

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки  
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ (підпис)

\_\_\_\_\_ (ініціали, прізвище)

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Магістерська дисертація  
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності \_\_\_\_\_  
(код і назва)

на тему: Формування сонячних елементів на текстурованих підкладках  
монокристалічного кремнію, пасивованих діелектричними шарами

Виконав: студентка 6 курсу, групи ДП – 71 мп  
(шифр групи)

Димченко Оксана Ігорівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н., с.н.с. Іващук А.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т.

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В.

Рецензент \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з праць інших  
авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2018 року

## РЕФЕРАТ

Дипломну роботу викладено на 90 сторінках, вона містить 5 розділів, 28 ілюстрацій, 23 таблиць та 64 джерел в переліку посилань.

Об'єктом розгляду є фоточутливі структури отримані на пластинках монокристалічного кремнію пірамідально-текстурованих з впорядкованими масивами нанодротів.

Метою даної роботи є розробка технологічного маршруту формування сонячних елементів на текстурованих підкладках монокристалічного кремнію, пасивованих діелектричними шарами.

Метою досліджень є отримання технологічного маршруту формування сонячного елемента, фото-електричних параметрів фоточутливих структур з впорядкованими масивами нанодротів та дослідження їх залежності від геометричних параметрів нанодротів.

Кінцевим результатом роботи є отримання технологічного маршруту формування сонячного елемента на текстурованих підкладках монокристалічного кремнію, пасивованого діелектричними шарами.

Галузь застосування: отримані дані можуть використовуватись для виготовлення різних наноструктур на основі Si або Si/Ge. Отримані структури мають великий потенціал для застосування в різних областях: накопичення енергії, перетворення сонячної енергії, створення супергідрофобних матеріалів, використання теплової потужності, хімічні та біологічні сенсори. Також, отримана технологія формування сонячних елементів може використовуватись на підприємствах для виготовлення панелей сонячних елементів з підвищеним коефіцієнтом корисної дії.

МКХТ, ПІРАМІДАЛЬНІ СТРУКТУРИ, ТЕКСТУРУВАННЯ, НАНОДРОТИ, SEM, ТРАВЛЕННЯ ПОВЕРХНІ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, МІКРОТЕКСТУРУВАННЯ, ФЕП, СОНЯЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, МЕТОД СКІНЧЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ, ПАСИВАЦІЯ

## ABSTRACT

This thesis, posted on 90 pages, contains chapters 5, 28 illustrations, 23 tables, sources in the list of references.

The aim of this work is obtaining an optimal technological path for the formation of a solar cell, research, study of photo-electric parameters of photosensitive structures and their dependence on geometric parameters of nanowires.

The aim of the research is development of a technological route for the formation of solar cells on textured substrates of monocrystalline silicon passivated by dielectric layers.

The result is obtaining an optimal technological path for the formation of a solar cell, research, study of photo-electric parameters of photosensitive structures and their dependence on geometric parameters of nanowires.

Scope: can be used for manufacturing various nanostructures based on Si or Si/Ge. The resulting structures have great potential for application in various fields: energy storage, solar energy conversion, superhydrophobic materials creation, thermal power utilization, chemical and biological sensors. Also, the technology of formation of solar cells can be used at enterprises for the manufacture of panels of solar cells with an increased efficiency.

MecEtch, PYRAMID STRUCTURES, TEXTURE, NANOWIRES, SEM, SURFACE HANDLING, SURFACE MORPHOLOGY, MICROTÉKSTURATION, PEC, SOLAR ELEMENT, FINAL ELEMENT METHOD, PASSIVATION

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	7
ВСТУП .....	8
1. ПАНЕЛІ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ ПІДКЛАДОК.....	12
1.1 Огляд конструкцій панелей сонячних елементів на кремнієвих підкладках .....	12
1.2 Панелі сонячних елементів на основі гетеропереходу aSi:H/cSi.....	15
1.3 Особливості вибору підкладок та підготовки поверхні кремнієвих пластин .....	20
2. ПІДГОТОВКА КРЕМНІЄВИХ ПЛАСТИН І ВИБІР МЕТОДІВ ЇХ ДОСЛІЖЕННЯ.....	26
2.1. Підготовка кремнієвих пластин .....	26
2.1.1. Хімічне очищення в розчинах.....	26
2.1.2. Видалення механічно порушеного шару (хімічне полірування) .....	28
2.1.3. Текстурування .....	29
2.1.4. Пасивація .....	29
2.2. Методи дослідження.....	30
2.2.1. Електронна скануюча мікроскопія.....	30
2.2.2. Атомно-силова мікроскопія.....	32
3. ТЕКСТУРУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ.....	34
3.1. Текстурування пірамідальними структурами .....	34
3.1.1. Виготовлення експериментальних зразків .....	34
3.2. Текстурування нанодротів метал-каталітичним хімічним травленням на поверхнях з різною морфологією .....	37
3.2.1. Загальні положення метал-каталітичним хімічним травленням .....	37

3.2.2. Отримання експериментальних зразків формування кремнієвих нанодротів на плоских поверхнях.....	39
3.2.3. Отримання експериментальних зразків формування кремнієвих нанодротів на мікротекстурованих пірамідальними структурами поверхнях. ....	41
<b>4. ФОРМУВАННЯ ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ТЕКСТУРОВАНИХ ПІДКЛАДКАХ.....</b>	<b>45</b>
4.1. Технологічний маршрут отримання сонячних елементів з нанодротами на пірамідально-текстурованих поверхнях.....	45
4.2 Фоточутливі структури з масивами кремнієвих нанодротів .....	47
4.3. Особливості застосування нанодротів кремнію у фотовольтаїці.....	48
4.4. Дослідження залежності геометричних параметрів нанодротів та фотоелектричні параметри структур.....	63
4.5. Формування фотоелектричних перетворювачів на структурах текстурованих масивами нанодротів .....	63
<b>5. РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ .....</b>	<b>69</b>
5.1. Опис ідеї проекту .....	69
5.2. Технологічний аудит ідеї проекту.....	71
5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	73
5.4. Розроблення ринкової стратегії проекту .....	78
5.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	81
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>85</b>
<b>ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....</b>	<b>87</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ

HIT – Heterojunction with Intrinsic Thin layer

RCA – Radio Communication Association

DI – Деіонізована вода

MecEtch – Metal-assisted chemical etching

SEM – Scanning Electron Microscopy

АСМ – Атомно-силова мікроскопія

СЕ – Сонячний елемент

ФЕП – Фотоелектричний перетворювач

МКХТ – Метал-каталітичне хімічне травлення

МСЕ – Метод скінченних елементів

ПРК – Пара-рідина-кристал

ПХО – Плазмо-хімічне осадження

ККД – Коефіцієнт корисної дії

## ВСТУП

На сьогоднішній день сонячна енергетика є одним з найбільш перспективних та економічних напрямків енергетики. Проте, впровадженню її у масове виробництво заважають декілька факторів, найбільш важливими серед яких є порівняно мала ефективність елемента сонячної батареї та його велика собівартість.

Отже, актуальною нині є проблема розширення діапазону використовуваного енергетичного спектру сонячного світла. Альтернативним рішення цієї проблеми є створення багатосарових сонячних елементів. Вони мають ряд переваг: охоплюють більшу частину сонячного спектра та мають значно вищу ефективність фотоелектричного перетворення. Проте, не вирішеною залишається проблема малої ефективності поглинання світла. Нещодавні дослідження пропонують декілька альтернативних шляхів вирішення цієї проблеми, серед яких: текстурування поверхні або створення антивідбивних покриттів.

Текстурування поверхні є обов'язковою технологічною операцією при створенні сучасних і перспективних конструкцій сонячних елементів (СЕ).

В нетекстурованій напівпровідниковій пластині кремнію зниження швидкості рекомбінації нерівноважних носіїв заряду та підвищення напруги розімкнутого кола відбувається за рахунок зменшення товщини активного матеріалу сонячних елементів на основі монокристалічного кремнію. Основним недоліком є прямо пропорційна залежність товщини від струму холостого ходу, тобто, в нашому випадку при зменшенні товщини буде зменшуватись струм короткого замикання. Отже, вищої ефективності перетворення світлової енергії в електричну (отримання високих значень струму короткого замикання) можна досягти використавши додаткові заходи для покращення захоплення сонячних променів, падаючих на підкладку, шляхом текстурування поверхні сонячного елемента. (Наприклад, анізотропним травленням кремнієвих підкладок можна сформувати на

напівпровідниковій пластині пірамідальні структури мікрометрового розміру).

Перевагами поглинання сонячних променів текстурованою поверхнею є:

- порівняно з нетекстурованими поверхнями, малий відсоток відбитих променів (зменшення відбиття світла від 30% до менше ніж 10%);
- покращення поглинання у прилеглих до переходу областях, за рахунок нахилу напрямку променя усередині підкладки;
- підвищення захоплення світла за рахунок повного внутрішнього відбивання на поверхні. Причиною цього є довільний напрямок слабо поглинаючих променів [1].

Сьогодні розроблена велика кількість методів створення наноструктур кремнію, які дозволяють керувати різними параметрами кремнієвих структур, серед яких: реактивне іонне травлення (РІТ), пара-рідина-кристал (ПРК), електрохімічне травлення, хімічне травлення з використанням металу (ХТМ) та ін.. Однак, при розгляді цієї теми, не можна обійти стороною нещодавно розроблений метод метал-каталітичного хімічного травлення (МКХТ), який має ряд важливих переваг серед інших:

1. Метод є простим у виконанні, що дозволяє проводити всі етапи без спеціального обладнання у хімічній лабораторії.
2. МКХТ є порівняно недорогим методом хімічного текстурування поверхні.
3. Його використання дозволяє керувати параметрами структури. Наприклад: формою, величиною поперечного перетину, орієнтацією, рівнем легування, типом провідності тощо.
4. На відміну від методу вирощування за механізмом пар-рідина-кристал, у якому простежується залежність між діаметром нанодотин Si та їх кристалографічною орієнтацією, метод MesEtch дозволяє керувати



орієнтацією наноструктур Si (контролювати напрямки травлення) по відношенню до кристалографічної орієнтації підкладки.

5. МКХТ зручний для створення структур з більшим відношенням поверхні до об'єму, порівняно, наприклад, з методом росту пар-рідина-кристал (ПРК), який дозволяє вирощувати нановіскери лише з круглим поперечним перерізом.

6. Створення нанодротів з досконалою структурою створених на монокристалічних підкладках. Тобто, ми вже можемо простежити ряд переваг над іншими методами, серед яких: більш рельєфна поверхня (порівняно з ПРК); мала кількість кристалографічних дефектів, спричинених травленням в розчині (порівняно з реактивним іонним травленням (РІТ), при якому відбувається виникнення дефектів в ділянках, близьких до протравлених поверхонь).

7. Дозволяє створювати як віскери з діаметрами від 5 нм до 1 мкм, так і пори (тобто, немає обмежень по розміру нанодротів). Однак існує обмеження характерного топологічного розміру структури в області травлення макропористого кремнію за правилом  $2W_{sc}$  (де  $W_{sc}$  – ширина області просторового заряду в кремнієвій підкладці на межі розділу підкладка/розчин) [2].

Враховуючи вищезазначені переваги, даний метод може використовуватись для виготовлення різних наноструктур на основі Si або Si/Ge, тому набуває все більшого значення в останні роки. Отримані структури мають великий потенціал для застосування в різних областях: накопичення енергії, перетворення сонячної енергії, створення супергідрофобних матеріалів, використання теплової потужності, хімічні та біологічні сенсори. Тому можна стверджувати, що тема дипломної роботи є **актуальною**.

**Метою дипломної роботи** є розробка технологічного маршруту формування сонячних елементів на текстурованих підкладках монокристалічного кремнію, пасивованих діелектричними шарами.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі **завдання**:

- оптимізувати технології текстуровання монокристалічного кремнію;
- виробити технологію пасивації кремнію діелектричними шарами;
- дослідити морфологію текстурованої поверхні;
- дослідити електро-фізичні та електро-оптичні параметри текстурованої поверхні.

**Об'єктом дослідження** є фоточутливі структури на основі пластин монокристалічного кремнію пірамідально – текстурованих з впорядкованими масивами нанодротів.

**Предметом дослідження** є фото-вольтаїчні характеристик сонячних елементів на основі текстурованих підкладок монокристалічного кремнію, пасивованих діелектричними шарами.

**Результатом дипломної роботи** є отримання оптимального технологічного маршруту формування сонячного елемента на текстурованих підкладках монокристалічного кремнію, пасивованого діелектричними шарами.

**Практичне значення результатів.** Результати проведеної роботи можна використати в сонячній енергетиці для підвищення ефективності роботи сонячної батареї.

# 1 ПАНЕЛІ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ ПІДКЛАДОК

## 1.1 Огляд конструкцій панелей сонячних елементів на кремнієвих підкладках

Панелі сонячних елементів на основі кремнієвих підкладок становлять не менше 90% від загального обсягу наземної сонячної енергетики. При цьому вищезазначені СЕ поділяються на дві основні групи: 1) тонкоплівкові СЕ на основі аморфного, мікро- та нанокристалічного кремнію, процес виготовлення яких може бути здійснений при відносно низьких температурах (< 300 °С), що дозволяє істотно знизити їх вартість. Недоліком таких СЕ є малі значення ККД, зазвичай ті, що не перевищують 10%, а також деградація під дією сонячного випромінювання; 2) СЕ на основі моно- та полікристалічного кремнію мають більші показники ККД і стабільність, ніж СЕ попередньої групи. Однак процес формування таких пристроїв відбувається при високих температурах, що призводить до їх значного підвищення їх вартості та накладає обмеження на мінімальні товщини підкладок.

Альтернативним шляхом розвитку кремнієвої сонячної енергетики є використання гетеропереходів між аморфним гідрогенізованим і кристалічним кремнієм ( $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ ), які володіють всіма перевагами СЕ на основі кристалічного кремнію, в той час як вони можуть бути виготовлені повністю при низьких температурах, використовуючи стандартні процеси кремнієвої електроніки. Низькотемпературний процес формування таких структур дозволяє використовувати більш тонкі пластини  $c\text{-Si}$  і, отже, більш економно витратити матеріал, що неможливо при використанні високих температур внаслідок деформації пластин  $c\text{-Si}$ . СЕ на основі  $a\text{-Si:H} / c\text{-Si}$  мають кращу температурну стабільність характеристик по порівняно з традиційними СЕ на основі монокристалічного кремнію [3]. Перераховані вище фактори

дозволяють істотно знизити вартість виготовлення СЕ на основі гетеропереходів a-Si: H / c-Si по порівняно з СЕ на c-Si.

На рис. 1.1 представлена загальна концепція технології гетероструктурних сонячних елементів і приведено його порівняння з класичною конструкцією фотоелектричного перетворювача (ФЕП) на основі кристалічного кремнію і конструкцією тонкоплівкового ФЕП. Було запропоновано об'єднати ці дві технології, взяти найкраще і замінити дифузійний, високотемпературний процес створення р-n-переходу, на якому відбувається поділ носіїв і генерація фотоструму, на формування гетероконтакта. В цьому випадку в плазмохімічний реактор поміщають кремнієві пластини, і на їх поверхню методом плазмохімічного осадження наносяться тонкі леговані шари аморфного гідрогенізованого кремнію, що формують на ній гетероконтакт. При цьому тип легування кристалічного кремнію і тип легування аморфних шарів задає омичний або бар'єрний контакт на гетеро-інтерфейсі.

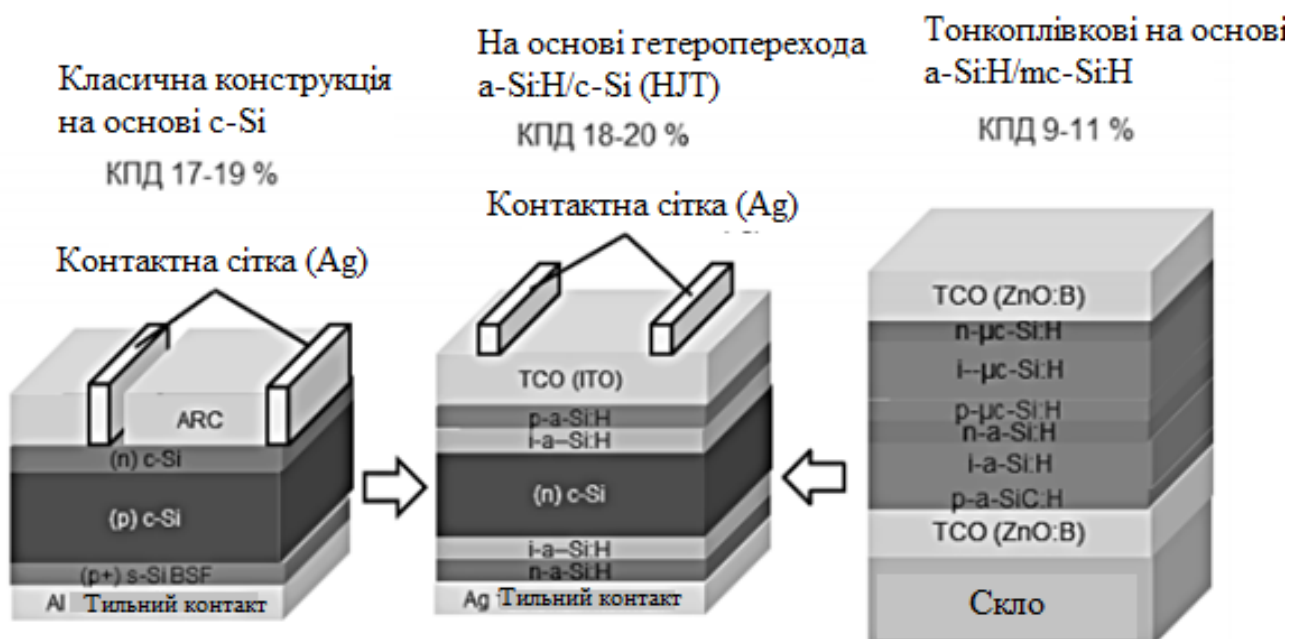


Рисунок 1.1 — Варіанти сонячних елементів на основі кремнієвих підкладок з різною структурою [3]

Цього виявилось достатньо для отримання модуля з ефективністю більше ніж 20% на промисловому обладнанні, що є важливим результатом в області технології сонячних ФЕП на кристалічному кремнії. Поряд з високою ефективністю даний ФЕП має більш низький температурний коефіцієнт за рахунок більш високого бар'єру на інтерфейсі в порівнянні з класичним р-n-переходом, отриманим дифузією або імплантацією. Це означає, що при високих температурах експлуатації він виробляє більше потужності, ніж класичний кристалічний модуль.

Запропонована модернізація забезпечує високий ККД модуля, низькотемпературний процес формування гетеропереходу, оптимальні характеристики при його експлуатації та ціну на ФЕП, порівнянну з класичною кремнієвою технологією (див. табл. 1.1). Важливо, що кінцевим продуктом тонкоплівкової технології був модуль, а в разі переходу на гетероструктурну технологію продуктом є не тільки модуль, а й ФЕПи, з яких можуть збиратися модулі на лініях збірки в місцях локалізації сонячних енергоустановок.

Таблиця 1.1 — Параметри і собівартість кремнієвих сонячних елементів

Основні характеристики	Тонкоплівкові модулі на основі a-Si/ $\mu$ c-Si (tandem)	Модулі на основі c-Si	Модулі на основі гетероперехода a-Si/c-Si (HIT)
Ефективність модуля, %	9-11	17-19	18-20
Температурний коефіцієнт потужності, %/К	0.3	0.4 – 0.45	0.3

Світлова деградація	є	відсутня	відсутня
Кінцева продукція	модулі	модулі, ФЕП	Модулі, ФЕП
Собівартість модуля, EUR/Вт	2- 3%	>75%	1-2% (Panasonic)

На Рис. 1.2 представлена технологія формування гетероструктурних сонячних елементів на основі кристалічного кремнію. Підкладка піддається хімічній обробці з метою структурування і очищення поверхні, після плазмохімічного осадження формуються омичний і гетероконтакт, що складаються з наночарів власного і легованого аморфного кремнію. Струмознімання забезпечується шляхом нанесення на лицьову сторону прозорого провідного покриття (ІТО) і трафаретного друку срібної контактної сітки. Тиловий контакт забезпечується шляхом нанесення шарів ІТО та срібла. Технологічний процес складається з семи операцій, що вигідно відрізняє цю технологію від технології ІВС фірми "Sun Power", що дозволяє отримувати високоефективний, односторонній кристалічний ФЕП такої ж ефективності, але за допомогою 18 операцій.

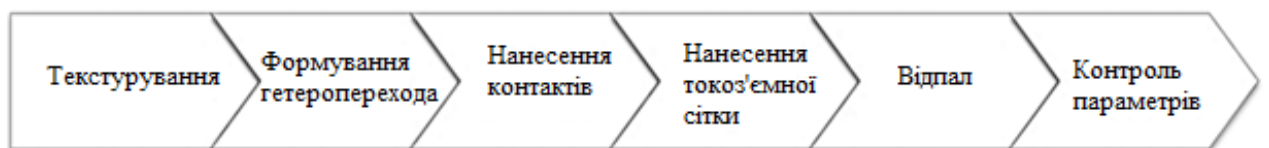


Рисунок 1.2 — Технологічний маршрут виготовлення гетероструктурних сонячних елементів [3]

З точки зору виробництва, основними перевагами кремнієвих гетероструктурних елементів є низькі температури всіх процесів (< 200 °C),

що дозволяє використовувати досить тонкі пластини, а також невелику кількість процесів.

## 1.2 Панелі сонячних елементів на основі гетеропереходу a-Si:H /c-Si

Схема a-Si/c-Si гетероструктурного сонячного елемента з омичним і гетероконтактом, яка була розроблена фірмою Sanyo, представлена на Рис.1.3.

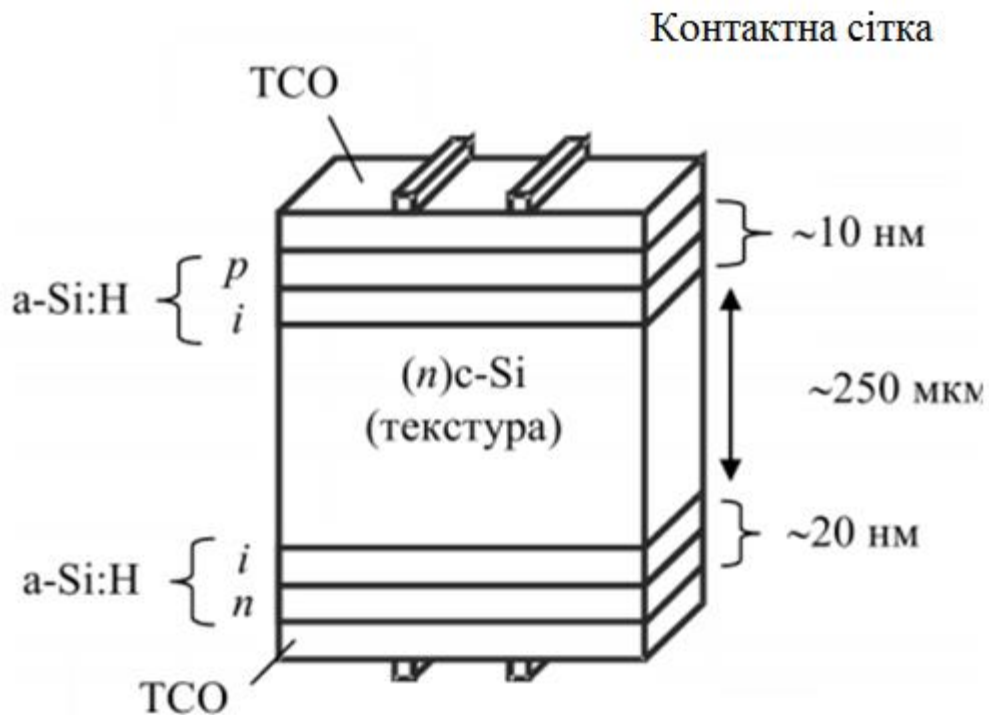


Рисунок 1.3 — Схематичне зображення НІТ-структури компанії Sanyo на підкладці n-типу [13]

Процес виготовлення починається з осадження на монокристалічні пластини n-типу власного пасивованого шару i-a-Si: H та легованого бором p-a-Si:H шару. Шар p-a-Si:H грає роль емітера, а також забезпечує пасивацію поверхні c-Si. Товщина шару p-a-Si:H повинна бути мінімальною, щоб зменшити поглинання в цьому шарі (і, отже, втрати на рекомбінацію), але в той же час достатньою для формування гетеропереходу. Осадження

проводиться на фронтальну (сонячну) сторону методом плазмохімічного осадження (ПХО). На шарах аморфного кремнію формується шар анти відбивного провідного оксиду (ППО) з низьким поверхневим опором (3-100 Ом/кв.). ППО отримують методом магнетронного розпилення. Струмознімання здійснюється за рахунок нанесення металевої сітки методом трафаретного друку. З тильного боку також осаджують власний пасивуючий шар і-а-Si:H та шар n-а-Si:H, який потрібен для створення поля з тильного боку (back surface filed). На цей легований шар наноситься шар ППО. Виготовлення СЕ завершується нанесенням металевих електродів на обидві сторони гетероструктур (зверху в вигляді сітки). В якості альтернативи може бути також використана комбінація з шару ППО і металевої контактної сітки.

Перші гетероструктури a-Si /c-Si було досліджено в 1974 році В. Фусом [4]. Через кілька років було виявлено, що власні шари a-Si:H добре пасивують поверхню c-Si [5]. Перший сонячний елемент з використанням кремнієвих гетероструктур було описано в 1983 році Хамакавою. В перших пристроях використовувались c-Si n-типу і тонкі емітери леговані бором a-Si:H (p-тип), що дозволило отримати елементи з ККД близько 12%. Ці елементи мали досить скромні значення фактора заповнення, що підштовхнуло дослідників до детальнішого аналізу, в ході якого було виявлено високу щільність зворотного струму (темнового), що вказувало на велику щільність станів на інтерфейсі. Великий ривок відбувся після впровадження буферного шару aSi: H між легованим емітером і кремнієвою пластиною з метою зниження щільності станів на інтерфейсі. Така структура отримала назву гетеропереходу з тонким власним шаром (Heterojunction with Intrinsic Thin layer - HIT) і дозволила отримати елементи з ефективністю 14,5% [6]. Варто відзначити, що саме власний буферний шар сприяє отриманню рекордно високих значень напруги розімкнутого кола і ефективності кремнієвих гетероструктурних сонячних елементів. Використання схожої гетероструктури з пасивуючим тильним контактом сприяло зростанню ефективності до 18% [7]. Цей результат підкреслює



важливість наявності гетероструктурного контакту також з тильної сторони сонячного елемента.

У 2003 р компанія Sanyo представила сонячний елемент цього типу, який мав рекордну ефективність 21,3% на площі  $100 \text{ cm}^2$  [31]. Конструкція з тих пір принципово не змінювалася. СЕ виготовлялися на кремнієвих підкладках, отриманих методом Чохральського, які були текстуровані з обох сторін перед осадженням тонкого буферного шару нелегованого і-а-Si:H. У структуру СЕ входять тонкий р-а-Si:H емітер з фронтальної сторони пластини і шар n-а-Si:H на тильній поверхні для формування тильного потенційного бар'єру. Такі СЕ мали наступні значення параметрів: напруга розімкнутого кола - 717 мВ, струм короткого замикання -  $38,6 \text{ mA/cm}^2$  та фактор заповнення - 77%.

Компанія Sanyo як і раніше є лідером в цьому напрямку, досягнувши рекордного на сьогоднішній день значення ККД - 23% на лабораторному зразку площею  $100,4 \text{ cm}^2$  [3] СЕ має значення напруги розімкнутого кола 728 мВ, струму короткого замикання  $39,52 \text{ mA/cm}^2$  та фактор заповнення 80%.

Компанією Sanyo ведуться також інтенсивні роботи зі зменшення товщини використовуваної підкладки з метою зниження витрати кремнію.

Передбачається, що розвинена Sanyo технологія виготовлення структур дозволяє настільки мінімізувати рекомбінаційні втрати на межах розділу, що домінуючим процесом стає рекомбінація в об'ємі. На сьогодні отримано значення ККД 24,7% на підкладці товщиною 98 мкм. Для отримання цих параметрів було проведено оптимізацію оптичних властивостей прозорого покриття і текстури поверхні, яка дозволила покращити показники спектральної характеристики СЕ на тонких підкладках [3].

Промислове виробництво СЕ на основі гетеропереходів а-Si:H/c-Si почалося в 1997 р. компанією Sanyo з випуску СЕ площею  $100 \text{ cm}^2$  та ККД 17,3%, в яких використовувалися підкладки з кристалічного кремнію n-типу товщиною 250 мкм. Перший модуль на основі цих гетеропереходів

називався HIT Power 21TM, потужністю 180 Вт та площею 1,18 м<sup>2</sup>, був світовим лідером серед модулів промислового виробництва, що дозволяло зменшити площу, використану для встановлення модулів, на 20% у порівнянні з традиційними модулями.

Слід зазначити, що всі результати компанією Sanyo були отримані з використанням пластин кристалічного кремнію n-типу, в той час як в Європі і США проводяться дослідження не тільки на c-Si n-типу, але також з використанням кремнієвих підкладок p-типу провідності [9], [10]. Значні результати було досягнуто в HZB (Німеччина) - 20 і 18% на c-Si n- і p-типів відповідно. Рекорд на європейському рівні досягнуто в Roth&Rau (Швейцарія) – 21,9 % на c-Si n-типу. У INES (Франція) було отримані значення 21% на c-Si n-типу і 18% на c-Si p-типу.

Теоретична верхня межа ККД, рівна 29,43% [11], залежить від числа поглинутих фотонів та фотогенерованих носіїв заряду, що надійдуть на електроди.

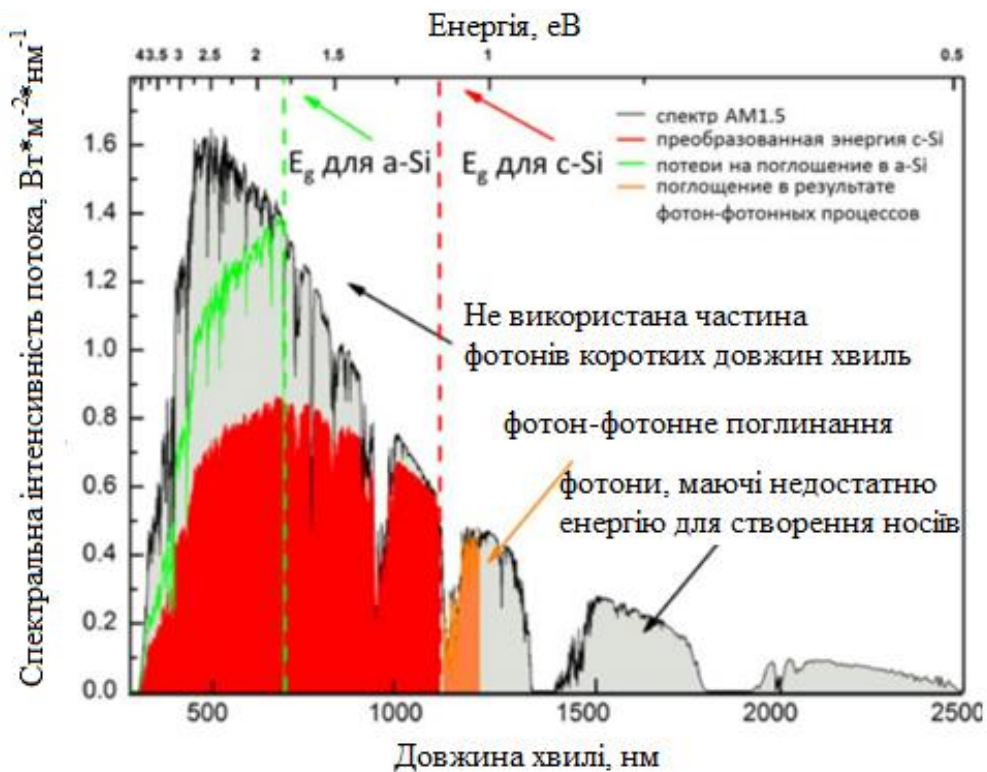


Рисунок 1.4 — Спектр сонця при атмосферному тиску 1.5 та зазначеним діапазоном поглинання c-Si і a-Si

Гетеропереходи, як багат шарові структури, а-Si і ППО, як напівпровідники з певною шириною забороненої зони, можуть спричинити виникнення паразитного поглинання. Щільність струму короткого замикання  $J_{кз}$  значно знижують фотони не зайняті с-Si.

Для мінімізації спотворень поглинання, необхідно знизити товщину шару а-Si, але при цьому слід залишити його досить товстими, щоб пасивувати поверхню с-Si і ефективніше зібрати носії заряду (менше 15 нм). Товщина пов'язана з коефіцієнтом поглинання співвідношенням Ламберта-Бера:

$$T = \frac{I_{\text{прош}}}{I_{\text{пад}}} = \exp(-\alpha d) \quad (1.1)$$

де  $I_{\text{прош}}$  та  $I_{\text{пад}}$  – інтенсивність випромінювання, що проходить крізь напівпровідник і падає на поверхню напівпровідника;  $\alpha$  - показник поглинання,  $T$  - коефіцієнт пропускання і  $d$  - товщина поглинаючого шару.

Сірим кольором (Рис. 1.4) зазначено сонячний спектр за атмосферного тиску 1,5 (AM 1.5). Червоним і зеленим показані діапазони поглинання з-Si і а-Si, позначивши конкретні енергії (або довжини хвиль), при яких виникають втрати щільності фотонів.

## **1.2 Особливості вибору підкладок та підготовки поверхні кремнієвих пластин**

Кремній р-типу став стандартним для застосування на ринку монокристалічних кремнієвих сонячних модулів [12]. Незважаючи на це сонячні елементи з найбільшою ефективністю, отримані останнім часом, використовують кремній n-типу, отриманий методом Чохральського. Це пояснюється декількома факторами.

По-перше, вартість пластин сильно залежить від наявності в них домішок. Більшість дефектів спричинених перехідними металами мають більший електронно-захоплюючий поверхневий переріз, ніж захоплюючі

дірки. Отже, для однакових концентрацій домішок, час життя неосновних носіїв  $\tau$  в кремнії n-типу вищий, ніж в кремнії p-типу.

По-друге, довгостроковий вплив сонячного випромінювання може сильно вплинути на  $\tau$  c-Si p-типу, наприклад, коли одночасно є домішки бору і кисню або бору і заліза [13]. Ефекту зниження  $\tau$  не спостерігається для пластин n-типу. При виборі кремнію n-типу, матеріал, отриманий методом Чохральського, може бути використаний замість більш дорогого матеріалу, отриманого методом зонного плавлення, який містить менше кисню. При цьому електронні властивості не будуть сильно відрізнятись.

По-третє, поверхневі стани, які в основному являють собою обірвані зв'язки в кремнії, характеризуються значним співвідношенням поверхневого перерізу захоплення електроном до поверхневого перерізу захоплення діркою ( $> 100$ ). До того ж, пасивація c-Si пластин p-типу складніша, ніж пластин n-типу.

Кращім матеріалом для кремнієвих гетеро структурних сонячних елементів вважається монокристалічний, а не полікристалічний кремній. Однією з причин цього є те, що властиві процесу виготовлення низькі температури не сприяють поліпшенню в об'ємі пластин, яке зазвичай пов'язане з гетеруванням домішок [14] або гідруванням дефектів [15]. Матеріал хорошої якості, з часом життя неосновних носіїв порядку декількох мілісекунд, необхідно використовувати з самого початку процесу. До того ж, монокристалічні пластини мають високий ступінь орієнтації, що може бути досить критичним для конформного осадження тонких плівок.

Зазвичай для виробництва сонячних пластин використовують підкладки з орієнтацією (100). У зв'язку з розпадом кристала, який залежить від щільності зв'язків, піраміди, орієнтовані в напрямку (111) виявляються в ході анізотропного травлення в лужних розчинах [16]. Це одночасно сприяє зниженню зовнішнього оптичного відбиття і покращує внутрішнє відбиття [17]. Сторони пірамід мають розмір близько 5-10 мкм. Текстурування часто комбінується з процесом видалення ушкоджень, викликаних дротами із

застосуванням абразиву, які можуть досягати до 5-10 мкм вглиб по обидва боки пластини.

Дуже важливо, щоб плоскі грані пірамід дозволили наносити рівномірний нанометровий шар аморфного кремнію методом ПХО і трохи більше товсті шари ППО методом магнетронного розпилення, так як обидва методи є спрямованими. Як приклад, шари a-Si:H, осаджені на текстуровані монокристалічні пластини приблизно в 1,7 рази тонше, ніж осаджені на плоскі поверхні при однаковому часі осадження [18]. Отримання рівномірних по товщині шарів практично неможливо на полікристалічних пластинах, схильних до ізотропного травлення, тому що утворюється поверхня з впадинами U-образної форми.

Перед осадженням шарів необхідно отримати площині з контрольованим рельєфом для отримання високої якості пасивації [19]. Травлення в плавикової кислоті (HF) широко відомо в напівпровідникової промисловості. Цей вид травлення дозволяє отримати хімічно стабільну поверхню без забруднень [20]. Зазвичай, травлення в плавикової кислоті це один з кроків ретельно розробленої схеми чистки пластин, яка включає в себе послідовне окиснення (Наприклад, розчином перекису водню) з подальшим видаленням шару оксиду в розчині плавикової кислоти (метод розроблений компанією RCA (Radio Communication Association)) [21]. Процес окиснення сприяє росту на поверхні пластини шару, який дозволяє захоплювати забруднення. Процес відновлення дозволяє стравити оксид з поверхні і видалити забруднення. Також це одночасно дозволяє отримати на поверхні пластини гідрогенізовані поверхневі стани [22]. Особливо важливим є дотримання мінімальних перерв між чищенням пластин і процесами осадження шарів.

Текстурування поверхні кристалічного кремнію в даний час найчастіше здійснюють за допомогою хімічного або плазмового травлення. Формування пірамід відбувається внаслідок сильної залежності швидкості травлення від орієнтації кристала. Найнижча швидкість травлення спостерігається на

площині (111), тому що щільність упаковки атомів тут найвище. В результаті, найбільш ефективно піраміди формуються на монокристалічних підкладках кремнію з орієнтацією (100). Середній розмір текстур і однорідність їх розподілу істотно залежать від умов технологічного процесу [23] і щільності дефектів в підкладці [24].

Ефективне проникнення падаючого випромінювання в об'єм напівпровідника через текстуровану поверхню забезпечує високу швидкість генерації електронно-діркових пар. Можливості поліпшення електрофізичних характеристик сонячних елементів були теоретично досліджені в роботі [25]. Отримані результати підтвердили, що ФЕП на основі мікротекстурованих пірамідальними текстурами підкладках, мають максимальне значення  $J_{\text{кз}}$  вище на кілька  $\text{мА/см}^2$ , ніж в структурах з гладкими поверхнями, і може досягати значень більше  $40 \text{ мА/см}^2$  при товщині підкладок (100-150)  $\mu\text{м}$  в умовах АМ1.5.

Антивідбивні властивості текстурованих поверхонь помітно залежать від співвідношення між довжиною хвилі падаючого випромінювання  $\lambda$  та характерними розмірами пірамід  $\Lambda$  [26]. Якщо  $\lambda \gg \Lambda$ , то необхідно використовувати наближення ефективного середовища [27], в рамках якого світло проникає крізь текстуровану поверхню як крізь плівку з безперервно змінюючоюся ефективною діелектричною проникністю (Рис. 1.5.).

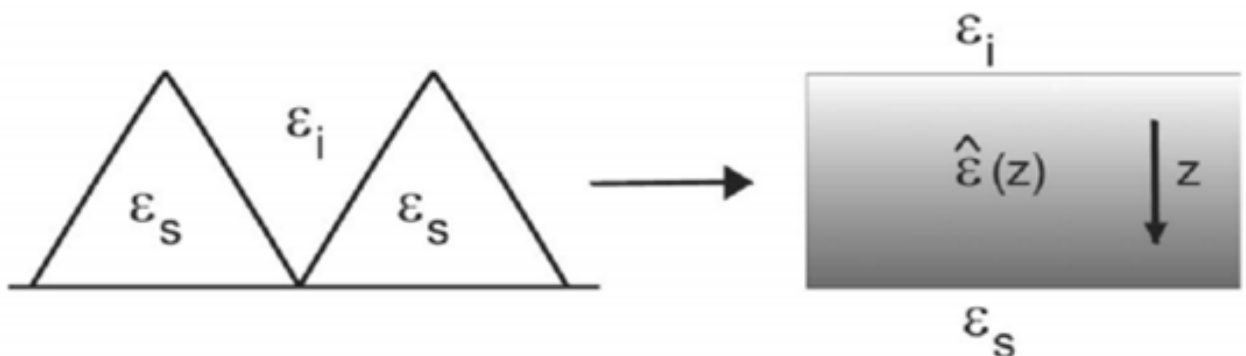


Рисунок 1.5 — Ілюстрація наближення ефективного середовища [27]. Де  $\epsilon_s$  - діелектрична проникність напівпровідникового кристала;  $\epsilon_i$  - діелектрична проникність навколишнього середовища

Обчислення коефіцієнта відбивання в цьому випадку ґрунтується на безпосередньому вирішенні рівнянь Максвелла в неоднорідному середовищі [28]. Збільшення відношення висоти пірамід  $d$  до довжини хвилі  $d/\lambda$  призводить до збільшення плавності зміни ефективної діелектричної проникності і відповідно до зменшення величини коефіцієнта відбивання  $R$ . Оцінки показують [36], що для щільно упакованих пірамід з квадратною основою спостерігається наступна залежність при нормальному падінні випромінювання:

$$R \sim \left(\frac{d}{\lambda}\right) \quad (1.2)$$

А в разі неповного заповнення підкладки основами пірамід слід очікувати, що пропорційно збільшенню висоти пірамід до  $d \approx \lambda$ , коефіцієнт відбивання буде наближатись до деякого постійного значення, яке визначається ефективною діелектричною проникністю текстурованої поверхні.

При  $\lambda \ll \Lambda$  оптичні властивості текстурованих поверхнях не залежать від довжини хвилі падаючого випромінювання, а визначаються тільки геометрією пірамід. Для дослідження ходу променів в цьому випадку широко використовується метод трасування (Рис. 1.6.), який полягає в запуску безлічі геометричних променів і відстеження взаємодій кожного з них із заданими поверхнями [29].

Кути відбиття, амплітуди і фази променів при кожному відбитті можуть бути розраховані за допомогою добре відомих формул Френеля [30]. Величина кінцевого коефіцієнта відбиття визначається вкладками первинних і вторинних променів. До виходу з структури, нормально падаючий промінь зазнає певну кількість відображень від граней пірамід.

Можна показати [27], що при повному заповненні пірамідами підкладки, число перевідбиттів прямо пропорційно висоті піраміди, а коефіцієнт відбиття експоненційно зменшується:

$$R \sim \exp(d/\Lambda) \quad (1.3)$$

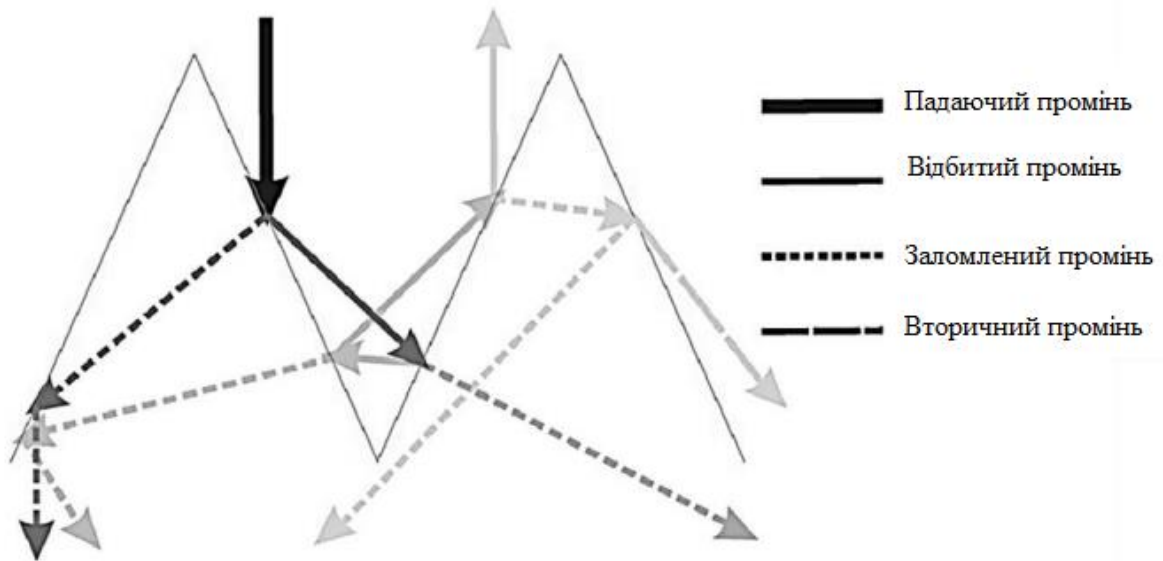


Рисунок 1.6 — Класифікація променів [27]

Якщо заповнення пірамідами підкладки неповне, то при збільшенні відношення  $d/\Lambda$  функція  $R(d/\Lambda)$  спочатку падає до деякого мінімуму, а потім асимптотично зростає до значення, відповідаючого відбиттю від нетекстурованих поверхні.

### Висновки до розділу

В даному розділі було проаналізовано перспективи розвитку сонячної енергетики. Виявлено, що формування СЕ на основі гетеропереходів є перспективним через низькотемпературний процес формування таких структур, що дозволяє використовувати більш тонкі пластини c-Si і, отже, більш економно витратити матеріал, що неможливо при використанні високих температур внаслідок деформації пластин c-Si. СЕ на основі a-Si: H / c-Si мають кращу температурною стабільністю характеристик по порівняно з традиційними СЕ на основі монокристалічного кремнію.



## 2 ПІДГОТОВКА КРЕМНІЄВИХ ПЛАСТИН І ВИБІР МЕТОДІВ ЇХ ДОСЛІЖЕННЯ

### 2.1 Підготовка кремнієвих пластин

Значний вплив на підсумкові значення напруги розімкнутого кола і струму короткого замикання мають перші стадії виготовлення кремнієвих гетероструктурних СЕ: якість процедури текстурирования пластин, що впливає на рельєф поверхні, і підготовка поверхні для плазмохімічного осадження.

#### 2.1.1 Хімічне очищення в розчинах

Залежно від мети очистки поверхневих шарів напівпровідникових пластин застосовуються різні хімічні реагенти (органічні або неорганічні) з відповідними характеристиками. Тривалості обробок, температури та склад розчинів залежать від типу оброблюваних пластин, стану їх поверхні перед обробкою і подальших технологічних операцій. Після впливу хімічних реагентів на пластину, проводиться відмивання пластин в чистій деіонізованій воді (з опором не менше 18 МОм·см) з метою видалення залишків розчину, адсорбованого на поверхні. Шар оксиду кремнію, що запобігає проникненню домішок-забруднень в структуру кремнію, формується в результаті обробки в хімічних розчинах.

Першим широко використовуваним процесом хімічної обробки був двохстадійний процес, розроблений фірмою RCA (Radio Corporation of America) в 1965 р. [32]. Процес проводиться на основі водної суміші перекису водню  $H_2O_2$ , аміаку  $NH_4OH$  (RCA Standart Clean1, далі RCA-1) та водної суміші перекису водню з соляною кислотою  $HCl$  (RCA SC-2, далі RCA-2). Насьогодні, даний вид обробки широко застосовується з деякими змінами концентрацій розчинів, температурних режимів, варіюванням часу обробки. Можливо проведення додаткових операцій обробки в інших

реагентах, спрямованих на підвищення ефективності очищення поверхні пластин [33].

Використовувана RCA обробка складається з послідовно виконуваних операцій:

- $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1:5) при  $80^\circ\text{C}$  – видаляються механічні частки, органічні забруднення;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$  (20-10:1)  $20^\circ\text{C}$  – шар  $\text{SiO}_2$  видаляється;
- $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1:6) при  $80^\circ\text{C}$  – видаляються механічні забруднення;
- отмывка в воді после обробки в кожному з реагентів;
- сушка.

В результаті обробки в хімічних розчинах, пластина покрита шаром оксиду кремнію, який запобігає проникненню домішок та забруднень в структуру кремнію. Операції сушки після обробки Si пластин в хімічних речовинах є критичними, бо можливе повторне забруднення підкладок, що може привести до загальних незадовільних результатів усього процесу очищення.

Традиційна "рідинна" хімічна RCA відмивка має ряд істотних недоліків, до яких слід віднести: велику кількість етапів хімічного відмивання, значні обсяги використання хімічних реагентів та деіонізованої води. Крім того, використання хімічних сумішей при високій температурі сприяє швидкому випаровуванню рідин і погіршенню якості розчинів. Вдосконаленням традиційного процесу RCA займаються практично всі великі технологічні центри. Проте, застосування очищення по методу RCA дозволяє досягти високих показників сонячних елементів [34] і для застосування є оптимальним варіантом.

### 2.1.2 Видалення механічно порушеного шару (хімічне полірування)

Для видалення порушеного шару використовують головним чином два методи [35]:

- Кислотне травлення - суміші азотної  $\text{HNO}_3$  і плавикової кислот  $\text{HF}$  з водою (або оцтовою кислотою  $\text{CH}_3\text{COOH}$ );
- Лужне травлення - водні розчини гідроксиду калію  $\text{KOH}$  або натрію  $\text{NaOH}$ .

Кращими поліруючими властивостями володіють кислотні травники з великим вмістом азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ :  $\text{HF}$  = 2: 1 або 3: 1). Для зменшення швидкості травлення до основних кислот додають оцтову кислоту  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , яка уповільнює окислення кремнію і розчинення оксиду і полегшує управління процесом травлення.

Для травлення кремнію застосовують водні розчини гідроксиду калію або натрію. Швидкість травлення зростає зі збільшенням температури і концентрації травника. Для забезпечення постійної швидкості травлення необхідно перемішування травник, процес супроводжується виділенням тепла. Швидкість травлення максимальна при 30% концентрації травника. Травлення кремнію виконують при 80-100 ° С в розчинах, що містять 10-30% лугу.

Лужне травлення кремнію має анізотропний характер, дає блискучу, але не дзеркально гладку поверхню. Воно застосовується для згладжування поверхні, виявлення дефектів і стоншення пластин.

При виготовленні пластин кремнію великого діаметру кислотне травлення не дозволяє зберігати необхідну плоско паралельність сторін і однорідність геометричних параметрів. Тому, для видалення механічно порушеного шару після нарізання пластин великого діаметра доцільніше застосовувати лужне травлення.

### 2.1.3 Текстурування

Кінцевою метою хімічної обробки кремнієвих підкладок в розчинах є видалення забруднень, локальних пошкоджень поверхні і виготовлення спеціальної топології поверхні, щоб зменшити відбиття світла.

Текстурована поверхня буде являти собою безліч хаотично розташованих пірамід вкритих масивами нанодртів.

Призначення цих структур полягає в зменшенні відбиття і збільшенні довжини шляху проходження випромінювання в активних кремнієвих шарах. Очевидно, що текстуровані поверхні збільшують поглинання світла за рахунок багаторазових відбиття від стінок пірамід.

Для створення пірамідальних структур в роботі було використано метод "випадкових пірамідальних" текстур. Формування нанодртів мікротекстурованих підкладках відбувалось методом метал-каталітичного хімічного травлення (МКХТ).

### 2.1.4 Пасивація

Підчас процесу хімічного травлення кількість обірваних водневих зв'язків на поверхнях Si пластин збільшується [37]. Вони є центрами рекомбінації електронно-діркових пар, згенерованих фотонами. Цей фактор значно впливає на ККД ФЕП. Альтернативним рішенням цієї проблеми є пасивація кремнієвих пластин. Оптимальним є використання прозорого полімеру (ПДМС), який є силаном за своєю природою. Це сприяє насиченню обірваних зв'язків кремнію на поверхні кремнієвих нановіскерів. Основною причиною їх наявності можна вважати використання рідких травників (Рис. 2.1).

Фенил-трихлоросилан (PTS), октадецил-триетоксисилан (OTES), гексаметил-дисилан (HMDS), октадецилтриметоксисилан (OTMS) можуть виступати у якості аналога полімеру полідиметилсилоксану (ПДМС) можуть

бути силани. Аналогічно пасивації воднем, вони здатні ковалентно зв'язуються з обірваними зв'язками кремнію (рис. 2.1).

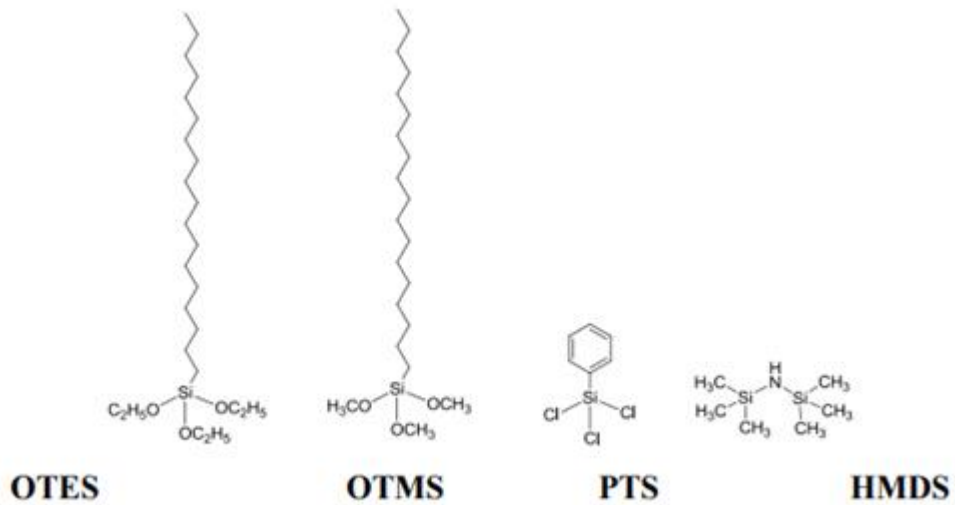


Рисунок 2.1 — Будова молекул силанів для пасивації поверхні нановіскерів Si, отриманих методом хімічного метал-каталітичного травлення

## 2.2 Методи дослідження

Для дослідження пластин кремнію в даній роботі використовувалися наступні методи дослідження.

### 2.2.1 Електронна скануюча мікроскопія

Метод використовувався для дослідження мікроструктури поверхні кремнієвих пластин.

Основна інформація, що отримується за допомогою скануючої електронної мікроскопії (Scanning Electron Microscopy – SEM), це дані про мікроструктуру і рельєф поверхні з роздільною здатністю до 1,5 нм. Зображення поверхні може бути отримано у відбитих і у вторинних (тобто відбитих із досліджуваного зразка) електронах. Оскільки на відбиття електронів дуже сильно впливають порядковий номер елемента та

локальний кут падіння, то зображення у відбитих електронах залежить як від топографії, так і складу зразка. Вторинно-електронна емісія в основному визначається топографією поверхні [2].

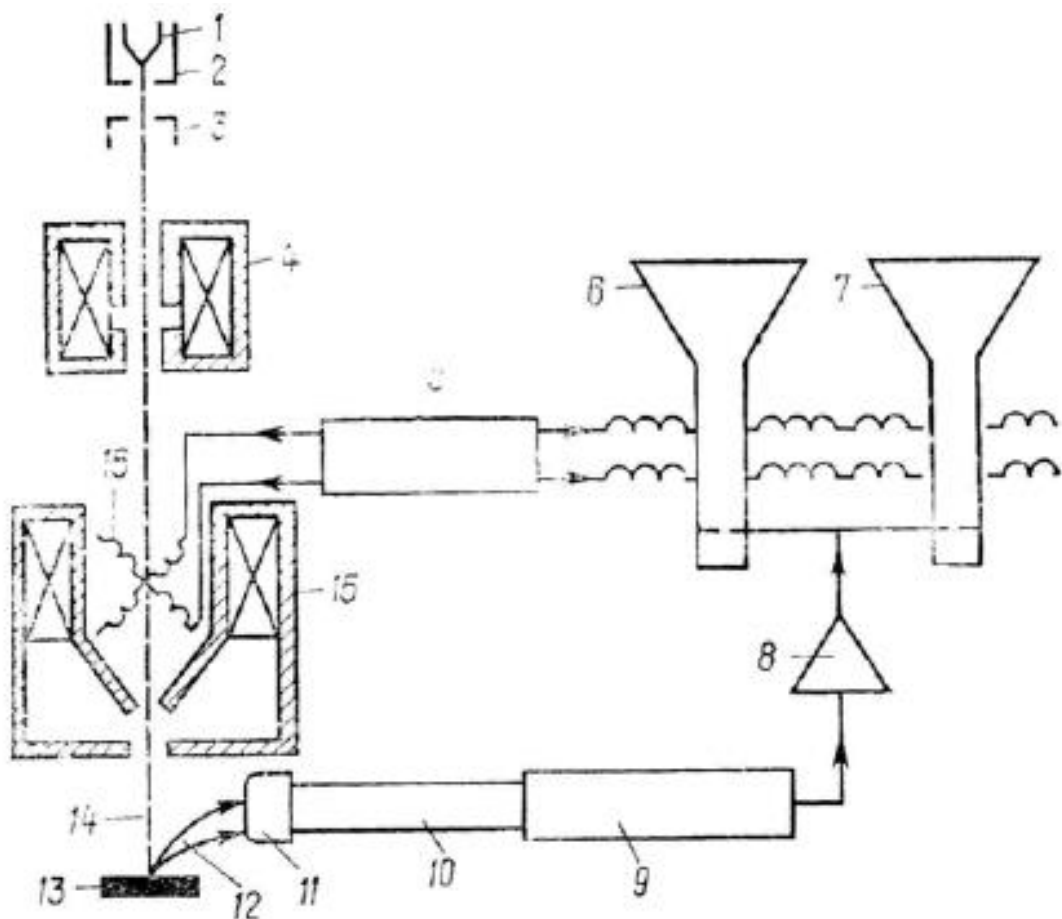


Рисунок 2.2 — Принципова схема пристрою електронного скануючого мікроскопа: 1 – катод; 2 – фокусуєчий електрод; 3 – анод з отвором; 4 – конденсорна електромагнітна лінза; 5 - система керування електронним пучком; 6 – електронно-променева трубка для перегляду зображення; 7 – електронно-променева трубка для реєстрації зображення; 8 – посилювач сигналу фотоелектронного помножувача; 9 – фотоелектронний помножувач; 10 – світловод; 11 – сцинтилятор; 12 – потік відбитих або вторинних електронів; 13 – зразок; 14 – скануючий електронний пучок; 15 – електромагнітна лінза-об’єктив; 16 – відхиляючі котушки, що забезпечують можливість сканування поверхні зразка.

Для повного нівелювання ролі нетопографічних факторів і рішення проблеми стікання заряду з непровідних ділянок (що викликає розмиття зображення) на поверхню зразків часто напилюють золото. Скануюча електронна мікроскопія часто поєднується з рентгенофлуоресцентною спектроскопією, що дозволяє отримувати інформацію про елементний склад на окремих ділянках поверхні зразка [38].

### 2.2.2 Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силовий мікроскоп використовувався для отримання зображень поверхні і оцінки величини шорсткості пластин кремнію.

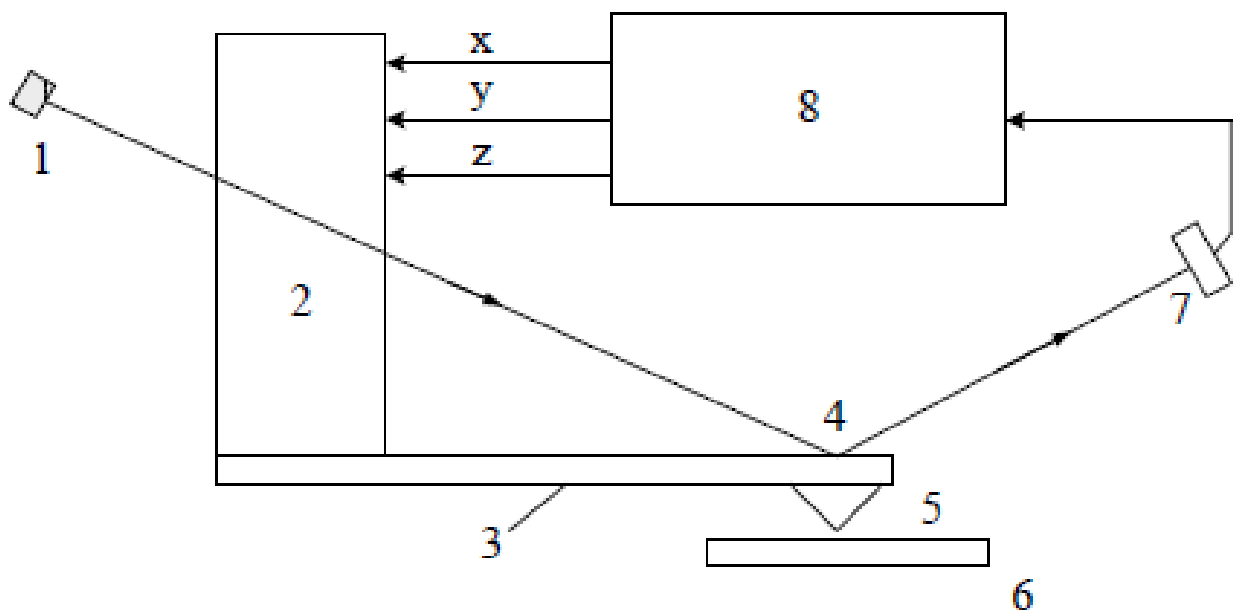


Рисунок 2.3 – Принципова схема атомно-силового мікроскопа: 1 – напівпровідниковий лазер, 2 – п'єзопривід, 3 – кантилевер, 4 – дзеркало, 5 – пірамідка, 6 – зразок, 7 – мультисегментний фотодетектор, 8 – система керування. Кантилевер – пружний елемент головки мікроскопа – виготовляється із кремнію з використанням мікроелектронних технологій; пірамідка із нітрида кремнію на його кінці, що виконує роль голки, отримується методом молекулярно-променевої епітаксії [39]

У випадку атомно-силової мікроскопії (Atomic Force Microscopy, AFM) для вивчення рельєфу поверхні використовується різка залежність атомних сил взаємодії між тілами в нанометровій області відстаней. В цілому гранична роздільна здатність AFM трохи менша, ніж у STM, однак, на відміну від останнього, методом AFM можна вивчати не тільки провідні, але і не провідні зразки. Важливо також, що дослідження поверхні можуть проводитися у повітрі і навіть у водному розчині. Більш того, виміри, що виконуються у повітрі, насправді проводяться у водному середовищі. Крім того, оскільки атомні силові взаємодії одночасно виступають в ролі джерела тертя, то, реєструючи пружні деформації кантилевера, при скануванні можна отримати інформацію про локальну величину тертя.

### **Висновки до розділу**

Було розглянуто основні стадії підготовки кремнієвих пластин та обрано оптимальні режими їх реалізації з метою підвищення ККД фоточутливих елементів на їх основі.

Хімічне очищення пластин в розчинах буде відбуватись шляхом RCA обробки. Видалення хімічно порушеного шару буде відбуватись шляхом лужного травлення кремнію. Воно застосовується для згладжування поверхні, виявлення дефектів і стоншення пластин. Мікротекстурування пірамідальними структурами буде відбуватись методом “ випадкові пірамідальні ”, а формування нанодротів – методом метал-каталітичного хімічного травлення (МКХТ). Для пасивації поверхні буде використано прозорий полімер (ПДМС).

Було розглянуто методи дослідження морфології кремнієвих пластин. Проаналізувавши вищезазначене, обрано найбільш ефективний в нашому випадку, який дозволить з меншими похибками дослідити зміну параметрів текстурованої кремнієвої пластини. На відміну від інших, SEM дозволяє



отримати дані про мікроструктуру і рельєф поверхні з роздільною здатністю до 1,5 нм. Також має шляхи зниження впливу нетопографічних факторів і вирішення проблеми стікання заряду з непровідних ділянок, тому, при проведенні експериментальної частини, ми будемо застосовувати саме його.

### 3 ТЕКСТУРУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

#### 3.1 Текстурування пірамідальними структурами

При мікротекстуруванні монокристалічних пластин часто використовується метод "випадкової пірамідальної" текстури. Текстурування відбувається шляхом травлення уздовж граней кристалічних площин, що призводить до формування пірамідальних структур, якщо поверхня відповідним чином вирівняна по відношенню до внутрішніх атомів. Схематичне зображення теоретично отриманих пірамід показано на рис.3.1.

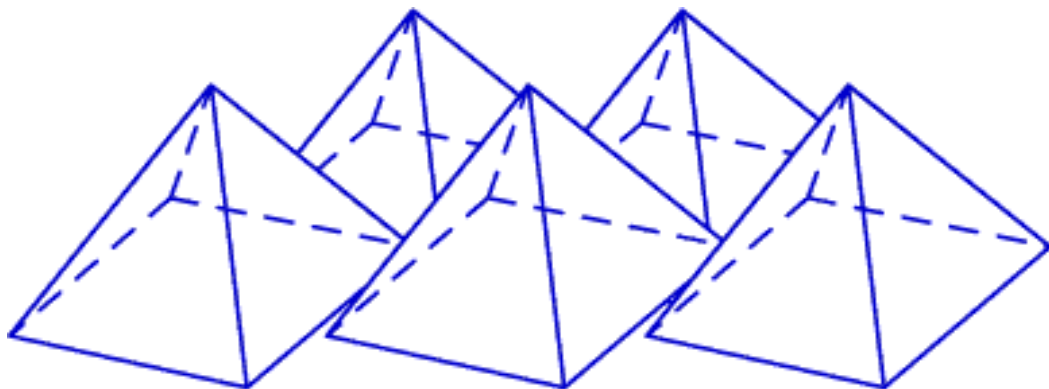


Рисунок 3.1 — Піраміди з квадратною основою, які формують поверхню кристалічного кремнієвого сонячного елемента відповідним чином текстурованою [1]

##### 3.1.1 Виготовлення експериментальних зразків

Для проведення експериментів були використані поліровані кремнієві пластини р-типу, кристалографічною орієнтацією (100) і питомим опором 10 Ом×см. Формування пірамідальних структур відбувалось методом "випадкові пірамідальні".

Найбільш ефективним для формування пірамідальних структур був нищезначений технологічний маршрут, про що свідчила матова, однорідна за кольором поверхня зразків. Це означає, що зняття матричного шару,

відмивка та сушка зразків проведені вдало, тому не треба коректувати технологічний маршрут.

Оптимальний технологічний маршрут текстурування кремнієвих підкладок пірамідальними структурами:

1. Травлення матричного окису. 40% HF протягом 2хв.
2. Відмивка в деіонізованій воді 2хв.
3. Травлення порушеного шару. 25% КОН при 80<sup>0</sup>С протягом 25хв.
4. Очистка в ізопропиловому спирті протягом 10 хв.
5. Травлення текстури проводилося в суміші КОН і ізопропиловий спирт (IPA) (2% КОН, 7% IPA) при 80<sup>0</sup>С протягом 30 хв.
6. Очистка зразків після текстурування. Зразки очищалися в суміші 5:1:1 H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при температурі 70<sup>0</sup>С протягом 10 хв.
7. Відмивка в деіонізованій воді DI.

Сформовані в результаті анізотропного травлення кремнієві піраміди на поверхні пластини показані на рис. 3.2 та рис 3.3.

З SEM зображення пірамід (Рис. 3.3), за розробленим технологічним маршрутом, отримано наступні параметри структур:

Ширина пірамід  $l = 12$  мкм;

Висота пірамід  $h = 8,57$  мкм;

Час травлення  $t = 30$  хв;

Швидкість травлення пірамід  $v_{\text{пір}} = \frac{h}{t} = \frac{8,57 \text{ мкм}}{30 \text{ хв}} \approx 0,29 \text{ мкм/хв}$

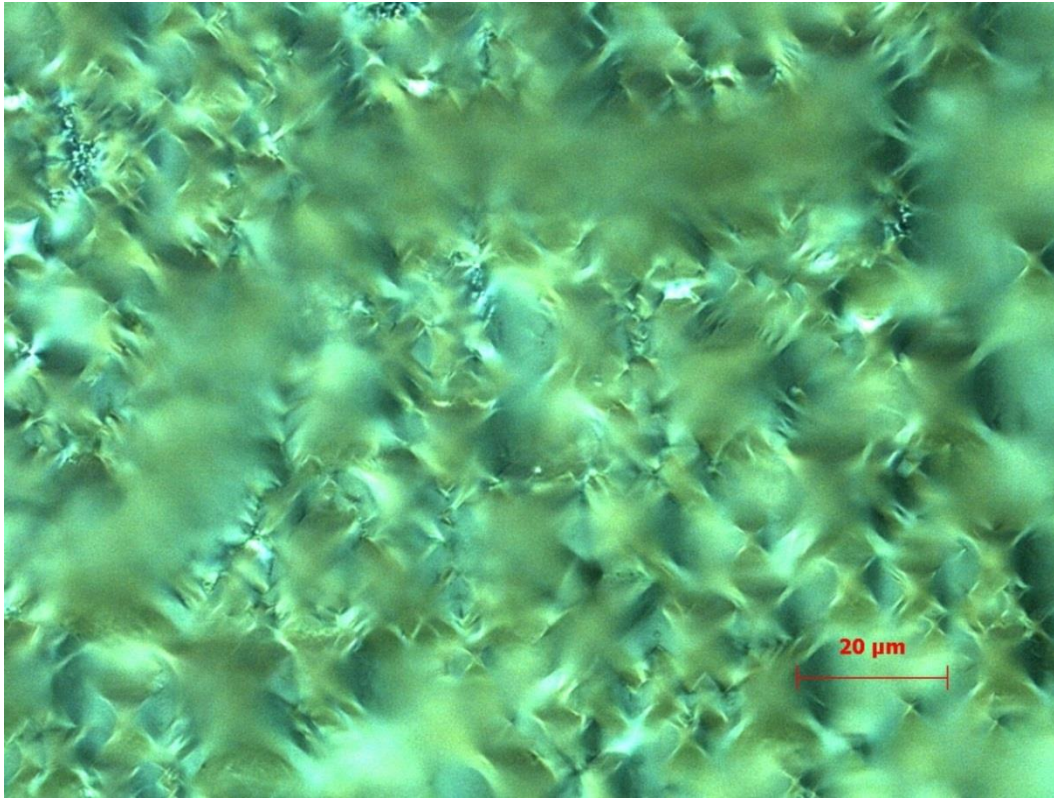


Рисунок 3.2 — Зображення поверхні монокристалічного кремнію після текстурування (40% HF, 2% KOH) отримане оптичним мікроскопом з роздільною здатністю 1:20

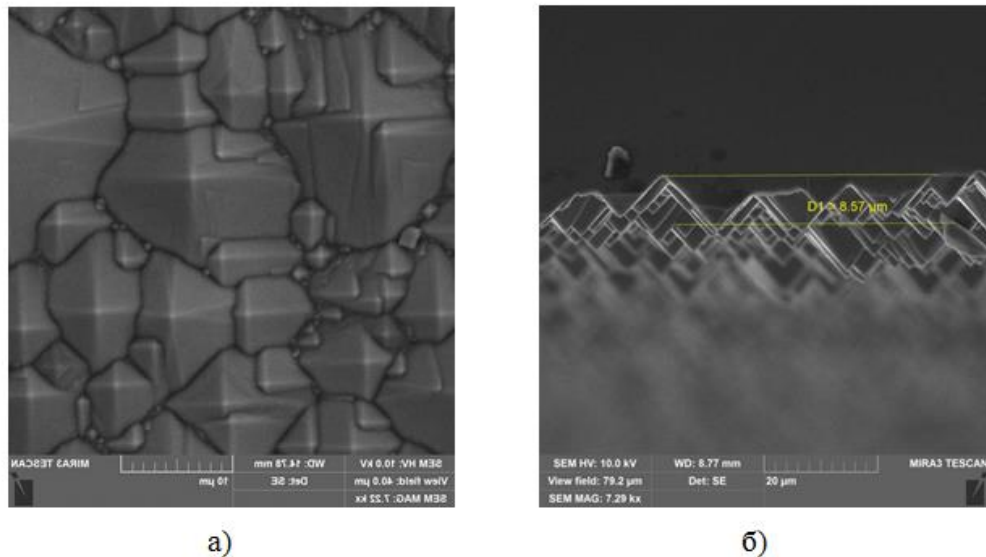


Рисунок 3.3 – SEM фотографії текстурованої поверхні кремнію отриманої у відповідності до запропонованого технологічного маршруту: а) вид зверху, б) поперечний переріз

## 3.2 Текстурування нанодротів МКХТ на поверхнях з різною морфологією

### 3.2.1 Загальні положення МКХТ

Сьогодні розроблена велика кількість методів створення наноструктур кремнію, які дозволяють керувати різними параметрами кремнієвих структур, серед яких: реактивне іонне травлення (РІТ), пара-рідина-кристал (ПРК), електрохімічне травлення, хімічне травлення з використанням металу (ХТМ) та ін.. Однак, при розгляданні цієї теми, не можна обійти стороною нещодавно розроблений метод метал-каталітичного хімічного травлення, який має ряд важливих переваг серед інших:

1     Метод є простим у виконанні, що дозволяє проводити всі етапи без спеціального обладнання у хімічній лабораторії.

2     МКХТ є порівняно недорогим методом хімічного текстурування поверхні.

3     Його використання дозволяє керувати параметрами структури. Наприклад: формою, величиною поперечного перерізу, орієнтацією, рівнем легування, типом провідності тощо.

4     На відміну від метода вирощування за механізмом пар-рідина-кристал, у якому простежується залежність між діаметром нанодротин Si та їх кристалографічною орієнтацією, метод MecEtch дозволяє керувати орієнтацією наноструктур Si ( контролювати напрямки травлення ) по відношенню до кристалографічної орієнтації підкладки.

5     МКХТ зручний для створення структур з більшим відношенням поверхні до об'єму, порівняно, наприклад, з методом росту пар-рідина-кристал (ПРК), який дозволяє вирощувати нанонівскери лише з круглим поперечним перерізом.

6 Створення нанодротів з досконалою структурою створених на монокристалічних підкладках. Тобто, ми вже можемо простежити ряд переваг над іншими методами, серед яких: більш рельєфна поверхня (порівняно з ПРК); мала кількість кристалографічних дефектів, спричинених травленням в розчині (порівняно з реактивним іонним травленням (РІТ), при якому відбувається виникнення дефектів в ділянках, близьких до протравлених поверхонь).

7 Дозволяє створювати як віскери з діаметрами від 5 нм до 1 мкм, так і пори (тобто, немає обмежень по розміру нанодротів). Однак існує обмеження характерного топологічного розміру структури в області травлення макропористого кремнію за правилом  $2W_{sc}$  (де  $W_{sc}$  – ширина області просторового заряду в кремнієвій підкладці на межі розділу підкладка/розчин) [2].

Враховуючи вищезазначені переваги, даний метод може використовуватись для виготовлення різних наноструктур на основі Si або Si/Ge, тому набуває все більшого значення в останні роки.

Проаналізувавши теоретичні відомості, мною були зроблені наступні висновки:

1. Метод МКХТ являє собою каталітичне перетворення вільної хімічної енергії в реактивну механічну силу. Від катода до анода відбувається локальне протікання струму. Це явище здійснюється за рахунок виникнення потоку електронів, спричиненого різницею потенціалів між анодом (пластиною кремнію) і катодом (частинками благородного металу).

2. Наявність благородного металу впливає на швидкість травлення. (збільшення дірок які інжектуються), залежність морфології поверхні від складу розчину і рівня реагування підкладки.

3. Ag та Au мають ряд переваг над іншими благородними металами: проявляють себе як одні з найбільш стабільних у травниках з  $H_2O_2$ ,

зберігають свою первісну форму після процесу травлення, що призводить до утворення кремнієвих нанониток з надвеликими пропорціями довжини. Цей фактор дозволить створити більшу ефективну площу, тим самим знизити кількість відбитого випромінювання. Тому, при моделюванні метода в експериментальній частині, в якості благородного металу ми будемо використовувати саме їх.

4. Одноступеневе МКХТ є порівняно простим, проте якість нанотекстутованих поверхонь, отриманих двоступеневим методом значно вища, тому у експериментальній частині ми будемо використовувати його [1].

### **3.2.2 Отримання експериментальних зразків формування кремнієвих нанодротів на плоских поверхнях**

Для проведення експериментів були використані поліровані кремнієві пластини р-типу, кристалографічною орієнтацією (100) і питомим опором 10 Ом×см. Формування масивів кремнієвих нанодротів проходило по наступному технологічному маршруті:

1. Очистка в ізопропиловому спирті з перемішуванням розчину протягом 2-3 хв і відмивка деіонізованої воді.
2. Очистка у розчині  $H_2SO_4:H_2O_2$ . Розчин готувався у співвідношенні 5:1 (125 мл  $H_2SO_4$  + 25 мл  $H_2O_2$  на 150 мл розчину).
3. Травлення оксиду і формування гідрофобної поверхні кремнію. Зразки травилися в розчині HF (40%) 2хв і відмивались в деіонізованої воді.
4. Осадження наночастинок срібла. Проводилось в розчині 0,02М  $AgNO_3$  і 5М HF протягом 2 хв при кімнатній температурі.
5. Травлення кремнієвих нанодротів. Зразки занурювались в розчин 4,8М HF і 0,15 М  $H_2O_2$  і травилися при кімнатній температурі 10 хв.
6. Відмивка в DI воді.

7. Видалення наночастинок срібла із поверхні кремнію. Проходило в 56% розчині азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  протягом 20 хв при кімнатній температурі.

8. Відмивка в деіонізованій воді і сушка.

З SEM зображення нанодротів на плоских поверхнях (рис.3.4)отримуємо:

Висота нанодротів  $h_N = 2,3 \text{ мкм}$ ;

Діаметр  $d = 80 \text{ нм}$ ;

Тривалість травлення  $t = 10 \text{ хв}$ ;

Швидкість травлення  $v = \frac{h_N}{t} = \frac{2,3 \text{ мкм}}{10 \text{ хв}} = 0,23 \text{ мкм/хв.}$

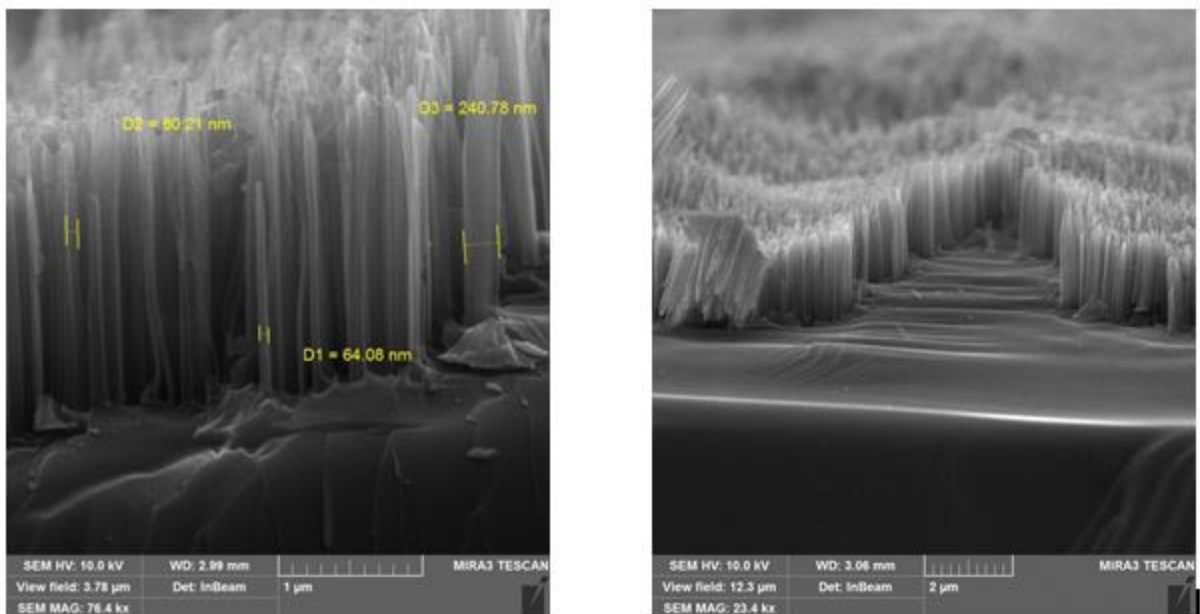


Рисунок 3.4 — SEM фотографії кремнієвих нанодротів отриманих на плоских поверхнях у відповідності до запропонованого технологічного маршруту

Проаналізувавши спектри оптичного відбиття світла від отриманих текстур Рис. 3.5, видно, що в широкому діапазоні довжин хвиль видно, що коефіцієнт відбиття менше 1%.



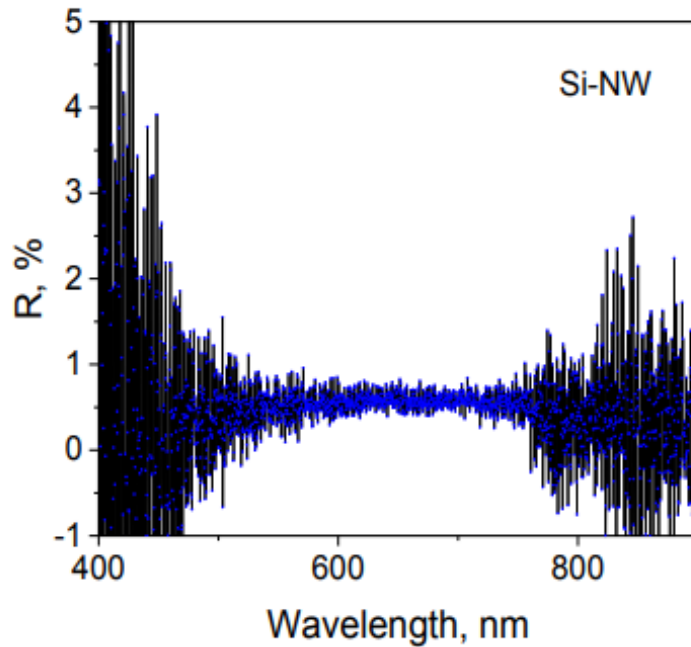


Рисунок 3.5 — Спектри оптичного відбиття світла від поверхні кремнію зі сформованими нанодротами

Отримана технологія дозволяє вирощувати на плоских поверхнях методом МКХТ нанодроти в діапазоні 60 нм до 250 нм.

### **3.2.3 Отримання експериментальних зразків формування кремнієвих нанодротів на мікротекстурованих пірамідальними структурами поверхнях.**

Для проведення експериментів були використані шліфовані кремнієві пластини р-типу, кристалографічною орієнтацією (100) і питомим опором 10 Ом×см.

Формування масивів кремнієвих нанодротів проходило по наступному технологічному маршруті:

1. Травлення матричного окису.  
40% HF протягом 2хв.
2. Відмивка в деіонізованій воді 2хв.
3. Травлення порушеного шару.

25% КОН при  $80^{\circ}\text{C}$  протягом 25хв.

4. Очистка в ізопропиловому спирті протягом 10 хв.

5. Травлення текстури проводилося в суміші КОН і ізопропиловий (IPA) спирт (2% КОН, 7% IPA) при  $80^{\circ}\text{C}$  протягом 30 хв.

6. Очистка зразків після текстурування.

Зразки очищалися в суміші 5:1:1  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  при температурі  $70^{\circ}\text{C}$  протягом 10 хв.

7. Відмивка в деіонізованій воді DI.

8. Очистка у розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ .

Розчин готувався у співвідношенні 1:1(V/V), зразки очищалися при  $80^{\circ}\text{C}$  10 хв.

9. Травлення оксиду і формування гідрофільної поверхні кремнію.

Зразки травилися в розчині HF (40%) 2хв і відмивались в DI воді.

10. Осадження наночастинок срібла.

Проводилось в розчині  $0,02\text{M}\text{AgNO}_3$  і  $5\text{MHF}$  протягом 2 хв при кімнатній температурі.

11. Травлення кремнієвих нанодротів.

Зразки занурювались в розчин  $4,8\text{MHF}$  і  $0,15\text{M}\text{H}_2\text{O}_2$  і трафились при кімнатній температурі 20 хв.

12. Відмивка в DI воді.

13. Видалення наночастинок срібла із поверхні кремнію проходило в 56% розчині азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  протягом 20 хв при кімнатній температурі.

14. Відмивка у деіонізованій воді і сушка.

Аналіз SEM зображення нанодротів на пірамідальних поверхнях (Рис.3.6) показує присутність вертикального і бокового травлення кремнію.

Висота нанодротів  $h_N = 3,5\text{мкм}$ ;

Діаметр  $D = 250\text{ нм}$ ;

Тривалість травлення  $t_n = 20$  хв.

Швидкість вертикального травлення  $v_{\text{верт}} = \frac{3,5 \text{ мкм}}{20 \text{ хв}} = 0,18 \text{ мкм/хв}$ .

Ширина пірамід після травлення нанодротів  $l_1 = 5 \text{ мкм}$ .

Швидкість бокового травлення  $v_{\text{бок}} = \frac{l-l_1}{t_n} = \frac{12 \text{ мкм} - 5 \text{ мкм}}{20 \text{ хв}} = 0,35$

мкм/хв.

Спектри оптичного відбиття світла від поверхні кремнію зі сформованими комбінованими наноструктурами з кремнієвих пірамід та нанодротів наведено на рис. 1.7. Як видно зі спектрів коефіцієнт відбиття в широкому діапазоні довжин хвиль менший 1%.

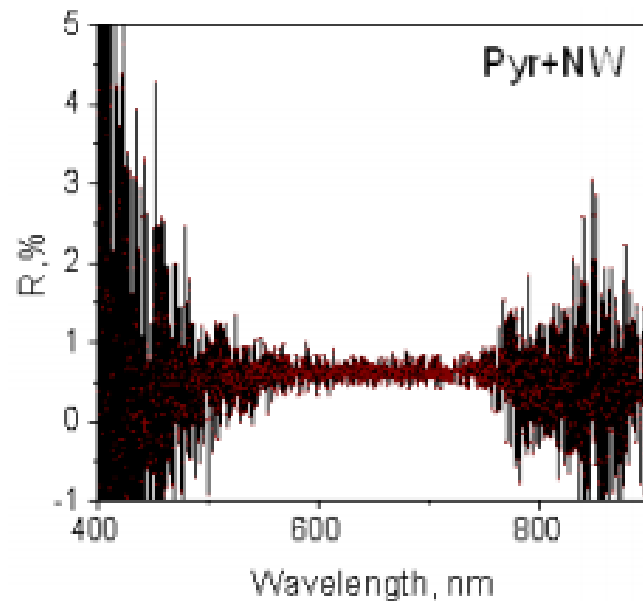


Рисунок 3.6 — Спектри оптичного відбиття світла від поверхні кремнію з сформованими наноструктурами з кремнієвих пірамід та нанодротів

Надалі, ці зразки використані для формування сонячних елементів.

### Висновки до розділу

У даному розділі були розглянуті методи мікротекстурування кремнієвих пластин та формування нанодротів.

Вищої ефективності перетворення світлової енергії в електричну (отримання високих значень струму короткого замикання) можна досягти використавши додаткові заходи для покращення захоплення сонячних променів, падаючих на підкладку, шляхом текстуровання поверхні сонячного елемента. Перевагами поглинання сонячних променів текстурованою поверхнею є:

1. Порівняно з нетекстурованими поверхнями, малий відсоток відбитих променів. (зменшення відбиття світла від 30% до менше ніж 10%).
2. Покращення поглинання у прилеглих до переходу областях, за рахунок нахилу напрямку променя усередині підкладки.
3. Підвищення захоплення світла за рахунок повного внутрішнього відбивання на поверхні. Причиною цього є довільний напрямок слабо поглинаючих променів.

Промені світла, що падають на бокову поверхню однієї з пірамід і відбиваються на другу, спричиняють зменшення оптичних втрат. Коефіцієнт відбиття чистого кремнію зменшується з  $\sim 35\%$  для нетекстурованої поверхні, до  $\sim 10\%$  для текстурованої. Зменшення відбиття приводить до збільшення як струму короткого замикання, так і напруги холостого ходу, що в свою чергу підвищує ефективність перетворення енергії.

Вдалося отримати поверхню монокристалічного кремнію, текстуровану пірамідальними структурами та нанодротоми. В ході експеримента були отримані наступні дані :

1. Технологія травлення порушеного шару, що дозволило встановити залежність розмірів структур від тривалості травлення шару.
2. Відпрацьовано режими анізотропного травлення структур на поверхні монокристалічного кремнію.
3. Отримано режими очистки поверхні кремнію після формування структур.

## 4 ФОРМУВАННЯ ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ТЕКСТУРОВАНИХ ПІДКЛАДКАХ

### 4.1 Технологічний маршрут отримання сонячних елементів з нанодротоми на пірамідально-текстурованих поверхнях

На рис. 4.1 наведено технологічний маршрут для виготовлення на мікротекстурованих підкладках монокристалічного кремнію із кремнієвими нанодротоми сонячних елементів. При виготовленні вищезазначеного СЕ були використані Si-підкладки р-типу товщиною 200 мкм із питомим опором  $\rho = 1 - 3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , та орієнтацією кристалографічної площинами (100).

Водні розчини NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, TMAH було використано в процесі травлення пірамідальних структур. Особливою популярністю користується KOH завдяки своїй низькій вартості, в порівнянні з іншими (TMAH), та відсутності шкідливих домішок. При його застосуванні управління процесом характеризується п'ятьма основними параметрами, а саме, тривалістю травлення, температурою розчину, концентрацією ізопропилового спирту (IPA) та KOH, рівнем механічного перемішування. Визначено, що оптимальними значеннями вищезазначених параметрів є: тривалість травлення – 30 хвилин, температура розчину – 80°C, концентрація IPA – 7%, концентрація KOH – (2-3)%.

Для отримання сонячних елементів з високим показником ККД в промисловому виробництві, зазвичай, перед пасивацією поверхні та після текстуровання кремнієві пластини очищають. Найбільш широкого застосування на даний момент здобула RCA SC2-очистка. Низькі рівні концентрації металів є необхідною умовою для забезпечення оптимальних умов протікання процесів з високими температурами. Це необхідно для отримання значної дифузійної довжини неосновних носіїв. Це спричиняє підвищення ККД сонячного елемента.

Двоступенева очистка RCA складається традиційно зі стадій SC1 і SC2.

Перша, при якій знімаються частинки та органічні плівки на поверхні, проводиться з використанням  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , а друга – видаляє залишки металів, базується на  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Зазвичай, перша стадія у промисловості не використовується при виготовленні СЕ, адже великі розміри органічних часток не викликають похибок і не впливають на ККД при відсутності фотолітографії.

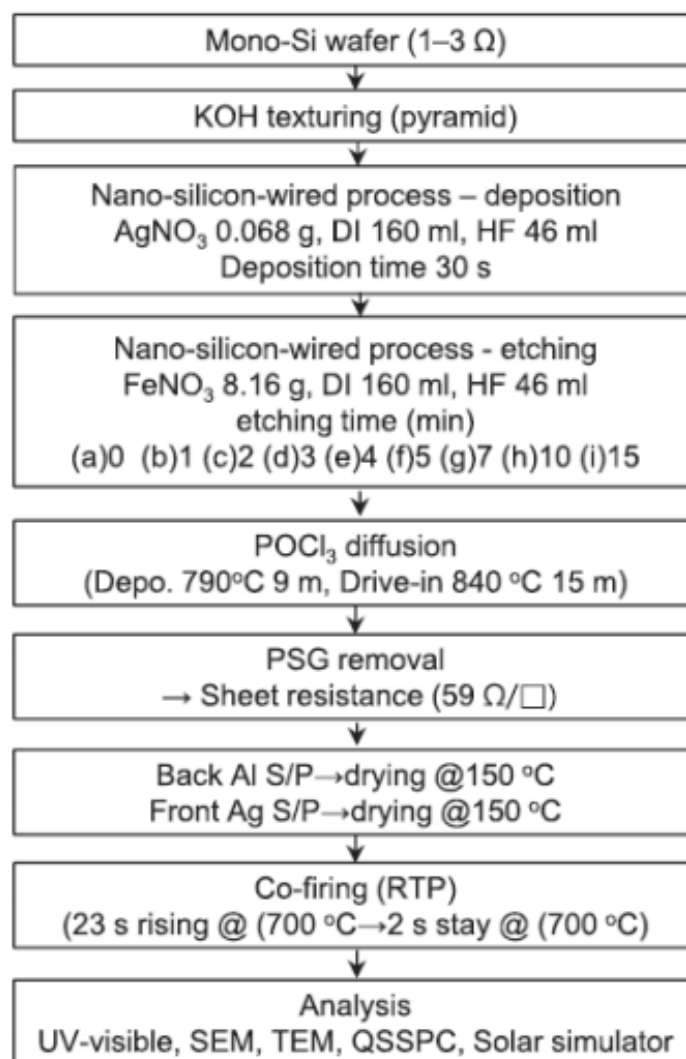


Рисунок 4.1 – Технологічний маршрут виготовлення високоефективних СЕ на підкладках монокристалічного кремнію пірамідально-мікротекстурованих з нанодротами [51]

Нині, існує альтернатива використання вищезазначеного методу очистки під назвою ІМЕС. Її особливість – повне видалення часток металів на поверхні. Для її реалізації застосовується  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , наступним кроком є очищення HF. Також, металічні частки можна видалити, використавши одноступеневий метод очистки в 1% HCl.

При виконанні практичної частини дипломної роботи було використано відшліфовану пластину монокристалічного кремнію p-типу, питомим опором  $10 \text{ Ом}\times\text{см}$  і кристалографічною орієнтацією (100). Формування масивів кремнієвих нанодротів проходило по технологічному маршруту, зазначеному в попередньому розділі.

#### **4.2 Фоточутливі структури з масивами нанодротів на кремнієвій підкладці.**

Наноструктури на основі кремнію мають унікальні електричні та оптичні характеристики, тому користуються попитом при застосуванні їх у пристроях накопичення енергії [52]. Одна з основних переваг їх застосування – це зниження вартості виготовлення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП), шляхом використання низькоякісного кремнію. Це можливо завдяки роз'єднанню процесів екстракції збуджених фотонами носіїв заряду та захоплення світла. Тому дослідження нанониток (Si nanowires, SiNW) [53] та наностовпців (Si nanopillar, SiNP) [52, 53] є актуальними. Практичне підтвердження збільшення кількості поглинутих променів, можна спостерігати у працях [54].

Досліджено вплив впорядкованості масивів нанодротів на оптичне відбиття, та виявлено, що у впорядкованих масивів SiNW воно менше [55]. На основі дослідження, проведеного авторами в роботі [53], виявлено, що в області високих енергій (вище 2,8 eV), можна спостерігати збільшення поглинання світла для масивів нанодротів, порівняно з тонкими кремнієвими плівками, якщо вони мають однакову товщину. Однак, в областях низьких

енергій (нижче 2 eV) немає поглинаючого шару, тому спостерігається зниження поглинання світла, що може досягати нуля. Наприклад, кремнієві шари, де довжина хвилі світла більше його відповідної товщини. Аналогічна ситуація спостерігається і у випадку вирощування масивів нановіскерів масивів SiNP.

Можна зробити висновки, що формування наноструктур на кремнієвих пластинах, аналогічно мікротекстуруванню, є перспективною базою для створення високоефективних СЕ та фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) на основі тонких плівок.

### **4.3 Особливості застосування кремнієвих нанодротів у фотовольтаїці**

Основним недоліком кремнієвих сонячних елементів (СЕ) є низький коефіцієнт поглинання світла кремнієм, як у інфрачервоній ділянці, так і у більшій частині видимого спектру [56]. Це впливає на збирання падаючих фотонів. Для подолання даної проблеми сонячні елементи на основі кремнію повинні бути товстими, бо більша частина сонячного світла знаходиться в вищезазначених ділянках сонячного спектру.

Наприклад, для діапазону 700 – 1100 нм, щоб забезпечити поглинання падаючого світла приблизно на 89%, товщина пластини кремнію має знаходитися у діапазоні товщини від кількох мікрометрів до кількох міліметрів [56]. Сучасні сонячні елементи в більшості базуються на використанні планарних р-п переходів. У таких пристроях розділенню носіїв заряду сприяє електричний потенціал, що виникає на межі розділу. Можна спостерігати вплив довжини вільного пробігу неосновних носіїв заряду та ефективності збирання носіїв заряду, які виникають на певній відстані від переходу.

Різні механізми рекомбінації, що існують в кристалічних ґратках, та час релаксації обмежують довжину дифузії неосновних носіїв заряду.



Використання максимально чистого кремнію з монокристалічною структурою, що має високу довжину неосновних носіїв заряду, дозволяє покращити ефективність захоплення носіїв заряду, тому що зводить рекомбінацію носіїв заряду до мінімуму. Недоліком вищезазначеного є великі витрати на очистку кремнію, що значно впливає на вартість виробництва СЕ, а також збирання пристрою.

Існує проблема: очищення зазначеного матеріалу та висока вартість виробництва обмежують практичне застосування таких пристроїв, що може бути вирішено, якщо до ділянки р-п переходу приблизити носії заряду. Вищезазначеним умовам відповідають пристрої, у яких уздовж ортогонального напрямку поглинаються фотони та збираються заряди. Хоча схожі пристрої теоретично мають ефективність близьку до одиниці і мало дефектні, та процес виробництва охоплює кілька етапів нанесення тонких плівок, що може перешкоджати їх широкому впровадженню.

Вирішенням проблеми може слугувати використання кремнієвих блоків, основу яких являє перпендикулярний до поверхні підкладки р-п-перехід. Його утворюють із ділянок ядер та оболонок, що мають протилежну полярність. У цій структурі завдяки контакту оболонки та верхніх частин стовпців, або ядра та окремої підкладки, згенеровані носії заряду, екстрагуються по обидві сторони квазінейтральних областей.

Отримання таких структур дозволяє використання синтетичних методів вирощування (типу ПРК-ХПО), однак, їх розмір не повинен знаходитись у нанометровому діапазоні. Їх розмір має лежати в діапазоні від 100 нанометрів до декількох мікрометрів, тобто, приблизно дві довжини дифузії неосновних носіїв заряду. Це актуально навіть при високих концентраціях носіїв заряду.

Дифузійна довжина неосновних носіїв заряду, що відповідає декільком мікрометрам, зберігається навіть із використанням підходу знизу – вгору при синтезуванні нанодротів, які зазвичай містять центри захоплення металевими

домішками у великій кількості. Верхній поріг обмежений ефектами поверхневої рекомбінації носіїв заряду [57].

Різке зниження довжини дифузії неосновних носіїв заряду сприяє покращенню характеристик нанодротів у рази. Схожий ефект спостерігається у високодефектному кремнії. Одним із ключових параметрів ефективності фотоелектричних перетворювачів є вартість одного вата потужності. Нині, у промисловості, низька вартість ФЕП компенсує їх порівняно низький ККД. Основна вартість СЕ приходиться саме на очистку, тоді як на обробку підкладки та вартість сировини кремнію приходиться лише 10 – 50% від кінцевої вартості ФЕП. Слід враховувати, що очищений кремній у 50 разів дорожчий, ніж неочищений.

Завдяки малому вмісту домішок у пластинах кремнію, значно знижується вартість одного вата потужності ФЕП [58].

Формула ККД фотоелектричного перетворювача має наступний вигляд:

$$\eta = \frac{(FF | j_{sc} | V_{oc})}{P_{in}} \quad (4.1)$$

де  $FF$  – фактор заповнення,  $P_{in}$  – енергія падаючого світла,  $j_{sc}$  – густина короткого замикання,  $V_{oc}$  – напруга неробочого ходу.

Збільшення струму рекомбінації є головною причиною зниження ККД ФЕП. Це явище зумовлено дефектами кристалічної ґратки, та спричинено рекомбінацією на центрах захоплення, неосновних носіїв заряду. Зважаючи на енергію акцепторних або донорних центрів, менші значення напруги неробочого ходу та фактора заповнення, втрати загальної ефективності, спричинені струмом рекомбінації, можуть дорівнювати 25%.

Поверхневу рекомбінацію можна ліквідувати шляхом використання у ФЕП текстурованих пластин на основі брудного кремнію, що має меншу довжину пробігу, і, як наслідок, низьку переваг.

Особливістю структур на основі нанодротів є порівняно високе поглинання світла. При малій довжині хвиль спостерігається краще розсіювання світла. На поглинання світла можуть впливати розміри нанодротів. Показники поглинання можуть бути більшими, ніж у товстих кристалічних плівках з тією ж висотою [59].

Вищезазначені висновки базуються на результатах досліджень з р–п переходами, що знаходяться під поверхнею кремнієвої текстурованої віскерами пластини [60]. Такі ФЕП не матимуть значення ККД, характерні для традиційних монокристалічних СЕ, проте матимуть кращий коефіцієнт поглинання світла, що падає.

По-перше, на величину струму неробочого ходу має поганий вплив низька якість ФЕП, виготовлених дифузійним легуванням. По-друге, спостерігається зниження густини ланки короткого замикання через більше значення послідовного опору контактів віскерів та їх самих, що призводить до зменшення провідності поперечного перерізу в нанодротах, вирощених методом пар-рідина-кристал. Це спричинено тим, що у поперечному перерізі покривається невелика площа та призводить до ефективності менше 0,1%. Крізь нанодроти відбувається екстракція носіїв заряду.

Якщо легування нанодротів GaN на підкладках монокристалічного кремнію проводиться магнієм, вони характеризуються відповідними антивідбивними властивостями та коефіцієнтом корисної дії близько 3%.

Дані ФЕП характеризуються великими внутрішніми полями, які викликають підвищення значень напруги неробочого ходу до 0,95 В. Особливістю нанодротів, порівняно з плівками, є здатність витримувати більші показники деформації або напруження, що є досить перспективним при виробництві ФЕП на базі матеріалів, що мають розгалужені кристалічні решітки. [61]

Але, ефективному накопиченню заряду сприяє використання нанодротів певного дизайну, що мають вигляд радіальних гетероструктур. Їх формування можливе методом хімічного травлення або пар-рідина-кристал,

тому що вони мають схожий механізм реалізації. Тобто, після отримання масивів нанодротів, наносяться суцільні полікристалічні тонкі кремнієві плівки.

Отримані у роботі [62] селективним травлення радіальні р-п переходи, мають ефективність 0,5%, що спричинено рекомбінацією на межі розділу, що викликає втрати, які спричиняють зменшення показників фактору заповнення та напруги неробочого ходу. Наявність цих процесів підтверджує великий показник послідовного опору полікристалічної оболонки та значний показник темного струму. Аналогічні нанодроти було розглянуто у роботі [63], але гетероструктури було отримано ПРК-ХПО та охарактеризовано фотогальванічний відгук конкретних нановіскерів.

Проаналізувавши, можна зробити висновки, що більшу ефективність порядку 2,3 – 3,4% та більш надійний перехід має р–і–п гетероструктура, якщо проаналізувати показники напруги пробою та критерій ідеальності, проте, в роботах не наводяться значення густини струму ланки КЗ та напруги неробочого ходу. Порівнявши пристрої у роботі [62] та [63], ми бачимо, що показник напруги пробою пристрою [62], близький до тих, які отримані у [63], проте значення напруги ланки розімкнутого кола більше у 4-5 разів. Це може бути спричинено меншими значеннями опору полікристалічної оболонки.

Підсумовуючи, метод МКХТ дозволяє отримати структури з діаметром у дві довжин дифузії неосновних носіїв заряду, тобто в діапазоні 60-200 нм. Доцільність використання даного метода в нашій роботі було аргументовано вищезазначеними дослідженнями .

#### **4.4 Дослідження залежності геометричних параметрів нанодротів та фотоелектричні параметри структур**

У ході дослідження використовувалися товсті кремнієві плівки з нанодротами товщиною 800 нм. Шляхом комп'ютерного моделювання було

досліджено як текстурування впливає на поглинання сонячної енергії. Встановлено, що формування на поверхні монокристалічної пірамідально-текстурованої кремнієвої пластини масивів нанодротів значно збільшують показник поглинання світла. Встановлено, що світлове захоплення буде кращим, якщо масив нанодротів впорядкований з товщиною 500 нм, в діапазоні сонячного спектра, через порівняно більший та ширший спектр поглинання світла (2,5 eV).

При товщині вищезазначених структур, порядку 1,8 мкм, досягається максимальний коефіцієнт корисної дії ФЕП 27%. Структуру, яка була використана для дослідження, можна побачити на рис. 4.1. Інтервал між наностовпцями становить розмір наностовпця, висота нанодротів – 1000 нм, товщина кремнієвої плівки та тонкої плівки – 800 нм [46, 48].

Для моделювання було використано повноперіодний метод скінченних елементів (МСЕ). Потік променів падав перпендикулярно підкладці кремнію. Оптична інформація про взаємодію кремнієвої текстурованої структури та потоку світла, отримується шляхом аналізу просторового розподілу потоку енергії. Моделювання відбувається у двовимірному просторі з заданими граничними умовами, при контакті структури та потоку променів, що відбувається шляхом нескінченного розширення структурних одиниць з висотою 1800 нм, та розмірів, що відповідають періодичності масивів нанодротів, що показано на рис.4.1. пунктирною лінією.

Енергія світла, що падає, знаходиться в інтервалі 1-4 eV, що характеризує довжини хвиль 1240 – 310 нм (сонячний спектр).

На рис. 4.2, а можна побачити розраховані методом скінченних елементів характеристики поглинання для структур з різною періодичністю наностовпців, розмірами, товщиною кремнієвих плівок, що було досліджено методом матриць перенесення в роботах [46]. Оптичні характеристики, що було отримано в ході моделювання, відповідають тим, що були досліджені в літературних даних. Наприклад, отриманий ККД кремнієвої плівки товщиною 2330 нм становить 15,25 % (рис. 4.2, а), що відповідає даним,

отриманим у роботі [46]. На рис. 4.3 можна побачити отриманні ККД для різних параметрів нанодотів.

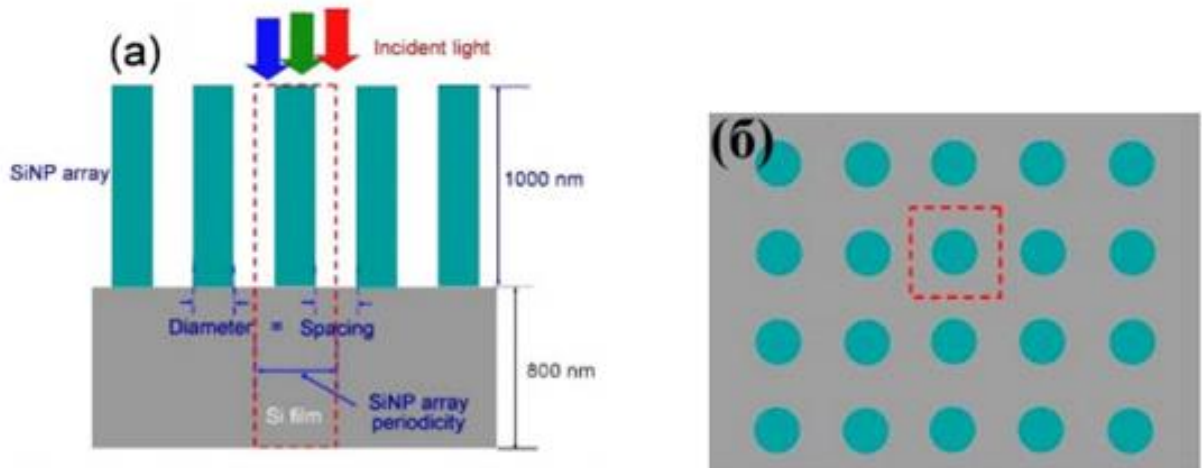


Рисунок 4.1 – Модель поперечного перерізу (а) і вигляду зверху (б) структури на кремнієвій пластині з масивами наностовпців з ісоотою наностовпців 1000 нм та відношення між діаметром та періодичністю -0,5

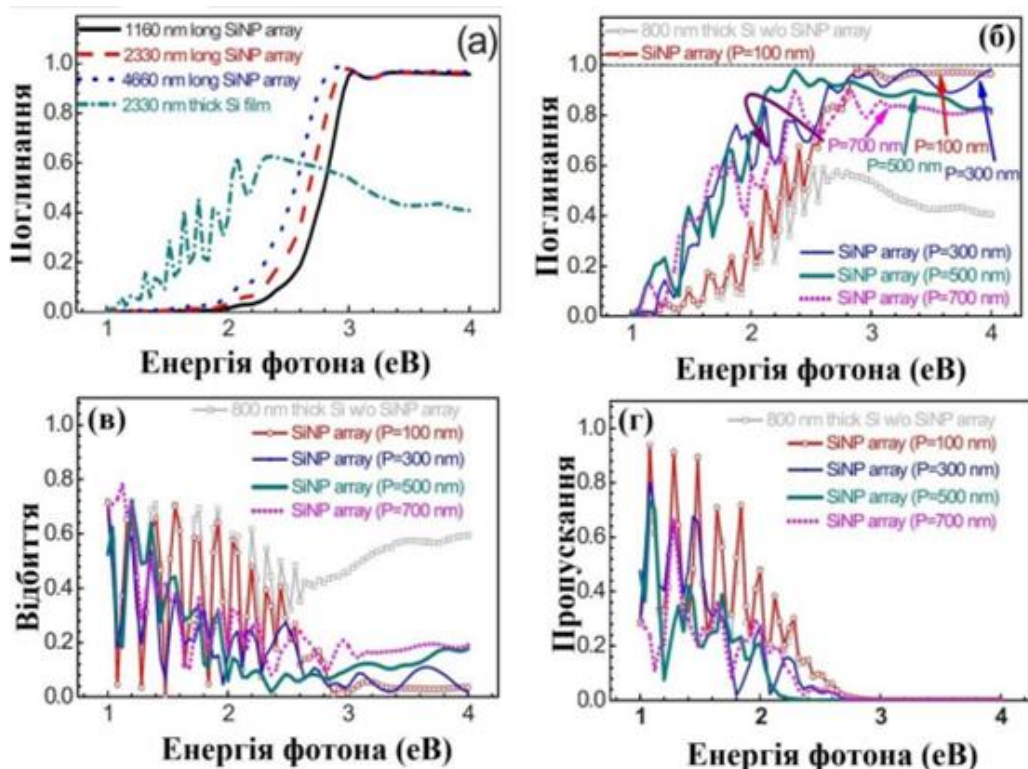


Рисунок 4.2 – Спектри поглинання (а), що було отримано методом скінченних елементів для структур на 2330 нм кремнієвих плівках з масивами нанодотів висотою 1160, 2330 і 4660 нм [10]

На рис. 4.2 показано спектри поглинання (б), відбивання (в) і пропускання (г) для структур з різною періодичністю (P), а саме – 100, 300, 500, 700 нм. Спектр плівки завтовшки 800 нм наведено для порівняння.

На рис. 4.2 (б – г) можна побачити спектри відбивання, поглинання і пропускання структур рис. 4.1, що мають різну періодичність масивів кремнієвих наностовпців. Значне підвищення поглинання сонячного світла було викликане додаванням масиву наностовпців на тонкі кремнієві плівки, що проілюстровано на рис. 4.2. Спостерігається ефект рівності поглинання і його підвищення (енергія  $> 2,2$  eV) для 800нм кремнієвих плівок (низькі енергії) та плівок з масивами нанодротів з періодичністю 100нм, що пояснюється великою довжиною світлової хвилі (за низьких енергій) порівняно із зазначеною періодичністю нанодротів .

Спектри пропускання та відбивання зразків за певного значення енергії підтверджують факт, що світлова хвиля може пройти крізь масив нанодротів та взаємодіяти із нижнім шаром кремнію (рис. 4.2, в, г ). Проаналізуємо відхилення спектрів поглинання. Для наностовпців з періодичністю 200 нм, вона приблизно 1.5 eV.

Якщо світло падає на ділянки з високою енергією, довжини хвиль у обох випадках співмірні. Поглинання світла підвищується шляхом подовження оптичного шляху, щоб уникнути розсіювання [14, 15].

Збільшенню відбивання при коротких довжинах хвиль сприяє збільшення періодичності масиву нанодротів. Це спричинено тим, що росте інтенсивність розсіювання падаючого світла, також спостерігається зміщення світла у сторону довших хвиль. На рис. 4.2 (б) видно поглинання світла близько 95% для наностовпців періодичністю 100 нм, при енергіях більших 2,9 eV. Якщо підвищити періодичність масиву нанодротів до 500 нм, відбувається зміщення піку поглинання до 2,5 eV. У ділянці високих енергій спостерігається слабка густина енергії та зменшення поглинання світла, що може бути ліквідовано шляхом зсуву краю поглинання. Пороговим є

значення у 700 нм, після проходження якого відбувається зменшення абсорбції світла, та відбиття не може бути скомпенсовано зсувом.

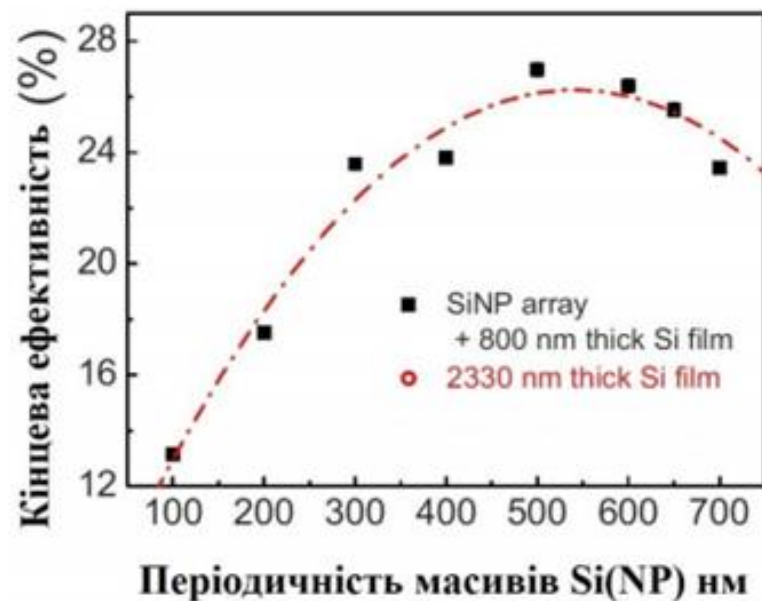


Рисунок 4.3 – Графічна залежність ККД структур з 800 нм плівки з нанодротами від періодичності масиву нанодротів. Пунктиром позначено аналогічні значення для 2330 нм кремнієвих плівок

Формула для розрахунку ККД структур на основі кремнієвих плівок та масивів нанодротів має наступний вигляд:

$$\eta = \frac{\int_{E_g}^{\infty} \frac{E_g \cdot I(E) \cdot \alpha(E)}{E} dE}{\int_0^{\infty} I(E) dE} \quad (4.2)$$

де  $\eta$  – оптично-електричний коефіцієнт перетворення сонячного світла  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $I(E)$  – густина енергії світла  $E$  – енергія фотонів,  $\alpha(E)$  – спектр поглинання [64].

На рис. 4.3 можна побачити залежність періодичності масивів нанодротів та ККД текстурованого кремнію в порівнянні з аналогічною



кремнієвою плівкою 2330 нм, яка далі буде виступати еталонною. У зразках з 800 нм плівками та масивами нанодротів, спостерігається підвищення ККД до порогового значення 27% за періодичності – 500 нм.

Підсумовуючи, можна понизити собівартість ФЕП використанням комбінованих структур, що спричиняє підвищення перетворення енергії без додаткових витрат.

Проаналізуємо вплив кута падіння сонячних променів на поглинання світла на прикладі комбінованих структур з періодичністю 500 нм. На рис. 4.4. видно, що при збільшенні кута падіння з  $0^\circ$  (як на рис.4.2) до  $30^\circ$ , спостерігається зменшення поглинання світла на всьому діапазоні енергій, що пояснюється підвищенням відбиття (рис. 4.4, б).

З рис. 4.4 (а), не зважаючи на вищезазначене, видно, що відбиття світла в 2230 нм плівці з перпендикулярним падінням, значно вище ніж у комбінованій структурі з падінням під певним кутом .

Змінюючи періодичність наностовців кремнію в діапазоні 100-500 нм, можна збільшити поглинання світла в частині сонячного спектру (2,5ев) за високої густини енергії, шляхом пониження показників пропускання і відбивання. Значення в 700 нм є пороговим, бо спостерігається збільшення відбиття сонячних променів, тобто, зменшується поглинання на ділянці енергії більше 2,5 еВ. Максимально зафіксоване значення ККД відповідає періодичності 500 нм та має значення – 27%.

Доцільність використання періодичних масивів нанодротів [50] при підвищенні поглинання, було продемонстровано в роботах [48, 49], що спричинено високими показниками антивідбивної здатності у високоенергетичних ділянках.

Важливим також є визначення впливу діаметра  $D$  та довжини  $L$  масивів нанодротів та оптичні характеристики. Це було продемонстровано на основі масиву, періодичністю 100 нм методом скінченних елементів у роботі [48].

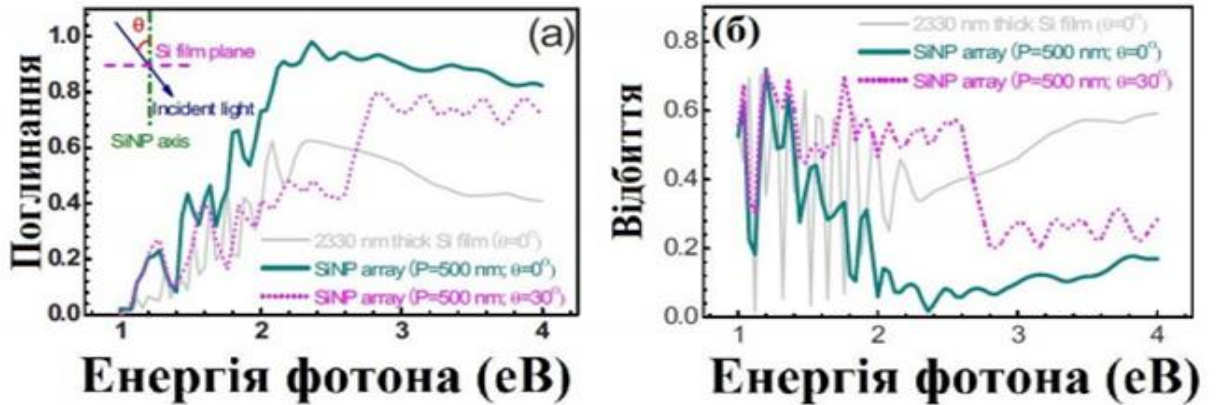


Рисунок 4.4 — Спектри поглинання (а) та відбивання (б) комбінованих структур (плівка та нанодоти) з періодичністю 500 нм при різних значеннях кута падіння сонячних променів

Підсумовуючи, у ділянках з енергією вище 2,8 eV, можна досягти поглинання приблизно 100%, що співпадає з результатами досліджень [48, 49]. Видно, що у тонких кремнієвих плівок в інтервалі 1–4 eV (сонячне світло), коефіцієнт перетворення вищий, ніж у комбінованих з наноструктурами такої ж товщини. Це викликано слабкою абсорбцією ділянок спектру з низькою енергією. Шлях вирішення цієї проблеми – збільшення діаметру нанодотів [46].

Отже, було проведено аналіз залежності оптичних характеристик структур від періодичності масивів кремнієвих нанодотів. Виявлено, періодичність впливає на адсорбцію світла. Комбіновані структури з періодичністю масивів нанодотів в діапазоні 250 – 1200 нм мають вищі показники поглинання, ніж тонкі кремнієві плівки тієї ж товщини. Встановлено, що максимальної ефективності перетворення світла, відношення діаметру нанодоту до періодичності масиву має бути  $> 0,5$  (еталонне значення -0,8).

Для подальшого дослідження було обрано нанодоти довжиною 5000 нм. На рис. 4.5. можна побачити модель комбінованої структури, що

була використана в подальших дослідженнях. Обрані параметри нанодротів характеризуються оптимальною стійкістю масиву та захопленням світла.

Моделювання проводиться методом скінченних елементів. Світло подається перпендикулярно пластині з енергією в діапазоні 1 – 4 еВ, що співрозмірно хвильовому діапазону 1240 - 310 нм [47]. Як можна побачити на рис.4.5. пунктирною лінією, взаємодія структур та падаючого потоку променів відбувається шляхом розширення структурних одиниць.

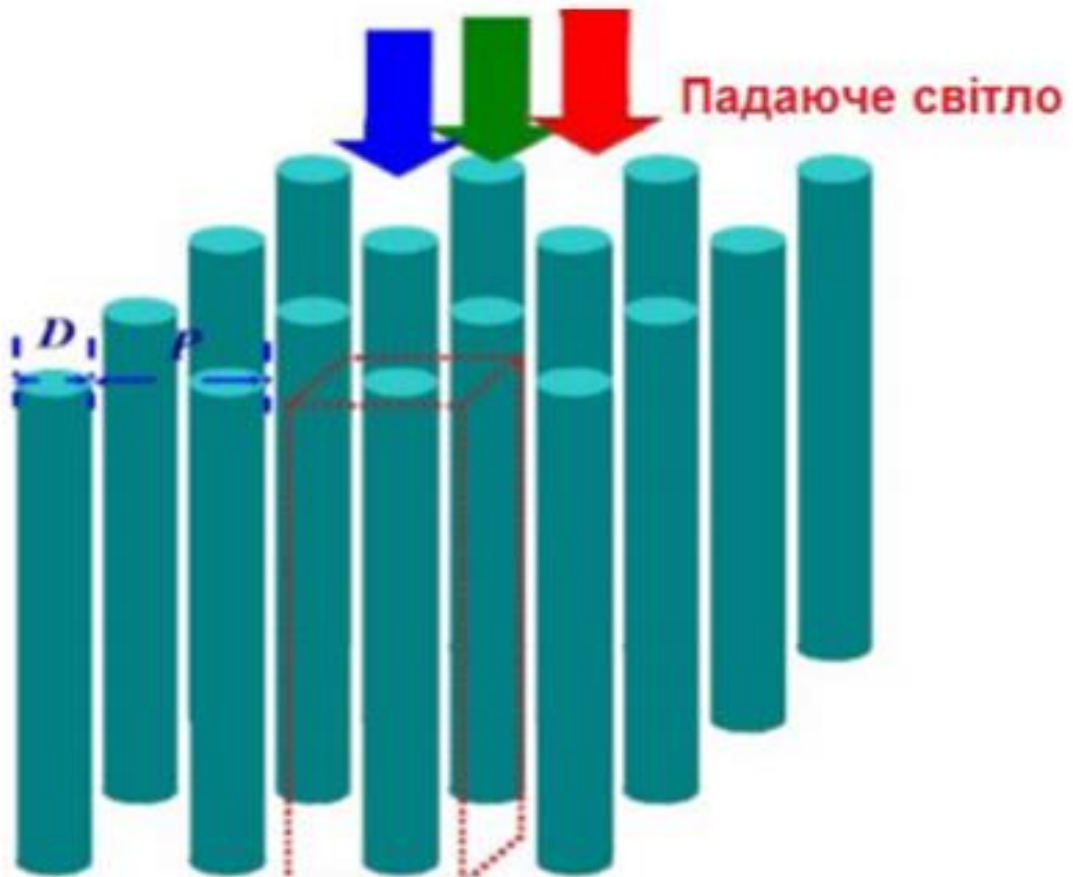


Рисунок 4.5 – Модель використовуваної комбінованої структури з масивом нанодротів завдовжки 5000 нм

На рис. 4.6 (а-в) можна спостерігати спектри відбивання, поглинання та пропускання масивів нанодротів з різним показником періодичності  $P$  і, як

зазначено вище, фіксованим значенням відношення діаметру нанодроту до його періоду - 0,5.

При високих показниках енергії, у зразках з малою періодичністю масивів нанодротів, поглинання  $> 95\%$ , що відповідає теоретичним даним [46]. У низькоенергетичних областях спостерігається колосальне зниження пропускання світла, що спричиняє зміщення поглинання світла в сторону низьких енергій при збільшенні періодичності масива нанодротів (рис.4.6 (в)). При показнику енергії в 1,6 eV та періодичності масиву 300нм, поглинання комбінованої структури вище, ніж для кремнієвих плівок 5000 нм.

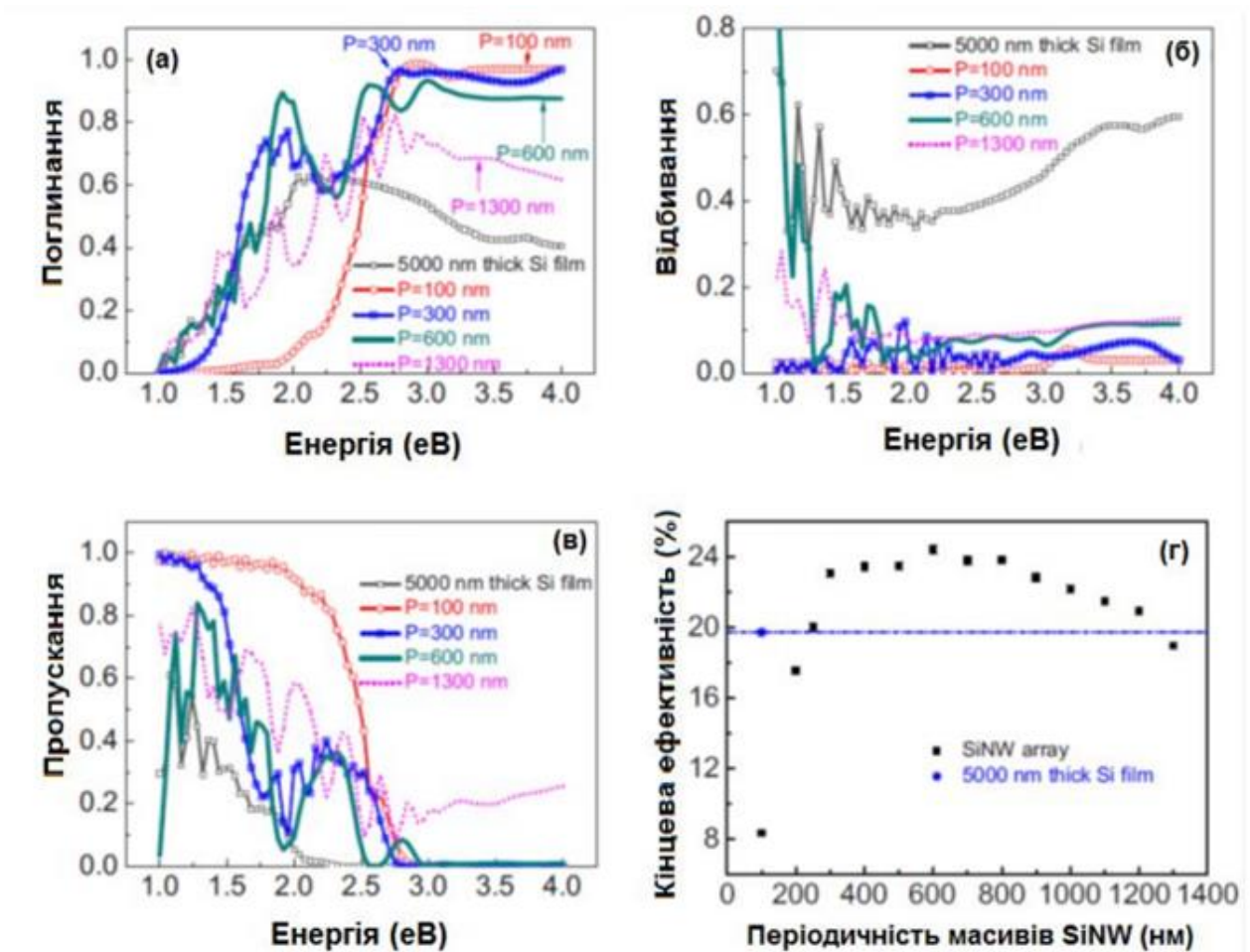


Рисунок 4.6 – Спектри поглинання (а), відбивання (б), пропускання (в) масивів нанодротів залежно від їх періодичності.  $D/P = 0,5$ . Загальна ефективність (г)

В області високих енергій, збільшення періодичності масиву нанодротів призводить до пониження поглинання (рис. 4.6 (б)). Покращення поглинання світла комбінованими з нанодротоми структурами, порівняно з кремнієвими плівками фіксованої товщини в 5000нм, викликано зменшенням відбивання світла, як показано на рис. 4.6 (б-в), що можна пояснити хвильовою оптикою.

Пропускання підвищується у низькоенергетичних областях за рахунок того, що при малій періодичності нанодротів, світло легко проходить крізь нього, що спричинено порівняно більшими довжинами хвиль, ніж довжини нанодротів [45]. У той час, при падінні хвилі на ділянку з високими енергіями, її довжина відповідає масиву нанодротів.

Буде відбуватися розсіювання падаючого світла, якщо промені продовживатимуть дожину оптичного шляху. Цей фактор знижує пропускання та підвищує показник захоплення світла [44]. Як можна побачити на рис. 4.6 (а), що пропорційно розмірам нанодротів, падаюче світло зміщується в бік низьких енергій, якщо спостерігається збільшення періодичності масиву до порогового значення 300 нм. За великих значень періодичності, порядку 1300 нм, спостерігається значне пропускання променів. Це спричинено тим, що при високих показниках енергії, відстань між сусідніми нанодротоми буде перевищувати довжину хвилі падаючого променя.

На рис. 4.6 (г) продемонстровано залежність загальної ефективності ( $\eta$ ) від періодичності масиву нанодротів.

Як бачимо, з підвищенням  $P$  від 100 до 250 нм значення  $\eta$  значно зростає разом з поглинанням, перевищуючи при цьому ефективність перетворення сонячного світла плівок Si з такою ж товщиною, зокрема 5000 нм.

Значення загальної ефективності стрімко збільшується, пропорційно поглинанню, зі збільшенням періодичності масиву нанодротів в інтервалі 100-250 нм, що значно більше, ніж у кремнієвих плівках товщиною 5000нм.

Максимальне значення в 24% досягається при періодичності в 600 нм. При збільшенні цього показника, відбувається збільшення кількості відбитих променів високоенергетичного режиму, ККД знижується.

На рис. 4.7 (а – в) можна побачити спектри відбивання, поглинання та пропускання масивів нанодротів із різним значенням діаметру та періодичністю 300 нм. Зміщенню поглинання в області низьких енергій сприяє збільшення діаметру нанодротів, що сприяє використанню фотона при низьких енергіях. Відбиття світла зростає, пропорційно зниженню пропускання за рахунок того, що ділянка між сусідніми нанодротоми зменшена пропорційно збільшенню діаметру нанодротів.

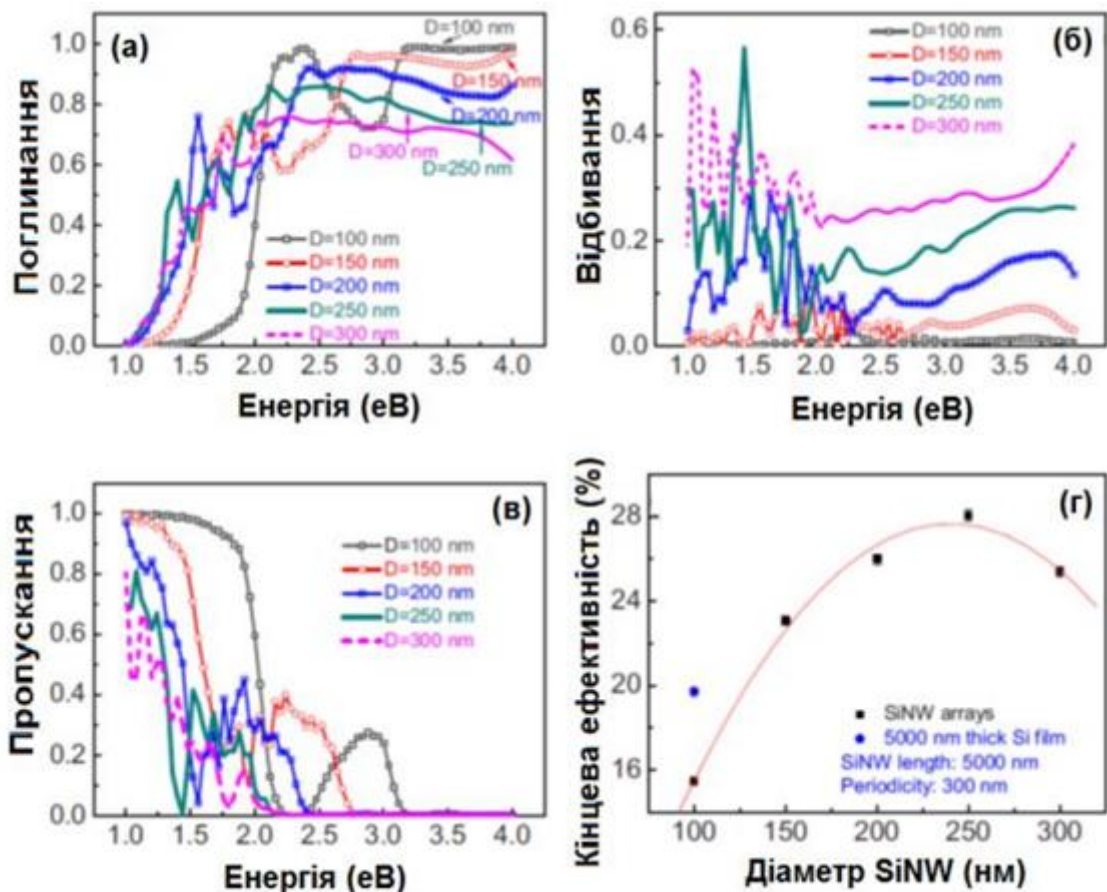


Рисунок 4.7 — Спектри поглинання (а), відбивання (б), пропускання (в) масивів нанодротів в залежності від значень їх діаметра  $D$ . Значення  $P$  вибрано 300 нм. Загальна ефективність (г)



Якщо  $D=P$ , властивості масивів нанодротів і тонких кремнієвих плівок такої ж товщини будуть пропорційними. Отже, як продемонстровано на рис. 4.7 (г), між зниженням пропускання та збільшенням відбиття сонячних променів існує компроміс, у випадку збільшення діаметра нанодрота  $D$  при конкретному значенні його періодичності. Це призводить до зростання, а потім – зменшення кінцевої ефективності.

На рис. 4.8 продемонстровано максимальне значення ККД та відношення  $D/P$  для масивів нанодротів кремнію в залежності від їх періодичності  $P$  в діапазоні 300 – 900 нм.

Максимальний показник ККД спостерігається при  $D/P=0,8$  та періодичності  $P=600$  нм ККД ( $\eta$ ) та відповідає значенню - 30,5%.

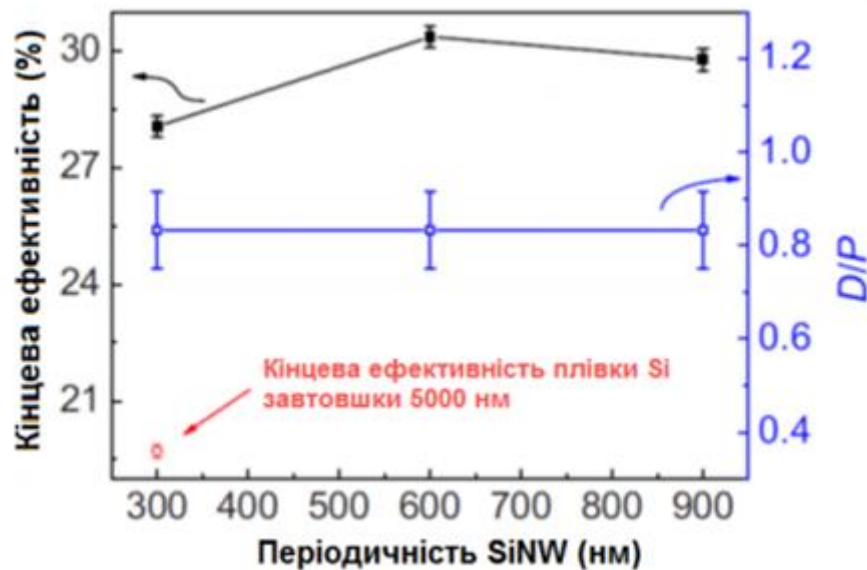


Рисунок 4.8 — Залежність ККД та відношення  $D/P$  масивів нанодротів від їх періодичності ( $P=300-900$  нм)

#### 4.5 Формування фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) на структурах текстурованих масивами нанодротів

Дифузія домішок є важливим етапом створення приладів планарною технологією. Особливою популярністю користується застосування

легуючого оксиду у процесі дифузії. Вони можуть утворюватись під час дифузії або на пластинах кремнію. Максимально ефективними є наступні способи дифузії, що були класифіковані за способами їх виникнення та введення в зону реакції:

- використання газоподібних та рідких дифузантів, введених потоком з киснем в потоці інертного газу в реакційну зону;
- з твердих оксидів легуючих елементів чи елементів, що розкладаються з виділенням оксиду сполук в печах з двохзонним розподілом температури;

При дифузії першим способом спостерігається взаємозв'язок між кінетикою реакцій взаємодії дифузантів та параметрами дифузійних шарів, та залежність від зовнішніх факторів, як склад та швидкість газового потоку або температури випаровування. Це знижує показники її ефективності.

Дифузія другим способом визначається швидкістю та температурою газу носія та проходить у інертному середовищі. Це потребує додаткових затрат для реалізації – спеціальних печей. Однак, кінетика хімічних реакцій не залежить від параметрів легування.

При використанні дифузії третім способом використовують спеціальну дифузійну піч, в яку вводять кремнієві пластини паралельно (рис 4.9).

Утворений в результаті взаємодії поверхні кремнію та газоподібного оксиду (легуючого компоненту) шар скла, виконує роль джерела дифузії домішок у кремнієву пластину. Склад газового потоку, час та температура процесу, тиски пару в зоні дифузії впливають на параметри дифузійних шарів. Даний метод можна вважати з числа передових при виробленні схем та пристроїв на основі напівпровідників.

Планарні джерела на основі бору нітриду нині користуються популярністю. Детально процес дифузії бору в кремнієві пластини при застосуванні ТПД показані в роботах [43]. Фірми Union Carbide та Carborundum є передовими у цьому напрямку. Перша з яких відома тим, що показники наявності домішок не більше  $2 \cdot 10^{-3}$  – 3% [42].



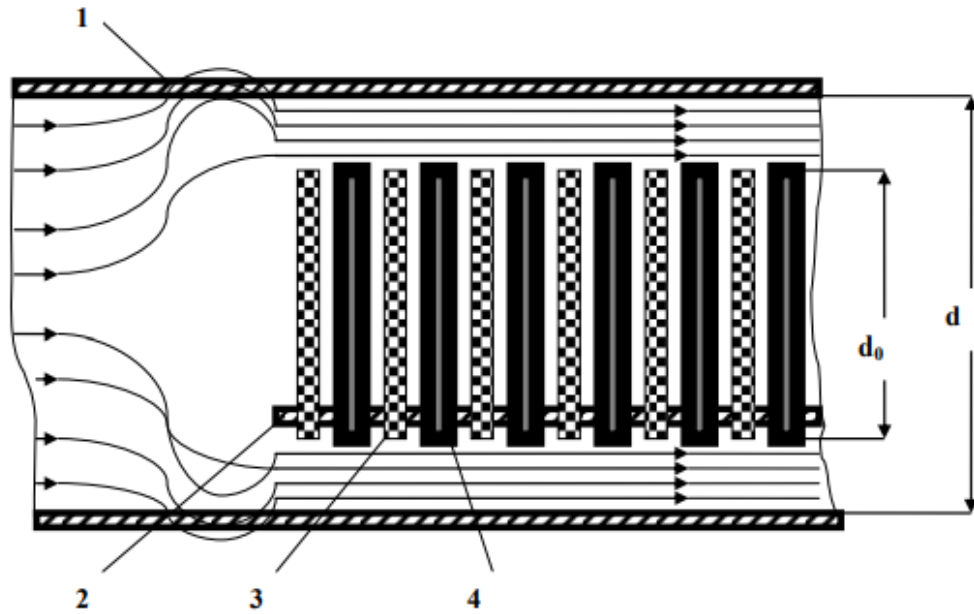


Рисунок 4.9 — Кремнієві пластини та тверді планарні джерела на касеті в реакційній зоні: 1 – стінка реактора; 2 – несучий елемент касети; 3 – ТПД; 4 – пластини кремнію

Компанія Owens Illinois [40] запропонувала використовувати в якості аналогу оксид бору, що спрощує технологічний маршрут, бо більше немає необхідності у попередньому окисненні твердих планарних джерел.

Перед формуванням гомогенного скла, відбувається варка шихти дифузанта при високих температурах. Джерела, що були отримані, мають товщину 2–2,5 мм та діаметр 76–102 мм, температурний діапазон, придатний для їх експлуатації 1373–1473 К (при цих значеннях дифузійні характеристики є стабільними) [41].

Альтернативним та новим рішенням, яке в процесі реалізації не потребує використання кисню, є використання алюмо-боро-силікатної кераміки. Воно є порівняно дорожчим, але нині широко застосовується у промисловості. Існує три варіації, запропоновані компанією Owens-Illinois.

При виконанні даної роботи було використано МТД для створення р-п переходу. При створенні комірок кремнієвого сонячного елемента на

кремнієвих пластинах текстурованих нанодротами, були виконані наступні етапи (рис.4.10):

1. Тонка плівка золота, товщиною 4 нм, наноситься на підкладку кремнію;
2. У вакуумному середовищі відбувається відпал до перетворення золота у нанокраплі;
3. Формування кремнієвих нанодротів МКХТ;
4. Використовуючи МТД з джерелом фосфору, на поверхні нанодротів створюється радіальний р-п перехід. Технологічні характеристики: температура – 950 °С . Профіль легування < 0,5 мкм.
5. Скріплення масивів кремнієвих нанодротів шляхом нанесення прозорого полімеру (поліметилоксан).
6. Нанесення плівки алюмінію – це виготовлення контакту до р-області (нижнього контакту)
7. Відпал при 380 °С;
8. Використання або трафаретного друку срібною пастою, або методу вакуумного напилення плівок, для утворення верхнього контакту (струмозбиральний). Він прилягає до масиву нанодротів, сформованих раніше.

Для формування р-п переходу необхідність відтворити два тип легування. Цей факт враховувався при обиранні режимів дифузії фосфору.

Для забезпечення першого типу легування, використовувалися наступні характеристики процесу: загонка  $T=790$  °С,  $t = 9$  хвилин і розгонки  $T=840$  °С,  $t=15$  хвилин. При другому типі: загонка  $T = 790$  °С,  $t = 9$ хвилин і розгонка  $T=800$  °С,  $t = 15$  хвилин.

Розміри виготовленого і досліджуваного фотоелектричного перетворювача 1x2 см. Він був створений на пірамідально-текстурованих пластинах монокристалічного кремнію при освітленні 1,5 АМ.

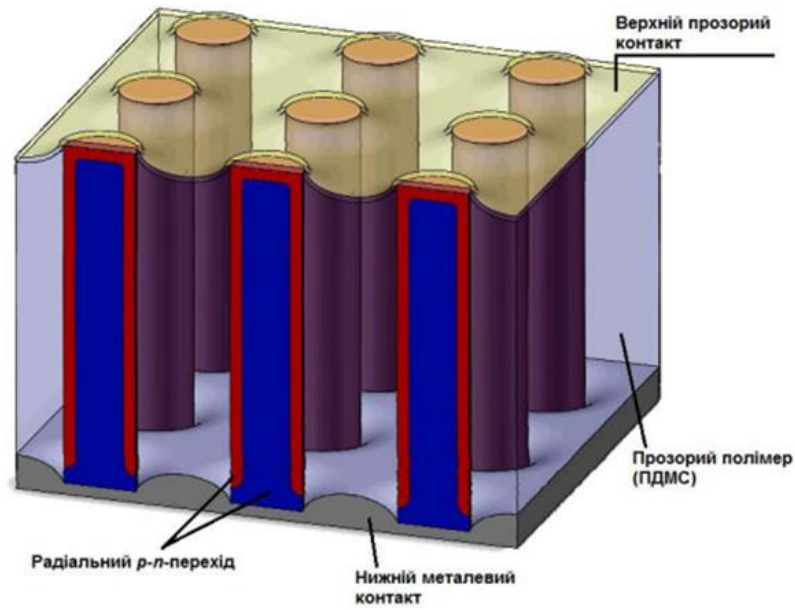


Рисунок 4.10 — Модель фото чутливої комірки ФЕП на базі кремнієвих наноротів, вирощених МКХТ

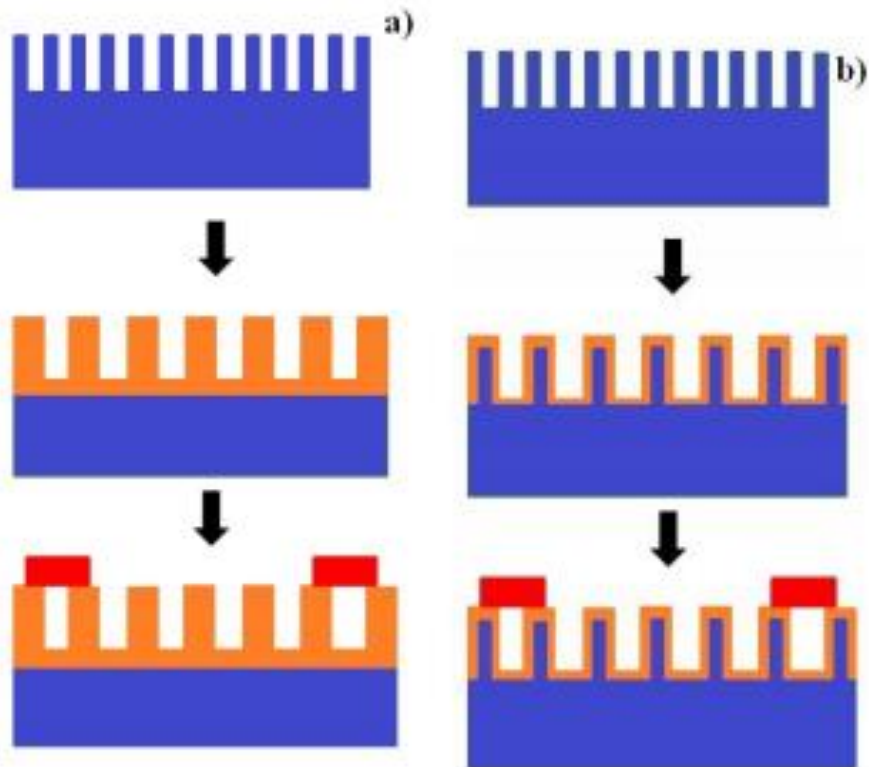


Рисунок 4.11 – Модель двох типів розглянутих структур: а – повне легування кремнієвих наноротів, в – формування p-n переходу на поверхні наноротів

Було отримано наступні характеристики:  $I_{sc} = 0,116$  А,  $FF = 60\%$ ,  $V_{oc} = 0,51$  В. Скориставшись формулою (4.1), було розраховано ККД отриманої структури 28 %

### **Висновки до розділу**

У даному розділі було проаналізовано та практично підтверджено, які фактори впливають на ККД СЕ.

Результати досліджень оптичних характеристик масивів SiNW, залежно від їх періодичності та діаметра, показали, що абсорбція світла масивів нанодротів Si залежить від їх періодичності. Вихідна ефективність перетворення сонячного світла (ККД), отримана для масивів нанодротів SiNW з періодичністю  $P$ , яка знаходилась в межах від 250 до 1200 нм, у порівнянні з плівками Si такої товщини (5000 нм) більша. Крім того, для забезпечення оптимального перетворення сонячної енергії, відношення діаметра нанодротів  $D$  до їх періодичності  $P$  повинно бути більшим, ніж 0,5 (якщо точніше, то 0,8).

Було розроблено технологічний маршрут створення комірок сонячного елемента на кремнієвих пластинах текстурованих нанодротоми.

Було отримано фотоелектричний перетворювач з ККД 28%.

## 5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

### 5.1 Опис ідеї проекту

Таблиця 5.1. – Опис ідеї стартап-проекту.

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Використання технологічного процесу для створення нового покоління сонячних елементів на мікротекстурованих підкладках монокристалічного кремнію з покращеним коефіцієнтом корисної дії, за рахунок зменшення відбиття світла	1. Текстуровання поверхні кремнію	Покращення існуючого технологічного маршруту текстуровання поверхонь
	2. Сенсори	Підвищення точності датчиків за рахунок використання при їх виробництві розроблених структур
	3. Індивідуальне використання	Простота використання, легкість обслуговування продукту, надійність
	4. Використання на виробництві	Зменшення витрат на енергозабезпечення

Таблиця 5.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент1	Конкурент2			
1.	Економічні	2500 у.о.	5450 у.о.	3200 у.о.	5000 у.о.		+

2.	Призначення	Фотоелектричний перетворювач «SunEX» (ККД=28%)	Фотоелектричний перетворювач «Atmosfera Abi-Solar» (ККД=16,6%)	Фотоелектричний перетворювач «EnerGenie » (ККД=20%)	Фотоелектричний перетворювач «Longi Solar» (ККД=19%)			+
3.	Надійності	Строк експлуатації та зберігання, стабільність до зовнішніх факторів	Строк експлуатації, стабільність характеристик	Строк експлуатації, стабільність характеристик, масове використання	Строк експлуатації, стабільність характеристик	+		
4.	Технологічні	Високий коефіцієнт корисної дії, стійкість до впливу зовнішніх факторів, ударостійкість	Середній рівень ефекти ефекти, експлуатація за певних умов, крихкість	Рівень ККД вище середнього, стійкість до перепадів напруги	Середній показник ККД, порівняно низька стабільність характеристик			+
5.	Ергономічні	Панель легка при експлуатації та обслуговуванні	Зручна при використанні	Зручна при використанні	Зручна при використанні		+	
6.	Органолептичні	-	-	-	-		+	
7.	Естетичні	Зручний та зрозуміла інструкція для приготування	Зручний та зрозуміла інструкція для	Зручний та зрозуміла інструкція для	Зручний та зрозуміла інструкція для приготування		+	

		розчину	приготування розчину	приготування розчину	ання розчину			
8.	Транспорability	Поставляється у спеціальних контейнерах	Поставляється у спеціальних антиударних упаковках	Поставляється у спеціальних антиударних упаковках	Поставляється у спеціальних антиударних упаковках		+	
9.	Екологічності	-	-	-	-		+	
10.	Безпеки	Безпечно	Безпечно	Безпечно	Безпечно		+	

Конкурент 1: Панель сонячного елемента Atmosfera Abi-Solar M60270-D.

Конкурент 2: Панель сонячного елемента EnerGenie EG-SP-M300W-33V9A.

Конкурент 3: Панель сонячного елемента Longi Solar LR6-60PE-300w PERC

## 5.2 Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 5.3 — Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Створення СЕ на текстурованих підкладках монокристалічного кремнію, що спричиняє підвищення захвату сонячних променів, і тим	Метод пар-рідина-кристал	Наявна, але є потенціал для покращення (велика кількість кристалографічних дефектів )	Доступна, але потрібно більше часу для реалізації та покращення
		Реактивне іонне травлення	Наявне, більш затратне в часі та коштах	Доступна, але немає достатнього

	самим збільшує ККД			виробничого досвіду
		Метал-каталітичне хімічне травлення	Наявна, проста у використанні, не потербує особливого обладнання	Доступна, є досвід застосування
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Метал-каталітичне хімічне травлення з використанням Au				

### 5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	30000
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Робота з хімічним обладнанням
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	300

Ринок є привабливим для входження

Таблиця 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Використання	Державні	Поведінку	Товар має з



альтернативних джерел енергії з високим коефіцієнтом корисної дії та малою собівартістю	установи приватні підприємства, індивідуальні користувачі	клієнта формує ринок СЕ та витрати на матеріали для їх синтезу, особливості купівлі та експлуатації товару полягають у техніці безпеки та продажу суб'єктам промислової діяльності.	високою повторюваністю виконувати текстурвання кремнію, бути повністю придатним для партійного застосування. Компанія постачальник має надати документ по експлуатації товару, а також виконувати технічну підтримку по необхідності.
---	---	---	---

Таблиця 5.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Наявність кваліфікованих кадрів	Продукт є наукоємким тому потрібні люди з певним базовим рівнем знань у сфері електроніки або хімії	Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях
2.	Потреба в ресурсах	Для створення продукту потрібне хіміко-технічне забезпечення та певні умови для тестування отриманих зразків	Укладання договорів з державними структурами для фінансування та надання можливостей для тестування продукту

Таблиця 5.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Спонукає розробленню на виробництві нової продукції, зниженню вартості виробництва	Пошук аналогічних технологій створення СЕ, покращення існуючого технологічного маршруту.

		, удосконаленню існуючою технології виготовлення і, як наслідок, підвищення ефективності СЕ	
2.	Попит	Продукція є актуальною	Покращення якості виготовлення товару, реклама своїх послг

Таблиця 5.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції олігополія, нецінова	На ринку присутня невелика кількість фірм, які займаються виробництвом панелей сонячних елементів, але у кожна використовує свою технологію виготовлення та, відповідно, має свої характеристики пристрою	Підвищувати коефіцієнт корисної дії за рахунок модифікування існуючого технологічного маршруту, покращення якості товару, спрощення процесу виготовлення та експлуатації
2. За рівнем конкурентної боротьби інтернаціональний	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально. Є закордонні фірми, що пропонують аналогічні послуги	Створити сайт компанії та займатися рекламною компанією. Підвищувати якість товару та послуг.
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Економічна боротьба між різними товаровиробниками, які діють в одній галузі економіки, виробляють і реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу, але мають	Слідкувати за продуктами конкурентів

	відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо.	
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращувати якість товару, простоту експлуатації та обслуговування
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Передбачає продаж продукції за більш низькими цінами, ніж конкуренти.	Продавати товар за низькою ціною.
6. За інтенсивністю - марочна	Боротьба носить явно виражений марочний характер, велике значення набуває брендинг	Реклама товару, створення символіки продукту

Таблиця 5.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Складові аналізу	«Atmosfera Abi-Solar», «EnerGenie », «Longi Solar»	Немає	Товар продається безпосередньо розробниками	Високий ККД, низька ціна	Замінники в немає
Висновки:	Інтенсивність досить висока, бо продукт є наукоємким і тому не кожна фірма здатна розробити такий продукт	Немає	Постачальники не диктують умови роботи на ринку	Товар має бути якісним та дешевим, порівняно з існуючими аналогами	Обмежень немає

Для того, щоб бути конкурентоспроможним на ринку для розробки товару потрібно залучати висококваліфікованих спеціалістів у галузі науки та програмування.

Таблиця 5.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ступінь задоволення потреб користувача.	Продукт має бути зручним у використанні, мати оптимальне співвідношення ціни та якості, доступним в плані технічного обслуговування, тобто, проста конструкція
2.	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	Продукт потрібен мати високий коефіцієнт корисної дії та надійність, стійкість до зовнішніх факторів
3.	Наявність наукових ресурсів	Потрібні науковці, які здатні технічно грамотно поставити задачу, описати хіміко-фізично процеси та моделювати процес.
4.	Економічний (ціна товару)	Ціна товару не має бути занадто висока, щоб знайти потенційних покупців .

Таблиця 5.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з “SunEX”						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ступінь задоволення потреб користувача.	15						+	
2.	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	14					+		
3.	Наявність наукових ресурсів	14					+		
4.	Економічний (ціна товару)	20							+

Таблиця 5.12 – SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: зниження вартості продукту за рахунок спрощення технології виготовлення, та одночасне високі показники якості та	Слабкі сторони наукоємність проекту
--	-------------------------------------

економічності використання	
Можливості: знижувати витрати на виробництво продукції, покращувати якість продукту; формування попиту у користувачів за рахунок рекламної діяльності.	Загрози: підбір персоналу, який має володіти певним набором знань

Таблиця 5.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Дослідження поведінки споживачів, пошук наукових ресурсів, розробка програмного забезпечення, створення реклами, взаємодія з органами інтернаціонального менеджменту та ринку збуту для перевірки працездатності хімічного реагенту	80 %	2 роки
2.	Дослідження поведінки споживачів, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, створення лабораторного обладнання та його закупівля, тестування	60%	4 роки

Обрано альтернативу № 1.

## 5.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 5.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Промислові об'єкти, індивідуальні користувачі, комунальні підприємства	Готові	Високий	Висока	Середня
2.	Приватні підприємства	Готові	Середній	Висока	Середня
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1					

Таблиця 5.15 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
1.	1	Розрахунок великих можливостей по об'ємах збуту товарів (портфеля укладених контрактів на постачання) і продуктивності підприємство може добитися менших витрат	Витрати на виробництво та закупівлю продуктів	Стратегія лідерства на витратах

2.	2	Надання товару важливих з точки зору споживача відмінних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів. Така відмінність може базуватися на об'єктивних або суб'єктивних, відчутних і невідчутних властивостях товару бути реальною або уявною.	Формування попиту у користувачів за рахунок спеціальної вузько-запатентованої функціональності та високої якості товару	Стратегія диференціації
----	---	---	---	-------------------------

Обрано стратегію лідерства на витратах.

Таблиця 5.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
1.	Ні	Так	Ні	Удосконалення уже існуючих товарів

Таблиця 5.17 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Відсокий коефіцієнт корисної дії СЕ, оптимальне співвідношення ціна-якість, надійність товару	Диференціація	Відповідність ціни та якості, проста інструкція використання,	Оптимальне співвідношення ціна/якість, наукоємність, новаторство.

### 5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 5.18 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Високий відсоток корисної дії, проста технологія реалізації, порівняно, низька вартість	Порівняно високий показник ККД фотоелектричного перетворювача – 30%, проста технологія виготовлення, як наслідок – низька ціна	Оптимальне співвідношення ціни, якості та ефективності перетворення сонячної енергії
2.	Надійність	Формування стійких масивів нанодротів, стійке та протиударне ФСС ( фосфат-силікатне скло ) на поверхні	Стабільність пристрою при зміні температурного режиму та негативних зовнішніх факторах ( попадання рідини, удари і т.д.)



Таблиця 5.19 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Панель сонячного елемента на мікротекстурованих підкладках монокристалічного кремнію з впорядкованими масивами нанодротів		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Високий коефіцієнт корисної дії – 30% та високий відсоток світла, яке поглинається поверхнею – до 100%	М М	
	2. Порівняно низька ціна 2500 у.о. 3. Використання алгоритмів корекції результату.	М	
	4. Панелі сонячних елементів прості при виготовленні, не потребують окремого обладнання, достатньо умов хімічної лабораторії	М М	
	5. Безпечно для використання	М	
	Якість: стандарти безпеки використання електро-приладів ГОСТ 27570.0-87.		
	Пакування: контейнери для транспортування		
Марка: "SunEX"			
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія, надання [rjusekmnfws].		
	Після продажу: доставка, обслуговування, утилізація.		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: закодований програмний ключ, захист інтелектуальної власності (запатентовано)			

Таблиця 5.20 – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	-	100 – 6000 у.о.	100000 у.о. і вище	1500 – 3000 у.о.

Таблиця 5.21 – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Замовлення товару на сайті компанії, або , безпосередньо, у розробника	Встановлення контакту, інформування, поділ, зберігання, сортування	Канал нульового рівня	Виробник безпосередньо збуває продукцію покупцям

Таблиця 5.22 – Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання товару як для масового виробництва так і індивідуально	Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи	Зниженні ціни не за рахунок погіршення якості продукту, або для збиття цін на ринку, а за рахунок спрощення технології виготовлення та підвищення її ефективності	Поширення знань про інноваційність продукту та його доступність , простоту у використанні	Звернення засноване на відмінностях між рекламованим товаром і тим, що пропонують конкуренти.

## Висновки до розділу

1. Проаналізувавши отримані данні, можна стверджувати, що комерціалізацію вищезазначеного стартап-проекту є актуальною. Розробка і впровадження запропонованого сонячного елемента на основі мікротекстурованих пармідальними структурами монокристалічних підкладок з впорядкованими масивами нанодротів може створити конкуренцію існуючим компаніям. Проаналізувавши сегмент ринку, характеруючий нашу нішу, можна стверджувати, що прилад має значно вищі показники ККД і нижчу вартість, за рахунок спрощення технологічного маршруту виготовлення, також, має високі показники надійності та стабільності. Дана пропозиція на ринку альтернативних джерел енергії присутній користується попитом, бо на даний момент там присутні більш дорогі аналоги.

2. Дана пропозиція є життєздатною на ринку, через широкий спектр потенційних клієнтів: промислові підприємства, індивідуальні замовники, виробничі підприємства та інші.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дипломної роботи отримані наступні результати:

1. Розроблено технологічний маршрут та отримані експериментальні зразки впорядкованого масиву нанодротів на плоских поверхнях методом МКХТ.

2. Розроблено технологічний маршрут і отримані експериментальні зразки впорядкованого масиву кремнієвих нанодротів на пірамідальних поверхнях методом МКХТ.

3. Експериментально підтверджено вплив морфології поверхні на формування впорядкованого масиву кремнієвих нанодротів методом МКХТ.

4. На пірамідальних поверхнях травлення проходить одночасно у двох напрямках, вертикально поверхні кремнію із швидкістю 0,18 мкм/хв та латерально (бокове травлення) із швидкістю 0,35 мкм/хв.

5. Процес вертикального травлення не залежить від морфології поверхні (для двох площин результати швидкостей травлення мало відрізняються один від одного).

6. Абсорбція світла масивів нанодротів Si залежить від їх періодичності.

7. Для забезпечення оптимального перетворення сонячної енергії відношення діаметра нанодротів  $D$  до їх періодичності  $P$  повинно бути більшим, ніж 0,5 (якщо точніше, то 0,8).

8. У якості шару пасивації оптимальним є використання прозорого полімеру (ПДМС), який сприятиме насиченню обірваних зв'язків кремнію, які присутні на поверхні нановіскерів Si, внаслідок проведення експериментальних робіт з використанням рідких травників.

9. розроблено технологічний маршрут створення комірки сонячного елемента на кремнієвих пластинах текстурованих нанодротоми

10. Було отримано фотоелектричний перетворювач з наступними характеристиками:  $I_{sc} = 0,116$  А,  $FF = 60\%$ ,  $V_{oc} = 0,51$  В. ККД отриманої структури 28 %.

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

[1] ВПОРЯДКОВАНІ НАНОСТРУКТУРИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ ДЛЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ / А.А. Євтух, А.Ю. Кизяк, О.Л. Братусь, П.В. Парфенюк, А.О. Григор'єв [та інш.]; Київ, 2015.– 86с.

[2] ВПОРЯДКОВАНІ НАНОСТРУКТУРИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ ДЛЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ / А.А. Євтух, О.Л. Братусь, П.В. Парфенюк, Г.В. Чудовська [та інш.]; Київ, 2016.– 94с.

[3] DEVELOPMENT STATUS OF HIGH-EFFICIENCY HIT SOLAR CELLS / Maruyama E., Mishima T., Sakata H., Taguchi M.; 2011. – 95p.

[4] HETEROJUNCTIONS OF AMORPHOUS SILICON AND SILICON SINGLE CRYSTALS / Niemann, K.; Fuhs, W.; Stuke J. / 1974. –350 p.

[5] AMORPHOUS SILICON AS A PASSIVANT FOR CRYSTALLINE SILICON / Tarng M.L., Pankove J.I. / 1979. –157 p.

[6] IMPROVEMENT OF THE CONVERSION EFFICIENCY OF POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILM SOLAR CELL.TECH. DIGEST 5TH INTERNATIONAL PHOTOVOLTAIC SCIENCE AND ENGINEERING / M. Tanaka, T. Matsuoka, M. Taguchi, T. Matsuyama, / 1990. – 692p.

[7] DEVELOPMENT OF NEW A-SI C-SI HETEROJUNCTION SOLAR CELLS – ACJ-HIT (ARTIFICIALLY CONSTRUCTED JUNCTION-HETEROJUNCTION WITH INTRINSIC THIN-LAYER) / Japanese J. (1992).

[8] DEVELOPMENT OF HIT SOLAR CELLS WITH MORE THAN 21% CONVERSION EFFICIENCY AND COMMERCIALIZATION OF HIGHEST PERFORMANCE HIT MODULES / M. Tanaka, S. Kiyama, S. Okamoto, S. Tsuge, (2003).

[9] A simple (n)a-Si/(p)c-Si heterojunction cell process yielding conversion efficiencies up to 15.3 % / Fahrner W. R., Borchert D., Hussein R., (1999).

[10] EFFICIENCY FOR AMORPHOUS/CRYSTALLINE

HETEROJUNCTION SOLAR CELLS ON FLAT P-TYPE SILICON WAFERS /  
A. Ulyashin, M.L. Scherff, A. Froitzheim (2002).

[11] REASSESSMENT OF THE LIMITING EFFICIENCY FOR  
CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS IEEE JOURNAL OF  
PHOTOVOLTAICS /A. Richter, M. Hermle and S. Glunz (2013).

[12] Fabrication and Characteristics of Phosphorous Diffused Silicon Solar  
Cells / Mandelkorn J. ( 1962).

[13] ELECTRONIC PROPERTIES OF LIGHT-INDUCED  
RECOMBINATION CENTERS IN BORON-DOPED CZOCHRALSKI SILICON  
/ Schmidt J., Cuevas A. J. (1999).

[14] MECHANISMS OF TRANSITION-METAL GETTERING IN  
SILICON / Myers S., Seibt M., Schroeter W. J.( 2000).

[15] Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on  
PECVD silicon nitride / Duerinckx F., Szlufcik J. (2002).

[16] ANISOTROPIC ETCHING OF CRYSTALLINE SILICON IN  
ALKALINE SOLUTIONS /Seidel H. (1990).

[17] Light trapping properties of pyramidally textured surfaces /Campbell P.,  
Green M.A. (1987).

[18] Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions  
// Olibet S. (2010).

[19] INTERFACE RECOMBINATION IN HETEROJUNCTIONS OF  
AMORPHOUS AND CRYSTALLINE SILICON / Froitzheim A. (2002).

[20] OVERVIEW AND EVOLUTION OF SILICON WAFER CLEANING  
TECHNOLOGY / Kern W ( 2008).

[21] HANDBOOK OF SILICON WAFER CLEANING TECHNOLOGY  
(SECOND EDITION) / Reinhardt K., Kern W. (2008).

[22] SILICON SURFACE PASSIVATION BY HYDROGEN  
TERMINATION: A COMPARATIVE STUDY OF PREPARATION METHODS  
/ Fenner D.B., Biegelsen D.K., Bringans R.D. (1989).

[23] AN ATOMISTIC INTRODUCTION TO ANISOTROPIC ETCHING/

M. A. Gosalvez, K. Sato, A. S. Foster, R. M. Nieminen, and H. Tanaka, J. Micromech (2007).

[24] MICROPYRAMIDAL HILLOCKS ON KOH ETCHED (100) SILICON SURFACES: FORMATION, PREVENTION AND REMOVA/ L.H. Schroder, E. Obermeier and A. Steckenborn (1999).

[25] LIGHT TRAPPING PROPERTIES OF PYRAMIDALLY TEXTURED SURFACES/ P. Campbell (1987).

[26] INFLUENCE OF TEXTURE FEATURE SIZE ON THE OPTICAL PERFORMANCE OF SILICON SOLAR CELLS / F. Llopis et at., Prog. Photovolt (2005).

[27] MINIMIZING LIGHT REFLECTION FROM DIELECTRIC TEXTURED SURFACES/ Yurii Lozovik, Alexei Deinega Ilya Valuev, Boris Potapkin (2011).

[28] LIGHT TRAPPING EFFECT OF SUBMICRON SURFACE TEXTURES IN CRYSTALLINE SI SOLAR CELLS/ H. Sai (2007).

[29] REFLECTION DISTRIBUTIONS OF TEXTURED MONOCRYSTALLINE SILICON: IMPLICATIONS FOR SILICON SOLAR CELL/ Photovolt S.C. (2012).

[30] ОСНОВЫ ОПТИКИ/М. Борн, Э. Вольф; Москва,1973.-300с.

[31] DEVELOPMENT OF HIT SOLAR CELLS WITH MORE THAN 21% CONVERSION EFFICIENCY AND COMMERCIALIZATION OF HIGHEST PERFORMANCE HIT MODULES/ S. Tsuge, M. Tanaka, S. Okamoto, S. Kiyama (2003).

[32] THE EVOLUTION OF SILICON WAFER CLEANING TECHNOLOGY / Kern W. (1887).

[33] TOTAL ROOM TEMPERATURE WET CLEANING FOR SI SUBSTRATE SURFACE / Ohmi T. J. (1996).

[34] INDUSTRIAL CLEANING SEQUENCES FOR AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PASSIVATED PERC SOLAR CELLS // Kranz C. (2014).

[35] ШКОЛА ПРОИЗВОДСТВА ГПИС. ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ



ПЛАСТИН И ПОДЛОЖЕК. ЧАСТЬ 1. // Шмаков М., Паршин В., Смирнов А. (2008).

[36] ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР «КРЕМНИЙ НА ИЗОЛЯТОРЕ» (КНИ)/ А.Л.Суворов, Б.Ю.Богданович, А.Г.Залужный и др (2016).

[37] ROOM TEMPERATURE GROWTH OF WAFER-SCALE SILICON NANOWIRE ARRAYS AND THEIR RAMAN CHARACTERISTICS/ Kumar D., Singh P K, Srivastava S K (2010).

[38] ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРІЄЮ / Берченко М.М., Єрохов В. Ю., Нічкало С.І., Бережанський Є.І (2014).

[39] ОСНОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ / Павлик С.І., Сечин А.С. ; Запоріжжя (2011).

[40] HIGH PURITY PLANAR DOPANT SOURCES / Technical Products (1997).

[41] ПЛАНАРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДИФФУЗИИ, пат.США № 4.282. 8.81, Изобр. в СССР и за руб. 1982, №5, с.3.

[42] ДИФФУЗИЯ БОРА ИЗ ТВЕРДЫХ ИСТОЧНИКОВ / Когерза Мэтару (1980)

[43] СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ П-Р Р-П ПЕРЕХОДОВ ПУТЕМ ДИФФУЗИИ БОРА ИЗ СЛОЕВ ВN В КРЕМНИЕВЫЕ ПЛАСТИНЫ П-ТИПА/ A.Jakuboski, J.Szmidt (1987)

[44] THE PHYSICS OF MACROPOROUS FORMATION IN LOW DOPED N-TYPE SILICON / V. Lehmann (1993).

[45] PREPARATION OF LARGE-AREA UNIFORM SILICON NANOWIRES ARRAYS THROUGH METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING / M.L. Zhang, K.Q. Peng, X. Fan (2008).

[46].ARRAYS OF VERTICALLY ALIGNED SILICON NANOWIRES BY SUPPRESSING THE CRYSTALLOGRAPHICALLY PREFERRED ETCHING DIRECTIONS / S. Senz, Z. Huang, T. Shimizu, (2009).

[47] OXIDATION RATE EFFECT ON THE DIRECTION OF METAL-ASSISTED CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL ETCHING OF SILICON / T. Shimizu Z., Huang, S. Senz (2010).

[48] SYNTHESIS OF SILICON NANOWIRES AND NANOFIN ARRAYS USING INTERFERENCE LITHOGRAPHY AND CATALYTIC ETCHING / W. K. Choi, T. H. Liew, M. K. Dawood (2008).

[49] METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING IN HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PRODUCES POROUS SILICON / X. Li, P. W. Bohn (2000).

[50] METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING OF SILICON IN HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / C. Chartier, C. Levy-Clement, S. Bastide (2008).

[51] SOLAR CELL IMPLEMENTED WITH SILICON NANOWIRES ON PYRAMID-TEXTURE SILICON SURFACE / I.-J. Lee, U. Paik, J.-G. Park (2013).

[52] COMPARISON OF THE DEVICE PHYSICS PRINCIPLES OF PLANAR AND RADIAL P-N JUNCTION NANOROD SOLAR CELLS / J. Appl. Phys (2005).

[53] ANALYSIS OF OPTICAL ABSORPTION IN SILICON NANOWIRE ARRAYS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS / G. Chen, L. Hu (2007).

[54] STRONG BROADBAND OPTICAL ABSORPTION IN SILICON NANOWIRE FILMS / J. Fronheiser, L. Tsakalakos, J. Balch (2007).

[56] SOLAR CELLS: OPERATING PRINCIPLES, TECHNOLOGY, AND SYSTEM APPLICATIONS / M.A. Green (1982).

[57] HIGH-RESOLUTION DETECTION OF AU CATALYST ATOMS IN SI NANOWIRES / J.E. Allen, D.E. Perea, E.R. Hemesath, (2008).

[58] BUONASSISI T. ENGINEERING METAL-IMPURITY NANODEFECTS FOR LOW-COST SOLAR CELLS / A.A. Istratov, T. Buonassisi, M.A. Marcus (2005).

[59] ANALYSIS OF OPTICAL ABSORPTION IN SILICON NANOWIRE ARRAYS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS / G. Chen, L. Hu (2007).

[60] ALIGNED SINGLE-CRYSTALLINE SI NANOWIRE ARRAYS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS / Y. Wu, K.Q. Peng, Y. Xu (2005).

[61] CRITICAL DIAMETER FOR III-V NANOWIRES GROWN ON LATTICEMISMATCHED SUBSTRATES / C. Chase , L.C. Chuang, M. Moewe (2007).

[62] SYNTHESIS OF LARGE-AREA SILICON NANOWIRE ARRAYS VIA SELFASSEMBLING NANO-ELECTROCHEMISTRY / S.P. Gao, K.Q. Peng, Y.J. Yan, J. Zhu (2002).

[63] COAXIAL SILICON NANOWIRES AS SOLAR CELLS AND NANO-ELECTRONIC POWER SOURCES / B.Z. X.L. Zheng, Tian, T.J. Kempa (2007).

[64] PREPARATION OF THIN POROUS SILICON LAYERS BY STAIN ETCHING / M. Sendova-Vassileva, D. Dimova-Malinovska, N. Tzenov, M. Kamenova (1997).