

Optymalizacja procesu chemicznego trawienia wspomaganego palladem stosowanego w krzemowych ogniwach słonecznych

Jakub Cichoszewski

Poniższa praca przedstawia trawienie krzemu krystalicznego w roztworach kwasowych HF/HNO₃ ze wspomaganie katalizatora metalicznego. Trawienie chemiczne z wykorzystaniem cząstek metalu (MAE-metal assisted etching) jest zastosowane jako prosta i skuteczna metoda teksturyzacji (strukturyzacji) krzemowych ogniw słonecznych. Nanocząstki palladu nanoszone na powierzchnię krzemu metodą bezprądową pełnią funkcje katalizatora podczas trawienia w roztworze kwasów HF/HNO₃. W metodzie tej warstwa lub cząstki szlachetnego metalu generują lokalnie prąd dziurowy, zastępując w ten sposób zewnętrznie przykładane napięcie. W efekcie trawienie MAE łączy zalety chemicznego trawienia kwasowego oraz trawienia elektrochemicznego z zewnętrznym przykładanym napięciem. Powierzchnia krzemu teksturyzowana metodą MAE charakteryzuje się znacznie obniżonym odbiciem światła, co w efekcie prowadzi do wzrostu sprawności konwersji energii w ogniwie słonecznym. Powyższy proces teksturyzacji działa zarówno na krzemie bez warstwy zdefektowanej procesem cięcia (saw-damage free Si) jak i na każdej orientacji krystalograficznej krzemu. Dzięki powyższym zaletom, metoda MAE idealnie nadaje się do teksturyzacji niestandardowych płytek krzemowych takich jak np. Folie String Ribbon. Poniższa praca analizuje wszystkie istotne parametry teksturyzacji kwasowej ze wspomaganie katalizatora metalicznego. Dodatkowo, analizowany jest wpływ morfologii powierzchni uzyskanej metodą MAE na sprawność ogniw słonecznych wytworzonych na krzemie String Ribbon. W końcowej fazie proces MAE został rozszerzony do skali przemysłowej (scale-up) i wdrożony do produkcji w firmie Sovello GmbH. Po raz pierwszy w historii proces teksturyzacji z katalizatorem metalicznym został wdrożony do produkcji.

Pierwsza część pracy analizuje parametry nanoszenia palladu na powierzchnię krzemu z wodnego roztworu chlorku palladu. Koncentracja chlorku palladu PdCl₂ została przebadana w szerokim zakresie dla roztworów z i bez dodatku kwasu HF. Dodatkowo, kinetyka i termodynamika procesu nanoszenia zostały przeanalizowane poprzez zmianę czasu i temperatury nanoszenia. Największy wpływ na nanoszenie palladu ma temperatura nanoszenia, a w drugiej kolejności koncentracja chlorku palladu w roztworze. Ostatni analizowany parametr, czas nanoszenia ma tylko umiarkowany wpływ na proces nanoszenia chlorku palladu. Co ciekawe, wzrost średnicy klastrow palladu jest większy niż wzrost koncentracji klastrow. Potwierdza to postępujący proces nukleacji, gdzie jony palladu preferują depozycje na już istniejących cząstkach metalu. Poniższa praca po raz pierwszy pokazuje, że koncentracja katalizatora na powierzchni krzemu jest kluczowym parametrem determinującym proces trawienia. Zarówno prędkość trawienia, mechanizm trawienia jak i końcową morfologię trawionej powierzchni są funkcją koncentracji katalizatora, niezależnie od składu roztworu trawiącego. Wraz ze wzrostem koncentracji palladu, trawiona powierzchnia krzemu zmienia się z makrostruktury poprzez makro- i nano-porowatą aż do polerowanej. Zastosowany teoretyczny model trawienia elektrochemicznego tłumaczy powyższe zjawisko znajdując zależność między koncentracją palladu a gęstością prądu w procesie trawienia elektrochemicznego.

W następnej części trawienie z katalizatorem metalicznym zostaje zastosowane do teksturyzacji krzemowych ogniw słonecznych. Ogniwa słoneczne z folii krzemowych String Ribbon dzięki teksturze MAE mają sprawność konwersji energii o $\Delta\eta = +0.6\%_{\text{abs}}$ wyższą niż referencyjne ogniwa bez teksturyzacji. Wzrost sprawności spowodowany jest głównie wzrostem gęstości prądu zwarciovego o $\Delta J_{\text{sc}} = +1.2 \text{ mA/cm}^2$ w porównaniu z ogniwem bez tekstury. Napięcie obwodu otwartego V_{oc} ogniw z teksturą MAE jest tylko nieznacznie niższe niż ogniw bez tekstury, co wskazuje że pallad zastosowany w procesie nie wpływa w negatywny sposób na czas życia nośników w krzemie. Polepszenie własności antyrefleksyjnych dzięki teksturze MAE następuje nie tylko na poziomie ogniwa słonecznego ale również gotowego modułu słonecznego. Tutaj obserwowalny jest dodatkowy wzrost gęstości prądu zwarciovego o $\Delta J_{\text{sc}} = +0.3 \text{ mA/cm}^2$ w porównaniu z modułem bez tekstury. W

efekcie sprawność konwersji energii moduł PV z teksturą wzrasta dodatkowo o $\Delta\eta = +0.1\%_{\text{abs}}$.

W końcowej fazie tej pracy tekstura MAE została po raz pierwszy w historii wdrożona do produkcji w skali przemysłowej. Tekstura MAE została zaimplementowana na foliach krzemowych String Ribbon w firmie Sovello GmbH. Podczas wstępnych testów najwyższa sprawność została uzyskana dla roztworu trawiącego o składzie $C_{\text{HF}} = 6.5\%$, $C_{\text{HNO}_3} = 38.5\%$ i rozcieńczeniu $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55\%$. Następnie wszystkie etapy produkcji ogniwa słonecznego zostały dostosowane do nowej, teksturyzowanej powierzchni ogniwa. W efekcie mediana gęstość prądu zwarciovego jest o $\Delta J_{\text{sc}} = +0.9 \text{ mA/cm}^2$ wyższa w porównaniu z ogniwem bez tekstury i prowadzi do wzrostu sprawności o $\Delta\eta = +0.4\%_{\text{abs}}$.