

Методами мас-спектрометрії вивчалися кремнієві поверхні мультикристалічних підкладок для фотоелектричних перетворювачів, одразу після формування пористого кремнію і наступної гідрогенізації. Були отримані мас-спектроскопічні характеристики кремнієвих поверхонь і їх 2D-іонні зображення, отримані на мас-спектрометрі TOF5 SIMS з допомогою струму вторинних іонів CH_3^+ . Наведено результати дослідження поверхні кремнію до і після електрохімічного травлення по створенню шару пористого кремнію

Ключові слова: пористий кремній, електрохімічна гідрогенізація, мультикристалічна підкладка, мас-спектрометрія, фотоелектричний перетворювач

Методами масс-спектрометрии изучались кремниевые поверхности мультикристаллических подложек для фотоэлектрических преобразователей после формирования пористого кремния и последующей гидрогенизации. Были получены масс-спектроскопические характеристики кремниевых поверхностей и их 2D-ионные изображения, полученные на масс-спектрометре TOF5 SIMS с помощью вторичных ионов CH_3^+ . Приведено результаты исследования поверхности кремния до и после электрохимического травления по созданию слоя пористого кремния

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическая гидрогенизация, мультикристаллическая подложка, масс-спектрометрия, фотоэлектрический преобразователь

УДК 621.315.592

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.33550

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ПРИСТОГО КРЕМНІЮ МАС-СПЕКТРОСКОПІЄЮ ВТОРИННИХ ІОНІВ

М. М. Берченко

Доктор фізико-математичних наук, професор
Центр Мікроелектроніки і нанотехнології
Жешівського університету
вул. Пігоня, 1, м. Жешів, Польща, 35-959
E-mail: nberchen@univ.rzeszow.pl

В. Ю. Єрохов

Доктор технічних наук, доцент*
E-mail: verohov@polynet.lviv.ua

С. І. Нічкало

Кандидат технічних наук*

Є. І. Бережанський

Аспірант*

*Кафедра напівпровідникової електроніки
Національний університет
"Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Використання пористого кремнію в якості антивідбивного покриття при розробці спрощених технологічних схем виготовлення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) – сонячних елементів, дає можливість ефективного світлового поглинання [1, 2].

Це стало поштовхом до розвитку високопотужної сонячної енергетики, яка змогла б скласти конкуренцію традиційним методам генерації електрики для забезпечення енергетичних потреб людства. На сьогодні фотоенергетика є однією із самих перспективних галузей сучасної промисловості, що інтенсивно розвивається, в якій за останні роки спостерігається один із найбільш великих відсотків збільшення виробництва електроенергії. Ціла низка переваг, характерних для фотоенергетики, визначає напрями досліджень, а попит і проблеми, пов'язані з традиційними джерелами енергії визначає обсяг державних програм, що стимулює виробництво. Необхідність до зниження вартості, підвищення фотоелектричних параметрів ФЕП приводить до розроблення та вдосконалення технології створення нових структур ФЕП. Кремній є найбільш поширеним напівпровідниковим матеріалом в природі, та і найбільш перспективним щодо використання в фотоенергетиці. Тому найбільший інтерес представляють дослідження в області створення кремнієвих ФЕП і розроблення спеціального

кремнієвого технологічного обладнання для їх виробництва є актуальним. А це неможливо без спеціальний етапів вивчень технології створень ФЕП, першим із яких є підготовка поверхні підкладки, особливістю яких є мультикристалічність. Найбільшу інформацію в такому випадку ми можемо отримати методами мас-спектроскопії, і їх різновидності, отримання 2D-іонні зображення кремнієвих поверхонь в різних струмах вторинних іонів, як до травлення так і після травлення.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Були оптимізовано багато етапів виготовлення сонячних елементів, для отримання високої ефективності, а саме: емітерна дифузія, металізація і формування антивідбивного покриття на пористому кремнію. Оптимізація цих етапів на пористому кремнію дає можливість отримати в результаті ефективність перетворення сонячних елементів на мультикристалічній підкладці кремнію до $\eta \approx 16-18\%$ з процесами текстуровання, пасивації поверхні або додаткового наплення антивідбивного покриття. При переході на серійне виробництво (промисловий спосіб) сонячних елементів, бажано використовувати технологічні процеси виготовлення сонячних елементів, які суміщені з процесами трафаретного друку, а формування пори-

стого кремнію можна здійснювати як хімічним, так і електрохімічним способом [3, 4].

Зниження собівартості виготовлення високопотужних фотоелектричних систем часто використовують різні підходи. Одним з них є підвищення коефіцієнту корисної дії (ККД) сонячних елементів та здешевлення затрат виробництва ФЕП. У відповідності до таких підходів основою високопотужної сонячної енергетики стали кремнієві сонячні елементи з дифузійним р-п- переходом, для яких досягнути найвищі значення ККД. Проте, незважаючи на високу ефективність, собівартість цих сонячних елементів залишається високою унаслідок значної складності їх технологічної реалізації.

Для розуміння процесів формування пористого кремнію (його товщини та пористості) необхідно інтерпретувати можливість використання пористого кремнію для морфології поверхні і поверхневої пасивації [5]. Але це все пов'язано із станом кремнієвої поверхні мультикристалічних підкладок, які використовувались для ФЕП.

Однак попри усі переваги даної структури, варто зауважити на високі вимоги, які вона висуває до якості вихідних кремнієвих підкладок. Оскільки переважна більшість надлишкових носіїв генерується поблизу текстурованої поверхні, вони повинні перетнути базову область (її товщина в типовій структурі ФЕП становить ≈ 100 мкм), щоб бути зібраними струмозбірними гребінками через локальні p^+ - та n^+ -області.

Для поліпшення поверхні мультикристалічних підкладок проводили пасивацію їх поверхні воднем, яка проходила в електроліті на основі фтористоводневої кислоти при стабільному струмі в 1 mA/cm^2 [6, 7]. Кількість водню на поверхні зразків вимірювалось по відносній інтенсивності струму вторинних іонів H^+ водню та струму вторинних іонів молекулярного SiH_2^+ для поверхні кремнію пасивованого воднем методом гідрогенізації. Аналіз режимів гідрогенізації по відносній інтенсивності струму вторинних іонів H^+ водню поверхні мультикристалічних зразків кремнію вказує, що гідрогенізація виходить на насичення після двох годин обробки [8]. Відносна кількість молекулярного SiH_2^+ , що реєструється по інтенсивності струму вторинних іонів не міняється з часом обробки [9].

3. Мета і завдання дослідження

Метою роботи було вивчення методами мас-спектрометрії кремнієвих поверхонь мультикристалічних підкладок до і після етапу електрохімічного травлення з використанням складної органічної сполуки (диметилформаміду – ДМФА) по створенню шару пористого кремнію, які можуть використовуватися для створення високоєфективних фотоелектричних перетворювачів.

Для досягнення поставленої мети ставилися наступні завдання:

1. Якісна обробка кремнієвих поверхонь мультикристалічних підкладок з наступним етапом електрохімічного травлення при використанні складної органічної сполуки (диметилформаміду – ДМФА) для створення шару пористого кремнію.

2. Вивчення елементного складу кремнієвих поверхонь мультикристалічних підкладок мас-спектро-

скопією вторинних іонів, на різних технологічних стадіях, зокрема, до і після процесу травлення, як електрохімічним так і хімічним методом.

3. Вивчення кремнієвих поверхонь мультикристалічних підкладок на різних технологічних стадіях, зокрема, до і після процесу травлення в 2D-іонних зображеннях розподілення елементів по поверхні.

4. Дослідження поверхні мультикристалічної підкладки мас-спектроскопією вторинних іонів

Ефективність взаємодії оптичного випромінювання з пористим кремнієм у значній мірі залежить від елементного складу поверхні. Звичайно, можливе утворення радикалів на травленій поверхні кремнію, таких наприклад як SiH , SiH_2^+ та ін., які слабо впливають на ефективність поглинання енергії електромагнітного випромінювання, оскільки спектр їх поглинання є вибіркоким і знаходиться в ІЧ діапазоні і тому мало порівняний із спектром поглинання самого кремнію. Однак, наявність, чи відсутність цих радикалів може мати значення для подальших стадій текстуровання поверхні пористого кремнію та створення антивідбивного покриття для ФЕП.

Тому в нашому дослідженні ми проводили аналіз елементного складу поверхні методом мас-спектроскопії вторинних іонів на різних технологічних стадіях, зокрема, до (рис. 1, 2) і після процесу травлення (рис. 3), як електрохімічним так і хімічним методом.

За основу вибору травників, які використовувалися для експериментів, було взято розчини для ізотропного хімічного травлення кремнієвих поверхонь та розчини, що застосовуються для одержання шарів пористого кремнію на кремнієвих підкладах. І перші, і другі травники містять у собі фтористоводневі та азотної кислоти (HF:HNO_3) та розчинник (воду або оцтову кислоту) у різних співвідношеннях. Зазвичай пористий кремній одержують при травленні кремнієвих підкладок у розчинах $\text{HF:HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:3:5, 1:5:10, 4:1:5$, або $\text{HF:HNO}_3=1:100, 1:500$.

В проведених дослідженнях використовувались травники з типовими співвідношеннями фтористоводневих та азотних кислот (HF:HNO_3) в експериментальних розчинах 2:3, 1:3, 1:2, 1:1. Оброблялися поверхні, які мали кілька блоків і які мають різні кристалографічні напрями, а морфологічно не сильно відрізняються одна від одної, а також міжблочний простір блоків, які мають різні кристалографічні напрями. Важливо враховувати відсотковий склад використовуваних кислот, який ми мали в розпорядженні, від 37 % до 40 % для фтористоводневої кислоти, і біля 50 % для азотної кислоти. Окрім того, в якості розчинника, замість оцтової кислоти, нами використовувалась складна органічна сполука – диметилформамід (ДМФА) та вода.

Ми можемо порівняти чисту поверхню на зображеннях мас-спектроскопічної характеристики поверхні мультикристалічних підкладок Si в статичному режимі перед проведенням процесу травлення, отримане на мас-спектрометрі TOF5 SIMS до травлення (рис. 1) і її продовження (рис. 2) в електроліті на основі фтористоводневої кислоти ($\text{HF:C}_2\text{H}_5\text{OH}=10:1$) і після процесу травлення (рис. 3).

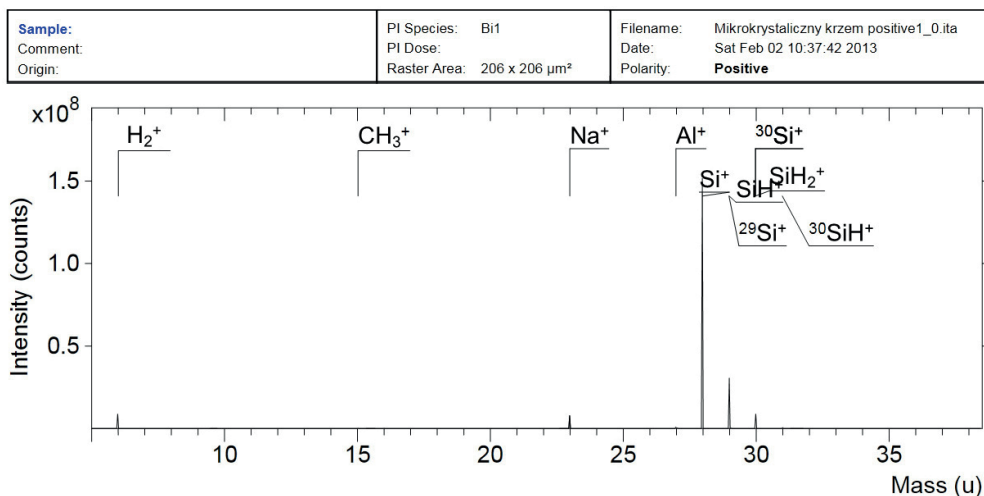


Рис. 1. Картина діалогового вікна мас-спектрометра TOF5 SIMS поверхні мультикристалічних підкладок Si в статичному режимі перед проведенням процесу травлення. (практично відсутні вторинні іони CH₃⁺). Mass (u) – масове число. Intensity (counts) – інтенсивність (кількість зчитаних імпульсів)

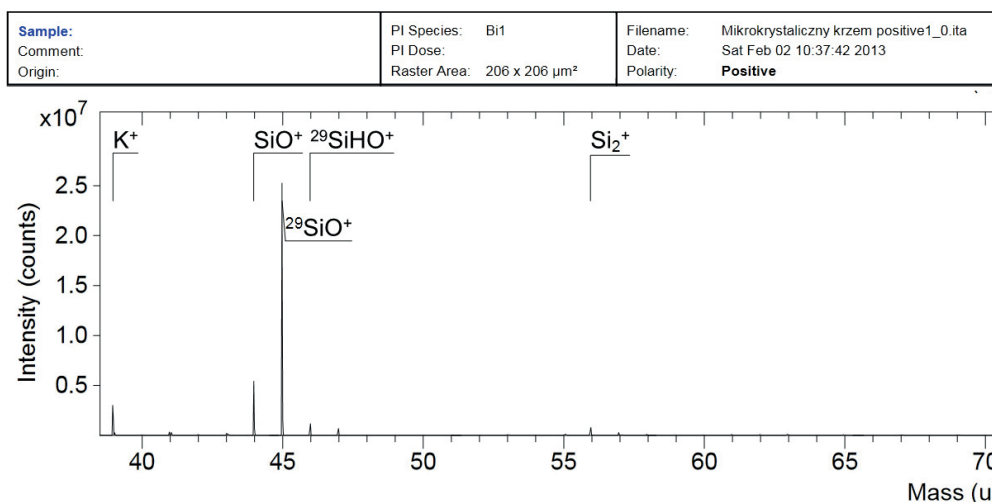


Рис. 2. Зображення мас-спектроскопічної характеристики поверхні мультикристалічних підкладок Si в статичному режимі перед проведенням процесу травлення, отримане на мас-спектрометрі TOF5 SIMS. Mass (u) – масове число. Intensity (counts) – інтенсивність (кількість зчитаних імпульсів)

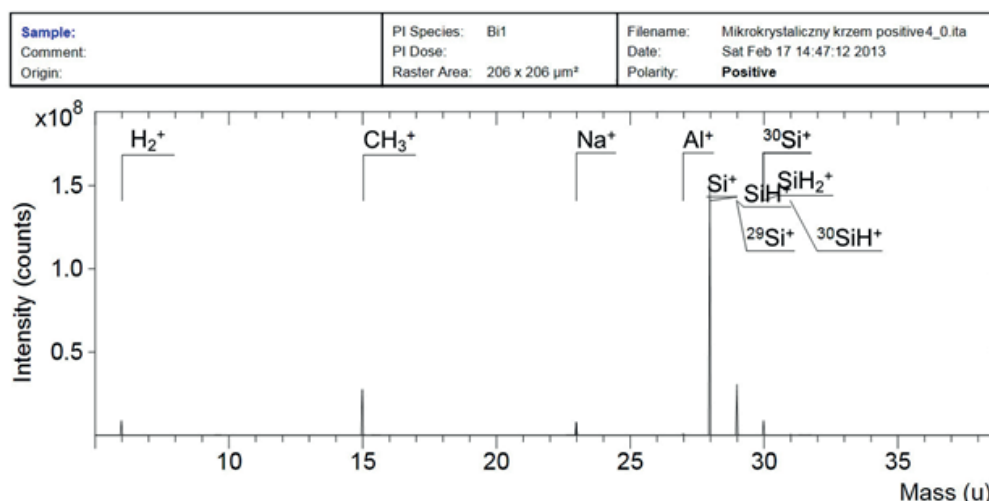


Рис. 3. Зображення мас-спектроскопічної характеристики поверхні мультикристалічних підкладок Si в статичному режимі після проведення процесу травлення, отримане на мас-спектрометрі TOF5 SIMS. (можемо бачити наявність вторинних іонів CH₃⁺). Mass (u) – масове число. Intensity (counts) – інтенсивність (кількість зчитаних імпульсів)

Окремо проводилось вивчення цих же поверхонь в 2D-іонних зображеннях розподілення елементів по поверхні (режим іонного мікросонда та мас-спектрального іонного мікроскопа).

5. Дослідження поверхні мультикристалічної підкладки отриманням 2D-іонного зображення поверхні зразка мас-спектроскопією вторинних іонів

В цьому випадку сформований пучок первинних іонів сканують по поверхні з отриманням растра, а мас-аналізатор настроюється на визначену масу (в данному випадку на CH_3^+), сигнал з якого використовується для модуляції монітора, розгортка котрого синхронізована з розгорткою пучка іонів.

Так ми отримуємо 2D-іонні зображення чистої поверхні зразка мультикристалічної кремнієвої поверхні струму вторинних іонів до травлення (рис. 4), і 2D-іонного зображення струму вторинних іонів CH_3^+ поверхні зразка мультикристалічної кремнієвої поверхні (розміром 200×200 мкм) струму вторинних іонів після травлення (рис. 5). З вигляду 2D-іонного зображення поверхні зразка, а також їх окремих частин видно, що вся різниця в інтенсивності струму іонів зв'язана з топографією поверхні зразків, так як вигляд 2D-іонного зображення повністю співпадає з оптичними фотографіями цієї поверхні.

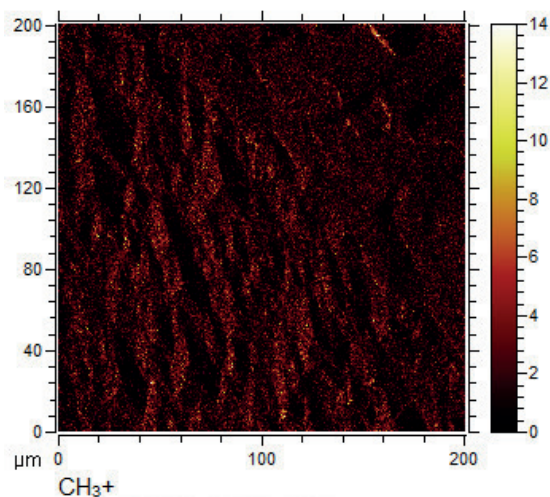


Рис. 4. Вигляд 2D-іонного зображення (розміром 200×200 мкм) при відсутності групи CH_3^+ створеного на мас-спектрометрі TOF5 SIMS струмом вторинних іонів CH_3^+ поверхні до проведення процесу травлення мультикристалічної підкладки

Приведені на рис. 4, 5 проміряні на мас-спектрометрі 2D-іонного зображення поверхні до- і після електрохімічного травлення, відповідно визначають присутність вторинних іонів певного типу (в даному випадку вторинних іонів CH_3^+), визначаються за рівнем засвітлення картини поверхні, но при тому потрібно порівнювати отримані 2D-іонні зображення із засвітленням частинок текстури на оптичній фотографії цієї поверхні.

Зокрема, на рис. 3 перевіряли наявність іона CH_3^+ , який може насичувати обірвані зв'язки поверхні по-

ристого кремнію, отриманого електрохімічною технологією з використанням розчинів-травників на основі фтористоводневої кислоти з додаванням органічної сполуки ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$) [10]. Як видно з 2D-іонного зображення поверхні зразка (рис. 5), поверхня травленого кремнію містить значну кількість вторинних іонів CH_3^+ . Це також видно із спектрів вторинного іонного випромінювання поверхні кремнію до (рис. 1) і після травлення. Як видно з 2D-іонного зображення поверхні зразка (рис. 5), поверхня травленого кремнію містить значну кількість вторинних іонів CH_3^+ . Це також видно із спектрів вторинного іонного випромінювання поверхні кремнію до (рис. 1) і після травлення (рис. 3).

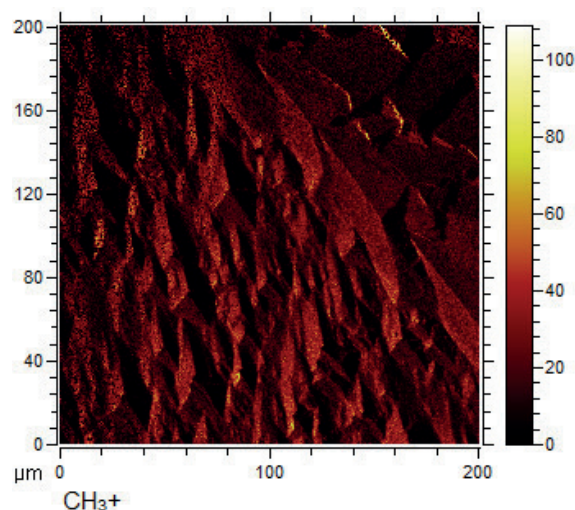


Рис. 5. Вигляд 2D-іонного зображення (розміром 200×200 мкм) при наявності групи CH_3^+ , створеного на мас-спектрометрі TOF5 SIMS струмом вторинних іонів CH_3^+ поверхні після проведення процесу травлення мультикристалічної підкладки

Як видно зі спектрів наведених на рис. 2, на чистій кремнієвій поверхні до травлення присутні кисневі комплекси разом із водневими зв'язками.

Після травлення у спектрі з'являються піки, що відповідають енергетичному положенню іонів CH_3^+ (рис. 3). Також з'являються комплекси Si-OH , які утворюються як в процесі травлення, так і після промивання пластин та очищення від продуктів реакції в дистильованій воді. Цікаво, що у спектрах практично не виявлено комплексів Si-F , що вказує, з одного боку, на високу агресивність фтору, а, з іншого боку, на якісне промивання травленої поверхні.

6. Висновки

Була проміряна певна кількість зразків в залежності від часу травлення і електрохімічної обробки в електроліті. За основу вибору травників, які використовувалися для експериментів, було взято розчини для хімічного травлення кремнієвих поверхонь та розчини, що застосовуються для одержання шарів пористого кремнію на кремнієвих підкладках. І перші, і другі травники містять у собі фтористоводневі та азотної кислоти ($\text{HF}:\text{HNO}_3$)

та розчинник (воду або оцтову кислоту) у різних співвідношеннях.

Тому в дослідженні проводився аналіз елементно-го складу на мас-спектроскопічних характеристиках вторинних іонів поверхні на різних технологічних стадіях, зокрема, до (рис. 1, 2) і після процесу травлення (рис. 3), як електрохімічним так і хімічним методом. Була порівняна чиста поверхня на зображеннях мас-спектроскопічної характеристики поверхні мультикристалічних підкладок Si в статичному режимі перед проведенням процесу травлення, отримане на мас-спектрометрі TOF5 SIMS до травлення і після процесу травлення.

Проведений аналіз показав, що на травленій поверхні пористого кремнію, на основі кислот, від 37 % до 40 % для фтористоводневої кислоти, і біля 50 % для азотної кислоти, з використанням складної органічної сполуки – диметилформаміду (ДМФА) та води, міститься значна кількість іонів CH_3^+ , які насичують обірвані зв'язки кремнію. Природно постає питання, як ці комплекси впливатимуть на подальші стадії текстурування поверхні, чи її гідрогенізації. Щодо текстурування, тут немає жодних застережень, оскільки у цій стадії використовується фтористоводнева кислота.

Після травлення у спектрі з'являються піки, що відповідають енергетичному положенню іонів CH_3^+ (рис. 3). Також з'являються комплекси Si–OH, які утворюються як в процесі травлення, так і після промивання пластин та очищення від продуктів реакції в дистильованій воді. Цікаво, що у спектрах практично

не виявлено комплексів Si–F, що вказує, з одного боку, на високу агресивність фтору, а з іншого боку, на якісне промивання травленої поверхні. Агресивний фтор здатний заміщувати комплекси CH_3^+ та забезпечити подальше ефективне травлення.

Ймовірно, внаслідок заміщення дещо сповільнюється процес травлення у місцях скупчення іонів CH_3^+ . Таким чином, можна обґрунтувати використання додатку $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$ як інгібітора реакції травлення.

Дещо іншою виглядає процес гідрогенізації травленої поверхні, вкритої іонами CH_3^+ . Очевидно, насичення обірваних зв'язків іонами H_2^+ та CH_3^+ – це конкуруючі процеси, які слід враховувати при технологічних операціях [11]. Тому хімічне травлення та процес гідрогенізації проводять в одному технологічному циклі для досягнення пасивації поверхні як одними (H_2^+), так і іншими (CH_3^+) комплексами.

Були подовжені дослідження в процесі вивчення 2D-іонних зображень поверхні (розміром 200·200 мкм), отриманих на мас-спектрометрі TOF5 SIMS струмом вторинних іонів CH_3^+ до і після проведення процесу травлення мультикристалічної підкладки. Аналіз проводився вивченням розподілення елементів по поверхні (режим іонного мікрозонда та мас-спектрального іонного мікроскопа) наявності на поверхні комплексу (CH_3^+) до (рис. 4) і після травлення (рис. 5).

Це дає безперечний висновок про можливість пасивації поверхні мультикристалічної кремнієвої підкладки з метою отримання високоєфективного сонячного елемента.

Література

1. Bilyalov, R. R. Multicrystalline silicon solar cells with porous silicon emitter [Text] / R. R. Bilyalov, R. Lüdemann, W. Wettling, L. Stalmans, J. Poortmans, J. Nijs et. al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2000. – Vol. 60, Issue 4. – P. 391–420. doi: 10.1016/S0927-0248(99)00102-6
2. Huang, Y. M. Porous silicon based solar cells [Text] / Y. M. Huang, Q.-L. Ma, M. Meng // Materials Science Forum. – 2011. – Vol. 663-665. – P. 836–839. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.663-665.836
3. Jinsu, Y. Black surface structures for crystalline silicon solar cells [Text] / Y. Jinsu, Y. Gwonjong, Y. Junsin // Materials Science and Engineering, B. – 2009. – Vol. 159–160. – P. 333–337. doi: 10.1016/j.mseb.2008.10.019
4. Fang, W. Analysis of sunlight loss for femtosecond laser microstructured silicon and its solar cell efficiency [Text] / W. Fang, C. Changshui, H. Huili // Applied Physics A. – 2011. – Vol. 103, Issue 4. – P. 977–982. doi: 10.1007/s00339-010-6095-0
5. Foil, H., Formation and application of porous silicon [Text] / H. Foil, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse // Materials Science and Engineering R. – 2002. – Vol. 39. – P. 93–141.
6. Yerokhov, V. Yu. Porous silicon hydrogenizing for solar cells [Text] : In Proc. of First World Conference / V. Yu. Yerokhov, I. I. Melnyk, L. Z. Gasko, O. I. Iznin // Porous Semiconductors: Science and Technology. – Mallorca, Spain, 1998 – P. 169.
7. Yerokhov, V. Yu. Hydrogenated porous silicon in solar cells structure [Text] : In Proc. of 2nd World Conference / V. Yu. Yerokhov, I. I. Melnyk, N. Bogdanovsky, O. I. Iznin // Photovoltaic Solar Energy Conversion. – Vienna, Austria, 1998 – P. 1256–1259.
8. Bertoni, M. I. Impact of defect type on hydrogen passivation effectiveness in multicrystalline silicon solar cells [Text] : In Proc. of the 35th IEEE / M. I. Bertoni, S. Udelson, B. K. Newman, S. Bernardis et. al. // Photovoltaic Specialists Conference, 2010 – P. 345. doi: 10.1109/pvsc.2010.5616904
9. Дружинін, А. О. Дослідження поверхонь мультикристалічних підкладок кремнію насичених воднем методами мас-спектроскопії [Текст] / А. О. Дружинін, В. Ю. Єрохов, Н. Н. Берченко // Східно-Європейський Журнал передових технологій. – 2014. – Т. 1, № 5(67). – С. 34–37. – Режим доступу: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/21053/18887>
10. Salman, K. A. The effect of etching time of porous silicon on solar cell performance [Text] / K. A. Salman, K. Omar, Z. Hassan // Superlattices and Microstructures. – 2011 – Vol. 50, Issue 6. – P. 647–658. doi: 10.1016/j.spmi.2011.09.006
11. Banerjee, S. Role of Hydrogen- and oxygen-terminated surfaces in the luminescence of porous silicon [Text] / S. Banerjee, K. L. Narasimhan, A. Sardesai // Physical Review B. – 1994 – Vol. 49, Issue 4. – P. 2915–2918. doi: 10.1103/physrevb.49.2915