

МАКРОПОРИСТІ СТРУКТУРИ В КРЕМНІЄВИХ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧАХ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

© Єрохов В.Ю., 2005

V.Yu. Yerokhov

MACROPOROUS STRUCTURES IN SILICON SOLAR ENERGY CONVERTER

© Yerokhov V.Yu., 2005

Показана перспективність кремнію як матеріалу фотоелектричних перетворювачів (ФЕП). Розглянуті моделі текстур як найважливіших структурних елементів ФЕП. Охарактеризовані сучасні напрями збільшення ефективності перетворення та зменшення вартості сонячних батарей з використанням макропористих кремнієвих текстур. Застосування текстури як ефективного та рентабельного покриття на основі макропористого кремнію, з використанням хімічної технології, повинно бути максимально адаптоване до створення кремнієвих сонячних елементів (СЕ). При використанні макропористого кремнію, вирощеного хімічними методами, інтегральний коефіцієнт відбивання фронтальної поверхні ФЕП в діапазоні 400–1000 нм зменшується до 17 %.

The perspectivity of silicon as material for the solar energy convertor (SEC) was shown. The models of textures as most important structural elements of SEC were considered. The modern trends for increasing of efficiency of transformation and decreasing of values of solar batteries with using of macroporous silicon (MPS) textures was shown. Utilization of textures as effective and profitable MPS -based coatings with using of chemical technology must to be maximal adapted to process of decision of silicon based solar elements. The integral coefficient of frontal surface reflection of SEC under using of MPS in the range of 400–1000 nm is decreased to 17 %.

Вступ

Результатом інтенсивного розвитку фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії за два останні десятиріччя стало широке впровадження сонячних елементів для живлення різноманітних малопотужних електронних пристроїв. 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 повністю залишаються високорентабельними під час промислового використання.

Оцінюючи придатність напівпровідників для створення на їх основі фотоелектричних перетворювачів – сонячних елементів високопотужної фотоенергетики відповідно до критерію низької вартості їх одержання, необхідно приділити увагу дешевим матеріалам, оскільки низька вартість ФЕП може бути забезпечена тільки за умови низької вартості вихідного напівпровідникового матеріалу. У цьому аспекті найперспективнішим, безсумнівно, є кремній. Це пояснюється цілою низкою його переваг над іншими напівпровідниками. По-перше, після кисню кремній є найпоширенішим елементом у природі і його вагова частка становить приблизно четверту частину ваги земної кори. По-друге, технологія одержання кремнію добре освоєна напівпровідниковою промисловістю, в якій він домінує серед інших напівпровідників. По-третє,

напівпровідникові прилади (зокрема і СЕ), реалізовані на основі цього матеріалу, володіють низькими зворотними струмами, добре працюють при підвищених температурах і є стійкими до атмосферного впливу та дії сонячної радіації.

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

Мета цієї роботи – розробка ефективних та рентабельних технологічних процесів, у виробництві сонячного елемента. Їх можна реалізувати використовуючи хімічні методи в технології отримання макротекстур на базі пористого кремнію.

Макропористий кремній в структурах сонячних елементів

Одним з сучасних напрямів збільшення ефективності перетворення і зменшення ціни готового продукту у вигляді сонячного елемента (батареї), є використання в структурі готового сонячного елемента пористих структур деяких напівпровідникових елементів, насамперед кремнію – пористого кремнію (por-Si), який широко застосовувався в оптоелектроніці в минуле десятиліття. Пористий кремній, що отримується електрохімічним травленням монокристалічного кремнію в електролітах на основі плавикової кислоти, останнім часом все більше привертає увагу фахівців з фотовольтаїки завдяки низці своїх унікальних властивостей. Однак досі прийнятні результати отримані тільки при використанні por-Si як антивідбивного покриття для кремнієвих сонячних елементів [4].

Незважаючи на великий потенціал por-Si для його застосування в кремнієвій фотовольтаїці [4], досі з його використанням не було створено СЕ з ККД, вищим, ніж 14.5 %. Поясненням цього може бути тільки той факт, що параметри використаних шарів por-Si не були повністю оптимізованими та адаптованими до технології створення СЕ.

Як приклад можна навести використання шарів por-Si як антивідбивного покриття (ARC). В ряді робіт [1, 3] були досягнуті екстремально низькі коефіцієнти відбивання просвітлювальних покриттів на основі por-Si. За ефективністю зменшення оптичних втрат вони були співмірні із найефективнішими двошаровими ARCs на основі MgF_2/ZnS , нанесеними на попередньо текстуровану 10% розчином KOH в воді кремнієву поверхню [1]. Однак товщина таких антивідбивних шарів була близько 10 мкм, і, як було згодом показано в [3], вони не можуть бути ефективно використані в кремнієвих СЕ, оскільки призведуть до зростання послідовного опору структури та пов'язаних із цим омичних втрат фотоструму. Водночас, використання шарів por-Si 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 має істотного впливу на послідовний опір та фактор заповнення (fill factor) СЕ, але одночасно і не дає змоги досягнути необхідного зменшення втрат на відбивання [3, 4].

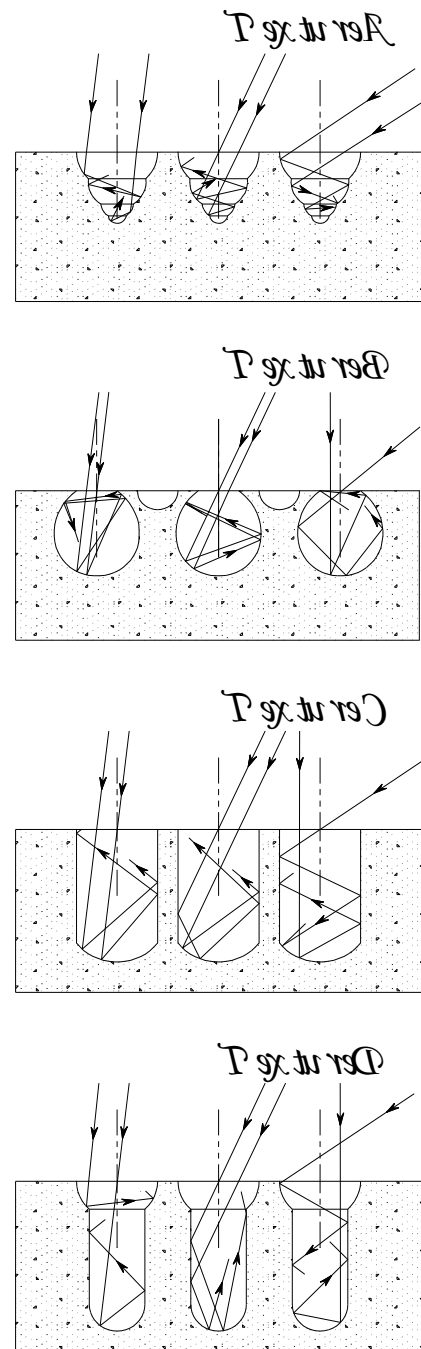


Рис. 1. Можливість утворення текстури на кремнієвій поверхні з використанням макропористих шарів, при використанні різних геометричних моделей. На кожній фігурі можна знайти шляхи проходження чотирьох променів в текстуру, (близько 0° , 10° , 30° та 45°)

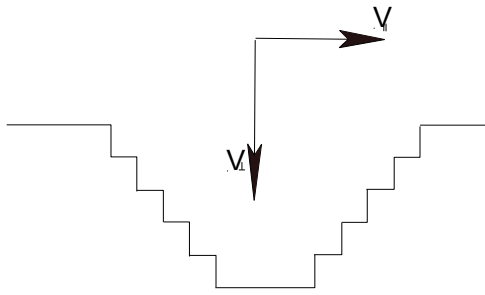


Рис. 2а. Модель процесу отримання однієї елементарної лунки хімічної текстури

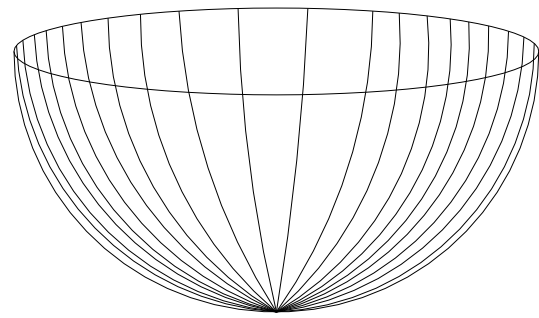


Рис. 2б. Ідеальна модель однієї елементарної лунки текстури, отриманої хімічним травленням

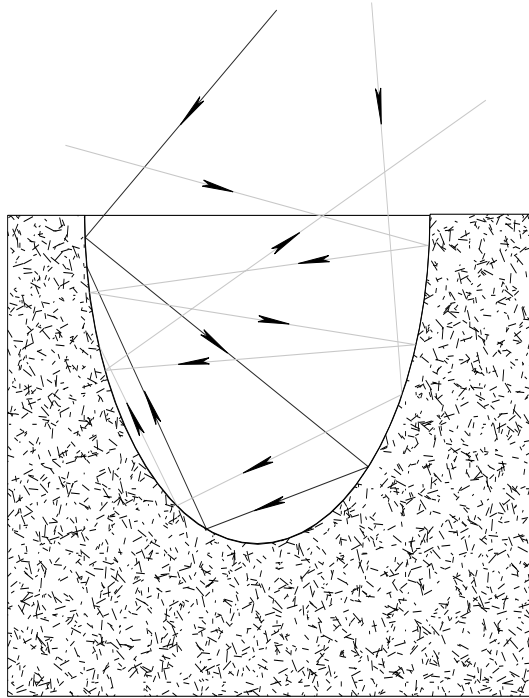


Рис. 3. Ідеальна модель однієї елементарної лунки хімічної текстури для макропористої кремнієвої текстури з використанням геометричної моделі світлових променів. Показано три шляхи проходження світлових променів в тіло текстури (кут входження приблизно 30° , 45° та 80°)

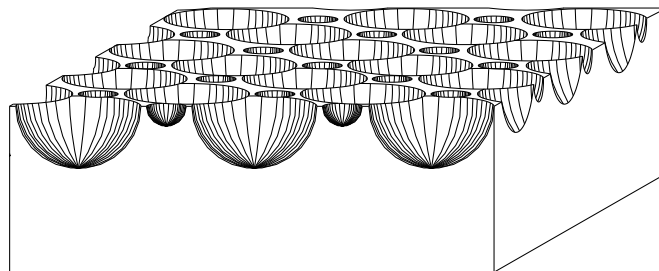


Рис. 4. Представлення поверхні з використанням ідеальної моделі кратероподібної поверхні Si підкладки

Оскільки при використанні por-Si як ARC пористий шар формується безпосередньо на кремнієвій поверхні, він повинен виконувати також функцію пасивувального покриття. Однак результати досліджень у цій галузі виявили, що пасивувальні властивості por-Si є недостатніми для мінімізації впливу поверхневої рекомбінації на фронтальній поверхні структури СЕ. Часткового покращання та стабілізації пасивувальних властивостей por-Si було досягнуто в [5] шляхом термічного та анодного окислення пористого шару, а також плазмо-нітридної обробки його поверхні.

Узагальнюючи наведений вище аналіз напівпровідникових матеріалів, перспективних для фотовольтаїчного використання, приходимо до висновку про незаперечну перевагу кремнію над іншими напівпровідниками, як з погляду його оптичних властивостей, так і з погляду його вартості, доступності та промислової освоєності. Використання кремнієвих СЕ у високопотужних генераційних системах зможе стати економічно доцільним тільки за умови підвищення їх ККД та зменшення собівартості під час промислового виробництва.

В останньому десятилітті для кремнієвої фотовольтаїки спостерігалась стійка тенденція переходу до використання дешевших матеріалів як кремнієвих підкладок, від монокристалічного кремнію (с-Si) до інших модифікацій кремнію, таких, як FZ-Si – кремній вирощений методом зонної плавки, до мультикристалічного кремнію (mc-Si). Мета використання інших модифікацій кремнію – це спрощення технологій виробництва і створення дешевших та рентабельніших кремнієвих сонячних елементів за умови збереження високого ККД та деградаційної стійкості [5]. Спрощувалися технології текстурування фронтального шару. Як приклад, метод електрохімічного текстурування значно перевищує традиційні методи анізотропного та механічного текстурування за ефективністю відбивання, зменшує складну відбивну здатність в амплітуді 400 – 1150 нм від 17% до 8%. Крім того, електрохімічний метод дає змогу формувати текстуру на поверхні вже створених сонячних елементів, як перед осадженням поверхневої контактної гребінки так після формування її, без додаткового процесу фотолітографії.

Модель макропористої текстури

Сучасні технології p-p-Si в стані реалізувати розглянуті вище можливості [4]. Загалом можна виділити чотири типи макротекстури (рис. 1) при використанні комбінації різних геометричних моделей різної розмірності, таких, як кратероподібна, колоноподібна тощо.

Оскільки розробка базується на кратероподібній поверхні, потрібно розглянути базис технологічного процесу формування кратера. Поступове витравлювання матеріалу (рис 2, а), крок за кроком, фактично веде до утворення в ідеалі еліпсоподібної лунки (рис 2, б). По-перше, подібний тип геометричної моделі, якщо необхідно, легко розглянути математичними методами. По-друге, ми маємо в наявності всього два розміри, які потрібно технологічно міняти, це глибина та діаметр напівеліпса (рис. 2, а, б). Такий технологічний підход до поставленої проблеми значно спрощує весь процес розробки.

При використанні як макротекстури еліпсоїдальної лунки проходження світлових променів в тіло текстури значно збільшується. Як результат, збільшення світлової енергії, що потрапляє на область просторового заряду, створеного р-п-переходом, збільшує ефективність перетворення сонячної енергії (ККД – коефіцієнта корисної дії). На рис. 3 показана ідеальна модель однієї елементарної лунки макропористої кремнієвої текстури з використанням геометричної моделі світлових променів. Показано три шляхи проходження світлових променів в тіло текстури з кутом нахилу до поверхні приблизно 30° , 45° та 80° . Для кожного з показаних кутів нахилу світловий промінь в середньому до трьох раз відбивається від внутрішньої поверхні напівеліпсоїда, частково проходячи в тіло текстури, частково відбиваючись. Три відбивання є тим середнім числом, при якому можна вважати, що більшість світлової енергії потрапляє в тіло СЕ.

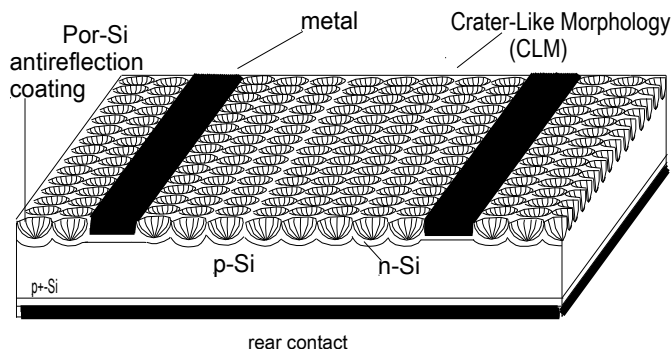


Рис. 5. Структура сонячного елемента с мультирозмірною кратероподібною текстурою на основі пористого кремнію

На рис. 4 показана поверхнева будова макропористої кратероподібної текстури. Особливістю можна вважати мультирозмірність лунки (діаметра напівеліпсоїда) даного типу макротекстури, який технологічно можна плавно змінювати від 5 μ до 40 μ .

На рис. 5 можна побачити ідеальну модель сонячного елемента з використанням кратероподібної текстури, струмозбірної гребінки, зворотного контакту та інших елементів структури СЕ.

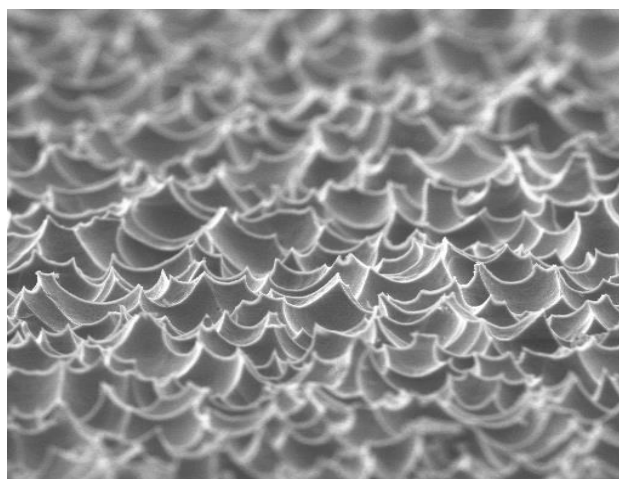
Використання макропористої кратероподібної текстури на фронтальних поверхнях СЕ

Класична технологія формування пористого кремнію електрохімічним методом [4] була взята за основу запропонованої розробки. Певна модифікація технологій росту пористого кремнію, повна відмова від використання в технологічному процесі потенціалів зміщення та струмів, веде до використання хімічного методу в технології отримання пористого кремнію. Використання цієї технології веде до формування на поверхні кремнієвої підкладки кратероподібної макропористої текстури.

Використання хімічної технології росту пористого кремнію, так званим “кислотним травленням”, має в основі три важливі чинники: по-перше, формування пористого кремнію на поверхні є ізотропним і слабо залежить від кристалографічної орієнтації поверхні. По-друге – технологія пористого кремнію проста, економічна та сумісна з технологічними циклами виробництва сонячних елементів. По-третє – ця технологія дає змогу контролювати геометрію поверхневої текстури, що надає можливість згодом оптимізувати технологічних процесів. А з погляду на індустріально-промислове використання, макропориста текстура (рис. 6), і на основі її структура СЕ, має велику імовірність бути використаною в промисловому виробництві.

Як результат виконаної роботи, на основі модифікації та оптимізації технології пористого кремнію були розвинуті методи хімічного текстурування кристалічної кремнієвої поверхні. Ці методи, з огляду на їх високу ефективність, можуть використовуватися як для моно-, так і для мультикристалічного кремнію, що може забезпечити в майбутньому їх промислове використання. Хімічна (як і електрохімічна технологія) використовує кімнатну температуру і не потребує теплової стабілізації, що вважається однією з її найважливіших позитивних рис. Час технологічного процесу текстуризації коливається в діапазоні від кількох секунд до кількох хвилин.

Результат хімічного текстурування фронтальної поверхні ФЕП – розвинута кратеро- чи краплеподібна морфологія кремнієвої поверхні, типові розмірності якої можуть бути контрольовано змінені в широкому діапазоні (рис. 6).



*Рис. 6. Кратероподібна текстура для СЕ вироцена методами хімічного текстурування.
Розмір маркера 25 μ*

Порівняння відбивної здатності поверхневої текстури, отриманої хімічним травленням (chemical texturization), з спектрами відбивної здатності полірованої поверхні Si (polished surface), морфологій на основі електрохімічних текстур (electrochemical texturization) та пірамідальної текстури (random pyramids) (рис. 7) свідчить про високу ефективність зниження оптичних втрат при

використанні кратеро- та краплеподібних текстур. Незважаючи на те, що текстури на базі інвертованих пірамід та мікротрубок мають нижчу ефективність відбивання (рис. 7), запропонований метод може розглядатися як альтернатива до традиційних методів текстурування, з огляду на його низьку ціну та простоту. Крім того, особливістю хімічного травлення – можливість використання його безпосередньо замість лужного травлення, як очищення поверхні для видалення пошкодженого шару на поверхні кремнієвої пластини. Це дає змогу значно зменшити вартість підготовки кремнієвих пластин (підкладок) для сонячних елементів. З огляду на це, технологічний процес створення структури сонячного елемента може бути значно ефективнішим.

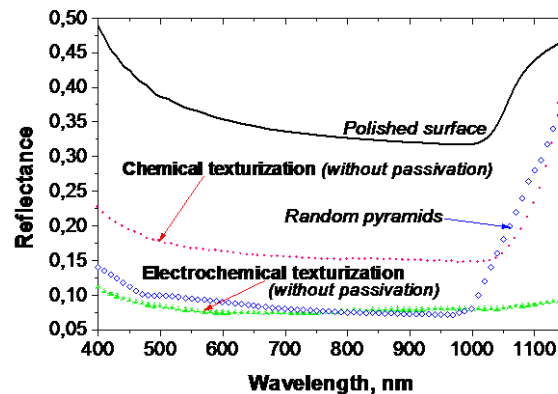


Рис. 7. Загальне відбивання (reflection) як функція довжини хвилі для хімічної текстури (chemical texturization). Для порівняння дані відбивання для полірованої поверхні Si (polished surface), пірамідальної текстури (random pyramids) та електрохімічної текстури (electrochemical texturization)

Висновки

Результатом цієї роботи стала розробка хімічної технології створення шарів пористого кремнію, який володіє оптимальними антивідбивними властивостями та максимально адаптований до технології створення високоефективних кремнієвих СЕ. Використання шарів пористого кремнію, отриманих хімічною технологією, спростить технологічний цикл, зменшить вартість виробу (СЕ) та підвищить експлуатаційні характеристики, тобто ці фактори разом дають змогу підвищити ефективність технології виготовлення сонячних батарей (СБ).

1. Kazmerski L.L. *Photovoltaics: a review of cell and module technologies* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 1997. – 1. – P. 71–170.
2. Колтун М.М. *Солнечные элементы*. – М., 1987. – 190 с.
3. Martin Green, *Third generation photovoltaics: advanced structures capable of high efficiency at low cost* // *Proceedings of 16th European Solar Energy Conference, Glasgow, UK, 2000*
4. 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. – v.3. – N.4. – P. 291–322.
5. Green M.A. *Silicon solar cells: evolution, high efficiency design and efficiency enhancements* // *Semicond. Sci. Technol.* – 1993. – 8. – P. 1–12.