

7. Новогрудский Л. С. Оценка низкотемпературного упрочнения конструкционных материалов при температуре 4,2 К // Надійність і довговічність машин і споруд. — 2006. - Вип. 26. - С. 319–325.
8. ГОСТ 22706–77. Металлы. Метод испытания на растяжение при температурах от минус 100 до минус 269 град. С.
9. ГОСТ 1497–73. Металлы. Методы испытаний на растяжение.
10. Старцев В. И., Ильичев В. Я., Пустовалов В. В. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. — М.: Металлургия, 1976.— 264 с.
11. Прочность материалов и конструкций при криогенных температурах / Стрижало В. А., Филин Н. В., Куранов Б. А. и др. — Киев: Наук, думка, 1988. — 240 с.
12. Фридман Я. Б., Зилова Т. К., Дроздовский Б. А. Кинетика деформирования и разрушения. — М.: ВНИИАМ, 1960. — 103 с.
13. Еремин В. И. Геометрия области локализованной деформации при низкотемпературном скачкообразном течении металлов // Проблемы прочности. — 1987. - № 2. - С. 37-39.
14. Спосіб визначення енергетичних та деформаційних характеристик конструкційного матеріалу. Пат. 69351 А. Україна, МК1 G01N3/00/ В. О. Стрижало, Л. С. Новогрудський, М. П. Земцов (Україна). — № 20031212975; Заявлено 30.12.2003; Видан. 16.08.2004; Бюл. № 8. — С. 194.

Показана перспективність поруватого кремнію (ПК), як матеріалу фотоелектричних перетворювачів (ФЕП). Використання мультитекстури, як ефективного та рентабельного покриття, на основі ПК повинно бути максимально адаптоване до процесів створення кремнієвих сонячних елементів (СЕ)

Ключові слова: фотоелектричні перетворювачі, сонячні елементи, текстура, поруватий кремній, електрохімічна технологія

Показана перспективність пористого кремнія (ПК), як матеріала фотоелектричних преобразователей (ФЕП). Использование мультитекстуры как эффективного и рентабельного покрытия на основе ПК, должно быть максимально адаптировано к процессам создания кремниевых солнечных элементов (СЕ)

Ключевые слова: фотоэлектрические преобразователи, солнечные элементы, текстура, пористый кремний, электрохимическая технология

The availability of porous silicon (PS), as material of photoelectric converters (PEC) is shown. The effective and profitable coating of PS multirexture should adapted to processes of creation of the silicon solar cells

Key-words: photoelectric converters, solar cells, texture, porous silicon, electrochemical technology

УДК 621.315.592

ПОВЕРХНЕВА ФУНКЦІОНАЛЬНА МУЛЬТИТЕКСТУРА ДЛЯ ФОТО- ЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

В. Ю. Єрохов

Кандидат фізико-математичних наук, доцент
Кафедра „Напівпровідникова електроніка”
Національний університет „Львівська політехніка”
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013
Контактний тел.: 8 (097) 131-88-48
E-mail: verohov@polynet.lviv.ua

1. Вступ

Кремній, а також різні функціональні пористі матеріали і сполуки на його основі, які створені за останнє десятиріччя, перспективні для фотовольтаїчного використання, мають незаперечну перевагу над іншими

напівпровідниками, як з точки зору оптичних властивостей, так і з точки зору їх вартості, доступності та промислової освоєності.

Використання кремнієвих СЕ у системах генерації електрики зможе стати економічно доцільним тільки за умови підвищення їх коефіцієнта корисної дії

(ККД) та зменшення собівартості при промисловому виробництві.

Одним з сучасних напрямів збільшення ефективності перетворення і зменшення ціни ФЕП, є використання в структурі готового СЕ пористих структур деяких напівпровідникових елементів, насамперед ПК та органічних сполук кремнію, які разом з іншими поруватими матеріалами створюють групу функціональних матеріалів для фотоелектрики [1,2].

Мета даної роботи – розробка ефективних та рентабельних технологічних процесів в виробництві мультитекстур ФЕП, як елементів структур СЕ. Елемент фронтальної поверхні, мультитекстуру з низьким інтегральним відбиваючим коефіцієнтом, в діапазоні від 400 нм до 1150 нм, можна виготовити використовуючи електрохімічні і хімічні методи ПК, тобто отримання макро- і мікро-ПК в одному технологічному процесі з допомогою технологій ПК.

2. Формування мультитекстур на поверхні підкладок Si

Важко систематично характеризувати морфологію ПК, яка має надзвичайно багато деталей щодо діапазону змін у розмірі пір, форми, орієнтації, розгалуженні і розподілі. Зазвичай ПК сформований на p-Si або n-Si має чіткі відмінності в умовах формування для розміру пори, орієнтації, і степені розгалуження. Також, ПК сформований в темноті або під освітленням має вражаючу різницю. ПК, сформований під фронтальним освітленням або під освітленням зворотньої сторони пластини, також різний по цих параметрах. Серед всіх умов формування, концентрація легуючої домішки проявляє найбільш видимий функціональний ефект на морфологію. Зокрема розмір пір залежить від типу легуючої домішки і її концентрації; розмір зазвичай збільшується із збільшенням концентрації легуючої домішки для p-Si, але зменшується з концентрацією легуючої домішки для n-Si. Якщо задатися кількісному визначенню і легко вимірюваним властивостям морфології ПК, то розмір пір є найбільш використовуваний параметр для характеристики розмірів елементу разом з фізичними і хімічними властивостями ПК.

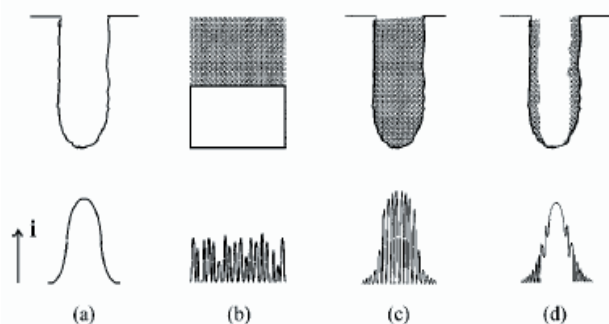


Рис. 1. Схематичне моделювання різних видів ПК і розподіл щільності струмів для наступних елементів; перший рядок – модель, другий рядок – розподіл щільності струмів. (а) порожня макро- ПК, (б) мікро- ПК, (с) макро-PS наповнена мікро-PS, (d) макро- ПК, частково наповнений мікро- ПК

Відомо ряд досконалих методів одержання шарів ПК, хоча широко використовується лише метод елек-

трохімічного травлення (ЕХТ) або анодування на постійному струмі в електролітах на основі HF, та метод хімічного травлення (ХТ) в HF-HNO₃ – електролітах.

В основі процесу ХТ є електрохімічні реакції, які відбуваються на поверхні Si підкладки та в приповерхневому шарі електроліту. ХТ не потребує джерела постійного струму і відповідно створення будь якого тильного контакту та відповідного устаткування для створення завершеної електродної системи. Технологічний процес виготовлення ПК даним методом є максимально простим і в основі передбачає лише занурення зразків в електроліт, з метою проведення процесу травлення. Тобто ХТ є потенційно досить перспективним технологічним напрямком по створенню поруватих структур і власне може замінити ЕХТ на певних етапах технології виготовлення ФЕП з використанням ПК.

2.2. Формування мультитекстури

Поверхнева мультитекстура СЕ може розглядатися як двошаруватий макро- і мікро-ПК. Для макро-ПК в стабільному стані, зростання і розподіл щільності струму проходить по низу пори (рис.1а). Для мікро-ПК пори прагнуть рости за зигзагоподібною модою і розподіл струму на фронті росту ПК зазвичай модулюється і міняється з часом через поверхню (рис.1b). Для двошаруватого ПК, макро-ПК може бути заповнений або частково наповнений мікро-ПК, профілі струму ілюстровані на рис.1c і рис.1d. Розподіл форми струму відповідального за зростання макро-ПК кратероподібною форми складається з модуляцій струму відповідального за зростання мікро-ПК. Коли струмова розподільність є така, що не проходить окислення на низу пори, макро-ПК повністю заповнюється мікро-ПК (рис.1c). З іншого боку, коли струмова розподільність є така, що проходить окислення на кінчику пори, макро-ПК тільки частково заповнюється мікро-ПК (рис.1d). Все це приводить до формування функціональної мультитекстури. Модель процесу витравлювання колоноподібною текстурою на поверхні кремнієвої підкладки СЕ продемонстровано на рис 2.

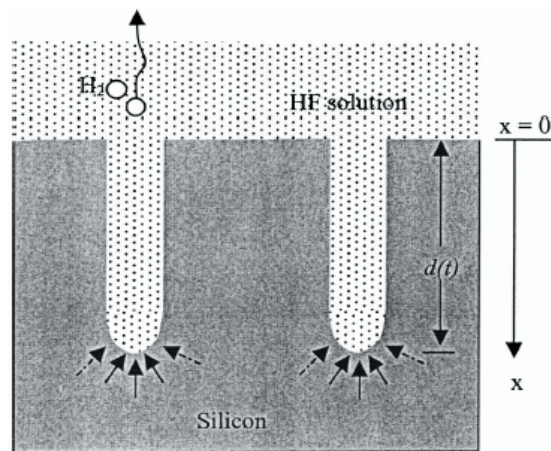


Рис. 2. Процес витравлювання колоноподібною текстурою на поверхні кремнієвої підкладки СЕ. Показано активну зону травлення на кінчику пори. Глибина $d(t)$ пори залежить від часу t і функції розчину травлення (HF solution). Відходить водень H_2 на поверхню

Показано активну зону травлення на кінчику пори. Глибина $d(t)$ пори залежить від часу t і функцій розчину травлення (HF solution).

3. Особливості росту ПК для текстур СЕ хімічним методом.

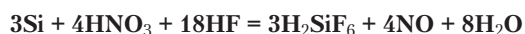
Електроліти, що використовуються для ХТ переважно виготовляються на основі суміші кислот **HF-HNO₃** [3,5]. Для базового травника використовуються типові хімічні реактиви (49% **HF** та 70-71% **HNO₃**), а також деіонізована вода – в якості розчинника. Оцтова кислота в електролітах теж може застосовуватися як розчинник, причому бути як допоміжним, тобто з водою, так і основним розчинником - без води. Функція оцтової кислоти (**CH₃COOH**) полягає в зменшенні концентрації реагентів в електроліті і не приймає жодної участі в хімічній реакції з поверхнею кремнівої підкладки. Но вона забезпечує більш рівномірний ріст ПК по поверхні завдяки зменшенню поверхневого натягу розчину, що, в свою чергу, покращує змочуваність поверхні. До того ж оцтова кислота може відігравати роль буферного реагента і володіє меншою діелектричною проникливістю ніж вода. Подібними характеристиками володіє і етанол, який як і оцтову кислоту іноді використовують в електролітах з вмістом ~3%.

Механізми, що описують утворення шарів ПК ґрунтуються на принципах ХТ Si поверхні. ХТ треба розглядати як локалізований електрохімічний процес. Тобто на енергетично вигідних ділянках поверхні (місця фізичних та хімічних неоднорідностей) створюються мікроскопічні локалізовані аноди та катоди між якими протікає струм, в якості провідного середовища виступає електроліт. На аноді відбуваються два процеси: це окислення Si та його подальше стравлювання, а на катоді проходить відновлення окислювача, внаслідок чого утворюється азотиста кислота (**HNO₂**), яка є більш сильним окислювачем за **HNO₃**.

Зв'язані процеси, що протікають на мікроанодних та мікрокатодних ділянках поверхні під час травлення кремнієвої поверхні в суміші кислот **HF-HNO₃**, можна описати загальним рівнянням:



Передбачається, що **HNO₃** відновлюється до моноокису азоту **NO** і згідно дослідження мольного співвідношення кислот в розчині отримаємо:



Місцезнаходження мікроанодних та мікрокатодних ділянок, якими переважно є дислокаційні утворення та кордони між зернами, в процесі травлення Si не є сталими або фіксованими на поверхні. Відбувається лише певне чергування анодних та катодних станів на локальній ділянці. Спочатку проходить реакція розкислення **HNO₃** з енергетично вигідною ділянкою поверхні, що спричиняє інжекцію дірок в **Si** – ця ділянка стає локальним катодом. Наступним кроком відбувається процес відновлення атому **Si** інжекованими дірками та утворення окислу **SiO₂**, – ділянка переходить в анодний стан. В подальшому відбувається реакція між

SiO₂ та **HF**, що призводить до утворення водорозчинного комплексу **H₂SiF₆** та води, тобто процес травлення **Si** відбувається на локальному аноді. Продуктом анодної реакції є атомарний водень, що виділяється в великій кількості. Він, реагуючи з **HNO₃**, спричиняє її розкислення та переключенню ділянки поверхні **Si** в катодний стан. В результаті цього отримуємо повторювальний цикл анодно-катодних реакцій. Постійне переключення між анодними та катодними реакціями на будь-якій локальній ділянці поверхні призводить до невибіркового (або не селективного) травлення **Si** поверхні, тобто полірування.

Завжди існує ймовірність того, що дірки, які емітовані катодною реакцією, можуть перейти до іншого катодного стану на поверхні або прорекомбінувати з вільними електронами, що містяться в електроліті, ще до того як відбудеться реакція з атомом Si на первинному мікрокатоді. В цьому випадку катодно заряджена ділянка зберігає свій зарядовий стан довший час, також як і відповідна анодно заряджена ділянка в будь-якому іншому місці на поверхні так само залишається мікроанодом, згідно збереження нейтральності повної реакції. Як наслідок отримуємо селективне травлення на локальних анодних ділянках, яке утворює шорстку Si поверхню, що в свою чергу призводить до утворення шарів ПК.

4. Результати та їх обговорення.

Технологія формування ПК електрохімічним та хімічним методами була взята нами за основу запропонованої розробки. Основним принципом при формуванні шарів ПК, була необхідність максимально наблизити процес їх росту до технології створення високоефективних СЕ.

В зв'язку із цим, для росту пористих шарів нами використовувались як поліровані, так і текстуровані **KOH (100)**-орієнтовані кремнієві підкладки р-типу створені методом зонної плавки, питомий опір – 1,5 Ом-см, товщиною 300 мкм, відполіровані травленням з обох сторін. Окислююча здатність **HNO₃** є пропорційна концентрації недисоційованої **HNO₃** в розчині. Катодна реакція за своєю природою є автокаталітичною і час очікування (час ініціалізації) початку реакції власне зумовлює самокаталітичне нарощування необхідної концентрації окислюючого реагента **HNO₂**. Час ініціалізації t_L включає в себе дві стадії: (1) початок процесу травлення адсорбуванням достатньої концентрації **HNO₂**; (2) ініціалізація процесу селективного травлення зменшенням швидкості процесу електродного перемикавання. Порівнюючи часи ініціалізації для кремнію, легованого фосфором та бором, виявлено, що час інкубації для останнього є суттєво меншим. Для **p-Si** спостерігається зростання часу інкубації відповідно із зменшенням рівня легування від $t_L \sim 0,5$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 0,001$ Ом-см до $t_L \sim 9$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 40$ Ом-см. А для **n-Si** спостерігається пряма залежність, тобто з підвищенням рівня легування відбувається зростання часу інкубації від $t_L \sim 8$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 10$ Ом-см до $t_L \sim 10$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 0,1$ Ом-см. Дані результати добре узгоджуються з базовими принципами травлення **Si** поверхні. Треба відмітити що на зразки p-Si освітлен-

ня майже не впливає, а на зразках n-Si спостерігається зростання часу інкубації при УФ освітленні.

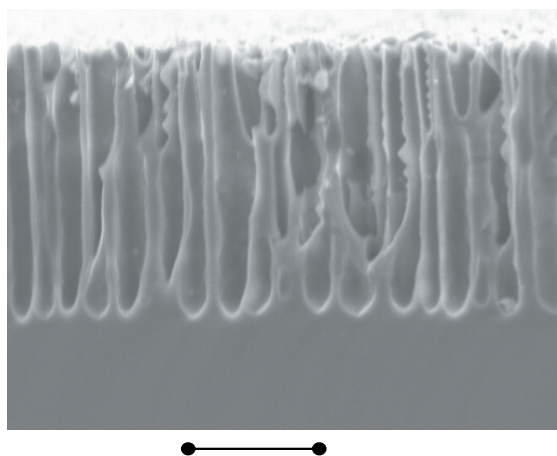


Рис. 3. Фотографія текстури для ФЕП з колоноподібним пористим кремнієм на підготовленому шліфі приповерхневої зони фронтальної поверхні кремнієвої підкладки, яка отримана на растровому електронному мікроскопі (SEM). Ширина маркера – 8 мкм

Реакція розпочинається майже миттєво в концентраціях азотної кислоти більших за 40%, і взагалі більш короткий інкубаційний час притаманний для розчинів з великим вмістом HNO_3 . А вплив плавикової кислоти є мізерним, окрім екстремального значення її вмісту в розчині $\text{HF} < 5\%$. Досить інтенсивне перемішування сприяє скороченню інкубаційного часу зменшенням поглинаючої здатності лімітуючих швидкостей з'єднань HNO_2 . Але з іншої сторони умови перемішування досить суттєво впливає на кінцеву товщину одержуваних плівок. Після початку реакції пориста плівка росте досить швидко, але за декілька хвилин ріст в глибину припиняється. Кінцева товщина ростучої плівки визначається балансуванням швидкостей травлення кремнію в верхній та нижній поверхні поруватого шару. За умов більш інтенсивного перемішування виростає грубша плівка, але величина бездіяльного шару кремнієвої поверхні зменшується, що в свою чергу, збільшує дифузію реагентів та продуктів реакції між об'ємом розчину та поверхнею підкладки Si. Необхідно також зазначити, що для різних питомих опорів підкладок характерна своя кінцева товщина поруватої плівки. З підвищенням рівня легування збільшується товщина плівки, для пластин з провідністю до $\sim 0,01$ Ом-см, товщина хімічно вирощеної плівки може досягати величини в 1 мкм. Як приклад, метод електрохімічного текстурування значно перевищує традиційні методи анізотропного та механічного текстурування по ефективності відбивання, зменшує складну відбивну здатність в амплітуді 400 – 1150 нм від 17% до 8%. Крім того, електрохімічний метод дозволяє формувати текстуру на поверхні вже створених SE, як перед осадженням поверхневої контактної гребінки, так після формування її, без додаткового процесу фотолітографії.

Ріст шарів ПК також проводився в гальваностатичному режимі з використанням тefлонової електрохімічної лунки, конструкція якої нами передбачала омичний контакт до металізованої тильної сторони кремнієвої підкладки [3,5].

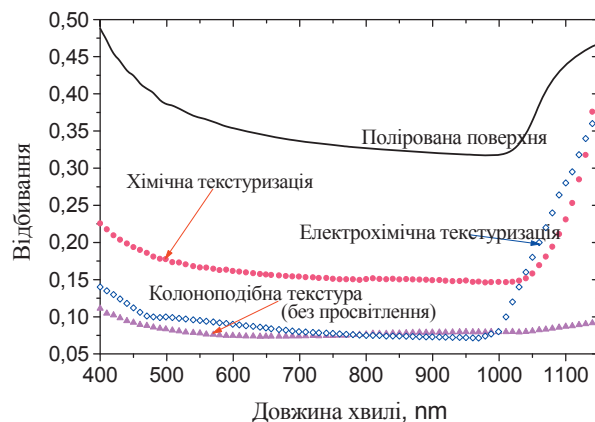


Рис. 4. Загальне відбивання як функція довжини хвилі для колоноподібної текстури без нанесення антивідбивного покриття. Для порівняння дані відбивання для полірованої поверхні Si, електрохімічної та хімічної текстури

Певна модифікація технологій росту ПК, відмова від використання на певних етапах технологічного процесу потенціалів зміщення та струмів, веде до додаткового використання хімічного методу в електрохімічній технології отримання ПК. На першому етапі ми формуємо на поверхні Si підкладки кратероподібну макроросту текстуру, а на другому етапі отримуємо колоноподібну текстуру, яку можливо регулювати як по глибині текстури, так і по висоті отриманих колон, регулюючи технологічні параметри росту ПК та посадки до базового кислотного розчину (рис.3).

ХТ використовує три важливих фактора: Формування ПК на поверхні є ізотропним і слабо залежить від кристалографічної орієнтації поверхні; Технологія ПК є проста, економічна та сумісна з технологічними циклами виробництва SE; ХТ дозволяє контролювати геометрію поверхневої текстури, що надає можливість послідовної оптимізації технологічних процесів. На першому етапі - хімічної технології, задаються параметри майбутньої текстури, такі як діаметр кратероподібної лунки, який далі фіксується як діаметр отриманої колони. Як ХТ так і ЕХТ використовує кімнатну температуру і не потребує термостабілізації.

Порівняння відбивної здатності поверхневої колоноподібної текстури, отриманої методом гібридної електрохімічно-хімічної технології, з спектрами відбивної здатності полірованої поверхні Si морфологій на основі електрохімічних текстур та хімічних текстур (рис.4) вказує на високу ефективність зниження оптичних втрат при використанні мультитекстур. Крім того, особливість першого етапу технологічного процесу – можливість використання його безпосередньо замість лужного травлення, в якості очистки поверхні для видалення пошкодженого шару на поверхні кремнієвої пластини. З огляду на це, технологічний процес створення структури сонячного елемента може бути значно ефективнішим.

5. Висновки

Результатом виконаної нами роботи стала розробка технології створення мультитекстури на основі ПК, з

допомогою якої можна на фронтальній поверхні ФЕП створити розвинуту кратеро- чи колоноподібну текстуру, типові розмірності якої можуть бути контрольно змінені в широкому діапазоні. Така мультитекстура володіє оптимальними антивідбивними властивостями та максимально адаптована до технології створення високоєфективних кремнієвих СЕ. Використання шарів ПК, отриманих хімічною технологією, спростить технологічний цикл, зменшить вартість СЕ та підвищить експлуатаційні характеристики.

6. Література

1. Kazmerski L.L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 1997. - v.1. - P. 71-170.

2. Yerokhov V., Melnyk I.I. Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 1999. - Vol.3, N4. - P.291-322.

3. Yerokhov V. Hezel R., Lipinski M., Ciach R. et al. Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells – 2002 - v. 72 (1-4) - P. 291-298

4. N. Coppede, T. Toccoli, M. Nardi, G. et al. Nano hybrid material synthesis by supersonic beam codeposition for solar cells applications // First Int. Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials – Tours(France) - 2009. - C27.

5. Єрохов В.Ю., Селемонавічус А.А. Спосіб одержання поверхневої мультитекстури. // Патент №36642 України – 10.11.2008.

УДК 620

У роботі розглянута й проаналізована сировинна основа для створення нового утеплювача. Наведено показники якості сировини й рецептурно-технологічні параметри. Також наведені значення параметрів сушіння основи у вихровому потоці для одержання мінімальної теплопровідності матеріалу

Ключові слова: *Сиоліт, пористий матеріал, кремнезем*

В работе рассмотрена и проанализирована сырьевая основа для создания нового утеплителя. Приведены показатели качества сырья и рецептурно-технологические параметры. Также приведены значения параметров сушки основы в вихревом потоке для получения минимальной теплопроводности материала

Ключевые слова: *Сиолит, пористый материал, кремнезем*

Work examines and analyzed raw basis for creating the new heater. The indices of quality of raw material and the prescription- technological parameters are given. Are also given the values of the parameters of the drying of basis in the vortex flow for obtaining the minimum thermal conductivity of material

The keywords: *Siolit, porous material, silica*

СОЗДАНИЕ ОСНОВЫ ДЛЯ НОВОГО ТЕПЛО- ИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

А. М. Павленко

Доктор технических наук, профессор, декан
Энергетический факультет
Днепродзержинский государственный технический
университет
Контактный тел.: 8 (0569) 55-18-87

А. А. Чейлытко

Аспирант
Кафедра теплоэнергетики
Запорожская государственная инженерная академия
Контактный тел.: 8 (063) 257-25-06
E-mail: cheylitko@ya.ru

1. Введение

Поставленной задачей является создание основы для нового утеплителя. Основным критерием при этом является его экономическая эффективность. Исходя из этого, для сырьевой основы утеплителя наиболее лучше подойдет кремнезем. Также температурный режим процесса не должен превышать 600°C.

2. Постановка задачи

Среди множества различных кремнеземистых основ для утеплителя стоит отметить Сиопор. Сиопор это макropористый крупнодисперсный материал искусственно созданный. Данный материал представляет собой гранулы сферической формы розово-желтого цвета, которые имеют силикатную природу. Изготавливается