

К. ф.-м. н. В. Ю. ЕРОХОВ, д. т. н. А. А. ДРУЖИНИН

Украина, Национальный университет “Львовская политехника”
E-mail: verohov@polynet.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
10.03 2009 г.

Оппонент к. ф.-м. н. В. П. КОСТЫЛЁВ
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

КРЕМНИЙ МУЛЬТИПОРИСТОЙ ТЕКСТУРЫ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Эффективность преобразования солнечной энергии можно существенно увеличить, если использовать в качестве фронтальной поверхности солнечного элемента кремний мультипористой текстуры.

Кремний, а также различные функциональные материалы и соединения на его основе, в том числе и пористый кремний (ПК), созданные за последнее десятилетие, являются наиболее перспективными для создания фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) благодаря их относительно невысокой стоимости и оптимальности функциональных свойств [1—3]. ПК характеризуется чрезвычайно специфическими морфологическими особенностями, и процесс его формирования является многофакторным. Существует ряд теорий, описывающих различные аспекты формирования ПК и рассматривающих локализацию носителей на «дне» поры в процессе роста [4], влияние на интенсивность роста поры диффузии дырок [5], химической активации поверхности [6], границы раздела между ПК и подложкой [7].

Доминирующая доля кремниевых материалов в общем объеме производства ФЭП [1], а также перспективность функциональных пористых структур кремния обуславливают значительный практический интерес со стороны исследователей. В то же время, широкое использование кремниевых солнечных элементов (СЭ) может стать экономически целесообразным только при условии повышения их КПД и снижения себестоимости производства. Одним из современных направлений по увеличению эффективности ФЭП и снижению цены готового элемента является использование некоторых полупроводниковых материалов пористой структуры, в первую очередь кремния.

Цель данной работы — разработка технологического процесса производства элементов ФЭП и, в первую очередь, кремния мультипористой текстуры. Такой элемент фронтальной поверхности СЭ с низким

интегральным коэффициентом отражения в диапазоне от 400 до 1150 нм можно создать путем объединения электрохимических и химических методов. Это предполагает получение пористого кремния макро- и микротекстуры в одном технологическом процессе.

Моделирование элементов мультипористой текстуры кремния

Морфология ПК показывает наличие различных структурных элементов, которые отличаются размерами пор, их формой, ориентацией, разветвлением, заполнением и перемешиванием. Эти морфологические особенности ПК обычно исследовались методами растровой электронной микроскопии [8], однако систематический их анализ не проводился.

Слои ПК, сформированные на *p*-Si- или *n*-Si-подложках, как правило, различаются размерами пор, их ориентацией и степенью разветвления. Существенное отличие имеют также структуры ПК, сформированные в темноте и при наличии освещения — фронтального или с обратной стороны подложки. Наибольшее влияние на морфологию оказывает концентрация легирующей примеси. В частности, размер пор зависит от типа легирующей примеси и ее концентрации и обычно увеличивается с возрастанием концентрации примеси для *p*-Si и уменьшается для *n*-Si [9].

Распределение плотности тока по поверхности поры для макропористого кремния в стабильном состоянии показано на **рис. 1, а**. В микро-ПК поры стремятся расти зигзагообразно, профиль распределения тока по фронту роста модулируется и изменяется по по-

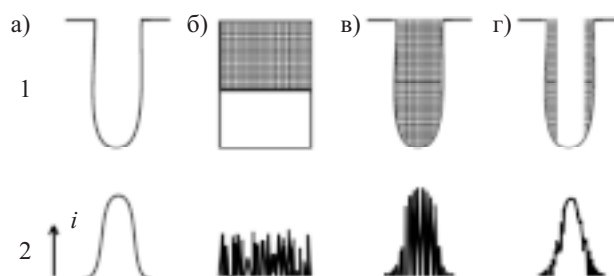


Рис. 1. Модели разных типов ПК (1) и соответствующие им профили распределения плотности тока по поверхности поры (2):

a — ячейка макро-ПК; *b* — микро-ПК; *в* — макроячейка, заполненная микро-ПК; *г* — макроячейка, частично заполненная микро-ПК

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении измерений сотрудникам отдела электронной спектроскопии и оптики Института физики НУ Республики Беларусь (г. Минск) и сотрудникам отдела фотовольтаики Института солнечной энергии (г. Ганновер, Германия).

верхности с течением времени (рис. 1, б). В мультислойном ПК, состоящем из макро- и микропор, макропоры могут быть полностью или частично заполнены микро-ПК. Профиль распределения плотности тока, приводящего к росту макропор кратерообразной формы, модулируется током, который вызывает рост микропор. Макропоры полностью заполняются микро-ПК (рис. 1, в) при отсутствии окисления на «дне» поры. При наличии окисления макропоры заполняются микро-ПК только частично (рис. 1, г).

Результаты исследований

За основу предложенной нами разработки была взята технология формирования ПК электрохимическим методом [10, 11]. Основным критерием выбора технологии была необходимость максимально приблизить процесс выращивания слоев ПК к технологии создания высокоэффективных СЭ. Для формирования пористых слоев использовались как полированные, так и текстурированные в 10%-ном растворе КОН кремниевые подложки (100) *p*-типа, выращенные методом зонной плавки, с удельным сопротивлением 1,5 Ом·см, толщиной 300 мкм, отполированные двухсторонним травлением. Эмиттер n^+ -типа, толщиной 0,4 мкм, с поверхностным сопротивлением около 40 Ом/см², был сформирован при 830°C диффузией фосфора из жидкого источника POCl₃ в течение 20 мин с последующей 20-минутной выдержкой в среде азота и окончательной термической обработкой при 1050°C.

Выращивание слоев ПК производилось в гальваностатическом режиме с использованием тefлоновой электрохимической ячейки, конструкция которой предусматривала омический контакт с металлизированной тыльной стороной кремниевой подложки [1, 11]. В качестве электролита при анодировании применялся спиртовой и водно-спиртовой раствор плавиковой кислоты с соотношением компонентов C₂H₅OH:HF=1:1 и C₂H₅OH:H₂O:HF=1:1:1.

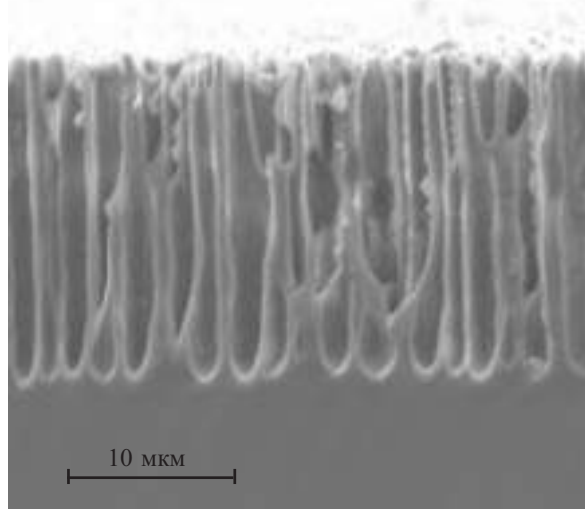


Рис. 2. Колоннообразная текстура пористого кремния на шлифе приповерхностной зоны фронтальной поверхности кремниевой подложки

Формирование ПК на поверхности эмиттера n^+ -*p*-перехода СЭ осуществлялось без дополнительного освещения и было возможным благодаря инжекции дырок из базового слоя при прямом смещении диодной структуры.

Отказ от использования потенциалов смещения и, соответственно, токов на определенных этапах технологического процесса получения ПК обусловил применение химической технологии дополнительно к электрохимической. Химическая технология использовалась на первом этапе — на поверхности кремниевой подложки формировался слой кремния кратерообразной макропористой текстуры [11]. На втором этапе электрохимическим методом формировалась колоннообразная текстура, в которой можно было регулировать как диаметр, так и высоту колонн (рис. 2). Это достигалось регулировкой технологических параметров роста ПК и выбором добавок к базовому кислотному раствору.

При формировании ПК по химической технологии следует учесть три важных фактора:

- ПК, сформированный на поверхности, является изотропным и слабо зависит от кристаллографической ориентации поверхности;
- технология проста и совместима с технологическими циклами производства СЭ;
- технология позволяет контролировать геометрию будущей поверхностной текстуры, в частности диаметр кратерообразной ячейки, который в дальнейшем фиксируется как диаметр полученной колонны.

Все это предоставляет возможности для последующей оптимизации технологических процессов.

Метод «гибридной» технологии на основе развитой кратеро- и колоннообразной морфологии кремниевой поверхности позволяет изменять тип и размерность мультипористой текстуры в широком диапазоне. Как химическая, так и электрохимическая технология не требует термостабилизации, т. к. ПК формируется при комнатной температуре.

Сравнение спектров отражения поверхностной колоннообразной мультипористой текстуры кремния (без нанесения просветляющего слоя) в диапазоне от 400 до 1150 нм (рис. 3) со спектрами отражения по-

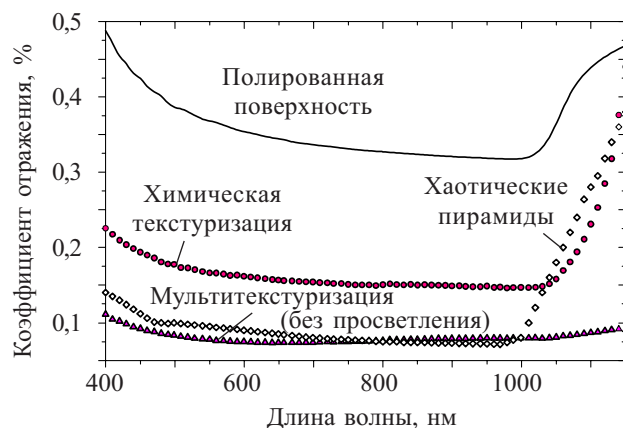


Рис. 3. Спектры отражения поверхности Si, текстурированного различными методами

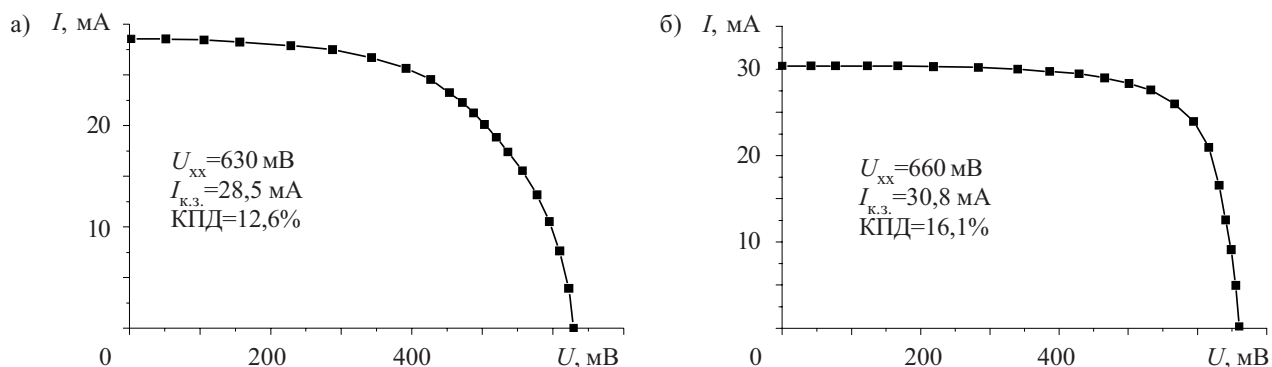


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика СЭ пирамидальной текстуры (а) и мультипористой текстуры (б)

верхностей Si, текстурированных химическим методом и методом хаотических пирамид (random pyramids), указывает на эффективное снижение оптических потерь в колоннообразном ПК.

По предложенной технологии были изготовлены лабораторные образцы ФЭП. Первый стандартный образец имел простую пирамидальную текстуру (рис. 4, а). Второй образец был изготовлен с фронтальным мультитекстурированием (рис. 4, б). Эксперименты проводились на одинаковых по площади СЭ (активная поверхность СЭ — 0,93 см²). Вольт-амперные характеристики двух образцов СЭ, измеренные при спектральных условиях АМ1,5, показывают увеличение КПД при использовании мультипористой текстуры.

Предложенный нами метод, с учетом его простоты, может рассматриваться как альтернатива традиционным методам текстурирования. Вместе с тем, химическое травление можно использовать непосредственно вместо травления с применением КОН для очистки поверхности и удаления поврежденного слоя с поверхности базовой кремниевой пластины (подложки ФЭП). Это позволит значительно повысить эффективность технологического процесса и снизить стоимость подготовки кремниевых пластин СЭ.

Таким образом, разработана технология создания текстуры на основе слоев колоннообразного мультипористого кремния с оптимальными свойствами отражения, максимально адаптированная к технологии создания высокоэффективных кремниевых СЭ. Использование мультитекстуры позволит увеличить КПД СЭ, упростить технологический цикл, снизить стоимость разработки СЭ и повысить их эксплуатационные характеристики. Совокупность этих факторов позволит в будущем повысить эффективность техно-

логии изготовления ФЭП для систем генерации электроэнергии.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Kazmerski L. L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.— 1997.— Vol. 1.— P. 71—170.
2. Coppede N., Toccoli T., Nardi M. et al. Nano hybrid material synthesis by supersonic beam codeposition for solar cells applications // *First Int. Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*.— Tours (France).— 2009.— P. 27.
3. Lei Y., Pascal J. L., Zitoun D. Novel synthetic route to porous silicon carbide // *First Int. Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*.— Tours (France).— 2009.— P. 07.
4. Beale M. I. J., Benjamin J. D., Uren M. J. et al. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon // *J. Cryst. Growth*.— 1985.— Vol.73.— P. 622—636.
5. Smith R. L., Collins S. D. Porous silicon formation mechanisms // *J. Appl. Phys*.— 1992.— Vol. 71, N R1.
6. Takashi Unagami. Formation mechanism of porous silicon layer by anodization in HF solution // *J. Electrochem. Soc.*— 1980.— Vol. 127.— P. 476.
7. Dubina V. Formation mechanism of porous silicon layers obtained by anodization of monocrystalline n-type silicon in HF solutions // *Surface Science*.— 1992.— Vol. 274, N. 1.— P. 82—92.
8. Yerokhov V., Melnyk I. I. Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.— 1999.— Vol. 3, N 4.— P. 291—322.
9. Hasse G., Christophersen M., Carstensen J. et al. New insights into Si electrochemistry and pore growth by transient measurements and impedance spectroscopy // *Phys. Status Solidi A*.— 2000.— Vol. 182, N 1.— P. 23—29.
10. Lust S., Levy-Clement C. Chemical limitations of macropore formation on medium-doped p-type silicon // *J. Electrochem. Soc.*— 2002.— Vol. 149.— P. C338.
11. Пат. 36642 України. Спосіб одержання поверхневої мультитекстури // В. Ю. Єрохов, А. А. Селемонавічус.— 10.11 2008.