

Диханбаев К.К., Манаков С.М.,
Туралиева А.А.,
Джунусбеков А.С.,
Таурбаев Т.И.

**Исследование
фотоэлектрических свойств
солнечных элементов
с текстурированным пористым
кремнием**

Dikhanbaev K.K.,
Manakov S.M., Turalieva A.A.,
Dzhunusbekova A.S.,
Taurbayev T.I.

**Study of Photovoltaic Properties
of Solar Cells with Textured
Porous Silicon**

Диханбаев К.К., Манаков С.М.,
Туралиева А.А., Жүнісбеков А.С.,
Таурбаев Т.И.

**Кеуек кремний қабатымен
тестүрленген күн элементінің
фотоэлектрлік қасиеттерін
зерттеу**

В данной работе рассматриваются экспериментальные методы проведения процесса термодиффузии в пористом кремнии, определения глубины проникновения фосфора в кремний и построения профиля распределения концентрации примеси по глубине р-п-перехода, а также диффузия примесей фосфора через оксидную пленку пористого кремния.

Кроме того в данной работе рассматривается возможность повышения тока короткого замыкания солнечного элемента за счет оптимизации уровня легирования и уменьшения темнового тока насыщения в р-п-переходе. В связи с этим, было исследовано поведение обратного темнового тока насыщения в зависимости от приложенного напряжения, при наличии легирующего оксида и без него.

В работе показано, что с помощью проведения диффузии фосфора через слой наноструктурированного пористого кремния можно сформировать устойчивую структуру солнечного элемента с наилучшим выходным параметрами, вследствие уменьшения тока насыщения р-п-перехода.

Ключевые слова: кремниевый солнечный элемент, пористый кремний, термодиффузия, диффузант, р-п-переход, химические травление, фосфоросиликатное стекло.

In this paper the experimental methods of thermal diffusion in porous silicon, determination the depth of penetration of phosphorus in silicon and determination of phosphorus concentration profile in p-n- junction as a diffusion of impurities through the porous silicon oxide film are considered.

Also in this paper we consider the possibility of short-circuit current increasing in solar cell by optimizing the doping level and the reduction of saturation current in p-n- junction. In this connection, the behavior of dark saturation current in dependence of reverse voltage was investigated in structures with dopant oxide and without it.

The paper demonstrates that by conducting phosphorus diffusion through the nanostructured porous silicon can form a stable structure of the solar cell with the best output parameter, due to the reduction of the saturation current of p-n-junction.

Key words: silicon solar cells, porous silicon, thermal diffusion, diffusant, p-n-junction, etching, phosphosilicate glass.

Бұл жұмыста кеуек кремний қабатына термодиффузия үдерістерін жүргізу арқылы жасалған эксперименталдық әдісі фотордың кремнийге енгізу тереңдігі анықталды және қоспа концентрациясының р-п ауысу тереңдігі бойымен үлестірілу профилін құрастырылды және фосфор қоспасының кеуек кремний тотығы қабыршағына диффузиясы қарастырылды.

Сонымен қатар бұл жұмыста р-п ауысуының қараңғы кездегі қаныққан тогының кемуі мен күн элементінің тұйықталған тогының көбейуі легирлеу деңгейінің оптимизациялауы арқылы қол жеткізуге болатындығы көрсетілді. Осыған байланысты, қаныққан токтың кернеуге тәуелділігі легирленген тотық қоспасы арқылы өрбитіні зерттелді.

Бұл жұмыс наноқұрылымды кеуек кремний қабыршағына фосфор диффузиясын жүргізу арқылы күн элементінің тұрақты құрылымын қалыптастыратындығы көрсетілді және бұл құрылым р-п ауысуының тұйықталған тогының төмендеуі нәтижесінде күн элементінің жоғары параметрлерін алуға болатындығын көрсеттік.

Түйін сөздер: кремний күн элементі, кеуек кремний, термодиффузия, диффузант, р-п ауысуы, химиялық жеміру, фосфорсикалтық шыны.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТЕКСТУРИРОВАННЫМ ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ

Введение

Среди материалов, перспективных для создания солнечных элементов с высокими эксплуатационными параметрами, значительное место занимают монокристаллический кремний. Особый интерес представляет создание солнечных элементов, в которых антиотражающая поверхность представляет собой развитую структуру пористого типа [1].

В настоящей работе исследована возможность использования пористых структур в качестве антиотражающих слоев для солнечных элементов. Были проведены процессы термодиффузии для создания р-п-переходов кремниевого солнечного элемента и исследованы поведение обратного темнового тока насыщения I_0 от приложенного напряжения, при наличии легирующего оксида и без него.

Многие авторы отмечают преимущества пористого кремния (ПК), как антиотражающего слоя по сравнению с другими покрытиями [2]. В этой работе отмечается, что эффективное отражение, получаемое с применением ПК значительно меньше, чем с применением классического покрытия из TiO_2 . В работе [3] получены меньшие значения коэффициента отражения по сравнению с антиотражающим слоем из ZnS . Такой же результат был получен в [4].

В данной работе рассматриваются экспериментальные методы и режимы проведения процесса термодиффузии в пористом кремнии, определения глубины проникновения фосфора в кремний и построения распределения концентрации примеси по глубине р-п- перехода, а также диффузия примесей фосфора через оксидную пленку пористого кремния.

Методика измерения

В качестве исходного кремния использовалась монокристаллический кремний р-типа проводимости с удельным сопротивлением 1-3 Ом·см, толщиной 300 мкм. Тыльный контакт формировался напылением алюминия в высоком вакууме, после чего фронтальная поверхность анодировалась в растворе HF: этоксизтанол (1:2) в течение 30 с и тщательно промывалась в деионизованной воде.

Были использованы различные режимы травления кремния: при постоянной плотности тока, при градиентном уменьшении

и возрастание плотности тока. Такой процесс анодизации приводит к формированию пористого кремния с различной степенью пористости. Использование неоднородных градиентных покрытий в солнечных элементах могут приводить к увеличению их эффективности. Они создают сильное электрическое поле непосредственно на поверхности ПК, затягивая неосновные носители заряда из объема кремния, тем самым увеличивает эффективность солнечных элементов.

Тонкий слой диффузанта, содержащий фосфорный ангидрид, тетраэтоксисилан и этиловый спирт наносился на поверхность пластины «spin-on» методом с последующей сушкой. Затем, пластины с твердым диффузантом помещались в рабочую зону установки быстрого импульсного отжига, при этом температура печи составляла от 900°C до 925°C в течении времени от 30 до 60 секунд. Контактная сетка на поверхности солнечных элементов наносилась методом тра-

фаретной печати. Исследуемая в данной работе конструкция солнечного элемента с пористым кремнием представлена на рисунке 1.

Для исследования и анализа работы фотоэлектрических структур используется комплекс взаимосвязанных измерительных методик. Оценка функционирования таких структур в первую очередь опирается на измерение вольт-амперных характеристик при естественном освещении или от имитатора солнечного излучения, в результате чего определяются основные параметры фотопреобразователей.

Обсуждение экспериментальных данных

Диффузия из ограниченного источника может быть выполнена для получения наименьшего последовательного сопротивления солнечного элемента, что приводит к высокому коэффициенту заполнения.

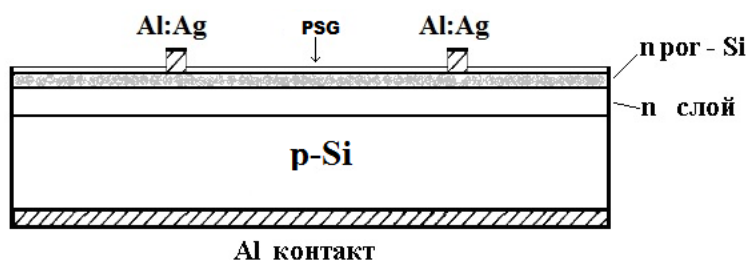


Рисунок 1 - Конструкция солнечного элемента с оксидным пористым кремнием (где, PSG-фосфоросиликатное стекло)

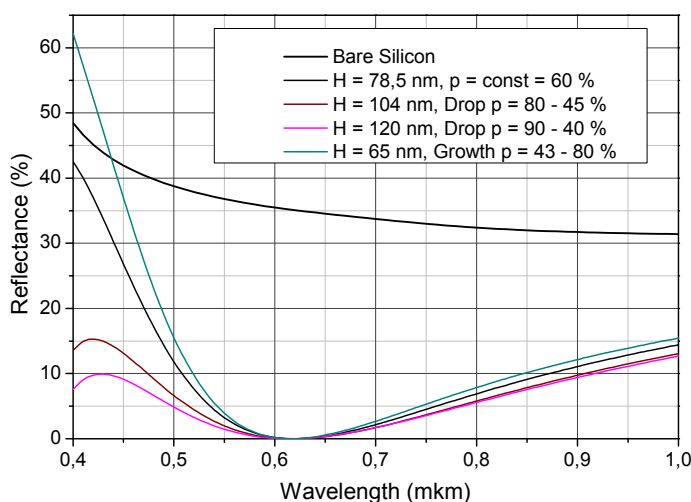


Рисунок 2 - Спектры отражения пористого кремния, полученные при различных условиях и характеризующиеся различной пористостью (p)

Кислотное травление кремния ведет к формированию слоев пористого кремния с коэффициентом отражения света в минимуме ниже 5%.

Спектральные зависимости коэффициента отражения текстурированных образцов пористого кремния, приготовленных при различных условиях (рисунок 2), показывают минимум в диапазоне 600-620 нм. Наименьшее отражение наблюдали для образцов пористого кремния толщиной 120 нм, приготовленных в режиме линейного уменьшения плотности тока анодизации. Отметим, что для исследуемых структур фосфоросиликатное стекло, образовавшееся на их поверхности после диффузии, не стравливалось.

Из рисунка видно, что с увеличением пористости наноструктуры спектр отражения умень-

шается в спектральном диапазоне длины волны от 400 до 1000 нм. В коротковолновой области интенсивность отражения с уменьшением пористости растет. Верхняя темная кривая соответствует коэффициенту отражения исходного кремния.

Временную стабильность выращенных наноструктур проследили с помощью спектров фотолюминесценции (ФЛ) свежеприготовленных образцов и после их хранения в течение 2 месяцев на воздухе (рисунок 3).

Из спектров ФЛ видно, что длина волны, соответствующая максимуму спектра в коротковолновой области остается без изменения в течение продолжительного времени, а интенсивность пика незначительно уменьшилась и осталась на длине волны 500 нм.

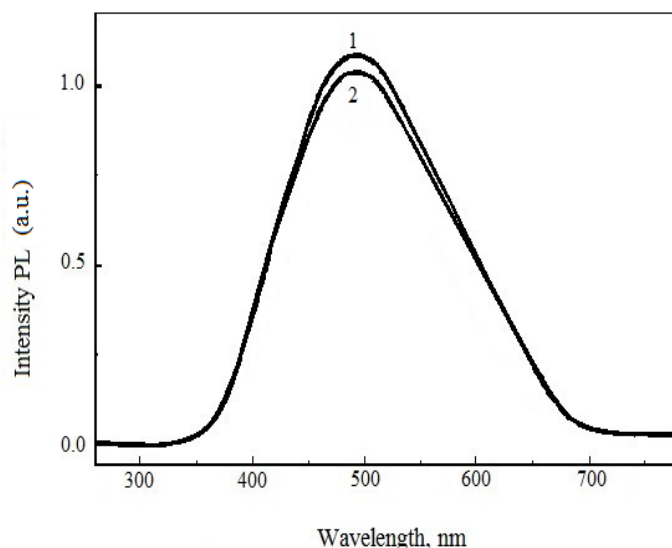


Рисунок 3 – Спектр фотолюминесценции оксидированного пористого кремния:
1 – после диффузии,
2 – после 2 месяцев хранения на воздухе

Таким образом, изучение спектров фотолюминесценции выращенных образцов, подтверждают, что свойства легированного пористого кремния остаются стабильными в течение длительного времени [5].

Глубина диффузии p-n перехода определяется по формуле,

$$X_i = \pi / \ln 2 \cdot \sqrt{D\tau} \sqrt{D\tau}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии при заданной температуре, τ – время диффузии.

Приняв коэффициент диффузии фосфора в кремнии при 920 °C равным $5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, и поставив время диффузии $\tau = 20$ мин в предыдущую формулу $X_i = 5,4 \sqrt{D\tau} \sqrt{D\tau}$, находим глубину диффузионного слоя в p-n переходе. Таким образом, по режиму проведенного эксперимента расчетная глубина будет равна $X_i \sim 0,42$ мкм. Такое же значение глубины p-n перехода было получено методом окрашивания.

На рисунке 4, показана морфология поверхности пористого кремния с легирующим оксидом, полученная с использованием электронного микроскопа Quanta 3D 200i.

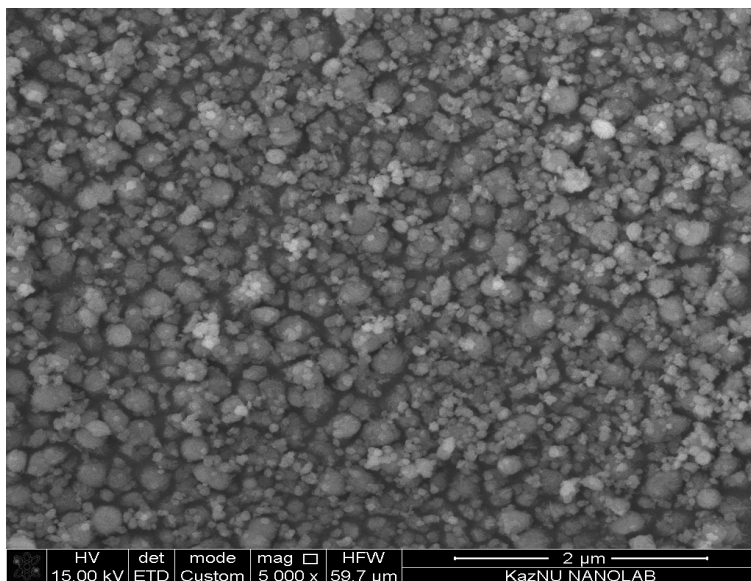


Рисунок 4 – Морфология пористой структуры на поверхности с легирующим оксидом

На рисунке 5 представлена поперечная сечения структура пористого кремния, полученного в режиме линейного уменьшения тока. Верхний слой представляет легирующий оксидный слой, средний – пористая пленка, снизу - объемный кремний. Как видно, из рисунка верхние

наноструктурированные слои характеризуются большей пористостью, по сравнению с нижними слоями. Калибровочные эксперименты по выращивания пористого кремния при постоянном токе дают диапазон изменения пористости от 90% до 40%.

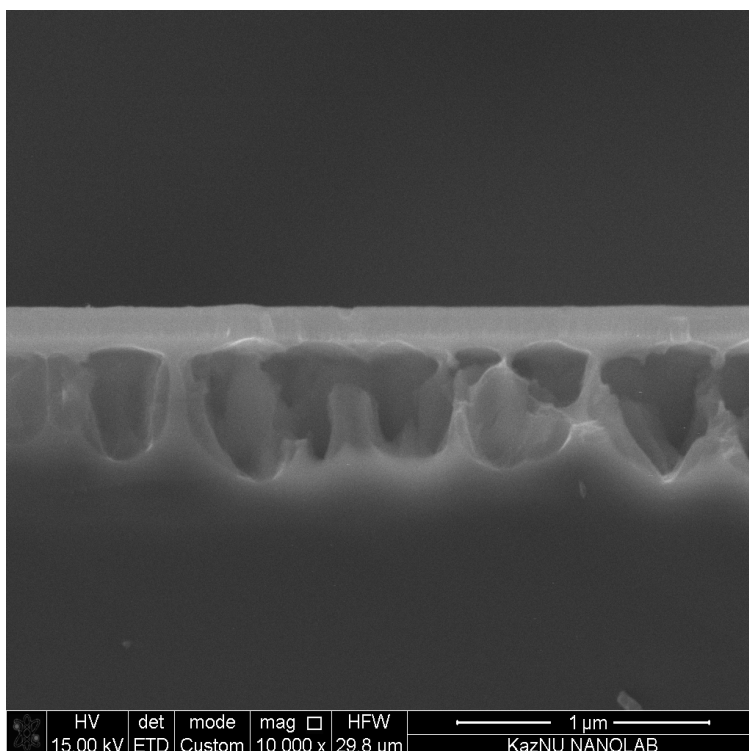


Рисунок 5 - Поперечная структура пористого кремния

Для определения слоевого сопротивления и распределения концентрации носителей заряда по глубине р-п- перехода, поверхностные диффузионные слои послойно стравливались в травителе, содержащем этиленгликоль и азотнокислый калий в соотношениях 100:1, методом электрохимического травления [6].

Четырехзондовым методом было определено удельное сопротивление каждого слоя стравленной пленки и концентрация примеси. На рисунке 6 показана зависимость концентрационного профиля от координаты. Слоеое сопротивление диффузионного слоя определяет плотности обратного тока насыщения I_0 . Минимальный эмиттерный обратный ток насыщения определяет качество получения р-п-перехода.

Обычно, уменьшение обратного тока насыщения приводит к увеличению U_{oc} - напряжения холостого хода солнечного элемента в соответствии с выражением:

$$U_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} \right), \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, q – заряд электрона, I_{sc} – ток короткого замыкания, I_0 – обратный ток насыщения.

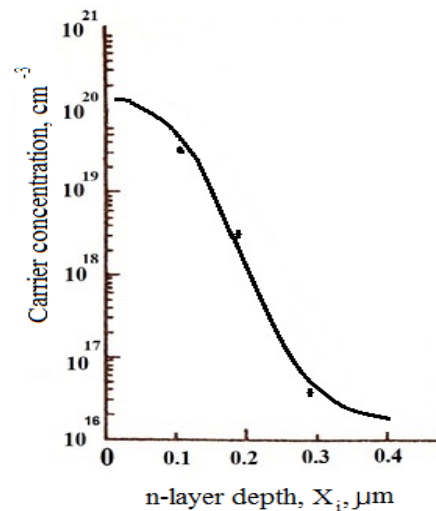


Рисунок 6 – Распределение примеси по глубине

Графики зависимости темнового обратного тока от приложенного напряжения для исследуемых солнечных элементов площадью 1 см^2 были измерены при комнатной температуре и представлены на рисунке 7.

На рисунке образец - N1, соответствует солнечному элементу с пористым кремнием и фосфоросиликатным стеклом. Как видно из графика обратный ток при напряжения в 8 В составляет примерно 20 мкА.

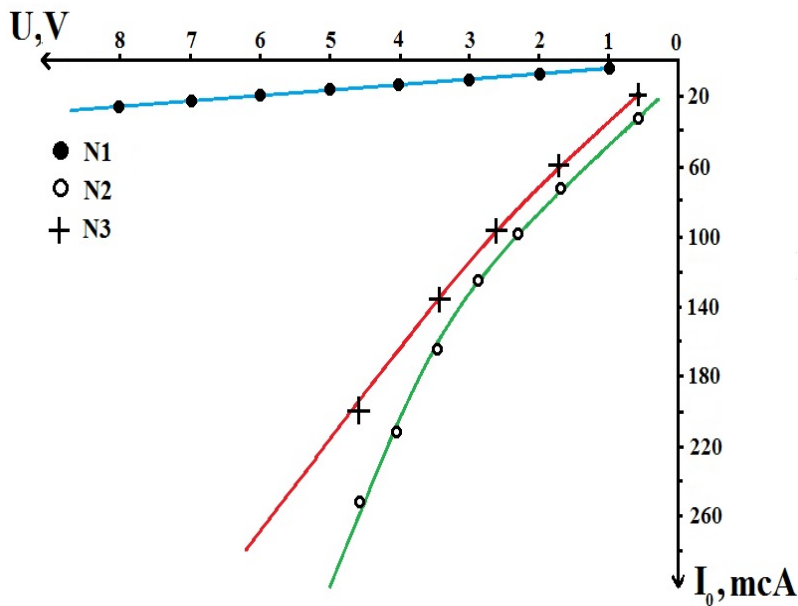


Рисунок 7 – Вольтамперная характеристика темнового обратного тока насыщения

Для образцов - N2 и N3, с удаленным фосфоросиликатным стеклом, обратные токи резко возрастает до 250-280 мкА при 5 В. Таким образом, наличие в эмиттерном переходе фосфоросиликатного стекла приводит к стабильности свойств пористого кремния, малым обратным

токам и малому последовательному сопротивлению солнечного элемента. На характеристике Л2-56 были измерены вольтамперные характеристики СЭ с нанопористым кремнием при освещении белым светом с мощностью 87 мВт/см² (рисунок 8).

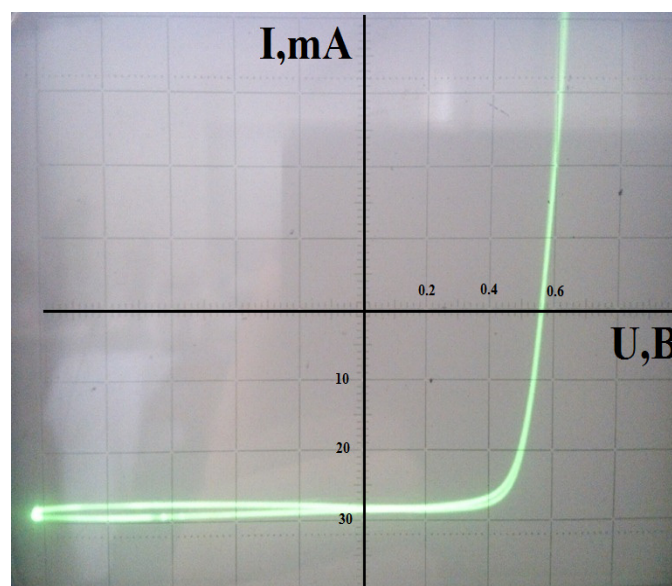


Рисунок 8 – Световая вольтамперная характеристика

Из вольтамперной характеристики видно, что коэффициент заполнения составляет порядка 75% что указывает на низкое последовательное сопротивление диффузионного слоя. Кроме того, плотность тока короткого замыкания достигает 28-30 мА/см².

Таким образом, легирующий твердый раствор на поверхности солнечных элементов сохраняет высокий уровень концентрации примеси под окислом, тем самым уменьшает обратные токи и увеличивает коэффициент заполнения световой ВАХ.

Заключение

Оксидированный пористый кремний с градиентной пористостью является лучшим оптическим окном и просветляющим покрытием с отражательной способностью ниже 10% в диапазоне от 400 до 1100 нм для кремниевого солнечного

элемента. Спектр отражения имеет минимум в видимой области на длине волны 600 нм.

В результате эксперимента определена глубина диффузии р-п- перехода двумя методами: способом окрашивания р-п- перехода и по заданию режима проведения диффузии. Оба способа дали близкие результаты: $X_1 \approx 0,42$ мкм.

Освоена методика измерения слоевого и удельного сопротивления диффузионного п⁺- слоя послойным травлением до р-п- перехода. Построен профиль распределения концентрации примеси.

Показано, что, наличие слоя из фосфоросиликатного стекла на поверхности солнечных элементов существенно уменьшает обратный ток насыщения солнечного элемента с пористым кремнием, в результате имеется возможность увеличения тока короткого напряжения и напряжения холостого хода. В условиях солнечного освещения $AM1 J_{sc} = 30-32$ мА/см² и $U_{oc} = 0,6$ В, а эффективность составляла 15-16%.

References

- 1 Strehlke S., Bastide S., Levy-Clement C. Optimization of porous silicon solar cells. //Solar Energy Materials & Solar Cells. – 1999. –Vol.58. - P. 399-409.

2 Takagahara T., Takeda K. Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials //Phys. Rev. B. – 1992. –Vol.46, №23. –P.15578-15581.

3 Adamian Z.N., Hakhoyan A.P., Aroutiounian V.M., Barseghian R.S., Touryan K. Solar cells with porous silicon as antireflection layer //Solar Energy Materials & Solar Cells. -2000. –Vol.64. - P. 347 - 351.

4 Chakravarty B.C., Tripathi J., Sharma A.K. et al. The growth kinetics and optical confinement studies of porous Si for application in terrestrial Si solar cells as antireflection coating //Solar Energy Materials and Solar Cells. -2007. –Vol.91, no. 8. –P.701–706.

5 Dikhanbayev K.K., Taurbayev E.T., Bayganatova Sh.B., Kablanbekov B.M. New effective methods for obtaining and optoelectronic properties of nanoporous silicon // Proceedings of the VIII International Conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials» - 2011. Almaty. – P. 283-290.

6 Bilyalov R.R., Stalmans L., Schirone L. et al. Use of porous silicon antireflection coating in multicrystalline silicon solar cell processing //IEEE Trans. Electron Devises. -1999. –Vol.46. –P.20352040.