



Wytworzenie złącza p-n oraz warstwy pasywującej w krzemowym ogniwie fotowoltaicznym

M. Prokopiuk vel Prokopowicz, L.A. Dobrzański, A. Drygała, A. Tomiczek

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie

email: marzena.prokopiuk@polsl.pl, leszek.dobrzanski@polsl.pl, aleksandra.drygala@polsl.pl, anna.tomiczek@polsl.pl

Streszczenie: Krzem jest i w dalszym ciągu pozostanie podstawowym pierwiastkiem stosowanym w produkcji ogniw fotowoltaicznych. Ogniwa z krzemu stanowią ponad 80% przemysłu fotowoltaicznego, który jest jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu w ostatnich latach, a dynamika jego wzrostu porównywalna jest z rozwojem przemysłu mikroelektronicznego w początkowym okresie jego rozkwitu. Podstawowym elementem krzemowego ogniwa fotowoltaicznego jest złącze p-n, które otrzymuje przez wygrzewanie krzemu typu p w atmosferze domieszkującej. W celu zmniejszenia strat wynikających z rekombinacji powierzchniowej wykonuje się pasywację którą można otrzymać przez utlenianie powierzchni Si lub nanoszenie warstwy SiO₂.

Abstract: Silicon is and still remains an essential element used in the production of photovoltaic cells. Silicon cells represent more than 80% of the photovoltaic industry, which is one of the fastest growing industries in recent years, and the dynamics of its growth is comparable to the development of the microelectronics industry in the initial period of its flowering. The basic element of a silicon solar cell is a p-n junction, which is obtained by heating p-type silicon in the doped atmosphere. In order to reduce losses resulting from the surface recombination, the silicon surface is passivated by oxidation of the Si surface or by SiO₂ layer deposition.

Słowa kluczowe: krzemowe ogniwa fotowoltaiczne, złącze p-n, warstwa pasywująca

1. WSTĘP

Dziura ozonowa, efekt cieplarniany i kwaśne deszcze to jedne z poważniejszych problemów ekologicznych współczesnego świata zagrażających zdrowiu i życiu. Są one skutkiem m.in. masowego spalania paliw kopalnych takich jak: węgiel i ropa naftowa. Kluczem do rozwiązania tych kwestii jest rozwój technologii odnawialnych źródeł energii.

Dużym zainteresowaniem cieszy się produkcja energii elektrycznej z energii promieniowania słonecznego. Z powodu niskich kosztów eksploatacji i prostoty instalacje fotowoltaiczne doskonale nadają się do zaopatrywania w energię zarówno obiekty będące

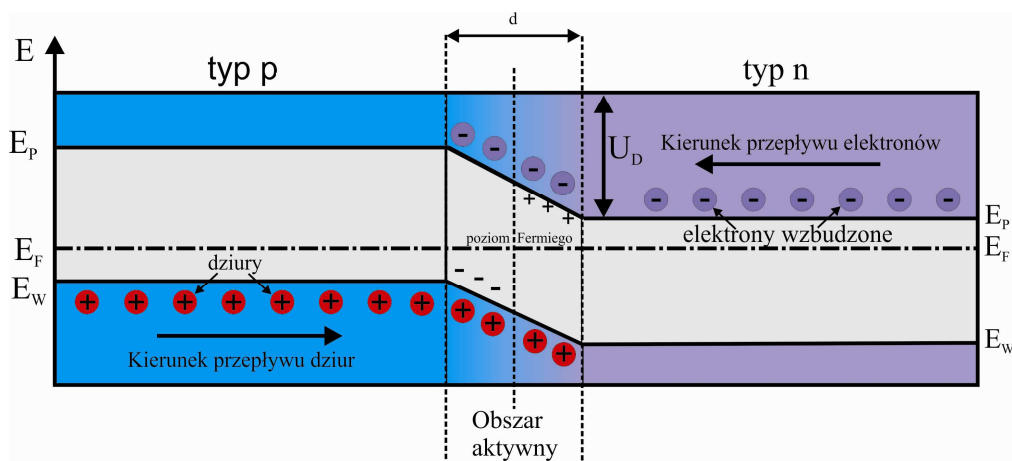
poza zasięgiem sieci energetycznej, jak i do niej podłączone. W wielu przypadkach są mniej kosztownym rozwiązaniem niż bezpośrednie rozciągnięcie sieci energetycznej [1,2].

Rozwój fotowoltaiki jest wynikiem postępu w dziedzinie materiałów i technologii oraz wdrożonych w wielu krajach programów, mających na celu jej upowszechnianie. Ogniwa z krzemu mono - i polikrystalicznego stanowią ponad 80% przemysłu fotowoltaicznego, który jest obecnie jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu [3].

Ogniwo fotowoltaiczne wykonane jest z półprzewodnikowej płytki posiadającej złącze p-n. Na granicy obu obszarów istnieje bardzo duży gradient koncentracji elektronów i dziur. Gradient ten powoduje dyfuzję dziur z obszaru p do n oraz dyfuzję elektronów z obszaru n do p. W rezultacie tej dyfuzji w pobliżu linii złącza tworzy się ładunek przestrzenny (rys. 1) [4]:

- po stronie obszaru n ładunek dodatni, gdyż z tego obszaru elektrony odpływają, a pozostają nieskompensowane dodatnie ładunki nieruchomych jonów donorowych oraz przybywają do tego obszaru dodatnie dziury z obszaru p,
- po stronie obszaru p ładunek ujemny, gdyż przez dyfuzję nośników wytwarza się tutaj obszar ujemnego ładunku nieruchomych jonów akceptorowych oraz przybywają do tego obszaru ujemne elektrony z obszaru n.

W ten sposób w obszarze złącza p - n powstaje warstwa ładunku objętościowego, w której tworzy się bariera w postaci różnicy potencjałów nazywana napięciem dyfuzyjnym (U_D) i pole elektryczne skierowane od obszaru n do obszaru p, które przeciwdziała dalszemu zjawisku dyfuzji [4,5].



Rysunek 1. Model energetyczny pasmowy idealnego złącza p-n, gdzie: E_p - dno pasma przewodnictwa, E_w - wierzchołek pasma walencyjnego, E_F - poziom Fermiego, U_D - napięcie dyfuzyjne, d - szerokość warstwy zaporowej [4]

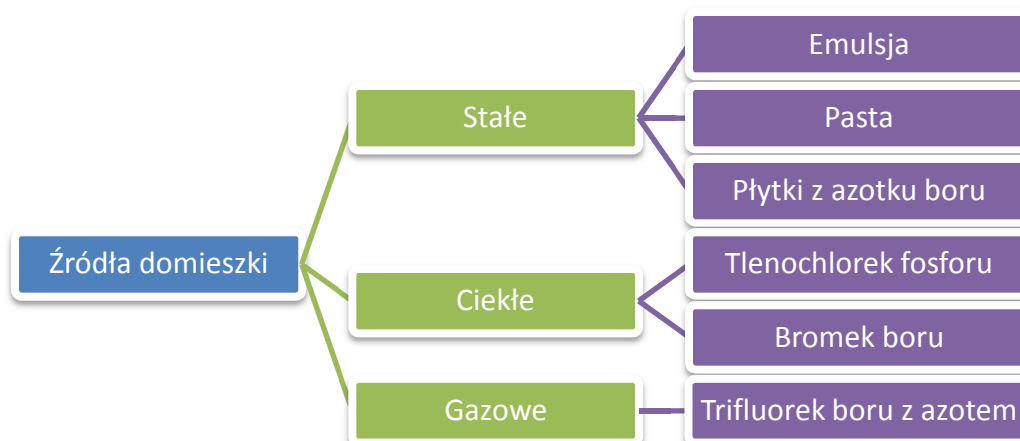
Figure 1. Energy-band diagram of ideal p-n junction

Oprócz nośników większościowych istnieją w obydwu obszarach złącza nośniki mniejszościowe. Powstają one w rezultacie generacji termicznej par elektron - dziura. Bariera potencjału, która jest wytworzona w wyniku dyfuzji nośników większościowych, sprzyja odpływowi nośników mniejszościowych z obydwu obszarów. Ruch tych nośników stanowi prąd ciemny, przeciwnie skierowany do prądu dyfuzyjnego. Oświetlenie złącza p-n fotonami o energii równej lub większej od energii odpowiadającej szerokości przerwy energetycznej E_g ($h\nu \geq E_g$) powoduje powstanie po obydwu stronach złącza pary elektron - dziura. Pole elektryczne, związane z obecnością złącza, powoduje rozdzielanie nośników o przeciwnych

ładunkach elektron - dziura i przesuwa każdy z nośników w przeciwnym kierunku - elektrony do obszaru n, a dziury do obszaru p. Takie rozdzielanie ładunków powoduje, że w ogniwie słonecznym powstaje napięcie. Fotony padając na półprzewodnikowe złącze p-n powodują wygenerowanie prądu stałego o napięciu zależnym od materiału ogniwa (dla krzemu około 0,5 V) i natężeniu zależnym od powierzchni ogniwa fotowoltaicznego. Po dołączeniu obciążenia do zacisków płynie przez nie prąd elektryczny [6,7].

2. DYFUZYJNE TWORZENIE ZŁĄCZA P-N

Niezbędnym elementem krzemowego ogniwa fotowoltaicznego pozwalającym na wytwarzanie prądu elektrycznego jest złącze p-n, które można otrzymać różnymi metodami. Jedną z nich jest dyfuzyjne tworzenie złącza p - n, które polega na wygrzewaniu płytek krzemowych w atmosferze domieszkującej. Złącze p - n jest wytwarzane metodą dyfuzji domieszki (zwykle donorowej) do płytki bazowej (typu p) przez jedną z jej powierzchni. Powstała warstwa staje się półprzewodnikiem typu n w przypadku, gdy koncentracja donorów w przypowierzchniowej warstwie krzemu (pierwotnie typu p) jest większa od koncentracji akceptorów. Na rysunku 2 przedstawiono rodzaje źródeł domieszki [7,8].



Rysunek 2. Rodzaje źródeł domieszki [9]

Figure 2. Types of dopant sources [9]

Rodzaj domieszki wykorzystanej w dyfuzji wpływa na rodzaj zmian własności elektrycznych krzemu. Do krzemu mogą dyfundować pierwiastki: z III grupy układu okresowego, które wprowadzone do krzemu stają się z w nim akceptorami, z V grupy układu okresowego, stające się donorami, złoto, miedź, wpływające na czas życia nośników ładunku [10].

W celu doboru domieszki donorowej lub akceptorowej niezbędna jest znajomość energii jonizacji oraz szybkość dyfuzji domieszek. Energia jonizacji służy do określenia głębokości poziomów akceptorowych i donorowych w pasmie zabronionych (tab. 1). Domieszki dyfundujące po międzywęzłach (złoto, miedź) wnikają do krzemu dużo szybciej niż pierwiastki dyfundujące po węzłach (akceptorowe i donorowe). Miarą szybkości dyfuzji domieszek w krzemie jest współczynnik dyfuzji D (tab. 2) [10]:

—

(1)

gdzie: D_0 - dyfuzyjność [m^2/s], E_A - energia aktywacji [eV], T - temperatura dyfuzji [$^\circ\text{C}$], k - stała Boltzmann

Tablica 1. Energia jonizacji domieszek w krzemie [10]

Table 1. Ionisation energy of dopants in silicon [10]

Rodzaj domieszki	Domieszka	Energia jonizacji E_j [eV]
Akceptory	Bor	+0.046
	Gal	+0.057
	Glin	+0.065
	Ind	+0.16
	Tal	+0.26
Donory	Arsen	-0.049
	Antymon	-0.039
	Bizmut	-0.068
	Fosfor	-0.044
Amfotery	Miedź	{+0.24 -0.49
	Złoto	{+0.35 -0.54
	Cynk	{+0.31 -0.55
	Żelazo	{+0.40 -0.55

Tablica 2. Własności najważniejszych domieszek krzemu w temperaturze 1200 $^\circ\text{C}$ [10]

Table 2. The most important properties of the silicon impurities at 1200 $^\circ\text{C}$ [10]

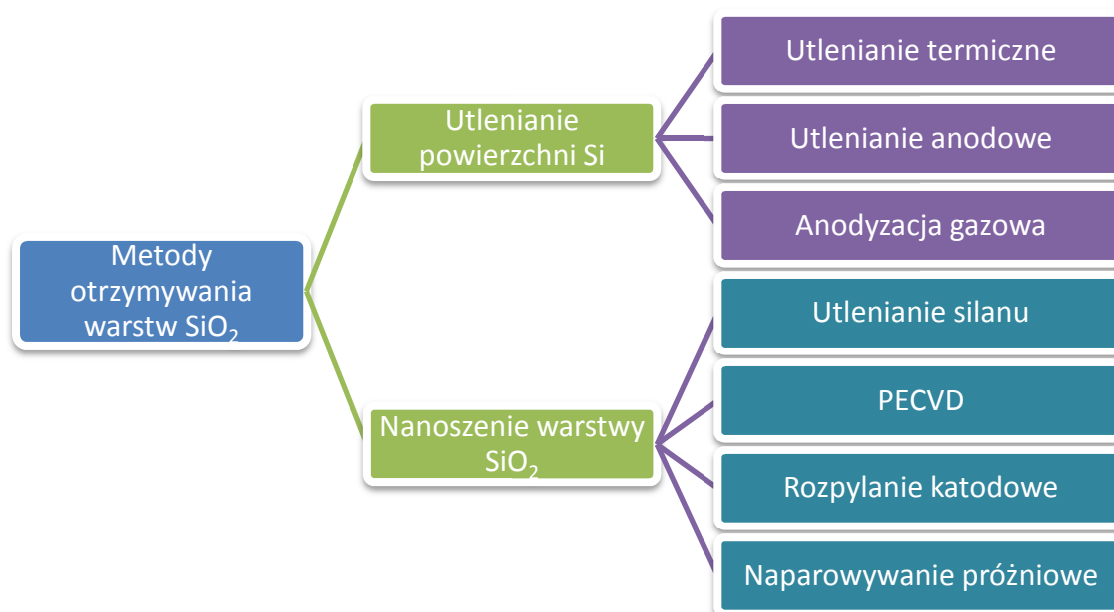
Domieszka	Współczynnik dyfuzji D [m^2/s]	Dyfuzyjność D_0 [m^2/s]	Energia aktywacji E_A [eV]	Rozpuszczalność [m^{-3}]	Mechanizm dyfuzji ¹⁾
Bor	$2.8 \cdot 10^{-16}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.69	$5.0 \cdot 10^{26}$	s
Gal	$5.0 \cdot 10^{-16}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	3.51	$4.0 \cdot 10^{25}$	s
Glin	$1.3 \cdot 10^{-16}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	3.36	$1.9 \cdot 10^{25}$	s
Ind	$8.0 \cdot 10^{-17}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	3.90	$1.0 \cdot 10^{25}$	s
Tal	$1.0 \cdot 10^{-17}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	3.90	$1.0 \cdot 10^{23}$	s
Arsen	$2.5 \cdot 10^{-17}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	3.56	$1.6 \cdot 10^{27}$	s
Antymon	$2.1 \cdot 10^{-17}$	$5.6 \cdot 10^{-8}$	3.95	$5.0 \cdot 10^{25}$	s
Bizmut	$1.9 \cdot 10^{-17}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.64	$4.0 \cdot 10^{23}$	s
Fosfor	$3.0 \cdot 10^{-17}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.69	$1.2 \cdot 10^{27}$	s
Złoto	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	1.1	$8.0 \cdot 10^{22}$	i, s
Miedź	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	1.0	$1.0 \cdot 10^{24}$	i, s

¹⁾ i = międzywęzłowy, s = podstawieniowy

3. PASYWACJA POWIERZCHNI KRZEMU

W celu zredukowania strat spowodowanych przez rekombinację powierzchniową wykonuje się pasywację którą można otrzymać przez utlenianie powierzchni Si lub nanoszenie warstwy SiO_2 (rys. 3). Zasadniczo pasywację wykonuje się przez wygrzewanie płytki krzemowej

w strumieniu gazu obojętnego, na przykład azotu z dodatkiem suchego tlenu. W rezultacie powstaje cienka warstwa dwutlenku krzemu o kontrolowanej grubości [7,9].



Rysunek 3. Metody otrzymywania warstw SiO₂ [9]

Figure 3. Methods for the preparation of SiO₂ layers [9]

4. PIEC DO DYFUZJI I PASYWACJI PÓLPRZEWODNIKÓW

Zarówno złącze p-n jak i warstwę pasywującą można otrzymać w piecu do dyfuzji i pasywacji półprzewodników PDO-180M firmy Czylok (rys. 4, tab. 3) znajdującego się w laboratorium Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych w Gliwicach. Piec ten składa się z następujących zespołów: trzystrefowego cylindrycznego układu grzewczego, kwarcowego reaktora z zespołem gazoszczelnych głowic, układu dozowania gazów z filtrem (osuszaczem) oraz saturatorem, układu sterowania z dotykowym panelem operatorskim [11].

W piecu PDO-180M możliwe jest wytworzenie warstwy typu n na podłożu krzemowym typu p w temperaturze do 1100 °C w obecności tlenu w strumieniu azotu pełniącego rolę gazu nośnego, który wprowadza tlenochlorek fosforu (POCl₃) (źródło domieszki fosforowej) do komory reakcyjnej. Dodatkowo w piecu można otrzymywać warstwę pasywującą dwutlenku krzemu (SiO₂) przez wygrzewanie płytki krzemowej w strumieniu gazu obojętnego N₂ i tlenu.

Tablica 3. Dane techniczne pieca PDO-180M [11]

Table 3. Technical data of PDO-180M furnace [11]

Rodzaj pieca	rurowy - poziomy - trzystrefowy
Zakres temperaturowy pieca	20-1100 °C
Maksymalna temperatura pracy	1100 °C
Materiał reaktora	szkło kwarcowe
Materiał wysięgnika płytek	szkło kwarcowe
Moc grzałek pieca	9900 W



Rysunek 4. Piec do dyfuzji i pasywacji półprzewodników PDO-180M firmy Czylok
Figure 4. Furnace for diffusion and passivation of semiconductor PDO-180M Czylok company

LITERATURA

1. M. Horne, R. Hill, R. Giddings, Visualization of photovoltaic clad buildings, *Building Research & Information*, 27/2 (1999), s. 96-108.
2. J. Żelazny, R. Ciach, *Materiały i technologie fotowoltaiczne*, Fundacja Rozwoju Nauk Materiałowych, Kraków, www.frnm.org.pl.
3. J. Wei, H. Zhang, L. Zheng, Ch. Wang, B. Zhao, Modeling and improvement of silicon ingot directional solidification for industrial production systems, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009), s. 1531-1539.
4. M.T. Sarniak, *Podstawy fotowoltaiki*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
5. Z. Celiński, *Materiałoznawstwo elektrotechniczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.
6. L.A. Dobrzański, *Niemetalowe materiały inżynierskie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
7. E. Klugmann - Radziemska, *Fotowoltaika w teorii i praktyce*, Wydawnictwo BTC, Legionowo 2010.
8. G.H Lee, Ch.K. Rhee, K.S. Lim, A study on the fabrication of polycrystalline Si wafer by direct casting for solar cell substrate. *Solar Energy* 80 (2006), s. 220-225.
9. *Materiały dydaktyczne z kursu: Upowszechnianie osiągnięć polskiej oraz światowej fotowoltaiki w procesie kształcenia na poziomie wyższym*, Kozy 2009/2010.
10. J. Adamczewska, J. Baykowski, T. Budzyński, itd., *Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
11. Dokumentacja techniczno-ruchowa pieca do dyfuzji i pasywacji półprzewodników PDO-180M firmy Czylok, Jastrzębie Zdrój 2012.