

МУЛЬТИТЕКСТУРА ДЛЯ ФРОНТАЛЬНОЇ ПОВЕРХНІ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

© Єрохов В.Ю., 2009

V.Yu. Yerokhov

MULTITEXTURE FOR SOLAR SELLS FRONTAL SIDE

© Yerokhov V.Yu., 2009

Для фотоелектричного перетворювача (ФЕП) сонячної енергії розроблено оптичну систему відбивання фронтальної поверхні у вигляді багатофункціональної мультитекстури на основі поруватого кремнію (ПК). Мультитекстуру з низьким інтегральним коефіцієнтом відбивання було створено шляхом переформатування технологічного процесу, об'єднуючи електрохімічні і хімічні методи формування ПК. ФЕП, виготовлені з використанням мультитекстур ПК, показали збільшення ефективності перетворення порівняно із стандартними сонячними елементами.

For the sun energy photoelectric converter (PEC) the reflection optical system of frontal side is developed in the type of multifunction multitexture on the basis of porous silicon (PS). Multitexture with the low integral coefficient of reflection it was created by re-formatting of technological process, uniting the electrochemical and chemical methods of PS. PEC, made with the use of the PS multitexture, showed an increase efficiency of converter comparatively with standard solar cells.

Вступ

Кремній, а також різні функціональні пористі матеріали і сполуки на його основі, у тому числі і ПК, створені за останнє десятиліття, є найперспективнішими для створення ФЕП з погляду їх невисокої вартості і оптимальних функціональних властивостей [1–3]. ПК характеризується специфічними морфологічними особливостями і процес його формування є багатоформатним. Існує багато теорій, що описують різні аспекти формування ПК [4–7]: розглядають локалізацію носіїв на кінчику пор в процесі росту ПК [4], вплив дифузії дірок на інтенсивність росту пори [5], вплив хімічної активації поверхні [6], а також межі розділу між ПК і підкладкою [7].

Важлива особливість пористих шарів – велика питома внутрішня площа поверхні (близько $1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$). Велика площа поверхні робить його дуже активним матеріалом, при цьому приблизно 20 % кремнієвих атомів розташовуються на внутрішній поверхні ПК [8]. Інтенсивне дослідження внутрішньої поверхні привело до іншого погляду щодо майбутнього використання ПК, яке може залежати від його великої питомої поверхні. Для цього бажано було б заповнити вільний простір ПК певними наповнювачами чи ПК іншої розмірності, що власне утворює мультитекстуру [9]. Якщо більшість об'єму пор заповнюється придатними наповнювачами чи ПК іншої розмірності, то виникне потреба у великих розмірах пор матеріалу, наприклад макро-ПК, тому що розмір пор визначатиме ефективність їх заповнення наповнювачем. Розмір пор і параметри області питомої поверхні фронтальної сторони сонячного елемента (СЕ) разом впливатимуть на ефективність фотоелектричного перетворення.

Перспективність пористих структур кремнію зумовила значний практичний інтерес з боку дослідників, а також домінування кремнієвих матеріалів у загальному об'ємі виробництва ФЕП [1, 2]. У той самий час широке використання кремнієвих сонячних елементів (СЕ) може стати економічно доцільним тільки за умови підвищення їх коефіцієнта корисної дії (ККД) і зниження собівартості виробництва.

Мета роботи – розробити оптичну систему відбивання фронтальної поверхні у вигляді багатофункціональної мультитекстури на основі ПК. Фронтальну поверхню СЕ як мультитекстуру з низьким інтегральним коефіцієнтом відбивання можна створити, переформатувавши технологічний процес створення ПК, об'єднуючи електрохімічні і хімічні методи формування ПК. Це дає можливість отримати макро-, мікро- і нанотекстури ПК в одному технологічному процесі.

Елементи мультитекстури ПК

ПК з погляду його морфології можна моделювати як масив циліндричних пор. Це дає можливість теоретично дослідити зв'язок між діаметром пори d_p , пористістю P та областю питомої поверхні S . Масив циліндричних пор можна розташувати у квадратних (рис. 1) або трикутних (рис. 2) решітках.

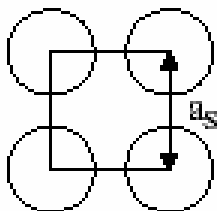


Рис. 1. Елемент масиву циліндричних пор ПК, поміщений у квадратну решітку

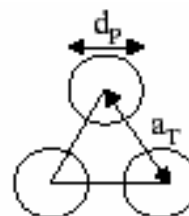


Рис. 2. Елемент масиву циліндричних пор ПК поміщений у трикутну решітку

Для цих двох випадків можна отримати залежності коефіцієнта пористості від діаметра циліндричної пори і питомої поверхні S [10, 11].

$$P = \frac{p}{4} \left(\frac{d_p}{a_s} \right)^2 \quad \text{– для квадратної решітки;} \quad (1)$$

$$P = \frac{p}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_p}{a_t} \right)^2 \quad \text{– для трикутної решітки,} \quad (2)$$

де d_p – діаметр пори і a_s , a_t – габарити елементарної лунки (рис. 1, а, б).

Розглядаючи вищевказані рівняння, важливо дослідити, коли пори почнуть об'єднуватися. З огляду на вищезгадані рівняння, це почне відбуватися, коли $d_p = a_s$ та $d_p = a_t$. При цьому пористість у разі квадратних решіток набуде значення $P > 78.5 \%$, а у разі трикутних решіток – $P > 90.6 \%$. В обох випадках область питомої поверхні S задається одним і тим самим виразом [10]:

$$S = \frac{4P}{d_p}. \quad (3)$$

Переважно ПК, сформований на р-Si або n-Si, має чіткі відмінності в умовах формування пор по розміру, орієнтації і ступеню розгалуження. При цьому ПК, сформований у темноті або під освітленням, має різницю у морфології. ПК, сформований під фронтальним освітленням або під освітленням зворотного боку пластини, також різний за параметрами. Найбільш видимий функціональний вплив на морфологію за усіх умов її формування проявляє концентрація легуючої домішки. Зокрема розмір пор залежить від типу легуючої домішки і її концентрації; розмір зазвичай збільшується із збільшенням концентрації легуючої домішки для р-Si, але переважно з концентрацією легуючої домішки для n-Si [2].

Збільшення діаметра пори напряму пов'язане з часом травлення. При цьому площа поверхні стінок пори збільшуватиметься. Через певний період часу це приведе до збільшення області питомої поверхні $S(t)$, поки пори не об'єднаються. Область питомої поверхні збільшуватиметься, поки пористість не досягне значення $\approx 78.5\%$ (для квадратних решіток) або $\approx 90.6\%$ (для трикутних решіток), і зменшиться після того, коли пори об'єднаються.

На зразках з високим питомим опором (близько $1.0 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) була вивчена взаємодія між пористістю $P(t)$ і областю питомої поверхні $S(t)$ вирощеного ПК різними методами хімічного травлення кремнієвих підкладок. Вони були електрохімічно підготовлені у різних електролітах, використовуючи три різні концентрації фтористоводневої кислоти (35 % HF, 25 % HF і 15 % HF). Первинні значення параметрів були: $S(0)=334 \text{ м}^2/\text{см}^2$, $P(0)=68\%$ для електроліту з 35 % HF, $S(0)=218 \text{ м}^2/\text{см}^2$, $P(0)=81\%$ для електроліту з 25% HF, і $S(0)=137 \text{ м}^2/\text{см}^2$, $P(0)=91\%$ для електроліту 15 % HF. Результати експериментів показують, що швидкість втрати маси $M(t)$ (рис. 3) зменшується із збільшенням часу травлення.

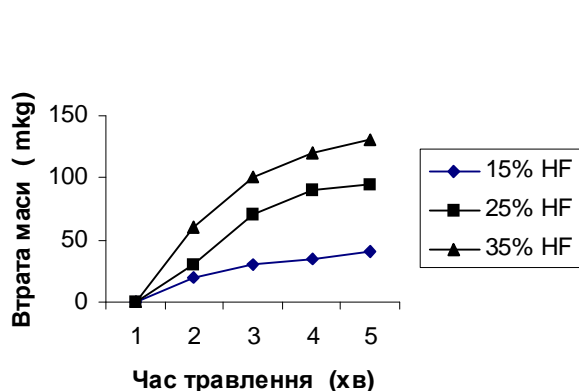


Рис. 3. Залежність втрати маси зразка від часу травлення для трьох хімічних травників з кількістю фтористоводневої кислоти в 15, 25, 35 %

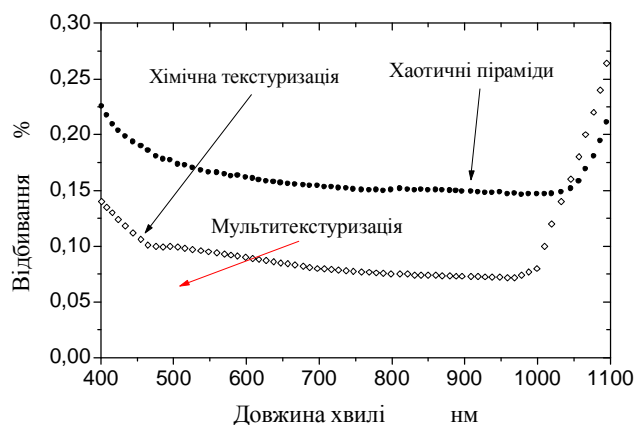


Рис. 4. Спектри відбивання як функція довжини хвилі для мультитекстури без нанесення просвітлення. Для порівняння наведено спектри відбивання хаотичних пірамід й хімічної текстури

Мультитекстури у фотоелектричних перетворювачах

Основним принципом під час формування шарів ПК необхідно було максимально наблизити процес їх росту до технології створення високоефективних СЕ. Класична технологія формування ПК електрохімічним методом [12, 13] була взята за основу створення ФЕП з мультитекстурою. Для росту пористих шарів використовувались як поліровані, так і текстуровані КОН (100)-орієнтовані кремнієві підкладки р-типу, створені методом зонної плавки, з питомим опором $1,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, завтовшки 300 мкм , відполіровані травленням з обох боків. Емітер n^+ -типу завтовшки $0,4 \text{ мкм}$ та поверхневою провідністю близько $40 \text{ Ом}/\text{см}^2$ був сформований за температури $830 \text{ }^\circ\text{C}$ дифузією фосфору з рідкого джерела POCl_3 (20 хв дифузія з наступним 20 хв обробленням в N_2) та подальшим термічним обробленням за температури $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Ключові параметри процесу – густина струму, концентрація HF в електроліті і питомий опір кремнієвої підкладки.

Ріст шарів ПК проводився у гальваностатичному режимі з використанням тefлонової електрохімічної лунки, конструкція якої передбачала омичний контакт до металізованого тильного боку кремнієвої підкладки. Як електроліт при анодуванні застосовувався спиртовий та водно-спиртовий розчин фтористоводневої кислоти.

Формування ПК на поверхні емітера n^+ -р переходу здійснювалось без застосування додаткового освітлення і було можливим завдяки інжекції дірок з базового шару за прямого зміщення діючої структури. На першому етапі цієї технології формують кратероподібну макропористу текстуру, а на дру-

гому етапі отримують колоноподібну текстуру, яку можна регулювати як за глибиною, так і за висотою отриманих колон, регулюючи технологічні параметри росту ПК та склад базового кислотного розчину.

Залежно від технологічних параметрів можна сформувати шари макро-, мікро- чи нанопор. Нанопори формуються за порівняно високих значень концентрацій HF і густини струму. Якщо струм і/чи концентрація HF дуже маленькі, можна отримати макропори. Змінюючи технологічні параметри, можна отримати широкий спектр пор, – від нано-ПК до макро-ПК. Електроліти для експериментів виготовлялись зі ступенем концентрації фтористоводневої кислоти 15 %, при цьому на деяких етапах технологічного процесу зберігалась густина струму близько 76.4 mA/cm^2 . Період дії різних струмів в процесі гальваностатичного режиму теж дуже змінювався, даючи можливість виростити різні за товщиною та пористістю шари [14].

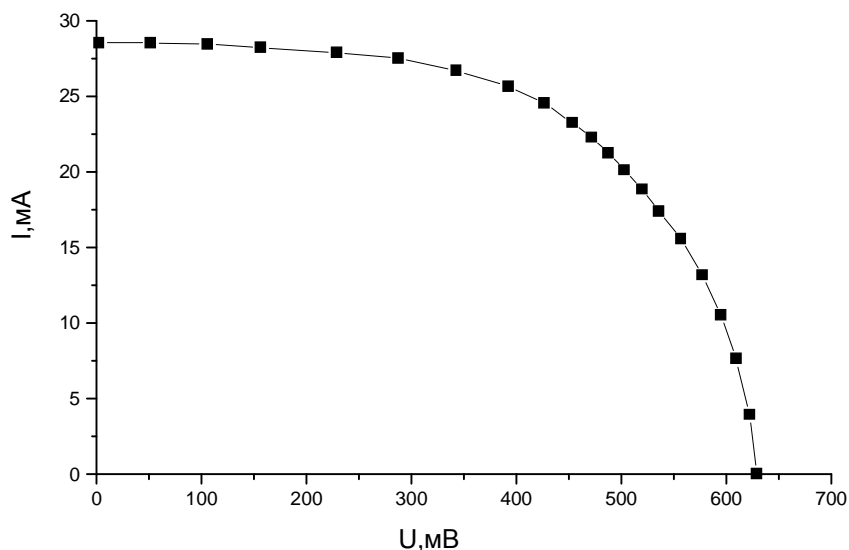


Рис. 5 Вольт-амперна характеристика SE, виготовленого без використання мультитекстури. Спектральні параметри AM 1,5. $U_{xx}=630 \text{ мВ}$. $I_{к.з.}=28,5 \text{ мА}$. $\eta=12,6 \%$. Активна поверхня – $0,93 \text{ см}^2$

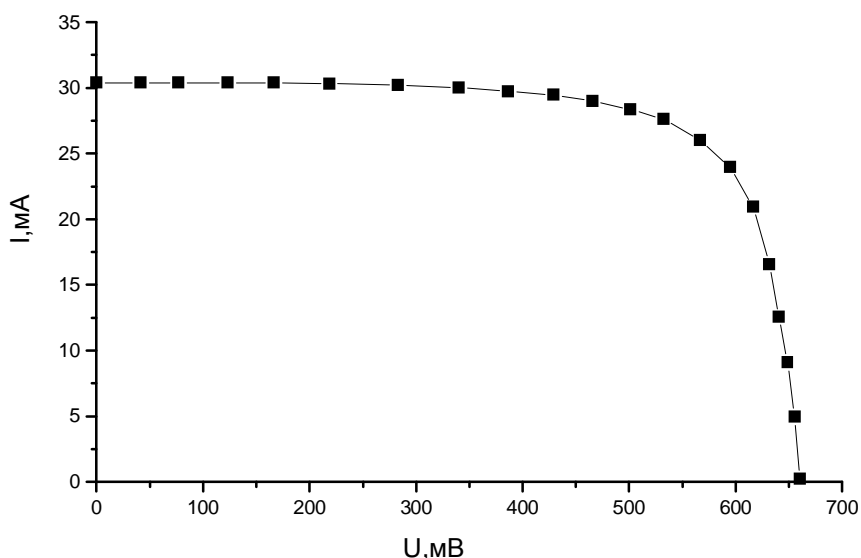


Рис. 6. Вольт-амперна характеристика (ВАХ) SE, виготовленого з використанням мультитекстури. Спектральні параметри AM 1,5. $U_{xx}=660 \text{ мВ}$. $I_{к.з.}=30,8 \text{ мА}$. $\eta=16,1 \%$. Активна поверхня – $0,93 \text{ см}^2$

Використовуючи запропоновану технологію отримання багатифункціональної мультитекстури на основі ПК, при отриманні макро-, мікро- і нанотекстури ПК в одному технологічному процесі були

виготовлені два лабораторні зразки ФЕП для порівняння їх вихідних параметрів. Перший (стандартний) був виготовлений з використанням простої пірамідальної текстури, другий – з використанням фронтальної мультитекстури. Зняті їх вольт-амперні характеристики (ВАХ) (рис. 5, 6) і визначено їхню ефективність перетворення η , яка для стандартного зразка ФЕП дорівнювала 12,6 %, а для зразка з фронтальною мультитекстурою – 16,1 %. ВАХ вимірювалися за спектральними умовами АМ1,5, експерименти для обох зразків ФЕП проводились на кремнієвих підкладках, однакових за параметрами та площею. Аналіз ВАХ двох виготовлених зразків вказує на збільшення ефективності перетворення η для зразка ФЕП з використанням мультитекстури.

Висновки

Результатом представленої роботи стало розроблення технології створення фронтальної мультитекстури, коли шари макро-ПК заповнюються шарами мікро-ПК, досягаючи оптимального відбивання фронтальної поверхні ФЕП. Процес створення мультитекстури був максимально адаптований до технології створення високоефективних кремнієвих СЕ. Використання мультитекстури дасть змогу збільшити ефективність перетворення СЕ, спростити технологічний цикл, знизити вартість розроблення СЕ і підвищити їх експлуатаційні характеристики. Сукупність цих чинників уможливить в майбутньому підвищити ефективність виготовлення ФЕП для систем генерації електроенергії.

Автор висловлює подяку за допомогу в проведенні вимірювань співробітникам відділу електронної спектроскопії та оптики Інституту фізики Національного університету м. Мінськ, Республіка Білорусь та співробітникам відділу фотовольтаїки Інституту сонячної енергії, Ганновер, Німеччина.

1. Green M.A. et al. *Progress in Photovoltaics: Res.Appl.*15, 425 (2007). 2. Kazmerski L.L. *Photovoltaics: a review of cell and module technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 1997. – 1. – P. 71–170. 3. Yerokhov V. et al. *Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use// Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 1999. – Vol. 3. – N 4. – P. 291–322. 4. Beale M. I. J., Benjamin J.D., Uren M.J. et al. *An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon // J. Cryst. Growth.* – 1985. – Vol. 73. – P. 622–636. 5. Smith R. L. and Collins S.D. *Porous silicon formation mechanisms // J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71, № R1. 6. Takashi Unagami. *Formation Mechanism of Porous Silicon Layer by Anodization in HF Solution // J. Electrochem. Soc.* – 1980. – Vol. 127. – P. 476. 7. Dubina V. *Formation mechanism of porous silicon layers obtained by anodization of monocrystalline n-type silicon in HF solutions // Surface Science.* – 1992. – Vol. 274, N 1. – P. 82–92. 8. Kovalev D., Timoshenko V.Y., Künzner N., Gross E., and Koch F. *Phys. Rev. Lett.* 87, 68301/1 (2001). 9. Clement D., Diener J., Gross E., Künzner N., Yu V. and Kovalev D. *phys. stat. sol. (a)* 202(8), 1357 (2005). 10. Lehmann V. *Electrochemistry of Silicon (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).* 11. Ghulinyan M.Zh. and Aroutiounian V.M. *Phys. Stat. Sol. (a)* 197, 419 (2003). 12. Lust S. and Levy-Clement C. // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – 149. – С. 338. 13. Hasse G., Christophersen M., Carstensen J. and H. *Phys. Status Solidi A.* – 2000. – 182. – P. 23. 14. Пат. України № 36642. Спосіб одержання поверхневої мультитекстури / В.Ю. Єрохов, А.А. Селемонавічус. – 10.11.2008.