

УДК 621.315.592

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХОНЬ МУЛЬТИКРИСТАЛІЧНИХ ПІДКЛАДОК КРЕМНІЮ НАСИЧЕНИХ ВОДНЕМ МЕТОДАМИ МАС- СПЕКТРОСКОПІЇ

А. О. Дружинін

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: druzh@polynet.lviv.ua

В. Ю. Єрохов

Доктор технічних наук, доцент*

E-mail: verohov@polynet.lviv.ua

М. М. Берченко

Доктор фізико-математичних наук, професор

Центр Мікроелектроніки і нанотехнології

Жешівського університету

вул. Пігоня 1, 35-959 Жешів, Польща

E-mail: mberchen@univ.rzeszow.pl

*Кафедра напівпровідникової електроніки

Національний університет „Львівська політехніка”

вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна, 79013

Методами мас-спектрометрії вивчалися насичені воднем гідрогенізовані поверхні кремнієвих мультিকристалічних підкладок типу Baysix з пористим кремнієм. Були отримані 2D-іонні зображення поверхні мультিকристалічної підкладки, отримані на мас-спектрометрії TOF5 SIMS з допомогою струму вторинних іонів H^+ водню і молекулярного SiH_2^+ . Визначення кількості водню в динамічному режимі травлення дозволив отримати точний розподіл водню

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

Методами масс-спектрометрии изучались насыщенные водородом гидрогенизованные поверхности кремниевых мультикристаллических подложек типа Baysix с пористым кремнием. Были получены 2D-ионные изображения поверхности мультикристаллических подложек, которые получены на масс-спектрометре TOF5 SIMS с помощью вторичных ионов H^+ водорода и молекулярного SiH_2^+ . Определение количества водорода в динамическом режиме травления позволило получить точное распределение количества водорода

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

1. Вступ

Введення в структури кремнієвого фотоелектричного перетворювача (ФЕП) пористих матеріалів дозволить керувати їх ефективністю перетворення при одночасному зменшенні собівартості виробленої енергії і досягати мети, яка би послідовно збільшувала ефективність перетворення сонячних елементів за умови зменшення вартості сонячних елементів. Функціональні пористі матеріали можна отримувати у вигляді шарів з достатньо великим діапазоном пористості, з діаметром пор від нанометрів до десятків мікрометрів. В основу їх створення покладені електрохімічні і хімічні технології отримання.

Для підвищення ефективності ФЕП з дифузійним р-п- переходом є актуальною проблема мінімізації оптичних втрат, яка пов'язана здебільшого з поверхневою і об'ємною рекомбінацією. Сучасні високоефективні антивідбивні покриття з пасивованою поверхнею є складними для технологічної реалізації. В той же час їх формування за спрощеною технологією не забезпечує необхідних просвітляючих та пасивуючих властивостей. Одним з найбільш перспективних напрямків є використання технології ФЕП з кремнієвими пористими матеріалами з різною текстурою фронтальної поверхні ФЕП, що забезпечить підвищення

якості антивідбивного покриття та значне збільшення їх площі поверхні. Но при тому потрібно забезпечити необхідні пасивуючі властивості отриманої поверхні, а найбільш ефективним є водневе пасивування поверхні різними методами.

2. Аналіз досліджень і публікацій, присвячених гідрогенізації

При використанні пористого кремнію в якості як текстури, так і антивідбивного покриття сонячного елемента, пористий шар формується безпосередньо на кремнієвій поверхні і поряд з просвітленням він повинен забезпечувати також і пасивацію поверхні ФЕП [1 – 3]. Однак, результати досліджень в даній області [4, 5] виявили, що пасивуючі властивості пористого кремнію є недостатніми для мінімізації поверхневої рекомбінації. Часткового покращення пасивуючих властивостей пористого кремнію було досягнуто шляхом термічного та анодного окислення пористого шару, а також при плазмовому напідненні на його поверхню нітриду кремнію. Проте жоден з вказаних методів не дозволив досягнути необхідного рівня поверхневої пасивації та її стабілізації у часі.

Більш ефективним методом покращення пасивуючих властивостей пористого кремнію може стати його електрохімічна гідрогенізація (ЕХГ) [6 – 8] в збагачених атомарним воднем електролітах. За допомогою такої обробки можна досягнути методом ефективного пасивування воднем обірваних зв'язків на межі поділу пористий кремній/монокристалічний або полікристалічний кремній, що сприятиме зменшенню швидкості поверхневої рекомбінації.

У порівнянні з іншими методами водневого насичення електрохімічна гідрогенізація володіє низкою переваг. По-перше, вона може бути суміщена з процесом анодування і не приводить до ускладнення технології виготовлення ФЕП. По-друге, електрохімічна гідрогенізація є контрольованим процесом, що забезпечує проникнення атомів водню в об'єм напівпровідника на задану глибину та пасивування обірваних зв'язків без пошкодження його кристалічної ґратки.

Метою роботи є встановлення кількості і розподілу водню по товщині дослідженнями мас-спектрометрії на поверхні кремнієвої мультикристалічної підкладки типу Baysix насиченої воднем методом гідрогенізації, яка може використовуватися для створення високоефективних фотоелектричних перетворювачів.

3. Вивчення розподілу водню по поверхні гідрогенізованих зразків створенням 2D-іонних зображень

З метою покращення пасивуючих властивостей шарів пористого кремнію, що використовуються у ФЕП проведено дослідження процесу електрохімічної гідрогенізації пористого кремнію як на підкладках кремнію р- типу з питомим опором 0,1...10 Ом·см та і на підкладках із сформованим емітерним переходом p⁺-р провідності. В якості електроліта використовувався розчин (HF:C₂H₅OH=1:1) і (HF:C₂H₅OH=1:2). Густина струму та час анодування змінювались у широкому інтервалі значень що забезпечувало формування шарів пористого кремнію з різною пористістю та товщиною.

Порівняння вигляду поверхні мультикристалічних кремнієвих зразків до і після гідрогенізації воднем в електроліті на основі фтористоводневої кислоти (HF:C₂H₅OH=10:1) і (HF:C₂H₅OH=10:2), як в спектрах вторинних іонів, так і в зображенні розподілення елементів по поверхні (режим іонного мікрозонда та мас-спектрального іонного мікроскопа), зображені на рис. 1 та рис. 2. Це дає нам відповідь, що вторинних іонів H⁺ водню є в кілька раз більше ніж вторинних іонів молекулярного SiH₂⁺.

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

Так ми отримуємо 2D зображення (розміром 200x200 мкм) поверхні струму вторинних іонів H⁺ водню (рис. 1) і 2D зображення струму вторинних іонів молекулярного SiH₂⁺ (рис. 2) поверхні пасивованої воднем методом гідрогенізації мультикристалічної підкладки Baysix, що можна порівняти із світлинкою чистої поверхні кремнію, яка піддавалася гідрогенізації (рис. 3).

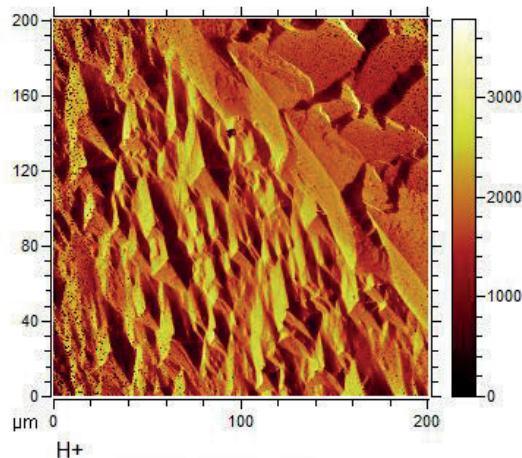


Рис. 1. Вигляд 2D-іонного зображення (розміром 200*200 мкм) поверхні пасивованої воднем методом гідрогенізації мультикристалічної підкладки Baysix, створеного на мас-спектрометрі TOF5 SIMS струмом вторинних іонів H⁺ водню

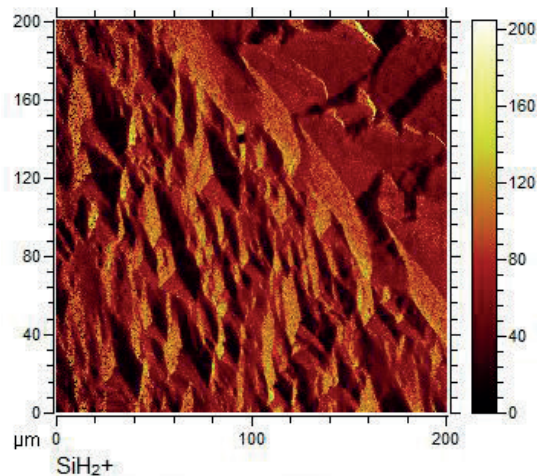


Рис. 2. Вигляд 2D-іонного зображення поверхні мультикристалічної підкладки Baysix (розміром 200*200 мкм) пасивованої воднем методом гідрогенізації, створеного на мас-спектрометрі TOF5 SIMS струмом вторинних іонів молекулярного SiH₂⁺

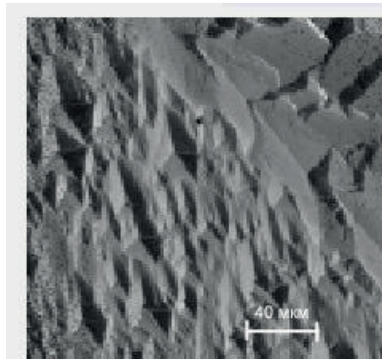


Рис. 3. Світлина поверхні, яка піддавалася гідрогенізації і отримувалася в 2D зображеннях вторинних іонів H⁺ та вторинних іонів молекулярного SiH₂⁺

Таблица 1

Режими обробки зразків поверхні мультикристалічного кремнію

№ зразка	Електроліт	Співвідношення	Час обробки
№ 1	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1)	10 хв.
№ 2	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1)	25 хв.
№ 3	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1)	45 хв.
№ 4	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1)	55 хв.
№ 5	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1), (10:2)	80 хв.
№ 6	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1), (10:2)	95 хв.
№ 7	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1), (10:2)	110 хв.
№ 8	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1), (10:2)	140 хв.
№ 9	HF:C ₂ H ₅ OH	(10:1), (10:2)	160 хв.

4. Вивчення розподілу водню від поверхні вглиб зразка динамічним травлінням

Була проміряна низка зразків в залежності від часу обробки [8, 9] в електроліті на основі фтористоводневої кислоти і етанолу (рис. 4).

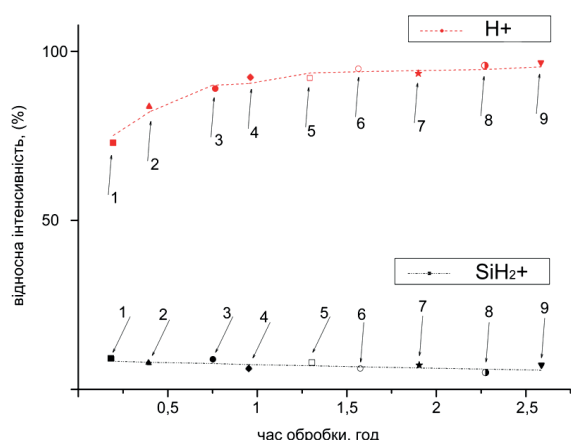


Рис. 4. Відносна інтенсивність струму вторинних іонів H⁺ водню та струму вторинних іонів молекулярного SiH₂⁺ для поверхні кремнію пасивованого воднем методом гідрогенізації. Номери зразків 1 – 9: режими обробки зразків поверхні мультикристалічного кремнію (табл. 1)

Пасивація поверхні воднем мультикристалічних зразків Baysix проходила в електроліті на основі фтористоводневої кислоти при стабільному струмі в 1 мА/см². Режими обробки зразків вказані в табл. 1.

Кількість водню на поверхні зразків вимірювалось по відносній інтенсивності струму вторинних іонів H⁺ водню та струму вторинних іонів молекулярного SiH₂⁺ для поверхні кремнію пасивованого воднем методом гідрогенізації. Аналіз режимів гідрогенізації по відносній інтенсивності струму вторинних іонів H⁺ водню поверхні мультикристалічних зразків Baysix кремнію (рис. 4) вказує, що гідрогенізація виходить на насичення після двох годин обробки. Відносна кількість молекулярного SiH₂⁺, що реєструється по інтенсивності струму вторинних іонів не міняється з часом обробки (рис. 4).

Був проведений експеримент по травленню поверхні гідрогенізованої мультикристалічної підкладки кремнію типу Baysix в динамічному режимі на мас-спектрометрі TOF5 SIMS з визначенням кількості водню від поверхні вглиб досліджуваного зразка (рис. 5). Для травлення був відібраний зразок №8, як один із чотирьох зразків, № 6, № 7, № 8 і №9, які показали насичення по відносній інтенсивності струму вторинних іонів H⁺ водню на попередньому експерименті (рис. 4).

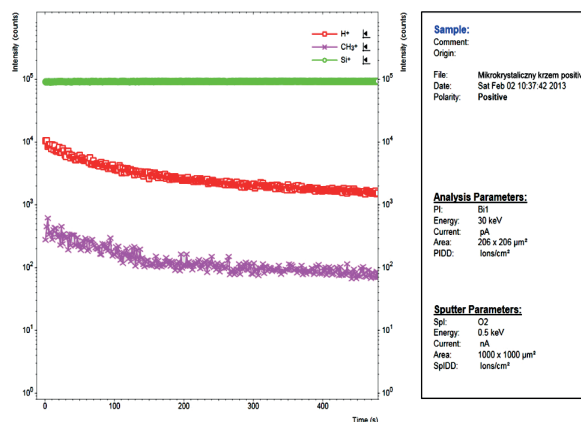


Рис. 5. Картина діалогового вікна мас-спектрометра TOF5 SIMS поверхні (206 x 206 мкм²) мультикристалічної підкладки кремнію типу Baysix в динамічному режимі травлення поверхні. Intensity (counts) – інтенсивність (кількість зчитаних імпульсів). Time(s) – час травлення поверхні в секундах

Пасивація мультикристалічного зразка № 8 воднем проходила терміном 140 хв. в електроліті на основі фтористоводневої кислоти (HF:C₂H₅OH=10:1) при стабільному струмі в 1 мА/см². При експерименті травлення поверхні в динамічному режимі реєструвалися вторинні іони Si, H⁺ та CH₃⁺.

Як і повинно бути, інтенсивність вторинних іонів Si не змінюється. То що це не поверхневе забруднення говорить те, що інтенсивність вторинних іонів по кремнію постійна (в випадку забруднення поверхні ми би бачили мінімум кремнію). Концентрація водню, визначена по інтенсивності вторинних іонів H⁺, більша на поверхні і монотонно зменшується вглиб зразка, но де цей водень зосереджений (наприклад, на межі зерен чи блоків мультикристалічної підкладки) визначити не можна, надто велика площа сканування - 1000 x 1000 мкм² і кінцевий результат інтегровано зосереджений по ній.

5. Висновки

В процесі вивчення 2D-іонних зображень (розміром 200*200 мкм), отриманих на мас-спектрометрі TOF5 SIMS струмом вторинних іонів H⁺ водню та струмом

вторинних іонів молекулярного SiH_2^+ було встановлено наявність водню на поверхні мультикристалічної підкладки типу *Bausix* пасивованої воднем методом електрохімічної гідрогенізації.

Була проміряна низка зразків в залежності від часу електрохімічної обробки в електроліті. Аналіз режимів гідрогенізації, вивчених по відносній інтенсивності струму вторинних іонів H^+ водню поверхні мультикристалічних зразків кремнію типу *Bausix* показує, що гідрогенізація виходить на насичення після двох годин обробки. Динамічний режим травлення на мас-спектрометрі TOF5 SIMS із визначенням

кількості водню від поверхні вглиб досліджуваного зразка, показує що концентрація водню, визначена по інтенсивності вторинних іонів H^+ , більша на поверхні і монотонно зменшується вглиб зразка (рис. 5).

Всі три експерименти, такі як отримання 2D-іонних поверхонь, аналіз відносної інтенсивності струму вторинних іонів H^+ і молекулярного SiH_2^+ низки зразків, а також динамічне травлення на мас-спектрометрі TOF5 SIMS дають безперечний висновок про достатню наявність водню для пасивації поверхні [10] мультикристалічної кремнієвої підкладки типу *Bausix* з метою отримання високоефективного сонячного елемента.

Література

1. 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.
2. Jinsu, Yooa Black surface structures for crystalline silicon solar cells [Text] / Yooa Jinsu, Yua Gwonjong, Yib Junsin // *Materials Science and Engineering, B*. – 2009. – Vol. 159–160. – P. 333–337.
3. 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: Materials Science and Processing*. – 2011. – Vol. 103 (4). – P. 977-982.
4. 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.
5. Bertoni, M.I. Impact of defect type on hydrogen passivation effectiveness in multicrystalline silicon solar cells [Text] / M. I. Bertoni, S. Udelson, B. K. Newman, S. Bernardis // *In Proc. of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. – 2010 – 345 p.
6. 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(4). – P. 2915-2918.
7. Yerokhov, V. Yu. Porous silicon hydrogenizing for solar cells [Text] / V. Yu. Yerokhov, I. I. Melnyk, L. Z. Gasko, O. I. Iznin / *In Proc. of First World Conference Porous Semiconductors: Science and Technology*. – Mallorca, Spain, 1998. – 169 p.
8. Yerokhov, V. Yu. Hydrogenated porous silicon in solar cells structure [Text] / V. Yu. Yerokhov, I. I. Melnyk, N. Bogdanovsky, O. I. Iznin // *In Proc. of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*. – Vienna, Austria. – 1998. – P. 1256-1259.
9. Druzhinin, A. Si. Nanowires for Antireflective Coatings of Photovoltaic Cells [Text] / A. Druzhinin, I. Ostrovskij, V. Yerokhov, Yu. Khoverko, S. Nichkalo, Iu. Kogut // *In Proc. Of Material of XIth International Conference “Modern Problem of Radio Department at the Lviv Polytechnic National University”, TCSET’2012*. – Lviv, Ukraine. – 2012. – P. 484-485.
10. Salman, K. A. The effect of etching time of porous silicon on solar cell performance [Text] / K. A. Salman, K. Omar and Z. Hassan // *Superlattices and Microstructures*. – 2011. – Vol. 50(6). – P. 647-658.