

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет „Львівська політехніка”

ЄРОХОВ ВАЛЕРІЙ ЮРІЙОВИЧ



УДК 621.315.592+621.38.049.77

**МОДИФІКУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРЕМНІЄВИХ
ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ**

05.27.06 – Технологія, обладнання
та виробництво електронної техніки

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2013

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету „Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Дружинін Анатолій Олександрович,
Національний університет „Львівська політехніка”,
завідувач кафедри напівпровідникової електроніки

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Оксанич Анатолій Петрович
директор науково-дослідного інституту технології напівпровідників і керувальних систем Кременчуцького Національного університету ім. М. Остроградського, (м.Кременчук).

доктор технічних наук, професор
Левінзон Давид Іделевич
професор кафедри системного аналізу та програмної інженерії Класичного приватного університету (м. Запоріжжя).

доктор фізико-математичних наук, професор
Євтух Анатолій Антонович
провідний науковий співробітник відділу фізичних основ інтегральної мікроелектроніки Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України (м. Київ).

Захист відбудеться 26.06. 2013 року о 14.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті „Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Бандери, 12, ауд. 124 головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету „Львівська політехніка” за адресою 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розіслано „ ___ ” травня 2013 року.

Вчений секретар
спеціалізованої ради Д 35.052.13



Заячук Д.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Широке впровадження фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) різного рівня потужності як одного з джерел альтернативної енергетики є найбільш перспективним способом використання сонячної енергії, що пов'язано з виснаженням запасів енергетичної сировини на Землі та безперервним зростанням потреб людства в дешевій електричній енергії. Це стало поштовхом до розвитку високопотужної сонячної енергетики, яка змогла б скласти конкуренцію традиційним методам генерації електрики для забезпечення енергетичних потреб людства. На сьогодні фотоенергетика є однією найперспективніших галузей сучасної промисловості, що інтенсивно розвивається та в якій за останні роки спостерігається найбільший відсоток зростання виробництва електроенергії. Ціла низка переваг, характерних для фотоенергетики, визначає напрями досліджень, а попит і проблеми, пов'язані з традиційними джерелами енергії визначають обсяги державних програм спрямованих на стимулювання виробництва. Необхідність до зниження вартості, підвищення фотоелектричних параметрів ФЕП приводить до розроблення та вдосконалення технології створення нових структур ФЕП. Кремній є найбільш поширеним напівпровідниковим матеріалом у природі, та і найбільш перспективним щодо використання в фотоенергетиці. Тому найбільшу зацікавленість представляють дослідження в області створення кремнієвих ФЕП і розроблення спеціального технологічного обладнання для їх виробництва є актуальними. За останні кілька років більшість наземних фотоелектричних систем розробляються на основі кристалічного кремнію з середнім значенням ефективності перетворення 16...17%.

Для зниження собівартості виготовлення високопотужних фотоелектричних систем часто використовують різні підходи. Одним з них є підвищення коефіцієнту корисної дії (ККД) сонячних елементів та здешевлення затрат виробництва ФЕП. Відповідно до таких підходів основою високопотужної сонячної енергетики стали кремнієві сонячні елементи з дифузійним р-п-переходом, для яких досягнуто найвищі значення ККД. Проте, незважаючи на високу ефективність, собівартість цих сонячних елементів залишається високою унаслідок значної складності їх технологічної реалізації. В той же час ККД отриманих за простою технологією ФЕП із структурою метал/діелектрик/напівпровідник з індукованим інверсним шаром (МДН/ІШ) залишається низьким внаслідок значних омичних втрат на послідовному опорі структури. Розвинені на цей час методи підвищення ефективності МДН/ІШ сонячних елементів неминуче приводять до ускладнення технології їх виробництва.

Введення в структури ФЕП кремнієвих функціональних пористих матеріалів дозволить керувати їх ефективністю перетворення при одночасному зменшенні собівартості виробленої енергії і досягати мети, яка би послідовно збільшувала ефективність перетворення сонячних елементів за умови зменшення вартості сонячних елементів. Функціональні пористі матеріали можна

отримувати у вигляді шарів з достатньо великим діапазоном пористості, з діаметром пор від нанометрів до десятків мікрометрів. В основу їх створення покладені електрохімічні і хімічні технології отримання.

Для підвищення ефективності ФЕП з дифузійним р-n- переходом або із структурою МДН/Ш є актуальною проблема мінімізації оптичних втрат пов'язаних здебільшого з поверхневою і об'ємною рекомбінацією. Сучасні високоефективні антивідбивні покриття з пасивованою поверхнею є складними для технологічної реалізації. В той же час їх формування за спрощеною технологією не забезпечує необхідних просвітляючих та пасивуючих властивостей. Одним з найбільш перспективних напрямків є використання технології ФЕП з кремнієвими пористими матеріалами з різною текстурою фронтальної поверхні ФЕП, що забезпечить підвищення якості антивідбивного покриття та значне збільшення їх площі поверхні. Тому дослідження проведені в рамках цієї дисертації є своєчасні і актуальні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до наукового напрямку кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету „Львівська політехніка” в межах науково-дослідних робіт та міжнародною науковою співпрацею: зокрема в межах міжнародних проектів– “Рентабельне антивідбивне покриття для кремнієвих сонячних елементів” (“Cost-effective antireflection coating for silicon solar cells”) з Інститутом Дослідження сонячної енергії (ISFH) (м. Еміртхаль (Гановер), Німеччина), проект UKR-017-97, (1998-1999 pp.); “Використання технологій пористого кремнію у виготовленні кремнієвих сонячних елементів” (“Application of PS technology to silicon solar cells manufacturing”) з Інститутом металургії і інженерного матеріалознавства ПАН (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, POLSKA Akademia Nauk), проект UKR-036-2000, (2001-2002 pp.) та держбюджетними темами: “Розробка фізико-технологічних основ серійно придатних перетворювачів сонячної енергії на основі монокристалічного і аморфного кремнію” (проект ДКС/65-1, 1993 p.) номер держреєстрації № UA01003943P; “Рентабельні антивідбивні покриття для кремнієвих сонячних елементів” (проект ДК 2М/73-98, 1998-2000 pp.), номер держреєстрації 0198U003448; “Підвищення ефективності кремнієвих фотоелектричних перетворювачів та використання в їх структурах пористих матеріалів”, номер держреєстрації 0107U 009537 (2007 – 2011 pp.).

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення технології отримання шарів пористого кремнію з напередзаданими властивостями, що забезпечують підвищення ефективності ФЕП на основі кремнію.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- розробити методику отримання шарів пористого кремнію з напередзаданими властивостями, що базуються на процесах електрохімічного та хімічного травлення і забезпечують формування фронтальної поверхні ФЕП неоднорідної текстури з мінімальним інтегральним коефіцієнтом відбивання;

- дослідити вплив електрохімічної анодизації в комплексі з гідрогенізацією на покращення пасивуючих властивостей антивідбивної поверхні пористого кремнію для фотоелектричних перетворювачів;
- розробити технологію отримання багат шарового мультипористого покриття типу “Black Si” для фотоелектричних перетворювачів;
- модифікувати технологію отримання текстур типу “Honeycomb” методом хімічного травлення поверхні моно- та мультикристалічних підкладок кремнію для фотоелектричних перетворювачів з метою зменшення їх коефіцієнта відбивання;
- удосконалити математичну модель ККД ФЕП на основі кремнієвих функціональних пористих матеріалів і спрогнозувати їх ефективність перетворення на основі отриманої моделі;
- розробити технологію виготовлення ФЕП на основі кремнієвих функціональних пористих матеріалів з різними типами текстур та багат шарового антивідбивного покриття, виготовити експериментальні зразки ФЕП та дослідити їх фотоелектричні параметри.

Об’єктом дослідження є електрохімічні і хімічні методи отримання пористого кремнію створення текстур і антивідбивного покриття, а також технологія виготовлення фотоелектричних перетворювачів на їх основі.

Предметом дослідження є модифікування властивостей кремнієвих функціональних пористих матеріалів, а також формування текстури фронтальної поверхні фотоперетворювачів сонячної енергії.

Методи дослідження. Для досягнення поставленої мети використовувались методи термовакuumного і лазерного напилення для отримання як струмозбираючої гребінки фронтальної поверхні сонячного елемента, так і простих антивідбивних поверхонь, електрохімічного осадження для отримання зворотньої поверхні кремнієвих підкладок; електрохімічний і хімічний метод формування шарів пористого кремнію і його модифікації, як воднем, так і полімерами; еліпсометричний метод для визначення значень товщини та показника заломлення шару пористого кремнію; метод мас-спектроскопії вторинних іонів для аналізу поверхні як мультикристалічних підкладок, так і пористого кремнію; метод скануючої електронної мікроскопії для дослідження морфології поверхні як кремнієвих підкладок, так і фронтальної поверхні створених сонячних елементів; люмінісцентні методи для дослідження властивостей шарів пористого кремнію; методи фотовольтаїчного ефекту та вольт-амперних характеристик для дослідження ефективності перетворення фотоелектричних перетворювачів; методики дослідження фотопровідності; чисельні методи розрахунку.

Наукова новизна одержаних результатів дисертаційного дослідження, покладена в основу модифікування властивостей кремнієвих функціональних пористих матеріалів для подальшого розвитку та вдосконалення технології створення ФЕП з покращеними фотоелектричними параметрами і полягає в тому що:

- модифіковані електрохімічні і хімічні технології: хімічного багатостадійного травлення; створення нанотекстури антивідбивного покриття шляхом заповнення поверхневої текстури кремнійорганічним адсорбентом, що створений золь-гель технологією; формування багатошарового мультипористого антивідбивного покриття типу “Black Si”; створення текстур електрохімічним травленням з краплеподібною та колоноподібною формою поверхневої текстури; створення текстур типу “Honeycomb” хімічним травленням з кратероподібною формою поверхневої текстури, що дозволяють отримувати пористий кремній товщиною 10 нм ÷ 35 мкм з напередзаданими властивостями: пористістю (40...90%), показником заломлення (1...3,4) і коефіцієнта відбивання (1...11%), тощо.
- набуло подальшого розвитку підвищення ефективності перетворення ФЕП з 13% до 16,4% при АМ 1,5 у спектральному діапазоні 400 ÷ 1000 нм за рахунок створення текстур фронтальної поверхні фотоперетворювачів у вигляді краплеподібних і колоноподібних форм методом електрохімічного травлення з використанням розчинів-травників на основі фтористоводневої кислоти з додаванням диметилформаміду у співвідношенні (HF:(CH₃)₂NCOH:C₂H₅OH=16:1:3);
- вперше встановлено, що для підвищення ефективності перетворення світлової енергії в ФЕП необхідно забезпечувати як дискретну неоднорідність у багатошаровому антивідбивному покритті типу “Black Si” мультипористого кремнію, так і відповідне співвідношення товщини та показника заломлення кожного шару структури;
- вперше розроблена технологія отримання багатошарового пористого кремнію шляхом ступінчастого зниження густини струму і збільшення тривалості електрохімічної обробки для кожного окремого шару, що уможливило збільшення як кількості шарів у багатошаровому антивідбивному покритті від 2...4 до 10...20 і більше, так і градієнта показника заломлення, що є характерним від значень для повітря до підкладки (1...3,4) з дискретною неоднорідністю в кожному шарі. Забезпечено зменшення інтегрального коефіцієнта відбивання світла до 1% при АМ 1,5 у спектральному діапазоні 400 ÷ 1000 нм;
- вдосконалена послідовна електрохімічна анодизація та гідрогенізація пористого кремнію в єдиному технологічному процесі в одному і тому ж електроліті зі зміною знаку струму. Виявлено, що початок водневої пасивації, що забезпечує створення шарів пасивованого пористого кремнію, виникає при густині струму більше 50 мкА/см²;
- розроблено технологію текстур різних форм на поверхні мультикристалічних підкладок кремнію типу “Honeycomb” модифікованим хімічним травленням кремнію в травнику на основі розчину фтористоводневої і азотної кислот (HF:HNO₃=1:2) та органічних сполук з функціональними амідними групами

$((\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, CH_3CN), що забезпечує можливість зміни форми пор текстури щодо розмірів 5...35 мкм, що уможливило зменшення інтегрального коефіцієнта відбивання ФЕП з 37% до 11,5% при АМ 1,5 у спектральному діапазоні 400...1000 нм;

- набула подальшого розвитку технологія формування нанотекстури антивідбивного покриття пористого кремнію шляхом її заповнення кремнійорганічним адсорбентом, створеним золь-гель технологією з наступною ультразвуковою обробкою, що забезпечує зменшення його інтегрального коефіцієнта відбивання до 8,25% при АМ 1,5 у спектральному діапазоні 400 ÷ 1000 нм;
- вперше розроблена технологія хімічного багатостадійного травлення, що забезпечує створення контрольованої поверхні модифікованого пористого кремнію, що включає в себе субструктури, зокрема структури лужного травлення з діаметром пор 2...5 мкм і пористі структури з розміром пор у діаметрі менше 1 мкм. Використання такої технології забезпечує підвищення ефективності перетворення ФЕП на основі мультикристалічних підкладок кремнію Baysix до 18% при АМ 1,5.

Обґрунтованість і достовірність наукових результатів. Достовірність отриманих у дисертації експериментальних результатів забезпечується використанням типових експериментальних методик, а їх точність підтверджена в Інституті Дослідження сонячної енергії (ISFH, м. Емертхаль, Німеччина) контрольними вимірюваннями з використанням експериментальних установок, в Інституті металургії і інженерного матеріалознавства (Polska Akademia Nauk, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej), м. Краків, Польща, ПАН. Достовірність і точність розрахунків підтверджується результатами теоретичного аналізу і експерименту, відповідністю отриманих результатів загальноприйнятим уявленням.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що підходи до керованого модифікування властивостями кремнієвих функціональних пористих матеріалів можуть бути використані в технології створення антивідбивного покриття та текстур фронтальної поверхні кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії:

- розроблені антивідбивні покриття фронтальної поверхні кремнієвих ФЕП у вигляді багатошарової структури типу “Black Si” дозволяють зменшити її відбивну здатність до 1% при АМ 1,5 в межах інтервалу довжин хвиль 400...1000 нм;
- створені мультитекстури фронтальної поверхні ФЕП з „колоноподібними” та „краплеподібними” порами дозволяють отримати інтегральний коефіцієнт відбивання 5...10% при АМ 1,5 у спектральному діапазоні 400...1000 нм;
- розроблені способи отримання високоефективного тонкого (до 100 нм) антивідбивного покриття фронтальної поверхні фотоелектричного перетворювача за рахунок суміщення режимів водневого пасивування з анодуванням в одному технологічному процесі дозволяють суттєво підвищити

пасивуючі властивості поверхні кремнію та спростити технологію виготовлення фотоелектричних перетворювачів;

- запропоновані прості для технічної реалізації режими зовнішнього електричного зміщення в структурах МДН/ІШ з функціональним пористим кремнієм дозволяють підвищити в 1,25 рази ефективність перетворення фотоелектричних систем, що створюється на основі неї;
- розроблені технологічні методи хімічного травлення для отримання текстур типу Honeysomb дають можливість підвищити ефективність перетворення ФЕП до 16,4% зберігаючи простоту технологічного виготовлення;
- розроблені та виготовлені макетні зразки ФЕП з використанням кремнієвих функціональних пористих матеріалів забезпечують ефективність перетворення до 18% при АМ 1,5.

Результати дисертаційної роботи використано як у наукових дослідженнях, так і створенні нових фотоелектричних структур на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка». Розроблені в дисертації технології формування кремнієвих функціональних пористих матеріалів, антивідбивних покриттів кремнієвих ФЕП, використовувались на підприємстві ТДВ «ЗАВОД «КВАРЦ» (м.Чернівці) на етапах проектування та виготовлення експериментальної партії батарей фотоелектричних перетворювачів сонячного випромінювання наземної дії, які призначені для сонячних панелей наземного розташування, що підтверджено відповідними актами про впровадження. Окрім цього, такі фотоелектричні структури використовувались для виконання наукових досліджень в НДЦ «Кристал» та навчальному процесі кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка», а саме в курсі «Матеріали і структури сонячної енергетики» для студентів спеціальності 7.090804 „Мікро- та наноелектроніка прилади та пристрої”.

Особистий внесок претендента. Основні результати дисертаційної роботи, опубліковані у співавторстві, отримані з безпосередньою участю автора на всіх етапах роботи. Основні наукові положення, що виносяться на захист дисертації та висновки належать автору. У публікаціях, опублікованих у співавторстві, претендентові належить наступне: постановка задачі досліджень, проведення технологічних експериментів [19, 31, 33, 35 - 37, 40, 48, 49, 53, 56, 61], зокрема виготовлення дослідних зразків сонячних елементів на монокристалічних кремнієвих підкладках [2, 10, 18, 51, 54, 55, 57], аналіз перспективи використання пористого кремнію в фотоенергетиці [1, 9, 62], формування багат шарових мультипористих структур типу «Black Si» [16, 25], розроблення технологічних режимів золь-гель технології поліорганосілоксанів для отримання кремнійорганічного ксерогелю різної товщини на мультикристалічних кремнієвих підкладках «Baysix» [30, 58–60], дослідження розчинів-травників і модифікування технологічних режимів отримання текстур типу «Honeysomb» [12, 13, 24]; виготовлення хімічним методом функціональної нанотекстури на поверхні мультикристалічних кремнієвих підкладок [27, 15, 26], розробка методики

електрохімічної гідрогенізації поверхні кремнієвих підкладок з різною текстурою [8, 42–44], використання антивідбивної поверхні сонячного елемента у вигляді нанопористого кремнію [67], виготовлення дослідних зразків сонячних елементів з фронтальною поверхнею функціонального пористого кремнію типу “Honeycomb” [11, 13, 14], формулювання мети та постановка задачі досліджень для розрахунку структури МДН/Ш ФЕП в режимі зовнішнього електричного зміщення [3 – 5, 26, 29, 32, 38, 46]. В усіх роботах проведено інтерпретацію експериментальних результатів, аналіз виявлених ефектів та особливостей, а також підготовку публікацій до друку.

Апробація результатів дисертації. Основні результати викладені в дисертаційній роботі доповідались і обговорювалися на:

I-й Міжнародній конференції з матеріалознавства халькогенідних і алмазоподібних напівпровідників (м. Чернівці, 1994 р.); V-тій Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (м. Івано-Франківськ, 1995 р.); Міжнародній школі-конференції з фізичних проблем матеріалознавства напівпровідників (м. Чернівці, 1995 р., 1997 р., 1999 р.); 10-тій Міжнародній конференції з тонких плівок (Іспанія, м. Саламанка, 1996 р.); Міжнародній школі-симпозіумі Європейського фізичного товариства “Сонячні елементи: нові перспективи для області Середземномор'я (Фізика матеріалів для перетворення сонячної енергії)” (Італія, м. Портічи, 1997 р.); Міжнародній конференції “Фотоперетворення: наука і технологія” (Польща, м. Варшава, 1997 р.); на Світових конференціях “Пористі напівпровідники: наука і технологія” (на 1-ій, Іспанія, Малорка, 1998 р.; на 2-ій, м. Мадрид, Іспанія, 2000 р.; на 3-ій, Пуерто де ла Круз, Теннеріф, Іспанія, 2002 р.); 2-ій Світовій конференції по фотовольтаїчному перетворенню сонячної енергії (Австрія, м. Відень, 1998 р.); на Європейських конференціях E-MRS по матеріалознавству, Франція, м. Страсбург (1998 р., 1999 р., 2001р., 2004 р.); Європейській конференції E-MRS по фотовольтаїці, 1999 р., (м. Краків, Польща) ; на Європейських конференціях по фотовольтаїці сонячної енергії (16-ій, Шотландія, м. Глазго, 2000 р.; на 17-ій, Німеччина, м. Мюнхен, 2001 р.; на 19-ій, Франція, м. Париж, 2004 р.); 4 Світовому Конгресу по відновлювальній Енергії, м. Брайтон, 2000р.; на 1, 2, 3 Міжнародних науково-практичних конференціях “Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні” (м. Львів, 2001, 2003, 2005); на Міжнародних Школах-конференціях NATO ASI, Болгарія, м. Созополь, (2001р., “Фотовольтаїка, фотоактивні матеріали, властивості, технологія, використання”; 2004 р., “Наноструктури та сучасні матеріали для використання в сенсорах, оптоелектроніці та фотовольтаїчній техніці”; 2005 р., “Функціональні властивості наноструктурних матеріалів”; 3 Міжнародній науково-практичній конференції “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології”, 2008 р, м. Кременчук, Міжнародній конференції “SolPol”; Варшава, Польща, 2008р.; 3 Міжнародній науково-технічній конференції «СЕМСТ-3» Одеса, 2008 р. ; 11 і 12 Міжнародній науково-технічній конференції «СІЕТ», Одеса, 2010 р. і 2011 р. ; I Міжнародної науково–практичній

конференції “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”, НМІТФ-2011, 2011 р., м.Кременчук; XIth International Conference “Modern Problem of Radio Department at the Lviv Polytechnic National University”, TCSET’2012, 2012, Lviv-Slavske, Ukraine; 1 Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми прикладної фізики», Україна, м.Севастополь, 2012 р.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 67 наукових працях, з них 22 статті у фахових журналах, 4 статті в збірниках наукових праць, 5 патентів України, та 36 – у матеріалах міжнародних конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, загальних висновків і списку використаних джерел. Робота містить 119 рисунків, 6 таблиць, 248 бібліографічних найменувань. Повний об’єм дисертації становить 290 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність науково-прикладної проблеми та теми дисертації, вказано мету, основні завдання, об’єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, розкритий зв’язок роботи з науковими програмами і планами, відзначено особистий внесок автора, наведено відомості про реалізацію та апробацію результатів, публікації та структуру дисертаційної роботи.

У першому розділі проаналізовано тенденції розвитку і принципи побудови структур вискоефективних кремнієвих фотоелектричних перетворювачів, базові технології їх виготовлення, типи і складові елементи. Показано, що відносно дешевою та перспективною технологією, що здатна суттєво збільшити ефективність перетворення ФЕП, при одночасному зменшенні собівартості приладів, є використання шарів пористого кремнію в їх структурах. Для того проаналізовані методи і механізми формування пористого кремнію та вивчені механізми електрохімічного травлення кремнію в процесах формування структур пористого кремнію та моделі виникнення пор в їх шарах. Наведені структури ФЕП з пористим кремнієм. Проведене узагальнення вже досягнутих результатів та виділені найсуттєвіші невирішені проблеми.

У другому розділі значна увага приділяється впливу технологічних чинників на процеси формування пористого кремнію як матеріалу придатного для створення фотоелектричних перетворювачів, зокрема процесам електрохімічного, хімічного травлення, створенню устаткування для контрольованої модифікації властивостей пористого кремнію, а також поверхневого аналізу кремнієвих мультикристалічних підкладок до- і після травлення.

Вплив електроліту, складових компонентів і його фізико-хімічних властивостей на результати травлення підкладок кремнію, що будуть використовуватись для ФЕП, необхідно розглядати окремо внаслідок його важливості у вивченні технологічного процесу формування шарів пористого кремнію. Необхідно зауважити, що фтористоводнева кислота виступає основним

компонентом у розчині для травлення кремнію і, відповідно, є дуже агресивним середовищем для матеріалів як конструкції електрохімічної комірки, так і до можливих масок. Тому, для отримання функціонального мультипористого кремнію необхідне проведення ряду спеціальних досліджень, які дозволять розширити уявлення про механізми пороутворення при анодному травленні, і додатково згенерувати нові, і розвинути відомі, методи управління процесом електрохімічного травлення кремнію. Дослідження всіх стадій формування пористої структури і виявлення закономірностей, які впливають на характеристики отримуваних нано-, мезо-, макропор дуже важливі, оскільки більшість параметрів пористих шарів встановлюються на стадії формування нуклеаційних (затравочних) центрів.

В проведеному нами дослідженні використовувались травники з типовими

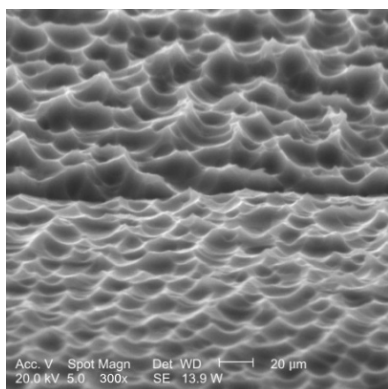


Рис.1. Елемент двох блоків текстури і міжблочного простору в зародковому стані, отриманий хімічним травленням кремнієвої мультикристалічної підкладки Baysix.

співвідношеннями фтористоводневих та азотних кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3$) в експериментальних розчинах 2:3, 1:3, 1:2, 1:1. На рис.1. наведено зародкову поверхню текстури мультикристалічної кремнієвої підкладки "Baysix" після травлення в ізотропному травнику ($\text{HF}:\text{HNO}_3$ -1:3) з поверхнею двох блоків і міжблочним простором, що мають різні кристалографічні напрямки, які морфологічно не сильно відрізняються одна від одної після травлення. В якості розчинника, замість оцтової кислоти, нами використовувалась складна органічна сполука – $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ -диметилформаїд (ДМФА) та вода.

Експерименти показали, що макропориста текстура на поверхні кремнієвих підкладок утворювалась лише за наявності ДМФА у складі травника, а при його відсутності відбувалось

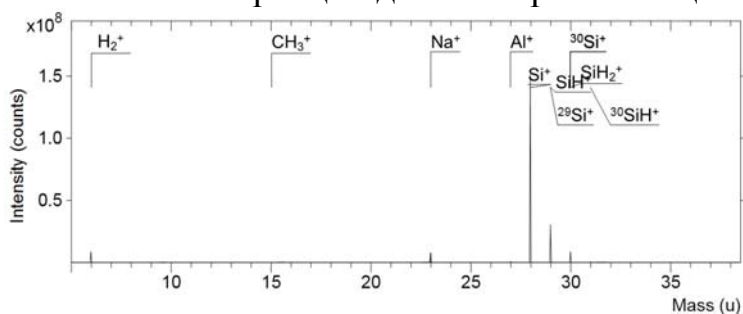
поліруюче хімічне травлення кремнієвої поверхні. Розмір пор такої макропористої текстури, типу Honeycomb, що створюється подібним хімічним травленням, можна змінювати технологічно в достатньо широкому діапазоні.

Створення на фронтальній поверхні кремнієвої пластини за допомогою хімічного травлення текстури дозволить при подальшій дифузії легуючої домішки через її об'єм отримати складний за формою профіль *p-n* переходу і за рахунок цього досягнути суттєвого збільшення площі поверхні об'ємного просторового заряду (ОПЗ). У відповідності із цим, пропорційно збільшенню об'ємного просторового заряду зростає і фотострум ФЕП. Це в, свою чергу, є причиною підвищення вихідної потужності ФЕП та приводить до збільшення величини ККД фотоелектричного перетворення.

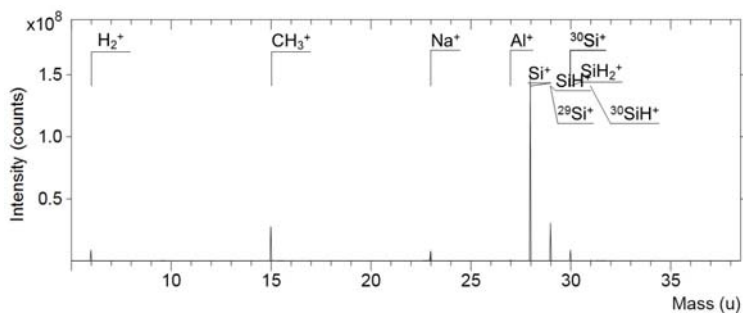
Використання пористого кремнію в структурі ФЕП для збільшення його фотоактивної площі та об'ємного просторового заряду є технологічно простішим ніж аналогічні методи, що вимагають тривалого анізотропного

травлення, лазерної чи механічної обробки поверхні ФЕП, та нанесення спеціальних текстурованих шарів. Використання запропонованих органічних складників пришвидшує процеси хімічної взаємодії, виключає необхідність використання великих кількостей дорогих додаткових компонентів розчинів (наприклад, H_3PO_4) та інтенсифікує процес травлення в глибину підкладки.

Додавання незначної кількості органічної сполуки з функціональною амідною групою покращує змочування поверхні матеріалу робочим розчином, а отже сприяє процесу травлення і заодно стабілізує цей процес. В результаті складної хімічної взаємодії стає можливим швидке одержання необхідної форми текстури, яка характеризується низьким інтегральним коефіцієнтом відбиття світлового потоку від поверхні, добре пасивується, а також піддається подальшій технологічній обробці під час створення кінцевого приладу.



а



б

Рис.2. Зображення мас-спектрів, отримане на мас-спектрометрі TOF5 SIMS поверхні мультикристалічних підкладок кремнію типу Baysix у статичному режимі: а - перед проведенням процесу травлення (практично відсутні вторинні іони CH_3^+); б - після травлення, (можемо бачити наявність вторинних іонів CH_3^+). Mass (u) – масове число. Intensity (counts) – інтенсивність (кількість зчитаних імпульсів).

В наших дослідженнях проводиться аналіз елементного складу поверхні мультикристалічних підкладок кремнію типу Baysix методом мас-спектроскопії вторинних іонів на різних технологічних стадіях створення пористого кремнію, що уможливило порівняти чисту поверхню до травлення (рис.2.а.) в електроліті на основі фтористоводневої кислоти ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=10:1$) і після процесу травлення (рис.2.б.), як на спектрах вторинних іонів, так і в 2D зображеннях розподілення елементів вздовж поверхні (режим іонного мікрозонда та мас-спектрального іонного мікроскопа). Як видно із мас-спектрів вторинних іонів поверхні кремнію до травлення, на поверхні присутні кисневі комплекси, а також водневі зв'язки. Після травлення у спектрі з'являються піки, що відповідають енергетичному положенню іонів CH_3^+ .

Отже, проведений аналіз мультикристалічних підкладок кремнію типу Baysix показав, що на травленій поверхні пористого кремнію міститься значна кількість іонів CH_3^+ , які насичують обірвані зв'язки кремнію. Природно постає питання, яким чином ці комплекси впливатимуть на подальші стадії текстурування

поверхні. Щодо текстурування немає жодних застережень, оскільки у цій стадії використовується фтористоводнева кислота. Агресивний фтор здатний заміщувати комплекси CH_3^+ та забезпечити подальше ефективне травлення. Ймовірно, внаслідок заміщення дещо сповільнюється процес травлення у місцях скупчення іонів CH_3^+ . Таким чином, це дозволяє обґрунтувати використання додатку $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ (сполуки з функціональною амідною групою) як інгібітора реакції травлення.

В третьому розділі описані результати розроблення технологій формування шарів пористого кремнію для антивідбивного покриття (АВП) фронтальної

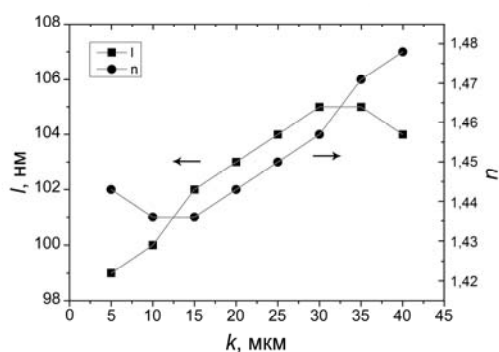


Рис.3. Розкид значень товщини та показника заломлення шару пористого кремнію на локальних місцях поверхні пластины кремнію, що знаходяться на різній віддалі від її центру.

поверхні кремнієвих ФЕП електрохімічним травленням. Показано, що ефективним способом зменшення втрат, зумовлених відбиванням світлових променів можуть слугувати антивідбивні покриття, нанесені на поверхню ФЕП. При тому вибір оптимального антивідбивного покриття поверхні кремнієвих фотоелементів визначається багатьма чинниками.

Оскільки для шару пористого кремнію основними параметрами, що визначають його антивідбивні властивості є показник заломлення (n) і товщина (l), то очевидно, що в процесі розроблення технології формування пористих шарів з оптимальними просвітлюючими

властивостями необхідно здійснювати контроль показника заломлення та товщину пористого кремнію з достатнім ступенем точності. Із результатів вимірювання товщини та показника заломлення, проведеним еліпсометричним методом, впливає, що значення параметрів l і n (рис.3.) мають незначний розкид на поверхні пластины кремнію. Оскільки для досліджуваних шарів пористого кремнію мав місце практично однаковий колір інтерференції по всій поверхні, то розкид їх товщини та значення показника заломлення не може бути пояснено неоднорідністю сформованої плівки в межах одного зразка. Ймовірно, що в цьому разі має місце нерівномірність товщини шару пористого кремнію на нанорозмірному рівні. Підтвердження такого припущення було отримане в результаті досліджень сколів пористих шарів з різною товщиною за допомогою скануючого електронного мікроскопа.

Прийнявши анодний заряд за основний критерій оптимізації, подальший пошук оптимальних технологічних умов росту антивідбивного покриття на основі пористого кремнію здійснювався у двох напрямках. Перший з них слугував для виявлення оптимального значення анодного заряду, який забезпечує одержання шару пористого кремнію з мінімальним коефіцієнтом відбивання в діапазоні

спектральної чутливості кремнієвих ФЕП. Другий напрямок оптимізації був вибраний для забезпечення мінімального відбивання від поверхні пористого шару в спектральному діапазоні максимуму інтенсивності сонячного випромінювання. Для цього вивчався сукупний вплив параметрів анодування як на значення, так і на спектральне положення мінімуму коефіцієнта відбивання.

Такий підхід дозволив виявити діапазон значень анодного заряду, який є найбільш ефективним з точки зору одержання шарів пористого кремнію з мінімальним коефіцієнтом оптичного відбивання в спектральному діапазоні роботи ФЕП. Встановлено, що при формуванні пористого кремнію в електроліті на основі $C_2H_5OH:HF = 1:1$ оптимальними є значення анодного заряду в інтервалі від 0,2 до 0,25 Кл/см². Для досягнення мінімального відбивання від поверхні пористого кремнію при зменшенні концентрації HF та використанні в якості електроліта більш складних розчинів, таких як $C_2H_5OH:H_2O:HF = 1:1:1$, значення анодного заряду повинно бути збільшено до 0,44...0,59 Кл/см², а інколи і більше. Спектри відбивання таких текстурованих зразків з антивідбивним покриттям на основі пористого кремнію, сформованих при оптимальних значеннях густини анодного заряду зображено на рис.4. Враховуючи те, що товщина АВП пористого кремнію для досліджуваних зразків не перевищує 90 нм, бачимо складну залежність коефіцієнта відбивання просвітлюючого покриття на основі тонких шарів пористого кремнію.

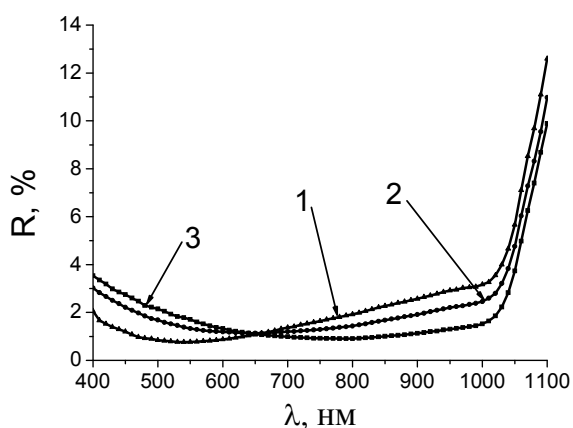


Рис.4. Спектри коефіцієнта відбивання шарів пористого кремнію, сформовані на підкладці кремнію з текстурованою поверхнею при різних значеннях анодного заряду: 1- 0,4 Кл/см²; 2 - 0,5 Кл/см²; 3 - 0,59 Кл/см²).

Із отриманих спектральних характеристик випливає, що просвітлення текстурованої поверхні шаром пористого кремнію є більш ефективним, стосовно використання типового антивідбивного покриття. Мінімальне відбивання від текстурованої поверхні з антивідбивним покриттям на основі пористого кремнію, що досягається для довжини хвилі 540 нм становить 0.77 % і є співрозмірним зі значеннями для структурованої поверхні з АВП на основі MgF_2/ZnS .

Окрім цього в наших дослідженнях розраховувався спектр багат шарового антивідбивного покриття з використанням принципу

оптичної взаємодії «світло-речовина», що зумовлює деструктивну інтерференцію світла, відбитого від верхньої і нижньої межі поділу системи «тонка плівка-підкладка». В цьому разі мінімальне значення відбивання досягається вибором показника заломлення і товщини плівки кожного шару в антивідбивному покритті інтерференційного типу, яке може бути як одношаровим, так і багат шаровим.

Для досягнення широкої смуги пропускання необхідно використовувати, багат шарове антивідбивне покриття, оптичні властивості якого є чутливими до оптичних констант і товщини покриття.

Варто зауважити, що здешевлення ФЕП можливе при використанні шарів пористого кремнію типу «Black Si», отриманих електрохімічним травленням. Необхідні значення показника заломлення пористого кремнію можна отримати шляхом вибору режимів електрохімічного травлення. На рис.5 наведена геометрична модель покриття типу «Black Si» з дискретною неоднорідністю показника заломлення і схематичний переріз покриття типу «Black Si».

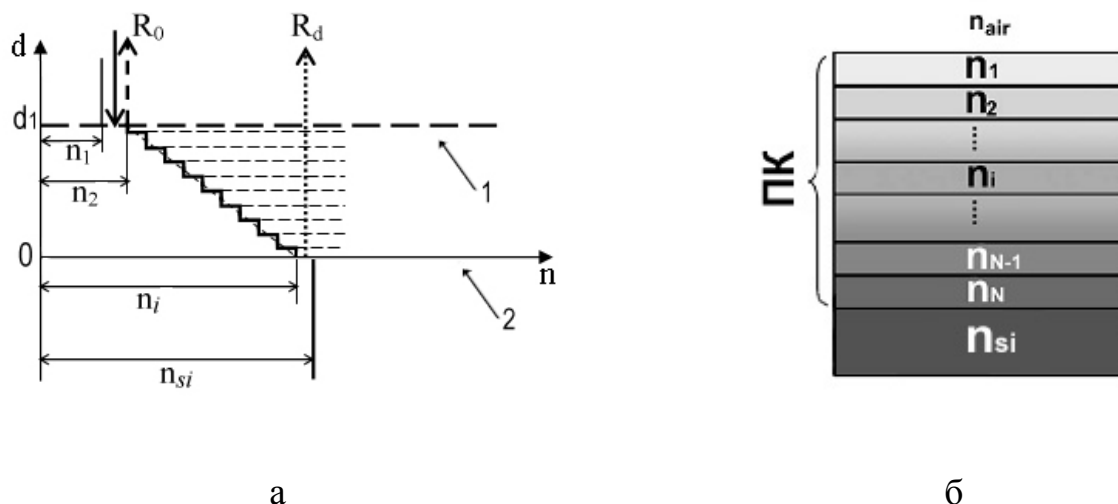


Рис.5. Геометрична модель багат шарового мультипористого покриття з дискретною неоднорідністю показника заломлення (1 - перехід повітря/дискретне покриття, 2 - перехід **Помилка! Помилка зв'язку.**/підкладка кремнію) - (а). Схематичний переріз покриття типу «Black Si» - (б).

Для отримання багат шарового мультипористого покриття типу «Black Si» на кремнієвій підкладці був запропонован метод, що базується на формуванні шарів при співвідношенні різної густини струму і часу, тобто анодного заряду, що формує відповідний шар, при тому важливий дискретний перехід від одного шару до іншого. При цьому співвідношення між густиною струму і часом формування задовільняється умовою $j_n \cdot t_n = Const$, де n – порядковий номер моношару багат шарової структури. Густина струму знижується ступінчасто від 200 до 10 мА/см². Схематичний переріз багат шарового мультипористого покриття типу «Black Si», із стрибкоподібною зміною показника заломлення моношарів в діапазоні значень характерних для повітря і кремнію ($n_{air} < n_1 < n_2 < \dots < n_i < n_N$ ($n_{air}=1$, $n_{Si}=3,5$)) зображено на рис.5,б. Збільшення ступеню чорноти відображає збільшення показника заломлення (зменшення пористості). Товщина кожного шару визначалася режимами технологічного процесу його формування, які є функцією густини струму і часу. Створена таким чином багат шарова мультипориста структура має низький інтегральний коефіцієнт відбивання в межах широкого інтервалу довжин хвиль.

Експериментальні спектральні характеристики коефіцієнта відбивання для багат шарового мультитористого покриття типу “Black Si” для ФЕП при АМ 1,5 зображені на рис.6. Як видно з рисунка, використання покриття типу “Black Si” забезпечує зниження інтегрального коефіцієнта відбивання приблизно в 20 разів, а у ближньому інфрачервоному діапазоні приблизно в 5 разів, у порівнянні з полірованою поверхнею у видимій частині спектру. Зміна коефіцієнта відбивання залежать від співвідношення показника заломлення і товщини шарів, що, головним чином зумовлено інтерференцією між променями світла, відбитих від верхньої і нижньої межі поділу створеної структури.

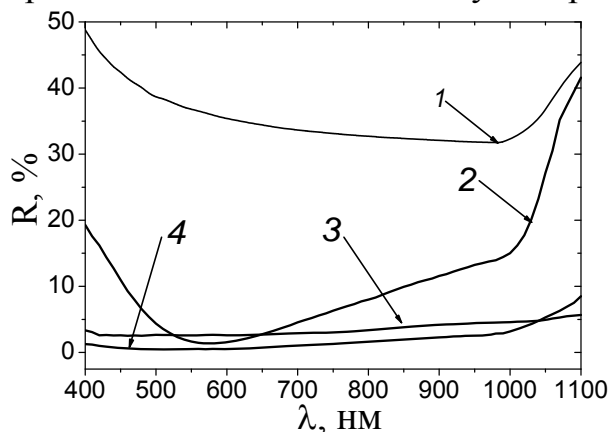


Рис.6. Спектральні характеристики коефіцієнта відбивання для антивідбивних покриттів отриманих різними методами у порівнянні з полірованою поверхнею кремнію (1): - одношарова поверхня АВП (2); - мультитарова поверхня АВП «Black Si» з дискретною неоднорідністю показника заломлення на текстурованій (3) і полірованій підкладці (4) кремнію.

Були проведені дослідження щодо створення антивідбивного багат шарового покриття ФЕП з використанням золь-гель технологій. Як відомо, особливістю плівок ксерогелей в порівнянні з матеріалами, що синтезуються іншими способами є їх мікропористість, зумовлена глобулярною природою колоїдів і гелів. З іншого боку, завдяки порівняно невисокій в'язкості колоїдних розчинів, золь-гель метод дозволяє формувати плівки ксерогелей процесом центрифугування гелю різного хімічного складу не тільки на рівній поверхні напівпровідника, але і в мезопористих текстурах. Це дозволяє застосувати метод для цілеспрямованої зміни хімічного складу і оптичних властивостей текстурованої фронтальної поверхні підкладки ФЕП.

В нашому випадку на поверхню кремнієвих підкладок були нанесені шари поліорганосилоксанів, що є низькомолекулярним полімером шляхом центрифугування із швидкістю обертання ≈ 1500 об/хв. з наступною ультразвуковою і термообробкою (висихання при температурі ≈ 100 °С). Таким методом на кремнієвих підкладках з макротекстурною поверхнею ми отримали поверхневий ксерогель. Виявлено, що застосування в технологічному процесі ультразвукової обробки надає такій поверхні властивостей функціональної нанотекстури і може регулювати її параметри.

На рис.7. зображено спектральні характеристики коефіцієнта відбивання для макротекстур вирощених хімічними методами, макротекстур заповнених кремнійорганічним адсорбентом та створених функціональних нанотекстур після ультразвукової обробки. Як видно з рисунка, інтегральний коефіцієнт відбивання для макротекстури отриманої хімічними методами становить 18,5%, для

макротекстури заповненої кремнійорганічним адсорбентом він зменшується до 11,2% і для функціональної нанотекстури після ультразвукової обробки його значення зменшується до 8,25% в спектральному діапазоні 400 ÷ 1000 нм.

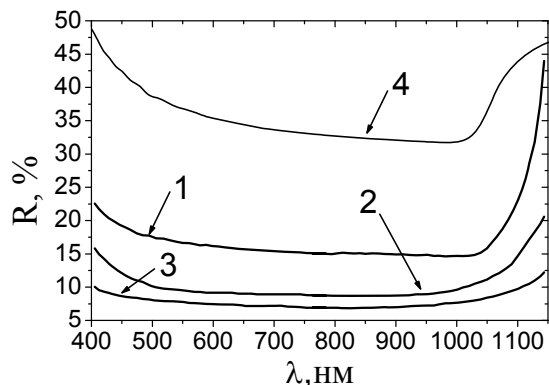


Рис.7. Спектральні характеристики коефіцієнт відбивання для макротекстур кремнієвої поверхні отриманих різними методами у порівнянні з полірованою поверхнею (4): - текстура створена хімічним травленням (1); - текстура, заповнена кремнійорганічним адсорбентом (2); - текстура заповнена кремнійорганічним адсорбентом після ультразвукової обробки (3).

Як відомо, одним з найбільш перспективних способів підвищення ефективності перетворення кремнієвих ФЕП на сьогодні є використання ниткоподібних нанокристалів кремнію (НК), оскільки пристрої на основі НК мають низку потенційних переваг над стандартними планарними конструкціями. Запропоновано пристрій кремнієвого ФЕП з використанням в якості анти відбивної поверхні регулярної системи НК. У запропонованому технологічному процесі створення кремнієвих ФЕП з використанням наноструктур на фронтальній поверхні можна виділити такі основні етапи: - створення дифузійного *p-n*-переходу легуванням пластин кремнію *p*-типу з твердих планарних джерел фосфора; - нанесення на поверхню створеного *p-n*-переходу тонкої ($d=4$ нм) плівки золота для подальшого прогріву пластини у вакуумі до коагуляції золота у краплі та формування зародків НК; - вирощування НК Si у відкритій водневій системі з використанням SiCl_4 як джерела ростового матеріалу; - створення суцільного контакту до зворотної поверхні ФЕП шляхом напилення плівки Al та її подальшого відпалу; 5) створення струмозбиральної сітки до фронтальної поверхні ФЕП.

Отже, отримання АВП фронтальної поверхні ФЕП базувалося на використанні різних технологій, метою яких було зменшення інтегрального коефіцієнт відбивання в широкому спектральному діапазоні. Основними з напрямків були такі: - використовуючи низку електролітів на основі пористого кремнію створювались багатошарові АВП; - була розроблена нова електрохімічна технологія отримання пористого кремнію для створення багатошарового мультипористого АВП типу "Black Si"; - для АВП був використаний пористий кремнійорганічний адсорбент, створений золь-гель технологією і нанесений методом центрифугування на поверхню кремнієвої підкладки; - для АВП були використані ансамблі нанодотин кремнію, що дозволяють зменшити відбивання фронтальної поверхні ФЕП.

У *четвертому розділі* на основі комплексного дослідження властивостей шарів функціонального пористого кремнію запропоновано і реалізовано новий підхід щодо створення мікро- і макротекстур фронтальної поверхні фотоелектричних перетворювачів. В цьому разі використовувалась модифікована електрохімічна технологія отримання пористого кремнію, що полягає в комплексному застосуванні розчинів-травників на основі фтористоводневої кислоти з додаванням функціональних складників ($\text{HF}:(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}:\text{H}_2\text{O}=16:1:3$), а також хімічного методу травлення кремнієвих підкладок у розчині фтористоводневої та азотної кислот з використанням низки складників органічного походження, що дозволяє керувати як процесом травлення, так і отриманням відповідної морфології поверхні.

На рис.8 зображено світлини сколів кремнієвих зразків з отриманими текстурами на основі коралоподібних, колоноподібних та краплеподібних пор поверхневого шару. Для текстури на основі коралоподібних пор поверхневого шару (рис.8,а) технологічний режим отримання - електрохімічна анодизація кремнію в електроліті ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=7:2$) на основі фтористоводневої кислоти з етанолом при струмі $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ і часу травлення в інтервалі $0,5 \dots 5 \text{ хв}$.

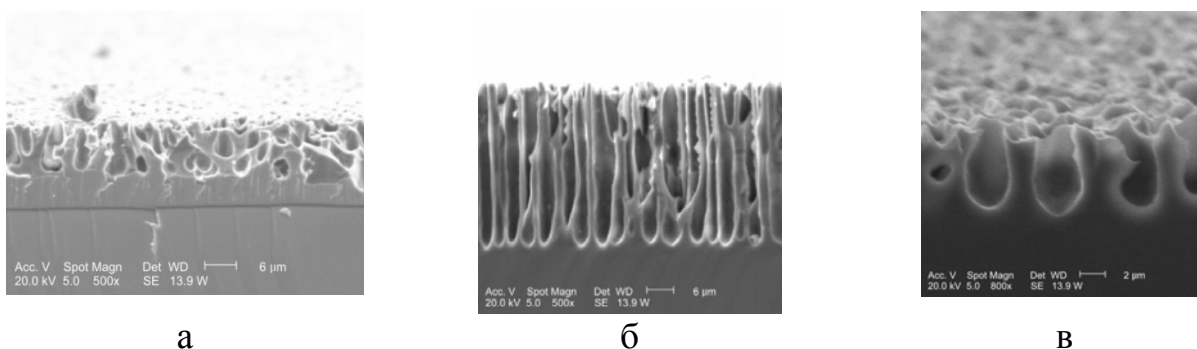


Рис.8. Світлини сколів кремнієвих зразків з текстурами на основі коралоподібних (а), колоноподібних (б) та краплеподібних (в) пор поверхневого шару, отриманими за допомогою електронного (SEM) мікроскопа.

Варто зауважити, що в технологічному процесі отримання текстури електрохімічним травленням важливою властивістю пластини кремнію, як електрода, є чутливість швидкості електрохімічної реакції до радіусу кривизни поверхні пори. В разі використання слабологованих матеріалів, чутливість до кривизни поверхні пори може бути пов'язана як з товщиною шару просторового заряду так питомим опором підкладки, і при певних співвідношеннях вищезгаданих чинників можливе створення колоноподібної текстури пористої поверхні кремнію (рис.8.б.). В разі високого питомого опору підкладки спостерігається значне падіння потенціалу на підкладці з нелінійним розподілом у напівпровідниковому матеріалу що оточує дно пори. За таких умов стає можливим формування макропористого кремнію з утворенням краплеподібної

текстури (рис.8.в.). Для розробки ФЕП практичний інтерес представляють текстури з колоноподібними та краплеподібними порами.

Спектральні характеристики коефіцієнта відбивання для текстур з колоноподібними та краплеподібними порами наведені на рис.9 у порівнянні з спектральними характеристиками коефіцієнта відбивання для текстур типу «хаотичні піраміди» та полірованої поверхні кремнію. Як видно з рисунку, електрохімічним методом створено багатофункціональні мультитекстури фронтальної поверхні ФЕП з „колоноподібними” та „краплеподібними” формами пор, що дозволяє отримати інтегральний коефіцієнта відбивання $\approx 5\%$ при АМ 1,5 в спектральному діапазоні $400 \div 1000$ нм.

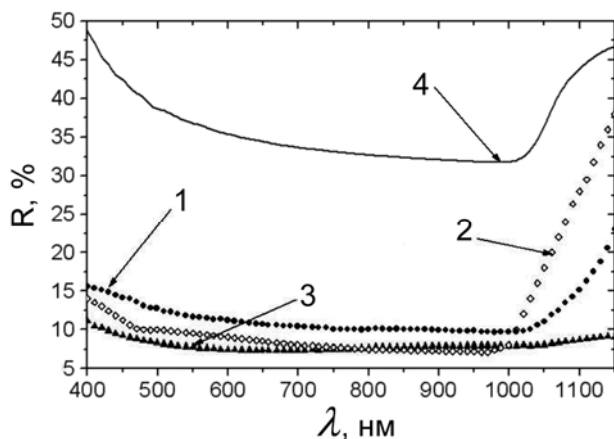


Рис.9. Спектральні характеристики коефіцієнта відбивання для текстур з колоноподібними (1) та краплеподібними (3) порами у порівнянні з текстурою типу «хаотичні піраміди» (2) та полірованої поверхні кремнію (4).

Пористий шар кремнію, що використовується в якості як антивідбивного покриття так і текстури, повинен забезпечувати також і пасивацію поверхні ФЕП. Ефективним методом покращення пасивуючих властивостей пористого кремнію є його електрохімічна гідрогенізація в збагачених атомарним воднем електролітах. За допомогою такого оброблення можна досягнути ефективної пасивації воднем обірваних зв'язків на межі поділу пористий кремній/монокристалічний кремній або мульткристалічний кремній, що сприятиме зменшенню швидкості поверхневої рекомбінації

фронтальної поверхні ФЕП. У порівнянні з іншими методами водневого насичення електрохімічна гідрогенізація має низку переваг, оскільки вона може бути суміщена з процесом анодування без ускладнення технології створення ФЕП і є контрольованим процесом забезпечуючи проникнення атомів водню в об'єм напівпровідника на задану глибину та пасивування обірваних зв'язків без пошкодження його кристалічної ґратки.

Під час процесу електрохімічної гідрогенізації пористого кремнію при його катодній поляризації досліджувались потенціостатичні криві «струм-напруга» системи *Pt(анод) - електроліт - «пористий кремній/кремній»(катод)* для електролітів з різним хімічним складом та підкладках кремнію р-типу з кристалографічною орієнтацією поверхні (100) і питомим опором $0,1 \dots 10$ Ом·см (рис.10). На основі аналізу режимів модифікованої електрохімічної гідрогенізації пористого кремнію встановлено, що воднева пасивація починається після досягнення густини струму більше 50 мкА/см². Це дозволило істотно покращити пасивуючі властивості виготовлених антивідбивних шарів пористого кремнію за

рахунок суміщення режимів анодування з водневим пасивуванням при зміні напрямку протікання струму

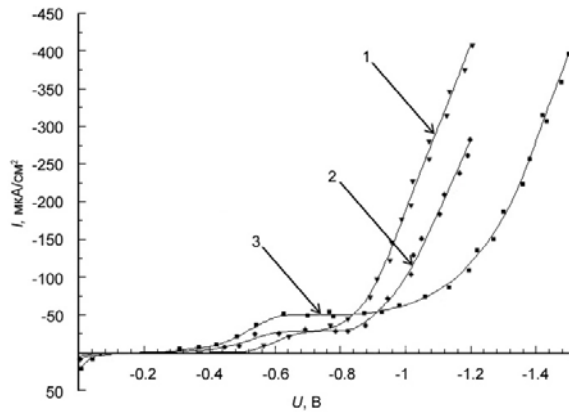
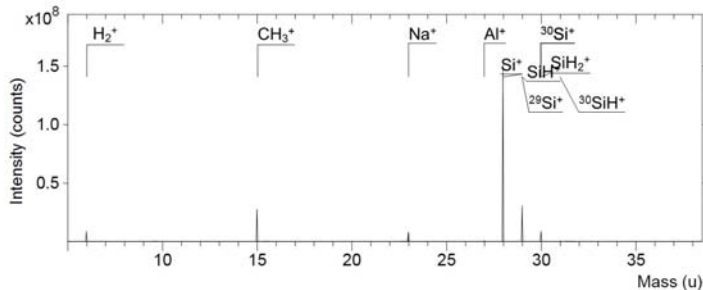
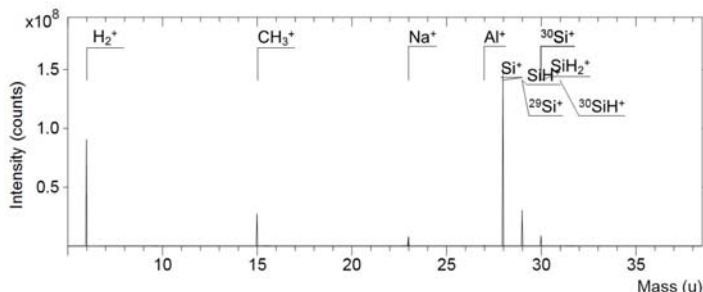


Рис.10. Потенціостатичні криві Pt(анод) - електроліт - «пористий кремній/кремній»(катод) для зразків з пористим кремнієм із різною витримкою після анодування в порівнянні з чистою поверхнею підкладки: 1 - свіжовирощені зразки пористого кремнію на підкладці p-Si; 2 - зразки пористого кремнію вирощені на підкладці p-Si з витримкою після анодування 24 год.; 3 - чиста поверхня підкладки p-Si.

Були досліджені поверхні мультикристалічних кремнієвих зразків Waucix до і після гідрогенізації воднем в електроліті ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=10:1$) як в мас-спектрах вторинних іонів (рис.11.), так і в 2D-зображеннях розподілення елементів по поверхні (режим іонного мікрозонда та мас-спектрального іонного мікроскопа). Із отриманих результатів видно, що перед гідрогенізацією практично були відсутні вторинні іони H_2^+ (рис.11.а.), однак після гідрогенізації спостерігається наявність вторинних іонів H_2^+ (рис.11.б.). Це вказує на наявність на поверхні і в об'ємі кремнієвої підкладки водню.



а



б

Рис.11. Зображення мас-спектрів поверхні мультикристалічних підкладок Si типу Waucix в статичному режимі отримане на мас-спектрометрі TOF5 SIMS: а - перед гідрогенізацією (практично відсутні вторинні іони H_2^+); б - після гідрогенізації (наявність вторинних іонів H_2^+). Mass (u) – масове число. Intensity (counts) – інтенсивність (кількість зчитаних імпульсів).

Визначення вмісту водню на поверхні та в приповерхневих шарах кремнієвої підкладки зроблено в експерименті з реєструванням вторинних іонів Si, H_2^+ та CH_3^+ від поверхні в глибину досліджуваного зразка в режимі динамічного травлення поверхні гідрогенізованої мультикристалічної підкладки

кремнію типу Baysix на мас-спектрометрі TOF5 SIMS. Інтенсивність вторинних іонів Si не змінюється. Так як інтенсивність вторинних іонів по кремнію постійна (у випадку забруднення поверхні ми би бачили мінімум кремнія) дає нам право говорити, що це не поверхневе забруднення.

Концентрація водню, визначена по інтенсивності вторинних іонів H_2^+ , більша на поверхні і монотонно зменшується в глибину зразка, при тому де цей водень зосереджений (наприклад, на межі зерен чи блоків мультикристалічної підкладки) визначити неможливо, надто велика площа сканування - $1000 \times 1000 \text{ мкм}^2$ і кінцевий результат зосереджений по ній.

Користуючись модельними представленнями поверхні, були розроблені етапи технологічного процесу, яким можна отримувати текстуру напередзаданої форми на поверхні кремнієвої підкладки. Процес хімічного травлення кремнієвої пластини проводився при кімнатній температурі в розчині ізотропного травника з органічними активаторами поверхні, при тому додавання інгібіторів поверхневих реакцій і органічних сполук з функціональними амідними групами дозволило б одержати ефективну світлозахоплюючу поверхневу геометрію у вигляді кратероподібної текстури типу "Honeycomb" (рис.12). Формування такої текстури здійснювалося методом хімічного травлення в базовому розчині фтористоводневої та азотної кислот ($HF:HNO_3=1:2$) із складниками і наступною промивкою в дистильованій воді та просушуванням при температурі $70...90^\circ\text{C}$. Травлення здійснювалося у фторопластових боксах заданої форми, розміру та строго визначеної ємності.

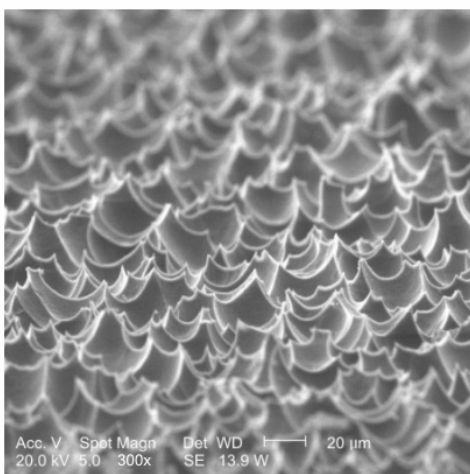


Рис.12. Світлина поверхні кратероподібної текстури типу "Honeycomb" для ФЕП, що створена методами хімічного травлення кремнієвої мультикристалічної підкладки

Процес хімічного травлення проводився на монокристалічних кремнієвих пластинах із кристалографічною орієнтацією поверхні (100) і питомим опором $1,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а також на мультикристалічних пластинах Baysix (розмір блоку до 30 мм) з питомими опорами $1,0...10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Досліджування процесів травлення проводилось в різних режимах з метою вивчення особливостей механізмів реакції травлення та визначення оптимального складу травника і часу травлення, яке забезпечували б формування текстури на поверхні зразка з мінімальним інтегральним коефіцієнтом відбивання. Використання підігріву вважається недоцільним, оскільки підвищення початкової температури електроліту приводить до істотного прискорення реакції, а технологічний процес стає важко

контрольованим. До того ж, в процесі отримання текстури додатково відбувається локальний розігрів мікрообластей по всій робочій поверхні, внаслідок чого відбувається різке неоднорідне розтравлення поверхні. При пониженні початкової температури травлення істотно збільшується в'язкість електролітів і знижується швидкість реакції, тому застосовувати охолодження розчину теж недоцільно.

Початкова швидкість травлення встановлюється співвідношенням складників у розчині. Швидкість реакції не є постійною для даного складу травника і змінюється з часом в процесі травлення. Як правило реакція починається через певний визначений час (із створенням центрів нуклеації), і на першому етапі протікає повільно. Потім, по мірі саморозігріву розчину і поверхні зразка внаслідок екзотермічного характеру реакції, травлення протікає інтенсивніше, що в свою чергу призводить до інтенсивного розігріву розчину, а із температурою зростає і швидкість реакції (рис.13.а.). Тобто, відбувається автокаталітичний процес зростання температури розчину та швидкості травлення. В певний момент часу швидкість травлення досягає максимуму і через деякий час іде на спад за рахунок того, що в розчині вичерпується один з базових компонентів (одна з складових кислот), що продукує зупинку реакції. Усереднене значення швидкості реакції становить 4...7 мкм/с і залежить від складу травників.

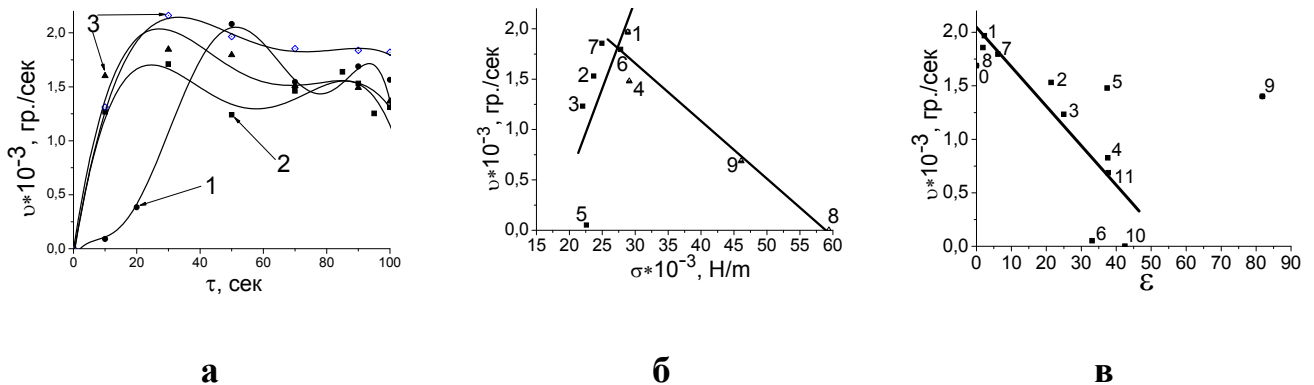


Рис.13. Експериментальні залежності швидкості травлення (v) від: **а** - складу травника, 1- ●- розчин кислот без будь яких складників, 2 - ■- розчин кислот з додаванням NaNO_2 , 3 - ▲-○- розчин кислот з органічними складниками; **б** - величини поверхневого натягу складників органічного походження; **в** - діелектричної проникливості для травників з різними групами складників.

Експерименти показали, що в залежності від типу кремнієвої підкладки та технології хімічного травлення поверхні, можна отримувати текстури кратероподібної форми з розмірами пор 5...35 мкм. Це дає підстави стверджувати, що отримана текстура є мультирозмірною, а її параметрами можна керувати шляхом підбору складників. Для зменшення швидкості травлення було проведено дослід з метою пошуку ефективних інгібіторів в даному технологічному процесі. Встановлено, що додавання незначної кількості натрієвої солі нітридної кислоти (NaNO_2) приводить до суттєвого сповільнення процесів

хімічної взаємодії в перші 30 с (рис.13.а., крива - 2), а потім до стрімкого збільшення швидкості травлення. Глибина пор може бути збільшена за рахунок додавання до розчину поверхневого активатора, такими речовинами можуть виступати органічні речовини (рис.13.а., крива - 3), що містять в своїй будові полярну групу та неполярний вуглеводневий радикал.

Результати досліджень впливу значення поверхневого натягу складників органічного походження (органічні кислоти, кетони, спирти) наведені на рис.13.б. Склад базового електроліту ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=10:5:1$) з додаванням різних складників: 1 - C_6H_6 ; 2 - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; 3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 4 - CH_3ON ; 5 - CH_3OH ; 6 - CH_3COOH ; 7 - C_6H_{12} ; 8 - $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$; 9 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Слід зазначити, що при значеннях поверхневого натягу 20...30 Н/м, середня швидкість травлення спочатку зростає, а потім спадає, що вірогідно обумовлено наявністю груп CH_3 в структурі органічних речовин, які позитивно впливають на швидкість травлення, тоді як групи OH^- навпаки є небажаними.

На рис.13.в. наведена експериментальна залежність швидкості травлення від діелектричної проникливості для травників з різними групами складників (склад базового електроліту $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=10:5:1$). Використовувалися складники: 0 - вихідна; 1 - C_6H_6 ; 2 - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; 3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 4 - $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ - ДМФА; 5 - CH_3ON ; 6 - CH_3OH ; 7 - CH_3COOH ; 8 - C_6H_{12} ; 9 - H_2O ; 10 - $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$; 11 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Одним з основних складників для ефективного процесу травлення виявився ДМФА, що можна пояснити тим, що він належить до групи апротонних біполярних (дипольних) розчинників з високим дипольним моментом та досить високою діелектричною проникливістю ($\epsilon=36,7$), здатних до утворення міцних донорно-акцепторних комплексів.

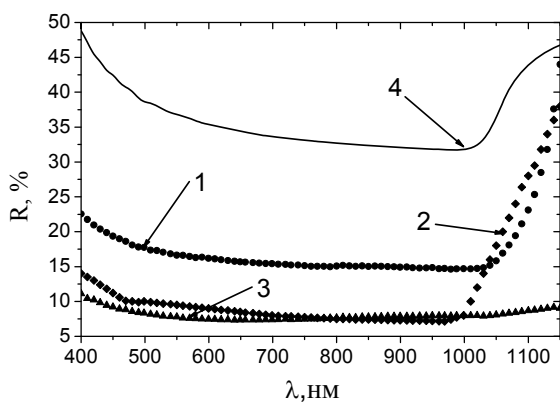


Рис.14. Спектральна залежність коефіцієнта відбивання різних текстур у порівнянні з полірованою поверхнею кремнієвої підкладки: 1 - текстура створена хімічним травленням; 2 - текстура створена електрохімічним травленням; 3 - текстура створена хімічним травленням із шаром АВП; 4 -

Вимірювання спектральних залежностей отриманих текстур були проведені з використанням спектрофотометра SPECORD M42 оснащеного спеціальним модулем-інтегральною сферою, який використовується для таких досліджень. На рис.14 для порівняння представлені спектральні залежності відбивання для пористих електрохімічнотекстурованих, хімічнотекстурованих і нетекстурованих поверхонь кремнієвих підкладок ФЕП. З рис.14 видно, що одержана таким чином текстура дозволяє зменшити інтегральний коефіцієнт відбиття світлового потоку від поверхні пластини з 37% до 8,5%, що є співмірним з величинами відбиття

таких поверхневих текстур, як «канавко-подібна» поверхня та «хаотичні» піраміди.

У *п'ятому розділі* наведено конструктивно-технологічні особливості створення структур ФЕП на основі модифікованих шарів пористого кремнію з використанням розроблених технологій отримання текстур фронтальної поверхні та результати дослідження їх характеристик і параметрів.

Проаналізовано процес фотовольтаїчного перетворення в структурі ФЕП з антивідбивним покриттям на основі шару пористого кремнію із використанням удосконаленої математичної моделі вольт-амперної характеристики кремнієвих ФЕП з р-п переходом. Для розрахунку вихідних електричних параметрів ФЕП в режимі стаціонарної оптичної генерації була розглянута еквівалентна електрична схема для ФЕП, що враховує параметри пористого шару.

Результати розрахунку наведені на рис.15. Як видно з рисунка внаслідок сумарного впливу кількох чинників, максимум залежності η_{max} від ширини забороненої зони зсувається до $\sim 1,3$ еВ, а вплив робочої температури зменшується із збільшенням E_g . Проведений розрахунок вказує на те, що максимальна величина фотовольтаїчного перетворення, що може бути досягнута при використанні кремнієвого ФЕП з функціональним кремнієвим пористим шаром з р-п переходом при температурі 20°C дорівнює 29,7 %. При підвищенні робочої температури ФЕП до 70°C теоретична межа ефективності перетворення зменшується до 25,7 %.

Оптимізація технології електрохімічного формування та гідрогенізації шарів пористого кремнію дозволила суттєво покращити їх антивідбивні та пасивні властивості.

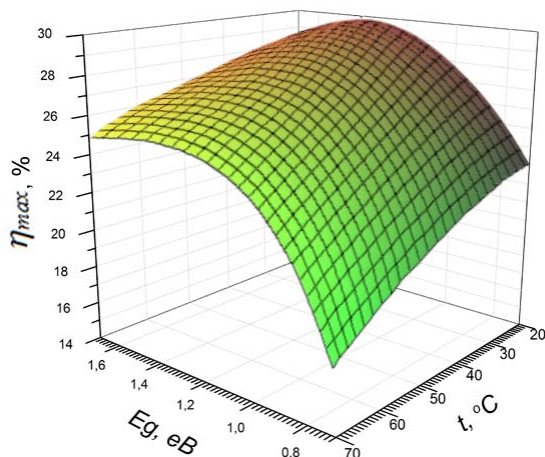


Рис.15. Залежність максимального значення ККД процесу фотовольтаїчного перетворення сонячної енергії від ширини забороненої зони напівпровідника та робочої температури ФЕП.

антивідбивного покриття.

Для дослідження впливу електрохімічного травлення на стан фронтальної контактної системи ФЕП було проведено ряд експериментів по створенню антивідбивного покриття в вигляді шару пористого кремнію товщиною ≈ 80 нм на зразках з повністю сформованими структурами ФЕП без антивідбивного покриття, що дає можливість уникнути кількох етапів створення АВП. На рис.16. зображено вигляд поверхні ФЕП із струмозбираючою гребінкою до і після нанесення

Технологічний процес формування фронтальної контактної системи ФЕП включав послідовне термовакуумне напилення на кремнієву поверхню через металеві трафарети шарів Ti, Pd та Ag, з товщинами 30 нм, 20 нм та 30 нм відповідно. Ширина контактних пальців в цьому разі становила 30 мкм за відстані між ними більше 1 мм. При цьому загальна площа затінення робочої поверхні не перевищувала 5 %. Для зменшення контактного опору товщина шару Ag була збільшена гальванічним методом до 25 мкм. На завершальному етапі створення контактної гребінки проводився відпал одержаних структур у атмосфері азоту з 5% вмістом водню при температурі 400 °С на протязі 20 хв. Фрагмент конфігурації фронтальної контактної гребінки до нанесення АВП

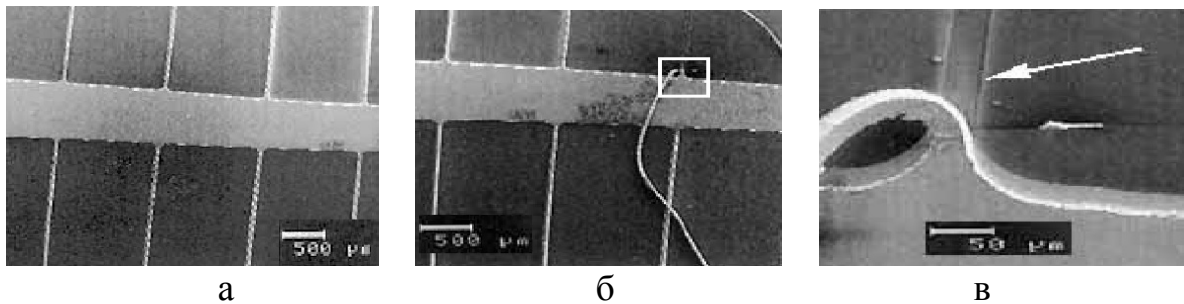


Рис.16. Фронтальна поверхня ФЕП (СЕМ) із струмозбираючою гребінкою до (а), та після (б і с) нанесення антивідбивного покриття електрохімічним анодуванням структури ФЕП в електроліті (HF:C₂H₅OH=1:1) протягом 45 с.

електрохімічним травленням наведено на рис.16.а.

Проведені дослідження характеру пошкоджень фронтальної контактної системи (рис.16.б.) показали, що в процесі нанесення АВП у вигляді шару пористого кремнію електрохімічною обробкою в основному має місце відшарування контактних пальців струмозбираючої гребінки.

З метою усунення пошкодження контактної гребінки під час нанесення АВП анодуванням в електроліті (рис.16.в.), тривалість електрохімічного оброблення, завдяки удосконаленій конструкції електрохімічної комірки, була збільшена до 12...15 с. Для зразків монокристалічних ФЕП з активною площею 3,9 см² після формування на їх поверхні шару АВП на основі пористого кремнію ККД збільшився в 1,31 рази, в той час як для зразків мультикристалічних ФЕП з такою же активною площею ККД підвищився в 1,22 рази.

Крім традиційних технологічних методів зменшення собівартості та підвищення ефективності ФЕП існує варіант виготовлення сонячних елементів з використанням спрощеної технології, що базується на формуванні шару пористого кремнію на зворотній поверхні МДН/ІШ ФЕП та низькозатратній технології створення контактів на його фронтальній поверхні без застосування масок або фотолітографії. При такому варіанті реалізації ФЕП усунена високотемпературна стадія дифузії в технологічному процесі, що забезпечує зниження собівартості виготовлення ФЕП в порівнянні з іншими структурами сонячних елементів.

Конструктивною особливістю елементів МДН/ІШ ФЕП є те що, металева струмозбираюча гребінка наноситься на одну з граней бічної поверхні гребінки термовакуумним випаровуванням. Цей спосіб металізації базується на «тіньовому ефекті» гребінок. Було запропоновано використати новий метод покращення фотоелектричних характеристик і параметрів кремнієвих МДН/ІШ структур, який ґрунтується на використанні в структурах з індукованим інверсним шаром зовнішнього електричного зміщення. При цьому, в якості базової структури пропонується використати структуру МДН/ІШ з інверсійною гребінкою зміщеною додатнім потенціалом зовнішнього джерела напруги, в якості якої може слугувати ідентична структура МДН/ІШ.

Табл.1.

Параметри ФЕП для зразків типу Honeycomb при АМ 1,5.

	Характеристики ФЕП	ФЕП без АВП	ФЕП із нанесеним АВП
1	Площа ФЕП, см ²	100	93
2	I _{sc} (струм короткого замикання), мА	3013,8	3100,6
3	V _{oc} (напруга неробочого ходу), В	0,608	0,675
4	FF (показник заповнення ВАХ)	0,713	0,73
5	E _{ff} (ККД), %	13	16,4

Результати дослідження залежності ККД МДН/ІШ ФЕП від величини зовнішнього зміщення показують, що зовнішнє зміщення найбільш суттєво впливає на ККД та *FF* в інтервалі напруг $U_{зміщ} \leq 0,6$ В. Оскільки напруга неробочого ходу МДН/ІШ ФЕП зазвичай досягає верхньої межі вказаного інтервалу, то доцільно в якості джерела зовнішнього зміщення, для створення фотоелектричної батареї, використовувати додатковий МДН/ІШ ФЕП. В цьому разі для забезпечення зовнішнього зміщення необхідно вихідну напругу допоміжного

МДН/ІШ ФЕП подавати у зворотньому включенні на інверсійні гребінки кількох основних ФЕП. При цьому кількість основних МДН/ІШ ФЕП в такій фотоелектричній батареї (ФБ) може бути значною. Проведені розрахунки показують, що вже при використанні тільки трьох основних і одного додаткового МДН/ІШ ФЕП, ефективність перетворення запропонованої фотоелектричної батареї буде вищою у порівнянні зі значенням ККД ФБ традиційної конструкції з послідовно-паралельним з'єднанням чотирьох ФЕП з МДН/ІШ структурою. Ефективність роботи ФБ зростає при подальшому збільшенні кількості основних ФЕП, досягаючи максимального значення при 20...22 ФЕП.

В якості альтернативного методу одержання текстурованої поверхні фотоелектричних перетворювачів було використане ізотропне травлення, яке, на відміну від анізотропного травлення, характеризується співмірними швидкостями травлення у всіх кристалографічних напрямках кремнієвої підкладки.

Таке травлення є особливо ефективним для кремнієвого матеріалу з розорієнтованими блоками, наприклад мультикристалічної кремнієвої підкладки.

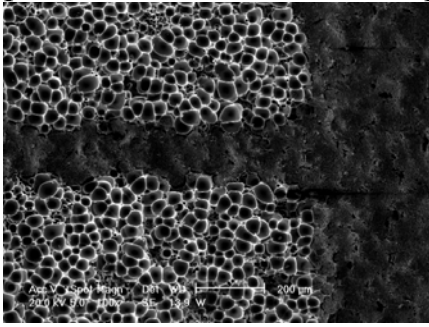


Рис.17. Світлина фронтальної поверхні ФЕП з текстурою типу "Honeycomb" з нанесеною струмозбираючою гребінкою.

Нами проводилась розробка та оптимізація процесів формування текстурної поверхні кремнієвих ФЕП з використанням кратероподібної текстури типу Honeycomb з метою досягнення мінімального значення коефіцієнта відбивання шляхом використання процесів хімічного росту пористого кремнію для фронтальних поверхонь кремнієвих підкладок. В технологічному процесі формування текстурної поверхні, створеної на основі кислотного ізотропного

травлення дифузійна стадія протікання хімічного процесу є обмеженою, внаслідок чого чутливість таких травників до неоднорідностей поверхні є незначною, а як наслідок - їх здатність до вирівнювання мікрорельєфа. На основі запропонованої моделі технологічного процесу отримується кратероподібна текстура з діаметром пор 5...35 мкм.

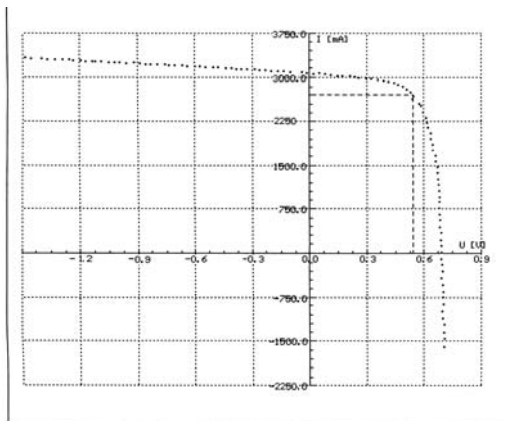


Рис.18. Вольт-амперна характеристика зразків ФЕП кремнієвої підкладки із текстурною поверхнею типу Honeycomb при АМ 1,5*.

На текстурованій поверхні був отриманий р-n перехід глибиною залягання 0,8 мкм шляхом дифузії фосфору з рідкого джерела POCl_2 . Для зменшення питомого опору структури ФЕП зі зворотньої сторони кремнієвої підкладки шляхом дифузії бору формувався шар $\text{p}^+\text{-Si}$. Після цього здійснювалося формування омичних контактів у вигляді алюмінієвої (Al) струмозбираючої гребінки на фронтальній поверхні та суцільного алюмінієвого (Al) шару на зворотній поверхні відповідно.

Мікротекстурована поверхня ФЕП з фронтальними струмозбираючими гребінками зображена на рис.17.

В результаті проведених досліджень була встановлена можливість створення ФЕП на кремнієвих підкладках з макропористою текстурою типу Honeycomb, з більш високим ККД цих покриттів. Вимірювання здійснювалися із

* Ефективності перетворювання ФЕП були проміряні на спеціалізованій установці по вимірюванню та розрахунку ВАХ, вихідних електричних характеристик і ККД Інституту Металургії та Інженерії Матеріалів, ПАН (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, POLSKA Akademia Nauk), м.Краків, Польща.

використанням спеціалізованої установки по вимірюванню та розрахунку вольт-амперних характеристик, вихідних електричних характеристик і ККД ФЕП (рис.18).

В таблиці 1 надані характеристики ФЕП, без - та з антивідбивним покриттям. ККД ФЕП без антивідбивної поверхні має величину 13% з максимальною вихідною потужністю $P_{\max}=1,3$ Вт, в той час як ФЕП з антивідбивним покриттям досягає значення 16,4% з вихідною потужністю $P_m=1,53$ Вт. Струм короткого замикання $I_{к.з.}$ та напруга неробочого ходу V_{xx} збільшилися в 1,17 разів і в 1,11 рази стосовно

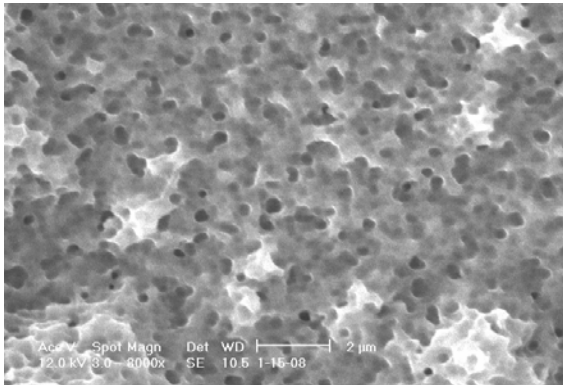


Рис.19. Світлина поверхні ФЕП, пористого кремнію створеного багатостадійною обробкою на монокристалічному кремнію з орієнтацією (100) після послідовних етапів обробки і дифузії фосфору з рідкого джерела $POCl_3$ для формування n^+ -емітера n^+ -р переходу ФЕП.

їх значення для ФЕП без антивідбивного покриття. В обох експериментах відмічалось значне зменшення інтегрального коефіцієнта відбивання кремнієвої поверхні і, як наслідок, збільшення до ~ 33 мА/см² струму короткого замикання ФЕП.

Табл.2.

Параметри ФЕП площею 100 см² отриманим багатостадійним хімічним травленням при АМ 1,5.

	Характеристики ФЕП	ФЕП з АВП
1	I_{sc} (струм короткого замикання), мА	3019,6
2	V_{oc} (напруга неробочого ходу), В	0,6913
3	FF (показник заповнення ВАХ)	0,87
4	E_{ff} (ККД), %	18

провідністю $\rho \sim 1$ Ом·см.

Мультиструктура шару пористого кремнію ФЕП складається з трьох субструктур. Визначено, що результуюча поверхня мультиструктурного пористого кремнію складається з кількох окремих субструктур, зокрема

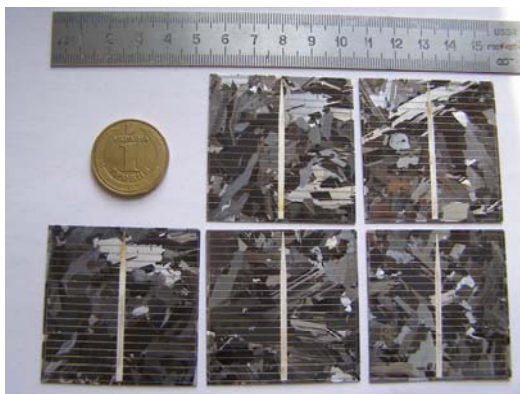
Використовуючи вищезгадані методи хімічної текстуризації був розроблений ефективний двохстадійний метод отримання пористого кремнію з проведенням наступної дифузії через отриманий шар пористого кремнію і кінцевим отриманням структури ФЕП (рис.19.). Для роботи були використані підкладки моно- і мультикристалічного кремнію, монокристалічний кремній (100) діаметром 100 мм і мультикристалічний кремній $BaySix$, 50·50 мм², р-типу, з питомою

структури лужного травлення з діаметром пор 2...5 мкм і пористої структури з розміром пор в діаметрі менше 1 мкм.

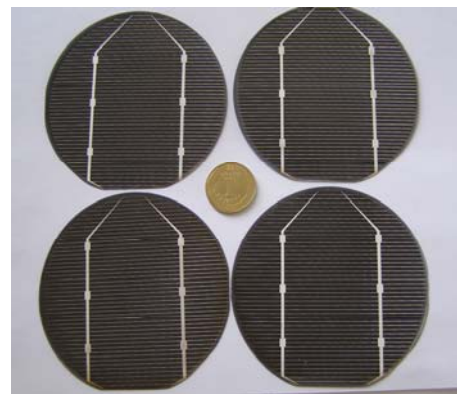
Табл.3.

Значення ККД ФЕП з антивідбивними покриттями, виготовленими за різними технологіями.

№	Технологія виготовлення антивідбивного покриття	ККД ФЕП
1	Формування шару антивідбивного покриття на завершальному етапі створення структури ФЕП, коли на його фронтальну поверхню вже нанесено контактну гребінку (підкладка Si без текстури).	Si без текстуризації 11,6% (до нанесення АВП - 9,5%)
2	Гідрогенізація нанесеного пористого кремнію як антивідбивного покриття в одному режимі з електрохімічним травленням підкладки Si для створення антивідбивного покриття.	Моно-Si – 13,5% Мульти-Si – 11,1%
3	Виготовлення мультирозмірних структур ФЕП, без- і з антивідбивним покриттям, на основі макротекстур “Honeycomb”, створених хімічним травленням.	ФЕП без АВП-13% ФЕП з АВП-16,4%
4	Виготовлення структур ФЕП, з антивідбивним покриттям, з проведенням дифузії через пористий кремній створений хімічним травленням, з використанням багатостадійного методу травлення поверхні підкладки кремнію для отримання пористого кремнію.	18 %



а



б

Рис.20. Зовнішній вигляд ФЕП, виготовлених на мультикристалічних підкладках квадратної форми розміром 50x50 мм² та на монокристалічних - діаметром 100 мм, *а* і *б* відповідно.

Використання такої технології забезпечує підвищення ефективності перетворення ФЕП на основі мультикристалічних підкладок кремнію Baysix до

18% при АМ 1,5. В табл.2 зображено параметри ФЕП, створені двохстадійним методом отримання пористого кремнію із проведенням дифузії через отриманий шар пористого кремнію, і їх ефективність перетворення в діапазоні довжин хвиль 400 ÷ 1000 нм.

На рис.20. зображені фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії, створені як на мультикристалічних підкладках Vaysix розміром 50x50 мм², так і на монокристалічних підкладках діаметром 100 мм. В табл.3 надані порівняння показників параметрів всіх технологій, які були розроблені в дисертаційній роботі для ФЕП і ефективність перетворення ФЕП, створених по таким технологіям. Формування антивідбивного покриття та його пасивація шляхом гідрогенізації на фронтальній поверхні забезпечує підвищення ефективності перетворення ФЕП на мультикристалічній кремнієвій підкладці в 1,2 рази і на монокристалічній кремнієвій підкладці в 1,3 рази при АМ 1,5. Показано, що ефективність перетворення сонячних елементів з використанням антивідбивного покриття з текстурою типу “Honeycomb” підвищується в 1,26 раз (від 13% до 16,4%) при АМ 1,5 в спектральному діапазоні 400 ÷ 1000 нм.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-прикладну проблему розроблення та вдосконалення технології отримання кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії з використанням шарів функціонального пористого кремнію, що забезпечує одночасне підвищення ефективності перетворення та спрощення технології їх виготовлення.

Отримано такі основні результати:

1. На основі комплексного дослідження властивостей шарів пористого кремнію розроблена технологія формування нано-, мікро- і макротекстур моно- і мультикристалічних кремнієвих підкладок фотоелектричних перетворювачів, шляхом модифікування електрохімічної технології отримання пористого кремнію, що полягає в комплексному застосуванні розчинів-травників на основі фтористоводневої кислоти з додаванням ((CH₃)₂NCOH) одночасно з функціональними складниками (C₂H₅OH, (CH₃)COOH, H₂O, CH₃OH, C₂H₆O₂). Показано, що за рахунок використання постійно-періодичних наборів струмів можна керувати щільністю (40...90%), товщиною (10 нм ... 35 мкм) і показником заломлення (1,2...3,25) шарів пористого кремнію, що дозволяє отримати набір текстур краплеподібної та колоноподібної форми кремнієвих фотоелектричних перетворювачів із ефективністю перетворення 16,3% при АМ 1,5 в діапазоні довжин хвиль 400 ÷ 1000 нм;
2. аналіз елементного складу поверхні мультикристалічних підкладок кремнію типу Vaysix методом мас-спектроскопії вторинних іонів на різних технологічних стадіях створення пористого кремнію, дав можливість порівняти чисту поверхню до травлення в електроліті на основі фтористоводневої кислоти (HF:C₂H₅OH=10:1), після процесу травлення і після проведення гідрогенізації,

як на спектрах вторинних іонів, так і в 2D зображеннях розподілення елементів вздовж поверхні (режим іонного мікроскопа та мас-спектрального іонного мікроскопа). Як видно із мас-спектрів вторинних іонів поверхні кремнію до травлення, на поверхні присутні кисневі комплекси, а також водневі зв'язки. Після травлення у спектрі з'являються піки, що відповідають енергетичному положенню іонів CH_3^+ . Концентрація водню, визначена по інтенсивності вторинних іонів H_2^+ , більша на поверхні і монотонно зменшується вглибину зразка.

3. На основі досліджень структурних особливостей кремнієвих підкладок розроблено нову електрохімічну технологію отримання пористого кремнію шляхом ступінчатого зниження густини струму і збільшення тривалості електрохімічної обробки для кожного окремого шару створення багатошарового мультипористого антивідбивного покриття типу "Black Si", що уможливило збільшення як кількості шарів у багатошаровому антивідбивному покритті від 2...4 до 10...20 і більше, так і градієнті показника заломлення, що є характерним від значень для повітря до підкладки (1...3,4) з дискретною неоднорідністю в кожному шарі. Забезпечено зменшення інтегрального коефіцієнта відбивання світла до 1% при АМ 1,5 у спектральному діапазоні $400 \div 1000$ нм за рахунок суттєвого зменшення значення коефіцієнта відбивання в ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектрального діапазону;
4. Встановлено, що ефективним інструментом впливу на функціональність і нанопористість текстур поверхні кремнієвих підкладок для фотоелектричних перетворювачів є використання хімічного травлення поверхні з наступним заповненням новоствореної текстури кремнійорганічним адсорбентом, створеним золь-гель технологією. Встановлено, що ультразвукова обробка такої поверхні надає їй властивостей функціональної нанотекстури і дозволяє знизити інтегральний коефіцієнта відбивання від 18,5% до 8,25% в спектральному діапазоні $400 \div 1000$ нм;
5. Розроблено технологію електрохімічного травлення поверхні кремнію травниками на основі фтористоводневої кислоти, диметилформамиду та спиртового розчину ($\text{HF}:(\text{CH}_3)_2\text{NCON}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=16:1:3$) з низкою складників (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, H_2O). Встановлено діапазон густин анодного заряду ($0,15 \dots 0,35$ Кл/см²), що дозволяє мінімізувати відбивання на текстурованій кремнієвій поверхні при формуванні шару пористого кремнію. Сформоване таким чином багатошарове антивідбивне покриття на основі функціонального мультипористого кремнію за своєю ефективністю є співмірним з коефіцієнтом відбивання $\approx 5\%$ з відомими багатошаровими антивідбивними системами.
6. На основі аналізу режимів модифікованої електрохімічної гідрогенізації пористого кремнію встановлено, що воднева пасивація починається після досягнення густини струму більше 50 мкА/см². Це дозволило істотно покращити пасивуючі властивості сформованих антивідбивних шарів

пористого кремнію за рахунок суміщення режимів анодування з водневим пасивуванням при зміні напрямку протікання струму;

7. Проведений розрахунок ефективності фотоелектричного перетворення на основі удосконаленої математичної моделі з врахуванням параметрів функціональних шарів пористого кремнію показав, що максимальне значення ефективності перетворення для ФЕП з функціональним кремнієвим пористим шаром при кімнатній температурі становить 29,7%. При підвищенні температури оточуючого середовища це значення зменшується, зокрема при температурі 70°C ефективність перетворення становитиме 25,7%.
8. Модифікована технологія створення текстур типу “Honeycomb” методом хімічного травлення на поверхні кремнієвих підкладок фотоелектричного перетворювача. Встановлені закономірності залежності швидкості травлення від складу травника, діелектричної проникливості і значення поверхневого натягу органічних складників. Розроблено нові травники на основі розчині фтористоводневої і азотної кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$) з інгібіторами поверхневих реакцій ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ чи $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) та органічних сполук з функціональними амідними групами ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$) з додаванням складників (C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Отримана таким чином текстура дозволяє зменшити оптичні втрати зумовлені відбиттям світлового потоку від поверхні пластини з 37% до 11,5% при АМ 1,5 в спектральному діапазоні 400 нм ÷ 1000 нм, що є співмірно з втратами для текстур «канавко-подібною» поверхнею та поверхнею типу «хаотичні піраміди». Ефективність перетворення сонячних елементів з текстурою типу “Honeycomb” з використанням антивідбивного покриття підвищується в 1,26 разів (від 13% до 16,3%).
9. Розроблений метод отримання пористого кремнію модифікованим хімічним багатостадійним травленням і виявлено, що сумарна поверхня мультиструктурного пористого кремнію складається з кількох окремих субструктур, зокрема структури лужного травлення з діаметром пор 2...5 мкм і пористої структури з розміром пор у діаметрі менше 1 мкм. Використання такої технології забезпечує підвищення ефективності перетворення ФЕП на основі мультикристалічних підкладок кремнію Vaysix до 18% при АМ 1,5;
10. Встановлено, що процес електрохімічного анодування і гідрогенізації надає можливість формувати високоефективне, товщиною до 100 нм, антивідбивне покриття кремнієвих фотоелектричних перетворювачів не пошкоджуючи нанесену фронтальну струмозбираючу гребінку на основі Ti/Ag/Pd. Встановлені технологічні режими формування пористих шарів (час анодизації 12...15 с, густина анодного струму 10...200 mA/cm^2 , густина струму гідрогенізації більше 50 mA/cm^2). Таке антивідбивне покриття забезпечує підвищення ефективності перетворення ФЕП на мультикристалічній кремнієвій підкладці в 1,2 рази, а на монокристалічній кремнієвій підкладці в 1,3 рази при АМ 1,5.

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Yerokhov V. Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use / Yerokhov V. Melnyk I.I. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 1999. – V.3. – N.4. – P. 291–322
2. Yerokhov V.Yu Porous silicon in solar cell structures / Yerokhov V.Yu, Semochko I.M. // *Opto Electronics Review* – 2000. – V.8 – N4. – P. 414–417.
3. Буджак Я.С. Влияние внешнего электрического смещения на фотоэлектрические свойства кремниевых MIS/IL структур / Буджак Я.С., Ерохов В.Ю., Мельник И.И. // *Физика и техника полупроводников*. – 1997. – №10. – С.1273–1277
4. Yerokhov V.Yu. Influence of external bias to photoelectric properties of silicon MIS/IL structures / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I. // *Solid–State Electronics*. – 1998. – V.42.(6) – P. 883–889
5. Yerokhov V.Yu. External bias as the factor of efficiency increase of silicon MIS/IL solar cells / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Korovin A.V. // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 1999. – 58. – P. 225 – 236
6. Єрохов В. Розробка рентабельних процесів формування фронтальної поверхні кремнієвих сонячних елементів / Єрохов В.Ю., Милянч А.О., Богдановський Ю.М. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*: Електроніка. – 2001. – №430. – С.37-41
7. Вакив Н.М. Состояние и тенденции развития твердотельных фотопреобразователей солнечной энергии / Вакив Н.М., Круковский С.И., Ерохов В.Ю., Мельник И.И. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – №3. – 2001. – С. 21–30.
8. Єрохов В.Ю. Гідрогенізований пористий кремній в структурах сонячних елементів / Єрохов В.Ю., Мельник І.І. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*: Електроніка. – 2002. – № 455. – С. 80-86.
9. Єрохов В.Ю. Пористі структури в кремнієвих фотоперетворювачах сонячної енергії / Єрохов В.Ю. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*: Електроніка. – 2002. – № 459. – С. 92-109.
10. Yerokhov V. Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells / Yerokhov V., Hezel R., Lipinski M. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2002. – V.72 (1–4). – P. 291–298.
11. Єрохов В.Ю. Макропористі структури в кремнієвих фотоперетворювачах сонячної енергії / Єрохов В.Ю. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*: Електроніка. – 2005. - № 532. – С.54–59.
12. Єрохов В.Ю. Хімічні технології отримання пористого кремнію для сонячних елементів / Єрохов В.Ю. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”* Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки”. – 2006. – №569. – С. 129-132.
13. Єрохов В.Ю. Макропористі структури в кремнієвих фотоперетворювачах сонячної енергії / Єрохов В.Ю., Селемонавічус А.А. // *Науковий вісник КУЕІТУ: Нові технології*. – 2008. – № 2(20). – С. 238-242.
14. Єрохов В.Ю. Поруваті шари кремнієвих підкладок для фотоелектричних перетворювачів / Єрохов В.Ю., Кухта О.В. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*: Електроніка. – 2008, № 619. – С. 23-28.
15. Єрохов В.Ю. Хімічні технології для мультипористої поверхні фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії / Єрохов В.Ю., Дружинін

- А.О., Селемонавічус А.А // Науковий вісник КУЕІТУ: Нові технології. – березень 2009. – № 1(23). – С. 43-47.
16. Єрохов В.Ю. Поверхнева функціональна мультитекстура для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії / Єрохов В.Ю. // Науково-виробничий журнал “Східно-Європейський Журнал передових технологій”, № 3/2(39). – 2009. – С. 9–13.
 17. Єрохов В.Ю. Мультитекстура для фронтальної поверхні сонячних елементів / Єрохов В.Ю. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Електроніка.-2009.- №646. – С. 66-70.
 18. Єрохов В.Ю. Кремний мультипористой текстуры для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии / Єрохов В.Ю. Дружинин А.О. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 3(81). – 2009 р. – С. 21–23
 19. Єрохов В.Ю. Мультитекстура фронтальної поверхні фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії / Єрохов В.Ю., Селемонавічус А.А // Науковий вісник КУЕІТУ: Нові технології. – 2010. - № 2(28). – С. 96-99.
 20. Дружинин А.О. Використання наноструктур кремнію в фотоелектричних перетворювачах / Дружинин А.О., Єрохов В.Ю., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Нічкало С.І. // Вісник Черкаського Національного університету ім. Б. Хмельницького. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Т. 175. – С.51–54.
 21. Буджак Я.С. Прогнозування і розрахунок фотоелектричного перетворювача із заданими характеристиками / Буджак Я.С., Єрохов В.Ю. // Східно-Європейський журнал. – 2011. – 4/8 (52). – С. 14–29.
 22. Єрохов В.Ю. Поруваті структури для мультитекстур фотоелектричних перетворювачів / Єрохов В.Ю. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Електроніка. – 2011. - № 648. – С. 60-66.
 23. Сонячний модуль високопотужної енергетики: Патент України на винахід № 23063 А: МКВ Н 01 L 31/05 України на винахід. Сонячний модуль високопотужної енергетики / Єрохов В.Ю., Мельник І.І., Раренко І.М.; власник патенту Національний університет “Львівська політехніка”. –№ 94086785;. Заявл. 29.08.94; Опубл. 30.06.98, Бюл. № 3.
 24. Спосіб одержання поверхневої текстури: деклараційний патент № 52946А. України на винахід: МКВ Н 01 L 31/05 України на винахід. Спосіб одержання поверхневої текстури / Єрохов В.Ю., Милянч А.О.; власник патенту Національний університет “Львівська політехніка”. – u2001128880; Заявл. 21.12.2001; Опубл. 15.01.2003; Бюл. № 1.
 25. Спосіб одержання поверхневої мультитекстури: патент № 36642 України на корисну модель: МКВ Н 01 L патент України на корисну модель. Спосіб одержання поверхневої мультитекстури / Єрохов В.Ю., Селемонавічус А.А.; власник патенту Національний університет “Львівська політехніка”. - а 2007 13213; Заявл. 27.11.2007р., Опубл. 10.11.2008, Бюл.№ 21.
 26. Спосіб одержання поверхневої функціональної нанотекстури: патент № 92962 України на винахід: Н01L 31/05 патент України на винахід. Спосіб одержання поверхневої функціональної нанотекстури / Єрохов В.Ю., Дружинин А.О.; власник патенту Національний університет “Львівська політехніка”. – а 200902952; Заявл. 30.03.2009р.; Опубл. 27.12.2010р., Бюл. № 24.
 27. Спосіб одержання поверхневої функціональної нанотекстури: патент № 66137 України на корисну модель: Н01L 31/05 патент України на корисну

- модель. Спосіб одержання поверхневої функціональної нанотекстури / Дружинін А.О., Єрохов В.Ю., Островський І.П., Нічкало С.І., Ховерко Ю.М.; власник патенту Національний університет "Львівська політехніка". – u 201106810; Заявл. 30.05.2011р.; Опубл. 26.12.2011р, Бюл. № 24.
28. Yerokhov V.Yu. Photoconversion in solar cells structures with porous silicon / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Iznin O.I. // Ed. By Maksymilian Pluta and Mariusz Szyjer, Proceedings of SPIE "Photoconversion: Science and Technologies", Warsaw, Poland. – 1997. – V. 3580. – P.178–184.
 29. Yerokhov V. Yu. Increase of photoconversion efficiency in MIS/IL solar cells / Yerokhov V. Yu., Melnyk I.I., Konopaltseva L.I. // Ed. by Maksymilian Pluta and Mariusz Szyjer, Proceedings of SPIE "Photoconversion: Science and Technologies", Warsaw, Poland. – 1997. – V. 3580. – P. 168–177.
 30. Kukhta A.V. Preparation and some characteristics of polyepoxypropylcarbazole thin films with embedded Au-Ag nanoparticles / A.V.Kukhta, E.E.Kolesnic, V.Yu.Yerokhov, A.I.Lesnicovich // Ed. by Johann Peter Reithmaier, Plamen Petkov, Wilhelm Kulisch and Cyril Popov, NATO Science for Peace and Security Series – B: Physics and Biophysics - Proceeding of the NATO Advanced Study Institute on Nanostructure Materials for Advanced Technological Applications, Sozopol, Bulgaria, June 2009 – P. 223–226.
 31. Yerokhov V. Cost-effective porous silicon technology for solar cell industrial applications / Yerokhov V., Lipinski M., Mylyanych A., Bogdanovskij Yu. // Ed. by J.M.Marshall and D Dimova-Malinovska, NATO Science Series – II. Mathematics, Physics and Chemistry - Vol.80., Proceeding of the NATO Advanced Study Institute on Photovoltaic and Photoactive Materials – Properties, Technology and Applications, Sozopol, Bulgaria, 9 – 21 September 2001 – P. 333–336.
 32. Єрохов В.Ю., Оптимізація параметрів інверсного шару в сонячних елементах MIS/IL типу / Єрохов В.Ю., Мельник І.І., Савчук М.І. // Abstract Book of First International School-Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductor, Chernivtsi, Ukraine, 1994. – October 4-6. – V. 2. – P. 210.
 33. Єрохов В.Ю. Підвищення вихідних характеристик сонячних елементів MIS/IL/ Єрохов В.Ю., Мельник І.І., Раренко І.М // Abstract Booklet The First International Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond - Structure Semiconductors.- Chernivtsi (Ukraine). - 1994. - V. II.- P. 211.
 34. Yerokhov V.Yu. Photoelectrical transmitters with porous silicon layers using / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Korolyova L.S // Матеріали міжнародної конференції присвяченої «150 річчю від народження Івана Пулюя» - Львів – 1995. – P. 242-243.
 35. Yerokhov V.Yu. Films of the porous Si with induced inverse layer for PET / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Korolyova L.S. // Матеріали V міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, м.Івано-Франківськ. – 1995. – Ч.1. – С. 190.
 36. Єрохов В.Ю. Низькотемпературне термічне окислення шарів пористого кремнію / Єрохов В.Ю., Мельник І.І., Королева Л.С. // Матеріали V міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, м.Івано-Франківськ. – 1995. – Ч.1. – С. 189.

37. Budzak Ya.S. Inverse finger films for photoelectric transmitters optimal parameters / Budzak Ya.S., Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Korovin O.V. // *Матеріали V міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, м.Івано-Франківськ.* – 1995. – Ч.1. – С. 183.
38. Yerokhov V.Yu. External bias influence on MIS/IL solar cells work efficiency / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Rarenko I.M. // *Abstract Book of International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductor, Chernivtsi - September 11-16 - Ukraine.* – 1995. – P. 225.
39. Yerokhov V.Yu. Thin films of porous silicon in photoelectric transmitters / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Iznin O.I. // *Abstract Book of 10 International Conference on Thin Films.* – Spaine 1996. – Salamanca Abstr. N.577 and Programme Identification WeMF3P005.
40. Yerokhov V.Yu. Solar cells structures with porous silicon / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Iznin O.I. // *Abstract Book of Second International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductor - Chernivtsi - Ukraine.* – September 8-12 - 1997. – P.270.
41. Budzak Ya. Rise of efficiency of MIS/IL solar cells / Budzak Ya., Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I. // *Abstract Book of International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductor.* – Chernivtsi, Ukraine. – 1997. – P. 310.
42. Yerokhov V.Yu. Porous silicon hydrogenizing for solar cells / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Gasko L.Z., Iznin O.I. // *Abstracts Book of First World Conference "Porous Semiconductors: Science and Technology".* - Mallorca, Spain. – 1998. - P. 169.
43. Yerokhov V.Yu. Hydrogenated porous silicon in solar cells structure / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Bogdanovsky N., Iznin O.I. // *Proceedings of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria.* – 1998. – P. 1256-1259.
44. Yerokhov V.Yu. Luminescent properties of hydrogenated porous silicon / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Iznin O.I. // *Proceedings of E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France.* – 1998 – P.34.
45. Yerokhov V.Yu. Photoconversion in solar cells structures with porous silicon / Yerokhov V., Melnyk I.I., Iznin O.I. // *Program and Abstracts of International Conference NACMO'97 "Photoconversion: Science and Technologies", Warsaw, Poland – October 22-24, 1997.* – P. 46.
46. Yerokhov V.Yu. Increase of photoconversion efficiency in MIS/IL solar cells / Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Konopaltseva L.I. // *Program and Abstracts of International Conference NACMO'97 "Photoconversion: Science and Technologies", Warsaw, Poland – October 22-24, 1997.* – P. 45.
47. Yerokhov V. Porous silicon in structures of solar cells / V.Yerokhov, I.Melnyk, A.Tsisaruk, I.Semochko // *Abstract of E-MRS Joint Meeting of European Conference on Photovoltaics, Cracow- Poland.* – October 25-27, 1999. – P. 64.

48. Yerokhov V. Porous silicon in structures of solar cells / V. Yerokhov, I. Melnyk, A.Tsisaruk, I.Semochko // Abstracts Book of PPMSS'99 - Third International School Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors, Ukraine, Chernivtsi. – September 7-11, 1999. – P.246.
49. Yerokhov V. Optical characterization of porous silicon layers / V.Yerokhov, I.Melnyk, A.Tsisaruk // Book of Abstract and Scientific Programme of E-MRS Spring Meeting, Strassbourg, Symposium P: Optical Characterization of Semiconductor Layers and Surfaces. - Strassbourg, June 1-4, 1999.- PV/P-7.
50. Yerokhov V. Prediction of optical properties of porous silicon layers / V.Yerokhov, I.Melnyk, A.Tsisaruk, I.Semochko // Book of Abstract and Scientific Programme of E-MRS Spring Meeting, Strassbourg, Symposium I: Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors.- Strassbourg, June 1-4, 1999.- I-I/P-27.
51. Yerokhov V. Macroporous silicon use in cost-effective texture for silicon solar cell application / V. Yerokhov, R. Hezel, H. Nagel, I. O. Semochko, Tsisaruk, I. Melnyk //Material of International Conference of Porous Semiconductors: Science and Technology - Madrid, Spain. – 2000. – P1-01.
52. Yerokhov V. Model conception of macroporous silicon surface for cost-effective solar cell textures // Yerokhov V., Tsisaruk O., Semochko I. // Material of International Conference of Porous Semiconductors: Science and Technology - Madrid, Spain. – 2000. – P1-27.
53. Yerokhov V. Development of profitable Methods of Texturing for Silicon Solar Cells / V. Yerokhov, R. Hezel, H.Nagel, I.Melnyk, I.Semochko // Material of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - Glasgow, UK. – May 1-5, 2000. - №VA2-15.
54. Yerokhov V. Cost-effective porous silicon technology for solar cells industrial application / V. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych, P. Panek // Material of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - October 2001 – Munich – Germany.
55. Yerokhov V. Cost-effective porous silicon technology for solar cell industrial applications / V. Yerokhov, M. Lipinski, A. Mylyanych, Yu. Bogdanovsky // Book of Abstract of NATO Advanced Study Institute on Photovoltaic and Photoactive Materials: Properties, Technology and Applications - Sozopol, Bulgaria, №P3.01 – 11-22 September 2001 – P.46.
56. Yerokhov V. Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells / Yerokhov V., Hezel R., Lipinski M., Ciach R., Nagel H., Mylyanych A., Panek P. // Material of E-MRS Spring Meeting. - Strasbourg, France. – 2001. – EP-B11.
57. Yerokhov V. Cost-effective porous silicon technology for solar cell industrial application / Yerokhov V., Lipinski M., Mylyanych A., Panek P., Kovalyev O // Book of Abstract of Third International Conference “Porous Semiconductors: Science and Technology”. – Spain. – March 2002. – P2-35.
58. Yerokhov V.Yu. Porous silicon and porous organic silicon as advanced material in solar cell and sensors structures / Yerokhov V.Yu. // Book of Abstract of NATO Advanced Study Institute “Nanostructured and Advanced Materials for Applications

- in sensors, optoelectronics and photovoltaic technology” - Sozopol, Bulgaria – 6-17 September 2004. – P1-06 – P.40.
59. Yerokhov V.Yu. Porous Silicon and Porous Organic Silicon in Solar Cell Structures / Yerokhov V.Yu. // Book of Abstract of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition – Paris, France. – 7-11 June 2004, Session Reference:1AV.2.59, Abstract №817.
60. Yerokhov V. Technology of porous silicon and synthesis porous organic silicon / Yerokhov V.Yu. // Book of Abstract of NATO Advanced Study Institute on “Functional Properties of Nanostructured Materials” - Sozopol, Bulgaria. – 03-15 June 2005. – P.6.
61. Yerokhov V. Technologies of porous silicon for humidity and gas sensors / V. Yerokhov, A. Seimonavichus // Material of 3 International Scientific and Technical Conference - “SEMST-3”. – 2-6 June Odessa, Ukraine. – 2008. – P.349.
62. Yerokhov V. Porous coating of silicon substrate for solar energy converter / Yerokhov V.Yu. // Book of Abstracts of International Conference SolPol. - Warsaw, Poland, September, 2008 - P.23.
63. Єрохов В.Ю. Микро- и нанопористые покрытия кремниевых подложек в структурах солнечных элементов / Єрохов В.Ю., Дружинін А.О. // Тези доповідей 11 Міжнародної науково-практичної конференції “Современные информационные и электронные технологии” «СИЕТ», 24-28 травня, Одеса, Україна. – 2010. – С. 129.
64. Єрохов В.Ю. Мультитекстура фронтальної поверхні фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії / Єрохов В.Ю., Селемонавічус А.А // Тези доповідей 4 Міжнародної науково-практичної конференції “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології”. – м. Кременчук, Україна. – травень 2010 – С. 23.
65. Єрохов В.Ю. Функціональні поруваті структури для мультитекстур фронтальної поверхні кремнієвих сонячних елементів / Єрохов В.Ю., Дружинін А.О., Романюк І.С. // Тези доповідей I Міжнародної науково-практичної конференції “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”, НМІТФ-2011. – Кременчук, Україна. – 5-7 травня 2011. – С. 21.
66. Єрохов В.Ю. Мультитекстуры кремниевых фотоэлектрических преобразователей на основе пористых структур / Єрохов В.Ю., Дружинін А.О., Романюк І.С. // Тези доповідей 12 Міжнародної науково-практичної конференції “Современные информационные и электронные технологии” «СИЕТ». – м. Одеса, Україна. – 23-27 травня 2011. – С. 290.
67. Druzhinin A. Si Nanowires for Antireflective Coatings of Photovoltaic Cells / A.Druzhinin, I.Ostrovskij, V.Yerokhov, Yu.Khoverko, S.Nichkalo, Iu.Kogut // Material of XIth International Conference “Modern Problem of Radio Department at the Lviv Polytechnic National University”, TCSET’2012, February 21-24 2012, Lviv, Ukraine – P. 484-485.

АНОТАЦІЯ

Єрохов В.Ю. Модифікування властивостей кремнієвих функціональних пористих матеріалів для фотоелектричних перетворювачів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Національний університет „Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, Львів, 2013.

Дисертація присвячена розробленню та вдосконаленню технології отримання кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії з використанням шарів функціонального пористого кремнію, що забезпечує одночасне підвищення ефективності перетворення та спрощення технології їх виготовлення. Розроблена технологія формування нано-, мікро- і макротекстур моно- і мультикристалічних кремнієвих підкладок фотоелектричних перетворювачів, шляхом модифікування електрохімічної технології отримання пористого кремнію, що полягає в комплексному застосуванні розчинів-травників на основі фтористоводневої кислоти з додаванням $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ одночасно з функціональними складниками ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)\text{COOH}$, H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), що дозволяє отримати набір текстур (краплеподібної та колоноподібної форми) кремнієвих фотоелектричних перетворювачів із ефективністю перетворення 16,4% при АМ 1,5. Розроблено нову електрохімічну технологію створення багат шарового мультипористого антивідбивного покриття типу “Black Si” на основі пористого кремнію.

Встановлені закономірності технології отримання текстур типу “Honeycomb” методом хімічного травлення, при тому нові травники на основі розчину фтористоводневої і азотної кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$) з інгібіторами поверхневих реакцій ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ чи $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) та органічних сполук з функціональними амідними групами $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ з додаванням складників (C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) дозволяють підвищити ККД сонячних елементів з текстурою типу “Honeycomb” в 1,26 раз. Розроблений метод отримання пористого кремнію модифікованим хімічним багатостадійним травленням і визначено, що використання такої технології забезпечує підвищення ККД ФЕП на основі мультикристалічних підкладок кремнію Vaysix до 18% при АМ 1,5.

Ключові слова: електрохімічне анодування, кремній, сонячний елемент, пористий кремній, хімічне травлення, фотоелектричний перетворювач, антивідбивне покриття, багат шарове покриття.

АННОТАЦІЯ

Єрохов В.Ю. Модифицирование свойств кремниевых функциональных пористых материалов для фотоэлектрических преобразователей. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 – Технологія, оборудование и производство электронной техники. – Национальный университет „Львовская политехника” Министерства образования и науки Украины, Львов, 2013.

Диссертация посвящена разработке и совершенствованию технологии

получения кремниевых фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии с использованием слоев функционального пористого кремния, что обеспечивает одновременное повышение эффективности преобразования и упрощение технологии их изготовления. Разработана технология формирования нано-, микро- и макротекстуры моно- и мультикристаллических кремниевых подложек фотоэлектрических преобразователей, путем модифицирования электрохимической технологии получения пористого кремния, которая заключается в комплексном применении растворов-травителей на основе плавиковой кислоты с добавлением $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ одновременно с функциональными частями ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)\text{COOH}$, H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), что позволяет получить набор текстур (капельной и колоннообразной формы) кремниевых фотоэлектрических преобразователей с эффективностью преобразования 16,4% при АМ 1,5. Разработана новая электрохимическая технология получения многослойного мультипористого антиотражающего покрытия типа "Black Si" на основе пористого кремния.

Установлены закономерности технологии получения текстур типа "Honeycomb" методом химического травления, при том новые травители на основе плавиковой и азотной кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$) с ингибиторами поверхностных реакций ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ или $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) и органических соединений с функциональными амидными группами $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ с добавлением компонентов (C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) позволяют повысить КПД солнечных элементов с текстурой типа "Honeycomb" в 1,26 раз. Разработан метод получения пористого кремния модифицированным химическим многоэтапным травлением и определено, что использование такой технологии обеспечивает повышение КПД ФЭП на основе мультикристаллических подложек кремния WaSix до 18% при АМ 1,5.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, кремний, солнечный элемент, пористый кремний, химическое травление, фотоэлектрический преобразователь, антиотражающее покрытие, многослойное покрытие.

ABSTRACT

Yerokhov V.Yu. The modification of the functional properties of porous silicon materials for photoelectric converter. – Manuscript.

The thesis for a scientific degree of the Doctor of Technical Science on the speciality 05.27.06 – Technology, equipment, and production of electronic technique. – Lviv Polytechnic National University of the Ministry of the Education and Science in Ukraine, Lviv, 2013.

The current scientific and applied task of developing and improving the technology of silicon solar cells using functional porous silicon layer that provides simultaneous increase efficiency and simplify their production technology is solved in the thesis.

Based on a complex study of the properties of porous silicon layers a technology of micro- and macrotecture of mono- and multicrystalline silicon photovoltaic

substrates by electrochemical modification technology of porous silicon is developed. It is an integrated application of solutions, etchants based on hydrofluoric acid with the addition of $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ simultaneously with functional components ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)\text{COOH}$, H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). It is shown that using permanently-periodical current density sets allows to control the porosity (40...90%) with thickness (10 nm ... 35 μm) and refractive index (1,2...3,25) of porous silicon layers. It provides to get a set of silicon photovoltaic cells (columnar and teardrop-shaped) textures with a 16.4% efficiency under AM 1,5 in the wavelength range 400 ÷ 1000 nm.

The elemental analysis of the silicon multicrystalline substrates surface Baysix type was realised by the secondary ions mass spectroscopy used at different technological stages of porous silicon formation. It allowed to compare a clear surface before etching and the surface after the etching in the electrolyte based on hydrofluoric acid as well as after hydrogenation both at secondary ions spectra and at 2D images of elements distribution along the surface (ion microprobe mode and mass-spectroscopy ion microscope mode). As it is evident from the secondary ions mass spectra of the silicon surface before the etching the oxygen clusters as well hydrogen links are presented on the surface. After the etching the spectrum appeared to have energetic peaks corresponding to the ions CH_3^+ . The hydrogen concentration defined using the secondary ions H_2^+ intensity is larger at the surface and shows a steadily decreasing deep into the sample.

Based on studies of structural features of silicon substrates was developed a new electrochemical technology of porous silicon by stepped reduction in the current density and an increase in the duration of the electrochemical process for each layer creating a multiporous multilayer antireflective coating such as "Black Si". This enabled us to increase the number of layers in a multilayer antireflective coating from 2...4 to 10...20 or more.

It was found that an effective tool for influencing the functionality and nanoporous of silicon substrate surface textures for solar cells is the use of chemical etching of the surface. The next step is to fill of the newly created texture by silicon organic adsorbent created by the sol-gel technology.

The technology of "Honeycomb" type textures is modified by chemical etching on the solar cells silicon substrates surface. Dependences of the etching rate on the proportion of the etchant, permittivity and values of surface tension of organic components were determined. New etchants based solutions of hydrofluoric and nitric acids ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$) of the inhibitor surface reactions ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ or $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) and organic compounds with amide functional groups $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ with added ingredients (C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) were developed.

The texture, obtained by this method, allows to reduce optical losses caused by the integral index reflection from the silicon substrates surface from 37% to 11,5% at AM 1,5 in the spectral range 400...1000 nm.

The method for porous silicon obtaining by the modified multistage chemical etching was developed. It was determined that the use of such technology increases the

efficiency of solar cells based on Baysix multicrystalline silicon substrates to 18% at AM 1,5.

Key words: electrochemical anodization, silicon, solar cell, porous silicon, chemical etching, photoelectric converter, anti-reflective coating, multi-layer coating.