

## Влияние предварительной химической обработки на эффективность пассивации текстурированных кремниевых пластин

© В.А. Поздеев<sup>1,2</sup>, А.В. Уваров<sup>1</sup>, А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: pozdeev99va@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 31 июля 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Исследовано влияние предварительной химической обработки поверхности методом RCA (Radio Corporation of America) и модифицированным методом Шираки на эффективное время жизни неравновесных носителей заряда перед пассивацией слоем аморфного гидрогенизированного кремния для кремниевых пластин, текстурированных с помощью различных методов травления, включая реактивное ионное травление с применением источника индуктивно-связанной плазмы и жидкостное травление. Показано преимущество модифицированного метода Шираки. Максимальное достигнутое значение эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда для текстурированных реактивным ионным травлением с применением источника индуктивно-связанной плазмы пластин составило  $400 \mu\text{s}$ , для пластин, текстурированных комбинированным жидкостным и ионным методом, —  $500 \mu\text{s}$ .

**Ключевые слова:** фотоэлектрические преобразователи, кремний, аморфный кремний, черный кремний, пассивация, реактивное ионное травление.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56856.198A

Актуальной проблемой солнечной энергетики является рекомбинация неравновесных носителей заряда на дефектах в солнечных элементах. Пассивация поверхности кремниевых пластин приводит к снижению рекомбинации носителей заряда на поверхностных состояниях и соответственно к увеличению эффективности преобразования солнечного излучения. С другой стороны, увеличить эффективность солнечного элемента на основе кристаллического кремния позволяет текстурирование его поверхности, что приводит к уменьшению доли отраженного света. Одним из наиболее эффективных методов текстурирования кремния является формирование на его поверхности нановолокон — так называемого „черного кремния“. Черный кремний ( $b\text{-Si}$ ), получаемый реактивным ионным травлением, сочетает в себе антиотражающие свойства в широком диапазоне длин волн ( $400\text{--}1150 \text{ nm}$ ) и оптическое поглощение для слабопоглощаемых фотонов с энергиями, близкими к краю поглощения кремния [1–3]. Однако текстурирование увеличивает эффективную площадь поверхности раздела, и, следовательно, возрастает влияние поверхностных состояний. В настоящей работе проведено исследование влияния предварительной химической обработки перед пассивацией поверхности текстурированных кремниевых пластин на эффективное время жизни неравновесных носителей заряда ( $\tau_{eff}$ ). Определение  $\tau_{eff}$ , которое проводилось с помощью измерения кинетики спада фотолуминесценции (photoluminescence decay, PLD) с картографированием (рис. 1), позволяет оценить уровень поверхностной рекомбинации [4].

Пассивация проводилась с помощью осаждения нелегированного слоя  $a\text{-Si:H}(i)$ , обеспечивающего наименьшую концентрацию дефектов на поверхности кремния [5]. В работе использовались кремниевые пластины  $n$ -типа кристаллографической ориентации (100) с удельным сопротивлением  $1\text{--}5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Исследования выполнялись для текстурированных кремниевых пластин, выращенных по методу Чохральского, с объемным временем жизни не менее  $2 \text{ ms}$ . Использовались следующие типы пластин: нешлифованная кремниевая пластина после этапа распилки (AS-Si), кремниевая пластина со снятым дефектным поверхностным слоем (SDR-Si). В качестве контрольного образца использовалась кремниевая пластина двусторонней полировки (DSP-Si Topsil PV-FZ), выращенная методом зонной плавки, с объемным временем жизни не менее  $10 \text{ ms}$ . Пластины в различных комбинациях подвергались

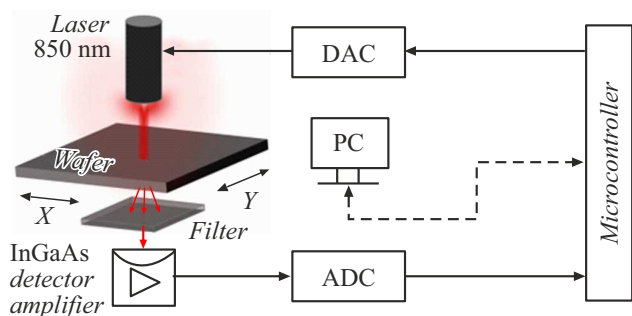
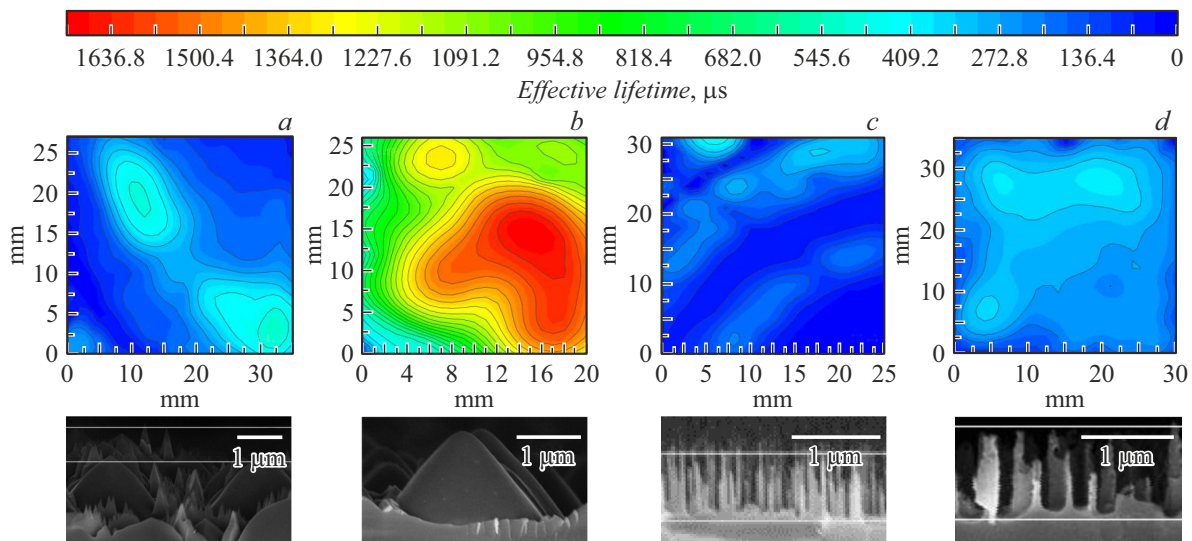


Рис. 1. Экспериментальная установка для измерения спада фотолуминесценции.



**Рис. 2.** Картограммы максимального эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда и РЭМ-изображения. *a* — AS-Si (KOH, cryo-ICP RIE, RCA), *b* — AS-Si (KOH, RCA), *c* — SDR-Si (cryo-ICP RIE, RCA), *d* — SDR-Si (ICP RIE, модифицированный метод Ширази).

следующим техническим процессам: текстурирование в растворе гидроксида калия (KOH, 80 s), реактивное ионное травление с применением источника индуктивно-связанной плазмы при криогенной (cryo-ICP RIE) и близкой к комнатной (ICP RIE) температурах. Травление методом cryo-ICP RIE проводилось в газовой среде (5 mTorr) гексафторида серы, кислорода и аргона при температуре  $-150^{\circ}\text{C}$  и мощности 1000 W в течение 2 min [6]. Травление методом ICP RIE осуществлялось при давлении 5 mTorr и мощности 700 W в течение 10 min. Перед осаждением пассивирующего слоя кремниевые пластины обрабатывались одним из трех способов: водным раствором фтороводородной кислоты (HF, 10%), методом RCA (Radio Corporation of America) (standard clean 1 — SC1, standard clean 2 — SC2) [7] или модифицированным методом Ширази ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ +RCA) [8], в котором вместо метилового спирта использовался изопропиловый. После химической обработки проводилась пассивация кремниевых пластин на установке „Oxford Plasmalab System 100 PECVD“ методом плазмохимического осаждения (PECVD) слоя аморфного кремния (*a*-Si:H) толщиной 40 nm. Осаждение осуществлялось при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ , давлении 350 mTorr и мощности высокочастотной плазмы (13.56 MHz)  $11\text{ mW}/\text{cm}^2$  со скоростью 8 nm/min. В качестве прекурсора для осаждения *a*-Si:H использовался моносилан ( $\text{SiH}_4$ ).

На рис. 2 представлены карты распределения  $\tau_{eff}$  и изображения поверхности, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), для текстурированных образцов. Из полученных картограмм (рис. 2) видно неравномерное распределение  $\tau_{eff}$ . Краевые эффекты объясняются тем, что методом PECVD пассивирующий слой осаждается неравномерно [9]. Кроме

того, скол образца увеличивает концентрацию дефектов. Неравномерное распределение  $\tau_{eff}$  в центре образца объясняется различной морфологией после текстурирования. В зависимости от режима и метода текстурирования на пластинах образуются области с различной плотностью волокон, что влияет на  $\tau_{eff}$ . Высота волокон на РЭМ-изображениях (рис. 2) отмечена светлой линией.

Максимальные значения  $\tau_{eff}$ , полученные для пластин с различными способами химической очистки и текстурирования поверхности, представлены в таблице. В первую очередь оценка влияния химической обработки проводилась на серии контрольных образцов (DSP-Si), где, с одной стороны, модифицированный метод Ширази демонстрирует наилучший результат, но, с другой стороны, разница находится в пределах 20%. С учетом большого количества образцов, а также высокой ресурсоемкости методов RCA и Ширази в процессе исследований они применялись не для всех видов текстурирования. В том случае, если значение  $\tau_{eff}$  было очень низким (менее  $10\mu\text{s}$ ) или уже достаточно высоким (0.5 ms), метод Ширази не применялся. Из таблицы видно, что у текстурированных кремниевых пластин после жидкостного химического травления  $\tau_{eff}$  выше, чем у кремниевых пластин с частично снятым дефектным слоем, но ниже, чем у полированных, что хорошо согласуется с литературными данными [10].

Обработка методом RCA во всех исследованных случаях дает лучший результат, чем обработка HF. В случае плазменного травления (cryo-ICP RIE) подложек AS-Si оценить влияние предварительной химической очистки не представляется возможным из-за слишком низких значений  $\tau_{eff}$ , обусловленных высокой концентрацией дефектов в приповерхностном слое. Сухое плазменное травление в отличие от жидкостного не позволяет

Результаты измерения максимального эффективного времени жизни  $\tau_{eff}$ 

№ п/п	Тип подложки	Метод модификации поверхности	Максимальное эффективное время жизни $\tau_{eff}, \mu\text{s}$		
			HF	RCA	Модифицированный метод Шираки
1	AS-Si	cryo-ICP RIE	Менее 10	Менее 10	–
2		KOH	500–800	1000–1700	–
3		KOH, cryo-ICP RIE	100–250	200–500	–
4	SDR-Si	–	200–600	–	–
5		cryo-ICP RIE	–	15–60	20–70
6		ICP RIE	–	–	300–400
7	DSP-Si	–	2300	2700	2900

удалить слой, поврежденный после распила слитка на пластины. Глубина травления подложек AS-Si при применении метода cryo-ICP RIE составляет около 900 nm (рис. 2, *a*). Таким образом, для плазменного травления необходимо использовать подложки с предварительно удаленным поврежденным слоем (SDR-Si). Определено, что в этом случае модифицированная процедура очистки Шираки позволяет добиться лучшего качества пассивации поверхности кремниевых пластин, подвергшихся ионному травлению, чем метод RCA. При этом для кремниевых пластин SDR-Si, подвергшихся реактивному ионному травлению методом ICP RIE, были достигнуты значения  $\tau_{eff}$  около 0.4 ms, что демонстрирует хорошее качество пассивации (рис. 2, *d*), несмотря на шероховатую поверхность нановолокон. Следует заметить, что при травлении методом cryo-ICP RIE достигаются существенно меньшие значения  $\tau_{eff}$ . Высота волокон, полученных на подложках SDR-Si методами cryo-ICP RIE (790 nm) и ICP RIE (770 nm), незначительно различается (рис. 2, *c, d*), однако плотность волокон в первом случае существенно выше, что и обуславливает наблюдаемую разницу в значениях  $\tau_{eff}$ , так как чем выше плотность волокон, тем больше концентрация поверхностных состояний.

Таким образом, было показано, что при текстурировании с помощью жидкостного химического травления можно использовать пластины непосредственно после распила слитка (AS-Si). Дополнительная химическая обработка методом RCA непосредственно перед пассивацией позволяет достичь очень высоких значений  $\tau_{eff}$  (до 1.7 ms). В случае сухого плазменного травления необходимо использовать пластины с предварительно удаленным поврежденным слоем (SDR-Si). Дополнительная очистка модифицированным методом Шираки перед пассивацией позволяет достичь максимальных значений  $\tau_{eff}$ . В результате оптимизации технологического процесса было достигнуто максимальное значение  $\tau_{eff} = 400 \mu\text{s}$  для пластин черного кремния с сильно развитой поверхностью (SDR-Si при травлении методом ICP RIE).

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-58-46001).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, B. Gesemann, T. Gimpel, K. Fuchsel, T. Käsebier, S. Kontermann, S. Koynov, X. Li, V. Naumann, J. Oh, A.N. Sprafke, J. Ziegler, M. Zilk, R.B. Wehrspohn, *Adv. Opt. Mater.*, **3** (2), 147 (2014). DOI: 10.1002/adom.201400395
- [2] M. Kroll, T. Käsebier, M. Otto, R. Salzer, R.B. Wehrspohn, E.-B. Kley, A. Tünnermann, T. Pertsch, *Proc. SPIE*, **7725**, 772505 (2010). DOI: 10.1117/12.854596
- [3] M. Kroll, M. Otto, T. Käsebier, K. Fuchsel, R.B. Wehrspohn, E.-B. Kley, A. Tünnermann, T. Pertsch, *Proc. SPIE*, **8438**, 843817 (2012). DOI: 10.1117/12.922380
- [4] A. Richter, S.W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, A. Cuevas, *Phys. Rev. B*, **86** (16), 165202 (2012). DOI: 10.1103/physrevb.86.165202
- [5] J. Wang, X. Ru, T. Ruan, Y. Hu, Y. Zhang, H. Yan, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32** (20), 25327 (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-06991-3
- [6] E.A. Vyacheslavova, I.A. Morozov, D.A. Kudryashov, A.V. Uvarov, A.I. Baranov, A.A. Maksimova, S.N. Abolmasov, A.S. Gudovskikh, *ACS Omega*, **7** (7), 6053 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.1c06435
- [7] W. Kern, D.A. Puotinen, *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
- [8] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *Electrochem. Soc.*, **133** (4), 666 (1986). DOI: 10.1149/1.2108651
- [9] D. Pysch, C. Meinhardt, K.-U. Ritzau, M. Bivour, K. Zimmermann, C. Schetter, M. Hermle, S.W. Glunz, in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (IEEE, 2010)*, p. 003570. DOI: 10.1109/pvsc.2010.5614351
- [10] H. Angermann, A. Laades, U. Stürzebecher, E. Conrad, C. Klimm, T.F. Schulze, K. Jacob, A. Lawerenz, L. Korte, *Solid State Phenom.*, **187**, 349 (2012). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.187.349