

СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

К.К. Диханбаев¹, С.Б. Икрамова¹, Е.Б. Мырзалы¹, И.Т. Жайлыбаев¹, С. Төрахмет¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассматривается кремниевый солнечный элемент с антиотражающим покрытием из пористого мультикристаллического кремния, осажденного методом электрохимического анодирования к n-слою p-n-перехода. Минимум спектр отражения пористого мк-Si с увеличением плотности тока анодизации травления смещается в коротковолновую область, а также границы зерен поверхности мультикристаллического кремния активно пассивируются водородными связями: SiH, SiH₂, SiH₃. Показаны, что фоточувствительность образцов мк-Si СЭ с пористым мк-Si в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм выше из-за низкого поверхностного отражения по сравнению с исходным образцом. Показано, что использование модифицированного травителя позволило увеличить заводскую эффективность СЭ с 13,5% до 16% благодаря пористости слоя. Показаны выходные параметры полученного солнечного элемента.

Ключевые слова: Кремний, мультикристаллический, пористость, антиотражения, пассивация, плотность тока, анодизации, пропускание света.

Введение. В настоящее время мультикристаллический кремний по праву считается базовым материалом для фотоэлектрических преобразователей наземного применения в ряду монокристаллическим кремнием, составляющим основу полупроводниковой электроники.

Свойства обоих материалов традиционно задаются легированием расплава при их направленной кристаллизации на основе мультикристаллического кремния полупроводниковой чистоты, получаемого из газовой фазы кремнийсодержащего соединения [1]. При существующей тенденции роста объемов производства солнечных модулей [2] основной проблемой остается высокая стоимость получения кремния полупроводниковой чистоты. Наиболее дешевым способом получения мультикристаллического кремния требуемого качества является очистка (рафинирование) металлургического кремния до «солнечного» качества [3].

В данной работы был исследован пористый слой мк-Si (мультикристаллический кремний) сформированный посредством элект-

рохимического анодирования на эмиттерном n⁺-слое мультикристаллического солнечного элемента (мк-Si СЭ). Измерения интегрального отражения и спектральной чувствительности показали, что свежеприготовленный пористый слой действует как эффективное антиотражающее покрытие. Использование модифицированного состава электролита [4] позволило увеличить фоточувствительность исходных образцов мк-Si СЭ в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм. Кроме того, у -Si СЭ с пористым слоем существенно повышен ток короткого замыкания, при этом другие параметры претерпевают незначительные изменения. У полученного пористого слоя наблюдается фотолюминесценция (ФЛ).

В настоящее время больше половины солнечных элементов (СЭ) производится из мультикристаллического кремния (мк-Si). По сравнению с монокристаллическим кремнием (с-Si) мультикристаллический материал гораздо дешевле и проще в технологии изготовления. Однако этот материал содержит большое количество примесей и структурных дефектов, в результате чего время жизни неос-

новых носителей заряда составляет менее 10 мкс, что является недостаточным для достижения высокой эффективности СЭ. Высокого значения КПД достигают путем увеличения времени жизни неосновных носителей заряда за счет пассивации водородом [5], а также с помощью геттерирования PbS [6] и алюминием [7]. Кроме того, увеличение эффективности мк-Si СЭ достигается формированием на фронтальной поверхности антиотражающего покрытия [8] и обычной химической текстуризацией в водном растворе NaOH [9].

Целью данного раздела является исследование возможности применения пористого мк-Si слоя в качестве антиотражающего покрытия в структуре мультикристаллического солнечного элемента.

Методика эксперимента. Нами были изготовлены СЭ на основе мк-Si с антиотражающим слоем из пористого мк-Si, который является геттерирующим и пассивирующим покрытием. Исходными образцами служили готовые СЭ из мк-Si с традиционным антиотражающим покрытием и КПД 13,5% фирмы «Baysix». Вместо традиционного антиотражающего слоя нами был сформирован слой пористого мк-Si в процессе электрохимического анодирования в растворе HF: этоксиэтанол в соотношении 1:3 при плотности тока 20 мА/см² и 2 мА/см² и времени анодизации 60 с. Электрохимическое анодирование проводилось при комнатной температуре в тefлоновой ячейке. Размер кольцевой площадки травления составлял 0,785 см². После травления площадь готового образца СЭ с круглым обрезом отрезан в окружность показанный на рисунке 1. Предварительно заводской оксидный слой химически удален в растворе 10% растворе HF-фтористоводородной кислоты. При этом тыльный сплошной контакт и лицевые сеточные контакты были защищены, чтобы избежать повреждения омических контактов. Затем полученные образцы промывались в деионизованной воде и просушивались.

Спектральные и вольтамперные характеристики мк-Si СЭ с пористым мк-Si слоем исследовались для свежеприготовленных пористых мк-Si слоев.

Измерения вольтамперной характеристики проводились на установке с использованием платы сбора данных фирмы National Instruments №1-6251 с компьютерным наблюдением.

Измерение ФЛ проводилось при комнатной температуре на установке КСВУ-23 с использованием в качестве источника излучения импульсного лазера ИЛГИ-503 на молекулярном азоте, работающего в квазинепрерывном режиме на длине волны 337 нм. Измерения ИК-спектров пористого кремния проводилось на Фурье – спектрометре FTIR-1700 Perkin-Elmer в области 400-4000 см⁻¹.

Спектральная характеристика до и после облучения записывалась на установке, собранной на базе ИКС-21 в диапазоне длин волн 400-1100 нм.

Интегральное отражение измерялось в диапазоне 300-1200 нм на установке λ-35.

Конструкция мк-Si СЭ с пористым мк-Si слоем представлена на рисунке 1.

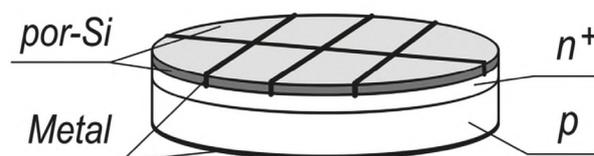


Рисунок 1 - Конструкция мк-Si СЭ с пористым мк-Si слоем

Глубина пористого мк-Si слоя выбиралась таким образом, чтобы не превосходила толщину p-n-перехода, а также глубину вожденного Al контакта. Иначе наблюдаем, резкое возрастание последовательного сопротивления, что и приводит к ухудшению эффективности солнечного элемента.

Пористость слоя подтверждалась путем снятия спектров фотолюминесценции (ФЛ) свежеприготовленных образцов. Максимум пика наблюдался при 590 нм в диапазоне длин волн 500-740 нм. Фотолюминесценция в данной работе не приводилось, как известно, пористый слой кремния всегда обладает экситонной фотолюминесценцией [11].

Обсуждение результатов. Для подтверждения пористости мультикристаллического покрытия было измерено спектр фотолюминесценции пористого слоя в интервале длин волн от 300 нм до 800 нм. Из рисунка видно, что максимум интенсивности спектра ФЛ находится на длине волны около 600 нм. Нанокристаллиты сосредоточены именно, в красной области возле 600 нм.

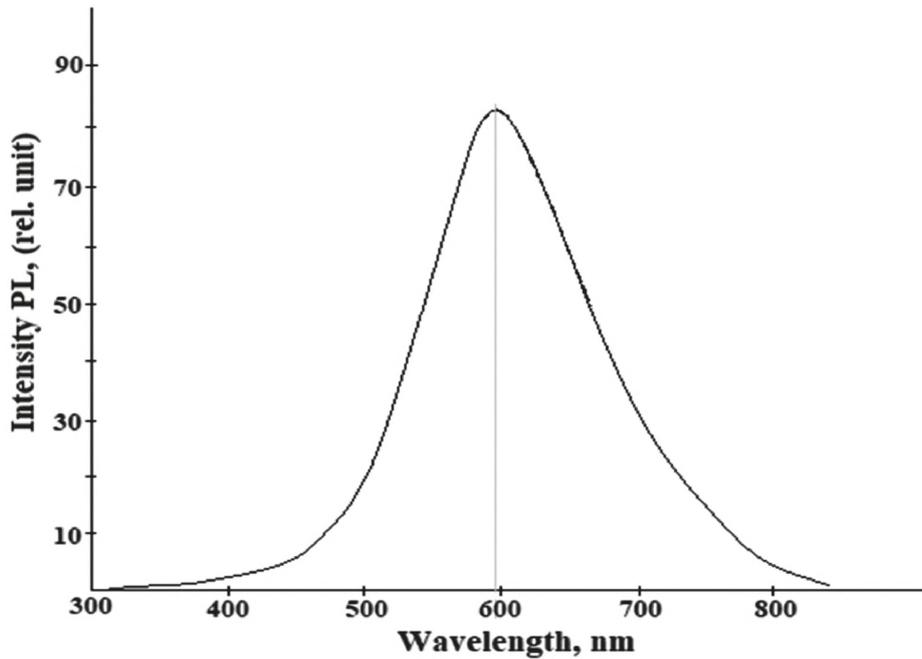


Рисунок 2 - Спектр фотолюминесценции мк-por-Si

На рисунке 2 приведены интегральные спектры отражения полученных пористых мк-Si слоев и отражение традиционного мк-Si слоя [10]. Из спектров видно, что минимум отражения традиционного мк-Si слоя находится в видимой области порядка 620 нм с коэффициентом отражения порядка 3% с резким повышением отражения в коротковолновой области. Тогда как минимум спектра отражения с пористым мк-Si слоем явно сдвинут в коротковолновую область с пиком порядка 430 нм и коэффициентом отражения 1,5% с дальнейшим увеличением отражения в длинноволновой области.

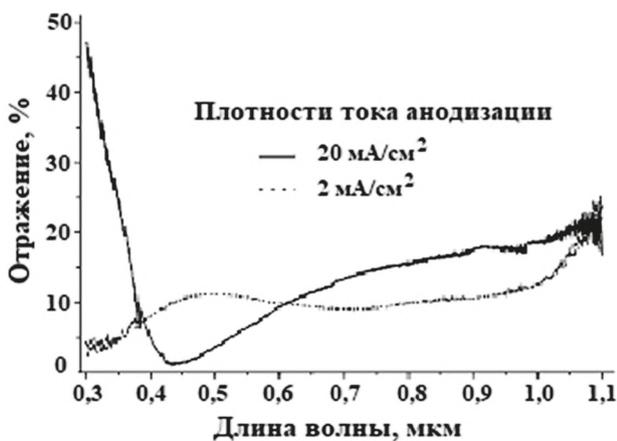


Рисунок 3 - Спектральная зависимость коэффициента отражения солнечного элемента с пористым мульткристаллическим Si-слоем

Таким образом, из спектров отражения видно, что активное уменьшение отражения происходит в коротковолновой области спектра с увеличением плотности тока анодизации. Для того чтобы положение минимума отражения сдвигалось в видимую область необходимо уменьшить плотность тока анодизации, тем самым уменьшая толщину пористого мк-Si слоя согласно уравнению:

$$d = \frac{\lambda}{4n} (2m + 1)$$

где, n – показатель преломления, m – целое число.

Однако при плотности тока анодизации 2 мА/см² и времени анодирования 7 минут, минимум отражения пористого слоя в длинноволновом диапазоне обнаружен в области 700 нм с коэффициентом отражения 7-10%, что выше чем мк-Si СЭ без пористого слоя. Тем не менее, указанное увеличение не оказывало существенного влияния на спектры фоточувствительности образцов.

Как известно, пористый мк-Si является пассивирующим покрытием, эффективно заживляющим большое количество структурных дефектов на поверхности мк-Si. Для того, чтобы выяснить поверхностное состояние пористого мульткристаллического кремния было снято ИК спектр поглощения образцов после приготовления.

В диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} , где обнаружены следующие линии полос поглощения ИК спектров. На линии 2900-2950 см^{-1} сосредоточены C-H связи вибрационной моды, в следующей полосе 2300

см^{-1} установлены SiO_2 связи тонкого оксидного слоя, а рядом на линии 2200 см^{-1} расположено плечо вибрационной моды $\text{O}_3\text{-Si-H}$ связи, при 2100 см^{-1} выявляются Si-H_1 и Si-H_2 формы, связанной моды растяжения.

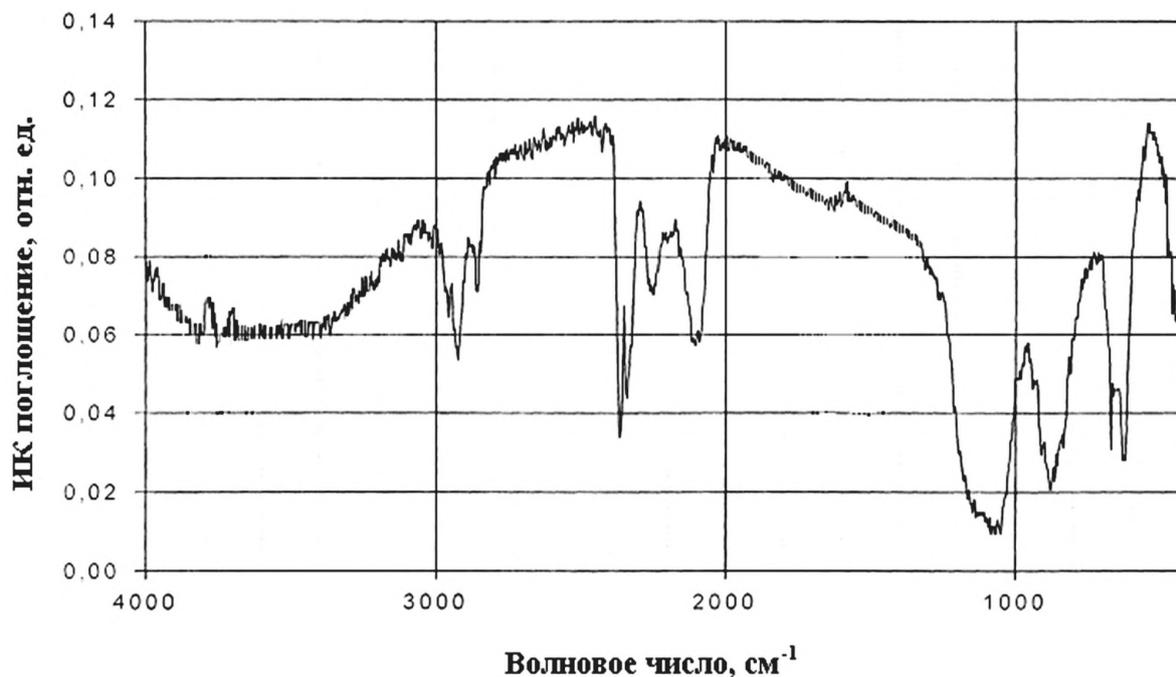


Рисунок 4 - ИК спектры мультикристаллического пористого кремния

Далее, на линии 1100 см^{-1} находится основная Si-O-Si связь колебательной моды растяжения, рядом при 890 см^{-1} находится $\text{O}_3\text{-Si-H}$ связь. В полосе 670 см^{-1} сосредоточены водородные связи, типа ножницы Si-H_1 , Si-H_2 связи и последняя полоса при 450 см^{-1} отвечает за Si-O-Si связи колебательной моды типа «растяжение». Остальные линии в виде всплеска указывают на увлажненность поверхности ПК. Таким образом, поверхность мультикристаллического пористого кремния пассивируются в основном водородными кислородными связями, уменьшающие скорость поверхностной рекомбинации носителей заряда.

Были сняты спектральные характеристики исходных образцов мк-Si СЭ и СЭ с пористым мк-Si слоем в диапазоне длин волн от 0,4-1,1 мкм, которые представлены на рисунке 4. Видно, что фоточувствительность образцов мк-Si СЭ с пористым мк-Si в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм выше из-за низкого поверхност-

ного отражения по сравнению с исходным образцом.

Небольшое повышение фоточувствительности в длинноволновой области связано, по-видимому, с тем, что большая часть длинноволновых фотонов рассеивается пористым мк-Si слоем, увеличивая время жизни неосновных носителей заряда. Тем более, сплошной тыльный омический контакт был отдельно отожжен при 700°C в течение 10 минут, которые отражают длинноволновые фотоны с тыльной стороны подложки.

Измерения ВАХ показало (рисунок 4), что при однородном формировании покрытия пористого слоя с помощью модифицированного электролита удастся повысить выходные параметры СЭ на основе мк-Si. Полученные ВАХ приведены на рисунке 5. У исходных образцов тока короткого замыкания $I_{\text{кз}} = 30 \text{ мА/см}^2$, напряжение ЭДС холостого хода $U_{\text{хх}} = 600 \text{ мВ}$, коэффициент заполнения $\xi = 0,75$. Параметры СЭ с пористым мк-Si составили: $I_{\text{кз}} = 36 \text{ мА/см}^2$, ЭДС $U_{\text{хх}} = 590 \text{ мВ}$, $\xi = 0,75$, эффективность 16%.

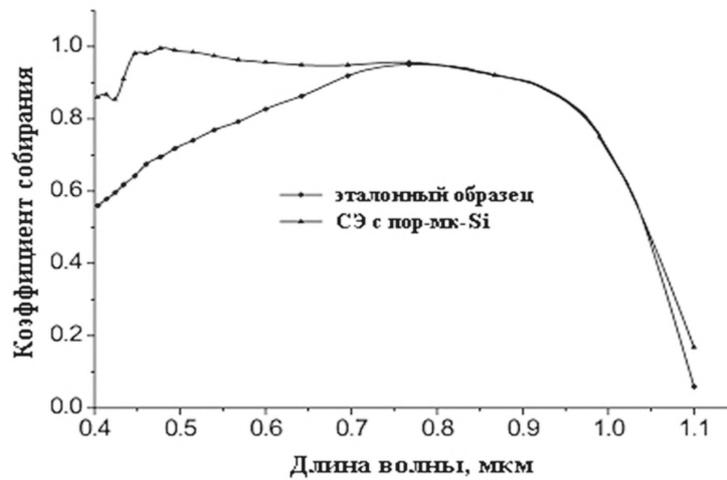


Рисунок 5 – Спектральные характеристики мк-Si СЭ с пористым слоем мк-Si и без него

Таким образом, в данной работе показано, что образцы пористого мк-Si n- и p-типа проводимости обладают люминесцентными свойствами. Использование пористого мк-Si слоя в качестве антиотражающего покрытия позволяет существенно повысить плотность тока в СЭ на основе мк-Si.

Кроме того, изменяя толщину и плотность тока анодизации можно регулировать положение минимума отражения так, чтобы получить эффективное антиотражающее покрытие из пористого мк-Si.

Показано, что использование модифицированного травителя позволяет повысить ток короткого замыкания до 36 мА/см².

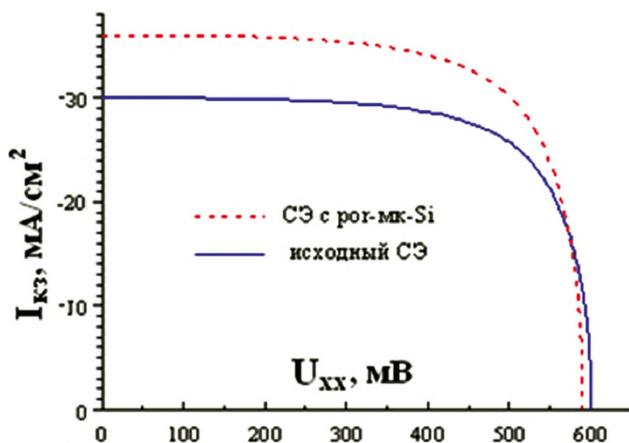


Рисунок 6 - Вольтамперная характеристика СЭ с исходным и мульткристаллическим пористым кремнием

Незначительное уменьшение напряжения холостого хода для пористого мк-Si СЭ т.е.

590 мВ обусловлено с небольшим ростом обратного темнового тока насыщения.

Заключение. Измеренные отражения света для мк-Si СЭ в интервале длин волн от 0,3-1,1 мкм показали, что с увеличением плотности тока минимум спектра отражения смещается в коротковолновую область с пиком 0,43 мкм, при низкой плотности тока анодизации спектр отражения уменьшается в широкой области длин волн от 0,45-1,0 мкм.

ИК спектроскопии пористого мк-Si в диапазоне волнового числа 1000- 4000 см⁻¹ обнаруживает в основном водородные и кислородные колебательные моды, залечивающие оборванные связи, в основном водородные компоненты SiH, SiH₂, SiH₃ являются пассивирующими связями, улучшающие эффективность СЭ с мк-Si.

Спектральная фоточувствительность, измеренного на длине волны от 0,4 до 1,1 мкм с пористым мк-Si в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм показал высокий коэффициент сбора носителей заряда по сравнению с исходным образцом. Следовательно, большая часть падающего коротковолнового спектра вносит весомый вклад эффективное поглощение света в солнечных элементах с пористым мульткристаллическим кремнием.

Измерения вольтамперной характеристики показали наилучшие параметры СЭ с пористым мк-Si и составили: I_{кз} = 36 мА/см², ЭДС U_{хх} = 590 мВ, $\xi = 0,75$, эффективность 16%, тогда как эффективность исходного солнечного элемента (заводского исполнения) составляет 13,5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Gonik M.A.* Directional Crystallization of Multicrystalline Silicon in a Melt Convection and Gas Exchange. *Izvestiya Vysshikh Zavedenii. // Materialy Elektronnoi Tekhniki. (Materials of Electronics Engineering).* - 2015. – Vol.18(2). - P. 95-102.
- 2 *R. Bairava Ganesh.* Growth and characterization of multicrystalline silicon ingots by directional solidification for solar cell applications./Bairava Ganesh, Birgit Rynningen, Martin Syvertsen, Ivan Saha, Harsham Tathgar, G. Rajeswaran.//*Energy Procedia.* - 2011. - P. 317-376.
- 3 *K.M. Yeh.* High-quality Multicrystalline Silicon growth for solar cells by grain-controlled directional solidification./K.M. Yeh, C.K. Hseih, W.C. Hsu, C.W. Lan. //*Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* - 2010. – Vol.18. - P. 265-271.
- 4 *К.К. Диханбаев, С.М. Манатов, Т.И. Таурбаев.* Использование термодиффузии фосфора через слой пористого кремния в кремниевых солнечных элементах.//Сборник трудов Муждународной конференции. - Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2016. - С. 236-237.
- 5 *A. G. Ulyashin, M. Scherff, R. Hussein, R. Job, W. R. Fahrner.* “Comparison of Multicrystalline Silicon Surfaces after Wet Chemical Etching and Hydrogen Plasma Treatment: Application for the Heterojunction Solar Cells”//*Technical Digest “12th International Photovoltaic Science and Engineering Conference”,* June 11th - 15th, 2001, Cheju Island, Korea, p. 209 (2001).
- 6 *A. Hajjaji, A. Rebhi, I. Ka, K. Trabelsi, M. Gaidi, B. Bessais, M.A. El Khakani.* Pulsed-laser-deposited lead sulfide nanoparticles based decoration of porous silicon layer as an effective passivation treatment for multicrystalline silicon. //*Applied Surface Science.* – 2020. – Vol.505. -P.144590.
- 7 *M. Achref, A. Bessadok, L. Khezami, S. Mokraoui, M. Ben Rabha.* Effective surface passivation on multicrystalline silicon using aluminum/porous silicon nanostructures.//*Surfaces and Interfaces.* - 2020. – Vol. 18. -P.100391.
- 8 *Shaoyuan Li, Wenhui Ma, Xiuhua Chen, Keqiang Xie, Yuping Li, Xiao He, Xi Yang, Yun Lei.* Structure and antireflection properties of SiNWs arrays form mc-Si wafer through Ag-catalyzed chemical etching. // *Applied Surface Science.* - 2016. – Vol. 369. -P. 232-240.
- 9 *Jianqiang Wang, Fuqiang Zhong, Huan Liu, Lei Zhao, Wenjing Wang, Xixiang Xu, Yongzhe Zhang, Hui Yan.* Influence of the textured pyramid size on the performance of silicon heterojunction solar cell. //*Solar Energy.* -2021. -P. 114-119.
- 10 *E. Osorio, R. Urteaga, L.N. Acquaroli, G. Garcia-Salgado, H. Juarez, R.R. Koropecski.* Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells. //*Solar energy Materials and Solar Cells.* - 2011. -Vol. 95, Issue 11. - P. 3069-3073.

ТҮЙІНДЕМЕ

Диханбаев К.К., Икрамова С.Б., Мырзалы Е.Б., Жайлыбаев И.Т., Төрахмет С.

МУЛЬТИКРИСТАЛДЫ КЕУЕКТІ КРЕМНИЙМЕН ҚАПТАЛҒАН КҮН БАТАРЕЯСЫ

Бұл жұмыста біз p-n-өткелінің n-қабатына электрохимиялық анодтау арқылы тұндырылған кеуекті мультикристалды кремнийден жасалған шағылысқа қарсы жабыны бар кремний күн элементін (КЭ) қарастырамыз. Кеуекті mc-Si шағылыстыру спектрінің минимумы анодизация тоғының тығыздығының артуы кезінде қысқа толқынды аймаққа ауысады, сонымен қатар көп кристалды кремний бетінің түйіршік шекаралары сутектік байланыстармен белсенді пассивтенеді: SiH, SiH₂, SiH₃. 400-600 нм диапазонында қысқа толқынды аймақта кеуекті mc-Si бар КЭ үлгілерінің фотосезімталдығы бастапқы үлгімен салыстырғанда беттік шағылысу төмен болғанымен жоғары екендігі көрсетілген. Модификацияланған еріткішті қолдану қабаттың кеуектілігіне байланысты КЭ қондырғысының тиімділігін 13,5%-дан 16%-ға дейін арттыруға мүмкіндік беретіні көрсетілген. Алынған күн батареясының шығыс параметрлері де келтірілген.

Түйінді сөздер: Кремний, микрокристалды, кеуектілік, антирефлексия, пассивация, ток тығыздығы, анодизация, жарық өткізу.

ABSTRACT

Dikhanbayev K.K., Ikramova S.B., Myrzaly Ye.B., Zhaylybayev I.T., Torakhmet S.

SOLAR ELEMENT COATED WITH MULTI-CRYSTALLINE POROUS SILICON

In this paper, we consider a silicon solar cell (SC) with an antireflection coating made of porous multicrystalline silicon, deposited by electrochemical anodization to the n-layer of the p-n-junction. The minimum of the reflection spectrum of porous μ -Si with an increase in the etching anodization current density shifts to the short-wavelength region, and also the grain boundaries of the surface of multicrystalline silicon are actively

passivated by hydrogen bonds: SiH, SiH₂, SiH₃. It is shown that the photosensitivity of μ -Si SC samples with porous μ -Si in the short-wavelength region in the range of 400-600 nm is higher due to low surface reflection in comparison with the initial sample. It is shown that the use of a modified etchant made it possible to increase the plant efficiency of the SC from 13.5% to 16% due to the porosity of the layer. The output parameters of the obtained solar cell are shown.

Keywords: Silicon, multicrystalline, porosity, antireflection, passivation, current density, anodization, light transmission.

Диханбаев К.К., канд. физ-мат. наук, доцент, e-mail: dksolar2007@gmail.com

Икратова С.Б., докторант 3 курса, по специальности радиотехника, электроника, телекоммуникация, e-mail: saltanat.ikratova@gmail.com

Мырзалы Е.Б., магистрант 2 курса, по специальности солнечная энергетика, e-mail: erbo.myrzaliev@gmail.com

Жайлыбаев И.Т., магистрант 1-курса, по специальности солнечная энергетика, e-mail: islambek.zhailybaev2017@gmai.com

Торахмет С., магистрант 1-курса, по специальности солнечная энергетика, e-mail: spondi2000@mail.ru