

KRZEMOWE WARSTWY EPITAKSJALNE DO ZASTOSOWAŃ FOTOWOLTAICZNYCH OSADZANE NA KRZEMIE POROWATYM

Dariusz Lipiński¹, Jerzy Sarnecki¹, Andrzej Brzozowski¹, Krystyna Mazur¹

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: jerzy.sarnecki@itme.edu.pl

Streszczenie: Ustalono warunki wytwarzania warstw o odpowiedniej porowatości zapewniającej osadzanie w procesie epitaksji z fazy gazowej warstw krzemowych o grubości powyżej 50 μm . W zależności od rezystywności płytek krzemowych typu p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 100 \rangle$ określono związek między gęstością prądu trawienia elektrochemicznego, a porowatością wytworzonych warstw porowatych. Otrzymano warstwy porowate z porowatością w zakresie 5 % – 70 %. Ustalono parametry procesu epitaksji i osadzono krzemowe warstwy epitaksjalne o wysokiej perfekcji strukturalnej i zakładanych parametrach elektrycznych.

Słowa kluczowe: warstwa epitaksjalna, CVD, krzem porowaty, ogniwo słoneczne

SILICON EPITAXIAL LAYERS DEPOSITED ON POROUS SILICON FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Abstract: The conditions for producing layers with proper porosity that allows epitaxial growth of Si layers with the thickness of about 50 μm have been established. The relationship between the layer porosity, current density and substrate resistivity has been determined. The layers with porosity in the range between 5 % and 70 % have been obtained. The parameters of the CVD process have been established. Epitaxial silicon layers of high structural perfection and required electrical parameters have been obtained, which has been confirmed by the XRD and SR measurements as well as SEM observations.

Key words: epitaxial layer, CVD, porous silicon, solar cell

1. WPROWADZENIE

Ponad 90 % produkowanych na świecie krzemowych ogniw słonecznych wykorzystuje krzem monokrystaliczny. Sprawność najefektywniejszych ogniw nie przekracza w warunkach laboratoryjnych 25 %

[1]. Z modelu Shockley'a i Queissera wynika, że maksymalna wartość sprawności konwersji promieniowania słonecznego przez monokrystaliczny krzem wynosi $\sim 29\%$ w warunkach oświetlenia AM1.5G.

Prawie połowę kosztów produkcji modułu fotowoltaicznego z krzemu monokrystalicznego stanowi wartość samego materiału. Ograniczenie zużycia krzemu monokrystalicznego w procesie wytwarzania ogniwa prowadzi do zmniejszenia kosztów jego produkcji. Skutecznym sposobem obniżenia kosztów wytwarzania energii elektrycznej przez krzemowe ogniwo słoneczne jest zmniejszenie ilości stosowanego w ogniwie materiału półprzewodnikowego w przeliczeniu na jednostkę wytwarzanej mocy, przy jednoczesnym zachowaniu typowej dla krzemu monokrystalicznego sprawności konwersji.

Wytwarzanie płytek krzemowych o grubości poniżej 150 μm nie jest możliwe bez strat materiału spowodowanych procesem szlifowania czy też polerowania chemiczno – mechanicznego. Tradycyjne metody pocieniania płytek nie umożliwiają ograniczenia zużycia krzemu monokrystalicznego, a jedynie przyczyniają się do zwiększenia strat.

Większość prowadzonych w ostatniej dekadzie na świecie prac badawczych i rozwojowych w dziedzinie fotowoltaiki krzemowej dotyczy opracowania technologii cienkowarstwowych ogniw krzemowych, w których aktywny materiał jest osadzany lub jest związany z tanim, wykonanym z innego materiału podłożem. W celu otrzymania cienkich warstw krzemowych na podłożach szklanych bądź ceramicznych stosowane są techniki osadzania wysokotemperaturowego, również z zastosowaniem topienia strefowego (*zone melting recrystallization* – ZMR) oraz procesy przenoszenia odseparowanych od podłoża epitaksjalnych warstw w postaci folii. Techniki transferu folii krzemowych umożliwiają otrzymanie na nie – krzemowych podłożach warstw o własnościach ma-

teriału monokrystalicznego i zapewniają uzyskanie sprawności porównywalnych z monokrystalicznymi krzemowymi ogniwami objętościowymi [2-3].

Możliwość odseparowania od podłoża warstwy epitaksjalnej o wymaganych parametrach elektrycznych zapewnia warstwa krzemu porowatego, na której w procesie epitaksji z fazy gazowej (*Chemical Vapour Deposition – CVD*) osadzana jest uwalniana w kolejnym etapie warstwa krzemu [2, 4-6]. Warstwę krzemu porowatego należy uformować na powierzchni wyjściowej płytki krzemowej typu p⁺, która po oderwaniu warstwy ponownie może być wykorzystana do kolejnego procesu epitaksji. Na warstwie krzemu porowatego osadzana jest warstwa epitaksjalna typu p tworząca obszar bazy. Proces ten można rozszerzyć o kolejną warstwę epitaksjalnego emitera typu n formując epitaksjalne złącze p/n ogniwa. Ogniwo fotowoltaiczne można wytworzyć przed lub po defoliacji warstwy epitaksjalnej z zastosowaniem technik typowych dla krzemowych ogniw słonecznych. Zgodnie z literaturą przedmiotu na proces transferu składają się cztery zasadnicze operacje tj.: formowanie warstwy porowatej, osadzenie aktywnej warstwy epitaksjalnej, przeniesienie uwolnionej warstwy epitaksjalnej na obce podłoże i wytworzenie przyrządu PV [5]. Przedstawione poniżej wyniki badań technologicznych dotyczą dwóch pierwszych etapów i informują o metodach postępowania umożliwiających otrzymanie cienkich, ~ 50 μm monokrystalicznych folii krzemowych (baza/emiter) przeznaczonych do konstrukcji ogniw słonecznych.

W większości dotychczas opracowanych epitaksjalnych krzemowych ogniw słonecznych wykorzystuje się monokrystaliczne struktury epitaksjalne, w których podłoże krzemowe o grubości w zakresie 200 - 300 μm pozostaje integralną częścią ogniwa [7 - 12]. Możliwość oddzielenia struktury epitaksjalnej mającej stanowić element czynny ogniwa, od krzemowej płytki podłożowej oraz ponowne przygotowanie tej samej płytki do kolejnego oderwania struktury epitaksjalnej jest rozwiązaniem mogącym znacznie obniżyć koszty produkcji ogniwa.

Efektom przeprowadzonych badań jest określenie warunków porowacenia płytek p⁺ Si o orientacji <111> i <100> oraz otrzymanie w procesie CVD na porowatej powierzchni warstw epitaksjalnych typu p i dwuwarstwowych struktur epitaksjalnych n/p. Powiodły

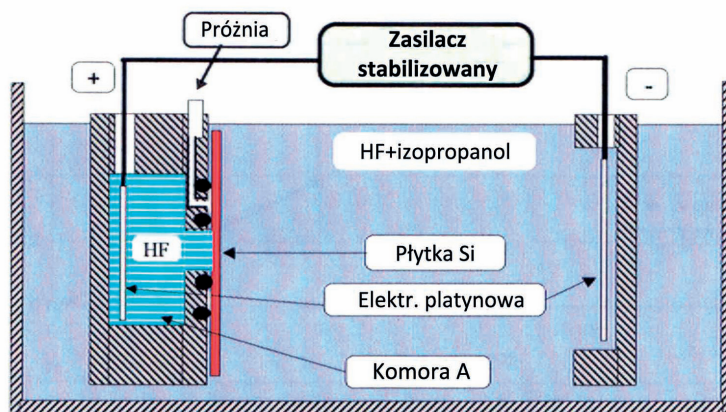
się wstępne próby oddzielenia warstwy od podłoża. Uzyskane wyniki wskazują, że realne jest opracowanie technologii otrzymywania folii krzemowej o grubości w przedziale 15 – 100 μm poprzez odseparowanie warstwy epitaksjalnej od wyjściowego podłoża porowatego.

2. WYTWORZENIE STRUKTURY POROWATEJ W MONOKRYSTALICZNEJ PŁYTKIE KRZEMOWEJ

Epitaksja monokrystalicznych warstw Si dla ogniw fotowoltaicznych wymaga przygotowania podłoża z warstwą powierzchniową o niskiej porowatości oraz warstwą zagrzebaną o wysokiej porowatości, jaka jest niezbędna do odseparowania warstwy epitaksjalnej od podłoża. Uformowanie warstw o określonej porowatości i we właściwej kolejności stanowiło najistotniejszy problem w początkowym etapie poprzedzającym określenie właściwych warunków procesu epitaksji i otrzymywania warstw epitaksjalnych.

Procesy porowacenia przeprowadzono na płytkach krzemowych typu p⁺ o średnicy 76,2 mm, orientacji <111> oraz <100> i rezystywności w zakresie od 0,004 ohmcm do 0,05 ohmcm. Określając warunki umożliwiające otrzymanie warstw o kontrolowanym, a różnym stopniu porowatości wykorzystano zaprojektowany i zestawiony w Zakładzie Epitaksji ITME i przedstawiony na Rys. 1 układ do porowacenia w procesie trawienia anodowego płytek krzemowych.

Procesy porowacenia przeprowadzono dla gęstości natężenia prądu w zakresie od 0,2 mA/cm² do 180 mA/cm² wykorzystując jako elektrolit kwas



Rys. 1. Układ do porowacenia płytek krzemowych.

Fig. 1. Set up for the formation of porous silicon.

fluorowodorowy rozcieńczony w alkoholu izopropylowym w stosunku 1:1 (stężenie HF - 30 %). Kilkadziesiąt przeprowadzonych procesów porowacenia na płytkach krzemowych p⁺ o różnej orientacji i rezystywności pozwoliło na wyznaczenie w zależności od gęstości prądu szybkości porowacenia oraz uzyskiwanej porowatości materiału. Znajomość tych

zależności umożliwiła projektowanie głębokości i stopnia sporowacenia płytek przy zmiennym (dwustopniowym) profilu porowatości w głąb monokryształicznej płytki krzemowej.

Grubość warstwy porowatej określano z profilu rezystywności wyznaczonego metodą rezystancji rozplywu w styku punktowym. Pomiary wykonano na szlifach skośnych. Wyniki pomiarów rezystywności i porowatości warstw o różnej grubości i różniących się stopniem sporowacenia, wytworzonych na płytkach p⁺ o orientacji <111> i rezystywności wynoszącej ~ 0,01 ohmcm przedstawia Rys. 2.

Porowatość uzyskanych warstw wyznaczano z zależności 1:

$$\text{Porowatość} = (m1 - m2) / (m1 - m3) \times 100 \% \quad (1)$$

gdzie:

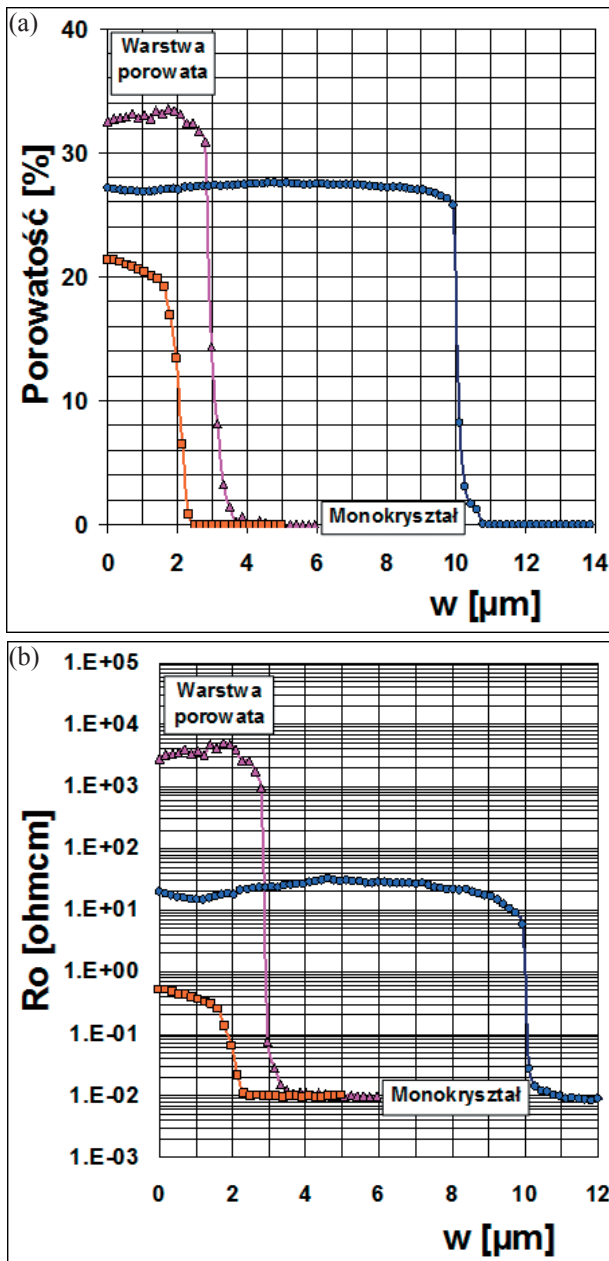
m1 - masa płytki przed porowaceniem,

m2 - masa płytki po porowaceniu,

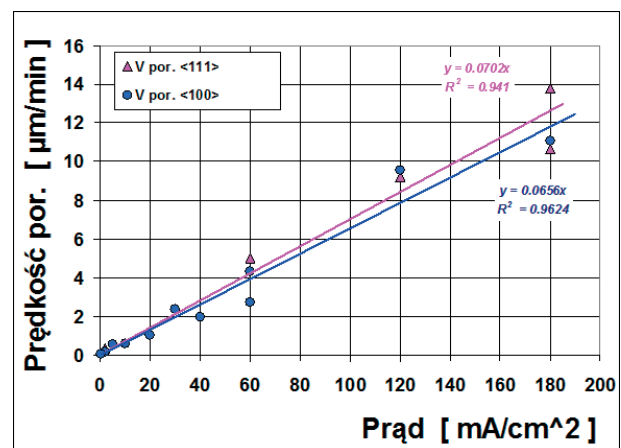
m3 - masa płytki po strawieniu warstwy porowatej w NaOH.

Różnice w wartościach rezystywności i grubości warstw porowatych wynikają z porowatości uzyskanych warstw, która zależy od gęstości stosowanych prądów i czasu trwania procesu porowacenia.

Określono również zależność między wartością gęstości prądu a szybkością porowacenia zdefiniowaną jako prędkość propagacji procesu porowacenia w kierunku prostopadłym do powierzchni płytki. Na Rys. 3 przedstawiono zależność szybkości porowacenia od wartości gęstości prądu trawienia dla płytek krzemowych p⁺ o orientacji <111> i <100>.

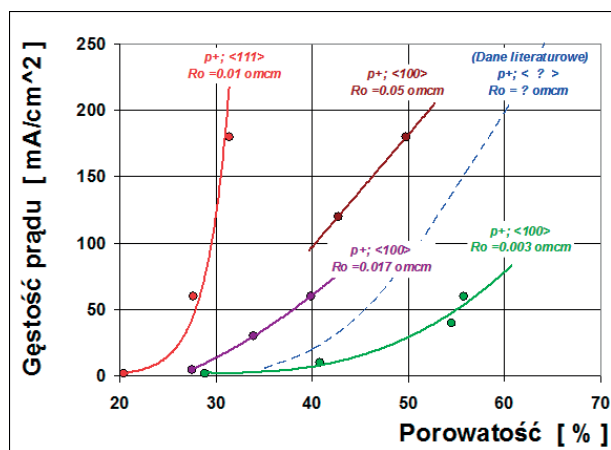


Rys. 2. Porównanie rozkładu rezystywności i porowatości dla płytek p⁺ o orientacji <111> i rezystywności 0,01 ohmcm: 2a - profil rezystywności w głąb warstwy porowatej, 2b - profil porowatości w głąb warstwy porowatej.
Fig. 2. Comparison of the resistivity and porosity profile of the <111> oriented p-type doped Si substrate with 0.01 ohmcm resistivity: 2a - resistivity versus the thickness of the porous layer, 2b - porosity as a function of depth of the porous layer.



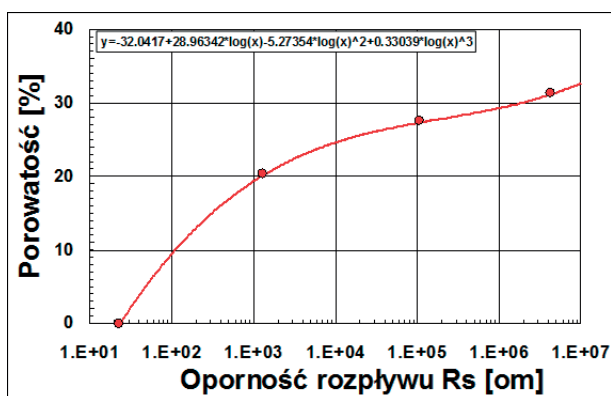
Rys. 3. Szybkość porowacenia w funkcji gęstości prądu.
Fig. 3. Formation rate of the porous layer as a function of density of the etching current.

Przedstawione na Rys. 3 dane doświadczalne wydają się wskazywać, że szybkość porowacenia w funkcji gęstości prądu nie zależy od orientacji płytek. Czas porowacenia i stosowana gęstość prądu decydują o grubości warstwy porowatej. Sterowanie, nie tylko grubością warstwy porowatej ale i jej porowatością wymagało ustalenia zależności między gęstością prądu trawienia, a porowatością wytworzonego obszaru porowatego. Na Rys. 4 przedstawiono porowatość warstw otrzymanych na różniących się rezystywnością płytek p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ w zależności od gęstości prądu trawienia. Jak wynika z Rys. 4 wzrost gęstości prądu powoduje podobnie, jak i niższa rezystywność płytki dla danej gęstości prądu zwiększenie porowatości wytrawionej warstwy.



Rys. 4. Porowatość warstw otrzymanych w płytkach krzemowych p^+ w zależności od orientacji płytki i gęstości prądu porowacenia.

Fig. 4. Porosity - as a function of orientation of the p^+ Si wafers and density of the etching current.



Rys. 5. Oporności rozplywu w styku punktowym w zależności od porowatości - krzywa kalibracyjna dla płytek p^+ $\langle 111 \rangle$.

Fig. 5. Spreading resistance versus porosity - the calibration curve for the $\langle 111 \rangle$ oriented p^+ Si wafers.

W trakcie prowadzonych prac stwierdzono, że wraz ze wzrostem porowatości warstwy zwiększa się wartość jej rezystywności, czyli obserwowana wartość oporności rozplywu w styku punktowym. W oparciu o wyniki pomiarów rozkładu rezystancji rozplywu w styku punktowym, w warstwach porowatych o znanych porowatościach wyznaczono związek między porowatością a wartością rezystancji rozplywu w styku punktowym, tak jak to dla płytek p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$ i rezystywności 0,01 ohmcm przedstawia Rys. 5.

Płytki p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ z powierzchniową warstwą porowatą stanowiące podłoże do procesów epitaksji warstw Si przygotowano dwustopniowo. W pierwszej fazie porowacenia zastosowano małe gęstości prądu w zakresie od 0,1 mA/cm² do 2 mA/cm² otrzymując cienką warstwę o porowatości nie przekraczającej 15 %. W drugiej fazie porowacenia w zależności od zakładanej porowatości i oczekiwanej grubości warstwy porowatej stosowano prądy o gęstości od 10 mA/cm² do 200 mA/cm². Uzyskano w ten sposób warstwy o wysokiej porowatości dochodzącej do 70 %. Na tak przygotowanych podłożach można było oczekiwać wzrostu monokryształicznych warstw krzemowych.

3. PROCESY EPITAKSJI WARSTW

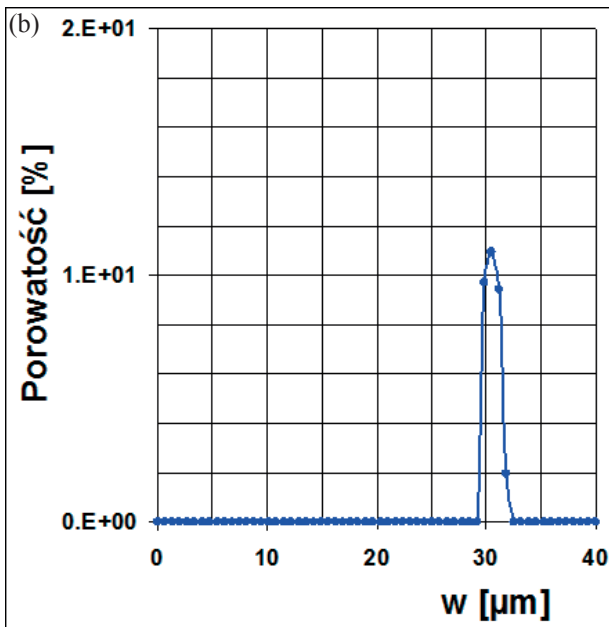
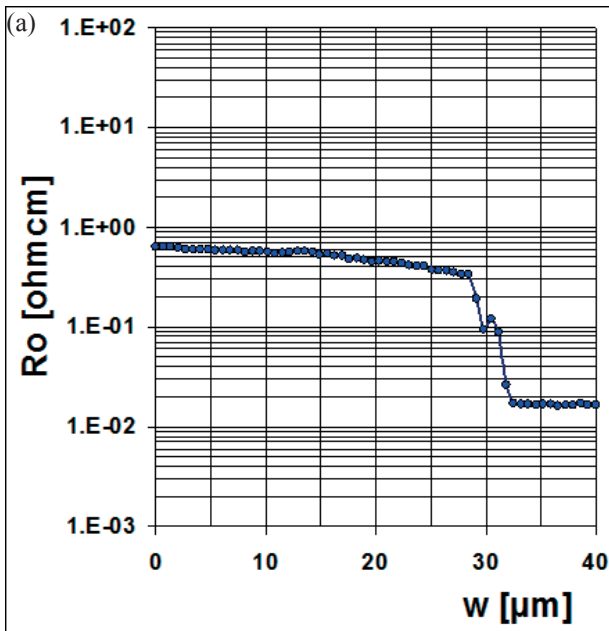
Płytki poddane dwustopniowemu porowaceniowi wygrzewano przed procesem epitaksji przez 30 min w wodorze w temperaturze 1100 °C. W czasie wygrzewania pory koagulują tworząc pustki (voids) [13]. Warstwa o niskiej porowatości przekształca się w warstwę monokryształiczną zawierającą pustki, tak jak to przedstawia Rys. 17.

Procesy epitaksji metodą CVD przeprowadzono w temperaturze 1100 °C w urządzeniu do epitaksji krzemu Gemini 1 z grzaniem indukcyjnym. Czas osadzania warstw z szybkością $\sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$ wynosił 30 minut. Otrzymano warstwy epitaksjalne typu p domieszkowane borem o grubości $\sim 30 \mu\text{m}$, i rezystywności $\sim 0,5 \text{ ohmcm}$. Dla rentgenowskich pomiarów dyfraktometrycznych przygotowano również struktury z warstwą epitaksjalną o grubości w zakresie 1 – 2 μm .

Na Rys. 6 zamieszczono profil rezystywności i porowatości zmierzony metodą SR dla przykładowej struktury składającej się z warstwy epitaksjalnej typu p osadzonej na warstwie porowatej wytworzonej w podłożu p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$.

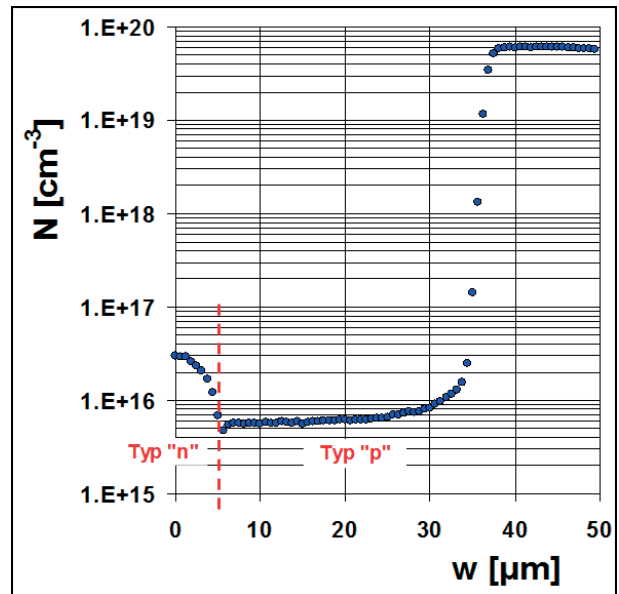
Przeprowadzono również procesy epitaksji struktur ze złączeniem n/p składających się z warstwy typu p o grubości $\sim 30 \mu\text{m}$ i osadzonej na niej warstwy typu n o grubości $\sim 5 \mu\text{m}$.

Na Rys. 7 przedstawiono rozkład koncentracji nośników większościowych w epitaksjalnej strukturze dwuwarstwowej ze złączeniem n/p osadzonej na podłożu p^+ o orientacji $\langle 100 \rangle$. Podłoże poddano dwuetapowemu procesowi porowacenia. Zamieszczony na Rys. 7 profil koncentracji został wyznaczony z pomiarów SR struktury epitaksjalnej osadzonej



Rys. 6. Profil rezystywności (a) i rozkład porowatości (b) zagrzebanej warstwy porowatej.

Fig. 6. Resistivity profile (a) and porosity distribution of the buried porous layer (b).



Rys. 7. Rozkład koncentracji nośników większościowych w strukturze epitaksjalnej n/p osadzonej na podłożu p^+ o orientacji $\langle 100 \rangle$.

Fig. 7. Concentration profile of the majority carriers in the n/p epitaxial structure deposited on the $\langle 111 \rangle$ oriented p^+ Si substrate.

na płytce kontrolnej p^+ bez wytworzonego w niej obszaru porowatego.

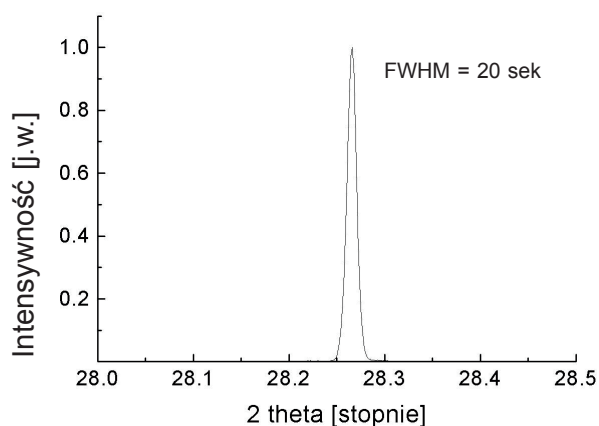
4. BADANIA RENTGENOGRAFICZNE

Badania rentgenograficzne wykonano za pomocą wysokorozdzielczego dyfraktometru wyposażonego w konwencjonalną lampę rentgenowską – promieniowanie CuK_α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), zaadoptowanego do wykonywania pomiarów wysokokątowych i niskokątowych. Dyfraktometr zapewnia skuteczną separację dubletu $\text{K}_{\alpha 1}$ i $\text{K}_{\alpha 2}$ linii CuK_α dzięki zastosowaniu dwuodbiciowego monochromatora germanowego z podwójnym odbiciem 004 i pozwala na zachowanie stosunkowo dużej intensywności wiązki promieniowania rentgenowskiego. Korzystając z dyfraktometru wykonano pomiary krzywych odbicia metodą wysokokątowej dyfraktometrii wysokorozdzielczej (HRXRD) odpowiednio dla próbek Si $\langle 111 \rangle$ w refleksie 111, a dla próbek Si $\langle 100 \rangle$ w refleksie 004 i w modzie $\theta/2\theta$, w którym próbka i detektor zmieniają pozycję w sposób sprzężony. Szerokości połówkowe (FWHM) uzyskanych krzywych dyfrakcyjnych zależą nie tylko od doskonałości strukturalnej monokryształu, ale też od szerokości krzywej teoretycznej i szerokości aparaturowej dla

wybranej płaszczyzny odbijającej. Dla Si<100> w refleksie 004 szerokość krzywej teoretycznej oszacowana łącznie z szerokością aparaturową wynosi 10 sek, a dla Si <111> w refleksie 111 wynosi 18 sek. Krzywe dyfraktometryczne badanych próbek przedstawiono na Rys. 8 - 15.

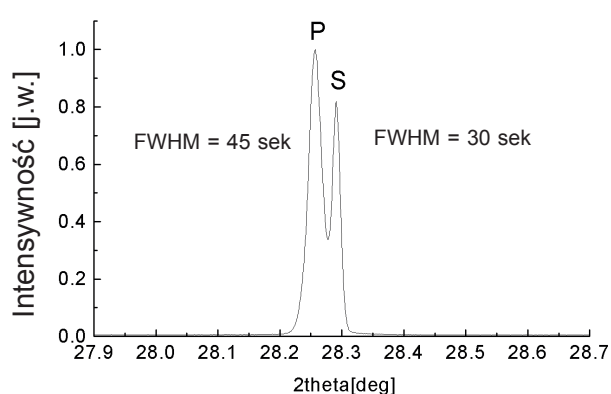
Formowanie warstw porowatych jest związane ze zrywaniem wiązań atomowych, powstawaniem struktur nieuporządkowanych i naprężeń sieci, co w wielu przypadkach odzwierciedla się w poszerzeniu linii dyfrakcyjnej i powoduje zmianę stałej sieci względem podłoża monokrystalicznego. Wobec tego można z pewnym przybliżeniem mówić o niedopasowaniu sieci $\Delta a/a$ [14].

Dla warstwy porowatej wytworzonej na płytce Si p⁺ o orientacji <111> zaobserwowano wy-



Rys. 8. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 111 płytki podłożowej p⁺ Si <111>.

Fig. 8. X-ray rocking curve 111 for the <111> oriented p⁺ Si substrate.

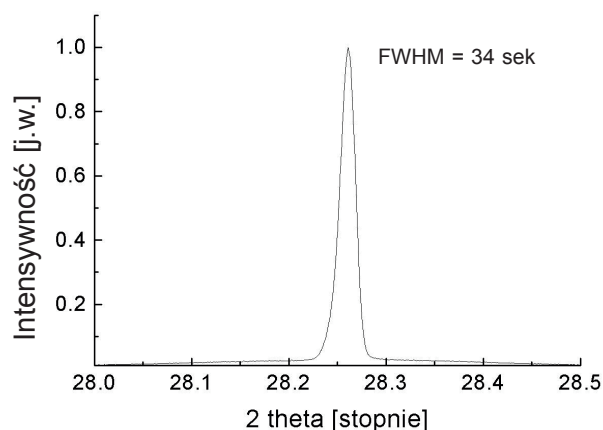


Rys. 9. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 111 płytki p⁺ Si <111> z podwójną warstwą krzemu porowatego utworzonej przez : 1 μm (12,5 %) + 10 μm (27 %); S – maksimum podłoża, P – maksimum warstwy porowatej.

Fig. 9. X-ray rocking curve 111 for the <111> oriented p⁺ Si wafer with a double layer of porous silicon formed by: 1 μm (12.5 %) + 10 μm (27 %); S- substrate maximum, P- porous layer maximum.

stąpienie dwóch pików dyfrakcyjnych (Rys. 9). Jeden pik pochodzący od monokrystalicznego podłoża oznaczono jako S. Drugi pik pochodzący od podwójnej warstwy porowatej, na którą składa się powierzchniowa warstwa o grubości ~ 1 μm i porowatości 15 % oraz usytuowana pod nią o rząd grubsza warstwa z porowatością wynoszącą 27 % oznaczono jako P. Wartość FWHM pierwszego pik (S) wynosi 30 sek. a drugiego (P) 45 sek. Obserwuje się wyraźne zwiększenie szerokości połówkowej pik (P) od warstwy porowatej, co jest wynikiem zaburzenia struktury krystalicznej. Nieco większa szerokość połówkowa pik (S) od podłoża, w stosunku do prezentowanego na Rys. 8 wzorca płytki podłożowej może wynikać z wygięcia próbki.

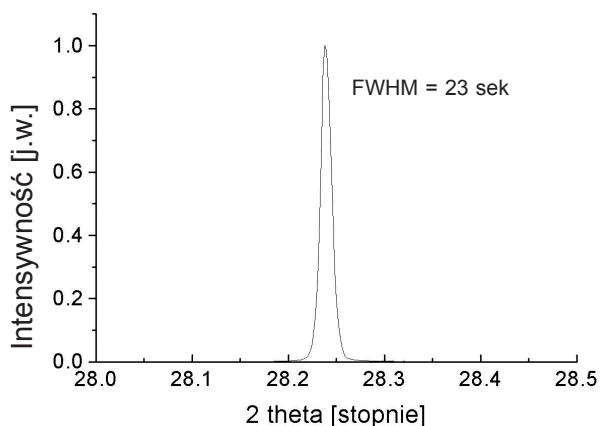
Wyznaczone niedopasowanie sieciowe między podłożem i warstwą porowatą $\Delta a/a$ wynosi $1,2 \times 10^{-3}$. Należy zaznaczyć, że opisywana próbka po wytworzeniu podwójnej warstwy porowatej nie była poddana procesowi obróbki temperaturowej, który jest stosowany jako wstępny etap przy odkładaniu warstw epitaksjalnych. W przypadku warstwy epitaksjalnej o grubości 2 μm osadzonej na warstwie porowatej o zmiennej porowatości obserwuje się na krzywej dyfrakcyjnej tylko jedno maksimum. Podłożem była płytka p⁺ Si <111> z podwójną warstwą porowatą, na którą składała się powierzchniowa warstwa o grubości ~ 1 μm i porowatości 10 % oraz usytuowana pod nią o rząd grubsza warstwa z porowatością wynoszącą 30 %. Jak widać na Rys. 10 wszystkie maksima



Rys. 10. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 111 płytki p⁺ Si <111> składającej się z warstwy epitaksjalnej o grubości 2 μm osadzonej na podwójnej warstwie krzemu porowatego.

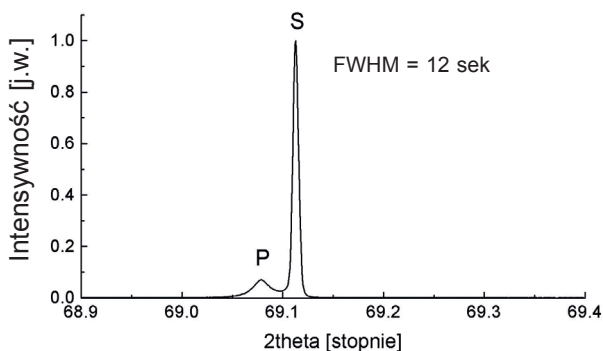
Fig. 10. X-ray rocking curve 111 for the <111> oriented p⁺ Si epitaxial structure consisting of a 2 μm thick epitaxial layer deposited on a double layer of porous silicon.

tn. od podłoża, od obydwu warstw porowatych i od warstwy epitaksjalnej nałożyły się na siebie dając jeden pik o szerokości połówkowej FWHM = 34 sek. Prawdopodobnie zastosowanie przed procesem epitaksji dodatkowego wygrzewania wpływa na poprawę jakości strukturalnej warstwy porowatej i zmniejsza niedopasowania sieciowe pomiędzy podłożem a warstwą porowatą. Przypuszczenie to tłumaczy również zmniejszenie szerokości połówkowych i jednocześnie nakładanie się maksimum dyfrakcyjnych. Podobna sytuacja występuje dla następnego próbki, której krzywą odbicia prezentowana jest na Rys. 11. Podłożem jest tu płytka p⁺ Si <111> z podwójną warstwą porowatą



Rys. 11. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 111 płytki p⁺ Si <111> z warstwą epitaksjalną o grubości 30 μm osadzoną na podwójnej warstwie krzemu porowatego.

Fig 11. X-ray rocking curve 111 for the <111> oriented p⁺ Si epitaxial structure consisting of a 30 μm thick epitaxial layer deposited on a double layer of porous silicon.



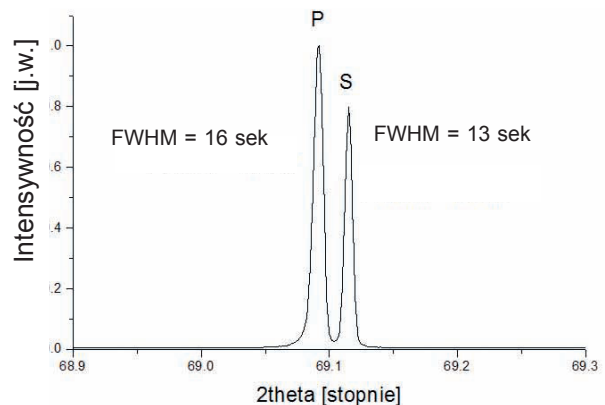
Rys.12. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 004 płytki p⁺ Si <100> z warstwą porowatą o niskiej porowatości ~ 10 % i grubości ~ 1 μm.

Fig. 12. X-ray rocking curve 004 for the <100> oriented p⁺ Si wafer with a porous layer with porosity of about 10% and thickness of 1 μm.

[1 μm (10 %) + 0,5 μm (30 %)], na której osadzono warstwę epitaksjalną o grubości 30 μm. Obserwuje się również tylko jedno maksimum o jeszcze mniejszej szerokości połówkowej wynoszącej 23 sek.

Porównywalne wartości FWHM monokrystalicznego podłoża (Rys. 8) i warstwy epitaksjalnej naniesionej na powierzchni porowatej (Rys. 11) świadczą o zbliżonej doskonałości struktury krystalicznej.

Dla płytek krzemowych o orientacji <100> z warstwą porowatą krzywe dyfraktometryczne pokazywały dwa maksima, jedno od warstwy porowatej i jedno od monokrystalicznej płytki podłożowej. Na Rys. 12 - 13 pik dyfrakcyjny pochodzący od podłoża oznaczono tak jak poprzednio symbolem S, a od



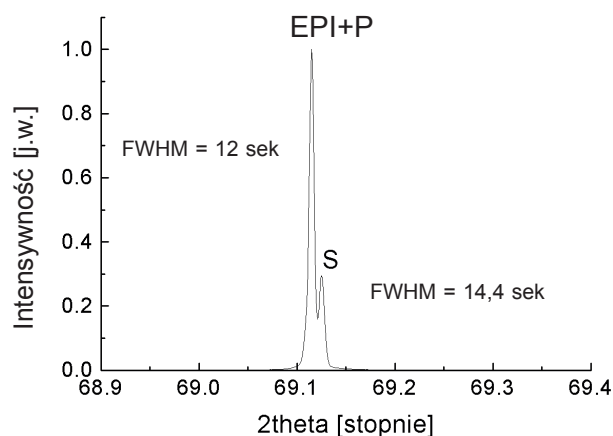
Rys. 13. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 004 płytki p⁺ Si <100> z warstwą porowatą o wysokiej porowatości ~60 % i grubości ~10 μm.

Fig. 13. X-ray rocking curve 004 of the <100> oriented p⁺ Si wafer with a porous layer with high porosity of about 60 % and thickness of 10 μm.

warstwy porowatej symbolem P. Zaobserwowano, że maksima od warstwy porowatej pojawiają się po stronie niższych kątów, co dowodzi zwiększania się odległości między płaszczyznami dla płaszczyzn równoległych do powierzchni czyli wzrostu wartości stałej sieci w kierunku prostopadłym do powierzchni płytki. Wyznaczone niedopasowanie sieciowe między podłożem i warstwą porowatą $\Delta a/a$ wynosi $2,9 \times 10^{-4}$.

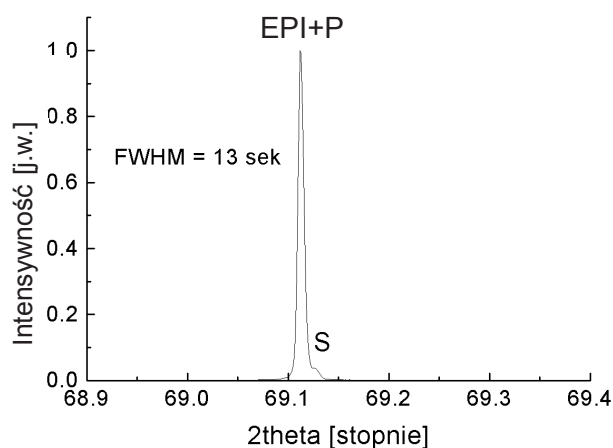
Dla próbki z warstwą porowatą o wysokiej porowatości (60 %) i grubości 10 μm zarejestrowane rentgenowskie krzywe dyfrakcyjne były stosunkowo wąskie. Dla maksimum S oraz P wartość FWHM wynosiła odpowiednio 13 i 16 sek. Wskazuje to, że na płytkach Si o orientacji <100> nawet przy wysokim stopniu porowatości np. 60 % (Rys. 13) można uzyskać po wygrzewaniu w warstwie porowatej wysoki stopień doskonałości struktury krystalicznej. Stąd osadzone na niej warstwy epitaksjalne wyka-

zują również dobrą jakość struktury krystalicznej. Podobnie jak w przypadku epitaksji na warstwach porowatych dla próbek o orientacji $\langle 111 \rangle$ szerokości połowkowe pików dyfrakcyjnych maleją wraz ze wzrostem grubości warstwy epitaksjalnej. Jednak na płytkach Si $\langle 100 \rangle$, już przy grubościach warstw epitaksjalnych równych 1 μm , tak jak i dla warstw grubszych np. o grubości 30 μm , można uzyskać podobną jak dla płytek podłożowych $\langle 100 \rangle$ w refleksie 004 szerokość połowkową FWHM wynoszącą



Rys. 14. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 004 struktury epitaksjalnej p^+ Si $\langle 100 \rangle$ z warstwą epitaksjalną o grubości 1 μm osadzoną na podwójnej warstwie krzemu porowatego o łącznej grubości 2,5 μm .

Fig 14. X-ray rocking curve 004 for the $\langle 100 \rangle$ oriented p^+ Si epitaxial structure consisting of a 1 μm thick epitaxial layer deposited on a 2.5 μm thick double layer of porous silicon.



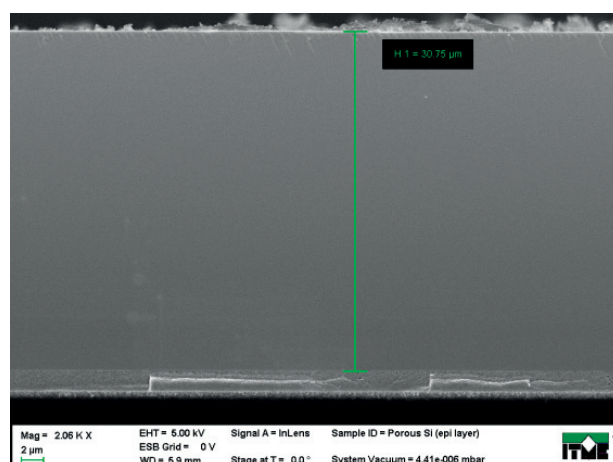
Rys. 15. Rentgenowska krzywa dyfrakcyjna 004 struktury epitaksjalnej p^+ Si $\langle 100 \rangle$ z warstwą epitaksjalną o grubości 30 μm osadzoną na podwójnej warstwie krzemu porowatego o łącznej grubości 2,5 μm .

Fig 15. X-ray rocking curve 004 for the $\langle 100 \rangle$ oriented p^+ Si epitaxial structure consisting of a 30 μm thick epitaxial layer deposited on a double layer of porous silicon.

12 - 13 sek. Oba te przypadki przedstawiają kolejno Rys. 14 - 15.

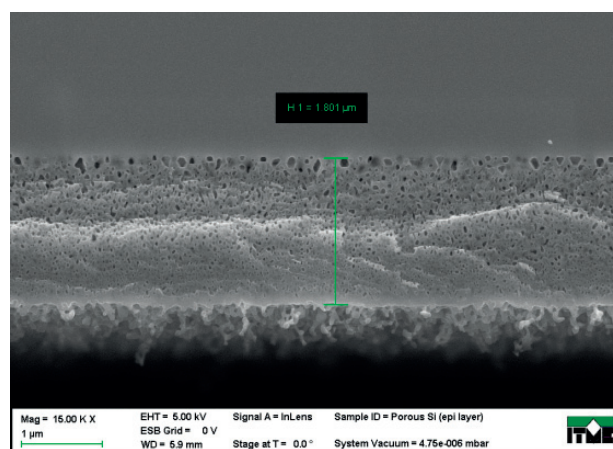
Jak już wspomniano wyżej zbliżone wartości FWHM podłoża monokrystalicznego i warstwy epitaksjalnej osadzonej na warstwie porowatej świadczą o podobnym poziomie doskonałości struktury krystalicznej warstwy i podłoża.

Dla porównania i weryfikacji grubości warstwy porowatej obliczanej z wyznaczonej doświadczalnie zależności szybkości porowacenia od gęstości prądu (Rys. 3) określono na przelomie prostopadłym do powierzchni płytki grubość warstw porowatych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Przykładowy obraz SEM warstwy epitaksjalnej osadzonej na płytce p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$



Rys. 16. Obraz SEM warstwy epitaksjalnej o grubości 30 μm osadzonej na podwójnej warstwie krzemu porowatego, utworzonej w płytce krzemowej p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$ (patrz opis do Rys. 11).

Fig. 16. SEM image of the 30 μm thick epitaxial layer deposited on a double porous layer formed on a $\langle 111 \rangle$ -oriented p^+ silicon wafer (see description of Fig. 11).



Rys. 17. Obraz SEM warstw porowatych w epitaksjalnej strukturze przedstawionej na Rys. 16.

Fig. 17. SEM image of porous layers in the epitaxial structure shown in Fig. 16.

z przygotowaną dwuetapowo warstwą porowatą ilustruje Rys. 16.

Obraz SEM przedstawiony na Rys. 17 ilustruje różnice porowatości w podwójnej warstwie porowatej przygotowanej do epitaksji. Oczekiwane grubości poszczególnych warstw - epitaksjalnej i warstw porowatych podane w podpisie pod Rys. 17 są z zadowalającą dokładnością zgodne z wartościami wyznaczonymi za pomocą SEM. Obserwacje potwierdzają poprawność stosowanej metody oceny grubości warstw porowatych.

5. PODSUMOWANIE

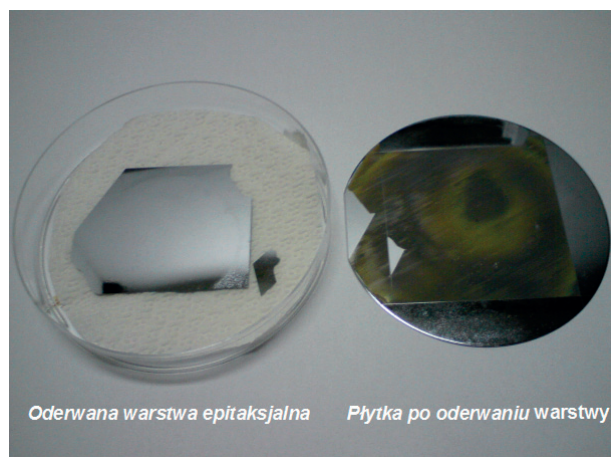
Ustalono warunki wytwarzania warstw o odpowiedniej porowatości zapewniającej osadzenie w procesie epitaksji z fazy gazowej (CVD) warstw Si o grubości $\sim 50 \mu\text{m}$. W funkcji rezystywności płytek określono zależność między gęstością prądu porowacenia, a porowatością płytek krzemowych p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$. Otrzymano warstwy porowate z porowatością w zakresie 5 % – 70 %. Ustalono parametry procesu epitaksji i otrzymano warstwy o wysokiej perfekcji strukturalnej i wymaganych parametrach elektrycznych.

Procesy epitaksji krzemu prowadzące do otrzymania monokrystalicznej warstwy krzemu o grubości do kilkudziesięciu mikrometrów przeprowadzono na warstwie krzemu porowatego o niskiej porowatości wynoszącej 10 – 20 %. Określenie warunków procesu trawienia anodowego umożliwiło wytworzenia warstw o niskiej i wysokiej porowatości. Korzystając z wyników próbnych procesów porowacenia wyznaczono w zależności od gęstości natężenia prądu szybkość porowacenia oraz uzyskiwaną porowatość materiału. Znajomość tych zależności umożliwiła świadome projektowanie głębokości i stopnia porowatości płytek monokrystalicznych przy zmiennym (dwustopniowym) profilu porowatości w głąb podłożowej płytki monokrystalicznej.

Obecnie możliwe jest wytworzenie na płytkach p^+ o orientacji $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ i rezystywności w zakresie 0,05 ohmcm – 0,003 ohmcm podwójnej warstwy krzemu porowatego, która składa się z powierzchniowej warstwy o niskiej porowatości umożliwiającej wzrost warstwy monokrystalicznej i z zagrzebanej warstwy o wysokiej porowatości wymaganej do procesu odseparowania (oderwania) warstwy epitaksjalnej od podłoża wyjściowego. Wzrost gęstości prądu powoduje, podobnie jak

i niższa rezystywność płytki dla danej gęstości prądu zwiększenie porowatości wytrawianej warstwy. Właściwe przygotowanie podłoża z warstwą powierzchniową o niskiej porowatości oraz warstwą zagrzebaną o wysokiej porowatości umożliwiło opracowanie technologii osadzania na krzemie porowatym warstw Si o wysokiej perfekcji strukturalnej i zakładanych parametrach elektrycznych, jak tego dowodzą obserwacje za pomocą SEM i pomiary metodami XRD i SR.

Wstępne próby oderwania warstwy krzemowej o grubości 30 μm doprowadziły do uzyskania cienkiej folii krzemowej o prawie regularnym kształcie kwadratu o wymiarach 50 x 50 mm, jak przedstawia to Rys. 18.



Rys. 18. Oderwana warstwa epitaksjalna o grubości 30 μm i płytka wyjściowa.

Fig. 18. Separate 30 μm epitaxial layer and the output wafer.

LITERATURA

- [1] Zhao J. et al.: 24.5 % efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24,7 % efficiency PERL cells on FZ substrates, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 1999, 7, 471-474
- [2] Brendel R.: Thin-film crystalline silicon mini-modules using porous Si for layer transfer, *Solar Energy*, 2004, 77, 969-982
- [3] Reuter M. et al.: 50 mm thin solar cells with 17.0% efficiency, *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells*, 2009, 93, 704-706
- [4] Brendel R. et al.: Crystalline thin-film Si Cells from layer transfer using porous Si (PSI-process), 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, May 20-24, 2002, New Orleans, Paper 102
- [5] Solanki C. S. et al.: Characterization of free-standing thin crystalline films on porous silicon for solar cells, *Thin Solid Films* 2004, 451-452, 649-654

- [6] Tobail O. et al.: Novel separation process for free-standing silicon thin-films, *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells*, 2009, 93, 710-712
- [7] Zheng G. F. et al.: 16.4 % efficient, thin active layer silicon solar cell grown by liquid phase epitaxy, *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells*, 1996, 40, 231-238
- [8] Willeke G. P.: Thin crystalline silicon solar cells, *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells*, 2002, 72, 191-200
- [9] Yamamoto K. et al.: A high efficiency thin film silicon solar cell and module, *Solar Energy*, 2004, 77, 939-949
- [10] Reber S., Wettling W.: High-temperature processing of crystalline silicon thin-film solar cells, *Appl. Phys. A*, 1999, 69, 215-220
- [11] Reber S. et al., Crystalline silicon thin-film solar cells – recent results at Fraunhofer ISE, *Solar Energy*, 2004, 77, 865-875
- [12] Schmich E. et al.: Silicon CVD deposition for low cost applications in photovoltaics, *Surface and Coat. Techn.*, 2007, 201, 9325-9329
- [13] Ott N. et al.: Evolution of the microstructure during annealing of porous silicon multilayers, *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, 497-503
- [14] Bisi O. et al.: *Surface Science Report*, 2000, 38, 25