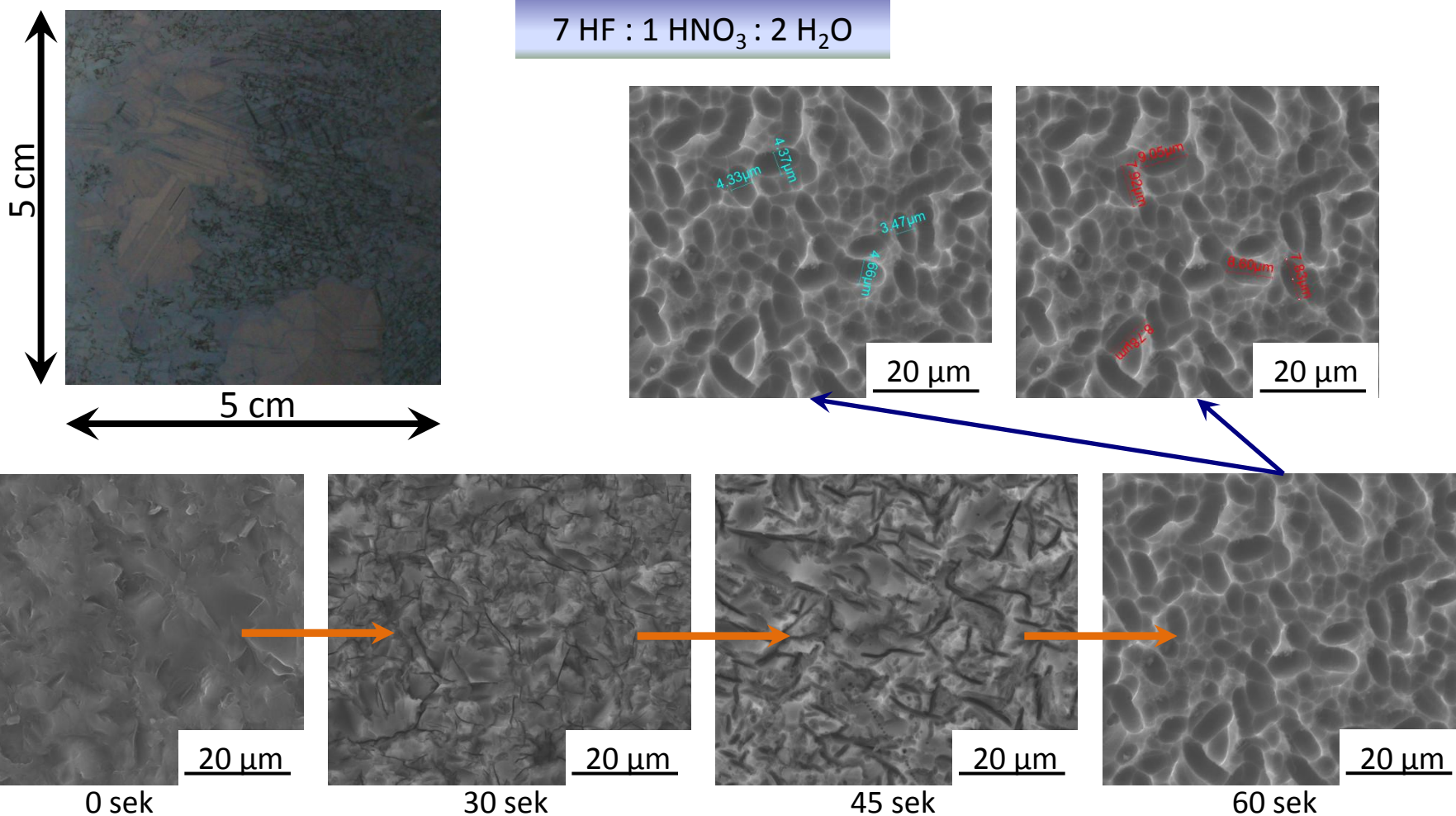


Grażyna Kulesza

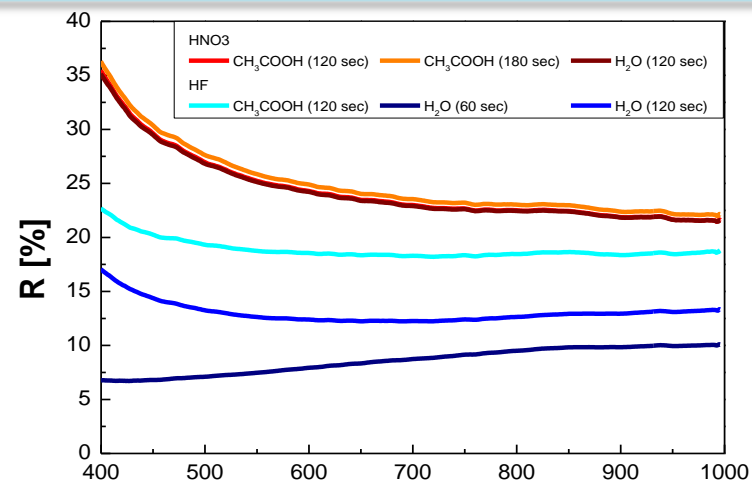
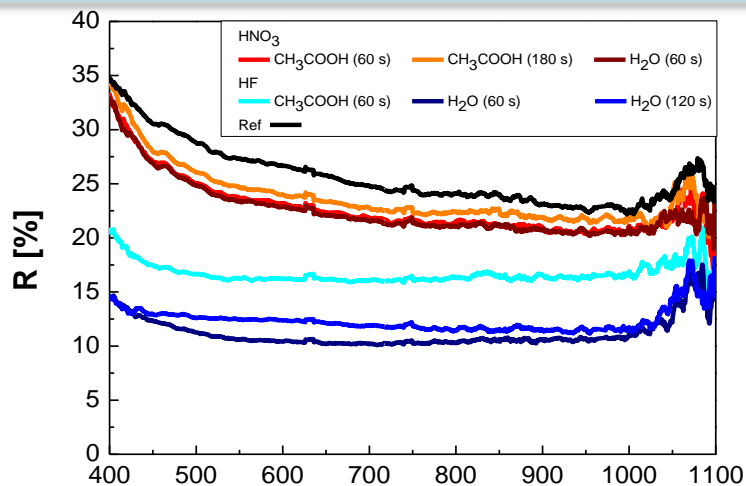


grazyna\_kulesza@yahoo.com

## TEKSTURYZACJA KWASOWA – MORFOLOGIA POWIERZCHNI



## TEKSTURYZACJA KWASOWA – PARAMETRY OPTYCZNE



λ [nm]

λ [nm]

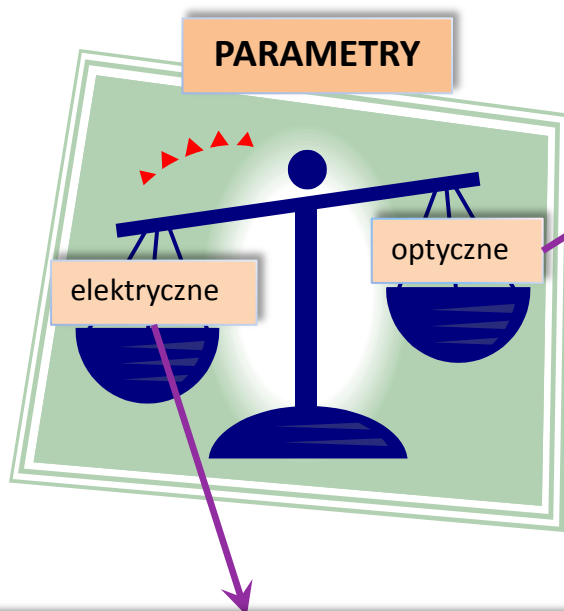
### Pomiary odbicia

Spektrometr Ocean Optics QE 65000 wraz z zintegrowanym źródłem światła i sferą całkującą DH-2000-BALL

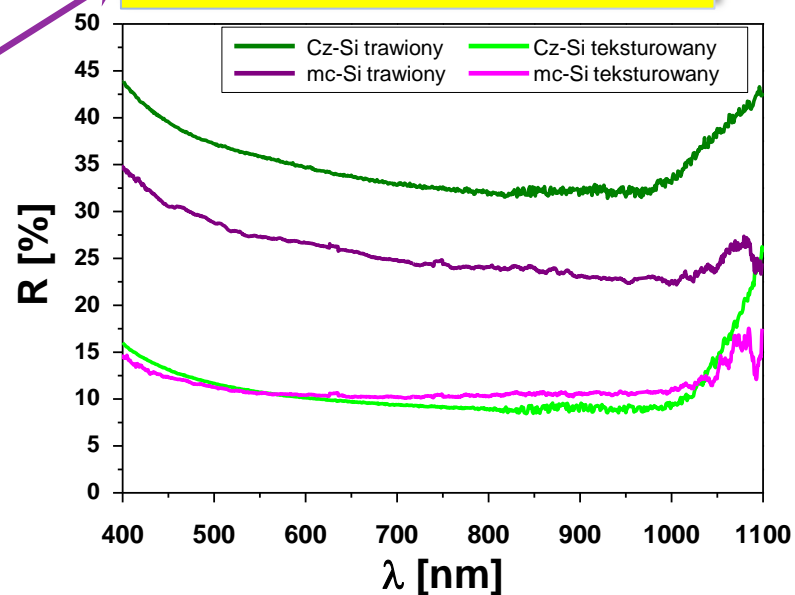
Redukcja odbicia do 10% (wysoka zawartość HF, H<sub>2</sub>O jako rozpuszczalnik, czas 60 sekund)

Nr	Typ rozpuszczalnika	HF:HNO <sub>3</sub> :rozwyszczalnik	Czas procesu teksturyzacji [sek]	R <sub>eff</sub> [%]
1	CH <sub>3</sub> COOH	1:8:1	120	24.3
2		1:8:1	180	24.9
3		2:7:1	60	27.1
4		3:6:1	60	30.5
5		8:1:1	60	18.8
6	H <sub>2</sub> O	1:8:1	60	24.2
7		3:6:1	60	30.4
8		7:2:1	60	20.1
9		8:1:1	60	8.5
10		8:1:1	120	12.8
Ref – próbka referencyjna bez tekstury powierzchniowej				26.0

## TEKSTURYZACJA – KOMPROMIS



Odbicie dla krzemu krystalicznego



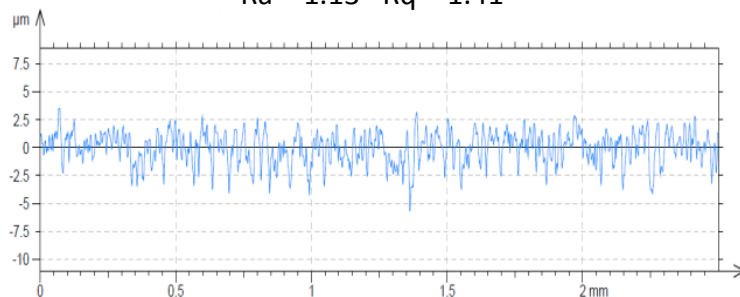
Charakterystyka prądowo-napięciowa

Typ krzemu	$I_{sc}$ [mA]	$V_{oc}$ [mV]	$P_m$ [mW]	FF [%]	Eff [%]
Cz-Si	845.7	592.6	385.9	77.0	15.4
mc-Si	769.2	583.3	340.4	75.9	13.6

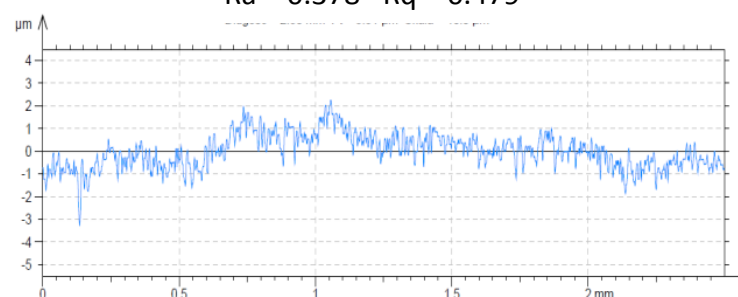
$I_{sc}$  – natężenie prądu zwarcia;  $V_{oc}$  – napięcie obwodu otwartego;  $P_m$  – moc maksymalna; FF – współczynnik wypełnienia; Eff – sprawność konwersji fotowoltaicznej

## TEKSTURYZACJA – ROZWIŃCIE POWIERZCHNI

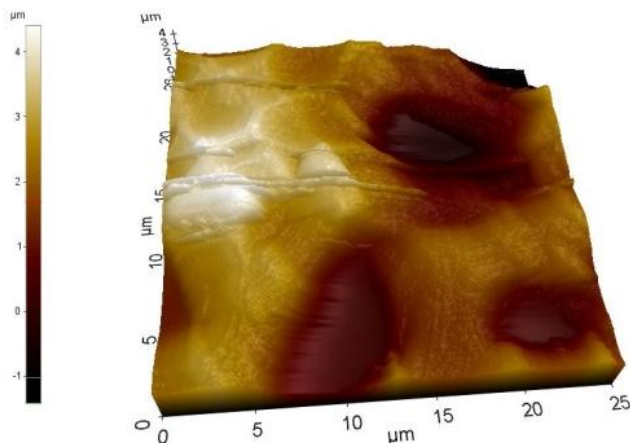
Ra = 1.13 Rq = 1.41



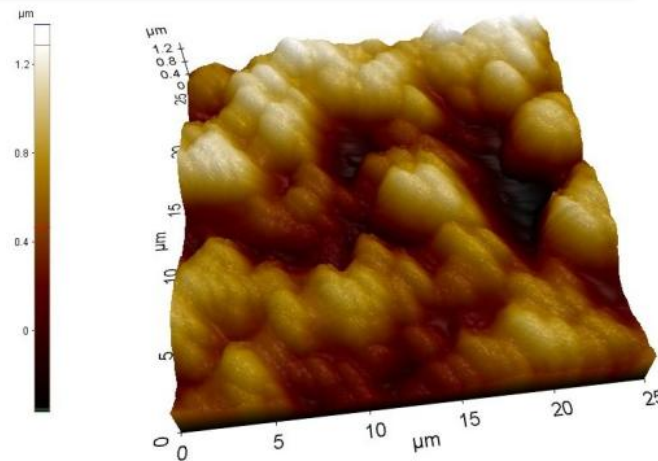
Ra = 0.378 Rq = 0.479



Rozwinięcie powierzchni (profilometr i AFM) – wyższe dla roztworów o wysokim stężeniu HF



8HF:1HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O



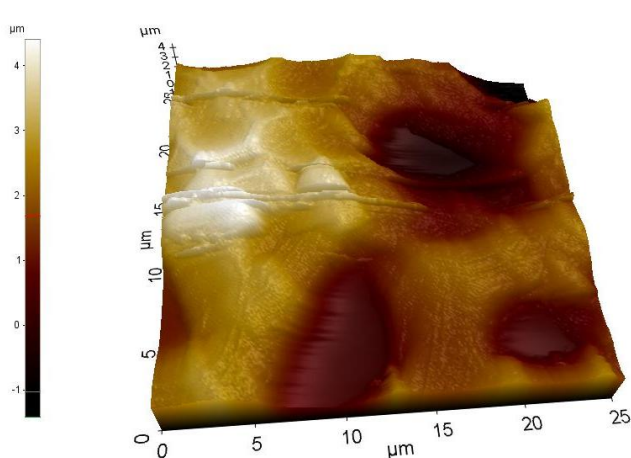
1HF:8HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O

AFM: Park Systems XE-100; Profilometr: Taylor Hobson Surtronic 25

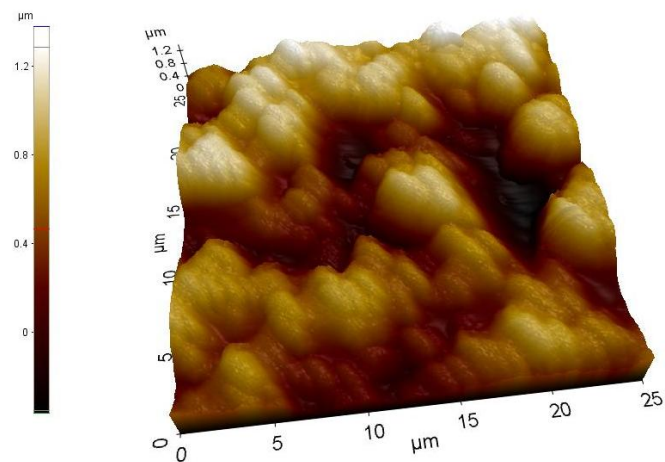




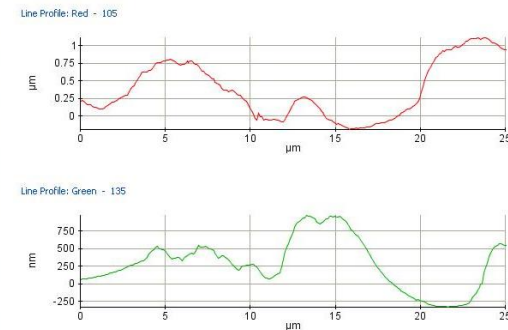
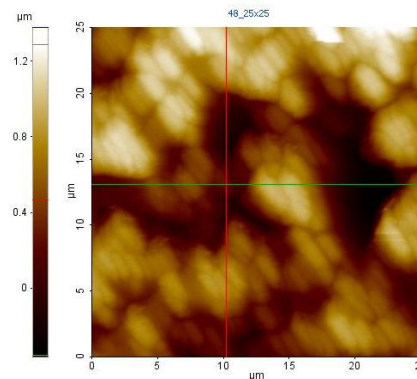
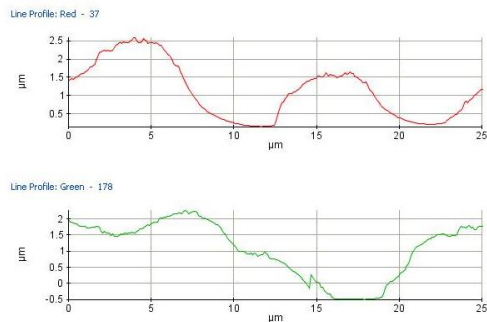
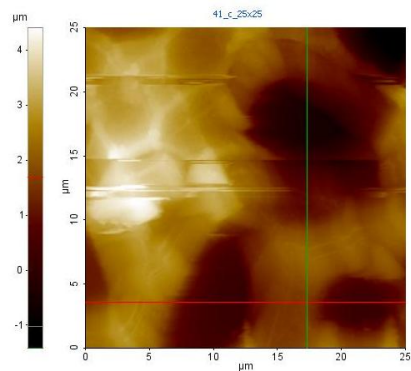
## TEKSTURYZACJA – ROZWIŃCIE POWIERZCHNI



8HF:1HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O



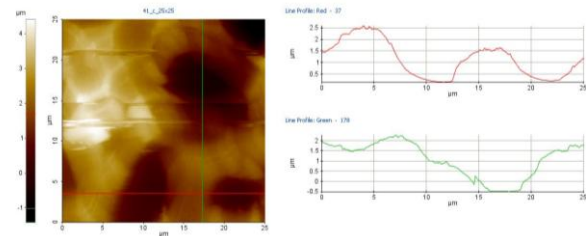
1HF:8HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O



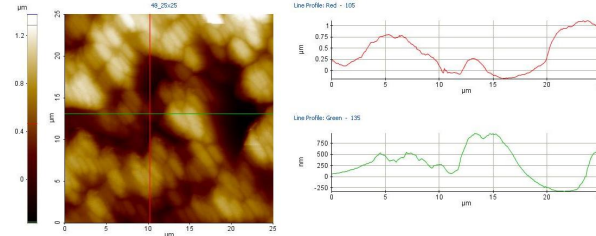
## TEKSTURYZACJA – ROZWINIĘCIE POWIERZCHNI

8HF:1HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O

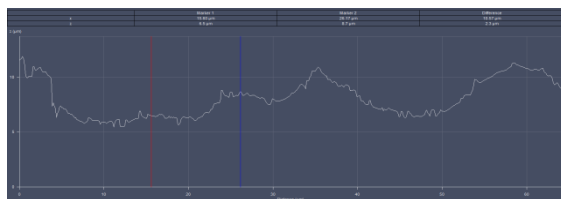
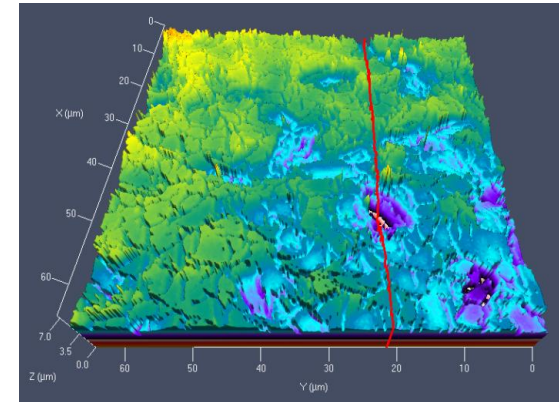
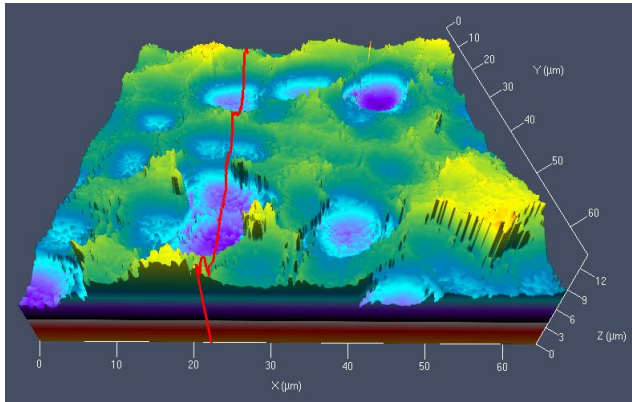
1HF:8HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O



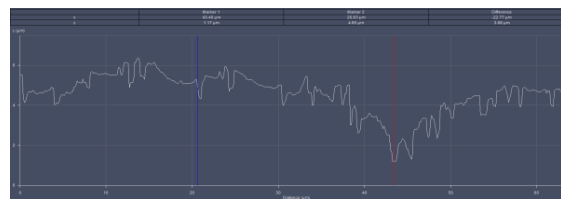
Linia	Rq [ $\mu\text{m}$ ]	Ra [ $\mu\text{m}$ ]
Czerwona	0.772	0.674
Zielona	0.872	0.759



Linia	Rq [ $\mu\text{m}$ ]	Ra [ $\mu\text{m}$ ]
Czerwona	0.399	0.350
Zielona	0.362	0.291



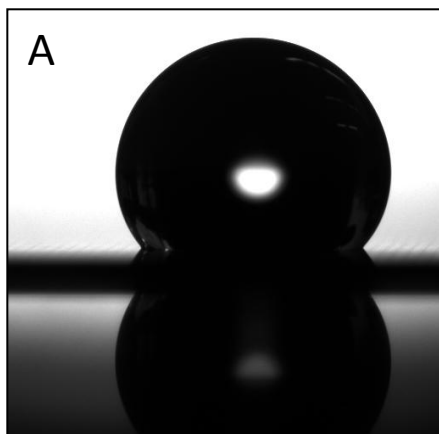
Linia	Rq [ $\mu\text{m}$ ]	Ra [ $\mu\text{m}$ ]
Czerwona	1.692	1.473



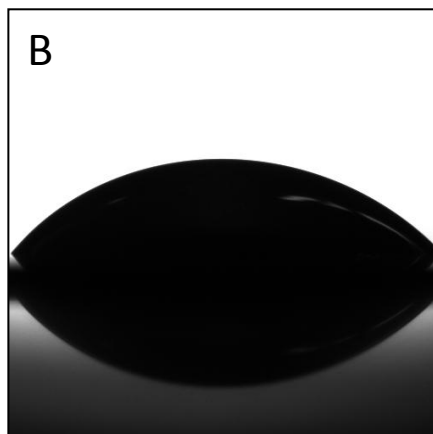
Linia	Rq [ $\mu\text{m}$ ]	Ra [ $\mu\text{m}$ ]
Czerwona	1.000	0.747

AFM: Park Systems XE-100

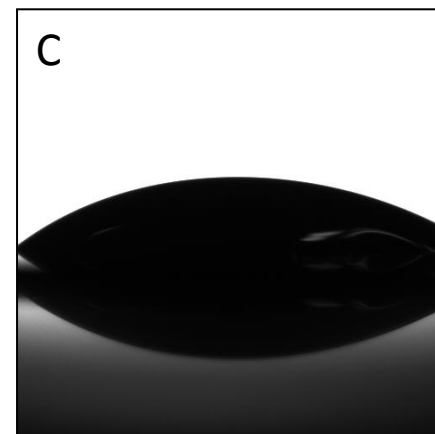
## TEKSTURYZACJA – ZWILŻALNOŚĆ



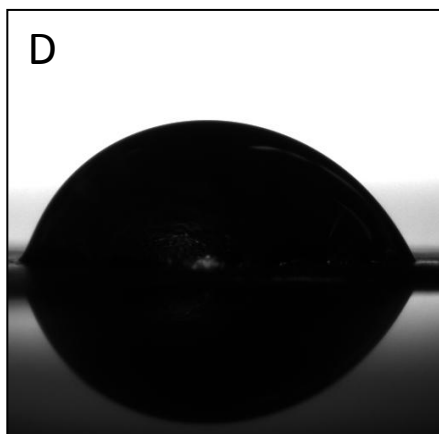
8HF:1HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O



1HF:8HNO<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O



1HF:8HNO<sub>3</sub>:1CH<sub>3</sub>COOH



8HF:1HNO<sub>3</sub>:1CH<sub>3</sub>COOH

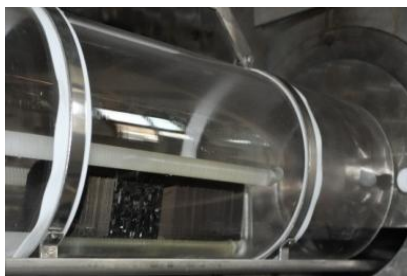
Nazwa próbki	Średni kąt kontaktu [°]	Odchylenie standardowe[°]	Średnia objętość kropli [μl]	Odchylenie standardowe [μl]
A	134,84	1,39	13,41	0,11
B	46,43	2,83	16,73	10,70
C	85,74	16,63	17,68	11,43
D	38,39	3,24	9,07	1,69

Tensjometr optyczny: Attension Theta Lite

## TEKSTURYZACJA – WYKONANIE OGNIW SŁONECZNYCH

### Proces produkcji ogniwa słonecznego:

- wytworzenie złącza p-n w procesie dyfuzji ze źródła ciekłego  $\text{POCl}_3$ , w temperaturze  $850\text{ }^\circ\text{C}$  i czasie 25 min (20 min predyfuzji i 5 min redyfuzji), w rezultacie rezystancja powierzchniowa  $R_s = 53\ \Omega/\square$
- chemiczne usunięcie krawędzi (roztwór CP-4 –  $3\text{HF} : 5\text{HNO}_3 : 3\text{CH}_3\text{COOH}$  w stosunku objętościowym)
- chemiczne usunięcie szkliva PSG w roztworze 10% HF
- pasywacja powierzchni w procesie wysokotemperaturowego utleniania w temperaturze  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i czasie 10 min
- osadzenie warstwy antyrefleksyjnej  $\text{TiO}_x$  metodą CVD (*Chemical Vapour Deposition*)
- naniesienie kontaktów omowych metodą sitodruku z past Ag i Al (Du Pont PV 159, PV 381)
- wypalenie w trzystrefowym piecu taśmowym IR



### Zbadanie jasnej charakterystyki prądowo-napięciowej ogniw:

Symulator promieniowania słonecznego kalibrowany ogniwem wzorcowym, mierzonym w Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal (AM 1,5;  $1000\text{ W/m}^2$ ;  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )

Typ krzemu	Typ roztworu do teksturyzacji	Temperatura i czas	$I_{sc}$ [mA]	$V_{oc}$ [mV]	$P_m$ [mW]	FF [%]	Eff [%]
Cz-Si	KOH:DAA:H <sub>2</sub> O 1 : 3 : 46	94-96 C 10 min	845,7	592,6	385,9	77,0	15,4
mc-Si	HF:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O 7 : 1 : 2	ambient 60 sec	769,2	583,3	340,4	75,9	13,6



## Dziękuję za uwagę



Latarnia morska i zabudowa Parku  
Narodowego Montague Island,  
wschodnie wybrzeże Australii

*<http://pveducation.org>*

—• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •—

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego