

УДК 621.315.592

В.Ю. Єрохов

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки

ПОРУВАТІ СТРУКТУРИ ДЛЯ МУЛЬТИТЕКСТУР ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Єрохов В.Ю., 2011

V.Yu. Yerokhov

POROUS STRUCTURE FOR SOLAR CELLS MULTITEXTURE

© Yerokhov V.Yu., 2011

Показана можливість створення мультитекстури фотоелектричного перетворювача на основі мультипоруватого кремнію. Розглянуті структурні моделі мультипоруватих текстур і технологічні процеси утворення двошарового поруватого кремнію на підложці p-Si. Спектри відбивання в діапазоні 0,4–1,1 мкм поверхні з мультипоруватою дзвіноподібною структурою показали понижений інтегральний коефіцієнт відбивання порівняно з класичними текстурними поверхнями.

Ключові слова: фотоелектричний перетворювач, поруватий кремній, мультитекстура, антивідбивне покриття, електрохімічна технологія.

Possibility of creation of multitexture of porous silicon is shown, as material of structure for frontal texture of photoelectric converter. The morphological elements model of porous silicon surface are considered relative different pore parameters are shown. The deriving the two-layer porous silicon is considered. The given technology was used for deriving on a surface of a silicon substrate of texture with bell-shaped pore of porous silicon which has been grown by chemical and electrochemical methods.

Key words: solar cell, porous silicon, multitexture, antireflection coating, electrochemical technology.

Вступ

Висока ефективність роботи, технологічна простота, низька вартість виготовлення і достатня деградаційна стійкість є обов'язковими критеріями для фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) наземної фотоенергетики всіх рівнів. У широкомасштабному використанні сьогодні ФЕП не повною мірою відповідають наведеним вимогам і залишаються не достатньо рентабельними [1].

Починаючи з моменту відкриття поруватого кремнію, ініціалізувалася велика кількість ідей [2], що пояснюють формування поруватої структури в монокристалі кремнію, але єдиної думки з приводу механізму формування поруватих шарів на поверхні кремнію не існує і до сьогодні.

Розширення режимів оброблення кремнієвих підкладок, тобто отримання поруватого кремнію в нових режимах анодного травлення або на інших типах кремнієвих підкладок, приводило до того, що старі, добре перевірені теорії виявлялися недосконалими, і це змушувало в черговий раз дослідників шукати нові пояснення отриманим результатам і переглядати старі механізми пороутворення. У багатьох теоріях невизначеним залишається момент відліку, тобто сам процес ініціалізації пор під час анодного травлення. Це пов'язано з тим, що за початковий момент відліку при поясненні процесу анодного травлення, у більшості теорій іноді приймається наявність просторової неоднорідності на поверхні підкладки кремнію, а цей момент здебільшого не можна вважати достовірним фактом.

Під час дослідження поруватого кремнію було запропоновано моделі, що пояснюють можливі механізми виникнення пор в шарах поруватого кремнію [3]. Ці моделі можна розподілити на декілька груп: а) моделі, що описують квантове обмеження носіїв заряду в Si кристалітах нанометричного розміру; б) моделі, що описують локалізовану емісію, що викликана полісіланами Si або гідридами, які утворюються на поверхні поруватого кремнію під час його росту, внаслідок пасивації обірваних зв'язків по поверхні; в) моделі, що описують утворення специфічного класу Si-O-H з'єднань (сілоксени); г) моделі, в яких поєднано теорії квантового обмеження носіїв та існування ділянок з локальними дефектами по поверхні так звані гібридні моделі, які досконаліше описують оптичні властивості поруватої плівки.

Застосування розчинів на основі фтористоводневої кислоти приводить до вибіркового витравлювання пор на початково гладкій поверхні кремнію під час хімічного або електрохімічного оброблень монокристалічного кремнію. На поверхні кремнієвої пластини (підкладки) в результаті процесу травлення виникає поруватий шар з великою кількістю каналів всередині даного шару і відповідно з великим значенням питомої поверхні цього матеріалу порівняно з початковим монокристалічним кремнієм – поруватий кремній.

Можна відзначити два базових методи формування поруватої структури на поверхні кремнію, на яких формуються всі інші і які можна спільно використовувати для отримання складних мультипоруватих структур. Метод отримання поруватого кремнію під час травлення в хімічному розчині без прикладання електричного потенціалу є найпростішим з технологічного погляду, тому що не потребує створення складних хімічних реакторів. Такий метод отримання поруватого кремнію, спосіб травлення, називають SE- процесом (Stain Etching) або неоднорідним хімічним травленням. Застосування електричного потенціалу дає додаткову можливість змінювати структуру і глибину отримуваних плівок під час травлення. Цей процес називають анодним травленням (anodic etching), тому що пластина кремнію в цій схемі отримання поруватого кремнію виступає в якості анода.

Поруватість (або щільність), товщина, швидкість росту і склад електроліту є основними параметрами плівок поруватого кремнію і технологічного процесу. Під час створення моделі технологічного процесу найважливішими є залежність цих параметрів від температури, щільності анодного струму, концентрації електроліту, тривалості анодного оброблення і інших умов проведення електрохімічного травлення.

Використання стандартних методик отримання поруватого кремнію приводить до отримання плівок з класичною структурою (рис. 1), але за сьогоденною технологією можна використовуючи накопичений технологіями досвід, створювати структури, які ідеально підходять під певні прилади, такі, як сенсори різної модифікації [4], ФЕП [5], оптоелектронні прилади різної модифікації – світловипромінюючі діоди [6], фотодетектори [7], оптичні фільтри [8], хвильоводи [9] тощо.

Мета роботи – створення мультитекстури ФЕП на основі дзвіноподібної структури поруватого кремнію. В якості прикладу наведена технологія створення двошарової структури мультипоруватого кремнію. Таку можливість можна, реалізувати під час використання у виробництві сучасних функціональних матеріалів. За основу запропонованої розробки були взяті технології формування нано-, семі-, і макропоруватого кремнію, а їх сумісність дозволила

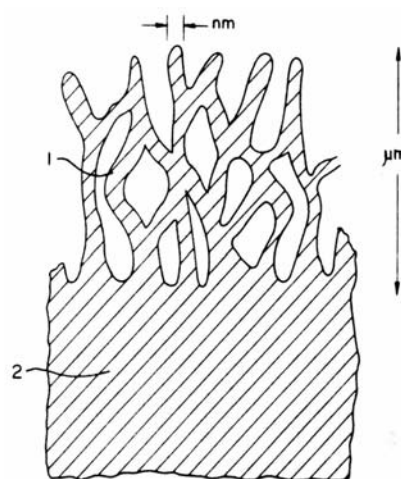


Рис. 1. Класична модель поруватого кремнію, яка створюється стандартними електрохімічними методами

створювати велику групу поруватих структур з різноманітним розміром пор, які були використані для створення ефективної мультитекстури фронтальної поверхні ФЕП [10].

Структурне моделювання мультипоруватої текстури поруватого кремнію

Поруватість (або щільність), товщина, швидкість росту і склад електроліту є основними параметрами плівок поруватого кремнію і технологічного процесу. Під час створення моделі технологічного процесу найважливішими є залежність цих параметрів від температури, щільності анодного струму, концентрації електроліту, тривалості анодного оброблення та інших умов проведення електрохімічного травлення. Важко систематично охарактеризувати морфологію поруватого кремнію, яка може мати такі параметри, як діапазон зміни розміру пор, їх форма, орієнтація, розгалуження, взаємозв'язаність і ділення. Бажано враховувати чотири різних аспекти

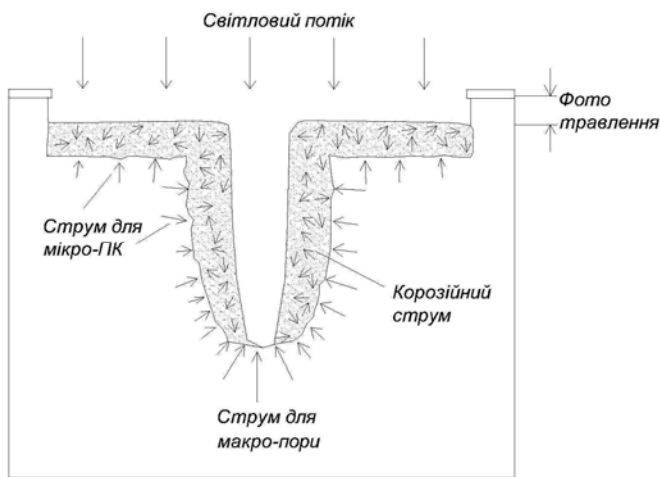


Рис. 2. Схематична ілюстрація формування частково наповненої макропори мікро-ПК на підкладці n-Si під час освітлення

морфології поруватого кремнію: орієнтація пор, заповнення мікропор, розгалуження і зміна глибини поруватого кремнію.

Мультипоруватий поруватий кремній з шаром мікро-ПК на верху шару макро-ПК можна сформувати на слабколегованому p-Si або освітленому n-Si. Для слабколегованого p-Si такий двошаровий поруватий кремній формується за умов, коли шар просторового заряду і резистивний шар розрізняються за розмірами на декілька порядків. Подано двошаровий поруватий кремній, сформований на освітленому n-Si (рис. 2). Фотоносії, які зосереджені біля поверхні, перетинають її у різних напрямках, залежно від напрямку поля усередині стінок

мікро-ПК (потрібно зазначити, що стінки в цьому мікро-ПК мають порядок нанометрів, що набагато менше ніж товщина шару просторового заряду). Ці фотоносії можуть спричиняти до розчинення поруватого кремнію без допомоги прикладеного анодного потенціалу і є відповідальними за приповерхневий шар поруватого кремнію, який витравлюється. З іншого боку, фотоносії, які генеруються на різних глибинах всередині шару просторового заряду, збираються на поверхнях мікропор, що зумовлює формування і зростання мікропор на поверхні макропор.

Результати

Утворення двошарового поруватого кремнію (ПК) на p-Si об'єднує два різних фізичних шари, в яких співвідношення потенціал-струм виявляється чутливим до радіуса кривизни. Шар просторового заряду на p-Si при анодному потенціалі є тонким, що зумовлює формування мікро-ПК. А ефект формування макро-ПК пов'язаний з нелінійністю питомого опору підкладки. Вплив високого питомого опору підкладки може також мати місце в слабколегованому n-Si. Проте, в нормальних умовах, товщина шару просторового заряду при анодному потенціалі, за якого відбувається формування поруватого кремнію, має такий самий порядок, як і розмір резистивного шару. Отже, вплив цих двох різних шарів, що визначають діаметр пори, є нерозрізнимим. Якщо умови можна контролювати так, що пори, сформовані під впливом шару просторового заряду і під впливом резистивного шару, мають малу різницю в розмірах принаймні на один порядок, це може створити умови для отримання двошарового поруватого кремнію на n-Si.

Для макропор, за стабільних умов зростання, розподіл щільності струму на поверхні для індивідуальної пори є дзвіноподібним. Розподіл дзвіноподібної форми струму є відповідальним за зростання макропор, яка складається з тонких модуляцій струму, що обумовлюють зростання мікро-ПК. А коли щільність струму є такою, що відбувається утворення оксиду в кінцівці (вершині) пори, макропора тільки частково заповнюється мікро-ПК.

Для створення мультипоруватих шарів використовувалися як поліровані, так і текстуровані в 10 % розчині КОН кремнієві підкладки (100) р-типу, вирощені методом зонної плавки, з питомим опором $\approx 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, товщиною $\approx 300 \text{ мкм}$, відполіровані двостороннім травленням.

Мультипоруваті шари поруватого кремнію вирощувалися в гальваностатичному режимі з використанням спеціалізованої тефлонової електрохімічної комірки-ванни, конструкція якої передбачала омичний контакт до металізованої тильної сторони кремнієвої підкладки [10]. Під час анодування застосовувалися спиртові і водно-спиртові електроліти на основі фтористоводневої кислоти з додаванням ансамблю органічних компонентів на основі диметилформаміду, ацетонітрилу тощо.

Додатково до електрохімічної технології отримання поруватого кремнію на певних етапах технологічного процесу застосовувалися хімічні технології. На першому етапі використовувалася хімічна технологія – на поверхні кремнієвої підкладки формувався зачаток кратероподібної макропоруваті текстури [5]. Використовуючи отриману поверхневу морфологічну структуру по ній, на другому етапі, формувалася мультипорувата текстура методом електрохімічної технології, яку можна регулювати, як по глибині, так і по ширині дзвіноподібної структури (рис. 4). Це досягається регулюванням технологічних параметрів зростання поруватого кремнію і вибором добавок до базового кислотного розчину.

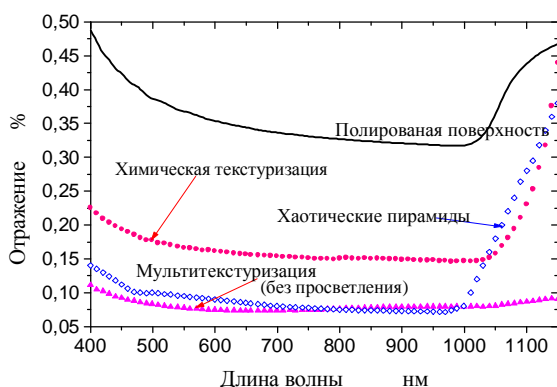


Рис. 4. Спектри відбивання як функція довжини хвилі для мультитекстури без нанесення антивідбивного шару. Для порівняння ці спектри відбивання для полірованої поверхні Si, хаотичних пірамід і хімічної текстури

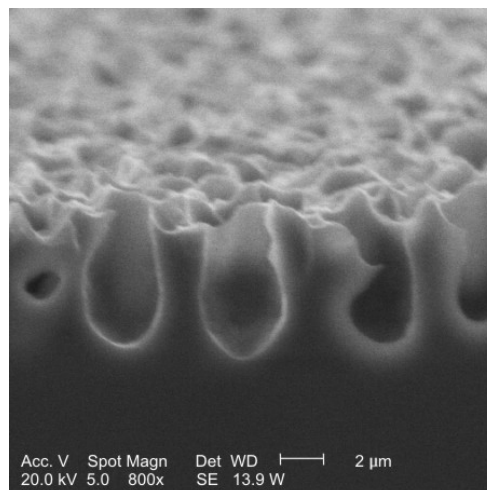


Рис. 3. Фотографія мультипоруваті структури поруватого кремнію для текстури фронтальної поверхні ФЕП на підготовленому шліфі приповерхневої зони кремнієвої підкладки, яка отримана на растровому електронному мікроскопі (SEM) [11]

Існують три принципові аспекти використання хімічної технології формування поруватого кремнію: технологічний процес утворення поруватого кремнію є ізотропним і слабо залежить від кристалографічної орієнтації поверхні; технологія поруватого кремнію є звичайна і сумісна з технологічними циклами виробництва ФЕП; ця технологія дозволяє контролювати геометрію майбутньої поверхневої текстури, зокрема, діаметр кратероподібної лунки. Цей діаметр є відповідним моментом під час створення морфології мультипоруваті структури з дзвіноподібними порами, що дає можливість подальшої оптимізації технологічних процесів. Метод «гібридної» технології на основі розвиненої кратеро- і дзвіноподібної морфології кремнієвої поверхні дозволяє змінювати тип і розмірність мультитекстури в

широкому діапазоні. Всі технологічні процеси відбуваються при кімнатній температурі і не вимагають додаткової термостабілізації.

Порівняння спектрів відбивання створених мультитекстур на основі дзвіноподібної мультитипоруватої структури, в діапазоні від 400 нм до 1150 нм (рис. 4), із спектрами відбивання поверхні Si, текстурованих хімічними методами і методами хаотичних пірамід (random pyramids), показує високу ефективність зниження оптичних втрат. Використовуючи запропоновану технологію, виготовляли лабораторні зразки ФЕП. Запропонований нами метод можна розглядати як альтернативу традиційним методам текстурування з урахуванням його низької ціни і простоти. До того ж хімічне травлення можна використовувати для очищення поверхні травником із застосуванням КОН для видалення пошкодженого поверхневого шару поверхні базової кремнієвої пластини (підкладки ФЕП). Це дасть змогу значно знизити вартість підготовки кремнієвих пластин ФЕП. Отже, технологічний процес створення структури СЕ може бути значно ефективнішим.

Висновки

Були створені моделі мультитипоруватих структур, на основі яких створювалися гібридні технологічні процеси, як хімічні, так і електрохімічні, отримання мультитекстур із зниженим коефіцієнтом відбивання. Використовуючи ці технології, створювали дзвіноподібні мультитипоруваті структури для фронтальних текстур ФЕП із зниженою ефективністю відбивання, що підвищило ефективність перетворення створюваних на них СЕ і достатньою деградаційною стійкістю.

1. Kazmerski L.L. *Photovoltaics: A review of cell and module technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 1997. – Vol. 1. – P. 71–170. 2. Yerokhov V. *at al Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use// Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 1999. – Vol. 3. – N 4. – P. 291–322. 3. R. L. Smith and S. D. Collins. *Porous silicon formation mechanisms // J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71, N R1. 4. Yarkin D.G. *Impedance of humidity sensitive metal/porous silicon/n-Si structures // Sensors and Actuators A.* – 2003. – Vol. 107. – P. 1–6. 5. Єрохов В.Ю. Дружинин А.А. "Кремний мультитипористой текстуры для фотозлектрических преобразователей // ТКЭА. 2009. – 3(81). – С. 21–23. 6. Barillaro G., Diligenti A., Piotta M., Allegrini M. *et al. Non-constant anodization current effects on spectra of porous silicon LEDs // Materials Science and Engineering B.* – 2003. – Vol. 101. – P. 266–269. 7. Balagurov L.A., Bayliss S.C., Yarkin D.G., Andrushin S.Ya. *et al. Low noise photosensitive device structures based on porous silicon // Solid-State Electronics.* – 2003. – Vol. 47. – P. 65–69. 8. Torres-Costa V., Gago R., Martin-Palma R.J., Vinnichenko M. *et al. Development of interference filters based on multilayer porous silicon structures // Materials Science and Engineering C.* – 2003. – Vol. 23. – P. 1043–1046(). 9. Rossi A.M., Borini S., Boarino L., and Amato G. *Lateral structuring of porous silicon: application to waveguides // Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 197.* – P. 284–287 (2003). 10. Пат. № 92962 України. Спосіб одержання поверхневої функціональної нанотекстури / В.Ю. Єрохов, А.О. Дружинин. – 27.12.2010. 11. Yerokhov V., Hezel R., Nagel H. *et al. Development of profitable Methods of Texturing for Silicon Solar Cells // 16 the European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow(UK).* – 2000. – С. 46.