

## ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

## OPTICAL, OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

---

---

УДК 621.315.592

### ВПЛИВ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ШАРІВ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ НА ПОВЕРХНЕВІ РЕКОМБІНАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В КРЕМНІЄВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

*А. П. Горбань, В. П. Костильов, А. В. Саченко, О. А. Серба, В. В. Черненко*

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
41, пр. Науки, Київ 03028, Україна, т/ф. (044) 525-5788, т. (044) 525-5734, 525-5043  
e-mail: vvch@isp.kiev.ua, vkost@isp.kiev.ua, sach@isp.kiev.ua

### ВПЛИВ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ШАРІВ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ НА ПОВЕРХНЕВІ РЕКОМБІНАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В КРЕМНІЄВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

*А. П. Горбань, В. П. Костильов, А. В. Саченко, О. А. Серба, В. В. Черненко*

**Анотація.** Проведено експериментальну перевірку можливості одночасної реалізації ефективних просвітлення і пасивації фронтальної поверхні кремнієвих сонячних елементів (СЕ) наноструктурованими шарами пористого кремнію, отриманими електрохімічним способом. Показано, що при використанні електроліту на основі етилового спирту і концентрованої фторидної кислоти на поверхні  $n^+$ -області СЕ можна виростити плівку мікропористого кремнію з оптимізованими значеннями показника заломлення, товщину якої можна задавати тривалістю проведення процесу електрохімічного травлення. Встановлено, що при проникненні пор наскрізь через сильнолеговану  $n^+$ -область приповерхневого ізотипного  $n^+$ - $n$ -переходу останній втрачає свої антирекомбінаційні властивості і ефективна швидкість поверхневої рекомбінації збільшується внаслідок того, що домінуючими рекомбінаційними механізмами стають рекомбінація через поверхневі рекомбінаційні центри та рекомбінація в області просторового заряду шару виснаження. Показано, що після травлення приповерхневого  $n^+$ -шару і утворення плівки мікропористого кремнію на матеріалі базової  $n$ -області СЕ ефективна швидкість поверхневої рекомбінації зменшується внаслідок нейтралізації поверхневих рекомбінаційно-активних центрів атомами водню, які виділяються в ході електрохімічної реакції, але цей ефект нестабільний через десорбцію атомів водню з мікропористого шару.

**Ключові слова:** кремнієвий сонячний елемент з тиловою контактною металізацією, мікропористий кремній, електрохімічне травлення, просвітлення, поверхнева рекомбінація

## THE INFLUENCE OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON LAYERS ON SURFACE RECOMBINATION PROCESSES IN SILICON SOLAR CELLS

*A. P. Gorban, V. P. Kostylyov, A. V. Sachenko, O. A. Serba, V. V. Chernenko*

**Abstract.** The experimental verification of simultaneous realization of effective antireflection and passivation coating of the silicon solar cell (SC) front surface by porous silicon nanostructured layers obtained by electrochemical method was carried out. It was shown that using mixed ethanol and concentrated hydrofluoric acid electrolyte on the SC  $n^+$ -surface porous silicon film with optimized values of refractive index and thickness can be grown. This thickness can be set by duration of the electrochemical etching process. In case of the pore penetration through the heavily doped  $n^+$ -layer surface isotypic  $n^+$ - $n$ -junction loses its antirecombination properties and effective surface recombination velocity increases due to the fact that the dominant recombination mechanisms in this case are recombination via surface centers and recombination in the depletion layer space-charge region. It was found that after complete etching of the surface  $n^+$ -layer and after porous silicon film formation on the  $n$ -base SC material effective surface recombination velocity decreases due to the neutralization of surface recombination-active centers by hydrogen atoms which are released during the electrochemical reaction, but this effect is unstable because of hydrogen atom desorption from the porous layer.

**Keywords:** interdigitated back contact silicon solar cell, microporous silicon, electrochemical etching, antireflection coating, surface recombination

## ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

*А. П. Горбань, В. П. Костылев, А. В. Саченко, А. А. Серба, В. В. Черненко*

**Аннотация.** Проведена экспериментальная проверка возможности одновременной реализации эффективных просветления и пассивации фронтальной поверхности кремниевых солнечных элементов (СЭ) наноструктурированными слоями пористого кремния, полученными электрохимическим способом. Показано, что при использовании электролита на основе этилового спирта и концентрированной плавиковой кислоты на поверхности  $n^+$ -области СЭ можно вырастить пленку микропористого кремния с оптимизированными значениями показателя преломления, толщину которой можно задавать продолжительностью проведения процесса электрохимического травления. Установлено, что при проникновении пор насквозь через сильнолегированную  $n^+$ -область приповерхностного изотипного  $n^+$ - $n$ -перехода последний теряет свои антирекомбинационные свойства и эффективная скорость поверхностной рекомбинации увеличивается вследствие того, что доминирующими рекомбинационными механизмами становятся рекомбинация через поверхностные рекомбинационные центры и рекомбинация в области пространственного заряда слоя истощения. Показано, что после травливания приповерхностного  $n^+$ -слоя и образования пленки микропористого кремния на материале базовой  $n$ -области СЭ эффективная скорость поверхностной рекомбинации уменьшается вследствие нейтрализации поверхностных рекомбинационно-активных центров атомами водорода, которые выделяются в ходе электрохимической реакции, но этот эффект нестабильный из-за десорбции атомов водорода из микропористого слоя.

**Ключевые слова:** кремниевый солнечный элемент с тыловой контактной металлизацией, микропористый кремний, электрохимическое травление, просветление, поверхностная рекомбинация

## Вступ

Як відомо, для зменшення оптичних і рекомбінаційних втрат в кремнієвих сонячних елементах (СЕ) на їх фронтальну поверхню наносять просвітлюючі і пасивуючі шари, які зменшують коефіцієнт відбивання світла  $R$  в області власного поглинання кремнію і ефективну швидкість поверхневої рекомбінації  $S_{ef}$ . При цьому функції просвітлення і пасивації поверхні СЕ, як правило, розділяють, тобто зменшення оптичних втрат здійснюють за допомогою її профілювання і нанесення одношарових або багатшарових діелектричних шарів з необхідними оптичними характеристиками (показником заломлення, товщиною) [1], а ефективну швидкість поверхневої рекомбінації мінімізують шляхом створення в приповерхневій області СЕ індукованих електричним полем або легованих мілкими домішками ізотипних переходів, утворюючих антирекомбінаційні приповерхневі бар'єри [1, 2].

Останнім часом підвищився інтерес до досліджень, спрямованих на вивчення оптичних і пасивуючих властивостей наноструктурованих шарів мікропористого кремнію, сформованих на фронтальній (освітлюваній) поверхні кремнієвих СЕ. Цей інтерес спричинений тим, що оптичні параметри таких шарів (ефективний показник заломлення, товщину) можна змінювати в широких межах шляхом варіювання режимів електрохімічного процесу при їх утворенні [3, 4], а атомарний водень, який виділяється в процесі електрохімічної реакції, здатний утворювати ковалентні зв'язки Si-H з поверхневими атомами кремнію і мінімізувати швидкість поверхневої рекомбінації на такій поверхні до надзвичайно низького рівня [5]. Внаслідок цього існує принципова можливість суміщення функцій просвітлення і пасивації поверхні СЕ шляхом нанесення на неї наноструктурованих шарів мікропористого кремнію. Раніше вже пропонувалося використовувати шари пористого кремнію як антивідбиваючі покриття [6-8], як розсіювачі світла [9, 10] і в якості теплового рефлектора [11]. Значне покращення оптичних характеристик спостерігалось після формування шарів пористого кремнію, однак мала місце сильна поверхнева рекомбінація в цих шарах, сформованих на сильнолегованих  $n^+$  — емітерах СЕ традиційної конструкції і  $p$  — підкладках [12, 13]. В роботі [14] досліджувалась можливість пасивації поверхні  $p$ -Si СЕ зі

зворотньо-тиловою контактною металізацією тонким шаром пористого кремнію товщиною близько 0,1 мкм. Було показано, що пасивація шаром пористого кремнію є ефективною, хоча і поступається пасивації поверхні  $p$ -Si шаром  $SiN_x$ , отриманого методом хімічного осадження з газової фази, стимульованого УФ випромінюванням (UV-CVD).

Дана робота присвячена експериментальній перевірці можливості одночасної реалізації ефективних просвітлення і пасивації фронтальної  $n^+$  — поверхні кремнієвих СЕ з тиловою контактною металізацією (СЕТМ) шляхом формування на ній наноструктурованих шарів мікропористого кремнію.

## Методика експериментів

Дослідження рекомбінаційної активності системи наноструктурований мікропористий кремній — кремній були проведені на експериментальних зразках кремнієвих СЕТМ, схематичний переріз яких показаний на рис 1а. Зразки виготовлялись на пластинах кремнію зонної плавки  $n$  — типу провідності з питомим опором  $\rho = 2$  Ом·см, причому при їх виготовленні на фронтальній (освітлюваній) поверхні площею 2 см<sup>2</sup> створювався ізотипний  $n^+$ - $n$  перехід, мінімізуючий швидкість рекомбінації нерівноважних носіїв заряду через поверхневі рекомбінаційно-активні центри. Фронтальна поверхня СЕТМ додатково пасивувалась шаром термічного  $SiO_2$  товщиною близько 110 нм, який зменшував оптичні втрати падаючого на СЕТМ світла і концентрацію поверхневих рекомбінаційно-активних центрів на цій поверхні.

Вибір СЕТМ в якості інструмента для досліджень природи поверхневих і приповерхневих рекомбінаційних процесів обумовлений тим, що в таких елементах досить просто реалізувати умови, коли область оптичної генерації нерівноважних електронно-діркових пар буде локалізована біля фронтальної поверхні і просторово відділена від колекторного переходу квазінейтральною базовою областю. Якщо довжина дифузії пар в базі співрозмірна з товщиною базової області, то величина струму короткого замикання колекторного переходу на тилувій поверхні буде однозначною функцією ефективною швидкості поверхневої рекомбінації  $S_{ef}$  на фронтальній поверхні, яка, в свою чергу, залежить від швидкості рекомбінації че-

рез поверхневі рекомбінаційно-активні центри, швидкості Оже — рекомбінації в сильно легovanому  $n^+$ - шарі і швидкості рекомбінації в приповерхневій області просторового заряду (ОПЗ). Таким чином, досліджуючи кінетику зміни струму короткого замикання колекторного переходу в процесі утворення на фронтальній поверхні СЕТМ плівки мікропористого кремнію, можна отримати важливу інформацію про механізми рекомбінаційних процесів, відповідальних за рекомбінаційну активність системи мікропористий кремній — кремній.

Методика утворення на фронтальній поверхні СЕТМ шарів наноструктурованого мікропористого кремнію була наступною. Експериментальні зразки СЕТМ з привареними до контактних площадок Al шинами спочатку термічним способом закріплювались на поверхні скляної підкладки за допомогою оптично прозорої полівінілбутиральнової плівки. Потім Al шини зварювались з проміжними металевими електродами, до яких потім за допомогою пайки під'єднувались струмопровідні металеві дроти. Всі складові елементи збірки захищались від дії агресивних хімічних речовин електроліту або травника хімічно стійкими оптично прозорими полімерними матеріалами таким чином, що контактувати з електролітом або травником могла тільки фронтальна термічно окислена поверхня СЕТМ.

Процеси хімічного або анодного травлення фронтальної поверхні СЕТМ здійснювались в прозорій електрохімічній комірці з Pt електродом, схематично показаній на рис. 1б. Конструкція комірки дозволяла освітлювати як фронтальну, так і тилу поверхню СЕТМ світлом від дзеркальної лампи розжарення через селективний оптичний фільтр СЗС-26, який пропускав лише фотони з  $\lambda < 0,75$  мкм і забезпечував тим самим невелику (декілька мкм) ефективну глибину оптичної генерації електронно-діркових пар біля фронтальної поверхні СЕТМ. Енергетична освітленість поверхні СЕТМ в комірці при наявності електроліту складала приблизно  $P_L = 700$  Вт/м<sup>2</sup>.

Електрохімічний анодний процес, пов'язаний з утворенням плівки мікропористого кремнію, здійснювався в гальваностатичному режимі при постійній величині густини струму на поверхні зразка ( $J = 2-4$  мА/см<sup>2</sup>) і при напрузі на виході джерела живлення  $V = 2$  В, причому підключення джерела живлення до елек-

тролітичної комірки здійснювалось по схемі, показаній на рис. 1б. В якості електроліту використовувалась суміш етилового спирту і концентрованої (49%) HF у співвідношенні 1 : 4. В ході електрохімічної реакції крім густини стабілізованого струму і напруги на електролітичній комірці контролювалась також величина струму короткого замикання тилового колекторного переходу, спричиненого освітленням фронтальної поверхні СЕТМ. Останнє дозволяло визначати динаміку зміни рекомбінаційних параметрів фронтальної поверхні СЕТМ безпосередньо в ході електрохімічної реакції.

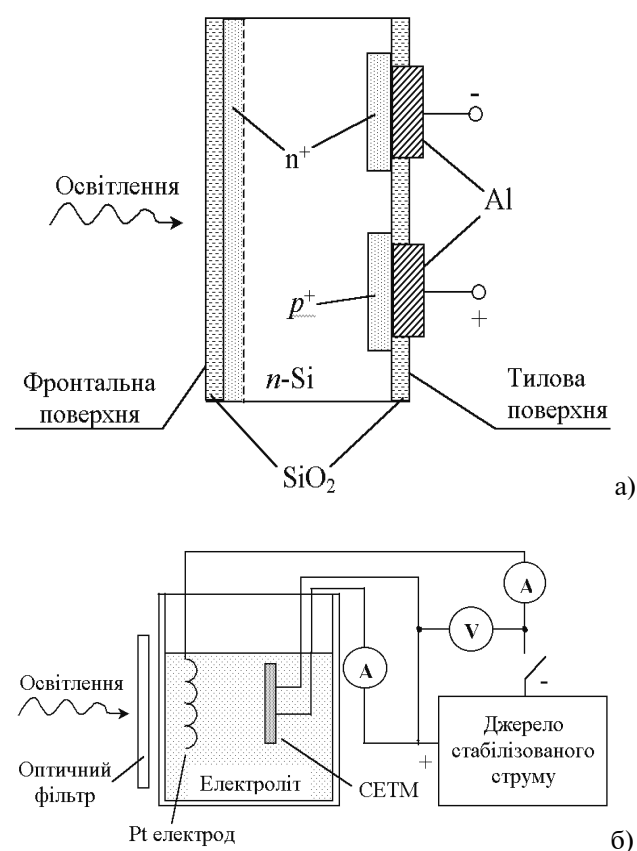


Рис. 1. Схематичні зображення кремнієвого сонячного елемента з тиловою контактною металізацією (а) і електролітичної комірки, в якій формувались наноструктуровані шари мікропористого кремнію (б).

Вимірювання фототехнічних і оптичних параметрів СЕТМ в більшості випадків здійснювались на атестованому органами Держспоживстандарту України контрольно-вимірювальному устаткуванні Центру випробувань фотоперетворювачів і батарей фотоелектричних ІФН ім. В. Є. Лашкарьова НАН України. Методика їх проведення була наступною. Спочатку визначались початкові фототехнічні параметри СЕТМ з термічно окисле-

ною поверхнею в спектральних умовах АМ1,5 і вимірювались спектральні залежності струму короткого замикання в діапазоні довжин хвиль  $\Delta\lambda = 0,4...1,2$  мкм. Після цього шар термічного  $\text{SiO}_2$  страплювався в 10% водному розчині HF, зразок СЕТМ промивався в дистильованій воді, висушувався, і здійснювались виміри тих же параметрів. Далі здійснювалось багатократне повторення операцій по анодному формуванню на фронтальній поверхні СЕТМ шарів мікропористого кремнію, промивці зразка в воді, його висушуванню, контролю названих вище фототехнічних і оптичних параметрів, а також вимірюванню струму короткого замикання тилового колекторного переходу. На певних етапах роботи в Центрі “Мікроаналітика” Інституту мікроприладів НАН України методами еліпсометрії і растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільної здатності (~20 нм) були проведені дослідження товщини, ефективних показників заломлення і поглинання світла, а також структури поверхні плівок мікропористого кремнію, сформованих на фронтальній поверхні СЕТМ.

### Експериментальні результати і їх обговорення

Як відомо, електрохімічні реакції, пов’язані з анодним формуванням плівки пористого кремнію на поверхні кремнію  $n$  — типу, відбуваються лише за умови підведення до зони реакції неосновних носіїв заряду (дірок), які генеруються в  $n$  — Si або світлом з області власного поглинання кремнію, або в сильному електричному полі на границі розділу кремній-електроліт [15]. Проведені в нашій роботі дослідження показали, що при наявності на фронтальній поверхні СЕТМ сильно легованої  $n^+$ - області електрохімічний процес утворення плівки мікропористого кремнію не потребує додаткового освітлення зразка і відбувається навіть в темноті при невеликих значеннях напруги між Pt електродом і зразком. Це свідчить про домінування в нашому випадку польового механізму генерації і надходження дірок з кремнію в електроліт, для якого характерна сильна залежність величини струму від напруженості електричного поля на поверхні кремнію. Про реалізацію в нашому випадку саме польового механізму генерації дірок свідчить значна неоднорідність товщини плівки мікропористого кремнію, вирощеної на різних ділянках фронтальної поверхні СЕТМ, а

також незалежність швидкості її утворення від величини енергетичної освітленості поверхні сонячного елемента. Детальне пояснення польового механізму генерації і надходження дірок з кремнію в електроліт вимагає проведення додаткових досліджень.

Експериментальні дослідження показали, що при густині струму  $J = 2-4$  мА/см<sup>2</sup> на поверхні  $n^+$ -області СЕТМ дійсно виростає плівка мікропористого кремнію, товщину якої можна змінювати в широких межах, варіюючи тривалість електрохімічного процесу  $\Delta t$ . Зокрема, по мірі зростання товщини цієї плівки спостерігалася циклічна зміна інтерференційних кольорів поверхні СЕТМ, причому ефективні значення показника заломлення в плівці, за даними еліпсометричних вимірів, становили  $n_s = 2,0 - 2,35$ . Короткотермінове ( $\Delta t = 10$ с) травлення покритого мікропористим кремнієм зразка в 10% водному розчині КОН при кімнатній температурі приводило до зменшення ефективної товщини мікропористого шару в 2-3 рази і збільшення його показника заломлення до  $n_s = 2,55 - 2,65$ .

При проведенні досліджень термічно окисленої фронтальної поверхні СЕТМ методом растрової електронної мікроскопії на ній була виявлена чітко виражена текстура (рис. 2), спричинена використанням лужного травника при потоншенні кремнієвих пластин перед початком технологічного процесу виготовлення СЕТМ. Максимальні перепади текстури на такій поверхні, як показали мікропрофілометричні вимірювання, не перевищували 3 мкм на довжині сканування 200 мкм.

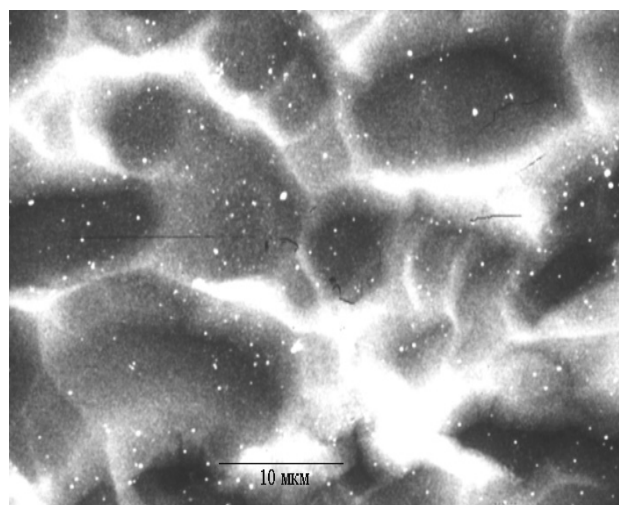


Рис. 2. Зображення в РЕМ термічно окисленої текстурованої поверхні СЕТМ до нанесення на неї плівки мікропористого кремнію.

На рис. 3 наведені результати електронно-мікроскопічних досліджень поверхні СЕТМ до і після нанесення на неї шару мікропористого кремнію при збільшенні в 100000 разів, коли реальна роздільна здатність апаратури складала близько 20 нм. Можна бачити, що у випадку термічно окисленої поверхні неоднорідність контрасту на знімках практично відсутня, тобто така поверхня в межах ділянки  $\sim 1 \times 1$  мкм є достатньо гладкою і однорідною. Після формування плівки мікропористого кремнію товщиною 43 нм на поверхні СЕТМ з'явилися ділянки з геометричними розмірами  $\sim 30$ -100 нм і поверхневою густиною  $10^8$ - $10^{10}$  см $^{-2}$ , які мали переважно світлий контраст завдяки більш високій емісії з них вторинних електронів і являли собою локальні підвищення мікропористого губчатого матеріалу на висоту близько 30-50 нм. Проте

більша частина поверхні мала невелику ступінь неоднорідності контрасту, причому чітко окреслених пор (у вигляді темних кружків на світлому полі) виявлено не було. Найбільш імовірною причиною відсутності видимих пор на знімках є висока поверхнева концентрація легуючих домішок в  $n^+$ - області, яка, як відомо [15], спричинює зменшення їх діаметра до субмікронного рівня, меншого за роздільну здатність растрової електронно-мікроскопічної апаратури. Характерно, що після короткотермінового ( $\Delta t=10$  с) занурення покритого шаром мікропористого кремнію зразка в 10% водний розчин КОН структура поверхні стала більш рельєфною, рис. 4. Зокрема, практично всі локальні виступи мікропористого губчатого матеріалу зникли, а площі світлих (виступи) і темних (заглиблення) ділянок стали приблизно однаковими.

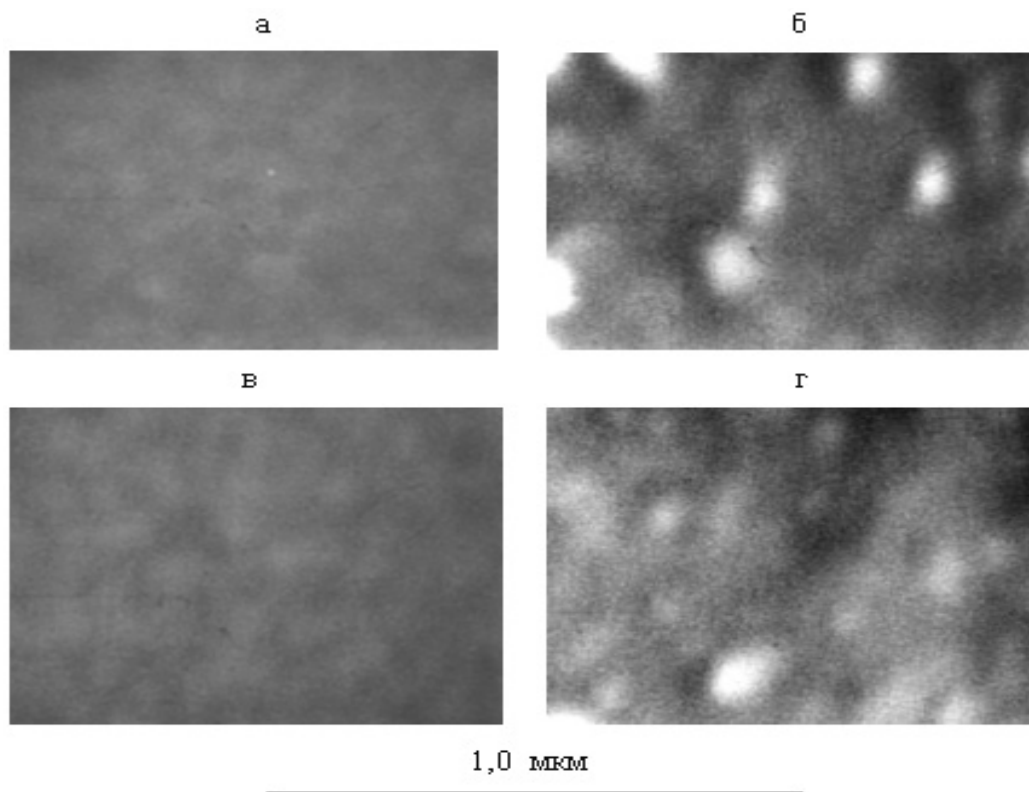
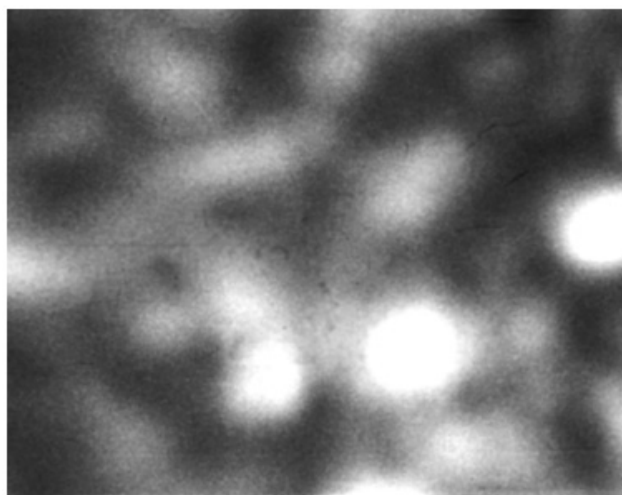


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні СЕТМ без (а, в) і при наявності шару мікропористого кремнію (б, г) при нормальній падінні пучка електронів на поверхню зразка (а, б) і під кутом  $30^\circ$  (в, г).

На рис. 5 показана залежність струму короткого замикання СЕТМ  $I_{K3}$ , який вимірювався в умовах АМ1,5 при  $P_L=1000$  Вт/м $^2$  і  $T=25^\circ\text{C}$  від загальної тривалості процесу поетапного електролітичного нарощування товщини шару мікропористого кремнію на його фронтальній поверхні. Перша точка на цьому графіку відпо-

відає початковим умовам ( $t_{mp}=0$ ), коли фронтальна поверхня була ще термічно окислена, в той час як кожна наступна точка характеризує величину струму короткого замикання СЕТМ після завершення чергового етапу електролітичного процесу, коли товщина шару мікропористого кремнію на його фронтальній поверхні

збільшувалась на десятки нм. Видно, що після першого етапу анодного травлення величина  $I_{КЗ}$  зменшилась приблизно на 15% внаслідок зростання оптичних втрат, спричиненого видаленням з поверхні СЕТМ просвітлюючої плівки  $\text{SiO}_2$ . Зміну величини істинної швидкості поверхневої рекомбінації в результаті видалення плівки  $\text{SiO}_2$  можна не приймати до уваги, оскільки її вплив на величину  $I_{КЗ}$  мінімізований наявністю на фронтальній поверхні СЕТМ ізо-типного  $n^+$  —  $n$  переходу, який виконує функції антирекомбінаційного бар'єру [2, 16, 17]. В процесі подальшого нарощування товщини шару мікропористого кремнію відбувалось поступове збільшення величини  $I_{КЗ}$  внаслідок зменшення швидкості Оже рекомбінації в  $n^+$  області, спричиненого поступовим анодним травленням сильно легованого поверхневого шару кремнію. Одночасно на залежності  $I_{КЗ}(t_{TP})$  з'явились кілька екстремумів, спричинених інтерференційними оптичними процесами в системі кремній-мікропористий кремній. Наявність цих екстремумів на залежності  $I_{КЗ}(t_{TP})$  при  $t_{TP} < 300\text{с}$  є свідченням того, що мікропористий кремній є ефективним просвітлюючим матеріалом для кремнієвої поверхні.



0,6 мкм

Рис. 4. Зображення в РЕМ поверхні СЕТМ після підтравлювання шару мікропористого кремнію товщиною 43 нм в водному розчині КОН протягом 10 с (збільшення в 150000 раз, нормальне падіння електронного пучка на поверхню СЕТМ).

Характер залежності  $I_{КЗ}(t_{TP})$  істотно змінився при  $t_{TP} > 300\text{с}$ , коли товщина шару мікропористого кремнію стала співрозмірною

з початковою товщиною  $n^+$  області, рис. 5. В цьому випадку почалось поступове заміщення легованого фосфором кремнію на мікропористий кремній,  $n^+$  — область почала поступово зникати, а ефективна швидкість поверхневої рекомбінації почала збільшуватись внаслідок того, що домінуючими рекомбінаційними механізмами стали рекомбінація через поверхневі рекомбінаційні центри і рекомбінація в ОПЗ шару виснаження, який утворюється в приповерхневій області кремнію в результаті відповідного зарядження поверхневих центрів. При цьому на залежності  $I_{КЗ}(t_{TP})$  з'явилась область монотонного зменшення величини  $I_{КЗ}$ .

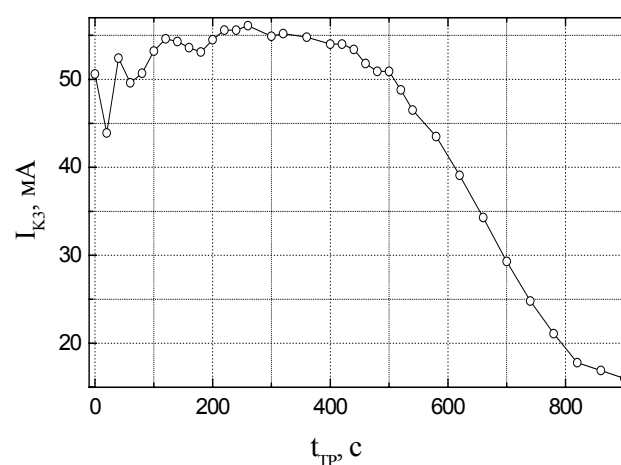


Рис. 5. Залежність струму короткого замикання СЕТМ від сумарного часу поетапного анодного травлення його фронтальної поверхні при густині струму  $J = 2 \text{ мА/см}^2$ .

Справедливість висновку стосовно зміни механізмів рекомбінаційних процесів в процесі формування плівки мікропористого кремнію була підтверджена результатами вимірів спектральних залежностей струму короткого замикання СЕТМ при різних товщинах шару мікропористого кремнію на фронтальній поверхні СЕТМ, рис. 6. Так, на початкових етапах анодного травлення (криві 1-3) збільшення товщини мікропористого шару приводило до зростання квантового виходу в області  $\lambda < 700 \text{ нм}$ , де домінуючим рекомбінаційним механізмом була Оже рекомбінація в  $n^+$  — області. Проте при збільшенні часу травлення, коли мікропористий кремній починав поступово заміщувати сильно легований кремній  $n^+$  — області, почалось монотонне зменшення квантового виходу практично у всій спектральній області (криві 4, 5).

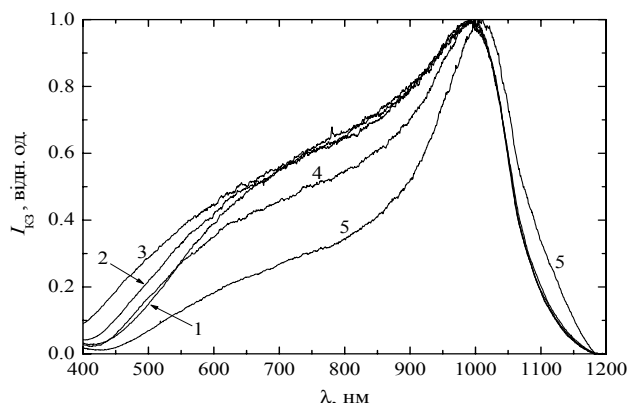


Рис. 6. Спектральні залежності струму короткого замикання зразка СЕТМ, нормовані на постійну густину потоку квантів електромагнітного випромінювання і на значення струму в максимумі, отримані на початково окисленій фронтальній поверхні (крива 1) і після проведення її багатостадійного анодного травлення в режимі  $V = 2\text{В}$ ,  $J = 2\text{ мА/см}^2$  загальною тривалістю 425 (2), 545 (3), 1045 (4) і 1325с (5).

Додаткова інформація була отримана з результатів досліджень струму короткого замикання колекторного переходу СЕТМ безпосередньо в електролітичній комірці. Зокрема, було встановлено, що після утворення плівки мікропористого кремнію на фронтальній поверхні СЕТМ, як правило, спостерігалось зменшення ефективної швидкості поверхневої рекомбінації внаслідок нейтралізації поверхневих рекомбінаційно-активних центрів атомами водню, які виділялись в ході електрохімічної реакції. Ефект нейтралізації проявлявся більш виразно при збільшенні глибини мікропор, зменшенні їх діаметра, а також при зменшенні проміжку часу між моментом завершення електрохімічного процесу і початком фототехнічних вимірів. З іншого боку, безпосередньо в ході електрохімічного процесу на захищеній плівкою мікропористого кремнію поверхні СЕТМ виникав шар виснаження на основні носії заряду, в якому домінуючим рекомбінаційним механізмом була рекомбінація в ОПЗ. Оскільки швидкість цієї рекомбінації достатньо велика (за оцінками  $\sim 10^4\text{-}10^5\text{ см/с}$ ), то переважна більшість генерованих світлом носіїв заряду рекомбінувала в цій області і не доходила до колекторного переходу на тилівій поверхні. Тому величина струму короткого замикання колекторного переходу під час електрохімічного процесу була дуже малою. Проте при від'єднанні Pt електроду від джерела живлення, коли протікання струму в електрохіміч-

ній комірці припинялось, рекомбінація в ОПЗ різко зменшувалась завдяки стимульованому світлом зменшенню вигину енергетичних зон в шарі виснаження. Домінуючим механізмом поверхневих рекомбінаційних втрат в цьому випадку ставала рекомбінація через поверхневі рекомбінаційно-активні центри, локалізовані на межі поділу мікропористий кремній-кремній.

## Висновки

Встановлено, що електролітичне формування плівки мікропористого кремнію на сильно легованій фосфором поверхні кремнію  $n$ -типу в спиртовому розчині HF не потребує додаткового освітлення зразка і відбувається навіть в темноті при невеликих ( $\sim 1\text{-}2\text{В}$ ) значеннях напруги на електролітичній комірці. При цьому генерація і надходження нерівноважних дірок в зону електрохімічної реакції здійснюється завдяки польовому механізму, внаслідок чого плівка мікропористого кремнію формується на такій поверхні неоднорідно. Ефективний показник заломлення в плівці, за даними еліпсометричних досліджень, становить  $n_s = 2,0\text{-}2,35$ , що свідчить про можливість використання мікропористого кремнію в якості ефективного просвітлюючого матеріалу для кремнієвих сонячних елементів.

Встановлено, що по мірі збільшення товщини мікропористого шару відбувається контрольоване потоншення сильно легованої  $n^+$ - області, яке супроводжується зменшенням швидкості Оже рекомбінації в цій області і зростанням струму короткого замикання колекторного  $p^+$ - $n$  переходу, розміщеного на тилівій (неосвітлюваній) поверхні. Після повного заміщення мікропористим кремнієм сильно легованої  $n^+$ - області польовий механізм генерації дірок припиняється, а подальше зростання товщини мікропористого шару стає можливим лише при додатковому освітленні електрохімічної комірки.

Показано, що в результаті занурення кремнію  $n$ -типу в електроліт на його поверхні утворюється шар виснаження на основні носії заряду, внаслідок чого основний внесок в ефективну швидкість поверхневої рекомбінації на цій поверхні здійснює рекомбінація в ОПЗ, яка, за оцінками, становить  $10^4\text{-}10^5\text{ см/с}$ . Шар виснаження існує і в ході електрохімічних реакцій,



пов'язаних з формуванням плівки мікропористого кремнію, тому рекомбінаційні втрати генерованих світлом електронно-діркових пар під час електрохімічного процесу виявляються дуже великими. В той же час при від'єднанні Pt електроду від джерела живлення, коли протікання струму в електрохімічній комірці припиняється, рекомбінація в ОПЗ різко зменшується завдяки стимульованому світлом зменшенню вигину енергетичних зон в приповерхневій ОПЗ. Тому домінуючим механізмом поверхневих рекомбінаційних втрат в цих умовах стає рекомбінація через поверхневі рекомбінаційно-активні центри, локалізовані на межі поділу мікропористий кремній-кремній.

Експериментально підтверджено, що атоми водню, які утворюються при анодному травленні кремнію, сприяють нейтралізації рекомбінаційно-активних центрів на поверхні кремнію шляхом встановлення ковалентних зв'язків Si-H [5]. Внаслідок цього концентрація рекомбінаційно-активних центрів і ефективна швидкість поверхневої рекомбінації зменшуються, а струм короткого замикання тилового колекторного переходу зростає в багато разів. Проте позитивний ефект від такого способу мінімізації поверхневих рекомбінаційних втрат виявився нестійким і зникає через декілька годин після припинення електролітичного процесу внаслідок десорбції атомів водню з мікропористого шару в атмосфері.

### Список літератури

- Zhao J., Wang A. High efficiency rear emitter PERT solar cells on *n*-type FZ single crystalline silicon substrates // Proc. 20th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhib. — 2005, Barcelona, Spain, 6-10 June, 2005. — P. 806-809.
- Горбань А. П., Костильов В. П., Саченко А. В. та ін. Вплив концентрації надлишкових носіїв заряду на ефективну швидкість поверхневої рекомбінації в кремнієвих фоточувливих структурах // УФЖ. — 2006. — т. 51, № 6. — С. 599-606.
- Свечников С. В., Саченко А. В., Сукач Г. А. и др. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение (обзор) // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 1994. вып 3. С.3 — 29.
- Gorbanyuk T. I., Evtukh A. A., Litovchenko V. G. et al. Porous silicon microstructure and composition characterization depending on the formation conditions // **Thin Solid Films** — 2006. — V.495. — P.134-138.
- Yablonovitch E., Allara D. L., Cheng C. C. et al. Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces // Phys. Rev. Lett. — 1986. — V. 57, N 2. — P. 249-252.
- Lipinski M., Bastide S., Panek P., Levy-Clement C. Porous silicon antireflection coating by electrochemical and chemical etching for silicon solar cell manufacturing // Phys. Status Solidi. — A, Appl. Res. — 2003. — V.197. — P.512-517.
- Lipinski M., Panek P., Beltowska E., Czternastek H. Reduction of surface reflectivity by using double porous silicon layers // Materials Sci. & Engineering. — B, Solid-State Mater. for Advanced Technol. — 2003. — V.101. — P.297-299.
- Strehlke S., Bastide S., Guillet J., Levy-Clement C. Design of porous silicon antireflection coatings for silicon solar cells // Materials Sci. & Engineering. — B, Solid-State Mater. for Advanced Technol. — 2000. — V.69-70. — P.81-86.
- Skryshevsky V., Laugier A. Improved thin film solar cell with Rayleigh scattering in porous silicon pipes // Thin Solid Films. — 1999. — V.346. — P.261-265.
- Skryshevsky V. A., Laugier A., Litvinenko S. V., Strikha V. I. Toward stable porous silicon layers for silicon solar cells // Proc. 2nd World Conf. & Exhibit. on Photovoltaic Solar Energy Conversion. — 1998, Vienna, Austria, July 6-10, 1998. — P. 1611-1614.
- Zettner J., Thonissen M., Hierl T. et al. Novel porous silicon backside light reflector for thin silicon solar cell // Progress in Photovoltaics: Research and Appl. — 1998. — V.6. — P.423-432.
- Stalmans L., Poortmans J., Bender H. et al. Porous silicon in crystalline silicon solar cells: a review and the effect on the internal quantum efficiency // Progress in Photovoltaics: Research and Appl. — 1998. — V.6. — P.233-246.
- Skryshevsky V. A., Kilchitskaya S. S., Kilchitskaya T. S. et al. Impact of recombination and optical parameters on silicon solar cell with the selective porous silicon antireflecting coating // Proc. 16th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhib. — 2000, Glasgow, United Kingdom, 1-5 May, 2000. — P. 1634-1636.
- Nichiporuk O., Kaminski A., Limiti M. et al. Passivation of the surface of rear contact solar cells by porous silicon. — Thin Solid Films. — 2006. — V.511-512. — P.248-251.
- Lehman V., Foll H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in *n*-type silicon // J. Electrochem. Soc. — 1990. — v. 137, N2. — P. 653-659.
- Yernaux M. I., Battochio C., Verlinden P., Van De Wiele F. // Solar Sells. — 1984. — v. 13. — P.83-97.
- Mulligan W. P., Rose D. H., Cudzinovic M. J. et al. Manufacture of solar cells with 21% efficiency // Proc. 19th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhib. — 2004, Paris, 7-11 June, 2004. — P. 387-390.