

РЕКОМБІНАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНІЄВИХ ШАРІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ГАЗОДЕТОНАЦІЙНОГО ОСАДЖЕННЯ

*М.І.КЛЮЙ, А.В. МАКАРОВ, В.П. ТЕМЧЕНКО, М.О. СЕМЕНЕНКО,
Л.В. АВКСЕНТЬЄВА, В.А. СКРИШЕВСЬКИЙ, М.Г. ДУШЕЙКО*

В роботі досліджено вплив технологічних умов процесу газодетонаційного осадження (ГДО) на швидкість формування шарів кремнію. Встановлено, що шари кремнію товщиною до 100 мкм, придатні для подальшого виготовлення сонячних елементів, можуть бути отримані на площі 3 см² протягом 20 секунд. Досліджено рекомбінаційні характеристики отриманих кремнієвих шарів. Виявлено, що час життя неосновних носіїв заряду (τ) в ГДО шарах є нижчими у порівнянні з вихідними пластинами «сонячного» кремнію. Для збільшення τ запропоновано використовувати додаткові технологічні обробки. Показано, що завдяки обробкам отриманих шарів у плазмі водню та наступним осадженням алмазоподібних вуглецевих плівок, τ зростає до величин, характерних для вихідних пластин кремнію. Запропоновано механізм даного ефекту, який враховує пасивацію центрів безвипромінювальної рекомбінації воднем та зменшення швидкості поверхневої рекомбінації.

Ключові слова: кремнієві шари, алмазоподібні вуглецеві плівки, час життя.

ВСТУП

Проблема використання відходів кремнієвого виробництва і виробництва фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії (ФЕП) завжди була і залишається актуальною. У випадку повторної переплавки таких відходів знову виникає необхідність порізки отриманих зливків на пластини, що, зазвичай, супроводжується втратою близько 50% матеріалу навіть при застосуванні струнної різки [1].

Це, в свою чергу, призводить до підвищення вартості пластин і, відповідно, вартості ФЕП, або сонячних елементів (СЕ), які з них виробляються. В зв'язку з цим, пошук шляхів зменшення вартості матеріалу для виробництва СЕ є, безумовно, дуже актуальним. Найпоширенішим підходом в цьому напрямку є зменшення товщини пластин з типових 300 мкм до 150 мкм [2, 3]. Однак, зменшення ефективного шляху світла в СЕ призводить до меншого поглинання довгохвильових фотонів, і, в результаті, погіршення параметрів СЕ. Це обумовлює необхідність застосування додаткових технологічних процедур і підходів для вирішення цієї проблеми. Серед них, одним з найефективніших є формування Бреґівських дзеркал на тиловому боці СЕ [4, 5].

В роботі [6] розглядається можливість використання кремнієвих відходів для виробництва ФЕП сферичної форми, з яких у подальшому вироблялись сонячні модулі [6–8].

Авторами даної роботи було запропоновано метод формування достатньо товстих кремнієвих шарів (~100 мкм), придатних для виготовлення СЕ. Як вихідний матеріал у цьому випадку використовуються відходи кремнію, подрібнені в кульковому млині. Отриманий порошок Si з розмірами часток <40 мкм використовувався для формування шару Si на металевих підкладках

(Al або Mo). Використовувався метод газодетонаційного осадження (ГДО), вперше застосований авторами в [9]. В [9] показано, що шари, отримані методом ГДО, мають структуру, близьку до структури вихідного порошку, а коефіцієнт відбивання отриманого шару Si був меншим, ніж навіть для пластин мультикристалічного кремнію.

Залишилось недослідженим питання рекомбінаційних характеристик отриманих шарів. Це є дуже важливим, оскільки саме рекомбінаційні властивості і визначатимуть, в кінцевому результаті характеристики СЕ, виготовлених на основі таких шарів. Необхідність розв'язання даного завдання і обумовлює актуальність даної роботи. З іншого боку, також важливим є визначення швидкості росту шарів Si в залежності від параметрів процесу ГДО, що також досліджувалось у даній роботі.

1. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кремнієві шари отримувались методом газодетонаційного осадження з використанням автоматизованої установки [9]. Кремнієвий порошок для осадження виготовлявся з відходів виробництва СЕ на основі кремнію.

Товщини отриманих кремнієвих шарів вимірювались за допомогою мікрометра.

Пасивація поверхні отриманих шарів досягалась проведенням обробки в плазмі водню і наступним осадженням алмазоподібної вуглецевої плівки (АВП). Вказані обробки проводились на установці PE-CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) в одному технологічному процесі.

Час життя неосновних носіїв заряду (τ) у представлених зразках був виміряний за допомогою методу спаду фотопровідності при детекту-

ванні мікрохвильовим зондом. Використано комерційну промислову установку WT-2000 фірми Semilab. Під час вимірювання під освітленою областю утворюються фотогенеровані носії заряду (рис. 1). Оскільки характерна довжина поглинання збуджуючого світла лазера з довжиною хвилі 904 нм складає близько 30 мкм, то значна частина світла поглинається у приповерхневій області. Фотогенеровані носії рекомбінують, тому їх концентрація та фотопровідність зменшується після оптичного збудження. Зменшення провідності можна дослідити за допомогою відбивання мікрохвиль у гігагерцовому діапазоні частот, оскільки коефіцієнт відбивання залежить від провідності. Процес детектування схематично наведено на рис. 2. Відбивання вимірюється як функція часу. Антена НВЧ діапазону має кільцеву форму та використовується поблизу своєї резонансної частоти в діапазоні 10–10,5 ГГц. Антена та напівпровідниковий зразок утворюють резонатор, що має резонансну криву. При збільшенні провідності крива дещо зсувається. Внаслідок рекомбінації крива повертається до початкової. Оскільки на початку вимірювання встановлюється певна частота, під час рекомбінації змінюється і сигнал антени (напруга). Зміна сигналу має експоненційний характер, що відповідає процесу рекомбінації. Цей сигнал вимірюється після кожного імпульсу, за його зміною вираховується показник експоненти, що відповідає часу життя неосновних носіїв. Процес повторюється для кожної геометричної точки зразка при його механічному скануванні. За цією методикою безпосередньо вимірюється ефективний час життя, що залежить від рекомбінації на поверхні та в об'ємі пластини. За умови досконалої пасивації поверхні, поверхневою рекомбінацією можна знехтувати, тому вимірюється об'ємний час життя. Звичайні поліровані пластини харак-

теризуються величиною швидкості поверхневої рекомбінації $S = 1/\tau_{\text{surf}} = 10^5 \text{ cms}^{-1}$, а пасивовані – величиною порядку 10–100 cms^{-1} . Отже, виміряна величина часу життя не може перевищувати величини $1/\tau_{\text{surf}}$. Зазначимо, що у процесі поверхневої рекомбінації можна виділити два етапи – дифузія генерованих носіїв до поверхні та власне поверхневі процеси рекомбінації. Якщо процеси на поверхні дуже швидкі, то загальний процес обмежується дифузиею. Чим більше об'ємний час життя, тим сильніше дифузія до поверхні впливає на вимірювання ефективного часу життя. Інакше кажучи, при досить інтенсивній поверхневій рекомбінації вимірюється характерний час, що відповідає дифузії, і визначається товщиною зразка та константою дифузії неосновних носіїв заряду.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Що стосується продуктивності методу ГДО, то, перш за все, слід зазначити, що метод є невакуумним. Це, звичайно, підвищує його продуктивність і зменшує ціну отриманих шарів. Крім того, як показали результати попередніх досліджень, продуктивність осадження шарів кремнію наближається до продуктивності осадження керамічних шарів, тобто є високою [10]. Зокрема, шар Si товщиною 100 мкм на площі 3 cm^2 може бути отриманий протягом 15–20 секунд. Таким чином вимога до продуктивності методу осадження цілком задовольняється.

Ефективність формування методом ГДО шару кремнію на металевій підкладці (молібден) досліджувалась за таких технологічних режимів: відстань від зрізу ГД гармати до зразка – 120 мм, частота пострілів – 6 Гц. Залежність товщини отриманого шару від часу осадження наведена на рис. 3. Видно, що шар товщиною близько 0,1 мм на площі 3 cm^2 може бути отриманий протягом 20 секунд. Отже, можна зробити висновок, що ефективність осадження кремнію є нижчою ніж керамічних матеріалів (Al_2O_3 і ГАП) [10]. Це зумовлено особливостями взаємодії частинок матеріалу між собою в процесі формування покриття. Можливим шляхом підвищення ефективності формування шару Si може бути підвищення температури підкладки в процесі осадження. Крім того слід враховувати, що мікрочастинки Si покриті шаром оксиду, який частково блокує хімічну взаємодію частинок між собою в процесі формування покриття. На рис. 4 наведено залежність товщини покриття від відстані (d) від зрізу ГД гармати до зразка, при фіксованих інших параметрах процесу ГДО. Видно, що збільшенням d товщина покриття зменшується, що обумовлено розсіюванням частинок у детонаційній хвилі і збільшенням площі осадження. Цей ефект, зокрема, обумовлений невисокою густиною кремнію і, отже, невисокою масою і кінетичною енергією частинок матеріалу. Таким чином, для підвищення ефективності формування шару Si слід обирати невеликі від-

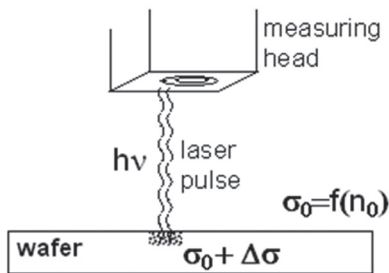


Рис. 1. Збудження носіїв заряду лазерним імпульсом

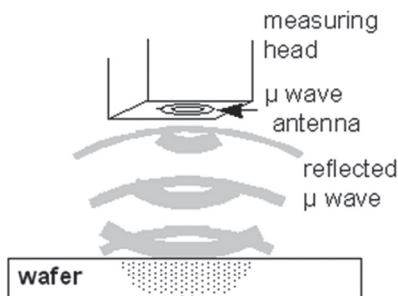


Рис. 2. Детектування концентрації та провідності за допомогою мікрохвиль

стані від зрізу ГД гармати до зразка і застосовувати сканування для осадження на великі площі.

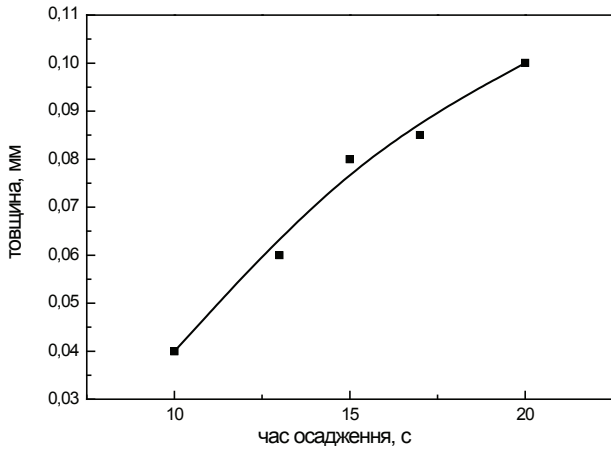


Рис. 3. Залежність товщини ГДО покриття на основі кремнію від часу осадження

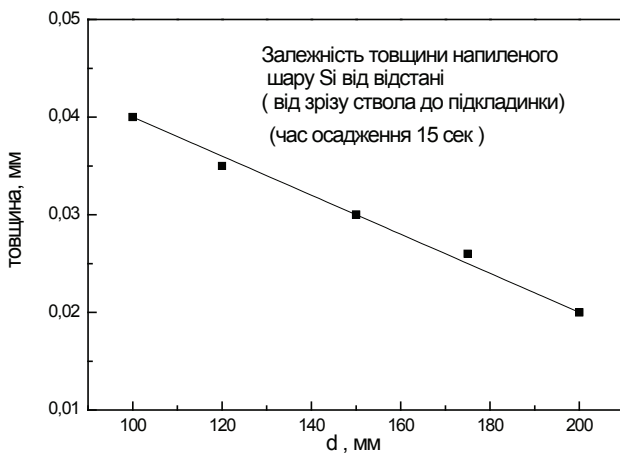


Рис. 4. Залежність товщини ГДО покриття на основі кремнію від відстані (d) від зрізу ГД гармати до зразка

Результати вимірювання розподілу часу життя по пластині монокристалічного кремнію наведено на рис. 5, 6, а отриманого методом ГДО кремнієвого шару після пасивуючих обробок – на рис. 7. Над кожним рисунком наведено шкалу розподілу часу життя неосновних носіїв заряду в мікросекундах. З рис. 5 видно, що для вихідної пластини кремнію характерним є достатньо однорідний розподіл часу життя неосновних носіїв заряду по пластині. Обробка вихідної пластини в поліруючому шарі не призводила до помітного збільшення τ . Це свідчить про те, що немає необхідності у видаленні порушеного поверхневого шару, який міг би залишитися після різки зливку на пластині і їх наступної хіміко-динамічної поліровки. Після формування шару кремнію методом ГДО спостерігалось зменшення (приблизно в 1,5 рази) τ по всій площі зразка [11, 12]. Зазначимо, що для досліджень рекомбінаційних характеристик отриманих шарів вони осаджувались на керамічні підкладки для того, щоб виключити вплив підкладки на отримані результати. Ефект зменшення τ може бути обумовлений частковим розупорядкуванням приповерхневих шарів кремнієвих мікрочастинок за

рахунок дії високої температури в детонаційній хвилі і швидким остиганням нагрітих частинок на підкладці. Крім того, може відбуватися часткове окислення частинок кремнію, оскільки осадження відбувається на повітрі.

Невисокі значення τ свідчать про необхідність застосування додаткових пасивуючих обробок як для вихідних пластин, так і для отриманих шарів.

Після осадження кремнієвого шару деякі зразки проходили обробку в плазмі водню, після чого на них осаджувався тонкий (100 нм) шар АВП. Результати дослідження τ по таких зразках показали наступне. По-перше, спостерігається суттєве підвищення величини τ по всій площі зразка до величин, які навіть перевищують відповідні значення як для вихідної (рис. 5), так і травленої (рис. 6) пластини кремнію. Це чітко видно з рис. 7. По-друге, розподіл часу життя неосновних носіїв заряду по пластині стає дуже однорідним, що є важливим з точки зору подальшого виробництва сонячних елементів на основі таких шарів.

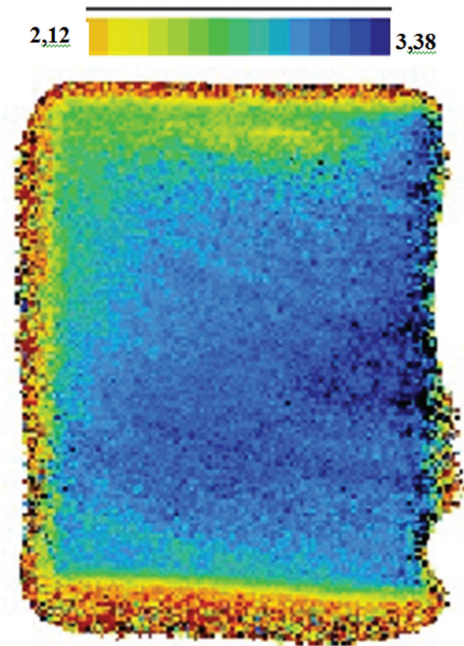


Рис. 5. Розподіл часу життя для зразка монокристалічного «сонячного» кремнію

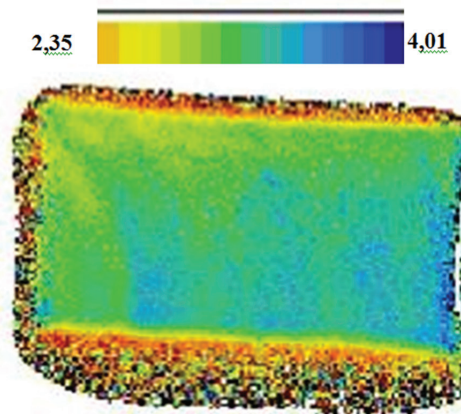


Рис. 6. Розподіл часу життя для кремнієвої пластини після обробки в поліруючому травнику

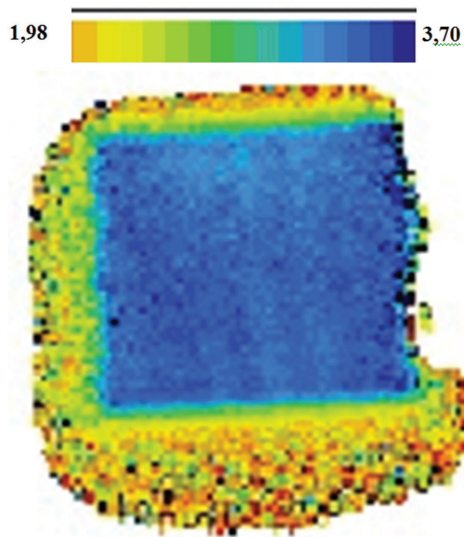


Рис. 7. Розподіл часу життя для кремнієвого шару, отриманого методом ГДО з нанесеною алмазоподібною вуглецевою плівкою

Основним механізмом, який пояснює ефекти, що спостерігаються, є пасивація рекомбінаційно-активних центрів як на поверхні кремнієвого шару, так і в його об'ємі воднем. Такими центрами, перш за все, є обірвані зв'язки кремнію на поверхні і на границях зерен у кремнієвому шарі. Пасивація відбувається під час плазмової обробки на поверхні шару і в його об'ємі, що обумовлено дуже високим коефіцієнтом дифузії водню, особливо іонізованого, в кремнії. Під час наступного осадження АВП цей процес продовжується, оскільки плазма окрім метану містить значну кількість водню. В результаті осадження АВП поверхня шару стає запасивованою.

Таким чином, з отриманих результатів можна зробити висновок, що запропонований метод осадження і пасивації поверхні газодетонаційних шарів кремнію дозволяє повністю задовольнити вимогу щодо забезпечення потрібних рекомбінаційних характеристик матеріалу.

Це, поряд з іншими результатами з дослідження структури, адгезії до підкладки, оптичних властивостей отриманих шарів [10, 11], є прямим свідченням перспективності методу ГДО для застосування в напівпровідниковій сонячній енергетиці.

Автори вдячні канд. фіз.-мат. наук С.В. Литвиненко за вимірювання часу життя неосновних носіїв заряду.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що після осадження кремнієвого шару методом ГДО час життя неосновних носіїв заряду падає порівняно з вихідним порошком кремнію.

2. Для покращення рекомбінаційних властивостей отриманих кремнієвих шарів запропоновано застосовувати обробку в плазмі водню і осадження на поверхню шару Si пасивуючої алмазоподібною вуглецевою плівкою. Встановлено, що після плазмових обробок і осадження АВП

рекомбінаційні характеристики Si-шару суттєво покращуються. Запропоновано механізм даного ефекту, який враховує пасивацію рекомбінаційно-активних центрів воднем.

3. Підтверджено високу продуктивність методу ГДО і показано, що шар Si товщиною 100 мкм може бути сформований на площі 3 см² протягом 20 секунд.

Література

- [1] Barraclough K.G. Manufacture of Bulk Crystals in Western Europe // The Third International Workshop on Crystal Growth Technology, IWCGT-3, Beatenberg, Switzerland, 10-18 September, 2005.
- [2] A. Luque, S. Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. – John Wiley&Sons, 2003. – 1179 p.
- [3] Jester T.L. Manufacturing Improvements in CZ Silicon Module Production // Proc. of the 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, V.2, P. 2077 – 2080, 7-12 May 2006, Waikola, Hawaii.
- [4] O. Nichiporuk, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Fave, S. Litvinenko, V. Skryshevsky. Thin Solid Films. – 2006. – V. 511–512. – P. 248–253.
- [5] I.I. Ivanov, V.A. Skryshevsky, T. Nychporuk, M. Lemiti, A.V. Makarov, N.I. Klyui, O.V. Tretyak // Porous silicon Bragg mirrors on single- and multi-crystalline silicon for solar cells. Renewable Energy. – 2013. – V. 55. – P.79–84.
- [6] Zhengxin Liu, Atsushi Masuda, Takehiko Nagai et. al. A concentrator module of spherical Si solar cell // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2007. – V. 91. – P. 1805–1810.
- [7] K. Taira, J. Nakata, I. Inagawa et. al. Distributed cooling in spherical modules // Proc. of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 5-9 September 2011. – P. 433–436.
- [8] M. Boddart, S. Pincemin, K. Taira et. al. Thermal aspects of spherical modules in different building integration mode // Proc. of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 5-9 September 2011. – P. 3646–3651.
- [9] М.І.Клюй, В.П. Темченко, А.В. Макаров, О.П. Гришков, В.О. Юхимчук Властивості мікро- та наноструктурованих шарів кремнію, отриманих методом газодетонаційного осадження // Технічна електродинаміка. – 2012. – Тематичний випуск, частина 2. – С. 198–203.
- [10] N.I. Klyui, V.P. Temchenko, A.P. Gryshkov et al. Properties of the hydroxapatite coatings, obtained by gas-detonation deposition onto titanium substrates // Functional Materials. – 2011. – V. 18, N3. – P. 285–292.
- [11] В.П. Темченко. Технології формування функціональних шарів виробів електронної техніки та обладнання для їх реалізації. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (05.27.06. – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки), Кременчук, 2013. – 146 с.
- [12] М.І. Клюй, В.П. Темченко, А.В. Макаров, В.Б. Лозінський, Л.В. Авксентьева, С.В. Литвиненко. Рекомбінаційні характеристики кремнієвих шарів, отриманих методом газодетонаційного осадження // II Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» травень 2013.: тези доп. – Кременчук, 2013. – С. 20.

Надійшла до редколегії 30.09.2014



Клюй Микола Іванович, д-р фіз.-мат. наук, проф., зав. лаб. нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Наукові інтереси: розробка технологій створення сонячних елементів і модулів на їх основі з покращеними експлуатаційними характеристиками; розробка технологій створення та дослідження властивостей тонкоплівкових структур на основі алмазоподібних вуглецевих та карбідокремнієвих плівок.



Макаров Анатолій Володимирович, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співробітник лаб. нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Наукові інтереси: розробка нових конструкцій, технологій та постановка виробництва кремнієвих сонячних фотоперетворювачів, сонячних батарей та сонячних енергетичних систем космічного та наземного призначення.



Скришевський Валерій Антонович, д-р фіз.-мат. наук, проф., зав. каф. нанофізики конденсованих середовищ Інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Наукові інтереси: напівпровідникові сонячні елементи, прилади зберігання енергії, наноматеріали, хімічні сенсори, оптоелектроніка.



Темченко Володимир Павлович, канд. техн. наук, ст. наук. співробітник лаб. нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Наукові інтереси: технологія газодетонаційного осадження покриттів, дослідження механічних властивостей матеріалів і структур.



Семененко Микола Олександрович, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співробітник лаб. нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Наукові інтереси: розробка фотостимульованої емісійної спектроскопії з елементами теорії для вивчення особливостей енергетичної зонної структури зони провідності широкозонних напівпровідників; інфрачервона спектроскопія вуглецевих матеріалів; вольт-фарадна профілометрія; раманівське розсіяння, розробка теоретичних моделей та математичне моделювання в MathCad.



Авксентьєва Любов Вікторівна, мол. наук. співробітник лаб. нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Наукові інтереси: дослідження оптичних властивостей напівпровідникових і діелектричних плівок, технології просвітлення і пасивації матеріалів для напівпровідникової сонячної енергетики.



Душейко Михайло Григорович, пров. інженер Національного технічного університету України «КПІ». Наукові інтереси: напівпровідникова сонячна енергетика і сенсорика.

УДК 621.315.592; 621.3.049.77; 004.93'1

Реконбинационные свойства модифицированных кремниевых слоев, полученных методом газодетонационного осаждения / Н.И. Клюй, А.В. Макаров, В.П. Темченко, М.А. Семененко, Л.В. Авксентьева, В.А. Скришевский, М.Г. Душейко // Прикладная радиоэлектроника: научн.-техн. журнал. — 2014. — Том 13. — № 4. — С. 401–405.

В работе исследовано влияние технологических условий процесса газодетонационного осаждения (ГДО) на скорость формирования слоев кремния. Установлено, что слои кремния толщиной до 100 мкм, пригодные для дальнейшего изготовления солнечных элементов, могут быть получены на площади 3 см² в течение 20 секунд. Исследованы рекомбинационные характеристики полученных кремниевых слоев. Выявлено, что время жизни неосновных носителей заряда (τ) в ГДО слоях является меньшим по сравнению с исходными пластинами «солнечного» кремния. Для увеличения τ предложено использовать дополнительные технологические обработки. Показано, что благодаря обработкам полученных слоев в плазме водорода и последующим напылением алмазоподобных углеродных пленок, τ возрастает до величин, характерных для исходных пластин кремния. Предложен механизм данного эффекта, который учитывает пассивацию центров безызлучательной рекомбинации водородом и уменьшение скорости поверхностной рекомбинации.

Ключевые слова: кремниевые слои, алмазоподобные углеродные пленки, время жизни.

Ил.: 07. Библиогр.: 12 назв.

UDC 621.315.592; 621.3.049.77; 004.93'1

Recombination properties of modified silicon layers obtained by gas detonation deposition / M.I. Klyui, A.V. Makarov, V.P. Temchenko, M.O. Semenenko, L.V. Avksentyeva, V.A. Skryshevsky, M.G. Dushenko // Applied Radio Electronics: Sci. Journ. — 2014. — Vol. 13. — № 4. — P. 401–405.

In this paper the influence of technological conditions in gas-detonation deposition (GDD) technique on the rate of formation of silicon layers has been studied. It has been found that the thickness of a silicon layer up to 100 μ m is suitable for further manufacture of solar cells and can be obtained over an area of 3 cm² within 20 s. The recombination characteristics of the obtained silicon layers have been investigated. And it was revealed that the lifetime of minority carriers (τ) in GDD layers was shorter in contrast with the original wafers of «solar» silicon. To increase τ it was suggested to use additional processing treatments. It has been shown that treatments of the layers in hydrogen plasma and subsequent deposition of diamond-like carbon films result in the increase of τ that reaches typical values characteristic of the initial silicon wafers. The mechanism of this effect is suggested that takes into account the passivation of non-radiative recombination centres by hydrogen with a reduction of surface recombination velocity.

Keywords: silicon layers, diamond-like carbon films, lifetime.

Fig.: 07. Ref.: 12 items.