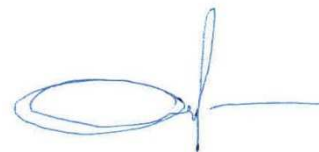


На правах рукописи



Орехов Дмитрий Львович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Специальность: 05.27.06 - Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и оптико-электронных приборов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Научный руководитель:

Теруков Евгений Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией физико-химических свойств полупроводников Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (г. Санкт-Петербург).

Официальные оппоненты:

Рудь Василий Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Эйдельман Борис Львович,
кандидат технических наук, ЗАО «ТЕЛЕКОМ-СТВ» (г.Москва)

Ведущая организация - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет Московский институт электронной техники».

Защита состоится « 18 » июня 2015 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета и на сайте: <http://www.eltech.ru/>.

Автореферат разослан 17 апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.238.04
д.ф.-м.н., профессор



Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Анализ тенденций развития рынка солнечной энергетики показывает, что при сохранении стоимости на кристаллический кремний на современном уровне в ближайшем будущем конкурентно способными будут технологии, обеспечивающие эффективность преобразования солнечного света порядка 20% и выше. Одной из наиболее привлекательных технологий изготовления солнечных элементов (СЭ) на основе кристаллического кремния (с-Si) является *НІТ (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) технология*, базирующаяся на формировании гетероперехода при помощи тонких пленок аморфного кремния (а-Si:H), нанесенных на поверхность пластины с-Si. СЭ изготовленные по такой технологии обладают всеми преимуществами классических СЭ на основе кристаллического кремния, включая высокую эффективность достигающую на сегодняшний день 24,7%, что соответствует уровню рекордных величин для монокристаллического кремния, и в то время как они могут быть полностью изготовлены при низких температурах. Неоспоримым преимуществом данной технологии безусловно является высокий показатель КПД, достигающий уровня 24,7% в промышленном производстве.

Дополнительными преимуществами этой технологии являются низкий, по сравнению с классическими СЭ на с-Si, температурный коэффициент снижения мощности и низкотемпературный процесс формирования таких структур, что позволяет использовать более тонкие пластины с-Si, и следовательно, производить более экономный расход материала, что невозможно при использовании высоких температур вследствие деформации пластин с-Si.

Работы над разработкой СЭ, выполненных по НІТ технологии, интенсивно ведутся во всем мире. Мировым лидером в этой области является Sanyo Electric Co. Эта компания изготовила первый СЭ по технологии НІТ, первой начала промышленное производство солнечных модулей по этой технологии в 1997 г. и обладает рекордом эффективности таких солнечных элементов на сегодняшний день. В последние годы большое внимание технологии НІТ уделяется исследовательскими центрами в США (NREL), Германии (Исследовательский центр в Юлихе, Центр Гельмгольца в Берлине НЗВ, университеты городов Хагена и Олденбурга), Франции (LPICM, LGEP, SEA) и Италии (ENEA de Portici à Naples). В настоящее время рекорд на европейском уровне достигнут в Швейцарии в Университете Нюшателя и составляет 21% на с-Si n-типа. После того как в 2011 году истек срок действия ключевых патентов фирмы Sanyo, работы по этому направлению активно ведутся коммерческими компаниями LG (Корея), Kaneka (Япония), Roth & Rau (Германия) и др.

Цель настоящей работы заключалась в разработке промышленной технологии создания высокоэффективных ($\text{КПД} \geq 20\%$) кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе гетероструктуры аморфный кремний-кристаллический кремний (a-Si/c-Si) методом плазмохимического осаждения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение оптимальных технологических режимов очистки, текстурирования и пассивации поверхности кремниевых пластин
2. Определение оптимальных технологических режимов формирования гетероперехода a-Si/c-Si в плазмохимическом реакторе установки КАИ
3. Выбор оптимальной конструкции токосъема для НТГ ФЭП
4. Создание экспериментальных и промышленных НТГ прототипов с эффективностью более 20 % и исследование их характеристик

Научной новизной обладают следующие результаты:

1. Разработана плазмохимическая технология получения собственных и легированных слоев аморфного гидрогенизированного кремния, используемых при формировании омического и гетероконтактов в структуре ФЭП.
2. Исследованы зависимости времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии от методов структурирования и пассивации поверхности. Установлено критическое время между процессом формирования омического и гетероконтакта на тыльной и лицевой поверхности кремниевой пластины
3. Доказано, что разработанный техпроцесс изготовления гетероструктурных солнечных элементов масштабируется на реакторах промышленного типа без существенных потерь их характеристик.

Практическая значимость работы:

1. Определены оптимальные технологические режимы очистки, текстурирования и пассивации поверхности кремниевых пластин n-типа ориентации (100).

2. Показана возможность использования всей площади реактора КАИ размером 110x130 см² для изготовления НИТ ячеек. Конструкция реактора позволяет напылять в оптимизированных режимах слои собственного и легированного кремния при толщинах в диапазоне 3-10 нм с равномерностью не хуже 10%, обеспечивая эффективность свыше 20% при разбросе по площади в величине эффективности 0.5 абс.%.

3. На основе проведенных исследований впервые в России разработаны и изготовлены прототипы солнечных НИТ ячеек размером 156x 156 мм² с эффективностью 20-21 %.

4. Результаты были получены в ходе выполнения НИОКР «Создание производства высокоэффективных солнечных элементов на основе гетероструктур (аморфный кремний – монокристаллический кремний) по заказу ООО Хевел, и легли в основу проекта модернизации существующего производства

5. В результате внедрения данной технологии себестоимость готовой продукции (руб./Вт, в ценах на 10-04-2015) снижается на 30,7 руб. Объем капиталовложений для модернизации 3,6 млрд. руб. существующей линии (с учетом материалов, модернизации инженерных систем, оплаты персонала и затрат на пуско-наладку) составляет 3,6 млрд. руб. При годовом объеме производства 160 МВт, эффект от внедрения составляет 4.9 млрд. руб./год (при сроке модернизации – 1,5 года).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Замена стеклянной подложки на металлический носитель для кремниевых пластин размером 110x130 см² облегчает условия согласования ВЧ-генератора и реактора и ведет к улучшению однородности по свойствам и толщине пленок аморфного кремния на всей площади носителя

2. Критическое время между процессом формирования контактов на лицевой и тыльной поверхности кремниевой пластины, необходимое для организации производственного такта (цикла), составляет не менее 40 минут

3. Разработанный технологический процесс изготовления гетероструктурных солнечных элементов масштабируется на реакторах промышленного типа с обеспечением заданных параметров

Внедрение результатов работы. Результаты работы внедрены в ООО»НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им.А.Ф.Иоффе» и служат основанием для разработки ТЭ модернизации ООО «Хевел»,г. Новочебоксарск под эту технологию.

Результаты работы использованы при выполнении ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического России на 2009-2013 годы» (ГК 16.526.12.6017 от 14.10.2011) , ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического России на 2014-2020 годы» (ГК 14.607.21.0075 от 20.10.2014), по программе НИОКР с ООО «Хевел» (договор № 151 от 22.05.2014).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах и школах: VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» 02-05 июля 2012 г., г. Санкт-Петербург; IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 7-10 июля 2014 г., Санкт-Петербург, 22nd international Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-22) , Hangzhou, China, 2012; EU PVSEC 2013; REEFNOR 2013 (22-23.10.2013) , Москва; IX Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», 11-14 ноября 2013 г. Санкт-Петербург; ; XII всероссийская научно-практическая конференция « Планирование и обеспечение кадров для промышленно-экономического комплекса региона». 12-13 ноября 2013, г. Санкт-Петербург; Международная конференция «Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования» , 30 июня-2 июля 2014, г. Черноголовка

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов подтверждается:

- фактом реализации гетероструктурного солнечного элемента с характеристиками на уровне мировых аналогов;
- использованием разработанных технологических процессов в части воспроизводимости результатов и прогнозирования улучшения достигнутых параметров;
- соответствием результатов анализа данных ,полученных в работе, с имеющимися в литературе.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 17 работах, 4 из которых в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в перечне ВАК, статьи в других источниках. В список работ входит также патент

Личный вклад автора. Автором участвовал в постановке экспериментов по получению и оптимизации технологических переделов изготовления гетероструктурного ФЭП на кремнии и исследованию их

фотоэлектрических характеристик. Автором лично проведена обработка, анализ и обобщение экспериментальных данных. Разработка модельных представлений и оптимизация параметров ФЭП проведены совместно с сотрудниками ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, состоит из введения, семи глав с выводами, заключения и списка литературы, включающего 116 наименований. Работа содержит 48 рисунков и 13 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Рассматривается состояние и физические принципы работы солнечных элементов на кремнии. Показано, что перспективным направлением развития солнечной энергетики на кремнии, который является основным материалом для производства солнечных модулей, является разработка гетероструктурных солнечных элементов. Представлены конструкции гетероструктурных ФЭП и основные технологические процессы, используемые при их изготовлении. Установлено, и что наилучшие параметры могут быть достигнуты на текстурированных подложках n-типа с временем жизни неосновных носителей более 1 мсек. На основании анализа литературы сформулированы цель и задачи диссертации.

Во второй главе предложен простой подход, позволяющий выполнить моделирование характеристик НТ солнечных элементов (СЭ), изготовленных на основе кристаллического кремния. Его особенностью является то, что одна из ключевых характеристик СЭ – плотность тока короткого замыкания J_{SC} – берется из эксперимента, а все остальные параметры СЭ рассчитываются. Это существенно упрощает анализ полученных экспериментальных результатов, а также позволяет провести оптимизацию характеристик НТ элементов в той части, которая касается выбора таких параметров как уровень легирования базы N_d , время жизни Шокли-Рида-Холла τ_{SR} , скорости поверхностной рекомбинации на освещенной и тыловой поверхностях СЭ S_0 и S_d , последовательное сопротивление R_s . Приведены теоретические соотношения, описывающие эффективность фотопреобразования НТ элементов. Выполнена оптимизация

полученных характеристик в зависимости от величины уровня легирования базы. Показано, что уровень легирования базы является одним из ключевых параметров НІТ элементов, а использование его оптимального значения, равного $\approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для кремния n-типа позволяет значительно увеличить КПД.

В третьей главе рассматриваются основные технологические особенности формирования гетероперехода кристаллический кремний-аморфный гидрогенизированный кремний методом плазмохимического осаждения. Выделяются основные критические шаги изготовления солнечных элементов по технологии ХІТ, а именно пассивация поверхности кремния и формирование гетеропереходов, сформированных при помощи нанотонких пленок аморфного кремния, осажденного на поверхность пластины кристаллического кремния.

Основным отличием солнечных элементов (СЭ), изготовленных по технологии НІТ, от классических СЭ на кристаллическом кремнии (с-Si) является наличие собственного слоя аморфного кремния (а-Si:H). Назначение этого слоя: формирование гетероперехода и пассивация дефектов на поверхности с-Si пластин. Пассивация дефектов необходима для снижения рекомбинации неравновесных носителей через поверхностные состояния. Недостаточная пассивация поверхности с-Si пластин приводит к снижению напряжения холостого хода, что влечет за собой снижение эффективности СЭ. Таким образом, качество пассивации поверхности с-Si пластин является одним из наиболее критических параметров для создания высокоэффективных СЭ на основе НІТ структуры. Оценку качества пассивации производят путем измерения время жизни неравновесных носителей заряда, величина которого для создания высокоэффективных НІТ СЭ должно быть более 1 мсек после пассивации.

Методы оценки качества пассивации в основном основаны на измерении времени релаксации проводимости после облучения импульсом света. В нашем случае для измерения времени жизни неравновесных носителей заряда использовалась стандартизированная измерительная установка Sinton WCT-120 lifetime tester.

Для оптимизации режимов пассивации использовались 2 типа пластин: 1) высококачественные, полированные пластины TOPSIL, полученные методом зонной плавки (FZ), с высоким временем жизни в объеме > 2 мсек и 2) текстурированные пластины NEXOLON, полученные методом Чохральского (Cz), со временем жизни в объеме ≥ 1 мсек. Поскольку на первом этапе методика текстурирования с-Si пластин была не полностью оптимизирована, а чистота поверхности и ее рельеф играют немало важную роль в процессе пассивации, то в большинстве случаев для отработки процессов пассивации использовались пластины TOPSIL. Пассивация

поверхности с-Si пластин производилась собственными и легированными слоями a-Si:H с толщиной не превышающей 30 нм выращенными в PECVD реакторах KAI-1200 опытной линии НТЦ. В ходе процесса оптимизации изменялись параметры PECVD процессов в реакторах KAI. Для проверки равномерности пленки по толщине в том или ином PECVD процессе использовались эллипсометрические измерения на стекле, а также позиционирование пластин с-Si в различных точках на поверхности стекла с последующим измерением времени жизни. Следует отметить, что качество пассивации поверхности в частности зависит от энергии ионов, бомбардирующих поверхность с-Si пластины во время роста a-Si:H пленки. Энергия ионов же контролируется величиной мощности ВЧ разряда, т.е. чем выше ВЧ мощность, тем выше энергия ионов и тем хуже качество пассивации поверхности с-Si. На Рис. 1 показаны распределения толщины a-Si:H слоя для двух значений мощности ВЧ разряда. Видно, что с уменьшением ВЧ мощности от 175 Вт до 130 Вт- минимальное значение при котором горит ВЧ разряд, происходит резкое увеличение неоднородности по толщине в среднем с 8.4% до 18%, что повлечет за собой уменьшение эффективности НИТ СЭ.

Стандартная мощность P= 175 W

Минимальная мощность P= 130 W

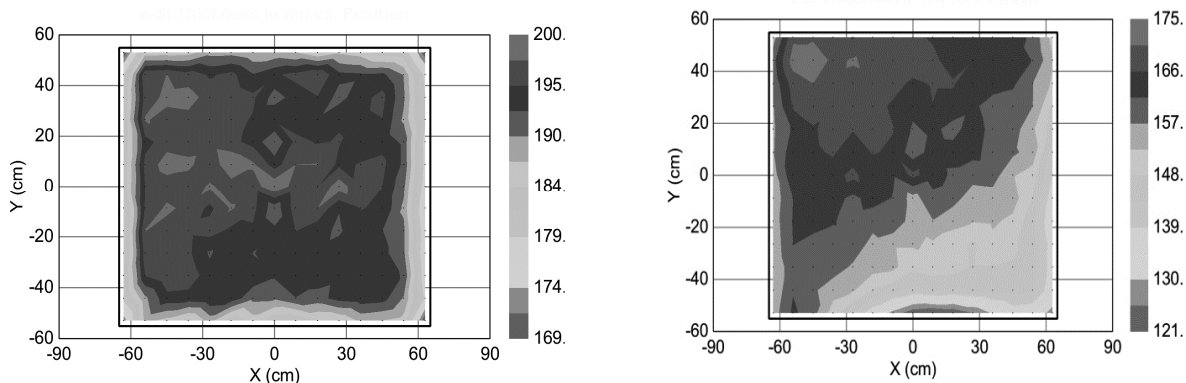


Рис.1 - Распределение толщины пленки аморфного кремния по площади стекла размером 1.1x1.3 м² полученные при стандартной и пониженной мощности разряда.

Исходя из полученных результатов, в дальнейших исследованиях использовалась ВЧ мощность не менее 175 Вт. На Рис. 2 показаны расположение пластин TOPSIL на поверхности стекла во время осаждения пленок a-Si:H в KAI реакторе и измеренные кривые времени жизни после осаждения. Для сравнения показана пассивация как собственными слоями a-Si:H с толщиной 15 нм (Рис. 2, образцы 1-3), так и собственными (5 нм) в

комбинации с легированными р-слоями с толщиной 27 нм (Рис. 2, образцы 4-6). Из графика видно, что при пассивации собственным слоем разброс в значении времени жизни не превышает 10%, тогда как при пассивации собственный плюс легированный слою разброс не превышает 20%, что соответствует разбросу в эффективности НИТ СЭ $\pm 0.5\%$ от абсолютного значения.

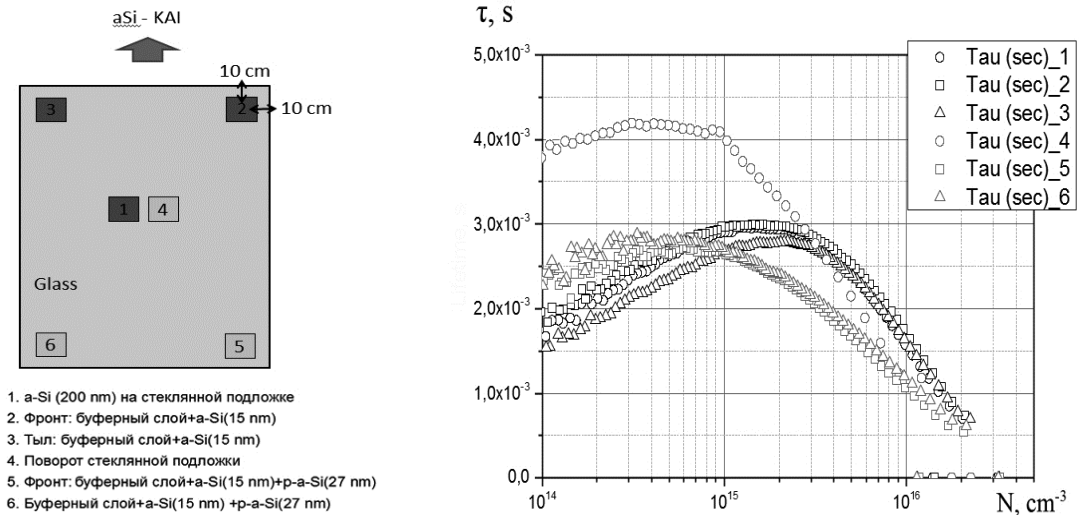


Рис. 2. График времени жизни неравновесных носителей заряда (справа) для 6 образцов расположенных в разных точках на поверхности стекла во время PECVD процесса. Расположение образцов показано слева.

Следует отметить, что разброс в эффективности НИТ СЭ $\pm 0.5\%$ на всей площади реактора был также подтверждён экспериментально. Результаты процесса оптимизации режимов пассивации суммированы в таблице 1.

Таблица 1. Времена жизни неравновесных носителей для пластин различного типа и обработки поверхности, полученные после пассивации при оптимальных условиях нанесения пленок аморфного кремния.

Тип пластины	TOPSIL настоящая работа	NEXOLON настоящая работа	NEXOLON текстура Singulus (Германия)
Время жизни, мсек	4.0	1.1	2.0

Отметим, что время жизни порядка 1 мсек является достаточным, при прочих равных условиях (высокая прозрачность и низкая проводимость ТСО слоев, низкое сопротивление контактной сетки, и т.п.), для создания НІТ СЭ с эффективностью = 20%.

В диссертационной работе рассмотрено применение различных проводящих оксидов (ZnO:Ga, ZnO:В ,ITO) получаемых различными методами. Следует заметить, что ITO-(indium tin oxide), состоящий из 90% оксида индия и 10% оксида олова , является стандартом в НІТ технологии, т.к. позволяет создавать ТСО слои толщиной всего 80-100 нм, которые могут выполнять также роль антиотражающего покрытия.

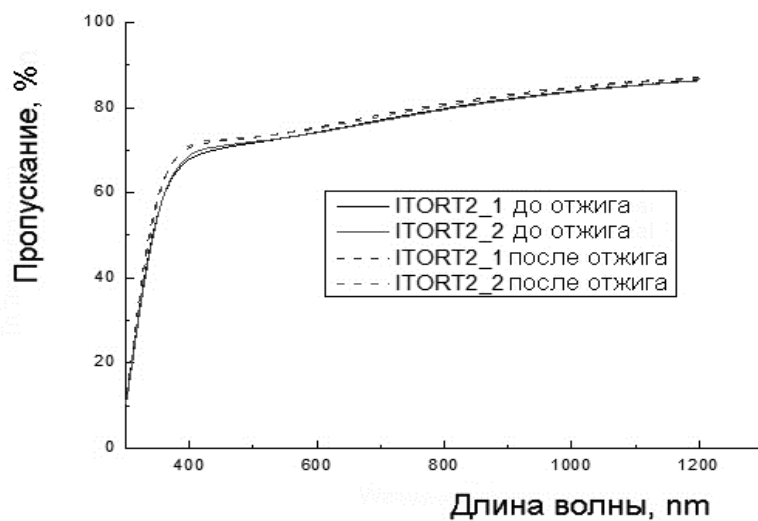
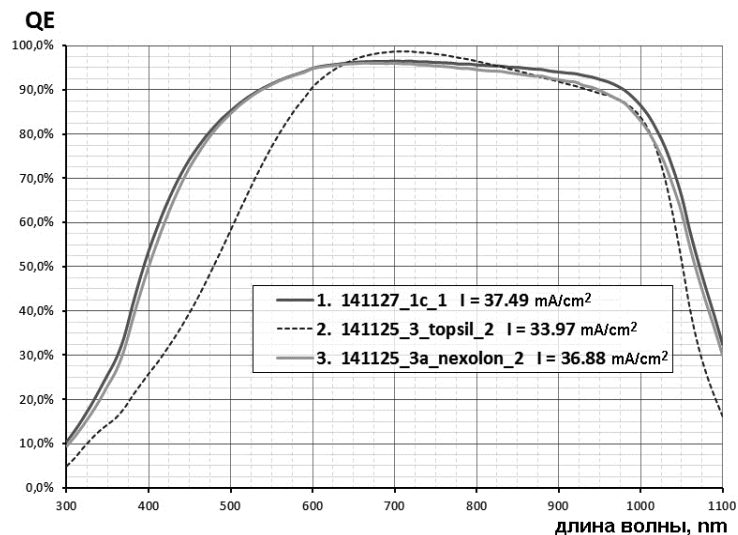


Рис. 3 - Внешняя квантовая эффективность НТ СЭ с ITO слоем толщиной 80 нм в качестве верхнего TCO контакта и кривая пропускания этого слоя.

Оптимизация параметров ITO слоя позволила получить 80 нм ITO слой с удельным сопротивлением $< 50 \text{ Ом см}$ и средним оптическим пропусканием в области поглощения кремния $> 82\%$ (нижний график на Рис. 3), что

позволило увеличить ток короткого замыкания до 34 мА/см^2 на плоской поверхности (пунктирная черная линия на Рис. 3). Дальнейшая разработка процедуры текстурирования c-Si пластин позволила увеличить ток до 37.5 мА/см^2 , т.е. на 24% по сравнению с TCO на основе ZnO на плоской поверхности. Отметим, что рекордное значение тока короткого замыкания для НТ СЭ с рекордной эффективностью = 24.7% составляет 39.5 мА/см^2 .

В ходе предварительных работ по исследованию и выбору оптимальных материалов для нанесения контактных сеток на НТ солнечных элементах были использованы четыре различные пасты:

1. Паста HL80-7147, производитель Heraeus, Германия. Рекомендованные параметры трафаретной сетки 400 меш, размер открытой ячейки 60 мкм, толщина нити 18 мкм. Температура затвердевания пасты $200 - 230 \text{ }^\circ\text{C}$, время отжига 10- 15 мин.

2. Паста LTTF-7888, производитель Indium Corporation, США. Рекомендованные параметры трафаретной сетки 325 меш, размер открытой ячейки 53 мкм, толщина нити 24 мкм. Температура затвердевания пасты $120 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, время отжига 10- 30 мин.

3. Паста SE3104WXL, производитель Henkel, Германия. Температура затвердевания пасты $150 \text{ }^\circ\text{C}$, время отжига 10 мин.

4. Паста ПСП-1, производитель ЗАО «Монокристалл», Россия. Рекомендованные параметры трафаретной сетки 325 меш, размер открытой ячейки 50 мкм, толщина нити 30 мкм. Температура затвердевания пасты $130 \text{ }^\circ\text{C}$, время отжига 30 мин.

Отверждение паст проводилось путем отжига при температуре в диапазоне $160 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от рекомендации производителей. Время отжига составляло 30 мин. Для образцов пасты «Монокристалл» и «Henkel» был применен дополнительный отжиг в течение 30 мин. В таблице 2 показана сводная информация по измеренным контактным сопротивлениям и удельным контактным сопротивлениям.

Таким образом, контактное сопротивление к прозрачно проводящему слою ITO наилучшее у пасты LTTF-7888, Indium Corporation.

Отдельный раздел главы посвящен разработке прототипа паллеты для загрузки кремниевых пластин размером 156x156 мм² в промышленные реакторы KAI

Таблица 2. Контактное и удельное сопротивления различных проводящих паст.

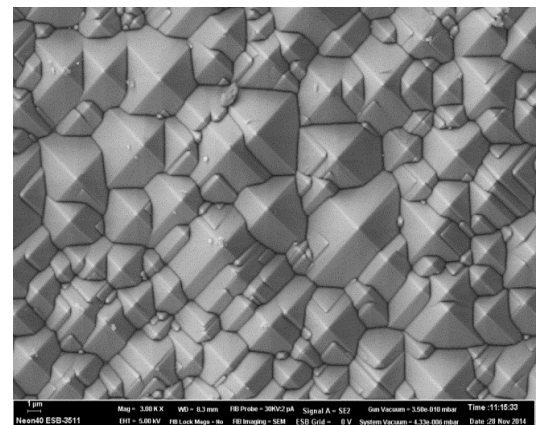
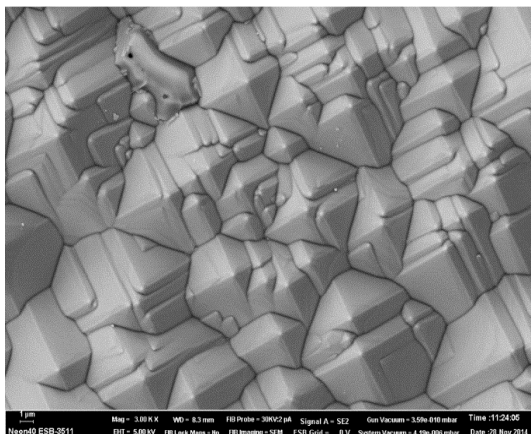
Марка пасты	Контактное сопротивление, Ом	Удельное контактное сопротивление, мОм см ²	Контактное сопротивление при дополнительном отжиге, Ом	Удельное контактное сопротивление при дополнительном отжиге, мОм см ²
HL80-7147, Heraeus	1,3	5,5	1,3	5,5
LTTF-7888, Indium Corporation	0,4	0,7	0,4	0,7
CE3104WXL, Henkel	5	150	2	32
ПСП-1, ЗАО «Монокристалл»	1,3	6,7	0,8	2,5

Одним из наиболее важных вопросов внедрения технологии НИТ на промышленную линию является разработка паллет для подачи пластин кристаллического кремния в реакторы, предназначенные для осаждения слоев аморфного кремния методом плазмохимического газофазного осаждения (PECVD), так и для напыления проводящих слоев ITO и серебра методом магнетронного распыления мишени (PVD). Для напыления проводящих слоев планируется использовать системы PVD специально предназначенные для осаждения на пластины кремния и, как следствие, комплектуемые соответствующими паллетами. Иная ситуация с системами KAI, разработанными для осаждения тонких пленок кремния на стеклянные листы размером 1.1x1.3 м². Эти системы изначально не предназначены для работы с пластинами кремния и требуют разработки специальных паллет. В результате проделанной работы были сформулированы основные требования к паллете и материалу для ее изготовления; разработаны два варианта конструкции паллеты и изготовлен макет упрощенной паллеты.

Следующий раздел посвящен разработке процедуры подготовки поверхности кремниевых пластин перед процессом формирования

омического и гетероконтакта методом плазмохимического осаждения. Целью химической обработки кремниевых пластин является создание однородной текстурированной поверхности, не содержащей примесей. Для создания НТ-структуры используются кристаллические кремниевые подложки p-типа с кристаллографической ориентацией (100). Отличительной особенностью процесса текстурирования пластин, предназначенных для изготовления солнечных элементов по технологии НТ, являются повышенные требования к химической чистоте поверхности.

Для удаления нарушенного слоя в работе использовалось два метода: Кислотное травление - смеси азотной HNO_3 и плавиковой кислот HF с водой (или уксусной кислотой CH_3COOH); Щелочное травление - водные растворы гидроксида калия KOH или натрия NaOH . Проведенные эксперименты показали, что лучшими полирующими свойствами обладают кислотные травители с большим содержанием азотной кислоты ($\text{HNO}_3:\text{HF} = 2:1$ или $3:1$). Для уменьшения скорости травления к основным кислотам добавляют уксусную кислоту CH_3COOH , которая замедляет окисление кремния и растворение оксида и облегчает управление процессом травления. Для создания текстурированной поверхности в работе использовалась обработка кремниевых пластин в растворах гидроксида калия KOH с добавлением изопропилового спирта. Для получения чистой поверхности пластин кремния без слоя SiO_2 проводилась обработка в водном растворе плавиковой кислоты HF ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$). После обработки на пластине образуются связи Si-H , связи Si-O-Si , Si-OH отсутствуют. В воде, в среде влажного воздуха связи Si-H на поверхности полупроводниковых пластин меняются на Si-O-Si и Si-OH . При этом естественный слой SiO_2 начинает образовываться приблизительно через 100 мин. После обработки текстурированных пластин по методике RCA и модифицированной методике Шираке происходит увеличение времени жизни от значения до 0,5 – 1,1 мс. На рис.4 представлена поверхность кремниевой пластины после текстурирования, выполненного в настоящей работе и для сравнения приведена текстурированная поверхность, полученная в фирме Singulus (Германия), являющейся основным производителем промышленного оборудования для этого процесса.



СЭМ (настоящая работа)

СЭМ (Singulus)

Рис.4 - Поверхность кремниевой пластины после текстурирования в настоящей работе и выполненной в фирме Singulus(Германия) .

В таблице 3 приведены параметры лучших лабораторных ячеек, изготовленных в настоящей работе на различных пластинах кремния .

Таблица 3 Параметры лабораторных ячеек

Образец	Текстура	Eff, %	Jsc, mA/cm ²	Voc, V	FF, %
Topsil	Настоящая работа	18.4	33.97	0.691	78.74
Nexolon	Настоящая работа	17.1	36.88	0.647	71.9
Nexolon	Singulus	18.7	37.49	0.676	73.77

Последний раздел главы содержит описание разработки технологического процесса изготовления ХИТ ячеек с эффективностью преобразования свыше 20 % на площади ФЭП 156x156 мм².

Основные шаги по разработке лабораторной технологии НИТ ячеек с целевой эффективностью выше 20% суммированы ниже.

1) Изначально отрабатывались режимы пассивации поверхности полированных c-Si пластин собственными и легированными слоями и параллельно шли работы по разработке процедуры текстурирования c-Si пластин и методе нанесения контактной сетки. Для создания первых НИТ ячеек в качестве ТСО слоев использовались слои ZnO:В, что привело к очень низкой эффективности НИТ ячеек на их основе < 1%. Что частично было также вызвано полностью неоптимизированными процедурами нанесения контактной сетки и текстурирования пластин.

2) На втором этапе LPCVD ZnO:В слой был заменен на полупрозрачную серебряную пленку , изготавливаемую методом магнетронного распыления, что позволило увеличить эффективность НИТ СЭ до 3.3%.

3) На третьем этапе в качестве ТСО слоя использовался ZnO:Ga также изготавливаемый методом магнетронного распыления, что привело к увеличению эффективности до 8.6%.

4) Замена ZnO:Ga на ITO привело к увеличению эффективности НИТ СЭ до 11.5%

5) Оптимизация толщин слоев a-Si:H и процедуры отжига НИТ СЭ привели к увеличению эффективности до 12.8%

6) Применение текстурированных c-Si пластин (NEXOLON) и серебрясодержащей пасты (Indium Corporation) для формирования контактной сетки методом ручной трафаретной печати позволило увеличить эффективность до 15.5%.

7) Использование серебрясодержащей пасты разработанной компанией Монокристалл и промышленной машины для трафаретной печати позволило получить НИТ СЭ на полированной пластине (TOPSIL) площадью 84x84 мм² с эффективностью = 16.5%.

8) Использование прямоугольных контактов площадью 2.0x0.5 мм² и серебрясодержащей пасты (Indium Corporation) на текстурированных c-Si пластинах (NEXOLON) позволило достичь эффективности 18.5%.

Следующим этапом работ являлось изготовление полномасштабного прототипа ФЭП с учетом всех деталей разработанной нами технологии

Прототипом солнечного элемента НИТ в данной работе называется солнечный элемент изготовленный из псевдоквадратной пластины размером 156x156 см². Для изготовления прототипов были использованы пластины кремния n-типа производства компании NEXOLON толщиной 180 мкм, сопротивлением 3-4 Ом/квadrat и временем жизни измеренном в кристалле перед раскройкой на пластины свыше 1 мс. На этом этапе были проведены следующие шаги:

1. Измерено время жизни и снято распределение интенсивности фотолюминесценции на пластинах с сформированными гетеропереходами;

2. Проведено осаждение тыльного контакта состоящего из слоев ITO и серебра толщинами 40 и 300 нм, соответственно. Осаждение проводилось на постоянном разряде без нагрева;

3. Осажден лицевой слой ITO толщиной 120 нм. Для осаждения лицевого слоя использовался ITO с различными параметрами. Осаждение проводилось на постоянном разряде без дополнительного нагрева;

4. На прототипы при помощи трафаретной печати нанесена контактная сетка двух типов – Busbar (9 шт. – рис.6 а) и Smart wire (11 шт. – рис 6 б). Для нанесения контактной сетки использовалась низкотемпературная паста, отверждаемая в 2 этапа – сушка при 135 С и отжиг при 200 С;

5. Проведены измерения вольтамперных характеристик и определены параметры прототипов. Для прототипов типа Smart wire были определены апертурные параметры без учета затенения части образца проволочными контактами. Учет затенения приведет к снижению эффективности примерно на 0.5 абс.%.

6. На нескольких образцах была измерена спектральная зависимость внешнего квантового выхода.

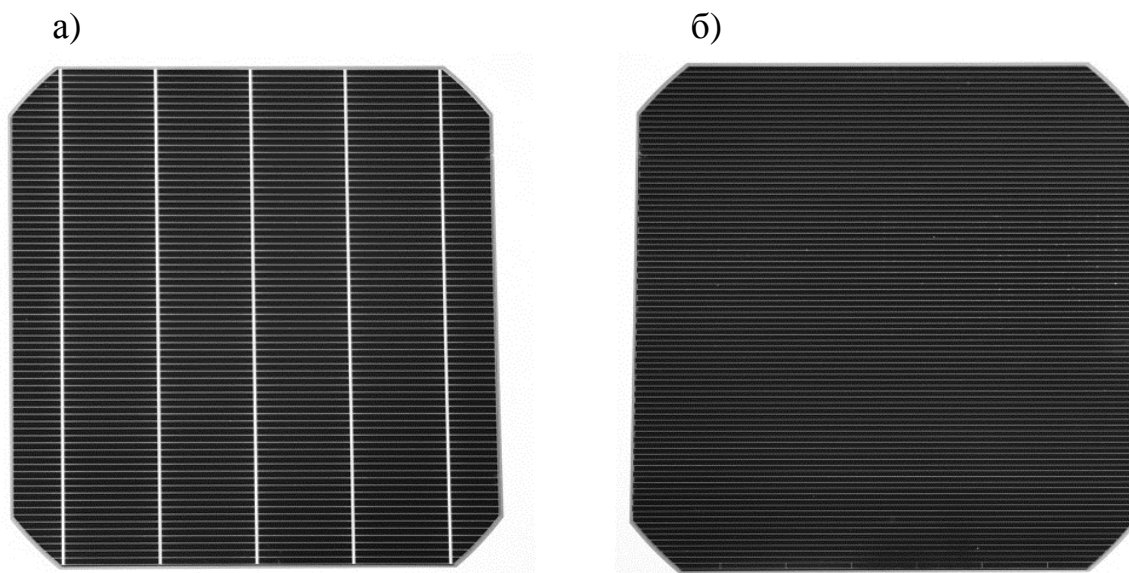


Рис. 5 - Прототипы с контактной сеткой типа «Busbar» (а) и «Smart wire» (б)

Всего было завершено изготовление 20-и прототипов. Остальные прототипы были сломаны на различных этапах изготовления. Из завершенных прототипов типа Smart wire изготовлены ламинированные ФЭП, 3 шт из которых были направлены в TUV для независимой экспертизы и исследования их стабильности к воздействию солнечного света. Параметры прототипов приведены в Табл. 4 (“Busbar”) и Табл. 5 (“Smart wire”). Из таблиц видно, что прототипы типа «Smart wire» имеют более высокую эффективность, что связано как с меньшим затенением более узкими линиями контактной сетки (фингерами) что приводит к большему току короткого замыкания, так и с меньшим сопротивлением контактов, связанным с большим количеством контактов к фингерам в технологии «Smart wire», что приводит к более высокому фактору заполнения.

Таблица 4. Параметры ячеек прототипов типа “Busbar”.

Cell ID	Isc, mA	Voc, В	Eff, %	FF, %	Pmax, Вт
WO5916-9A_1	8530.5	0.7074	18	71.4	4.309
WO5916-12A_1	8569.2	0.7178	19.1	74.1	4.555
WO5916-13A_1	8491.9	0.7201	18.6	72.7	4.447
WO5916-15A_1	8490.3	0.7209	18.9	73.9	4.520

WO5916-16A_1	8485.4	0.7219	18.9	73.8	4.523
WO5916-17A_1	8529.4	0.7229	19.1	74.1	4.568
WO5916-19A_1	8508.1	0.7174	18.7	73.2	4.466
WO5916-20A_1	8543.9	0.7183	18.8	73.3	4.500
WO5916-22A_1	8508.3	0.7200	18.9	73.9	4.527
Среднее значение:	8517.0	0.7190	18.8	73.4	4.490

Таблица 5. Параметры ячеек прототипов типа “Smart wire”.

Cell ID	Isc, мА	Voc, В	Eff, %	FF, %	Pmax, Вт
WO5916-1A_1	8775.9	0.7166	19.9	75.8	4.765
WO5916-2A_1	8766.3	0.7211	20.4	77	4.867
WO5916-3A_1	8796.5	0.7135	19.8	75.4	4.733
WO5916-4A_1	8726	0.7199	19.7	74.8	4.702
WO5916-5A_1	8652.1	0.719	19.7	75.7	4.708
WO5916-6A_1	8678.8	0.7211	20.1	76.8	4.805
WO5916-7A_1	8657.4	0.7158	19.5	75.3	4.669
WO5916-8A_1	8630.8	0.7209	20.0	76.7	4.769
WO5916-10A_1	8658.4	0.7183	19.9	76.7	4.768
WO5916-11A_1	8857.4	0.7177	20.3	76.2	4.846
WO5916-18A_1	8845.6	0.7205	20.2	75.9	4.836
Среднее значение:	8731.0	0.7190	20.0	76.0	4.770

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

- Показана возможность использования всей площади реактора КАІ для изготовления НІТ ячеек с эффективностью свыше 20 % при разбросе в величине эффективности $\pm 0,5$ абс.% (при использовании стекла в качестве носителя);
- Проведено исследование возможности применения низкотемпературной пасты различных производителей для нанесения контактной сетки НІТ ячеек и последующей пайки токоведущих шин;
- Определены требования к паллетам и изготовлен упрощенный макет паллеты для загрузки пластин в реакторы КАІ;
- Разработана процедура очистки и текстурирования пластин, позволяющая получить время жизни на пластинах для серийного

производства свыше 1,1 мс (достаточно для получения эффективности свыше 20 %);

- Пребывание на воздухе в течение 45 мин после удаления оксида уменьшает эффективность не более чем на 0.3 абс.%;

- Показано отсутствие фотоиндуцированной деградации на пассивированных пластинах и ячейке с эффективностью свыше 15 % после 600 ч облучения;

- При помощи реакторов КАІ изготовлены прототипы солнечных элементов НІТ размером 156x156 мм² с эффективностью 19-20 %.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Хенкин М.В., Емельянов А.В., Казанский А.Г., Форш П.А., Кашкаров, Е.И.Теруков П.К., Орехов Д.Л., P.Rosa I Sabarrosas. Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их структурные , электрические и оптические свойства. // Физика и техника полупроводников, 2013, том.47 вып.9. С.1283-1287
2. Честа О.И., Аблаев Г.М., Блатов А.А., Бобыль А.В., Емельянов В.М., Орехов Д.Л., Теруков Е.И., Тимошина Н.Х., Шварц М.З. Методика исследования световой деградации тандемных фотопреобразователей a-Si:H/μc-Si:H при повышенной освещенности // Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 10. С.1385 – 1390
3. Орехов Д.Л. Оптимизация процесса пассивации дефектов на поверхности кремниевых пластин при формировании гетероструктурного ФЭП., Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015, №5. С.12-16
4. Саченко А.В., Крюченко Ю.В., Бобыль А.В., Костылев В.П., Теруков Е.И., Богданов Д.А., Панайоти И.Е., Соколовский И.О., Орехов Д.Л. Анализ возможностей реализации высоких значений эффективности фотопреобразования в тандемных гетеропереходных солнечных элементах // Письма в Журнал Технической Физики, 2015, т.41, вып.10. С. 42-49