

POLITECHNIKA LUBELSKA Wydział Elektrotechniki i Informatyki

Wytwarzanie i badanie warstw epitaksjalnych krzemu w zastosowaniu do ogniw słonecznych

mgr Krystian Cieślak

Promotor: prof. dr hab. inż. Jan M. Olchowik

Lublin, 2010r.

Spis treści

Sp	ois tr	eści	2					
W	stęp	i cel pracy	4					
1	Fotowoltaika							
	1.1.	Własności światła słonecznego	7					
	1.2.	Krótki zarys historyczny fotowoltaiki	10					
	1.3.	Efekt fotowoltaiczny oraz konstrukcja ogniwa słonecznego	11					
	1.4.	Podstawy fizyczne pracy ogniw słonecznych	13					
		1.4.1. Absorpcja światła	15					
		1.4.2. Odbicie światła	19					
		1.4.3. Rekombinacja nośników prądu	19					
		1.4.4. Złącze p-n	22					
	1.5.	Parametry opisujące ogniwo	25					
		1.5.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa	25					
		1.5.2. Wydajność kwantowa	32					
		1.5.3. Odpowiedź spektralna	34					
		1.5.4. Rezystancje pasożytnicze	34					
	1.6.	Krystaliczne ogniwa krzemowe	36					
		1.6.1. Krzem metalurgiczny	37					
		1.6.2. Krzem elektroniczny	37					
		1.6.3. Produkcja krzemu monokrystalicznego	38					
		1.6.4. Produkcja krzemu multi- i polikrystalicznego	40					
		1.6.5. Technologie taśm i folii krzemowych	41					
	1.7.	Ogniwa cienkowarstwowe	43					
2	Epit	zaksja z Fazy Ciekłej	49					
	2.1.	Epitaksja z fazy ciekłej - podstawy teoretyczne	50					

	2.2.	Aparatura i technologie LPE						
	2.3.	3. Epitaksjalny wzrost lateralny						
3	Czę	ść eksperymentalna	58					
	3.1.	Wzrost lateralnych warstw krzemowych metodą LPE $\ .\ .\ .\ .$.	58					
	3.2.	Produkcja ogniw słonecznych	64					
	3.3.	Metody badania parametrów elektrycznych i fizycznych fotoogniw	66					
		3.3.1. Charakterystyka I-V	66					
		3.3.2. Wydajność kwantowa	68					
		3.3.3. Badanie termowizyjne	69					
		3.3.4. Badania mikroskopowe	70					
		3.3.5. Light Beam Induced Current - LBIC	71					
4	$\mathbf{W}\mathbf{y}$	niki badań	72					
	4.1.	Charakterystyki I-V	72					
	4.2.	Wydajność kwantowa QE	81					
	4.3.	Badania mikroskopowe	83					
Po	odsui	nowanie	85					
Bi	ibliog	grafia	91					
St	reszo	zenie w języku angielskim	98					

Wstęp i cel pracy

Dzisiejszy świat stoi przed bardzo dużym problemem związanym z energią. Dynamiczny rozwój technologii, który rozpoczął się w XX wieku i trwa do tej pory, otworzył przed ludzkością bardzo dużo nowych możliwości we wszystkich dziedzinach życia. Nowoczesne technologie, bardzo szybko przechodzą drogę z laboratoriów naukowych do przeciętnego odbiorcy. Powoduje to sytuację, w której coraz szybciej rośnie światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną, a zasoby naturalnych surowców energetycznych takich jak wegiel, ropa czy gaz, zaczynają się wyczerpywać. Fakt ten stał się motorem do prac badawczych nad alternatywnymi źródłami energii elektrycznej. Badania naukowe związane z tą tematyką są prowadzone równolegle w kilku kierunkach takich jak: hydroenergetyka, energetyka wiatrowa, biogaz, biomasa, energia geotermiczna, czy wykorzystanie energii docierającej do naszej planety ze Słońca. Dodatkowym atutem alternatywnych źródeł energii jest niski poziom emisji szkodliwych substancji do środowiska, lub jak to ma miejsce w przypadku energii wiatrowej, geotermalnej czy słonecznej całkowity jej brak. Biorac pod uwage pośredni i bezpośredni wpływ na ekosystem, energia pozyskana ze Słońca za pośrednictwem ogniw słonecznych wydaje się być bardzo dobrą alternatywa do konwencjonalnych źródeł energii. Dodatkowym atutem jest fakt, że Słońce można traktować jako nieskończone źródło energii, a efekt fotowoltaiczny polegający na bezpośredniej zamianie energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną, bez udziału żadnych etapów pośrednich, jest odpowiednim sposobem na pozyskanie tej formy energii. Co więcej, energia słoneczna jest dostępna niemal w każdym zakątku naszego globu, jak i również w przestrzeni kosmicznej.

Jednostkowa cena mocy z systemów PV za Wp (W - peak, maksymalna moc uzyskana z danego fotoogniwa) z 6-8€ w 2002 roku spadła do około 2€ obecnie, jednak cena energii uzyskana z fotoogniw wciąż jest wyższa niż jednostkowa cena za energię uzyskaną ze spalania paliw kopalnych. Na tę cenę składają się głównie koszty wyprodukowania materiału, z którego powstają gotowe baterie słoneczne. Obecnie na rynku przeważają technologie oparte o objętościowe materiały półprzewodnikowe, co dodatkowo zwiększa koszty produkcji, ponieważ podczas produkcji, podłoża fotoogniw są wycinane z bloków krystalicznych. W trakcie cięcia około 50% materiału jest tracone. Alternatywą do technologii objętościowych są technologie cienkowarstwowe, które nie wymagają cięcia, a warstwa aktywna służąca za ogniwo fotowoltaiczne jest nanoszona bezpośrednio na odpowiednie podłoże bazowe o mniej wyrafinowanych parametrach fizyko-elektrycznych, a zatem tańszych. Badania prowadzone w dziedzinie fotowoltaiki w konsekwencji prowadzą do tego samego - obniżenia kosztów energii uzyskanej z modułów fotowoltaicznych. Może być to zrealizowane poprzez zmniejszenie kosztów technologii produkcji baterii słonecznych, bądź zwiększenie ich wydajności.

Badania zaprezentowane w niniejszej pracy wpisują się w pierwszy nurt - zmniejszenie kosztów wytwarzania ogniw słonecznych poprzez wykorzystanie ekonomicznej metody - epitaksji z fazy ciekłej. Szczególnym aspektem tej metody jest możliwość wytwarzania cienkich, lateralnych warstw do zastosowań fotowoltaicznych. Metoda ta pozwala na zwiększenie jakości warstwy aktywnej elektrycznie w stosunku do podłoża bazowego, co powoduje, że koszty produkcji ogniwa słonecznego ulegają redukcji. Co więcej, aparatura do epitaksji z fazy ciekłej jest stosunkowo prosta i tania w porównaniu do innych sposobów nanoszenia cienkich warstw półprzewodnikowych, takich jak chemiczne osadzanie par (CVD) oraz inne modyfikacje tej metody o których będzie mowa w Rozdziale 1.7.

W rozdziale 1 zostały przybliżone zagadnienia dotyczące budowy Słońca, światła słonecznego oraz podstaw fotowoltaiki takie jak: efekt fotowoltaiczny, zasada działania i struktura ogniw słonecznych. Zostały również przedstawione główne metody produkcji krzemu krystalicznego oraz cienkich warstw półprzewodnikowych.

Rozdział 2 poświęcony został konkretnej metodzie otrzymywania cienkowarstwowych struktur krystalicznych - epitaksji z fazy ciekłej. Zostały opisane podstawy teoretyczne, aparatura oraz różne modyfikacje tej metody. Szczególny nacisk został położony na otrzymywanie epitaksjalnych warstw lateralnych, z którym związana jest główna tematyka niniejszej pracy.

W rozdziale 3 zostały opisane kolejne etapy eksperymentu. Zaczynając od wytworzenia lateralnych cienkich warstw krzemowych za pomocą epitaksji z fazy ciekłej, poprzez opis kolejnych kroków wytwarzania ogniw fotowoltaicznych. Na końcu rozdziału zostały scharakteryzowane metody badań parametrów fizycznych i elektrycznych badanych fotoogniw.

Rozdział 4 zawiera eksperymentalne wyniki badań oraz ich analizę pod kątem optymalizacji procesu wzrostu lateralnych warstw za pomocą epitaksji z fazy ciekłej do zastosowań fotowoltaicznych. W rozdziale 4.3. zostały zawarte wnioski końcowe oraz podsumowanie.

Celem tej pracy jest badanie i określenie optymalnych warunków procesu epitaksji z fazy ciekłej tak, aby ogniwa słoneczne uzyskane z warstw lateralnych charakteryzowały się jak najlepszymi parametrami fizycznymi i elektrycznymi.

Niniejsza praca powstała w wyniku współpracy Zakładu Fizyki Technicznej Instytutu Fizyki w Politechnice Lubelskiej z Institut des Nanotechnologies de Lyon w Institut National des Sciences Appliques de Lyon we Francji, gdzie autor przebywał na 10-cio miesięcznym stypendium *Eiffel* ufundowanym przez Francuskie Ministerstwo Spraw Zagranicznych i Europejskich.

Autor niniejszej pracy chciałby podziękować za pomoc i cenne wskazówki przy realizacji badań promotorom: prof. dr hab. inż. Janowi Olchowikowi oraz prof. dr hab. Anne Kaminski-Cachopo. Szczególne wyrazy wdzięczności autor kieruje również dr Alainowi Fave z INSA de Lyon, dr Bachirowi Semmache z Irysolar Montpellier we Francji oraz Koleżankom i Kolegom z Zakładu Fizyki Technicznej Instytutu Fizyki Politechniki Lubelskiej. Autor kieruje również podziękowania żonie Paulinie za wsparcie oraz Gabrieli Parczyńskiej za pomoc w opracowaniu streszczenia w języku angielskim.

Rozdział 1

Fotowoltaika

1.1. Własności światła słonecznego

Słońce powstało około 4,6 miliarda lat temu, przewiduje się, że reakcje jądrowe zachodzące w jego wnętrzu będą mogły zachodzić jeszcze przez następne 5 miliardów lat [1]. Pod koniec swojego życia nasza gwiazda stanie się czerwonym karłem i pochłonie układ słoneczny. Niemniej jednak 5 miliardów lat w porównaniu do czasu istnienia naszej cywilizacji jest na tyle długim okresem, że możemy traktować Słońce jako nieskończone źródło energii. Co więcej, jest ono głównym źródłem energii na naszej planecie. Należy jeszcze wspomnieć o energii pochodzącej ze zjawiska przypływów oceanicznych oraz rozpadów promieniotwórczych zachodzących w skorupie ziemskiej, jednak w porównaniu z energią dostarczaną przez Słońce te dwa źródła energii mają znikome znaczenie.

Słońce jest kulą gazowa, w której wnętrzu zachodzi reakcja syntezy jądrowej, podczas której jądra wodoru zamieniają się w hel:

$$p + p \to {}^{2}H + e^{+} + \nu^{e}, \qquad (1.1)$$

$${}^{2}H + p \to {}^{8}He + \gamma, \tag{1.2}$$

$${}^{8}He + {}^{8}He \rightarrow {}^{4}He + 2p + \gamma, \qquad (1.3)$$

gdzie: ν^e - neutrino elektronowe, γ - kwant promieniowania gamma, e^+ - pozyton. Cykl 1.3 stanowi 86% reakcji syntezy zachodzących we wnętrzu Słońca.

Temperatura panująca we wnętrzu tej gwiazdy wynosi około 20 milionów kelwinów. Podczas reakcji syntezy wytwarzane są wysoko
energetyczne kwanty promieniowania γ i promieniowania rent
genowskiego. Oddziałują one silnie z materią i stają się źródłem promieniowania termicznego, które wraz z odległością liczoną od środka zmniejsza swoją intensywność. Słońce emituje w przestrzeń kosmiczną kwanty



Rysunek 1.1: Natężenie promieniowania elektromagnetycznego pochodzącego ze: Słońca (czerwona linia) oraz ciała doskonale czarnego o temperaturze 6000K (zielona linia) [2].

energii pochodzące z warstwy zwanej fotosferą - obszaru przy powierzchni, który staje się na tyle przeźroczysty dla fotonów, że pozwala im na ucieczkę w przestrzeń kosmiczną. Zakres długości fali, które emituje Słońce zawiera się od 100 do 2500 nm, jednak największa intensywność przypada na zakres promieniowania widzialnego (400nm - 700nm) oraz podczerwień (700 - 1500nm) (rysunek 1.1 [2]) Taki zakres fal stał się motorem w ewolucji na naszej planecie i sprawił, że organizmy żywe nauczyły się w efektywny sposób wykorzystywać promieniowanie, które dociera ze Słońca do powierzchni Ziemi. Zaczynając od fotosyntezy, a kończąc na zdolności postrzegania świata poprzez promienie odbite można stwierdzić, że Słońce jest głównym czynnikiem warunkującym życie na Ziemi.

Żeby przybliżyć własności promieniowania docierającego do Ziemi, można traktować Słońce jako ciało doskonale czarne [3] o temperaturze 5762K. Pojęcie ciała doskonale czarnego zostało wprowadzone w 1859 roku przez Gustava Kirchoffa: według jego definicji jest to ciało, które pochłania całe promieniowanie elektromagnetyczne, które do niego dociera, a promieniowanie wyemitowane przez to ciało zależy jedynie od jego temperatury. Na rysunku 1.1 można porównać natężenie promieniowania ciała doskonale czarnego o temperaturze 6000K z promieniowaniem emitowanym przez Słońce. Wyraźnie widać podobieństwo tych dwóch wykresów. Słońce emituje energię o mocy równej 3,86 · 1020MW w każdej sekundzie [1], z czego do atmosfery ziemskiej dociera średnio 1,37 KW/m². Podczas przejścia światła przez atmosferę ziemską następuje szereg zjawisk, które mają bezpośredni wpływ na promieniowanie docierające do powierzchni Ziemi. Są to:



Rysunek 1.2: Natężenie promieniowanie słonecznego na powierzchni Ziemi z wyraźnymi minimami absorpcyjnymi pochodzącymi od cząstek ozonu, pary wodnej oraz tlenu [2].

- absorpcja polega na pochłanianiu poszczególnych długości fal widma słonecznego przez cząsteczki zawarte w atmosferze. Na przykład cząsteczki ozonu O₃ absorbują w pewnym stopniu promieniowanie ultrafioletowe, cząsteczki wody absorbują część widma leżącego w podczerwieni i w dalekiej podczerwieni (rysunek 1.2).
- rozproszenie światło słoneczne rozprasza się na cząsteczkach zawartych w atmosferze. Światło niebieskie jako promieniowanie o krótszej fali niż czerwone w większym stopniu rozprasza się w atmosferze, co jest bezpośrednią przyczyną niebieskiego koloru nieba.
- lokalne zmiany w atmosferze czynniki klimatyczne takie jak zachmurzenie czy zanieczyszczenie atmosfery,
- pora dnia i pora roku pora dnia wiąże się z kątem padania promieni słonecznych na powierzchnię Ziemi. Relatywna moc emitowanego promieniowania do powierzchni gruntu wynosi cosθ, gdzie θ jest kątem pomiędzy promieniami słonecznymi, a normalną do powierzchni.

Natężenie promieniowania słonecznego na powierzchni ziemi zależy również od wysokości gruntu nad poziomem morza. Pomimo tych czynników energia promieniowania docierającego do powierzchni naszej planety w ciągu godziny wciąż jest większa niż ilość energii zużywanej przez ludzkość w ciągu roku. Do opisu wpływu atmosfery na rozkład spektralny i natężenie promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi została wprowadzona miara Air Mass (AM). Zdefiniowana została ona jako:

$$AM = \frac{1}{\cos\theta},\tag{1.4}$$

gdzie θ jest kątem padania promieni świetlnych do normalnej padania. Praktyczny wzór na określenie miary AM został przedstawiony w postaci [4]:

$$AM = \sqrt{1 + (S/H)^2},$$
 (1.5)

gdzie S - długość cienia rzucanego przez obiekt o wysokości H.

Dodatkowym parametrem, często stosowanym przy opisie warunków słonecznych na powierzchni Ziemi jest *usłonecznienie* – liczba godzin, podczas których na określone miejsce na powierzchni Ziemi padają bezpośrednio promienie słoneczne.

Ogniwa słoneczne jako przetworniki promieniowania słonecznego na prąd elektryczny są wrażliwe na zmiany zarówno rozkładu spektralnego światła jak i zmiany natężenia promieniowania. Aby móc porównać osiągi różnych ogniw w tych samych warunkach wprowadzono tzw. standardowy rozkład widmowy i gęstość mocy promieniowania. Standardowe spektrum na powierzchni Ziemi nazywane jest AM1.5G(gdzie G - global) i zawiera w sobie zarówno promieniowanie bezpośrednie jak i rozproszone. AM1.5D pochodzi od "direct" i jest związane jedynie z promieniowaniem padającym bezpośrednio na powierzchnię Ziemi, jest około 10% mniejsze niż AM1.5G. Promieniowanie AM0 opisuje średnie promieniowanie słoneczne poza atmosferą ziemską. Przez efekty opisane powyżej takie jak absorpcja czy rozproszenie energia promieniowania AM1.5G jest około 28% mniejsza w porównaniu do AM0 (rysunek 1.3). Promieniowanie na powierzchni Ziemi AM1.5G wynosi $970W/m^2$, ale dla uproszczenia zostało znormalizowane do 1000 W/m².

1.2. Krótki zarys historyczny fotowoltaiki

Fotowoltaika jest to nauka zajmująca się zagadnieniem bezpośredniej zamiany energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Urządzenia, które dokonują takiej konwersji nazywane są *ogniwami fotowoltaicznymi* i zwykle budowane są z materiałów półprzewodnikowych, a samo zjawisko nazywa się *efektem fotowoltaicznym*.

Zjawisko fotowoltaiczne zostało odkryte już w 1839 roku przez Antoinea C. Becquerel'a. Naukowiec ten jako pierwszy zaobserwował generację nośników prądu w elektrolitach za pośrednictwem światła [5]. W 1877 Adams i Day zaobserwowali



Powierzchnia Ziemi

Rysunek 1.3: Schemat absorpcji i rozproszenia światła słonecznego AM0 w atmosferze ziemskiej przy bezchmurnej pogodzie [2].

efekt fotowoltaiczny w rurkach selenowych, co było pierwszym przypadkiem zjawiska fotowoltaicznego w ciele stałym. Dopiero w 1954 roku laboratorium Bell'a w USA doniosło o skonstruowaniu ogniwa słonecznego o 6% wydajności, zbudowanego z krzemu. Przez przypadek skonstruowano złącze p - n, które generowało napięcie pod wpływem światła. W kolejnych latach powstało kilka prac, które opisywały własności i charakterystykę złącza p - n [6, 7, 8, 9]. Zimna wojna, wyprawy człowieka w kosmos nastawienie na dywersyfikację źródeł energii, stały się motorem do rozwoju fotowoltaiki. Ogniwa słoneczne stały się obiektem zainteresowania NASA w technologii kosmicznej, co pchnęło tę dziedzinę nauki do intensywnego rozwoju. Zaczęły rozwijać się technologie oparte na krzemie czy arsenku galu, jak również zaczęto rozwijać technologie cienkowarstwowe. Rozwiązania komercyjne zostały zapoczątkowane w 1963 roku przez Sharp Corp, a całkowita moc zainstalowanych ogniw słonecznych na świecie do roku 2002 wynosiła około 2000MW [5], a w chwili obecnej jest około 10 razy większa.

Zalety i wady wykorzystania energii słonecznej do konwersji PV przedstawia tabela 1.1.

1.3. Efekt fotowoltaiczny oraz konstrukcja ogniwa słonecznego

Idea ogniwa słonecznego polega na skutecznym absorbowaniu promieniowania elektromagnetycznego, głównie z zakresu światła widzialnego i konwersji tej energii

Zalety	Wady
źródło zasilania jest niewyczerpalne,	światło słoneczne ma relatywnie
	małą gęstość energii,
ogniwa słoneczne są technologią bez emisyjną,	wysokie koszty instalacji,
niskie koszty obsługi,	brak wydajnego przechowywania
	energii.
brak części ruchomych,	
charakteryzują się dużą żywotnością,	
są stosowane zarówno w skali mikro jak i makro,	
mogą być instalowane na istniejących budynkach,	
nie reagują znacząco na temperaturę pracy.	

			_			
Tabala	1 1.	Zalatr	TTTO dTT	atogomonio	oconim	alonoornych
Tapela	1.1.	Zaletv	wadv	stosowama	WILL BO	SIOHECZHVCH
					- 0	

	+ +	
	+ +	
n+	+ +	 р
	+ +	
	+ +	

Obszar zubożony

Rysunek 1.4: Złączep-nz obszarem emitera, bazy oraz z obszarem bez swobodnych elektronów i dziur.

na energię elektryczną. Taki efekt można uzyskać opierając się o stosunkowo prostą konstrukcję półprzewodnikową. Główną i zasadniczą częścią w strukturze ogniwa jest złącze p - n (Rys. 1.4), które w szczegółach będzie opisane w dalszej części pracy. Podczas powstawania złącza p-n, na granicy półprzewodników o typie przewodnictwa n i p tworzy się naturalne pole elektryczne, które odgrywa kluczowa role w zjawisku fotowoltaicznym. Padające na ogniwo fotowoltaiczne fotony mogą się zachować w następujący sposób: mogą ulec absorpcji, odbiciu bądź mogą przejść przez materiał bez żadnych interakcji. Te zjawiska zależą głównie od współczynnika odbicia światła od powierzchni oraz od energii fotonów. Z punktu widzenia efektywnego wykorzystania energii promieniowania elektromagnetycznego, najbardziej interesujące jest zjawisko absorpcji. Zaabsorbowany foton wzbudza elektron (który przebywa w paśmie walencyjnym) do poziomu pasma przewodnictwa. W ten sposób powstaje para nośników prądu: elektron w paśmie przewodnictwa oraz dziura w paśmie walencyjnym. Rola pola elektrycznego ładunku przestrzennego powstałego w złączu p-n jest separacja tych nośników w taki sposób, aby stały się nośnikami większościowymi w materiale o danym typie przewodnictwa, co oznacza, że dziura powinna znaleźć się w materiale typu p, a elektron w materiale typu n. Proces ten zachodzi do momentu osiągnięcia równowagi, czyli w rezultacie w obszarze typu



Rysunek 1.5: Schemat ogniwa słonecznego.

n występuje nadmiarowy ładunek ujemny, a w obszarze typu p ładunek dodatni. Powoduje to powstanie siły *fotoelektromotorycznej* na końcach ogniwa. Podłączenie zewnętrznego obciążenia spowoduje powstanie fotoprądu.

Struktura ogniwa słonecznego jest strukturą diody półprzewodnikowej z rejonem emitera, bazy oraz z rejonem zubożonym (Rys. 1.4). Emiter - silnie domieszkowany materiał typu n^+ ma grubość rzędu kilku mikrometrów, natomiast baza p zwykle ma grubość rzędu od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów. Na granicy tych dwóch obszarów tworzy się obszar zubożony, nazywany tak ze względu na brak elektronów oraz dziur.

Rysunek 1.5 przedstawia proste ogniwo słoneczne oparte o złącze p-n. Charakterystycznym elementem są przednie kontakty metaliczne tzw. "grzebienie" - zaprojektowane tak, aby dawać jak najmniejszy efekt cienia przy jednoczesnym efektywnym "odbieraniu" ładunków z powierzchni ogniwa. Dodatkowo, w celu zminimalizowania strat związanych z odbiciem światła od powierzchni baterii, stosuje się warstwę antyrefleksyjną.

Dodatkowym zabiegiem stosowanym w celu zwiększenia drogi optycznej promienia świetlnego jest tzw. *pułapkowanie światła*. Poprzez teksturyzację powierzchni zwielokrotnia się droga optyczna, co skutkuje zwiększeniem prawdopodobieństwa absorpcji, czyli wzrostem generacji fotoprądu. Dokładniejszy opis zostanie przedstawiony w dalszej części pracy.

1.4. Podstawy fizyczne pracy ogniw słonecznych

Półprzewodniki mają strukturę krystaliczną, co oznacza, że atomy, z których składa się dany półprzewodnik, są w ściśle określonych położeniach w powtarzającej się uporządkowanej strukturze. Tego typu budowa wymusza specyficzne właściwości elektryczne, bardzo przydatne we współczesnej elektronice.

Ruch elektronu w półprzewodniku może być przybliżony ruchem cząstki w trójwymiarowej przestrzeni o złożonej strukturze, wynikającej z potencjałów elektrostatycznych otaczających jądra atomowe. Zachowanie elektronu może być określone na podstawie funkcji falowej ψ , która jest rozwiązaniem równania Schrödingera:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi = 0, \qquad (1.6)$$

gdzie m - masa elektronu, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h - stała Planca, E - energia elektronu, $U(\vec{r})$ rozkład potencjału elektrostatycznego w materiale. Rozwiązanie równania 1.6 prowadzi bezpośrednio do określenia zależności energii elektronu od jego pędu, co w rezultacie daje nam strukturę pasmową półprzewodnika. Charakterystycznymi obszarami są pasma: walencyjne, przewodnictwa oraz pasmo wzbronione.

Analiza zachowania się elektronu w półprzewodniku prowadzi do ciekawego wniosku: mianowicie ruch elektronu w strukturze krystalicznej może być przybliżony ruchem elektronu swobodnego opisywanego drugą zasadą dynamiki Newtona pod warunkiem, że masę zastąpimy masą efektywną m^* :

$$F = m^* a, \tag{1.7}$$

gdzie F - siła, m^* - masa efektywna, a - przyspieszenie. Masę efektywną elektronu definiuje się następująco:

$$m^* \equiv \left[\frac{d^2 E}{dp^2}\right]^{-1} = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}\right]^{-1},$$
 (1.8)

gdzie k - wektor falowy. W temperaturze zera bezwzględnego pasmo walencyjne jest w pełni zapełnione elektronami, a pasmo przewodnictwa jest puste. W temperaturach wyższych, elektrony z wierzchołka pasma walencyjnego pod wpływem energii termicznej pokonują przerwę energetyczną i przechodzą do pasma przewodnictwa, pozostawiając wolne miejsce w paśmie walencyjnym. Dla uproszczenia wolne miejsca mogą być rozpatrywanie jako dodatnie ładunki zwane *dziurami*. Efektywna masa elektronów m_n^* jest ujemna, podczas gdy m_p^* dla dziur jest dodatnia i obie masy zależą one ściśle od kształtu pasm energetycznych, tzn. od funkcji E(k). Granice pasm są w przybliżeniu parabolami (rysunek 1.6), dlatego można przyjąć, że masa efektywna elektronów na brzegu pasma przewodnictwa jest stała, podobnie jak masa efektywna dziur na brzegu pasma walencyjnego. Jeśli maksimum pasma walencyjnego pokrywa się z minimum pasma przewodnictwa, wtedy mamy do czynienia z półprzewodnikiem z *prostą przerwą energetyczną* (rysunek 1.6) , w przeciwnym przypadku półprzewodnik ma *skośną przerwę energetyczną*. Skośna przerwa energetyczna wpływa negatywnie na właściwości absorpcyjne materiału.



Rysunek 1.6: Uproszczona struktura pasmowa dla półprzewodnika w temperaturze T > 0K o bezpośredniej przerwie energetycznej [10].

1.4.1. Absorpcja światła

Fotony docierające do ogniwa słonecznego mogą ulec absorpcji lub odbiciu. Fotony o niskiej energii, czyli o większej długości fali λ mogą również przejść przez materiał półprzewodnikowy bez żadnej interakcji. Kluczowym zjawiskiem z punktu widzenia fotowoltaiki jest zjawisko absorpcji. Związane jest ono bezpośrednio z przekazaniem energii fotonu elektronom z pasma walencyjnego, elektronom z pasma przewodnictwa, ekscytonom (układowi elektron - dziura), bądź atomom domieszek czy atomom sieci krystalograficznej. W przypadku, gdy elektron zostanie wzbudzony do tego samego pasma, traci swoją energię podczas zderzeń z atomami sieci. W ogniwach słonecznych wykorzystywane są jedynie te elektrony, które uzyskają na tyle dużą energię, aby móc pokonać przerwę energetyczną i przejść z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Jest to tzw. *absorpcja podstawowa*. Inny rodzaj absorpcji wiąże się z wydzielaniem energii cieplnej.

Aby zaszła absorpcja podstawowa, energia fotonu musi spełniać warunek:

$$E_{ph} = h\nu \geqslant E_g,\tag{1.9}$$

gdzie ν - częstość drgań światła, h - stała Planca. Kiedy energia fotonu jest większa niż przerwa energetyczna, elektron zostaje wzbudzony wgłąb pasma przewodnictwa i "spada" na jego dno, tracąc energię podczas oddziaływań z fononami - cząstkami opisującymi drgania sieci krystalicznej.

Elektron po przejściu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa pozostawia po sobie *dziurę*. W ten sposób tworzy się para nośników "*elektron - dziura*", biorąca udział w efekcie fotowoltaicznym.



Rysunek 1.7: Absorpcja fotonu w półprzewodniku o bezpośredniej przerwie energetycznej o energii $h\nu > E_g$.



Rysunek 1.8: Absorpcja fotonu w półprzewodniku o skośnej przerwie energetycznej

Oprócz przejścia podstawowego wyróżnia się jeszcze *przejście skośne*, kiedy oprócz absorpcji fotonu, zostaje wyemitowany, bądź zaabsorbowany fonon (Rysunek 1.8). Przejście skośne występuje, kiedy maksimum energii pasma walencyjnego nie pokrywa się z minimum energii w paśmie przewodnictwa, dlatego też jaki rodzaj absorpcji będzie występował w danym półprzewodniku, zależy ściśle od jego budowy pasmowej.

Absorpcję opisuje się przez współczynnik absorpcji α . Określa się go wychodząc od wyrażenia na natężenie pola elektromagnetycznego fali płaskiej o częstotliwości ν propagującej w półprzewodniku w kierunku x [11]:

$$E = E_0 exp(-\frac{i2\pi\nu nx}{c})exp(-\frac{2\pi\nu kx}{c}), \qquad (1.10)$$

gdzien- współczynnik załamania światła, k- wskaźnik absorpcji, c- prędkość światła w próżni. Żeby określić współczynnik α należy znaleźć w jaki sposób zmienia się

moc promieniowania elektromagnetycznego przechodzącego wgłąb materiału. Moc promieniowania jest proporcjonalna do EE^* i $E_0E_0^*$, gdzie:

$$E^* = E_0^* exp(-i2\pi\nu t) exp(\frac{i2\pi\nu nx}{c}) exp(-\frac{2\pi\nu kx}{c}).$$
 (1.11)

P(0)- moc promieniowania na powierzchni półprzewodnika, P(x)- moc promieniowania na głębokościx. Zatem

$$\frac{P(x)}{P(0)} = exp(-\frac{4\pi\nu kx}{c}),$$
(1.12)

gdzie czynnik $-\frac{4\pi\nu k}{c}$ jest współczynnikiem absorpcji $\alpha.$ Zatem:

$$P(x) = P(0)e^{-\alpha x},$$
 (1.13)

czyli współczynnik absorpcji jest równy liczbowo odwrotności grubości warstwy półprzewodnika, dla której moc promieniowania maleje o e krotnie.

Żeby wyprowadzić wyrażenie na zależność współczynnika α od energii $\alpha(h\nu)$ należy wyjść z zasady zachowania energii, dla półprzewodnika o skośnej przerwie energetycznej (rysunek 1.6):

$$h\nu = E_2 - E_1. \tag{1.14}$$

Dla parabolicznych pasm energetycznych można napisać:

$$E_v - E_1 = \frac{p^2}{2m_p^*} \tag{1.15}$$

oraz

$$E_2 - E_p = \frac{p^2}{2m_n^*},\tag{1.16}$$

gdzie E_v oraz E_p - odpowiednio maksymalna i minimalna wartość energii dla pasma walencyjnego i przewodnictwa.

Po wstawieniu wyrażeń na E_1 i E_2 z 1.15 i 1.16 do 1.14 otrzymamy wyrażenie:

$$h\nu - E_G = \frac{p^2}{2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}\right). \tag{1.17}$$

Stąd współczynnik absorpcji dla przejścia prostego:

$$\alpha(h\nu) \approx A^*(h\nu - E_G)^{1/2},$$
 (1.18)

gdzie A^* jest stałą.

W niektórych półprzewodnikach przejście proste przy p = 0 jest niedozwolone. Dla takich materiałów współczynnik $\alpha(h\nu)$ jest równy:

$$\alpha(h\nu) \approx \frac{B^*}{h\nu} (h\nu - E_G)^{3/2}, \qquad (1.19)$$

gdzie B^* - stała.

Dla półprzewodników o skośnej przerwie energetycznej (rysunek 1.8), współczynnik absorpcji przy pochłonięciu fononu wyraża się następująco:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_G + E_{ph})}{e^{\frac{E_{ph}}{kT}} - 1}.$$
(1.20)

Przy emisji fononu:

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_G + E_{ph})}{1 - e^{\frac{-E_{ph}}{kT}}},$$
(1.21)

gdzie E_{ph} - energia fononu, A - stała. Proces absorpcji jak i emisji fononu są tak samo prawdopodobne, dlatego można napisać:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu). \tag{1.22}$$

Współczynnik absorpcji dla półprzewodników o skośnej przerwie energetycznej jest dużo mniejszy niż dla półprzewodników, w których możliwe są przejścia proste. Wynika to z faktu, że do absorpcji fotonu potrzebny jest fonon o odpowiedniej energii. Skutkuje to większym stopniem penetracji światła w głąb materiału i gorszą wydajnością fotoogniw.

W rzeczywistości zarówno w półprzewodnikach o prostej przerwie energetycznej, jak i w półprzewodnikach o skośnej przerwie, możliwa jest prosta absorpcja i absorpcja z udziałem fononów. Można wyróżnić jeszcze inne zjawiska związane z absorpcją, takie jak: efekt Franza-Keldysh'a [12] czy absorpcję przez wolne stany energetyczne w paśmie wzbronionym. Dlatego współczynnik absorpcji jest sumą wynikającą ze wszystkich zjawisk absorpcji występujących w krysztale:

$$\alpha(h\nu) = \sum_{i} \alpha_i(h\nu). \tag{1.23}$$

Współczynnik generacji pary "elektron-dziura" wyrażony jako liczba par wygenerowanych w $1cm^3/s$ jako funkcja położenia w ogniwie, jest częściej używaną wielkością niż współczynnik absorpcji. Wyraża się go następująco:

$$G(x) = (1-s) \int_{\lambda} (1-r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda, \qquad (1.24)$$

gdzie s - współczynnik informujący o stopniu przekrycia powierzchni ogniwa przez przednią elektrodę, $r(\lambda)$ - współczynnik odbicia, $\alpha(\lambda)$ - współczynnik absorpcji, $f(\lambda)$ - liczba fotonów padająca na jednostkę powierzchni w czasie sekundy na długość fali,

Współczynnik absorpcji zależy również od temperatury, ponieważ przerwa energetyczna w półprzewodniku jest funkcją temperatury zgodnie z wyrażeniem:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\beta T^2}{T + \gamma},$$
 (1.25)

gdzie $E_g(0)$ - przerwa energetyczna w temperaturze $0K, \beta, \gamma$ stałe zależne od rodzaju materiału.

1.4.2. Odbicie światła

Promieniowanie docierające do powierzchni ogniwa słonecznego oprócz absorpcji ulega również odbiciu, dlatego należy wprowadzić kolejne parametry charakteryzujące materiał: współczynnik odbicia - definiowany jako stosunek mocy odbitej (P_r) do mocy docierającej (P_i) do powierzchni ogniwa [11]:

$$R = \frac{P_r}{P_i}.$$
(1.26)

Współczynnik odbicia może być także zdefiniowany za pomocą stałych optycznych:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},\tag{1.27}$$

gdy światło pada prostopadle do powierzchni materiału o współczynniku załamania światła n.

Odbicie światła od powierzchni ogniwa słonecznego oznacza utratę energii, dlatego minimalizacja współczynnika jest jak najbardziej wskazana. W tym celu na powierzchnię półprzewodnika nanosi się tzw. *warstwę antyrefleksyjną* - przezroczystą warstwę z materiału o współczynniku załamania światła spełniającego warunek:

$$n_f^2 = n. (1.28)$$

Wtedy optymalna grubość warstwy wynosi:

$$d_f = \frac{\frac{1}{4}\lambda}{n_f}.\tag{1.29}$$

1.4.3. Rekombinacja nośników prądu

Półprzewodnik, w którym została zaburzona równowaga termodynamiczna - na przykład przez absorpcję fotonu, dąży, jak każdy układ fizyczny, do stanu o najniższej energii. Proces ten nazywa się *rekombinacją* i polega na przejściu wzbudzonego elektronu z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego i anihilacji z dziurą z pasma walencyjnego. Rekombinacja występuje zarówno na powierzchni jak i w całej objętości półprzewodnika

Wyróżnia się trzy rodzaje rekombinacji: promienistą, rekombinację przez centra rekombinacji oraz rekombinację Augerà (rysunek 1.9).

Rekombinacja promienista

Rekombinacja promienista jest procesem odwrotnym do absorpcji prostej i tak jak w przypadku absorpcji prostej, dominuje w półprzewodnikach o prostej przerwie energetycznej. Wzbudzony elektron z pasma przewodnictwa przechodzi do pasma



Rysunek 1.9: Procesy rekombinacji zachodzące w objętości półprzewodnika

walencyjnego, rekombinuje z dziurą emitując foton o energii równej przerwie energetycznej. Szybkość rekombinacji przez jednostkę powierzchni na sekundę wyraża się wzorem [4]:

$$R_p = B(p - n - n_i^2), (1.30)$$

gdzie: n, p koncentracja nadmiarowa nośników w obszarze n i p odpowiednio, a n_i - koncentracja równowagowa w półprzewodniku samoistnym, B - stała.

Rekombinacja przez centra rekombinacji

Najczęściej występującym rodzajem rekombinacji w objętości półprzewodnika jest rekombinacja przez *centra rekombinacji*. Centra rekombinacji w krysztale mogą stanowić atomy domieszek, atomy zanieczyszczeń oraz defekty strukturalne. W budowie pasmowej powodują one powstanie pojedynczych stanów energetycznych - zazwyczaj w okolicy środka pasma wzbronionego. Tak zlokalizowane stany energetyczne mogą pełnić role zarówno akceptorów jak i donorów, w zależności od położenia poziomu Fermiego. Ten proces rekombinacji jest dwustopniowy: najpierw centrum wychwytuje nośnik mniejszościowy, a następnie nośnik o przeciwnym znaku.

Szybkość rekombinacji przez centrum (*Single Level Trap* SLT)wyraża się zależnością [10]:

$$R_{SLT} = \frac{p - n - n_i^2}{\tau_{SLT,n}(p + n_i e^{(E_i - E_T)/kT}) + \tau_{SLT,p}(n + n_i e^{(E_T - E_i)/kT})},$$
(1.31)

gdzie centrum rekombinacyjne ma energię E_T , E_i - energia odpowiadająca środkowi

przerwy energetycznej, $\tau_{SLT,n}$ i $\tau_{SLT,p}$ - czas życia nośników nadmiarowych:

$$\tau_{SLT} = \frac{1}{\sigma v_{th} N_T},\tag{1.32}$$

 σ - przekrój czynny na wychwyt nośnika danego typu, v_{th} - prędkość cieplna nośników ładunku, N_T koncentracja centrów rekombinacyjnych.

Przejście tego typu powoduje, podobnie jak w przypadku rekombinacji promienistej, emisje fotonów bądź fononów.

Efekt Auger'a

Wyróżnia się jeszcze *efekt Auger'a*, który zalicza się do rekombinacji bezpromienistej. Elektron przechodząc z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego rekombinuje z dziurą i wypromieniowuje kwant energii, który jest pochłaniany przez inny nośnik. Wzbudzony nośnik traci uzyskana energię przez emisję fononów. Ponieważ efekt Auger'a wymaga udziału trzech nośników, rekombinacja tego typu jest mało prawdopodobna jeśli w półprzewodniku jest niska koncentracja nośników prądu.

Każda z wyżej opisanych dróg rekombinacji może występować równolegle, dlatego całkowita szybkość rekombinacji jest sumą poszczególnych efektów [10]:

$$R = \left(\sum_{centr. \ rekomb. \ i} R_{SLT \ i}\right) + R_{\lambda} + R_{Auger}.$$
 (1.33)

Rekombinacja powierzchniowa

Bardzo ważnym zjawiskiem, w znacznym stopniu wpływającym na pracę ogniw słonecznych, jest rekombinacja powierzchniowa. Z rekombinacją powierzchniową mamy do czynienia zarówno na powierzchni półprzewodnika jak i na granicy dwóch materiałów.

Powierzchnia kryształu jest nagłym zakłóceniem jego periodycznej budowy, co powoduje powstanie dużej ilości defektów strukturalnych. Wprowadzają one dodatkowe stany energetyczne w paśmie wzbronionym, będące centrami rekombinacji (rysunek 1.10) i mają one charakter akceptorowy, ponieważ na powierzchni pojawiają się niezapełnione wiązania chemiczne. Jednak w rzeczywistości na powierzchni kryształu pojawia się tlenek, co wprowadza również stany donorowe. Duża ilość dodatkowych stanów w przerwie energetycznej powoduje, że prawdopodobieństwo rekombinacji gwałtownie rośnie i wygenerowane nośniki prądu - elektron i dziura - anihilują ze sobą.

Szybkość rekombinacji powierzchniowej dla elektronów wyraża się wzorem [13]:

$$R_{S,e} = \sigma_e v_{th} N_{st}, \tag{1.34}$$



Rysunek 1.10: Dodatkowe stany powierzchniowe na granicy dwóch materiałów półprzewodnikowych. $E_{V1} E_{V2}$ - energia brzegu pasma walencyjnego, dla półprzewodnika 1 oraz 2, $E_{C1} E_{C2}$ - energia brzegu pasma przewodnictwa, dla półprzewodnika 1 i 2.

a dla dziur:

$$R_{S,h} = \sigma_h v_{th} N_{st}, \tag{1.35}$$

gdzie $\sigma_e \ \sigma_h$ są przekrojem czynnym na wychwyt elektronów(e) i dziur (h), v_{th} - prędkość cieplna ruchu nośników, N_{th} liczba powierzchniowych stanów rekombinacji na jednostkę powierzchni.

Zgodnie z [13], szybkość rekombinacji dla odkrytej powierzchni krzemu wynosi kilka m/s. Żeby zapobiec tak wysokiej prędkości rekombinacji stosuje się pasywację powierzchni za pomocą warstwy SiO₂. Ditlenek krzemu tworzy wiązanie chemiczne z wolnymi stanami powierzchniowymi tym samym redukując szybkość rekombinacji do około 0,1 m/s.

1.4.4. Złącze p-n

Półprzewodniki o typie przewodnictwa n i p mają różną koncentrację nośników większościowych. Powoduje to, że podczas połączenia w jednej sieci krystalicznej dwóch materiałów o różnym typie przewodnictwa, nośniki większościowe dyfundują z jednego materiału do drugiego. I tak elektrony z obszaru typu n dyfundują do obszaru typu p, a dziury z materiału p dyfundują do obszaru typu n. Przepływ ten trwa do momentu, kiedy w obu półprzewodnikach potencjały elektrostatyczne wyrównają się i dalsza dyfuzja zostanie zablokowana przez pole elektryczne wytworzone przez odsłonięte zjonizowane atomy domieszek (akceptory w p, donory w n), powodując powstanie naturalnego pola elektrycznego na granicy dwóch półprzewodników. W tym obszarze nie występują nośniki prądu. Dlatego często obszar ten jest nazywany obszarem zubożonym lub warstwą zaporową. Obszary poza warstwą zaporową, ze względu na stosunkowo dużą grubość, można traktować jako quasi-neutralne pod względem ładunku. Różnica potencjałów w obszarze zubożonym często nazywana jest napięciem dyfuzyjnym, lub napięciem wbudowanym.



Rysunek 1.11: Struktura ogniwa słonecznego.

Powyższą sytuacje opisuje równanie Poissona:

$$\nabla^2 \phi = \frac{q}{\varepsilon} (n_0 - p_0 + N_A^- - N_D^+), \qquad (1.36)$$

gdzie ϕ - potencjał elektrostatyczny, q - ładunek elektronu, ε - przenikalność elektryczna półprzewodnika, p_0 - koncentracja równowagowa dziur, n_0 - koncentracja równowagowa elektronów, N_A^- , N_D^+ - koncentracja zjonizowanych atomów domieszek - odpowiednio: akceptorowych i donorowych. Żeby rozwiązać równanie 1.36 zakłada się, że w obszarze zubożonym (rysunek 1.11): $-x_N < x < x_P$ - koncentracja równowagowa elektronów i dziur jest dużo mniejsza niż koncentracja zjonizowanych akceptorów oraz donorów, dlatego można przyjąć, że $p_0 = n_0 = 0$. Wtedy

$$\nabla^2 \phi = -\frac{q}{\varepsilon} N_D, \quad \text{dla} - x_N < x < 0,$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{q}{\varepsilon} N_A, \quad \text{dla} \ 0 < x < x_P.$$
(1.37)

Poza obszarem zubożonym mamy do czynienia z rejonami quasi-neutralnymi, czyli:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad \text{dla} \quad x \leqslant -x_N \text{ i } x \geqslant x_P. \tag{1.38}$$

Różnicę potencjałów pomiędzy $-x_N$, a x_P , nazywaną *napięciem dyfuzyjnym*. V_{bi} można wyznaczyć z prawa Maxwella $\vec{E} = -\nabla \phi$ [14], czyli:

$$V_{bi} = \int_{-x_N}^{x_P} \vec{E} dx = -\int_{-x_N}^{x_P} \frac{d\phi}{dx} dx = \int_{V(-x_N)}^{V(x_P)} d\phi = \phi(-x_N) - \phi(x_P) = V_{bi}.$$
 (1.39)

Rozwiązanie równań 1.37 oraz 1.38 przy założeniu, że $\phi(x_P) = 0$ wygląda następująco:

$$\phi(x) = \begin{cases} V_{bi}, & \text{dla } x \leqslant -x_N \\ V_{bi} - \frac{qN_D}{2\varepsilon} (x + x_N)^2, & \text{dla } -x_N < x \leqslant 0 \\ \frac{qN_A}{2\varepsilon} (x - x_P)^2 & \text{dla } 0 \leqslant x < x_P \\ 0, & \text{dla } x \geqslant x_P. \end{cases}$$
(1.40)

Dla x = 0 (granica złącza) potencjał elektrostatyczny musi być ciągły. W takim przypadku z rozwiązania 1.40 wynika, że:

$$V_{bi} - \frac{qN_D}{2\varepsilon} x_N^2 = \frac{qN_A}{2\varepsilon} x_P^2.$$
(1.41)

W sytuacji równowagi termodynamicznej (równanie 1.42) w obszarze złącza istnieje stałe pole elektryczne natomiast w obszarach neutralnych wartość pola elektrycznego wynosi zero.

$$x_N N_D = x_P N_A \tag{1.42}$$

Powyższe równanie wynika z faktu, że ładunek elektryczny pochodzący ze zjonizowanych domieszek po jednej stronie złącza równoważy ładunek elektryczny po przeciwnej stronie. Można z tego wywnioskować, że obszar zubożony jest szerszy po stronie o mniejszej ilości domieszek.

Po rozwiązaniu równań 1.41, 1.42 można wyznaczyć szerokość złącza $p - n - W_D$:

$$W_D = x_N + x_P = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D}\right) V_{bi}}.$$
(1.43)

Wyrażenie 1.43 modyfikuje się, jeżeli przyłożymy do końców półprzewodnika napięcie zewnętrzne V, tym samym zaburzając równowagę układu:

$$W_D(V) = x_N + x_P = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D}\right) (V_{bi} - V)}.$$
 (1.44)

Aby obliczyć napięcie dyfuzyjne, należy wyjść z warunku, że podczas równowagi termodynamicznej prąd dyfuzji dziur i elektronów jest równy zero:

$$\vec{J}_p = q\mu_p p_0 \vec{E} - qD_p \nabla p = 0. \tag{1.45}$$

Po uwzględnieniu równania Einsteina $(k_B T/q = D/\mu)$ z równania 1.45 można określić wyrażenie na wektor natężenia pola elektrycznego w złączu:

$$\vec{E} = \frac{kT}{q} \frac{1}{p_0} \frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{d}x}.$$
(1.46)

Po uwzględnieniu 1.46 w równaniu 1.39 otrzymamy:

$$V_{bi} = \int_{-x_N}^{x_P} \vec{E} dx = \int_{-x_N}^{x_P} \frac{kT}{q} \frac{1}{p_0} \frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x = \frac{kT}{q} \int_{p_0(-x_N)}^{p_0(x_P)} \frac{\mathrm{d}p_0}{p_0} = \frac{kT}{q} \ln\left[\frac{p_0(x_P)}{p_0(-x_N)}\right] .(1.47)$$

Zakładając, że półprzewodnik nie jest zdegenerowany, $p_0(x_P) = N_A$ oraz $p_0(-x_N) = n_i^2/N_D$ można napisać wyrażenie na napięcie dyfuzyjne V_{bi} w postaci:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left[\frac{N_D N_A}{n_i^2}\right].$$
(1.48)

1.5. Parametry opisujące ogniwo

1.5.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa

Charakterystyka prądowo-napięciowa (I-V) zależy bezpośrednio od optycznych i elektrycznych właściwości półprzewodnika.

Zarówno prace teoretyczne, jak i eksperymentalne wskazują, że charakterystyka I - V ogniwa słonecznego różni się od analogicznej charakterystyki diody o czynnik I_{SC} , który odpowiada za prąd wygenerowany pod wpływem padającego światła. Żeby wyprowadzić analityczne wyrażenie na zależność prądowo-napięciową ogniwa słonecznego, należy wyjść od równań opisujących półprzewodniki [10]. Ogólna postać wygląda następująco:

$$\nabla \cdot \vec{E} = q(p - n + N). \tag{1.49}$$

Jest to równanie Poissona, gdzie N - całkowity ładunek związany z atomami domieszek i pułapek, p, n - koncentracja nośników, q - wartość ładunku elementarnego \vec{E} - natężenie pola elektrycznego.

Równania ciągłości dla dziur i elektronów maja postać:

$$\nabla \vec{J}_p = q \left(G - R_p - \frac{\partial p}{\partial t} \right), \tag{1.50}$$

$$\nabla \vec{J_n} = q \left(R_n - G + \frac{\partial n}{\partial t} \right), \qquad (1.51)$$

gdzie G - oznacza szybkość generacji par elektron-dziura, natomiast gęstości prądu odpowiednio dziurowego $\vec{J_p}$ i elektronowego $\vec{J_n}$:

$$\vec{J}_p = -q\mu_p p \nabla(\phi - \phi_p) - kT\mu_p \nabla p, \qquad (1.52)$$

$$\vec{J}_p = -q\mu_n n\nabla(\phi + \phi_n) + kT\mu_n\nabla n, \qquad (1.53)$$

gdzie μ_p , μ_n - ruchliwość dziur i elektronów, ϕ - potencjał elektrostatyczny wytwarzany przez zewnętrzne pole elektryczne, ϕ_p oraz ϕ_n - parametry zależne od stopnia degeneracji półprzewodnika. Mogą zostać one pominięte jeżeli założymy, że mamy do czynienia z półprzewodnikiem niezdegenerowanym.

Równania dyfuzji nośników mniejszościowych

W jednorodnie domieszkowanym półprzewodniku można założyć, że szerokość przerwy energetycznej oraz przenikalność elektryczna materiału nie zależy od współrzędnych, podobnie jak współczynnik dyfuzji i ruchliwość nośników. Przy takich założeniach równania półprzewodników redukują się do postaci:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{q}{\varepsilon}(p - n + N_D - N_A),\tag{1.54}$$

$$q\mu_p \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(p\vec{E}) - qD_p \frac{\mathrm{d}^2 p}{\mathrm{d}x^2} = q(G - R), \qquad (1.55)$$

$$q\mu_n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(n\vec{E}) + qD_n \frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}x^2} = q(R-G).$$
(1.56)

W obszarze quasi-neutralnym, czyli tam, gdzie wpływ złącza p - n jest pomijalny oraz przy założeniu niskiego poziomu wstrzykiwania ($\Delta p = \Delta n \ll N_D, N_A$) oraz, że mamy do czynienia jedynie z mniejszościowymi nośnikami ładunku, szybkość rekombinacji R wyraża się następująco:

$$R = \frac{n_P - n_{P_0}}{\tau_n} \frac{\Delta n_P}{\tau_n},\tag{1.57}$$

w obszarze typu p oraz

$$R = \frac{p_N - p_{N_0}}{\tau_p} = \frac{\Delta p_N}{\tau_p},$$
 (1.58)

w obszarze typu p. $\Delta p_N \Delta n_P$ - koncentracje nośników nadmiarowych odpowiednio w obszarze n i p, τ_n , τ_p - średni czas życia nośników (rozdział 1.4.3., 1.4.1.). Po zastosowaniu powyższych przybliżeń, równania 1.55, 1.56 sprowadzają się do ogólnie znanej postaci równania dyfuzji nośników mniejszościowych:

$$D_p \frac{\mathrm{d}^2 \Delta p_N}{\mathrm{d}x^2} - \frac{\Delta p_N}{\tau_p} = -G(x), \qquad (1.59)$$

dla półprzewodnika typu n, oraz:

$$D_n \frac{\mathrm{d}^2 \Delta n_P}{\mathrm{d}x^2} - \frac{\Delta n_P}{\tau_n} = -G(x), \qquad (1.60)$$

dla półprzewodnika typu p. Δp_N jest koncentracją mniejszościową dziur w materiale typu n, natomiast Δn_P to koncentracja mniejszościowa elektronów w półprzewodniku typu p.

Żeby znaleźć wyrażenie na zależność prądowo - napięciową dla ogniwa słonecznego należy rozwiązać równanie dyfuzji nośników mniejszościowych przy odpowiednich warunkach brzegowych.

Jeśli założymy, że górny kontakt omowy $x = -W_N$ (Rys. 1.11) jest idealny, możemy wtedy napisać, że:

$$\Delta p(-W_N) = 0. \tag{1.61}$$

Jednak w rzeczywistości górny kontakt zajmuje niewielką część całkowitej powierzchni, dlatego należy uwzględnić efektywną prędkość rekombinacji, która zależy od pasywacji powierzchni oraz od jakości kontaktów metalicznych. W takim przypadku warunek dla $x = -W_N$ wygląda następująco:

$$\frac{\mathrm{d}\Delta p}{\mathrm{d}x}\Big|_{x=-W_N} = \frac{S_{F,eff}}{D_p} \Delta p(-W_N),\tag{1.62}$$

gdzie $S_{F,eff}$ jest efektywną prędkością rekombinacji nośników na przedniej powierzchni ogniwa. Jeżeli $S_{F,eff} \rightarrow \infty$ wtedy $\Delta p \rightarrow 0$ i warunek 1.62 sprowadza się do zależności 1.61.

Analogiczny warunek może być napisany dla kontaktu tylnego $x = W_P$:

$$\Delta n(W_P) = 0. \tag{1.63}$$

Jednak dla rzeczywistych ogniw słonecznych często stosuje się większy stopień domieszkowania typu p w celu zmniejszenia rekombinacji na tylnej elektrodzie poprzez stworzenie pola elektrycznego zwanego BSF (*back surface field*). Pole to odpycha nośniki mniejszościowe z obszaru bazy nie pozwalając na rekombinację na wolnych stanach powierzchniowych. Uwzględniając BSF, warunek brzegowy dla $x = W_P$ wygląda następująco:

$$\left. \frac{\mathrm{d}\Delta n}{\mathrm{d}x} \right|_{x=W_P} = \frac{S_{BFS}}{D_n} \Delta p(W_P). \tag{1.64}$$

Dla pełnej analizy należy jeszcze określić warunki brzegowe, dla $x = -x_N$ oraz dla $x = x_P$, które przy założeniu półprzewodnika niezdegenerowanego są następujące [10]:

$$p_N(-x_N) = \frac{n_i^2}{N_D} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right),\tag{1.65}$$

$$n_P(x_P) = \frac{n_i^2}{N_A} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right). \tag{1.66}$$

Szybkość generacji par elektron-dziura zgodnie z 1.24, dla $x = -W_N$:

$$G(x) = (1-s) \int_{\lambda} (1-r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(x+W_N)} d\lambda.$$
(1.67)

Uwzględniając równania na warunki brzegowe 1.62, 1.64, 1.65, 1.66 oraz równanie 1.67, rozwiązanie równania dyfuzji nośników mniejszościowych 1.59 w obszarze typu n, jest następujące:

$$\Delta p_N(x) = A_N \sinh[(x+x_N)/L_P] + B_N \cosh[(x+x_N)/L_P] + \Delta p'_N(x).$$
(1.68)

Dla obszaru typu p rozwiązanie równania 1.60 ma następującą postać:

$$\Delta n_P(x) = A_P \sinh[(x - x_P)/L_N] + B_P \cosh[(x - x_P)/L_N] + \Delta n'_P(x), \quad (1.69)$$

gdzie:

$$\Delta p_N'(x) = -(1-s) \int_{\lambda} \frac{\tau_p}{(L_p^2 \alpha^2 - 1)} [1 - r(\lambda)] f(\lambda) \alpha(\lambda) \mathrm{e}^{-\alpha(x+W_N)} \mathrm{d}\lambda, \qquad (1.70)$$

$$\Delta n'_P(x) = -(1-s) \int_{\lambda} \frac{\tau_n}{(L_n^2 \alpha^2 - 1)} [1 - r(\lambda)] f(\lambda) \alpha(\lambda) \mathrm{e}^{-\alpha(x+W_N)} \mathrm{d}\lambda, \qquad (1.71)$$

 L_p , L_n - średnie drogi dyfuzji odpowiednio dziur i elektronów.

W obszarach poza złączem p-n wpływ pola elektrycznego jest pomijalny, dlatego gęstość prądu nośników mniejszościowych jest związana jedynie z prądem dyfuzyjnym. Wtedy prąd dziurowy w obszarze typu n jest równy:

$$\vec{J}_{p,N}(x) = -qD_p \frac{\mathrm{d}\Delta p_N}{\mathrm{d}x},\tag{1.72}$$

a prąd elektronowy w obszarze typu p:

$$\vec{J}_{n,P}(x) = -qD_n \frac{\mathrm{d}\Delta n_P}{\mathrm{d}x}.$$
(1.73)

W takim wypadku całkowity prąd wyraża się:

$$I = A[J_p(x) + J_n(x)], (1.74)$$

gdzie A - powierzchnia ogniwa słonecznego. Powyższe równania opisują generowany prąd jedynie w obszarze typu n i p. Należy jeszcze uwzględnić prąd wygenerowany w obszarze zubożonym. Po uwzględnieniu tego czynnika wyrażenie na całkowity prąd generowany przez ogniwo słoneczne wygląda następująco:

$$I = A\left(J_p(-x_N) + Jn(x_P) + J_D - q\frac{W_D n_i}{\tau_D} (e^{qV/2kT} - 1)\right),$$
(1.75)

gdzie $W_D = x_P + x_N$.

$$J_D = q(1-s) \int_{\lambda} [1-r(\lambda)] f(\lambda) \left(e^{-\alpha(W_N - x_N)} - e^{-\alpha(W_N + x_P)} \right) d\lambda, \qquad (1.76)$$

wyraża generację prądu w obszarze zubożonym, a A jest powierzchnią ogniwa.

Po odpowiednich przekształceniach i rozwiązaniu równań dyfuzji nośników mniejszościowych (równania 1.68, 1.69) z równaniami na gęstość prądu nośników mniejszościowych (równania 1.72, 1.73), całkowity prąd płynący przez ogniwo słoneczne ma postać:

$$I = I_{SC} - I_{o1} \left(e^{qV/kT} - 1 \right) - I_{o2} \left(e^{qV/2kT} - 1 \right), \qquad (1.77)$$

gdzie I_{SC} jest prądem zwarcia i stanowi sumę prądów zwarcia z obszaru n (I_{SCN} , p (I_{SCP} oraz obszaru zubożonego (I_{SCD}):

$$I_{SC} = I_{SCN} + I_{SCP} + I_{SCD}.$$
 (1.78)

Wyrażenia na natężenia prądów zwarcia pochodzące z poszczególnych obszarów są następujące:

$$I_{SCN} = qAD_p \left[\frac{\Delta p'(-x_N)T_{p1} - S_{F,eff}\Delta p'(-W_N) + D_p \frac{d\Delta p'}{dx} \Big|_{x=-W_N}}{L_P T_{p2}} - \frac{d\Delta p'}{dx} \Big|_{x=-x_N} \right] (1.79)$$

gdzie:

$$T_{p1} = D_p / L_p \sinh[(W_N - x_N) / L_p] + S_{F,eff} \cosh[(W_N - x_N) / L_p], \qquad (1.80)$$

$$T_{p2} = D_p / L_p \cosh[(W_N - x_N) / L_p] + S_{F,eff} \sinh[(W_N - x_N) / L_p], \qquad (1.81)$$

oraz:

$$I_{SCP} = qAD_n \left[\frac{\Delta n'(x_P)T_{n1} - S_{BSF}\Delta n'(W_P) + D_n \frac{d\Delta n'}{dx} \big|_{x=W_P}}{L_n T_{n2}} + \frac{d\Delta n'}{dx} \Big|_{x=x_P} \right] (1.82)$$

gdzie

$$T_{n1} = D_n / L_n \sinh[(W_P - x_P) / L_n] + S_{BSF} \cosh[(W_P - x_P) / L_n], \qquad (1.83)$$

$$T_{n2} = D_n / L_n \cosh[(W_P - x_P) / L_n] + S_{BSF} \sinh[(W_P - x_P) / L_n].$$
(1.84)

 I_{o1} w równaniu 1.77 jest ciemnym prądem nasycenia związanym z rekombinacją w regionach quasi-neutralnych:

$$I_{o1,p} = qA \frac{n_i^2}{N_D} \frac{D_p}{L_p} \left\{ \frac{D_p/L_p \sinh[(W_N - x_N)/L_p] + S_{F,eff} \cosh[(W_N - x_N)/L_p]}{D_p/L_p \cosh[(W_N - x_N)/L_p] + S_{F,eff} \sinh[(W_N - x_N)/L_p]} \right\} (1.85)$$

oraz:

$$I_{o1,n} = qA \frac{n_i^2}{N_A} \frac{D_n}{L_n} \left\{ \frac{D_n / L_n \sinh[(W_P - x_P) / L_n] + S_{BSF} \cosh[(W_P - x_P) / L_n]}{D_n / L_n \cosh[(W_P - x_P) / L_n] + S_{BSF} \sinh[(W_P - x_P) / L_n]} \right\} (1.86)$$

Powyższe równania przedstawiają ogólną postać wyrażenia na ciemny prąd nasycenia. Po przyjęciu odpowiednich założeń redukują się one do prostszych wyrażeń.

 I_{o2} jest ciemnym prądem nasycenia w obszarze ładunku przestrzennego:

$$I_{o2} = qA \frac{W_D n_i}{\tau_D}.$$
(1.87)

Ponieważ szerokość obszaru zubożonego zależy ściśle od zewnętrznego napięcia, dlatego I_{o2} również zależy od napięcia polaryzującego złącze p - n.

Równanie 1.77 opisuje całkowity prąd wygenerowany przez ogniwo słoneczne. Równania opisujące prąd zwarcia oraz ciemne prądy nasycenia (równanie 1.78, 1.86, 1.87), mają skomplikowaną formę i zależą od struktury ogniwa, właściwości materiału i warunków pracy. Jednak z ogólnej postaci równania 1.77 można również uzyskać dużo informacji. Analizując ogólną postać równania na prąd generowany przez ogniwo można zauważyć pewną analogię ogniwa słonecznego z układem elektrycznym



Rysunek 1.12: Model ogniwa słonecznego przedstawiony w formie prostego obwodu elektrycznego. Dioda 1 reprezentuje prąd rekombinacji w regionach quasineutralnych, dioda 2 odpowiada za rekombinację w obszarze zubożonym.



Rysunek 1.13: Ogólna postać charakterystyki prądowo-napięciowej (I - V) oświetlonego ogniwa słonecznego.

składającym się ze źródła prądu generującego I_{SC} połączonego równolegle z dwiema diodami (Rysunek 1.12).

Ogniwo słoneczne przy braku oświetlenia nie generuje nośników prądu, a charakterystyka prądowo napięciowa jest charakterystyką diody półprzewodnikowej. W takim przypadku w ogniwie występują jedynie prądy nośników większościowych, które posiadają energię wystarczającą na pokonanie bariery potencjału wytwarzanej przez złącze p - n. Prądy te równoważą się w ostateczności dając sumaryczny zerowy prąd płynący przez złącze.

W przypadku, kiedy wystarczająca ilość fotonów o odpowiedniej energii zaczyna generować pary elektron-dziura, obserwuje się prąd generacji nośników, przewyższający w dużym stopniu prąd generacji termicznej nośników ładunku. Wtedy krzywa charakterystyki I - V przesuwa się w dół, do czwartej ćwiartki, a ogniwo zaczyna

wytwarzać prąd.

Zwyczajowo charakterystyk
ęI-Vogniwa oświetlonego odwraca się względem osi odciętych i przedstawia się w pierwszej
ćwiartce układu odniesienia. Rysunek 1.13 przedstawia typową charakterystyk
ęI-Vdla oświetlonego ogniwa słonecznego.

Z powyższej charakterystyki można odczytać kilka ważnych wielkości fizycznych opisujących ogniwo słoneczne: prąd zwarcia I_{SC} , napięcie obwodu otwartego V_{OC} , współczynnik wypełnienia FF (fill factor).

Zaczynając analizę charakterystyki I-V wychodzimy od punktu, gdzie wartość napięcia jest minimalna. Wtedy wartość prądu odpowiada prądowi zwarcia (V = 0 w równaniu 1.77). Podczas wzrostu napięcia przyłożonego do ogniwa prąd rekombinacji zaczyna dominować i natężenie prądu zaczyna gwałtownie spadać.

Dla I = 0 cały prąd wygenerowany przez fotony płynie przez diodę 1 (rysunek 1.12). Wtedy przekształcając odpowiednio równanie 1.77 można znaleźć wyrażenie na napięcie obwodu otwartego:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{SC} + I_{o1}}{I_{o1}} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{SC}}{I_{o1}},$$
(1.88)

przy założeniu, że $I_{SC} \gg I_{o1}$.

Z charakterystyki I - V można również odczytać tzw. optymalny punkt pracy ogniwa. Jest to punkt odpowiadający maksymalnej mocy wytwarzanej przez ogniwo $P_{MP} = I_{MP}V_{MP}$ i jest definiowany przez maksymalne pole prostokąta wpisanego w charakterystykę I - V.

Kolejnym parametrem charakteryzującym efektywność pracy fotoogniwa jest współczynnik wypełnienia FF, który definiuje się jako stosunek mocy maksymalnej do mocy idealnej ogniwa:

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC}I_{SC}} = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{OC}I_{SC}}.$$
(1.89)

Mając całkowitą moc promieniowania elektromagnetycznego padającego na powierzchnię ogniwa P_{in} oraz moc wygenerowaną przez ogniwo słoneczne P_{MP} można określić najczęściej używany parametr przy porównywaniu baterii słonecznych jakim jest wydajność η :

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{FFV_{OC}I_{SC}}{P_{in}}.$$
(1.90)

Moc promieniowania docierającego do powierzchni ogniwa determinuje skład spektralny promieniowania. Dla zunifikowania warunków, w których bada się różne ogniwa słoneczne, przyjęło się określać charakterystykę I - V w ściśle określonych warunkach, zwanych warunkami *normalnymi*. To oznacza, że ogniwa bada się pod standardowym spektrum promieniowania AM1.5 (rozdział 1.1.) o mocy $1000W/m^2$ w temperaturze $25^{\circ}C$. Pozwala to na porównanie parametrów ogniw produkowanych różnymi technologiami oraz ogniw o różnej powierzchni.

Kolejną ważną wielkością opisującą ogniwo, jest *efektywność rozdzielania ładun*ków, którą można podzielić na zewnętrzną η_C^{ext} oraz wewnętrzną η_C^{int}

$$\eta_C^{ext} = \frac{I_{SC}}{I_{ph}},\tag{1.91}$$

gdzie:

$$I_{ph} = qA \int_{\lambda < \lambda_G} f(\lambda) d\lambda, \qquad (1.92)$$

jest maksymalnym fotoprądem uzyskanym z ogniwa, przy założeniu, że wszystkie fotony o energii $E > E_G$ zostaną zaabsorbowane i rozdzielone przez złącze p - n. η_C^{int} jest mniejsza w stosunku do η_C^{ext} z uwagi na straty związane z rekombinacją wygenerowanych nośników prądu i definiuje się ją jako:

$$\eta_C^{int} = \frac{I_{SC}}{I_{gen}},\tag{1.93}$$

gdzie:

$$I_{gen} = qA(1-s) \int_{\lambda < \lambda_G} [1-r(\lambda)] f(\lambda) (1 - e^{-\alpha(W_N + W_P)}) d\lambda, \qquad (1.94)$$

reprezentuje prąd zwarcia przy założeniu, że wygenerowana przez światło każda para elektron-dziura jest rozdzielona przez złącze p - n.

1.5.2. Wydajność kwantowa

Wydajność kwantowa (QE - Quantum Efficiency) jest to parametr informujący o tym, ile nośników prądu dotarło do elektrod, w stosunku do liczby fotonów o danej energii docierających do powierzchni fotoogniwa. Jeżeli wszystkie fotony o danej energii zostaną zaabsorbowane, a wygenerowane przez nie nośniki prądu dotrą do elektrod, wtedy wydajność kwantowa jest równa jedności. Często wydajność kwantową wyraża się również w procentach.

Przykładowa krzywa przedstawiająca $QE(\lambda)$ w zależności od długości fali przedstawiona została na rysunku 1.14. Różnice pomiędzy QE idealną, a QE rzeczywista wynikają bezpośrednio ze zjawiska rekombinacji nośników prądu na centrach rekombinacyjnych. Dla małych długości fali, fotony są absorbowane blisko powierzchni ogniwa (każda długość fali jest absorbowana na różnej głębokości w materiale [15]) (Rysunek 1.15), dlatego zła pasywacja powierzchni wpływa negatywnie na wydajność kwantową w tym obszarze. Jeżeli materiał posiada dużo defektów strukturalnych w całej objętości, to będzie to widoczne na wykresie $QE(\lambda)$ odpowiadającym



Rysunek 1.14: Krzywa zewnętrznej wydajności kwantowej QE.



Rysunek 1.15: Wykres przedstawiający głębokość absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w krzemie, w zależności od długości fali, w zakresie 250nm < λ < 1450nm [16].

środkowi zakresu, dla światła widzialnego (kolor zielony).

Fotony, których energia jest mniejsza niż wartość energii potrzebna do pokonania przerwy energetycznej danego półprzewodnika $(E_{ph} < E_g)$ nie biorą udziału w zjawisku fotowoltaicznym, czyli $QE(\lambda > \lambda_{gr}) = 0$

Podczas pomiaru, otrzymuje się zewnętrzną wydajność kwantową - wydajność

pomniejszoną o efekty związane z odbiciem oraz przejściem fotonów przez ogniwo bez absorpcji. Jeżeli uwzględni się te czynniki, można obliczyć wewnętrzną wydajność kwantową.

1.5.3. Odpowiedź spektralna

Odpowiedź spektralna $SR(\lambda)$, jest koncepcyjnie podobna do QE. Jest to wielkość pozwalająca na określenie wpływu fotonów o danej długości fali λ na prąd zwarcia. Można posługiwać się zarówno wewnętrzną jak i zewnętrzną odpowiedzią spektralną. Wielkość ta jest zdefiniowana jako prąd zwarcia $I_{SC}(\lambda)$ wygenerowany przez światło o jednej długości fali, znormalizowany do maksymalnego prądu. Zewnętrzna odpowiedź spektralna:

$$SR_{ext} = \frac{I_{SC}(\lambda)}{qAf(\lambda)}.$$
(1.95)

Wewnętrzna odpowiedź spektralna:

$$SR_{int} = \frac{I_{SC}(\lambda)}{qA(1-s)(1-r(\lambda))f(\lambda)(e^{-\alpha(\lambda)W_{opt}}-1)},$$
(1.96)

gdzie W_{opt} jest optyczną grubością ogniwa.

Bezpośrednio z eksperymentów wyznacza się zewnętrzną odpowiedź spektralną, dopiero po uwzględnieniu stopnia przekrycia przednich kontaktów, odbicia światła oraz optycznej grubości oblicza się wewnętrzną odpowiedź spektralną.

Odpowiedź spektralna wiąże się bezpośrednio z wydajnością kwantową fotoogniwa, poprzez zależność [2]:

$$SR = \frac{q\lambda}{hc}QE,\tag{1.97}$$

gdzie q- ładunek elementarny, λ - długość fali, h- stała Planca, c- prędkość światła.

1.5.4. Rezystancje pasożytnicze

W rzeczywistości ogniwa słoneczne nie są idealnym źródłem prądu. W równaniu 1.77 należy również uwzględnić tzw. *rezystancje pasożytnicze* wpływające negatywnie na pracę ogniwa. Żeby to zobrazować, można posłużyć się analogicznym schematem (Rys. 1.16) do schematu przedstawionego na rysunku 1.12. Po uwzględnieniu czynników odpowiadających za opory pasożytnicze, równanie 1.12 wygląda następująco:

$$I = I'_{SC} - I_{o1} \left(e^{qV/kT} - 1 \right) - I_{o2} \left(e^{qV/2kT} - 1 \right) - \frac{V + IR_{sz}}{R_r},$$
(1.98)



Rysunek 1.16: Schemat elektryczny ogniwa słonecznego uwzględniający rezystancje pasożytnicze R_r oraz R_{sz} [10]

gdzie I'_{SC} jest prądem zwarcia, kiedy nie ma oporów pasożytniczych, R_{sz} - opór szeregowy, R_r - opór równoległy.

Opory te maja negatywny wpływ na FF, zależą również od powierzchni ogniwa, dlatego zwykle porównuje się znormalizowaną wielkość wyrażoną w Ωcm^2 . Często, zamiast równania 1.98 stosuje się uproszczone równanie:

$$I = I'_{SC} - I_0(e^{q(V + IR_{sz})/A_0kT} - 1) - \frac{V + IR_{sz}}{R_r},$$
(1.99)

gdzie A_0 - współczynnik jakości diody (1 < A_0 < 2), $A_0 \approx 1$ dla diody, w której dominuje rekombinacja w obszarach quasi neutralnych, $A_0 \rightarrow 2$, kiedy dominuje rekombinacja w obszarze zubożonym. Jeśli rekombinacja w obu obszarach jest porównywalna wtedy współczynnik A_0 leży pomiędzy tymi wartościami.

OPÓR RÓWNOLEGŁY (Shunt Resistance)

Związany jest bezpośrednio z niedoskonałościami i błędami przy produkcji ogniw. Niska rezystywność równoległa powoduje, że prąd wygenerowany przez światło zaczyna płynąć przez gałąź AB (Rys. 1.16), powodując spadek napięcia obwodu otwartego U_{OC} .

Typowe wartości oporu równoleg
łego wahają się od poziomu $M\Omega cm^2$ - dla ogniw laboratoryjnych, do 1000
 Ωcm^2 - dla ogniw komercyjnych.

Na R_r ma również wpływ intensywność światła docierającego do ogniwa. Niskie oświetlenie skutkuje niskim prądem zwarcia, co z kolei powoduje, że optymalny opór obciążenia rośnie i może stać się porównywalny z oporem równoległym. W takiej sytuacji będą występować duże straty energii na R_r .

Opór równoległy można określić korzystając z ciemnej charakterystyki prądowo napięciowej fotoogniwa. Jest to odwrotność współczynnika kierunkowego prostej wpisanej w punkty pomiarowe ciemnej charakterystyki I-V w kierunku zaporowym.

OPÓR SZEREGOWY (Series Resistance) Na opór szeregowy R_{sz} ma wpływ kilka czynników:

- ruch nośników prądu przez bazę i emiter,
- opór pomiędzy kontaktami, a półprzewodnikiem,
- oporem kontaktów metalicznych.

 R_{sz} degraduje prąd zwarcia I_{SC} . Przy dużych wartościach tego oporu, prąd zwarcia może spaść do poziomu μA .

Minimalna wartość R_{sz} dla ogniw laboratoryjnych wynosi $0, 5\Omega cm^2$, natomiast dla ogniw komercyjnych $1, 3\Omega cm^2$ [2].

Opór szeregowy, podobnie jak opór równoległy, można znaleźć doświadczalnie. Odwrotność współczynnika kierunkowego prostej wpisanej w punkty pomiarowe jasnej charakterystyki I-V, w pobliżu napięcia obwodu otwartego (U_{OC}) [2] jest równa opisywanemu parametrowi.

1.6. Krystaliczne ogniwa krzemowe

W dzisiejszym świecie niemal cały rynek elektroniczny oraz fotowoltaiczny opiera się na krzemie z dwóch powodów: odmiany polimorficzne krzemionki (SiO₂) takie jak kwarc, trydymit, krystobalit stanowią główny budulec skorupy ziemskiej. Krzem stanowi około 25,7% masy skał na Ziemi. Jedynym pierwiastkiem, który przewyższa tę wartość jest tlen [17]. Drugim powodem jest fakt, że technologia otrzymywania krzemu jest bardzo dobrze opracowana.

Już od starożytności krzem stanowił ważny pierwiastek dla człowieka. Najstarsze znalezisko wyprodukowane ze związków krzemu datuje się na 12000 r.p.n.e.. Krzem jako pierwiastek został wyodrębniony po raz pierwszy przez Berzeliusa w 1824 r [18], natomiast krzem krystaliczny został otrzymany w 1854 roku podczas prac nad elektrolizą aluminium. W XIX wieku, roztwory krzemu pełniły ważną rolę w przemyśle metalurgicznym. XX wiek przyniósł przełom w zastosowaniu tego pierwiastka. Bardzo dynamiczny rozwój elektroniki z zastosowaniem materiałów półprzewodnikowych stał się motorem w rozwoju technologii otrzymywania krzemu monokrystalicznego.

Monokrystaliczny krzem o najwyższej jakości jest zwany krzemem *elektronicznym* (*electronic grade silicon*). Niestety proces otrzymywania tego materiału jest czasochłonny i skomplikowany. Powoduje to, że cena ogniw wyprodukowanych z takiego krzemu jest bardzo wysoka.

Pośrednim produktem w procesie otrzymywania krzemu elektronicznego jest *krzem* metalurgiczny (metallurgical grade silicon, MG silicon) - jest on stosunkowo tani, ale jednocześnie poziom zanieczyszczeń w stosunku do krzemu elektronicznego jest
wysoki.

Do zastosowań fotowoltaicznych używa się krzemu o pośrednim poziomie zanieczyszczeń. Przyjęło się nazywać *krzemem słonecznym* materiał, który gwarantuje wydajność ogniw powyżej 10% [11].

Oprócz krzemu monokrystalicznego (sc-Si, single crystal-Silicon), do produkcji ogniw używa się również krzemu multikrystalicznego (mc-Si, multi-crystal Silicon) oraz polikrystalicznego (pc-Si, poli- crystal Silicon) Niniejszy podrozdział ma za zadanie przybliżyć najbardziej rozpowszechnione metody otrzymywania krzemu krystalicznego.

1.6.1. Krzem metalurgiczny

Głównym źródłem pozyskiwania krzemu są kryształy kwarcu zbudowane z ditlenku krzemu SiO₂. Najbardziej popularną metodą otrzymania krzemu metalurgicznego jest tzw. *redukcja węglem* w temperaturze od 1500°C - 2000°C. Uproszczona reakcja chemiczna w tym procesie przebiega następująco [11]:

$$\operatorname{SiO}_2 + 2\mathrm{C} \to 2\mathrm{CO} + \mathrm{Si.}$$
 (1.100)

Krzem otrzymany w ten sposób ma od 1% do 3% zanieczyszczeń [19] w zależności od użytego materiału wsadowego. Głównymi zanieczyszczeniami są: Fe, Al, Ca, Ti, C.Taki poziom czystości nie pozwala na zastosowanie krzemu metalurgicznego do produkcji ogniw słonecznych.

1.6.2. Krzem elektroniczny

Najbardziej wydajnym i popularnym procesem, który pozwala uzyskać krzem o wysokiej czystości jest proces Simensa [19, 20] opracowany w latach 60tych XX wieku. Na początku z krzemu metalurgicznego otrzymuje się trichlorosilan zgodnie z reakcją:

$$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2.$$
 (1.101)

Temperatura wrzenia trichlorosilanu to 31,8°C. Podczas reakcji 1.101 atomy zanieczyszczeń tworzą związki FeCl₃, AlCl₃, BCl₃, które są mniej lotne niż SiHCl i w rezultacie pozwala to na efektywną destylację trichlorosilanu. W rezultacie otrzymuje się poziom zanieczyszczeń aktywnych elektrycznie poniżej 1 ppba (*particle per bilion atoms*).

Kolejnym etapem procesu jest redukcja SiHCl₃ w wodorze:

$$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl. \tag{1.102}$$



Rysunek 1.17: Schemat reaktora używanego do redukcji trichlorosilanu wodorem [19].

Proces zachodzi w temperaturze 1100° C i trwa od 200 do 300 godzin. Końcowym produktem procesu Siemensa są polikrystaliczne pręty krzemowe o średnicy od 150 do 200 mm o czystości 99,999999999%. Schemat reaktora w tym procesie został pokazany na rysunku 1.17.

Pomimo popularności tego procesu na rynku, ma on wiele wad. Między innymi bardzo wysokie zużycie energii, duża ilość produktów ubocznych czy niejednorodna krystalizacja prętów.

1.6.3. Produkcja krzemu monokrystalicznego

Ogniwa słoneczne produkowane na bazie krzemu krystalicznego stanowią aż 80% produkcji fotoogniw.

Metoda Czochralskiego

Najbardziej popularną metodą otrzymywania krzemu monokrystalicznego jest *metoda Czochralskiego* [20, 21]. Roztop krzemu o odpowiedniej czystości jest zamknięty w próżniowym kwarcowym tyglu. Następnie zarodek krzemu o odpowiedniej orientacji krystalograficznej jest zanurzany w roztopionym krzemie. Zarodek ten zostaje powoli wyciągany jednocześnie obracając się dokoła własnej osi (Rys. 1.18. Podczas wyciągania i obracania, roztopiony krzem krystalizuje na granicy roztopu i zarodka, powielając jego strukturę krystalograficzną. Żeby średnica walca pozostała stała,



prędkość obrotu i wyciągania kryształu są ściśle kontrolowane. Metoda ta jest dobrze

Rysunek 1.18: Proces Czochralskiego [22].

opracowana technologicznie i jest rozpowszechniona na skalę przemysłową. Jej zaletą jest możliwość otrzymywania monokryształów wolnych od defektów krystalograficznych, możliwość kontroli poziomu domieszkowania kryształu. Kryształ otrzymany opisywaną metodą wykazuje bardzo dużą homogeniczność.

Wadą procesu Czochralskiego jest fakt, że monokryształ ma formę walca. Ma to szczególne znaczenie przy projektowaniu modułów słonecznych. Żeby maksymalnie wykorzystać powierzchnię modułu okrągłe płytki mają przycinane rogi, uzyskując tym samym formę pseudokwadratu, co powoduje dodatkowe straty materiału [21]. Poza tym kwarcowy tygiel może wprowadzać tlen do kryształu. Dodatkowym czynni-kiem podnoszącym koszty procesu jest konieczność częstej wymiany tygla, ze względu na pęknięcia po wyciągnięciu kryształu.

Metoda topienia strefowego

W celu pozbycia się tlenu ze struktury monokryształu, stosuje się metodę topienia strefowego (*floating zone - FZ*) [19, 23]. Jest to metoda, która polega na topieniu małej strefy pręta polikrystalicznego i przesuwaniu obszaru ciekłego krzemu stopniowo do góry. Zanieczyszczenia, które są obecne w krysztale, przechodzą wtedy do obszaru fazy ciekłej i zostają przesuwane wraz z przesuwającą się roztopioną częścią materiału. Proces ten jest powolny i w wyniku ponownej krystalizacji powstaje monokrystaliczny pręt o orientacji krystalograficznej, takiej jak zarodek umieszczony na samym dole pręta (Rys. 1.19).



Rysunek 1.19: Metoda topienia strefowego [2].

Obie metody mają dużą wadę, związaną z produkcją gotowych płytek krzemowych. Monokrystaliczne pręty są cięte na gotowe podłoża za pomocą pił drutowych z odpowiednim ścierniwem. W praktyce podczas cięcia jest tracone nawet ponad 50% masy materiału [1, 21, 24], co dodatkowo wpływa na cenę końcową płytek krzemowych.

1.6.4. Produkcja krzemu multi- i polikrystalicznego

Dobrą alternatywą w przemyśle fotowoltaicznym dla krzemu monokrystalicznego jest krzem multi- lub polikrystaliczny. Te dwa rodzaje krzemu różnią się rozmiarami ziaren o jednej orientacji krystalograficznej: mc-Si od 1 mm do 10 cm, pc-Si od 1 μ m do 1 mm. Krzem tego typu ma wiele zalet, które bardzo często są kluczowe z punktu widzenia ekonomii.

Najbardziej rozpowszechnione w przemyśle są dwa procesy: *Bridgamn'a* oraz proces *odlewania blokowego*. Końcowym produktem obu metod są bloki krzemowe o wymiarach sięgających 70x70 cm² i wysokości 30 cm o wadze od 250 do 300 kg. Proces wytwarzania jest dużo prostszy i mniej wymagający, a co za tym idzie dużo tańszy niż proces otrzymywania krzemu monokrystalicznego (podrozdział 1.6.3.). W produkcji otrzymuje się bloki krzemowe, które po pocięciu na płytki dają kwadratowe ogniwa krzemowe, umożliwiając lepsze wykorzystanie przestrzeni w module słonecznym.

Z uwagi na ziarnistą strukturę materiału w ogniwach multikrystalicznych, obserwuje się większy stopień rekombinacji na granicach ziaren. Spadek wydajności spowodowany jest również mniejszym stopniem czystości krzemu w porównaniu do krzemu elektronicznego. Ten problem jest rozwiązywany przez bardzo precyzyjny dobór warunków wzrostu kryształów.



Rysunek 1.20: Metoda Brigman'a [21]. Krystalizacja krzemu jest spowodowana powolnym wysuwaniem kwarcowego reaktora wypełnionego roztopionym krzemem ze strefy indukcyjnego grzania.



Rysunek 1.21: Proces odlewania blokowego [21]. Po roztopieniu krzemu w kwarcowym reaktorze jest on przelewany do kwarcowego zbiornika pokrytego Si_3N_4 . Proces krystalizacji jest kontrolowany przez elementy grzejne umieszczone dookoła tygla z roztopionym krzemem.

Komercyjne ogniwa wytworzone z krzemu multikrystalicznego osiągają sprawność 14% - 15%. W porównaniu z 17% - 18% dla krzemu monokrystalicznego wydaje się to być bardzo konkurencyjna technologią.

1.6.5. Technologie taśm i folii krzemowych

Przy produkcji krzemu krystalicznego warto również wspomnieć o technologiach pozwalających uzyskać taśmy i folie krzemowe. Metody te są interesujące ze względu na dużą oszczędność materiału. W trakcie procesu, jako produkt końcowy otrzymuje się gotowe podłoże krzemowe o grubości od 100 μ m do 150 μ m. Pozwala to na wyeliminowanie strat materiału powstających w wyniku cięcia bloków krzemowych.

Na skalę przemysłową wykorzystuje się dwie metody: *WEB - Dendric Web* oraz *EFG - Edge-defined Film-fed Growth*[21], są to metody typu wertykalnego - kierunek wzrostu kryształu jest równoległy do kierunku wyciągania taśmy i równoległy do kierunku transportu ciepła utajonego, które jest transportowane wzdłuż taśmy i przekazywane do otoczenia.

Metoda WEB



Rysunek 1.22: Metoda WEB otrzymywania taśm krzemowych.

Schemat tej metody jest pokazany na rysunku 1.22. Na początku procesu w tyglu z roztopionym krzemem zanurzany jest kryształ zarodkowy o kształcie dendrytycznym. Powolne wyciąganie tego kryształu powoduje krystalizację taśmy krzemowej pomiędzy dendrytami stanowiącymi ramię podtrzymujące [21]. Ważna jest kontrola temperatury w całym procesie oraz dobranie odpowiedniej prędkości wyciągania, tak aby krystalizująca folia nie straciła kontaktu z roztworem.

Typowe rozmiary folii krzemowych otrzymanych tą metodą to: 8 cm szerokości, grubość od 100 μ m do 150 μ m, długość - dziesiątki metrów. Prędkość wzrostu waha się od 1 do 3 cm/min.

Metoda EFG

W metodzie EFG (Rys. 1.23) głównym elementem jest grafitowa forma. Ma ona za zadanie - wykorzystując zjawisko włoskowatości - doprowadzić roztopiony krzem do obszaru krystalizacji. Roztopiony krzem wypływa na górę formy tworząc menisk, następnie kryształ zarodnikowy jest kontaktowany z roztopem inicjując krystalizacje. Zarodek jest ciągnięty do góry, co powoduje "wyciąganie" krzemowej taśmy. Parametry fizyczne folii otrzymanych tą metodą zależą od krzywizny menisku, sze-



Rysunek 1.23: Metoda EFG otrzymywania taśm krzemowych.

rokości formy grafitowej w miejscu, gdzie tworzy się menisk czy transportu ciepła [21, 24].

Zwykle w przemyśle stosuje się formy grafitowe w formie wieloboków. Pozwala to na zwiększenie wydajności procesu i otrzymanie taśm o efektywnej szerokości do 100 cm. Grubość typowej folii w metodzie EFG waha się od 100 μ m do 400 μ m.

1.7. Ogniwa cienkowarstwowe

Większość komercyjnych ogniw słonecznych oparta jest o krzem krystaliczny. Standardowa grubość takich ogniw wynosi około 300 μ m, jednak wiadomym jest, że ogniwa o grubości 50 μ m są w stanie osiągnąć porównywalne sprawności [25, 26]. Jest to spowodowane faktem, że do absorpcji większości światła słonecznego docierającego do powierzchni ogniwa potrzebny jest krzem o grubości około 30 μ m. Najbardziej energetyczne fotony - te o krótkiej długości fali, są absorbowane właśnie w tym obszarze. Co więcej, przy zastosowaniu optymalizacji struktury ogniwa, tak aby zminimalizować straty związane z odbiciem, poprawieniem absorpcji i zwiększeniem średniej drogi nośników mniejszościowych, można uzyskać ogniwa o grubości warstwy aktywnej 0,5 μ m, osiągające sprawność rzędu 15% [27].

Oznacza to, że można obniżyć koszty produkcji ogniw słonecznych przez zmniejszenie grubości substancji aktywnej.

Metody produkcji ogniw cienkowarstwowych są różne. W tym podrozdziale przedstawione są technologie, które mają największy udział na rynku, bądź te, które wydają się być interesujące z punktu widzenia przyszłego wdrażania do przemysłu.

Historycznie po raz pierwszy cienkowarstwowymi ogniwami słonecznymi zajmowali się w rozważaniach teoretycznych M. Wolf i J. Loferski w 1980 roku podczas symulacji, mających na celu znalezienie najlepszych parametrów do uzyskania maksymalnej wydajności [28]. W swoich badaniach zaakcentowali oni, że zmniejszenie grubości ogniwa powoduje zmniejszenie prądu nasycenia, z czego wynika zwiększanie napięcia obwodu otwartego. Jednak, żeby wykorzystać to zjawisko należy zwrócić uwagę na dobrą pasywację powierzchni ogniwa oraz na pułapkowanie światła poprzez odpowiednią strukturę ogniwa. Pierwsza teoretyczna praca traktująca o pułapkowaniu światła w krzemie została napisana przez Goetzbergera [29].

Technologie nanoszenia cienkich warstw półprzewodnikowych można podzielić na technologie opierające się na fazie gazowej i ciekłej. Warta wyróżnienia jest *epitaksja* z fazy ciekłej (LPE - Liquid Phase Epitaxy) [30], której będzie poświęcony kolejny rozdział, chemiczne osadzanie par (CVD - Chemical Vapor Deposition) [31] oraz modyfikacje metody gazowej takie jak: LPCVD (Low Pressure - pod niskim ciśnieniem), APCVD (Atmospheric Pressure - pod ciśnieniem atmosferycznym), PECVD wspomagana plazmą (PE - Plasma Enhanced), IACVD w obecności jonów (IA - Ion Assisted) czy HWCVD za pomocą rozgrzanego przewodu (HW - Hot Wire) [32]. Technologie te pozwalają na nanoszenie warstw półprzewodnikowych w temperaturach od 300 °C do 1200 °C.

Ze względu na małą grubość materiału (5 - 50 μ m) cienkowarstwowe ogniwa słoneczne są bardzo wrażliwe na mechaniczne uszkodzenia. W związku z tym, muszą być umieszczane na podłożu, które będzie stanowiło wsparcie dla kruchej warstwy aktywnej elektrycznie. Jako podłoże używa się na przykład krzemu o niskiej jakości, szkła, ceramiki czy grafitu. Temperatura procesu nanoszenia cienkich warstw determinuje wybór podłoża, co pomaga sklasyfikować metody otrzymywania cienkowarstwowych ogniw słonecznych na trzy kategorie: wysokotemperaturowe, niskotemperaturowe oraz metody transferowe. Dodatkowe wymagania dotyczące podłoża są następujące: niskie koszty, stabilność, płaska powierzchnia, odpowiednia stabilność temperaturowa [33].

TECHNOLOGIE WYSOKOTEMPERATUROWE

Temperatura w procesie wysokotemperaturowym jest wyższa od 1000 °C. Cechą charakterystyczna dla technologii wysokotemperaturowych są wysokie prędkości wzrostu (5 μ m/min) [28, 34]. Wysokie temperatury, porównywalne do temperatury topnienia krzemu ($T \sim 1420$ °C) pozwalają na uzyskanie materiału o dużych ziarnach, co się przekłada na jakość i wydajność fotoogniw. Duży problem stano-



Rysunek 1.24: Typowa struktura cienkowarstwowego fotoogniwa na podłożu wysokotemperaturowym.

wi jednak znalezienie podłoża bazowego, które będzie miało odpowiednie własności fizyczne i będzie jednocześnie korzystne z punktu widzenia ekonomicznego. Tanie podłoża charakteryzują się wysokim stopniem zanieczyszczenia, co w wysokiej temperaturze może powodować zanieczyszczanie warstwy aktywnej. W celu uniknięcia tego zjawiska stosuje się warstwę buforową z ditlenku krzemu (SiO₂) lub azotku krzemu (SiN_x), mogącą również stanowić tylny reflektor dla promieni świetlnych zwiększając tym samym drogę optyczną światła wewnątrz materiału (Rysunek 1.24).

The Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems pracuje nad trzema różnymi technologiami cienkowarstwowymi:

- podłoże bazowe: wysoko domieszkowane wstęgi krzemowe; technologia nanoszenia: RT-CVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) [35],
- podłoże bazowe: wysoko domieszkowane krzemowe podłoże o niskiej jakości pokryte ditlenkiem krzemu z otworami; technologia nanoszenia: CVD,
- podłoże bazowe: grafit, ceramika; technologia nanoszenia: CVD. Nanoszenie krzemu na podłoże, które jest izolatorem (Silicon-On-Insulator SOI) wymusza projektowanie obu elektrod na powierzchni górnej fotoogniwa.

Ośrodek Mitsubishi Corp. również pracuje nad technologią SOI używając w tym celu reaktora LPCVD [28].

Wydajności ogniw cienkowarstwowych otrzymanych na podłożach odpornych na wysokie temperatury wahają się od 8% do 16% [33].

Technologie niskotemperaturowe

Najbardziej rozpowszechnionym podłożem bazowym dla technologii niskotemperaturowych, ze względu na aspekty ekonomiczne, jest szkło. Temperatura topnienia szkła (600 °C) wyznacza granicę temperatury procesu.

W instytucie Mikrotechnologii na Uniwersytecie w Neuchatel wspomagana plazmą chemiczno-gazowa napylarka (VHF-PECVD) służy do nanoszenia na szkło krzemu nanokrystalicznego (nc-Si) w temperaturze 220 °C [33].

Cienkie warstwy krzemu mikrokrystalicznego (μc -Si) lub polikrystalicznego (poli-Si) mogą być nanoszone na szkło w temperaturze od 500 do 600 °C na przykład przez krystalizację laserową lub krystalizację z fazy stałej [36, 37]

Metoda, na którą warto zwrócić uwagę ze względu na pewne charakterystyczne właściwości to metoda wzrostu epitaksjalnych warstw lateralnych (ELO - Epitaxial Lateral Overgrowth) oparta na epitaksji z fazy ciekłej (LPE). Dokładniejsza analiza tej metody zostanie przedstawiona w kolejnym rozdziale. Ogólnie mówiąc, polega ona na wzroście krystalicznych warstw półprzewodnikowych na wybranym podłożu za pośrednictwem metalicznego roztworu (Al, Sn, In, Ga, Cu) nasyconego odpowiednim pierwiastkiem. Po kontakcie podłoża bazowego z roztworem cały układ jest schładzany, co powoduje przesycenie roztworu i wzrost warstwy na podłożu. W zależności od użytego metalu temperatura procesu waha się od 400 °C do 1000 °C. Podobnie jak w przypadku procesów wysokotemperaturowych, żeby uniezależnić się od podłoża bazowego używa się odpowiednio zaprojektowanej warstwy ditlenku krzemu bądź azotku krzemu jako warstwy buforowej zapobiegającej przedostawaniu się zanieczyszczeń lub defektów do warstwy aktywnej elektrycznie.

Wydajności ogniw słonecznych wyprodukowanych w procesach niskotemperaturowych wahają się od 5% do 11% [33].

TECHNOLOGIE TRANSFEROWE

Głównym założeniem powyższych technologii jest wyhodowanie dobrej jakości warstwy aktywnej, będącej w efekcie ogniwem słonecznym, na odpowiednim podłożu. W przypadku krzemu mamy do czynienia z warstwą krzemową na płytce z monokrystalicznego krzemu. Warstwa aktywna może być uzyskana za pomocą metody epitaksji z fazy ciekłej [38] lub za pośrednictwem metody CVD. Następnie, głównym celem tej technologii jest odseparowanie ogniwa słonecznego od podłoża bazowego i przyczepienie go do podłoża, które będzie stanowiło stabilne oparcie, dla wrażliwego na uszkodzenie mechaniczne cienkiego fotoogniwa. Cel ten można osiągnąć między innymi przez hodowanie warstwy na krzemie porowatym, pozwalając tym samym na mechaniczną separację, bądź przez odpowiednie podtrawianie [34]. Niewątpliwą zaletą technologii transferowych jest możliwość ponownego użycia podłoża bazowego, co zmniejsza koszty produkcji. Stosując te metody eliminuje się także problem jakości materiału, ponieważ podłoże bazowe jest z reguły wysokiej jakości monokryształem, to ogniwa słoneczne są również zbudowane z materiału o dobrych właściwościach elektrycznych.

Wydajności ogniw uzyskanych tą metodą wahają się w granicach 12% - 16% [34].

Ze względu na małą grubość, dosyć niski współczynnik absorpcji światła słonecznego w materiale i wysoki współczynnik odbicia światła od powierzchni krzemu (około 30% światła odbija się od powierzchni krzemu w powietrzu) należy zwrócić szczególną uwagę podczas projektowania cienkowarstwowych ogniw słonecznych na optymalizację struktury.

Żeby zwiększyć drogę optyczną promienia świetlnego w materiale, tym samym zwiększając prawdopodobieństwo absorpcji stosuje się teksturyzację powierzchni. Zwykle poprzez odpowiednie trawienie uzyskuje się na powierzchni fotoogniwa piramidalne kształty [4, 39, 40, 41], które powodują, że część promieni odbitych wraca z powrotem w stronę ogniwa słonecznego (Rysunek 1.25).



Rysunek 1.25: Bieg promienia świetlnego po zastosowaniu teksturyzacji powierzchni.

Kolejnym kluczowym elementem w fotoogniwie jest *warstwa antyrefleksyjna* (ARC - *Anti-Reflective Coating*) - przezroczysta, dla promieni słonecznych, warstwa dielektryka naniesiona na powierzchnię ogniwa. Wykorzystując zjawisko interferencji destruktywnej oraz zmieniając względny współczynnik załamania światła na granicy ARC i materiału półprzewodnikowego, zmniejsza współczynnik odbicia światła od powierzchni do około 10%. Najczęściej grubość ARC jest dobierana tak, aby minimalne odbicie przypadało na falę odpowiadającą maksymalnemu natężeniu promieniowania w widmie słonecznym (600 nm). Typowym materiałem używanym w przemyśle jako ARC jest TiO_x , SiN_x czy SiO_2 .

Do optymalizacji parametrów elektrycznych fotoogniwa okazuje się być również niezbędna warstwa pasywacyjna, zapobiegająca rekombinacji powierzchniowej wygenerowanych nośników prądu (Rozdział 1.4.3.). W tym celu przed warstwą ARC nanosi się kilku-mikrometrową warstwę ditlenku krzemu SiO₂, która zapełnia wolne stany na powierzchni półprzewodnika.

Technologie cienkowarstwowe na pewno stanowią alternatywę do standardowych technologii opartych na materiałach o większej grubości. Kluczową rolę odgrywa oszczędność materiału, a co za tym idzie mniejsze koszty produkcji przy niewiele mniejszych sprawnościach. Coraz więcej koncernów produkujących ogniwa słoneczne inwestuje w cienkowarstwowe technologie, zwiększając tym samym ich udział na rynku.

Kolejny rozdział będzie poświęcony metodzie epitaksji z fazy ciekłej - jednej z metod produkcji fotoogniw z cienkich warstw.

Rozdział 2

Epitaksja z Fazy Ciekłej

Dążenie do minimalizacji kosztów produkcji jest bardzo ważnym elementem strategii producenta w każdej dziedzinie przemysłu. Jest to główny motor rozwoju nowych technologii, który w efekcie pozwala na zwiększenie wpływów ze sprzedaży danego produktu. Nie inaczej jest w przemyśle fotowoltaicznym. Duże koszty produkcji ogniw słonecznych wiążą się między innymi z faktem, że podczas ich produkcji standardowymi metodami (Rozdział 1.6.3.) około połowa materiału jest tracona podczas cięcia. W technologiach cienkowarstwowych (Rozdział 1.7.) ten problem został wyeliminowany - podczas nanoszenia aktywnej warstwy, straty materiału są minimalne.

Metoda, której poświęcony jest ten rozdział, *epitaksja z fazy ciekłej* (LPE - Liquid Phase Epitaxy) jest z powodzeniem stosowana w elektronice oraz optoelektronice, między innymi do produkcji laserów półprzewodnikowych [42]. Przewagą tej metody nad innymi technikami epitaksjalnymi (CVD, LPECVD, czy MBE - Molecular Beam Epitaxy) jest prostota i niskie koszty aparaturowe. Za pomocą LPE można otrzymać monokrystaliczne warstwy półprzewodnikowe o bardzo dobrych parametrach fizyko-chemicznych [43]. Dodatkowo cały proces odbywa się w temperaturze dużo niższej niż temperatura topnienia krzemu, co wpływa pozytywnie na stopień zanieczyszczenia rosnącej warstwy. Poza tym wszelkie zanieczyszczenia pozostają preferencyjnie w fazie ciekłej niż stałej. Zalety tej metody spowodowały, że LPE została również zastosowana do produkcji ogniw słonecznych, głównie na bazie krzemu lub GaAs [44, 45, 46, 47, 48].

2.1. Epitaksja z fazy ciekłej - podstawy teoretyczne

Epitaksja, jest to zorientowany krystalograficznie wzrost warstwy monokrystalicznej na podłożu monokrystalicznym, w wyniku którego orientacja krystalograficzna warstwy oraz jej struktura pozostaje w ścisłej zależności do orientacji i struktury kryształu podłożowego. Najczęściej, rosnąca warstwa odtwarza strukturę podłoża, ale istnieją również odstępstwa od tej zasady [49].

Epitaksja jako kontrolowane przejście między fazami powoduje, że niekrystaliczna faza wyjściowa danego materiału przechodzi w monokrystaliczną fazę końcową, zwykle w postaci płaskiej warstwy. Na wzrost warstwy ma bezpośrednio wpływ:

- transport masy przez objętość materiału znajdującego się w fazie wyjściowej,
- kinetyka zjawisk powierzchniowych zachodzących w pobliżu frontu krystalizacji,
- transport ciepła (zwykle jest pomijany, ze względu na niewielki wpływ na przebieg procesu).

Opisując teoretycznie epitaksję z fazy ciekłej, należy traktować cały system jako układ termodynamiczny. Proces wzrostu kryształu jest procesem dynamicznym. Należy przez to rozumieć, że celowo jest wytwarzany termodynamiczny stan nierównowagowy w układzie pomiędzy fazą wyjściową, a końcową. Podczas powrotu układu do stanu równowagi następuje krystalizacja składnika roztworu na podłożu wzrostowym. Ilość wykrystalizowanego składnika jest ściśle powiązana z ilością składnika, która spowoduje powrót do stanu równowagi. Termodynamiczną siłą napędową epitaksji jest różnica potencjałów chemicznych układu [49]:

$$\Delta \mu_{AB} = \mu_A - \mu_B, \tag{2.1}$$

w stanie równowagi o potencjale:

$$\mu_A = (\sum_i \mu_i)_A,\tag{2.2}$$

i nierównowagowym o potencjale:

$$\mu_B = (\sum_i \mu_i)_B. \tag{2.3}$$

Sumowanie w powyższych wyrażeniach odbywa się po wszystkich składnikach układu. Cały układ fizyczny uczestniczący w epitaksji można podzielić na trzy części. Wykrystalizowana warstwa wraz z kryształem podłożowym tworzą *fazę monokryształu. Fazę krystalizującą* stanowi faza ciekła, z której krystalizuje warstwa epitaksjalna oraz *warstwa przejściowa*, w której zachodzą wszystkie procesy kinetyczne, warunkujące proces epitaksjalnego wzrostu.

Idea epitaksji z fazy ciekłej może zostać przedstawiona za pomocą diagramu fazowego układu składników A i B tworzących w fazie stałej jeden związek AB (Rysunek 2.1). Punkt A, leżący na krzywej *likwidus*, opisuje stan równowagowy dla



Rysunek 2.1: Diagram fazowy, dla układu krzem - cyna (Si-Sn) [50].

układu Si-Sn (skład roztworu: X_B , $X_C = 1 - X_B$) w temperaturze T_A . Po obniżeniu temperatury do T_B o ΔT stan układu znajduje się w nierównowagowym punkcie B. Po wprowadzeniu zaburzenia w układzie (np. zarodkowanie czy mieszanie) układ podąży do stanu równowagi, leżącym na krzywej likwidus w punkcie C, gdzie posiada mniejsza energię wewnętrzną. Odbędzie się to przez wykrystalizowanie nadmiarowego krzemu. Roztwór, który znajduje się w punkcie B nazywa się roztworem przechłodzonym lub przesyconym, a wartość ΔT przechłodzeniem roztworu, ΔX - przesyceniem roztworu [51]. W czasie wzrostu epitaksjalnego zarodkowanie musi mieć charakter heterogeniczny, co oznacza, że nowa faza monokryształu ma powstawać na podłożu, odtwarzając jego strukturę krystalograficzną. Na rozpoczęcie procesu wzrostu na podłożu mają wpływ takie czynniki, jak: tarasy, odchylenia od orientacji, dyslokacje czy defekty punktowe [51].

Warunkiem koniecznym dla wzrostu warstwy za pomocą metody LPE jest wytworzenie przesycenia w roztworze. Osiąga się to poprzez kontrolowane obniżenie temperatury układu. Prędkość wzrostu z LPE jest ograniczona prędkością transportu masy do podłoża, z tego względu szybkość chłodzenia nie może przekraczać pewnej granicznej wartości. W przeciwnym wypadku wzrost może mieć charakter homogeniczny i nadmiarowy składnik może krystalizować w objętości roztworu zamiast na podłożu [51]. Dlatego w celu zoptymalizowania krystalizacji na podłożu stosuje się tzw. *chłodzenie równowagowe*, co oznacza, że współczynnik chłodzenia musi być tak dobrany, aby układ ciągle znajdował się blisko stanu równowagi na krzywej likwidus.

Decydującym czynnikiem w epitaksji z fazy ciekłej jest transport masy do warstwy przejściowej, o którym decyduje w głównej mierze dyfuzja składnika nadmiarowego w kierunku międzypowierzchni fazy ciekłej/fazy stałej [51]. Równania Flicka opisujące dyfuzję przyjmują następującą postać [52]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x},\tag{2.4}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + v \frac{\partial T}{\partial x}.$$
(2.5)

Wyrażenie 2.4 opisuje dyfuzję składnika rozpuszczonego w fazie ciekłej i stałej, a wyrażenie 2.5 opisuje dyfuzję ciepła.

C - koncentracja składnika rozpuszczonego w roztworze,

x- odległość między
powierzchni w kierunku prostopadłym do granicy kontaktu dwóch faz,

t - czas wzrostu,

 ${\cal D}$ - współczynnik dyfuzji składnika rozpuszczonego w roztworze,

T - temperatura,

v - szybkość wzrostu,

K - współczynnik przewodności cieplnej.

Rysunek 2.2 przedstawia profil koncentracji substancji rozpuszczonej w roztwo-



Rysunek 2.2: Profil koncentracji w roztworze epitaksjalnym.

rze epitaksjalnym. Wyraźnie widać, że w okolicy fazy monokryształu i w warstwie przejściowej koncentracja składnika maleje, co powoduje, że rozpuszczony składnik z głębi fazy krystalizującej będzie dyfundował do miejsca o mniejszej koncentracji w stronę rosnącej warstwy.

Równania ciągłości opisujące strumień ciepła i strumień atomów składnika rozpuszczonego w obszarze międzypowierzchni mają postać:

$$v(C_{S,x=0} - C_{L,x=0}) = D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=0} - D_S \left. \frac{\partial C_S}{\partial x} \right|_{x=0},$$
(2.6)

$$vL\rho_S = K_S \left. \frac{\partial T_S}{\partial x} \right|_{x=0} - K_L \left. \frac{\partial T_L}{\partial x} \right|_{x=0}, \qquad (2.7)$$

gdzie K_S , K_L są współczynnikami przewodzenia ciepła odpowiednio w fazie stałej i ciekłej, C_S - koncentracja składnika rozpuszczonego w fazie stałej, C_L - koncentracja składnika w fazie stałej, L - współczynnik dyfuzji ciepła utajonego, ρ_S - gęstość fazy stałej.

Żeby rozwiązać powyższe równania analitycznie należy przyjąć pewne założenia [52]:

- brak gradientów temperatury równania 2.5, 2.7 można pominąć,
- szybkość dyfuzji w fazie stałej jest dużo mniejsza niż w fazie ciekłej ($D_S \ll D_L$), z czego wynika, że $D_S \partial C_S / \partial x |_{x=0}$ jest do pominięcia,
- szybkość wzrostu epitaksjalnego jest na tyle mała, że wyrażenie $v\partial C/\partial x$ z równania 2.4 jest również do pominięcia. Standardowe szybkości wzrostu wahają się w granicach $10^{-6} - 10^{-5} cm/s$ [52].

Po przyjęciu powyższych założeń do rozwiązania pozostaje równanie:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}.$$
(2.8)

Według [52], analityczne wyrażenie na grubość warstwy epitaksjalnej wynikające z równania 2.8, dla uproszczenia przedstawione w jednym wymiarze, jest następujące:

$$d(t) = \frac{1}{C_S} \int_0^l D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \mathrm{d}t, \qquad (2.9)$$

gdzie l - wysokość roztworu. Do dalszych rozważań należy określić warunki brzegowe:

- 1. Brak gradientów temperatury.
- 2. W chwili t = 0 skład roztworu jest jednorodny i równy:

$$C(x, t = 0) = C_0 \quad \text{dla każdego } x. \tag{2.10}$$

3. W obszarze międzypowierzchni faza stała/faza ciekła, koncentracja składnika rozpuszczonego w roztworze w każdej chwili jest równa koncentracji równowagowej w danej temperaturze T:

$$C(x = 0, t) = C_E(T) \quad \text{dla każdego } t.$$
(2.11)

4. Podczas wzrostu gradient koncentracji składnika rozpuszczonego w roztworze nie osiąga powierzchni roztworu (*roztwór półnieskończony*)

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x \to \inf} = 0 \quad \text{dla każdego } t > 0.$$
(2.12)

Podczas wzrostu epitaksjalnego układ jest schładzany zwykle ze stałym współczynnikiem przechłodzenia α , czyli temperatura T zmienia się liniowo:

$$T(t) = T_0 - \alpha t, \qquad (2.13)$$

gdzie T_0 jest temperaturą początkową. Jeżeli założymy, że przechłodzenie jest niewiększe niż 10°C, to możemy przyjąć, że skład roztworu jest jedynie funkcją temperatury:

$$\frac{\mathrm{d}T_E}{\mathrm{d}C_E} = m,\tag{2.14}$$

czyli równanie 2.11 można zapisać następująco [52]:

$$C(x = 0, t) = C_0 - \frac{\alpha t}{m}$$
(2.15)

Rozwiązanie równania dyfuzji (Równanie 2.8) ma postać [53]:

$$d(t) = \frac{4}{3} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{C_0(1-k)m}\right) t^{3/2},$$
(2.16)

gdzie d(t) oznacza grubość warstwy epitaksjalnej po czasie t, k - współczynnik segregacji substancji rozpuszczonej w roztworze w obszarze międzypowierzchni: $k = C_S/C_0$.

Jeżeli założymy, że $k\ll 1,$ wtedy równanie 2.16 przyjmuje następującą postać:

$$d(t) = \frac{4}{3} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{C_0 m}\right) t^{3/2}.$$
 (2.17)

2.2. Aparatura i technologie LPE

Przy projektowaniu aparatury do LPE należy zwrócić uwagę na kilka ważnych aspektów: aparatura musi umożliwiać wytworzenie roztworu przesyconego, podłoże

wzrostowe musi wejść w kontakt z nasyconym roztworem metalicznym i po skończonym procesie należy w jak najczystszy sposób usunąć je z roztworu.

Technologicznie można podzielić aparaturę na trzy oddzielne techniki kontaktowania roztworu z podłożem: zanurzanie, przesuwanie i obrót [43, 54]. Schemat tych technik został przedstawiony na rysunku 2.3. Większość technologii LPE jest oparta o



Rysunek 2.3: Trzy główne technologie kontaktowania roztworu z podłożem wzrostowym podczas epitaksji z fazy ciekłej: a) zanurzanie, b) przesuwanie, c) obrót.

powyższe techniki, ale każda z nich doczekała się wielu wersji i udoskonaleń.

Rolę roztworu metalicznego pełnią takie pierwiastki jak cyna, ind, gal, miedź czy ołów. Dodatkowo można stosować mieszanki tych metali lub dodatki innych metali np. aluminium czy bizmutu. W trakcie wzrostu do fazy stałej przedostają się również atomy metalu, wbudowując się w sieć krystaliczną powstającej warstwy. Odpowiednie dobranie składu chemicznego roztworu pozwala wpływać na typ przewodności warstwy epitaksjalnej.

2.3. Epitaksjalny wzrost lateralny

Pewną modyfikacją metody epitaksji z fazy ciekłej jest tzw. *epitaksjalny wzrost lateralny* (ELO - Epitaxial Lateral Overgrowth). Specyfika tego procesu polega na odpowiednim przygotowaniu podłoża przed procesem epitaksji.

Opis przygotowania podłoża zostanie przeprowadzony na przykładzie podłoża krzemowego, jednak zasada pozostaje ta sama również dla innych materiałów.

Na początku płytkę krzemową pokrywa się warstwą dielektryka. Najczęściej do tego celu służy ditlenek krzemu (SiO₂) lub azotek krzemu (SiN_x). Następnie, za pomocą procesu fotolitografii "otwiera" się okna w dielektryku, tak żeby odkryć selektywnie powierzchnię krzemu (Rysunek 2.4). Ponieważ wzrost kryształu jest ściśle związany z jego orientacja krystalograficzną [55, 56, 57], okna krzemowe muszą być dopasowane do kierunków krystalograficznych na powierzchni płytki, w celu uzyskania profilu zaplanowanej warstwy. Rozmiary oraz kształty okien dobiera się w zależności od celów jakie chcemy osiągnąć. Zwykle są to linie, kratka lub pojedyncze otwory. Tak przygotowane podłoże używane są jako podłoża wzrostowe w epitaksji



Rysunek 2.4: Przygotowanie struktury podłoża przed procesem epitaksji z fazy ciekłej na przykładzie okien krzemowych w kształcie linii.

z fazy ciekłej. Wzrost rozpoczyna się w otwartych oknach krzemowych i propaguje równolegle i prostopadle do podłoża (Rysunek 2.5). Jeżeli dobierzemy odpowiednie



Rysunek 2.5: Przekrój poprzeczny przez podłoże wzrostowe po procesie epitaksji. d - wysokość warstwy ELO, W - szerokość skrzydła warstwy ELO.

warunki wzrostu, to sąsiednie skrzydła łączą się ze sobą tworząc ciągłą, homogeniczną warstwę.

Ważnym parametrem opisującym warstwę ELO jest *wydłużenie względne (aspect ratio)*. Definiuje się go w następujący sposób:

$$ar = \frac{W}{d},\tag{2.18}$$

gdzie W - szerokość skrzydła, d - grubość warstwy ELO (Rysunek 2.5).

Zaletą takiego podejścia jest fakt, że defekty strukturalne obecne w podłożu wzrostowym są blokowane przez warstwę dielektryka i propagują jedynie przez wąskie, otwarte okna [58, 59] (Rysunek 2.5), co powoduje, że tak wyhodowana warstwa epitaksjalna ma około 10 razy mniejszą gęstość defektów niż podłoże wzrostowe [60]. Oznacza to, że w celu uzyskania warstw dobrych jakościowo można użyć podłoży wzrostowych o niezbyt wyrafinowanych parametrach strukturalnych, a co za tym idzie tanich. Dodatkowo warstwa dielektryka zamknięta pod warstwą epitaksjalną stanowi reflektor dla promieni świetlnych, co jest ważne przy projektowaniu baterii słonecznych. Dla warstwy krzemowej i ditlenku krzemu współczynnik załamania światła w materiale, dla długości fali odpowiadającej maksymalnemu natężeniu światła na powierzchni Ziemi ($\lambda = 500 nm$), wynosi odpowiednio $n_{Si} = 3, 42, n_{SiO_2} = 1, 46$. Z elementarnych rozważań [61] można obliczyć kąt graniczny α_{gr} dla zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia, występującego na granicy ośrodków Si - SiO₂. Wynosi on $\alpha_{gr} = 25, 46^{\circ}$. Oznacza to, że promienie, które padają pod kątem większym niż α_{gr} na granicę ośrodków Si-SiO₂ będą ulegać odbiciu wydłużając drogę optyczną promienia w warstwie aktywnej, zwiększając tym samym prawdopodobieństwo generacji par nośników prądu (Rysunek 2.6).



Rysunek 2.6: Zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia od granicy ośrodków Si-SiO₂, zachodzącego wewnątrz ogniwa słonecznego otrzymanego na bazie epitaksjalnej warstwy lateralnej.

Z ekonomicznego punktu widzenia, metoda wzrostu warstw lateralnych wydaje się być obiecującą zarówno dla przemysłu elektronicznego jak i fotowoltaicznego.

Badania nad wzrostem lateralnym, przeprowadzone w niniejszej pracy, miały na celu znalezienie optymalnych warunków dla procesu epitaksji z fazy ciekłej tak, aby fotoogniwa wytworzone na bazie warstw lateralnych charakteryzowały się najlepszymi parametrami elektro-fizycznymi. Wyniki tych badań oraz dokładny opis eksperymentu został przedstawiony w kolejnym rozdziale niniejszej pracy.

Rozdział 3

Część eksperymentalna

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy można podzielić na trzy etapy:

- 1. Wzrost lateralnych warstw krzemowych.
- 2. Produkcja baterii słonecznych.
- 3. Badanie parametrów elektrycznych i fizycznych otrzymanych fotoogniw.

Proces produkcji oraz badanie parametrów elektrycznych i fizycznych fotoogniw został przeprowadzony we współpracy z *Institut des Nanotechnologies de Lyon* w *Institut National des Sciences Appliquées* - Lyon, Francja.

W kolejnych podrozdziałach zostaną opisane w szczegółach kolejne etapy całego procesu wytwarzania fotoogniwa z wykorzystaniem warstw lateralnych Si.

3.1. Wzrost lateralnych warstw krzemowych metodą LPE

W celu otrzymania metodą epitaksji z fazy ciekłej (Rozdział 2) lateralnych warstw krzemowych, został zastosowany sposób wykorzystujący poziomą kasetę grafitową z ruchomym suwakiem - slajderem (Rysunek 3.1) [43, 51, 52] (Rozdział 2.2.). Schemat blokowy aparatury oraz zdjęcie zostało przedstawione na rysunku odpowiednio 3.2a oraz 3.2b.

Jako podłoże wzrostowe został użyty krzem o orientacji krystalograficznej < 111 >, otrzymany w procesie Czochralskiego (Rozdział 1.6.3.) o typie przewodności p+. Orientacja < 111 > przy wzroście zapewnia jednorodną, homogeniczną warstwę epitaksjalną z lustrzaną powierzchnia [55]. Typ przewodności p+ tworzy tzw. BSF



Rysunek 3.1: Kaseta grafitowa użyta w eksperymencie oraz kwarcowy reaktor.

(Rozdział 1.5.1.) zmniejszając prawdopodobieństwo rekombinacji nośników mniejszościowych na tylnej elektrodzie fotoogniwa. Następnie na płytki krzemowe naniesiono termiczny ditlenek krzemu (SiO₂) o grubości około 120 *nm*, w celu stworzenia maskującej warstwy dielektryka na powierzchni próbki. Za pomocą standardowego procesu fotolitografii zostały otwarte okna krzemowe wzdłuż wzajemnie do siebie prostopadłych kierunków na powierzchni płytki: < 110 > oraz < 112 > (Rysunek 3.3). W celu zbadania wpływu maskowania powierzchni podłoża na konwersje fotowoltaiczną zostały użyte cztery maski o różnych rozmiarach *L* i *H* (Tabela 3.1, Rysunek 3.4).

Tabela 3.1: Wymiary masek użytych w procesie fotolitografii do przygotowania podłoża wzrostowego. Maska LPE oznacza podłoża krzemowe bez maskowania ditlenkiem krzemu.

nr maski	L [μ m]	H [μ m]	stopień przekrycia powierzchni przez SiO ₂ [%]
1	5,5	50	80
2	10	70	75
3	$5,\!5$	80	90
4	10	50	70
LPE	-	-	0

Stanowisko laboratoryjne przedstawione na rysunku 3.2 składa się z:

• pieca oporowego ze złoconą tubą firmy Thermcraft Trans Temp (USA),





(b)

Rysunek 3.2: Schemat blokowy stanowiska laboratoryjnego do epitaksji z fazy ciekłej w atmosferze argonu (a), zdjęcie aparatury LPE w laboratorium technologicznym Instytutu Fizyki w Politechnice Lubelskiej (b).

- rury kwarcowej pełniącej rolę reaktora,
- kasety grafitowej, w której umieszcza się roztwory oraz podłoża (Rysunek 3.1),
- komory separacyjnej z czystą atmosferą argonową, umożliwiającą umieszczenie próbek w reaktorze, w atmosferze gazu obojętnego,
- układu umożliwiającego wprowadzenie argonu jako gazu roboczego do reaktora



Rysunek 3.3: Schematycznie przedstawiona powierzchni próbki po procesie fotolitografii. L - szerokość okna krzemowego, H - szerokość "wyspy" z ditlenku krzemu.

oraz do komory separacyjnej,

• elektronicznego interfejsu sprzężonego z komputerem PC, umożliwiającego precyzyjne sterowanie temperaturą w procesie epitaksji.

Jako roztwór metaliczny została użyta cyna Sn (5N) z dodatkiem aluminium (5N) (około 0,3% wg). Aluminium w roztworze epitaksjalnym spełnia dwie role: po pierwsze usuwa naturalny tlenek krzemu, który powstaje podczas kontaktu krzemu z powietrzem [62] i może przeszkadzać w zainicjowaniu wzrostu, a po drugie - aluminium spełnia rolę akceptora w krzemie, zmieniając jego przewodnictwo na typ p. Jest to ważne, ponieważ dla zastosowań fotowoltaicznych - warstwa ELO musi być także typu p.

Aby pozbyć się zanieczyszczeń z powierzchni krzemu oraz z powierzchni metali użytych jako roztwór, należy przed umieszczeniem składników w reaktorze poddać je chemicznemu oczyszczaniu. Podłoże wzrostowe oraz podłoże dosycające zostały wstępnie oczyszczone we wrzącym trójchloroetylenie i acetonie. Następnie po kilkusekundowej kąpieli w roztworze kwasu fluorowodorowym z wodą (HF+H₂O, 1 : 10) próbki były umieszczone w roztworze kwasu siarkowego (H₂SO₄) z nadtlenkiem wodoru (H₂O₂) w proporcji 1:1 na około 10 minut. Po tej kąpieli próbki ponownie zostały zanurzone w roztworze HF+H₂O w celu pozbycia się naturalnych tlenków z okien krzemowych.



Rysunek 3.4: Schematycznie przedstawiona powierzchnia podłoża wzrostowego oraz wymiary "wysp" z ditlenku krzemu oraz okien krzemowych po procesie fotolitografii przy użyciu: maski nr 1 (a), maski nr 2 (b), maski nr 3 (c), maski nr 4 (d).

Cyna (Sn) była przed procesem umieszczana w kąpieli we wrzącym trichloroetylenie oraz w kwasie solnym HCl.

Aluminium przed samym włożeniem do reaktora zostało umieszczone na kilka sekund w roztworze HF+Metanol (1:1) i następnie płukane w metanolu.

Po zakończonym czyszczeniu chemicznym, krzem oraz cyna zostały dokładnie wypłukane w wodzie destylowanej i osuszone w strumieniu azotu (N_2) .

Po zakończonym procesie przygotowania, próbki poprzez śluzę i komorę separacyjną zostały umieszczone w reaktorze, w atmosferze Ar.

Kontrola temperatury w procesie epitaksji była realizowana poprzez elektroniczny układ sterowania temperaturą podłączony do pieca firmy Trans Temp. Co. (USA) z pozłacaną tubą, sprzężonego z komputerem PC i termoparą NiCr-NiAl umieszczoną pod grafitowa kasetą. Złocona tuba zapewnia jednorodny rozkład pola temperaturowego wewnątrz reaktora.



Rysunek 3.5: Proces epitaksji z fazy ciekłej: a) faza nasycania roztworu, b) faza wzrostu, c) faza chłodzenia układu.

Przebieg procesu epitaksji z fazy ciekłej schematycznie przedstawia rysunek 3.5. Proces ten można podzielić na trzy fazy:

- faza nasycania roztworu krzemem (Rys. 3.5a): pod roztworem Sn+Al znajduje się krzemowe podłoże dosycające; temperatura T = 1193K, czas t = 90min,
- faza wzrostu warstwy epitaksjalnej (Rys. 3.5b): za pośrednictwem pręta kwarcowego, slajder jest przesuwany tak, aby podłoże wzrostowe znalazło się pod roztworem; przechłodzenie ΔT = 60K. W eksperymencie zostały wprowadzone cztery różne współczynniki przechłodzenia (cooling rate) c.r. = 0,25K/min, 0,5K/min, 0,75K/min, 1K/min. Wartości tych współczynników pozwalają na uniknięcie krystalizacji w objętości roztworu. Przechłodzenie zostało dobrane tak, aby w każdym przypadku zapewnić pełną koalescencję rosnącej warstwy.
- faza chłodzenia układu (Rys. 3.5c): przed rozpoczęciem chłodzenia podłoże wzrostowe jest wysuwane spod roztworu w celu uniknięcia niekontrolowanej krystalizacji na powierzchni próbki, spowodowane obniżeniem temperatury układu do temperatury pokojowej.

Podczas całego procesu przez reaktor przepływa argon, który pełni rolę gazu roboczego. Argon nie wchodzi w reakcję z podłożem krzemowym ani z roztworem. Ponadto jest nietoksyczny i niewybuchowy. Do epitaksji z fazy ciekłej jako gazu roboczego używa się zazwyczaj wodoru (H_2), jednak wysoka łatwopalność, cena i konieczność zastosowania dodatkowej aparatury zabezpieczającej powoduje, że koszty eksploatacji aparatury do LPE rosną.

Roztwór metaliczny (Sn+Al) był wykorzystywany wielokrotnie, co obniża koszty eksploatacji i również stanowi o ekonomiczności całego procesu.

W tym momencie należy podkreślić, że aby obniżyć cenę fotoogniwa, ważne jest obniżenie kosztów technologii.

Po zakończeniu procesu epitaksji z fazy ciekłej na warstwie ELO niekiedy mogą pozostać niewielkie ilości roztworu metalicznego. W celu oczyszczenie próbki stosuje się zatem kąpiel próbki w wodzie królewskiej (HCl+HNO₃, 1:3).

3.2. Produkcja ogniw słonecznych

Warstwy lateralne otrzymane w procesie LPE opisanym w rozdziale 3.1. zostały użyte jako podłoża bazowe do produkcji ogniw słonecznych. Proces produkcji można podzielić na kilka etapów:

- 1. Wytworzenie złącza p-n w warstwie lateralnej.
- 2. Teksturyzacja powierzchni.
- 3. Naniesienie warstwy antyrefleksyjnej.
- Wytworzenie kontaktów omowych na powierzchni przedniej i tylnej fotoogniwa.

Na każdy z powyższych etapów składa się szereg czynności potrzebnych do uzyskania zamierzonego celu.

Ad. 1. Przed rozpoczęciem procesu dyfuzji w celu uzyskania złącza p-n, należy zabezpieczyć powierzchnię tylną ogniwa. Warstwa dielektryka, mająca strukturę amorficzną stanowi barierę dla dyfuzji atomów. Jako warstwa zabezpieczająca w niniejszym eksperymencie, został użyty azotek krzemu SiN_x naniesiony w procesie PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Tak przygotowane próbki zostają umieszczone w reaktorze, w którym zostaje przeprowadzony proces dyfuzji fosforu. Na początku tego procesu tworzy się kilku-nanometrową warstwę ditlenku krzemu SiO₂ na powierzchni próbki w temperaturze około 1273 K. Następnie do reaktora wprowadza się pary tlenochlorku fosforu (POCl₃), który wraz z ditlenkiem krzemu tworzy tzw. szkliwo. Zatem rozpoczyna się dyfuzja fosforu ze źródła nieskończonego. Po tym etapie fosfor, który wszedł w strukturę ditlenku krzemu, pod wpływem temperatury przemieszcza się w głąb struktury warstwy lateralnej tworząc tym samym stany donorowe, zmieniając typ przewodnictwa krzemu, na typ n (dyfuzja ze źródła skończonego). W niniejszym eksperymencie obszar typu n ma grubość około 5 μ m. Po zakończonej dyfuzji, w celu oczyszczenia powierzchni próbek ze szkliwa, zostały one umieszczone w kąpieli HF+H₂O, w proporcji 1:10.

Ad. 2. Teksturyzacja powierzchni w niniejszym eksperymencie była pominięta, ze względu na niewielką powierzchnię próbek.

Ad. 3. Na tym etapie nanoszono 80 nm warstwę azotku krzemu. Warstwa ta była naniesiona w procesie PECVD i posłużyła jako warstwa antyrefleksyjna (Rozdział 1.7.).

Ad. 4. Ostatnim etapem produkcji fotoogniw było wytworzenie na przedniej i tylnej powierzchni kontaktów omowych. Za pomocą standardowej procedury fotolitografii, w warstwie antyrefleksyjnej został wytrawiony wzór kontaktu przedniego. Na powierzchnię czołową została naniesiona mieszanka metali Ti/Pl/Ag. Taka kombinacja zapewnia minimalny opór omowy dla kontaktów. 5 μ m warstwa srebra zapewnia dobre przewodnictwo. Jednak srebro źle przylega do powierzchni krzemu, dlatego przed srebrem zostaje naniesiona 4 nm warstwa tytanu, tworząca spoiste wiązanie z Si. Zazwyczaj problemem eksploatacyjnym fotoogniw staje się wilgoć, która może powodować korozję pomiędzy tytanem, a srebrem. Aby temu zapobiec nanosi się pomiędzy te dwa metale 20 nm warstwę palladu. Po napyleniu odpowiedniej warstwy metalicznej został przeprowadzony proces lift-off [63], pozwalający na odkrycie przedniej powierzchni próbki bez uszkodzenia napylonych kontaktów (Rysunek 3.6).

Jako tylny kontakt posłużyła napylona warstwa aluminium o grubości 4 $\mu {\rm m}.$

Po zakończonym procesie nanoszenia kontaktów próbki zostały wygrzane w temperaturze 400°C przez 4 minuty w celu zapewnienia dobrego kontaktu omowego pomiędzy metalem, a krzemem.



Rysunek 3.6: Kontakt omowy w formie grzebienia na czołowej powierzchni fotoogniwa.

Proces dyfuzji oraz naniesienie warstwy antyrefleksyjnej zostało zrealizowane w *Semco Engineering IRSOLAR*, Montpellier we Francji, natomiast kontakty omowe zostały napylone w laboratorium INL INSA Lyon we Francji.

Struktura ogniwa słonecznego wyprodukowanego na bazie epitaksjalnych warstw lateralnych, jest przedstawiona na rysunku 3.7.



Rysunek 3.7: Struktura fotoogniwa wyprodukowanego na bazie epitaksjalnej warstwy lateralnej.

3.3. Metody badania parametrów elektrycznych i fizycznych otrzymanych fotoogniw

Badania parametrów elektrycznych oraz fizycznych wytworzonych ogniw słonecznych, zostały przeprowadzone w laboratorium Institut des Nanotechnologies de Lyon INSA Lyon we Francji oraz w laboratorium Technologii Cienkich Warstw Instytutu Fizyki w Politechnice Lubelskiej.

W celu określenia wpływu wewnętrznej warstwy SiO_2 na wydajność fotokonwersji fotoogniw zostały zmierzone charakterystyki prądowo-napięciowe poszczególnych baterii (Rozdział 1.5.1.) oraz ich wydajność kwantowa (Rozdział 1.5.2.). Ponadto wykonano analizę termograficzną za pomocą kamery termowizyjnej.

3.3.1. Charakterystyka I-V

Aparatura do sporządzania jasnej charakterystyki I-V fotoogniw wykorzystuje lampę ksenonową oraz filtry światła, pozwalające na uzyskanie rozkładu spektralnego światła odpowiadającego promieniowaniu AM0 oraz AM1.5D (Rysunek 3.8). Przed pomiarem właściwym, jakość światła jest sprawdzana za pomocą wykalibrowanej baterii słonecznej. W celu uzyskania odpowiedniej mocy promieniowania elektromagnetycznego, stolik, na którym jest umieszczane ogniwo może zmieniać swoja pozycję w pionie. Po dobraniu wysokości stolika, ogniwo wzorcowe jest podmieniane przez ogniwo mierzone i przeprowadzany jest właściwy pomiar. W celu zapewnienia dobrego kontaktu omowego próbki i stolika na tylnej stronie fotoogniwa, próbka została przyklejona, za pośrednictwem pasty srebrnej do miedzianej płytki. W celu podłączenia kontaktów do aparatury pomiarowej z przedniej strony baterii słonecznej, zostały wykorzystane specjalnie zaprojektowane igły. Zapewniają one dobry kontakt omowy oraz w minimalnym stopniu zacieniają powierzchnię badanej próbki.

Pomiary są dokonywane za pośrednictwem komputera sprzężonego z zasilaczem i miernikami prądu oraz napięcia. Pomiary były wykonywane w warunkach *nor-malnych*: spektrum światła oraz gęstość mocy odpowiadała AM1.5D (1000 W/m²), temperatura fotoogniwa wynosiła 25 °C.



Rysunek 3.8: Schemat aparatury pomiarowej do sporządzania charakterystyki I-V.

Za pomocą "jasnej" charakterystyki I-V zostały określone takie parametry, jak: napięcie obwodu otwartego U_{OC} , prąd zwarcia I_{SC} , gęstość prądu zwarcia J_{SC} , współczynnik wypełnienia FF, wydajność η .

Używając tej samej aparatury (Rysunek 3.8) została również sporządzona "ciemna" charakterystyka prądowo napięciowa, dla poszczególnych fotoogniw. Analizując tą charakterystykę można określić opór szeregowy oraz równoległy złącza p-n (Rozdział 1.5.4.).

W celu określenia oporu równoległego (R_r) fotodiody należy znaleźć odwrotność współczynnika kierunkowego prostej wpisanej w prostoliniową część charakterystyki I-V w kierunku zaporowym lub odwrotność współczynnika kierunkowego prostej wpisanej w punkty w pobliżu punktu odpowiadającemu prądowi zwarcia w charakterystyce I-V oświetlonego złącza [2].

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić w celu znalezienia pasożytniczego oporu szeregowego (R_{sz}) . Odwrotność współczynnika kierunkowego prostej wpisanej w punkty w pobliżu napięcia obwodu otwartego, odpowiada tej wielkości.

3.3.2. Wydajność kwantowa

Aparatura przedstawiona na rysunku 3.9 pozwala na pomiar liczby rozseparowanych par elektron-dziura w stosunku do liczby padających fotonów, w funkcji długości fali (350 nm< λ <1100 nm). Jest to tzw. zewnętrzna wydajność kwantowa (Rozdział 1.5.2.).

Sposób pomiaru polegał na tym, że na początku badań zostaje sporządzana krzywa



Rysunek 3.9: Schemat aparatury pomiarowej Newport - Oriel QE/IPCE Measurement Kit do sporządzania charakterystyki wydajności kwantowej ogniwa słonecznego.

zależności napięcia na próbce referencyjnej (U_{ref}) w funkcji długości światła padającego na powierzchnię ogniwa (λ) . Następnie analogiczna krzywa zostaje sporządzona dla ogniwa mierzonego $(U(\lambda))$. W celu wykreślenia wydajności kwantowej $(QE(\lambda))$, punkty pomiarowe oblicza się zgodnie z formułą [64]:

$$QE(\lambda) = 220 \frac{G_{preamp}}{G_{ref}} \frac{1240}{\lambda} \frac{U}{U_{ref}} R(\lambda), \qquad (3.1)$$

gdzie G_{preamp} - wzmocnienie przedwzmacniacza na próbce mierzonej, G_{ref} - wzmocnienie przedwzmacniacza na próbce referencyjnej, $R(\lambda)$ - współczynnik związany z aparaturą, zależny od długości fali.

Analiza krzywych wydajności kwantowej pozwala na określenie procesów generacyjnorekombinacyjnych nośników prądu w materiale. Głębokość absorpcji promieni świetlnych w materiale zależy ściśle od długości fali promieniowania elektromagnetycznego (Rysunek 1.15). Światło o wysokiej energii, czyli o małej długości fali, jest absorbowane na głębokości kilku mikrometrów. Jeżeli na krzywej $QE(\lambda)$ zaobserwowany jest zauważalny spadek wydajności kwantowej w okolicy małych długości fali, to oznacza, że na powierzchni fotoogniwa istnieją wolne stany energetyczne, na których następuje rekombinacja wygenerowanych nośników prądu. Natomiast spadek QE widoczny przy większych długościach fali, świadczyłby o występowaniu rekombinacji nośników prądu wewnątrz materiału.

Informacje uzyskane z analizy krzywych $QE(\lambda)$ są szczególnie przydatne w procesie projektowania oraz optymalizacji struktury fotoogniw.

3.3.3. Badanie termowizyjne

W tym badaniu została wykorzystana kamera z detektorem półprzewodnikowym na bazie InSb, wrażliwym na fale elektromagnetyczne o długości od 3 μ m do 5 μ m (promieniowanie podczerwone). Po przyłożeniu zewnętrznego napięcia do fotoogniwa, obraz z kamery termowizyjnej pozwala na zlokalizowanie kanałów bocznikujących fotoprąd, tzw. *hot spots* oraz zwarć na powierzchni próbki [65]. Miejsca te mogą być uwidocznione na obrazie termowizyjnym, ponieważ ich opór jest mniejszy od otaczającej je przestrzeni, a co za tym idzie, wydziela się na nich więcej energii w postaci ciepła.

Stosunkowo mała powierzchnia badanych próbek (do 1 cm²) sprzyja powstawaniu niekorzystnych deformacji struktury na obrzeżach. Często prowadzi to do powstawania dodatkowych kanałów o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym.

Po wstępnym przeanalizowaniu obrazów badanych fotoogniw zostały zlokalizowane miejsca, na których jest dodatkowo tracona energia. W celu pozbycia się niekorzystnych z punktu widzenia konwersji fotowoltaicznej obszarów, zostały one obcięte (Rysunek 3.10). Cięcie zostało zrealizowane za pomocą lasera UV o długości fali $\lambda = 355$ nm i czasie impulsu 10 ns. Laser tego typu zapewnia efektywną interakcję z krzemem, ponieważ współczynnik absorpcji krzemu, dla długości fali 355 nm jest bardzo wysoki [16].



Rysunek 3.10: Przykładowe zdjęcia fotoogniwa zrobione za pomocą kamery termowizyjnej. Fotoogniwo przed obróbką laserową z wyraźnym obszarem o podwyższonej temperaturze (a), (c). Fotoogniwo po odcięciu kanałów bocznikujących *"hot spots"* (b), (d).

3.3.4. Badania mikroskopowe



Rysunek 3.11: (a), (b), (c), (d): przykładowe zdjęcia przekrojów poprzecznych badanych ogniw słonecznych wraz z pomiarami grubości warstwy lateralnej.

Badania mikroskopowe służą do analizy morfologii warstw oraz pomiaru ich grubości.

W niniejszym eksperymencie zmierzono grubości warstw epitaksjalnych, dla poszczególnych fotoogniw. Dodatkowo została przeanalizowana morfologia oraz przekroje poprzeczne lateralnych warstw epitaksjalnych. W tym celu został użyty mikroskop optyczny Zeiss Axio Scope A1m z kamerą ICc1 1.4MPix (INSA de Lyon), zintegrowaną z komputerem oraz skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) (IF PL). Przykładowe przekroje poprzeczne badanych ogniw przedstawia rysunek 3.11.

3.3.5. Light Beam Induced Current - LBIC

Badanie LBIC polega na punktowej generacji nośników prądu w ogniwie słonecznym, przez wzbudzanie laserem o określonej długości fali [66, 67]. Pozwala to na utworzenie par elektron - dziura na określonej głębokości w materiale. Podczas badania laser skanuje zadaną powierzchnię fotoogniwa z określonym krokiem czasowym, przesuwając badaną próbkę o określone współrzędne x,y. Przyrządy pomiarowe podłączone do próbki i sprzężone z komputerem mierzą wygenerowany przez światło laserowe fotoprąd (Rysunek 3.12). Dzięki tej technice uzyskuje się mapę fotoprądu wytworzonego na danej głębokości w ogniwie słonecznym. Analiza danych uzyskanych z badania LBIC pozwala między innymi na obliczenie średniej drogi dyfuzji nośników mniejszościowych w materiale, czy też na znalezienie defektów strukturalnych bądź granic ziaren w fotoogniwie.



Rysunek 3.12: Schemat aparatury pomiarowej LBIC.

Wyniki poszczególnych pomiarów zostaną zaprezentowane w kolejnym rozdziale.

Rozdział 4

Wyniki badań

W kolejnych podrozdziałach zostaną przedstawione wyniki badań parametrów fotoogniw oraz ich analiza. Badania te miały na celu określenie optymalnych warunków procesu epitaksji krzemowych warstw lateralnych z fazy ciekłej do produkcji ogniw fotowoltaicznych.

Klasyfikacja poszczególnych próbek została przeprowadzona ze względu na rodzaj maski SiO₂ użytej podczas przygotowania podłoża do epitaksji z fazy ciekłej (Tabela 3.1) oraz ze względu na współczynnik przechłodzenia roztworu podczas wzrostu epitaksjalnego (c.r. = 0, 25 K/min, c.r. = 0, 5 K/min, c.r. = 0, 75 K/min, c.r. = 1 K/min) (Rozdział 3.1., Tabela 4.1). Rozmiary maski (stopień przekrycia powierzchni krzemu przez SiO₂) wpływają na długość drogi optycznej fotonów w strukturze fotoogniw (Rysunek 2.6). Szybkość wzrostu natomiast kształtuje morfologię warstwy lateralnej.

Ze względu na złożony proces wytwarzania fotoogniw w niniejszej pracy nie optymalizowano powierzchni baterii słonecznych ani procesu nanoszenia kontaktów. Proces otrzymywania fotoogniw był jednakowy dla wszystkich próbek, co pozwoliło na dokonanie analizy porównawczej jakości generacji i separacji ładunków elektrycznych wewnątrz warstwy lateralnej bez konieczności optymalizacji pozostałych parametrów.

4.1. Charakterystyki I-V

Na poszczególnych wykresach (Rysunek 4.1, Tabela 4.2) zostały przedstawione typowe charakterystyki I-V w funkcji szybkości chłodzenia (c.r. [K/min]) oraz w zależności od rodzaju maski użytej w procesie fotolitografii, a co za tym idzie ze względu na stopień przekrycia powierzchni podłoża wzrostowego przez ditlenek
Tabela 4.1: Zestawienie parametrów epitaksji z fazy ciekłej oraz rodzaju podłoży wzrostowych użytych w badaniach. SP - stopień przekrycia powierzchni krzemu przez SiO_2 , c.r. - stopień przechłodzenia podczas wzrostu epitaksjalnego.

nr maski	SP [%]	c.r. [K/min]
1	80	0,25
L	80	0,5
2	75	0,5
	10	0,75
		1
3	90	0,25
0	90	0,5
		0,75
1	70	0,25
	70	0,75
		1
LPE	0	0,25
		0,5
		0,75
		1

krzemu. Dla porównania, na wykresach zostały umieszczone również charakterystyki fotoogniw zbudowanych w oparciu o zwykłą warstwą epitaksjalną wytworzoną na identycznym podłożu bez maskowania (Stopień Przekrycia - SP = 0%).

Ze względu na różną powierzchnię badanych próbek, parametry prądowe ogniw były normalizowane i wyrażone w mA na jednostkę powierzchni, dlatego na osi rzędnych została odłożona gęstość prądu (J [mA/cm²]). W celu znalezienia optymalnych warunków krystalizacji warstw ELO w procesie epitaksji z fazy ciekłej analizowano porównawczo gęstość prądu zwarcia (J_{SC}). Jest to parametr, który bezpośrednio informuje o maksymalnej liczbie nośników prądu, które zostały wygenerowane przez padające fotony i rozseparowane przez złącze p-n. Jeżeli przyjmiemy, że przepływ prądu jest jednorodny i prostopadły do przekroju poprzecznego przewodnika, to zgodnie z definicją gęstość prądu przyjmuje postać [14]:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\frac{1}{S},\tag{4.1}$$

gdzie I - natężenie prądu, S - powierzchnia próbki, q - ładunek przepływający w jednostce czasu t.

Ze względu na brak optymalizacji wytwarzania kontaktów, brak optymalizacji jakości oraz głębokości złącza p-n (stosunku koncentracji donorów do akceptorów), co w dużym stopniu wpływa na wydajność, porównanie gęstości prądu zwarcia pomiędzy próbkami, wydaje się być najlepszym rozwiązaniem. Co więcej, mała powierzchnia badanych próbek powoduje, że niejednorodności na powierzchni, powsta-



Rysunek 4.1: Charakterystyki prądowo-napięciowe dla fotoogniw otrzymanych na bazie warstw lateralnych przy różnych prędkościach chłodzenia c.r.: (a) c.r. = 0,25 K/min, (b) c.r. = 0,5 K/min, (c) c.r. = 0,75 K/min, (d) c.r. = 1 K/min.

łe podczas wzrostu epitaksjalnego mogą mieć duży wpływ na powyższe parametry fotoogniwa w porównaniu do ogniw o większych rozmiarach. Przy zachowaniu niezmienności pozostałych właściwości fotoogniwa (jakość powierzchni, jakość kontaktów, głębokość i jakość złącza p-n), gęstość prądu zwarcia świadczy o jakości wewnętrznej wydajności kwantowej. Wewnętrzna wydajność kwantowa w tym wypadku była jedynie funkcją morfologii ELO (zależna od parametrów wzrostu) oraz rozmiarów wewnętrznego lustra odbijającego fotony (stopnia przekrycia powierzchni podłoża wzrostowego w procesie LPE przez SiO₂).

Rysunek 4.2 przedstawia porównanie gęstości prądu zwarcia w funkcji stopnia przekrycia powierzchni krzemu (SP) przez ditlenek krzemu, podczas wzrostu epitak-

sji z fazy ciekłej, dla poszczególnych prędkości chłodzenia (c.r.).

Tabela 4.2: Zestawienie gęstości prądu zwarcia J_{SC} w zależności od rozmiarów wewnętrznego lustra (SP) oraz prędkości chłodzenia w procesie epitaksji z fazy ciekłej (c.r.).

nr maski	SP [%]	c.r. [K/min]	$J_{SC} \left[\mathrm{mA/cm^2}\right]$
1	80	0,25	34,45
	00	0,5	27,19
2	75	0,5	14,98
	10	0,75	21,98
		1	19,76
3	90	0,25	$27,\!85$
0	50	$0,\!5$	$15,\!36$
		0,75	$13,\!47$
1	70	0,25	$23,\!56$
4	10	0,75	$35,\!39$
		1	29,20
IPF	0	0,25	11,12
	0	0,5	16,01
		0,75	13,53
		1	12,19



Rysunek 4.2: Gęstość prądu zwarcia (J_{SC}) dla różnych stopni przekrycia powierzchni krzemu przez SiO₂ (SP); (a) szybkość wzrostu c.r.= 0,25 K/min, (b) szybkość wzrostu c.r.= 0,5 K/min, (c) szybkość wzrostu c.r.= 0,75 K/min, (d) szybkość wzrostu c.r.= 1 K/min



Rysunek 4.3: Gęstość prądu zwarcia (J_{SC}) w zależności od prędkości chłodzenia c.r., dla różnych stopni przekrycia powierzchni krzemu przez SiO₂ (SP); (a) SP= 70%, (b) SP= 75%, (c) SP= 80%, (d) SP= 90%, (e) SP= 0%

Na rysunku 4.2(a) przedstawiającym gęstość prądu zwarcia dla prędkości wzrostu c.r. = 0,25K/min dla czterech różnych SP widać, że J_{SC} osiąga maksimum dla SP=80% ($J_{SC} = 34,45$ A/cm²), a minimum dla 0% ($J_{SC} = 11,12$ A/cm²). Na rysunku 4.2(b) dla c.r. = 0,5K/min również maksymalny prąd zwarcia występuje przy SP=80% i jest równy 27,19 mA/cm². Dla prędkości chłodzenia c.r. = 0,75K/min oraz c.r. = 1K/min prąd zwarcia osiąga maksimum przy SP=70%, a minimum dla fotoogniw wytworzonych z cienkiej warstwy krzemowej, która wyrosła na niemaskowanym podłożu krzemowym.

Na Rysunku 4.3 zostało przedstawione porównanie gęstości prądu zwarcia, ale tym razem dla pięciu różnych stopni przekrycia powierzchni krzemu przez SiO₂ (różne rozmiary wewnętrznego lustra). Maksymalny prąd zwarcia dla SP=70% obserwujemy dla szybkości chłodzenia c.r. = 0,75K/min, dla SP=75% J_{SC} maksimum osiąga również przy c.r. = 0,75K/min. Dla lustra wewnętrznego o większych rozmiarach (SP=80% i 90%) gęstość prądu zwarcia jest maksymalna dla c.r. = 0,25K/min.

Zestawienie gęstości prądu zwarcia dla poszczególnych fotoogniw pozwala na znalezienie optymalnych warunków wzrostu w procesie epitaksji z fazy ciekłej pod katem konwersji fotowoltaicznej. Wyraźnie widać, że maksymalny prąd zwarcia dla prędkości chłodzenia c.r. = 0,25 K/min oraz c.r. = 0,5 K/min wynoszący odpowiednio 34,45 mA/cm² oraz 27,19 mA/cm² (Rys. 4.2a, 4.2b, Tab. 4.2), występuje dla stopnia przekrycia powierzchni krzemu przez SiO₂ SP=80%. Dla prędkości chłodzenia c.r. = 0,75 K/min oraz c.r. = 1 K/min maksymalne J_{SC} wynosi odpowiednio 35,39 mA/cm² i 29,2 mA/cm², przy SP=70%. Według wcześniejszych rozważań (Rozdział 2.3.) na temat reflektora z ditlenku krzemu wewnątrz struktury fotoogniwa, wydawać by się mogło, że im większy stopień przekrycia (SP) tym wyższą gęstość prądu powinno się obserwować, ze względu na dłuższą drogę optyczną światła. Badania eksperymentalne jednak nie zawsze to potwierdzają. Przyczyną tego może być fakt, że morfologia lateralnej warstwy zależy ściśle od rozmiarów "wysp" z SiO₂ na podłożu wzrostowym. Przy wyższym stopniu przekrycia podłoża, krystalizujące "skrzydła" lateralnej warstwy, propagując w kierunku równoległym do powierzchni, nie do końca przylegają do powierzchni ditlenku krzemu, tworząc niejednorodne przestrzenie pomiędzy warstwą ELO, a dielektrykiem SiO_2 [68, 69]. Ten efekt powoduje, że wewnątrz struktury mogą powstawać wolne stany powierzchniowe, na których następuje rekombinacja nośników prądu. Potwierdzają to również badania LBIC (Light Beam Iduced Current) (Rys. 4.4) [70]. Na Rys. 4.4 na jednej z próbek, widoczne są ciemniejsze obszary, które oznaczają miejsca, gdzie generacja fotoprądu jest mniejsza. Czarny pasek przez środek rysunku, obrazuje kontakt omowy na górnej części badanej próbki. Wyraźnie widać, że struktura powierzchni fotoogniwa widoczna na Rysunku 4.4 odtwarza strukturę podłoża wzrostowego użytego w procesie epitaksji z fazy ciekłej, z wyspami z ditlenku krzemu. Fotoprąd wygenerowany przez impuls laserowy jest mniejszy właśnie nad reflektorem wewnętrznym. Z tego powodu podłoża użyte do epitaksji z fazy ciekłej o dużym



Rysunek 4.4: Mapa fotoprądu ogniwa fotowoltaicznego wyprodukowanego na bazie epitaksjalnej warstwy lateralnej, wygenerowana za pomocą technologii LBIC. Długość światła lasera - 825 nm.

współczynniku SP mogą zmniejszać pozytywny efekt wewnętrznego lustra poprzez zwiększoną rekombinację wewnątrz warstwy lateralnej. Podczas większych prędkości wzrostu (c.r. = 0,75 K/min c.r. = 1 K/min) negatywny efekt opisany powyżej może mieć jeszcze większe znaczenie, o czym świadczy maksimum gęstości gęstość prądu zwarcia przy niższym stopniu przekrycia podłoża Si dielektrykiem SiO₂ (SP=70%).

Jednak należy zauważyć również fakt, że wszystkie ogniwa z wewnętrznym reflektorem, tzn. otrzymane z lateralnych struktur epitaksjalnych, charakteryzują się wyższą wartością gęstości prądu zwarcia w porównaniu z ogniwami otrzymanymi na bazie cienkiej warstwy wyhodowanej na nie maskowanym podłożu krzemowym za pomocą klasycznego procesu LPE. Oznacza to, że efekt wewnętrznego reflektora z ditlenku krzemu ma pozytywny wpływ zarówno na jakość warstwy epitaksjalnej jak i w konsekwencji, na konwersję fotowoltaiczną.

W tabeli 4.3 zostały przedstawione opory pasożytnicze dla poszczególnych fotoogniw w zależności od stopnia przekrycia powierzchni krzemu przez ditlenek krzemu oraz w zależności od szybkości chłodzenia.

Podobnie jak w przypadku charakterystyki I-V, żeby porównać próbki o różnych rozmiarach należy opory pasożytnicze uniezależnić od powierzchni fotoogniwa. Uzyskuje się to zastępując w prawie Ohma natężenie prądu - gęstością prądu:

$$R'[\Omega \text{cm}^2] = \frac{U}{J} = \frac{U}{I/S} = \frac{U}{I}S = RS, \qquad (4.2)$$

gdzie R' - znormalizowany w stosunku do powierzchni opór, U - napięcie, J - gęstość prądu, I - natężenie prądu, S - powierzchnia fotoogniwa.

Tabela 4.3: Opory pasożytnicze dla poszczególnych fotoogniw w zależności od stopnia przekrycia powierzchni krzemu przez SiO₂ (SP) oraz w zależności od prędkości chłodzenia roztworu(c.r.). R'_r - znormalizowany w stosunku do powierzchni ogniwa opór równoległy, R'_{sz} - znormalizowany w stosunku do powierzchni ogniwa opór szeregowy.

nr maski	SP [%]	c.r. [K/min]	$R'_r \; [\Omega \mathrm{cm}^2]$	$R'_{sz} \; [\Omega \mathrm{cm}^2]$
1	80	0,25	66,05	0,42
	00	0,5	2	0,14
9	75	$0,\!5$	115,35	0,43
	10	0,75	23,72	0,98
		1	21,45	0,86
2	00	0,25	34,71	0,75
J	90	0,5	9,28	0,06
		0,75	165,38	10,8
4	70	0,25	103,06	0,11
4	10	0,75	10,67	0,69
		1	63,07	0,89
IDE	0	0,25	176,69	0,53
		0,5	208,67	1,19
		0,75	302,3	1,21
		1	727,42	2,65

Typowe wartości oporu szeregowego R'_{sz} wahają się w granicach 0,5 Ω cm² do 1,3 Ω cm². Problemem wydaje się być opór równoległy (R'_r). Typowe wartości dla krzemowych fotoogniw wahają się od 1 k Ω cm² do kilku M Ω cm² natomiast w przypadku badanych próbek, w większości przypadków, opór ten nie przekracza 150 Ω cm². Przyczyną mogą być małe rozmiary badanych ogniw powodujące, że niejednorodności w epitaksjalnej warstwie lateralnej będzie więcej w stosunku do fotoogniw o większej powierzchni. Stosunkowo mały opór równoległy oznacza również, że w warstwie pojawiają się kanały bocznikujące, które lokalnie zwierają złącze p-n. Badania mikroskopowe uwidoczniły, że przyczyną bocznikowania może być również roztwór cyny użyty w eksperymencie do procesu epitaksji z fazy ciekłej, który podczas wzrostu warstwy, w niektórych miejscach jest zamykany wewnątrz struktury ELO (Rysunek 4.5). Powoduje to obniżenie wartości oporu równoległego i dodatkowe straty energii. Najprawdopodobniej wynika to z małych wymiarów próbek, gdzie efekt ten może mieć większy wpływ na pasożytniczy opór równoległy niż w przypadku ogniw opartych o epitaksjalne warstwy lateralne o większych wymiarach.



Rysunek 4.5: Przykładowe przekroje poprzeczne warstwy ELO z wyraźnymi miejscami, gdzie roztwór cyny pozostał wewnątrz lateralnej warstwy epitaksjalnej.

4.2. Wydajność kwantowa QE

Analizując krzywe wydajności kwantowej można określić obszary w fotoogniwie, gdzie ma miejsce niekorzystna z punktu widzenia konwersji fotowoltaicznej rekombinacja nośników prądu. Na rysunku 4.6 zostały przedstawione krzywe QE(λ) dla czterech różnych fotoogniw o różnych rozmiarach wewnętrznego lustra z SiO₂ (SP) (Rys. 2.6), dla stałej szybkości chłodzenia (c.r) w procesie epitaksji z fazy ciekłej. Dla małych długości fali, absorbowanych na głębokości kilku mikrometrów, różnica dla poszczególnych wykresów jest minimalna. Wyraźna różnica zaczyna być widoczna dla długości fali, które są absorbowane głębiej, w objętości krzemu - od 2 μ m do 15 μ m. Maksymalną wydajność kwantową, na poziomie 80% obserwuje się dla fotoogniwa wytworzonego na bazie warstwy lateralnej, która urosła na selektywnie maskowanym podłożu o stopniu przekrycia SP = 90%. Na Rys. 4.7 została przedstawiona względna różnica w procentach ($D_{\%}$) pomiędzy wydajnością kwantową



Rysunek 4.6: Krzywe wydajności kwantowej w zależności od prędkości chłodzenia (c.r.) i od stopnia przekrycia powierzchni krzemu przez ditlenek krzemu (SP).

fotoogniwa opartego na epitaksjalnej warstwie lateralnej z wewnętrznym lustrem z ditlenku krzemu (QE_{ELO}), a wydajnością kwantową baterii słonecznej uzyskanej z warstwy epitaksjalnej wyhodowanej na niemaskowanym podłożu krzemowym (bez warstwy SiO₂) QE_{LPE} zgodnie z taką interpretacją:

$$D_{\%} = 100\% \cdot \frac{QE_{ELO} - QE_{LPE}}{QE_{max}},$$
(4.3)

gdzie QE_{max} - maksymalna wartość wydajności kwantowej dla ogniwa z epitaksjalna warstwa lateralną.

Dla mniejszych długości fali, czyli dla fotonów o wysokiej energii, absorbowanych przy powierzchni $(0,1 \ \mu\text{m} - 1 \ \mu\text{m})$ zauważalny jest niewielki spadek wydajności kwantowej (około 5%). Spowodowany jest on prawdopodobnie większą ilością defektów powierzchniowych dla lateralnej warstwy powstających podczas zrastania się sąsiadujących ze sobą powstających skrzydeł krzemowych. Defekty te mogą stanowić centra rekombinacyjne (leżące w zasięgu drogi swobodnej) wygenerowane przez wysokoenergetyczne fotony, nośników prądu. Z powodu innej specyfiki wzrostu warstwy, w przypadku epitaksji z fazy ciekłej na niemaskowanym podłożu krzemowym, gęstość defektów powierzchniowych może być mniejsza.

Różnica na korzyść warstw lateralnych pojawia się w przedziale długości fali 520 nm - 1100 nm i sięga 17%. Oznacza to, że część fotonów, które nie zostaną zaabsorbowane w warstwie aktywnej, odbija się od wewnętrznego lustra z ditlenku krzemu i jest kierowana w stronę złącza p-n (Rys. 2.6) zwiększając tym samym prawdopodobieństwo efektywnej absorpcji. Wewnętrzne lustro, poprzez całkowite wewnętrzne odbicie umożliwia również absorpcję fotonów niskoenergetycznych, które w innym przypadku byłyby absorbowane na głębokości większej niż średnia droga



Rysunek 4.7: Wykres przedstawiający różnicę w procentach $(D_{\%})$, pomiędzy wydajnością kwantową ogniwa fotowoltaicznego wyprodukowanego na bazie epitaksjalnej warstwy lateralnej (QE_{ELO}), a wydajnością kwantową fotoogniwa otrzymanego z warstwy krzemowej uzyskanej na podłożu niemaskowanym (QE_{LPE}), w zależności od długości fali λ .

dyfuzji wygenerowanych nośników prądu, co oznacza, że nie dotarłyby do złącza p-n i nie miałyby wpływu na wygenerowany przez fotoogniwo prąd.

4.3. Badania mikroskopowe

Analiza przekrojów poprzecznych otrzymanych warstw lateralnych wykazała, że średnia grubość epitaksjalnej warstwy lateralnej wynosi około 21 μ m (Rozdział 3.3.4., Tabela 4.4).

Na rysunku 4.8 widać nieregularności zrastającej się warstwy lateralnej, obecne niekiedy na obrzeżach próbek. Mogą one powodować dodatkowe straty energii przy konwersji fotowoltaicznej. Po wykonaniu fotoogniw, zostały one zlokalizowane za pomocą kamery termowizyjnej i odcięte za pomocą lasera UV (Rozdział 3.3.3.).

Tabela 4.4: Grubości lateralnych warstw epitaksjalnych h w zależności od prędkości chłodzenia c.r. i stopnia przekrycia powierzchni krzemu przez SiO₂ (SP). Δh - niepewność pomiarowa przy określaniu wielkości h.

nr maski	SP [%]	c.r. [K/min]	h_{ELO} [µm]	$\Delta h \ [\mu m]$
1	80	0,25	20,9	1,8
	80	0,5	29,1	2,1
2	75	0,5	25,1	3
	10	0,75	19,49	1,7
		1	17,2	$1,\!6$
3	00	0,25	20	1
	50	0,5	26,9	1,5
		0,75	24,2	2,1
4	70	0,25	30,9	1,7
	70	0,75	20,2	$1,\!5$
		1	16	2
LPE	0	0,25	16,3	$0,\!2$
	0	0,5	17,4	0,4
		0,75	15	0,5
		1	16,4	0,5



Rysunek 4.8: Zdjęcie z elektronowego mikroskopu skaningowego pokazujące morfologię brzegu próbki z widoczną zrastającą się warstwą lateralną i maskowanym podłożem krzemowym.

Podsumowanie

Celem badań eksperymentalnych zaprezentowanych w niniejszej pracy, było znalezienie optymalnych warunków wzrostu cienkich, krzemowych warstw lateralnych na częściowo maskowanych dielektrykiem podłożach, otrzymanych za pomocą epitaksji z fazy ciekłej do zastosowań fotowoltaicznych. Lateralne warstwy otrzymane w ten sposób, charakteryzują się dużo mniejszą gestością defektów strukturalnych niż podłoże, na którym są wytwarzane. Oznacza to, że koszt wytworzenia cienkowarstwowej struktury dla ogniw słonecznych maleje, ponieważ jako podłoże bazowe można użyć krzemu o mniej wyrafinowanych parametrach jakościowych. Specjalnie zaprojektowana warstwa dielektryka na powierzchni podłoża wzrostowego, która zapobiega propagacji defektów krystalicznych do warstwy epitaksjalnej stanowi również lustro dla padających fotonów wewnątrz materiału. Jest to szczególnie ważne przy projektowaniu fotoogniw, ponieważ taka struktura pozwala na zwiększenie drogi optycznej promienia słonecznego wewnątrz materiału, zwiększając tym samym prawdopodobieństwo efektywnej absorpcji. Przewaga tej metody jest niewielki stopień skomplikowania i stosunkowo niskie koszty aparaturowe. Pod względem ekonomicznym atutem jest również fakt, że w procesie epitaksji z fazy ciekłej, podłoża dosycające oraz roztwory metaliczne mogą być wykorzystywane wielokrotnie, a przy pewnych modyfikacjach, również podłoże wzrostowe może być użyte powtórnie. Oznacza to, że straty materiału związane z otrzymaniem cienkowarstwowych podłoży krzemowych do zastosowań fotowoltaicznych są minimalizowane, a koszty wytworzenia ogniwa słonecznego - konkurencyjne względem technologii klasycznych.

Wytwarzanie cienkowarstwowych fotowoltaicznych ogniw krzemowych z zastosowaniem epitaksji z fazy ciekłej było realizowane dwuetapowo. Na początku został przeprowadzony proces epitaksji z fazy ciekłej na podłożach krzemowych o orientacji krystalograficznej < 111 >, selektywnie maskowanych dielektrykiem (SiO₂). Zostały użyte cztery różne maski z ditlenku krzemu charakteryzujące się różnym stopniem przekrycia podłoża wzrostowego (SP) przez SiO₂ (SP=70%, 75%, 80%, 90%) oraz cztery różne prędkości chłodzenia (*c.r.* = 0, 25K/min, 0, 5K/min, 0, 75K/min, 1K/min). Jako gaz roboczy został zastosowany argon, a jako roztwór metaliczny - mieszanka cyny i aluminium (Sn+Al). Różnica temperatury początkowej i końcowej procesu wynosiła $\Delta T = 60$ K, co zapewniło pełną koalescencję rosnących warstw. W wyniku procesu LPE zostały wytworzone lateralne warstwy krzemowe o średniej grubości $h_{ELO} = 21 \ \mu$ m i typie przewodnictwa p.

Drugim etapem było wykorzystanie struktur ELO jako bazy do wytworzenia fotoogniw. Poprzez dyfuzję fosforu zostało wytworzone złącze p-n. Jako warstwa antyrefleksyjna posłużyła 80 nm warstwa azotku krzemu. Przednie kontakty zostały utworzone z mieszanki metali: Ti/Pl/Ag, a tylne z aluminium.

Tak otrzymane ogniwa słoneczne zostały poddane badaniom pod kątem określenia ich parametrów fizycznych i elektrycznych. Sporządzono charakterystyki prądowonapięciowe, określono krzywe wydajności kwantowej, przeprowadzono analizę LBIC (Light Beam Induced Current) oraz dokonano analizy strukturalnej z użyciem kamery termowizyjnej.

Głównym parametrem porównawczym badanych fotoogniw w niniejszej pracy była gęstość prądu zwarcia (J_{SC}) - informująca o maksymalnej liczbie nośników prądu wygenerowanych przez fotony i rozseparowanych przez złącze p-n. Ten parametr jednoznacznie jest związany z wewnętrzną wydajnością kwantową i zależy od parametrów warstwy lateralnej. Inne parametry charakteryzujące ogniwo zostały przytoczone tylko przykładowo ze względu na brak optymalizacji całego procesu produkcji ogniw słonecznych (pasywacji powierzchni, optymalizacji bariery energetycznej złącza p-n, kontaktów, itp.).

Analiza badań eksperymentalnych wykazała, że maksymalna gęstość prądu zwarcia dla prędkości chłodzenia c.r. = 0,25K/min i 0,5K/min występuje przy 80% stopniu przekrycia podłoża przez wewnętrzne lustro z ditlenku krzemu, a dla c.r. = 0,75K/min oraz 1K/min dla stopnia przekrycia 70%. Badania wykazały, że wewnętrzne lustro o wyższym, nawet 90% stopniu przekrycia nie jest najkorzystniejsze pod względem jakości wewnętrznej konwersji fotowoltaicznej. Najprawdopodobniej jest to spowodowane zbyt dużymi odległościami od sąsiadujących okien krzemowych w masce, co powoduje, że podczas wzrostu lateralnej warstwy powstają niejednorodne przestrzenie pomiędzy warstwą ELO, a dielektrykiem. Powoduje to zwiększoną rekombinację wygenerowanych nośników prądu na wolnych stanach powierzchniowych, co zmniejsza pozytywny efekt spowodowany całkowitym wewnętrznym odbiciem. Potwierdza to analiza przeprowadzona za pomocą LBIC.

Porównanie oporów pasożytniczych dla badanych próbek oraz badania mikroskopowe wykazały, że w niektórych miejscach warstwy ELO jest zamykany roztwór metaliczny użyty w procesie LPE. Stwarza to miejscowe kanały bocznikujące, zmniejszając tym samym opór równoległy.

Należy jednak podkreślić, że gęstość prądu zwarcia dla fotoogniw z wykorzystaniem warstw ELO z wewnętrznym lustrem jest większa w porównaniu do fotoogniw wytworzonych z warstw wyhodowanych na niemaskowanym podłożu krzemowym podczas tzw. klasycznej epitaksji. Świadczy to o pozytywnym efekcie wewnętrznego odbicia światła od lustra z dielektryka. Potwierdza to również badanie wydajności kwantowej, gdzie różnica pomiędzy ogniwami wytworzonymi z warstwy ELO, a LPE dochodzi do 17%.

Badania termowizyjne wykazały, że na brzegach próbek mogą się tworzyć nieregularności w warstwie, gdzie tracona jest dodatkowa energia. Efekt ten najprawdopodobniej był spowodowany niewielkimi rozmiarami fotoogniw i mógłby być zminimalizowany po modyfikacji aparatury tak, aby do reaktora LPE można było wprowadzić próbki o większych rozmiarach [71, 72, 73, 74].

Najważniejsze wnioski, jakie wynikają z badań prowadzonych w niniejszej pracy są następujące:

- ogniwa oparte o krzemowe lateralne warstwy wytworzone w procesie epitaksji z fazy ciekłej charakteryzują się większą gęstością prądu zwarcia w porównaniu do fotoogniw wytworzonych na bazie warstw wytworzonych w procesie LPE na podłożach bez maskowania dielektrykiem;
- wewnętrzne lustro z ditlenku krzemu, znajdujące się na krzemowym podłożu wzrostowym powoduje, że fotony, które nie zostały pierwotnie zaabsorbowane w warstwie aktywnej fotoogniwa, odbijają się i wracając w stronę złącza p-n zwiększają prawdopodobieństwo powtórnej absorpcji;
- optymalne warunki wzrostu krzemowych warstw ELO pod kątem konwersji fotowoltaicznej zależą od stopnia przekrycia podłoża wzrostowego przez dielektryk. Dla prędkości wzrostu c.r. = 0,25K/min i 0,5K/min optymalny stopień przekrycia podłoża wzrostowego przez dielektryk to 80% natomiast dla c.r. = 0,75K/min oraz 1K/min optymalne SP wynosi 70%.
- stopień przekrycia podłoża wzrostowego przez SiO₂ przy SP = 90% jest mniej korzystny, ze względu na większą ilość wolnych stanów energetycznych w warstwie ELO, na których następuje rekombinacja wygenerowanych przez fotony nośników prądu;
- analiza zewnętrznej wydajności kwantowej (QE) wykazała, że różnica pomiędzy QE dla ogniw wytwarzanych w warstwie ELO, a ogniwami wytwarzanymi

klasycznie bez wewnętrznego lustra, dochodzi do 17% na korzyść fotoogniw z wykorzystaniem warstw lateralnych;

- epitaksja z fazy ciekłej warstw lateralnych jest stosunkowo tanim i bezpiecznym procesem wytwarzania cienkowarstwowych struktur, a stopień skomplikowania aparatury jest niewielki, co obniża koszty jej eksploatacji;
- w procesie ELO-LPE można wielokrotnie wykorzystywać metaliczny roztwór, co poprawia ekonomiczną stronę wytwarzania fotoogniw;
- środowisko Ar procesu ELO-LPE można z powodzeniem stosować do wytwarzania cienkowarstwowych struktur fotoogniw. W klasycznej metodzie LPE stosuje się częściej wodór, który jest wybuchowym gazem, wymagającym dodatkowej aparatury zabezpieczającej. Argon nie stwarza tego typu zagrożenia.
- proces epitaksji z fazy ciekłej zastosowany do produkcji struktur fotoogniwa z krzemowymi warstwami lateralnymi, może być alternatywą dla innych technologii produkcji krzemowych ogniw cienkowarstwowych.

W wyniku przeprowadzonych badań zostały opublikowane następujące prace:

- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, A. Kaminski, A. Fave. Analisis of internal reflectivity of silicon ELO PV cells obtained by LPE. Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, Hawaii, USA 2010, w druku;
- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, J.Mucha, M. Sordyl, K. Zabielski, D.Szymczuk, A. Zdyb. *Progress of development of PV systems in southeastern Poland*. Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, Hawaii, USA 2010, w druku;
- <u>K. Cieślak</u>, J. M. Olchowik, S. Gułkowski. *Optymalizacja procesu epitaksji z fazy ciekłej do zastosowań fotowoltaicznych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 271, z. 57 (2010), 83-86;
- S. Gułkowski, <u>K. Cieślak</u>, J. M. Olchowik. Modelowanie procesu otrzymywania cienkich warstw epitaksjalnych w zastosowaniu do ogniw słonecznych. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 271, z. 57 (2010), 205-2010;
- S. Gułkowski, <u>K. Cieślak</u>, J. M. Olchowik. *Symulacje komputerowe wzrostu warstw epitaksjalnych*. Wydawnictwo PSW w Białej Podlaskiej, Biała Podlaska 2009;

- J. M. Olchowik, R. Tomaszewski, <u>K. Cieślak</u>, S. Gulkowski, J. Adamczyk. Comparison Analysis of the Photovoltaic Modules Efficiency Working In a Hybrid System after Five Years of Exploitation Under South-East Poland Conditions. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany;
- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, M. Sordyl, S. Gulkowski. Analysis of the Photovoltaic Development under South-East Poland Conditions. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany;
- J. M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, K. Zabielski, I. Jozwik, A. Rudawska. Analysis of ambient gas influence on silicon layers crystallized by means of LPE. Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4423 4425;
- J. M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, K. Zabielski, I. Jozwik, A. Fave, A. Kaminski. *Influence of LPE process technological conditions on Si ELO layers morphology*. Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4287 -4289;
- J.M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, I. Jozwik, J. Mucha, A.Fave, A. Kaminski-Cachopo. Comparative analysis of crystallization of si elo layers obtained in temperature gradient and by standard LPE method for photovoltaic application. Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008, Valencia, Spain, (CD) p. 2199;
- <u>Cieslak K.J.</u>, Fave A., Gulkowski S., Olchowik J.M., Józwik I., Lemiti M., Kutsukake K., Pan W., Usami N. *Examination of Crystaline Si Thin Film Solar Cells Made From Epitaxial Lateral Overgrown Layers*. Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008, Valencia, Spain, (CD) p. 2258;
- Olchowik J.M., Tomaszewski R., Adamczyk J., Gulkowski S., Zabielski K., <u>Cieslak K.J.</u> Four Years Exploitation Analysis of the Hybrid Solar System in South-Eastern Poland Conditions. Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008, Valencia, Spain, (CD) p. 3084;
- A. Zdyb, <u>K. Cieslak</u>, J. M. Olchowik. Properties of films fabricated from ZnS/Mn2+ nanoparticles. Materials Science-Poland, Vol. 26, No. 2, 2008;
- J.M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. J. Cieslak</u>, S. Olchowik, K. Zabielski, I. Jozwik, D. Szymczuk, J. Adamczyk, R. Tomaszewski. *Analysis of the influence*

of diffuse solar radiation on the efficiency of photovoltaic conversion at southeastern Poland condition. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy;

- J.M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K.J. Cieslak</u>, J. Banas, I. Jozwik, D. Szymczuk, K. Zabielski, J. Mucha, M. Zdrojewska, J. Adamczyk, R. Tomaszewski. Analysis of temperature influence on the monocrystalline silicon solar cells efficiency under the south-easterly Poland conditions. Materials Science-Poland, Vol. 24, No. 4, 2006, p. 1127;
- J. M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, I. Jozwik, J. Banas, S. Olchowik, A. Zdyb, D. Szymczuk, J. Adamczyk, . Tomaszewski, K. Zabielski, J. Mucha, T. Cieplak. *Comperative study of the solar modules performance in the hybrid* system in south-easterly Poland during first two years of exploitation. Procceedings 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany; p. 3049;
- J. M. Olchowik, S. Gułkowski, <u>K. Cieślak</u>, I. Jóźwik, J. Adamczyk, R. Tomaszewski, D. Szymczuk, J. Banaś, K. Zabielski, J. Mucha. *Monitoring i opty*malizacja wykorzystania energii solarnej w Politechnice Lubelskiej. Pierwsza Międzynarodowa Konferencja Energii Słonecznej i Budownictwa Ekologicznego Solina 2006, 17 - 20 maj 2006, Solina, Polska, str. 371;
- <u>K. Cieslak</u>, J.M. Olchowik. Analysis of wave packet interference pattern in Young experiment. Materials Science-Poland, Vol. 24, No. 4, 2006, p. 1037;
- I. Jóźwik, J. M. Olchowik, <u>K. J. Cieślak</u>, S. Gułkowski. *Effect of Ar process gas epitaxial lateral overgrowth of Si on SiO2 coated Si substrates*. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, (CD) p. 1329;
- <u>K.J. Cieslak</u>, I. Jozwik, S. Gulkowski, J.M. Olchowik, D. Szymczuk, K. Zabielski, J. Mucha, R. Tomaszewski, J. Banas, J. Adamczyk, T. Cieplak. *Response of the Solar Cells in Hybrid System to Insolation Conditions of South-Easterly Poland*. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, (CD) p. 2974;
- I. Jóźwik, J. M. Olchowik, <u>K. J. Cieślak</u>, S. Gułkowski, *Effect of Ar process gas epitaxial lateral overgrowth of Si on SiO2 coated Si substrates*. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, (CD) p. 1329.

Bibliografia

- K. Zweibel. Basic photovoltaic principles and methods. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1984.
- [2] http://pvcdrom.pveducation.org/.
- [3] D. Halliday, R. Resnic, J. Walker. *Podstawy Fizyki*, volume 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [4] M. Green. Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications. Prentice Hall, New York, 1982.
- [5] S. S. Hegedus, A. Luque. Status, Trends, Challenges and the Bright Future of Solar Electricity from Photovoltaics in Photovoltaics Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd., Kidlington Oxford, 2003.
- [6] M. Prince. Silicon solar energy converters. Journal of Applied Physics, 26:534– 540, 1955.
- J. Loferski. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 27:777–784, 1956.
- [8] W. Shockley, H. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510–519, 1961.
- [9] J. Wysocki, P. Rappaport. Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 31:571–578, 1960.
- [10] J. Gray. The Physics of the Solar Cell in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (ed. A. Luque, S. Hegedus). Wiley, West Sussex, 2003.
- [11] Z. M. Jarzębski. Energia Słoneczna Konwersja Fotowoltaiczna. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1990.

- [12] Jacques I. Pankove. Optical Processes in Semiconductors. Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [13] W. Marciniak. Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone. WNT, Warszawa, 1979.
- [14] D. Holiday, R. Resnick, J. Walker. *Podstawy Fizyki*, volume 3. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [15] T. Markvart, L. Cast ner. Principles of Solar Cell Operation in Photovoltaics Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd., Kidlington Oxford, 2003.
- [16] M. A. Green, M. J. Keevers. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 3:189 – 192, 1995.
- [17] D. R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. American Chemical Society, Gaithersburg, 2009.
- [18] J. Shipman, J. Wilson, A. Todd. An Introduction to Physical Science. Houghton Mifflin Company, Boston, twelth edition, 2009.
- [19] B. Ceccaroli, O. Lohne. Solar Grade Silicon Feedstock in Photovoltaics Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd., Kidlington Oxford, 2003.
- [20] W. Zulehner. Historical overview of silicon crystal pulling development. Materials Science and Engineering B, 73:7–15, 2000.
- [21] W. Koch, A.L. Endros, D. Franke, C. Haßler, J.P. Kalejs, H.J. Moller. Bulk Crystla Growth and Wafering fo PV in Photovoltaics Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd., Kidlington Oxford, 2003.
- [22] I. Jóźwik. Analiza Procesu wzrostu warstw Lateralnych na podłożach Krzemowych dla Baterii Słonecznych. PhD thesis, POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, 2006.
- [23] T.F. Ciszek, M.R. Page, T.H. Wang, J.A. Casey. Float-zone and czochralski crystal growth and diagnostic solar cell evaluation of a new solar-grade feedstock source. *Proceedings of the 29th IEEE PV Specialists Conference*, 2002.
- [24] A. Goetzberg, CH. Hebling. Photovoltaic materials, past, present, future. Solar Energy Materials and Solar Cells, 62:1–19, 2000.
- [25] G. Beaucarne et al. Epitaxial thin-film Si solar cells. Thin Solid Films, 511-512:533–542, 2006.

- [26] S. Kolodinski et al. Thin film silicon solar cells from liquid phase epitaxy. 11th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux, page 53, October 1992.
- [27] R. Brendel, D. Scholten. Modeling light trapping and electronic transport of waffle-shaped crystalline thin-film Si solar cells. *Applied Physics A*, 69:201–213, 1999.
- [28] A. Goetzberg, C. Hebling, H-W. Schock. *Photovoltaic Solar Energy Generation*, volume Volume 112/2005. Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, 2005.
- [29] A. Goetzberger. Optical confinement in thin Si-solar cells by diffuse back reflectors. Proc. 15th Photovoltaic Specialists Conference, pages 867–870, 1981.
- [30] H. J. Scheel. Introduction to Liquid Phase Epitaxy in Liquid Phase Epitaxy of Electronics, Optical and Optoelectronic Materials (ed. P. Capper, M. Mauk). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2007.
- [31] J. R. Creighton, P. Ho. Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD), volume 2. ASM International, 2001.
- [32] M. J. McCann, K. R. Catchpole, K. J. Weber, A. W. Blakers. A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. part1: Native substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68:135–171, 2001.
- [33] R. B. Bergmann. Crystalline Si thin-film solar cells:a review. Applied Physics A, 69:187–194, 1999.
- [34] A. Goetzberger, V. U. Hoffmann. *Photovoltaic Solar Energy Generation*. Springer, Berlin, 2005.
- [35] W. Zimmermann, S. Bau, A. Eyer, F. Haas, D. Oßwald. Crystalline silicon thin film solar cells on low quality Silicon substrates with and without SiO₂ intermediate layer. 16th European Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, pages 1144–1147, 2000.
- [36] R. Dassow, J. R. Köhler, Y. Helen, K. Mourgues, O. Bonnaud, T. Mohammed-Brahim, J. H. Werner. Laser crystallization of silicon for high-performance thin-film transistors. *Semiconductor Science and Technology*, 15(10), 2000.
- [37] D. Toet, B. Koopmans, R.B. Bergmann, B. Richards, P.V. Santos, M. Albrecht, J. Krinke. Large area polycrystalline silicon thin films grown by laser-induced nucleation and solid phase crystallization. *Thin Solid Films*, 296:49–52, 1997.

- [38] R. Brendel. Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [39] V.Y. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych, P. Panek. Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72:291–298, 2002.
- [40] R. Brendel, D. Scholten. Modeling light trapping and electronic transport of waffle-shaped crystaline thin-film Si solar cells. *Applied Physics A*, 69:201–213, 1999.
- [41] B. Sopori. Thin-film Silicon Solar Cells in Photovoltaics Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd., Kidlington Oxford, 2003.
- [42] B. Ferrand, B. Chambaz, M. Couchaud. Liquid phase epitaxy: A versatile technique for the development of miniature optical components in single crystal dielectric media. *Optical Materials*, 11:101–114, 1999.
- [43] P. Capper, S. Irvine, T Joyce. Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer, 2006.
- [44] K. J. Waber, A. W. Blakers, M. J. Stocks, A. Thompson. Silicon liquid phase epitaxy for epilift solar cells. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pages 1265–1267, 2003.
- [45] Z. Shi, W. Zhang, G. F. Zheng, V. L. Chin, A. Stephensen, M. A. Green. The effects of solvant and dopant impurities on the performance of LPE solar cells. *First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pages 1339–1342, 1994.
- [46] J. Hotzel, K. Peter, E. Bucher. Crystalline silicon solar cells prepared by a rapid liquid phase epitaxy (RLPE) growth technique. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pages 1421–1423, 1997.
- [47] K. Peter, R. Kopecek, P. Fath, E. Bucher, C. Zahedi. Thin film silicon solar cells on upgraded metallurgical silicon substrates prepared by liquid phase epitaxy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74:219–223, 2002.
- [48] J. H. Werner, J. K. Arch, R. Brendel, G. Langguth, M. Konuma, E. Bauser. Crystalline thin film silicon solar cells. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pages 1823–1826, 1994.

- [49] M. A. Herman. Krystalizacja warstw epitaksjalnych: pojęcia i problemy podstawowe (ed. K. Sangwal). Wyd. Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie, Częstochowa, 1990.
- [50] SGTE. 2 binary systems: Si–Sn. Landolt-Bornstein New Series IV/19B.
- [51] K. Borkowski. Epitaksja z fazy ciekłej (ed. K. Sangwal). Wyd. Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie, Częstochowa, 1990.
- [52] M.G. Astles. Liquid phase epitaxial growth of III-V compound semiconductor materials and their device applications. IOP Publishing Ltd., England, 1990.
- [53] M.B. Small, J.F. Barnes. The distribution of solvent in an unstirred melt under the conditions of crystal growth by liquid epitaxy and its effect on the rate of growth. *Journal of Crystal Growth*, pages 9–12, 1969.
- [54] M. Mauk, J. McNeely. Equipment and Instrumentation for Liquid Phase Epitaxy in Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials (ed. P. Capper, M. Mauk). John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, 2007.
- [55] Y. Suzuki, T. Nishinaga. Epitaxial lateral overgrowth of si by LPE with Sn solution and its orientation dependance. Japanese Journal of Applied Physics, 28:440–445, 1989.
- [56] S. Zhang, T. Nishinaga. Epitaxial lateral overgrowth of GaAs on (001) Ga-As substrates by LPE: Growth behavior and mechanism. *Journal of Crystal Growth*, 99:292–296, 1990.
- [57] R. Bergmann. Model for defect-free epitaxial lateral overgrowth of Si over SiO₂ by liquid phase epitaxy. *Journal of Crystal growth*, 110:823–834, 1991.
- [58] T. Nishinaga. Microchannel epitaxy: an overview. Journal of Crystal Growth, 237-239:1410–1417, 2002.
- [59] Z. R. Zytkiewicz. Laterally overgrown structures as substrates for lattice mismatched epitaxy. *Thin Solid Films*, 412:64–67, 2002.
- [60] J. Kraiem, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, I. Jozwik, J.M. Ochowik. In 18th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pages 1158–1161, May 2004.
- [61] D. Holiday, R. Resnick, J. Walker. *Podstawy Fizyki*, volume 4. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2003.

- [62] R. Bergmann, J. Kurianski. The role of hydrogen in silicon liquid phase epitaxy. Materials Letters, 17:137–140, 1993.
- [63] http://snf.stanford.edu/process/lithography/liftoff.html.
- [64] Newport Oriel QE/IPCE Measurement Kit. Dokumentacja aparatury do sporządzania krzywych wydajności kwantowej.
- [65] M. Simon, E. L. Meyer. Detection and analysis of hot-spot formation in solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94:106 – 113, 2010.
- [66] J. P. Boyeaux, A. Kaminski, A. Fave, A. Laugier. Local characterisation of large area multicrystalline solar cells by non-destructive mapping. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4:261–263, 2001.
- [67] J. M. Marshall, D. Dimova-Malinovska. Photovoltaic and photoactive materials: properties, technology, and applications. NATO Science Series. Kluwer Academic Publishers, Sozopol, Bulgaria, 2001.
- [68] S. Kinoshita, Y. Suzuki, T. Nishinaga. Epitaxial lateral overgrowth of Si on non-planar substrate. *Journal of Crystal Growth*, 115:561–566, 1991.
- [69] H. Raidt, R. Kohler, F. Banhart, B. Jenichen, A. Gutjar, M. Konuma, I. Silier, E. Bauser. Adhesion in growth of defect-free silicon over silicon oxide. *Journal of Applied Physics*, 80:4101–4107, 1996.
- [70] K.J. Cieslak, A. Fave, S. Gulkowski, J.M. Olchowik, I. Józwik, M. Lemiti, K. Kutsukake, N. Usami W. Pan. Examination of crystaline si thin film solar cells made from epitaxial lateral overgrown layers. *Proceedings of the 23rd EU PVSEC*, page 2258, 2008.
- [71] K. J. Weber, A. W. Blakers, M. J. Stocks, A. Thompson. Silicon liquid phase epitaxy for epilift solar cells. In 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pages 1265–1267, Osaka, Japan, 2003.
- [72] M. Konuma, E. Czech, I. Silier, E. Bauser. Liquid phase epitaxy centrifuge for 100 mm diameter si substrates. *Applied Physics Letters*, 63:205–207, 1993.
- [73] K. Peter, R. Kopecek, P. Fath, E. Bucher, C. Zahedi. Thin film silicon solar cells on upgraded metallurgical silicon substrates prepared by liquid phase epitaxy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74:219–223, 2002.

[74] M. Muller, R. Kopecek, P. Fath, C. Zahedi, K. Peter. Silicon LPE on substrates from metallurgical silicon feedstock for large scale production. In 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pages 1221–1224, Osaka, Japan, 2003.





LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Faculty of Electrical Engineering and Computer Science INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON INSTITUT DES NANOTECHNOLOGIES DE LYON

Investigations of thin layers crystallisation for photovoltaic applications

M. Sc. Krystian Cieslak

Promoter: Prof. Dr hab. inz. Jan M. Olchowik Prof. Dr hab. Anne Kaminski-Cachopo Dissertation Supervisor: Dr Alain Fave

Lublin, 2010

Contents

Contents 99				
In	trodu	ction 1	100	
1	\mathbf{Exp}	rimental 1	102	
	1.1	Solar cells production	107	
	1.2	Solar cells examination methods	108	
		1.2.1 I-V characteristics	108	
		1.2.2 Quantum efficiency	109	
		1.2.3 Infrared thermography	11	
		1.2.4 Microscopic examination	11	
		1.2.5 Light Beam Induced Current - LBIC	13	
2	Res	lts 1	lacksquare	
	2.1	Charakterystyki I-V	15	
	2.2	Quantum Efficiency	122	
	2.3	Microscopic examination	24	
Su	imma	ry and conclusions 1	26	
Bi	bliog	aphy 1	132	

Introduction

Nowadays the modern World is facing the energetic problem. The dynamic technology development has opened for a mankind a lot of new opportunities in all aspects of life. State of the art technologies are gradually passing through science laboratories to an average person very fast. It creates the situation where the world requisition for energy rises quickly while resources of the fossil fuels like carbon, gas, oil, begin to deplete. This fact has encouraged scientists to begin research in the field of alternative resources of energy. Moreover, renewable energy sources constitute a good way to replace conventional power stations. Parallel researches are being made on the field of: hydro-energy, wind energy, biogas, biomass, geothermal energy or solar energy. The main advantage of the renewable energy sources is low emission of the pollution or, like for solar energy or wind energy, zero emission technologies. Considering a direct or indirect influence on the ecosystem, solar energy seems to be the best choice for the alternative energy source. Moreover the Sun can be treated as an infinite source of energy subsequently, the photovoltaic effect (direct change of the light energy to the electrical energy) is a proper way to control over the energy that the Sun gives to the Earth.

A unit price of power for Wp (W - peak, maximal power obtained from the solar cell) decreased from $6-8 \in$ in 2002, to $2 \in$ in 2010, but it is still higher than the unit price for energy obtained from conventional technologies. The main part for the photomodules price is the one of the material. Nowadays the core percentage of the solar photovoltaic market is based on the semiconductor bulk materials which, furthermore makes the Wp price increase due to the material loss during the process of production [1, 2, 3]. The material losses problem does not exist in thin films technologies [4, 5, 6, 7, 8, 4, 9, 10, 11, 12] because they do not require being cut and the active layer is deposited directly into a substrate, which does not require sophisticated quality parameters. Photovoltaic research are leading to one purpose - to lower the price of energy generated from the photomodules. It can be done in two ways: by decreasing costs of production or through increasing the efficiency of

solar cells.

The research presented in this work enrols in the first trend of decreasing the price of solar cells by using liquid phase epitaxy [13]. A special aspect to this method is a possibility for producing thin lateral layers for photovoltaic applications [14, 15, 16, 17, 18, 19]. The Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) method enables the growth of lateral layers, which have lower density defects than a growing substrate [20]. Subsequently, it can decrease the price of the solar cells. Moreover, apparatus for the liquid phase epitaxy is relatively cheap while compared other technologies of the thin films deposition.

In chapter 1, particular stages of the experiment have been described: liquid phase epitaxy process, apparatus, lateral silicon layers growth conditions. Also solar cells production process has been characterized, as well as examination of the solar cells parameters.

Chapter 2 contains of the results of the experiment and its analysis pertaining to the best LPE conditions for photovoltaic applications. In chapter 2.3 some summary and conclusions have been presented.

The main objective of this work is to find optimal conditions for liquid phase epitaxy process in order to get ELO solar cells, which are characterized by the best electrical and physical parameters.

This work was done in Institute of Physics Lublin University of Technology in Poland in co-operation with Institut des Nanotechnologies de Lyon w Institut National des Sciences Appliques de Lyon in France where author worked for 10 months in Eiffel scholarship funded by French Ministry of Foreign and European Affairs.

The author of this work would like to thank for all assistance and directions to the promoters: prof. dr hab. inz. Jan Olchowik and prof. dr hab. Anne Kaminski-Cachopo. Also I'd like to express special gratitude to dr Alain Fave from INSA de Lyon, dr Bachir Semmache from Irysolar Montpellier in France and to Friends from the Institute of Physics in Lublin University of Technology. I am also grateful to my wife Paulina for support and to Gabriela Parczynska for help on the English summary.

Chapter 1

Experimental

Research witch was made, can be divided on three different stages:

- 1. Growth of the epitaxial lateral layers.
- 2. Solar cells fabrication.
- 3. Investigation of the electrical and physical parameters of obtained solar cells.

A fabrication process and investigation of the parameters were realised with a cooperation with *Institut des Nanotechnologies de Lyon* in *Institut National des Sciences Appliquees* - Lyon, France.

The following sections describe individual stages of the process. In order to obtain epitaxial lateral overgrowth layers by liquid phase epitaxy sliding boat method was used (Fig. 1.1) [13, 21, 22].

The scheme and the picture of the apparatus used are shown in the figure: 1.2a and 1.2b respectively.

As a growing substrate $\langle 111 \rangle$, p+ type silicon was used obtained in Czochralski process [23]. $\langle 111 \rangle$ crystallographic orientation during epitaxial process ensures homeogenic and mirror-like surface of the layer [24]. p+ conductivity type creates a BSF (Back Surface Field) which decreases probability of a photo-generated carriers recombination on a rear metallic contacts [25]. On the surface of the samples, 120 nm thermal silicon dioxide layer was deposited in order to get a dielectric thin film. By using standard photolitography process silicon windows were open in SiO₂ layer. These windows were epitaxial growth is stars, are parallel to the two crystallographic directions: $\langle 110 \rangle$ and $\langle 112 \rangle$ (Figure 1.3). In order to examine the dimensions influence of the opened windows four, different lithography masks were used with a different dimensions of L and H (Table 1.1).



Figure 1.1: Graphite cassette and a quartz reactor which was used in the experiment.

Table 1.1: Dimensions of the masks which ware used in the lithography process for growing substrates preparation. LPE mask means silicon growing substrate without SiO_2 masking.

mask no.	L [μ m]	H [μ m]	SiO_2 surface coverage [%]
1	5,5	50	80
2	10	70	75
3	$5,\!5$	80	90
4	10	50	70
LPE	-	-	0

The apparatus which was used in the experiments 1.2 contains of:

- resistive furnace with a surrounding golden tube,
- quartz tube where all reactions took place,
- graphite cassette, where all the samples and solvents were put (Figure 1.1),
- separation chamber with a clean argon atmosphere. It enables to install samples in the reactor in the ambient gas atmosphere,
- the system enabling to introduce ambient gas to the reactor and separation chamber,
- electronic system combined with a computer controlling temperature during th LPE process in a precise way.



(b) Figure 1.2: (a) The scheme of the apparatus used for liquid phase epitaxy in argon athmosphere, (b) Picture of the LPE apparatus in the laboratory of the Institute of Physics in the Lublin Unversity of Technology.

Tin (Sn, 5N) was used as a metallic solvent with a small addition of aluminium (0,3% of weight). Aluminium has two roles: it removes natural oxides from the surface of silicon which forms when sample has contact with the air. During the LPE process this oxides can prevent the beginning of growth. Aluminium is also an acceptor in silicon and changes Si conductivity to p-type. This is important when one intends to use the epitaxial layers for photovoltaic applications.



Figure 1.3: Schematically shown surface of the sample after the lithography process. L - width of a silicon window, H - width of a silicon dioxide "island".

In order to get rid of contamination from the surface of silicon and metal used in the experiment, chemical cleaning was introduced. Growing substrate and saturation substrate were cleaned in boiling trichloroetilen and acetone. Then after few seconds deep in solution HF acid with DI-water (HF+H₂O, 1 : 10) they were placed for 10 minutes in a solution of H_2SO_4 acid + H_2O_2 in 1:1 proportions. After cleaning, once again samples were dept in the HF+H₂O solution in order to etch native oxides from the surface before placing it into the LPE reactor.

Tin was placed in the boiling trichloroetilen and in the HCL acid

Just before putting into the LPE reactor, aluminium was placed in solution of HF acid with methanol (1:1) and rinsed with pure methanol.

After cleaning, Si and Sn were rinsed in di-water and dried under clean nitrogen.

After a cleaning process, silicon, tin as well as aluminium, through the transitional chamber and separation chamber, were placed in the LPE reactor in ambient gas atmosphere.

Temperature control in epitaxial process was attained by means of an electronic system combining PC computer, the Trans Temp. Co. furnace and a thermocouple (NiCr-NiAl), which was placed under the graphite cassette. The quartz tube with a golden inner-layer - part of the furnace, enabled to obtain a uniform temperature profile in the reactor.



Figure 1.4: Liquid Phase Epitaxy (LPE)process: a) saturation of the metallic solvent phase, , b) growth phaze, c) cooling down the apparatus phase.

Figure 1.4 shows three main stages in the LPE process:

- saturation of tin (Sn) through silicon (Si)(1.4a): under the metallic solvent Sn+Al there is a silicon saturation substrate; temperature T = 1193K, time t = 90min,
- growth of the epitaxial layer (1.4b): through the quartz rod slider is moved in order to place the growing substrate under the saturated metallic solvent; over-cooling $\Delta T = 60K$. Four different cooling rates were introduced in the experiment: c.r. = 0,25K/min, 0,5K/min, 0,75K/min, 1K/min. Values of the c.r. disable a crystallisation of the silicon in the volume of the solution. Over-cooling 60 K enables full coalescence of the growing layer.
- cooling stage: (1.4c): before cooling down the system, growing substrate is taken out from under the metallic solvent to prevent uncontrolled crystallisation on the surface of the sample.

During the whole process there is an argon flow through the reactor. Argon as an ambient gas does not get into reaction with silicon samples neither does tin and aluminium. Moreover, it is not toxic and explosive. Hydrogen (H_2) is also used as an ambient gas in the epitaxy process, however high costs and risk of an explosion makes it less economical in exploitation than argon. It should be stressed that in order to lower the price of a photo-module it, is necessary to lower the costs of technology.

At the end of the process there can be some remains of the metallic solvent on the surface of the sample. In order to each this contamination, samples were put into the HCL+HNO₃ (3:1) bath.

1.1 Solar cells production

The lateral epitaxial layers obtained in the LPE process were used as a base for a solar cells production, which can be divided into few stages:

- 1. Making p-n junction in the ELO layer.
- 2. Texturization of the surface
- 3. Deposition of the anti-reflection coating.
- 4. Deposition of the ohmic contacts on the rear and front surface.

All of the above stages require some activities in order achieve the goal.

Ad. 1. Before a phosphorus diffusion process it is necessary to secure the rear surface of the sample. Dielectric layer has an amorphous structure what prevents diffusing atoms to get deeper into the crystal lattice. As an dielectric layer SiN_x was deposited in PECVD process (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) on the rear surface. Then samples with ELO layer were placed in the reactor where phosphorous diffusion takes place. The n-type layer has approximately 5 μ m depth. At the end of this stage samples were put into the HF+H₂O (1:10) bath in order to each the dielectric layer.

Ad. 2. Texturization of the surface were omitted because of the small dimensions of the samples.

Ad. 3. 80 nm of the silicon nitride was used as an anti-reflection coating (ARC). It was deposited in the PECVD process.

Ad. 4. The last stage of the solar cells production was deposition of the front and rear metallic contacts. Using standard photolitography procedure shape of the front ohmic contacts in ARC was etched. As a front contacts Ti/Pl/Ag $(4 \text{ nm}/20 \text{ nm}/5 \mu \text{m})$ were deposited. After deposition, a lift-off process was introduced [26], which enabled opening the front surface of the samples without destroying metallic contacts (Fig. 1.5).

As a rear metallic contact 4 μ m aluminium layer was used.

After metal deposition in order to get proper ohmic contact between silicon and metal samples were annealed in 400°C for 4 minutes.



Figure 1.5: Metallic contact on the front surface of the solar cell.

Phosphorous diffusion and ARC deposition was realised in *Semco Engineering IRSOLAR*, Montpellier France, metallic contacts were deposited at the INL INSA laboratory in France.

The structure of the solar cell made on the base of the epitaxial lateral layers is shown in the Figure 1.6.



Figure 1.6: Structure of the ELO based solar cell.

1.2 Solar cells examination methods.

The examination of electrical and physical parameters of the obtained solar cells were realised in the INL INSA Lyon laboratory and in the Institute of Physics in Lublin University of Technology laboratory.

In order to establish influence of the SiO_2 dielectric inner-layer for a photovoltaic conversion efficiency, current-tension (I-V) characteristics were measured for the examined solar cells. Also quantum efficiency, LBIC was establish and infrared thermography was conducted.

1.2.1 I-V characteristics

Apparatus for I-V characteristics uses xenon lamp and series of optical filters witch enable to obtain AM0 and AM1.5D radiation [1] (Figure 1.7). Before measurements,
the quality of light is checked using calibrated solar cell. In order to obtain proper power of light radiation, the table with the solar cell can change vertically its position. After adjusting the position, a calibrated solar cell is replaced by an examined solar cell.

To achieve good ohmic contact with the measurement apparatus, samples were attached to a copper plate. Front contacts were created by the use of specially designed needles. It gives good contact while causing minimal shading effect.

Measurements are made by current and tension meters combined with a PC computer. All the I-V characteristics are made in the "normal" conditions: light power density - AM1.5D (1000 W/m²), solar cells temperature - 25 $^{\circ}C[27]$.



Figure 1.7: Schema of the I-V characteristics apparatus.

Using "light" I-V characteristics, the following parameters were established: open circuit voltage U_{OC} , short circuit current I_{SC} , density of the short circuit current J_{SC} , fill factor FF, efficiency η [25].

"Dark" I-V characteristic ware also made and parasitic resistances [25, 27] were established.

1.2.2 Quantum efficiency

The apparatus in the figure 1.8 enables to measure the ratio of number separated by p-n junction electron-hole curries to the number of incident photons in the wavelength function (350 nm< λ <1100 nm). This parameter is called external quantum

efficiency [28].

At the beginning of the measurement, tension on the reference sample in wave-



Figure 1.8: Newport - Oriel QE/IPCE Measurement Kit for solar cells quantum efficiency measurements.

length function is measured $(U_{ref}(\lambda))$. Then, analogous measurement is made on the examined sample $(U(\lambda))$. In order to obtain quantum efficiency curve $(QE(\lambda))$ measurement points are calculated according to a formula [29]:

$$QE(\lambda) = 220 \frac{G_{preamp}}{G_{ref}} \frac{1240}{\lambda} \frac{U}{U_{ref}} R(\lambda), \qquad (1.1)$$

where G_{preamp} - amplification on the preamplifier on the measured sample, G_{ref} amplification on the preamplifier on the reference sample, $R(\lambda)$ - apparatus factor depending on the wavelength.

Analysis of the quantum efficiency enables to determine the generation-recombination processes in the material. The depth of the light beam absorption depends strictly on the wavelength (Figure 1.9).

High energy electromagnetic radiation is absorbed on a few micrometres depth level. If one can notice some decrease around short wavelengths, on the $QE(\lambda)$ curve, it means that there are some free energetic states on the surface of the solar cell, which cause surface recombination. If a decrease is noticed on the longer wavelengths, recombination is present in the volume of the material.

The information obtained from the $QE(\lambda)$ curves is very useful especially during optimization and designing solar cells.



Figure 1.9: Depth of the light beam absorption in silicon in the wavelength function $250 \text{nm} < \lambda < 1450 \text{nm}$ [30].

1.2.3 Infrared thermography

An infrared camera with an InSb detector was used. This kind of the detector is sensitive to the electromagnetic radiation from the wavelength range 3 μ m to 5 μ m (infrared radiation). Connecting the external tension to the solar cell enables to localise "hot spots" and short circuit points in the infrared pictures [31]. These places appear hotter in the infrared thermography.

A relatively small surface of the samples (approx. 1 cm^2) can be the cause of unfavourable ELO structure deformations on the edges of the samples. It frequently leads to short circuits in the p-n junction structure.

After the examination of the infrared thermography pictures, places were energy was lost have been localised. In order to get rid of these inconvenient spots they were cut (Figure 1.10). It was done by using UV laser ($\lambda = 355$ nm, impulse time 10 ns). A 355 nm wavelength is characterized by a very high absorption factor in silicon, which enables very effective light beam interaction with the silicon surface [30].

1.2.4 Microscopic examination

Microscopic examination can be useful in establishing morphology of the surface and the width of the epitaxial lateral overgrowth layers. Width of the ELO layers were measured. Solar cells surface and cross sections morphology were made. To





Figure 1.10: Infrared thermography example pictures. Solar cell before laser cutting with an area with a higher temperature(a), (c). Solar cell after laser cutting the *hot spots* (b), (d).



Figure 1.11: (a), (b), (c), (d): example pictures with cross sections of the ELO layers with a width measurements.

obtain this goal Zeiss Axio Scope A1m optical microscope with a ICc1 1.4MPix camera (INSA de Lyon) and a scanning electron microscope (Lublin University of Technology) were used. Some cross sections of the examined solar cells are shown in the figure 1.11.

1.2.5 Light Beam Induced Current - LBIC

The LBIC examination is based on the generation of the electrical carriers by a laser beam and conducting photo-induced current mapping [32, 33]. This method enables to generate electron-hole pair on the specific depth in the material. During the examination, laser is scanning the surface of the solar cell with a given time step and given x, y shift. Measurement apparatus creates a photo-current map generated on the specific depth in the material (Figure 1.12). The analysis of the data obtained from LBIC enables both to find diffusion length of the minority carriers, and spot some defects or grain boundaries in the solar cell.



Figure 1.12: Schemat aparatury pomiarowej LBIC.

The results of described examinations are presented in the following chapter.

Chapter 2

Results

The results of the experiment will be presented in the following subsections. The main purpose of the research was to find the optimal epitaxial growth conditions for photovoltaic applications.

Classification of the samples was made considering a kind of SiO₂ mask used during epitaxial growth (Table 1.1) and cooling rate during the LPE process (c.r. = 0, 25 K/min, c.r. = 0, 5 K/min, c.r. = 0, 75 K/min, c.r. = 1 K/min) (Table 2.1). The size of the dielectric mask (SP) has an influence on the optical way of the light beam inside the solar cell structure (Figure 2.1). The cooling rate changes morphology of the growing layer.

mask no.	SP [%]	c.r. [K/min]
1	80	0,25
L I	00	0,5
9	75	0,5
		0,75
		1
3	00	0,25
J 5	50	0,5
		0,75
1	70	0,25
4		0,75
		1
IDF	0	0,25
	0	0,5
		0,75
		1

Table 2.1: Classification of the samples used, during LPE process. SP - SiO_2 coverage rate of the growing substrates. c.r. - cooling rate during the epitaxial growth.

Because of the complexity of the solar cells production process, in this work optimization of the p-n junction, metallic contact deposition has not been done. The process of solar cells production was the same for all the samples so that it enabled to make a comparison analysis of the ELO layers quality without optimization of the rest of the technological parameters.



Figure 2.1: The total internal reflection phenomenon in the ELO structure.

2.1 Charakterystyki I-V

In the figure 2.2 there are typical I-V characteristics of the cooling rate functioning and dielectric mask used in LPE process. To make a comparison in the figure 2.2 there are also I-V characteristics for solar cells made from the thin layers grown on non-masked (SP=0%) growing substrate in the same conditions as for ELO layers. The obtained solar cells had a different active surface, so in order to compare the samples, measured current had to be normalized to current density ($J \text{ [mA/cm}^2\text{]}$). In order to find optimal parameters in the liquid phase epitaxy process, comparison of the short circuit current density has been made (J_{SC}). This parameter informs about the maximal number of carriers generated by incident photons and separated by p-n junction. If one can assume that the current flow is uniform and perpendicular to the surface, it can be written [34]:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\frac{1}{S},\tag{2.1}$$

where I - current, S - surface of the sample, q - charge flowing in the time unit t. Because of the lack of optimization of the metallic contacts deposition, optimization of p-n junction quality (depth, ratio of donors to acceptors), comparison of the short circuit current density seems to be the best choice. Moreover, the small surface of the samples may cause some deformations in the layers, which may have an influence on the different parameters of the solar cells. This influence could be smaller if bigger samples were used. When different parameters are constant (quality of the surface, quality of the metallic contacts, depth of the p-n junction), the short circuit current



Figure 2.2: I-V characteristics for solar cells built from ELO thin films for a diffrent cooling rates durin the epitaxy: (a) c.r. = 0,25 K/min, (b) c.r. = 0,5 K/min, (c) c.r. = 0,75 K/min, (d) c.r. = 1 K/min.

density shows the quality of the photovoltaic conversion. One can assume that the quality of photovoltaic conversion is a function of ELO layers morphology and the surface of the dielectric inner layer (SP).

Figure 2.3 shows comparison of the short circuit density in a function of dielectric surface covarage (SP) for each particular cooling rate.

Table 2.2: Short circuit current density (J_{SC}) comparison for different sizes of the inner mirror (SP) and for different cooling rates during liquid phase epitaxy(*c.r.*).

mask no.	SP [%]	c.r. [K/min]	$J_{SC} [\mathrm{mA/cm^2}]$
1	80	0,25	34,45
	80	0,5	27,19
2	75	0,5	14,98
	10	0,75	21,98
		1	19,76
3	00	0,25	27,85
5	50	$_{0,5}$	15,36
		0,75	13,47
4	70	0,25	23,56
4		0,75	35,39
		1	29,20
LPF	0	0,25	11,12
		0,5	16,01
		0,75	13,53
		1	12,19



Figure 2.3: Short circuit current density (J_{SC}) for different cooling rates and for different sizes of the inner SiO₂ (SP); (a) c.r.= 0,25 K/min, (b) c.r.= 0,5 K/min, (c) c.r.= 0,75 K/min, (d) c.r.= 1 K/min



Figure 2.4: Short circuit current density (J_{SC}) in a function of sizes of the inner dielectric mirror (SP) and different cooling rates (c.r.). (a) SP= 70%, (b) SP= 75%, (c) SP= 80%, (d) SP= 90%, (e) SP= 0%

The comparison of the short circuit current density for the solar cells enables to provide the best conditions for the liquid phase epitaxy for photovoltaic applications.

The maximal short circuit current density for cooling rates c.r. = 0,25 K/min and c.r. = 0.5 K/min equals respectively 34,45 mA/cm² and 27,19 mA/cm² (Fig. 2.3a, 2.3b, Table 2.2) for dielectric surface coverage (SP) SP=80%. For cooling rate c.r. = 0,75 K/min and c.r. = 1 K/min maximal J_{SC} equals respectively $35,39 \text{ mA/cm}^2$ and $29,2 \text{ mA/cm}^2$, for SP=70%. According to the previous considerations about the inner SiO_2 mirror in the ELO structure, the higher SP the higher short circuit current density, because of the inner reflection from the dielectric, one should get. Experiment does not always confirms this statement. The morphology of the ELO layer depends on the sizes of the SiO_2 islands and it may be the reason for the J_{SC} behavior. When surface coverage ratio is high, crystallising "windows" of the growing ELO layer propagate in lateral direction and can form heterogeneous voids between ELO laver and dielectric. This effect creates free surface energetic states [35, 36] where recombination of carriers can take place. LBIC (Light Beam Induced Current) examination confirms this statement (Rys. 2.5) [37]. In the figure 2.5 one can see one of the samples which was put under the LBIC examination. Darker areas represent places where photo generated current is lower. A black strip through the picture represents a front metallic contact. One can clearly notice that the structure of the surface which is shown in the figure 2.5, reproduces the structure of the growing substrate used in LPE process. It means that the photo generated current is lower above the SiO_2 inner mirror. It could be the reason for



Figure 2.5: Photo generated current map for solar cell produced from epitaxial lateral overgrowth layers. Picture was made using LBIC technology with the $\lambda = 825$ nm laser.

the growing substrates with high SP parameter can decrease a positive effect of the total inner reflection by higher recombination inside the ELO layer. During higher cooling rates (c.r. = 0,75 K/min c.r. = 1 K/min), a negative effect described above may have bigger influence and the maximum short circuit current density is observed

in SP=70%.

But it is worth noticing that all solar cells with an inner dielectric mirror, obtained from ELO layers have a higher short circuit current density compared to the solar cells based on the LPE layers without inner mirror. It means that total inner reflection has a positive influence on the quality of the ELO layers as well as on the photovoltaic conversion.

Table 2.3 shows parasitic resistances of the examined solar cells.

Table 2.3: Parasitic resistances for examined solar cells. SP - dielectric coverage ratio for growing substrate, c.r - cooling rate during epitaxial growth, R'_{sh} - normalised by the surface shunt resistance, R'_s - normalized by the surface series resistance.

mask no.	SP [%]	c.r. [K/min]	$R'_{sh} \; [\Omega \mathrm{cm}^2]$	$R'_s \; [\Omega \mathrm{cm}^2]$
1	80	0,25	66,05	0,42
		0,5	2	0,14
2	75 -	0,5	115,35	0,43
		0,75	23,72	0,98
		1	21,45	0,86
2	3 90	0,25	34,71	0,75
		0,5	9,28	0,06
		0,75	165,38	10,8
4	70	0,25	103,06	0,11
4	10	0,75	10,67	0,69
		1	63,07	$0,\!89$
LPE	0 —	0,25	176,69	0,53
		0,5	208,67	1,19
		0,75	302,3	1,21
		1	727,42	$2,\!65$

Similarly to the I-V characteristics, in order to compare samples with different active surfaces, surface normalisation has to be done. It is obtained by replacing current by current density in the Ohms low:

$$R'[\Omega \text{cm}^2] = \frac{U}{J} = \frac{U}{I/S} = \frac{U}{I}S = RS, \qquad (2.2)$$

where R' - surface normalized resistivity, U - tension, J - current density, I - current, S - active surface.

Typical values for series resistance for silicon solar cells are: $0,5 \ \Omega \text{cm}^2$ to $1,3 \ \Omega \text{cm}^2$. One can encounter a problem while analysing shunt resistance (R_{sh}) . While typical values for this parameter for silicon solar cells are $1 \ \text{k}\Omega \text{cm}^2$ to few $M\Omega \text{cm}^2$, measured R_{sh} values do not exceed 150 Ωcm^2 . The reason might be the small dimensions of the samples. Heterogeneous in the epitaxial lateral overgrowth layers, have higher surface ratio in solar cells which have smaller surface. Relatively small



Figure 2.6: Example cross sections of the ELO layers with a tin (Sn) metallic solvent trapped inside the structure.

shunt resistance means that there are points where p-n junction is locally short circuited in the material structure. Microscopic examination revealed that layer there are some remaining of the metallic solvent used during the liquid phase epitaxy process inside the ELO (Rysunek 2.6). Probably this is the cause of decrease of the shunt resistance and some energy loses. It is probable that epitaxial lateral overgrowth solar cells with a bigger surface would have had higher R_{sh} .

2.2 Quantum Efficiency

Analysing quantum efficiency curves $QE(\lambda)$ one can conclude where there is a problem with recombination, within the solar cell structure. Figure 2.7 shows $QE(\lambda)$ curves for four different solar cells with a different sizes of inner SiO₂ mirror, obtained with the same cooling rate during LPE process. For low wavelengths which are absorbed near the surface, difference between the curves is very small. The



Figure 2.7: Quantum efficiency for solar cells with four different inner dielectric mirror sizes (SP).

difference begins to be noticeable for the wavelengths which are absorbed deeper in the material (2 μ m to 15 μ m). Maximum quantum efficiency (80%) is observed for the solar cell which is based on the ELO layers with a inner mirror (SP=90%). Figure 2.8 shows a relative difference($D_{\%}$) between a ELO layer solar cell quantum efficiency (QE_{ELO}) and a quantum efficiency of the solar cell without inner dielectric mirror(QE_{LPE}):

$$D_{\%} = 100\% \cdot \frac{QE_{ELO} - QE_{LPE}}{QE_{max}},$$
(2.3)

where QE_{max} - maximum value of the QE for the solar cell made from the ELO layer.

For high energy photons $(0, 1\mu \text{m} < \lambda < 1\mu \text{m})$ small decrease of the relative QE is noticeable (5%) (Figure 2.8). Higher surface defect density of the ELO layer can be the cause. These defects arise while growing lateral "wings" join each other. It can be the source of recombination for carriers generated by high energy photons. Because of a different way of growth, surface defect density in the LPE layers can lower.

Positive difference for the ELO-based solar cell is noticeable for the wavelengths of the 520 nm - 1100 nm range and it reaches 17%. This means that some photons which are not absorbed in the active layer are reflected from the inner SiO₂ mirror and come back to the active layer with a p-n junction (Figure 2.1) increasing absorption probability. Inner mirror through the total inner reflection enables to absorb low-energy photons, which otherwise, would be absorbed deep in the material out of reach of the p-n junction.



Figure 2.8: Difference between quantum efficiency of the ELO based solar cell and the LPE based solar cell depending on the wavelength λ .s

Table 2.4: Width of the epitaxial layers (h) obtained in the experiment. Δh -measurement uncertainty of h.

mask no.	SP [%]	c.r. [K/min]	h_{ELO} [µm]	$\Delta h \ [\mu m]$
1	80	0,25	20,9	1,8
T	80	0,5	29,1	2,1
9	75	$0,\!5$	25,1	3
	10	0,75	19,49	1,7
		1	17,2	1,6
3	90	0,25	20	1
	50	0,5	26,9	1,5
		0,75	24,2	2,1
1	70	0,25	30,9	1,7
1 1	10	0,75	20,2	1,5
		1	16	2
LPF	LPE 0	0,25	16,3	0,2
		0,5	17,4	0,4
		0,75	15	0,5
		1	16,4	0,5

2.3 Microscopic examination

The analyse of the ELO-based solar cells cross sections showed that an average width of the ELO layers is 21 μ m (Chapter 1.2.4, Table 2.4).

In the figure 2.9 some occasional irregularities of the growing layer, precisely on the edges of the samples, can be observed. It can cause energy loses in the photovoltaic

conversion. It was localised by infrared thermography and cut by a UV laser (Chapter 1.2.3).



Figure 2.9: Picture taken by a scanning electron microscope showing morphology of the edge of the sample with an area with continues layer and an area with irregularities.

Summary and conclusions

The main purpose of the experimental research presented in this work was to find the optimal lateral thin films growth conditions in liquid phase epitaxy for photovoltaic applications. Lateral layers which are grown on the partially masked by dielectric substrate, are characterised by lower defects density than a base substrate. It means that costs of obtaining thin film structure for solar cell decreases due to the possible use of low quality silicon as a growing substrate. Specially designed dielectric mask not only prevents crystallographic defects from propagation to a lateral layer, but also fulfils a role of an inner mirror for incident light. It is very important for solar cells designing because this structure enables to increase the optical way inside the material, which increases the absorption probability. The low level of complexity and low apparatus costs are undoubtedly the advantage of this method. Moreover, metallic solvents and saturation substrates can be used many times without any loses in lateral layers quality. It means that the material loses during the solar cells with classical technologies.

Producing solar cells based on the epitaxial lateral overgrowth layers was realised in two stages. In order to get thin silicon films, liquid phase epitaxy process was carried out on the selective masked by dielectric (SiO₂) silicon < 111 > substrates. Four different masks, which are characterized by different surface coverage ratio (SP) (SP=70%, 75%, 80%, 90%), were used. Four different cooling rates were introduced (c.r. = 0, 25K/min, 0, 5K/min, 0, 75K/min, 1K/min), during LPE process. Argon was used, as an ambient gas, composition of tin and aluminium (Sn+Al) as an metallic solvent. Temperature difference during the process ($\Delta T = 60$ K) enabled full coalescence of the growing layers. Layers obtained in the LPE process had an average width $h_{ELO} = 21 \ \mu m$ and p-type conductivity.

The second stage of solar cells production used ELO layers as a base for the solar cells. p-n junction was created by phosphorous diffusion. 80 nm silicon nitride layer was deposited as an anti-reflection coating. Front metallic contacts were made of Ti/Pl/Ag, rear contacts were made of aluminium.

In order to establish physical and electrical parameters of the solar cells I-V characteristics, quantum efficiency, LBIC (Light Beam Induced Current) and infrared thermography was done.

The main parameter, which was used to make a comparison, was a short circuit current density (J_{SC}) - it gives information on the maximal number of photo generated carriers, which was separated by p-n junction. This parameter depends on the quality of the ELO layer. The rest of parameters which are characterising solar cell were only quoted because of the lack of solar cells production process optimization like: surface passivation, p-n junction depth, metallic contacts etc.

The analysis of experimental research has shown that the maximum short circuit current density for the cooling rates c.r. = 0,25K/min and 0,5K/min occurs for 80% dielectric coverage ratio and for c.r. = 0,75K/min and 1K/min cooling rates it does for 70% coverage of the dielectric inner mirror. The research proved that the inner mirror with a high coverage ratio (SP) is not convenient for the photovoltaic conversion. Probably it is due to the high distances between the neighbouring silicon windows, which causes some irregularities in the growing ELO layer. This creates recombination centres, which decreases positive effect of the total inner reflection.

A parasitic resistances comparison and microscopic examination proved that the metallic solvent used in the LPE process is trapped in some places inside the silicon ELO structure and locally short circuits the p-n junction.

It is worth noticing that short circuit current density for ELO based solar cells is always higher than for solar cells produced from thin silicon films obtained in the classic liquid phase epitaxy. It means that the total internal reflection from the SiO_2 layer has a positive effect on the photovoltaic conversion. Quantum efficiency examination also proves this statement: the difference between solar cells with the inner mirror and without reaches 17%.

The infrared thermography examination showed that there are some points where energy loses is observed, on the edges of the samples. Small surfaces of the samples were probably the cause of this effect. It may be minimised after some modification of the apparatus to conduct introduction to the reactor bigger samples possible [38, 39, 40, 41].

The main conclusions which are the result of this work are as follows:

• solar cells based on the silicon lateral epitaxial layers obtained in the liquid phase epitaxy are characterised by a higher value of the short circuit current density than solar cells based on the thin epitaxial layers without inner dielectric layer;

- inner mirror made of silicon dioxide reflects photons which are not absorbed in the solar active layer, in the p-n junction direction which increases the absorption probability;
- optimal liquid phase epitaxy growth conditions depend on the dielectric coverage ratio (SP) on the growth substrate. For cooling rate c.r. = 0,25K/min and 0,5K/min optimal SP equals 80%, for cooling rates c.r. = 0,75K/min and 1K/min optimal SP is 70%;
- dielectric coverage ratio (SP) 90% is not convenient for photovoltaic conversion due to the higher density of the recombination centres in the ELO layer;
- analysis of the external quantum efficiency showed that the difference between ELO based solar cells and solar cells without inner mirror reaches 17% to ELO advantage;
- liquid phase epitaxy is relatively cheap and safe thin films production process and complexity of the apparatus are low. It leads to low exploitation costs.
- in the ELO-LPE process one can use metallic solvent repeatedly which also decreases the costs of the solar cells production;
- argon can be used as an ambient gas in ELO-LPE process for thin films production. In classical LPE method usually hydrogen is used but it is highly flammable and it creates a risk of explosion so additional security apparatus is required. Using argon does not create that kind of complications.
- the liquid phase epitaxy process for silicon lateral thin films for photovoltaic application can be used as an alternative for classical methods of thin film solar cells production.

As a result of this work following works have been published:

- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, A. Kaminski, A. Fave. Analisis of internal reflectivity of silicon ELO PV cells obtained by LPE. Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, Hawaii, USA 2010, in print;
- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, J.Mucha, M. Sordyl, K. Zabielski, D.Szymczuk, A. Zdyb. *Progress of development of PV systems in southeastern Poland*. Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, Hawaii, USA 2010, in print;

- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, A. Kaminski, A. Fave. Analisis of internal reflectivity of silicon ELO PV cells obtained by LPE. Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, Hawaii, USA 2010, w druku;
- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, J.Mucha, M. Sordyl, K. Zabielski, D.Szymczuk, A. Zdyb. *Progress of development of PV systems in southeastern Poland*. Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, Hawaii, USA 2010, w druku;
- <u>K. Cieslak</u>, J. M. Olchowik, S. Gulkowski, *Optimisation oof the liquid phase epitaxy process for photovoltaic applications*. Folia Scientarium Universitas Technicae Resoviensis. 271, z. 57 (2010), 83-86,
- S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, J. M. Olchowik. Modeling of thin epilayer growth for photovoltaic applications. Folia Scientarium Universitas Technicae Resoviensis. 271, z. 57 (2010), 205-2010,
- S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, J. M. Olchowik. Symulacje komputerowe wzrostu warstw epitaksjalnych. Wydawnictwo PSW w Bialej Podlaskiej, Biala Podlaska 2009,
- J. M. Olchowik, R. Tomaszewski, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, J. Adamczyk. Comparison Analysis of the Photovoltaic Modules Efficiency Working In a Hybrid System after Five Years of Exploitation Under South-East Poland Conditions. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany,
- J. M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, M. Sorodyl, S. Gulkowski. Analysis of the Photovoltaic Development under South-East Poland Conditions. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany,
- J. M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, K. Zabielski, I. Jozwik, A. Rudawska. Analysis of ambient gas influence on silicon layers crystallized by means of LPE. Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4423 - 4425,
- J. M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, K. Zabielski, I. Jozwik, A. Fave, A. Kaminski. *Influence of LPE process technological conditions on Si ELO layers morphology*. Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4287 -4289,

- J.M. Olchowik, <u>K. Cieslak</u>, S. Gulkowski, I. Jozwik, J. Mucha, A.Fave, A. Kaminski-Cachopo. Comparative analysis of crystallization of si elo layers obtained in temperature gradient and by standard LPE method for photovoltaic application. Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008, Valencia, Spain, (CD) p. 2199,
- <u>Cieslak K.J.</u>, Fave A., Gulkowski S., Olchowik J.M., Jozwik I., Lemiti M., Kutsukake K., Pan W., Usami N. *Examination of Crystaline Si Thin Film Solar Cells Made From Epitaxial Lateral Overgrown Layers*. Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008, Valencia, Spain, (CD) p. 2258,
- Olchowik J.M., Tomaszewski R., Adamczyk J., Gulkowski S., Zabielski K., <u>Cieslak K.J.</u> Four Years Exploitation Analysis of the Hybrid Solar System in South-Eastern Poland Conditions. Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008, Valencia, Spain, (CD) p. 3084,
- A. Zdyb, <u>K. Cieslak</u>, J. M. Olchowik. Properties of films fabricated from ZnS/Mn2+ nanoparticles. Materials Science-Poland, Vol. 26, No. 2, 2008,
- 16. J.M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. J. Cieslak</u>, S. Olchowik, K. Zabielski, I. Jozwik, D. Szymczuk, J. Adamczyk, R. Tomaszewski. Analysis of the influence of diffuse solar radiation on the efficiency of photovoltaic conversion at south-eastern Poland condition. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy,
- J.M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K.J. Cieslak</u>, J. Banas, I. Jozwik, D. Szymczuk, K. Zabielski, J. Mucha, M. Zdrojewska, J. Adamczyk, R. Tomaszewski. *Analysis of temperature influence on the monocrystalline silicon solar cells efficiency under the south-easterly Poland conditions*. Materials Science-Poland, Vol. 24, No. 4, 2006, p. 1127,
- J. M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, I. Jozwik, J. Banas, S. Olchowik, A. Zdyb, D. Szymczuk, J. Adamczyk, . Tomaszewski, K. Zabielski, J. Mucha, T. Cieplak. *Comperative study of the solar modules performance in the hybrid* system in south-easterly Poland during first two years of exploitation. Procceedings 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany; p. 3049,

- J. M. Olchowik, S. Gulkowski, <u>K. Cieslak</u>, I. Jozwik, J. Adamczyk, R. Tomaszewski,
 D. Szymczuk, J. Banas, K. Zabielski, J. Mucha. *Monitoring i optymalizacja* wykorzystania energii solarnej w Politechnice Lubelskiej. Pierwsza Miedzynarodowa Konferencja Energii Slonecznej i Budownictwa Ekologicznego Solina 2006, 17 - 20 maj 2006, Solina, Polska, str. 371,
- <u>K. Cieslak</u>, J.M. Olchowik. Analysis of wave packet interference pattern in Young experiment. Materials Science-Poland, Vol. 24, No. 4, 2006, p. 1037,
- I. Jozwik, J. M. Olchowik, <u>K. J. Cieslak</u>, S. Gulkowski. *Effect of Ar process gas epitaxial lateral overgrowth of Si on SiO2 coated Si substrates*. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, (CD) p. 1329,
- 22. <u>K.J. Cieslak</u>, I. Jozwik, S. Gulkowski, J.M. Olchowik, D. Szymczuk, K. Zabielski, J. Mucha, R. Tomaszewski, J. Banas, J. Adamczyk, T. Cieplak. *Response* of the Solar Cells in Hybrid System to Insolation Conditions of South-Easterly Poland. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, (CD) p. 2974,
- I. Jozwik, J. M. Olchowik, <u>K. J. Cieslak</u>, S. Gulkowski, *Effect of Ar process gas epitaxial lateral overgrowth of Si on SiO2 coated Si substrates*. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, (CD) p. 1329.

Bibliography

- K. Zweibel. Basic photovoltaic principles and methods. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1984.
- [2] W. Koch, A.L. Endros, D. Franke, C. Haßler, J.P. Kalejs, and H.J. Moller. Bulk Crystla Growth and Wafering fo PV in Photovoltaics Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd., Kidlington Oxford, 2003.
- [3] A. Goetzberg and CH. Hebling. Photovoltaic materials, past, present, future. Solar Energy Materials and Solar Cells, 62:1–19, 2000.
- [4] A. Goetzberg, C. Hebling, and H-W. Schock. *Photovoltaic Solar Energy Generation*, volume Volume 112/2005. Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, 2005.
- [5] R. Brendel and D. Scholten. Modeling light trapping and electronic transport of waffle-shaped crystalline thin-film Si solar cells. *Applied Physics A*, 69:201–213, 1999.
- [6] A. Goetzberger. Optical confinement in thin Si-solar cells by diffuse back reflectors. Proc. 15th Photovoltaic Specialists Conference, pages 867–870, 1981.
- [7] M. J. McCann, K. R. Catchpole, K. J. Weber, and A. W. Blakers. A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. part1: Native substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68:135–171, 2001.
- [8] R. B. Bergmann. Crystalline Si thin-film solar cells:a review. Applied Physics A, 69:187–194, 1999.
- [9] A. Goetzberger and V. U. Hoffmann. *Photovoltaic Solar Energy Generation*. Springer, Berlin, 2005.
- [10] W. Zimmermann, S. Bau, A. Eyer, F. Haas, and D. Oßwald. Crystalline silicon thin film solar cells on low quality Silicon substrates with and without SiO₂ intermediate layer. 16th European Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, pages 1144–1147, 2000.

- G. Beaucarne et al. Epitaxial thin-film Si solar cells. Thin Solid Films, 511-512:533– 542, 2006.
- [12] S. Kolodinski et al. Thin film silicon solar cells from liquid phase epitaxy. 11th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux, page 53, October 1992.
- [13] P. Capper, S. Irvine, and T Joyce. *Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials* in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, 2006.
- [14] M. A. Herman. Krystalizacja warstw epitaksjalnych: pojecia i problemy podstawowe (ed. K. Sangwal). Wyd. Wyzszej Szkoly Pedagogicznej w Czestochowie, Czestochowa, 1990.
- [15] K. J. Waber, A. W. Blakers, M. J. Stocks, and A. Thompson. Silicon liquid phase epitaxy for epilift solar cells. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pages 1265–1267, 2003.
- [16] Z. Shi, W. Zhang, G. F. Zheng, V. L. Chin, A. Stephensen, and M. A. Green. The effects of solvant and dopant impurities on the performance of LPE solar cells. *First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pages 1339–1342, 1994.
- [17] J. Hotzel, K. Peter, and E. Bucher. Crystalline silicon solar cells prepared by a rapid liquid phase epitaxy (RLPE) growth technique. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pages 1421–1423, 1997.
- [18] K. Peter, R. Kopecek, P. Fath, E. Bucher, and C. Zahedi. Thin film silicon solar cells on upgraded metallurgical silicon substrates prepared by liquid phase epitaxy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74:219–223, 2002.
- [19] J. H. Werner, J. K. Arch, R. Brendel, G. Langguth, M. Konuma, and E. Bauser. Crystalline thin film silicon solar cells. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pages 1823–1826, 1994.
- [20] J. Kraiem, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, I. Jozwik, and J.M. Ochowik. In 18th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pages 1158–1161, May 2004.
- [21] K. Borkowski. Epitaksja z fazy cieklej (ed. K. Sangwal). Wyd. Wyzszej Szkoly Pedagogicznej w Czestochowie, Czestochowa, 1990.
- [22] M.G. Astles. Liquid phase epitaxial growth of III-V compound semiconductor materials and their device applications. IOP Publishing Ltd., England, 1990.
- [23] T.F. Ciszek, M.R. Page, T.H. Wang, and J.A. Casey. Float-zone and czochralski crystal growth and diagnostic solar cell evaluation of a new solar-grade feedstock source. *Proceedings of the 29th IEEE PV Specialists Conference*, 2002.

- [24] Y. Suzuki and T. Nishinaga. Epitaxial lateral overgrowth of si by LPE with Sn solution and its orientation dependance. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28:440– 445, 1989.
- [25] J. Gray. The Physics of the Solar Cell in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (ed. A. Luque, S. Hegedus). Wiley, West Sussex, 2003.
- [26] http://snf.stanford.edu/process/lithography/liftoff.html.
- [27] http://pvcdrom.pveducation.org/.
- [28] T. Markvart and L. Cast ner. Principles of Solar Cell Operation in Photovoltaics Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd., Kidlington Oxford, 2003.
- [29] Newport Oriel QE/IPCE Measurement Kit. Dokumentacja aparatury do sporzadzania krzywych wydajnosci kwantowej.
- [30] M. A. Green and M. J. Keevers. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 3:189 – 192, 1995.
- [31] M. Simon and E. L. Meyer. Detection and analysis of hot-spot formation in solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94:106 – 113, 2010.
- [32] J. P. Boyeaux, A. Kaminski, A. Fave, and A. Laugier. Local characterisation of large area multicrystalline solar cells by non-destructive mapping. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4:261–263, 2001.
- [33] J. M. Marshall and D. Dimova-Malinovska. Photovoltaic and photoactive materials: properties, technology, and applications. NATO Science Series. Kluwer Academic Publishers, Sozopol, Bulgaria, 2001.
- [34] D. Holiday, R. Resnick, and J. Walker. *Podstawy Fizyki*, volume 3. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [35] S. Kinoshita, Y. Suzuki, and T. Nishinaga. Epitaxial lateral overgrowth of Si on non-planar substrate. *Journal of Crystal Growth*, 115:561–566, 1991.
- [36] H. Raidt, R. Kohler, F. Banhart, B. Jenichen, A. Gutjar, M. Konuma, I. Silier, and E. Bauser. Adhesion in growth of defect-free silicon over silicon oxide. *Journal of Applied Physics*, 80:4101–4107, 1996.
- [37] K.J. Cieslak, A. Fave, S. Gulkowski, J.M. Olchowik, I. Jozwik, M. Lemiti, K. Kutsukake, and N. Usami W. Pan. Examination of crystaline si thin film solar cells made from epitaxial lateral overgrown layers. *Proceedings of the 23rd EU PVSEC*, page 2258, 2008.

- [38] K. J. Weber, A. W. Blakers, M. J. Stocks, and A. Thompson. Silicon liquid phase epitaxy for epilift solar cells. In 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pages 1265–1267, Osaka, Japan, 2003.
- [39] M. Konuma, E. Czech, I. Silier, and E. Bauser. Liquid phase epitaxy centrifuge for 100 mm diameter si substrates. *Applied Physics Letters*, 63:205–207, 1993.
- [40] K. Peter, R. Kopecek, P. Fath, E. Bucher, and C. Zahedi. Thin film silicon solar cells on upgraded metallurgical silicon substrates prepared by liquid phase epitaxy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74:219–223, 2002.
- [41] M. Muller, R. Kopecek, P. Fath, C. Zahedi, and K. Peter. Silicon LPE on substrates from metallurgical silicon feedstock for large scale production. In 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pages 1221–1224, Osaka, Japan, 2003.