

УДК 621.315.592

**В.Ю. Єрохов**Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки**ПОРИСТІ СТРУКТУРИ В КРЕМНІЄВИХ  
ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧАХ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ**

© Єрохов В.Ю., 2002

**V.Yu. Yerokhov****POROUS STRUCTURES IN SILICON  
SOLAR ENERGY CONVERTER**

© Yerokhov V. Yu., 2002

Проаналізовані еволюція і сучасний стан фотоперетворювачів сонячної енергії на основі кремнію. Показані сучасні напрями збільшення ефективності перетворення та зменшення вартості сонячних батарей та панелей сонячної енергії при використанні пористих структур деяких напівпровідникових матеріалів, таких як Si. Показані розробка технології одержання ефективного та рентабельного антивідбивного покриття (ARC) на основі пористого кремнію (PS) та розробка макропористого кремнію (MPS) на поверхні кремнієвої підкладки, з використанням хімічної та електрохімічної технології, яке було б максимально адаптоване до процесів створення кремнієвих СЕ. При використанні макропористого кремнію інтегральний коефіцієнт відбивання PS в діапазоні 400–1000 нм зменшено до 7 %.

The evolution and modern condition of solar energy converter on the basis of silicon was the purpose of present paper. Also the prospects of their further application in terrestrial power and Probabilities of use of porous structures in structures of solar cells also are considered. The development of technology of generation of efficient and cost-effective porous silicon (PS) based antireflection coating (ARC), which would be the most adapted to the silicon solar cell (SC) processing sequence is analysed. With macroporous silicon (MPS) the average reflection coefficient of MPS in range of 400-1000 nm was decreased to 7 %.

**1. Вступ**

Результатом інтенсивного розвитку фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії за два останніх десятиріччя стало широке впровадження сонячних елементів (СЕ) для живлення різноманітних малопотужних електронних пристроїв. Однак у зв'язку з виснаженням запасів енергетичної сировини на Землі і безперервним зростанням потреб людства в дешевій екологічно чистій електроенергії постає питання про розвиток високопотужної сонячної енергетики, яка змогла б конкурувати з традиційними методами генерації електроенергії. Вимогами до СЕ високопотужної енергетики є такі критерії: висока ефективність роботи, технологічна простота і низька вартість виготовлення,

достатня деградаційна стійкість. Сучасні ФЕП відповідають наведеним вимогам, але ще не повною мірою залишаються низькорентабельними і в широкомасштабному використанні. У той же час сонячні батареї (СБ) є домінуючим джерелом енергії для супутників і космічних кораблів.

Якщо для наземних СБ основним матеріалом є кремній, враховуючи його порівняно низьку вартість, то для СБ космічного базування лідерство тут належить арсеніду галію і твердим розчинам на його основі. Починаючи з кінця 90-х років, використання СБ на основі з'єднань  $A_3B_5$  в комерційних космічних апаратах стало домінуючим. Спрогнозувати основні тенденції подальшого розвитку космічної фотоенергетики можна тільки на основі глибокого аналізу її сучасного стану, а також основних досягнень і шляхів вдосконалення сонячної енергетики протягом більш, ніж піввікового періоду її еволюції.

Одним з сучасних напрямів збільшення ефективності перетворення і зменшення ціни готового продукту у вигляді сонячного елемента або панелі, є використання в структурі готового сонячного елемента пористих структур деяких напівпровідникових елементів, насамперед кремнію – пористого кремнію, який набув широкого застосування в оптоелектроніці в останнє десятиріччя. Пористий кремній (por-Si), що отримується електрохімічним травленням монокристалічного кремнію в електролітах на основі плавикової кислоти, останнім часом все сильніше привертає увагу фахівців з фотовольтаїки завдяки низці своїх унікальних властивостей. Однак до теперішнього часу прийнятні результати отримані тільки при використанні por-Si як антивідбивного покриття для кремнієвих сонячних елементів (СЕ) [2].

Незважаючи на великий потенціал PS для його застосування в кремнієвій фотовольтаїці [2], до цього часу з його використанням не було створено СЕ з ККД, вищим ніж 14,5 %. Поясненням цього може бути тільки той факт, що параметри використаних шарів PS не були повністю оптимізованими та адаптованими до технології створення СЕ.

Як приклад можна навести використання шарів PS як ARC. У деяких роботах було досягнуто екстремально низьких коефіцієнтів відбивання просвітлюючих покриттів на основі PS. За ефективністю зменшення оптичних втрат вони були співвимірні із найефективнішими двошаровими ARCs на основі  $MgF_2/ZnS$ , нанесеними на попередньо текстуровану КОН кремнієву поверхню [1]. Однак товщина таких антивідбивних шарів була близько 10 мкм, і, як було пізніше показано в [3], їх не можна ефективно використати в кремнієвих СЕ, оскільки призведуть до зростання послідовного опору структури та пов'язаних із цим омичних втрат фотоструму. У той же час, використання шарів PS із товщиною до 200 нм для структур із глибиною р-n переходу близько 1 мкм та до 100 нм для структур із глибиною р-n переходу близько 0,5 мкм не здійснює суттєвого впливу на послідовний опір та фактор заповнення (fill factor) СЕ, але одночасно і не дозволяє досягнути необхідного зменшення втрат на відбивання [3, 4].

Оскільки при використанні PS як ARC пористий шар формується безпосередньо на кремнієвій поверхні, він повинен виконувати також функцію пасивуючого покриття. Однак результати досліджень у цій області [1, 5] виявили, що пасивуючі властивості PS є недостатніми для мінімізації впливу поверхневої рекомбінації на фронтальній поверхні структури СЕ. Часткового покращання та стабілізації пасивуючих властивостей PS було досягнуто в [5] термічним та анодним окисленням пористого шару, а також плазмонітридної обробки його поверхні.

Узагальнюючи викладені вище факти, очевидно, що подальше використання шарів PS в структурах високоефективних кремнієвих СЕ є можливим тільки за умови детальної оптимізації їх параметрів та суттєвого покращання антивідбивних та пасивуючих властивостей. Результатом роботи стала розробка технології створення шарів пористого кремнію (PS), який володіє оптимальними антивідбивними властивостями та максимально адаптований до технології створення високоефективних кремнієвих СЕ.

Метою цієї роботи є огляд еволюції структур СЕ, визначення основоположних фізичних і технічних принципів їх роботи, підсумовано попередній досвід використання PS в кремнієвих СЕ. На основі розгляду і аналізу властивостей цього матеріалу, широких експериментальних робіт, намічена низка нових напрямів підвищення ефективності фотоперетворення за допомогою включення в структуру СЕ оптимізованих шарів PS. Результати проведених числових розрахунків підтверджують перспективність використання PS для збільшення ККД різного типу кремнієвих СЕ. Це дає збільшення їх внутрішнього квантового виходу, розширення робочого спектрального діапазону в ультрафіолетову область спектра, зменшення втрат фотогенерованої потужності. Прогнозування напрямів модернізації дозволяє сподіватися на створення найбільш ефективних фотоперетворювачів космічного використання.

## 2. Еволюція кремнієвих сонячних елементів

### 2.1. Структури СЕ з р–n-переходом

Вибір напівпровідникових матеріалів для виготовлення ФЕП здійснюється, насамперед, на основі аналізу їх спектральної чутливості і значення краю оптичного поглинання. З цього погляду, для виготовлення наземних ФЕП найпридатнішими вважаються чотири напівпровідники [1]: кремній (Si), телурид кадмію (CdTe), арсенід галію (GaAs) і фосфід індію (InP). При цьому оцінка спектральної залежності коефіцієнта оптичного поглинання цих матеріалів вказує на те, що, застосовуючи кремній, можна використати для перетворення в електричний струм найбільшу частину сонячного спектра (випромінювання з довжиною хвилі 1,1 мкм і коротше), тобто близько 91 % енергії падаючого світлового потоку. Цей факт, а також низька вартість кремнію, і досі визначають вибір матеріалу для СЕ наземного використання.

Більш ніж сорокарічний період еволюції кремнієвої фотоенергетики привів як до підвищення ефективності роботи СЕ, так і до розробки великої кількості їх структур. Для структури перших СЕ з р–n-переходом характерна двостороння дифузія і розміщення на тильній стороні підкладки металевих контактів, як до р-, так і до n-області. Інтенсивні дослідження в напрямі вдосконалення цієї структури призвели до того, що вже через 18 місяців після першого повідомлення ККД таких СЕ досяг 10 %. Це відкривало реальні перспективи для генерації електроенергії з використанням ФЕП сонячної енергії. Однак, враховуючи незрілість кремнієвої промисловості і напівпровідникового виробництва, стало зрозумілим, що початковий ентузіазм з приводу широкомасштабного використання СЕ є передчасним.

Однак, вже на перших етапах освоєння космосу СЕ були визнані найбільш оптимальними джерелами живлення для штучних супутників Землі. Це сформувало головний напрям розвитку кремнієвих СЕ з р–n-переходом аж до початку 70-х років і служило стимулом для їх подальшого вдосконалення (рис. 1).

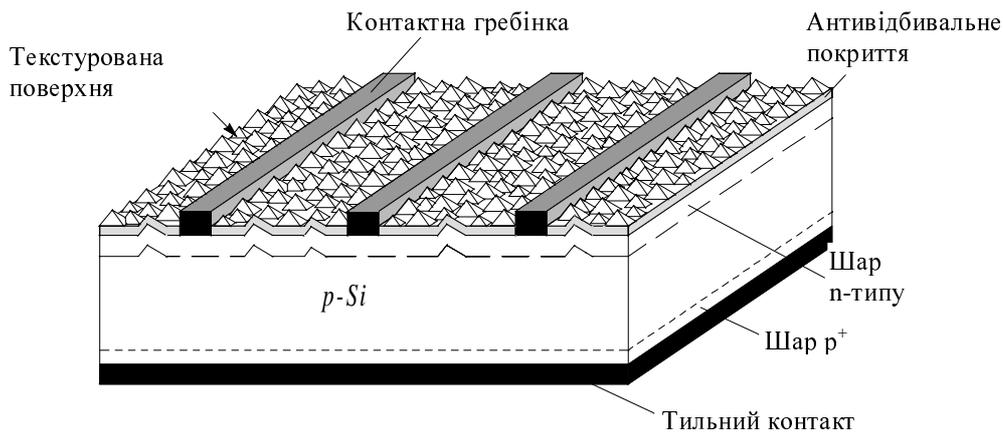


Рис. 1. Структура текстурованого кремнієвого СЕ середини 70-х років

Першим кроком на шляху модернізації СЕ для космічних потреб було вдосконалення технологічних методів формування їх структури і застосування фронтальної контактної системи у вигляді металевої гребінки. Це дозволило вже на початку 60-х років підвищити ККД кремнієвих СЕ з р–n-переходом до 14 % [5]. Приблизно в цей самий час стало очевидним, що дифузійні шари з дірковою провідністю порівняно з шарами n-типу володіють при освітленні великим опором, причиною чого є істотна різниця рухливості електронів і дірок. Внаслідок цих досліджень при виборі підкладки для СЕ перевага з цього часу надається кремнієвим пластинам з дірковою провідністю [5].

Перша половина 70-х років знаменувала собою початок істотної модернізації структури СЕ. По-перше, було встановлено, що використання тильного контакту, створеного термовакуумним напиленням алюмінію з подальшим відпалом в атмосфері водню при 400 °С, призводить до значного збільшення вихідного струму і напруги за рахунок виникнення поблизу тильного контакту СЕ сильно легованої алюмінієм р<sup>+</sup>-області [7, 8]. Цей ефект отримав назву “поле тильної поверхні” і засновується на тому, що р<sup>+</sup>-область зменшує в приповерхневій області базового шару концентрацію неосновних носіїв і обмежує їх потік до тильного контакту. Досягнуте таким чином зменшення швидкості поверхневої рекомбінації призводить до збільшення спектрального відгуку для фотонів з малими енергіями і, відповідно, до зростання струму короткого замикання. Крім цього, внаслідок зменшення рекомбінаційного струму через тильний контакт, підвищується напруга неробочого ходу СЕ.

Другим важливим досягненням технології виробництва СЕ стало використання розвинених для мікроелектроніки методів фотолітографії для формування верхнього контакту [9]. Це дозволило здійснити деякі удосконалення фронтальної контактної гребінки, які були неможливі при застосуванні напилення через тіньові маски. Суть даного поліпшення полягала в тому, що смуги контактної гребінки тепер могли бути розташованими ближче одна від іншої при одночасному зменшенні їх товщини. Це дозволило не тільки мінімізувати затінення фронтальної поверхні, але і використати верхній дифузійний шар зі зниженою концентрацією легуючої домішки і істотно зменшеною товщиною, оскільки пов'язане з цим збільшення шарового опору легованого шару не було перешкодою для ефективного збору фотогенерованих носіїв [10]. Використання мілкої дифузії при одночасному зменшенні ступеня легування сприяло підвищенню спектрального відгуку для

високоенергетичних фотонів і збільшенню часу життя неосновних носіїв у приповерхневій області. Розширення спектрального діапазону роботи ФЕП в фіолетову частину спектра поклало початок розвитку нових СЕ, які завдяки особливостям своєї фоточутливості отримали назву “фіолетових”.

## 2.2. Текстуровані СЕ

Дослідження в області анізотропного хімічного травлення кремнію, які проводилися на початку 70-х років у напівпровідниковій мікроелектроніці, привернули увагу також і спеціалістів з фотовольтаїки. Технологія анізотропного травлення була застосована також для текстуровання (100)-орієнтованої поверхні СЕ у вигляді хаотично розташованих чотиригранних пірамід [10, 11]. Світло, яке падає на таку текстуровану поверхню, як правило, попадає на бічну сторону однієї з пірамід, частково проходить в неї під певним кутом, відбивається на бічну сторону іншої піраміди і повністю входить в неї. Такий характер оптичного поглинання порівняно з поглинанням СЕ з планарною поверхнею дозволяє досягнути двох істотних переваг:

1) коефіцієнт оптичного відбивання від поверхні СЕ меншає з 35 % для плоскої поверхні до 20 % для текстурованої поверхні, що сприяє зростанню струму короткого замикання [11];

2) неперпендикулярне входження світлового променя в СЕ дозволяє йому поглинатися ближче до області просторового заряду (ОПЗ), що робить оптимальним застосування текстурованої поверхні для “фіолетових” СЕ [10].

На рис. 1 показана структура СЕ, який використовує всі описані вище перспективні особливості: текстуровану фронтальну поверхню, оптимізовану конструкцію контактної гребінки, підвищену фоточутливість у фіолетовій частині сонячного спектра, вбудоване поблизу тильної поверхні електричне поле. Результатом такої модернізації структури СЕ стало підвищення його ККД до 17 % [11]. Це значення ефективності фотовольтаїчного перетворення залишалося неперевершеним протягом майже десятиріччя.

## 2.3 СЕ з пасивованим емітером (PESC) і мікроструктурованою фронтальною поверхнею

Подальше підвищення вихідних характеристик кремнієвих СЕ було досягнуте насамперед за рахунок збільшення напруги неробочого ходу завдяки поліпшеній пасивації неконтактованої частини фронтальної поверхні і зменшення активності поверхневих станів на межі розділення напівпровідник/метал контактної гребінки [12]. Як пасивуючого покриття для неконтактованої площі фронтальної поверхні СЕ використовувався термічно вирощений оксид кремнію.

Серед великої кількості методів зменшення рекомбінаційних втрат на межі розділення метал/напівпровідник найефективнішою виявилася мінімізація площі контактів. ФЕП, які використали високоякісну емітерну пасивацію і зменшення площі контакту до поверхні робочої області напівпровідника, були названі PESC (Passivated Emitter Solar Cell – СЕ з пасивованим емітером). Ослаблення впливу поверхневої рекомбінації на ефективність збору фотогенерованих носіїв в структурі PESC дозволило повніше використати переваги високоякісних вихідних підкладок, що було практично неможливо для попередніх конструкцій СЕ [13]. Як результат цього, ККД ФЕП типу PESC на основі високоякісних

кремнієвих підкладок, отримані за допомогою методу зонного плавлення, перевищив у 1985 р. значення 20 % [14]. Однак вартість таких СЕ порівняно з попередніми конструкціями значно виросла і наблизилася до вартості СЕ на основі GaAs.

#### 2.4. СЕ з “тильною” структурою контактної системи

Подальші кроки розвитку структури кремнієвих СЕ з р–n-переходом були пов'язані з використанням окислювальної пасивації як для фронтальної, так і для тильної поверхні фотоперетворювача. Разом з цією концепцією багато уваги було приділено також дослідженням, спрямованим на заміну токозбиральних систем з великою контактною площею точковими контактами. Першою успішною конструкцією ФЕП такого типу був так званий “тильний” СЕ, в структурі якого були зведені до мінімуму рекомбінаційний і оптичні втрати [15]. Створення локальних емітерних  $n^+$  областей на тильній поверхні СЕ дало можливість звільнити фронтальну поверхню від контактної гребінки і уникнути пов'язаних із затіненням оптичних втрат. Контакт як до емітерної  $n^+$  області, так і до базового р-шару був конструктивно виконаний на тильній поверхні у вигляді двох зустрічних металевих гребінок, що контактують з напівпровідниковими шарами тільки в локальних крапкових місцях. Всю іншу площу тильної і фронтальної поверхонь покривали тонким оксидним шаром. Така двостороння пасивація поверхні сприяла мінімізації втрат фотогенерованої потужності, які мали місце в попередніх структурах СЕ через рекомбінацію фотогенерованих носіїв через поверхневі стани.

Разом з відсутністю затінення робочої поверхні, конструкція контактної системи “тильного” СЕ володіла ще низкою переваг порівняно зі своїми попередниками:

а) відсутність обмежень на ширину смуг контактних гребінок дозволила виконувати їх досить широкими, мінімізуючи тим самим втрати фотоструму в контактній системі і забезпечуючи можливість роботи при великих струмах;

б) розміщення обох контактних гребінок на одній стороні СЕ спростило і підвищило надійність їх електричної комутації при об'єднанні в сонячні модулі.

Однак, незважаючи на всі переваги даної структури, потрібно відмітити і ті високі вимоги, які вона пред'являє до якості вихідних кремнієвих підкладок. Оскільки переважна більшість надмірних носіїв генерується поблизу текстурованої поверхні, вони повинні перетнути базову область (її товщина в такій структурі СЕ становить типово 100 мкм), щоб бути зібраними струмозбираючими гребінками через локальні р+ і n+ області. Очевидно, що навіть неістотні для попередніх структур СЕ втрати внаслідок об'ємної рекомбінації, у цьому випадку є найбільшою перешкодою для досягнення високих значень фотоструму. У зв'язку з цим вихідні кремнієві підкладки для тильних СЕ повинні володіти високою структурною досконалістю, щоб забезпечувати необхідні значення дифузійної довжини носіїв заряду. При дотриманні цих вимог на СЕ з тильною структурою в 1988 році був досягнутий ККД 22,3 % [15].

#### 2.5. Лазеро-структурований СЕ з утопленням контактом

Принципово іншим шляхом була вирішена проблема зменшення оптичних втрат, зумовлених затіненням робочої поверхні фронтальною контактною гребінкою, в роботі [17]. Blakers і інші запропонували нову структуру кремнієвого СЕ, яка завдяки особливостям фронтальної контактної гребінки, отримала назву “лазеро-структурований СЕ з утопленням

контактом”. У даній структурі для мінімізації відображення від контактної гребінки її смуги сформовані дуже вузькими і розташовані в глибоких канавках, створених в кремнієвій підкладці лазерним скрайбуванням (рис. 2). Завдяки тому, що для осадження контактної металізації використаний електролітичний метод, така конструкція фронтального контакту спільно з оптимізацією поглинання забезпечує також і спрощення технології створення СЕ, оскільки дозволяє уникнути двох етапів фотолітографії.

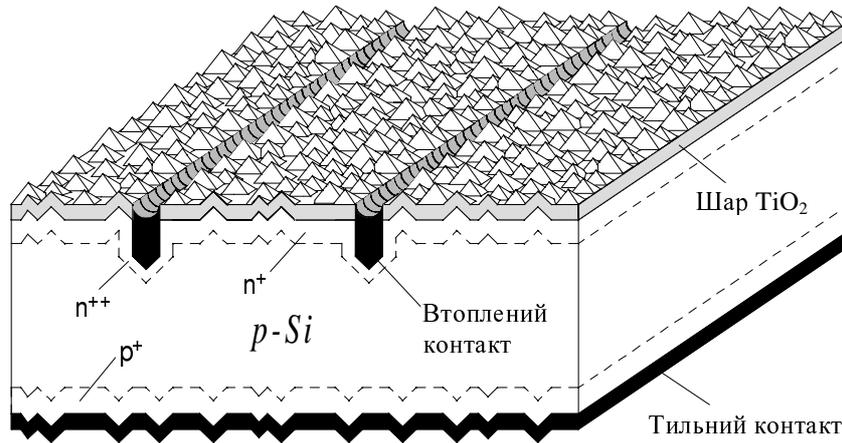


Рис. 2. Структура лазеро-структурованого СЕ з утопленим контактом

Селективність електролітичного осадження пальців контактної гребінки досягається маскуванням фронтальної поверхні оксидом титану, який одночасно виконує і роль антивідбивного покриття. Завдяки тому, що плівка  $\text{TiO}_2$  наноситься методом розпилення, вона рівномірно покриває поверхню елемента і майже не попадає в канавки, створені лазером. Подальше осадження металу під час електрохімічної реакції відновлення спостерігається тільки на відкритих ділянках кремнієвої поверхні. Отже, фронтальна контактна гребінка формується винятково в призначених для неї поглибленнях (див. рис. 2).

Втоплений контакт, спільно з мінімізованим затіненням робочої поверхні і простотою технологічного створення, володіє ще однією істотною перевагою. Завдяки своїй конструкції і розміщенню в об'ємі емітера така контактна система сприяє зменшенню послідовного опору структури СЕ. Це в свою чергу дозволяє знизити рівень легування фронтального дифузійного шару і тим самим досягнути зменшення втрат фотоструму і вихідного напруження, пов'язаного з впливом об'ємної рекомбінації і струму насичення відповідно [18].

Ціла низка перерахованих вище технологічних нововведень дала змогу підвищити ККД лазеро-структурованих СЕ з утопленим контактом на 25 % порівняно з їх аналогами, в яких фронтальна контактна система створювалася методом трафаретного друку.

## 2.6. СЕ з PERL структурою

Структура СЕ з пасивованим емітером і локальною дифузією на тильній стороні (PERL – Passivated Emitter and Rear, Locally diffused) на теперішній час стала вершиною процесу еволюції кремнієвих ФЕП. Об'єднуючи в собі найкращі досягнення попередніх структур, PERL СЕ дозволив досягнути найвищого значення ККД – 24 % (AM 1.5) [17]. Конструктивні особливості, що є в наявності в цій структурі і технологічні аспекти їх реалізації

заслужують детального розгляду, оскільки окреслюють собою перспективні напрями подальшого підвищення ефективності кремнієвих СЕ.

Оптичні особливості. Основною концепцією розробки PERL СЕ було завдання максимально збільшити його робочий спектральний діапазон і мінімізувати втрати на відображення. Для досягнення цієї мети в даній структурі реалізована оптична система захоплення світла. Її основою стала текстура фронтальної поверхні з геометрією обернених пірамід, реалізована шляхом селективного травлення кремнієвої поверхні (рис. 3). Завдяки такому типу текстуровування переважна більшість світлового потоку падає на одну з граней оберненої піраміди. Велика частина світла при цьому проходить в структуру СЕ, а відбиті промені прямують вниз, що повністю виключає можливість їх зворотного відбивання. Подальшому зменшенню оптичних втрат сприяє також нанесення на текстуровану поверхню двошарового антивідбивного покриття на основі  $MgF_2/ZnS$ .

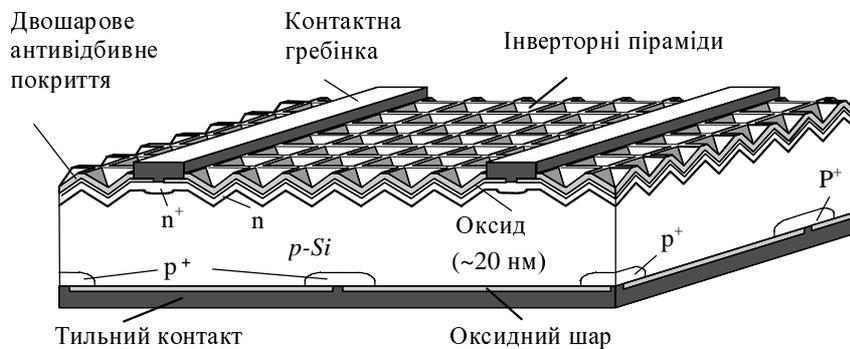


Рис. 3. Структура СЕ "PERL" типу

Завдяки текстурі фронтальної поверхні світловий потік, який пройшов в структуру СЕ, переміщається в її об'ємі під певним кутом. Це дозволяє збільшити оптичний шлях довгохвильових променів і підвищити їх поглинання в напівпровідниковій структурі. Кванти ближнього інфрачервоного діапазону, які завдяки низькому коефіцієнту оптичного поглинання не можуть бути поглинені в підкладці фотоперетворювача, доходять до тильної поверхні СЕ і зазнають відображення від тильного рефлектора, який сформований на основі комбінації оксидної плівки і покриваючого її шару контактної алюмінієвої металізації [17]. Відображений світловий потік, проходячи другий раз через напівпровідникову структуру, повертається до фронтальної поверхні і знову відбивається в об'єм СЕ завдяки тому, що текстура з геометрією обернених пірамід забезпечує майже повне внутрішнє відображення. Отже, комбінація фронтальної поверхневої текстури і тильного рефлектора формує дуже ефективну систему захоплення світла, збільшуючи тим самим довжину траєкторії світлових квантів з низьким коефіцієнтом оптичного поглинання майже в 40 разів [18].

Узагальнюючи наведений вище опис СЕ з PERL структурою потрібно зазначити, що такий тип фотоперетворювачів, увібравши в себе найкращі надбання еволюції кремнієвих СЕ з p-n-переходом, довів можливість отримання високих значень ККД для кремнієвих СЕ і намітив напрями їх досягнення. Це, насамперед, – мінімізація втрат на відбивання і створення оптичних систем захоплення світла в структурі СЕ, високоякісна пасивація поверхні напівпровідникової структури, максимальне можливе зменшення площі контактних областей і пониження концентрації неосновних носіїв в їх об'ємі.

### 3. Пористий кремній в структурах сонячних елементів

#### 3.1. Антивідбивні шари на основі пористого кремнію

Основним принципом при формуванні шарів PS була необхідність максимально наблизити їх процес росту до технології створення вискоефективних СЕ. У зв'язку із цим, для росту пористих шарів використовувались як поліровані, так і текстуровані КОН (100)-орієнтовані кремнієві підкладки р-типу створені методом зонної плавки (FZ) від фірми Wacker Chemitronic, питомий опір –  $1,5 \Omega \cdot \text{см}$ , товщиною 300 мкм, відполіровані травленням з обох сторін. Емітер  $n^+$ -типу товщиною 0,4 мкм та поверхневою провідністю близько  $40 \Omega / \square$  був сформований при  $830 \text{ }^\circ\text{C}$  дифузією фосфору з рідкого джерела  $\text{POCl}_3$  (20 хв дифузія з наступною 20 хв обробкою в  $\text{N}_2$ ) та подальшою термічною обробкою при  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ріст шарів PS проводився в гальваностатичному режимі з використанням тефлонової електрохімічної лунки, конструкція якої передбачала омичний контакт до металізованої тильної сторони кремнієвої підкладки. Як електроліт при анодуванні було застосовано спиртовий та водно-спиртовий розчин фтористоводневої кислоти із типовим співвідношенням компонентів  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HF}=1:1$  та  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=1:1:1$ .

Формування PS на поверхні емітера  $n^+$ -р-переходу здійснювалось без застосування додаткового освітлення і було можливим завдяки інжекції дірок з базового шару при прямому зміщенні діодної структури.

#### 3.2 Гідрогенізація PS

Як метод покращання пасивуючих властивостей свіжовирощених шарів PS було обрано метод покращання пасивуючих властивостей свіжовирощених шарів PS електрохімічною гідрогенізацією при катодній поляризації в збагачених атомарним воднем електролітах.

За допомогою цієї обробки можна досягнути пасивації воднем обірваних зв'язків на межі розділення PS/Si. Порівняно з іншими методами водневого насичення, електрохімічна гідрогенізація володіє низкою переваг. По-перше, вона може бути суміщена із процесом анодування і завдяки цьому не сприятиме додатковому ускладненню технологічної ланки СЕ. Іншою важливою перевагою даного методу гідрогенізації є її “м'якість” та високий рівень контрольованості процесу, внаслідок чого атоми водню можуть проникати в об'єм напівпровідника на задану глибину та пасивувати обірвані зв'язки без суттєвого пошкодження його кристалічної ґратки.

Для визначення умов протікання процесу електрохімічної гідрогенізації PS при його катодній поляризації знімались потенціостатичні криві струм-напруга системи *Pt (анод) – електроліт – PS/Si* для електролітів із різним хімічним складом. Вивчення одержаних поляризаційних кривих виявило сильну залежність умов гідрогенізації шарів PS від типу та величини електричної провідності вихідної напівпровідникової підкладки. Встановлено, що обмежуючим фактором катодного процесу є необхідний рівень концентрації електронів у приповерхневій області напівпровідника. Внаслідок цього гідрогенізація шарів PS, які вирощені на підкладках n-типу, або на поверхні емітера структури з  $n^+$ -р-переходом,

протікає без завад при будь-якій концентрації донорної домішки. Як результат цього, для потенціостатичних кривих гідрогенізації шарів PS, що вирощені на p-Si, є типовим наявність двох характерних регіонів (рис. 4). Регіон насичення має місце для низьких значень напруги поляризації та залежить від ступеня легування напівпровідника. Його характерною рисою є відсутність суттєвого збільшення катодного струму при зростанні величини напруги поляризації. Регіон насичення спостерігається для низьких значень напруги поляризації та залежить від ступеня легування напівпровідника. Його характерною рисою є відсутність суттєвого збільшення катодного струму при зростанні величини напруги поляризації.

В умовах сильнішої катодної поляризації шарів PS на поверхні підкладок з низькоомного кремнію p-типу настає пробій приповерхневого потенційного бар'єру і його наявність вже не є обмежуючим фактором для протікання катодного струму. Як результат цього, регіон гідрогенізації характеризується ділянкою потенціостатичних кривих, для якого навіть незначне збільшення напруги зміщення сприяє сильному зростанню катодного струму.

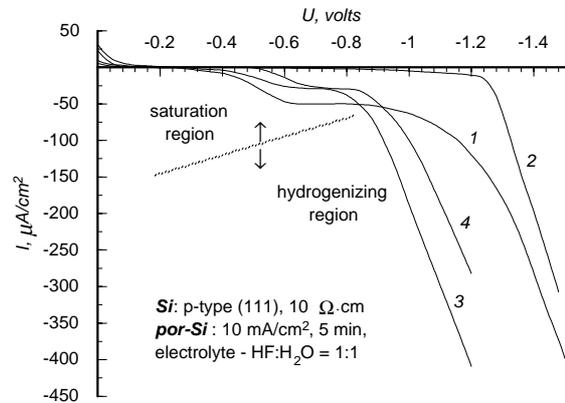


Рис. 4. Потенціостатичні криві струм-потенціал для системи Pt (анод), – 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH – Катод (в режимі катодної поляризації). Катодом використовуємо:

1 – p-Si; 2 – SiO<sub>2</sub>/p-Si; 3 – виготовлений PS/p-Si; 4 – PS/p-Si після 16 год простої витримки на повітрі

### 3.3. Антивідбивні властивості шарів PS

Оптимізація спектрів відбивання PS здійснювалась шляхом знаходження оптимальної величини електричного заряду, що пропускається через електроліт під час анодування. При цьому використовували два критерії оптимізації. Перший слугував для виявлення параметрів електрохімічного процесу (анодний струм та час травлення), які забезпечують одержання шару PS із мінімальним коефіцієнтом відбивання. З цією метою досліджувалась залежність інтегрального коефіцієнта відбивання в спектральному діапазоні 400–1000 нм від величини анодного заряду (рис. 5). Описаний оптимізаційний підхід дозволив виявити найбільш ефективний діапазон значень анодного заряду, з погляду одержання шарів PS для їх використання в якості ARC кремнієвих СЕ. Так, при формуванні PS в електроліті на основі C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:HF, найбільш оптимальними є значення анодного заряду в діапазоні від 0,2 до 0,25 Кл/см<sup>2</sup>. При зменшенні концентрації фтористоводневої кислоти, у випадку використання як електроліту розчину C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O:HF, для досягнення мінімального відбивання від поверхні PS величина заряду повинна бути збільшена до 0,44–0,49 Кл/см<sup>2</sup>.

На рис. 6 зображені спектри відбивання шарів PS, вирощеного на полірованій поверхні емітера структури з n<sup>+</sup>-р-переходом. Незважаючи на початковий рівень оптимізації параметрів анодного процесу, одержані пористі шари, для яких інтегральний коефіцієнт відбивання в діапазоні від 400 до 1000 нм становить 7,59 %, а значення у мінімумі (λ = 580 нм) становить 1,37 %. Враховуючи те, що згідно з еліпсометричними вимірюваннями товщина

PS для даних зразків не перевищує 90 нм, досягнуті значення коефіцієнта відбивання є найнижчими порівняно із раніше наведеними повідомленнями з оптичного відбивання тонких плівок PS.

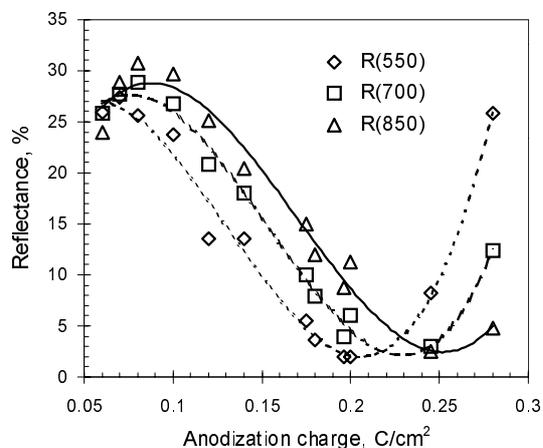


Рис. 5. Відбивання (Reflectance, %) шарів PS в процентах для трьох різних довжин хвиль ( $\lambda = 550, 700$  and  $850$  nm) перераховане для анодного заряду (anodization charge, C/cm<sup>2</sup>), пропущеного через поверхню

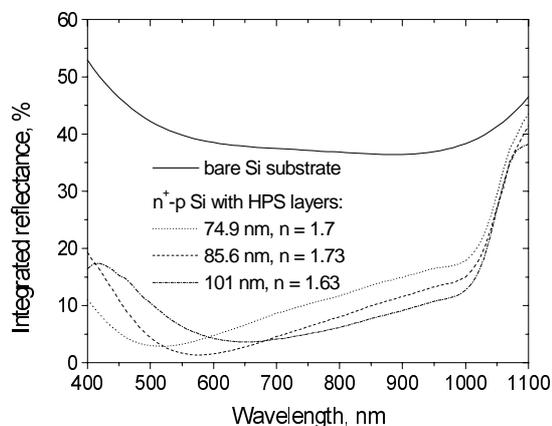


Рис. 6. Інтегроване відбивання в процентах (integrated reflectance, %) залежно від довжини хвилі в нм (wavelength, nm) шарів PS різної товщини, на емітері n<sup>+</sup>/p Si

Ще ефективнішим з погляду зменшення оптичних втрат на відбивання стало формування тонких шарів PS на текстурованій КОН кремнієвій поверхні. У цьому випадку інтегральний коефіцієнт відбивання в діапазоні 400–1000 нм знизився до 1,72 %, а його мінімальне значення для довжини хвилі 550 нм дорівнює 0,77 %.

### 3.4. Створення ARC кремнієвих SE на основі PS

При розробці технології одержання шарів PS для їх подальшого використання в якості ARC кремнієвих SE пріоритетними було обрано такі принципи:

а) параметри просвітлюючих пористих шарів не повинні негативно впливати на вихідні електричні характеристики та ККД SE.

б) електрохімічне формування та гідрогенізація шарів PS повинні бути сумісні із технологією створення кремнієвих SE та не повинні сприяти її ускладненню;

Згідно із першою вимогою товщина пористого шару не повинна перевищувати 100 нм. Тільки за таких умов вплив високого питомого опору PS ( $\sim 10^6$ – $10^7$  Ом·см) на послідовний опір структури SE буде знаходитись у допустимих межах.

Для дотримання другої вимоги найдоцільніше формувати шар PS на завершальному етапі створення структури SE, коли на його фронтальну поверхню вже нанесено контактну гребінку. У цьому випадку відпадає потреба у проведенні фотолітографії, яка була б необхідною при формуванні PS перед створенням контактної системи. Однак при цьому слід врахувати, що під час електрохімічної обробки фронтальної поверхні структури SE в електроліті на основі HF контактна гребінка може бути пошкоджена хімічним травленням.

Враховуючи наведені вище вимоги, шари PS були вирощені на фронтальній поверхні моно (FZ Si) та мульткристалічних SE із площею  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>. Для уникнення пошкодження

контактної гребінки під час анодування, тривалість електрохімічної обробки було зменшено до 3–6 с. Для того, щоб величина анодного заряду залишалась в діапазоні оптимальних значень, зменшення часу травлення було скомпенсоване за рахунок збільшення величини анодного струму. Отже, загальна тривалість перебування структури СЕ в електроліті, яка крім часу анодної обробки залежить також і від конструкції електрохімічного елемента та швидкості видалення з нього електроліту, не перевищувала 12–15 с. За такий короткий час електрохімічної обробки суттєвого пошкодження контактної гребінки на основі Ti/Pd/Ag не було виявлено.

Вплив фронтального пористого шару на вихідні параметри моно- та мультикристалічних СЕ зображено на рис. 7. Як у випадку монокристалічних, так і для мультикристалічних СЕ найбільший ефект від використання в їх структурі шару PS досягається для струму короткого замикання  $I_{sc}$ . Для обох типів СЕ приріст фотоструму перевищує 50 %. Для усіх елементів дослідної серії було одержано суттєвий приріст ККД. Для кращих монокристалічних СЕ ефективність фотовольтаїчного перетворення після формування на їх поверхні шару PS зросла з 10,3 до 13,5 %, що становить приблизно 31 %. Для мультикристалічних СЕ приріст ККД не перевищив 22 %.

Узагальнення та аналіз одержаних результатів свідчить про те, що приріст фотоструму та ККД в основному зумовлений мінімізацією втрат на відбивання. Це якнайкраще корелює із зменшенням величини інтегрального коефіцієнта оптичного відбивання.

Суттєве зменшення фактора заповнення, очевидно, пов'язане із зростанням послідовного опору структури СЕ внаслідок зменшення товщини емітера та концентрації легуючої домішки в приповерхневому шарі. Аналогічний ефект спостерігався також в роботі [24] при формуванні шару PS на поверхні структури СЕ із глибиною  $n^+$ -р переходу 0,3 мкм.

Що стосується зменшення напруги неробочого ходу, то в цьому випадку має місце комплексний ефект, що пов'язаний одночасно і з ростом резистивних втрат в структурі СЕ, і з недостатньо якісною пасивацією її фронтальної поверхні. Очевидно, що використана в даній роботі воднева пасивація шару PS під час його електрохімічної гідрогенізації не забезпечує необхідного рівня пасивації, а також не володіє достатньою часовою стабільністю.

#### 4. Макротекстури на основі пористого кремнію

##### 4.1. Перспективність дешевої макротекстурної технології

Зниження вартості ФЕП шляхом відмови від застосування деяких технологічних процесів або заміни їх на дешевші, а також завдяки використанню дешевших матеріалів для виготовлення СЕ, як правило, приводить до зниження їх ефективності, і як наслідок, їх рентабельність залишається низькою. І сьогодні ККД серійних СЕ в індустріальному виробництві становить 12–15 %. Такий рівень ефективності ФЕП не може забезпечити конкурентоспроможну енергію, яка ними виробляється.

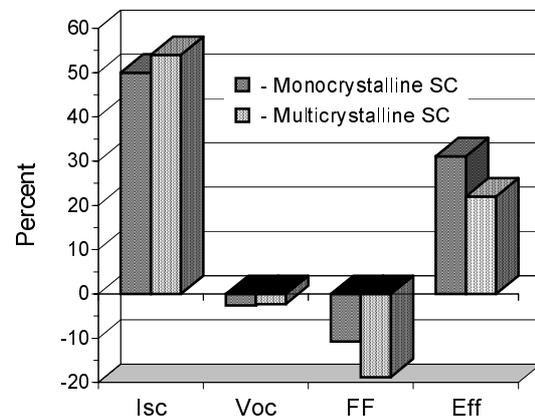


Рис. 7. Ефект впливу шарів PS на моно- та мульти-кристалічні кремнієві СЕ

Тобто, на сьогодні виробникам кремнієвих СЕ не вдається поєднати і збалансувати ці два напрямки – збільшення ефективності СЕ і зменшення їх собівартості – для забезпечення високої рентабельності ФЕП і конкурентоспроможності енергії, що ними виробляється. Тому нині у всьому світі ведеться пошук нових технологій отримання СЕ, які б забезпечили їх високу ефективність і водночас були дешевими.

Одним з кроків є відмова від дорогого монокристалічного кремнію. Тепер спостерігається тенденція переходу сонячної енергетики від застосування для виготовлення ФЕП в широкому індустріальному виробництві монокристалічного кремнію до дешевшої його модифікації – полі- та мультикристалічного кремнію.

Такий перехід дозволить значно скоротити витрати на виготовлення СЕ. Однак новий матеріал потребує нових технологій обробки, які б забезпечували можливість створення на ньому рентабельних структур СЕ з високим значенням ККД.

Одна з проблем, яка виникає при застосуванні мультикристалічних підкладок для одержання СЕ, є неможливість текстурування їх поверхонь для зменшення втрат на відбивання за допомогою анізотропного травлення, яке звичайно застосовується для монокристалічних кремнієвих підкладок. Це зумовлено двома принциповими факторами: наявністю в мультикремнію границь зерен і їх різну кристалографічну орієнтацію.

#### **4.2. Принципи технології отримання макропористого кремнію**

Розробка рентабельних методів ізотропного текстурування, адаптованих до індустріального використання кремнієвих сонячних елементів, і котрі не є традиційними методами текстурування для зменшення оптичних втрат, є одним з головних завдань більшості наукових лабораторій, пов'язаних з розробкою рентабельних індустріальних методів виробництва кремнієвих сонячних елементів.

Тому особливу увагу під час роботи було звернуто на оптимізацію цих процесів з огляду геометрії текстури та технологію виготовлення. Розмір отриманих пор у технологічних процесах виготовлення пористого кремнію може коливатись на чотири порядки, від 2 нм до 20 мкм [22]. Різні моделі пропонуються в світовій літературі для розуміння зміни розмірів та геометрії отриманих пор у такому широкому діапазоні.

Розроблена технологія була основана на базі використання різнопланових методів отримання пористого кремнію як хімічних, так і електрохімічних. Їх модифікація призвела до створення макротекстури з кратеро-, капле- та колоноподібними морфологіями кремнієвої поверхні (рис. 11). Розробка подібної морфології має під собою три резони. По-перше, утворення пористого кремнію є ізотропним та мало залежить від кристалографічної орієнтації кремнієвої поверхні. По-друге, технологія пористого кремнію є проста, економічна та добре вписується в технологічні цикли виготовлення кремнієвих сонячних елементів. По-третє, дана технологія дозволяє контролювати геометрію поверхневої текстури, що суттєво впливає на можливість подальшої її оптимізації.

Було запропоновано 4 види макротекстур, таких як “Текстура А”, “Текстура В”, “Текстура С”, “Текстура D”, з використанням двох геометричних моделей різної величини (рис. 8). Сучасна технологія пористого кремнію дає можливість ефективної реалізації та реального завершення запропонованої ідеї. Спочатку був проведений теоретичний розрахунок з використанням розробленого теоретичного програмного пакета [25, 26, 27]. Розрахунок проводився по кількох етапах. На першому етапі була розроблена аналітична модель, яка базувалася на обробці поверхні кремнію з використанням представлення квантових

ниток як поверхні пористого кремнію. Розрахунок енергетичної структури і оптичної структури реального шару пористого кремнію дало його морфологію. Моделювання показало, що під контролем оптичних властивостей ПК можна виконувати не тільки зміну пористості та розміру пор (рис. 9) під час вирощування пористого шару, але також зміну типу електричної провідності та глибину легування використаної кремнієвої підкладки.

На другому етапі, відповідно з вибраним напрямком вивчення, нами обґрунтована можливість змінювати, трансформувати та комбінувати два найбільш простих методи отримання пористого кремнію – кислотне хімічне травлення та електрохімічну анодизацію. Було знайдено експериментально, що утворення макротекстури на кремнієвій поверхні суттєво залежить від певних параметрів хімічного та електрохімічного травлення, таких як певні комплексні добавки в реальні розчинники та травники, які використовуються в технологічних процесах [22]. Був вивчений механізм впливу цих добавок на отримання конкретних морфологій та геометрії текстури на кристалічній поверхні кремнієвої підкладки.

Був запропонований найоптимальніший склад хімічного травника та електроліту для ізотропного текстурування, а також обґрунтована можливість їх багатократного використання для рентабельності технологічного процесу [24]. Основним критерієм для оптимізації параметрів травлення та анодизації була вибрана необхідність максимальної адаптації цих процесів до технології кремнієвих сонячних елементів.

Внаслідок проведених експериментів, на основі модифікації та оптимізації технології пористого кремнію, були розвинуті методи хімічного та електрохімічного текстурування кристалічної кремнієвої поверхні [22]. Ці методи, крім їх високої ефективності (коефіцієнта корисної дії) можна використовувати як для моно-, так і для мультикристалічного кремнію, що може забезпечити в майбутньому їх промислове використання. Як хімічна, так і електрохімічна технологія використовують кімнатну температуру і не потребують теплової стабілізації. Час технологічного процесу текстуризації знаходиться в діапазоні від кількох секунд до кількох хвилин.

Результат хімічного та електрохімічного текстурування – розвинута кратеро- та каплеподібна морфологія кремнієвої поверхні, типові розмірності якої можна контрольовано змінити в широкому діапазоні (рис. 11).

Порівняння відбивної здатності поверхневої текстури, отриманої хімічним та електрохімічним текстуруванням з спектрами відбивної здатності морфології на основі

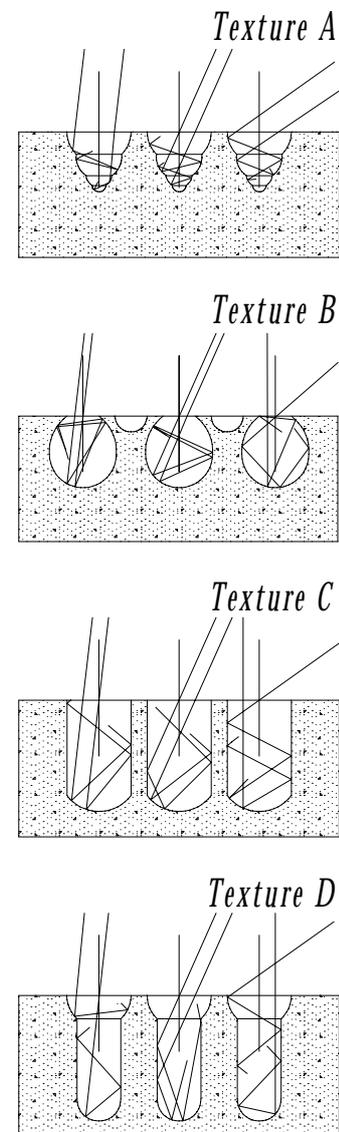


Рис. 8. Можливість отримання текстури на кремнієвій поверхні за допомогою використання шарів макropористого кремнію різних геометричних моделей. На кожному рисунку можна бачити три промені під різним кутом ( $10^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ )

інвертованих пірамід та мікроканаловок (рис. 10), вказує на високу ефективність зниження оптичних втрат, при використанні кратеро- та каплеподібних текстур. Незважаючи на те, що текстури на базі інвертованих пірамід та мікроканаловок мають ефективність відбивання трохи краще, запропонований метод можна розглядати як альтернативу до традиційних методів текстурування, розглядаючи його низьку ціну та простоту. Крім того, особливість хімічного травлення – можливість використання його безпосередньо замість лужного травлення, як очистки поверхні для видалення пошкодженого шару на поверхні кремнієвої пластини. Це дозволяє значно зменшити вартість підготовки кремнієвих пластин (підкладок) для сонячних елементів.

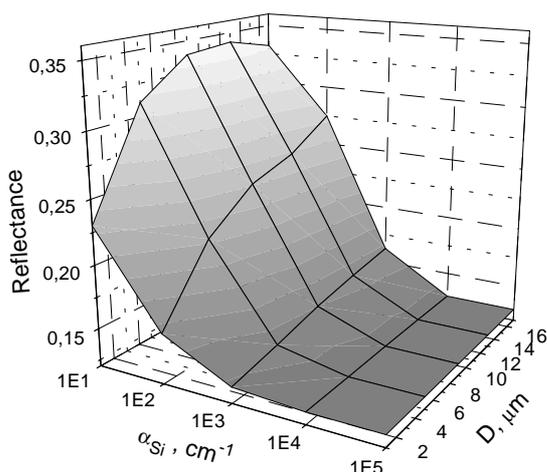


Рис. 9. Загальне відбивання текстури  $A$ , як функція довжини хвилі та розміру пор:  $\alpha_{Si}$  – коефіцієнт поглинання кремнію, котрий пов'язаний з довжиною хвилі,  $D$  – розмір пор

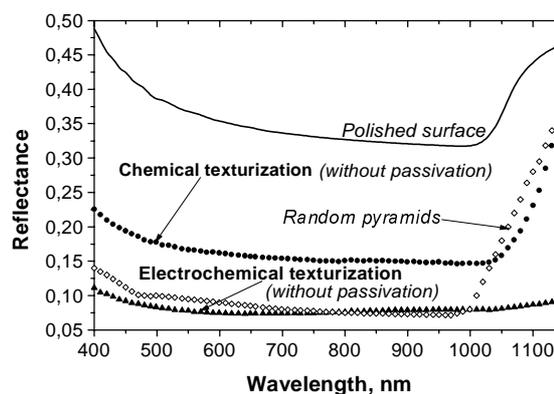
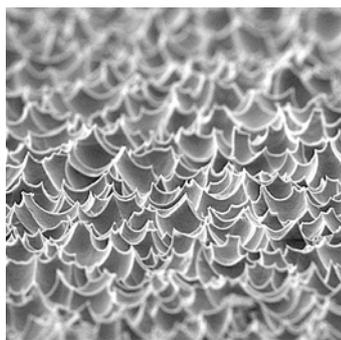
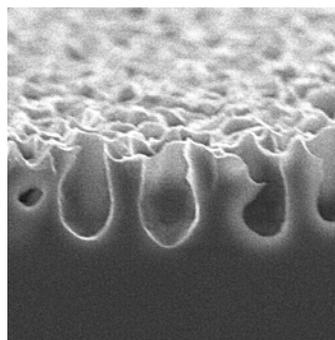


Рис. 10. Загальне відбивання як функція довжини хвилі до чисто полірованої, кислотної та електрохімічної текстур. Для порівняння наведені відбивання для переведених пірамід та мікропорізів



а



б

Рис. 11. Морфологія поверхні кремнієвої текстури, отриманої методом: а – хімічного травлення (200 – мкм розмір фото SEM); б – електрохімічного травлення (17 мкм – розмір фото SEM)

Метод електрохімічного текстурування значно перевищує традиційні методи анізотропного та механічного текстурування з ефективності відбивання, зменшує складну відбивну здатність в амплітуді 400–1150 нм від 17 до 8 %. Крім того, електрохімічний метод дозволяє формувати текстуру на поверхні вже створених сонячних елементів як перед

осадженням поверхневої контактної гребінки, так і після формування її, без додаткового процесу фотолітографії. Незважаючи на це, технологічний процес створення структури сонячного елемента можна значно спростити.

### 5. Висновки

Незважаючи на те, що нині на кремнієвих ФЕП з р-п переходом і PERL структурою досягнуте значення ККД 24,6 % (AM 1.5) [18], чекати широкомасштабного практичного використання таких фотоперетворювачів в наземній геліоенергетиці в найближчому майбутньому не варто. Основна складність комерціалізації цієї високоефективної розробки є в необхідності істотного здешевлення PERL структури, практична реалізація якої досі є складним технологічним завданням. У зв'язку з цим комерційним продуктом на ринку наземних СЕ ще, можливо, тривалий час будуть залишатися дешеві кремнієві фотоперетворювачі з ККД не більше 20 %. Отже, рентабельність використання ФЕП у високопотужних енергетичних установках буде залишатися недостатньо високою, а подальший розвиток наземної геліоенергетики ще деякий час матиме потребу в державних і комерційних фінансових дотаціях.

У той же час одержані нами результати оптичного відбивання від поверхні тонких шарів PS є співвимірними із значеннями коефіцієнтів відбивання двошарових антивідбивних систем, що застосовуються на теперішній час в технології кремнієвих СЕ. ARCs на основі PS не мають собі аналогів за простотою та вартістю технологічного одержання. Однак для широкомасштабного використання PS в структурах високоефективних СЕ потрібно ще вирішити деякі проблеми. Перша і найважливіша із них полягає у покращанні та стабілізації пасивуючих властивостей PS. Наведене в цій роботі порівняння вихідних характеристик моно- та мультикристалічних СЕ з, та без пористого шару є наглядним підтвердженням цього. Очевидно, що тільки за умови високоякісної пасивації пористим шаром кремнієвої поверхні можна досягнути зростання ККД СЕ не тільки шляхом мінімізації оптичних втрат, але й за рахунок зменшення рекомбінаційних втрат на поверхні.

Для уникнення резистивних втрат та пов'язаного із цим зменшення фактора заповнення необхідна детальна оптимізація структури СЕ. Насамперед вона повинна стосуватись глибини та профілю легування емітерної області. Беручи до уваги те, що після формування шару PS як товщина, так і приповерхнева концентрація легуючої домішки зазнають суттєвих змін, можна уникнути збільшення шарового опору емітера, попередньо оптимізувавши параметри дифузійного процесу.

У той же час паралельно розвиваються рентабельні методи ізотропного текстурування, адаптовані до індустріального використання кремнієвих сонячних елементів, і котрі не є традиційними методами текстурування для зменшення оптичних втрат. Це стало одним з головних завдань більшості наукових лабораторій, пов'язаних з розробкою рентабельних індустріальних методів виробництва кремнієвих сонячних елементів.

Тому окрему увагу під час роботи було звернуто на оптимізацію цих процесів з огляду геометрії текстури та технологію виготовлення поверхні кремнієвих підкладок. Розмір таких отриманих пор у технологічних процесах виготовлення пористого кремнію може коливатись на чотири порядки, від 2 нм до 20 мкм. Простота та рентабельність є одними з головних привабливостей цього напрямку розвитку сонячної енергетики.

*Автор висловлює подяку за допомогу проф. Р.Хезелю і співробітникам Інституту*

**Сонячної Енергії (Ганновер, Німеччина), доц. С. Круковському, канд. фіз.-мат. наук І. Мельнику, аспіранту І. Семочко.**

1. Колтун М.М. Солнечные элементы. – М., 1987. – 190 с.
2. Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I. Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use // *Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 1999. – Vol.3. – N 4. – P. 291–322.
3. Pearson G.L. PV founders award luncheon // *Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. – Las Vegas (USA), 1985. – P. 347–350.
4. Mandelkorn J., McAfee C., Kesperis J., Schwartz L., Pharo W. Fabrication and characteristics of phosphorus-diffused silicon solar cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1962. – **109**. – P. 313–322.
5. Mandelkorn J., Lamneck J. H. Simplified Fabrication of Back Surface Electric Field Silicon Cells and Novel Characteristic of Such Cells // *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Spec. Conference*. – New York (USA), 1972. – P. 1972–1975.
6. Mandelkorn J., Lamneck J.H. A new electric field effect in silicon solar cells // *J. Appl. Phys.* – 1973. – **44**. – P. 4785–4787.
7. Godlewski M.P., Baraona C.R., Brandhorst H.W. Low-high junction theory applied to solar cells // *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. – Palo Alto (USA). – 1973. – P. 40–49.
8. Lindmayer J., Allison J. H. The Violet Cell: An Improved Silicon Solar Cell // *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. – 1972. – P. 83–90.
9. Haynos J, Allison J, Arndt R, Meulenber A The Comsat non-reflective silicon solar cell: a second generation improved cell // *Proc. Int. Conf. on Photovoltaic Power Generation*. – Hamburg (Germany), 1974. – P. 487–490.
10. Arndt R.A., Allison J. F., Haynos J. G., Meulenber A. Jr. Optical Properties of the COMSAT Non-Reflective Cell // *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* – 1975. – P. 40–47.
11. Rittner E.S., Arndt R.A. Comparison of silicon solar cell efficiency for space and terrestrial use // *J. Appl. Phys.* – 1976. – **47**. – P. 2999–3004.
12. Green M.A. Silicon solar cells: evolution, highefficiency design and efficiency enhancements // *Semicond. Sci. Technol.* – 1993. – **8**. – P. 1–12.
13. Green M.A., Blakers A.W., Wenham S.R. Narayanan S., Willison M.R., Taouk M., Szpitalak T. Improvements in silicon solar cell efficiency // *Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* – Las Vegas (USA), 1985. – P. 39–42.
14. Sinton R.A., Kwark Y., Gruenbaum P., Swanson R.M. Silicon point contact concentrator solar cells // *Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* – Las Vegas (USA), 1985. – P. 61–65.
15. Green M.A. Recent advances in silicon solar cell performance // *Proc. 10th European Communities Photovoltaic Solar Energy Conference*. – Lisbon (Portugal), 1991. – P. 250–253.
16. Blakers A.W., Zhao J., Wang A., Milne A.M., Dai X., Green M.A. 22.6% Efficient Silicon Solar Cells // *Proc. 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. – Florence (Italy), 1989. – P. 301–304.
17. Green M.A. *Silicon solar cells. Advanced Principles & Practice*. – Sydney: Centre for Photovoltaic Devices and Systems University of NSW, 1995. – 363 p.

18. Zhao J., Wang A., Altermatt P.P., Green M.A. Twenty-four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – **66**. – P. 3636–3638.
19. Zhao J., Green M. A. Optimized Antireflection Coatings for High Efficiency Silicon Solar Cells // *IEEE Trans. Electron. Devices.* – 1991. – ED-38. – P. 1925–1934.
20. Green M.A., Zhao J., Wang A., Wenham S.R. 45% Efficient Silicon Photovoltaic Cell Under Monochromatic Light // *IEEE Electron. Device Letters.* – 1992. – **13**. – P. 317–318.
21. Masafumi Yamaguchi. Physics and technologies of super-high-efficiency tandem solar cells // *ФТП.* – 1999. – Т. 33, вун. 9. – С. 1054–1058.
22. V. Yerokhov, Hezel R., Lipinski M., Ciach R., Nagel H., Mylyanych A., Panek P. // *Sol. En. Mat. Sol. Cel.* – 2002. – Vol. 72 (1–4). – P. 291–298
23. Вакив Н.М., Круковский С.И., Ерохов В.Ю., и др. // *ИТ “ТЕХН. И КОНСТР. ЭЛ. АППАР.”.* – 2001. – № 3. – С. 21–30.
24. Yerokhov V.Yu, Semochko I.M. // *Opto-Electronics Review.* – 2000. – Vol. 8. – N 4. – P. 414–417.
25. Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I., Korovin A.V. // *Sol. En. Mat. Sol. Cells.* – 1999. – **58**. – P. 225–236.
26. Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I. // *Solid-State Electronics.* – 1998. – **42**. – P. 883–889.
27. Ерохов В.Ю., Мельник И.И. // *Физика и техника полупроводников.* – 1997. – № 10. – С. 1273–1277.