

ПОРУВАТІ ШАРИ КРЕМНІЄВИХ ПІДКЛАДОК ДЛЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Єрохов В.Ю., Кухта О.В., 2008

V.Yu. Yerokhov, O.V. Kukhta

POROUS COATING OF SILICON SUBSTRATE FOR SOLAR ENERGY CONVERTER

© Yerokhov V.Yu., Kukhta O.V., 2008

Показано перспективність кремнію як матеріалу фотоелектричних перетворювачів (ФЕП). Розглянуті морфологічні елементи пористого кремнію (ПК) щодо чотирьох різних параметрів: орієнтації пори, заповнення макропори, розгалуження і мультипористості ПК, як найважливіших структурних елементів текстури ФЕП. Показано, що використання текстури ПК, як ефективного та рентабельного покриття, з використанням хімічної технології повинно бути максимально адаптоване до процесів створення кремнієвих сонячних елементів (СЕ). Доведено, що під час використання колоноподібної текстури на основі ПК, вирощеної хімічними та електрохімічними методами, інтегральний коефіцієнт відбивання фронтальної поверхні ФЕП зменшується до 8 %.

The perspectivity of silicon as material for the solar energy convertor (SEC) was shown. The diverse morphological features of porous silicon (PS) can be schematically summarized with respect to four different aspects: pore orientation, fill of macropores, branching, and depth variation of PS. Utilization of textures as effective and profitable PS -based coatings with using of chemical and electrochemical technology must to be maximal adapted to process of decision of silicon based solar elements. The integral coefficient of frontal surface reflection of SEC under using of PS is decreased to 8 %.

Вступ

Оцінюючи придатність напівпровідників для створення на їх основі фотоелектричних перетворювачів – сонячних елементів високопотужної фотоенергетики відповідно до критерію низької вартості їх одержання, варто приділити увагу дешевим матеріалам, оскільки низьку вартість ФЕП можна забезпечити тільки за умови низької вартості вихідного напівпровідникового матеріалу. У цьому відношенні найперспективнішим, безсумнівно, є кремній та різні сполуки на його основі, а на середину цього десятиріччя – органічні сполуки кремнію. Це пояснюється цілою низкою його переваг над іншими напівпровідниками. По-перше, після кисню кремній є найпоширенішим елементом у природі і його вагова частка становить приблизно четверту частину ваги земної кори. По-друге, технологію одержання кремнію добре освоєно в напівпровідниковій промисловості, в якій він займає домінуюче місце серед інших напівпровідників. По-третє, напівпровідникові прилади (зокрема і СЕ), реалізовані на основі цього матеріалу, володіють низькими зворотними струмами, добре працюють за підвищених температур і є стійкими до атмосферного впливу та дії сонячної радіації.

Наведена аргументація перспективності кремнію підкріплюється значним практичним інтересом до цього матеріалу з боку дослідників, а також домінуючою ваговою часткою кремнієвих СЕ у загальному об'ємі виробництва ФЕП сьогодні [1].

Узагальнюючи зазначене, доходимо висновку про незаперечну перевагу кремнію над іншими напівпровідниками як з погляду його оптичних властивостей, так і з погляду його вартості, доступності та промислової освоєності. Водночас використання кремнієвих СЕ у високопотужних генераційних системах зможе стати економічно доцільним тільки за умови підвищення їх ККД та зменшення собівартості під час промислового виробництва. Одним з сучасних напрямів збільшення ефективності перетворення і зменшення ціни готового продукту у вигляді СЕ (батареї), є використання в структурі готового СЕ пористих структур. Як приклад можна навести використання шарів ПК як антивідбивне покриття (АВП). У деяких роботах [2–4] було досягнуто екстремально низькі коефіцієнти відбивання просвітлюючих покриттів на основі ПК. За ефективністю зменшення оптичних втрат вони були співвимірні із найефективнішими двошаровими АВП на основі MgF_2/ZnS , нанесеними на попередньо текстуровану 10% розчином КОН в воді кремнієву поверхню [4].

Під час використання ПК як АВП пористий шар формується безпосередньо на кремнієвій поверхні, він повинен виконувати також функцію пасивуючого покриття. Однак результати досліджень у цій області виявили, що пасивуючі властивості ПК є недостатніми для мінімізації впливу поверхневої рекомбінації на фронтальній поверхні структури СЕ. Часткового покращання та стабілізації пасивуючих властивостей ПК було досягнуто в [5] термічним та анодним окисленням пористого шару, а також плазмо-нітридної обробки його поверхні.

Мета роботи – розробка ефективних та рентабельних технологічних процесів у виробництві елементів структур СЕ, насамперед фронтальної поверхні. Елемент фронтальної поверхні, текстуру з низьким інтегральним відбиваючим коефіцієнтом, в діапазоні від 400 до 1150 нм, можна реалізувати, використовуючи електрохімічні і хімічні методи ПК, тобто отримання макро- і мікротекстур в одному технологічному процесі (гібридна технологія) за допомогою технологій ПК.

Моделювання морфологічних елементів і розподілу струмів під час формування ПК

Морфологія, яка визначається розподілом матеріалу в просторі, є, з одного боку, дуже важливою характеристикою пористої структури, а з іншого, характеристикою, яку важко системно задавати, оскільки їй притаманні багато деталей щодо діапазону змін у розмірі пор, їх форми, орієнтації, розгалуженні і розподілі. У літературі ці морфологічні елементи (розміри елемента) зазвичай ілюструвалися у формі зображень, отриманих найчастіше за допомогою растрової електронної мікроскопії. Ми виконали систематизацію різних морфологічних елементів ПК за чотирма різними параметрами: орієнтацією пор, заповнення макропор, розгалуженням і мультипористістю (рис. 1).

Зазвичай ПК, сформований на p-Si або n-Si, має чіткі відмінності в умовах формування розміру пори, орієнтації і ступеня розгалуження. Також вражаючу різницю має ПК, сформований в темноті або під освітленням. ПК, сформований під фронтальним освітленням або під освітленням зворотного боку пластини, також різний за цими параметрами. Серед усіх умов формування, найвидиміший функціональний ефект на морфологію проявляє концентрація легуючої домішки. Зокрема, розмір пор залежить від типу легуючої домішки і її концентрації – розмір зазвичай збільшується із збільшенням концентрації легуючої домішки для p-Si, але зменшується з концентрацією легуючої домішки для n-Si. У кількісному відношенні розмір пор є найбільше використовуваний параметр для характеристики розмірів елемента разом з фізичними і хімічними властивостями ПК.

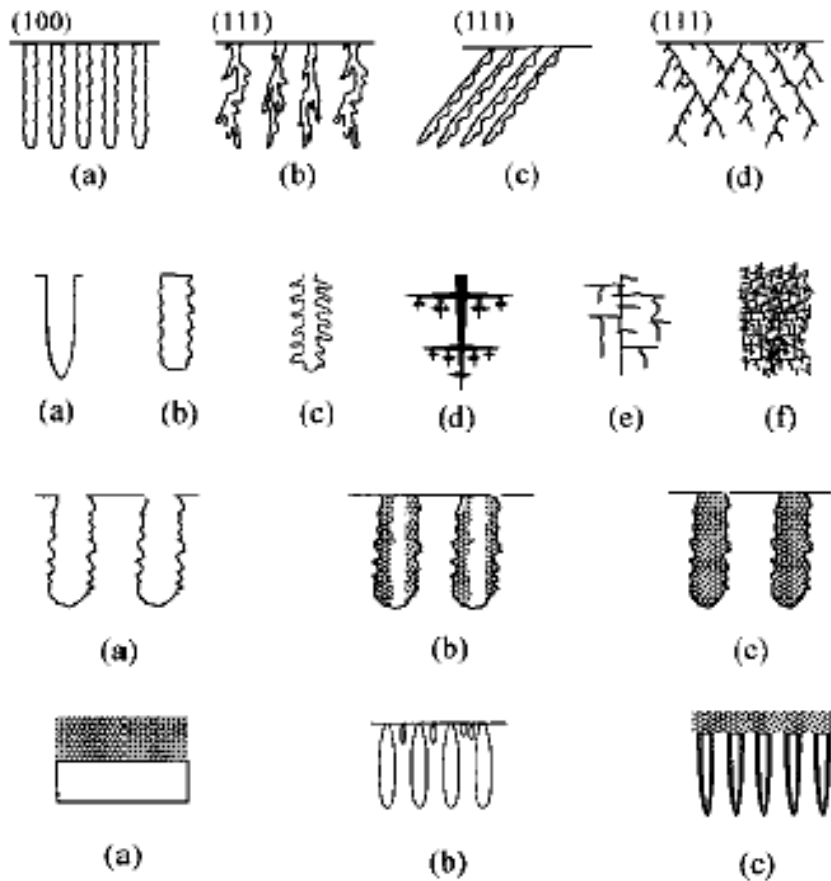


Рис. 1 Схемне моделювання морфологічних елементів ПК щодо чотирьох різних аспектів: орієнтації пори, заповнення макропори, розгалуження і мультипористості ПК:
 1 ряд: Орієнтація: Орієнтований на $\langle 100 \rangle$ і джерело дірок; b – грубо орієнтований і джерело дірок; c – частково орієнтований на $\langle 100 \rangle$ і джерело дірок; d – орієнтований тільки на $\langle 100 \rangle$;
 2 ряд: Розгалуження: a – вирівняна стінка пори; b – розгалуження пори коротше ніж діаметр; c – тільки другий рівень розгалуження пори; d, e – деревовидне розгалуження пори; f – щільне, випадкове та коротке розгалуження пори;
 3 ряд: Заповнення макропор: a – незаповнені пори ПК; b – частково заповнені; c – повністю заповнені;
 4 ряд: Змішення різновидностей шарів ПК (мультипористість): a – простий шар ПК; b – простий шар ПК з маленькими порами біля поверхні; c – шар мікро-ПК на верху макро-ПК (пори можуть прикривати чи заповняти мікропори)

У технологічному процесі росту пори одною з найважливіших характеристик є розподіл щільності струму, який залежить від багатьох параметрів і своєю чергою впливає на формування виду елемента ПК [6]. Можна змоделювати різні види ПК і залежно від них щільність струмів, як показано на рис. 2.

Для макро-ПК в стабільному стані, зростання і розподіл щільності струму по поверхні низу пори – подібні, як показано на рис. 2, a. Для мікро-ПК пори прагнуть рости за зигзагоподібною модою і розподіл струму на фронті росту ПК зазвичай модулюється і міняється з часом через поверхню, як ілюстровано на рис. 2, b. Для двошаруватого ПК, макро-ПК може бути заповнений або частково наповнений мікро-ПК, профілі струму ілюстровані на рис. 2, c і рис. 2, d. Розподіл форми струму відповідального за зростання макро-ПК кратероподібною форми складається з модуляції струму відповідального за зростання мікро-ПК. Коли струмова розподільність є така, що не відбувається окислення внизу пори, макро-ПК повністю заповнюється мікро-ПК (рис. 2, c). З іншого боку, коли струмова розподільність є така, що відбувається окислення на кінці пори, макро-ПК тільки частково заповнюється мікро-ПК (рис. 2, d).

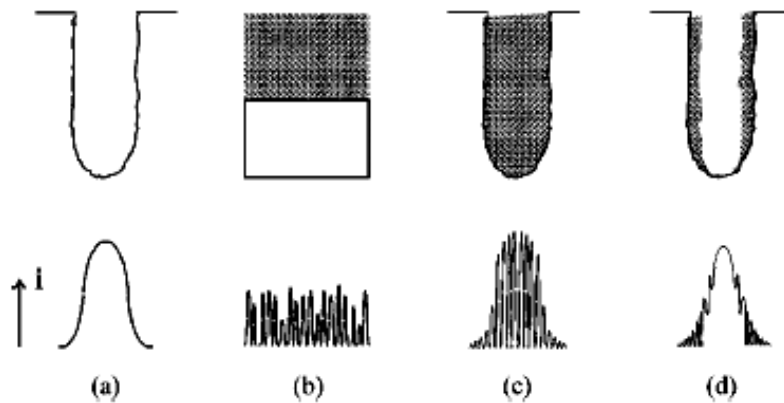


Рис. 2. Схематичне моделювання різних видів ПК і розподіл щільності струмів для таких елементів; перший рядок – модель, другий рядок – розподіл щільності струмів: *a* – порожня макро- ПК; *b* – мікро- ПК; *c* – макро-PS наповнена мікро-PS; *d* – макро- ПК, частково наповнений мікро- ПК

Результати та їх обговорення

За основу запропонованої розробки було взято класичну технологію формування пористого кремнію електрохімічним методом [4, 6–8]. Основна увага під час формування шарів ПК була звернута на те, щоб максимально наблизити процес їх росту до технології створення високо-ефективних СЕ. Для росту пористих шарів використовували як поліровані, так і текстуровані КОН (100)-орієнтовані кремнієві підкладки р-типу, створені методом зонної плавки від фірми Wacker Chemitronic, питомий опір – 1,5 Ом·см, завтовшки 300 мкм, відполіровані травленням з обох боків. Емітер p^+ -типу завтовшки 0,4 мкм та поверхневою провідністю близько 40 Ом/см² був сформований при 830 °С дифузією фосфору з рідкого джерела POCl₃ (20 хв дифузії з подальшою 20 хв обробкою в N₂) та подальшою термічною обробкою при 1050 °С.

Ріст шарів ПК виконували в гальваностатичному режимі з використанням тefлонової електрохімічної лунки. Конструкція лунки передбачала омичний контакт до металізованої тильної сторони кремнієвої підкладки [9]. Як електроліт під час анодування ми застосовували спиртовий та водно-спиртовий розчин фтористоводневої кислоти із типовим співвідношенням компонентів C₂H₅ОН:HF=1:1 та C₂H₅ОН:H₂O:HF=1:1:1. Формування ПК на поверхні емітера p^+ -р-переходу здійснювалось без застосування додаткового освітлення і було можливим завдяки інжекції дірок з базового шару у разі прямого зміщення діодної структури.

Певна модифікація технологій росту ПК, яка полягала у відмові від використання на певних етапах технологічного процесу потенціалів зміщення та струмів спричиняє додаткове використання хімічного методу в електрохімічній технології отримання ПК. На першому етапі використання цієї, так званої “гібридної”, технології формуємо на поверхні кремнієвої підкладки кратероподібну макропористу текстуру. На другому етапі отримуємо колоноподібну текстуру, яку можливо регулювати як по глибині текстури, так і по висоті отриманих колон, регулюючи технологічні параметри росту ПК та присадки до базового кислотного розчину.

Важливе значення має використання в технологічному процесі хімічної технології росту ПК так званого “кислотного травлення”. По-перше, формування ПК на поверхні є ізотропним і слабо залежить від її кристалографічної орієнтації. По-друге, така технологія ПК є проста, економічна та сумісна з технологічними циклами виробництва сонячних елементів. По-третє, ця технологія дає змогу контролювати геометрію поверхневої текстури, що надає можливості подальшої оптимізації технологічних процесів.

На першому етапі хімічної технології задають параметри майбутньої текстури, такі як діаметр кратероподібної лунки, який далі фіксується як діаметр отриманої колони (рис. 3). Поступове

витравлювання матеріалу, крок за кроком, фактично веде в ідеалі до утворення еліпсоподібної лунки. Подібний тип геометричної моделі у разі потреби легко розглядається математичними методами. Крім того, отримуємо всього два параметри, які потрібно технологічно міняти, – це глибина та діаметр напівеліпса. Такий технологічний підхід до поставленої проблеми істотно спрощує весь процес розробки.

Як результат виконаної роботи, на основі модифікації та оптимізації технології ПК, були розвинуті методи електрохімічного та хімічного текстурування кристалічної кремнієвої поверхні. Метод гібридної електрохімічно-хімічної технології створення шарів ПК, з огляду на його високу ефективність, можна використовувати як для моно-, так і для мультикристалічного кремнію, що може забезпечити в майбутньому його промислове використання. Як хімічна, так і електрохімічна технологія використовує кімнатну температуру і не потребує теплової стабілізації, що вважається їх одною з найважливіших позитивних ознак. Час технологічних етапів процесу текстуризації є в діапазоні від кількох секунд до кількох хвилин.

Як результат виконаної роботи показано метод гібридної електрохімічно-хімічної технології створення шарів ПК, за допомогою якої можна на фронтальній поверхні ФЕП створити розвинуту кратеро- чи колоноподібну морфологію кремнієвої поверхні, типові розмірності якої можуть бути контрольовано змінені в широкому діапазоні (рис. 3).

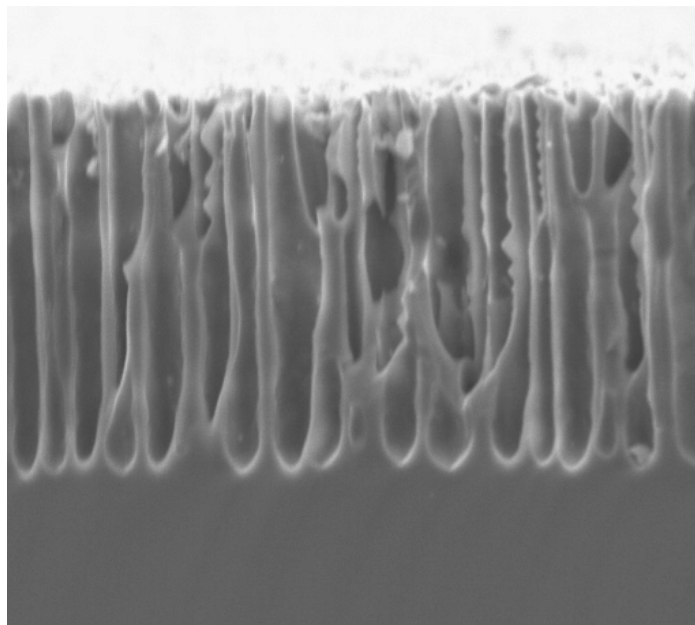


Рис. 3. Фотографія текстури для ФЕП з колоноподібним пористим кремнієм на підготовленому шліфі приповерхневої зони фронтальної поверхні кремнієвої підкладки, яка отримана на растровому електронному мікроскопі (SEM). Ширина фотографії – 36 мкм

Порівняння відбивної здатності поверхневої колоноподібної текстури, отриманої методом гібридної електрохімічно-хімічної технології, з спектрами відбивної здатності полірованої поверхні Si (polished surface), морфологій на основі електрохімічних текстур (electrochemical texturization) та хімічних текстур (chemical texturization), результати якого показані на рис. 4, вказує на високу ефективність зниження оптичних втрат під час використання кратеро- та колоноподібних текстур. Незважаючи на те, що текстури на базі інвертованих пірамід та мікроканалов в певних діапазонах мають нижчу ефективність відбивання [1, 8], запропонований нами метод можна розглядати як альтернативу до традиційних методів текстурування, з огляду на його низьку ціну та простоту. Крім того, до позитивних ознак цієї технології треба зарахувати можливість використання першого етапу хімічної технології одночасно як хімічну очистку поверхні замість лужного травлення для

видалення пошкодженого шару поверхні кремнієвої пластини. Це дає змогу значно зменшити вартість підготовки кремнієвих пластин (підкладок) для сонячних елементів. З огляду на це, технологічний процес створення структури сонячного елемента може бути значно ефективнішим.

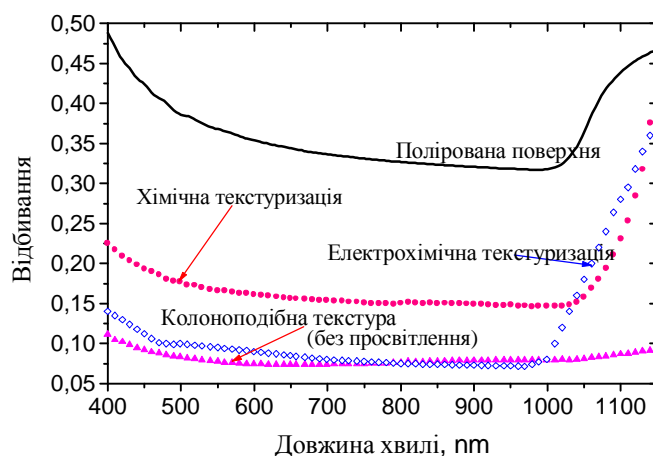


Рис. 4. Загальне відбивання (reflection) як функція довжини хвилі для колоноподібної текстури без нанесення антивідбивного покриття. Для порівняння дані відбивання для полірованої поверхні Si (polished surface), електрохімічної (electrochemical texturization) та хімічної текстури (chemical texturization)

Висновки

Результатом виконаної роботи стала розробка гібридної електрохімічно-хімічної технології створення шарів ПК, який володіє оптимальними антивідбивними властивостями та максимально адаптований до технології створення високоефективних кремнієвих СЕ. Використання шарів ПК, отриманих хімічною технологією, спростить технологічний цикл, зменшить вартість виробу (СЕ) та підвищить експлуатаційні характеристики. Ці фактори разом дають змогу підвищити ефективність технології виготовлення сонячних батарей.

Автори висловлюють подяку за допомогу в виконанні вимірювань співробітникам відділу електронної спектроскопії та оптики Інституту фізики Національного університету Білорусії та співробітникам відділу фотовольтаїки Інституту сонячної енергії, Ганновер, Німеччина.

1. Green M.A. et al, *Progress in Photovoltaics: Res. Appl.* – 2007. – 15. – 425 p. 2. Колтун М.М. Солнечные элементы. – М.: Наука, 1987. – 190 с. 3. S. Lust and C. Levy-Clement // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – **149**. – C338. 4. Yerokhov V. Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use // *J.: Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 1999. – Vol. 3. – N. 4. – P. 291–322. 5. Hasse G., Christophersen M., Carstensen J., and Kluwer H. *Foll. Phys. Status Solidi A.* – 2000. – **182**. – P. 23. 6. Zhang X.G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxides*, Academic, Horwell, MA – 2001. 7. Kazmerski L.L. *Photovoltaics: a review of cell and module technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 1997. – 1. – P. 71–170. 8. Green M.A. *Third generation photovoltaics: advanced structures capable of high efficiency at low cost // Proceedings of 16th European Solar Energy Conference, Glasgow, UK, 2000.* 9. Пат. № 52946А. Україна. Спосіб одержання поверхневої текстури / В.Ю. Єрохов, А.О. Милянч. – Львів. – № 2001128880; Заявка. 21.12.2001; Опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1.