

С.П. Новосядлий, Л.В. Мельник

## Високоєфективні фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії на основі бар'єра Шоттки до аморфного гідрогенізованого кремнію ( $a-Si:H$ )

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (76025,  
м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, каф. Радіофізики і електроніки, тел. (71-48-48) )  
email : [kre@pu.if.ua](mailto:kre@pu.if.ua)

Аморфний гідрогенізований кремній ( $a-Si:H$ ) - відносно новий напівпровідниковий матеріал, що є перспективним для створення досить дешевих тонко плівкових фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. Перші СЕ на основі даного матеріалу представляють собою структуру з бар'єром Шоттки (БШ). Це дозволило за досить короткий термін (десятиліття) на цих структурах отримати К.К.Д на рівні 8-10% на СЕ малої площі. Проте в подальшому розвитку розвивались ФЕП на основі р-п переходу (р і n-структуру), які використовували для створення високоєфективних СЕ великої площі з стабільними параметрами і характеристиками.

Стаття постуила до редакції 10.02.2012; прийнята до друку 15.10.2011.

### Вступ

Слід відзначити, що технологія на основі БШ та МОН-структур дозволяє значно спростити технологічний процес, використавши застосування диборану ( $B_2H_6$ ) та використати гнучку поліамідну композицію(підкладку). Тому вивчення характеристики структур типу БШ представляють собою фізичний метод дослідження аморфного гідрогенізованого кремнію ( $a-Si:H$ ) для визначення оптимальних умов формування бар'єрів Шоттки та контактної металізованої гребінки.

### I. Фізико-технологічні особливості формування структур ФЕП.

Плівки  $a-Si:H$  осаджувались в НВЧ-реакторі електронно-циклотронного резонансу установки типу GIR-820 на частоті 2,45ГГц плазмового розряду в атмосфері дисилану  $Si_2H_6$ , розбавленого і аргоні у співвідношенні 1:3. Для отримання ізогипного контакту у вигляді  $n^+$ - шару вище вказану суміш вводився фосфин ( $PH_3$ ). При виготовленні і-шару температура поліамідної підкладки змінювалась від 30 до 150°C зміною потужності розряду від 250 до 430Вт. Температура при нанесенні  $n^+$ - шару складала 100-120°C. структура ФЕП із БШ осаджувалась на

гнучкі підкладки на кластерній установці типу "Solar".

Структури СЕ формувались із нижньо омичного контакту із вольфрамового або нікелевого сплаву із хромом товщиною 0,1мкм магнетронним осадженням, на якій спочатку осаджувався  $n^+$ -шар  $a-Si:H$  товщиною порядку 150-200нм. Останній утворює надійний омичний контакт із нелегованим і-шаром  $a-Si:H$  вже товщиною 0,5мкм±0,1мкм. На поверхні аморфного  $a-Si:H$  після формування на ньому тунельного оксиду ( $SiO_2$ ) наносилась струмознімальна металева гребінка із алюмінієвого сплаву АКГ-1-1 (алюміній-кремній-гольмій) товщиною 100-150нм. Тут слід відзначити, що вся структура ФЕП формується в єдиному технологічному циклі на кластерній установці НВЧ-плазмового осадження із використанням дисилану та відповідних реагентів аргону, фосфину, кисню. Таким чином, в основі даного технологічного процесу закладений новий технологічний кластер "Solar" неперервної дії для низькотемпературного вакуумно-плазмового нанесення багатшарових покриттів на рухомій підкладці типу поліамідної плівки.

## II. Характеристика технологічного кластера неперервної дії "Solar"

Технологічний комплекс - кластер "Solar" представляє собою багатопозиційну вакуумну установку неперервного типу який складається із чотирьох уніфікованих модулів(та одного резервного), кожний із яких має диференціальну систему отримання технологічного вакууму не гірше  $(1-2)10^{-5}$  і т.д. В першому модулі проходить розмотка плівки-підкладки із рулону та її дегазація. Тут ще проводиться плазмова очистка поверхні плівки і її активація в гексаметил дисилазан (ГМДС) для забезпечення високих адгезійних властивостей. Другий і третій модулі призначені для нанесення функціональних шарів на активовану поверхню поліетиленової (поліамідної) плівки: нижнього тильного контакту для формування плівки із сплаву ВХ-2К, ВХ-2У або НХ-3- магнетронним розпиленням відповідних мішеней та НВЧ-плазмовим формуванням легованої ( $n^+$ -типу) та нелегованої плівки  $a-Si:H$  розкладом дисилану в аргонно-водневій плазмі та тунельного оксиду. В четвертому модулі проходить намотка плівки у рулон для виконання літографічного процесу після формування верхнього контакту струмознімальної гребінки магнетронним розпиленням алюмінієвого сплаву АКГо-1-1.

Всі вакуумні камери технологічних модулів розділені шлюзовими пристроями для забезпечення робочих параметрів технологічних процесів дегазації, очистки, активації поверхні і нанесення функціональних шарів  $n^+$ -типу,  $i$ -типу,  $SiO_2$  верхнього контакту при перемотці поліамідної (поліетиленової) плівки. Очистка і активація поверхні вихідного рухомого матеріалу проходить при протяжці плівки через пучок іонів робочого газу з енергією 1-2кеВ і густиною струму  $1-5 \text{ i} / \text{cm}^2$ . В ролі робочих газів в технологічних модулях використовувався арсен, водень, кисень, ГМДС, силани і їх суміші. Іонний аргое прямокутного січення 600x50мм формується іонним джерелом типу "Істра", "Радикал" у вигляді прискорювача з анодним шаром і фокусується на оброблювану поверхню плівки. Іонний пучок має також систему струмової автокомпенсації іонного пучка газорозрядного типу, що дозволяє обробляти діелектричні рулонні матеріали. В результаті процесів іонно-плазмового магнетронного та НВЧ-плазмового проведення хімічних реакцій оброблювана поверхня плівки - підкладки очищується від забруднень і активується в гексаметилдисилазані (ГМДС), що особливо є важливим для забезпечення адгезії шаруватих структур СЕ. Крім цього на етапі обробки, а також і другому модулі можливе формування методом іонно-плазмового осадження із газової фази адгезійних або функціональних шарів нижнього контакту аморфного гідрогенізованого кремнію  $a-Si:H$ , тунельного оксиду.

Використання попередньої іонно-променевої обробки поверхні рухомої підкладки суттєво збільшує адгезійну міцність нелегованих шарів і дозволяє отримувати якісні покриття при низьких температурах осадження.

Нанесення багат шарових покриттів на такій кластерній установці, яка може входити в модуль "Основа" проводиться при походження плівки по двом кріоохолоджуючим барабанам діаметром 350мм і температурі поверхні  $-5 \pm 5^\circ\text{C}$ , якого ще не було і технології формування шарів аморфного кремнію. Навколо барабану другої камери розміщуються два, а в третій камері п'ять посадкових місць для розміщення вакуумно-плазмової системи нанесення функціональних шарів, тобто можна формувати 5-ти шарову систему. Як системи нанесення використовувалися уніфіковані протяжні магнетронні розпилювальні системи (ВЧ і постійного струму), лінійні дугові випаровувачі з магнітним утриманням катодної плями на поверхні мішені, НВЧ-плазмовий модуль, з реактором електронно-циклотронного резонансу, а також різній долі джерела.

Модернізовані магнетронні розпилювачі системи мають збалансовану магнітну систему, що дозволяє переключенням живлення наносити функціональні шари як в режимі генерації пари матеріалу і подавлення плазмового потоку на мішень, так і в режимі іонно-стимульованого нанесення контактних шарів із сплавних мішеней.

Лінійні дугові випаровувачі з розміром катоду 100x600x30мм і потужністю 15кВт можуть працювати в двох режимах і в режимі генерації пари і в режимі фокусування плазмового потоку на оброблювану поверхню.

Проведена також оптимізація конструкцій вакуумно-плазмових систем з метою забезпечення мінімального нагріву оброблюваної поверхні рухомої підкладки. Особлива увага зосереджена на подавленні електронного потоку із зони розряду на оброблювальну поверхню. Такі системи осадження дозволяють отримувати шари металів, силанів, оксидів (в.т.ч тунельних), напівпровідникових шарів полі і аморфного кремнію, нітридів двох дугових випаровувачів забезпечує формування покриття, із алюмінієвого сплаву товщиною  $500 \text{ \AA}$  на рухомій підкладці поліаміду чи поліетилену шириною 600мм при швидкості 500мм/сек.

Особливу увагу заслуговує система транспортування, яка представляє собою набір направляючих та вирівнювальних, а також силових вузлів, вали яких виведені на атмосферу через відповідні вакуумні розв'язки. Швидкість руху рухомої підкладки задається частотою обертання кріоохолоджуючого барабана і може змінюватись від 50 до 600 мм/с.

Також технологічний кластер дозволяє отримувати в промислових об'ємах багат шарові покриття для формування структур фотоперетворювачів сонячної енергії на різних рулонних підкладках товщиною від 30мкм, шириною 600мм і його діаметром до 400мм.

В такий кластер необхідно ще ввести літографічний модуль для формування струмознімальної металевої гребінки.

### III. Параметри і характеристики структур ФЕП на основі бар'єрів Шотткі до до аморфно гідрогенізованого кремнію ( $a-Si:H$ )

Всі параметри і характеристики ФЕП випромінювались з використанням імітатора сонячного випромінювання з інтенсивністю  $100 \text{ i } \text{Å} \cdot \text{m}^{-2}$ . Розглянемо спершу вплив температури отримання і-шару та характеристики структури SE. Для того щоб такі структури на бар'єрах Шотткі мали високі фотоелектричні характеристики, необхідно, щоб структура мала малий послідовний опір з однієї сторони і область просторового заряду (ОПЗ), на якій проходить збір носіїв заряду, з другої сторони, повинна бути максимальною.

На рис.1. подані залежності основних параметрів ФЕП і коефіцієнта заповнення (FF) послідовного опору  $R_s$ , струм короткого замикання  $I_{KЗ}$ , напруги холостого ходу  $U_{ХХ}$ , ККД від температури отримання і-шару.

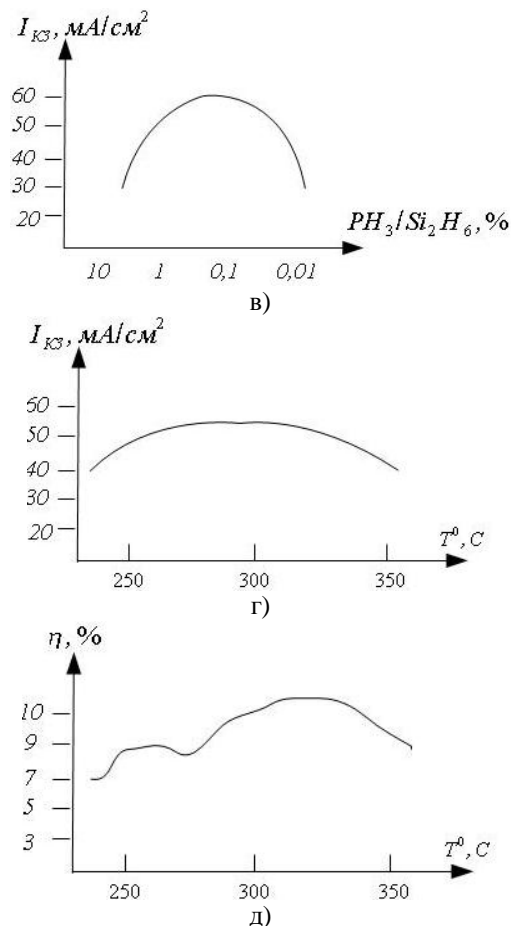
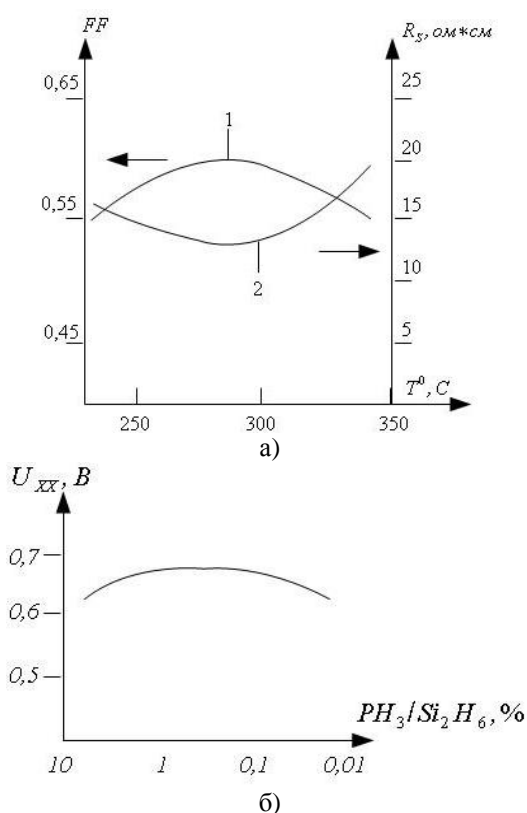


Рис. 1. Залежність параметрів SE на основі БШ до  $a-Si:H$  від температури вмісту  $PH_3$  в дисилані  $Si_2H_6$  на ситаловій підкладці (СТ-50-1)

В даних експериментальних дослідженнях вміст  $PH_3 / Si_2H_6$  і температури підкладки при формуванні  $n^+$ -шару був постійним і складав 15% та 240°C. Із аналізу отриманих графіків можна визначити, чому параметри FF,  $R_s$ ,  $I_{KЗ}$  мають в районі 250-300°C найкращі характеристики. Як було встановлено нами, іменно в цій області температур підкладки в плівках  $a-Si:H$  спостерігається максимальна фото рухливість і мінімальна густина локалізованих станів в зоні що веде до зниження послідовного опору  $R_s$  та збільшенню області ОПЗ.

Як відомо, що область ОПЗ може бути визначена на основі відомих параметрів зонної діаграми і розподілу локалізованих станів в забороненій зоні. Саме знак зон описується найближчою формулою:

$$f(x) = f_s \exp(-x / L_0) \quad (1)$$

де  $f_s$  - згин зон на поверхні,  $L_0$  - усереднена густина локалізованих станів, яка визначається вольт смісними вимірюванням. Тоді, задаючи кінець області ОПЗ величиною  $kT$ , можна оцінити величину області ОПЗ:

$$w = L_0 \ln\left(\frac{f_s}{kT}\right) \quad (2)$$

Як показали дослідження, взірці структур СЕ з і-шаром, що мають максимальну чутливість  $(S_f/S_0)$  при  $T_s = 250-300^\circ\text{C}$ , мають вже густину локалізованих станів на рівні  $(3-7)10^{16} \text{ м}^{-2} \text{ А}^{-1}$ , а область ОПЗ досягає величини  $w=0,35-0,45$  мкм. Дуже важливо для отримання високих К.К.Д  $h$  та коефіцієнта заповнення FF є оптимізація електрофізичних параметрів  $n^+$ -шару для формування ізотипного контакту(нижнього чи тильного) на бар'єрах Шотткі. В ході виконання експериментальних досліджень по оптимізації  $n^+$ -шару товщиною 5-15мкм осаджувався на нижній металевий контакт, сформований магнетронним осадженням хромових сплавів ВХ-2К чи ВХ-2У при температурі ситалової підкладки  $250 \pm 10^\circ\text{C}$ . Різна концентрація фосфору в ізотипному  $n^+$ -шарі задавалась різкому процентному вмісту фосфіну ( $PH_3$ ) в дисилані( $Si_2H_6$ ). Температура осадження і-го шару  $a-Si:H$  у всьому експериментальному дослідженні на ситал змінювались від 5 до  $300^\circ\text{C}$ . Теж проводились експерименти по низькотемпературному осадженню таких шарів на рухому поліамідну підкладку.

На рис.1 б,в подані залежності  $I_{K3}$  і  $U_{XX}$  від процентного вмісту  $PH_3$  в  $Si_2H_6$  газової суміші. Як відомо із графіків, найкращі значення цих параметрів відповідає співвідношенню  $PH_3 / Si_2H_6 = 0,1-1\%$ . Це значення бралось оптимальним і для формування структур СЕ на поліамідній рулонній підкладці. Тут температурний діапазон оптимізується в інтервалі  $-5 \div 25^\circ\text{C}$  і цікавим є подивитись на температурні залежності ФЕП з БШ на основі даної структури на ситаловій підкладці (рис.2). Як відомо із даного рисунку максимальне значення К.К.Д досягається в області кімнатної температури. При підвищенні чи пониженні температури проходить деякий склад параметрів FF,  $I_{K3}$ . Якщо зміну FF і  $U_{XX}$  можна пояснити температурною зміною вольт амперних характеристик, то спад  $I_{K3}$  із підвищенням температури зв'язаний з фактором складу фактора якості  $n$  (генераційно-рекомбінаційних процесів). Саме така поведінка є характеристикою для діодів, сформованих на моно-Si і зв'язане зі структурою  $a-Si:H$  К.К.Д СЕ виражається залежністю

$$h = \frac{{}^2_m V_m}{Pi} = \frac{FF \cdot I_{\epsilon\phi} \cdot U_{xx}}{Pi} \quad (3)$$

де  ${}^2_m V_m$  -густини струму і напруги на виході СЕ в режимі максимальної вихідної потужності ( $Pi = 100 \text{ мВ} / \text{см}^2$  - освітленості АМІ)  $I_{K3}$  -струм короткого замикання,  $U_{XX}$ -напруга холостого ходу, FF-коефіцієнт заповнення, ідеальних діодів коефіцієнти можуть бути 0,8-0,9.

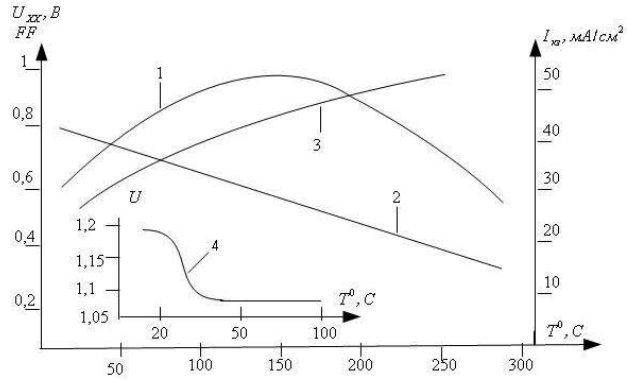


Рис. 2. Залежність  $I_{K3}$  (1),  $U_{XX}$ (2), FF(3), та  $n$ (4) на основі  $a-Si:H$ .

Відомо, що генераційно-рекомбінаційні процеси в процесі експлуатації ФЕП на основі  $a-Si:H$ , приводять до зміни К.К.Д, причому вони можуть мати як зворотній, так і не зворотній характер. Причини зворотніх змін зв'язані із нестабільністю ФЕП, обумовленими фото індукованими явищами у  $a-Si:H$  (ефект Стеблера Вронського), тоді як незворотні явища - є наслідком хімічних і дифузійних процесів, які проходять нам межі розділу в структурі СЕ. Тому важливо побудувати технологію формування структур СЕ таким чином, щоб забезпечувалась генерування зарядового стану на даній межі. Роль такого гетера може при певних умовах виконувати  $p^+$ -шар за рахунок різних коефіцієнтів термічного розширення шарів  $n^+$ -типу та  $i$ -типу.

## Висновки

1.Досліджена можливість формування структур СЕ на БШ до аморфного гідрогенізованого кремнію на гнучку рухому підкладку.

2.Електрофізичні параметри і характеристики таких СЕ визначаються технологією формування  $a-Si:H$  і його контактних областей, які визначають струмознімання.

3.Процентний вміст водню в  $a-Si:H$  повинен складати в межах 6-16% що забезпечується співвідношенням радикалів  $SiH_2 / SiH$  та  $SiH_3 / SiH$ .

4.Якщо на плівці  $a-Si:H$  через нанесення металевого бар'єру є присутній тонкий оксид (тунельний), то утворюється елемент типу МДН в шар  $SiO_2$  товщиною 2-5нм можна формувати на поверхні  $a-Si:H$ , як в реакторі, так і на повітрі (нагрівом протягом 15хв при  $T=320^\circ\text{C}$ ).

5. Світлопропускання СЕ можна значно збільшити до 80-90% за рахунок нанесення світло утворюючих покриттів, товщиною 10-25нм із  $SnO_2, TiO_2, ZrO_2, Si_3N_4$  і ІТО.

6. Для ефективного збору заряду бар'єрний контакт до і-го шару  $a-Si:H$  формується у вигляді оптимальної гребінки на основі сплаву АКГо-1-1.

- [1] S.P. Novosjadlij. Sub-i nanomikronna tehnologija struktur VIS (Misto NV, Ivano-Frankivs'k, 2010).
- [2] S.P. Novosjadlij, P.I. Mel'nik, R.I. Zapuhljak. Metalofizika i novitni tehnologii 25(3), 335 (2003).
- [3] S.P. Novosjadlij, V.M. Vivcharuk. Patent na korisnu model' №51487 MPK N01M8100. Sposib vigotvlennja visokoeftivnih SE na mono-Si. (2010).
- [4] M. Brodski. Amorfnye poluprovodniki (Mir, Moskva, 1982).
- [5] V.G. Litovchenko, V.G. Popov. Fizika i tehnika poluprovodnikov 734 (1982).
- [6] D. Karlson, K. Vronski. Solnechnye batarei iz amornogo kremnija. Pod. red. Brodski (Mir, Moskva, 1982).
- [7] V. I. Striha, C.C. Kul'chickaja. SPb, Jenergija, 179 (1976).

S.P. Novosyadlyy, L.V. Melnyk

## **High-Efficiency Photovoltaic Solar Energy Converters Based Schottky Barrier to Amorphous Hydrogenated Silicon ( $a - Si : H$ )**

*Dep. Radiophysics and Electronics at PreCarpathian Vasyl Stefanyk National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [kre@pu.if.ua](mailto:kre@pu.if.ua)*

Amorphous hydrogenated silicon ( $a - Si : H$ ) - a relatively new semiconductor material that is promising to create a fairly cheap thin film photovoltaic solar energy. The first SE on the basis of this material is the structure of the Schottky barrier (BS). This allowed for a relatively short period of time (decades) for these structures get efficiency at 8-10% for CE small area. However, further development evolved solar cells based on pn junction (p & n-structure), which are used to create highly efficient SE large area with stable parameters and characteristics.