

07

Аномальное увеличение коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики в коротковолновой области солнечного спектра у кремниевого фотоэлемента, содержащего структуру из пористого кремния

© Э. Шатковскис, Р. Миткявичюс, В. Загадский, И. Ступакова

Вильнюсский им. Гядиминаса технический университет, Вильнюс,
Республика Литва
E-mail: eugenijus.satkovskis@vgtu.lt

Поступило в Редакцию 20 мая 2013 г.

Предложена и исследована возможность увеличения эффективности кремниевого фотоэлемента путем создания структуры из пористого кремния в его объеме. Исследовались фотоэлементы, изготовленные путем диффузионной технологии из пластин монокристаллического кремния *p*-типа. Структуры пористого кремния создавались анодным фотоэлектролитическим травлением в смеси HF:этанол. Ток и время травления задавались компьютером в пределах 6–14 мА/см² и 10–20 с соответственно. Установлено, что структура пористого кремния, расположенная в объеме эмитера, значительно повышала эффективность фотоэлементов. Аномально большое (в 5–9 раз) увеличение эффективности наблюдалось в области длины волны $\lambda \sim 550$ nm.

В производстве фотоэлектрических элементов для солнечной энергетики преобладают солнечные фотоэлементы (СФЭ) из кремния. Эффективность современных лабораторных экземпляров кремниевых солнечных фотоэлементов (КСФЭ) достигает 24.5%, однако в промышленных элементах она меньше 20% [1,2]. Теоретический предел эффективности КСФЭ составляет около 30% [3]. Более плотное приближение к этой цифре обозначило бы существенное увеличение конкурентоспособности КСФЭ при сравнении с другими источниками электрической энергии. Поэтому исследования, направленные на совер-

шенствование КСФЭ с учетом современных достижений, возможностей и реализацией в них новых идей, в частности из области нанотехнологий, представляют значительный интерес. Одним из первых наиболее простых и популярных методов увеличения эффективности КСФЭ было подавление отражения солнечного света от освещаемой поверхности с помощью просветляющих покрытий. Следующим существенным усовершенствованием КСФЭ стало текстурирование освещаемой поверхности, осуществленное М. Грином с сотрудниками (см., например, [2]). Эти две операции в производстве КСФЭ в настоящее время общеприняты. В связи с актуализацией исследований на полупроводниковых наноструктурах возобновился интерес к применению пористого кремния в КСФЭ [4]. Обычно его применяли для уменьшения отражения света от поверхности элемента [5–7]. Подобные исследования проводятся и с так называемым „черным кремнием“ [8]. Однако, если эффект от использования пористого кремния свести только к уменьшению коэффициента отражения света, то еще неясно, сможет ли пористый кремний конкурировать с обычными просветляющими покрытиями. Отличное от упомянутых выше использование пористого кремния для увеличения эффективности КСФЭ предложено в работе [9]. В данной работе на поверхности исходной пластины кремния p -типа было изготовлено зеркало Брэгга из чередующихся слоев пористого кремния. Затем на пористом кремнии был выращен эпитаксиальный слой кремния n -типа. Было получено заметное увеличение эффективности КСФЭ в длинноволновой области спектра. Во всех имеющихся работах пористый кремний делали на поверхности пластин кремния [5–9].

В данной работе мы показываем, что электролитическая технология пористого кремния предоставляет и более широкие по сравнению с предыдущими работами возможности повышения эффективности КСФЭ. Впервые показано, что, применяя анодное травление, можно изготовить структуру пористого кремния, „скрытую“ в объеме эмиттера, и с помощью этой структуры влиять на качество вольт-амперной характеристики (ВАХ) элемента и на эффективность преобразования фотоэлементом энергии света в электрическую энергию [10].

В экспериментах использованы КСФЭ, изготовленные на стандартных пластинах кремния p -типа ориентации (100), толщиной $450\ \mu\text{m}$ [10]. Поверхность пластины была текстурирована в среднем на глубину $3\text{--}5\ \mu\text{m}$, n -типа эмиттер элемента создан методом диффузии примеси фосфора. Глубина залегания p – n -перехода была около $500\text{--}600\ \text{nm}$. По-

верхность элементов была покрыта защитным слоем нитрида кремния толщиной 40–70 nm. Сплошной тыльный и типа гребенки передний контакты сверху были покрыты медью. Из пластины СФЭ вырезались образцы размером $\sim (5 \times 15)$ mm. К образцам пайкой или серебряной пастой прикреплялись контактные проводники в изоляции. Все открытые части металлических контактов покрывались непрозрачным электроизолирующим лаком. Перед изготовлением структуры пористого кремния образцы погружали в плавиковую кислоту для удаления защитного слоя нитрида кремния с открытых участков элемента. Анодное электролитическое травление открытых участков образца проводили во фторопластовой ячейке с катодом из платины. В качестве анода служил защищенный лаком тыльный контакт элемента. Во время травления поверхность образцов освещали светом галогенной лампы мощностью 50 W. Процесс травления проводили в два этапа. На первой стадии малым током фронт травления удаляли от поверхности в глубь эмиттера, а во время второй стадии в глубине эмиттера СФЭ формировали основной слой пористой структуры. Компьютером управляемая плотность тока анодного травления варьировалась в пределах 6–14 mA/cm², время травления было ограничено интервалом в 10–30 s. В результате такой операции в образце КСФЭ создавалась структура пористого кремния, основным элементом которой был расположен в объеме эмиттера, причем пористый кремний не нарушал целостности *p-n*-перехода.

Образцы КСФЭ до и после процесса травления исследовали путем измерения ВАХ при освещении интегральным и монохроматическим светом. Измерения осуществлялись с помощью компьютеризированного комплекса в составе мультиметров Tektronix CFG 253, Ketley 2000, MetexMXD 4660 и осциллографа Tektronix TDS 3032B. Измерения ВАХ проводились при освещении ксеноновой лампой мощностью в 30 W со спектральной температурой излучения 5000 K. При спектральных исследованиях для освещения использовалась галогенная лампа мощностью в 50 W и монохроматор с дифракционной решеткой. Качество СФЭ оценивают как непосредственно, путем измерения коэффициента преобразования энергии солнечного излучения в электрическую энергию, так и исследуя их ВАХ. В качестве параметра оценки в этом случае выступает так называемый коэффициент заполнения (КЗ) ВАХ, определяемый как отношение этой максимальной мощности к произведению тока короткого замыкания на напряжение холостого хода [11,12]. КЗ ВАХ и эффективность СФЭ связаны между собой

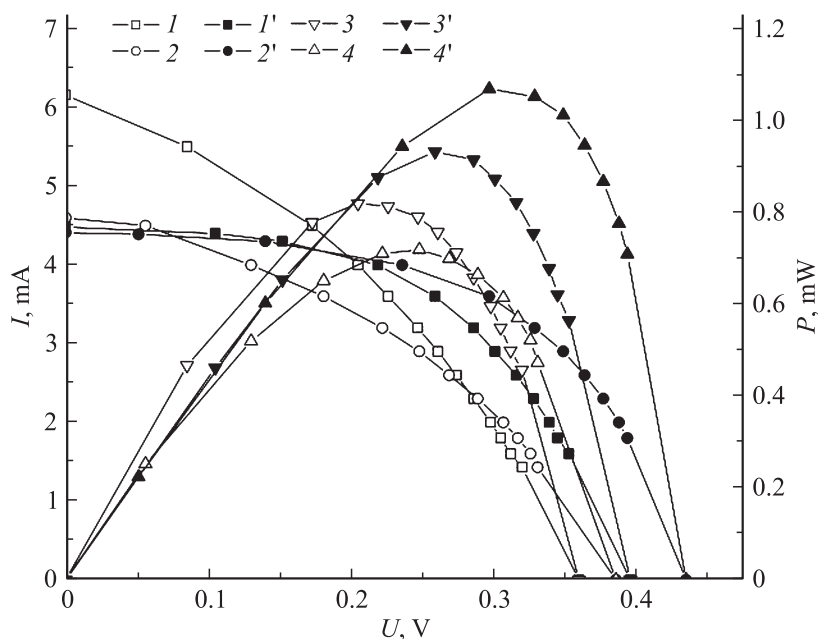


Рис. 1. Вольт-амперные (I , I' , 2 , $2'$) и вольт-ваттные (3 , $3'$, 4 , $4'$) характеристики образцов солнечного элемента при освещении светом ксеноновой лампы: $1, 2, 3, 4$ — перед изготовлением структуры пористого кремния; $I', 2', 3', 4'$ — после изготовления „скрытой“ структуры пористого кремния.

линейной зависимостью. Этот метод оценки качества элементов до и после модификации применен нами в данном исследовании.

На рис. 1 представлены ВАХ и соответствующие вольт-ваттные характеристики исследованных образцов КСФЭ, измеренные при одинаковом возбуждении до и после модификации. Как видно на рисунке, ВАХ обоих элементов после модификации заметно улучшились в сторону увеличения их КЗ. Оценки показали, что в одном из элементов увеличение КЗ ВАХ составило 11, а в другом 15%. Следовательно, примерно настолько же увеличилась эффективность элементов [11,12]. Опыты показали, что увеличение отдаваемой мощности в наших элементах может достигать до 31%. Были проведены спектральные исследования ВАХ элементов при возбуждении монохроматическим

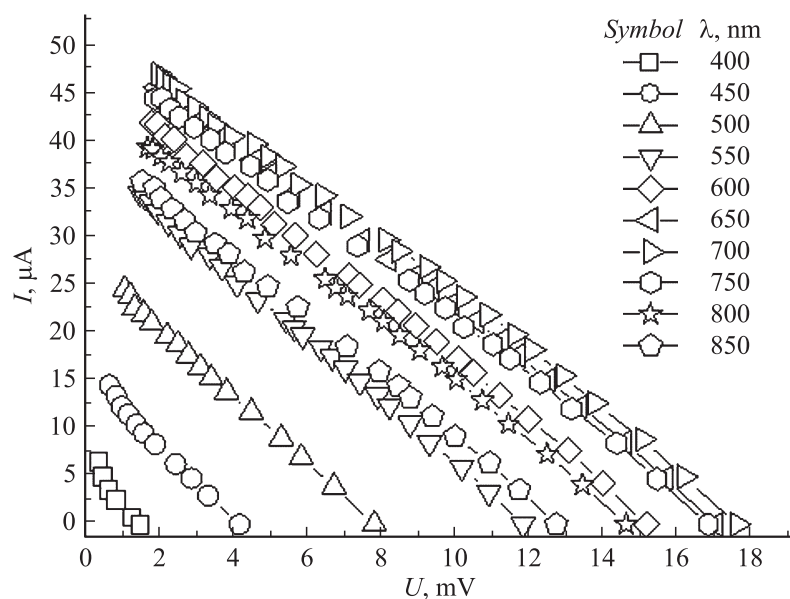


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики одного из модифицированных образцов солнечного элемента при освещении монохроматическим светом с различной длиной волны λ .

светом. Пример результатов для одного из образцов показан на рис. 2. Заметим, что плотность энергии излучения в прошедшем через монохроматор луче значительно меньше плотности энергии при возбуждении интегральным светом, поэтому малые значения токов и напряжений на ВАХ, равно как и близкая к линейной их форма, являются закономерными, соответствующими условиям эксперимента. Очевидно, что и значения КЗ в условиях этого эксперимента соответственно малы. Из данных ВАХ были извлечены зависимости их КЗ $F_1(\lambda)$ и $F_2(\lambda)$ от длины волны λ для модифицированных образцов и $F_0(\lambda)$ для исходного образца. Затем рассчитано относительное изменение КЗ $[F_{1(2)}(\lambda) - F_0(\lambda)]/F_0(\lambda) = \Delta F_{1(2)}(\lambda)/F_0(\lambda)$. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Как видно на рисунке, наличие „скрытой“ структуры из пористого кремния в объеме эмиттера КСФЭ положительно влияет на КЗ ВАХ во всем исследованном спектральном диапазоне. В области

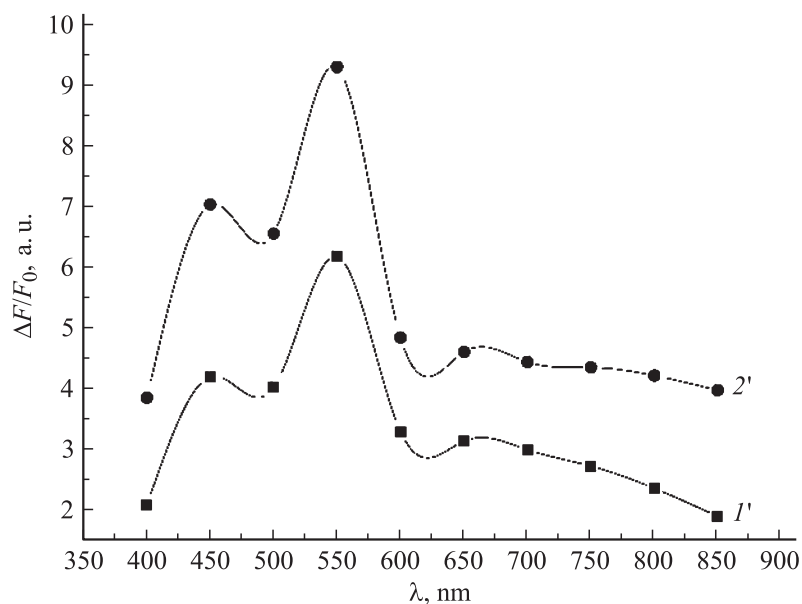


Рис. 3. Относительное увеличение коэффициента заполнения вольт-амперных характеристик $\Delta F(\lambda)/F_0(\lambda)$ в зависимости от длины волны возбуждающего света λ для двух образцов, отличающихся второй стадией электролитического травления.

длины волны $\lambda \sim 550$ nm наблюдается anomalно большое относительное увеличение КЗ. Это селективное увеличение КЗ ВАХ в образце 1' в среднем составляет 2–6 раз, а в образце 2' доходит до 9 раз. Это чрезвычайно интересный для практики результат, поскольку именно в этой спектральной области сосредоточена значительная часть солнечной энергии. Предварительный анализ результатов позволяет предположить несколько взаимодополняющихся причин наблюдаемого эффекта. Одной из них может быть уменьшение отражения света от поверхности и эффект селективного четвертьволнового просветляющего покрытия. Другая из возможных причин — это уменьшение поглощения света в пористом материале, отчего коротковолновая часть спектра поглощается ближе к p - n -переходу. Третьей причиной увеличения КЗ ВАХ может

быть „пленение“ света, вызванное рассеянием его на скрытой пористой структуре [7]. Последнее, в соответствии с известным выражением для рэлеевского рассеяния, эффективнее именно в коротковолновой области спектра. На данном этапе исследования мы не исключаем и более экзотических причин увеличения эффективности элементов, некоторые из которых упомянуты в обзоре [13].

В работе впервые показано, что, применяя технологию электрохимического травления КСФЭ, можно изготовить „скрытую“ в объеме эмиттера элементов структуру пористого кремния, которая увеличивает КЗ ВАХ, и соответственно увеличивает эффективность преобразования элементами энергии света в электрическую энергию. Аномальное (до 9 раз) относительное увеличение КЗ ВАХ наблюдалось в области длины волны $\lambda \sim 550$ nm.

Список литературы

- [1] Zhao J., Wang A., Green M.A., Ferrazza F. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 14.
- [2] Miles R.W., Zoppi G., Forbes I. // Materials Today. 2007. V. 10 (11). P. 20.
- [3] Schockley W., Queisser H.J. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 510.
- [4] Lehmann V. Electrochemistry of silicon. Wiley-VCH Weinheim, 2002. P. 277.
- [5] Prasad A., Balakrishnan S., Jain S.K., Jain G.C. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 596.
- [6] Menna P., Di Francia G., La Ferrara V. // Sol. Energy Mater. and Solar Cells. 1995. V. 37. P. 13.
- [7] Grigoras K., Krotkus A., Jasutis V., Suliene D., Păcebutas V., Nijs J., Szlufcik J. // Lithuanian. J. Phys. V. 35 (3). P. 247.
- [8] Koinov S., Brandt M.S., Stutzmann M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 203 107.
- [9] Kuzma-Filipek I., Duerinckx F., Van Kerschaver E., Van Nieuwenhuysen K., Beaucarne G., Poortmans J. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 073 529.
- [10] Šatkovskis E., Zagadskij V., Mitkevičius R. Patent Nr 5819E. Official bulletin of the state patent bureau of the Republic of Lithuania, Patentai / Patents-5817-5821, 3. 2012. P. 15.
- [11] Martin A. Green. Solar Cells. P. 273 (NSW University, 1992).
- [12] Фаренбрех А., Бьюб Р. Солнечные элементы. Теория и эксперимент (Пер. с англ.). М., 1987.
- [13] Yerochov V.Yu., Melnik I.I. // Renew. Sustain. Energy Reviews. 1999. V. 3. P. 291.