

**VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA**

Vladimir Agafonov

**SEKLIOS RELJEFĄ ATKARTOJANČIOS *P-N* SANDŪROS FORMAVIMAS IR TYRIMAI
PUSLAIDININKYJE STRUKTŪRUOTU PAVIRŠIUMI**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa –MEDŽIAGOTYRA IR PUSLAIDININKIŲ FIZIKA)

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

V. Agafonov

Dr. M. Treideris

Dr. T. Čeponis

prof. habil. dr. G. Tamulaitis

Vilnius 2017

TURINYS

Įvadas	3
1. Literatūros apžvalga.....	5
1.1. Kontroliuojamų parametrų struktūrų silicio paviršiuje formavimas fotolitografijos ir cheminio ar metalu inicijuoto ėsdinimo metodu	5
1.1.1. Fotolitografija	5
1.1.2. Cheminis paviršiaus ėsdinimas.....	8
1.1.3. Metalu inicijuotas cheminis paviršiaus ėsdinimas.....	9
1.2. $p-n$ sandūros formavimas.....	10
1.2.1. $p-n$ sandūros formavimo teoriniai pagrindai	10
1.2.2. $p-n$ sandūros formavimo technologiniai pagrindai	12
1.2.3. Priemaišų difuzija iš legiruotų stiklų	14
1.2.4. $p-n$ sandūros parametrų įvertinimas - keturių zondų metodas	15
1.3. Fotovoltinio elemento formavimas	16
1.3.1. Fotovoltinio elemento veikimo pagrindai	16
1.3.2. Fotovoltinio elemento voltamperinė charakteristika	17
1.3.3. Fotovoltinio elemento išoriniai parametrai	18
2. Tyrimo metodas	20
2.1. Nikeliu inicijuoto cheminio ėsdinimo metodas	20
2.2. $p-n$ sandūros formavimo metodas	21
2.3. Fotovoltinio elemento formavimo metodas.....	22
3. Rezultatai ir jų aptarimas	23
3.1. Paviršiaus struktūrizavimas nikeliu inicijuotu cheminio ėsdinimo metodu	23
3.2. Seklios $p-n$ sandūros formavimas	28
3.3. Fotovoltinio elemento charakterizavimas.....	31
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	34
Literatūros sąrašas.....	35

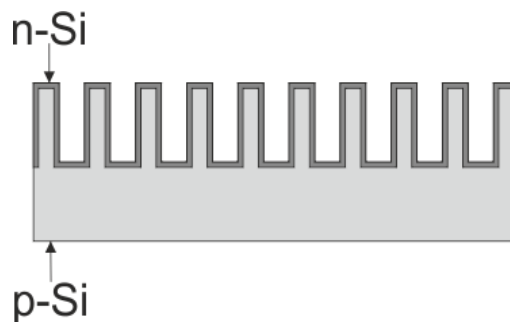
Įvadas

Vienas pagrindinių XXI amžiaus pradžios uždavinių – neatsinaujinančių iškasamų išteklių keitimas į alternatyvius atsinaujinančius šaltinius. Tiek pramonėje, tiek buityje sėkmingai pritaikomi fotovoltiniai elementai, tačiau jų gaminama elektros energijos kaina kol kas išlieka gerokai brangesnė negu neatsinaujinančio kuro ir kitų rūšių atsinaujinančių šaltinių. Tokią kainą lemia mažas efektyvumas ir didelė gamybos savikaina. Šiuo metu sukurta daug skirtingų būdų, kurie saulės spinduliuotę verčia elektros energija, įvairių technologijų ir medžiagų pagrindu [1]. Tačiau pramonėje plačiausiai naudojami fotovoltiniai elementai silicio pagrindu. Silicio privalumai, lyginant su kitais puslaidininkiais: labiausiai paplitęs gamtoje, inertiškas įprastose sąlygose, atsparus aukštai temperatūrai, lengvai legiruojamas III ir V grupės elementais [2]. Silicio fotovoltinių elementų technologija plačiai išvystyta ir yra toliau vystoma siekiant padidinti saulės elementų efektyvumą bei sumažinti gamybos kainą.

Viena iš perspektyvių ir plačiai tiriamų yra 3D fotovoltinio elemento koncepcija [3]. Ši koncepcija dėl didelės $p-n$ sandūros ploto žada saulės elemento efektyvumo padidėjimą bei, dėl efektyviai šviesą sugeriančios struktūros, kuri leidžia sumažinti saulės elemento storį ir jam pagaminti naudojamos medžiagos kiekį, gamybos kainos sumažėjimą.

Formuojant tokios koncepcijos fotovoltinį elementą susiduriama su tokiais uždaviniais kaip: 3D paviršiaus struktūrizavimas, struktūros matmenų valdymas, bei tolydžios $p-n$ sandūros formavimas. Galutinis gamybos metodas turi būti pigus ir technologiškai paprastas, kad jį galima būtų naudoti pramoninėje gamyboje, todėl technologijos tokiems saulės elementams gaminti tyrimai yra svarbus uždavinys.

Šiandienai 3D fotovoltinio elemento koncepcija įgyvendinama formuojant labai mažu paviršiaus atspindžiu pasižymintį „juodą“ silicį (b-Si). Tokio paviršiaus formavimui naudojama brangi aparatūra (pvz. reaktyviu jonų ėsdinimas), šis gamybos būdas neproporcingai padidina fotovoltinio elemento gamybos kaštus. Tačiau yra alternatyvus metodas formuoti tokį paviršių – metalu inicijuotas cheminis ėsdinimas. Tai būtų nebrangus ir nesunkiai pramonėje pritaikomas silicio paviršiaus ėsdinimo būdas jei ne ėsdinimui naudojami taurieji metalai: auksas, sidabras arba platina. Siekiant maksimaliai sumažinti fotovoltinio elemento gamybos kaštus, tauriuosius



1 pav. 3D saulės elemento koncepcija

metalus būtina pakeisti pigesniu, tačiau lengvai integruojamu fotovoltinio elemento gamybos technologijoje metalu.

Šio darbo tikslas - suformuoti struktūruotą paviršių nikeliu inicijuotu cheminiu ėsdinimu naujos kartos 3D saulės elementams bei sudaryti paviršių atkartojančią $p-n$ sandūrą.

Magistrantūros studijų baigiamojo darbo tikslui pasiekti buvo sprendžiami šie uždaviniai:

- Nikeliu inicijuoto ėsdinimo metodika suformuoti kontroliuojamų parametrų struktūras silicio paviršiuje;
- Suformuoti seklią $p-n$ sandūrą silicio paviršiuje ir įvertinti sandūros parametrų priklausomybę nuo technologinių sąlygų;
- Fotovoltinio elemento formavimas struktūrizuoto silicio pagrindu, jo savybių tyrimas ir palyginimas su alternatyviais metodais suformuotais fotovoltiniais elementais.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Kontroliuojamų parametrų struktūrų silicio paviršiuje formavimas fotolitografijos ir cheminio ar metalu inicijuoto ėsdinimo metodu

1.1.1. Fotolitografija

Šiuo metu fotolitografija yra pats svarbiausias technologinis procesas puslaidininkių pramonėje. Be fotolitografijos būtų neįmanoma sudėtingų integrinių grandinių, sutinkamų kiekviename butyje naudojamame įrenginyje, gamyba. Fotolitografijos metodu puslaidininkio paviršiuje formuojamos įvairių matmenų ir konfigūracijų struktūros. Formavimas vyksta tokiu būdu: puslaidininkio paviršius padengiamas plonu sluoksniu medžiagos – fotorezistu. Fotorezistas pasižymi atsparumu agresyviai aplinkai bei jautrumu šviesai. Fotorezistas eksponuojamas tiesiogiai lazerio spinduliu arba pro specialų negatyvą - fotošablona. Paveiktas apšvietimu fotorezistas keičia savo sudėtį ir savybes, dėl šios priežasties puslaidininkio paviršiuje gaunamas apsauginis fotorezisto sluoksnis atkartojantis fotošablona, todėl kitų procesų metu paveikiamas tik neapsaugotas plotas [4].

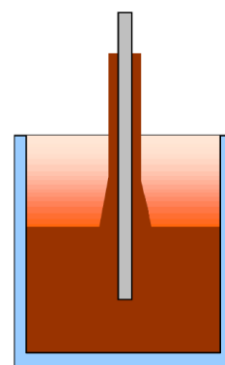
Fotolitografijos procesą sudaro keletas nuoseklių operacijų vykdomų griežta tvarka. Fotolitografijos metodu formuojamos struktūros ant dielektrinių (SiO_2 , Si_3N_4), metalinių (Al, Cu, Au, Ni, Ag) ir puslaidininkių (Si, Ge, GaAs) paviršių. Priklausomai koks paviršius ir koks jo užterštumo lygis - parenkamas atitinkamas paviršiaus valymo metodas. Dažniausiai sutinkami valymo metodai: valymas skalaujant $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ arba CHCl_3 tirpaluose; virinimas HNO_3 rūgštyje arba dejonizuotoje H_2O ultragarsinėje vonioje; „Piranijos“ ėsdinimas; RCA (Radio Corporation of America) valymas; terminis apdirbimas [5][6].

Fotorezisto dengimas yra viena iš pačių svarbiausių operacijų, kadangi nuo fotorezisto sluoksnio kokybės priklauso jo skiriama geba, atsparumas ėsdinimui ir adhezija. Fotorezisto dengimas galimas keliais metodais: merkimo, purškimo ir centrifugavimo metodais. Merkimo metodu fotorezistas dengiamas vertikaliai pastoviu greičiu traukiant padėklą iš indo, pripildyto fotorezistu (**2 pav. a**). Purškimo metodu fotorezisto sluoksnis formuojamas nusodinant ant padėklo mikrometrinių matmenų fotorezisto lašelius ant padėklo (**2 pav. b**). Centrifugavimo metodu fotorezistą tolygiai paskirsto padėklo paviršiuje sukant platformą dideliu greičiu (**2 pav.**

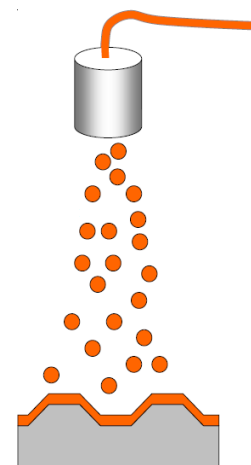
c). Dažniausiai pritaikomas centrifugavimo metodas, tačiau šis metodas turi trūkumų, tokių kaip neefektyvus fotorezisto panaudojimas ir nekokybiškas sluoksnio dengimas sukimosi ašiai nesimetrinių padėklų paviršiuje. Efektyvesnis fotorezisto panaudojimas būdingas purškimo metodui, o sudėtingų geometrinių parametrų padėklai dengiami atitinkamai merkimo metodu[6].

Uždengus fotorezistą atliekamas pirmas džiovinimas. Jo metu fotorezistas tolygiai pasiskirsto paviršiuje bei iš jo išsiskiria tirpiklio garai. Džiovinimas atliekamas krosnyje priklausomai nuo fotorezisto rūšies 80-120°C temperatūroje. Džiovinimas gali būti atliekamas priklausomai nuo fotorezisto 80 – 120°C temperatūroje dviem būdais: konvekciniame krosnyje arba naudojant kaitlentę su mažos temperatūros sklaidos kaitinamu paviršiumi. Kaitinant konvekciniame krosnyje tirpiklis pradžia išgaruoja nuo paviršiaus, todėl paviršiuje susidaro „kietviršis“, kuris trukdo tirpikliui garuoti iš vidinio sluoksnio, dėl ko fotorezistas gali išsipūsti arba atsisluoksniuoti nuo paviršiaus. Kaitinant kaitlente, kaitinamas padėklo paviršius, kadangi tirpiklis pradžia šalinamas iš vidaus, todėl kaitinimo trukmė sutrumpėja kelis kartus (nuo 20–30 minučių iki 1-2 minučių), o fotorezisto sluoksnis deformuojasi minimaliai [5].

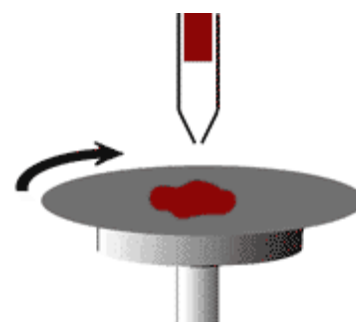
Fotošablono sutapatinimas (jei atliekamos kelios litografijos ir sluoksnių formavimo procedūros) su padėklu atliekamas vizualiai stebint sutapatinimo ženklus. Sutapatinant rankiniu būdu galima paklaida $\pm(0,25\div 1)$ μm , o automatizuojant procesą – ne mažiau $\pm(0,05\div 0,1)$ μm . Eksponavimas galimas dviejų rūšių – kontaktinis ir projekcinis. Kontaktinio eksponavimo metu padėklas prispaudžiamas prie fotošablono. Pastaruoju metu kontaktinis eksponavimas vengtinas, kadangi pažeidžiamas tiek fotorezisto



a)



b)



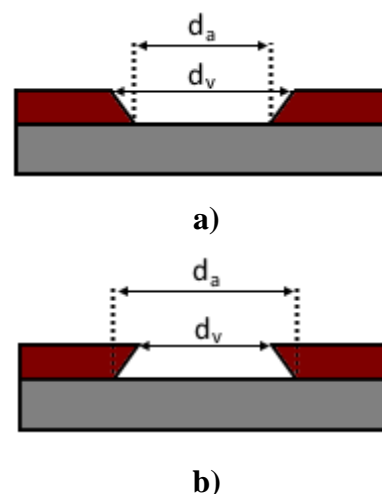
c)

2 pav. Fotorezisto dengimo metodai: a) merkimo, b) purškimo, c) centrifugavimo

sluoksnius, tiek fotošablonas. Šie trūkumai nebūdingi projekciniam eksponavimui, kurio metu fotošablono struktūra projektuojama pro aukštos skiriamos gebos objektyvą [7]. Tačiau fotošablonus laboratorijose ir kai kuriose pramonės srityse sėkmingai keičia tiesioginė lazerinė automatizuota fotolitografija. Lazero spinduliuotė, naudojant sudėtingą optinę sistemą fokusuojama bandinio paviršiuje. Tokiu metodu gaunamų struktūrų parametrai gali siekti dešimtis nanometrų [8].

Fotorezisto ryškinimas atliekamas specialiuose tirpikliuose, kuriuose tirpsta negatyvaus fotorezisto neeksponuotos ir pozityvaus fotorezisto atitinkamai eksponuotos sritys. Negatyvūs fotorezistai dažniausiai ryškinami organiniuose (toluenas, N,N-dimetilformamidas), o pozityvūs – silpnuose šarminiuose tirpaluose (KOH, NaOH). Antro džiovavimo metu nuo fotorezisto paviršiaus pašalinamas ryškiklis bei pagerinamos fotorezisto apsauginės savybės, todėl jis galutinai polimerizuojasi ir pagerėja jo adhezija paviršiui [5].

Atvirkštinio poveikslo fotolitografijos režimas skiriasi nuo pozityvaus ir negatyvaus fotolitografijos režimo. Šio režimo metu atliekami 2 papildomi žingsniai: atvirkštinio poveikslo atkaitinimas ir srautinis eksponavimas. Po pirminio fotorezisto eksponavimo atliekamas atvirkštinio poveikslo atkaitinimas – eksponuotos sritys pakeičia savo cheminę sudėtį ir tampa atsparios tiek papildomam eksponavimui, tiek agresyviai aplinkai. Po atvirkštinio poveikslo atkaitinimo neeksponuota fotorezisto sritis eksponuojama srautiniu (didelio kritusios šviesos kiekiu) apšvietimu. Pirminiu apšvietimu nepaveikta sritis po srautinio apšvietimo tampa jautri ryškinimo tirpalui, todėl po srautinio apšvietimo atliekamas ryškinimas. Esminis šio režimo skirtumas nuo pozityvaus ir negatyvaus yra fotorezisto kraštas (3 pav. a, b). Palyginus atstumus eksponuotos struktūros fotorezisto paviršiuje d_v ir dugne d_a , pozityvaus (negatyvaus) režimo atveju viršuje atstumas bus didesnis negu apačioje ($d_a < d_v$), kur apatinis atitinka ekspozicijos numatytus matmenis. Būtent dėl šios priežasties pozityvios ir negatyvios fotolitografijos režimai taikomi apsaugoti paviršių selektyvaus ėsdinimo metu, kadangi tarp fotorezisto ir apdorojamo paviršiaus yra sudarytas glaudus ryšys. Atvirkštinio



3 pav. a) Pozityvinė (negatyvinė) fotolitografija, kai $d_a < d_v$;
b) Atvirkštinio poveikslo fotolitografija, kai $d_a > d_v$.

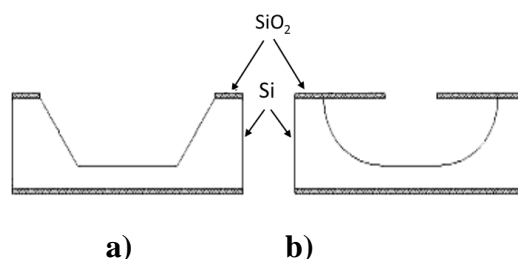
paveikslo režimo atveju atstumas dugne yra didesnis, nei paviršiuje ($d_a > d_v$), kur paviršiaus atstumas atitinka ekspozicijos numatytus matmenis. Atvirkštinio paveikslo režimas tinkamas sluoksniams garinti paviršiuje, kadangi po fotorezistu susiformavusi ertmė užtikrina, jog užgarintas sluoksnis fotorezisto paviršiuje neturi kontakto su sluoksniu ant darbinio paviršiaus, todėl atliekamas kokybiškas fotorezisto valymas nepažeidžiant užgarinto sluoksnio ant darbinio paviršiaus.

Paskutinė operacija yra fotorezisto pašalinimas. Nuo šalinimo kokybės priklauso sekančių technologinių operacijų kokybė. Fotorezistai šalinami koncentruotose rūgštyse (H_2SO_4 , HNO_3), šarmuose (KOH, NaOH) arba organiniuose tirpikliuose (N,N-dimetilformamidas, $(CH_3)_2CO$, $CHCl_3$). Šalinimo intensyvumui padidinti tirpiklius kaitina iki 60-80°C [5].

1.1.2 Cheminis paviršiaus ėsdinimas

Cheminio ėsdinimo procese naudojamas šarminis arba rūgštinis tirpalas (ėsdiklis), kuris chemiškai pašalina medžiagą nuo padėklo paviršiaus. Silicio paviršiuje formuojamos struktūros ėsdinant šarminiuose (kalio šarmo (KOH), tetrametilamonio hidroksido (TMAH)) ir rūgštiniuose ($HF : HNO_3$) tirpaluose. Apsauginis sluoksnis formuojamas iš silicio oksido (SiO_2) arba silicio nitrido (Si_3N_4), suformuojant ir išėsdinant juose struktūrą fotolitografijos metodu[9].

Ėsdinimo pobūdis galimas izotropinis ir anizotropinis. Kuris ėsdinimo pobūdis dominuos - priklauso nuo medžiagų difuzinio judėjimo ir reakcijų kinetikos paviršiuje. Jei reakcijos paviršiuje vyksta greitai ir tolygiai, tuomet ėsdinimo greitis priklauso nuo difuzinio reagentų ir sureagavusių medžiagų judėjimo greičių, t.y. difuzijos. Šiuo atveju ėsdinimo greitis nepriklauso nuo kristalografinės orientacijos ir toks ėsdinimas vadinamas izotropiniu. Tipiniai izotropiniai silicio ėsdinimo tirpalai yra rūgštiniai tirpalai.



4 pav. **a)** Anizotropinio ir **b)** izotropinio ėsdinimo tipinis pavyzdys. **a)** vertikalia kryptimi ėsdinimas vyksta greičiau, negu horizontalia, **b)** visom kryptim ėsdinimo greitis vienodas

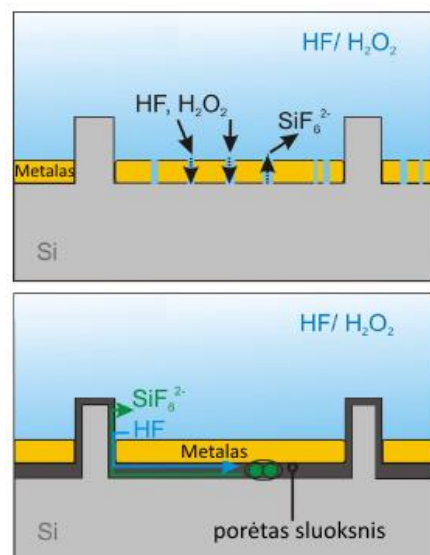
Kai reakcijos greitis yra skirtingas skirtingiems atomams - ėsdinimas valdomas reakcijų kinetika. Kadangi skirtingos paviršiaus kristalografinės orientacijos sudarytos iš skirtingų paviršiaus atomų išsidėstymų, bendras paviršiaus ėsdinimo greitis skirtingas. Tuomet ėsdinimo greitis priklauso nuo kristalografinės orientacijos – vyksta anizotropinis ėsdinimas[9]. Tipiškas anizotropinio ėsdinimo pavyzdys - ėsdinimas naudojant KOH tirpalą.

Silicio anizotropinis ėsdinimas yra pakankamai gerai ištirtas ir pramonėje pritaikytas procesas, tačiau iki šiol vyksta diskusijos dėl tam tikrų ėsdinimo mechanizmų paaiškinimų. Apibendrinus eksperimentiškai gautas paviršiaus struktūras, jas galima susisteminti į atskiras standartines paviršiaus morfologijas. Silicio {111} orientacijos paviršiaus atomai išdėstyti tankiausiai, todėl tarp jų yra stipriausia ryšio energija. Tokios orientacijos silicis yra silpniausiai paveikiamas ėsdiklio, ir yra, palyginus su kitom orientacijom, neėsdinamas. Ėsdinant silicį {110} paviršiaus orientacijos gaunami stačiakampiai kanalai, kurių gylis priklauso nuo ėsdinimo laiko. Fotovoltiniuose elementuose naudojamas {100} kristalografinės orientacijos silicis. Po ėsdinimo KOH tirpaluose silicio paviršiuje susidaro atvirkštinės keturkampės piramidės, kurios, formuojant fotolitografijos metodiką, naudojamos kaip periodinės, efektyviai šviesą sugeriančios struktūros silicio fotovoltiniuose elementuose[10].

1.1.3 Metalo inicijuotas cheminis paviršiaus ėsdinimas

Vienas plačiausiai šiuo metu tiriamų puslaidininkio paviršiaus struktūravimo metodų yra metalo inicijuotas cheminis paviršiaus ėsdinimas. Pagrindinis šio metodo privalumas - paprastas ir universalus silicio ėsdinimo metodas. Dažniausiai ėsdinime naudojami metalai yra taurieji – tai pagrindinis šio metodo trūkumas, kurį stengiamasi išspręsti[11].

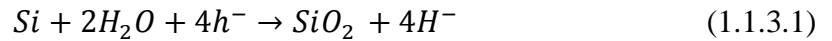
Deja, metalo inicijuotas cheminis ėsdinimas nėra iki galo ištirtas. Šiuo metu yra sutartas toks ėsdinimo modelis: metalo sluoksnis, nusodintas ant silicio paviršiaus yra redukuojamas H_2O_2 aplinkoje, todėl jis įsikrauna neigiamu krūviu. Dėl šio susidariusio neigiamo krūvio silicyje, ties metalo-puslaidininkio sandūra,



5 pav. Masės pernešimo mechanizmas metalo inicijuoto cheminio ėsdinimo metu, kai a) metalo sluoksnis plonas, b) metalo sluoksnis storas

susikaupia teigiamas krūvis, t.y. paviršiuje susidaro skylėmis praturtinta sritis [12].

Pagrindinis ėsdinimo tirpalas naudojamas metalo inicijuotam cheminiam ėsdinimui sudarytas iš HF :H₂O₂ : H₂O. Esant perteklinei skylių koncentracijai silicio paviršiuje formuojasi SiO₂[13], kurio susidarymas aprašomas šia lygtimi:



Kadangi tirpale yra fluoro rūgštis, susidaręs SiO₂ tirpsta tirpale:



Metalo ir puslaidininkio sąlyčio taške yra susikaupusi didžiausia skylių, reikalingų SiO₂ susidarymui, koncentracija. Kadangi skylėmis praturtintas plotas neturi tiesioginio sąlyčio su tirpalu, reakcijos neturi įvykti ir neturėtų vykti joks ėsdinimas, tačiau tyrimai rodo priešingai [14]. Tai paaiškinama dviem masės pernešimo modeliais. Jeigu metalo sluoksnis pakankamai plonas, tai pro jį iki paviršiaus difuzijos būdu keliauja ėsdinimo tirpalas ir pasišalina cheminės reakcijos produktai, tuomet visas masės pernešimo mechanizmas vyksta difuzija pro metalą (**5 pav. a**). Jeigu metalo sluoksnis pakankamai storas, ėsdinimo tirpalas ir cheminės reakcijos produktai negali difunduoti pro metalą – masės pernešimas vyksta pro ploną porėtą silicio sluoksnį, susidariusį metalo puslaidininkio sandūroje (**5 pav. b**) [15].

1.2 *p-n* sandūros formavimas

1.2.1 *p-n* sandūros formavimo teoriniai pagrindai

Vienas iš svarbiausių šiuolaikinių puslaidininkinių technologijų gamybos procesų yra puslaidininkinių legiravimas priemaišomis. Legiravimas – tai procesas, kai keičiama savitoji puslaidininkio varža ir laidumo tipas įterpiant į puslaidininkį atitinkamų priemaišų. Naudojami du pagrindiniai legiravimo metodai – tūrinis ir paviršinis. Tūrinis legiravimas vykdomas monokristalo auginimo metu, o paviršinis – įterpiant nedidelį kiekį priemaišų per visą plotą arba lokaliai difuzijos metodu [16].

Aukštatemperatūrinė priemaišų difuzija puslaidininkiuose – tai kryptingas atomų judėjimas koncentracijos mažėjimo gradientu kryptimi, sąlygotas šilumine energija [16]. Bendrą difuzijos dėsnį aprašė A. Fikas (*A.E.Fick*) ir pagal jo išvadas buvo sudaryti I-asis ir II-asis Fiko dėsniai. Difuzinė atomų pernaša aprašoma šia lygtimi:

$$J = -D \frac{\Delta N}{\Delta x} \quad (1)$$

čia J – difuzinis dalelių srauto tankis, D – difuzijos koeficientas, N – priemaišų koncentracija. Ši lygtis vadinama I-uju Fiko dėsnio. Ji nusako vienos medžiagos skverbimosi į kitą greitį. Dažniausiai nagrinėjant difuzijos procesus galima apsiriboti vienmačiu artiniu, kurio atveju I-asis Fiko dėsnis įgauna toki pavidalą:

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2)$$

čia x nusako kryptį statmeną nuo puslaidininkio paviršiaus gilyn. Jei dalelių srautas yra nepertraukiamas ir difuzijos koeficientas yra pastovus:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (4)$$

gauta lygtis nusako difunduojančių dalelių koncentracijos pasiskirstymą laike. Ji vadinama II-uju Fiko dėsnio. Į abi lygtis įeina difuzijos koeficientas, kurio priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama Arenijaus lygtimi:

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (5)$$

čia D_0 – difuzijos koeficientas, kai temperatūra labai aukšta, E_a – difuzijos aktyvacijos energija.

Išsprendus (4) lygtį galima nustatyti priemaišų koncentraciją kiekvienu laiko momentu t kiekviename pasirinktame taške x . Bendras lygties sprendinys atrodo taip:

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) e^{\frac{-(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \quad (6)$$

Dažniausiai nagrinėjami du atvejai – difuzija iš begalinio ir iš riboto difuzijos šaltinių. Pirmu atveju (iš begalinio šaltinio) paviršinė priemaišų koncentracija N_s yra pastovi, todėl užrašomos kraštinės sąlygos:

$$N(x, t) = 0 \quad , \text{kai } x > 0 \text{ ir } t = 0 \quad (7)$$

$$N(x, t) = N_s, \text{ kai } x = 0 \text{ ir } t \geq 0 \quad (8)$$

$$N(x, t) = N_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (9)$$

(9) lygtis aprašo priemaišų koncentraciją kiekvienu laiko momentu t kiekviename pasirinktame taške x , kai difuzijos šaltinis yra begalinis, t.y. paviršinė priemaišų koncentracija legiravimo metu yra pastovi. Kitas atvejis, kai difuzijos šaltinis yra baigtinis, tuomet kraštinės sąlygos keičiamos į atitinkamai:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial x} = 0, \text{ kai ir } t \geq 0 \quad (10)$$

$$N(x, 0) = \begin{cases} N_s, & \text{kai } 0 < x < h \\ 0, & \text{kai } x > h \end{cases} \quad (11)$$

$$N(x, t) = \frac{N_s}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (12)$$

čia h - difuzijos šaltinio sluoksnio storis. (12) lygtis aprašo priemaišų koncentraciją kiekvienu laiko momentu t kiekviename pasirinktame taške x , kai difuzijos šaltinis yra baigtinis. Paviršinė priemaišų koncentracija taip pat yra kintama laike ir jos priklausomybė aprašoma taip:

$$N_s(0, t) = N_{s_0} \left[1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (13)$$

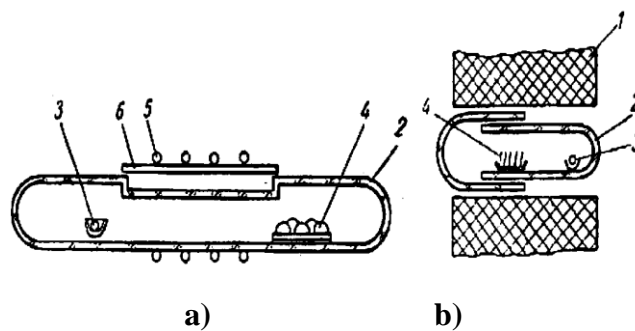
Šie abu atvejai yra tik ribinių atvejų modeliai ir praktikoje griežtai atskirai nėra pritaikomi. Dažniausiai difuzijos metu galimas šių dėsnių tam tikras derinys [17].

1.2.2 p - n sandūros formavimo technologiniai pagrindai

Aukštatemperatūrinė priemaišų difuzija vykdoma dažniausiai temperatūrų ruože 900-1300°C, kadangi temperatūrose žemiau 900°C difuzijos koeficiento vertė yra pernelyg žema, todėl gautas legiruotas sluoksnis yra pernelyg plonas. Temperatūrose aukščiau 1300°C gauti legiruoti sluoksniai pasižymi žema kokybe dėl susidariusių defektų bei didėja reikalavimai naudojamai difuzijos procesui aparatūrai [16].

Priemaišų difuzija atliekama uždaroje, atviroje ir pusiau uždaroje krosnyse. **6 pav. a** pavaizduota uždara krosnis. Į kvarcinę ampulę įdedami bandiniai kartu su difuzijos šaltiniu, ji

vakuumuojama, užlydoma ir įkraunama hermetiškai uždarytos ampulės pavidalu į krosnį. Šiek tiek pažangesnis difuzijos metodas realizuojamas pusiau uždaroje krosnyje (6 pav. b). Ampulė sudaryta iš dviejų kvarcinių pusvamzdžių dalių, į kurias atskirai įdedami bandiniai ir difuzijos šaltinis. Pusvamzdžiai hermetiškai sujungiami tarpusavyje ir įdedami į krosnį. Šis metodas pagrįstas tuo, kad kaitinant uždareme tūryje tarp silicio dioksido, esančio puslaidininkio plokštelės paviršiuje ir su priemaišomis sumaišyto SiO_2 , greitai nusistovi stechiometrinė pusiausvyra. Garuojant mišiniui, priemaišas, patekusias į ampulės atmosferą, absorbuoja plokštelės paviršiaus SiO_2 tol, kol priemaišų koncentracija šiame okside susilygina su priemaišų

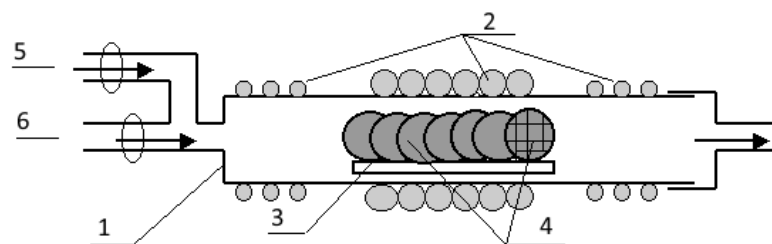


6 pav. a) uždaros ir b) pusiau uždaros krosnių schemas. 1 – krosnis, 2- kvarcinė ampulė, 3- priemaišų šaltinis, 4 – padėklai, 5- platinos viela, 6- platinos folija

koncentracija mišinyje [18].

Priemaišų difuzija atvirame vamzdyje skiriasi nuo ankstesnių tuo, kad priemaišos transportuojamos dujomis nuo šaltinio iki bandinių. Priklausomai nuo priemaišų šaltinio galimos skirtingos krosnies konfigūracijos. Kieto difuzinio šaltinio atveju būtinos dvi temperatūrinės zonos, kadangi valdant temperatūrą prie šaltinio, valdomas garuojančių priemaišų srautas. Skysto arba dujinio šaltinių atveju krosnyje užtenka vienos temperatūrinės zonos [18].

Pramonėje difuzija dažniausiai atliekama dviem žingsniais. Pirmu žingsniu siekiama stipriai prilegiuoti puslaidininkio paviršių. Šis žingsnis remiasi difuzijos iš neriboto šaltinio



7 pav. Atviro vamzdžio krosnies schema. 1 – kvarcinis vamzdis, 2 – individualiai valdomos šildymo zonos, 3 – kvarcinis laikiklis, 4 – bandiniai, 5 – inertinės dujos, 6 - difuzantas

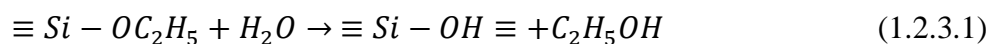
modeliu ir atliekamas N₂ atmosferoje su paduodamu papildomu dujų srautu (priemaišinės dujos). Priemaišinių krūvininkų koncentracija po pirmo difuzijos žingsnio būna 10²⁰ -10²¹ cm⁻³ eilės. Antras difuzijos žingsnis atliekamas tik N₂ atmosferoje, be papildomų dujų srautų. Difuzijos mechanizmas antro difuzijos žingsnio metu remiasi difuzijos iš riboto šaltinio modeliu. Šio žingsnio tikslas paskirstyti paviršiuje sukauptas priemaišas puslaidininkio tūryje, taip sumažinant defektines neaktyvias priemaišas. Priemaišinių krūvininkų koncentracija po antro difuzijos žingsnio būna 10¹⁸ -10¹⁹ cm⁻³ eilės.

1.2.3 Priemaišų difuzija iš legiruotų stiklų

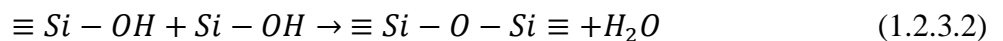
Legiruotą stiklą sudaro tam tikru oksidu (P₂O₅ arba B₂O₃) legiruotas silicio oksidas. Šio metodo privalumas tame, jog galima nesunkiai reguliuoti priemaišų koncentraciją plačiame intervale bei, legiruojuojant puslaidininkį plonu sluoksniu (1 - 4μm), legiruotą stiklą galima laikyti begaliniu difuzijos šaltiniu [19].

Silicio oksidas formuojamas zolio – gelio metodu. Tai vienas iš paprastesnių metodų gauti silicio oksidą savo savybėmis artimą gaunamam terminio oksidavimo metodika. Tam naudojama pagrindinė medžiaga - tetraetilortosilikatas (Si(OC₂H₅)₄ toliau TEOS). Ištirpinus TEOS vandenyje vyksta trys pagrindinės reakcijos:

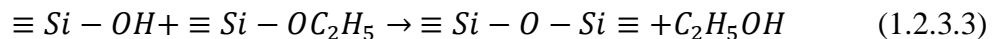
- Hidrolizės reakcija:



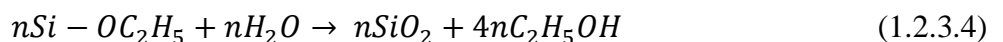
- Kondensacija susidarant vandeniui:



- Kondensacija susidarant etilo alkoholiui:



Kadangi TEOS ir H₂O tarpusavyje nesimaišo į tirpalą, papildomai pridedamas etilo alkoholis. Reakcija galima ir be papildomo alkoholio, nes jis susidaro reakcijos eigoje. Bendru atveju reakcija užrašoma taip:



Tokiu būdu gaunamas silicio oksido gelis, kuris atkaitinus auštoje temperatūroje virsta silicio oksidu. Tam, kad legiruoti atitinkamomis priemaišomis silicio oksidą, į gautą gelį įterpiama atitinkama rūgštis: legiravimui fosforu – fosforo rūgštis (H₃PO₄) ir legiravimui boru –

boro rūgštis (H_3BO_3). Reguluojant gelio - rūgšties santykį valdoma būsimo difuzinio šaltinio priemaišų koncentracija[20][21].

Legiruotas silicio oksido gelis dengiamas dviem būdais: merkimo arba centrifugavimo metodais. Merkimo metodu gelis dengiamas vertikaliai pastoviu greičiu traukiant padėklą iš indo, pripildyto geliu. Centrifugavimo metodu gelį tolygiai paskirsto ant padėklo sukant platformą dideliu greičiu. Sluoksnio storis priklauso nuo gelio klampumo, traukimo arba sukimo greičio ir laiko[22].

Paskutinis legiruoto stiklo formavimo etapas yra gelio sluoksnio atkaitinimas. Žemoje temperatūroje (iki $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$) iš sluoksnio išgaruoja tirpiklis bei vanduo. Temperatūroje $500 - 600^\circ\text{C}$ sluoksnis sustiklėja, t.y. suformuojamas kietas silicio oksido sluoksnis. Ir aukštoje temperatūroje (nuo 900°C) prasideda priemaišų difuzija iš legiruoto stiklo į puslaidininkį padėklą [22]

1.2.4 *p-n* sandūros parametrų įvertinimas - keturių zondų metodas

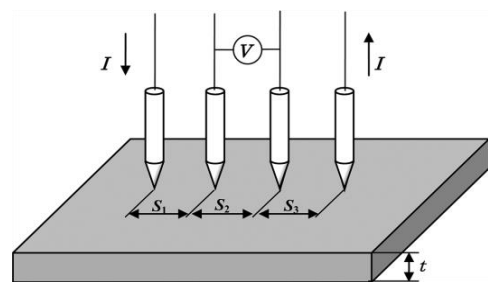
Keturių zondų metodas sėkmingai pritaikomas matuojant puslaidininkyje sudarytos legiruotos srities sluoksnio varžą. Saulės elementų technologijoje šis metodas plačiai naudojamas difuzijos proceso kokybės kontrolei. Matavimo schema pavaizduota **8 pav.** Keturi zondai išdėstomi paviršiuje vienodu atstumu s . Jeigu padėklo storis t , tuomet būtina sąlyga matavimui $t \gg s$.

Pavaizduotoje sistemoje tarp dviejų kraštinių zondų leidžiama nuolatinė srovė, o vidiniais dviem zondais matuojamas įtampos pokytis. Vidutinė paviršinė varža apskaičiuojama pagal:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} x = 4.532 \frac{V}{I} x = R_s \quad (14)$$

kur I - leidžiama nuolatinė srovė, U –

matuojama įtampa, x – legiruoto sluoksnio storis. Tačiau legiruotas sluoksnis turi netolygų priemaišų pasiskirstymą, todėl siekiant tiksliau nustatyti sluoksnio vidutinę paviršinę varžą, naudojama tokia išraiška:



8 pav. Keturių zondų metodas – sluoksnio varžos matavimo schema

$$R_{\square} = \frac{x_s}{q} \int_0^{x_s} \frac{1}{c(x)\mu(x)} dx \quad (15)$$

kur q – elementarus elektrono krūvis, $\mu(x)$ – krūvininkų judris. Yra galimybė (15) lygtį nagrinėti dviem atvejais – pagal klaidų funkcijos arba Gauso krūvininkų pasiskirstymus, tai atitinka priemaišų legiravimą iš begalinio ir baigtinio šaltinių. Pirmas šia priklausomybę pademonstravo Irvin'as (J.C.Irvine), todėl kreivės, gaunamos šiuo metodu, vadinamos Irvino kreivėmis. Šios kreivės nusako sąryšį tarp vidutinės sluoksnio varžos ir paviršinės priemaišų koncentracijos, esant skirtingai padėklo priemaišų koncentracijai[23].

1.3 Fotovoltinio elemento formavimas

1.3.1 Fotovoltinio elemento veikimo pagrindai

Fotovoltinis elementas – tai prietaisas, kuris transformuoja saulės spinduliuotą šviesą į elektros energiją [24]. Fotovoltinio elemento veikimo principas paremtas fotovoltiniu efektu [24, 26]. Šį efektą sudaro trys procesai vykstantys šiame prietaise:

1. Fotovoltinio elemento p - n sričių sandūroje, dėl medžiagoje sugertų fotonų vyksta krūvininkų porų generacija;
2. Generuoti krūvininkai yra atskiriami dėl sandūroje esančio vidinio elektrinio lauko;
3. Atskirti krūvininkai surenkami elemento viršuje ir apačioje suformuotose kontaktuose [26].

Krūvininkų porų generacija medžiagoje vyksta tik tuo atveju, kai medžiagos, kurioje sugeriamas fotonas, draustinės juostos tarpas yra mažesnis, nei fotono energija $h\omega$. Sugeneruota krūvininkų pora sandūroje egzistuoja tik tam tikrą laikotarpį, kadangi neatskirti krūvininkai rekombinuoja [24, 25, 26]. Todėl krūvininkai atskiriami ir nukreipiami į tas sritis, kuriose yra mažesnė rekombinacijos tikimybė. Dėl sandūroje esančio vidinio elektrinio lauko fotono generuotas eksitonas yra suardomas. Elektronas yra nukreipiamas į elektronams laidžią sritį (n -tipo puslaidininkis), o skylė – į skylėms laidžią sritį (p -tipo puslaidininkis). Sandūroje atskirtos skylės analogiškai yra nukreipiamos į skylėms laidžią sritį – p -tipo puslaidininkį.

Krūvininkai generuoti p - n sandūroje turi surinkimo ir atskyrimo 100% tikimybę. Tačiau puslaidininkyje taip pat vyksta fotonų, kurių energija yra mažesnė arba didesnė, nei draustinis

juostų tarpas, sugertis. Mažesnės energijos fotonai sugeriami arčiau paviršiaus, o didesnės energijos – puslaidininkio tūryje. Kadangi p - n sandūroje vyksta efektyviausias krūvio surinkimas ir atskirimas, tostant nuo sandūros šį tikimybė mažėja eksponentiškai [24, 30]. Todėl svarbu fotovoltiniam elementui parinkti toki p - n sandūros gylį, kad vyktų pats efektyviausias krūvininkų surinkimas ir atskirimas. Tam įtakos turi šalutinių krūvininkų difuzijos nuotolis. Esant dideliame difuzijos nuotoliui, krūvininkai bus surenkami dideliame tūryje. Mažo difuzijos nuotolio atveju krūvininkai bus surenkami prie pat sandūros, todėl surinkimo tūris bus mažas. Taigi efektyviausias krūvininkų surinkimas bus tuo atveju, jei sandūros gylis bus suderintas su difuzijos nuotoliu, o idealiu atveju – kuo didesnis difuzijos nuotolis, tuo gilesnė sandūra [30].

1.3.2 Fotovoltinio elemento voltamperinė charakteristika

Neapšviestas fotovoltinis elementas laikomas paprastu diodu, kuris yra įjungtas į grandinę nelaidžiąja kryptimi [25, 26]. Tokio diodo voltamperinė charakteristika aprašoma idealaus diodo voltamperine charakteristika:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (16)$$

kur q – elementarus krūvis, n – diodo idealumo faktorius, k – Boltzmano konstanta, T – temperatūra. Apšvietus fotovoltinį elementą, jame yra sukuriamos papildomos krūvininkų poros. Šalutinių krūvininkų tankis n ir p srityse stipriai išauga. Toks krūvininkų tankio padidėjimas lemia šalutinių krūvininkų dreifą per p - n sandūrą. Šviesos sugeneruotų elektronų ir skylių judėjimas fotovoltiniame elemente sukuria papildomą srovę I_L vadinama fotogeneracine srove. Prijungus išorinę apkrovą, kontaktinis potencialo skirtumas tarp p ir n sričių sumažės, tai sumažins potencialinio barjero aukštį ir dėl šios priežasties puslaidininkyje padidės rekombinacinė srovė I_R . Bendrą srovę galima aprašyti kaip fotogeneracinės srovės, rekombinacinės srovės ir šiluminės krūvininkų generacijos srovių suma. Rekombinacinės srovės ir šiluminės krūvininkų generacijos srovių sąveika – tai neapšviesto (paprasto) diodo veikimo principas, kuris aprašomas (16) lygtimi. Visa srovė, tekanti fotovoltiniu elementu [25, 26]:

$$I = I_R - I_G - I_L = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_L \quad (17)$$

Apšviesto fotovoltinio elemento voltamperinė charakteristika yra pasislinkusi dydžiu I_L žemyn neapšviesto fotovoltinio elemento atžvilgiu. Kadangi fotovoltinis elementas generuoja

elektrinę galią – yra priimta voltamperinę charakteristiką apversti srovės atžvilgiu. Tokiu atveju voltamperinės charakteristikos išraiška:

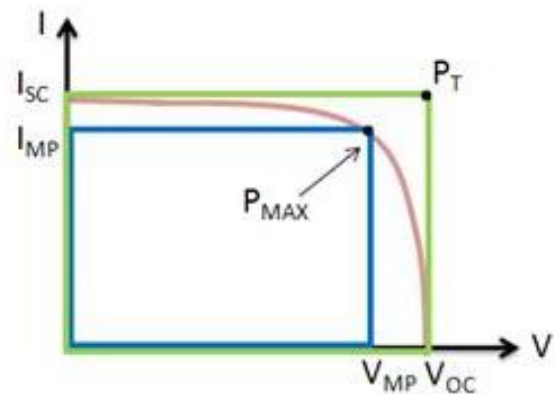
$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (18)$$

1.3.3 Fotovoltinio elemento išoriniai parametrai

Fotovoltinių elementų tyrimų metu pagrindiniai parametrai, kuriais įvertinamas gautas prietaisas yra trumpo jungimo srovė I_{SC} , atvirosios grandinės įtampa V_{OC} , užpildos faktorius FF , šuntuojanti ir balastinė varžos R_{sunt} ir R_{bal} . Visi šie parametrai nustatomi pagal išmatuotą voltamperinę charakteristiką [26].

Trumpojo jungimo srovė I_{SC} – srovė tekanti fotovoltiniu elementu, kai fotovoltinio elemento įtampa lygi nuliui. Idealiame fotovoltiniame elemente I_{SC} yra didžiausia srovė, kurią galima generuoti fotovoltiniu elementu. I_{SC} priklauso nuo elemento ploto, todėl ją patogu perskaičiuoti į trumpojo jungimo srovės tankį J_{SC} . Atviros grandinės įtampa V_{OC} – įtampa, kuriai esant fotovoltiniu elementu neteka srovė per išorinę grandinę, prijungtą prie fotovoltinio elemento. Tai didžiausia įtampa, kurią suteikia tam tikras fotovoltinis elementas [27].

Trumpojo jungimo srovė ir atviros grandinės įtampa yra didžiausios galimos fotovoltinio elemento srovės ir įtampos vertės. Tačiau esant šioms vertėms generuojama galia lygi nuliui – fotovoltinis elementas negeneruoja galios veikiant prie minėtų režimų. Visgi prie tam tikrų srovės ir įtampos verčių fotovoltinis elementas generuoja maksimalią galią P_{max} . Užpildos faktorius FF – tai maksimalios fotovoltinio elemento galios ir trumpojo jungimo srovės su atviros grandinės įtampa sandaugos santykis:



9 pav. Apšviesto fotovoltinio elemento voltamperinė charakteristiką ir išoriniai parametrai

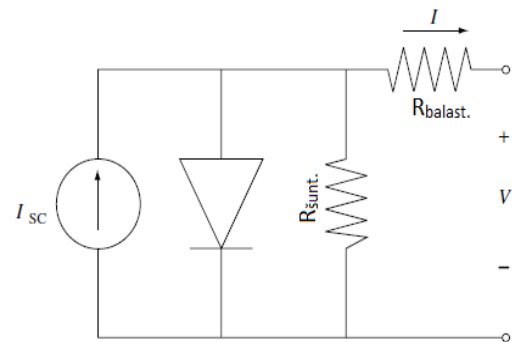
$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (19)$$

Idealiu atveju $FF = 1$, tačiau dėl nuostolių, susidariusių dėl varžos įtakos, užpildos faktorius yra mažesnis. Maksimalus pasiekiamas užpildos faktorius priklauso nuo puslaidininkio medžiagos iš kurios gaminamas fotovoltinis elementas. Laboratoriniuose prototipuose yra pademonstruota, kad Si fotovoltinio elemento užpildos faktorius pasiekiamas 0.85, o GaAs – 0,89 [24].

Žinant visus išorinius parametrus (I_{SC} , V_{OC} ir P_{max}) galima apskaičiuoti fotovoltinio elemento energijos konversijos efektyvumo koeficientą. Jis nusako, kokią dalį krentančios į fotovoltinį elementą galios P_{in} elementas transformuoja į elektrinę galią:

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (20)$$

Analizuojant fotovoltinį elementą svarbu atsižvelgti į papildomus du parametrus - šuntuojanti ir balastinė varžos $R_{\text{šunt}}$ ir R_{bal} [29, 32]. Šuntuojanti varža paprastai nusako ar gamybos procese buvo padarytos klaidos. Dėl mažos šuntuojančios varžos fotovoltiniame elemente susidaro papildomi kanalai generuoti fotosrovei tekėti. Dėl fotosrovės nuotėkio sumažėja atviros grandinės įtampa. Tuo tarpu balastinė varža – tai visuma nuosekliai p - n sandūrai sudarytų varžų. Į balastinę varžą įeina emiterio, kontaktinė, šynų ir siaurų kontaktų varžos. Atviros grandinės generuojama srovė stipriai paveikiama balastinės varžos. Jei varža yra didelė, dalis p - n sandūroje krintančios įtampos pradeda kristi ant balastinės varžos, dėl šios priežasties sumažėja iš sandūros ištraukiamų krūvininkų kiekis. Taip sumažėja fotovoltinio elemento generuojama srovė I_{SC} . Bendru atveju, atsižvelgus į šuntuojančią ir balastinę varžas fotovoltinio elemento voltamperinė charakteristika gali būti užrašyta:



10 pav. Fotovoltinio elemento modelis įskaitantis $R_{\text{šunt}}$ ir R_{bal}

$$I = I_L - I_0 e^{\frac{qV + IR_{bal}}{nkT}} - \frac{V + IR_{bal}}{R_{\text{šunt}}} \quad (21)$$

2. Tyrimo metodas

Seklios *p-n* sandūros formavimas struktūruotame paviršiuje buvo suskirstytas į tris etapus:

1. Paviršiaus struktūrizavimas nikeliu inicijuotu cheminiu ėsdinimu;
2. Seklios *p-n* sandūros formavimas zolis-gelis metodu;
3. Nikeliu inicijuoto cheminio ėsdinimo metodu suformuoto paviršiaus legiravimas zolis-gelis metodu, fotovoltinio elemento formavimas.

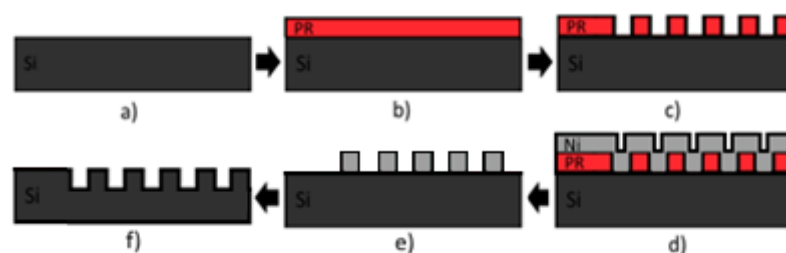
Tyrimui buvo naudojami *p* tipo boru legiruoti $\langle 100 \rangle$ paviršiaus kristalografinės orientacijos, 250 μm storio, 1-5 $\Omega\cdot\text{cm}$ laidumo silicio (Si) padėklai. Padėklai nuvalomi RCA metodu nuo organinių ir neorganinių užteršimų: pirmiausia įmerkiami į 70°C $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) tirpalą 10 minučių, vėliau įmerkiami į $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ (1:5) tirpalą 30 sekundžių ir galiausiai į 70°C $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) tirpalą 10 minučių, nuplaunami dejonizuotame vandenyje ir nusausinami azoto dujų srautu.

2.1 Nikeliu inicijuoto cheminio ėsdinimo metodas

Paviršiaus struktūrizavimas atliekamas metalo inicijuoto cheminio ėsdinimo metodu, kur naudojamas metalas yra nikelis (Ni). Ėsdinimo tyrimas atliekamas dviem metodais:

1. fotolitografija formuojant ėsdinimo sritis;
2. ėsdinant ištisiniu sluoksniu.

Nikelio sluoksnis formuojamas magnetroninio dulkinimo metodu. Ėsdinimo su fotolitografija suformuotomis ėsdinimo sritimis eiga pavaizduota **11 pav.** Nuvalyto Si paviršius padengiamas fotorezistu ir atliekama atvirkščio paveikslo fotolitografija (**11 pav. b, c**). Ni sluoksnis garinamas magnetroninio dulkinimo metodu (**11 pav. d**). Po garinimo nuvalius fotorezistą silicio paviršiuje lieka periodiškai išdėstyti Ni skrituliai (**11 pav. e**). Toliau Si



11 pav. Fotolitografijos metodu suformuotų sričių struktūrizavimas naudojant nikelio inicijuoto cheminio ėsdinimo metodą

ėsdinimas atliekamas HF : H₂O₂ : H₂O tirpale (**11 pav.f**).

Ėsdinimo su ištisiniu nikelio sluoksniu eiga pavaizduota **12 pav.** Ant nuvalyto Si paviršiaus magnetroniniu dulkinimo metodu užgarinamas ištisinis Ni sluoksnis (**12 pav. b**). Iškart po garinimo atliekamas Si paviršiaus ėsdinimas HF : H₂O₂ : H₂O tirpale (**12 pav. c**).

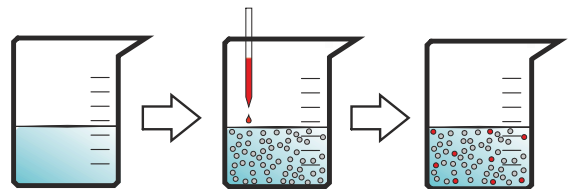


12 pav. Paviršiaus struktūrizavimas naudojant plonu Ni sluoksniu inicijuoto cheminio ėsdinimo metodą

2.2 *p-n* sandūros formavimo metodas

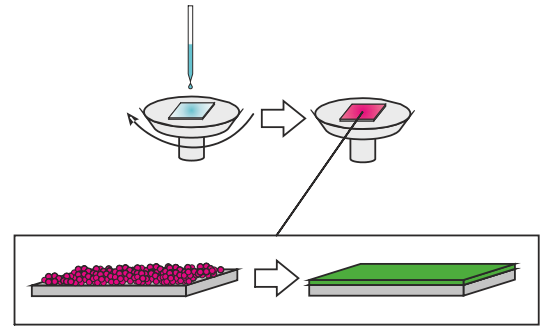
Lygiagrečiai su paviršiaus struktūrizavimo tyrimais buvo atliekamas *p-n* sandūros formavimas puslaidininkyje poliruotu paviršiumi. Silicio legiravimas atliekamas suformavus paviršiuje fosforosilikatinį stiklą ir atkaitinus padėklus aukštoje temperatūroje.

Fosforosilikatinis stiklas gaunamas ištirpinus TEOS (tetraetilortosilikatas) etanolio alkoholyje ir vandenyje. Į tirpalą pridedamas nedidelis kiekis druskos rūgšties (HCl) rūgštinei terpei palaikyti. Naudojamų medžiagų santykis TEOS : C₂H₅OH : H₂O : HCl (10:20:2:0,1). Ruošiant tirpalą svarbu išlaikyti medžiagų išmaišymo seką, siekiant gauti stabilų fosforosilikatinį stiklą. Visas TEOS tirpalo kiekis sumaišomas su puse C₂H₅OH kiekiu. Maišymas atliekamas 60°C temperatūroje 15 minučių. Likęs C₂H₅OH kiekis sumaišomas su H₂O ir HCl kambario temperatūroje. Po 15 min maišymo į TEOS : C₂H₅OH tirpalą įlašinamas C₂H₅OH : H₂O : HCl tirpalas ir papildomai atliekamas maišymas 15-30 minučių 60°C temperatūroje. Po 15-30 minučių į besimaišantį tirpalą lėtai (~0.1 ml/s greičiu) įlašinamas pageidaujamas fosforo rūgšties kiekis. Po įlašinimo indas užsandarinamas nuo aplinkos poveikio ir paliekamas maišytis papildomai 24 valandas kambario temperatūroje. Po 24 valandų tirpalas paruoštas plėvelių gamybai. Daugkartiniam naudojimui tirpalas laikomas 3-5 °C temperatūroje.



13 pav. Zolio gelio tirpalo su fosforo priemaišomis ruošimas

Plėvelių dengimas atliekamas centrifugavimo metodu. Skleidimas atliekamas 3500rpm/s greičiu 30 sekundžių. Uždengus padėklus tirpalo sluoksniu, jie džiovinami konvencinėje krosnyje 220°C temperatūroje ne mažiau 60 minučių. Atlikus džiovinimą, padėklai papildomai iškaitinami 450°C temperatūroje fosforosilikatiniam stiklui suformuoti. Po stiklėjimo proceso pirmas legiravimo žingsnis atliekamas atviroje krosnyje, azoto dujų atmosferoje. Po legiravimo fosforosilikatinis stiklas nuvalomas buferiniame fluoro rūgšties tirpale. Antras legiravimo žingsnis atliekamas analogiškai I žingsniui, tik šiuo atveju paviršius yra valytas (be papildomų sluoksnių). Susidaręs SiO₂ sluoksnis valomas buferiniame fluoro rūgšties tirpale. Po kiekvieno legiravimo žingsnio matuojama paviršinė varža 4 zondų metodu.



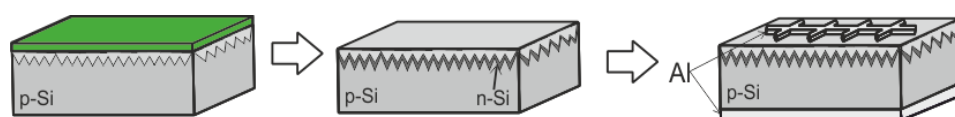
14 pav. Forforosilikatinio stiklo formavimas

2.3 Fotovoltinio elemento formavimo metodas

Suformavus nikeliu inicijuotu cheminiu ėsdinimo metodu struktūruotą paviršius, ant jo formuojama jį atkartojanti sekli *p-n* sandūra. Palyginimui taip pat formuojama analogiška sandūra poliruotame ir KOH ėsdintame paviršiuose. Po sandūros formavimo atliekami tam tikri technologiniai žingsniai fotovoltiniam elementui suformuoti:

1. Apatinio kontakto formavimas iš aliuminio pastos;
2. Apatinio kontakto iškaitinimas;
3. Aliuminio viršutinio kontakto formavimas magnetroninio dulkinimo metodu;
4. Viršutinio kontakto iškaitinimas;
5. Kraštų izoliavimas.

Suformavus fotovoltinį elementą matuojama voltamperinė charakteristika apšvietus AM1.5 spektru (100mW/cm²) saulės imitatoriuje. Atliekami trijų rūšių fotovoltinių elementų matavimai: poliruoto paviršiaus, KOH ėsdinto paviršiaus, nikeliu inicijuoto chemiškai ėsdinto paviršiaus.



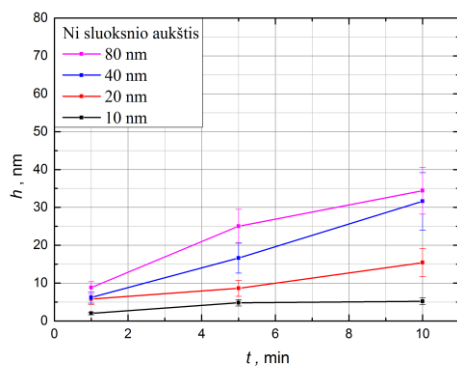
15 pav. Fotovoltinio elemento su nikeliu inicijuotu cheminiu ėsdinimu struktūruotu paviršiumi formavimo eiga

3. Rezultatai ir jų aptarimas

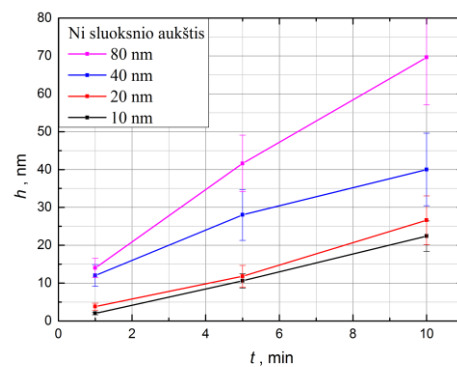
3.1 Paviršiaus struktūrizavimas nikelio inicijuotu cheminio ėsdinimo metodu

Fotolitografijos metodu buvo formuojama periodinė struktūra, kurioje periodiškai išdėstyti vienodo skersmens skrituliai ($2\ \mu\text{m}$). Magnetroninio dulkinimo metodu buvo užgarinti skirtingo storio Ni sluoksniai (10, 20, 40 ir 80 nm). Ėsdinimas atliekamas keičiant ėsdinimo trukmę (1, 5 ir 10 minučių). Keičiant šiuos parametrus tikimasi nustatyti, kokios yra optimaliausios sąlygos suformuoti giliai struktūruotą Si paviršių. Kiekvieno taško struktūros gylis buvo įvertinamas matuojant ne mažiau 5 struktūrų vienu matavimu, pakartojant matavimus 3 kartus skirtingose paviršiaus vietose (ne mažiau 15 struktūrų statistika).

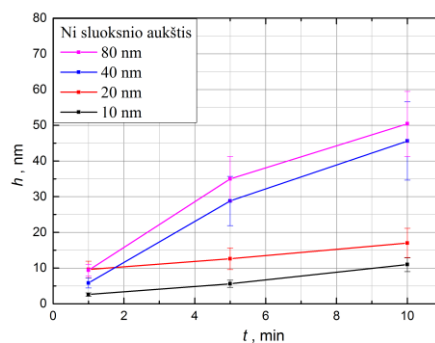
Struktūros gylio priklausomybė nuo ėsdinimo sąlygų pateikta **16 pav.** Keičiant ėsdinimo



a)



b)



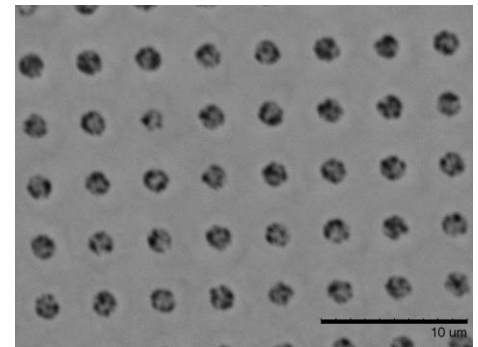
c)

16 pav. Struktūros gylio priklausomybė nuo ėsdinimo sąlygų, kai a) HF : H₂O₂ : H₂O (1 : 8 : 10); b) HF : H₂O₂ : H₂O (4 : 8 : 10); c) HF : H₂O₂ : H₂O (8 : 8 : 10);

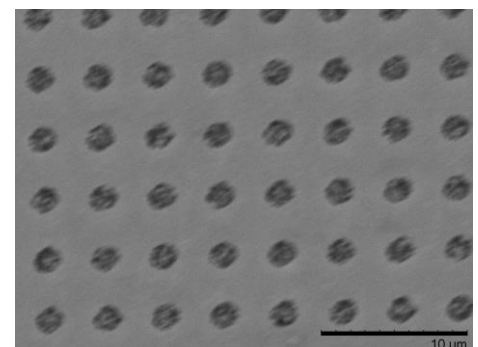
tirpalą buvo išlaikomas vienodas H_2O_2 kiekis. Kadangi H_2O_2 šiame procese yra atsakingas už SiO_2 augimo greitį, o HF už SiO_2 ėsdinimo greitį – svarbu rasti koncentraciją, ties kuria yra išlaikoma pusiausvyra t.y. augimo greitis minimaliai skiriasi nuo tirpimo greičio.

Buvo pastebėta, jog išėsdintos struktūros gylis priklauso tiek nuo užgarinto metalo sluoksnio, tiek nuo ėsdinimo trukmės, t.y. siekiant gauti kuo gilesnę struktūrą, ėsdinimui reikalingas kuo storesnis Ni sluoksnis ir ilgesnė ėsdinimo trukmė. Tačiau palyginus struktūrų gylį ėsdinant skirtinguose tirpaluose, buvo nustatyta, jog gilesnės struktūros gaunamos tik prie tam tikro HF : H_2O_2 : H_2O koncentracijų santykio 4 : 8 : 10. Atliekant ėsdinimą mažesnės HF koncentracijos tirpale vyksta pakankamai lėtas SiO_2 ėsdinimas, tai išbalansuoja Si ėsdinimo metu esančią pusiausvyrą tarp SiO_2 oksidavimo ir ėsdinimo. Esant HF koncentracijai didesnei, nei nustatyta **16 pav B**, vyksta šiek tiek atvirkščias procesas, kai dėl turimo didelio HF kiekio SiO_2 sluoksnis ėsdinamas greičiau, nei oksiduojamas Si. Įvertinus visais atvejais gautų struktūrų gylį – didžioji dalis gautų struktūrų yra ~30-50nm gylis, tai nepateisino lūkesčių. Tokių negilių struktūrų formavimosi galima priežastis - Ni nėra atsparus HF rūgščiai, todėl tikėtina, jog kartu su Si ėsdinimu vyksta ir Ni ėsdinimas. Kadangi Ni sąlygoja skylių generavimą Si paviršiuje (kurių reikia SiO_2 formavimuisi), nelikus Ni - sustoja ir Si ėsdinimas.

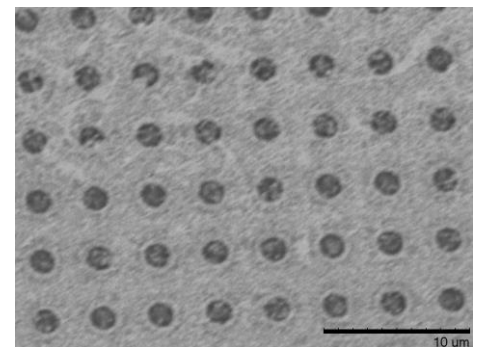
Tiriant gylis priklausomybę nuo ėsdinimo tirpalo koncentracijos, buvo pastebėta, kad struktūros gylis priklauso nuo Si padengto Ni ploto – šiuo atveju nuo skritulio skersmens (**18 pav.**) Šią priklausomybę tik SiO_2 formavimosi ir ėsdinimo greičiais



a)



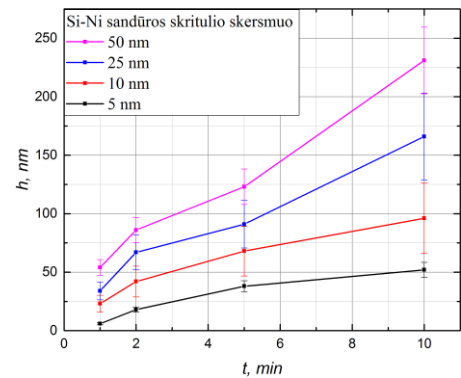
b)



c)

17 pav. Struktūruotai ėsdinto Si, su 60nm Ni sluoksniu, paviršiaus SEM nuotraukos atliekant ėsdinimą 5 minutes prie koncentracijos:
 a) HF : H_2O_2 : H_2O (1 : 8 : 10);
 b) HF : H_2O_2 : H_2O (4 : 8 : 10);
 c) HF : H_2O_2 : H_2O (8 : 8 : 10).

paaikinti sunku, todėl daroma prielaida, kad tam dar įtakos turi reakcijos produktų pašalinimo iš cheminės reakcijos zonos po Ni sluoksnių kelias t. y. difuzija per metalo sluoksnį ir per metalo sluoksnio kraštus. Tam patikrinti ant Si paviršiaus buvo magnetroninių garinimo metodu užgarinti 5, 10, 25 ir 50 μm skersmens Ni (80nm aukščio) skrituliai. Ėsdinimas atliekamas anksčiau nustatytoje efektingiausioje HF : H₂O₂: H₂O tirpalo koncentracijų santykio 4 : 8 : 10. Šiuo atveju buvo nustatyta, jog atliekant ėsdinimą vienodomis sąlygomis, gautos struktūros su didesniu metalo puslaidininkio sąlyčio plotu yra gerokai gilesnės, nei su mažesnio metalo puslaidininkio sąlyčio plotu. Tokia priklausomybė galėtų būti paaikšinama tuo, kad kintant metalo su Si sandūros plotui keičiasi masės pernešimo mechanizmų santykis. Kuo mažesnis sandūros paviršiaus plotas – tuo labiau vyrauja masės pernešimas pro metalo silicio sandūros kraštus.

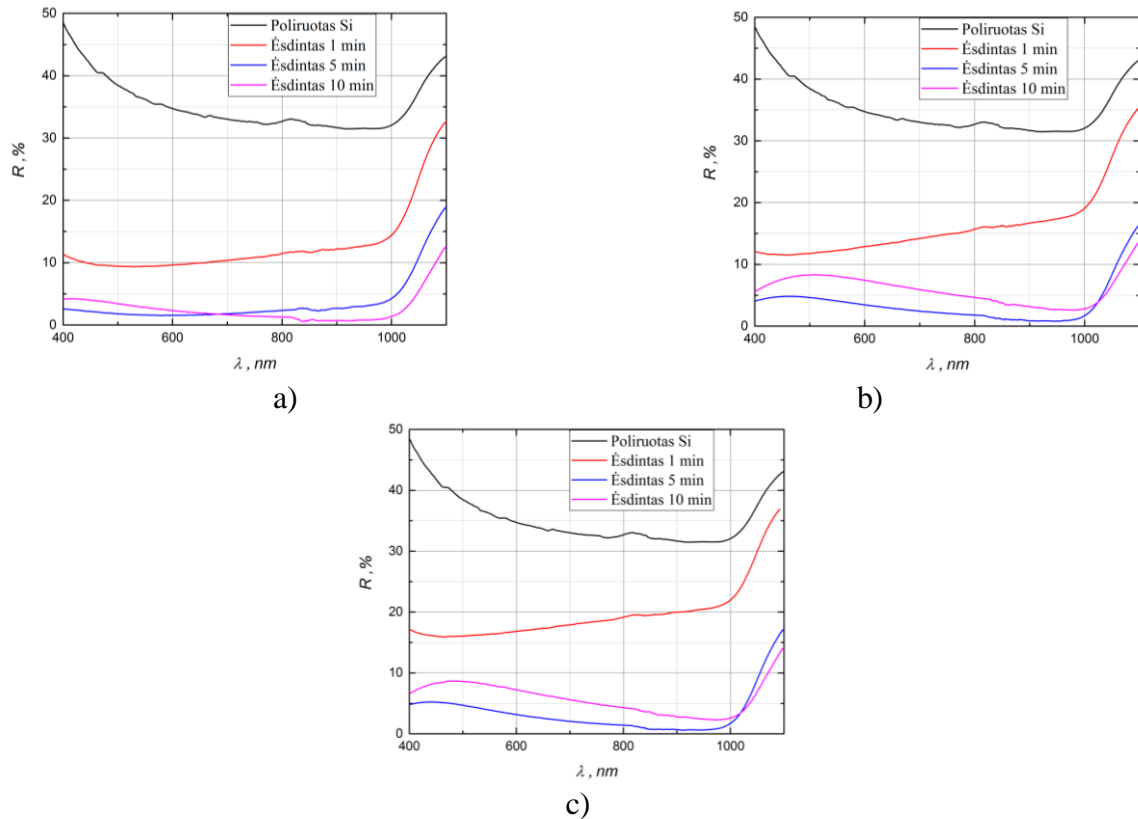


18 pav. Suformuotos struktūros gylio priklausomybė nuo metalo-puslaidininkio sandūros pločio, t.y. nuo metalo sluoksnio skritulio skersmens

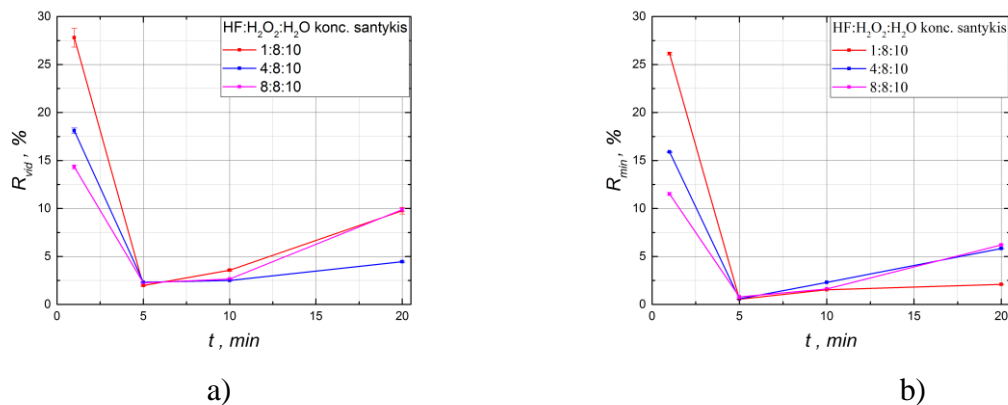
Didėjant Ni ir Si sandūros plotui, kuo toliau nuo kraštų, tuo labiau vyrauja difuzinis pro metalo sluoksnį masės pernešimas. Besiskiriant reakcijos produktų pašalinimo mechanizmams – skiriasi ėsdinimo greičiai. Difuzijos pro metalo sluoksnį atveju tam tikrose vietose susidaro nedidelės lokalsios sritys, pro kurias reakcijos produktai lengviau difunduoja, todėl Si ėsdinimas vyksta intensyviau.

Nustačius, jog struktūros gylis priklauso nuo sandūros pločio - šiame darbe toliau buvo ištirtas silicio struktūrų fotovoltiniams elementams formavimas silicio paviršiuje naudojant ištisinį nikelio sluoksnį visame paviršiuje. Remiantis anksčiau pateiktais rezultatais buvo pasirinktas 80nm storio nikelio sluoksnis ir keičiami du parametrai: ėsdinimo trukmė ir HF koncentracija tirpale. Atlikus ėsdinimą buvo įvertintas paviršiaus atspindžio spektras (19 pav.) Atspindžio spektrai buvo matuoti kiekvieno struktūruoto paviršiaus 3 taškuose. Iš gautų spektrų buvo apskaičiuoti R_{vid} ir R_{min} 400-1000nm bangos ilgio ruože. 20 pav. a stebima, jog atliekant ėsdinimą, nepriklausomai nuo HF koncentracijos tirpale, mažiausias R_{vid} gaunamas ėsdinant 5 minutes. Atliekant ėsdinimą ilgiau (10 arba 20 minučių) atspindys didėja. Stebint kaip R_{vid} priklauso nuo HF koncentracijos ėsdinant 5 minutes (mažiausio atspindžio taškuose) išryškėja, jog mažiausias R_{vid} gaunamas ėsdinant didžiausioje HF koncentracijoje ($R_{\text{vid}} = 1.98 \pm 0,07\%$).

Analogiška priklausomybė stebima R_{\min} (20 pav. b). Mažiausias atspindys pastebimas ėsdinat, nepriklausomai nuo HF koncentracijos, 5 minutes, o pati mažiausia vertė $R_{\min} = 0.54 \pm 0,002\%$ gaunama ėsdinat didžiausioje HF koncentracijoje. Visos vertės pateiktos **lentelėje 1**. Gautos struktūros briaunos nuotraukos pavaizduotos **21 pav.**. Jose matosi, jog gautas paviršius yra porėtas, gylis pasiskirstęs po visą paviršių netolygiai.



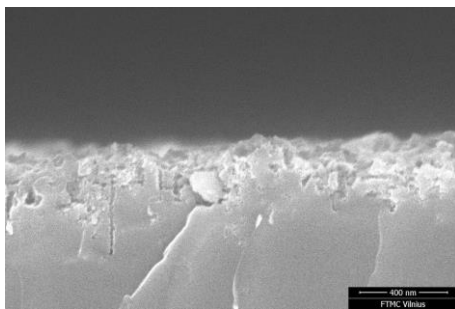
19 pav. Si atspindžio spektrai, po ėsdinimo skirtingomis trukmėmis ir
 a) HF : H₂O₂ : H₂O (1 : 8 : 10); b) HF : H₂O₂ : H₂O (4 : 8 : 10);
 c) HF : H₂O₂ : H₂O (8 : 8 : 10) koncentracijų tirpaluose



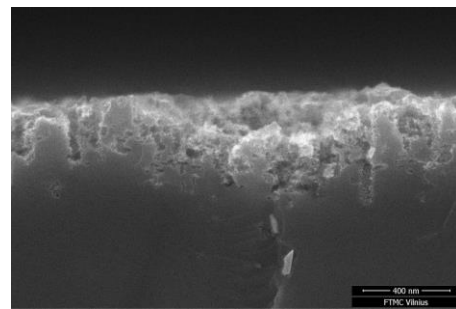
20 pav. a) Tekstūruoto paviršiaus R_{vid} priklausomybė nuo ėsdinimo trukmės;
 b) Tekstūruoto paviršiaus R_{min} priklausomybė nuo ėsdinimo trukmės;

Lentelė 1. R_{vid} ir R_{min} parametru priklausomybė nuo ęsdinimo sąlygų

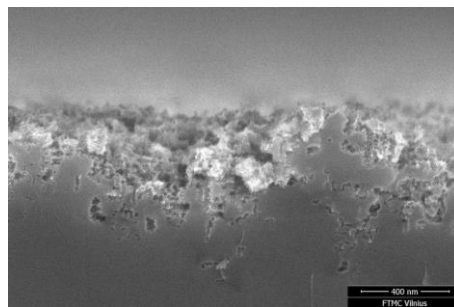
Ęsdinimo trukmė	HF : H ₂ O ₂ : H ₂ O koncentracija	R_{vid}	R_{min}
Atraminis	-	(34.86±0.02)%	(31.48±0.03)%
1 min	1 : 8 : 10	(14.33±0.2)%	(11.51±0.14)%
	4 : 8 : 10	(18.12±0.2)%	(15.9±0.05)%
	8 : 8 : 10	(27.81±0.9)%	(26.14±0.14)%
5 min	1 : 8 : 10	(2.25±0.03)%	(0.79±0.01)%
	4 : 8 : 10	(2.31±0.04)%	(0.59±0.01)%
	8 : 8 : 10	(1.98±0.07)%	(0.54±0.002)%
10 min	1 : 8 : 10	(2.66±0.04)%	(1.61±0.02)%
	4 : 8 : 10	(2.52±0.04)%	(2.29±0.01)%
	8 : 8 : 10	(3.57±0.12)%	(1.53±0.01)%
20 min	1 : 8 : 10	(9.88±0.14)%	(6.19±0.08)%
	4 : 8 : 10	(4.45±0.07)%	(5.82±0.01)%
	8 : 8 : 10	(9.77±0.03)%	(2.09±0.01)%



a)



b)



c)

21 pav. Struktūruotai ęsdinto Si, su 80nm ištisiniu Ni sluoksniu, briaunos SEM nuotraukos, atliekant ęsdinimą 5 minutes prie koncentracijos:

- a) HF : H₂O₂ : H₂O (1 : 8 : 10); b) HF : H₂O₂ : H₂O (4 : 8 : 10);
c) HF : H₂O₂ : H₂O (8 : 8 : 10).

3.2 Seklios $p-n$ sandūros formavimas

Lygiagrečiai paviršiaus struktūravimo tyrimui, buvo atliekamas $p-n$ sandūros formavimas poliruotame p-Si padėklo paviršiuje. Kadangi padėklas p-Si legiruotas boro atomais – sandūrai suformuoti legiruojant naudojami fosforo atomai. Siekiama suformuoti sandūrą, kurios gylis būtų $\sim 300-500$ nm ruože, paviršinė krūvininkų koncentracija $\sim 10^{20}$ cm⁻³ eilės, o sluoksnio varža $\sim 40-60 \Omega/\square$. Parametrai buvo pasirenkami remiantis literatūroje pateikiama informacija ir įvertinus šių parametru įtaką fotovoltinio elemento veikimo našumui.

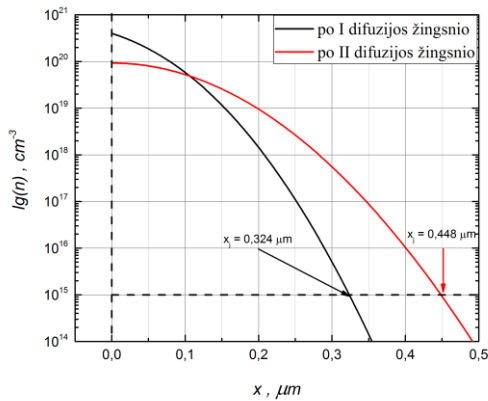
Prieš atliekant legiravimą, pradžia svarbu įvertinti legiravimo proceso technologinius parametrus, siekiant gauti atitinkamą $p-n$ sandūrą. Tam pasiekti pirmu žingsniu buvo atlikti sąlygų, reikalingų sandūros formavimui skaičiavimai. Sekantis žingsnis - skaičiavimai pritaikomi formuojant sandūrą.

Remiantis I ir II Fiko dėsniais apskaičiuojamas krūvininkų pasiskirstymas puslaidininkio paviršiuje. Skaičiavimai atliekami įvertinti, kaip atrodys $p-n$ sandūra tiek po I, tiek po II difuzijos žingsnių. II difuzijos žingsnis numatytas priemaišų persiskirstymui. Po pirmo difuzijos žingsnio didžioji dalis fosforo atomų yra elektriškai neaktyvūs (pasiskirstę defektuose). Papildomai iškaitinus aukštoje temperatūroje fosforo atomai persiskirsto į gardelę ir tampa elektriškai aktyvūs.

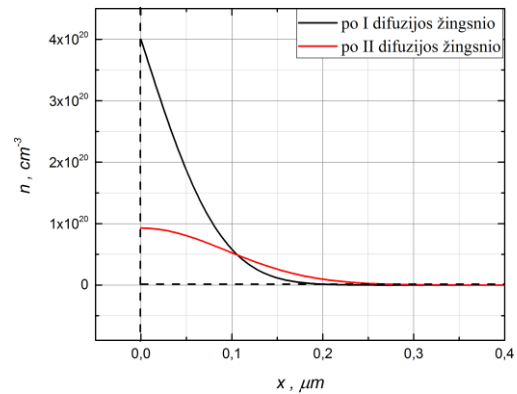
Svarbu pabrėžti, kad atliekant skaičiavimus kiekvienam žingsniui buvo pritaikytas skirtingas modelis, atsižvelgiant į priemaišų šaltinį. Pirmojo difuzijos žingsnio metu priemaišų šaltinis yra fosforosilikatinis stiklas. Kadangi fosforosilikatinio stiklo stotis daug didesnis, nei sandūros gylis – toks šaltinis laikomas begaliniu. Prieš antrąjį difuzijos žingsnį fosforosilikatinis stiklas bus nuvalomas, todėl priemaišų šaltinis bus priemaišos, įvestos į padėklą pirmojo difuzijos žingsnio metu. Toks priemaišų šaltinis vadinamas – ribotu. Apskaičiavus priemaišų pasiskirstymo profilį, buvo nustatyti 2 parametrai – paviršinė priemaišų koncentracija ir sandūros gylis – C_s ir x_j . Pasinaudojus Irvino kreivėmis, įvertinama vidutinė sluoksnio varža.

Nustatyta, kad norint suformuoti anksčiau minėtų parametru $p-n$ sandūrą, pirmas difuzijos žingsnis turi būti atliktas iškaitinus 60 minučių temperatūroje 950°C. Priemaišų šaltinio fosforo atomų koncentracija skaičiavimams nustatyta $C_s = 4 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. Po pirmo difuzijos žingsnio numatytas sandūros gylis $x_j = (0,323 \pm 0,013) \mu\text{m}$, o sluoksnio varža $R_{\square} = (51,49 \pm 0,21) \Omega/\square$. Antras difuzijos žingsnis turi būti atliktas taip pat iškaitinus 60 minučių temperatūroje 950°C. Po antro

difuzijos žingsnio numatytas sandūros gylio padidėjimas iki $x_j = (0,448 \pm 0,022) \mu\text{m}$, o sluoksnio varža iki $R_{\square} = (42,07 \pm 1,02) \Omega/\square$.



a)

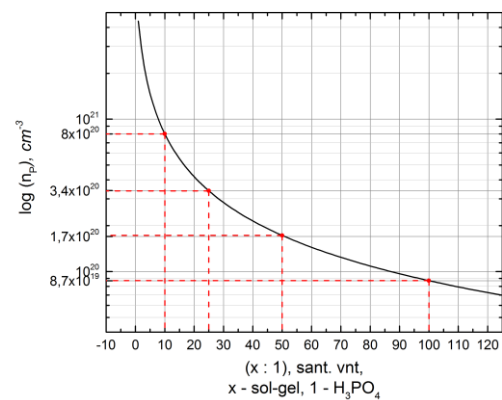


b)

22 pav. Apskaičiuotas legiravimo profilis atliekant II–jų žingsnių difuziją. I žingsnis - 60min 950°C iškaitinimas, II žingsnis – 60min 950°C

Nustačius pirmo ir antro difuzijos žingsnių režimus, sekančiu žingsniu buvo siekiama juos pritaikyti legiruojant padėklus. Atliekant pirmą difuzijos žingsnį buvo nustatyta pastovi iškaitinimo temperatūra (950°C) ir keičiami du parametrai – fosforo atomų koncentracija fosforosilikatiniame stikle ir iškaitinimo temperatūra. Fosforo atomų koncentracija fosforosilikatiniame stikle nustatoma zolio - gelio tirpalo ruošimo metu į zolio - gelio tirpalą pridėjus atitinkamą fosforo rūgšties kiekį (23 pav.). Fosforosilikatinio stiklo džiovinimo metu (220°C) fosforo rūgšties molekulės skyla į fosforo oksidą (P_2O_5) ir vandenį (H_2O), kur vanduo iš karto garuoja iš sluoksnio. Iškaitinimo aukštoje temperatūroje metu fosforo oksidas skyla, taip sudarydamas fosforo atomus, kurie difunduoja į silicio padėklą.

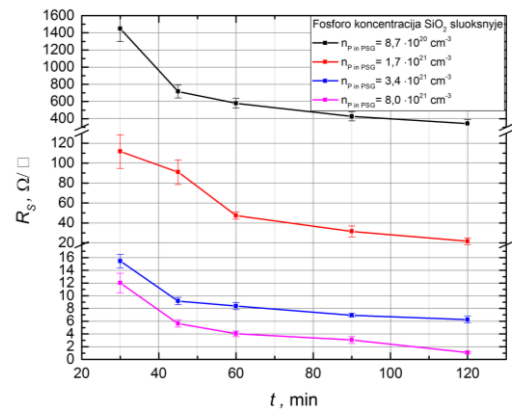
Atlikus kiekvieną iškaitinimą buvo matuojama sluoksnio varža. Sluoksnio varžos matavimai buvo atliekami kiekviename paviršiuje penkiuose skirtinguose taškuose. Išmatavus sluoksnio varžą eksperimentas buvo atkartojamas pradėdant nuo naujo zolio-gelio tirpalo ruošimo. Pakartojus



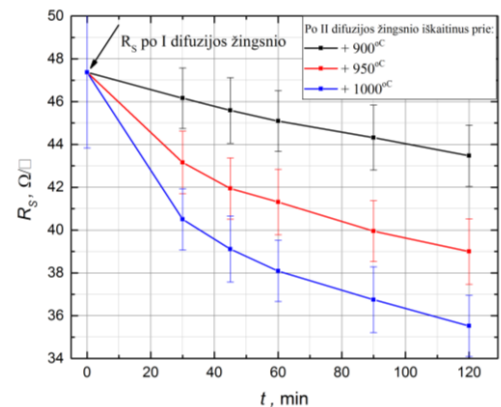
23 pav. Fosforo atomų koncentracijos Fosforosilikatiniame stikle priklausomybė nuo H_3PO_4 kiekio zolio-gelio tirpale

eksperimentą, sluoksnio varža pakartotinai matuojama penkiuose skirtinguose taškuose. Keičiant minėtus parametrus ir kontroliuojant sluoksnio varžą buvo siekiama nustatyti eksperimentinį iškaitinimo režimą, kuris geriausiai atkartotų apskaičiuotą. Sluoksnio varžos priklausomybė nuo iškaitinimo temperatūros, keičiant fosforo atomų koncentraciją fosforosilikatiniame stikle pateikta **24 pav. a**. Iš grafike pateiktų duomenų galima nustatyti, kad apskaičiuotus rezultatus geriausiai atkartoja 60 minučių iškaitinimas su priemaišų koncentracija šaltinyje $C_S = 1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($R_{\square} = (47,37 \pm 3,53) \Omega/\square$). Skirtumas tarp priemaišų koncentracijos šaltinyje galimai susidarė, dėl netolygaus priemaišų pasiskirstymo tarp fosforosilikatinio stiklo ir silicio paviršiaus sandūros, t.y. fosforo atomu koncentracijos sumažėjimas fosforosilikatiniame stikle ties sandūra. Įvertinti, koks priemaišų pasiskirstymas tarp šių ribų, reikalinga kita matavimo įranga ir kiti tyrimo metodai. Šio darbo metu formuojant *p-n* sandūrą toks tikslumas nėra būtinas, todėl skaičiavimuose į tai nebuvo atsižvelgta.

Nustačius pirmo difuzijos žingsnio formavimo technologinę seką, buvo siekta nustatyti antro difuzijos žingsnio iškaitinimo temperatūrą ir iškaitinimo laiką taip, kad sluoksnio varža atitiktų apskaičiuotą. Sluoksnio varžos priklausomybė nuo iškaitinimo laiko esant skirtingoms temperatūroms pavaizduota **24 pav b**. Šiuo atveju iškaitinimas prie 950°C laiko intervale nuo 30 iki 60 minučių atitinka skaičiavimus. Išmatuota sluoksnio varža kinta nuo $(43,16 \pm 1,45)$ po 30 minučių iškaitinimo iki $(41,31 \pm 1,53)$ iškaitinus 60 minučių. Tačiau tolesniuose tyrimuose buvo pasirinktas tikslus iškaitinimo laikas 60 min (prie 950°C), kadangi po ilgesnio iškaitinimo laiko didesnė priemaišų dalis persiskirstys gardelėje ir bus elektriškai aktyvi.



a)



b)

24 pav. a) R_{\square} priklausomybė nuo t ir šaltinio C_S iškaitinus prie 950°C (I difuzijos žingsnis);
b) R_{\square} priklausomybė nuo iškaitinimo T ir t (II difuzijos žingsnis).

Remiantis šiais rezultatais galima teigti, kad apskaičiuoti $p-n$ sandūros parametrai atitinka eksperimentiniu būdu formuojamą sandūrą. Visgi, dėl pradinių difuzijos sąlygų, nutolusių nuo modeliuojamų, teoriškai galimi $p-n$ sandūros parametrų nuokrypiai nuo teorinių, tačiau nuokrypiai neturi viršyti paklaidų ribos ir atitikti numatytas vertes.

Lentelė 2. Sluoksnio varžų verčių palyginimas (numatyta, apskaičiuota ir išmatuota vertės).

	Numatyta vertė	Apskaičiuota vertė	Išmatuota vertė
I difuzijos žingsnis (950°C 60 min)	40-60 Ω/\square	(51,49±0,21) Ω/\square .	(47,37±3,53) Ω/\square
II difuzijos žingsnis 950°C 60 min		(42,07±1,02) Ω/\square .	(41,31±1,53) Ω/\square

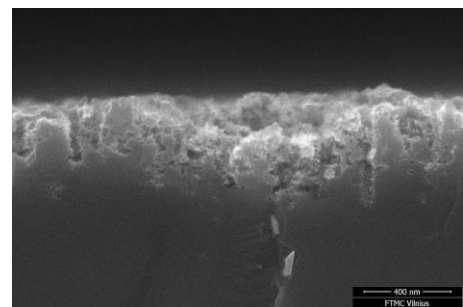
3.3 Fotovoltinio elemento charakterizavimas

Suformavus silicio paviršiuje struktūruotą paviršių ir nustčius $p-n$ sandūros formavimo technologinę seką, buvo suformuotas fotovoltinis elementas. Fotovoltinio elemento formavimui buvo pasirinkti 3 būdais struktūruoti paviršiai:

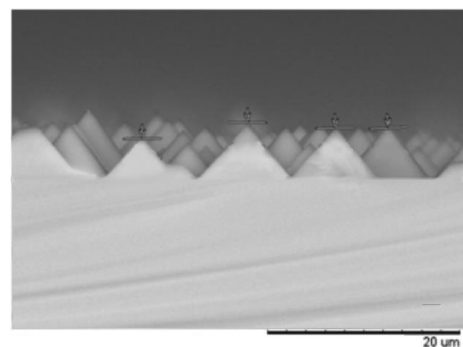
1. Poliruotas paviršius – gamyklinės Si plokštelės, kurių paviršius buvo poliruojamas plokštelių gamybos metu;

2. Nikelio inicijuotu cheminio ėsdinimo metodu struktūruotas paviršius. Ant Si paviršiaus užgarinama 80nm storio nikelio sluoksnis. Ėsdinimas atliekamas 5 minutes ėsdinimo tirpalo koncentracijoje HF : H₂O₂ : H₂O 4 : 8 : 10. Tokiu metodu formuojamas mažiausiu atspindžiu pasižymintis paviršius, tai buvo aptarta 3.1 skyriuje.

3. KOH ėsdintas paviršius – pramonėje labiausiai paplitęs paviršiaus struktūrizavimo metodas. Ėsdinimas atliekamas 2% KOH tirpale



a)



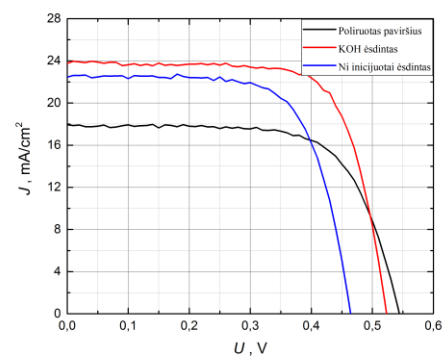
b)

25 pav. a) Nikeliu inicijuotu cheminiu ėsdinimu struktūruotas paviršius;
b) KOH ėsdinimu struktūruotas paviršius.

85°C 30 minučių. Paviršiuje, dėl skirtingų kiekvienos kristalografinės orientacijos ėsdinimo greičių, susidaro atsitiktinai išdėstytos piramidės.5

Suformavus fotovoltinius elementus, buvo išmatuota kiekvieno voltamperinė charakteristika apšvietus AM1.5 spektru (100mW/cm²) saulės imitatoriuje. Išmatuotos voltamperinės charakteristikos pateiktos **26 pav.** Papildomai buvo apskaičiuotos kitos fotovoltinių elementų charakteristikos - trumpo jungimo srovės tankis J_{SC} , užpildos faktorius FF , efektyvumas n_{eff} , šunto ir balastinė varžos - $R_{šunt}$ ir R_{bal} . Apskaičiuotos vertės pateiktos **3 lentelėje**.

Palyginus išmatuotas voltamperines charakteristikas pastebima, jog nikeliu inicijuotu cheminio ėsdinimo metodu struktūruoto paviršiaus fotovoltinis elementas yra efektyvesnis, nei poliruotu paviršiumi. Tačiau tokios rūšies fotovoltinis elementas nedemonstruoja rezultatus prilygstančius pramonėje naudojamo KOH ėsdinimo metodui. Tam gali turėti įtakos dvi priežastys:



26 pav. Trijų rūšių fotovoltinių elementų voltamperinė charakteristika

1. Didelė paviršinė rekombinacija. Nikeliu inicijuotu ėsdinimo metodu suformuotas paviršius stipriai porėtas (**25 pav. a**), todėl tikėtina, kad didelė dalis generuotų krūvininkų rekombinuoja paviršiaus defektuose. Galimas sprendimas – efektyvus paviršiaus pasyvavimas. Paviršiaus pasyvavimas gali būti atliktas II difuzijos žingsnio metu papildomai užauginus pasyvuojantį SiO₂ sluoksnį paviršiuje.

2. Neefektyviai suformuotas viršutinis kontaktas. Kadangi paviršius yra stipriai porėtas, o viršutinis kontaktas formuojamas magnetroniniu dulkinimo metodu – tikėtina, jog kontaktas netolygiai padengia paviršių ir neefektyviai surenka generuotą krūvį. Galimas sprendimas – viršutinio kontakto formavimas cheminiu arba elektrocheminiu metodu. Tokiu būdu poros bus užpildytos metalu iš vidaus, todėl tikėtinas tolygesnis kontaktas ir efektyvesnis krūvio surinkimas.

Lentelė 3. 3 rūšių fotovoltinių elementų charakteringieji parametrai

Struktūravimo būdas	J_{sc} , mA/cm ²	FF	η_{eff}	R_{sunt} , k Ω	R_{bal} , Ω
Poliruotas paviršius	17,93	(66,82±2,01)%	(6.67±0.30)%	3.55	4.85
Ni inicijuotai ėsdintas	22,45	(70.15±1,95)%	(7.25±0.21)%	2.98	2.99
KOH ėsdintas	23,75	(73.01±1,61)%	(9.02±0.36)%	1.04	2.72

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Nikelio inicijuotu cheminio ėsdinimo metodu buvo suformuotas struktūruotas Si paviršius. Keičiant technologinius ėsdinimo parametrus kontroliuojamas suformuotos struktūros gylis bei paviršiaus atspindys regimoje srityje. Naudojant ėsdinimui 80nm Ni sluoksnį gaunamos struktūros gylis kinta 100 – 400 nm ir mažiausias vidutinis atspindys regimoje srityje (1.98 ± 0.07)%.

2. Difuzijos iš legiruočių stiklų metodu buvo suformuota kontroliuojamų parametrų sekli *p-n* sandūra. Suformuotos sandūros sluoksnio varža ($41,31 \pm 1,53$) Ω/\square paklaidų ribose sutampa su teorinių skaičiavimų duomenimis.

3. Suformuotas fotovoltinis elementas nikelio inicijuotu cheminiu ėsdinimu struktūruoto paviršiaus pagrindu. Suformuoto saulės elemento su struktūrizuotu paviršiumi efektyvumas 8% didesnis lyginant su saulės elementu plokščiu paviršiumi.

Literatūros sąrašas

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 46),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 23, pp. 805–812, 2015.
- [2] Zimin S. P., “Porous silicion - a material with new properties.,” *Soros Educ. Journal.*, vol. 8, no. 1, pp. 101–107, 2004.
- [3] O. Tobail, “Porous Silicon for Thin Solar Cell Fabrication,” 2008.
- [4] Ф. П. Пресс, *Фотолитографические методы в технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем*. Москва, 1978.
- [5] А. С. П. И.Я. Козырь, Ю.И. Горбунов, Ю.С. Чернозубов, *Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 книгах. Книга 01. Общая технология*. Москва: Издательство «Высшая школа», 1989.
- [6] MicroChemicals, *Photolithography*. Ulm, Germany, 2012.
- [7] R. B. Darling, “EE-527, EE-527: Micro Fabrication Photolithography.”
- [8] R. F. Pease and S. Y. Chou, “Lithography and other patterning techniques for future electronics,” *Proc. IEEE*, vol. 96, no. 2, pp. 248–270, 2008.
- [9] M. A. Gosálvez, I. Zubel, and E. Viinikka, *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. Elsevier, 2015.
- [10] M. a. Green, K. Emery, K. Bücher, D. L. King, and S. Igari, “Solar cell efficiency tables (Version 14),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 7, no. 4, pp. 321–326, 1999.
- [11] S. Yae, Y. Morii, N. Fukumuro, and H. Matsuda, “Catalytic Activity of Noble Metals for Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 352, 2012.
- [12] H. Han, Z. Huang, and W. Lee, “Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications,” *Nano Today*, vol. 9, no. 3, pp. 271–304, 2014.
- [13] X. G. Zhang, “Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic

- Polarization in HF Solution,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136. p. 1561, 1989.
- [14] C. Chartier, S. Bastide, and C. Lévy-Clément, “Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 17, pp. 5509–5516, 2008.
- [15] N. Geyer, B. Fuhrmann, Z. Huang, J. De Boor, H. S. Leipner, and P. Werner, “Model for the mass transport during metal-assisted chemical etching with contiguous metal films as catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 24, pp. 13446–13451, 2012.
- [16] B.I. Boltaks, *Diffusion in Semiconductors*. 1963.
- [17] С. В. Ф. Колесников В.Г., Никишин В.И., *Кремниевые планарные транзисторы*. 1973.
- [18] C. R. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*. 2002.
- [19] T. Nguyen Nhu, “Spin-On Glass: Materials and Applications in Advanced IC Technologies,” Enschede, The Netherlands, 1999.
- [20] C. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, vol. 3, no. 10. 1990.
- [21] L. L. Hench and J. K. West, “The sol-gel process,” *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [22] S. A. K. Kuram Ali Mohd Z M Jafri, “Spin-On Doping (SOD) and Diffusion Temperature Effects on Recombinations/Ideality Factor for Solar Cell Applications,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. 457–463, 2012.
- [23] S. W. Jones, *Diffusion in Silicon*. IC Knowledge LLC, 2000.
- [24] Nuoroda internete <<http://pveducation.org>>, tikrinta 2017-05-28
- [25] National Instruments, *Part II – Photovoltaic Cell I-V Characterization Theory and LabVIEW Analysis Code*, (National Instruments, 2012)
- [26] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, Chapter 4. Solar Cell Operational Principles, (Weinheim, 2005)

- [27] T.Markvart, L Castaner, *Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications*, (Elsevier, 2003), p. 72-91
- [28] A.Luque, S.Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, (John Wiley & Sons, 2003), p.61-99
- [29] M.Wolf, H.Rauschenbach, Series Resistance Effects on Solar Cell Measurements, *Advanced Energy Conversion* **3**, 1963, p. 455-479
- [30] C.S.Solanki, *Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies and Applications*, (PHI, 2009), p. 107-111
- [31] B.V. Zenghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices*, (University of Colorado, 2011)
- [32] S.Bowden, A, Rohatgi, *Rapid and Accurate Determination of Series Resistance and Fill Factor Losses in Industrial Silicon Solar Cells*, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Miunchenas, Vokietija 2001

Summary

Vladimir Agafonov

Formation and investigation of shallow surface shaped *p-n* junction in semiconductor surface with structured surface

Silicon based solar cells are the most commercialized type of solar cells. However expanding the potential of the silicon solar cells is a key issue for the future research. One of the ways to increase silicon solar cell efficiency is lowering the total reflectivity of silicon surface. **The aim of the paper** – to form structured silicon surface using nickel assisted chemical etch (NACE) and to form that structure repeatable p-n junction.

For NACE silicon structuring contiguous nickel (Ni) layer enhanced etching was used. Using photolithography at the surface periodical arrangement of Ni circled layers layout was formed. Silicon etching and structure formation investigated by changing etching parameters: thickness of Ni layer, etching time and HF concentration at etching solution. The height of formed structure varies from 100 to 400 nm. Furthermore silicon structuring with contiguous nickel (Ni) layer enhanced etching was used. It was measured that reflectivity of this structure is (1.98 ± 0.07) % in visible light spectrum and the “black silicon” surface is formed.

In the end of this work, black silicon solar cell was formed. I – V characteristics of newly formed solar cell showed that efficiency of solar cell made by nickel assisted chemical etch surface structuring is higher than efficiency of solar cell with polished surface.