

ТЕХНОЛОГІЯ ВИКОРИСТАННЯ СТРУМОЗБИРАЮЧОЇ ГРЕБІНКИ ПРИ ФОРМУВАННІ АНТИВІДБІВНИХ ШАРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

Валерій Єрохов

доктор технічних наук,
професор кафедри напівпровідникової електроніки

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандера, 12, Львів, Україна, 79013,
v.yerokhov@gmail.com;

ORCID: 0000-0001-5358-6103

Ігор Скрипник

аспірант кафедри напівпровідникової електроніки

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандера, 12, Львів, Україна, 79013,
igor.i.skrypnyk@lpnu.ua;

ORCID: 0000-0002-9752-3128

Розробка нових систем фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) веде до зниження вартості і підвищення технічних і фотоелектричних параметрів структури сонячних елементів (СЕ). Зазначені обставини стимулюють розробку оптимізованих технологій отримання СЕ з використанням поруватих шарів, АВП і технологічно правильно нанесеної фронтальної контактної системи на поверхню СЕ, які в перспективі могли б замінити традиційні, були б набагато дешевші. Метою роботи було формування антивідбивних шарів поруватого кремнію на поверхні структури СЕ при наявності на робочій поверхні струмозбираючої гребінки і вивчення стану фронтальної контактної системи СЕ після проведення травлення з допомогою спектральних характеристик. Технологічний процес формування фронтальної контактної системи включав послідовне термовакuumне напилення на кремнієву поверхню через металічні трафарети шарів титану (Ti), паладію (Pd) та срібла (Ag) товщинами 30 нм, 20 нм та 30 нм відповідно. Ширина контактних пальців при цьому становила 30 мкм, при відстані між ними більше 1 мм. При цьому загальна площа затінення робочої поверхні не перевищувала 5 %. Для зменшення контактної 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 °C на протязі 20 хв.

Ключові слова: електрохімія, кремній, сонячний елемент, поруватий кремній; текстура, струмозбираюча гребінка.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. На сьогоднішній день більше 2 мільярдів людей на планеті все ще залежать від газу, дров, вугілля і нафти для приготування їжі і обігріву приміщень. Це, приводить до значних негативних наслідків для здоров'я людей, їх навколишнього середовища, економічного розвитку, а інколи і війн між державами. І вже в найближчі десятиріччя виробники енергії зіткнуться з нестачею природного палива (нафти, газу, вугілля), а також з такими проблемами, як катастрофічне забруднення навколишнього середовища, до якого приводить спалювання цього палива, та потенційна небезпека ядерної енергетики. Отже, постає необхідність одержання дешевої енергії з використанням відновлювальних джерел живлення при мінімальному впливі на навколишнє середовище [1].

Широке впровадження фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) різного рівня потужності, як джерела живлення електронних приладів, є найбільш перспективним способом використання сонячної енергії. Це пов'язано з виснаженням запасів енергетичної сировини на Землі та безперервним зростанням потреб людства в дешевій електричній енергії.

Сонячні батареї (СБ), як джерело електроенергії, сьогодні вже важко назвати чимось незвичним. Уперше їх почали застосовувати для енергозабезпечення космічних станцій більше 40 років тому і сьогодні сонячні батареї міцно ввійшли в побут як джерело екологічно чистої і безкоштовної енергії [1; 2]. Сьогодні глобальний попит на електроенергію значно більше зростає кожного дня, через зростання населення та промислову еволюцію [3]. Це спричиняє різні

екологічні наслідки для навколишнього середовища. Фотоелектрична сонячна енергія має стати альтернативою для генерування струму, оскільки вона має наявність невичерпних ресурсів, не вимагає великої інфраструктури, практична і безпечна і саме головне, не викликає екологічні наслідки [4]. Це привело до збільшення за останні роки більш ніж на 25 % ринку фотоелектричної сонячної енергії в таких країнах, як Китай, Німеччина, Японія і США.

Сьогодні ця технологія добре позиціонується по відношенню до інших видів поновлюваних джерел енергії через свою простоту, щоб використовуватись в ізольованих мережах сільських місцевостях, гірських районах, островах, що потребують технічного обслуговування. Вона проста, модульна і дуже універсальна, адаптується до різних ситуацій. Однак, ще є місце для подальшого покращення, в основному в сонячних батареях, які є найбільш важливими елементами для цього виду енергії [5; 6].

Прагнення до зниження вартості і підвищення технічних і фотоелектричних параметрів веде до розробки нових систем [7]. Ефективним способом зменшення втрат і збільшення ефективності СЕ, обумовлених відбиванням випромінювання можуть слугувати антивідбивні покриття (АВП), текстури і технологічно правильно і ефективно нанесені фронтальні контактні системи на поверхню СЕ [8].

Зазначені обставини стимулюють розробку оптимізованих технологій отримання СЕ з використанням поруватих шарів, АВП і технологічно правильно нанесеної фронтальної контактної системи на поверхню СЕ, які в перспективі могли б замінити традиційні, були б набагато дешевші [9; 10; 11].

МЕТА ЦЬОЇ СТАТТІ: Метою роботи було формування антивідбивних шарів поруватого кремнію на поверхні структури СЕ при наявності на робочій поверхні струмозбираючої гребінки і вивчення стану фронтальної контактної системи СЕ після проведення травлення з допомогою спектральних характеристик.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Оптимізація технології електрохімічного формування шарів поруватого кремнію дозволила суттєво покращити їх антивідбивні та пасивні властивості. Технології створення текстур фронтальної поверхні ФЕП базуються на процесі розчинення поверхневого шару кремнію в розчинах на основі фтористоводневої кислоти. По мірі покриття поверхні зв'язками Si-O-Si реакція роз-

чинення стає менш активною і припиняється при утворенні суцільної оксидної плівки.

За таких умов вплив високого питомого опору поруватого кремнію ($\sim 10^6 \div 10^7$ Ом·см) на послідовний опір структури СЕ буде знаходитись в допустимих межах. Згідно другій вимозі формування шарів поруватого кремнію є найбільш доцільним на завершальному етапі створення структури СЕ, після нанесення на його фронтальну поверхню контактної гребінки. При цьому немає необхідності проведення фотолітографії, що є необхідно у випадку формування поруватого кремнію перед створенням контактної системи. Слід зауважити, що при цьому необхідно врахувати можливе пошкодження контактної гребінки в процесі електрохімічної обробки структури СЕ в електроліті. У зв'язку із цим виникає необхідність дослідження впливу процесу формування антивідбивного покриття на основі поруватого кремнію на стан фронтальної контактної системи СЕ.

Для дослідження впливу електрохімічного травлення на стан фронтальної контактної системи СЕ було проведено ряд експериментів по вирощуванню оптимізованих шарів поруватого кремнію на зразках СЕ з повністю сформованими структурами без антивідбивного покриття.

Для оптимізації було проведено побудову спектру відбивання шару поруватого кремнію в залежності від його товщини та значення показника заломлення. Одержані результати свідчать про те, що у вибраному спектральному діапазоні мінімальне відбивання від поверхні поруватого шару досягається у випадку, коли товщина поруватого кремнію знаходиться у межах від 70 до 100 нм, а показник заломлення – від 1,35 до 1,9. Дані значення оптичних параметрів поруватого шару отримуються їх вирощуванням на протязі 2–6 с при густині анодного струму 40–100 мА/см².

Зведені результати експериментального дослідження впливу густини анодного струму та тривалості анодування на величину інтегрального коефіцієнта відбивання поруватого кремнію в діапазоні 550 ÷ 850 нм зображені на рис. 1. Як для залежності коефіцієнта відбивання від анодного струму, так і для його залежності від часу анодування спостерігається область мінімального відбивання. Це дозволяє звузити досліджуваний діапазон оптимальних технологічних умов. Однак, такий хід оптимізації пов'язаний з необхідністю проведення великої кількості експериментів по оптичній спектроскопії шарів поруватого кремнію [12; 13; 14], сформованих при різних значен-

нях густини анодного струму та часу анодування. Це пов'язано, насамперед, з тим, що сукупний вплив даних технологічних умов на антивідбивні властивості поруватого кремнію є багатограним та складним.

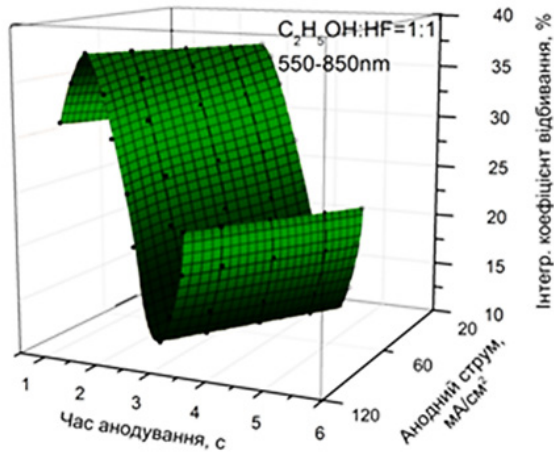


Рисунок 1 – Експериментальна залежність інтегрального коефіцієнта відбивання шару поруватого кремнію в діапазоні 550 ÷ 850 нм від технологічних умов його росту, густини анодного струму і тривалості електрохімічного анодування

Власне технологічний процес формування фронтальної контактної системи включав послідовне термовакуумне напилення на кремнієву поверхню через металічні трафарети шарів титану (Ti), паладію (Pd) та срібла (Ag) товщинами 30 нм, 20 нм та 30 нм відповідно. Ширина контактних пальців при цьому становила 30 мкм, при 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 приведено на рис. 3, б.

Дослідженням електрохімічного анодування структур зі сформованою на робочій поверхні контактною системою встановлено, що стан струмозбираючої гребінки є найбільш чутливим до концентрації фтористоводневої кислоти в електроліті та часу анодування [13; 14; 15]. Було виявлено, що для всіх робочих електролітів існує певне критичне значення часу перебування структури SE в електроліті, перевищення якого призво-

дить до пошкодження контактних пальців фронтальної струмозбираючої гребінки. Зокрема, при анодуванні в електроліті $C_2H_5OH:HF = 1:1$ критичний час становить 45 с [16; 17; 18].

За допомогою скануючого електронного мікроскопа проведені дослідження характеру пошкоджень фронтальної контактної системи показали, що в процесі електрохімічної обробки в основному має місце відшарування контактних пальців струмозбираючої гребінки (рис. 2). Оскільки в місці контакту з кремнієвою поверхнею спостерігаються залишки контактної металізації (показано стрілкою на рис. 3), а відшарування зазнає тільки товстий шар срібла, то напевно, що таке явище не є результатом незадовільної адгезії чи бокового підтравлювання контактних пальців зі сторони кремнієвої поверхні.

Найбільш імовірно, що в даному випадку відбувається підтравлювання адгезійного шару Ti, що є нестійким до фтористоводневої кислоти (HF). Шари Ag та Pd не зазнають травлення в HF (в ряді напруг Ag та Pd розташовані справа від водню) і деформуються як завдяки власним механічним напруженням, так і за рахунок інтенсивного газовиділення в процесі анодування.

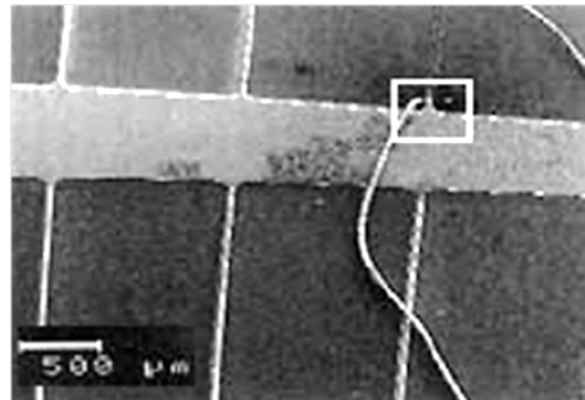


Рисунок 2 – Світлини лінійки з пальцями фронтальної струмозбираючої гребінки (маркер 500 мкм) після електрохімічного анодування структури SE в розчині $C_2H_5OH:HF = 1:1$ протягом 45 с (струмозбираюча гребінка відстала від поверхні кремнієвої підкладки)

Аналіз результатів дослідження впливу електрохімічного анодування на стан фронтальної контактної системи дає підстави вважати, що ріст антивідбивного шару поруватого кремнію на поверхні структури SE може бути здійснено і при наявності на робочій поверхні струмозбираючої гребінки.

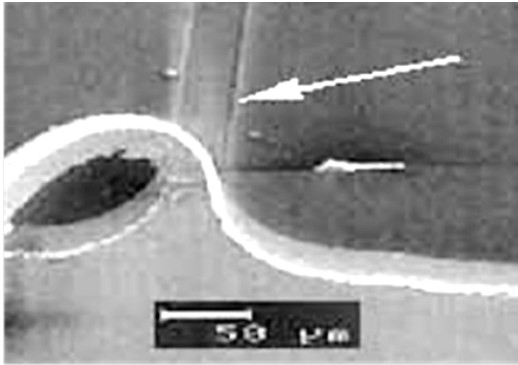


Рисунок 3 – Фрагмент світлин лінійки з пошкодженими пальцями після травлення фронтальної струмозбираючої гребінки (маркер 50 мкм) після електрохімічного анодування структури СЕ в розчині $C_2H_5OH:HF = 1:1$ протягом 45 с (струмозбираюча гребінка відстала від поверхні кремнієвої підкладки

Для запобігання її пошкодження в процесі анодування необхідно максимально мінімізувати час перебування структури СЕ в електроліті та зменшити вміст у ньому фтористоводневої кислоти. Однак результати досліджень свідчать про те, що надмірне зменшення концентрації HF в електроліті веде до погіршення антивідбивних властивостей створених шарів поруватого кремнію [16]. Тому оптимізацію умов електрохімічного анодування більш доцільно здійснювати за рахунок зменшення тривалості анодного оброблення.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ. Таким чином, з метою усунення пошкодження контактної гребінки під час анодування тривалість електрохімічного оброблення зменшується до 3–6 секунд (рис. 1). При цьому величина забезпечення значення анодного заряду залишалась у діапазоні оптимальних значень, що досягалося за рахунок збільшення величини анодного струму [19; 20; 21]. Завдяки удосконаленій конструкції електрохімічної комірки була збільшена тривалість перебування структури СЕ в електроліті до 12–15 с. Таким чином описані та проведені удосконалення технологічного процесу дозволили уникнути пошкодження контактної гребінки СЕ під час формування на його фронтальній поверхні антивідбивного покриття на основі шару поруватого кремнію.

В результаті цього на поверхні n^+ -емітера виникне від'ємний заряд поверхневих станів, що буде скомпенсовуватись позитивним зарядом в приповерхневій області напівпровідника. Висота утвореного при цьому потенційного бар'єру зростає при подальшій адсорбції водню,

що приводить до сповільнення даного процесу. Виходячи з цього, можна зробити висновок, як про недоцільність збільшення катодного струму вище 10 mA/cm^2 , так і про недостатню ефективність гідрогенізації з меншою густиною струму.

Вимірювання вихідних електричних характеристик СЕ, до- та після формування на їх поверхні антивідбивного покриття на основі шару поруватого кремнію, проводилось з використанням імітатора сонячного світла для спектру АМ 1,5.

На основі узагальнення отриманих експериментальних результатів було виявлено механізм та ступінь впливу фронтального шару поруватого кремнію на вихідні параметри досліджуваних СЕ. Встановлено, що як для монокристалічних, так і для мультикристалічних СЕ найбільший ефект від використання в їх структурі шару поруватого кремнію досягається для струму короткого замикання I_{sc} .

Для обох типів СЕ приріст фотоструму перевищує 50 %. В той же час для усіх досліджених СЕ спостерігалось зменшення напруги неробочого ходу V_{oc} , яке знаходилось в межах 2,5 % [22; 23; 24].

Більш суттєвої деградації зазнав фактор заповнення FF – 10,7 % та 18,8 % для моно- та мультикристалічних СЕ відповідно. Незважаючи на це, для всіх елементів дослідної серії було одержано суттєвий приріст ефективності. Для кращих мультикристалічних СЕ ефективність фотовольтаїчного перетворення після формування на їх поверхні шару поруватого кремнію зростає з 11,3 % до 14,5 %, що становить приблизно 31 %.

Спектри відбивання текстурованих зразків з антивідбивним покриттям на основі поруватого кремнію, сформованих при оптимальних значеннях анодного заряду, зображено на рис. 4.

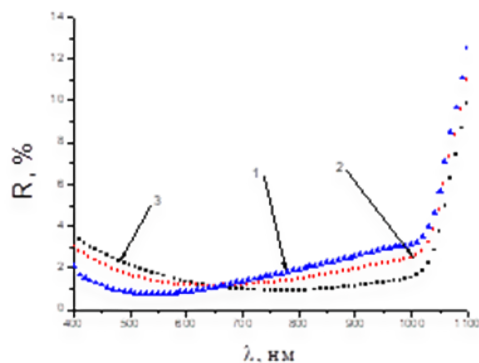


Рисунок 4 – Спектри коефіцієнта відбивання шарів поруватого кремнію, сформовані на підкладці кремнію з текстурованою поверхнею при різних значеннях анодного заряду: 1 – $0,4 \text{ Кл/см}^2$; 2 – $0,5 \text{ Кл/см}^2$; 3 – $0,59 \text{ Кл/см}^2$

ВИСНОВКИ. Із отриманих спектральних характеристик можна зробити висновок, що про-світлення текстурованої поверхні шаром поруватого кремнію є більш ефективним, ніж вико-ристання типових антивідбивних покриттів. Так, при використанні шару поруватого кремнію, інтегральний коефіцієнт відбивання в діапазоні 400 ÷ 1100 нм зменшується до 2.4 %, в той час як застосування шару SiO₂ дозволяє знизити інте-гральний коефіцієнт відбивання в даному діа-пазоні тільки до 3 %. Мінімальне відбивання від текстурованої поверхні з антивідбивним покрит-тям на основі поруватого кремнію, що досяга-ється для довжини хвилі 550 нм становить 0,77 % і є співрозмірним зі значеннями для структуро-ваної поверхні з антивідбивним покриттям на основі MgF₂/ZnS.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kazmerski L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1997. 1 (1–2). P. 71–170.
2. Tasmiat R., Ruy S., et al. Passivation of all-angle black surfaces for silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. 160. P. 444–453. doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.044
3. Huang H., Lv J., Bao Y., Xuan R., Sun S. 20.8 % industrial PERC solar cell: ALD Al₂O₃ rear surface passivation, efficiency loss mechanisms analysis and roadmap to 24 %. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2017. 161. P. 14–30.
4. Yerokhov V., Ierokhova O. Improved porous silicon-based multifunctional materials for the solar cells antireflection coating. *2016 International Conference on Electronics and Information Technology. EIT 2016. Conference Proceedings, Ukraine*. 2016. P. 49–52.
5. Hamamoto S., Ishihara T., Sato T., Fujikawa M. Investigation for 19 % efficiency at multi-crystalline Si solar cells by industrially probable approach. *24th EUPVSEC*. Germany. 2009. P. 1410–1413.
6. Druzhinin A., Nichkalo S., et al. Texturing of the silicon substrate with nanopores and Si nanowires for anti-reflecting surfaces of solar cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2015. 7 (2). P. 1–6.
7. Druzhinin A., Nichkalo S., et al. Micro- and nanotextured silicon for antireflective coatings of solar cells. *Journal of Nano Research*. 2016. 39. P. 89–95.
8. Yerokhov V., Ierokhova O. Coatings of the Black-Silicon type for silicone solar cells. *Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science. Proceedings of the 13th International Conference on TCSET 2016*. 2016. P. 388–391.
9. Alia J. M. Y., Shanmugama V., Khanna A., Wanga P. Analysis of nanosecond and femtosecond laser ablation of rear dielectrics of silicon wafer solar. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2019. 192. P. 117–122.
10. Macabebe E. Q. B., Sheppard C. J., Van Dyk E. E. Parameter extraction from I–V characteristics of PV devices. *Solar Energy*. 2011. 85 (1). P. 12–18.
11. Glunz S. W. High-efficiency crystalline silicon solar cells. *Adv. Optoelectron*, 2007. 1. P. 1–27.
12. Dzhaferov T., Bayramov A. Porous silicon and solar cells. *Handbook of Porous Silicon: Second Edition*. 2018. 2-2. P. 1479–1492.
13. Nelson J. The Physics of Solar cells. *Imperial College Press*. 2003. London.
14. Bucher E. Solar cell materials and their basic parameters. *Appl. Phys*. 1978. 17. P. 1–25.
15. Shivaganaik H., Jangamshetti S. H. Modeling and analysis of multi-junction solar cells. *International Conference on Emerging Trends in Electrical and Computer Technology. ICETECT 2011*. 2011. P. 174–179.
16. Lehmann V., Ronnebeck S. The Physics of Macropore Formation in Low-Doped p-Type Silicon. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999. 146. P. 2968. doi: 10.1149/1.1392037
17. Zhang X. G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. 151 (1). P. 69. doi: 10.1149/1.1632477
18. Derbali L., Ezzaouia H. Electrical properties improvement of multicrystalline silicon solar cells using a combination of porous silicon and vanadium oxide treatment. *Applied Surface Science*. 2013. 271. P. 234–239. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.166
19. Eisenlohr J., Tucher N. et al. Efficiency increase of crystalline silicon solar cells with nano-imprinted rear side gratings for enhanced light trapping. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. 155. P. 288–293.
20. De Vos A. Photovoltaics in a single dimension. *Solid-State Electron*. 1997. 30. P. 853–858.
21. Yu P. Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. *Physics and Materials Properties*. 2-nded. Springer. 1999. Berlin. P. 195.
22. Yerokhov V., Melnyk I. Influence of external bias on photoelectric properties of silicon MIS/IL structures. *Solid-State Electronics*. 1998. 42 (6). P. 883–889.
23. Shiraz H. G., Astaraci F. R., Tavakoli O., Mousavi S. H., Rahimi F. The effect of a porous layer on I–V characterization of a polysilicon p-n junction. *Silicon*. 2018. 10 (2). P. 205–210.

TECHNOLOGY OF USING CURRENT-COLLECTING COMB IN THE FORMATION OF ANTI-REFLECTIVE LAYERS OF POROUS SILICON SOLAR CELL**Valery Yerokhov**

Doctor of Engineering,

Professor at the Department of Semiconductor Electronics

Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera str., Lviv, Ukraine, 79013, v.yerokhov@gmail.com;

ORCID: 0000-0001-5358-6103**Ihor Skrypnyk**

Postgraduate Student at the Department of Semiconductor Electronics

Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera str., Lviv, Ukraine, 79013, ihor.i.skrypnyk@lpnu.ua;

ORCID: 0000-0002-9752-3128

Purpose. The aim of the work was to form antireflective layers of porous silicon on the surface of the SC structure in the presence of a current-collecting comb on the working surface and to study the state of the frontal SC contact system after etching using spectral characteristics. Optimization of the technology of electrochemical formation of porous silicon layers has significantly improved frontal layers antireflective and passive properties. **Methodology.** The study of all stages of formation of hydrogenated porous structure and identification of technological patterns that affect the characteristics of the obtained nano-, meso-, macropores are very important, because most of the porous parameters are laid at the stage of formation of nucleation (seed) centers. In order to improve the passivating properties of PSi layers used in solar cells, the process of electrochemical hydrogenation of PSi as on p – type silicon substrates with a resistivity of $0.1 \div 10 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ also on substrates with a formed emitter junction $n^+ - p$ of conductivity was studied. Various solutions were used as the electrolyte, such as (HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$), (HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:2$) and so on. The current density and anodizing time varied over a wide range of values, which allowed the formation of PSi layers with different porosity and thickness. A solution of HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$ was used as the electrolyte. The anodizing current and time varied over a wide range of values to obtain PSi layers with different porosity and thickness. To determine the conditions of the process of electrochemical hydrogenation of PSi during its cathodic polarization, potentiostatic current-voltage curves of the system Pt (anode)-electrolyte-porous silicon/ silicon (cathode) for electrolytes with different chemical composition were taken. **Finding.** Comparison of the surface appearance of Baysix type multicrystalline silicon samples before and after hydrogen hydrogenation in an electrolyte based on hydrofluoric acid ((HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=10:1$), (HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=10:2$) and so on), both in the secondary ion Spectra and in the image of the distribution of elements over the surface (mass spectral ion microscope and Ion microzond mode). **Originality.** We get a 2D image (size 200×200 microns) of the surface of the current of secondary ions H^+ hydrogen and 2D image of the secondary ion current of molecular SiH_2^+ the surface of a Baysix type multicrystalline substrate passivated with hydrogen by hydrogenation, which is comparable to the optical image of a pure silicon surface that has been hydrogenated. From the form of 2D-ion images, as well as their individual parts, it can be seen that all the difference in the current intensity of the secondary ions is due to the topography of the surface of the samples. **Practical value.** The prospects of creating efficient solar cells using multifunctional multi-textures of porous silicon are shown. References 23, figures 4.

Key words: hydrogenation, mass-spectroscopy, electrochemistry, silicon, solar cell, porous silicon, texture.

Стаття надійшла 07.03.2022