

УДК 621.312

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННОГО НА БОРОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

К.М. ГАМБАРЯН^{1*}, В.Г. АРУТЮНЯН¹, В.М. АРУТЮНЯН¹,
Т. ВОЕСК², R. BANSEN², C. EHLERS²

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Leibniz Institute for Crystal Growth, IKZ, Berlin

*e-mail: kgambaryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 15 августа 2018 г.)

Выращены слои поликристаллического кремния с размерами зерен в несколько десятков микрометров. Методики физического вакуумного осаждения (ФВО), перехода аморфный–жидкая фаза–кристаллический (АЖК) кремний, а также равновесной жидкофазной эпитаксия (РЖЭ) использованы при создании трех различных образцов. При создании первой структуры вначале на подложку была осаждена пленка аморфного кремния при комнатной температуре посредством ФВО с последующим нагреванием поверхности пленки до температуры $\sim 300^\circ\text{C}$ и распылением слоя индия. При создании второго образца, на поверхность АЖК слоя был осажден дополнительный слой кремния толщиной 400 нм. В третьей структуре было произведено наращивание зерен поликристаллического кремния с помощью РЖЭ. Полученные структуры имели сильное поглощение в средней ИК области спектра около 1960 см^{-1} . На кривой магнитосопротивления третьей структуры были выявлены шесть осцилляций со средним периодом $\delta B = 0.1214\text{ Т}$ при увеличении индукции магнитного поля от нуля до 1.6 Т. Предполагается, что эффект Ааронова–Бома либо кинетические явления на границах зерен ответственны за эти осцилляции. Численные оценки показывают, что из-за наличия сильного поглощения в средней ИК области должно произойти расширение спектра фотоотклика в длинноволновую область и увеличение эффективности преобразования солнечного (или другого теплового) излучения на $\sim 10\text{--}15\%$.

1. Введение

В настоящее время создание экономически выгодных и дешевых фотовольтаических (ФВ) и термофотовольтаических (ТФВ) структур является актуальной научной и инженерно-технической задачей. Помимо традиционных солнечных элементов ФВ элементы в последнее время все большее практическое

применение находят также в ТФВ преобразователях теплового излучения. Идея ТФВ конверторов была предложена более 50 лет назад [1] и стала практически реализуемой благодаря развитию технологии получения высокоэффективных ФВ элементов на основе узкозонных полупроводников [2, 3]. В общем случае ТФВ конвертор состоит из источника тепла, инфракрасного излучателя, селективного оптического фильтра и самого ФВ элемента. Источником ИК излучения является эмиттер, разогретый до высоких температур 1000–2000°С. Для разогрева материала эмиттера используется как концентрированное солнечное излучение, так и другие виды тепловой энергии.

Принципиальное отличие ТФВ генераторов от солнечных элементов состоит в следующем. Эффективность обычных солнечных элементов определяется солнечным спектром и солнечной энергией, падающей на единицу земной поверхности. Дальнейшее повышение к.п.д. солнечных элементов, помимо использования концентрированного солнечного излучения, возможно лишь за счет увеличения области спектральной чувствительности этих элементов. Решение этой задачи, например, путем использования tandemных структур с несколькими *p-n* переходами, *p-n* переходов с квантовыми точками и т. д. интересно, но требует использования более дорогих технологий, что повышает стоимость таких элементов. Известно также, что высокоэффективные ФВ и ТФВ структуры создаются на основе дорогих материалов, в частности, на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 и твердых растворов на их основе. Конечно, есть области применений, где эффективность и качество преобразователей являются основными требованиями, но, с другой стороны, для их более широкого применения создание экономически выгодных и дешевых ФВ и ТФВ структур является актуальной научной и технической задачей.

С этой точки зрения вместо использования в качестве подложек дорогостоящих соединений A^3B^5 и монокристаллического кремния, много научных и инженерных работ посвящены созданию структур на основе поликристаллического кремния, выращенного на дешевых подложках из боросиликатного стекла [4–8]. Однако проблема заключается в том, что при осаждении кремния на стекло происходит неэпитаксиальный рост (так называемый механизм Вольмера–Вебера) из-за принципиальной разницы кристаллографической структуры подложки и слоя. Поэтому нужны как соответствующие технологические, так и материаловедческие ухищрения для получения поликристаллического кремния с размерами зерен в несколько десятков микрон, что необходимо в эффективных ФВ структурах. Обычно, при осаждении слоев кремния на подложке из боросиликатного стекла используются разные технологические методы, в частности, газофазная эпитаксия (CVD), физическое вакуумное осаждение, термическое вакуумное осаждение, осаждение из органических растворов и т. д. После

чего, как правило, проводится термоотжиг при высоких температурах, а также обработка структур с помощью лазерного излучения или электронного пучка.

В институте по росту кристаллов в Берлине (Leibniz Institute for Crystal Growth, IKZ, Berlin) был предложен, запатентован и впоследствии опубликован интересный подход [8–16], смысл которого заключается в следующем. После осаждения аморфного кремния (a -Si), на его поверхность распыляется слой индия, который после нагревания превращается в капли с размерами в несколько сот нанометров. Капли индия, растворяя аморфный кремний и двигаясь по поверхности, оставляют трассы уже монокристаллического кремния (c -Si). Это так называемая технология аморфный–жидкая фаза–кристаллический (АЖК) кремний [11, 12]. При этом, как правило, получаются слои поликристаллического кремния с размерами зерен в несколько микрометров. Для дальнейшего наращивания и укрупнения зерен было предложено использовать технологию равновесной жидкофазной эпитаксии (РЖЭ) [6, 7, 10]. Основным преимуществом РЖЭ технологии является то, что она позволяет выращивать сравнительно толстые (в несколько десятков микрометров) и качественные эпитаксиальные слои высокой чистоты.

В настоящей работе представлены результаты по выращиванию на подложках из боросиликатного стекла совершенных и высокочистых слоев поликристаллического кремния с размерами зерен в несколько десятков микрометров. Исследованы электрофизические, оптические и магнитные свойства полученных структур для их дальнейшего применения в ФВ и ТФВ ячейках.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были изготовлены три структуры. При создании первой структуры в начале на подложку была осаждена пленка аморфного кремния при комнатной температуре путем ФВО, с последующим нагреванием поверхности пленки до температуры 300°C и распылением слоя индия. При этом образовывались наноразмерные капли расплавленного индия, которые двигаясь и растворяя аморфный кремний, оставляли за собой трассы монокристаллического кремния (технология АЖК). При создании второй структуры на поверхность первой структуры был осажден дополнительный слой кремния толщиной 400 нм при температуре 400°C. В третьей структуре, используя вторую структуру в качестве подложки, было произведено наращивание зерен поликристаллического кремния с помощью РЖЭ.

Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (HR-SEM, SEM-EDXA–FEI Nova 600–Dual Beam), FTIR–Nicolet/NEXUS инфракрасный спектрометр с Фурье-преобразованием и Keithley-6514 System электрометр были использованы для исследования морфологии поверхностей, спектров

поглощения, электрофизических и магнитных характеристик структур, соответственно. Для исследования вольт-амперных характеристик (I – V) и измерения магнетосопротивления (МС) были изготовлены мезаструктуры, удовлетворяющие техническим требованиям, предъявляемым к фотосопротивлениям. Геометрическая конфигурация и топология омических контактов была выбрана таким образом, чтобы обеспечить прохождение однородного поверхностного электрического тока. Активная рабочая поверхность структур была идентичной и составляла 1 мм^2 . Магнитное поле с индукцией до 1.6 Т было использовано для измерения МС.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлено изображение морфологии поверхности третьей структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения. Видно, что описанный выше технологический подход позволяет выращивать на подложках из боросиликатного стекла слои поликристаллического кремния с диаметром зерен в несколько десятков микрометров, что необходимо для создания высокоэффективных ФВ и ТФВ структур.

FTIR исследования спектров поглощения структур показали, что несмотря на то, что в экспериментах были использованы высокочистые кремний и индий наряду с основным пиком структуры имелось также сильное поглощение в средней инфракрасной области спектра в районе 1960 см^{-1} ($E = 0.243 \text{ эВ}$, $\lambda = 5.08 \text{ мкм}$). При измерении спектров поглощения структур была осуществлена

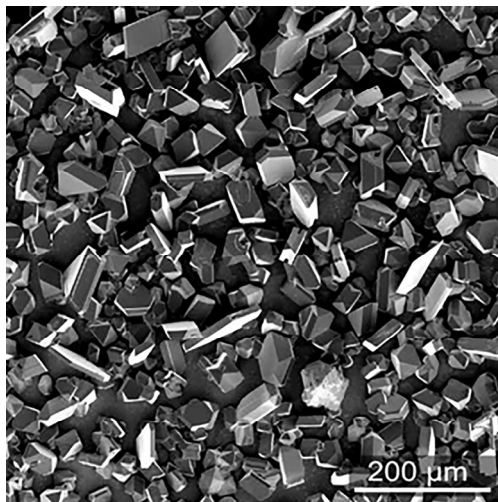


Рис.1. Морфология поверхности третьей структуры, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (Leibniz Institute for Crystal Growth (IKZ), Berlin, www.ikz-berlin.de).

следующая методика. Поотдельности были измерены спектры поглощения промышленной подложки из боросиликатного стекла и всей структуры. Используя программное обеспечение установки FTIR–Nicolet/NEXUS, были получены спектры поглощения выращенных слоев. На рис.2а представлен спектр поглощения третьей структуры: для всей структуры и для отдельно выращенного слоя. На рис.2b скомбинированы спектры поглощения слоев всех трех выращенных структур.

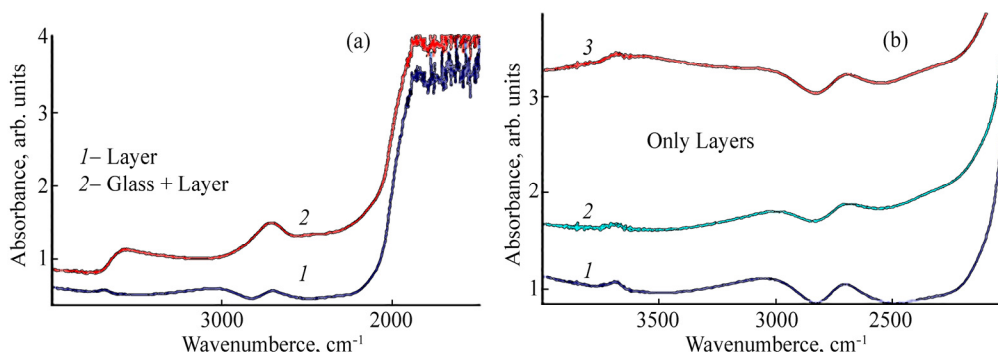


Рис.2. Спектры поглощения структур при комнатной температуре: (а) образец #3 (для структуры подложка+пленка и отдельно для пленки), (b) образцов #1–3 (только пленки).

Проведенные с помощью термозонда исследования показали, что слои всех трех структур имели *p*-тип проводимости. Это, скорее всего, связано с тем, что при АЖК и РЖЭ технологических процессах происходит внедрение атомов индия в поликристаллический кремний, создающее глубокие примесные уровни в запрещенной зоне. Этим объясняется сильное примесное поглощение в средней ИК области спектра.

Дополнительные исследования показали [8], что концентрация примесей в слое поликристаллического кремния третьей структуры, полученной методом РЖЭ, была $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Измерения вольт-амперных характеристик при комнатной температуре показали, что для всех трех структур они имели линейный характер. Наибольшее поверхностное сопротивление (35.7 кОм) имела третья структура, а наименьшее (1.3 кОм) – вторая.

Аналогичное поведение было выявлено при измерении магнетосопротивления структур. Наибольшее МС имела третья структура, а наименьшее – вторая. Измерения МС осуществлялись при комнатной температуре в геометрии Фарадея (магнитное поле направлено перпендикулярно поверхности структуры) при плавном увеличении индукции магнитного поля от нуля до 1.6 Т. Однако на кривых МС всех трех структур были выявлены явно выраженные изломы

(осцилляции). На рис.3а приведена кривая МС третьей структуры, а на рис.3б – ее производная, построенная для более четкого выявления осцилляций. На кривой МС третьей структуры при магнитных полях до 1.6 Т явно выражены шесть осцилляций (рис.3б) со средним периодом $\delta B = 0.1214 \pm 0.06$ Т. На наш взгляд, это либо обусловлено эффектом Ааронова–Бома (А–Б) [17–19], либо связано с кинетическими явлениями, происходящими на границах зерен поликристаллического кремния. Безусловно, этот экспериментальный результат требует более тщательного теоретического объяснения. Тем не менее, т. к. период осцилляций А–Б выражается как $\delta B = 4\Phi_0/\pi D_e^2$ [20], где $\Phi_0 = h/e$ – квантовый поток, расчеты показали, что диаметр циркуляций дырок в исследуемых структурах в среднем составляет $D = 215 \pm 10$ нм.

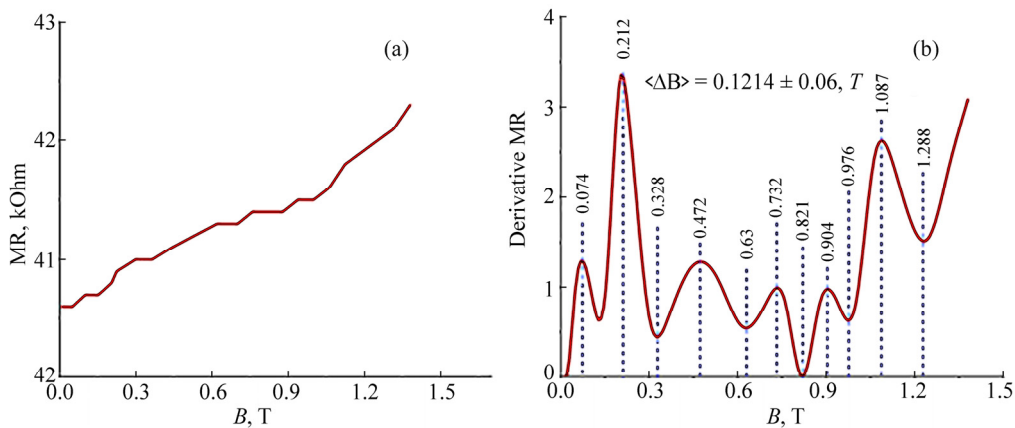


Рис.3. (а) Магнетосопротивление образца #3 в геометрии Фарадея при комнатной температуре и (б) производная магнетосопротивления.

Детальные исследования, проведенные с помощью атомно-силового микроскопа показали, что наряду с зернами поликристаллического кремния микрометрических размеров имеется также большой массив зерен с размерами от нескольких десятков до сотен нанометров (совпадение с расчетом диаметра циркуляции дырок). Мы предполагаем, что в наших структурах происходят также квантооразмерные явления, в частности А–Б эффект. Также известно, что применение квантооразмерных структур, в частности квантовых точек, приводит к расширению спектра фотоотклика ФВ и ТФВ структур [21]. Мы предполагаем, что полученные и исследованные в данной работе структуры должны иметь более широкий спектра фотоотклика как за счет поглощения через глубокие примесные уровни (red shift), так и за счет квантооразмерных эффектов (blue shift). По нашим предварительным оценкам к.п.д. преобразования солнечного (или другого теплового) излучения аналогичных ФВ и ТФВ структур должен повыситься на ~10–15% по сравнению имеющимся.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на подложке из боросиликатного стекла были выращены слои поликристаллического кремния с размерами зерен в несколько десятков микрометров. Техника ФВО, технология АЖК, а также РЖЭ были использованы при создании трех структур. Исследования спектров поглощения созданных структур показали, что структуры имели сильное поглощение в средней инфракрасной области спектра (1960 см^{-1} , $E = 0.243\text{ эВ}$, $\lambda = 5.08\text{ мкм}$), что открывает возможность применения данных структур в качестве экономически выгодных ТФВ ячеек. Вольт-амперные характеристики всех образцов имели линейных характер, наименьшее поверхностное сопротивление (1.3 кОм) имел второй образец, а наибольшее (35.7 кОм) – третий. На кривой магнетосопротивления третьей структуры были выявлены шесть осцилляций со средним периодом $\delta B = 0.1214\text{ Т}$ при увеличении индукции магнитного поля от нуля до 1.6 Т . Предполагается, что, либо эффект Ааронова–Бома, либо кинетические явления на границах зерен ответственны за эти осцилляции. Предварительные расчеты показывают, что из-за наличия сильного поглощения в средней инфракрасной области также должно произойти расширение спектра фотоотклика в длинноволновую область спектра и увеличение эффективности преобразования солнечного (или другого теплового) излучения на $\sim 10\text{--}15\%$. Выращенные и исследованные структуры могут быть использованы в качестве ФВ и ТФВ преобразователей, а также при решении ряда других прикладных задач в средней ИК области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК МОН Армении и федерального министерства по образованию и научным исследованиям Германии в рамках гранта MES-BMBF-12GE-015 (FKZ 01 DK1301). Авторы выражают благодарность А. Затикян за FTIR измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **B.D. Wedlock.** Proceedings of IEEE, **51**, 694 (1963).
2. **M.V. Wanlass, J.S. Ward, K.A. Emery, M.M. Al-Jassin, K.M. Jones, N.J. Coutts.** Solar Energy Materials and Solar Cells, **41/42**, 405 (1996).
3. **V.A. Gevorkyan, V.M. Aroutiounian, K.M. Gambaryan, M.S. Kazaryan, K.J. Touryan, M.W. Wanlass.** Thin Solid Films, **451–452**, 124 (2004).
4. **L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans.** Thin Solid Films, **16**, 6839 (2008).
5. **M. A. Green.** Appl. Phys. A, **96**, 153 (2009).
6. **A. Gawlik, J. Plentz, I. Hoger, G. Andra, T. Schmidt, U. Bruckner, F. Falk.** Phys. Stat. Sol. (a), **212**, 162 (2015).
7. **D. Amkreutz, J. Haschke, T. Haring, F. Ruske, B. Rech.** Solar Energy Materials and Solar Cells, **123**, 13 (2014).
8. **R. Bansen, C. Ehlers, T. Teubner, K. Böttcher, K. Gambaryan, J. Schmidtbauer, T. Boeck.** J. Photonics for Energy, **6**, 025501 (2016).

9. **G. Beaucarne, F. Duerinckx, I. Kuzma, K. Van Nieuwenhuysen, H. Kim, J. Poortmans.** Thin Solid Films, **511–512**, 533 (2006).
10. **P. Capper, M. Mauk.** Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials, Wiley, Chichester, UK, 2007.
11. **Z. Shi.** J. Mater. Sci. Mater. Electron., **5**, 305 (1994).
12. **I. Silier, A. Gutjahr, F. Banhart, M. Konuma, E. Bauser, V. Schollkopf, H. Frey.** Mater. Lett., **28**, 87 (1996).
13. **R. Bansen, R. Heimbürger, J. Schmidtbauer, T. Teubner, T. Markurt, C. Ehlers, T. Boeck.** Appl. Phys. A, **119**, 1577 (2015).
14. **R. Heimbürger, N. Desmann, T. Teubner, H.-P. Schramm, T. Boeck, R. Fornari.** Thin Solid Films, **520**, 1784 (2012).
15. **L. Yu, P.R.I. Cabarrocas.** Phys. Rev. B, **81**, 085323 (2010).
16. **R.S. Wagner, W.C. Ellis.** Applied Physics Letters, **4**, 89 (1964).
17. **Y. Aharonov, D. Bohm.** Phys. Rev., **115**, 485 (1959).
18. **K.M. Gambaryan, V.G. Harutyunyan, V.M. Aroutiounian, Y. Ai, E. Ashalley, Z.M. Wang.** J. Physics D: Applied Physics, **48**, 275302 (2015).
19. **K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian, V.G. Harutyunyan, L.S. Yeranyan.** J. Physics: IOP Conf. Series, **829**, 012021 (2017).
20. **V.M. Fomin.** Physics of Quantum Rings, Berlin, Springer, 2014.
21. **V.G. Harutyunyan, K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian, I.G. Harutyunyan.** Infra-red Physics & Technology, **70**, 12 (2015).

ԲՈՐՈՍԻԼԻԿԱՏՍՅՈՒՆ ԱՊԱԿՈՒ ՎՐԱ ԱՃԵՑՎԱԾ ԲԱԶՄԱԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ
ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՎՐԱ ՀԻՄՆՎԱԾ ՖՈՏՈՎՈԼՏԱԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ
ՍՏԵՂԾՈՒՄ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Կ.Մ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Վ.Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Տ. ԲՈԵԿ, Ռ. ԲԱՆՍԵՆ, Ք. ԷՂԼԵՐՍ

Աշխատանքում բորոսիլիկատային ապակե տակդիրի վրա աճեցվել են բազմաբյուրեղային սիլիցիումի թաղանթներ, որոնց բյուրեղիկների չափերը կազմել է մի քանի տասնյակ միկրոմետր: Ներկայացված երեք նմուշների պատրաստման ընթացքում օգտագործվել են ֆիզիկական գազային նստեցում (ՖԳՆ), ամորֆ-հեղուկ-բյուրեղային (ԱՀԲ) անցում և հավասարակշիռ հեղուկային էպիտաքսիա (ՀՀԷ) տեխնոլոգիաները: Առաջին նմուշի պատրաստման ընթացքում ապակե տակդիրի վրա սկզբում նստեցվել է ամորֆ սիլիցիումի թաղանթ, այնուհետև տաքացնելով թաղանթի մակերևույթը մինչև ~300°C փոշեցրվել է ինդիումի մետաղական բարակ շերտ: Ինդիումի առաջացած կաթիլները լուծելով սիլիցիումը սկսում են շարժվել, թողնելով արդեն բյուրեղային սիլիցիումի հետագծեր, որը հայտնի է որպես ԱՀԲ անցում: Երկրորդ նմուշի պատրաստման ընթացքում առաջին նմուշի վրա 400°C ջերմաստիճանում աճեցվել է 400 նմ հաստության սիլիցիումի լրացուցիչ թաղանթ. Երրորդ նմուշը պատրաստելիս երկրորդ նմուշը օգտագործվել է որպես տակդիր և դրա վրա ինդիումի հեղուկ ֆազից ՀՀԷ միջոցով աճեցվել է բազմաբյուրեղային սիլիցիումի թաղանթ: Ցույց է տրվել, որ չնայած այն բանի որ փորձերի ընթացքում օգտագործվել են գերմաքուր նյութեր, նմուշները

ցուցաբերել են խիստ կլանում նաև միջին ենթակարմիր (1960 cm^{-1}) տիրույթում: Մենյակային ջերմաստիճանում չափվել և հետազոտվել են նմուշների վոլը-ամպերային բնութագրերը և մագնիսադիմադրության կորերը: Երրորդ նմուշի մագնիսադիմադրության կորի վրա դիտվել են վեց օսցիլյացիաներ $\delta B = 0.1214\text{ T}$ միջին պարբերությամբ մագնիսական դաշտը զրոյից մինչև 1.6 T մեծացնելու ընթացքում: Արվել է ենթադրություն, որ կամ Ահարոնով-Բոհմ երևույթը, կամ բյուրեղիկների բաժանման սահմանում տեղի ունեցող կինետիկական երևույթներն են պատասխանատու այդ օսցիլյացիաների համար: Նախնական հաշվարկները ցույց են տվել, որ նաև միջին ենթակարմիր տիրույթում խարնուկային խիստ կլանումը կրերի ֆոտոարձագանքի սպեկտրի ընդլայմանը դեպի երկար ալիքային տիրույթ և ֆոտովոլտային ձևափոխման արդյունավետության մոտ $10\text{--}15\%$ մեծացմանը: Ստեղծված կառուցվածքները կարող են հաջողությամբ օգտագործվել ինչպես ավանդական ֆոտովոլտային, այնպես էլ ջերմաֆոտովոլտային համակարգերում:

FABRICATION AND INVESTIGATION OF PHOTOVOLTAIC CONVERTERS BASED ON POLYCRYSTALLINE SILICON GROWN ON BOROSILICATE GLASS

K.M. GAMBARYAN, V.G. HARUTYUNYAN, V.M. AROUTIOUNIAN,
T. BOECK, R. BANSEN, C. EHLERS

The microcrystalline Si layers with grain sizes of up to several tens of micrometers were grown. The physical vapour deposition (PVD), amorphous-liquid-crystalline (ALC) transition technique and a steady-state liquid phase epitaxy (SSLPE) are used for the fabrication of three different samples. The first sample under consideration was prepared first by deposition of *a*-Si onto glass substrates by PVD at room temperature, followed by heating from the front side to $\sim 300^\circ\text{C}$ and deposition of an indium metallic solvent. Droplets form and move along the surface, leaving traces of *c*-Si, a process referred to as ALC transition. At the preparation of the second sample, an additional silicon layer with the thickness of 400 nm was deposited at 400°C on an ALC layer. A sample, when after that a *c*-Si was grown on the seed layer by SSLPE from indium solution at a temperature range of $580\text{ to }710^\circ\text{C}$ are referred as a third sample. It is shown that despite the nominally undoped Si is used as a source material in both seed layer preparation and solution growth, the resulting samples have a strong absorption edge in the mid-infrared region around 1960 cm^{-1} . Current-voltage characteristics and the magnetic field dependence of the electric sheet resistance (magnetoresistance) are measured at room temperature. Six well-resolved oscillations with an average period of $\delta B = 0.1214\text{ T}$ are revealed on the third sample's magnetoresistance curve at gradually increasing of the magnetic field from zero up to 1.6 T . It is assumed that either Aharonov–Bohm effect or kinetic phenomena taking place in the grains boundaries at lateral current flow are responsible for those oscillations. Preliminary quantitative evaluations show that the efficiency of PV solar cells based of our samples should be around 15% higher than that of traditional PV cells based on silicon on glass structures. We assume that presented results will be promising for PV, thermo-PV (TPV) and other mid-infrared applications.