



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **116768** (13) **U**

(51) МПК (2017.01)

**H01L 21/00**

**H01L 31/00**

**C30B 29/06** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2016 10841</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Хрипко Сергій Леонідович (UA),</b> <b>Кідалов Валерій Віталійович (UA),</b> <b>Дяденчук Альона Федорівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>28.10.2016</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.06.2017</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ</b> <b>ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,</b> вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, Запорізька обл., 71100 (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.06.2017, Бюл.№ 11</b>	

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОРОЗМІРНОГО ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання сонячних елементів включає використання поруватого кремнію як антивідбиттєвого покриття. При цьому порувату поверхню кремнію отримують шляхом електрохімічної обробки монокристалічних кремнієвих зразків у гальваностатичному режимі в електроліті з різними співвідношеннями  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=2:1:1$ .

UA 116768 U



Корисна модель належить до способів досліджень з використання поруватого кремнію як антивідбиттєвого покриття в сонячних елементах  $n^+p$  типу з тонким (300 нм) емітером.

Покращення антивідбиттєвих характеристик представлено в [В.Н. Голотюк. Мультикристаллический кремний в технологии фотоэлектрических преобразователей / В.Н. Голотюк, А.А. Мариненко, А.Н. Шмырева // Электроника и связь. - 2008. - 6 (47). - С. 15-23]. Розглянуті особливості виготовлення фотоелектричних перетворювачів на основі мультикристалічного кремнію, основні технологічні методи його отримання, способи оптимізації фізико-хімічних процесів (кислотне текстурування і плазмохімічне осадження нітриду кремнію) для досягнення високої ефективності перетворення сонячної енергії в електричну енергію на рівні 15,5 %.

Відомий спосіб вивчення впливу хімічно модифікованої поверхні монокристалічного кремнію [Мельниченко М.М. Вплив хімічно модифікованої поверхні монокристалічного кремнію на антивідбиваючі характеристики / Мельниченко М.М. // Вісник Київського університету Серія: фізико-математичні науки. - 2009. - 2]. Встановлено, що використання тонких шарів наноструктурованого кремнію (3-60 нм), сформованих методом хімічного травлення на підкладках монокристалічного кремнію, для сонячних елементів приводить до покращення антивідбиваючих характеристик.

Найближчим аналогом є застосування замість традиційних антивідбиваючих покриттів шарів поруватого кремнію [Menna P. Porous silicon in solar cells: a review and a description of its application as an AR coating / Menna P., Francia G.Di, Ferrara V. // Solar Energy Mater. & Solar Cells. - 1995. - 37 (1) - P. 13-24]. Автори огляду, присвяченого застосуванню поруватого кремнію як антивідбиваючого покриттєвого шару, зокрема переконливо продемонстрували, що шари поруватого кремнію, отримані ними хімічним травленням - приваблива альтернатива, що стосується відношення вартість-робочі параметри сонячних елементів (СЕ) на полікристалічному кремнії, у порівнянні з іншими підходами.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу досліджень по використанню поруватого кремнію як антивідбиттєвого покриття в сонячних елементах  $n^+p$  типу з тонким (300 нм) емітером.

Для виготовлення сонячних елементів були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного за методом Чохральського, леговані бором з питомим опором 0,2 Ом см, орієнтацією (100), товщиною 300 мкм, діаметром 75 мм. Хімічна обробка пластин виконувалась послідовно в перекисно-кислотній ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ ) та перекисно-аміачній ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ ) сумішах. Потім пластини промивались в деіонізованій воді та сушилися в центрифугі,  $n^+$  емітер створювався на фронтальній поверхні за допомогою одностадійної дифузії фосфору при температурі 850 °С в однозонній дифузійній системі СД.ОМ-3/100-002. Як дифузанти використовували  $\text{POCl}_3$ . Товщина  $n^+$  шару становила 0,3 мкм, а поверхневий опір - 20 Ом/кв. На тильній поверхні створювали  $p^+$  шар за допомогою одностадійної дифузії бору (дифузанти  $\text{BBr}_3$ ) при температурі 950 °С товщиною 1,0 мкм з поверхневим опором 55 Ом/кв. Далі, дифузійні структури розрізались на зразки з площею  $3 \times 1,7 \text{ мм}^2$ , оброблялись послідовно в сумішах  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  та  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:5$ , а потім промивались в деіонізованій воді та сушилися в центрифугі.

В експериментах використовувались 48 % фтористоводнева кислота та 96 % спирт. Як катод було використано платиновий дріт діаметром 0,3 мм. Електрохімічне травлення поверхні кремнієвих зразків здійснювалось в гальваностатичному режимі в електроліті з різними співвідношеннями  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=2:1:1$ . Густина струму анодування становила 50  $\text{мА/см}^2$ , а тривалість анодування - від 3 до 14 с. Товщина шарів поруватого кремнію в експериментах становила від 25 до 130 нм.

Після анодування зразки обполіскували в деіонізованій воді, обдували в потоці гарячого азоту і зберігали в темряві. Частина зразків була використана для подальших досліджень структурних, фізичних та оптичних властивостей, а друга частина - для виготовлення сонячних елементів. Контактна сітка на фронтальній поверхні та суцільна плівка на тильній поверхні кремнієвого зразка створювались за методом магнетронного напылення алюмінієвої плівки товщиною 1 мкм за тиском  $7 \cdot 10^{-5}$  Па на автоматизованому агрегаті безперервної дії Ораторія 2М з наступним відпалом при температурі 550 °С протягом 15 хвилин. Після напылення алюмінію виконувалась фотолітографія з використанням лінії "Лада-125".

Схематична структура кремнієвого сонячного елемента з шаром поруватого кремнію зображена на фіг. 1.

За даними гравіметрії та електронно-мікроскопічних спостережень поруватість поруватого кремнію становила близько 50 %. Зразки були розподілені на дві групи: перша група складалась

з сонячних елементів, які містили поруватий кремній; друга група з сонячних елементів без поруватого кремнію. В кожній групі кількість сонячних елементів складала 16 шт.

Результати вимірювання повного коефіцієнта відбиття ( $R$ ), як функції довжини хвилі ( $\lambda$ ), для сонячних елементів з різними товщинами шарів поруватого кремнію зображено на фіг. 2.

Можна спостерігати явне збільшення поглинальної здатності поруватого кремнію із зростанням його товщини, що прямо свідчить про можливість використання цього матеріалу в сонячних елементах. Шар поруватого кремнію товщиною 130 нм має більшу розсіювальну здатність, ніж шари меншої товщини. Цей ефект можна пояснити тим, що в даному випадку розміри мікрористалітів становлять не більше, ніж десята частка від довжини падаючої хвилі, а тому світло багато разів розсіюється на кристалітах всередині пор та майже повністю там захоплюється. При цьому збільшується відстань, яку долають промені світла в базі сонячного елемента.

На фіг. 3 наведені експериментальні залежності струму короткого замикання ( $I_{\text{кз}}$ ) і напруги холостого ходу ( $U_{\text{хх}}$ ) сонячних елементів з поруватим кремнієм товщиною 130 нм і поруватістю 50 % від температури. Температурний коефіцієнт напруги холостого ходу для сонячних елементів з поруватим кремнієм  $dU_{\text{хх}}/dT$  дорівнює 2,5 мВ/град. Струм короткого замикання в сонячних елементах з поруватим кремнієм в температурних межах 20-100 °С зростає приблизно на 6 %.

Експериментальні вольт-амперні характеристики кремнієвих сонячних елементів з поруватим кремнієм товщиною 130 нм і поруватістю 50 % та без поруватого кремнію, виміряні на зразках з площею  $3 \times 1,7 \text{ мм}^2$  при інтенсивності випромінювання  $1000 \text{ Вт/м}^2$  і температурі 18 °С наведені на фіг. 4. Значення струму короткого замикання у сонячних елементах з поруватим кремнієм збільшилось приблизно на 15 %, в той час як напруга холостого ходу залишилась незмінною. На наш погляд, певне поліпшення параметрів можна пояснити збільшенням активної площини поверхні поруватого кремнію, яка зменшує втрати світла на межі повітря - кристал, та генерацією додаткових фотонів в поруватому кремнії внаслідок більшої ширини забороненої зони ніж у монокристалічному кремнії.

Перелік фігур креслення:

Фіг. 1. Схематична структура кремнієвого сонячного елемента з шаром поруватого кремнію.

Фіг. 2. Повний коефіцієнт відбиття, як функція довжин хвиль для полірованого кремнію (1) та шару поруватого кремнію з товщиною: 25 нм (2); 80 нм (3); 130 нм (4).

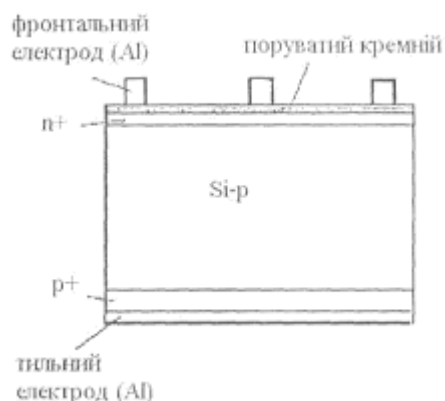
Фіг. 3. Залежність струму короткого замикання ( $I_{\text{кз}}$ ) і напруги холостого ходу ( $U_{\text{хх}}$ ) сонячних елементів з поруватим кремнієм від температури.

Фіг. 4. Вольт-амперні характеристики кремнієвих сонячних елементів з поруватим кремнієм та без поруватого кремнію.

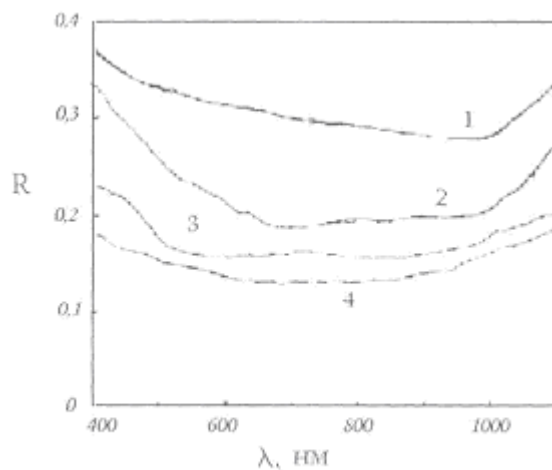
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб отримання сонячних елементів з використанням поруватого кремнію як антивідбиттєвого покриття, який **відрізняється** тим, що для отримання якісного покриття порувату поверхню кремнію отримують шляхом електрохімічної обробки монокристалічних кремнієвих зразків у гальваностатичному режимі в електроліті з різними співвідношеннями  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=2:1:1$ .

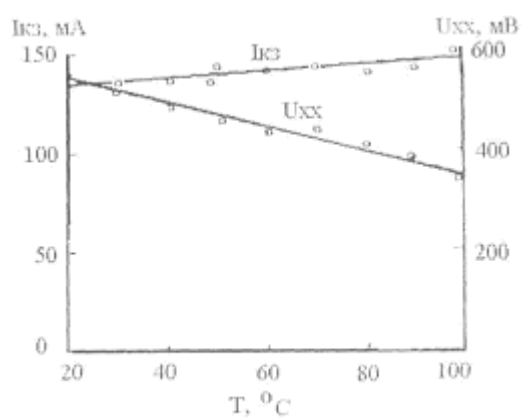
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що товщину шарів поруватого кремнію в експериментах наближують до 130 нм.



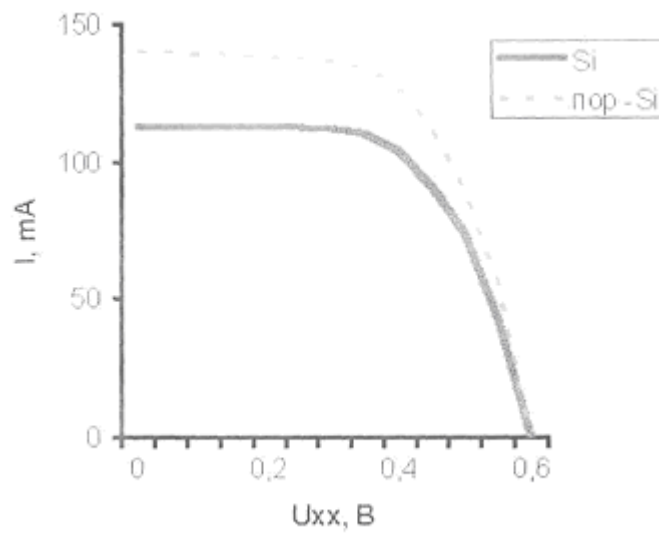
Фіг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601