

На правах рукописи



Семенов Александр Вячеславович

**ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ МОДУЛЕЙ
БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ НА ОСНОВЕ
АМОРФНОГО И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

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: Афанасьев Валентин Петрович,
доктор технических наук, профессор.

Официальные оппоненты: Казанский Андрей Георгиевич,
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник кафедры физики полупроводников физического факультета Московского государственного университета;

Коньков Олег Игоревич,
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических свойств полупроводников Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург).

Ведущая организация: ОАО «Научно-исследовательский институт телевидения».

Защита состоится «18» июня 2015 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д212.238.04 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. 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 исследования. На сегодняшний день фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии является одним из самых перспективных направлений возобновляемой энергетики в мире. В Российской Федерации планируется до 2020 года ввести в строй солнечные электростанции суммарной мощностью суммарной мощности 1,5 ГВт. Уже сегодня в эксплуатацию запущен завод по производству тонкопленочных солнечных модулей (ТСМ) большой площади мощностью 90 МВт/год в г. Новочебоксарске. Однако для того чтобы оставаться конкурентоспособным на рынке фотовольтаики, необходимо постоянное совершенствование характеристик фотопреобразующих устройств, как тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ), так и модулей на их основе.

Тонкопленочные солнечные элементы на основе пленок аморфного и микрокристаллического гидрогенизированного кремния, в отличие от классических кремниевых солнечных элементов, обладают значительными преимуществами, обусловленному использованием низкотемпературных процессов, большой площадью ТСМ и малым расходом материала. Однако у ТСМ существуют и недостатки, в первую очередь, связанные с относительно низкой эффективностью и наличием деградации параметров фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в процессе эксплуатации.

Целью диссертационной работы являлось повышение эффективности и стабильности тонкопленочных солнечных модулей большой площади за счет совершенствования технологии плазмохимического осаждения тонких нелегированных пленок аморфного и микрокристаллического гидрогенизированного кремния и исследование свойств пленок и ФЭП на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка технологии формирования пленок нелегированного аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями (i-pm-Si:H) и исследование их состава, структуры и фотоэлектрических свойств.
2. Разработка технологии получения качественных и однородных по свойствам тонких нелегированных пленок микрокристаллического кремния (i- μ c-Si:H) на подложках большой площади и комплексное исследование их свойств.
3. Формирование однокаскадных ТСЭ и двухкаскадных ТСМ разной площади и исследование влияния технологических режимов на их характеристики.

Научной новизной обладают следующие результаты работы:

1. Впервые были получены нелегированные пленки аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями, которые характеризуются повышенной концентрацией водорода и наличием неоднородного распределения нанокристаллических включений по толщине, концентрация которых уменьшается от подложки к свободной поверхности.

2. Все научные положения, сформулированные в работе, отличаются научной новизной.

3. Оригинальность решений и их новизна подтверждены наличием патента РФ на полезную модель №127516 «Тонкопленочный солнечный элемент» (опубл.: 27.04.2013. Бюл. № 12), а также заявкой №2013116584 от 12.04.2013 на патент РФ «Тонкопленочный солнечный элемент», которая, после прохождения формальной экспертизы, в настоящее время проходит экспертизу по существу.

Практическая значимость работы

1. Разработана технология получения нелегированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния, содержащих нанокристаллические включения, обладающих повышенной фоточувствительностью и стабильностью.

2. Продемонстрирована возможность получения нелегированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями, с различной оптической шириной запрещенной зоны.

3. Экспериментально установлено, что использование буферного слоя между р- и i-слоями позволяет создавать однокаскадные ТСЭ, обладающие повышенной эффективностью, на основе нелегированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния (i-a-Si:H).

4. С использованием полученных пленок i-μc-Si:H созданы двухкаскадные фотоэлектрические модули разной площади, обладающие повышенной эффективностью и стабильностью.

5. Впервые в России получены двухкаскадные ТСМ на основе аморфного и микрокристаллического кремния большой площади 1,43 м² с начальной эффективностью 10,6%.

6. Результаты диссертационной работы внедрены в ООО «НТЦ ТПТ», а также в учебный процесс в СПбГЭТУ, где используются в лекциях и при проведении лабораторных работ по дисциплине «Технологические основы формирования тонкопленочных солнечных модулей», что подтверждено соответствующими актами.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Управление долей нанокристаллических включений в пленках a-Si:H достигается за счет формирования подслоя кремния толщиной 2-3 нм в условиях высокого разбавления силана водородом (например, при 220 кратном отношении потока водорода к потоку силана), а также изменением давления в ростовой камере.

2. Появление максимумов в спектрах фотопроводимости нелегированных пленок a-Si:H, полученных при высокой степени разбавления силана водородом и содержащих нанокристаллические включения, обусловлено неоднородным распределением водорода по объему пленок a-Si:H, а также наличием высокой концентрации нанокристаллической фазы вблизи границы с подложкой.

3. Формирование нелегированного слоя μc-Si:H второго каскада двухкаскадного фотоэлектрического преобразователя с долей микрокристаллической

фазы равной 53%, обеспечивает увеличение значений напряжения холостого хода и фактора заполнения, а также улучшение их однородности по площади подложки, что приводит к повышению эффективности преобразования солнечного модуля большой площади на 0,5%.

4. Уменьшение доли кристаллической фазы в пленке $i\text{-}\mu\text{s-Si}$ способствует повышению степени пассивации границ микрокристаллитов аморфной фазой кремния и снижению плотности дефектов, что приводит к уменьшению деградации двухкаскадных тонкопленочных солнечных минимодулей.

Апробация результатов работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и школах: Всероссийской научной молодёжной школе "Физика и технология микро- и наносистем" (Санкт-Петербург, 24-25 ноября 2011 г.), V Всероссийском школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2012 г.), Международных научных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2-5 июля 2012 года и 7-10 июля 2014 г.), 8-й Всероссийской научно-технической конференции «Информационные технологии в электротехнике и энергетике» (7-9 июня 2012 года, Чебоксары), XIII Санкт-Петербургской международной конференции «Региональная информатика» (Санкт-Петербург, 24-26 октября 2012 г.), X Всероссийской научно-технической конференции «Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем» (Чебоксары, 19-20 июля 2013 г.), Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 11-14 ноября 2013 г.), X Международной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 30 июня - 2 июля 2014 г.), Международной конференции «Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования» (Черноголовка, 30 июня - 2 июля 2014 г.), Международная конференция «Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования» (г. Черноголовка, 30 июня – 2 июля 2014 г.); I и II Всероссийских научных конференциях «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечных элементов 3-го поколения» (Чебоксары, 2013 и 2014 гг.); ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (2012-2014 гг.) и других.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 21 печатной работе, из них 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, патент и 17 работ в трудах, сборниках, а также в других изданиях международных, всероссийских и региональных конференций.

Личный вклад автора заключается в постановке задачи, поиске оптимальных режимов формирования образцов тонких пленок кремния, исследовании их свойств с использованием современных диагностических методов (ИК-Фурье спектроскопии и

эллипсометрии, оптическая спектроскопия и др.), а также формировании на их основе ФЭП разного размера. Автор активно участвовал в обсуждении и анализе полученных результатов, а также в написании статей и тезисов докладов, подготовке заявок на патенты.

Методы изготовления и исследования. Все образцы пленок a-Si:H и μ c-Si:H были получены на установке плазмохимического осаждения из газовой фазы КАП-1200 (КАИ), установленной в НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе (ООО «НТЦ ТПТ»). Для исследования полученных пленок использовались следующие методы: спектральная эллипсометрия, ИК-Фурье спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия фототока и спектроскопия комбинационного рассеяния. Исследование пленок методом электронной микроскопии были проведены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Фотоэлектрические измерения пленок i-a-Si:H и i-pm-Si:H проводились на кафедре квантовой электроники и оптико-электронных приборов СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

С использованием пленок i-a-Si:H и i- μ c-Si:H изготавливались однокаскадные ТСЭ и двухкаскадные ТСМ разного размера. Изготовление ТСЭ и ТСМ, а также их характеристика, производились в ООО «НТЦ ТПТ». Определение параметров ФЭП осуществлялось по результатам исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектральных зависимостей квантовой эффективности. Для анализа стабильности ФЭП образцы подвергались испытаниям на деградацию при освещении AM1.5 в течение 1000 часов и температуре 60 °С.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, содержащего 142 наименования. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включая 58 рисунков и 21 таблицу.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цели и задачи исследований, сформулированы научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В ней показана актуальность развития солнечной энергетики, в частности, использования тонкопленочных кремниевых ФЭП. Анализируется современное состояние кремниевых тонкопленочных солнечных элементов и модулей, на основании которого формулируются проблемы и основные недостатки, снижающие их конкурентоспособность среди которых главными являются низкая эффективность и деградация в процессе эксплуатации. Рассмотрены характеристики однокаскадных и многокаскадных кремниевых ТСМ и проведен их сравнительный анализ. Рассмотрен технологический процесс производства двухкаскадного ТСМ на основе аморфного и микрокристаллического кремния. Проведен анализ влияния технологических параметров на свойства материалов и параметры двухкаскадных тонкопленочных кремниевых ФЭП.

На основании результатов проведенного анализа литературы формулируется цель и основные задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена технологии получения и исследованию свойств нелегированных пленок кремния. Исследования проводились по двум направлениям: 1) изучение режимов осаждения слоев i - a -Si:H с целью улучшения их качества и равномерности; 2) разработка технологии осаждения i - pm -Si:H, так называемого полиморфного кремния, обладающего повышенной фоточувствительностью и стабильностью их характеристик.

Нанесение пленок кремния производилось на установке плазмохимического осаждения КАИ из газовой фазы, которая предназначена для формирования тонкопленочных ФЭП на стеклянных подложках большого размера (1300x1100 мм). Частота ВЧ генератора установки КАИ равняется 40,68 МГц.

Первая часть главы посвящена исследованию пленок i - a -Si:H, полученных при различных режимах осаждения: варьировалось разбавление силана водородом R_H (0,7 – 8 крат), мощность, подаваемая на ВЧ электрод (150 - 400 Вт), давление в ростовой камере (0,2 - 0,6 мбар) и температура подложки (190-230 °С). Было обнаружено, что, по сравнению с осаждением при базовой мощности, равной 175 Вт и базовом давлении в камере 0,3 мбар, осаждение при 400 Вт (давлении в камере – 0,5 мбар) дает увеличение щели подвижности с 1,8 до 1,84 эВ и скорости роста пленки с 2 до 2,25 без ухудшения ее неоднородности толщины по площади подложки. Установлено, что минимум зависимости неоднородности от разбавления силана водородом достигается при R_H равном 4, при этом ширина зоны увеличивается до 1,85 эВ, а значение микроструктурного фактора R падает с 0,12 до 0,06, что косвенно свидетельствует о возможном снижении фотоиндуцированной деградации в пленке.

Вторая часть данной главы была посвящена разработке технологии получения и исследованию свойств нелегированных пленок a -Si:H с нанокристаллическими включениями (полиморфный кремний, pm -Si:H). Нанесение пленок pm -Si:H производилось в два этапа: сначала осаждался подслоя кремния при большом значении разбавления силана водородом R_H , равном 220, толщиной 2-3 нм (протокристаллический кремний, pc -Si:H), а затем сразу наносился слой кремния толщиной 50-300 нм, режимы осаждения которого варьировались (разбавление $R_H=10$ -31, давление в ростовой камере 0,8-2,8 мбар, мощность, подаваемая на ВЧ электрод, равняется 1200-1800 Вт). Температура процесса поддерживается постоянной около 200 °С. Оказалось, что у всех пленок в области со стороны подложки присутствуют кремниевые нанокристаллические включения, толщина которой зависит от режима осаждения слоя кремния на втором этапе осаждения. На рисунке 1а и 1б представлены изображения пленок pm -Si:H, полученных при разных давлениях с областью расположения нанокристаллической фазы (со стороны подложки) равной 20-30 нм и 50-70 нм, соответственно. Кристаллическая природа включений подтверждается картиной электронной дифракции, представленной в

нижней вставке слева на рисунке 1, на которой присутствуют множественные рефлексы, подтверждающие наличие нанокристаллитов с разной ориентацией. Количество различных рефлексов показывает, что кристаллическая фаза, находящаяся в пленке, не имеет определенной ориентации. На изображении электронной дифракции, полученной от верхней части данного слоя (см. верхнюю вставку на рисунке 1а) присутствуют только диффузные кольца, соответствующие аморфному кремнию.

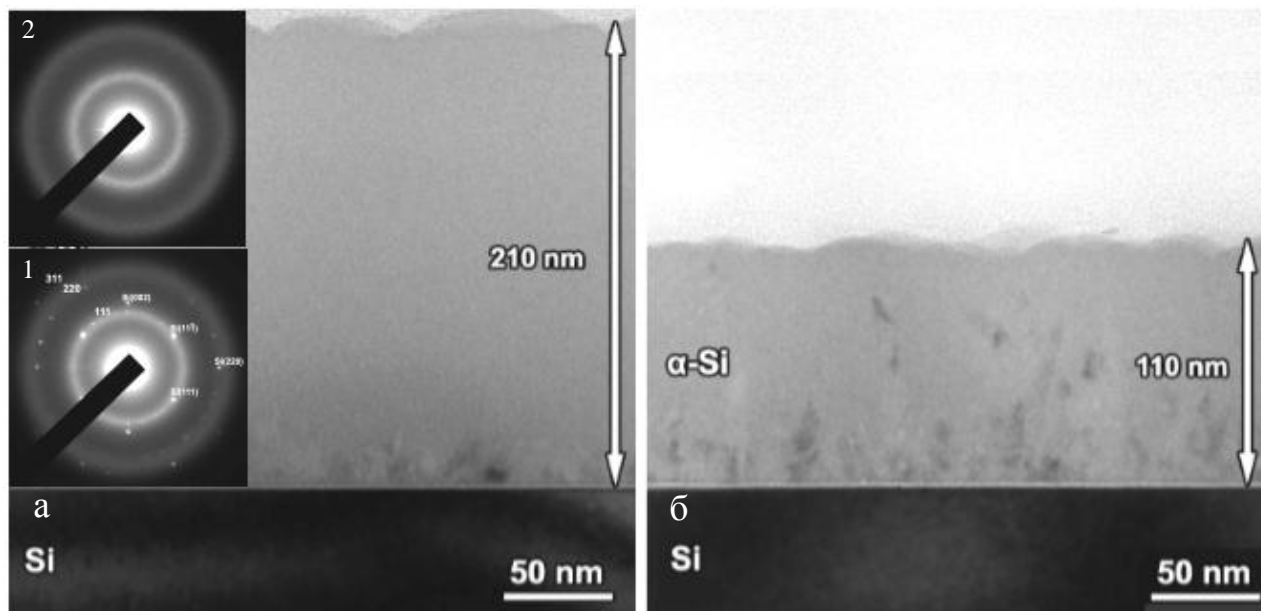


Рисунок 1 – (а) изображение поперечного сечения пленки кремния, осажденной при давлении 2,4 мбар. На вставке 1 – картина электронной дифракции от нижней части пленки $\mu\text{m-Si:H}$, на вставке 2 – картина дифракции от верхней части пленки $\mu\text{m-Si:H}$. (б) - изображение поперечного сечения пленки кремния, осажденной при давлении 1,6 мбар

По результатам обработки ИК спектров были определены интегральные интенсивности поглощения моногидридных, дигидридных, полисилановых связей, на основе которых рассчитаны содержание водорода в пленках и микроструктурный фактор. По полосе 2030 см^{-1} были определены интегральные интенсивности моногидридных связей на поверхности нанокристаллов в зависимости от параметров осаждения. Полученные пленки $\mu\text{m-Si:H}$ характеризовались содержанием связанного водорода, равным 18-20%, что на 30% превышало содержание связанного водорода в пленках $i\text{-a-Si:H}$, осажденных при базовом режиме. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что с увеличением разбавления и мощности доля нанокристаллической фазы растет, а исследуемые пленки $\mu\text{m-Si:H}$ имеют неоднородное распределение нанокристаллической фазы и концентрации водорода по ее толщине. Используя спектры комбинационного рассеяния, была определена доля кристаллической фазы (2-10%) и средний размер кристаллитов (1-7 нм) полученных пленок $\mu\text{m-Si:H}$. Проведенные исследования показали, что, варьируя R_{H} и давление, можно управлять оптической шириной запрещенной зоны пленок аморфного кремния

в пределах от 1,65 до 1,85 эВ, долей и размером нанокристаллической фазы, а также скоростью роста пленок от 2 до 6 А/сек.

Анализ спектров fotocувствительности (см. рисунок 2) пленок i-a-Si:H и i-pm-Si:H, полученных при разных давлениях, показал, что fotocувствительность пленки i-pm-Si:H, осажденной при давлении в ростовой камере, равном 2,4 мбар, имеет наибольшую fotocувствительность, которая почти на два порядка превышает fotocувствительность пленки i-a-Si:H, осажденной по базовому режиму.

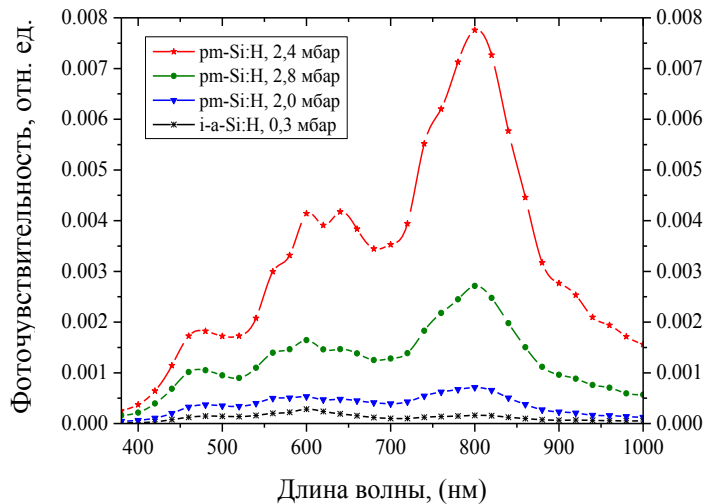


Рисунок 2 – Спектры fotocувствительности пленок i-a-Si:H и i-pm-Si:H, полученных при разном давлении

содержанием водорода (часть пленки со стороны свободной поверхности), а максимум в районе 480 нм определяет наличие аморфной фазы кремния с высоким содержанием водорода (область пленки со стороны подложки).

Третья глава посвящена исследованию нелегированных слоев $\mu\text{-Si:H}$. С увеличением потока силана средняя доля кристаллической фазы пленки $\mu\text{-Si:H}$ по площади подложки уменьшалась с 67% для базового режима осаждения до 53%, но при этом увеличивалась скорость роста с 4,4 до 5,0 А/сек (см. рисунок 3а) и неоднородность по краям стеклянной подложки (см. рисунок 3б). Картографирование параметров пленки по площади подложки проводилось при использовании метода эллипсометрии. Было установлено, что неоднородность пленки проявляется по краям подложки. С уменьшением мощности от 3550 до 3000 Вт доля кристаллической фазы уменьшается, но неоднородность параметров пленки по краям подложки увеличивается, при этом скорость роста пленки почти не изменяется (см. рисунок 4). Зависимость доли кристаллической фазы от давления в ростовой камере, представленная на рисунке 5а, имела максимум при давлении 2,5 мбар. С увеличением давления наблюдалось уменьшение скорости роста пленки, что говорит о росте кремниевых агломератов непосредственно в разряде и захватом их плазмой [1]. Отметим, что при снижении давления ростовой камеры наблюдалось снижение

фоточувствительность пленки i-a-Si:H, осажденной по базовому режиму.

Было установлено, что пленки i-pm-Si:H имеют ряд явно выраженных максимумов при 480, 625 и 800 нм. Предложена следующая интерпретация появления данных максимумов: максимум в районе 800 нм определяет наличие нанокристаллической фазы, максимум в районе 625 нм определяет наличие аморфной фазы кремния с низким

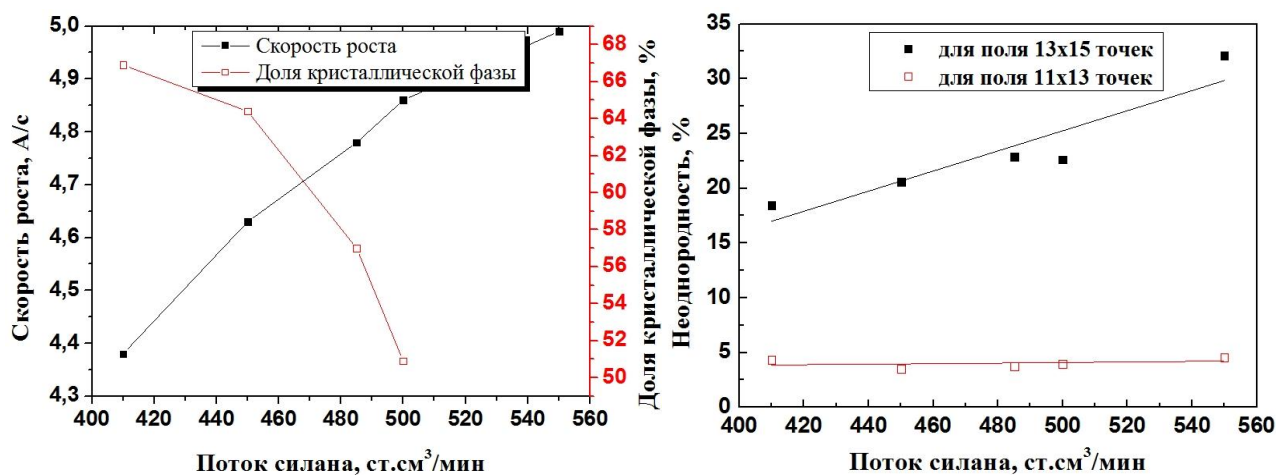


Рисунок 3 - Зависимости скорости роста пленки (а), доли кристаллической фазы (а) и неоднородности толщины по площади подложки (б) от потока силана

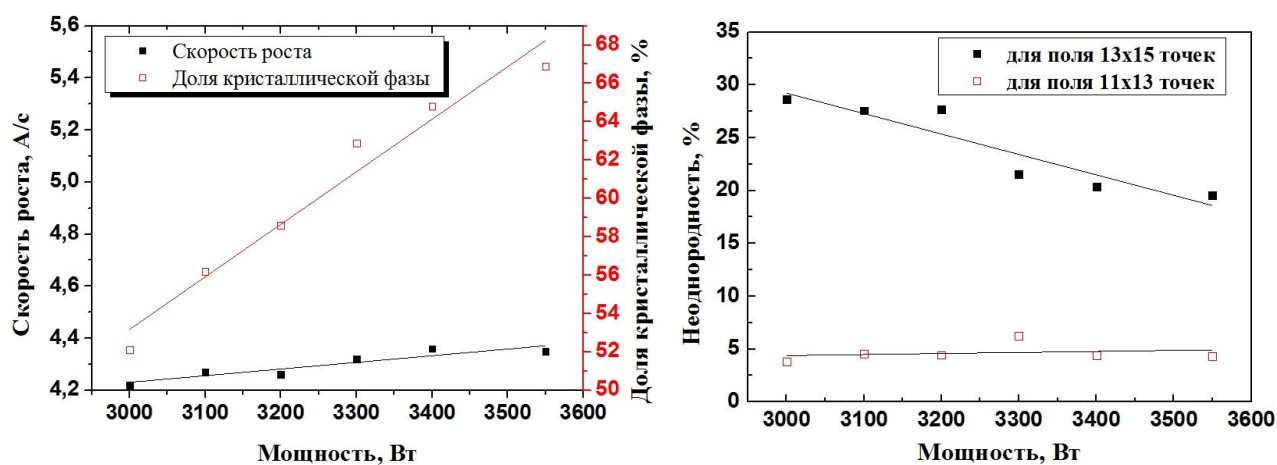


Рисунок 4 - Зависимости скорости роста пленки (а), доли кристаллической фазы (а) и неоднородности толщины по площади подложки (б) от мощности

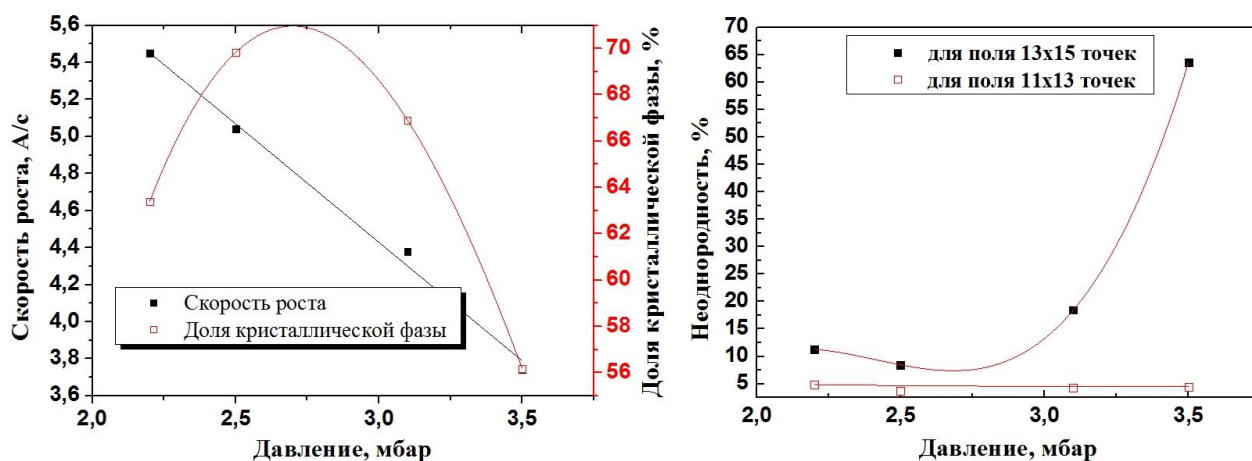


Рисунок 5 - Зависимости скорости роста пленки (а), доли кристаллической фазы (а) и неоднородности толщины по площади подложки (б) от давления

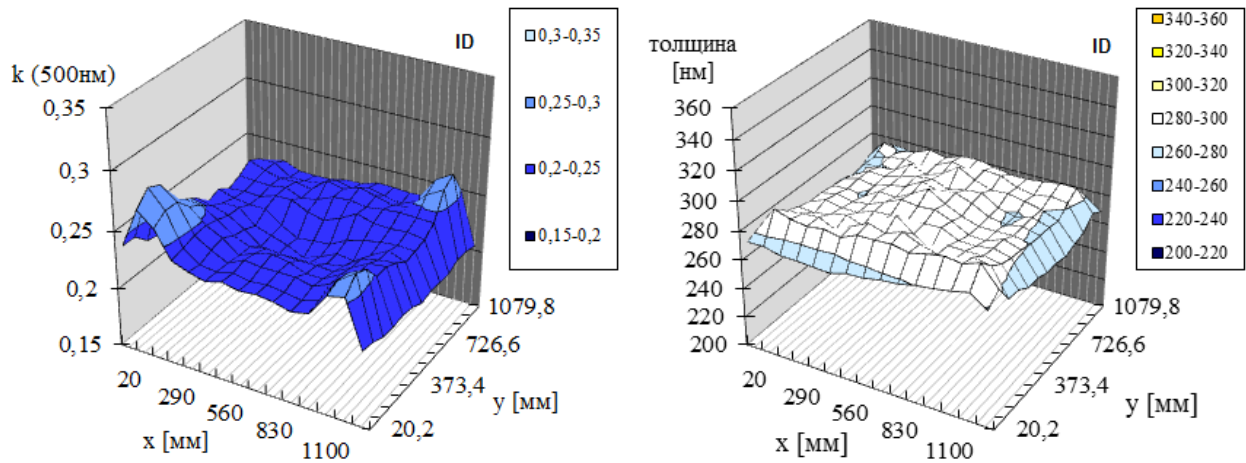


Рисунок 6 – Картографирование коэффициента экстинкции и толщины пленки $\mu\text{-Si}$, (модифицированный рецепт) по площади подложки

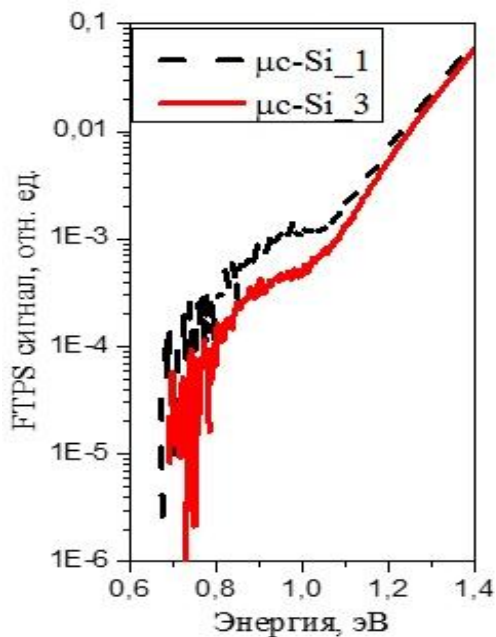


Рисунок 7 – Спектры FTPS сигнала с образцов планарных резисторов на основе пленок $\mu\text{-Si:H}$, осажденных по базовому ($\mu\text{-Si}_1$) и модифицированному режимам ($\mu\text{-Si}_3$)

неоднородности толщины по площади подложки до 10-12%. На рисунке 7 представлены спектры фототока образцов $\mu\text{-Si}_1$ и $\mu\text{-Si}_3$, осажденных по базовому и модернизированному режимам осаждения. Результаты исследования спектров фототока, полученных при помощи методики ИК-Фурье спектроскопии фототока показали, что образец $\mu\text{-Si}_3$, полученный по модернизированному режиму имеет FTPS сигнал в области дефектов в несколько раз ниже, чем для образца $\mu\text{-Si}_1$, осажденного по базовому режимом, что свидетельствует о меньшем количестве дефектов в пленке $\mu\text{-Si}_3$.

Значение доли кристаллической фазы (67%) нелегированного слоя $\mu\text{-Si:H}$ второго каскада для базового рецепта несколько выше по сравнению с оптимальным значением 50-60%, приводимым в литературе [2].

Таблица 1 Средние значения параметров пленок $i\text{-}\mu\text{-Si:H}$, полученных при разных режимах

| Номер образца | Поток газа, ст.л/м | | Мощность, Вт | P_r , мбар | Скорость роста, А/с | Неоднородность толщины по площади подложки, % | Доля кристаллической фазы, % |
|-------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|---|------------------------------|
| | SiH_4 | H_2 | | | | | |
| $\mu\text{-Si}_1$ | 410 | 11000 | 3550 | 3,1 | 4,27 | 20,30 | 62-64 |
| $\mu\text{-Si}_2$ | 410 | 11000 | 3000 | 3,1 | 4,12 | 28,57 | 52-54 |
| $\mu\text{-Si}_3$ | 515 | 8500 | 3550 | 2,5 | 5,07 | 6,80 | 52-54 |

Поэтому на основе полученных экспериментальных данных был предложен оптимизированный по доле кристаллической фазы режим осаждения слоя $i\text{-}\mu\text{c-Si:H}$ (образец $\mu\text{c-Si}_3$) с долей кристаллической фазы, равной 53% (см. таблицу 1).

Четвертая глава посвящена исследованию однокаскадных ТСЭ и двухкаскадных ТСМ разной площади (см. рисунок 8). В таблице 2 представлены среднее значение параметров различных ФЭП их стандартное отклонение после изготовления. Однокаскадные ТСЭ изготавливались на стеклянной подложке с одним $p\text{-}i\text{-}n$ переходом, где в качестве i -слоя использовались пленки $i\text{-}a\text{-Si:H}$ или $i\text{-}pm\text{-Si:H}$ толщиной равной 200 нм. ТСЭ изготавливались в виде структуры с последовательно нанесенными слоями на стеклянную подложку: ZnO в качестве прозрачного проводящего оксида (ППО) толщиной 2 мкм, p -слоем толщиной 10 нм, буферным слоем аморфного $SiC:H$ толщиной 5 нм, нелегированным слоем $i\text{-}a\text{-Si:H}$ толщиной 200 нм и n -слоем легированным фосфором толщиной 15 нм. На рисунке 8а представлены фотографии однокаскадных ТСЭ.

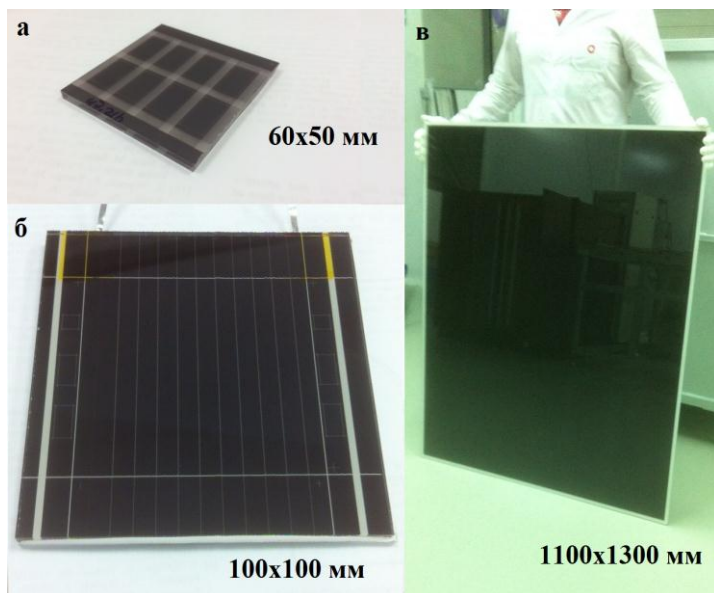


Рисунок 8 – Фотография однокаскадных фотоэлектрических элементов (а), двухкаскадного тонкопленочного солнечного минимодуля (б), двухкаскадного тонкопленочного солнечного модуля (в)

Анализ ВАХ однокаскадных ТСЭ на основе $pm\text{-Si:H}$ позволил установить, что наиболее эффективный солнечный элемент на основе слоя $i\text{-}pm\text{-Si:H}$ был получен при разбавлении силана водородом $R_H = 31$ и давлении в ростовой камере $P_T - 2,4$ мбар. Результаты исследования показали, что наличие подслоя $pc\text{-Si:H}$ с толщиной 2-3 нм позволяет увеличить эффективность преобразования однокаскадных ТСЭ на основе аморфного кремния в среднем на 0,2%. Увеличение КПД происходит за счет увеличения фактора заполнения (FF) и напряжения холостого хода (U_{xx}). Следует отметить, что

введение данного подслоя $pc\text{-Si:H}$ не ухудшает стабильности параметров фотоэлектрических элементов на основе пленок $i\text{-}a\text{-Si:H}$ и $i\text{-}pm\text{-Si:H}$. Однокаскадные ТСЭ на основе $i\text{-}pm\text{-Si:H}$ характеризовались деградацией равной 15%, в то время как ТСЭ на основе $i\text{-}a\text{-Si:H}$ имели деградации равную 19%. Уменьшение деградации ячеек на основе $pm\text{-Si:H}$, по-видимому, связано с наличием нанокристаллической фазы 5% (данные спектроскопии комбинационного рассеяния) и с большим содержанием водорода в пленке (18% против 14% - по данным ИК-Фурье спектроскопии).

Кроме однокаскадных ТСЭ были приготовлены и исследованы двухкаскадные ТСМ, а также минимодули, которые изготавливались из различных мест стеклянной подложки. ТСМ состоит из набора последовательно и параллельно соединённых между собой двухкаскадных ТСЭ, которые формировались на основе однокаскадной р-і-п структуры, описанной выше, с добавлением второго р-і-п перехода (оба перехода соединены последовательно), где в качестве і-слоя использовался і- μ с-Si:H, толщиной 800 нм. На рисунке 8б и 8в представлены фотографии минимодуля размером 100x100 мм и ТСМ размером 1100x1300 мм. Анализ результатов измерения квантового выхода позволил установить, что все изготовленные двухкаскадные ТСМ и минимодули характеризуются ограничением по току, генерируемому в р-і-п переходе на основе і- μ с-Si:H.

Были изготовлены и исследованы две серии ФЭП по 42 минимодуля: серия минимодулей mm_i305 формировалась по базовому режиму, а серия mm_i745 по измененному режиму нанесения слоя і- μ с-Si:H второго р-і-п перехода. Измененный режим осаждения данного слоя і- μ с-Si:H был выбран по результатам исследований, изложенных в третьей главе данной работы. Данный слой і- μ с-Si:H (образец μ с-Si_2) имеет сниженную долю кристаллической фазы пленки равной в среднем 53%.

В таблице 2 представлены средние параметры и их среднее отклонение для каждой серии минимодулей. Было установлено, что средняя эффективность минимодулей, изготовленных по модернизированному режиму возросла на 0,1% относительно средней эффективности (10,5%) минимодулей изготовленных по базовому режиму. Увеличение эффективности произошло за счет увеличения средних значений напряжения холостого хода на 0,42 В, шунтирующего сопротивления в два раза и фактора заполнения на 1,63 %. При этом ток короткого замыкания снизился на 0,65 мА/см². Для определения влияния неоднородности свойств слоя і- μ с-Si:H на ТСМ исследовался разброс параметров минимодулей для каждой серии. Установлена корреляция неоднородности тока короткого замыкания по серии минимодулей, расположенных по краям подложки с изменением коэффициента экстинкции и толщины пленок і- μ с-Si:H, осажденных в модернизированном режиме. Стандартное отклонение по току короткого замыкания минимодулей серии mm_i754 равняется 0,35%, что превышает более чем в три раза значение стандартного отклонения по току короткого замыкания минимодулей серии mm_i305. Однако стандартное отклонение среднего напряжения холостого хода для серии mm_i754 было в два раза меньше. Показано, что для данной конфигурации фотоэлектрического элемента ТСМ большой площади (длинного и узкого, расположенного вдоль стороны стеклянной подложки 1300 мм), используемого в базовой технологии, неоднородность напряжения холостого хода по длине элемента влияет сильнее на падение эффективности при объединении элементов в модуль, чем неоднородность тока короткого замыкания по длине элемента. Для снижения потерь, связанных с объединением изготовленных по модифицированному режиму элементов в модуль,

была предложена измененная схема с шестью параллельными соединениями группами элементов вместо базовой схемы состоящей из трех параллельных соединений. Произведенная оценка показала, что при применении данной схемы можно увеличить эффективность ТСМ на 0,15%.

Исследование фотоиндуцированной деградации двухкаскадных минимодулей показало, что значение деградации эффективности минимодулей, осажденных по модифицированному рецепту, равной 11%, на треть ниже, по сравнению со значением деградации эффективности минимодулей, осажденных по модифицированному рецепту, равной 15% (см. рисунок 9).

Таблица 2. Среднее значение параметров ФЭП их стандартное отклонение

| № | Тип структуры | U_{xx} , В | $I_{кз}$, А/см ² | FF , % | η , % |
|------------|--|---------------|------------------------------|---------------|---------------|
| c_va96_3.3 | однокаскадная ячейка на основе i-pc-Si:H/i-pm-Si:H | 0,91 ±0,01 | 12,81 ±0,1 | 69,56 ±0,1 | 8,13 ±0,16 |
| c_va95_3.3 | однокаскадная ячейка на основе i-pm-Si:H | 0,90 ±0,01 | 12,83 ±0,3 | 68,52 ±0,4 | 7,95 ±0,46 |
| c_vc36_3.3 | однокаскадная ячейка на основе i-pc-Si:H/i2-a-Si:H | 0,90 ±0,01 | 14,37 ±0,1 | 71,59 ±0,1 | 9,24 ±0,13 |
| c_vc24_3.3 | однокаскадная ячейка на основе слоя i2-a-Si:H | 0,89 ±0,01 | 14,13 ±0,1 | 71,46 ±0,1 | 8,98 ±0,11 |
| mm_i305 | двухкаскадный минимодуль (базовый режим) | 13,3 ±0,2 | 11,35 ±0,1 | 69,5 ±2,4 | 10,5 ±0,37 |
| mm_i745 | двухкаскадный минимодуль (модернизированный режим) | 13,75 ±0,1 | 10,7 ±0,35 | 72,1 ±1,44 | 10,6 ±0,35 |
| M_1 | двухкаскадный модуль (базовый режим) | 71,5 ±1,1 | 2,84 ±0,02 | 69,6 ±1 | 9,8 ±0,1 |
| M_3 | двухкаскадный модуль (модернизированный режим) | 73,4 ±0,8 | 2,79 ±0,03 | 69,3 ±1 | 9,9 ±0,1 |

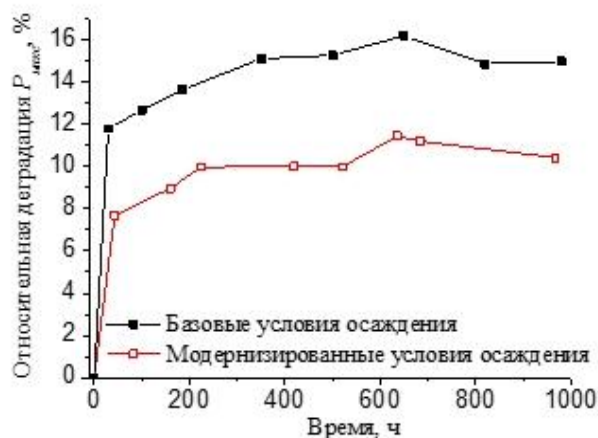


Рисунок 9 - Зависимость средней деградации эффективности для двух серий минимодулей, осажденных по базовому режиму и по модернизированному режиму

Для обеих серий минимодулей было получено, что сильнее всего подвержен деградации фактор заполнения, в меньшей степени ток короткого замыкания. Деградация напряжения холостого хода выражена слабо. Были изготовлены и исследованы две серии M_1 и M_3 ТСМ большой площади на основе слоя i-pc-Si:H, осажденного при базовом и модифицированном режиме, соответственно, результаты, которых представлены в таблице 2.

В заключении изложены основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Найдены режимы осаждения пленок нелегированного микрокристаллического кремния с оптимальной долей кристаллической фазы, равной 53%, при неоднородности толщины пленки по площади подложки, равной 6,8%.

2. Показана возможность увеличения скорости роста пленок нелегированного микрокристаллического кремния на 15 % (до 5,1 А/с), что может позволить повысить производительность технологической линии двухкаскадных тонкопленочных солнечных модулей.

3. Впервые были получены пленки аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями, характеризующиеся повышенной концентрацией водорода и неоднородным распределением нанокристаллических включений по толщине, концентрация которых уменьшается от подложки к свободной поверхности.

4. Показано, что образование нанокристаллических включений в пленках a-Si:H происходит на начальном этапе роста при условии высокого разбавления силана водородом.

5. Управление долей нанокристаллических включений в пленках a-Si:H достигается за счет формирования подслоя кремния толщиной 2-3 нм в условиях высокого разбавления силана водородом (что экспериментально подтверждено для случая разбавления силана водородом $R_H \sim 220$ крат), а также изменением давления в ростовой камере при дальнейшем осаждении пленки на сформированном подслое.

6. На основании анализа ИК спектров тонких пленок аморфного, полиморфного и микрокристаллического кремния, полученных в разных режимах, по интегральным интенсивностям поглощения различных гидридных Si-H связей, были определены значения концентрации водорода и микроструктурного параметра пленок.

7. Установлено, что введение нелегированного подслоя кремния толщиной 2-3 нм до осаждения аморфного i-слоя однокаскадных ячеек ФЭП, приводит к увеличению напряжения холостого хода и шунтирующего сопротивления, и, как следствие, повышению фактора заполнения, что обеспечивает повышение эффективности в среднем на 0,2%.

8. Изучение неоднородности свойств нелегированных слоев микрокристаллического кремния по площади подложки на характеристики двухкаскадных ТСМ большой площади было реализовано за счет формирования набора из 42 минимодулей и исследования их параметров.

9. Деградация эффективности двухкаскадных тонкопленочных минимодулей на основе измененного режима осаждения нелегированного микрокристаллического слоя кремния снижена на 30%.

10. На основе модифицированного режима осаждения нелегированного микрокристаллического слоя кремния, обеспечивающего оптимальную долю кристаллической фазы, изготовлены двухкаскадные ТСМ большой площади, обладающие повышенной на 0,5% эффективностью преобразования.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Теруков Е.И., Абрамов А.С., Афанасьев В.П., Бадрелдин-Миргхани М.М., Мальчукова Е.В., Семенов А.В. Спектральные исследования пленок аморфного гидрогенизированного кремния разного состава // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета, 2012, №4 (вып.42). Часть 2. С.52-55.

2. Афанасьев В.П., Левицкий В.С., Семенов А.В., Теруков Е.И. Особенности формирования методом ПХО тонких пленок гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями. // Вакуумная техника и технология. – 2014. – Т. 23, № 1. – С.135-137.

3. Семенов А.В., Афанасьев В.П. Исследование деградации двухкаскадных тонкопленочных модулей на основе аморфного и микрокристаллического кремния. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. - №5. – С. 16-18.

4. Патент РФ на полезную модель №127516 / Афанасьев В.П., Теруков Е.И., Семенов А.В., Афанасьев П.В. Тонкопленочный солнечный элемент. Опубл.: 27.04.2013. Бюл. № 12.

Публикации в других изданиях:

5. Семенов А.В. Система плазмо-химического осаждения (PECVD) тонких пленок аморфного и микрокристаллического кремния // Четырнадцатая научная молодежная школа "Физика и технология микро- и наносистем", 24-25 ноября 2011 г., Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. - С. 55.

6. Теруков Е.И., Абрамов А.С., Давыдов В.Ю., Семенов А.В., Андроников Д.А., Мальчукова Е.В., Афанасьев В.П. Диагностика тонких наноразмерных пленок аморфного гидрогенизированного кремния разного состава // Труды V Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур»: сборник. Рязань, РГРТУ, 2012. Т. III. - С.154-158.

7. Афанасьев В.П., Бадрелдин-Миргхани М.М., Коноплев Г.А., Семенов А.В. Определение оптической ширины запрещенной зоны пленок аморфного гидрогенизированного кремния разного состава наноразмерной толщины методом оптической спектроскопии. // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов VIII Международной конференции; 2-5 июля 2012 года, Санкт-Петербург. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С.47-48.

8. Теруков Е.И., Орехов Д.Л., Тимаков В.П., Абрамов А.С., Давыдов В.Ю., Семенов А.В., Афанасьев В.П., Андроников Д.А., Мальчукова Е.В., Иванов А.В.

Свойства буферных слоев на основе $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$, исследованные методами оптической спектроскопии. // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов VIII Международной конференции; 2-5 июля 2012 года, Санкт-Петербург. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С.412-413.

9. Семенов А.В., Тимаков В.П., Абрамов А.С., Давыдов В.Ю., Афанасьев В.П., Андроников Д.А., Мальчукова Е.В., Иванов А.В., Теруков Е.И. Исследование механизма роста и свойств буферных слоев на основе $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ методами оптической спектроскопии. // Информационные технологии в электротехнике и энергетике: материалы 8-й Всероссийской научно-технической конференции, 7-9 июня 2012 года, Чебоксары. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2012. – С.232-234.

10. Афанасьев В.П., Афанасьев П.В., Орехов Д.Л., Семенов А.В., Теруков Е.И. Вопросы экологии и современное состояние тонкопленочной солнечной энергетики в России. // XIII Санкт-Петербургская международная конференция «Региональная информатика (РИ-2012)». Санкт-Петербург, 24-26 октября 2012 г.: Материалы конференции. – СПб.: СПОИСУ, 2012. – С.312-313.

11. Афанасьев В.П., Иванов А.В., Малинин Г.В., Орехов Д.Л., Семенов А.В., Теруков Е.И. Диагностика тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния тонкопленочных солнечных модулей. // Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем: материалы X Всероссийской научно-технической конференции. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2013. – С.258-261.

12. Афанасьев В.П., Афанасьев А.Ю., Коноплев Г.А., Орехов Д.Л., Семенов А.В., Терентьева В.Н., Теруков Е.И., Трошин С.В. Пленки аморфного гидрогенизированного кремния, полученные ПХО при высокой концентрации H_2 в газовой смеси с SiH_4 . // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сборник трудов российской конференции. 11-14 ноября 2013 года. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013 – С.251-252.

13. Аболмасов С.Н., Аблаев Г.М., Абрамов А.С., Андронников Д.А., Данилов В.Г., Емцев К.В., Кукин А. В., Орехов Д.Л., Семенов А.В., Терентьева В.Н., Теруков Е.И. Полупрозрачный тонкопленочный фотоэлектрический модуль на основе аморфного кремния для фасадных применений. // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сборник трудов российской конференции. 11-14 ноября 2013 года. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013 – С.245-246.

14. Аблаев Г. М., Абрамов А. С., Кукин А. В., Няпшаев И. А., Сазонов А. Ю. , Семенов А. В., Теруков Е. И. Солнечные модули на основе гидрогенизированного кремния на гибкой полимерной подложке // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: Книга тезисов X Международной конференции (Черноголовка, 30 июня- 2 июля 2014 года). - С.5-7.

15. Аблаев Г.М., Абрамов А.С., Выграненко Ю.К., Жилина Д.В., Кукин А. В., Левицкий В.С., Няпшаев И.А., Сазонов А.Ю., Семенов А.В., Шварц М.З., Теруков Е.И. Солнечные модули на основе аморфного гидрогенизированного кремния на

гибкой полимерной подложке. // Материалы международной конференции «Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования» 30 июня – 2 июля 2014 г., г. Черноголовка. - М.: ОИВТ РАН, 2014 – С.26-27.

16. Афанасьев В.П., Семенов А.В., Теруков Е.И. Получение тонких пленок гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями методом ПХО. // Материалы международной конференции «Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования» 30 июня – 2 июля 2014 г., г. Черноголовка. - М.: ОИВТ РАН, 2014. – С.28-31.

17. Афанасьев В. П., Бадрелдин - Миргхани М. М., Орехов Д. Л., Семенов А. В., Теруков Е. И. Технология и комплексное исследование тонких пленок полиморфного гидрогенизированного кремния. //Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов IX Международной конференции (Санкт-Петербург, 7-10 июля 2014 года) – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014.- С.107-109.

18. Левицкий В.С., Семенов А.В., Орехов Д.Л., Теруков Е.И., Исследование фазового состава протокристаллического кремния методом рамановской спектроскопии. //Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов IX Международной конференции (Санкт-Петербург, 7-10 июля 2014 года) – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014.- С.390.

19. Левицкий В.С., Семенов А.В., Теруков Е.И. Рамановская спектроскопия аморфного и микрокристаллического кремния. // Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечных элементов 3-го поколения. Материалы I Всероссийской научной конференции (Чебоксары, 19-20 июля 2013 года)– С.58.

20. Левицкий В.С., Семенов А.В., Теруков Е.И. Исследование структуры и фазового состава протокристаллического кремния методом рамановской спектроскопии. // Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики 3-го поколения. Материалы II Всероссийской научной конференции (Чебоксары, 22-24 июля 2014 года)– С.80.

21. Афанасьев А.Ю., Семенов А.В., Терентьева В.Н. Получение и комплексные исследования тонких пленок полиморфного гидрогенизированного кремния. // 67-я НТК профессорско-преподавательского состава университета: Сборник докладов студентов, аспирантов и молодых ученых. Санкт-Петербург. 27 января - 3 февраля 2014. - СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. - С.86-90.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lebib S., Poissant Y. Plasma production of nanocrystalline silicon particles and polymorphous silicon thin films for large-area electronic devices // Pure Appl. Chem. 2002. № July. P. 9–13.
2. Hänni S. et al. High-efficiency microcrystalline silicon single-junction solar cells // Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2013. Vol. 21, № May. P. 821–826.