VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

VYSOKOTEPLOTNÍ PROCESY VE VÝROBĚ KŘEMÍKOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

HIGH TEMPERATURE PROCESSES IN SILICON SOLAR CELLS PRODUCTION

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE ING. ONDŘEJ FRANTÍK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE DOC. ING. IVAN SZENDIUCH, CSC.
SUPERVISOR

BRNO 2014

Abstrakt

Práce je zaměřena na vysokoteplotní procesy ve výrobě krystalických solárních článků. Hlavním tématem výzkumu je difúze tradičních příměsí fosforu a boru. Difúzní procesy pro vytváření solárních článků jsou odlišné v porovnání s obdobnými difúzemi při výrobě integrovaných obvodů, a proto práce podrobně popisuje vzniklé vrstvy a jejich vlastnosti.

Znalost difúzních procesů je využita pro vytváření bifaciálních solárních článků a vývoj nového fosforového emitoru pro konvenční solární články. Bifaciální články jsou novými typy článků. Vyvinutý difundovaný emitor zvyšuje účinnost a snižuje náklady na výrobu solárního článku.

Další část práce se věnuje modelování difúzních procesů. Pomocí softwaru SILVACO jsou vytvořeny modely difúze fosforu a boru pro solární články. Modely korespondují s reálnými výsledky.

Klíčová slova

solární články, difúze, fosfor, bor, příměs, emitor, pasivační vrstvy, vrstvový odpor, doba života minoritních nosičů, MWPCD, elipsometrie, ECV

Abstrakt

The thesis is focused on high temperature processes in crystalline solar cells production. Main topic is diffusion of traditional dopants phosphorus and boron. Diffusion processes for creating solar cells are different from classical diffusion in semiconductor industrial. It is reason why the thesis describes crated layers in detail.

Knowledge of diffusion processes is used for creating bifacial solar cells and development of a new phosphorus emitter for conventional solar cells. Bifacial cells are a new type of cells. Developed new emitter increases efficiency and decreases cost of solar cells production.

Another part the thesis is devoted to the prediction of diffusion processes. New models of phosphorus and boron diffusion for photovoltaic industrial are created in software SILVACO. Models correspond with real results.

Keywords

solar cells, diffusion, phosphorus, boron, dopant, emitter, passivation layers, sheet resistance, minority carrier lifetime, MWPCD, Ellipsometry, ECV

Bibliografická citace

FRANTÍK, O. *Vysokoteplotní procesy ve výrobě křemíkových fotovoltaických článků.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 129 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Ivan Szendiuch, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Vysokoteplotní procesy ve výrobě křemíkových fotovoltaických článků“ vypracoval samostatně pod vedením školitele disertační práce a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně dne 23. 10. 2014 .....

Ing. Ondřej Frantík

Poděkování

Vyvíjené technologie a jejich charakterizace, diagnostika výstupů, případně popis difuzích modelů v této práci vznikaly v řadě organizací a za podpory řady lidí. Poděkování patří především:

- Vedoucímu dizertační práce doc. Ing. Ivanu Szendiuchovi, CSc.
- Kolektivu oddělení výzkumu a vývoje společnosti Solartec (Fill Factory).
- Manželce Janči, synu Kubovi a rodičům.

Tato práce vznikala za podpory grantů:

- Materiály a komponenty pro ochranu životního prostředí, projekt MŠMT s označením 1M06031.
- Výzkum vysokoteplotních procesů v technologii výroby solárních článků, projekt MPO s označením 2A-1TP1/075.
- Implementace efektivní technologie nanášení tenkých pasivačních a antireflexních vrstev do výroby krystalických solárních článků, projekt MPO s označením FR-TI1/603.
- Barevné solární články s vysokou účinností pro architektonické aplikace, projekt MPO s označením FR-TI1/168.
- Aplikace laserových technologií do procesu výroby krystalických křemíkových solárních článků, projekt MPO s označením FR-TI1/305.
- Modifikace technologií depozice pasivačních a antireflexních vrstev metodou PECVD pro podmínky vertikálního reaktoru, projekt MPO s označením FR-TI1/619.
- Modifikace jednotlivých technologických zařízení dávkových procesů pro zvýšení výtěžnosti výroby vysoce účinných křemíkových solárních článků s využitím modelovacích softwarů technologických procesů CFD-ACE+ a Flow Simulation, projekt TAČR s označením TA01020972.
- Repairing of Photovoltaic Wafers and Solar Cells by Laser Enabled, projekt EC s označením FP7-SME-201.

Faculty of Electrical Engineering
and Communication

Brno University of Technology
Technicka 12, CZ-61600 Brno, Czechia

http://www.six.feec.vutbr.cz

Experimentální část této disertační práce byla realizována na výzkumné infrastruktuře vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072
Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)
operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI

2007–13
OP Výzkum a vývoj pro inovace

Obsah

1. Úvod 15

2. Současný stav ve výrobě c-Si solárních článků 17

2.1 Křemíkový materiál pro realizaci polovodičových struktur 17

2.1.1 Fyzické parametry vstupního křemíkového materiálu 17

2.1.2 Elektrické parametry vstupního křemíkového materiálu 19

2.2 Vysokoteplotní procesy pro realizaci polovodičových solárních článků 20

2.2.1 VTP pro zvyšování doby života nosičů u křemíkových substrátů 21

2.2.2 Difúze 24

2.2.3 Termická oxidace 35

2.2.4 PECVD Depozice 39

2.2.5 Sítotisk a sintrace kontaktů 43

2.3 Charakterizační nástroje pro vytvářené polovodičové struktury 45

2.3.1 Měření tloušťky dielektrických vrstev - elipsometrie 45

2.3.2 Měření doby života minoritních nosičů - MWPCD 45

2.3.3 Měření vrstvového odporu 48

2.3.4 Měření koncentračního profilu - ECV 50

2.3.5 Měření kontaktního odporu - Riemerova metoda 51

2.3.6 Měření saturačního proudu emitoru 52

2.3.7 Měření elektroluminiscence solárních článků 53

2.3.8 Měření fotoproudu solárního článku metodou LBIC 55

2.3.9 Měření kvantové účinnosti solárního článku 56

3. Cíle disertační práce 57

4. Výsledky disertační práce 58

4.1 Analýza vybraných vysokoteplotních procesů 59

4.1.1 Měření parciálního tlaku procesních plynů při difúzi z $POCl_3$ 59

4.1.2 Homogenita proudění v difúzním reaktoru 63

4.1.3 Sekundární jev při difúzi boru 67
4.1.4 Analýza teplotního chování křemíkových desek 68
4.2 Modelování a simulace 73
4.2.1 Modely difúzních procesů v prostředí SILVACO 73
4.2.2 Simulace emitorů v prostředí EDNA 2 83
4.3 Experimentální výroba solárních článků 85
4.3.1 Bifaciální solární články 85
4.3.2 Solární články s vysokým poměrem účinnost/cena 96
5. Závěr 117
6. Použitá literatura 120

Seznam obrázků

Obrázek 1: Barevné multikrystalické křemíkové solární články a jeden fialový monokrystalický solární článek [3] ... 18
Obrázek 2: Krystalický křemíkový solární článek na mono-like Si materiálu [3] ... 19
Obrázek 3: Mapa doby života minoritních nosičů náboje pro křemíkovou desku se swirls ... 22
Obrázek 4: Koncentrační profil difúze z nekonečného zdroje ... 26
Obrázek 5: Koncentrační profil difúze z konečného zdroje ... 27
Obrázek 6: Koncentrační profil fosforové difúze, měřeno metodou ECV ... 30
Obrázek 7: Řez strukturou s přítomností BRL [38] ... 32
Obrázek 8: Koncentrační profil difúze boru, měřeno metodou ECV ... 33
Obrázek 9: Rozložení nábojů na rozhraní Si-SiO_2 a v termickém oxidu SiO_2 podle [49] ... 37
Obrázek 10: Rozložení nábojů na rozhraní Si-SiN_x a v plazmatickém nitridu SiN_x podle [57] ... 42
Obrázek 11: Typický teplotní profil při sintraci ... 44
Obrázek 12: Mapa doby života minoritních nosičů proudu ... 47
Obrázek 13: Princip čtyřbodové metody podle [48] ... 49
Obrázek 14: Výsledek z měření vrstvového odporu bezkontaktní metodou ... 50
Obrázek 15: Výsledek z měření koncentračního profilu metodou ECV ... 51
Obrázek 16: Vodivý obrazec pro měření Riemerovou metodou ... 51
Obrázek 17: Výsledný obrázek z elektroluminiscence solárního článku ... 54
Obrázek 18: Mapa proudových hustot změřená metodou LBIC ... 55
Obrázek 19: Závislost kvantové účinnosti a reflexe na vlnové délce pro vybraný solární článek ... 56
Obrázek 20: Schematické znázornění reaktoru s místy pro měření ... 59
Obrázek 21: Referenční měření parciálního tlaku vzduchu v místnosti ... 60
Obrázek 22: Naměřená data v bodě 1 na vstupu reaktoru, $POCl_3 + O_2$ ... 61
Obrázek 23: Naměřená data v bodě 2 na výstupu reaktoru, $POCl_3 + O_2$ ... 61
Obrázek 24: Naměřená data v bodě 1 na vstupu reaktoru, $POCl_3$ ... 62
Obrázek 25: Naměřená data v bodě 2 na výstupu reaktoru, $POCl_3$ ... 62
Obrázek 26: Popis experimentu ... 64
Obrázek 27: Srovnání povrchů křemíkových desek:a) předа b) po difúzi boru, c) zakrytý roh křemíkové desky během difúze, d) větší objekt ... 68
Obrázek 28: Vysouvání pádla z difúzního reaktoru – část 1 ... 70
Obrázek 29: Vysouvání pádla z difúzního reaktoru ... 70
Obrázek 30: Zasouvání pádla do difúzního reaktoru ... 71
Obrázek 31: Vyložené křemíkové desky na manipulačním stole ... 71
Obrázek 32: Vyložené křemíkové desky na manipulačním stole, vliv naložení back-to-back ... 72
Obrázek 33: Měřený koncentrační profil borového emitoru s vrstvovým odporem ... 77
Obrázek 34: Měřený koncentrační profil borového emitoru s vrstvovým odporem ... 78
Obrázek 35: Měřený koncentrační profil borového emitoru s vrstvovým odporem ... 78

Obrázek 36: Koncentrační profily - naměřené hodnoty reálného fosforového emitoru a výstupní hodnoty simulací ... 82
Obrázek 37: Šířka zakázaného pásu v závislosti na hloubce pro případy jednotlivých emitorů ... 84
Obrázek 38: Řez strukturou bifaciálního solárního článku ... 86
Obrázek 39: Výrobní postup publikovaný v [77] ... 86
Obrázek 40: Proudová mapa vybraného solárního článku: vlevo osvětlována přední strana, vpravo osvětlována zadní strana bifaciálního solárního článku ... 88
Obrázek 41: Koncentrační profily pro p^+ vrstvu vytvářenou difúzí z BBr_3, měřeno metodou ECV v ISC Konstanz ... 89
Obrázek 42: Rozpis experimentu pasivačních vrstev ... 91
Obrázek 43: Naměřená doba života minoritních nosičů pro jednotlivé pasivační vrstvy a jednotlivé emitory ... 92
Obrázek 44: Vzorek s natisknutými motivy, jenž byl rozřezán na čtvrtiny ... 93
Obrázek 45: Teplotní profily pro výpal sítotiskových past ... 94
Obrázek 46: Naměřené hodnoty kontaktního odporu v závislosti na teplotním profilu a vrstvovém odporu borového emitoru pro pastu A ... 95
Obrázek 47: Naměřené hodnoty kontaktního odporu v závislosti na teplotním profilu a vrstvovém odporu borového emitoru pro pastu B ... 95
Obrázek 48: Naměřené hodnoty kontaktního odporu v závislosti na teplotním profilu a vrstvovém odporu borového emitoru pro pastu C ... 96
Obrázek 49: Schematické znázornění experimentu s getračními procesy ... 98
Obrázek 50: Naměřená teplota na termočláncích během chlazení pro DIF D ... 99
Obrázek 51: Naměřený vrstvový odpor pro jednotlivé typy matriálů a pro jednotlivé getrační profily ... 100
Obrázek 52: Naměřená doba života minoritních nosičů pro jednotlivé typy matriálů a pro jednotlivé getrační profily ... 101
Obrázek 53: Průměrná konverzní účinnost solárních článků pro jednotlivé typy matriálů a pro jednotlivé getrační profily ... 102
Obrázek 54: Tok experimentu při vývoji nového emitoru ... 104
Obrázek 55: Řez strukturou solárního článku s fosforovým emitorem ... 104
Obrázek 56: Koncentrační profil fosforových emitorů ... 106
Obrázek 57: Mapy vrstvového odporu pro jednotlivé difúze ... 106
Obrázek 58: Vyhodnocení vrstvového odporu pro jednotlivé difúze ... 110
Obrázek 59: Mapa vrstvového odporu pro skupinu C – potvrzení závěrů simulace ... 110
Obrázek 60: Vyhodnocení doby života minoritních nosičů pro jednotlivé skupiny ... 111
Obrázek 61: Konverzní účinnost výsledných solárních článků – průměrné hodnoty jednotlivých skupin ... 112
Obrázek 62: Srovnání vybraných skupin na vybraných materiálech: a) skupina B na materiálu monoSTD, b) skupina B na materiálu orange, c) skupina C na materiálu orange, c) skupina D na materiálu pink ... 113
Obrázek 63: Externí a interní kvantová účinnost, reflexe pro vybrané vzorky s novým a klasickým emitorem ... 114

Seznam tabulek

Tabulka 1: Koeficienty pro jednotlivé pro vybrané prvky podle [17] ... 25
Tabulka 2: Vybrané zdroje příměsí podle [11] a [45] ... 34
Tabulka 3: Vybrané vlastnosti termického oxidu SiO_2 podle [11] ... 37
Tabulka 4: Nejčastější prekurzory pro PECVD ve fotovoltaickém průmyslu podle [18] ... 41
Tabulka 5: Hodnoty koeficientu kp pro různé rozměry vzorků podle [48] ... 48
Tabulka 6: Jednotlivé mapy vrstvového odporu ... 65
Tabulka 7: Vstupní parametry modelů difúze boru ... 75
Tabulka 8: Měřené výsledky na reálném emitoru a výsledky simulací ... 77
Tabulka 9: Vstupní parametry modelů difúze fosforu ... 80
Tabulka 10: Vstupní parametry modelu S8 ... 80
Tabulka 11: Naměřené hodnoty a výstupy simulací pro difúzi fosforu ... 81
Tabulka 12: Hlavní výsledky ze simulací v prostředí EDNA 2 ... 84
Tabulka 13: Vliv teploty rozdifúndování na výsledný vrstvový odpor p^+ vrstvy ... 87
Tabulka 14: Naměřené výsledky na vybraných vzorcích ... 87
Tabulka 15: Použité pasivační vrstvy při experimentu ... 90
Tabulka 16: Použité typy materiálu při experimentu ... 97
Tabulka 17: Naměřené hodnoty tloušťky PSG ... 105
Tabulka 18: Vrstvový odpor pro jednotlivé difúze ... 107
Tabulka 19: Výsledné parametry solárních článků ... 108
Tabulka 20: Jednotlivé skupiny pro experiment ... 109
Tabulka 21: Výsledné parametry solárních článků s klasickým a novým emitorem pro materiál monoSTD ... 112
Tabulka 22: Podrobnější analýza saturačního proudu ... 115

Seznam zkratek a symbolů

Označení	Legenda
Al	chemická značka hliníku
Al-BSF	typ technologie kdy BSF je realizované pomocí hliníku, také může znamenat celý koncept výroby solárního článku
B	chemická značka boru
B_2O_3	oxid boritý
BBr_3	bromid boritý
BDIF	difúze boru
BIFI	bifaciální, tedy oboustranný
BRL	vrstva bohatá na přítomnost boru (Boron Rich Layer)
BSF	silně dopovaná vrstva ze zadní strany solárního článku zlepšující pasivační schopnosti (Back Side Field)
B_SO_I	precipitát substitučního boru a intersticiálního kyslíku
BSG	směšný oxid složený z SIO_2 a B_2O_3 (Boron Silicate glass)
C_{BSG}	koncentrace boru v BSG
C_{PSG}	koncentrace boru v PSG
CV	kapacitně - Napěťové
CVD	chemická depozice z par (Chemical Vapor Deposition)
Cz	Czochralského – metoda získávání monokrystalu
c-Si	krystalický křemík
DEP	depozice
DIF	difúze
DIF B	viz BDIF
D	difúzní koeficient
D_o	předexponenciální faktor Arheniova vztahu, někdy nazývaný jako frekvenční koeficient
E_a	exponenciální faktor Arheniova vztahu, někdy nazývaný jako aktivační energie
ECV	elektrochemické měření CV charakteristik (Electrochemical Capacitance Voltage)
EF	účinnost (Efficiency)
EQE	externí kvantová účinnost (External Quantum Efficiency)
FF	faktor plnění (Fill Factor)
FSF	silně dopovaná vrstva z přední strany solárního článku zlepšující pasivační schopnosti (Front Side Field)
Fz	zonální tavba (Float zone) – metoda získávání monokrystalu
HCl	chemická značka pro kyselinu chlorovodíkovou
I_{SC}	proud nakrátko (Short Circuit Current)
IR	infračervený/á/é (InfraRed)
IQE	interní kvantová účinnost (Internal QuantumEfficiency)
J_O	proudová hustota (Current density)
k	boltzmannova konstanta
Kl. DIF	klasická difúze fosforu používaná ve společnosti Solartec

LBIC	charakterizační metoda využívající laserový paprsek pro generaci proudu (Light Beam Inducted Current)
LPCVD	chemická depozice par za nízkých tlaků (Low Pressure CVD)
MWPCD	mikrovlnná detekce fotovodivosti (MicroWave PhotoConductance Decay)
MWT	koncept solárního článku se zadními kontakty (Metal Wrap Through)
O	chemická značka kyslíku
P	chemická značka fosforu
P_2O_5	oxid fosforečný
PECVD	plazmatická CVD (Plasma Enhanced CVD)
$POCl_3$	oxichlorid fosforečný
P_s	elektrický aktivní P
PSG	směšný oxid složený z SiO_2 a P_2O_5 (Phosphorus Silicate Glass) – fosforová sklovina
PV	klastr fosforu a vakance
R	odrazivost (Reflectance)
Q	náboj
QE	kvantová účinnost (Quantum Efficiency)
QSSPC	kvazi-stabilní stav fotovodivosti (Quasi Steady State PhotoConductance)
r_c	kontaktní odpor (contactresistance)
Rsh	vrstvový odpor (sheet resistance)
RTA	rychlé teplotní žíhání (Rapid Thermal Annealing)
Si	chemická značka křemíku
SiD	křemíková deska
SiN_x	nestechiometrický nitrid křemíku
Si_2N_3	stechiometrický nitrid křemíku
SiO_x	nestechiometrický oxid křemíku
SiO_2	stechiometrický oxid křemíku
slm	standard Liter Per Minute, jednotka objemového průtoku označovaná také jako slpm
STC	standardní testovací podmínky solárních článků (Standard Test Conditions) - teplota 25 °C, intenzita osvitu 1000 W/m^2, spektrum odpovídající AM 1,5.
T	teplota
t	čas
TP	teplotní profil
U_{OC}	napětí na prázdno (Open Circuit Voltage)
VA	volt-amperová
V_{OC}	viz U_{OC}
x_j	hloubka PN přechodu
ρ	rezistivita

1. Úvod

Disertační práce je zaměřena na technologii výroby krystalických křemíkových solárních článků, které spadají do rodiny obnovitelných zdrojů. Jak uvedla předsedkyně Státního úřadu pro jadernou bezpečnost Dana Drábová v [1], po krátké éře, ve které využíváme fosilní paliva, se dostaneme do éry pofosilní. A tehdy budou obnovitelné zdroje a jejich využívání nezbytností. Proto je nutné pracovat na vývoji těchto zdrojů již teď, kdy máme dostatek fosilních paliv. Dále z komentáře paní předsedkyně vyplývá, že jaderná energie je v éře pofosilní možností, ovšem obnovitelné zdroje jsou nutností.

V současnosti existuje celá řada technologických postupů, které vedou k vytvoření solárního článku [2], přičemž majoritní část výroby je založena na zpracování krystalického křemíku. Komerčního úspěchu při výrobě krystalických křemíkových solárních článků je možné dosáhnout třemi cestami. První cestou je vyrábět solární články, jež mají příznivý poměr účinnost/cena. Druhou cestou jsou články, které mají nějakou přidanou hodnotu, například netradiční barva solárního článku, oboustrannou osvětlitelnost, flexibilita. Poslední cestou jsou články, které mají abnormálně vysokou účinnost bez ohledu na konečnou cenu.

Prvními dvěma případy se bude zabývat tato práce. Samotná disertace je zaměřena na tato témata z toho důvodu, že její zadání vyplývá přímo z průmyslu, konkrétně ze společnosti Solartec s.r.o. Proto byla i tato práce řešena na pilotní lince a v laboratořích této společnosti, což vede k uplatnění výsledků disertace přímo v praxi. Výsledkem je solární článek realizovaný na krystalickém křemíkovém substrátu. V současnosti je krystalický křemík nejvhodnější materiál, protože je možné na něm dosáhnout vysoké konverzní účinnosti za vhodnou cenu. Podle Shockley–Queisserova limitu mohou články s jedním p-n přechodem dosáhnout účinnosti nad limit 30 % při standardních podmínkách, přičemž již bylo dosaženo hranice 24 %.

Po úvodní části začíná práce kapitolou 2, kde je z pohledu teorie popsána problematika řešená v této disertační práci. Úvod kapitoly je věnován popisu

základního křemíkového materiálu, na kterém jsou vytvářeny polovodičové struktury pro tuto práci. Druhou částí této kapitoly je teoretický rozbor jednotlivých technologických kroků pro výrobu solárního článku, především je kladen důraz na vysokoteplotní procesy a jejich fyzikální podstatu. Tyto jsou pak klíčovou částí celého výrobního postupu. Těžištěm vysokoteplotních procesů je difúze, ať už fosforu či boru, proto je fyzice procesů a literárnímu rozboru věnován velký prostor. Ovšem nejsou opomenuty ani technologické kroky vedoucí k vytváření maskovacích, pasivačních a antireflexních vrstev. A posledním vysokoteplotním krokem (nikoliv významem) je sintrace sítotiskových kontaktů. Jak vytváření pasivačních a antireflexních vrstev, tak sintrace úzce souvisí s difúzí, tedy s vytvořenou dopovanou oblastí. Proto je poslední část druhé kapitoly zasvěcena diagnostickým nástrojům a zařízením užívaným při charakterizaci vytvářených struktur výše zmíněnými technologickými kroky.

Kapitola 3 je věnována rozboru cílů disertační práce. Důraz je kladen na vývoj nových struktur krystalických křemíkových solárních článků s vyšším poměrem účinnost/cena, případně s přidanou hodnotou – bifaciální solární články. Mezi cíle také patří vývoj modelů difúze fosforu a boru, který je popsán v následující kapitole.

Kapitola 4 shrnuje výsledky disertační práce. První část se zabývá analýzou vysokoteplotních procesů. Druhá část s názvem Modelování a simulace je zaměřena na popis vývoje modelů difúze fosforu a boru pro účely výroby krystalických křemíkových solárních článků. Zde klasický model nevyhovuje, nedává relevantní výsledky, a proto bylo nutné pro predikci difúzních procesů vytvořit nové modely. Třetí část se zabývá vývojem technologie pro výrobu bifaciálních solárních článků a optimalizací difúze fosforu za účelem vytvoření nového fosforového emitoru. Během této části je také prováděna diagnostika solárních článků s novými strukturami a jejich porovnání se standardními solárními články.

2. Současný stav ve výrobě c-Si solárních článků

2.1 Křemíkový materiál pro realizaci polovodičových struktur

V této kapitole je rozvedeno téma vstupního materiálu, který se využívá pro realizaci krystalických křemíkových solárních článků. Ten vstupuje na začátku výrobního procesu, případně experimentu, a dost značně ovlivňuje jeho výsledek. Proto je nutné, což bude ukázáno i v praktické části, každou experimentální výrobu srovnat s klasickou výrobou na daném konkrétní materiálu.

V praxi to pak vypadá tak, že je vybrán jeden typ materiálu, který se před experimenty charakterizuje. Následně je dávka tohoto materiálu rozdělena na několik skupin, podle potřeb. Na jedné skupině je pak realizován standardní postup výroby a na ostatních experimentální postupy. Během celého procesu jsou sledovány jednotlivé parametry, ovšem konečný výsledek, úspěch či neúspěch experimentu, je vždy dán elektrickými parametry výsledných solárních článků.

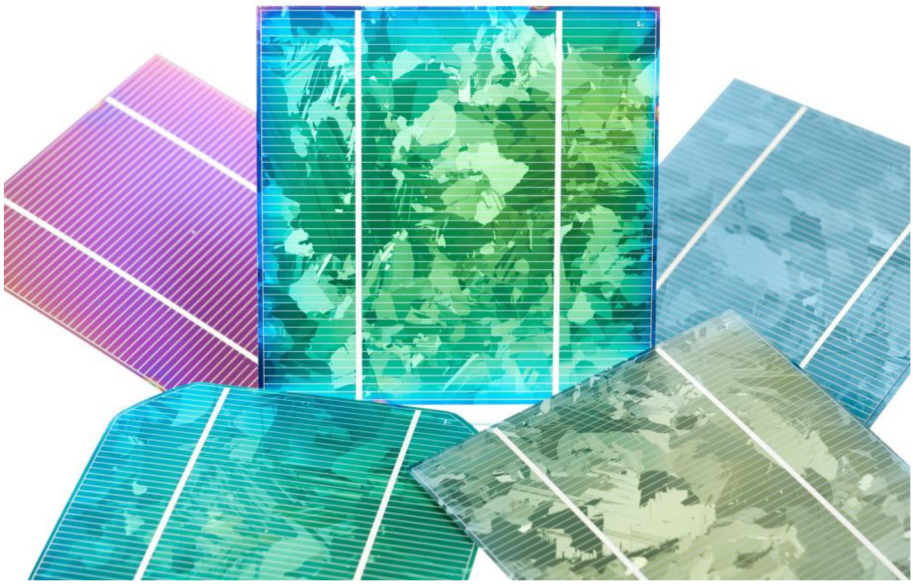
2.1.1 Fyzické parametry vstupního křemíkového materiálu

Pro vstupní materiál pro výrobu krystalických solárních článků se celosvětově využívají především křemíkové substráty (desky) o rozměrech 125x125 mm (5“) či 156x156 mm (6“).

Tyto substráty měly dříve tloušťku až 400 µm před výrobním procesem, dnes mívají až 150 µm (ve specializovaných výrobních podnicích i méně). A to z důvodu zvýšení výtěžnost, na jednu původní desku připadají dnes skoro tři. Ovšem snižování tloušťky má i svá negativa. Například ruční manipulace během výrobního procesu je takřka nemožná, proto nastupují plně či částečně automatizované linky. Dalším problémem při menší tloušťce může být prohýbání desek až jejich lomivost. Ta se projevuje především při použití klasické technologie Al-BSF, je to dáno rozdílným koeficientem roztažnosti křemíku a hliníku.

Zmíněné desky mají základní dva tvary. Čtverec a pseudočtverec, což je především díky metodě, kterou jsou připravovány. Většinou čtverec odpovídá

multikrystalickému materiálu, kdy se roztavený křemík odlévá do velkých keramických kádí. Zde křemík nahodile krystalizuje, ale s řízenou rychlostí tuhnutí. Po ztuhnutí křemíku vznikne velký kvádr, jenž se rozřeže na menší kvádry a ty následně na jednotlivé čtvercové desky. Protože křemík nahodile krystalizoval, mají tyto desky doménovou strukturu. Každá doména (zrno) má jinou krystalografickou rovinu, takových to domén je na každé výsledné desce několik. Tyto domény pak vizuálně vypadají zajímavě především u barevných solárních článků, ovšem snižují elektrické parametry. Tvar čtverce má také výhodu v tom, že se zvýší aktivní plocha panelu, tedy výkon panelu.

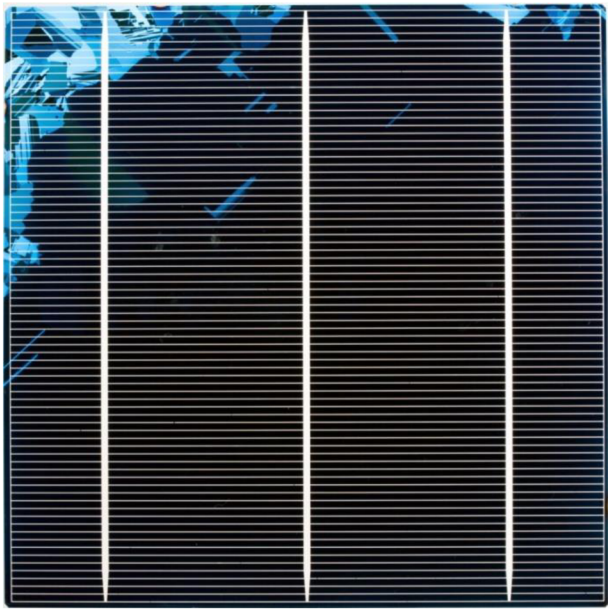


Obrázek 1: Barevné multikrystalické křemíkové solární články a jeden fialový monokrystalický solární článek [3]

Naopak pseudočtvercový tvar mají většinou desky z monokrystalického křemíku. Zjednodušeně se dá říct, že mají pouze jednu doménu. Většinou se využívá krystalografická orientace (100). Tyto desky jsou obvykle připravovány Czochralského (Cz) metodou. Uvádí se, že 90 až 99 % (podle autora) veškerého krystalického křemíku je získáváno touto metodou. Při Cz metodě se ponoří tzv. zárodek (malý kousek monokrystalického křemíku) do kelímku s roztaveným křemíkem. Z této kádě se poté zárodek za točivého pohybu vytahuje a dochází k růstu válce, ingotu [4]. Následně je plášť válce broušen, aby byl dokonale hladký. Kdyby se

poté válec rozřezal na jednotlivé desky, měly by tvar kruhu. Následně vzniklé solární články by efektivně nepokrývaly jimi vymezený prostor v solárním modulu. Z toho důvodu se plášť částečně ořeže a výsledná deska má tvar pseudočtverce. V případě, že by se ořezal plášť úplně na tvar kvádru, byla by výtěžnost tažení monokrystalu poměrně nízká. Rozdíl mezi multikrystalickým a monokrystalických solárním článkem je patrný na obrázku 1.

Třetí variantou je pak kombinace předešlých, na výsledné desce máme jak oblast, která se chová jako monokrystalický křemík, tak oblast, která se chová jako multikrystalický křemík, obrázek 2. Takovýto materiál se pak označuje jako pseudomono či mono-like křemík. Na obrázku 2 je již hotový solární článek na tomto typu materiálu, vlevo nahoře je vidět multikrystalická oblast.



Obrázek 2: Krystalický křemíkový solární článek na mono-like Si materiálu [3]

2.1.2 Elektrické parametry vstupního křemíkového materiálu

Vedle fyzických parametrů jsou důležité i elektrické parametry vstupního materiálu. Ty jsou částečně předznamenány již výše popisovaným výrobním procesem (mono- či multi-krystalický křemíkový materiál).

U monokrystalického materiálu se pak ukazuje, že významnou roli hraje i metoda přípravy. Jak bylo výše popsáno nejčastější metodou je Czochralského (CZ),

ovšem ve vzácných případech se používá takzvaná metoda zonální tavby (Float Zone FZ). Při použití FZ metody se dosahuje poměrně vyšší čistoty, a tím i kvality samotného křemíkového materiálu, což je dáno samotnou metodou. Příprava desek tímto způsobem se spíše používá pro experimentální účely, nikoliv pro běžnou výrobu solárních článků. A to je dáno především ekonomickou náročností procesu.

Jednou z nejdůležitějších vlastností je typ a koncentrace příměsi, která je použita pro daný křemíkový materiál. Z toho pak vyplývají elektrické vlastnosti materiálu, přičemž koncentrace aktivně zabudovaných příměsí odpovídá rezistivitě ρ (měrnému odporu) materiálu. Ve fotovoltaickém průmyslu se používají běžně substráty s rezistivitou1 až 3 Ωcm, přičemž nejpoužívanější příměsi jsou fosfor (n-typová příměs) a bor (p-typová příměs).

2.2 Vysokoteplotní procesy pro realizaci polovodičových solárních článků

Kapitola je zaměřena na popis jednotlivých výrobních kroků při výrobě polovodičových součástek, a to především v oblasti vysokoteplotních procesů. Ty jsou klíčové v samotné výrobě solárních článků případně jakýchkoliv polovodičových součástek.

Pro účely této práce jsou vysokoteplotními procesy míněny ty procesy, jež mají svoji pracovní teplotu nad 700 °C. Ovšem i přes tuto úzkou profilaci je zde popsán jeden výrobní krok, který má pracovní teplotu pod touto hodnotou.

Jedná se o depozici metodou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) a je zde uvedena z toho důvodu, že její význam je vysoký a zastupuje ve výrobním procesu vysokoteplotní depozici metodou LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Metoda LPCVD je pro fotovoltaický průmysl již zastará a překonaná výše zmiňovanou PECVD metodou, především při realizaci antireflexních a pasivačních vrstev. Ale její místo může být například při realizaci maskovacích vrstev. Tyto vrstvy připravené metodou LPCVD jsou oproti vrstvám připravených

metodou PECVD méně porézní, a tedy mají nižší rychlost leptání v kyselo-zásaditých roztocích užívaných v polovodičových výrobách.

2.2.1 Vysokoteplotní procesy pro zvyšování doby života nosičů u křemíkových substrátů

Jak již bylo zmíněno, základní materiálem pro výrobu krystalických solárních článků je multikrystalický a monokrystalický křemík. Jeho výroba pro polovodičový průmysl zaznamenala velkých změn, kdy se příznivě zvyšuje poměr výtěžnost/cena spolu s rostoucí kvalitou tzv. solárního křemíku. Ten byl dříve značně nekvalitní, a to především díky tlaku na nižší cenu. Nekvalita je dána množstvím nečistot v křemíku, což se následně projevovalo na veličině doby života nosičů náboje. Tato závislost má přímý vliv na výsledné elektrické parametry solárního článku.

Během růstu monokrystalu či při následných výrobních operacích na desce může dojít k nechtěným defektům. Defekty mohou vést ke vzniku rekombinačních center, která snižují dobu života. Ve své podstatě existuje řada metod na zvýšení doby života nosičů, zde se budeme zabývat dvěma zásadními, žíháním a getrací křemíkových desek.

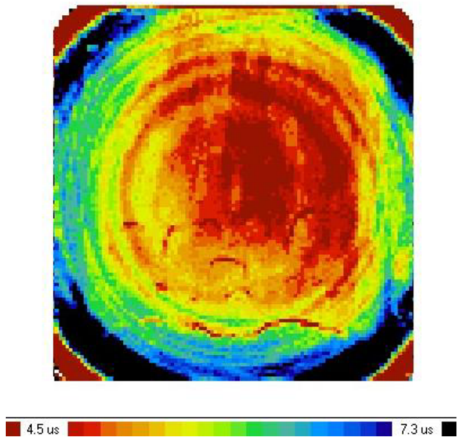
Žíhání

Žíhání je proces, kdy se křemíkové desky vystavují vysokým teplotám (přibližně od 800 do 1200 °C), většinou v inertní atmosféře. Pro inertní atmosféru se běžně volí dusík, někdy argon – ekonomicky náročnější. Běžně je možné k žíhání využít klasickou oxidační pec.

Ale jak se ukazuje, tak zajímavější variantou pro žíhání jsou pece typu RTA (Rapid Thermal Annealing). Mezi výhody těchto pecí patří to, že dosahují poměrně vysokých teplot během krátkého času, například typ SHS 1000 může mít gradient teploty až 200 °C/s. Jsou známy studie [5], [6], [7], kdy se tento typ pecí uplatnil i při žíhání, respektive vytváření dielektrických vrstev.

Při žíhání dochází k redistribuci atomů případně k rozbíjení precipitátů. Pokud je vhodně nastaven teplotní profil, může se zvětšit doba života minoritních nosičů

až 10-krát [8], [9]. Zde byly žíhány křemíkové desky metodou RTA a ukázalo se, že pro zvolené křemíkové desky je možné zvýšit dobu života jen u desek se swirls. To jsou charakteristické kruhové obrazce patrné na mapě doby života minoritních nosičů, obrázek 3. Nejlepších výsledků se dosahovalo za poměrně nízkých teplot (310 °C po dobu 10 s). Z výše popsaného lze usuzovat, že žíhaný materiál obsahoval vysoké množství kyslíku a ten tvořil s borem (p-typový křemík) B_sO_i komplex. Tento druh komplexu značně snižuje dobu života minoritních nosičů, je to rekombinační centrum. A právě za nízkých teplot je možné tento komplex rozbít, jak uvádí [10], stačí k tomuto ohřev na 200 °C po dobu 10 minut bez inertní atmosféry.



Obrázek 3: Mapa doby života minoritních nosičů náboje pro křemíkovou desku se swirls

Getrace

Podle [11] lze nežádané defekty způsobené nečistotami rozdělit na dvě skupiny

- Nečistoty jako např. kyslík či uhlík, které se účastní nukleací krystalických defektů.
- Další nečistoty, které dekorují již existující krystalické defekty (měď, nikl, zlato, železo). Tyto kovové nečistoty mají poměrně vysokou pohyblivost.

Druhý typ nečistot se dostává na povrch křemíkových desek během výrobního procesu, např. z ocelových částí pecí či topných cívek. Podle [11] je možné tyto nečistoty redukovat během výrobního procesu několika způsoby:

a) snížením procesní teploty
b) pravidelným vysokoteplotním čištěním plynnou kyselinou chlorovodíkovou HCl (kovové nečistoty blízko povrchu desky reagují za vzniku chloridů)

c) použitím dvoustěnných procesních trubek.

Procesem zvaným getrace lze odstranit tyto bodové defekty z aktivních oblastí, ať už se tam dostaly během výroby samotné desky či až v následujících výrobních krocích solárního článku. Getrazi můžeme rozdělit na dva typy *externí* a *interní*.

Interní getrace zahrnuje lokalizaci nečistot v objemu křemíkových desek do několika oblastí. Například jako lokální „sběrač“ nečistot může působit kyslík, který se do desek dostává během Czochralské metody výroby monokrystalu. Zde reaguje a vzniká SiO_2.V objemu křemíkové desky může být pak řada takovýchto center, které fungují jako getrační. Tímto, lze získat velmi kvalitní materiál u povrchu křemíkové desky. Podle [11] existuje u interní getrace řada výhod proti externí:

- Technika nepotřebuje žádnou vnější úpravu desek mimo ohřevu.
- Getrační oblasti v objemu desky jsou blíže než getrační vrstvy na povrchu.
- Procesní cyklus je kratší oproti externí getraci při odstranění stejného množství kontaminace.

Jak uvádí [12], tato metoda není nejvhodnější pro fotovoltaiku, protože zkvalitňuje materiál jen na povrchu, kdežto pro solární článek je potřeba kvalitní materiál v celém objemu křemíkové desky.

Naopak *externí getrace* zahrnuje vnější prostředek, tedy záměrné vytváření poškozené vrstvy či chemicky aktivní vrstvy (např. n^+ vrstva na p-typovém materiálu) na povrchu nebo částečně pod ním. Nejčastěji se tato vrstva vytváří na zadní straně desky, kde tolik neovlivňuje parametry výsledného solárního článku. Pokud je getrační vrstva z přední strany, je nezbytné ji odleptat.

Jak bylo uvedeno výše, silně difundovanou vrstvou je možné také getrovat, a to dvěma způsoby [12]:

- Velkým množstvím dislokací, které pak na sebe vážou defekty.
- Zvýšenou rozpustností defektů v n^+ vrstvě.

Svoji roli zde hraje teplota difúze, přičemž vyšší teplota má za následek vyšší dobu života minoritních nosičů díky tomu, že pohyblivost nečistot je zvýšená a tyto mohou pronikat až do PSG [13].

Getrační vlastnosti můžou mít i vrstvy jako jsou nitridy křemíku či oxidy hliníku, a to díky napětí krystalové mřížky při vysokých teplotách na rozhraní křemík-daná vrstva [12]. O určitém způsobu getrace se uvažuje i ve spojitosti s Al-BSF, jenž je součástí klasického solárního článku.

Pro dobrý vliv getračních procesů je nezbytné znát historii desek. Tedy jakým prvkem a v jakém množství jsou desky kontaminovány. Důležitou roli také hraje, v jaké formě se daný prvek ve vstupním materiálu nachází (například intersticiální Fe_i či precipitát FeB) a v jakém množství [14], pokud je to precipitát, tak hraje roli i jeho velikost.

Může nastat situace, kdy se getruje s pozitivním výsledkem na dobu života minoritních nosičů, ovšem pomocí podrobnější analýzy se zjistí, že se jedná o zlepšení jen díky žíhání [15]. Tedy dominantní roli hraje pouze vysokoteplotní proces.

2.2.2 Difúze

Difúze je základní výrobní proces v polovodičovém průmyslu, který je využíván pro realizaci polovodičových struktur. Výrobní difúzní procesy můžeme rozdělit dle:

- Typu výrobního zařízení - vysokoteplotní pece (vakuová/nevakuová, dávková/průběžná atd.).
- Typu příměsi (fosfor, bor, antimon, hliník, atd.).
- Metody nanášení příměsi (sítotisk, difúze z plynného/kapalného/pevného zdroje, iontová implantace, CVD depozice atd.).

Tato práce se zabývá především difúzí z kapalného zdroje ($POCl_3$ či BBr_3) v nevakuové dávkové vysokoteplotní peci, přičemž byly zvoleny dvě základní příměsi, fosfor a bor. Fosforem se realizují n^+ vrstvy, a naopak borem p^+ vrstvy.

Difúze je pohyb částic hmoty způsobený chemickým gradientem, který závisí na řadě fyzikálních veličin. Tedy částice se pohybují většinou z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací. Tento proces se ve fotovoltaickém průmyslu využívá pro vytváření pn, n^+n, p^+p přechodů. Tyto vrstvy pak plní většinou funkce emitorů, BSF (Back Side Field) a FSF (Front Side Field). Důležitý je pak jejich koncentrační profil, na příkladu emitoru jdou proti sobě dvě možnosti:

- Emitor je hluboký a silně dopovaný = emitor je možné dobře kontaktovat, ovšem špatně pasivuje povrch.
- Emitor je mělký a slabě dopovaný = emitor dobře pasivuje povrch, ovšem špatně se kontaktuje.

Pokud se ovšem vrátíme k samotné teorii, tak v pevných látkách dochází k difúzi ve větší míře za standardních podmínek jen velmi obtížně. Proto je nutné pohyb částic vynutit, k tomu je možné pak použít například vysokých teplot.

K základnímu popisu se pak používá druhý Fickův zákon, který má podobu [16]:

$$\frac{\partial C\,(x,t)}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C\,(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

Kde C (x, t) je koncentrace v daném čase t a místě x, D je difúzní koeficient, který je závislý na teplotě [16]:

$$D = D_0 e^{\frac{-E_A}{kT}} \quad (2)$$

kde D_0 je frekvenční faktor, jenž je dán strukturou a povahou látky a nezávisí na teplotě. E_A je aktivační energie a také nezávisí na teplotě, je dána energii nutnou pro přeskok atomů. T je absolutní teplota a k je Boltzmannova konstanta. Tento vztah je známý pod označením jako Arrheniův. Tabulka níže ukazuje jednotlivé koeficienty pro bor a fosfor, tyto prvky byly vybrány záměrně, protože jsou nejpoužívanější pro dopování ve fotovoltaickém průmyslu.

Tabulka 1: Koeficienty pro jednotlivé pro vybrané prvky podle [17]

Veličina	Jednotka	Bor	Fosfor
D_0	cm^2/s	0,76	3,85
E_A	eV	3,46	3,66

Prakticky je možné difúzi rozdělit na dvě části a to předdifúzi (predeposition/deposition) a rozdifúndování (redistribution či drive-in).

Princip difúze je dále popsán na difúzi z plynného zdroje příměsi. Při předdifúzi dochází k sycení zdrojového plynu v reaktoru a jeho reakcí s kyslíkem dochází k nanášení dopovaného oxidu na křemíkové desky.

Při rozdifúndování již sycení neprobíhá a dochází k intenzivnějšímu pronikání příměsi z dopovaného oxidu do objemu křemíkových desek.

Pokud řešíme druhý Fickův zákon pro okrajové a počáteční podmínky určující nekonečný zdroj příměsi dostáváme řešení podle [16], [17]:

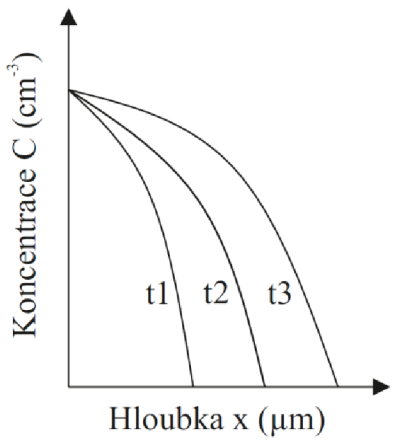
$$C(x,t) = C_S \mathrm{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3)$$

kde C_S je povrchová koncentrace, x je vzdálenost od povrchu, $\sqrt{Dt}$ je difúzní délka a erfc je error funkce. Tato rovnice pak popisuje výše zmíněnou předdifúzi. Nejlépe jsou vlastnosti takovéto difúze patrné z obrázku 4, při časech difúze t1<t2<t3. Je patrné, že změnou času se mění hloubka průniku příměsi a povrchová koncentrace se nemění.

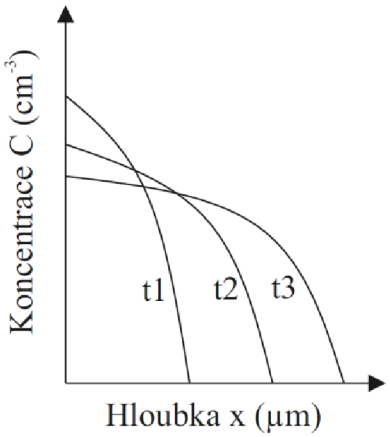
Pokud ovšem dosadíme jiné okrajové a počáteční podmínky do druhého Fickova zákona, a to jako pro konečný zdroj příměsi, dostáváme vztah podle [16], [17]:

$$C(x,t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \quad (4)$$

kde Q_0 je celkový počet příměsí. Toto řešení má Gaussovo rozdělení, viz obrázek 5, při časech difúze t1<t2<t3. Je nutné podotknout, že tyto základní modely ne zcela odpovídají praxi. Běžně jsou tyto modely uváděny pod označení jako Irvinovy.



Obrázek 4: Koncentrační profil difúze z nekonečného zdroje



Obrázek 5: Koncentrační profil difúze z konečného zdroje

Difúze fosforu

Fosfor a bor, jako popisované příměsi byly vybrány cíleně z toho důvodu, že jsou nejpoužívanější při difúzím procesu ve výrobě solárního článku, jak bylo popsáno například v [18].

Difúze fosforu je základní procesní krok, jenž se používá u standardní technologie výroby krystalického křemíkového p-typového solárního článku pro vytváření emitoru. Používá se také při vytváření BSF (Back Surface Field) pro krystalický křemíkový n-typový solární článek.

Základní chemické rovnice difúze jsou následující (pro ilustraci byl vybrán kapalný zdroj oxichlorid fosforečný $POCl_3$):

$$4POCl_3 + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_5 + 6Cl_2 \quad (5)$$

Rovnice nám říká, že do procesního prostoru je vháněn oxichlorid fosforečný a kyslík, tyto spolu reagují a vzniká oxid fosforečný a chlor. V praxi dosti často předchází difúzi krátká oxidace, tak že na povrchu křemíkových desek ve vysokoteplotním reaktoru vznikne první oxid křemičitý SiO_2 a následně vzniká oxid fosforečný P_2O_5, podle výše uvedené rovnice. Tedy vznikne jakási kombinace těchto dvou oxidů. Takováto soustava se pak udává pod zkratkou PSG (Phosphorous Silicon Glass), toto sklo tedy slouží jak zdroj příměsi na křemíkové desce. Tloušťka této vrstvy je dána při běžných podmínkách parabolickou funkcí závislou na teplotě, času

a průtoku plynů [19]. Difuzivita fosforu je pak v tomto skle vyšší než v čistém SiO_2 a zvyšuje se s koncentrací fosforu [20].

Samotný chlor pak reaguje s přítomným vodíkem (vodní vlhkost v atmosféře) a vzniká kyselina chlorovodíková, která je odsávána z procesního reaktoru. Vznik této kyseliny v plynném skupenství je vítaný, protože dochází jejím vlivem k čištění reaktoru a má určitý getrační efekt pro křemíkové desky. Celý tento popsaný jev se nazývá předdifúze, teorie předdifúze byla popsána v předešlé kapitole. Po nanesení PSG následuje krok rozdifúndování, tedy atomární fosfor vázaný v PSG se za pomocí teploty začíná dostávat hlouběji do křemíkové desky, to lze popsat chemickou rovnicí:

$$2P_2O_5 + 5Si \rightarrow 4P + 5SiO_2 \quad (6)$$

Z výše uvedeného je patrné, že důležitým parametrem při vytváření n^+ vrstev je čas a teplota předdifúze, dále čas a teplota rozdifúndování. Ovšem ukazuje se, že je zde i řada dalších důležitých parametrů, např. jeden ze závěrečných kroků chlazení (Ramp Down) je velmi podstatný pro getrační efekt [14], [21].

V jednotlivých výzkumných článcích se začíná objevovat jako způsob dopování i iontová implantace. A jak je v [22] poukázáno, i když difúze z $POCl_3$ není tak řízená co do koncentrace a hloubky, jsou zde stále podstatné výhody v podobě nižší pořizovací ceny a výší výrobní kapacity.

Výsledný koncentrační profil typické fosforové difúze je na obrázku 6. Podle [11] má každý profil fosforové difúze tři části:

- Oblast vysoké koncentrace, pro obrázek 6 je to asi do 0,05 μm od povrchu.
- Přechodová oblast (kink region/plateau), od 0,05 do 0,2 μm od povrchu.
- Oblast nízké koncentrace (tail region) od 0,2 μm od povrchu.

Tyto oblasti jsou dány měnícím se difúzním koeficientem, ten rapidně stoupá s vyšší koncentrací příměsi a jen při určitých nízkých koncentracích se chová jako popisovaný difúzní koeficient [23], [24], [25], [26], [27].

Tato oblast je v našem případě součástí 1. oblasti, a nachází se přibližně od 0 do 0,03 μm od povrchu. Zde se nachází elektricky neaktivní fosforové atomy. Ty neměří ECV metoda (měří pouze elektricky aktivní příměsi - zabudované v mřížce),

naopak u metody SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) jsou patrné všechny atomy příměsi. Koncentrační profil na obrázku 6 je měřen právě metodou ECV – je možné vidět mrtvou oblast.

Celá tato mrtvá oblast vede ke snížení účinnosti solárního článku [28]. Elektricky neaktivní atomy fungují jako rekombinační centra a mají za následek nižší odezvu solárního článku v modré oblasti spektra, což je dáno penetrační hloubkou světelného záření. Jak uvádí [29] a [30], tato oblast vzniká, když koncentrace příměsi C_{sat} je větší než koncentrace volných nosičů N_e. Podle [31] u tohoto neaktivního fosforu dominují klastry fosforu (P_n) a vakance (V), reakce klastrů pak jsou:

$$PV + P_s <=> P_2V \qquad (7)$$

$$PV + P_2V <=> P_3V + V \qquad (8)$$

$$PV + P_3V <=> P_4V + V \qquad (9)$$

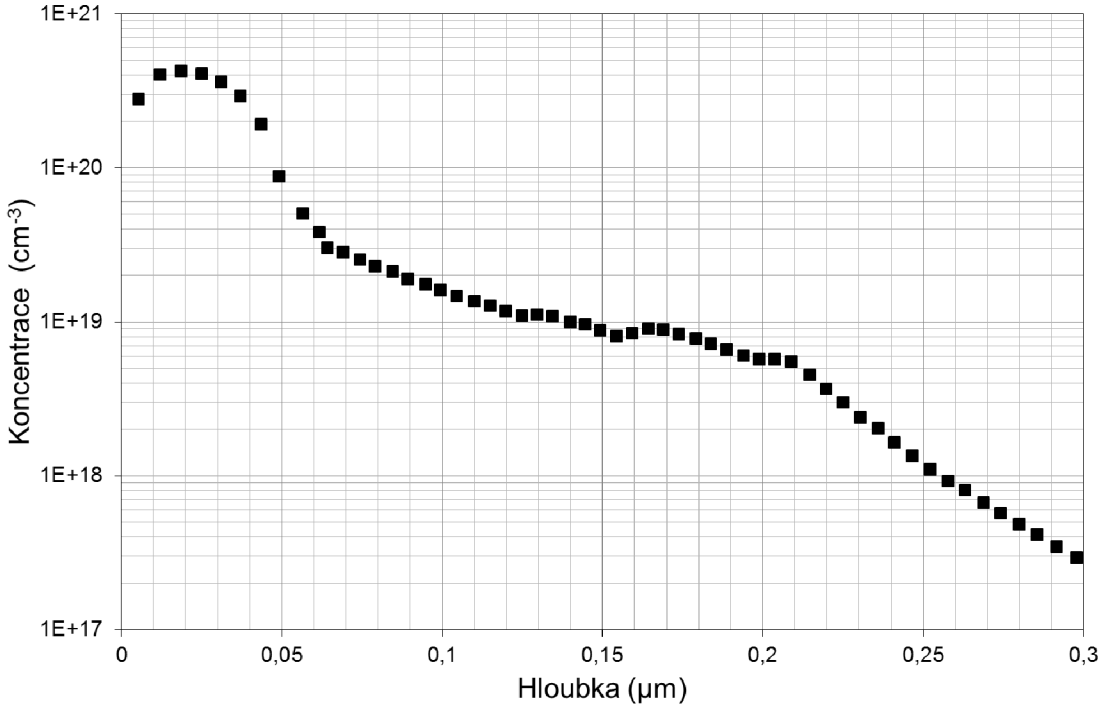
kde P_s je elektricky aktivní fosfor.

Vzniku mrtvé oblasti lze zamezit několika způsoby, u všech jde o snížení povrchové koncentrace příměsi:

- *reakční bariera* – tento způsob byl popsán mimo jiné i v [29], princip spočívá v tom, že se na povrchu křemíkové desky nanese reakční vrstva (např. SiO_2 či SiN_x) a poté následuje difúze. Takže nechtěná oblast ulpí v reakční barieře. Poté se bariera oleptá.
- *leptání povrchu* - po difúzi je leptán povrch jen do určité hloubky, tak aby se odstranila mrtvá oblast. Toto řešení je poměrně náročné, protože je nezbytné, aby bylo leptáno homogenně po celém povrchu, a dalším problémem může být různá leptací rychlost roztoku.
- *sofistikované nastavení procesního profilu* – jak bylo popsáno v [29] existují možnosti jak zmenšit mrtvou oblast vhodným nastavením procesních parametrů. Ovšem těmito změnami může dojít i ke změně výsledného vrstvového odporu daného emitoru, ke změně tloušťky PSG, ke změně množství fosforu v PSG a v neposlední řadě ke změně povrchové koncentrace

fosforu (SiO_2 pracuje v rané fázi předdifúze jako bariéra, více kyslíku = větší bariéra) [32].

Ovšem výše zmíněná mrtvá oblast má pravděpodobně getrační efekt, protože tento se výrazně neprojevuje u selektivních a mělkých difúzí [21].



Obrázek 6: Koncentrační profil fosforové difúze, měřeno metodou ECV

Difúze boru

Oproti pětimocnému fosforuje je možné tří mocný bor využít pro vytváření emitoru na n-typovém solárním článku, uvažuje se o něm také jako náhradě hliníkového BSF u klasické technologie, kde dochází k prohnutí solárních článků díky velkému rozdílu teplotního koeficientu roztažnosti křemíku a hliníku. Bor má i další výhodu oproti hliníku, a to je jeho velikost atomu, která se blíží velikosti atomu křemíku.

Základní mechanismus difúze boru z kapalného zdroje bromidu boritého (BBr_3) je podobný jako u fosforu, během předdifúze se na povrch křemíkových desek nanese BSG (Boron Silicon Glass). I zde je BSG kombinace dvou oxidů, a to SiO_2 a B_2O_3. Vznik B_2O_3 lze chemickou rovnicí popsat, takto:

$$4BBr_3 + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3 + 6Br_2 \quad (10)$$

Poté běžně následuje krok rozdifúndování, kdy se atomy boru dostávají do objemu křemíkové desky dle rovnice:

$$2B_2O_3 + 3Si \rightarrow 4B + 3SiO_2 \quad (11)$$

Ovšem s borovou difúzí je spojena řada technologických problémů, jedním ze zásadních je tvorba borem nasycené vrstvy na povrchu a těsně pod ním na křemíkových deskách. Tato vrstva je označována jako BRL (Boron Rich Layer) a vzniká pravděpodobně tím, že atomy boru se hromadí na rozhraní BSG-Si. Bor má totiž vyšší difúzní koeficient v SiO_2 než v Si a jeho atomy zůstávají převážně v oxidové vrstvě a slabě difundují do křemíku.

Vrstva BRL zapříčiňuje mnoho negativních jevů: značné snížení doby života minoritních nosičů, špatnou kontaktovatelnost, nelze leptat standardním způsobem (ani v koncentrované kyselině fluorovodíkové HF). Dále jsou popsány některé vlastnosti BRL, jak jsou uváděny v literatuře.

Vlastnosti BRL:

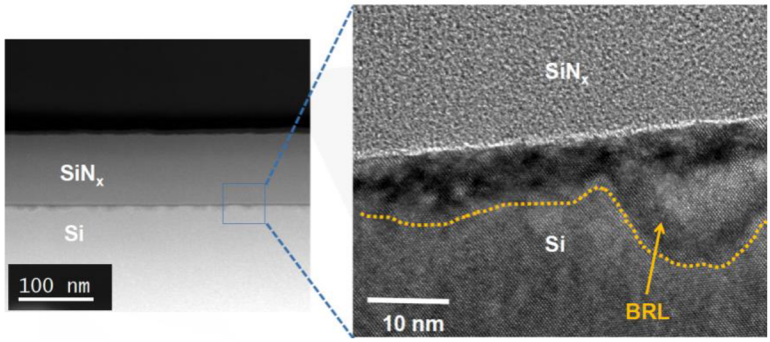
- Chemický vzorec: především SiB_6 [33], [34].
- Tloušťka do 500nm [33]. Závisí na procesu difúze.
- Povrch desky po procesu difúze je hydrofilní po ponoření do kyseliny florovodíkové.
- Rezistivita mezi 0,01 - 0,03 Ωcm – ekvivalent borové koncentrace 2 až 8 x $10^{18}cm^{-3}$ [33].
- Má za výsledek lepší homogenitu vrstvového odporu, protože povrchová koncentrace je nasycená [33], [35].
- Může getrovat kovové nečistoty z multikrystalického křemíku (mc-Si), a tím zvýšit objemovou dobu života minoritních nosičů z 90 μs na 155 μs [36].
- Může způsobit degradaci materiálu, pokud je silnější než 10 nm [34].

Tloušťka BRL závisí od následujících bodů podle [33], [34],[35]:

- Roste s časem předdifúze.
- Roste s teplotou.

- Roste s koncentrací BBr_3.
- Klesá s koncentrací O_2 během rozdifúndování.

Obrázek 7 ukazuje detailní pohled struktury, na které je BRL patrná.



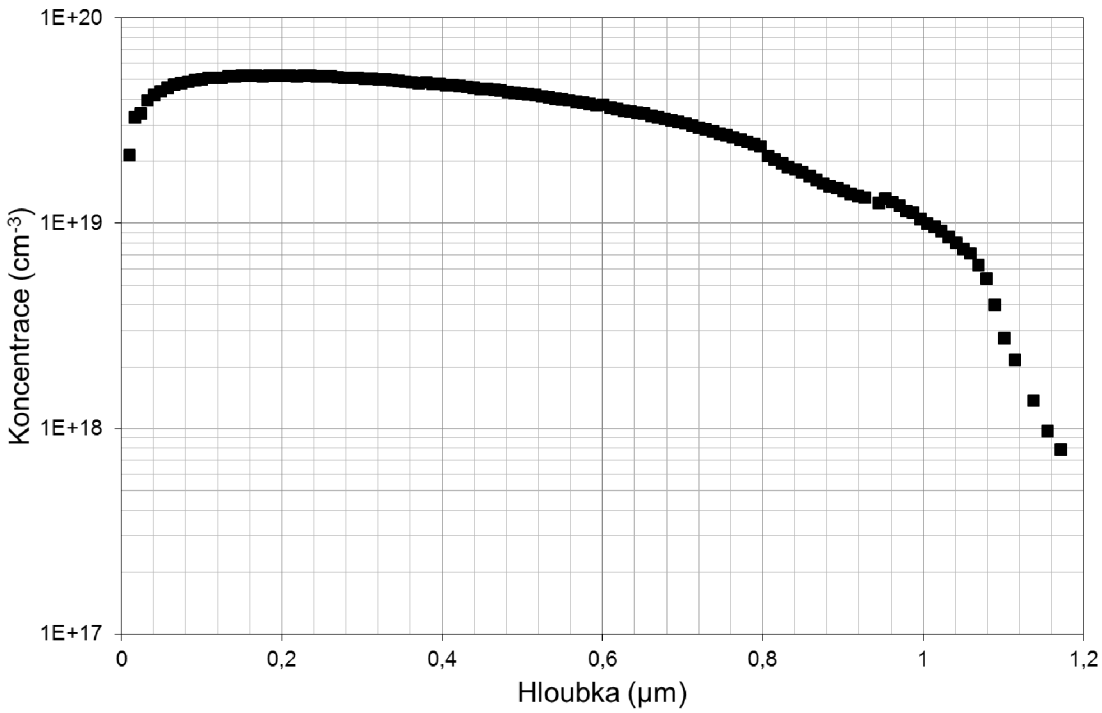
Obrázek 7: Řez strukturou s přítomností BRL [38]

Odstranit BRL lze několika způsoby:

- Leptání v roztoku kyseliny dusičné HNO_3.
- Od oxidování (přidáním většího množství kyslíku do procesu) [38].
- Razítková metoda publikovaná v [39] a [40].

Eliminovat BRL lze také pomocí reakční bariéry, které brání tvorbě BRL. Takovouto vrstvou samozřejmě nemůže být oxid, což vyplývá z principu tvorby BRL. Velmi úspěšnou se v tomto směru ukázala vrstva nitridu křemíku SiN_x, jež je připravovaná metodou PECVD [41], [42]. Pomocí této vrstvy je možné zamezit i vzniku takzvané ochuzené oblasti, ta je patrná na obrázku 8 - koncentrační profil měřený po difúzi boru z kapalného zdroje BBr_3. Ochuzená oblast se nachází od 0 po 0,1 μm od povrchu měřeného vzorku. Tato oblast nepříznivě ovlivňuje elektrické parametry solárního článku.

Lze tedy prohlásit, že tvorba BRL a ochuzené vrstvy spolu úzce souvisí a jejich vznik je dán difuzivitou boru v křemíku a BSG. Během difúzního kroku dochází jak k hromadění atomů boru u povrchu v BSG a vzniku BRL, tak ke vzniku ochuzené vrstvy, kde je nedostatek elektricky aktivních atomů boru. To je dáno právě vyšší difuzivitou boru v BSG oproti difuzivitě v křemíku. Tento efekt se také označuje jako vydifúndování.



Obrázek 8: Koncentrační profil difúze boru, měřeno metodou ECV

Ochuzená oblast má pak přímý negativní vliv na generovaný proud a kontaktní odpor výsledného solárního článku, a to se odrazí snížením účinnosti až o 1 % absolutně [42].

Dalším problémem borového p-typového emitoru je jeho kontaktování. Tento neduh se projevuje i u emitorů bez BRL, největší problémy jsou právě pro nejpoužívanější technologii kontaktování, sítotisku. Ovšem v poslední době se objevila řada studií, které tuto problematiku přímo řeší, například [43]. Zde komerčně využívaná sítotisková pasta byla obohacena různým množstvím křemíku a hliníku. Hliník měl zajišťovat nižší kontaktní odpor a křemík byl prevence proti průpalu pn přechodu a dopování hliníkem. Průpaly vznikají, pokud je hliník v určitém množství a je dosažena teplota nad 577 °C. Při těchto podmínkách se tvoří tzv. kovové špičky (metal spikes), které mohou projít přes celý borový emitor a kontaktovat až substrát. Jak dále uvádí [43], přemíra křemíku v hliníku může zase precipitovat během chladícího kroku a formovat p-dopované křemíkové krystaly – ty zlepší kontakt, ovšem mohu výrazně snížit homogenitu borového emitoru. Tedy celý proces je

o nastavení vhodného poměru v množství křemíku a hliníku, a následně o vypalovacích podmínkách sítotiskové pasty.

Další odlišnosti oproti fosforové difúzi uvádí [38]: křehnutí křemenné procesní trubky – nutné intenzivní čištění, vyšší teplota a delší čas difúze.

Zdroje příměsí

Pro dopování fosforem a borem je možné využít řadu zdrojů, v zásadě se tyto zdroje dělí podle skupenství při pokojové teplotě na: pevné, kapalné a plynné.

Pevné zdroje se v podobě kulatých disků, granulí či tablet vkládají do vysokoteplotních pecí s křemíkovými deskami a zde oxidují a uvolňují příměs.

Kapalné zdroje jsou dodávány ve dvou formách: v bubblerech či jako spin-on. Bubbler je uzavřená nádoba, která má běžně jeden vstup a jeden výstup. Na vstup se přivádí dusík, jenž probublává kapalný zdroj a ten odchází výstupem do reaktoru. Jak uvádí [44] a [45], přítomnost příměsi v plynné fázi a uzavřená atmosféra v trubkovém reaktoru má za následek lepší kontrolu procesu (každý substrát je podroben stejnému teplotnímu profilu a stejné atmosféře). Naopak spin-on příměsi se nanesou na substrát, který se roztočí. Tak se vytvoří homogenní vrstva příměsi, následuje sušení na nízkých teplotách okolo 200 °C a poté následuje rozdifúndování. Jde o podobný princip jako u nanášení fotorezistu.

Posledním typem jsou plynné zdroje, ty se přímo vhání do reaktoru, kde reagují. Tabulka níže ukazuje vybrané zdroje fosforu a boru.

Tabulka 2: Vybrané zdroje příměsí podle [11] a [45]

Příměs	Plynný zdroj	Kapalný zdroj	Pevný zdroj
P	PH_3, PF_3	$POCl_3$	$NH_4H_2PO_4$
B	B_2H_6, BF_3, BCl_3	BBr_3	BN

2.2.3 Termická oxidace

Termická oxidace je jeden z nejznámějších a nejpopsanějších procesů v polovodičovém průmyslu, ale pro potřeby výroby solárních článků je nutné se dívat na tento proces pod jiným úhlem. Při oxidaci se vytváří oxid křemíku SiO_2. Ten se vytvoří na křemíkových deskách samovolně již při pokojové teplotě, z toho důvodu se takovému oxidu říká nativní, jeho tloušťka je okolo 2 nm.

Pokud chceme vytvořit oxid o větších tloušťkách (desítky nanometrů až mikronů) je nutná vysoká teplota a vhodné prostředí s vysokou koncentrací kyslíku. Podle typu vytváření kyslíkového prostředí rozeznáváme dva typy oxidací:

- *suchá* – do procesního reaktoru se přivádí plynný kyslík, který reaguje s povrchem křemíkové desky a vytváří se SiO_2. Růstová rychlost takovéhoto oxidu je velmi malá, ovšem kvalita muže přesahovat kvalitu vlhkého oxidu. Chemické reakce jsou následující:

$$\mathrm{Si} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{SiO_2} \quad (12)$$

- *vlhká* – zde se naopak vhání vodní pára H_2O, která reaguje s povrchem křemíkové desky. Růstová rychlost je pak daleko vyšší. A to podle rovnice:

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{SiO_2} + 2\mathrm{H_2} \quad (13)$$

Suchá oxidace je ovšem používanější oproti vlhké, u které dochází k agresivním výparům vody (koroze kovových částí) a svůj vliv má také snížená čistota demineralizované vody, jenž je nezbytná pro vývin páry [47].

Během růstu SiO_2 se rozhraní Si-SiO_2 pohybuje, neboli 44 % celkové tloušťky nové SiO_2 je pod původním povrchem Si desky a zbývajících 56 % je nad původním povrchem Si v jednom daném okamžiku. Díky tomuto přesunu rozhraní k čistým oblastem v substrátu je dosahováno výborné kvality termického oxidu na rozhraní Si-SiO_2 [47].

Jak uvádí [48] lze kinetiku oxidace rozdělit do tří částí:

- Transport kyslíku k rozhraní plyn-oxid.
- Transport kyslíku přes oxidovou vrstvu.
- Reakce kyslíku s křemíkovým povrchem.

Na začátku oxidačního procesu je tloušťka vytvořeného oxidu lineárně závislá na době oxidace, po určité době dojde ke zpomalování růstové rychlosti a ta je úměrná druhé odmocnině době oxidace. Toto je zapříčiněno difúzí částic kyslíku z plynu k povrchu Si desky přes již vzniklou oxidovou vrstvu. Tento model se nazývá lineárně–parabolický. Ovšem ve výsledku je oxidace závislá na mnoha jiných parametrech, některé uvádí [11]:

- Krystalografická orientace křemíkové desky.
- Rezistivita křemíkové desky.
- Přítomnost halogenů (HCl, Cl, TCA, TCE) v plynné fázi v reaktoru.
- Procesní tlak.
- Přítomnost fotonového toku.

Pohyb atomů kyslíku v SiO_2 je mnohem pravděpodobnější než atomu křemíku a to vede ke vzniku iontových vakancí kyslíku, které mají kladný náboj [11]. Nevýhodou je, jak je uvedeno v [11], že SiO_2 vrstva vytvořená termickou oxidací má amorfní strukturu s nahodilou strukturou mnohostěnu (polyhedra) a tím nižší hustotu než křemenné sklo. Tedy je to větší otevřená struktura a díky tomu má vyšší náchylnost k difúzi nečistot. Tyto nečistoty pak zásadním způsobem ovlivňují vlastnosti SiO_2 a běžně jsou ve formě intersticiálního Na, K, Pb a Ba [11].

Oxid křemíku je pak možné využít na různé účely při výrobě solárního článku:

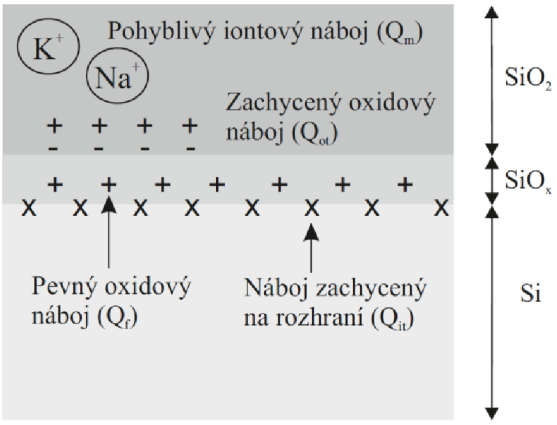
- *Pasivační vrstva povrchu křemíku* – zde se dosahuje poměrně zajímavých výsledků. Na povrchu křemíkové desky končí krystal křemíku a zde je vysoká hustota defektů, ty jsou v zakázaném pásu a způsobují vysokou rekombinační rychlost [23]. Tyto defekty saturují a stávají se neaktivními, právě ve vrstvě SiO_2.
- *Antireflexní vrstva solárního článku* – oxid má index lomu 1,46, který je nízký a proto není nejvhodnější pro tuto aplikaci.
- *Procesní maskovací vrstva* – maskovaní při procesech (např. difúze, textura) na jedné straně desky.

Tabulka 3: Vybrané vlastnosti termického oxidu SiO_2 podle [11]

Veličina	Jednotka	Hodnota
Rezistivita	Ωcm	10^{14}-10^{16}
Hustota	g/cm^3	2,27
Šířka zakázaného pásu	eV	~8
Bod tavení	°C	~1700
Index lomu	-	1,46

Jak ukazuje obrázek 9, existuje mezi povrchem Si desky a SiO_2 vrstva velmi bohatá na zachycený náboj a pasti, tato vrstva je nestechiometrická a označuje se jako SiO_x, přičemž největší hustota defektů je podle [11] v 10 až 35 Å od povrchu. V [53] je popsána tato vrstva jako jednotlivé krystaly křemíku následované a) monovrstvou (složenou z SiO_2, Si_2O_2 a Si_2O), b) napjatou oblastí SiO_2(10 až 40 Å), c) stechiometrickým či amorfním oxidem křemíku. Během oxidace a žíhání se defektní formy akumulují v napjaté oblasti [11].

Pokud uvažujeme o oxidu, jako o pasivační vrstvě, je nezbytné uvažovat o náboji v této vrstvě, ten může být ve čtyřech formách, jak ukazuje obrázek 9.



Obrázek 9: Rozložení nábojů na rozhraní Si-SiO_2 a v termickém oxidu SiO_2 podle [49]

Jednotlivé náboje, pak mají rozlišné vlastnosti a vznikají rozlišnými způsoby, níže je jejich popis a možnosti odstranění, jak bylo uvedeno v [11], [50], [51],[52], [47]:

- *Náboj zachycený na rozhraní* Q_{it} – je to náboj umístěný na rozhraní Si-SiO_2. Při růstu oxidu je hustota tohoto náboje závislá na oxidační teplotě, krystalografické orientaci, parciálním tlaku kyslíku, procesní atmosféře (suchá či vlhká oxidace). Pro snížení hustoty tohoto náboje je nejvhodnější žíhání: a) vysokoteplotní po oxidaci či b) nízkoteplotní po výpalu metalizace. U varianty a) je žíhání součástí jednoho vysokoteplotního kroku s oxidací, provádí se v inertní atmosféře (H_2, N_2 nebo Ar). Zde dochází k reakci s přítomnou vlhkostí H_2O a vzniká atomární vodík H. Vodík difunduje na rozhraní Si-SiO_2 kde pasivuje pasti. Varianta b) musí být realizována v podobné atmosféře (H_2, H_2-N_2 či Ar) v teplotním rozsahu 300 až 500 °C po dobu 30 minut. A zde je nezbytná přítomnost hliníku. A to proto, že v SiO2 je přítomna voda, a to i v suchém oxidu, tato voda reaguje s hliníkem a vzniká Al_2O_3 a atomární vodík H. Poté je už mechanismus stejný jako u varianty a). Toto žíhaní, je nutné provádět před depozicí nitridu křemíku. Ale i bez žíhacího kroku je hustota náboje na rozhraní Q_{it} nižší než hustota pevného oxidového náboje Q_f.
- *Pevný oxidový náboj* Q_f – je umístění v 35 Å od rozhraní Si-SiO_2. Náboj je převážně pozitivní, ovšem v některých případech může být záporný, pak může docházet ke kompenzaci nábojů. Hodnota Q_f závisí na oxidačním prostředí (O_2 či H_2O), oxidační teplotě, orientaci křemíku, chladící rychlosti, chladícím prostředí a počtu žíhacích cyklů. Při rychlém chlazení dochází ke snížení hodnoty Q_f. Tím se zabrání oxidaci za nízkých teplot, která vede ke zvýšení Q_f. Ovšem u desek větších než 4“ může dojít k jejich deformaci. Další možností je po oxidaci nechat trubku na vyšší teplotě a nechat proudit do procesního reaktoru jen inertní plyn a následně chladit trubku.
- *Pohyblivý iontový náboj* Q_m – je dán přítomností alkalických kovových iontů (Na^+, K^+). Tento typ náboje se objevuje na rozhraní kontakt-SiO_2, kde také většinou vstupuje do oxidu, nebo na rozhraní Si-SiO_2, kde se může dostat driftem. Množství tohoto náboje v SiO_2 je dáno čistotou oxidačního procesu (pec, procesní chemikálie, oxidační prostředí, materiál kontaktů, manipulace

s procesními deskami). Hlavním zdrojem sodíku Na jsou pak: a) kontakty na oxidu, b) oxidační, žíhací, difúzní pece a plyny, c) chemikálie pro čištění desek a vytváření textury na deskách. Při vysokoteplotních operacích je možné omezit sodík přidáním HCl či jiných plynů obsahujících chlor Cl (např. TCA, TCE) do procesu oxidace. Vznikají pak molekuly NaCl, které jsou odsávány z procesu. Podobně reaguje chlor i s dalšími kovovými nečistotami, pokud jsou tyto nečistoty na povrchu substrátu, jedná se již o getrační proces.

- *Zachycený oxidový náboj* Q_{ot} – může se nacházet na rozhraní kontakt-SiO_2, Si-SiO_2 stejně tak jako hluboko v oxidu. Je dán pastmi, které jsou spojené s defekty v SiO_2 (nečistoty či rozbité vazby). Redukovat je lze žíháním za stejných podmínek jako v případě Q_{it}. Některé pasti jsou bez náboje a mohou se nabít, když elektrony a díry vstoupí do oxidu a chytí se do těchto pastí. Jednou z možností, jak se mohou dostat elektrony a díry do oxidu je ve formě horkých nosičů. Tyto mají vysokou energii a jsou vstřelovány do oxidu, vysoké energie dosáhnou díky elektrickému poli většímu než $3 \cdot 10^5$ V/cm a malým rozměrům struktury. Další možností, jak dostat nosiče do oxidu a vytvořit zachycený oxidový náboj, je vystavit oxid radiačnímu prostředí (například γ paprsky z vesmíru).

Dobrých pasivačních schopností se podle [23] dosahuje u oxidů, které:

- Jsou vytvářeny při vysokých teplotách pomocí suché oxidace.
- Jsou žíhány při teplotách okolo 450 °C ve formovacím plynu.
- Jsou na površích s krystalografickou orientací <100>.

2.2.4 PECVD Depozice

PECVD depozice patří do skupiny CVD depozic (Chemical Vapor Deposition). Jedná se o chemickou depozici z plynné fáze. Slouží k nanášení tenkých vrstev na křemíkový substrát reakcí jednoho čí více prekurzorů. Při depozici je třeba podle [54] uvažovat následující faktory:

- Chemická reakce.
- Reakční mechanismus.
- Chemické složení vrstvy.

- Struktura vrstvy.

Při výrobě krystalických křemíkových solárních článků se používají především dvě metody CVD, LPCVD (Low Pressure CVD) – CVD za nízkého tlaku a PECVD (Plasma Enhanced CVD) – CVD za přispění plazmy. Obě metody se využívají hlavně pro vytváření nitridu křemíku, oxidu křemíku, v menší míře oxidu hliníku.

Mezi těmito metodami jsou značné rozdíly. Metoda PECVD má řadu výhod oproti LPCVD [17], [47]:

- Nižší teplota procesu (okolo 400°C).
- Nižší degradace doby života minoritních nosičů – menší energie pro nečistoty v peci.
- Nedochází ke změně koncentračního profilu emitoru.
- Nanášení dielektrické vrstvy pouze z jedné strany substrátu.
- Začlenění atomárního vodíku do struktury nanášené vrstvy (lepší pasivace u solárního článku – vrstva obsahuje o 10 až 40 % atomů vodíku při PECVD oproti vrstvám deponovaným či žíhaným nad 1100 °C).
- Možnost variabilního nastavení chemického složení vrstvy a indexu lomu. Výborných pasivačních vlastností se dosahuje, pokud je index lomu vyšší než 2, pro excelentní antireflexní vlastnosti je nutný index v rozsahu 2,1 až 2,3.

Z výše popsaných důvodů se ve velké míře začíná prosazovat metoda PECVD nad metodou LPCVD, a proto se také v této práci budeme zabývat především metodou PECVD.

Základní princip metody je založen na inicializaci elektrického výboje v plynu za nízkého tlaku a nízké teploty. Díky výboji dochází ke srážkám elektronů s molekulami a vznikají vysoce reaktivní radikály, které reagují v chemických reakcích, proto je možné použít i nízké teploty.

Podle druhu prekurzorů vznikají dané tenké vrstvy, viz tabulka 4. Jak je patrné v posledním řádku tabulky, nemusí se PECVD metoda používat jen k nanášení vrstev, ale také k leptání. Ovšem tato aplikace je spíše ve vývojovém stupni a v klasickém výrobním postupu se neuplatňuje.

Tabulka 4: Nejčastější prekurzory pro PECVD ve fotovoltaickém průmyslu podle [18]

Prekurzor 1	Prekurzor 2	Výsledná vrstva
SiH_4	NH_3	a-SiN_x:H
SiH_4	N_2O	a-SiO_x:H
$(CH_3)_3Al$	$N_2O/O_2/CO_2$	Al_xO_y
$Si(OC_2H_5)_4$	O_2	a-SiO_x:H
CF_4	-	Leptání F^- ionty

Vrstvy vytvořené metodou PECVD mohou plnit několik funkcí, stejných jako v případě oxidace:

- *Pasivační vrstva povrchu křemíku* – především pro p-typové solární články
- *Antireflexní vrstva solárního článku* – podle procesních parametrů lze nastavit index lomu na vhodnou hodnotu.
- *Procesní maskovací vrstva* – maskovaní při procesech, výhodou je jednostranný proces, ovšem nitrid je poréznější než termický oxid.

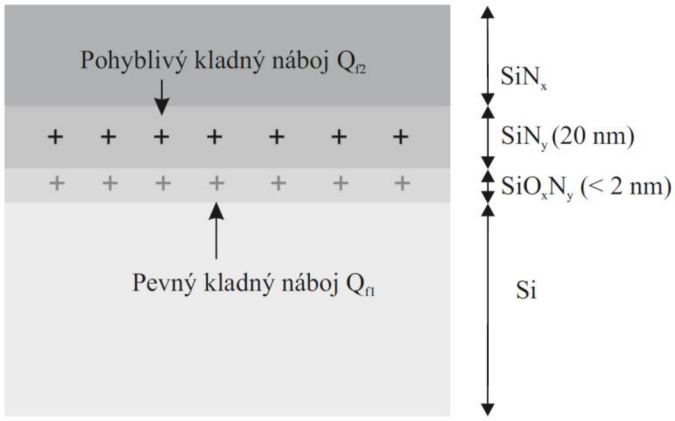
Nejčastěji se při všech výše zmiňovaných aplikacích používá nitrid křemíku a-SiN_x:H (dále jen SiN_x), který má výborné vlastnosti a poměrně silnou „robustnost“ procesu. Při použití této vrstvy jako antireflexní jsou reflexní ztráty na povrchu hotového solárního článku 0,4 % mezi kontakty (1,8 % na kontaktech), ztráty přímo v této antireflexní vrstvě 1,54 % [55].

Jak již bylo zmíněno, SiN_x obsahuje poměrně velké množství vodíku, ten má vysokou pohyblivost v křemíku již za pokojových teplot. Další vlastností vodíku je, že dokáže výborně pasivovat rozsáhlé části elektronicky aktivních defektů, což se plně uplatňuje při pasivaci p-typových solárních článků. Ovšem část tohoto vodíku se dostane z vrstvy, aniž by stačil pasivovat nějaký defekt, a to většinou po vysokoteplotním kroku (např. sintraci kontaktů). Naopak část atomů vodíků difunduje směrem do objemu křemíkových substrátů, kde jsou zachyceny na defektech a pasivují je. Takže během vytváření SiN_X dochází k pasivaci volných vazeb křemíku vodíkem.

Vhodné je také rozložit vodík jen na jednotlivé atomy, protože jeho atom má aktivační energii 0,48 eV ale molekula již 0,87 eV [56]. Tedy difúze atomu je méně energeticky náročná, než difúze molekuly a může být aktivována při nižší energii.

Další možností, jak vodík vpravit do struktury až po vytvoření solárního článku pomocí iontového svazku vodíku [12]. Ovšem tato metoda je nákladná a přidává další krok do procesního toku.

Pro pasivační vlastnosti SiN_x je také nutné znát rozložení náboje na příslušném rozhraní Si-SiN_x, obrázek 10.



Obrázek 10: Rozložení nábojů na rozhraní Si-SiN_x a v plazmatickém nitridu SiN_x podle [57]

Na rozdíl od rozhraní Si-SiO_2 se na rozhraní Si-SiN_x objevuje jeden typ náboje a to ten, který je popsán důkladně v [47], [57], [58],:

- *Kladný náboj* Q_f – ten se skládá z pevného (Q_{f1}) a pohyblivého (Q_{f2}) náboje. Q_{f1} je vázán k nezakončeným vazbám defektů v tenké oxidové vrstvě nazývané nativní, ta vzniká samovolně mezi mycím procesem a depozicí nitridu. Q_{f2} je pak vázán na volné vazby defektů ve struktuře nitridu. Jeho hustota roste s tloušťkou vrstvy, ovšem nad hodnotu 20 nm zůstává konstantní. Největší množství defektů je tedy do 20 nm od povrchu.

Jak je vidět na obrázku výše, vzniká na rozhraní Si-SiN_x vrstva SiO_xN_y jejíž tloušťka je pod 2 nm. Vznik této vrstvy je zapříčiněn tím, že během doby po mytí a před

naložením do procesu se na povrchu substrátu vytvoří nativní oxid. Tento oxid je následně během depozice přeměněn na SiO_xN_y.

Vrstva SiN_x dokáže pasivovat n-typový emitor nejen chemicky ale i elektricky, díky elektrickému poli (Field Effect Passivation). Toto pole vzniká na základě výše zmíněného kladného náboje s hustotou 10^{12} cm^{-2} [18], [59].

Pro antireflexní vlastnosti vrstev je nezbytné nastavit vhodný index lomu procesními parametry. Toto je právě možné u ne stechiometrického PECVD SiN_x, podle [59] je to reálné až v rozsahu od 1,9 do 2,5. Tato možno u LPCVD Si_3N_4 není. Důležité je také zda je vrstva nitridu křemíku bohatá na dusík či na křemík, přičemž jako nejvhodnější se svými pasivačními vlastnostmi se ukázala právě vrstva bohatá na křemík [47].

2.2.5 Sítotisk a sintrace kontaktů

Posledním vysokoteplotním krokem ve výrobě solárních článků je sintrace, tedy výpal kontaktů (metalizace). Tomuto kroku předchází sítotisk, což je metoda pro nanášení kontaktů. Kontakty na solární články lze nanášet i jinými metodami, jako jsou například naprašování, pokovování.

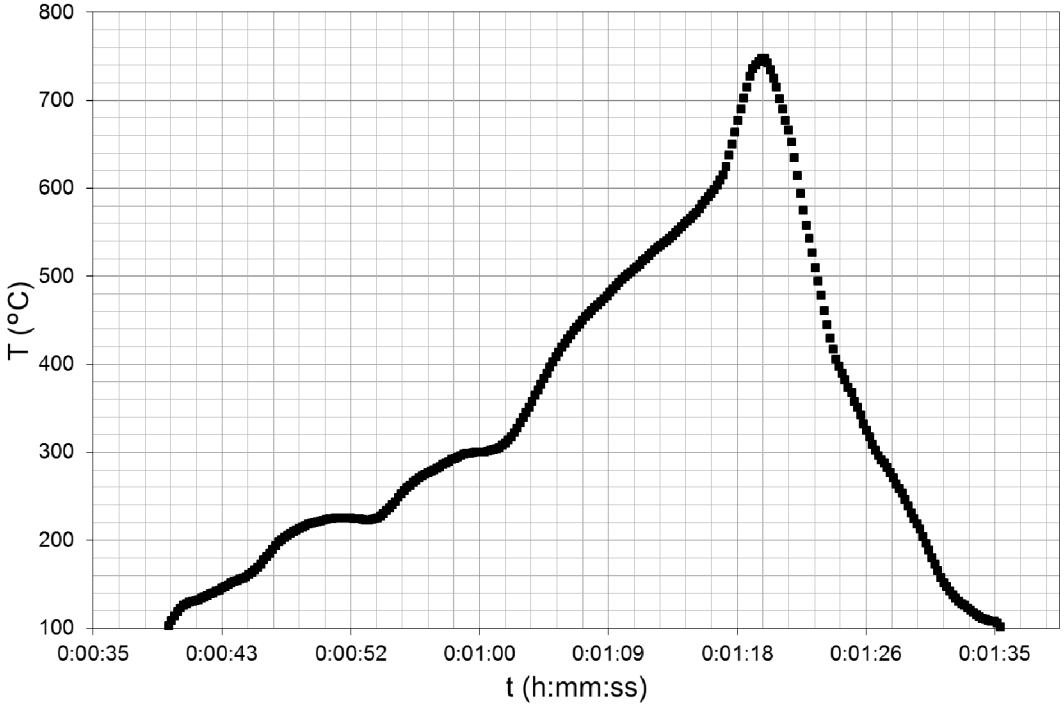
Sítotisk se na poli nanášení kontaktů pro solární články prosadil zásadním způsobem a je dominantní technikou. Mezi jeho hlavní výhody patří vysoká přesnost, nízké náklady (nevákuová depozice materiálu), možnost plné automatizace procesu atd.

Princip sítotisku je znám již řadu let, ve svých počátcích se používal především na nanášení barev. Základem je síto (z kovové či polyesterová síťoviny). Jednotlivé parametry sít jsou podrobně rozebrány v [60]. Mezi ty důležité patří hustota tkaniny a světlost síta. Na sítu je pak motiv ve tvaru kontaktu.

Na síto se umístí sítotisková vodivá pasta a pomocí těrky se protlačí skrz otevřenou plochu v motivu na substrát.

Po nanesení zadního kontaktu následuje sušení pasty při teplotě nad 100 °C po dobu několika minut, poté je nanesen přední kontakt a také se vrstva zasuší. Následuje sintrace, což je výpal například v průběžné pásové IR peci, kde je

několik teplotních zón. Typický teplotní profil pro průběžnou pásovou IR pec je na obrázku 11. Jak je patrné má několik fází, jde především o „pozvolné“ zvyšování teploty až na maximální teplotu a prudké ochlazení.



Obrázek 11: Typický teplotní profil při sintraci

Díky kontaktům vzniká na povrchu solárního článku a částečně pod ním oblasti s vysokou rekombinační rychlostí, což je nežádoucí. Pro snížení rekombinační rychlosti je možné podle [12] třemi způsoby:

- Vytvořením silně dopované oblasti pod kontakty, která bude izolovat kontakt od minoritních nosičů (BSF či FSF).
- Minimalizací kontaktní plochy, tímto může být zvýšeno napětí naprázdno na substrátech s nízkou rezistivitou.
- Realizací velmi tenkého oxidu pod kontaktem.

Na správnou funkci BSF má podle [23] vliv řada parametrů:

- Povrchová koncentrace příměsi, koncentrační profil a hloubka průniku příměsi.
- Rekombinace v p^+ vrstvě.
- Hustota nosičů náboje v přechodu, což je dáno vztahem mezi difúzní délkou a tloušťkou krystalu.

2.3 Charakterizační nástroje pro vytvářené polovodičové struktury

V následujících kapitolách budou popsány jednotlivé měřící metody a veličiny, které byly použity v praktické části této práce. A to z důvodu, aby vznikl ucelený pohled na řešenou problematiku disertační práce.

2.3.1 Měření tloušťky dielektrických vrstev - elipsometrie

Elipsometrie je nedestruktivní metoda pro měření tloušťky a indexu lomu dielektrických vrstev optickou cestou, při výrobě krystalických křemíkových článků to jsou především oxidy a nitridy křemíku.

Index lomu u termického SiO_2 se nemění, a má hodnotu 1,46 pro vlnovou délku 546 nm [11], ovšem pro nestechiometrický nitrid se tato hodnota může lišit v závislosti na depozičních podmínkách. Elipsometrie pro stanovení indexu lomu se používá především u nestechiometrických nitridů a netermických oxidů.

Metoda elipsometrie je založena na šikmém dopadu monochromatického světla na rozhraní dvou opticky různých prostředí (například Si a SiO_2). Monochromatické světlo je v našem případě generované He-Ne laserem o vlnové délce 632,8 nm. Laserový paprsek dopadá na oba povrchy a je reflektován do analyzátoru, tedy z lineárně polarizované elektromagnetické vlny se po dopadu na měřený substrát stane elipticky polarizovaná elektromagnetická vlna [18]. Změna polarizace je závislá na indexu lomu křemíku a měřené vrstvy, na úhlu dopadu světla a tloušťce měřené vrstvy [11]. Pro tento typ měření je nezbytné, aby měřená vrstva byla deponována na leštěných substrátech, bez textury. Metoda tedy slouží k vyhodnocení kvality nanesených dielektrických vrstev na leštěných substrátech.

2.3.2 Měření doby života minoritních nosičů - MWPCD

Jedna z používaných metod pro měření doby života minoritních nosičů se označuje zkratkou MWPCD (Microwave Photoconductive Decay). Je založena na generaci volných nosičů (pár elektron-díra) pomocí pulsu infračerveným laserem (v našem případě: 904 nm, absorpční hloubka v křemíku cca 30 μm).

Po vygenerování volných nosičů je měřený vzorek bodově mikrovlně ozařován. Ve vzorku dochází ke změně koncentrace volných nosičů, tedy ke změně vodivosti, což je detekováno odraženým mikrovlnným zářením. Úbytek mikrovlnné energie po odrazu od vzorku je zaznamenán. Následuje jeho proložení exponenciální funkcí, kde časová konstanta představuje měřenou dobu života minoritních nosičů [61].

Změna koncentrace volných nosičů je dána rekombinačními centry, kde volné nosiče rekombinují a přestávají být volnými. Tedy s počtem rekombinačních center bude klesat doba života minoritních nosičů, ovšem výrazněji tento jev závisí na typu rekombinačního centra. Rekombinace probíhá účinněji u rekombinačních center, jež mají energetické hladiny bezprostředně u Fermiho hladiny vlastního polovodiče [62]. Tedy přibližně uprostřed zakázaného pásu. Z toho vyplývá, že velmi účinnými centry jsou měď, zlato a železo.

Výsledkem měření pak může být mapa měřené doby života minoritních nosičů, jako například u zařízení od společnosti Semilab, obrázek 12. Zde každý barevný bod určuje konkrétní dobu života, škála (38 μs až 62 μs) je pod obrázkem. Doba života nám tedy charakterizuje kvalitu zvoleného substrátu, protože má přímý vliv na výsledné parametry solárního článku. Dobu života lze vyjádřit jako závislost na difúzní délce L_n a to z rovnice:

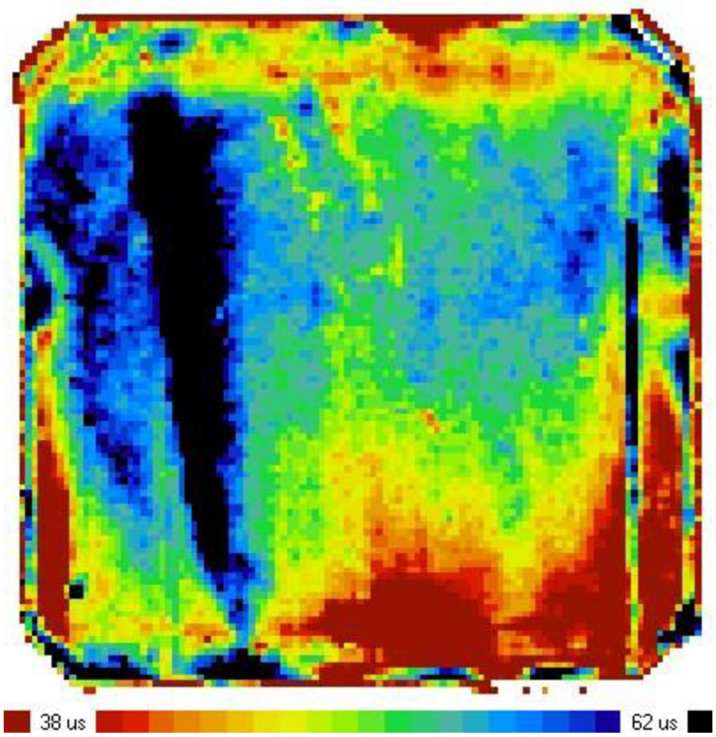
$$L_n = \sqrt{D\tau} \quad (14)$$

kde D je difúzní koeficient a τ je doba života nosičů.

Podle [23] je možné vyvodit následující závěry, pokud uvažujeme o ideálním emitoru a nepřítomnosti stínění a reflexe:

- Když je difúzní délka nosičů náboje L_n větší než dvojnásobek tloušťky krystalu, pak se proud nakrátko I_{sc} dostává do saturačních hodnot.
- Pro vysoký fotoproud musí být povrchová rekombinační rychlost S_n nižší než 100 cm/s.
- Pokud difúzní délka L_n klesne pod hodnotu tloušťky krystalu, pak fotoproud rapidně poklesne.

- Avšak, je-li difúzní délka L_n menší než polovina tloušťky krystalu, tak proud na krátko I_{sc} je také redukován, ovšem už nezávisí na povrchové rekombinační rychlosti S_n.



Obrázek 12: Mapa doby života minoritních nosičů proudu

Ze samotné doby života minoritních nosičů, lze určit řadu veličin a opačně, což naznačuje i níže uvedený vztah za předpokladu některých zjednodušení [47]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad (15)$$

kde τ_{eff} je efektivní doba života, τ_b je objemová doba života, S_{eff} je efektivní povrchová rekombinace a konečně W značí tloušťku substrátu.

2.3.3 Měření vrstvového odporu

Čtyřbodová metoda

Nejjednodušší metodou pro stanovení vrstvového odporu je čtyřbodová metoda měření, kdy výsledný vrstvový odpor je dán:

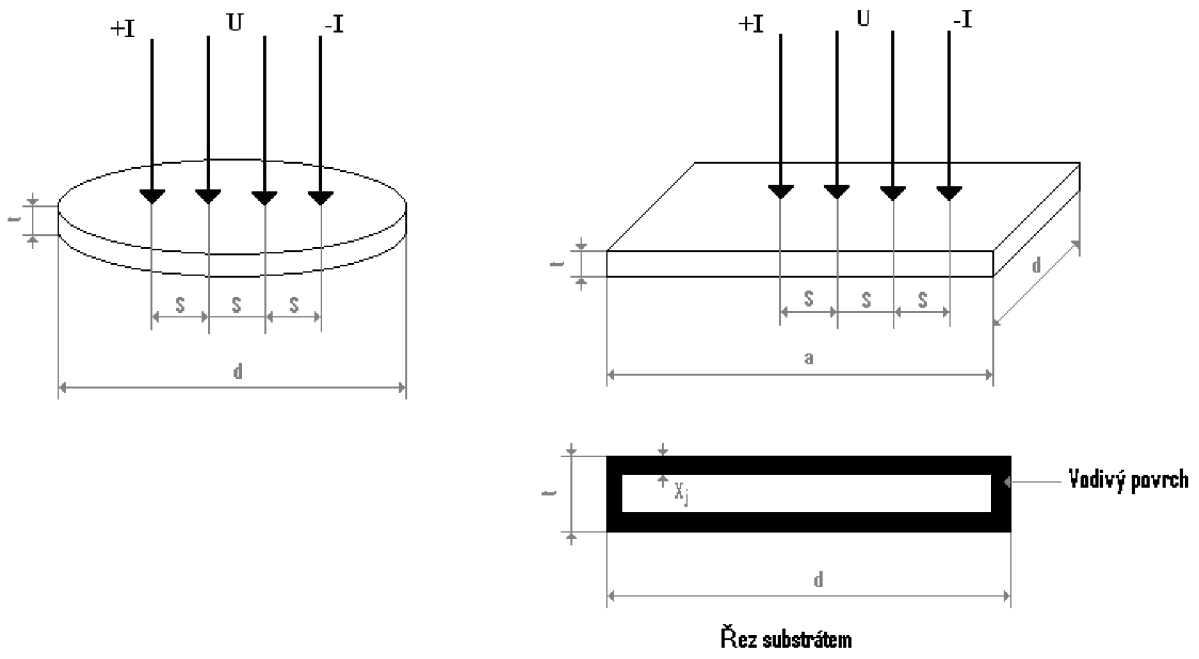
$$R_{sh} = kp \cdot \frac{U}{I} \quad (16)$$

kde U je měřené napětí na čtyřbodové hlavě, I je proud dodávaný proudovým zdrojem do měřeného vzorku, přičemž kp je korekční parametr, jež je většinou dán vzdáleností elektrod na čtyřbodové hlavě a rozměrem vzorku.

Princip metody je znázorněn na obrázku 13, krajními elektrodami prochází proud z proudového zdroje a na vnitřních je měřen úbytek napětí. Koeficient kp je možné stanovit podle tabulky uvedené v [48], viz tabulka 5. Při běžné praxi, jak je patrné z tabulky, se používá koeficient 4,53, jenž přibližně odpovídá všem běžným hodnotám v tabulce.

Tabulka 5: Hodnoty koeficientu kp pro různé rozměry vzorků podle [48]

$\frac{d+t}{s}$	**KRUH**	$\frac{a+t}{d+t}=1$	$\frac{a+t}{d+t}=2$	$\frac{a+t}{d+t}=3$	$\frac{a+t}{d+t}\geq 4$
1,00		-	-	1,9976	1,9497
1,25	Závisí na	-	-	2,3741	2,3550
1,50	poloze	-	2,9575	2,7113	2,7010
1,75	sondy na	-	3,1596	2,0053	2.9887
2,00	povrchu	-	3,3381	3,2295	3,2248
2,50		-	3.6408	3,5778	3,5751
3,00		4,9124	3,8543	3,8127	3,8109
4,00		4,6477	4,1118	4,0899	4,0888
5,00		4,5790	4,2504	4,2362	4,2356
7,50		4,5415	4,4008	4,3946	4,3943
10,00	4,5324	4,5353	4,4571	4,4536	4,4535
15,00		4,5329	4,4985	4,4969	4,4969
20,00		4,5326	4,5132	4,5124	4,5124
40,00		4,5325	4,5275	4,5273	4,5273
nekonečno		4,5324	4,5324	4,5324	4,5324

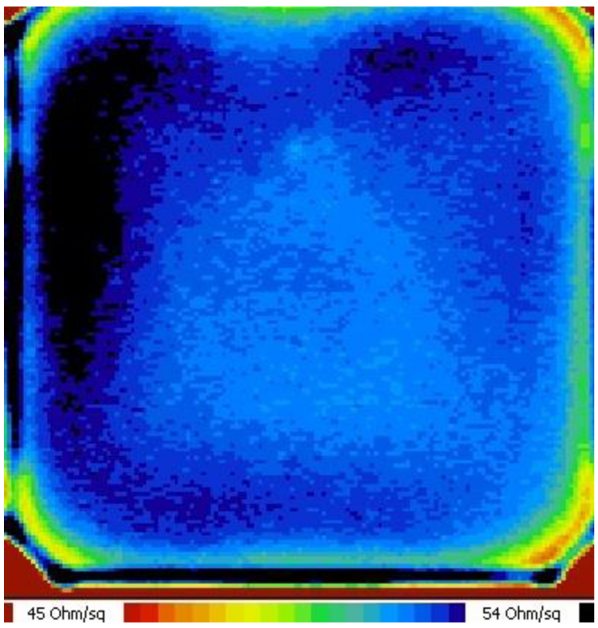


Obrázek 13: Princip čtyřbodové metody podle [48]

Bezkontaktní měření

Pokud je nutné sledovat homogenitu vrstvového odporu vytvořené vrstvy, je čtyřbodová metoda nedostačující. Proto byla při realizaci této práce použita bezkontaktní metoda měření vrstvového odporu od společnosti Semilab.

Princip je podobný metodě MWPCD, zde je LED zdroj o vlnové délce 475 nm, který slouží pro generování nosičů elektron díra. Kolem LED zdroje jsou dva kapacitní detektory kruhového tvaru, které měří potenciál. Potenciál se mění právě při vygenerování nosičů, a pak je vrstvový odpor dán měřeným poměrem potenciálů mezi detektory [61]. Výsledek měření se zobrazuje ve formě mapy vrstvového odporu, viz obrázek 14, škála barev je na obrázku dole a každá barva odpovídá konkrétnímu vrstvovému odporu.



Obrázek 14: Výsledek z měření vrstvového odporu bezkontaktní metodou

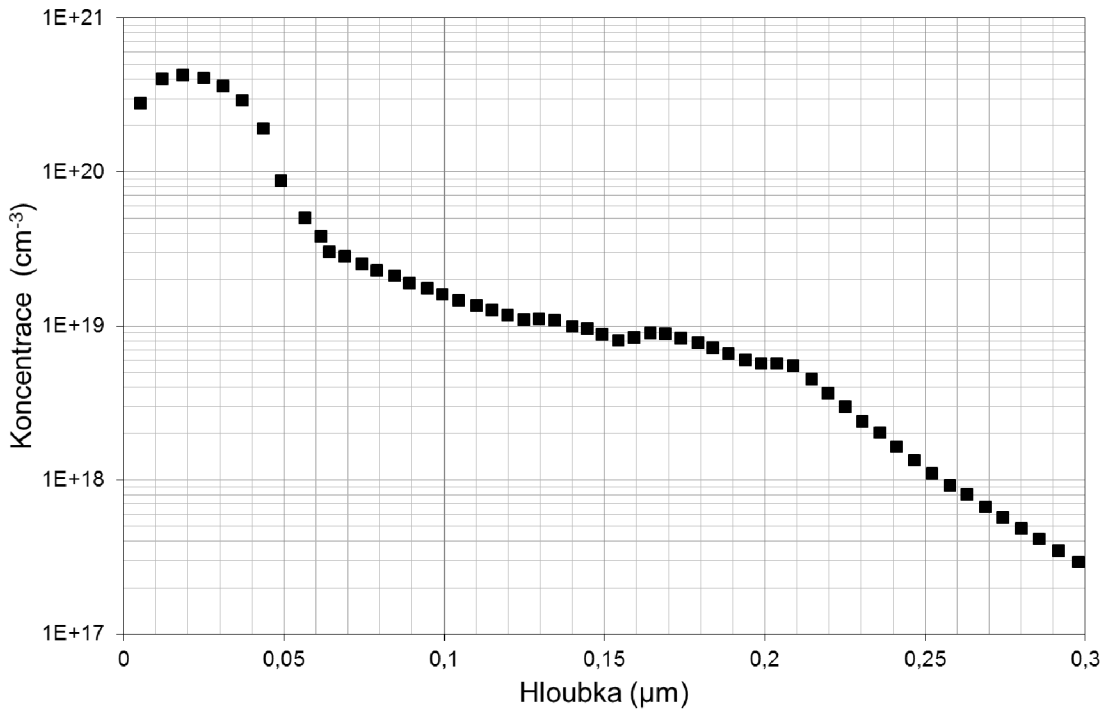
2.3.4 Měření koncentračního profilu - ECV

Pod zkratkou ECV (Electrochemical Capacitance Voltage) se skrývá metoda pro měření koncentračního profilu příměsí, ovšem jen těch atomů, jenž jsou zabudovány do mřížky, tzv. aktivních příměsí. Princip metody je založen na postupném odleptávání dopovaného povrchu a měření CV charakteristiky na záporně polarizovaném přechodu.

Měřená kapacita je pak závislá na koncentraci příměsi, jak je patrné ze vztahu z [11]:

$$C(V) = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s C_B}{2}\left(V_{bi} \pm V_R - \frac{2kT}{q}\right)} \quad (17)$$

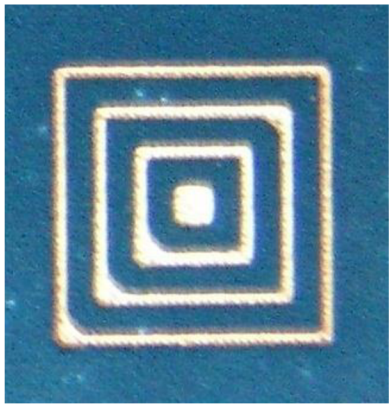
kde ε_s je permitivita křemíku, C_B je objemová koncentrace příměsi, V_{bi}je kontaktní napětí (built-in) přechodu, V_R je záporně polarizované napětí (Reverse), k je Boltzmanova konstanta, T je teplota a q je náboj. Obrázek 15 již ukazuje naměřené body vynesené do typické závislosti koncentrace příměsi a hloubky.



Obrázek 15: Výsledek z měření koncentračního profilu metodou ECV

2.3.5 Měření kontaktního odporu - Riemerova metoda

Tato metoda byla popsána poprvé v [63]. Jedná se o poměrně jednoduchou a účinnou diagnostickou metodu, pomocí níž lze stanovit řadu veličin, jako je kontaktní odpor r_c, vrstvový odpor R_{SH}, VA charakteristika a atd.



Obrázek 16: Vodivý obrazec pro měření Riemerovou metodou

Princip je založen na tom, že se na experimentální substrát, v našem případě solární článek bez kontaktů, nanese speciální vodivý obrazec, viz obrázek 16. Obrazec

se kontaktuje na ploškách jehlami. Do vybraných párů jehel pouští konstantní proud z proudového zdroje a na zbylých jehlách se měří napětí. To vše záleží již na konkrétním zvoleném modu měření. Zvláštním případem je pak měření VA charakteristiky, kde proud není konstantní, ale mění se. Více o jednotlivých režimech a popisu měření je uvedeno v [63].

V praxi se tato metoda používá především na měření kontaktního odporu, kdy se zjišťuje, jak dobře je kontaktován daný emitor příslušnou metalizací.

2.3.6 Měření saturačního proudu emitoru

Saturační proud emitoru je poměrně důležitá veličina, která charakterizuje jednak kvalitu emitoru a jednak kvalitu jeho pasivace – rekombinační ztráty emitoru a předního povrchu solárního článku. Pro kvalitní solární články je nezbytné, aby saturační proud emitoru byl značně redukován. Hodnota saturačního proudu emitoru je dána mnoha parametry [23]:

- Koncentračním profilem emitoru.
- Povrchovou koncentrací příměsi.
- Penetrační hloubkou emitoru.
- Povrchovou rekombinační rychlostí.

Jak uvádí [23], reálný emitor má koncentrační profil daný:

- Vnitřními poli.
- Difúzní délkou a pohyblivostí nosičů náboje (nejsou konstantní díky závislosti na koncentraci příměsi).
- Šířkou zakázaného pásu (může být zúžená díky silnému dopování).

Dále jsou popsány v [23] dvě zásadní podmínky pro nižší saturační proud a vyšší napětí naprázdno:

- Povrchová rekombinační rychlost musí být nižší než 10^3 cm/s.
- Povrchová koncentrace příměsi nižší než $2x10^{19}$ cm^{-3}.

Hustotu saturačního proudu se dá určit například na p-typovém vzorku s n^+ difúzí při nízké injekci ze vztahu [47], [64]:

$$S_{eff} = \frac{J_{0e} N_A}{q n_i^2} \quad (18)$$

kde S_{eff} je efektivní povrchová rekombinace, J_{oe} je hledaná hustota saturačního proudu emitoru, N_A je koncentrace akceptorů, q je velikost elementárního náboje, n_i je intrinsická koncentrace nosičů.

Hustotu saturačního proudu lze také získat ze vztahu [64]:

$$J_{0e} = J_0 - J_{0b} \quad (19)$$

kde J_0 je celková hustota saturačního proudu a J_{0b} je hustota objemového saturačního proudu, ta charakterizuje rekombinační ztráty v objemu materiálu a na zadním povrchu. Lze ji vyjádřit vztahem [64]:

$$J_{0b} = \frac{q n_i^2 D}{N_A L_{eff}} \quad (20)$$

kde L_{eff} je efektivní difúzní délka a D je difuzivita nosičů náboje.

Pokud se vrátíme k celkové saturační proudové hustotě J_0, tu lze měřit například metodou Suns-Voc. Ovšem pokud máme silně dopovaný emitor s existující velkou ochuzenou vrstvou u povrchu, nebude mít pasivace povrchu valný význam [65]. Tedy chceme-li měřit J_0 metodou Suns-Voc je nutné splnit následující podmínky [65]:

- Vzorek je ve stavu vysoké injekce.
- Množství generace v difúzní vrstvě je malé – to je možné zajistit použitím IR filtru.
- Difúzní délka v objemu je dostatečně dlouhá, tak aby nosiče mohly jednoduše difundovat k povrchu.

2.3.7 Měření elektroluminiscence solárních článků

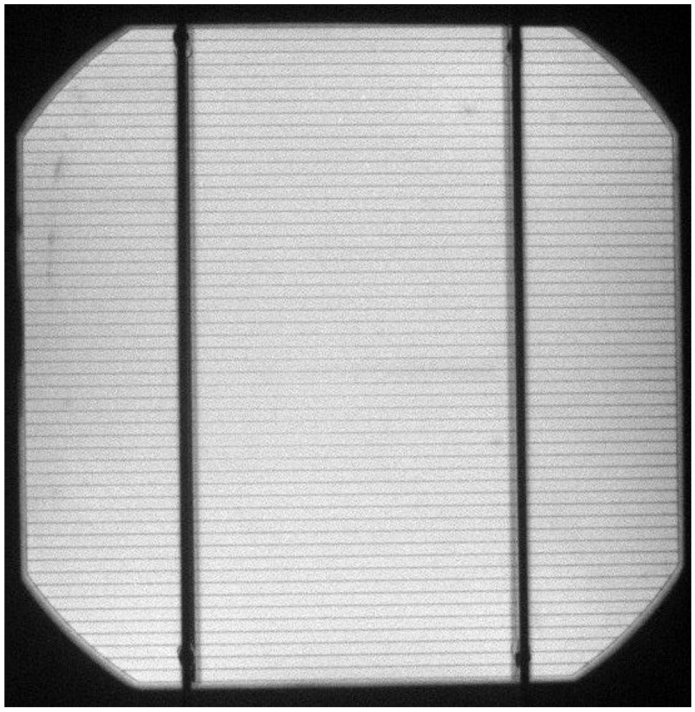
Elektroluminiscence je jev inverzní k fotovoltaickému jevu, kdy se solární článek budí konstantním elektrickým proudem a dochází k jeho luminiscenci. Luminiscence probíhá v blízké IR oblasti (dáno šířkou zakázaného pásu křemíku 1,1 eV), přičemž při této luminiscenci je solární článek nasnímán. Běžně se pro toto využívají CCD kamery s křemíkovými čipy, ale jak uvádí [66] je možné použít i čip z InGaAS. Největší efektivita takovýchto čipů je od 1100 nm do 1200 nm, ovšem příliš se neprosazují

ve výzkumné sféře, a to díky vyšší pořizovací ceně. Naproti tomu ve výrobě jsou vítané, protože jejich expoziční čas je kratší, a to se projeví při kontinuální výrobě.

Na vytvořeném obrázku je možné vidět řadu defektů, které vznikají během výroby solárního článku, či již na základním materiálu jako jsou:

- Svodové odpory.
- Přerušené a deformované prsty.
- Špatně izolované hrany.
- Intersticiální kyslík v základním materiálu.
- Lomy.
- Poškozená antireflexní vrstva.
- A další.

Elektroluminiscence se ukazuje jako velmi vhodný nástroj pro finální diagnostiku solárních článků, protože ukazuje defekty, jež nejsou na první pohled patrné ani z měření VA charakteristik. Obrázek 17 ukazuje typický obrázek pro elektroluminiscenci solárního článku, jsou vidět i drobné defekty a nedostatky metalizace.

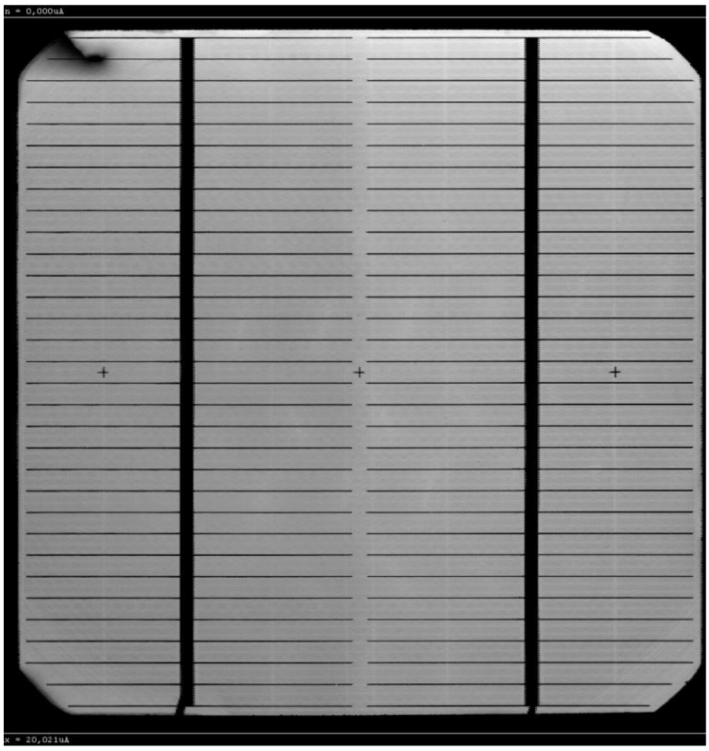


Obrázek 17: Výsledný obrázek z elektroluminiscence solárního článku

2.3.8 Měření fotoproudu solárního článku metodou LBIC

Podobné výsledky jako u elektroluminiscence jsou docíleny metodou LBIC (Light Beam Inducted Current). Při této metodě je solární článek kontaktován a stejně jako u metody MWPCD je ozařován laserovým paprskem (zvolené vlnové délky) bod po bodu. Laserový zdroj je tedy umístěn ve scanovací hlavě a na kontaktech solárního článku je měřen proud. Výsledkem měření je mapa 2D prostorového rozdělení fotoproudu, na které jsou patrné defekty vzniklé při výrobě solárního článku či vzniklé již na vstupním materiálu.

Jak je vidět z obrázků, měřené výsledky pomocí metody elektroluminiscence a pomocí metody LBIC mohou být podobné. Ovšem metoda LBIC má jistou výhodu, a to, že vlnovou délku laserového paprsku je možné zvolit různou hloubku průniku. Hloubka průniku je různá pro různé vlnové délky a tedy generovat rozličné mapy s rozličnými lokálními defekty, které jsou viditelné jen u určité vlnové délky laserového zdroje. Na obrázku je typický příklad z měření metodou LBIC.



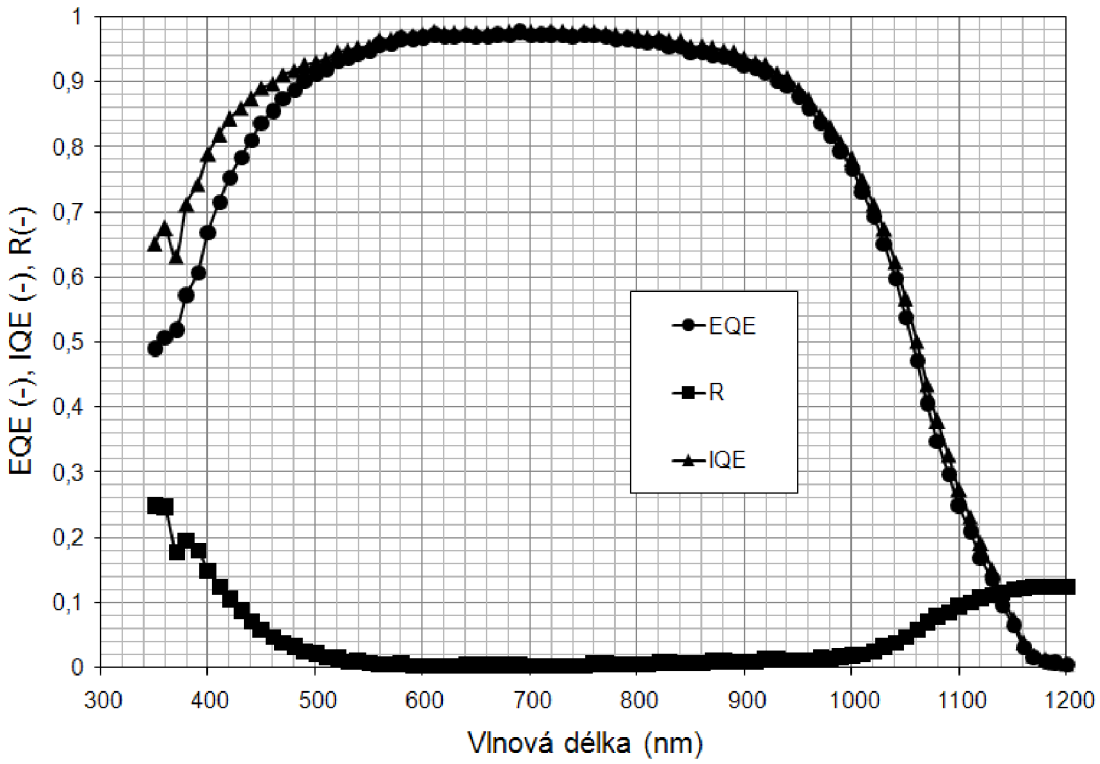
Obrázek 18: Mapa proudových hustot změřená metodou LBIC

2.3.9 Měření kvantové účinnosti solárního článku

Pomocí měření kvantové účinnosti se stanovuje reakce solárního článku na jednotlivé vlnové délky. I při tomto typu diagnostiky hraje vysokou roli povrchová rekombinační rychlost. Právě solární články s mělkým emitorem (povrchová koncentrace příměsi nižší než 10^{19} cm^{-3} a hloubka emitoru do 0,5 μm) a s nižší povrchovou rekombinační rychlostí mají poměrně velké zisky u vlnových délek pod 400 nm.

Kvantovou účinnost lze chápat buď jako externí nebo naopak interní. Přičemž externí je dána jako podíl počtu páru elektron-díra k počtu fotonů dopadajících na fotovoltaický článek. Interní je určena pouze fotony, které proniknou do fotovoltaického materiálu. Může se blížit až k hodnotě 100 %, protože běžně jeden foton vygeneruje nejvýše jeden pár elektron-díra.

Závislost naměřených výsledků je na obrázku 19, R značí reflexi, EQE externí kvantovou účinnost a IQE interní kvantovou účinnost.



Obrázek 19: Závislost kvantové účinnosti a reflexe na vlnové délce pro vybraný solární článek

3. Cíle disertační práce

Z dosavadního popisu je zřejmé, že vysokoteplotní procesy hrají nezastupitelnou roli ve výrobě solárních článků. Především pak jde o difúzi pro vytváření pn a pp^+ přechodu, nanesení pasivačních a antireflexních vrstev, výpal metalizace. Většina těchto výrobních kroků probíhá ve velmi čistých prostorech, což jen zvyšuje náročnost celého výzkumu.

Již v úvodu bylo poukázáno na to, že úspěšné solární články jsou založeny nejen na vysokém poměru účinnost/výrobní náklady, ale také na přidané hodnotě jako je například speciální barva solárního článku či oboustranná osvětlitelnost.

Na základě těchto skutečností jsou stanoveny hlavní cílem disertační práce: návrh, realizace, optimalizace za pomoci modelování a simulací, diagnostika, analýza struktur krystalických křemíkových solárních článků, jednostranných i oboustranných. V rámci realizace, charakterizace a simulace vytvářených struktur byla navázána spolupráce jak s tuzemskými, tak zahraničními výzkumnými organizacemi, soukromými i akademickými.

S ohledem na široký rozsah zkoumané problematiky byly stanoveny následující dílčí cíle, které tvoří jádro disertační práce:

- Vytvoření modelů difúzí fosforu a boru pro výrobu solárního článku (mělká difúze při nižší teplotě) a jejich ověření.
- Vývoj technologie pro bifaciální solární články.
- Optimalizace difúze fosforu s následným vývojem nové struktury emitoru.
- Diagnostika solárních článků s novými strukturami a jejich porovnání se standardními solárními články.

4. Výsledky disertační práce

Výsledky disertační práce jsou rozděleny do tří základních kapitol tak, jak chronologicky vznikaly:

a) *Analýza vybraných vysokoteplotních procesů* – před experimentálními aktivitami bylo nezbytné některé vybrané procesy zmapovat a popsat jejich fyzikální podstatu.
b) *Modelování a simulace* – pro vybrané vysokoteplotní procesy difúze jsou sestaveny modely, jež slouží k simulování procesů.
c) *Experimentální výroba solárních článků* – zde jsou popsány experimentální postupy a pokusy pro získání neobvyklých struktur solárních článků či článků s vysokým poměrem účinnost/cena.

V daných bodech je kladen důraz především na samotné difúzní procesy, objevují se zde i další optimalizační kroky pro ostatní vysokoteplotní procesy, ovšem těžiště je v difúzi fosforu a boru.

Níže je popsán jen podstatný výběr z celé experimentální činnosti, v některých případech jsou dokonce popsány určité části experimentů či jen výsledky a závěry. A to vše z důvodu ucelenosti a přehlednosti celé disertační práce. Přičemž řada optimalizačních experimentů není ani popsána a jsou vybrány jen ty nezajímavější, co do výsledků. Často ani nejsou plně popsány teplotní profily a další nastavení procesů, a to nejen z důvodu ucelenosti práce, ale především z důvodu neodhalení „know-how“. Pro bližší informace o procesech a nastavení jednotlivých zařízení je možné kontaktovat autora.

Měřené hodnoty uvedené v tabulkách a grafech jsou obvykle průměry hodnot z jednoho až pěti vzorků. Na jednom vzorku se většinou provádí měření v pěti bodech, výjimkou je například měření map (vrstvového odporu, doby života minoritních nosičů atd.), kdy měření probíhá ve stovkách bodů v závislosti na zvoleném rastru.

4.1 Analýza vybraných vysokoteplotních procesů

4.1.1 Měření parciálního tlaku procesních plynů při difúzi z $POCl_3$

Difúze fosforu je základní technologický krok při výrobě krystalického solárního článku. V klasické technologii solárních článků s Al-BSF se pomocí ní vytváří pn přechod, tj. emitor. Kolem hranice emitoru pak vzniká oblast prostorového náboje, nutná pro separaci náboje při fotovoltaickém jevu.

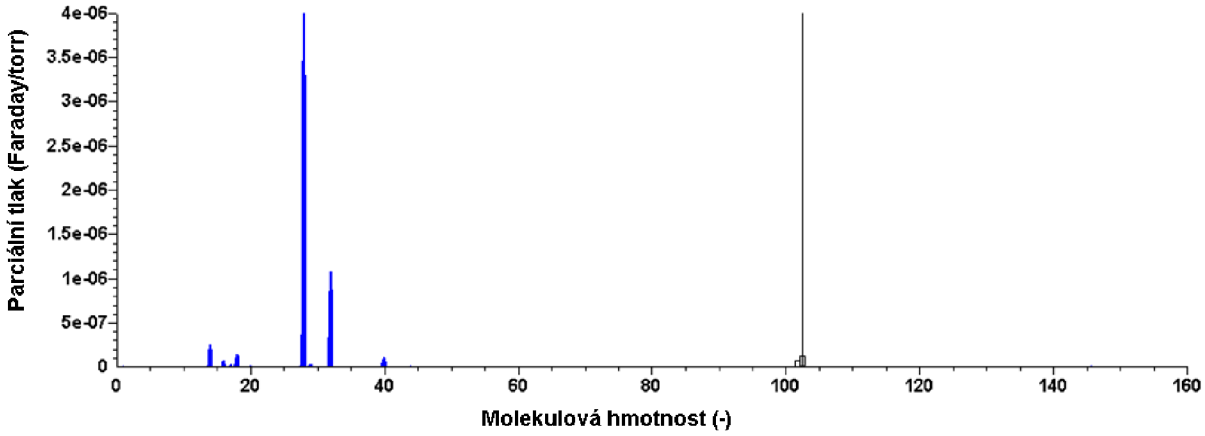
Analýza difúze byla zaměřena na předdifúzní krok během procesu difúze fosforu. K tomu byly využity simulace procesů a měření pomocí hmotnostního spektrometru HPR-20 od společnosti HIDEN ANALYTICAL. Toto experimentální měření bylo popsáno v [67].

Hmotnostní spektrometr měří parciální tlak jednotlivých molekulových (atomových) hmotností, parciální tlak pak odpovídá koncentraci dané molekulové hmotnosti. Nutná je také sofistikovaná interpretace výsledků, protože zařízení ukazuje parciální tlak jednotlivých atomových hmotností atomů, a to nezávisle na tom, v jaké molekule se atomy nachází. Toto je dané měřící metodou, kdy se molekuly plynů rozbíjejí pomocí kvadropolu na jednotlivé atomy, které pak podle své hmotnosti dopadají na určitou oblast snímače.

Obrázek 20: Schematické znázornění reaktoru s místy pro měření

Pro měření byla vybrána dvě místa: 1 - vstup plynů do reaktoru (injektor) a 2 - výstup plynů z reaktoru (extraktor). V procesním reaktoru bylo zasunuto pádlo a byly těsně zavřené dveře. Na samotném pádle byly položeny jen zátka a baffle, talíře z křemenného skla pro homogenizaci procesního proudění a teplotního pole, tedy bez lodiček a křemíkových substrátů v nich. Názorné schéma je na obrázku 20.

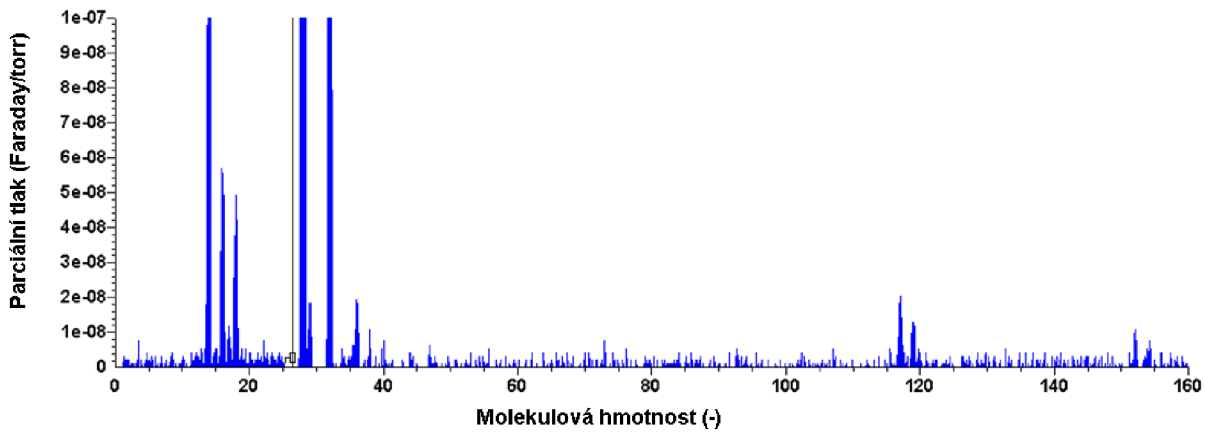
Jako referenční proběhlo měření vzduchu v místnosti, obrázek 21. Je zde patrno sedm vrcholů: první vrchol je dán atomem dusíku (molekulová hmotnost 14); druhý, třetí a čtvrtý je vodní pára (molekulová hmotnost 16, 17 a 18), patrná při všech měřeních, pátý je molekula dusíku N_2 (molekulová hmotnost 28), šestý je molekula kyslíku O_2 (molekulová hmotnost 32) a poslední je atom argonu (molekulová hmotnost 40).



Obrázek 21: Referenční měření parciálního tlaku vzduchu v místnosti

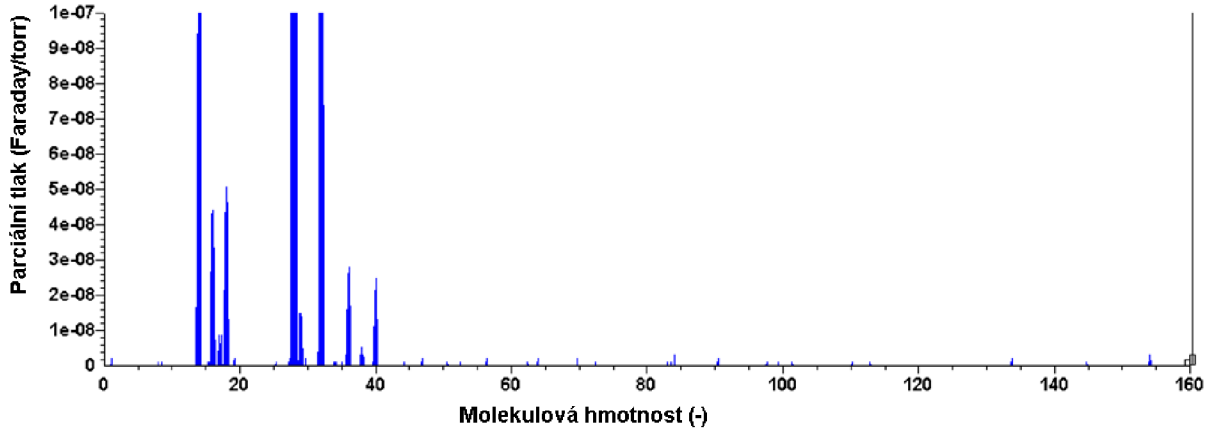
Jak bylo výše uvedeno, při této charakterizaci byl kladen důraz na analýzu předdifúze, tedy části difúzního kroku, kdy vzniká PSG oxid ($P_2O_5 \cdot SiO_2$), ten je pak zdrojem fosforu při realizaci vrstvy n^+. Tento krok, jak se ukazuje, má zásadní vliv na vlastnosti vrstvy n^+, která pak určuje výsledné parametry solárního článku.

Pro experiment byla difúzní pec vyhřátá na 850 °C, což je běžná teplota pro difúzi fosforu při vytváření emitoru solárních článků. Na vstup reaktoru byly přiváděny procesní plyny: dusík, kyslík a nosný dusík s oxichloridem fosforečným $POCl_3$. Této skutečnosti odpovídalo i měření na spektrometru, obrázek 22. Rozsah vertikální osy byl zvolen tak, aby byly patrné menší vrcholy. Na vstupu (1) byl tedy naměřen dusík, kyslík, vodní pára, kyselina chlorovodíková HCl (vrchol při molekulové hmotnosti 36) a $POCl_3$ (vrchol při molekulové hmotnosti 117, 119, 152, 154). Kyselinu chlorovodíkovou si lze vysvětlit rozkladem $POCl_3$, kdy vzniká chlor, jenž reaguje s přítomnou vlhkostí, a to již před vstupem do reaktoru.



Obrázek 22: Naměřená data v bodě 1 na vstupu reaktoru, $POCl_3 + O_2$

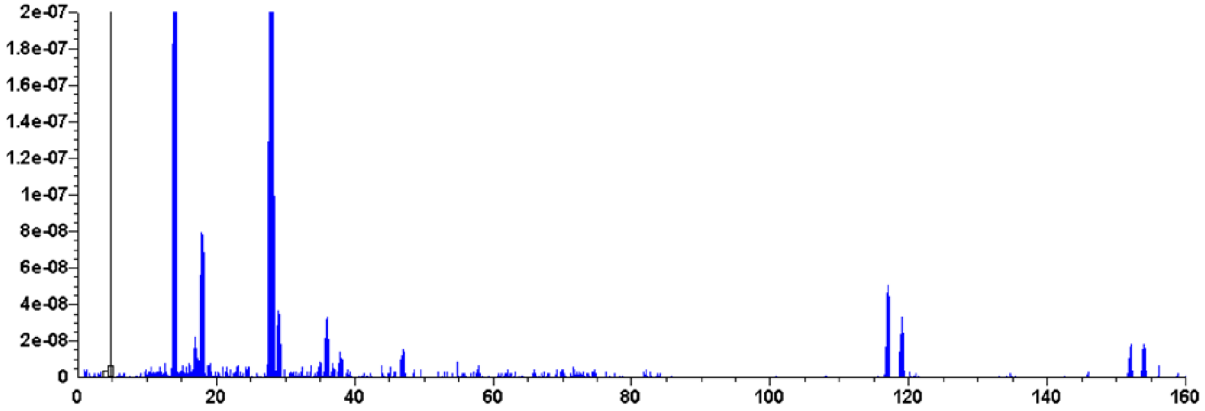
Dále byl sledován výstup reaktoru, obrázek 23. Zde je patrná plynná kyselina HCl a argon Ar (vrchol při molekulové hmotnosti 40) plus standardně přiváděné plyny dusík, kyslík a samozřejmě vodní pára. Z toho lze usuzovat, že reaktor není úplně těsný a přisává okolní vzduch do procesu. Dusík a kyslík z přisávaného vzduchu se schová za procesní dusík a kyslík. Dalším závěrem je, že se všechen $POCl_3$ reaguje s kyslíkem a v podobě fosforových oxidů ulpí v reaktoru a do výstupu jde již jen HCl – chlor z rozkladu $POCl_3$ a vodík z přítomné vodní páry.



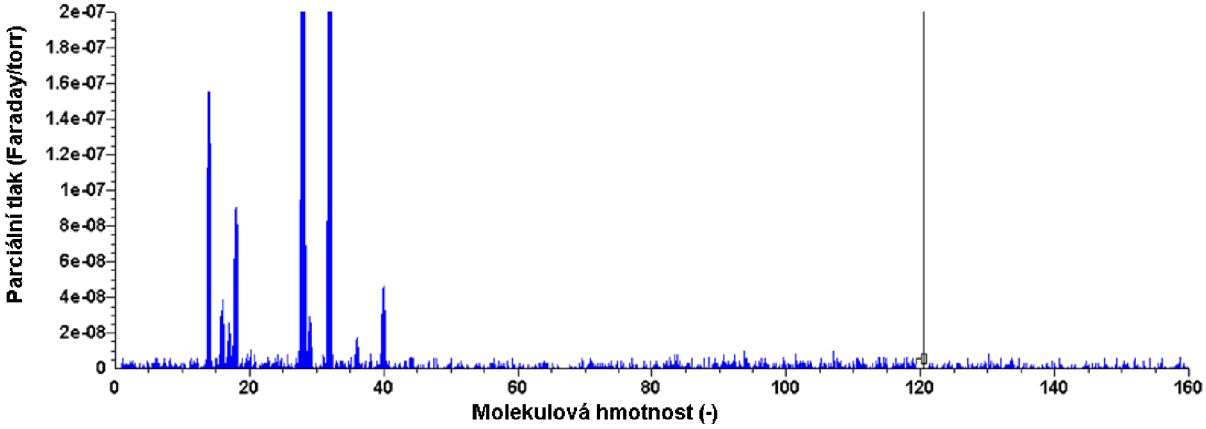
Obrázek 23: Naměřená data v bodě 2 na výstupu reaktoru, $POCl_3 + O_2$

Pro potvrzení výsledků následovalo další měření, přičemž průtok nosného dusíku přes bubbler byl zachován, kyslík nebyl vpouštěn a průtok hlavního dusíku byl zvýšen o množství, které náleželo kyslíku. Tímto bylo sledováno zachování poměru průtoku nosného dusíku s $POCl_3$ ke zbytku atmosféry. Obrázek 24 ukazuje hodnoty měřené

na vstupu: kyslík a argon nejsou přítomny, HCl i $POCl_3$ jsou přítomny. Měření na výstupu je na obrázku 25, zde je patrná vodní pára, dusík, „parazitní“ kyslík a argon (netěsnost reaktoru), velmi slabá je kyselina HCl a překvapivě není přítomný $POCl_3$. To lze vysvětlit tím, že částečně reagoval s „parazitním“ kyslíkem.



Obrázek 24: Naměřená data v bodě 1 na vstupu reaktoru, $POCl_3$



Obrázek 25: Naměřená data v bodě 2 na výstupu reaktoru, $POCl_3$

Shrnutí podkapitoly

Závěrem tedy lze konstatovat, že oxid fosforečný se za dostatečného množství kyslíku rozloží a samotným extraktorem odchází do odtahu jen v plynné formě kyselina chlorovodíková, která getruje nečistoty v procesním reaktoru. Z toho vyplývá přímý vliv historie aparatury reaktoru na samotnou difúzi. Tedy během procesu se PSG deponuje

nejen na samotné křemíkové desky, ale i na stěny aparatury. Ze stěn může fosfor difundovat do samotných křemíkových desek.

Z těchto závěrů si lze představit dva extrémní případy. První je, že difúze fosforu z $POCl_3$ v reaktoru s úplně novou aparaturou vede ke značné nehomogenitě PSG na křemíkových deskách (media se spotřebovávají především na sycení aparatury), tedy nehomogenitě výsledného emitoru. Druhý extrémní případ je, že aparatura je tak nasycená, že se nemusí při difúzi vhánět $POCl_3$ do reaktoru a přesto dochází k vytváření fosforového emitoru difúzí fosforu ze stěn aparatury.

4.1.2 Homogenita proudění v difúzním reaktoru

Zásadním způsobem má vliv na homogenitu proudění v difúzním reaktoru odsávání zplodin (produktů chemického děje). Ve své podstatě se rozlišují dva základní principy odsávání z reaktoru pro difúzi, a to buď ze zadní části reaktoru v blízké oblasti dvířek, či přímo z reaktoru pomocí tzv. extraktoru.

Při odsávání ze zadní strany se uplatňují především dvě varianty:

a) Odsávání z výstupního portu ještě před dveřmi, tento typ vyžaduje křemennou trubku s takovýmto portem a poměrně těsné dveře reaktoru.
b) Odsávání přes netěsné dveře reaktoru, které nejsou vybaveny těsnícími kroužky a křemenné dveře dosedají na křemennou trubku. Zplodiny odchází až do scanangeru (kovová příruba mezi reaktorem a zasouvací stanicí), kde jsou odsávány odtahem.

U varianty b) ovšem dochází k postupné korozi scavangeru a vzniku nečistot. Určitým řešením je použití extraktoru přímo v peci. Což je i náš případ, v této podkapitole bude popsán vliv na homogenitu proudění v reaktoru při použití extraktoru pro odtah.

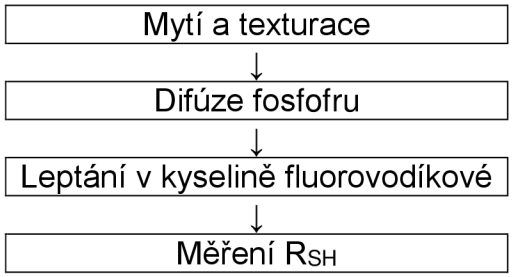
Aby bylo možné použít extraktor, je nutné mít křemennou trubku celkem se třemi vstupními porty. Hlavní velký port uprostřed pro vstup procesních plynů a dva menší u dna procesní trubky, z toho jeden uprostřed pro profilační termočlánky a druhý pro extraktor. Běžně se ovšem trubky vyrábí jako dvou či čtyř portové

na začátku trubky. Lze využít čtyř portové s tím, že jeden port bude nevyužit a je možné ho aplikovat např. pro měření podtlaku v reaktoru.

Nehomogenita proudění v reaktoru má za příčinu vznik nehomogenních vrstev, případně nehomogenního dopování. Pro popis nehomogenity v reaktoru byl zvolen proces difúze z kapalného zdroje $POCl_3$, pomocí něhož se vytváří n-typový emitor při výrobě p-typových krystalických křemíkových solárních článků. Méně často slouží pak na vytváření BSF (Back Side Field) u n-typových článků.

Pro diagnostiku procesu byla vybrána bezkontaktní metoda měření vrstvového odporu od společnosti Semilab [61]. Výsledkem měření je barevná mapa rozložení vrstvového odporu, přičemž každá barva odpovídá danému vrstvovému odporu.

Obrázek 26 ukazuje technologické kroky experimentu. Před difúzí proběhl standardní výrobní proces mytí a texturace na 300 kusech křemíkových desek s rozměrem 5“ se základní borovou příměsí. Křemíkové desky v počtu 300 kusů je možné v našem případě naložit do šesti křemenných lodiček a následně do pece, jen když jsou naloženy systémem back-to-back (dvě desky do jedné drážky, zadní strany desek si stíní a dochází pouze k jednostranné difúzi). Difúze proběhla na teplotě 850 °C, jednalo se o klasickou výrobní difúzi. Dalším krokem bylo leptání křemíkových desek v kyselině fluorovodíkové, aby došlo k odstranění PSG vzniklého při difúzi. Pokud bychom PSG neodstranili, dostali bychom při měření zkreslené výsledky, které se mohou lišit až o 5 Ω/□. Tento rozdíl je dán použitou metodou, kdy PSG může působit jako nechtěná antireflexní vrstva. Posledním krokem bylo tedy měření vrstvového odporu R_{SH}.



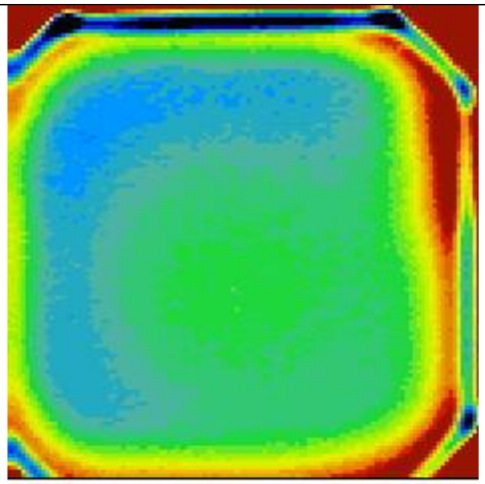
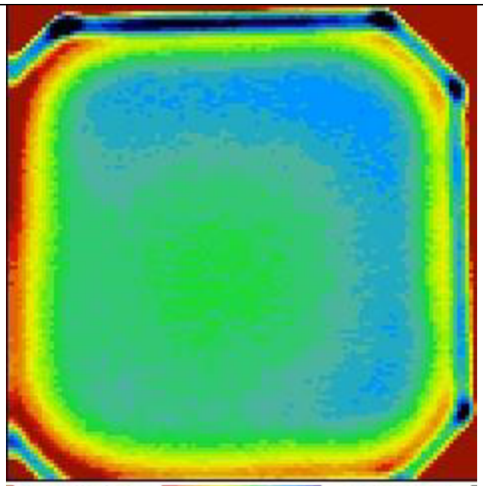
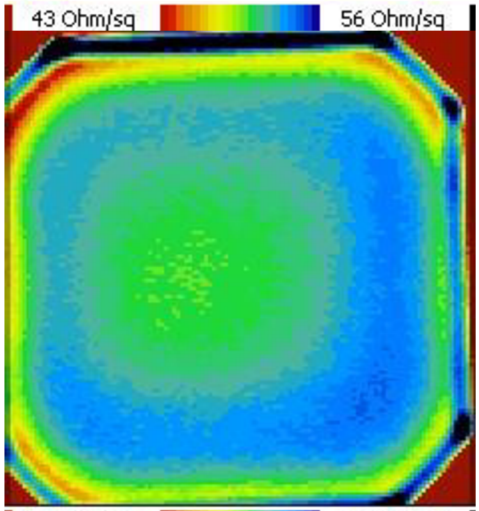
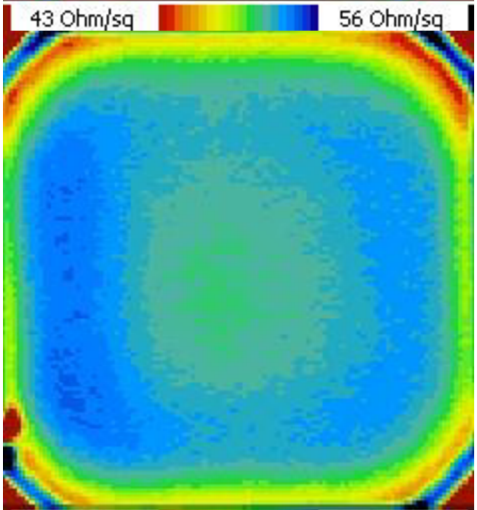
Obrázek 26: Popis experimentu

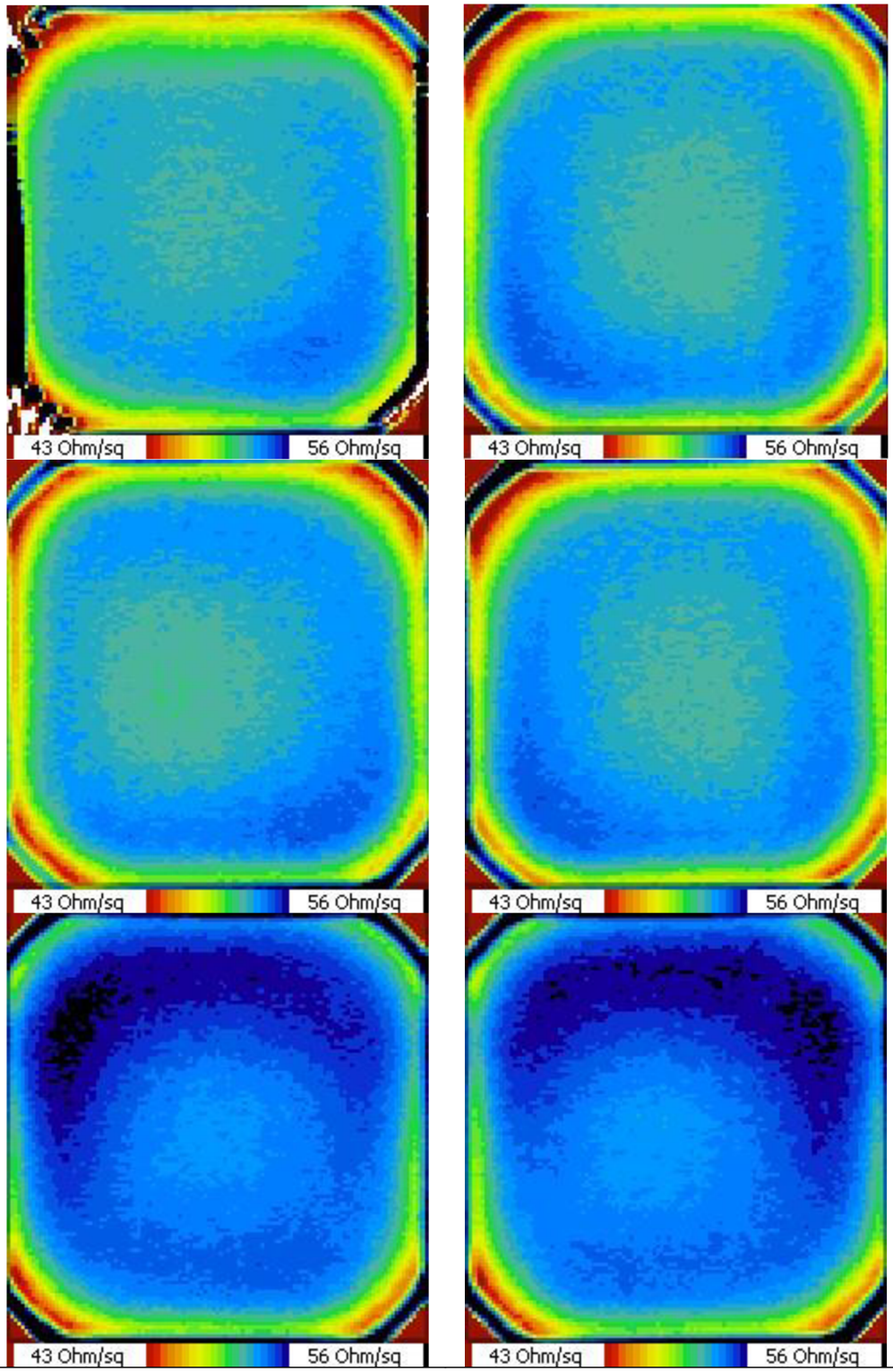
Pro měření byly vybrány z každé lodičky, mimo první, dvě desky, jež byly k sobě zády. Výsledky ukazuje tabulka 6. Pro všechny mapy byly nastaveny stejné rozsahy

vrstvového odporu od 43 do 56 Ω/□ (Ohm/sq). Křemíkové desky ve sloupečku *Křemíková deska I* byly čelem ke dveřím pece a desky ve sloupečku *Křemíková deska II* byly čelem ke zdroji plynů. Lodička B byla nejblíže zdroji plynů, po té následovaly lodičky C, D, E a na konci nejblíže dveřím F.

Jak je patrné z obrázků, jednotlivé dvojice jsou symetrické podle osy y, a v rámci lodiček je značný rozdíl. Dále z měření vyplývá, že mapy vrstvového odporu jsou podobné pro desky z lodiček C, D, E, přičemž nejhomogenněji vypadá mapa desky z lodičky D. To odpovídá tomu, že uprostřed celé dávky je nejhomogennější proudění, které se rapidně mění na začátku a na konci celé dávky.

Tabulka 6: Jednotlivé mapy vrstvového odporu

Křemíková deska I	Křemíková deska II	Lodička
		B
		C


43 Ohm/sq
56 Ohm/sq
43 Ohm/sq
56 Ohm/sq
43 Ohm/sq
56 Ohm/sq
43 Ohm/sq
56 Ohm/sq
43 Ohm/sq
56 Ohm/sq
43 Ohm/sq
56 Ohm/sq

D

E

F

Shrnutí podkapitoly

Bylo experimentálně prokázáno, že nejvyšší homogenity vrstvového odporu se dosahuje uprostřed dávky, křemíkové desky na krajích dávky vykazují značnou nehomogenitu, která ovšem při výrobním procesu nehraje tak významnou roli. Ale pokud uvažujeme o solárních článcích s vysokou účinností, je nutné tuto problematiku mít na paměti.

4.1.3 Sekundární jev při difúzi boru

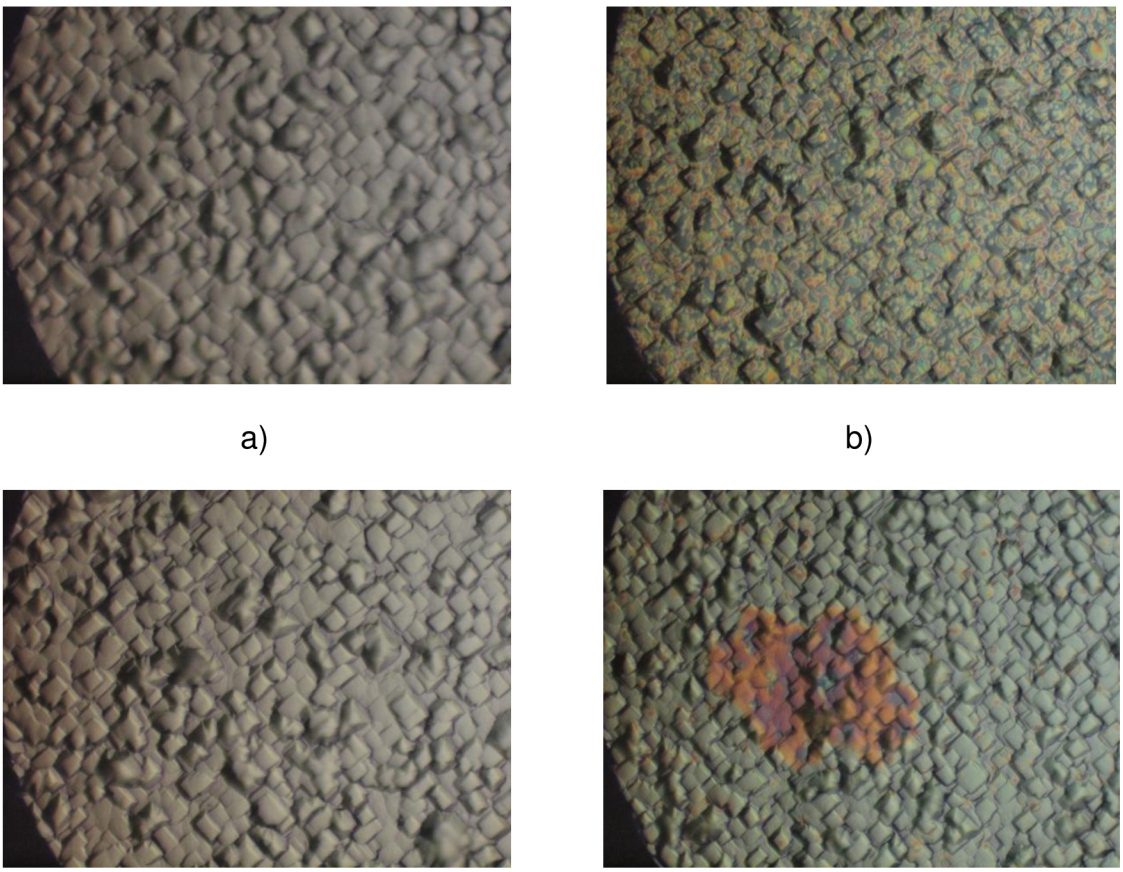
Jako sekundární jevy při difúzi boru z kapalného zdroje BBr_3 byly pojmenovány jevy, které byly detekovány pouze opticky a na sledované parametry (vrstvový odpor a dobu života minoritních nosičů) neměly významnější vliv. Byly pozorovány na různých typech desek nezávisle na typu, velikosti či pozici křemíkové desky.

Prvním jevem byly barevné objekty na povrchu křemíkových desek, které byly patrné na obrázcích z mikroskopu, viz obrázek 27 a) a b). Hustota těchto objektů byla poměrně homogenně rozprostřena na jednotlivých deskách. Ale v rámci dávky měly desky různou hustotu objektů.

Obrázek 27 c) ukazuje roh desky, který byl zakrytý během procesu difúze a jak je vidět, objekty zde nejsou patrné.

Během procesu se také začali objevovat i velké objekty, obrázek d). Aby byl vyloučen vliv znečištění procesního reaktoru, byla realizována oxidace v tomto difúzním reaktoru. Testy na přítomnost objektů byly negativní.

Po neúspěšných pokusech následovalo sledování jednotlivých procesních parametrů s jejich vlivem na objekty. Ukázalo se, že zásadní dopad má množství BBr_3, které vstupuje do reaktoru, respektive při snížení průtoku dusíku přes bubbler o jeden řád se objekty přestaly objevovat, aniž by to mělo zásadní účinek na výsledný vrstvový odpor borového emitoru. Tedy celý proces byl naddimenzován v množství BBr_3, objekt byl pravděpodobně shluk borových atomů.



a) b)

c) d)

Obrázek 27: Srovnání povrchů křemíkových desek:a) předа b) po difúzi boru, c) zakrytý roh křemíkové desky během difúze, d) větší objekt.

Shrnutí podkapitoly

Sekundární jev se podařilo odstranit změnou procesního parametru. Jev neměl přímý vliv na sledovaný vrstvový odpor, ovšem v následujících operacích by mohl způsobovat komplikace. Druhým aspektem je, že při předimenzování průtoku byla spotřeba kapalného BBr_3 vyšší, tedy i ekonomická náročnost byla vyšší.

4.1.4 Analýza teplotního chování křemíkových desek

Tato krátká podkapitola pojednává o chování křemíkových desek během vykládání z vysokoteplotního difúzního reaktoru. Běžně se křemíkové desky naskládají do lodiček z křemenného skla a ty následně na pádlo, které zajede do reaktoru. Nejvhodnější zájezdová, respektive výjezdová teplota v reaktoru se pohybuje od 700 °C do 800 °C, to protože nečistoty z reaktoru vydifúndovávají

a nedochází k aktivaci termodonorů v křemíkových deskách. Po zajetí pádla i s křemíkovými deskami následuje vyhřátí reaktoru na teplotu difúze (běžně od 850 °C do 1100 °C), proběhnutí difúze a následné chlazení na teplotu výjezdu.

Motivací experimentu byl předpoklad, že rychlost zájezdu (či výjezdu), hraje významnou roli na teplotní chování křemíkových desek. A s tím i doba, po kterou se křemíkové desky nechají vyjeté z reaktoru, aby se ochladily a následně mohly být složeny z pádla.

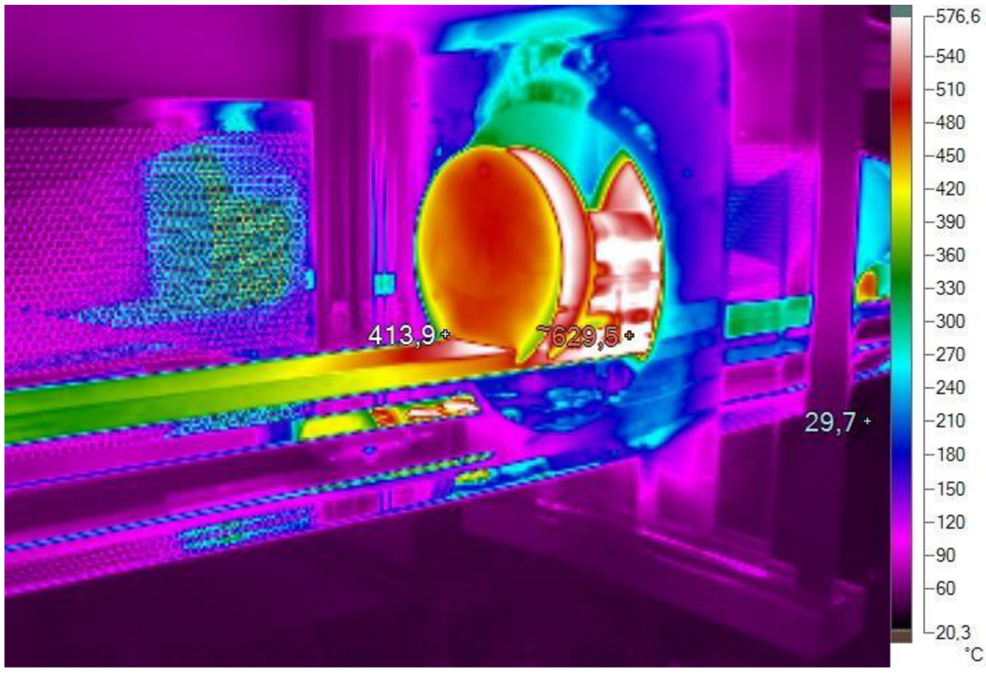
Z výše uvedených důvodů proběhlo měření teploty křemíkových desek při výjezdu pomocí termovize. Emisivita u získaných snímků byla nastavena na hodnotu e = 0,65, což podle [68] odpovídá emisivitě křemíku. Přičemž emisivita křemenného skla (materiál pro lodičky) je výrazně vyšší, a to e = 0,94.

Na obrázku 28 je patrný výjezd pádla s naloženými lodičkami, talíře před a za lodičkami jsou baffle z křemenného skla (homogenizace proudění a teplotního pole). Následující obrázek ukazuje, že právě nekritičtější pro samotné desky je oblast scavengeru (plechová příruba mezi procesním reaktorem a manipulačním prostorem) zde mají desky ještě okolo 700 °C. Snímek z kamery ukazuje 629,5 °C, ovšem pohybujeme se v horním limitu měřitelnosti kamery od společnosti FLUKE, což nemusí plně odpovídat realitě. Měřené hodnoty pod 500 °C s vysokou pravděpodobností odpovídají reálným hodnotám, ale nad 500 °C toto nelze prohlásit [69].

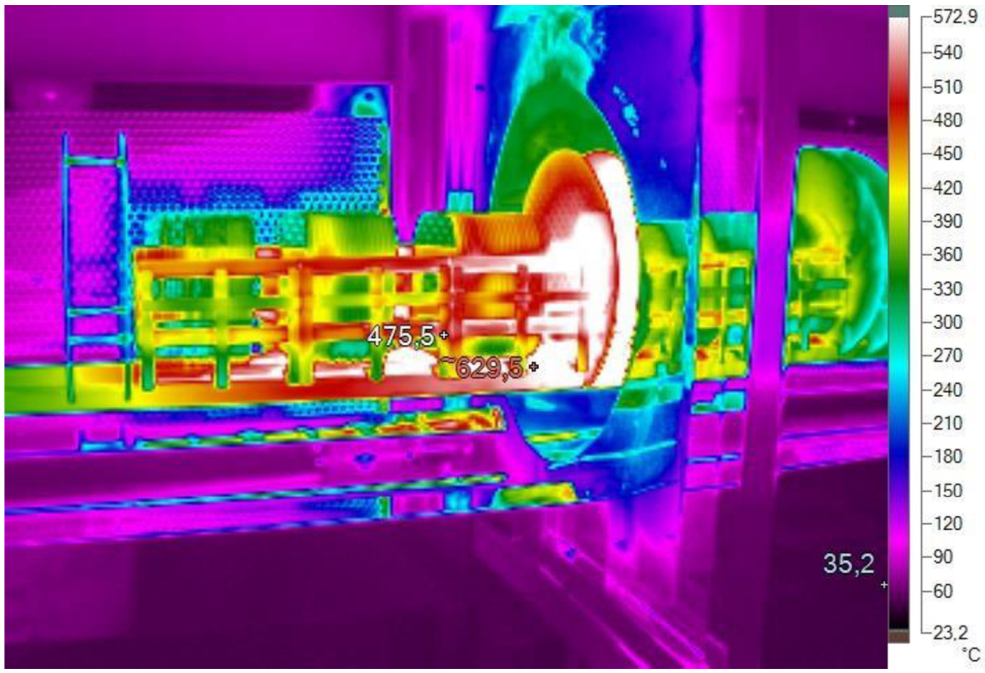
Jak je dále vidět (obrázek 29) desky poté, co opustí prostor scavengeru a vjíždí do manipulačního prostoru, rychle chladnou na hodnotu 400 °C. Pro srovnání byl udělán i snímek 30, kde jsou ty samé křemíkové desky, jak zajíždějí do reaktoru, na kterém je vidět, že desky mají přibližně teplotu okolí i v blízkosti scavengeru. Teplota desek se pak prudce mění po zajetí do scavengeru a následně do samotného reaktoru.

Z výše uvedených obrázků je také patrné, že se křemíkové desky při výjezdu za scavengerem prudce ochlazují oproti samotným lodičkám, u nichž je chladnutí pozvolnější. Což je logicky dáno tepelnou kapacitou samotných desek. Křemíkové desky si lze představit jako žebra chladiče, tedy čím tenčí a větší povrch, tím rychleji odvádí teplotu.

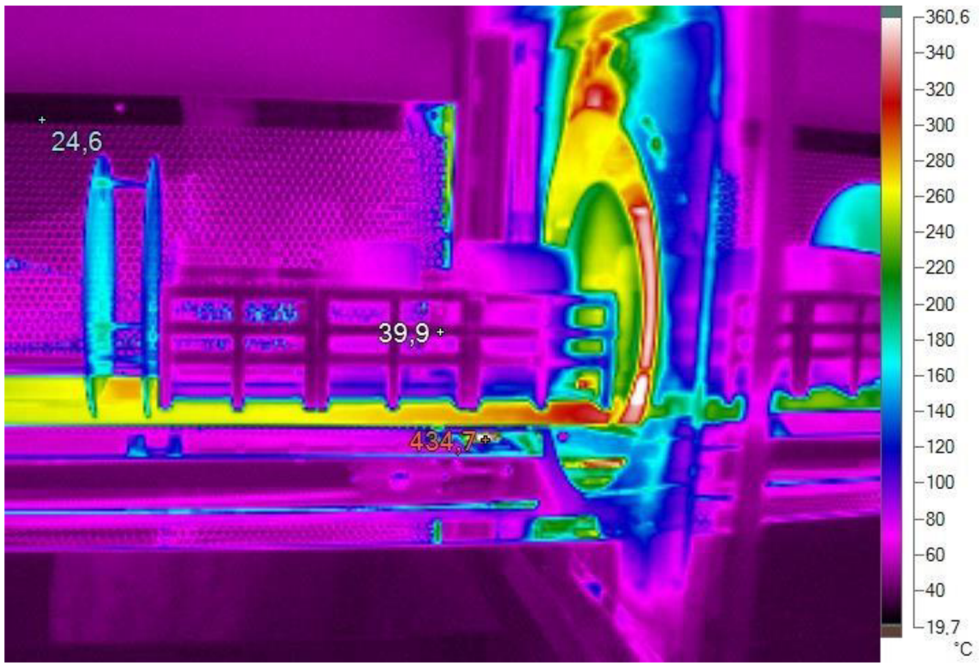
Obrázky 31 a 32 již ukazují vyložené lodičky na manipulačním stole. I zde je vysoký rozdíl mezi teplotou křemíkových desek a lodiček (okolo 100 °C), je vidět i účinek naložení desek back-to-back, kdy tyto desky pomaleji chladnou. Tento typ naložení je v každé křemíkové lodičce zleva na pozici 4, 5 a 6.



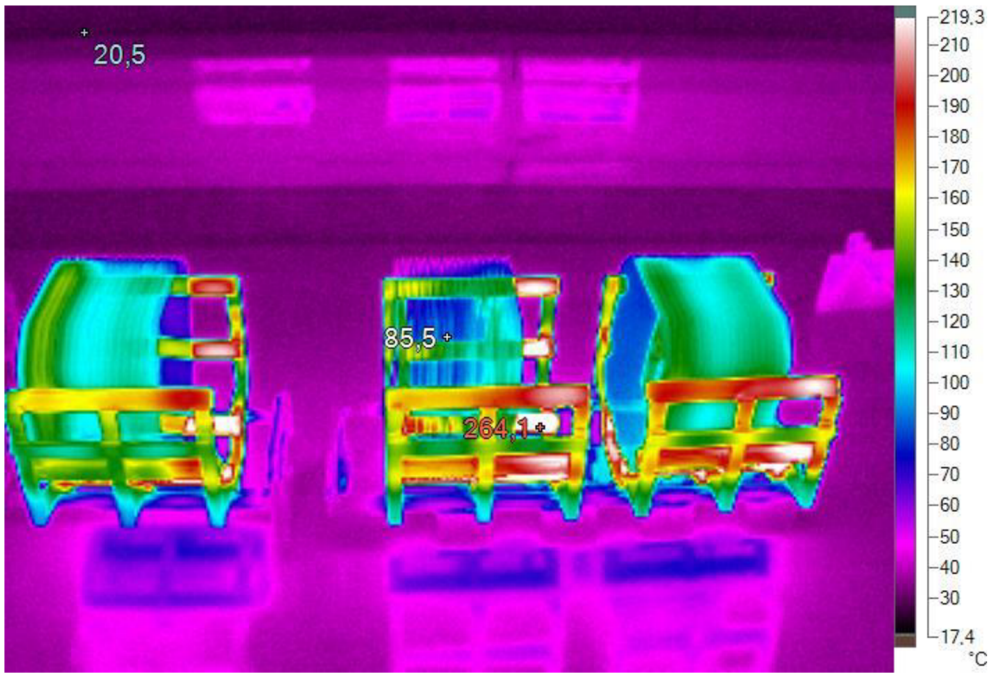
Obrázek 28: Vysouvání pádla z difúzního reaktoru – část 1



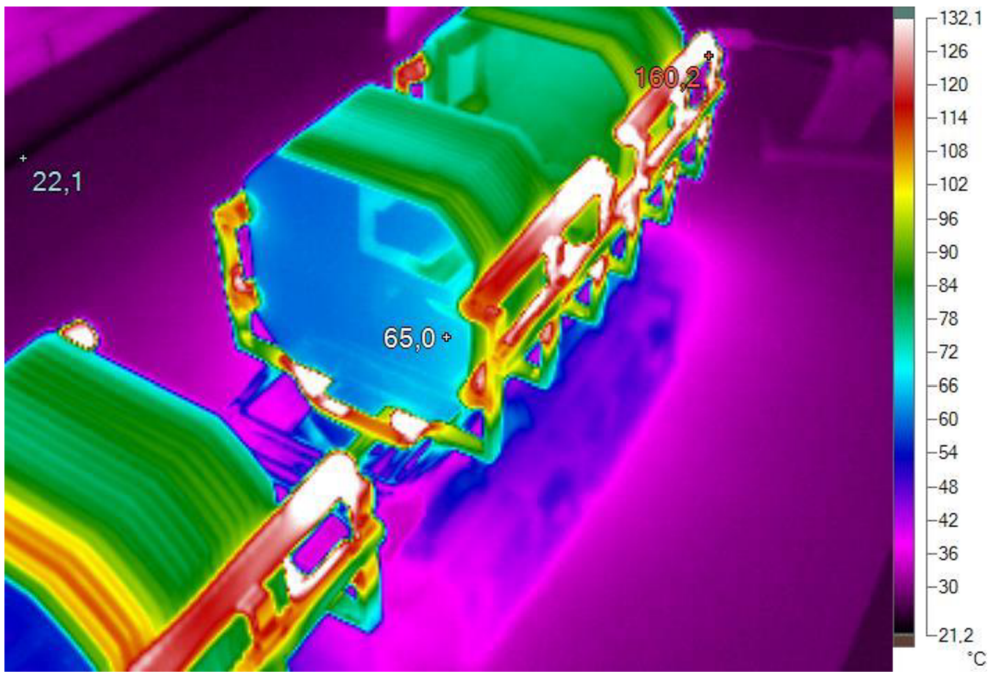
Obrázek 29: Vysouvání pádla z difúzního reaktoru



Obrázek 30: Zasouvání pádla do difúzního reaktoru



Obrázek 31: Vyložené křemíkové desky na manipulačním stole



Obrázek 32: Vyložené křemíkové desky na manipulačním stole, vliv naložení back-to-back

Shrnutí podkapitoly

Křemíkové desky výrazně chladnou již při výjezdu z reaktoru. Účinek způsobu jejich naložení (samostatně či B2B) není příliš velký. Rychlost zájezdu a výjezdu, podle tohoto experimentu, nehraje zásadní roli pro teplotu křemíkových desek, protože ty jsou při výjezdu hned za scavangerem rapidně zchlazeny na teplotu pod 400°C.

Jako kritický okamžik se jeví ten, kdy se samotné desky nacházejí ve scavengeru. Zde je poměrně vysoká teplota a při nižší čistotě scavengeru mohou být desky částečně kontaminovány. Scavenger je totiž z plechu, tedy obsahuje řadu nevhodných prvků a často taky výrazně koroduje. To je zapříčiněno vysokou teplotou, plynnými a kapalnými produkty chemické reakce uvnitř reaktoru. Typickým příkladem je pak plynná kyselina chlorovodíková.

U některých konfigurací pecí je tento scavenger používán přímo k odtahu, pak dochází ke zvýšení pravděpodobnosti koroze. V našem případě je používán extraktor a dveře difúzní pece obsahují izolační kroužek, i přesto se nejedná o vakuovou difúzi. Tedy i přes extraktor dochází k částečnému úniku z reaktoru a následné korozi

scavengeru. A to je důvod proč je scavenger z bezpečnostních důvodů odtahován. Ovšem na druhou stranu při odtahu scavengeru dochází k intenzivnějšímu sání zplodin z reaktoru.

4.2 Modelování a simulace

Hlavním cílem kapitoly je popis vytváření modelů difúzí fosforu a boru vhodných pro případ časově krátkých difúzí za nízkých teplot s výsledným emitorem, který má vysokou povrchovou koncentraci nad 10^{19} cm^{-3}. Toto je pak typické pro emitory používané v krystalických křemíkových solárních článcích. Vytvořené modely byly pak používány při vývoji technologie pro bifaciální solární články a při vývoji nového fosforového emitoru, sloužily k predikci výsledku difúzních procesů. Cílem je nahradit klasický model difúze, který nedává přesné výsledky právě pro emitory s vysokou povrchovou koncentrací a malou hloubkou do 2 μm.

Modely byly vytvářeny v prostředí programu SILVACO, potažmo jeho výpočetní části ATHENA. Díky určité predikci pomocí modelů je pak možné experimenty realizovat pouze virtuálně pomocí simulace a není třeba provádět řadu experimentů ve vysokoteplotních pecích a realizovat jen vybrané experimenty ze simulací.

Závěr kapitoly se zabývá simulací v prostředí EDNA 2, což jednoduchý simulační nástroj, pomocí něhož je možné simulovat elektrické parametry solárního článku s vlivem konkrétního emitoru, který se definuje koncentračním profilem.

4.2.1 Modely difúzních procesů v prostředí SILVACO

Klasické modely popsané v teoretickém úvodu, nazývané také jako Irvinovy, jsou zcela nevhodné pro popis velmi silně dopovaných oblastí s malou hloubkou přechodu vytvářených při relativně nízkých teplotách a krátkých časech. Toto byla hlavní motivace pro vytvoření nových modelů, které jsou popsány v této kapitole a jsou vhodné pro simulace difúzních procesů používaných ve výrobě solárních článků.

Pro vytvoření nových modelů bylo použito prostředí SILVACO, což je soubor programů pro modelování a simulaci výrobních procesů a součástek, které patří

do rodiny TCAD. V našem případě se pohybujeme v souboru modelovacích a simulačních nástrojů ATHENA, spadajících do programu SILVACO.

ATHENA slouží především pro modelování a simulaci výrobních procesů v polovodičovém průmyslu. Hlavní myšlenka je využít tento software pro predikci difúzních procesů. Proto je nezbytné vytvořit modely jednotlivých difúzí (boru a fosforu). Vstupní parametry simulace jsou pak teplotní profil a čas difúze, výstupem jsou vrstvový odpor a hloubka emitoru vytvořeného difúzí. Simulace také generuje koncentrační profil, který je možné srovnat s naměřeným koncentrační profilem reálného emitoru.

Zde popsané modely jsou již výsledky vývoje modelů. Při tomto vývoji byla snaha modely co nejvíce zjednodušit, aby byly výpočty rychlé a relativně přesné. Po vyvinutí vhodných modelů byly tyto používány při řešení cílů této disertační práce.

Modely difúze boru

Difúze boru hrála klíčovou roli především při vyvíjení technologie pro bifaciální články. Na vytváření P^+ vrstev u krystalických křemíkových solárních článků se historicky používalo dopování hliníkem, které má určité limity (vysoký difúzní koeficient, velikost atomu atd.). Použití boru na vytváření P^+ vrstev bylo spíše novinkou, a proto bylo nutné vytvořit níže popsané modely. Jak se následně ukázalo, modelovat difúzi boru není tak náročné, oproti vytváření modelu pro difúzi fosforu, což je dáno chováním boru a fosforu během difúze.

Základní vstupní parametry modelů na difúzi boru byla koncentrace boru ve zdroji difúze C_{BSG} (BSG - Boron Silicate Glass), frekvenční faktor D_0 a aktivační energie E_A, viz Arrheniův vztah. Po určité iteraci byly vytvořeny dva modely, první byl pojmenován Sil4 a druhý Sil7. Přičemž u obou modelů byl stanoven C_{BSG} podle [42], kde byla měřením stanovena maximální koncentrace boru ve zdroji BSG na 10^{20} cm^{-3}. Frekvenční faktor a aktivační energie pro bor jsou u řady autorů např. [17], [42], [70] uváděny různé. Obecně lze prohlásit, že aktivační energie pro bor se pohybuje v rozmezí od 3 do 4 eV. Pro model Sil4 byla nastavena hodnota podle publikace [70], naproti tomu pro model Sil7 podle publikace [17]. Ovšem jak se

ukázalo tak zásadnější rozdíl mezi jednotlivými hodnotami se v modelech neprojevil. Frekvenční faktor byl u modelu Sil7 nastaven podle [17], u modelu Sil4 vyházel frekvenční faktor z [70], ovšem postupnou iterakcí se dospělo k číslu 16 cm^2/s, což řádově odpovídá koeficientu uvedeném v [70]. Souhrnný přehled jednotlivých vstupních parametrů modelů je v tabulce 7.

Tabulka 7: Vstupní parametry modelů difúze boru

Model	**C_{BSG} (cm^{-3})**	**D_0 (cm^2/s)**	**E_A (eV)**
Sil4	1e20	16	3,69
Sil7	1e20	0,76	3,46

Odzkoušení jednotlivých modelů proběhlo na výsledcích ze tří difúzí boru, jejichž výsledkem byly borové emitory s hodnotou vrstvového odporu R_{SH} 100 Ω/□ (označení DIB100), 45 Ω/□ (označení DIB45) a 30 Ω/□ (označení DIB30). Měřené veličiny na experimentálně vyrobených emitorech byly vrstvový odpor R_{SH} a hloubka x_j. Vrstvový odpor byl stanoven třemi metodami bezkontaktním mapovým měřením od společnosti Semilab, čtyř bodovou metodou 4PP a výpočtem z měřeného koncentračního profilu – měření profilu proběhlo metodou ECV. Hloubka přechodu byla stanovena pouze z koncentračního profilu.

Vstupními parametry při simulacích difúze boru byly pak teplotní profily s typem atmosféry a to pro konkrétní difúze a použitý základní materiál. Materiál pro simulaci byl zvolen jako běžně používaný fosforem dopovaný křemík s rezistivitou 1,5 Ωcm a orientací <111>. Kompletní zápis modelu Sil4 s jeho vstupními parametry, i se vstupními parametry simulace, je níže kurzívou. Tučně je zvýrazněna definice základního materiálu i definice teplotního profilu. Potržená je teplota rozdifúndování (v příkladu je to teplota 1030 °C – DIB45). Tato teplota se měnila při jednotlivých simulacích (DIB100/DIB45/BIB30) pro konkrétní vrstvový odpor.

```
#Model Sil4
go athena
line x loc=0.0  spac=0.03
line x loc=2.0  spac=0.03
line y loc=0.0  spac=0.03
line y loc=2.0  spac=0.03
```

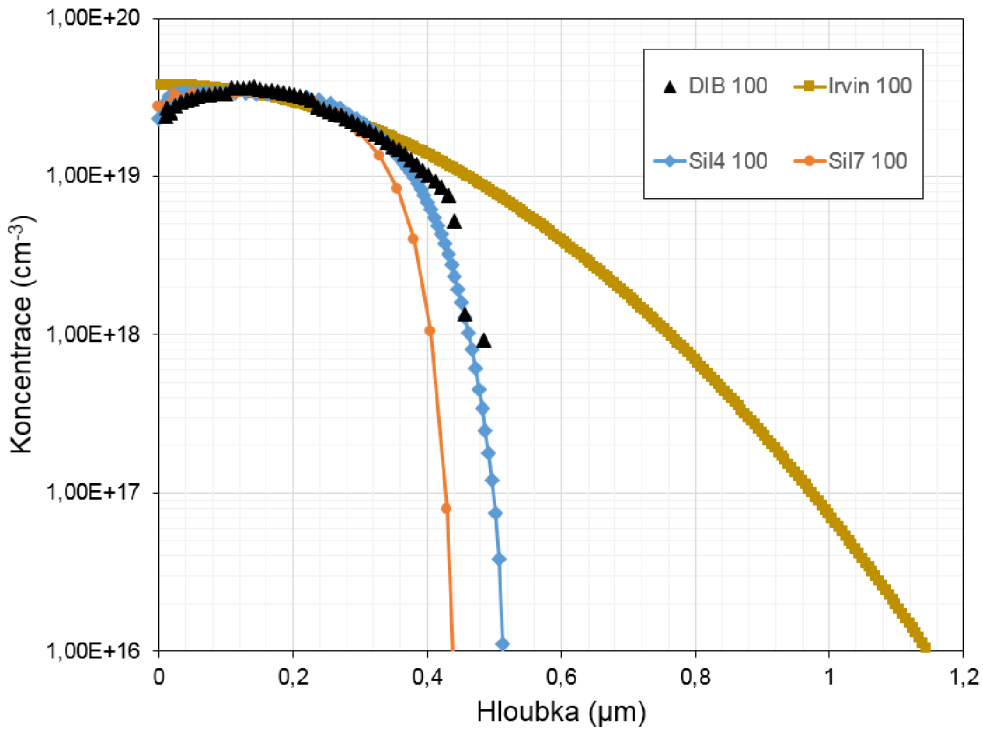
```
#definice materialu
initsiliconphosphorusresistivity=1.5 orientation=111
extractname="Rs" sheet.resmaterial="silicon" mat.occno=1 x.val=0 region.occno=1
structuretwo.dim
impurityI.boronsiliconDix.0=16Dix.E=3.69
#ramp up
diffusetime=20 temperature=750 t.final=900 nitro
#preddifuze
diffusetime=30 temperature=900 c.boron=1e20 nitro
#ramp up
diffusetime=18 temperature=900 c.boron=1e20t.final=1030 nitro
#rozdifundovani1
diffusetime=30 temperature=1030c.boron=1e20 nitro
#oxidace
diffusetime=10 temperature=1030c.boron=1e20dryO2
#rozdifundovani2
diffusetime=20 temperature=1030c.boron=1e20 nitro
#ramp down
diffusetime=110 temperature=1030t.final=750 c.boron=1e20 nitro
etch oxide all

extractname="rho" sheet.resmaterial="Silicon" mat.occno=1 x.val=0 region.occno=1
extractname="xj" xjmaterial="Silicon" mat.occno=1 x.val=0 junc.occno=1
extractname="srp_profile" curve(depth, srp material="Silicon" mat.occno=1 x.val=0)
outfile="dif_B_srp_11.dat"
structureoutfile=TVNT16P.str
tonyplotTVNT16P.str
```

Výsledky z měření a simulací jsou v tabulce 8, přiloženy jsou i výsledky z klasického Irvinova modelu [71]. Z tabulky 8 vyplývá, že je mezi metodami měření vrstvového odporu R_{SH} rozdíl až 6 Ω/□. Také je patrné, že klasický Irvinův model je nevyhovující jak do výpočtu vrstvového odporu R_{SH}, tak do výpočtu hloubky emitoru x_j. U modelů Sil4 a Sil7 bylo dosaženo výstupních hodnot v přijatelných mezích, jak u vrstvového odporu emitoru, tak i u vypočtené hloubky emitoru. Nejpřesnější jsou oba vyvinuté modely u difúze DIB100.

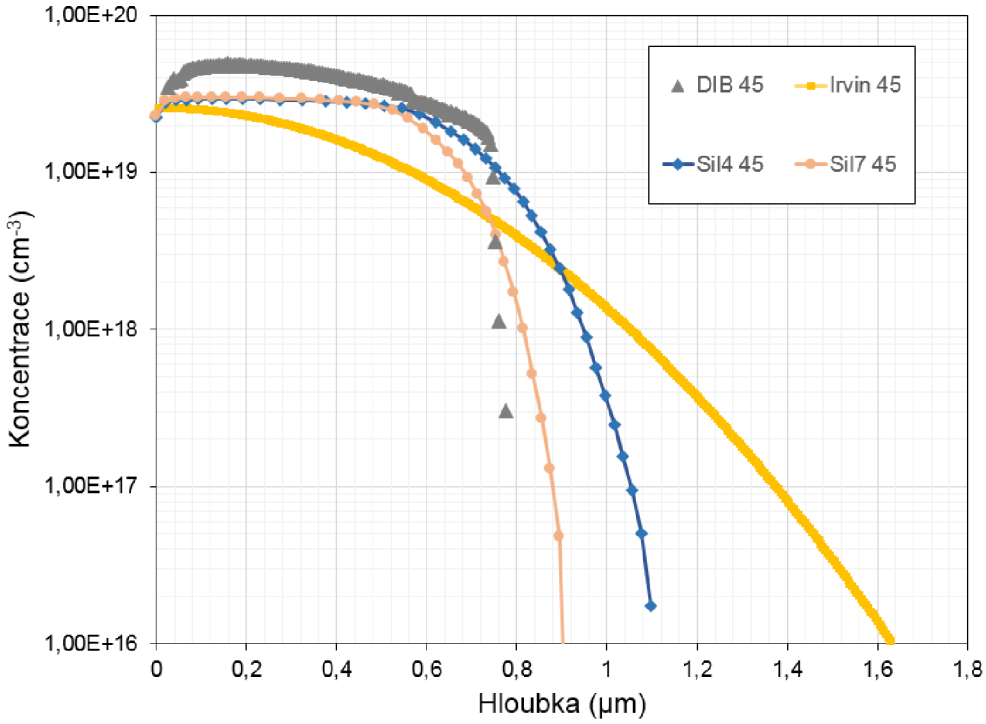
Srovnání jednotlivých modelů s naměřenými daty je také vidět na obrázcích 33, 34 a 35. Měřený průběh koncentračního profilu metodou ECV je označen jako DIB 100, DIB 45, DIB 30. I z obrázků je pěkně vidět, jak je klasický model nevhodný (označený Irvin) a také, že modely Sil4 a Sil7 dávají přijatelné výsledky.

Tabulka 8: Měřené výsledky na reálném emitoru a výsledky simulací

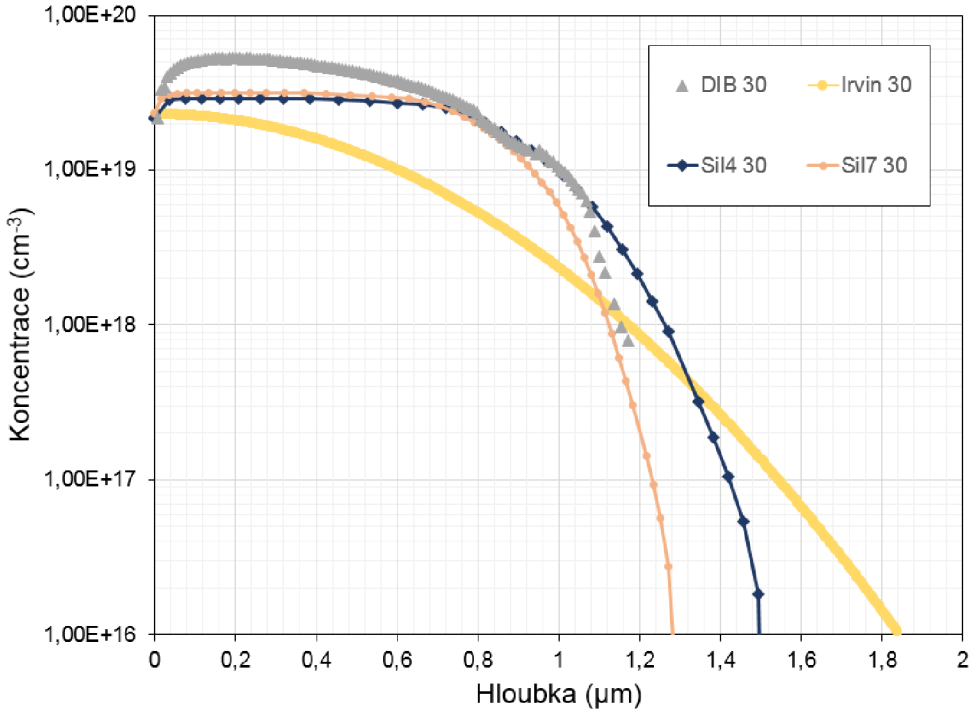
Model/Měření	DIB100		DIB45		DIB30	
	R_{SH} (Ω/□)	x_J (μm)	R_{SH} (Ω/□)	x_J (μm)	R_{SH} (Ω/□)	x_J (μm)
ECV	94,4	0,54	40,1	0,78	29,5	1,24
4PP	97,0	-	46,0	-	29,0	-
Semilab	100,0	-	43,0	-	25,0	-
Irvin	75,5	1,15	70,0	1,63	68,1	1,84
Sil4	96,54	0,58	51,6	1,22	36,1	1,75
Sil7	104,8	0,49	56,8	1,00	39,9	1,4



Obrázek 33: Měřený koncentrační profil borového emitoru s vrstvovým odporem 100 Ω/□ (DIB 100) a výsledky simulací pro jednotlivé modely (Irvin 100, Sil4 100, Sil7 100)



Obrázek 34: Měřený koncentrační profil borového emitoru s vrstvovým odporem 45 Ω/□ (DIB 45) a výsledky simulací pro jednotlivé modely (Irvin 45, Sil4 45, Sil7 45)



Obrázek 35: Měřený koncentrační profil borového emitoru s vrstvovým odporem 30 Ω/□ (DIB 30) a výsledky simulací pro jednotlivé modely (Irvin 30, Sil4 30, Sil7 30)

Modely difúze fosforu

Difúze fosforu hraje významnou roli při vytváření N^+ vrstev a je základem klasického konceptu výroby solárních článků označovaného jako Al-BSF. Jako u difúze boru, tak i u difúze fosforu při realizaci solárních článků, je hloubka vytvořeného emitoru poměrně malá (<1 μm) a povrchová koncentrace poměrně vysoká (>10^{19} cm^{-3}), přičemž teplota i čas difúze fosforu jsou často ještě nižší (teploty mezi 800 až 900 °C při časech kolem 1 hodiny) než u boru. I samotný koncentrační profil fosforu je poměrně odlišný a značně členitý, což je dáno vysokou závislostí difúzního koeficientu fosforu na koncentraci fosforu. Z těchto důvodů je zde patrná vyšší náročnost na vytvoření modelu oproti modelu difúze boru. I v tomto případě je klasický Irvinův model nevyhovující a je třeba tento model modifikovat.

Při konečné realizaci modelu difúze fosforu byly uplatňovány dva přístupy. První byl založen na modifikaci klasického Irvinova modelu (modely S17, S18, S19), tak jako v případě modelu difúze boru. Druhým přístupem bylo nastavení modelu tak, že difúzní koeficient lze rozložit na jednotlivé stavy, přičemž v našem případě se u difúze fosforu uplatňují především základní tři [17], [72] a [73]:

$$D_P = D^0 + D^- \left(\frac{n}{n_i}\right) + D^= \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \quad (21)$$

kde D_P je difúzní koeficient fosforu, D^0 je neutrální vakanční–příměsová difúze, D^- je negativně vakanční-příměsová difúze, $D^=$ je dvojnásobná negativně vakanční-příměsová difúze, n_i je intrinsická koncentrace nosičů a n je počet děr. Tento přístup byl použit u modelu S8.

U obou přístupů bylo nejprve nutné určit vstupní parametry modelů, s tím, že společným parametrem byla koncentrace fosforu ve fosforové sklovině (PSG – Phosphorus Silicate Glass) C_{PSG}. Podle [74] koncentrace fosforu blízko povrchu v PSG často překročí limit rozpustnosti pro substituční fosfor, což je mírně závislé na teplotě: $2{,}68 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} při 830 °C a $3{,}33 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} při 890°C. V našem případě byla nastavena teplota 850 °C, to je uprostřed vymezeného teplotního intervalu. Byla tedy použita koncentrace 10^{20} cm^{-3} u modelu S18. V práci [75], která je novějšího charakteru, se ukazuje, že fosfor může mít v PSG daleko vyšší koncentraci, která také závisí na průtoku N_2 bubblerem. V našem případě byl použit průtok 1 slm

(Standard Liter per Minute), což odpovídá koncentraci až 10^{22} cm^{-3} (použito u modelu S8 a S17). Tato koncentrace se již blíží fyzikálním limitům. Byly tedy použity obě hodnoty doporučované literaturou a navíc hodnota uprostřed, tedy 10^{21} cm^{-3} (model S19).

Nastavení frekvenčního faktoru D_0 a aktivační energie E_A u modelu S19 proběhlo na základě literatury [17]. U modelů S17 a S18 se vycházelo z [70], přičemž ke konečným hodnotám se dospělo postupnou iterací. Vstupní parametry pro model jsou v tabulce 9. V tabulce 10 jsou zobrazeny koeficienty pro model S8, jejich jednotlivé nastavení pochází ze zkušeností modelování difúze fosforu při vytváření jiného typu emitoru s hloubkou až několik µm.

Model S1, který je také uveden v tabulce 9 je jen pro srovnání, je to základní model programu SILVACO pro difúzi fosforu, u kterého se definuje pouze koncentrace fosforu ve zdroji difúze.

Tabulka 9: Vstupní parametry modelů difúze fosforu

Model	**C_{PSG}(cm^{-3})**	**D_0(cm^2/s)**	**E_A (eV)**
S1	1e22	-	-
S17	5e22	7	3,35
S18	1e20	15	3,35
S19	1e21	3,85	3,69

Tabulka 10: Vstupní parametry modelu S8

		D^0		**D^-**		**$D^=$**	
Model	**C_{PSG} (cm^{-3})**	**D_0 (cm^2/s)**	**E_A (eV)**	**D_0 (cm^2/s)**	**E_A (eV)**	**D_0 (cm^2/s)**	**E_A (eV)**
S8	1e22	3,85	-3,66	4,44	-4,0	44,2	-4,37

V našem případě byly modely aplikovány pouze na difúzi při teplotě 850 °C po dobu 60 minut – optimalizovaná difúze pro realizaci vyvíjeného fosforového emitoru popsaného v této práci (označení difúze DIF607), což jsou vstupní parametry simulace. Výstupními parametry simulace byl vrstvový odpor a hloubka emitoru.

Celý zápis simulace a modelu S18 je níže uveden kurzivou, tučně jsou zvýrazněny hodnoty teploty a času, které lze měnit spolu s použitým materiálem.

```
#Model S18
go athena
line x loc=0.0  spac=0.01
line x loc=1.0  spac=0.01
line y loc=0.0  spac=0.01
line y loc=1.0  spac=0.01
#definice materialu
initsiliconboronresistivity=1 orientation=111
structuretwo.dim
impurityI.phosphorussiliconDix.0=15 Dix.E=3.35
#ramp up
diffusetime=10temperature=790t.final=850 nitro
#preddif+rozdifundovani
diffusetime=60temperature=850 nitro c.phosphorus=1e20
#ramp down
diffusetime=15temperature=850t.final=790 nitro c.phosphorus=1e20
#etch oxide all
extractname="rho" sheet.resmaterial="Silicon" mat.occno=1 x.val=0 region.occno=1
extractname="xj" xjmaterial="Silicon" mat.occno=1 x.val=0 junc.occno=1
extractname="srp_profile" curve(depth, srp material="Silicon" mat.occno=1 x.val=0)
outfile="dif_P_srp01.dat"
structureoutfile=TVNT16P.str
#tonyplotTVNT16P.str
```

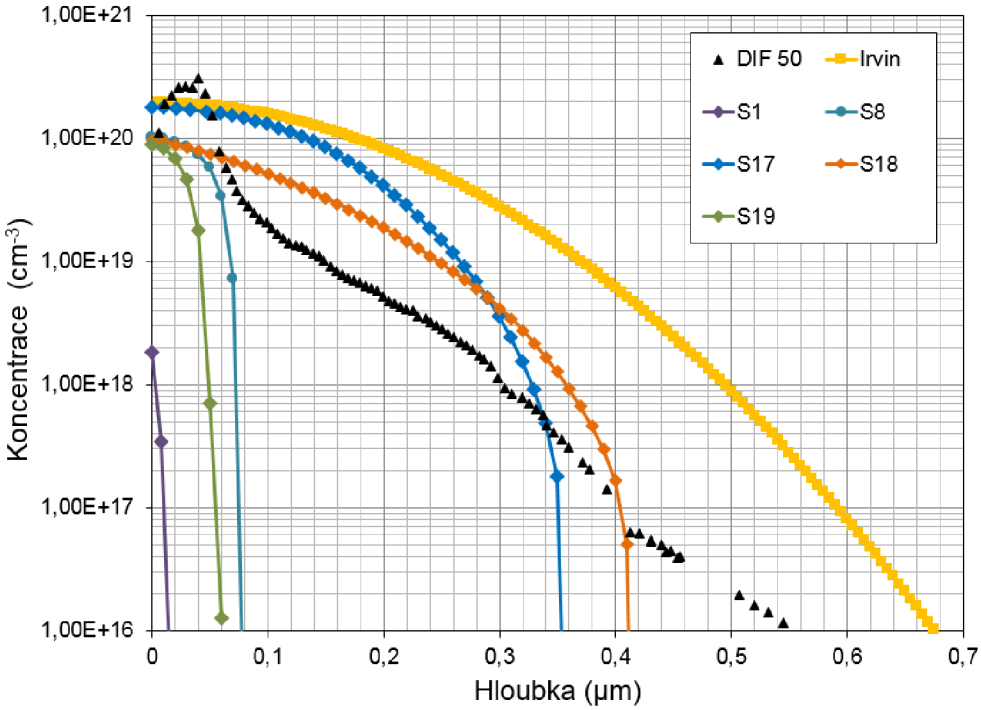
Výstupy simulací (Irvin, S8, S17, S18, S19), výpočtu z koncentračního profilu (ECV) a měření (Semilab) jsou v tabulce 11. Je patrné, že modely S8 a S19 nedosahovaly dobrých výsledků a základní model S1 byl zcela nevhodný. Klasický model Irvinův a model S17 se blížily k naměřeným výsledkům. Jako velmi úspěšný se ukázal model S18, který byl svými výstupy nejblíže měřeným hodnotám.

Tabulka 11: Naměřené hodnoty a výstupy simulací pro difúzi fosforu

Model/Měření	**R_{SH} (Ω/□)**	**x_J (μm)**
ECV	61,5	0,53
Semilab	51,0	-
Irvin	23,7	0,66
S1	19518,1	0,03
S8	135,6	0,09
S17	26,4	0,40
S18	55,7	0,48
S19	252,1	0,06

Na obrázku 36 je vynesen měřený koncentrační profil metodou ECV (DIF 50) a následné výsledky ze simulací pro jednotlivé modely (S1, S8, S17,S18, S19). Jak již

bylo předesláno a na obrázku je to velmi patrné, modely S1, S8 a S19 jsou pro popis difúze fosforu při výrobě krystalických křemíkových solárních článků zcela nevhodné. Nejblíže měřenému průběhu byl model S 18, to samozřejmě odpovídalo i výstupním parametrům simulace (vrstvový odpor a hloubka emitoru).



Obrázek 36: Koncentrační profily - naměřené hodnoty reálného fosforového emitoru a výstupní hodnoty simulací

Shrnutí podkapitoly

Jak bylo v této podkapitole prokázáno, klasické modely difúze nejsou zcela vhodné pro „atypickou“ difúzi používanou při výrobě krystalických křemíkových solárních článků - krátké difúze do 2 hodin s vysokou povrchovou koncentrací při nízkých teplotách 800 až 900 °C, u boru do 1100 °C.

Byly zde představeny modely, které s dostačující přesností mohou predikovat difúzní procesy používané ve fotovoltaickém průmyslu. A to jak do výsledků vrstvového odporu a hloubky emitoru, tak i tvaru koncentračního profilu. Pro difúzi boru se jako nejvhodnější ukázaly dva modely Sil4 aSil7, pro difúzi fosforu to byl model S18.

Modely jsou poměrně jednoduché a tím i robustní, předchůdci těchto modelů byly poměrně složitější a nedosahovaly tak dobrých výsledků. U těchto předchozích modelů byly vzaty v úvahu např. transportní a segregační koeficienty, průtoky plynů či různý popis vytváření PSG/BSG. A to vedlo k složitějším a časově náročnějším výpočtům, které dávaly horší výsledky. Postupným zjednodušením těchto modelů vznikly modely Sil4, Sil7 a S18. Tyto byly pak plně nasazeny při řešení této disertační práce.

Modely Sil4, Sil7 a S18 oproti stávajícím klasickým Irvinovým modelům jsou přesnější co do výpočtu vrstvového odporu emitoru, hloubky emitoru i koncentrační profil získaný pomocí modelů Sil4, Sil7 a S18 se více podobá reálně měřenému profilu metodou ECV.

Z výše popsaného lze prohlásit, že cíl disertační práce Modely pro difúzi fosforu a boru ve fotovoltaických strukturách byl splněn.

4.2.2 Simulace emitorů v prostředí EDNA 2

EDNA 2 [76] je poměrně jednoduchý simulátor pro simulaci vlastností silně dopovaných oblastí v polovodičových strukturách realizovaných pro solární články, tedy pro emitory a BSF (Back Side Field), které přímo ovlivňují elektrické parametry.

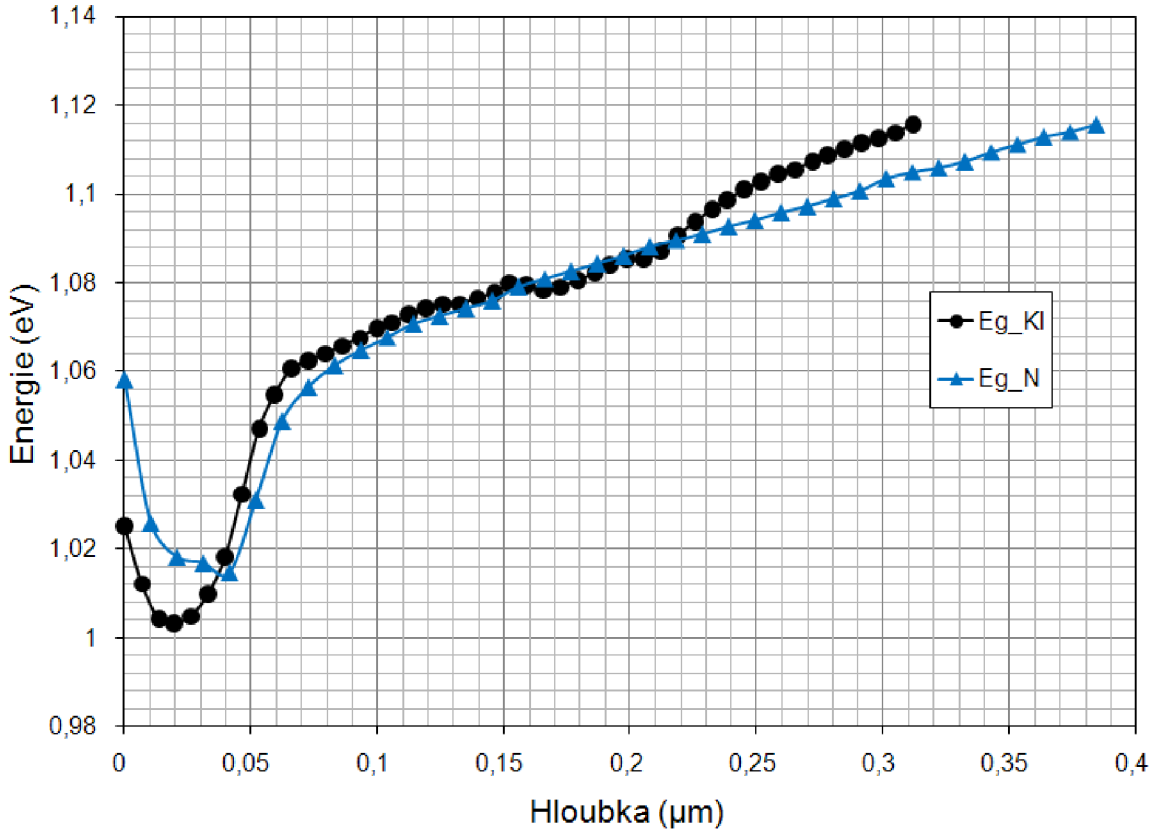
EDNA 2 má spíše edukativní charakter a lze pomocí ní provést zjednodušené simulace i reálných emitorů. Je možné vložit do simulačního programu měřený reálný koncentrační profil a na základě simulace dostaneme některé informativní elektrické parametry dané struktury.

Pro náš případ byly simulovány oba fosforové emitory (klasický i nový), popsané v předešlé kapitole. Některé výsledky jsou uvedeny v tabulce 12, většinou pro podmínky za tmy. Je patrné, že tyto výsledky se mezi sebou výrazně neliší. Přičemž rozdíl u celkové J_{0E} dokonce mluví v neprospěch nového emitoru, ovšem jedná se velmi nízký rozdíl, a jak se ukázalo při experimentálním výrobě, viz předešlá kapitola, je saturační proudová hustota významněji nižší u nového emitoru.

Tabulka 12: Hlavní výsledky ze simulací v prostředí EDNA 2

Typ emitoru	R_{SH} (Ω/□)	Napětí přechodu (V)	Celková J_{0E} (fA/cm^2)
Klasický (kl. DIF)	62,77	0,550	29,59
Nový (DIF607)	63,80	0,550	66,03

Jeden ze zajímavých výsledků simulace je na obrázku 37. Jedná se o závislost šířky zakázaného pásu na hloubce pro nový (modré trojúhelníky) a klasický (černé kolečka) emitor. Zakázaný pás se zužuje až k hodnotě 1 eV při maximální koncentraci, tedy jsme v podmínkách degenerovaného polovodiče.



Obrázek 37: Šířka zakázaného pásu v závislosti na hloubce pro případy jednotlivých emitorů

Shrnutí podkapitoly

Závěr ze simulace v prostředí EDNA 2 je, že při podmínkách difúze s výslednou vysokou koncentrací příměsi u povrchu dochází k vytváření podmínek

degenerovaného polovodiče. Následkem je snížení šířky zakázaného pásu, až k hodnotě 1 eV. U nového emitoru bylo snížení zakázaného pásu nižší, viz obrázek 37.

4.3 Experimentální výroba solárních článků

Tato kapitola se zabývá výrobou solárních článků s přidanou hodnotou a článků s vysokým poměrem účinnost/cena.

Stěžejními tématy u solárních článků s přidanou hodnotou jsou difúze boru pro vytváření p^+ vrstvy, pasivace této vrstvy a kontaktování vrstvy.

U článků s vysokým poměrem účinnost/cena je hlavním tématem difúze fosforu pro vytváření emitoru u p-typových solárních článků a její dominantní vliv na výsledné elektrické parametry solárního článku.

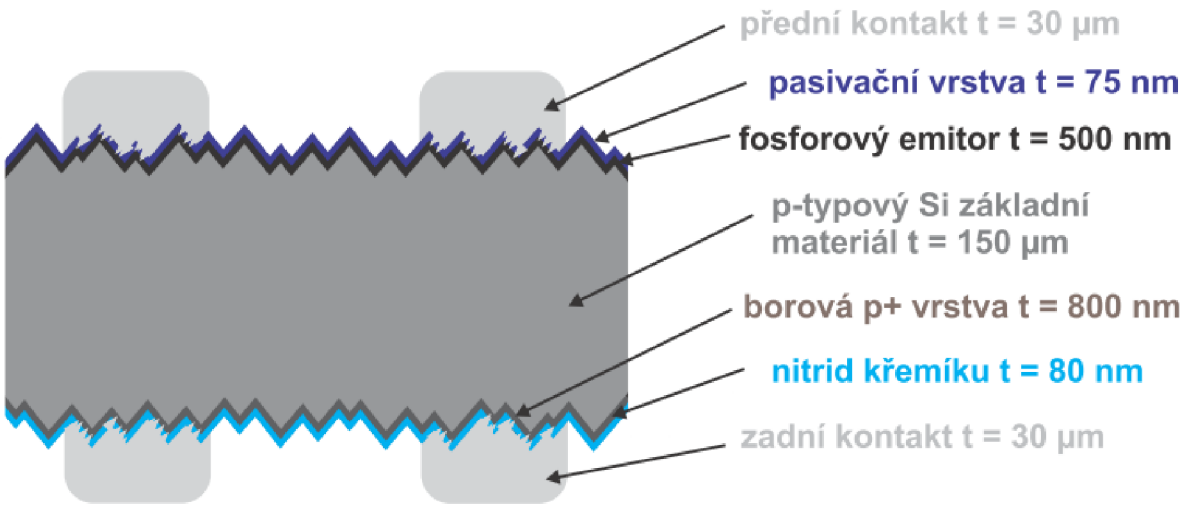
4.3.1 Bifaciální solární články

Základní vlastností bifaciálních solárních článků je jejich oboustranná osvětlitelnost. Tento typ solárních článků přijímá záření nejen z přední strany, jako je tomu u klasických solárních článků, ale také ze zadní strany, což vede k celkovému přírůstku získané energie ze světla. Koncept bifaciálního solárního článku je patrný z řezu jeho strukturou s vyznačenými tloušťkami jednotlivých vrstev, viz obrázek 38.

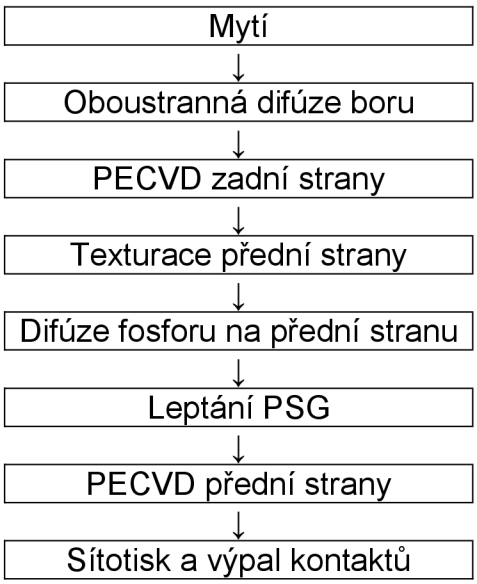
Prvotní experimenty s touto strukturou ukázaly řadu technologických nedostatků. Vycházelo se z procesního postupu publikovaného v [77], viz obrázek 39, který je určen pro použití na n-typovém základním materiálu.

Na začátku procesu se musí křemíkové desky umýt od nečistot, následuje oboustranná difúze boru, v našem případě z kapalného zdroje BBr_3. Oboustranná, protože p^+ vrstva může za určitých okolností getrovat nečistoty. Poté následuje PECVD depozice nitridu SiN_x na jednu stranu, která bude sloužit jako zadní strana. Dalším krokem je texturace (vytvoření pyramidálního povrchu) na přední straně. Tím to se odstraní nechráněná difúzní vrstva boru. Následuje difúze fosforu z kapalného zdroje $POCl_3$ na přední stranu, zde je již nutné naložit desky způsobem B2B (Back

To Back) – zády k sobě, v našem případě tak částečně ochráníme nitrid křemíku. Pokud by byl nitrid vystaven přímo difúzi, došlo by k jeho částečné degradaci jako antireflexní vrstvy. Difúzí se vytvoří emitor, ovšem je nutné odstranit PSG sklovinu v kyselině fluorovodíkové a poté nanést PECVD depozicí pasivační a antireflexní vrstvu SiN_x na přední stranu. Závěrečným krokem je sítotisk a výpal metalizace na přední a zadní straně.



Obrázek 38: Řez strukturou bifaciálního solárního článku s orientačními tloušťkami jednotlivých vrstev



Obrázek 39: Výrobní postup publikovaný v [77]

Pro daný experiment se měnily pouze teplotní profily difúze boru tak, aby bylo možné dosáhnout dvojího vrstvového odporu. Toho se docílilo změnou teploty rozdifundování. Typické hodnoty teploty rozdifundování optimalizovaného difúzního procesu jsou v tabulce 13. Čas rozdifundování byl 60 minut, tomu předcházela předdifúze při teplotě 900 °C po dobu 30 minut, kdy probíhá sycení bromidem boritým BBr_3.

Tabulka 13: Vliv teploty rozdifúndování na výsledný vrstvový odpor p^+ vrstvy

T_{ROZDIF} (°C)	900	940	1000	1050
R_{SH} (Ω/□)	100	50	25	15

Tabulka 14 již ukazuje shrnuté výsledky měření vrstvového odporu a výsledky na hotových solárních článcích, měřené na solárním simulátoru pro dva vzorky z každé skupiny. Je patrné, že účinnost vybraných vzorků je příliš malá, především ze zadní strany. Z těchto důvodů podstoupily vzorky podrobnější analýzu, přičemž nejvíce byl zjevný problém zadní strany na obrázcích z metody LBIC (Light Bean Inducted Current), obrázek 40.

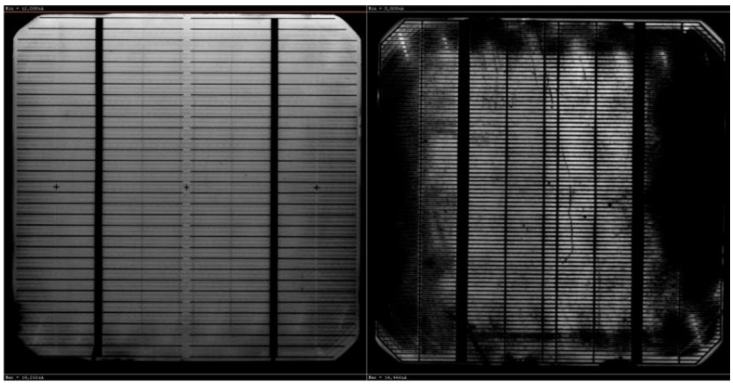
Tabulka 14: Naměřené výsledky na vybraných vzorcích

Název vzorku	**strana**	**R_{SH}(Ω/□)**	**Účinnost (-)**	**skupina**
Ped152_D5	přední	35	14,95	1
	zadní	25	4,02	
Ped153_C6	přední	35	14,65	
	zadní	25	3,68	
Ped155_B5	přední	50	13,25	2
	zadní	50	4,68	
Ped155_C6	přední	50	13,19	
	zadní	50	6,88	

Měření metodou LBIC tedy potvrdilo výsledky měřené na solárním simulátoru a to že zadní strana značně snižuje účinnost celého solárního článku.

Možné příčiny lze rozdělit do tří bodů:

- *Vznik BRL na povrchu zadní strany* – poměrně tenká vrstva na povrchu a částečně pod ním, která zabraňuje metalizaci v kontaktu s křemíkem a značně snižuje dobu života minoritních nosičů.
- *Pasivace pro p^+ vrstvu* – není jednoduché pasivovat tento typ vrstvy. Určitou cestou je složená vrstva z oxidu (do 30 nm) + nitrid křemíku SiN_x.
- *Sítotisková pasta pro kontaktování p^+ vrstvy* – tento typ vrstvy je nutné kontaktovat při použití sítotiskové metody speciální pastou, která má upravené množství křemíku a hliníku.



Obrázek 40: Proudová mapa vybraného solárního článku: vlevo přední strana, vpravo zadní strana bifaciálního solárního článku

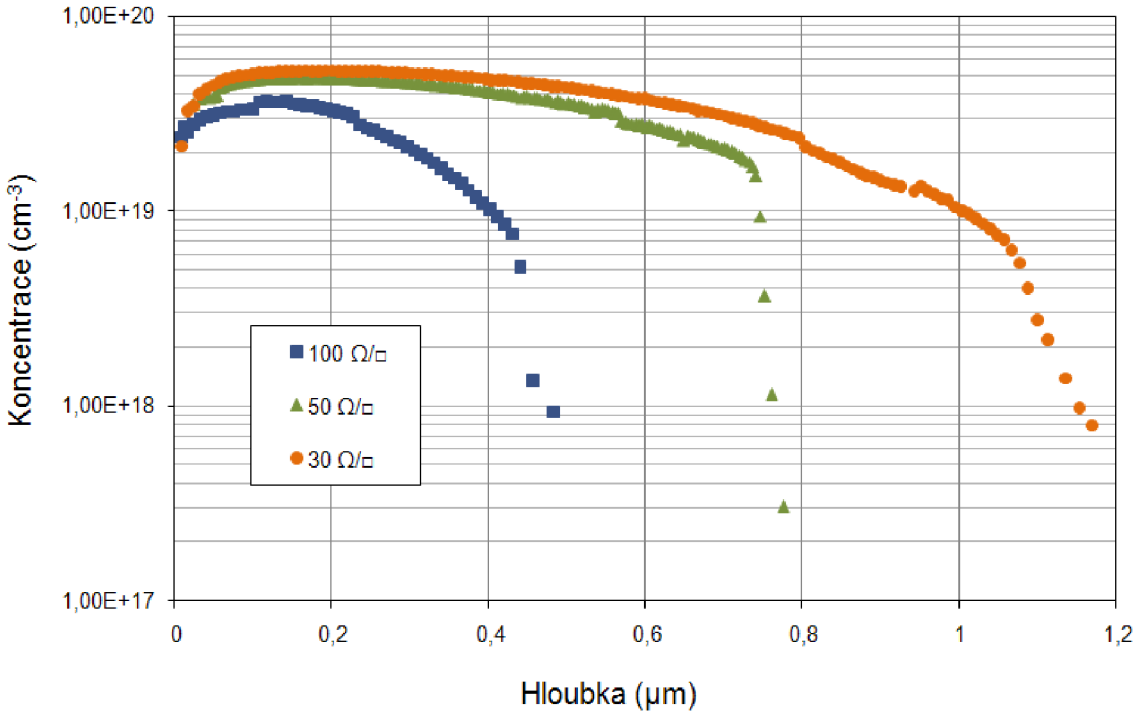
Uvedené tři základní problémy této technologie bylo nezbytné řešit. Proto vznikla série experimentů, které jsou popsány níže. Uvádím zde pouze výsledky z experimentů. Na začátku byl řešen problém s BRL, po té následovalo řešení pasivační vrstvy pro p^+ vrstvu a konečně výběr vhodné sítotiskové pasty s optimalizací teplotního profilu.

Vznik BRL na povrchu zadní strany

BRL (Boron Rich Layer) je vrstva, která má kovový charakter a vzniká bezprostředně během difúze. Podle teoretického rozboru je to především SiB_6 a je způsobena vyšším difúzním koeficientem boru v oxidu křemíku oproti samotnému křemíku.

Při rozboru jednotlivých možností východisek, bylo přistoupeno na řešení pomocí přidání vyššího množství kyslíku během rozdifúndování, pro náš konkrétní případ to bylo až 10 slm (Standard Meter per Minute – litr za minutu).

Na obrázku 41 je měřený koncentrační profil p^+ vrstvy vytvářené difúzí boru z bromidu boritého BBr_3 pro různé vrstvové odpory, měřeno metodou ECV. Různé vrstvové odpory byly dosaženy výše zmíněnou teplotou rozdifúndování, se zvýšeným průtokem kyslíku během rozdifúndování. Při použití většího množství kyslíku se tedy odstraní BRL, ale také dochází k rapidnímu vydifúndování boru z křemíku do SiO_2. A to je patrné v prvních 100 nm od povrchu na koncentračním profilu, viz obrázek 41.



Obrázek 41: Koncentrační profily pro p^+ vrstvu vytvářenou difúzí z BBr_3, měřeno metodou ECV v ISC Konstanz

Přítomnost/nepřítomnost BRL je možné u desek s těmito emitory detekovat po procesu difúze během leptání BSG (Boron Silicate Glass) smáčivostí povrchu jednotlivých křemíkových desek. Nesmáčivý povrch značí nepřítomnost BRL, což bylo prokázáno u všech tří typů difúzí.

Pasivace pro p^+ vrstvu

Pro řešení této problematiky byl navrhnut experiment, kdy byla zkoušena pasivace p^+ vrstvy pomocí tří typů pasivačních vrstev (A, B, C). V tomto případě může hrát vysokou roli i samotná p^+ vrstva, proto byly použity teplotní profily s různou teplotou rozdifúndování, popsané v předešlé podkapitolce.

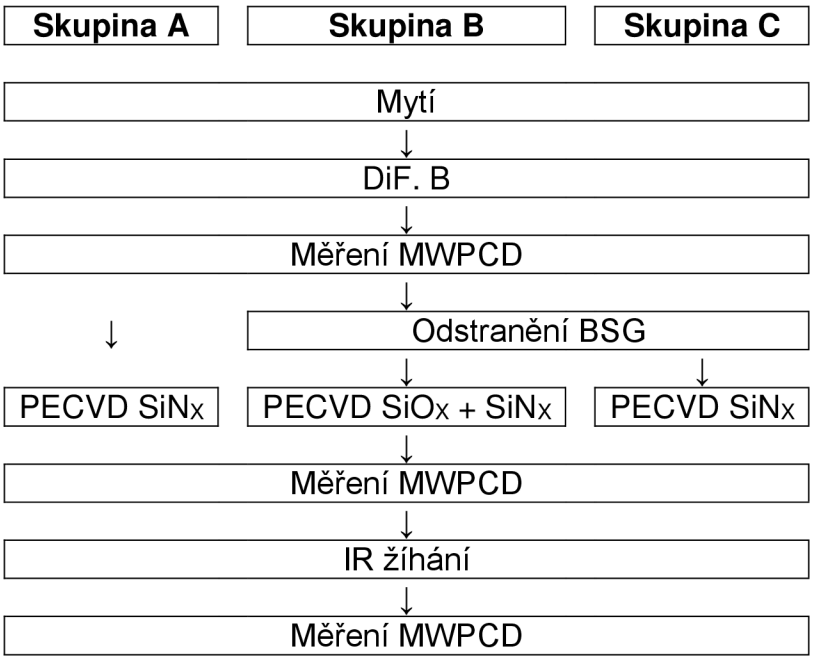
Jednotlivé typy použitých pasivačních vrstev jsou v tabulce 15. *Vrstva I* v tabulce byla ta, která byla přímo na povrchu křemíku a *Vrstva II* byla vytvořena na *Vrstvě I*. Byly použity tři typy vrstev A, B, C. *Vrstva A* se skládala z BSG (Boron Silica Glass) vzniklé během difúze boru a z nitridu křemíku SiN_X deponovaného metodou PECVD. *Vrstva B* vznikla složením oxidu křemíku vytvořeného metodou PECVD, stejně tak jako následující nitrid. Poslední vrstva byl klasický nitrid křemíku deponovaný PECVD metodou.

Tabulka 15: Použité pasivační vrstvy při experimentu

Typ vrstvy	Vrstva I		Vrstva II	
	označení	tloušťka	označení	tloušťka
A	BSG	cca 30 nm	SiN_X	50 nm
B	SiO_x	cca 10 nm	SiN_X	60 nm
C	SiN_X	70 nm	-	-

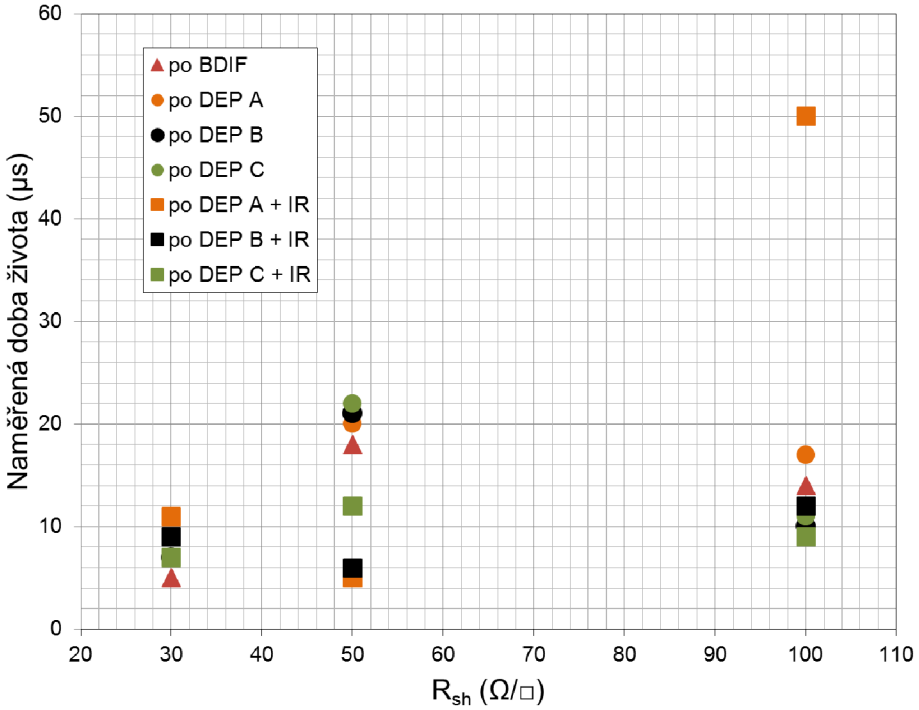
Vrstva I plnila funkci čistě pasivační, u *Vrstvy II* by se dalo předpokládat, že plní pouze funkci antireflexní, ovšem ta v našem případě obsahuje vodík. Pro samotnou pasivaci je vodík velmi vhodný, proto je nutné deponované vrstvy žíhat, aby se udělila vodíku dostatečná energie a on se dostal z *Vrstvy II* do *Vrstvy I*, případně do křemíku. Ideální je, když žíhací proces je tentýž jako vypalovací pro výpal kontaktů, kdy je celý proces v jednom kroku.

Celý postup pro jednotlivé skupiny je na obrázku 42. Pro stanovení pasivačních vlastností byla použita metoda měření doby života minoritních nosičů metodou MWPCD. Proto bylo i nezbytné, aby pasivační vrstva spolu s p^+ emitorem byla oboustranná. Výsledky jsou již patrné na obrázku 43. Červené trojúhelníky pod označením *po BDIF* jsou hodnoty naměřené po difúzi boru, tedy i s BSG. Kolečka pak znázorňují hodnoty měřené po depozicích a čtverečky pak po žíhání v IR peci (klasický teplotní profil pro výpal sítotiskových metalizací – obrázek 11).



Obrázek 42: Rozpis experimentu pasivačních vrstev

Doba života mírně kolísala pro jednotlivé typy pasivačních vrstev, ať už před žíháním či po žíhání. Ovšem v jednom případě došlo k výraznému zvýšení pasivačních vlastností po žíhání. A to pro variantu, kdy byl zachován BSG na povrchu a na něj byla nanesena vrstva SiN_x. Pravděpodobný důvod, proč se tento efekt projevil pouze pro případ emitoru s vysokým vrstvovým odporem, je dán nižší teplotou o desítky stupňů celsia, při níž byl BSG formován, tedy i nižším množstvím boru v něm.



Obrázek 43: Naměřená doba života minoritních nosičů pro jednotlivé pasivační vrstvy a jednotlivé emitory

Sítotisková pasta pro kontaktování p^+ vrstvy

Pro vyšetření vhodného kontaktování p^+ vrstvy byla vybrána Riemerova metoda, kdy se na krystalický křemíkový solární článek bez kontaktů natiskne zvolenou pastou speciální motiv a vypálí se. Po té je možné diagnostikovat za pomocí kontaktních jehel různé parametry, v našem případě především kontaktní odpor. Což je veličina, která určuje, jak dobře daná pasta prošla skrz pasivační vrstvu a kontaktovala emitor či BSF.

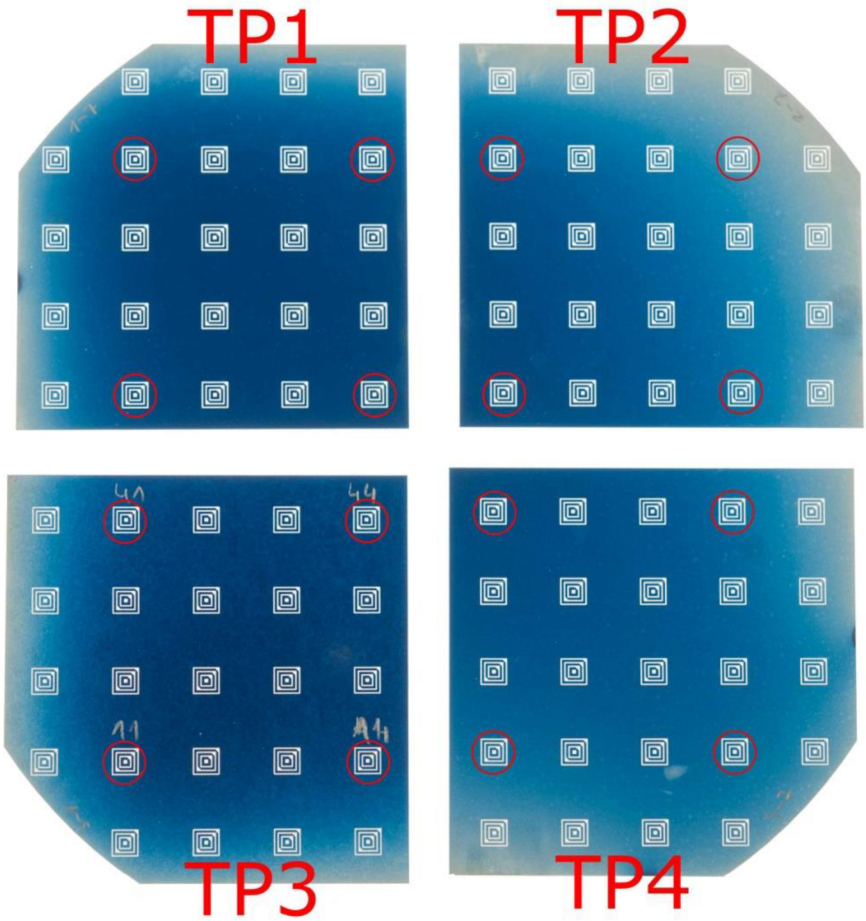
Pro experiment byly vybrány tři pasty od různých komerčních dodavatelů: pasta A se prodává pod označením SOL9383 Series, pasta B pod označením PPAS-7-1 a konečně pasta C je vedena pod označením SOL9410S/9411. Pasty A a B jsou od dvou různých výrobců a jsou přímo určeny pro kontaktování borového emitoru, kdežto pasta C zde slouží jako reference a je standardně využívána pro kontaktování fosforového emitoru ve výrobě solárních článků.

Pasty byly tisknuty na výše zmíněné různé pasivační vrstvy s různými emitory. To sloužilo k ověření jejich vlastností pro různé vrstvy. Každá z past byla natisknuta na zvolený experimentální vzorek, poté byla usušena. Následovalo rozřezání vzorku

pomocí IR laseru na čtvrtiny, viz obrázek 44. To z důvodu, že byly pro experiment zvoleny čtyři teplotní profily na výpal past.

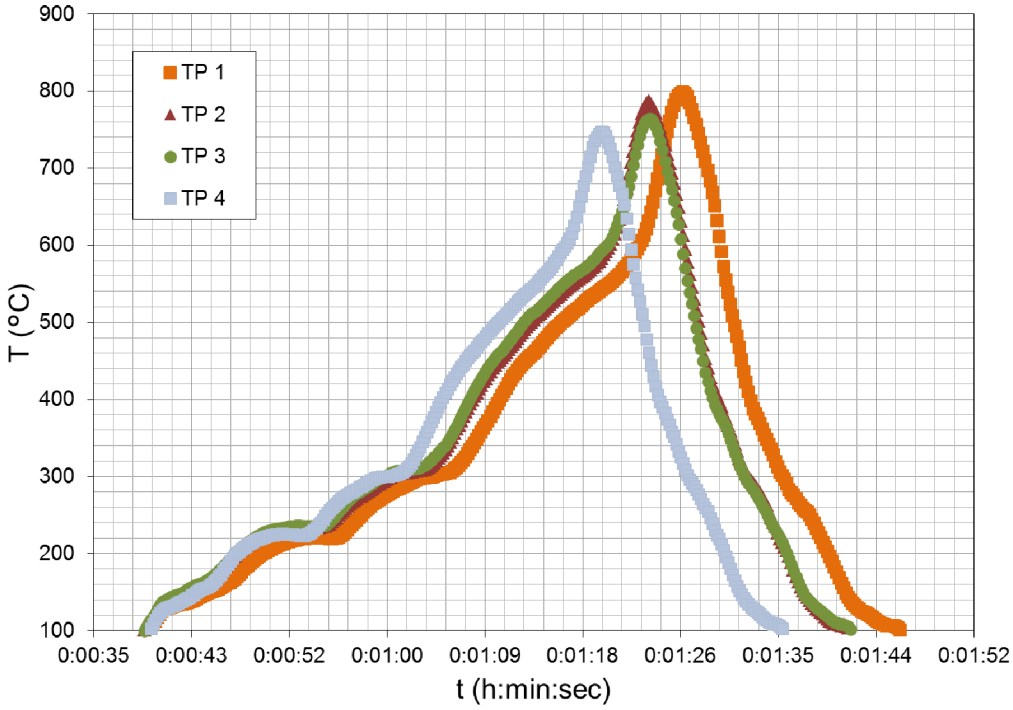
Teplotní profily na výpal past dostaly označení TP1 až TP4, k experimentálním vzorkům byl přiložen dataloger se snímači teploty na křemíkové desce. Naměřené hodnoty – teplotní profily, jsou na obrázku 45. Modifikace jednotlivých profilů spočívala v maximální teplotě či jejich době.

Měření kontaktního odporu pak probíhalo ve čtyřech bodech, na obrázku 44 jsou tyto body zvýrazněny červenými kružnicemi. Měření ve čtyřech bodech bylo provedeno z toho důvodu, aby bylo možné odhalit případnou nehomogenitu pasivační či emitorové vrstvy.



Obrázek 44: Vzorek s natisknutými motivy, jenž byl rozřezán na čtvrtiny

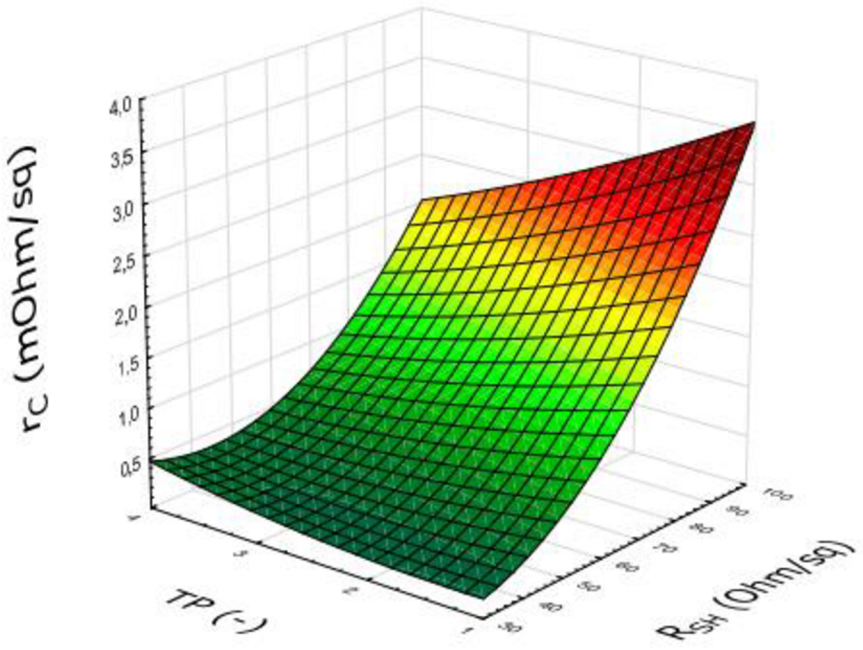
Z měření vyplynulo, že pasivační vrstva neměla na průběh výpalu žádný vliv, podstatný účinek byl zaznamenán pro emitory s různým vrstvovým odporem. Obrázky 46, 47 a 48 již ilustrují naměřené hodnoty, které byly následně proloženy kvadratickou funkcí. Pro ilustraci byly vybrány jen případy s pasivační vrstvou A (BSG+SiN_x nejlepší pasivační účinek). Značky na obrázku znamenají: r_C je kontaktní odpor, TP je daný teplotní profil výpalu past a R_{SH} je vrstvový odpor borového emitoru.



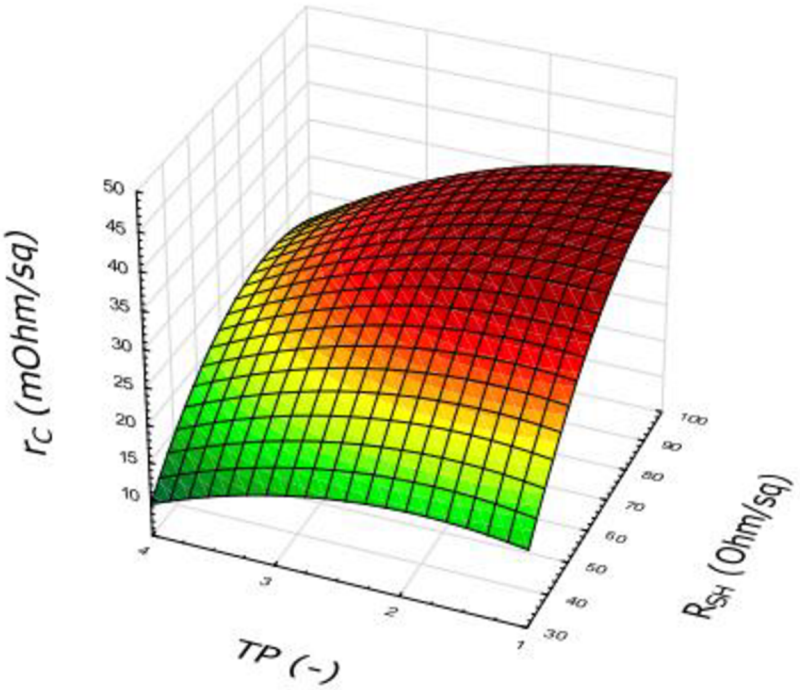
Obrázek 45: Teplotní profily pro výpal sítotiskových past

Výsledkem experimentu je, že pasta B a C se jeví jako nevhodná na kontaktování borového emitoru, i když je tu prostor pro určitou optimalizaci, není to nezbytné. A to proto, že pasta A je velmi vhodná, protože dokáže velmi kvalitně kontaktovat i emitor s vrstvovým odporem okolo hodnoty 100 Ω/čt (Ohm/sq). Vliv teplotních profilů je patrný u všech typů past.

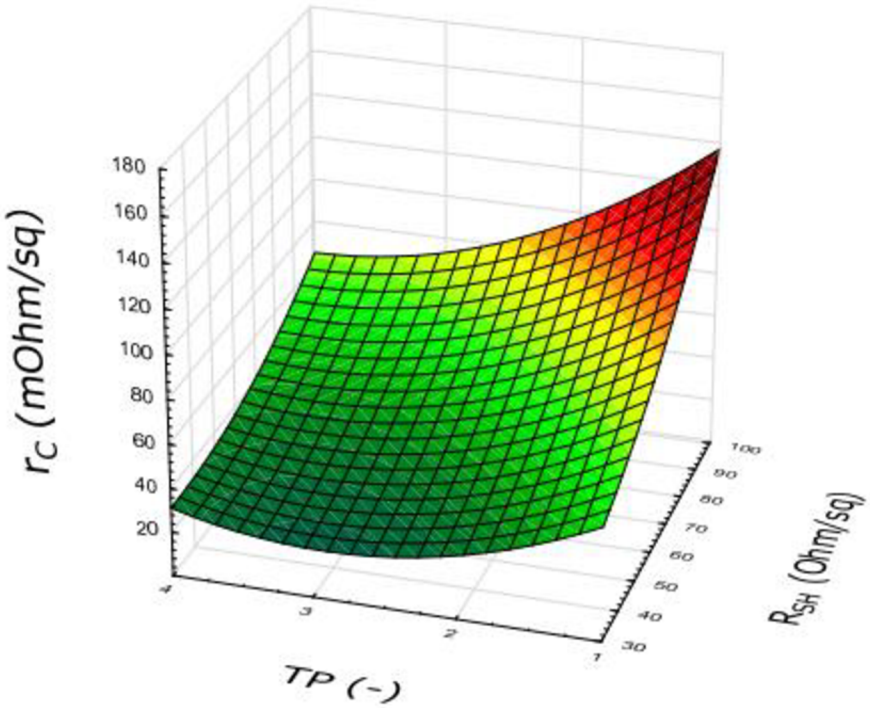
Při porovnání základních vlastností definovaných výrobcem v katalogových listech jednotlivých past, nebyl nalezen patrný zásadní rozdíl. Lze tedy uvažovat, že zde hraje významnou roli složení past, především pak poměry případně množství stříbra, hliníku a také křemíku.



Obrázek 46: Naměřené hodnoty kontaktního odporu v závislosti na teplotním profilu a vrstvovém odporu borového emitoru pro pastu A



Obrázek 47: Naměřené hodnoty kontaktního odporu v závislosti na teplotním profilu a vrstvovém odporu borového emitoru pro pastu B



Obrázek 48: Naměřené hodnoty kontaktního odporu v závislosti na teplotním profilu a vrstvovém odporu borového emitoru pro pastu C

Shrnutí kapitoly

Kapitola popisovala řešení cílu disertační práce Vývoj technologie pro bifaciální solární články. Zásadní výsledky z této kapitoly byly publikovány v [78]. Byly částečně vyřešeny problémy vztahující se k borovému emitoru. Ať už odstranění BRL či výběr vhodné sítotiskové pasty a vhodného teplotního profilu pro její výpal. Otevřená zůstává otázka pasivace borového emitoru, kde byla nastíněna cesta k dosažení vhodného výsledku – použití BSG + SiN_x.

4.3.2 Solární články s vysokým poměrem účinnost/cena

Solární články s vysokým poměrem účinnost/cena je možné získat několika cestami. Jednou z cest je využití getračních procesů, kdy je zpracován poměrně levný křemíkový materiál, který obsahuje řadu nečistot. Ty jsou z tohoto materiálu vygetrovány. Poté je už na „vyčištěném“ materiálu proveden výrobní postup.

Další cestou mohou pak být solární články s účinnějšími a levnějšími emitory, popřípadě účinnějšími pasivačními vrstvami.

Getrační procesy

Pro experiment getračních testů byly vybrány čtyři rozdílné typy křemíkových materiálů tak, aby byl odzkoušen vliv různých getrací na jednotlivé typy materiálu. Vlastnosti materiálů jsou v tabulce 16. Byly vybrány materiály, které se lišily jak krystalickou strukturou, tak rezistivitou (měřeno čtyřbodovou metodou) a hlavně dobou života minoritních nosičů (měřeno metodou MWPCD s použitím chemické pasivace) *pink* (nízká doba života minoritních nosičů), *monoSTR* (nižší doba života minoritních nosičů), a *orange* (vysoká doba života minoritních nosičů). Typ vodivosti byl záměrně vybrán p, protože n-typový materiál má všeobecně lepší „odolnost“ vůči nečistotám v objemu křemíku. Tedy dosahuje většinou lepších dob života při stejném znečištění jako p-typový materiál.

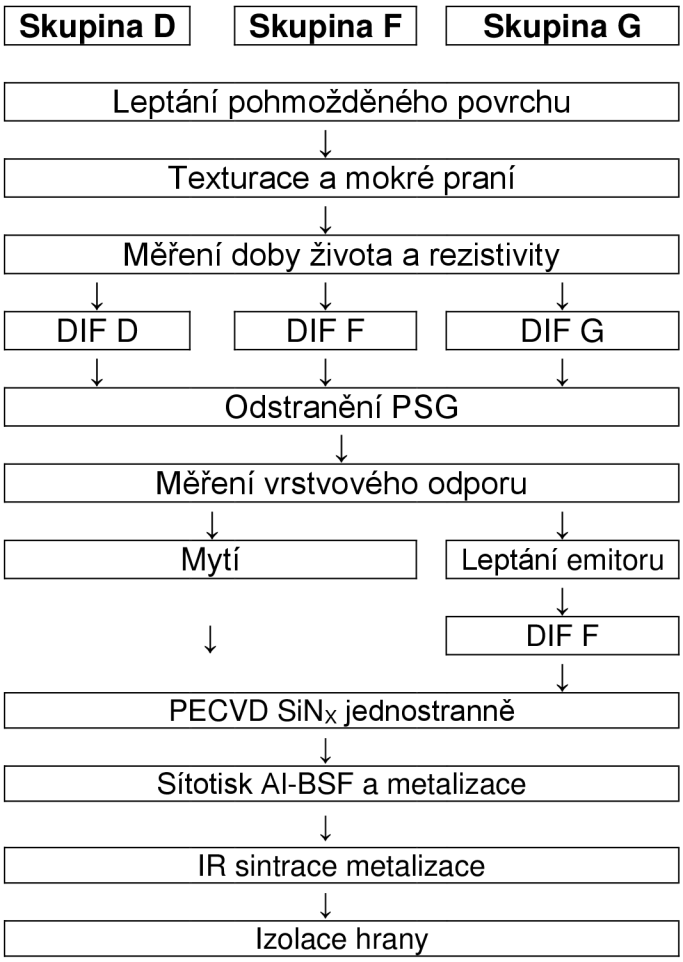
Tabulka 16: Použité typy materiálu při experimentu

Označení	Tvar	krystalický	Velikost	Povrch	Rezistivita	Doba života nosičů
monoSTD	pseudo□	mono	5”	textura	0,8 Ωcm	14 μs
multi	□	multi	5”	netextur.	2,4 Ωcm	16 μs
pink	pseudo□	mono	5”	textura	0,5 Ωcm	3 μs
orange	pseudo□	mono	5”	textura	4÷7 Ωcm	136 μs

Jako getrační vrstva byla vybrána vrstva n^+ vytvořená pomocí difúze z kapalného zdroje $POCl_3$. Pro experiment byly navrhnuty tři skupiny, přičemž se jednotlivé skupiny lišil v teplotním profilu nastavení vysokoteplotní pece, v které byla realizována n^+ vrstva, a v odstranění či neodstranění n^+ vrstvy po getraci. Přehled postupu experimentu pro jednotlivé skupiny je na obrázku 49. Značka DIF označuje difuzi fosforu v rámci jednotlivých skupin.

Pro vyhodnocení experimentu byla měřena doba života před gemací a po getraci. Zároveň byl na experimentálních kusech proveden celý výrobní cyklus. To z důvodu, že ne vždy je po getraci nutné zaznamenat zvýšení doby života. Vyplývá to z předpokladu, že nečistoty zůstaly např. v emitoru a mohou měřený vzorek elektricky ovlivňovat. Proto byl na měřených vzorcích po odstranění PSG měřen vrstvový odpor emitoru a pak následně byl odstraněn emitor a měřena doba života

minoritních nosičů s chemickou pasivací povrchu. Měření po getraci není na obrázku 49 označeno, protože si žádalo úplné odstranění emitoru (destruktivní měření). Takže pro toto měření bylo nahodile vybráno několik desek z každé difúzní várky.



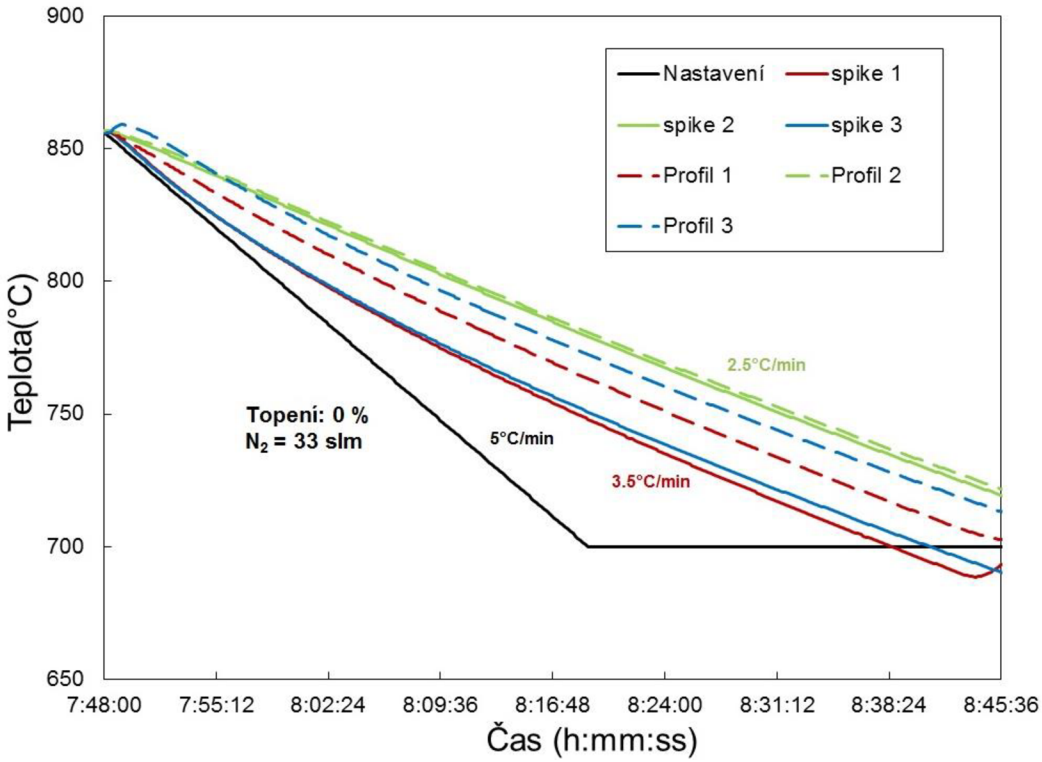
Obrázek 49: Schematické znázornění experimentu s getračními procesy

Pod zkratkou DIF D a DIF G jsou skryty difúzní procesy, kterými se vytvářely getrační vrstvy. DIF F pak značí klasickou difúzi, jež se využívá pro realizaci emitoru o vrstvovém odporu 50 Ω/□. Tedy skupina F sloužila jako referenční, jedná se o klasický výrobní postup.

Teplotní profil DIF D byl vyvinut na základě předpokladu, že je možné getrovat nečistoty do emitoru a dále do PSG a následným prudkým ochlazením je „konzervovat“ v PSG. Tato hypotéza předpokládá, že během mírného chlazení po procesu dochází k výměně nečistot mezi PSG a emitorem, a právě prudkým chlazením tomu lze zamezit. Takže není třeba odstranit původní getrační vrstvu a je

možné ji zanechat, aby plnila funkci emitoru. PSG i s nečistotami je pak odstraněna při dodržení klasického výrobního postupu.

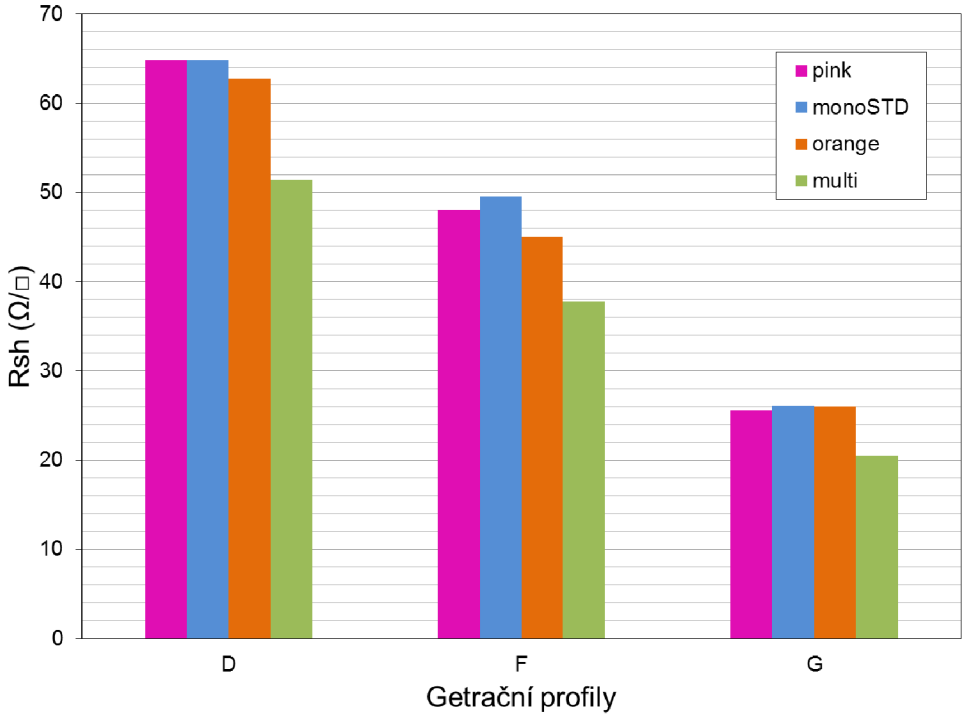
Ovšem již při prvním experimentu byl odhalen problém s prudkým chlazením vysokoteplotní pece. Měřené hodnoty na termočláncích během chlazení jsou na obrázku 50. Pod značkou Profil jsou uvedeny hodnoty měřené profilačními termočlánky uvnitř reaktoru a spike jsou termočlánky umístěné v těsné blízkosti vně reaktoru. Označení číslicemi 1 až 3 určuje měřenou zónu. Potřebné klesání 5 °C/min nebylo dosaženo v žádné zóně, nejlepší výsledek byl 3,5 °C/min a to při vypnutí topení všech zón a velmi silném proplachu dusíkem (33 slm).



Obrázek 50: Naměřená teplota na termočláncích během chlazení pro DIF D

DIF G byl teplotní profil, který se s úspěchem aplikoval již v dřívějších letech. Zde se vystoupá na teplotu 920 °C a zapne se sycení $POCl_3$ a nechá se teplota klesat, při určité teplotě se vypne sycení a reaktor se nechá chladnout až na výjezdní teplotu 790 °C. Podle předpokladu dochází k nasycení getrační vrstvy nečistotami, a proto je nutné ji odstranit před následnou realizací solárního článku.

Naměřený vrstvový odpor po getraci je na obrázku 51. Je patrné, že hodnoty pro jednotlivé materiály jsou obdobné pro dané getrační profily. Výjimkou jsou hodnoty na materiálu *multi*, což je dáno pravděpodobně tím, že povrch těchto desek není texturován. Tedy celkový povrch jedné desky je menší (předpokládá se až o 2/3, ovšem závisí na typu texturace) než u texturovaných desek a množství příměsi v PSG je zde o něco vyšší, pak i vrstvový odpor je nižší.

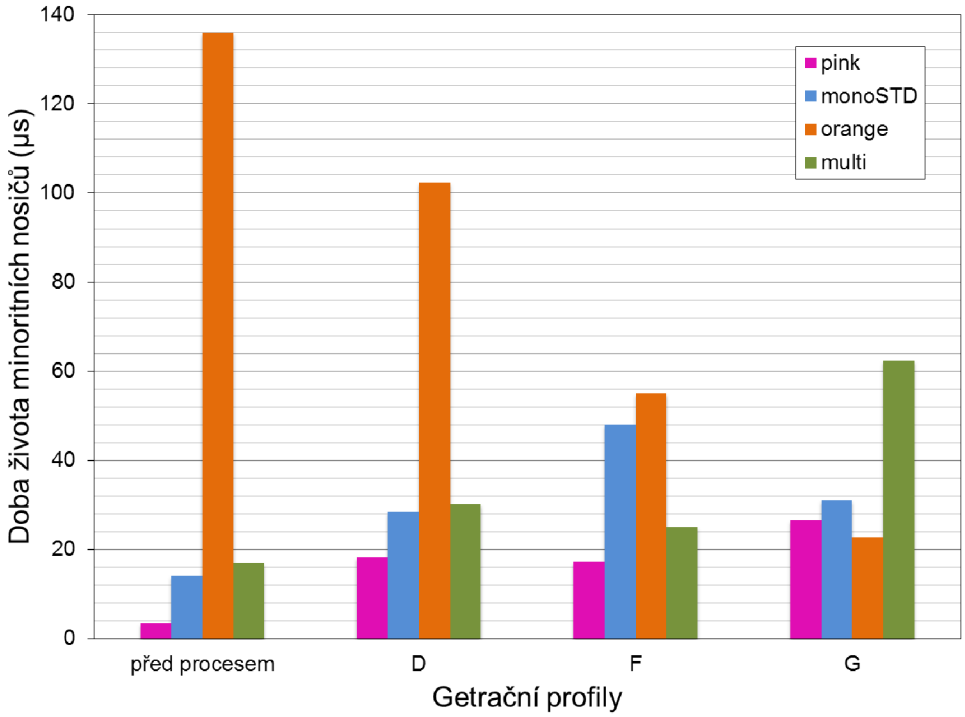


Obrázek 51: Naměřený vrstvový odpor pro jednotlivé typy matriálů a pro jednotlivé getrační profily

Pro přesnější stanovení getrování v objemu křemíkového materiálu je vhodné měřit dobu života minoritních nosičů po getraci, bez getrační vrstvy a v našem případě za pomoci metody MWPCD. Aby se minimálně uplatnil vliv rekombinací na povrchu měřeného substrátu, bylo měření prováděno s chemickou pasivací povrchu.

Naměřené výsledky jsou na obrázku 52, první sloupečky ukazují hodnoty měřené před procesem getrace a následující sloupce jsou již pro hodnoty po getraci. Je patrné, že doba života se nejvíce zvýšila u skupiny *multi* a *pink* u getračního profilu G, naopak u skupiny *monoSTD* pomohl zvýšení objemové doby života klasický výrobní krok. Podle předpokladů dopadla skupina *orange*, kdy došlo k výraznému snížení doby

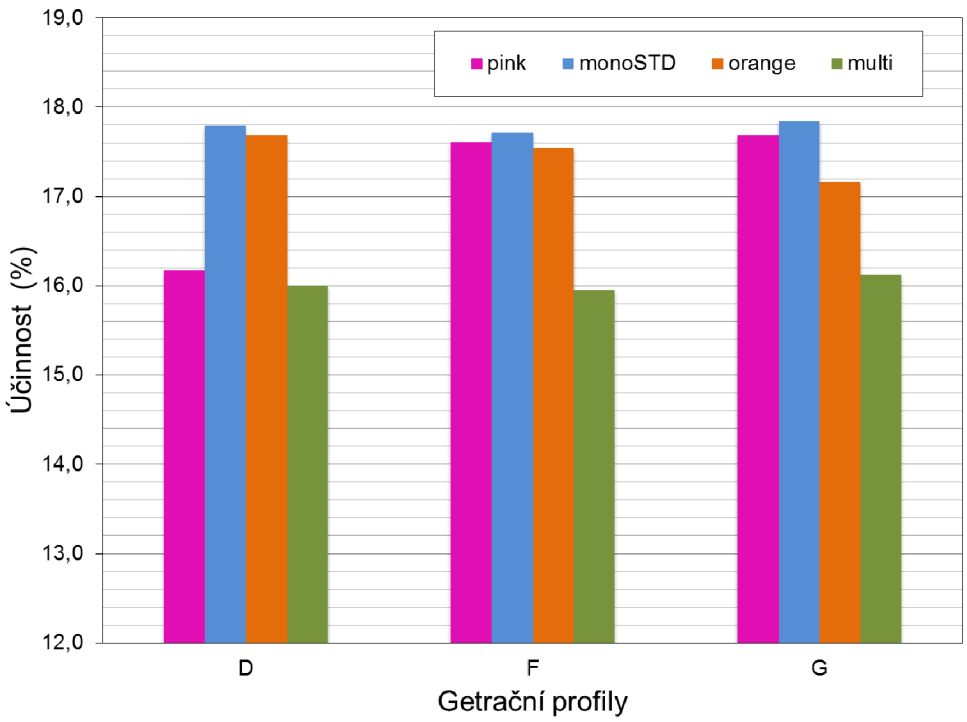
života z původních vysokých hodnot. To je dáno především čistotou, neboli spíše nečistotou, celého výrobního procesu, kdy proti pozitivnímu getračnímu efektu jde difúze nečistot do objemu, které se již následně nevygetrují.



Obrázek 52: Naměřená doba života minoritních nosičů pro jednotlivé typy matriálů a pro jednotlivé getrační profily

Srovnání konverzní účinnosti jednotlivých skupin s různými getračními profily je na obrázku 53. Ten ukazuje spolu s obrázkem 52, že stávající výrobní proces, profil F, má také dobré getrační vlastnosti a není třeba ho měnit za profil D či přidávat další krok navíc v podobě vytvoření getrační vrstvy a její odstranění (skupina G).

Poměrně velkým překvapením je skupina *pink*, kdy se dosáhlo poměrně vysoké účinnosti i s počáteční malou dobou života. To lze připisovat pozitivnímu vlivu getrace. Hůře dopadla skupina *orange*, což bylo již možné předpokládat po měření doby života po jednotlivých getračních procesech.



Obrázek 53: Průměrná konverzní účinnost solárních článků pro jednotlivé typy matriálů a pro jednotlivé getrační profily

Vývoj nového fosforového emitoru

Při vývoji nového fosforového emitoru bylo základním předpokladem dosáhnout zvýšení účinnosti solárního článku, pokud možno se zachováním nebo snížením stávajících nákladů na jeho výrobu.

Na začátku vývoje byla snaha o vytvoření fosforového emitoru, jež by částečně getroval a zvyšoval účinnost u solárních článků, které jsou realizovány na méně kvalitním křemíkovém substrátu. Všeobecně je známo, že fosforové vrstvy většinou getrují. Otázkou pro řešení je jak efektivně getrují. Tyto aktivity jsou částečně popsány v předešlé kapitole a v následujících odstavcích. Toto je samozřejmě jen výběr z řady experimentů. Ovšem ukázalo se, že nově vyvinutý emitor je mírně účinnější nejen pro materiál s horší kvalitou, ale i pro standardní materiál, který v našem případě také obsahuje nečistoty. Navíc se dosáhlo zkrácení času sycení, tedy předdifúzního kroku, na polovinu, což znamená poloviční náklady na kapalný zdroj příměsi $POCl_3$.

V následujících řádcích bude popsán jak vývoj nového emitoru pro méně kvalitní základní substrát (výsledky v tabulce 19), tak jeho implementace do klasické výroby a odzkoušení na kvalitnějším materiálu (výsledky v tabulce 21). Kvalitu základního křemíkového materiálu lze charakterizovat například dobou života nosičů náboje. Pokud píšeme o méně kvalitním materiálu, jedná se o doby života před výrobními procesy okolo 20 μs, u kvalitnějšího materiálu okolo 100 μs, u vyšší kvality se dosahuje hodnot až 300 μs a nejkvalitnější materiál mívá dobu života i v řádech jednotek až desítek ms.

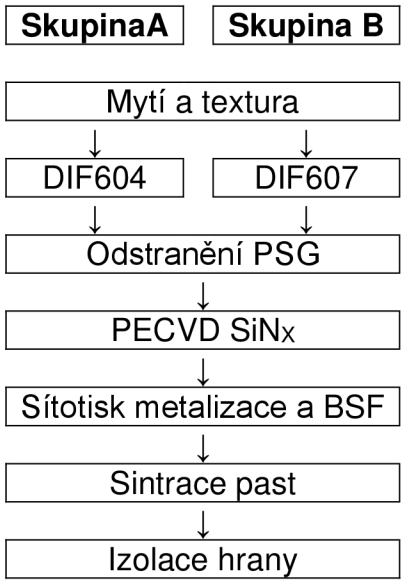
Při prvotních experimentech bylo uvažováno tak, že je možné snížit dobu předdifúze, protože vytvořený PSG oxid je velmi nasycený a podle koncentračních profilů měřených po celkové difúzi se jevil jako nevyčerpatelný zdroj příměsi. Tedy původní čas předdifúze 22 minut se zdál jako nadbytečný. Ovšem bylo nutné uvažovat o prodloužení času rozdifúndování, jelikož množství příměsi v křemíku by mohlo být výrazně nižší, pokud bychom snížili dobu předdifúze a nezvýšili dobu rozdifúndování. Nižší množství příměsí by mohlo negativně ovlivnit konečné výsledky solárních článků.

Pro jeden z experimentů, publikovaný v [79], byl použit výrobní postup zobrazený na obrázku 54. Tímto výrobním postupem lze vyrobit solární článek, jehož řez strukturou je na obrázku 55 i s vyznačenými přibližnými tloušťkami t. Skupiny se lišily pouze typem difúze, přičemž difúze DIF604 měla sníženou dobu předdifúze na 10 minut a prodlouženou dobu rozdifúndování na 33 minut. Oproti tomu DIF607 měla zkrácenou dobu předdifúze také na 10 minut, ovšem dobu rozdifúndování měla 50 minut. U klasické výrobní difúze se běžně používá doba předdifúze 22 minut a doba rozdifúndování 29 minut. Teplota předdifúze a rozdifúndování se ve všech případech používá stejná.

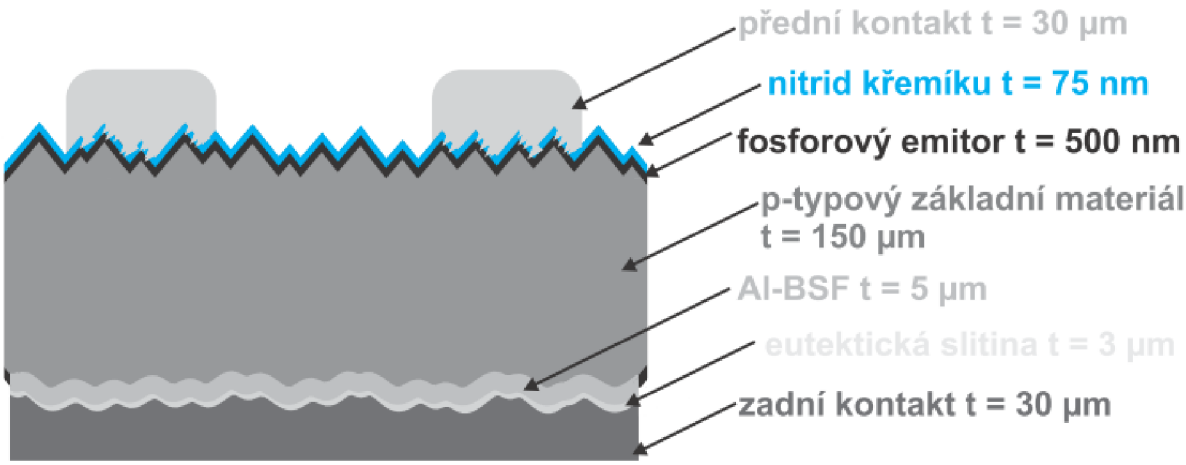
Při současné výrobní difúzi je dosahováno příliš vysoké povrchové koncentrace $>10^{20}$ cm^{-3} a dochází k tomu, že se fosfor nezabudovává do krystalové mřížky, tedy je elektricky neaktivní. To je dáno mezí rozpustnosti fosforu v křemíku. Elektricky neaktivní fosfor slouží jako rekombinační centrum, ale také výborně getruje. Experimentem mělo být dosaženo snížení koncentrace fosforu u povrchu křemíkové

desky. Tedy omezení neaktivního fosforu, a tím zvýšení doby života nosičů, která má přímý vliv na elektrické parametry solárních článků.

Pro experiment byl záměrně vybrán základní materiál s nízkou průměrnou dobou života minoritních nosičů 16 μs (měřeno metodou MWPCD s chemickou pasivací povrchu, rezistivita se pohybovala okolo hodnoty 1 Ωcm, základní příměsí byl bor).



Obrázek 54: Výrobní postup experimentu při vývoji nového emitoru



Obrázek 55: Řez strukturou solárního článku s fosforovým emitorem s vyznačenými orientačními tloušťkami t

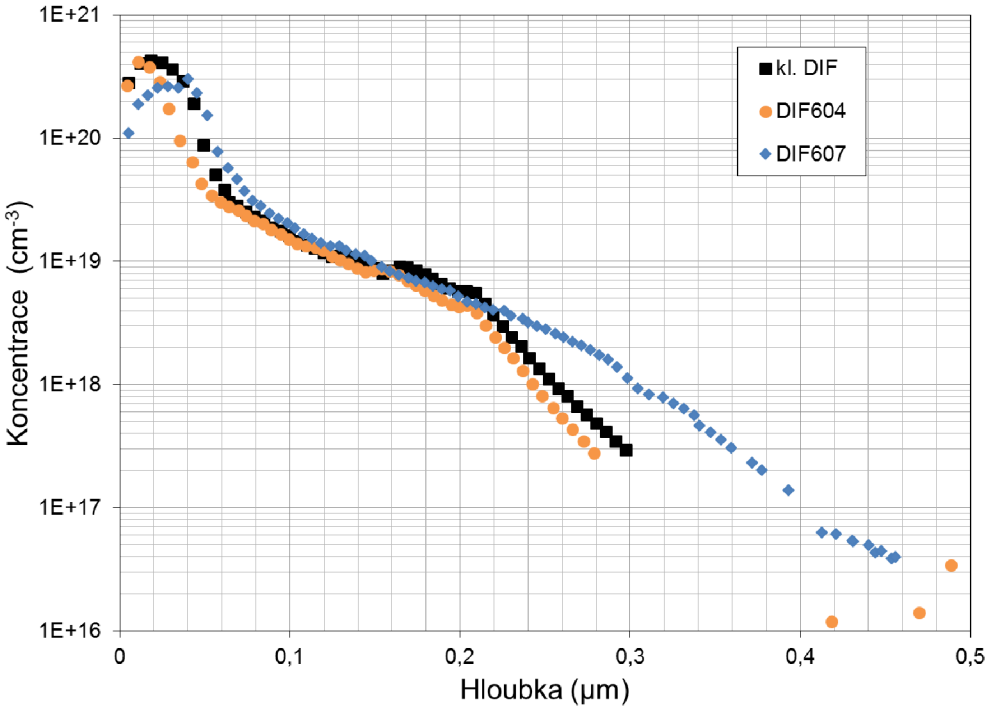
K oběma difúzním dávkám bylo přiloženo několik kusů 3“ leštěných křemíkových desek. Ty sloužily pro charakterizaci procesu – měření tloušťky PSG a koncentračního profilu emitoru. Měření tloušťky oxidu probíhalo na elipsometru, koncentrační profil byl pak měřen v ISC Konstanz v Německu pomocí metody ECV.

Naměřené hodnoty tloušťky PSG jsou v tabulce 17. Pro srovnání byly přiloženy i hodnoty kl. DIF, což jsou hodnoty naměřené po klasické difúzi (22 + 29 minut). Z koncentračního profilu je vidět, že velmi záleží jak na celkovém čase, tak na době předdifúze i době rozdifúndování. U DIF607 došlo k tomu, že maximální koncentrace aktivního fosforu je nižší oproti klasické difúzi, a hloubka přechodu je u DIF607 větší cca o 0,1 μm, viz obrázek 56.

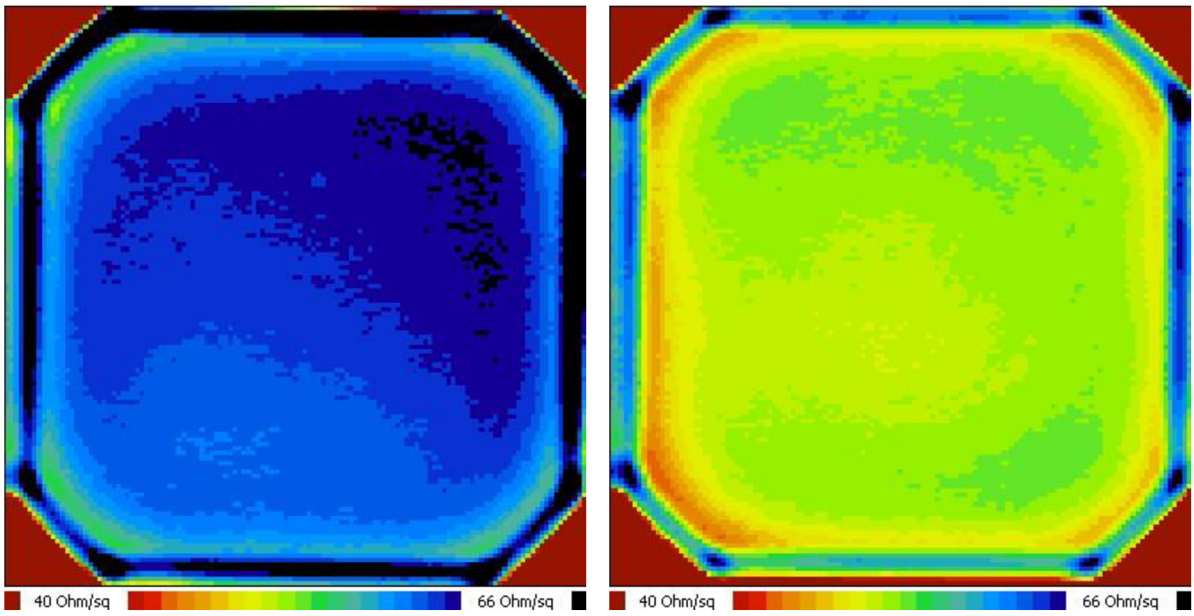
Další diagnostika již probíhala na procesních 5“ texturovaných substrátech, jednalo se především o měření vrstvového odporu bezkontaktní metodou na zařízení od společnosti Semilab. Vybrané výsledky jsou na obrázku 57, pro obrázky byla stanovena stejná stupnice 40 až 66 Ω/□. Měřené desky byly přibližně ve stejné poloze v reaktoru pro danou dávku, výrazný okraj je dán metodou měření a nemá vliv na celkový vrstvový odpor. Nehomogenita (odstín barvi na jednotlivých mapách) je dána především v uspořádání v reaktoru, touto problematikou se zabývala kapitola Homogenita proudění v difúzním reaktoru.

Tabulka 17: Naměřené hodnoty tloušťky PSG

Difúze	**Tloušťka PSG (nm)**	**Maximální koncentrace fosforu (cm^{-3})**
Kl. DIF	36	4,3E+20
DIF604	25	4,19E+20
DIF607	25	3,05E+20



Obrázek 56: Koncentrační profil fosforových emitorů



DIF604 DIF607

Obrázek 57: Mapy vrstvového odporu pro jednotlivé difúze

Tabula 18 ilustruje naměřené hodnoty vrstvového odporu a také hodnoty vrstvového odporu vypočtené z koncentračního profilu. Vypočtená hodnota byla stanovena pomocí simulátoru popsaného v kapitole Simulace emitorů v prostředí EDNA 2. V prostředí simulátoru se vrstvový odpor stanový tak, že v každém měřeném bodě se určí pohyblivost elektronů, z toho pak vodivost a součet vodivostí je nepřímo úměrný odporu. To vše je automatizováno a do simulátoru se vloží koncentrační profil emitoru a jedním z výstupů simulátoru je vrstvový odpor emitoru.

U všech difúzí se hodnoty vrstvového odporu měřeného a vypočteného neshodují, což lze přisoudit nepřesnosti měření jak u metody ECV, tak bezkontaktního měření. Nelze to přisuzovat nedostatku změřených bodů ke konci koncentračního profilu fosforu (oblast s nižší koncentrací), protože body zde nemají velký vliv na velikost výsledného vrstvového odporu, toto bylo odzkoušeno během simulace. I přes výše zmíněné lze konstatovat, že u obou metod stanovení vrstvového odporu se dosáhlo poměrně vysoké shody.

Tabulka 18: Vrstvový odpor pro jednotlivé difúze

Difúze	**Vrstvový odpor Rsh (Ω/□)**	
	Bezkontaktní měření	**Vypočtená hodnota**
Kl. DIF	50	61
DIF604	61	76
DIF607	50	61

Po realizaci celého výrobního postupu byly vyrobené solární články přeměřeny na solárním simulátoru za standardních testovacích podmínek definovaných normou, výsledky jsou v tabulce 19. Je vidět, že i poměrně malá změna v koncentračním profilu, má významný vliv na výsledné elektrické parametry solárního článku. U obou skupin je proud nakrátko I_{SC} srovnatelný, ovšem rozdíl je patrný v napětí naprázdno U_{OC}, u skupiny DIF607 je o více jak o 10 mV vyšší. To svědčí o lepších pasivačních vlastnostech povrchu při použití stejné pasivační vrstvy. Je jasné, že emitor má buď lepší pasivační účinek, nebo neobsahuje tolik rekombinačních center u povrchu. Druhá

varianta se jeví jako pravděpodobnější s odkazem na koncentrační profil – snížená povrchová koncentrace.

Účinnost do 17 % u skupiny s DIF607 není nijak závratná v porovnání s klasickou výrobou ve společnosti Solartec, kde průměrná účinnost je 18 %. Ovšem při tak vysoké účinnosti je nutné použít poměrně kvalitní materiál, který má několika násobně vyšší dobu života minoritních nosičů základního materiálu (okolo hodnoty 100 μs).

Celý experiment pak ukazuje, že i za poměrně malé sofistikované změny teplotního profilu, lze dosáhnout vyšších účinností na nekvalitním materiálu.

Tabulka 19: Výsledné parametry solárních článků

Difúze		**I_{SC} (A)**	**U_{OC} (V)**	**FF (%)**	**Ef (%)**
DIF604	průměr	5,274	0,614	61,57	13,44
	nejlepší	5,158	0,617	69,40	**14,86**
DIF607	průměr	5,251	0,621	74,84	16,43
	nejlepší	5,292	0,626	75,91	**16,94**

Dále je uvedeno srovnání nového typu emitoru (DIF607) s klasickým emitorem při výrobě solárních článků na různě kvalitních substrátech. Výrobní postup byl klasický, tak jak byl ilustrován například na obrázku 54.

Byly použity stejné skupiny substrátů jako při popsaném experimentu getrace, tedy *pink* (nízká doba života minoritních nosičů), *monoSTR* (nižší doba života minoritních nosičů), a *orange* (vysoká doba života minoritních nosičů). Definice materiálů je v tabulce 16.

Jednotlivé skupiny substrátů byly rozděleny do skupin A, B, C přičemž se skupiny lišily pouze časy předdifúze a rozdifúndování difúze fosforu, viz tabulka 20. Teplota procesu byla nastavena na hodnotu 850 °C. Pouze u skupiny C byla teplota předdifúze 790 °C. Skupina C byla extrémní případ - minimální čas a minimální teplota při předdifúzi.

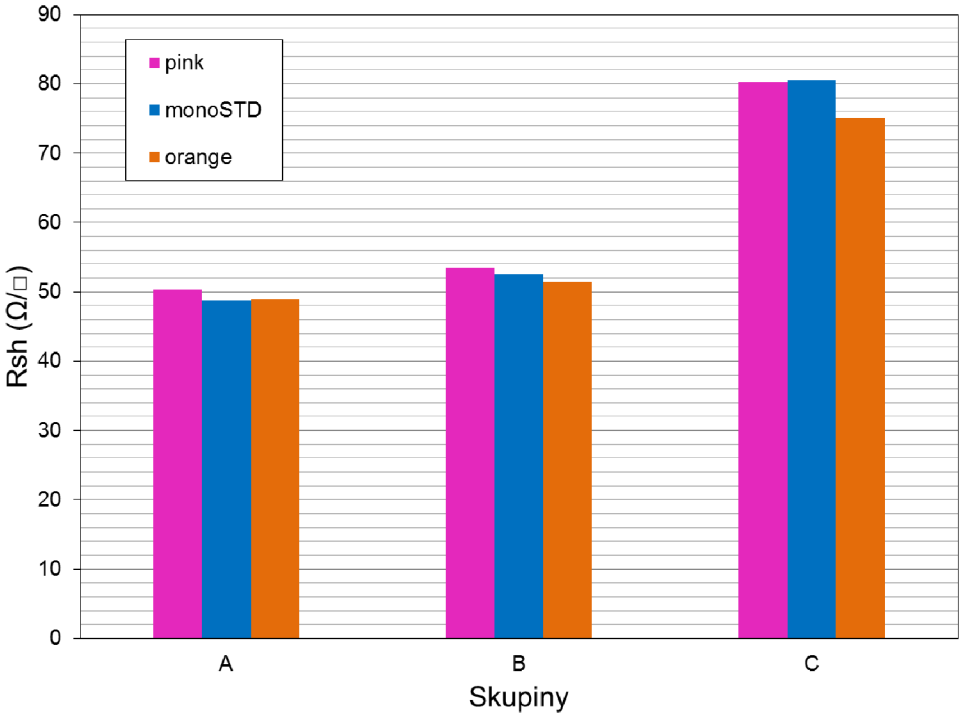
Tabulka 20: Jednotlivé skupiny pro experiment

Skupina	Čas předdifúze	Čas rozdifúndování
A (kl. DIF)	22 min	29 min
B (DIF607)	10 min	50 min
C	5 min	60 min

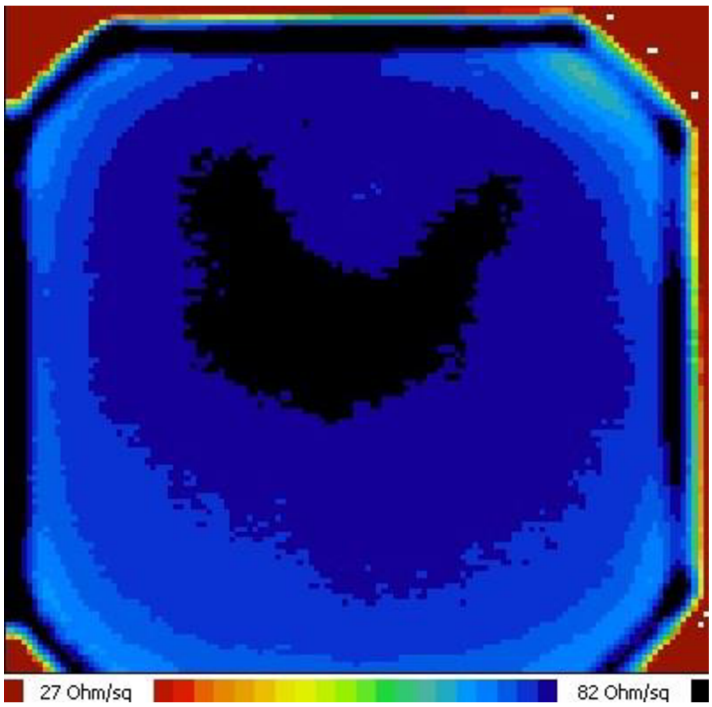
Výsledné průměrné hodnoty vrstvového odporu po difúzi fosforu jednotlivých skupin jsou patrné na obrázku 58. Měřený vrstvový odpor se u skupin A a B podle předpokladů pohyboval okolo hodnoty 50 Ω/□ u všech skupin materiálů. Ovšem hodnota vrstvového odporu u skupiny C byla vyšší a celková homogenita po desce i várce byla za akceptovatelným limitem. U této skupiny se ukázalo, že kombinace délky 5 minut a 790 °C předdifúze je nevhodná pro vytváření homogenního PSG s homogenním množstvím fosforu. Na druhou stranu tímto byly potvrzeny výsledky z dřívějších simulací, které ukazovaly, že proudění medií ve vysokoteplotním reaktoru je kolem křemíkových desek, ovšem mezi ně se proudění dostává difúzí. Z toho lze usuzovat, že růst PSG probíhá od okraje do středu křemíkové desky. V případě skupiny C měly substráty vrstvový odpor mimo střed substrátu okolo hodnoty 65 Ω/□ a ve středu byly hodnoty neměřitelné (vrstvový odpor výrazně nad hodnotou 100 Ω/□), viz obrázek 59.

Dalším sledovaným parametrem byla doba života minoritních nosičů měřená po difúzi. Především byl kladen důraz na odhalení getračního efektu jednotlivých emitorů, proto byly emitory na měřených substrátech odleptány a byl měřen pouze základní materiál s chemickou pasivací metodou MWPCD.

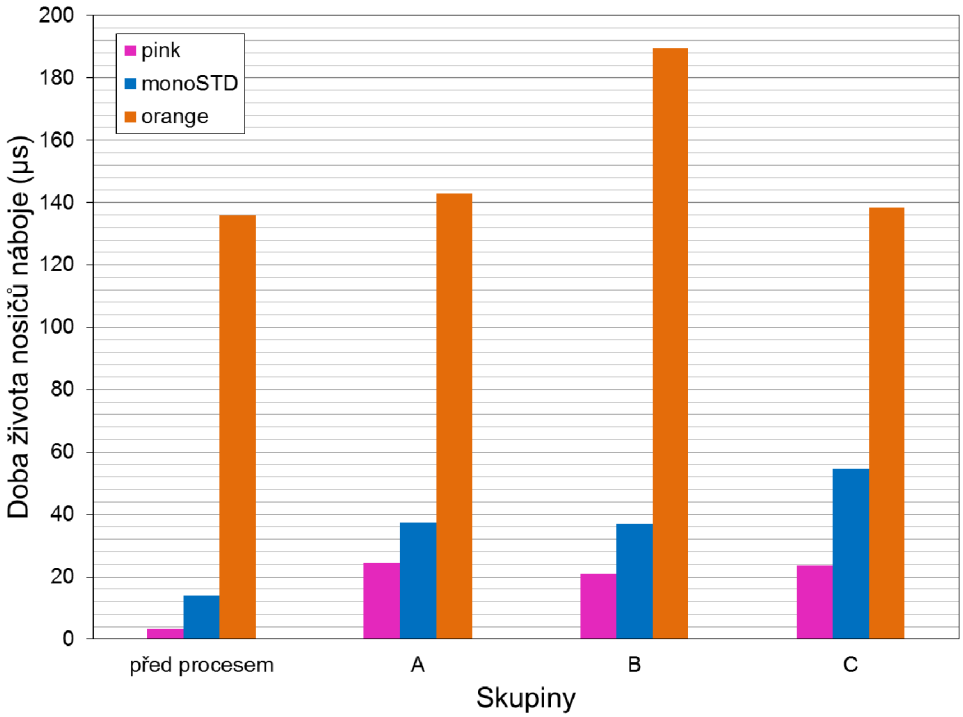
U všech skupin materiálů a difúzí došlo podle předpokladu k mírnému zvýšení doby života, tedy všude byl potvrzen mírný getrační efekt, obrázek 60.



Obrázek 58: Vyhodnocení průměrného vrstvového odporu pro jednotlivé difúze



Obrázek 59: Mapa vrstvového odporu pro skupinu C – potvrzení závěrů simulace

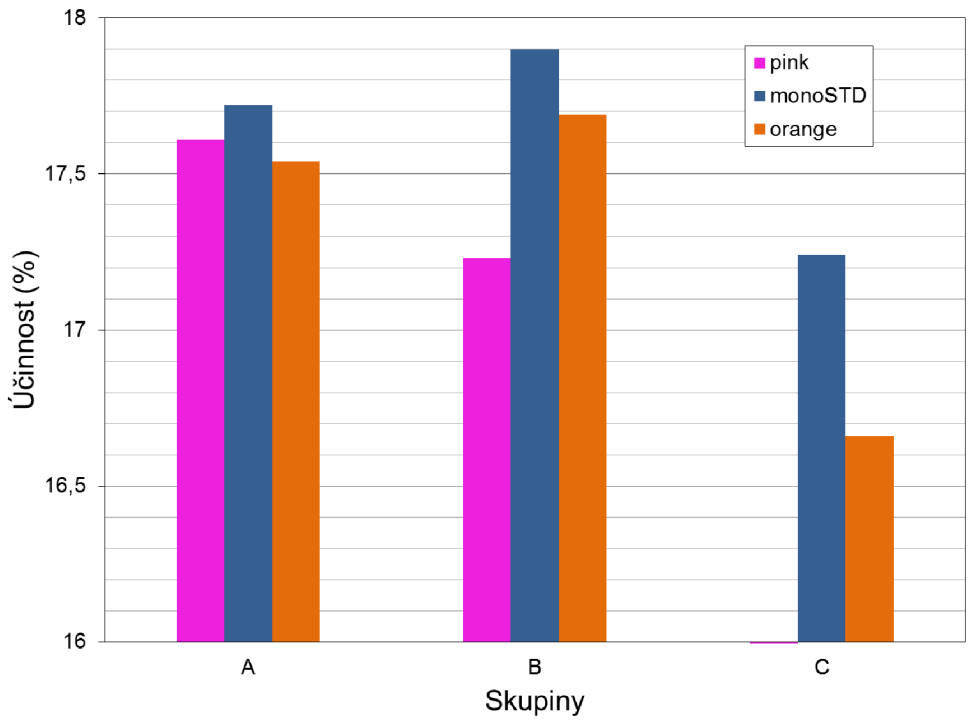


Obrázek 60: Vyhodnocení doby života minoritních nosičů pro jednotlivé skupiny pro test getračního efektu

Výsledné průměrné účinnosti solárních článků pro jednotlivé materiály a skupiny jsou na obrázku 61. Měřeno na solárním simulátoru za standardních testovacích podmínek. Nejhůře dopadla podle předpokladů skupina C, u které se často objevoval nehomogenní emitor, dokonce u materiálu *pink* průměrná účinnost nedosáhla hodnoty 11 %, na grafu proto není zobrazena.

Při porovnání klasického emitoru (skupina A) a nového (skupina B) je vidět, že účinnost je vyšší u nového typu, kromě materiálu *pink*. I přes poměrně nízkou dobu života minoritních nosičů u materiálu *pink* bylo dosaženo poměrně vysokých účinností.

Pro přesnější srovnání obou emitorů, klasického i nového, je níže uvedena tabulka 21, která shrnuje standardní měřené hodnoty u solárních článků pro průměr ve skupině a nejlepší vzorek to vše pro materiál *monoSTD*.



Obrázek 61: Konverzní účinnost výsledných solárních článků – průměrné hodnoty jednotlivých skupin

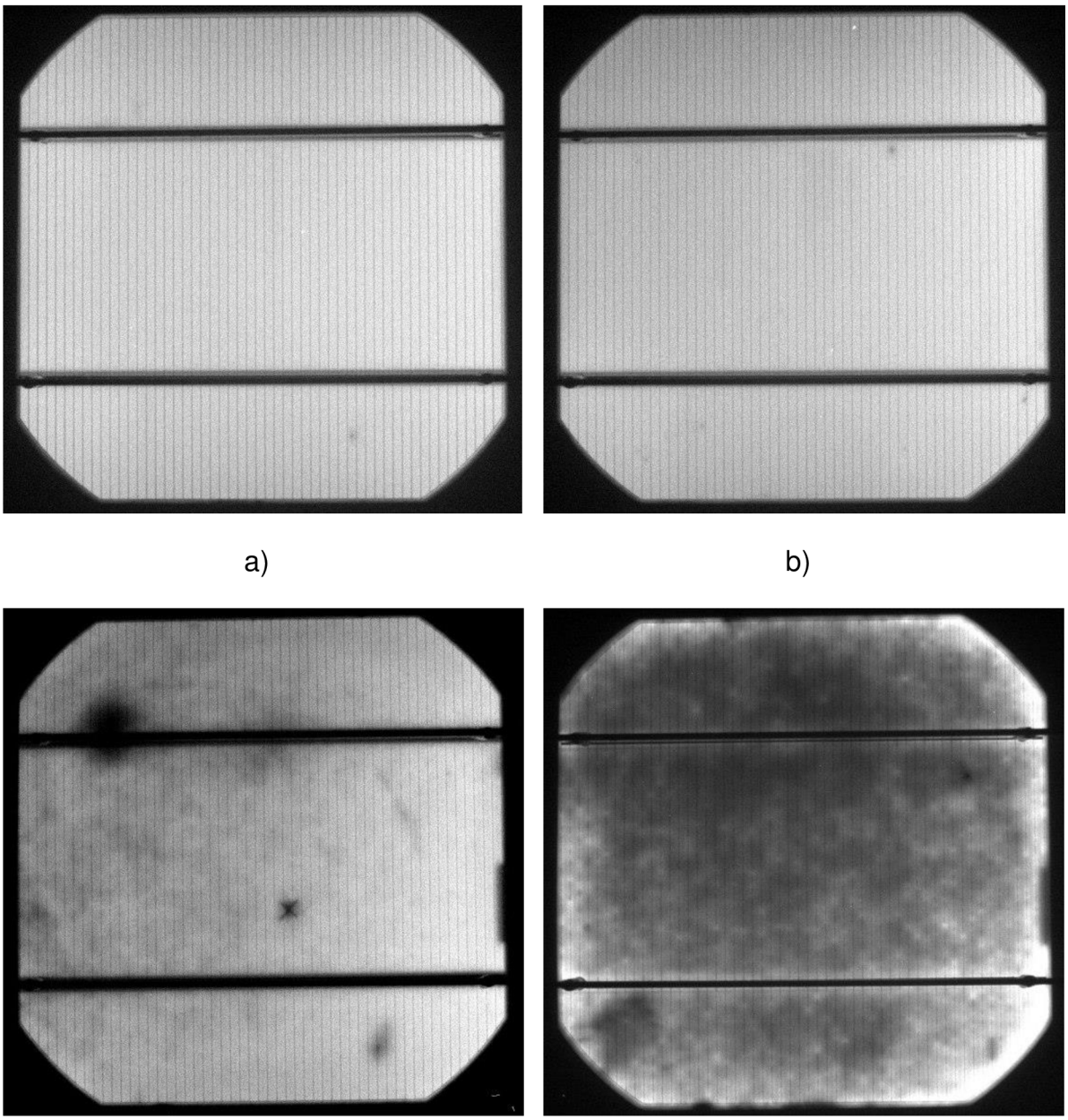
Tabulka 21: Výsledné parametry solárních článků s klasickým a novým emitorem pro materiál monoSTD

Difúze		**Isc (A)**	**Uoc (V)**	**FF (%)**	**Ef (%)**
A	průměr	5,262	0,626	79,95	17,72
(kl. DIF)	nejlepší	5,310	0,626	80,50	**18,00**
B	průměr	5,250	0,629	80,50	17,90
(DIF607)	nejlepší	5,274	0,631	80,84	**18,11**

Pro hlubší analýzu výsledků byly podrobeny výsledné solární články elektroluminiscenci. Na obrázku 62 jsou ukázány jednotliví zástupci skupin na vybraných materiálech.

Výběr byl udělán tak, aby byly k porovnání extrémní případy, tedy a) a b) na obrázku jsou vysoce účinné solární články, c) a d) jsou solární články s nízkou účinností. Obrázky tuto skutečnost velmi pěkně ilustrují. Na obrázku 62 a) a b) jsou vidět jen dva až tři malé lokální defekty, které na výsledné elektrické parametry mají

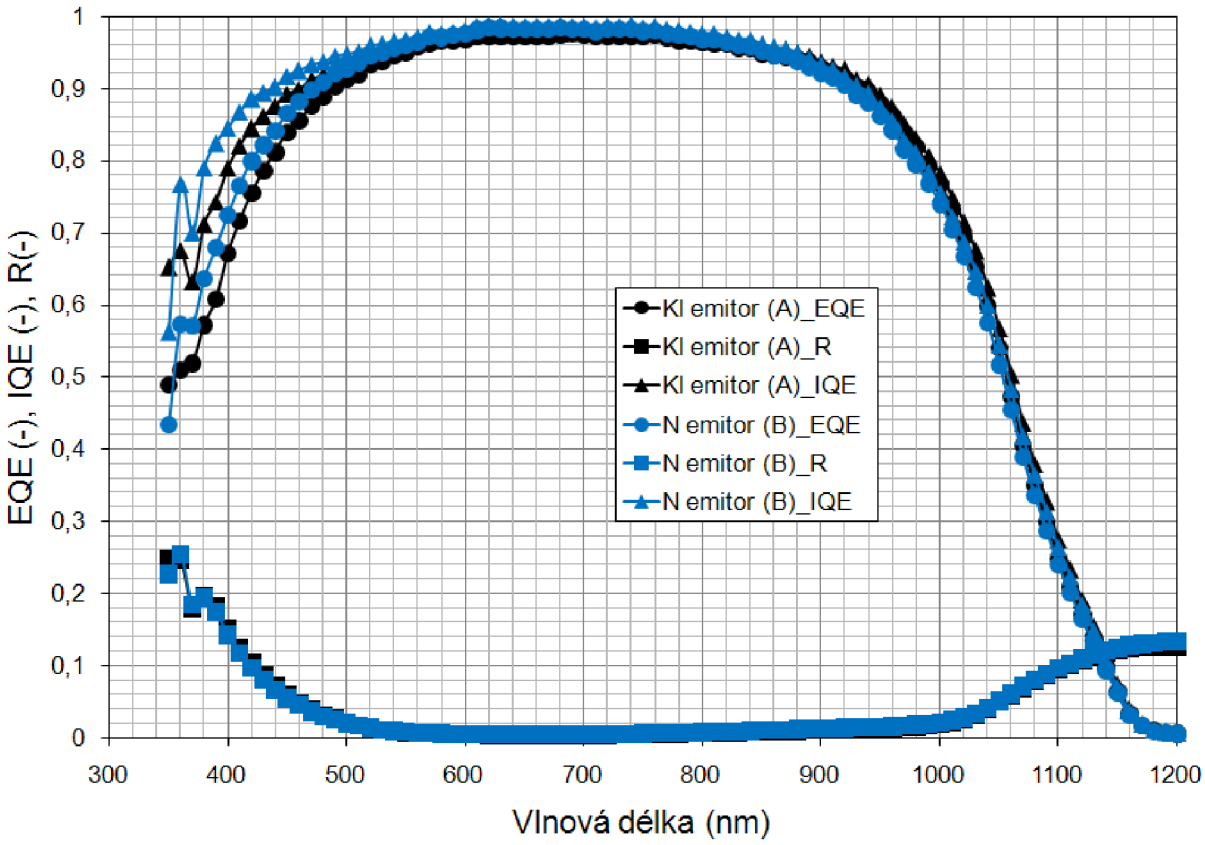
menší význam. Kdežto obrázek 62 c) je plný defektů a je vidět i jeden „prasklina“ (na obrázku vypadá jako křížek). Obrázek 62 d) odpovídá solárnímu článku, kde účinnost nedosáhla ani 11 % a je vidět, že aktivních oblastí (světlých na obrázku) je velmi poskromnu.



Obrázek 62: Srovnání vybraných skupin na vybraných materiálech: a) skupina na materiálu monoSTD*, b) skupina B na materiálu* orange*, c) skupina C na materiálu* orange*, c) skupina D na materiálu* pink

Z koncentračního profilu klasického a nového emitoru je vidět, že u nového emitoru je značný potenciál dosáhnutí ještě lepších elektrických parametrů. Proto byla měřena kvantová účinnost na zvolených vzorcích ze skupiny A a B, tedy s klasickým emitorem (černé značky na grafu) a novým emitorem (modré značky na grafu). Vliv emitoru se uplatňuje především na začátku charakteristiky při nižších vlnových délkách, což je patrné i v našem případě, viz obrázek 63. Zde je vidět, že vliv emitoru na výslednou kvantovou účinnost (externí i interní) je značný.

Jak nastínilo měření kvantové účinnosti, nový emitor slibuje dosažení vyšších účinností. Z těchto důvodů byly oba typy emitorů vytvořeny ještě na dalších experimentálních vzorcích na poměrně kvalitních substrátech.



Obrázek 63: Externí a interní kvantová účinnost, reflexe pro vybrané vzorky s novým a klasickým emitorem

Analýza emitorů na kvalitních substrátech probíhala pomocí metod QSSPC (Quasi-Steady-State Photoconductance) a Suns-V_{OC} na zařízení od společnosti Sinton Instruments. Vzorky byly měřeny jednak bezprostředně po difúzi, tedy i s PSG, a následně po leptání PSG + suché oxidaci při teplotě 888 °C po dobu 45 minut. U obou případů nám měření ukázalo jakých hodnot U_{OC} (v tabulce Vimp) je možné dosáhnout při vhodné pasivaci. Ovšem nejzajímavějším výstupem z měření je saturační proud J_0, který určuje kvalitu emitoru a jeho pasivace. Obecně platí, čím je kvalita emitoru a jeho pasivace vyšší, tím je hodnota saturačního proudu nižší při použití stejného základního materiálu.

V našem případě byly před zdroj světla umístěny i filtry (infračervený a modrý) tak, aby bylo možné sledovat vlastnosti vzorků při generaci fotoproudu na povrchu, respektive v objemu materiálu. Výsledky z měření jsou v tabulce 22, je zřejmé, že nový emitor (DIF607) dosahoval lepších výsledků ve všech parametrech. Především před oxidací je saturační proud nového emitoru až o půl řádu nižší. Tento velký rozdíl již není patrný po oxidaci, což ukazuje na to, že několik prvních nanometrů emitoru od povrchu hraje poměrně významnou roli na výsledné elektrické parametry solárního článku. Tedy při srovnání emitorů po difúzi dopadl lépe nový emitor (DIF607), během oxidace došlo k „užrání“ prvních nanometrů emitoru a rozdíly v saturačních proudech se zmenšily.

Tabulka 22: Podrobnější analýza saturačního proudu

Difúze	Pasivační vrstva	Filtr při měření	Vimp (mV)	J_0 (A/cm^2)
A (kl. DIF)	PSG	modrý	618	$1{,}2\cdot10^{-12}$
		červený	618	$1{,}2\cdot10^{-12}$
B (DIF607)	PSG	modrý	**625**	$\mathbf{8{,}2\cdot10^{-13}}$
		červený	**625**	$\mathbf{8{,}5\cdot10^{-13}}$
A (kl. DIF)	SiO_2	modrý	636	$5{,}9\cdot10^{-13}$
		červený	637	$5{,}8\cdot10^{-13}$
B (DIF607)	SiO_2	modrý	**644**	$3{,}9\cdot10^{-13}$
		červený	**642**	$4{,}3\cdot10^{-13}$

Shrnutí podkapitoly

Kapitola obsahovala dvě části, a to Getrační procesy a Vývoj nového fosforového emitoru. Z experimentů s getračními procesy vyšlo, že nelze vytvořit univerzální

getrační proces, který by mohl vždy vylepšit vlastnosti materiálu. Při vývoji getračního profilu je nutné se zaměřit na to, jaká nečistota má být getrována a na jakém základním materiálu. Potvrdilo se, že klasický výrobní proces, potažmo klasická difúze fosforu, má určité getrační účinky, které se pozitivně projevují na výsledných elektrických parametrech solárních článků. Není tedy nezbytné do výrobního procesu zařadit nějaký další nový getrační krok, jehož přínos je nevelký a zvyšuje náklady, postačí tedy getrace v rámci standardní výrobní difúze.

V části Vývoj nového fosforového emitoru byly popsány stěžejní experimenty, které vedly k vývoji nového emitoru. Tento emitor je levnější (poloviční spotřeba $POCl_3$), při stávajících parametrech výroby dosahuje lepších výsledků, průměrné zvýšení účinnosti o 0,2 % absolutně pro dané várky. Ovšem, jak se ukázalo na měření saturačního proudu, má tento emitor vysoký potenciál pro solární články s vyšší konverzní účinností.

Závěrečné dva cíle disertační práce Optimalizace difúze fosforu s následným vývojem nové struktury emitoru, Diagnostika solárních článků s novými strukturami a jejich porovnání se standardními solárními články byly úspěšně řešeny v této kapitole.

5. Závěr

Základní cíle disertační práce byly následující: *Vytvoření modelů difúzí fosforu a boru pro výrobu solárního článku (mělká difúze při nižší teplotě) a jejich ověření*; *Vývoj technologie pro bifaciální solární články*; *Optimalizace difúze fosforu s následným vývojem nové struktury emitoru*; *Diagnostika solárních článků s novými strukturami a jejich porovnání se standardními solárními články*.

Před popisem plnění základních cílů disertační práce je v praktické části zařazena kapitola o analýze vybraných vysokoteplotních procesů. V této kapitole je popsána řada zajímavých výsledků, které nebyly dříve publikovány. Především jsou to výsledky z analýzy pomocí spektrometru, kdy se ukázalo, že během difúze fosforu není detekován žádný fosfor na výstupu z difúzního reaktoru a valná většina fosforu zůstává v reaktoru. Z další analýzy procesu difúze také vyplynulo, že při klasickém nakládání křemíkových desek tvoří odtah z reaktoru pomocí extraktoru značnou nehomogenitu proudění v reaktoru. Tato nehomogenita pak má za následek nerovnoměrné rozložení vrstvového odporu vytvářených vrstev na křemíkových substrátech a to následně může vést k degradaci elektrických parametrů výsledných solárních článků. Zajímavým výsledkem, bylo zjištění, že směsný oxid $P_2O_5 \cdot SiO_2$ roste od okrajů do středu křemíkové desky.

Plnění cíle *Vytvoření modelů difúzí fosforu a boru pro výrobu solárního článku a jejich ověření* se zabývá kapitola *Modelování a simulace*. Cíl byl stanoven z toho důvodu, že klasický model difúze nazývaný Irvinův neodpovídá potřebám modelování difúze při výrobě solárních článků. Při difúzích pro výrobu solárních článků jsou požadovány neobvyklé parametry oproti klasickým difúzím používaným v polovodičovém průmyslu – kratší doby (do 2 hodin) a nižší teploty (běžně 800 až 900 °C) difuzí. Při použití těchto vstupních parametrů simulace dává klasický model málo přesné hodnoty vrstvového odporu a hloubky vytvářeného emitoru, které jsou vzdáleny od reálně měřených hodnot. A právě tuto problematiku řeší mnou vyvinuté modely, které při simulaci procesů difúzí fosforu a boru pro kratší doby a nižší teploty dostávají přesnější výsledky. Po určitém vývoji se ustálily základní tři

modely, z toho dva pro simulaci difúze boru Sil4 a Sil7, a jeden pro simulaci difúze fosforu S18. Byly vyvinuty tak, aby byly co nejjednodušší a dávaly co možná nejpřesnější výsledky. Cíl *Vytvoření modelů difúzí fosforu a boru pro výrobu solárního článku* byl tedy splněn. Samotnou problematikou modelů difúze pro solární články se nezabývala žádná známá publikace, problém byl řešen až v této práci.

Vývoj technologie pro bifaciální solární články je v pořadí druhý dílčí cíl disertační práce, jehož řešení je popsáno v první části kapitoly *Experimentální výroba solárních článků*. Tato část poukazuje na nedostatky při výrobě bifaciálních solárních článků a popisuje, jak byly řešeny. Zdárně se podařilo vyřešit problém s vrstvou na povrchu nasycenou borem a s kontaktováním borového emitoru. Zároveň je naznačen trend pro řešení problému pasivace borového emitoru. I tento dílčí cíl lze považovat za splněný.

Druhá část kapitoly *Experimentální výroba solárních článků* řeší problematiku dvou cílů disertační práce *Optimalizace difúze fosforu s následným vývojem nové struktury emitoru* a Diagnostika *solárních článků s novými strukturami a jejich porovnání se standardními solárními články*. Při vývoji nového emitoru bylo dosaženo výrazného zvýšení průměrné konverzní účinnosti u solárních článků s novým emitorem o 0,2 % absolutní hodnoty, oproti sadám s původním emitorem. Výborné vlastnosti nového emitoru také potvrzují závěry z měření kvantové účinnosti. Při vývoji difúze pro realizaci nového fosforového emitoru bylo dosaženo nejen zvýšení účinnosti, ale navíc snížení doby sycení $POCl_3$ na polovinu, což má za následek snížení nákladů a snížení zátěže na životní prostředí. Oba cíle disertační práce byly splněny úspěšně.

Technologie optimalizované difúze boru a kontaktování borového emitoru, což byla témata řešená v této práci, byly použity při dalších experimentálních pracích v rámci oddělení R&D společnosti Solartec. Difúze fosforu použitá při vývoji nového emitoru, kterou jsem optimalizoval, byla přímo aplikována ve výrobě společnosti Solartec.

Návrhy experimentů, jejich realizace a následné vyhodnocení popsané v kapitole *Výsledky disertační práce* jsou majoritní mírou dílem autora.

Kvůli nárokům na řešení práce, a to nejen z pohledu diagnostických a výrobních zařízení, ale i z pohledu znalostí, byla nezbytná úzká spolupráce s výzkumnými pracovišti společnosti Solartec v Rožnově pod Radhoštěm, ISC Konstanz v Německu a blíže nespecifikovaným pracovištěm v Praze (na přání vedení pracoviště není v této práci uveden jejich název).

6. Použitá literatura

[1] DRÁBOVÁ, D. *Otázky Václava Moravce.* TV, ČT24, 18. 8. 2013, 13:05.

[2] MASNÝ, P., DRÁPELA, J., MIŠÁK, S., MACHÁČEK, J., PTÁČEK, M., RADIL, L., BARTOŠÍK, T. PAVELKA, T. *Obnovitelné zdroje elektrické energie*. Praha: ČVUT. 2011. ISBN: 978-80-01-04937-2.

[3] Archiv společnosti SOLARTEC.

[4] LORENC, M., ŠIK, J., VÁLEK, L. *Technologie růstu monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou*[online]. 2004 [cit. 2014-01-02]. Dostupné z: http://silicon.euweb.cz/LORENC_CZSi.pdf

[5] PETERS, S., BALLIF, C., BORCHERT, D. Rapid Thermal Surface Passivation of Silicon Solar Cells.In: *Proceedings of 17th EU PVSEC* . Valencie: WIP – Renewable Energies, 2001. ISBN:

[6] KHO, T. C., BLACK, L. E., MCINTOSH, K. R. Degradation of Si-SiO_2 Interface During Rapid Thermal Annealing. In:*Proceedings of 24th EU PVSEC* . Hamburg: WIP – Renewable Energies, 2009. ISBN: 3-936338-25-6.

[7] LACELLOTTI, L. DALIENTO, S., GINANAPRAGASAM, S., GIUDICIANNI, G. FORMISANO, F., GUERRIERO, P., BOBEICO, E., MORVILO, P., FUCCI, R., ROCA, F. Rapid Thermal Anneal in a Forming Gas Ambient for High Efficiency c-Si Solar Cells Passivation Oxides. In:*Proceedings of 24th EU PVSEC* . Hamburg: WIP – Renewable Energies, 2009. ISBN: 3-936338-25-6.

[8] FRANTÍK, O., BAŘINKA, R., WOSTRÝ, P., MACHÁČEK, M. Influence of Rapid Thermal Annealing on Silicon Wafers with Swirls. In:*Proceedings of 25th EU PVSEC* . Valencie: WIP – Renewable Energies, 2010. ISBN: 3-936338-26-4.

[9] FRANTÍK, O., BAŘINKA, R., WOSTRÝ, P. Žíhání metodou RTP křemíkových substrátů s vysokou a nízkou dobou života minoritních nosičů náboje. *Sborník z 5. ČFVK.* Brno: Czech RE Agency o.p.s., 2010. ISBN 978-80-254-8906-2.

[10] BOTHE, K., SCHMIDT, J. Rapid Initial Degradation of CZ Silicon Solar Cells. In:*Proceedings of 20th EU PVSEC* . Valencie: WIP – Renewable Energies, 2005. ISBN: 3-936338-19-1.

[11] WOLF, S., TAUBER, R., N. Silicon Proccessing for the VLSI ERA. Sunset Beach, California: Lattice Press, 1987. ISBN: 0-961672-3-7.

[12] GREEN, M. A. *High Efficiency Silicon Solar Cells*. Switzerland: Trans Tech SA, 1987. ISBN: 0-87849-537-1

[13] GRAF, S., JUNGE, J., SEREN, S., HAHN, G. Emitter optimalization for mono- and multicrystalline silicon: a study of emitter saturation currents. . In:*Proceedings of 25th EU PVSEC* . Valencie: WIP – Renewable Energies, 2010. ISBN: 3-936338-26-4.

[14] MORISHIGE, E. A., FENNING, D. P., HOFSTETTER, J., POWELL, D. M., BOUNASSISI, T. Simulated Co-Optimization of Crystalline Silicon Solar Cell Throughput and Efficiency Using Continuously Ramping Phosphorus Diffusion Profiles. In: *Proceedings of 38th IEEE PVSC*. Austin: IEEE, 2012. ISBN: 978-1-4673-0064-3.

[15] EDLER, A., JOURDAN, J., MIHAILETCHI, V. D., KOPECEK, R., HARNEY, R., STICHTENOTH, D., AICHELE, T., GROCHOCKI, A., LOSSEN, J. Hight lifetime on n-type silicon wafers obtained after boron diffusion. In:*Proceedings of 25th EU PVSEC*. Valencie: WIP – Renewable Energies, 2010. ISBN: 3-936338-26-4.

[16] MEHRER, M. STOLWIJK, N. A. Heroes and Highlights in the History of Diffusion. *Diffusion Fundamentals.* 2009, svazek 1. ISSN: 1862-4138.

[17] FAIR, R. B. Impurity Doping Processes in Silicon. New York: North-Holland Publishing, 1981. ISBN 10: 0444860959 / ISBN 13: 9780444860958.

[18] FRANTÍK, O., WOSTRÝ, P., BAŘINKA, R., LUKAŠÍK, P. Vysokoteplotní procesy v polovodičové výrobě. Rožnov pod Radhoštěm: Czech RE Agency, 2011. ISBN: 978-80-260-1438-6.

[19] NEGRINI, P., NOBILI, D., SOLMI, S. Kinetics of Phosphorus Predeposition in Silicon Using $POCl_3$. *Journal of The Electrochemical Society*. 1975, vol. 122.

[20] CEROFOLINI, G. F., POLIGNANO, M. L., PICCO, P. Phosphorus Diffusion into Silicon from Chemically Vapour-Deposited Phosphorus Glass. *Thin Solid Films 87*. 1982, Issue 4.

[21] SCHÖN, J., HABENICHT, H. , SCHUBERT, M. C., WARTA, W.Understanding the distribution of iron in multicrystalline silicon after emitter formation: Theoretical model and experiments. *Journal of Applied Physics.* 2011,vol. 109.

[22] HOVEL, H.J., KRAUSE, R., SAENGER, K., PRETTYMAN, K. Silicon solar cell fabrication in a CMOS line. *Photovoltaics International*. 2010, 9 edition. ISSN: 1757-1197

[23] GOETZBERGER, A., KNOBLOCH, J., VOSS, B. *Crystalline Silicon Solar Cells*. New York: John Wiley & Sons. 1998. ISBN 0-471-97144-8.

[24] TSAI, S. C.: Shallow Phosphorus Diffusion Profiles in Silicon. In: *Proceeding of the IEEE*. 1969, č. 57.

[25] FAIR, R, TSAI, S. C. *Journal of The Electrochemical Society.*1977, č. 127.

[26] JEPPSON, K. O., ANDRESON, D. J. *Journal of The Electrochemical Society.*1986, č. 136.

[27] HU S. M. *Journal of Applied Physics.*1983, vol. 54

[28] OSTOJA, J., GUERI, F., NEGRINI, P., SOLMI, S., The Effects of Phosphorus Precipitation on the Open-Circuit Voltage in N+/P Silicon Solar Cells. Solar Cells.1984, č. 11. ISSN 0379-6787.

[29] BAZER-BACHI, B., PAPET, P., SEMMACHE, B., PELLEGRIN, Y., NICHIPORUK, O., LE QUANG, N., LEMITI, M. Control of Phosphorus Diffusion using LYDOP® Technology for Obtaining Various Phosphorus Emitters. In: Proceedings of 23rd EU PVSEC.Valencia: WIP-Renewable Energies, 2008. ISBN 3–936338–24-8.

[30] SOLMI, S., PARISINI, A., ANGELUCCI, R., ARMIGLIATO, A. Dopant and Carrier Concentration in Si in Equilibrium with Monoclinic SiP Precipitates. Physical Review B.1996, č. 53.

[31] WAGNER, H., DASTGHEIB-SHIRAZI, A., CHEN, R., DUNHAM, S. T., KESSLER, M., ALTERMATT, P. P. Improving the predictive power of modeling the emitter diffusion by fully including the phosphsilicate glass (PSG) layer. In: *Proceedings of 37th IEEE PVSC*. Seattle: IEEE, 2011. ISBN: 978-1-4244-9966-3.

[32] DASTGHEIB-SHIRAZI, A., STEYER, M., MICARD, G., WAGNER, H., ALTERMATT, P. HAHN, G. Effects of process conditions for the n+-emitter formation in crystalline silicon. In:*Proceedings ofPVSC, 38th IEEE*. Austin: IEEE, 2012. ISBN: 978-1-4673-0064-3.

[33] ARAI, E., NAKAMURA, H.,TERUNUMA, Y.Interface Reactions of B2O3-Si System and Boron Diffusion into Silicon. Journal of the Electrochemical Society 120. 1973.

[34] KESSLER, M. A.,OHRDES, T., WOLPENSINGER, B., HARDER, N.-P.Charge Carrar lifetime degradation in Cz silicon through the formativ of a boron-rich layer during BBr3 diffusion processes. Semiconductor Science and Technology 25. 2010. ISSN: 0268-1242

[35] NEGRINI, P., RAVAGLIA, A., SOLMI, S.Boron predeposition in silicon using BBr3.*JournaloftheElectrochemicalSociety 125.*1978. ISSN: 0013-4651

[36] LIBAL, J., PETRES, R., BUCK, T., KOPECEK, R., HAHN, G., FERRE, R., VETTER, M., MARTIN, I., WAMBACH, K., ROEVER, I., FATH, P. N-Type Multicrystalline Silicon Solar Cells BBr3-Diffusion and Passivationof p+-Diffused Silicon Surface. In: Proceedings of 20th EU PVSEC. Barcelona: WIP – Renewable Energies, 2005. ISBN: 3-936338-19-1.

[37] ROHATGI, A., OK, Y.-W., LAI, J.-H., CHANDRASEKARAN, V., WANG, S. X., MEIER, D. L., GUTA, A. Ion Implanted 19-20 % Efficient N-Base Front and Back Junction Si Solar Cells. nPV workshop. Amesterdam: 2012.

[38] CHUNDURI, S. K. Doping by diffusion. *Photon International.* 2011, č. 8

[39] FRANTÍK, O., BAŘINKA, R., ČECH, P., HLADÍK, J., PORUBA, A. The Selective Boron Doping from Liquid Source BBr3. In: *Proceedings of 26th EU PVSEC.* Hamburg : WIP – Organiser of the EU PVSEC, 2011. ISBN 3-936338-27-2.

[40] FRANTÍK, O., BAŘINKA, R., ČECH, P., HLADÍK, J., PORUBA, A. Lokální dopování křemíkových substrátů borem z kapalného zdroje BBr3. *Sborník z 7. ČFVK.* Brno: Czech RE Agency o.p.s., 2012. ISBN 978-80-260-2232-9.

[41] MEYER, R., ENGELHART, B., TERHEIDEN, B., BRENDEL, R. A process sequence for silicon solar cells with local boron diffused back surface field. In:*Proceedings of 21th EU PVSEC* . Dresden: WIP – Renewable Energies, 2006. ISBN: 3-936338-20-5.

[42] YANG, S.-W., KIM, Y. K. Boron diffusion into silicon crystal with SiNx layer as a reaction barrier. *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS94.* 2010, vol. 12. ISSN: 0927- 0248.

[43] LAGO, R., PÉREZ, L., KERP, H., FREIRE, I., HOCES, I., AZKONA, N., RECART, F., JIMENO, J. C. Sreen printing metallization of boron emitters. In: *Progress in Photovoltaic Research and Applications*. 2010, vol. 10, no. 1. ISSN: 1062-7995.

[44] CHUNDURI, S. K. Detailed product description of diffusion furnaces. *Photon International.* 2012, č. 8.

[45] CHUNDURI, S. K. Testing the tube. *Photon International.* 2010, č. 8.

[46] JONES, S.W. *Diffusion in Silicon*. IC Knowledge, 2008.

[47] ABERLE, A. G. *Crystalline Silicon Solar Cells Advanced Surface Passivation Analysis.* Sydney : Center of Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, 1999. ISBN: 0-7334-0645-9.

[48] BEADLE, W. E., TSAI, J. C. C., PLUMMER, R. D. *Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology.*New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984. ISBN: 0-471-81588-8.

[49] DEAL, B. E. Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1980, ED-27. ISSN: 0018-9383.

[50] GIRISCH, R. B., MERTENS, R. P., DEKEERMAECKER, R. F. Determination of Si-SiO2 Interface Recombination Parameters Using a Gate-Controlled Point-Junction Diode Under Illumination. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1988, č. 35. ISSN: 0018-9383.

[51] FUSSEL, W., KONENKAMP, R., SCHMIDT M., FLIETNER H. Degradation effects at Si/SiO2 interfaces compared to those in a-Si. In: *Proceedings of 11th EU PVSEC*, Montreux: 1992.

[52] FUSSEL, W., SCHMIDT,M., ANGERMANN, H., MENDE,G., FLIETNER,H.Defects at the Si/SiO2 interface: their nature and behaviour in technological progresses and stress.*Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. A.* č. 337, 1996.

[53] GRUNTHANER, F. J., MASERJIAN, J. *Physics of SiO2 and its Interfaces*. New York: Pergamon, 1978.

[54] PIERSON, H. O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD).* New York/New Jersey: William Andrew Publishing/Noyes Publications. 1999,č. 2.ISBN: 0-8155-1432-8

[55] FUHS, M. Evolution marches on. *PV magazine*. 2011, č. 09. ISSN: 1865-3138

[56] DEKKERS, H. *Study and Optimalization of Dry Process Technologies for Thin Crystalline Silicon Solar Cell Manufacturing.* Leuven, 2008. Disertační práce.Katholieke Universiteit Leuven.

[57] HÉGR, O. *Charakterizace nanostruktur deponovaných vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním.* Brno, 2008. Disertační práce. FEKT VUT Brno.

[58] ELMINGER,J. R., KUNST, M. Investigation of the Silicon-Plasma Nitride Interface with in Situ Transient Photoconductivity Measurements. Applied Surface Science. 1996, č. 103.

[59] CHUNDURI, S. K. Beyond blue. *Photon International.* 2011, č. 3.

[60] SZENDIUCH, I. *Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů*. Brno: VUTIUM. 2006. ISBN: 80-214-3292-6.

[61] SEMILAB. *WT-2000PVN User Manual - Measurement System for Solar Cell Manufacturing.*Budapešť: SEMILAB Semiconductor Physics Laboratory.

[62] HOMOLA, J., JIRASEK, L., KALENDA, L., KLÁPŠTĚ, J., KUBÁT, M., MÜLLER, I., PELLANT, M., PINA, B., PLIVA, J. *Silnoproudá mikroelektronika*. Praha, 1989. Skripta. FE ČVUT Praha.

[63] RIEMER, D. E. Evaluation of thick film materials for use as solar cell contacts. In: *13th Photovoltaic Specialists Conference.* New York: 1978.

[64] HINKEN, D., BOTHE, K., RAMSPECK, K., HERLUFSEN, S., BRENDEL, R. Determination of the emitter saturation current density of silicon solar cells using photoluminiscence and quantum efficiency analysis. . In:*Proceedings of 24th EU PVSEC* . Hamburg: WIP – Renewable Energies, 2009. ISBN: 3-936338-25-6.

[65] SINTON, R., MACDONALD, D. *WTC-120 Photoconductance Lifetime Tester and optional Suns-Voc Stage User Manual.* Boulder: Sinton Consulting, Inc, 2006.

[66] *Photovoltaics 2012*. Cambridge: Europa Science, 2012.

[67] FRANTÍK, O., PITRUŇ, J. *Měření koncentrace plynů v procesním reaktoru pro fosforovou difúzi.* Rožnov pod Radhoštěm, 2013. Technická zpráva výzkumného projektu. Solartec s. r. o.

[68] SZERUDA, R. *Měření teploty křemíku v polovodičovém průmyslu.* On Semiconductor Czech Republic. [cit. 2014-1-31] Online:

http://szeruda.cz/attachments/article/85/M%C4%9B%C5%99en%C3%AD%20teploty%20v%20polovodi%C4%8Dov%C3%A9m%20pr%C5%AFmyslu.pdf

[69] Fluke Corporation, *Ti32, TiR32, Ti29, TiR29, Ti27, TiR27 Thermal Imagers, Uživatelská příručka*, *PN 3433221*. USA: Fluke Corporation, 2009.

[70] McGuire, G. E. *Semiconductor materials and process technology handbook for VLSI and ULSI*. Park Ridge, USA: Noyes Publication, 1988. ISBN: 0-8155-1150-7.

[71] GISE, P., BLANCHARD, R. *Modern semiconductor fabrication technology*. EnglewoodCliffs, USA: A RestonBook, 1986. ISBN: 0-8359-4684-3.

[72] VASILESKA, D. Introduction to Silvaco ATHENA Tool and Basic Concepts in Process Modeling. [cit. 2014-09-15]. Dostupné z www: https://nanohub.org/resources/11817/download/silvaco_ATHENA_description_2.pdf

[73] CHRISTENSEN, J. S. *Dopant diffusion in Si and SiGe*. Disertační práce. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2004. 89 stran.

[74] NOBILII, D. Properties of Silicon. In:*Proceedings of IEEE.* New York, 1987.

[75] DASTGHEIB-SHIRAZIA, A., STEYERA, M., MICARDA, G.,WAGNERB, H., ALTERMATTB, P. P., HAHNAG. Relationships between diffusion Parameters and Phosphorus Precipitation During the POCl3 diffusion proces. In:*Proceedings of SiliconPV Conference.* Hamelin: 2013. [cit. 2014-09-15]. Dostupné z WWW: http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&ved=0CB4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fcms.uni-konstanz.de%2Findex.php%3FeID%3Dtx_nawsecuredl%26u%3D0%26file%3Dfileadmin%2Fphysik%2Fag-hahn%2Fpics%2Fpublications%2Fsiliconpv2013%2F26029.pdf&ei=BJkaVLD2JMjmPP7GgPgO&usg=AFQjCNFJRfxmJjZvexTrqqQAjZL6x_yC_Q&bvm=bv.75097201,d.ZW

[76] EDNA 2 [online]. 2013 [cit. 2014-04-21]. Dostupné z: http://www.pvlighthouse.com.au/calculators/EDNA%202/EDNA%202.aspx

[77] DURAN, C., BUCK, T., KOPECEK, R., LIBAL, J., TRAVERSO, F. Bifacial Solar Cells with Back Surface Field. In:*Proceedings of 25th EU PVSEC* . Valencie: WIP – Renewable Energies, 2010. ISBN: 3-936338-26-4.

[78] FRANTÍK, O., CECH, P., WOSTRÝ, P., BAŘINKA, R., Pasivation Layers for Solar Cells with Boron Emiter. In: *Proceedings of 27th EU PVSEC* . Frankfurt: WIP – Renewable Energies, 2012. ISBN: 3–936338–28-0.

[79] FRANTÍK, O., ČECH, P., PITRUŇ, J., PORUBA, A., STOJAN R. Výzkum difúze fosforu pro realizaci emitoru na p-typovém krystalickém křemíkovém solárním článku. *Elektrorevue*. 2014, svazek 16, č. 1. ISSN 1213–1539.

Další vlastní publikace

Seznam obsahuje vlastní publikace, které nebyly citovány v této práci.

ČECH, P.; BAŘINKA, R.; PORUBA, A.; MACHÁČEK, M.; FRANTÍK, O.; BAŘINKOVÁ, P.; WOSTRÝ, P.; STOCKUM, W.; DOLL, O. Application of the Printable Etching Paste for Production of Crystalline Silicon Solar Cells with Selective Emitter by One-Step Diffusion Process. In *Proceedings 25th EU PVSEC 2012.* 2010. ISBN 3-936338-26-4.

WOSTRÝ, P.; FRANTÍK, O.; BAŘINKA, R.; PITRUN, J. Optimalizace PECVD depozice antireflexních a pasivačních vrstev pro krystalické křemíkové články. In *Sborník příspěvků z 5. České fotovoltaické konferfence.* 2010. ISBN 978-80-254-8906-2.

ČECH, P.; BAŘINKA, R.; PORUBA, A.; MACHÁČEK, M.; FRANTÍK, O.; BAŘINKOVÁ, P.; WOSTRÝ, P.; STOCKUM, W.; DOLL, O. Využití sítotiskové leptací pasty ve výrobě krystalického solárního článku se selektivním emitorem pomocí jednoho difúzního procesu. In *Sborník příspěvků z 5. České fotovoltaické konference.* 2010. ISBN 978-80-254-8906-2.

WOSTRÝ, P.; PORUBA, A.; FRANTÍK, O.; ČECH, P.; HLADÍK, J.; BAŘINKOVÁ, P. Comparison of Behaviors for Different PECVD Dielectric Layers for Architecture Applications. In *Proceedings of the International Conference held in Hamburg, Germany.* Hamburg, WIP. 2011. ISBN 3-936338-27-2.

STOJAN, R.; VANĚK, J.; ŠIMONOVÁ, L.; VESELÝ, A.; FRANTÍK, O. Luminiscenční spektroskopie fotovoltaických článků. In *33. Nekonvenční zdroje elektrické energie.* Hrotovice, Tribun EU s.r.o. 2012. ISBN 978-80-02-02372-2.

KUSKO, M.; ŠÁLY, V.; PERNÝ, M.; FRANTÍK, O.; HLADÍK, J.; HANÁK, K. Aproximation of SI-Based PV Module Output Parameters by Comparison of Diffrent Translation Techniques. In *Proceedings 27th EU PVSEC 2012.* Mnichov, WIP. 2012. ISBN 3-936338-28-0.

FRANTÍK, O.; BAŘINKA, R.; BAŘINKOVÁ, P.; HLADÍK, J.; ŠENKÝŘ, J.; PORUBA, A. Nové trendy a výsledky výzkumu ve fotovoltaice. In *Sborník příspěvků z OZE 2013.* 2013. ISBN 978-80-85990-22-5.

STOJAN, R.; VANĚK, J.; GVRITISHVILI, R.; ŠIMONOVÁ, L.; FRANTÍK, O. Lineární polarizace luminiscenčního záření. In *34. Nekonvenční zdroje elektrické energie.* Blansko, Tribun EU s.r.o. 2013. ISBN 978-80-02-02458-3.

FRANTÍK, O.; ČECH, P.; HLADÍK, J.; BAŘINKA, R.; BAŘINKOVÁ, P.; PORUBA, A.; SCHMAUDER, J.; KOPECEK, R.; BOLLAR, A.; KOUMANAKOS, D.; OTERO, N.; ROMER, P. Výzkum a vývoj v oblasti inovativních struktur krystalických křemíkových solárních článků. In *Sborník příspěvků z EPE 2013.* 2013. ISBN 978-80-248-2988-3.

FRANTÍK, O.; BAŘINKA, R.; HLADÍK, J.; BAŘINKOVÁ, P.; VESELÝ, A.; ŠENKÝŘ, J.; SCHMAUDER, J.; KOPECEK, R.; BOLLAR, A.; KOUMANAKOS, D.; OTERO, N.; ROMER, P. Alternativní využití krystalických křemíkových solárních článků. In *Sborník příspěvků z NZEE 2013.* 2013. ISBN 978-80-02-02458-3.

STOJAN, R.; VANĚK, J.; ŠIMONOVÁ, L.; VESELÝ, A.; FRANTÍK, O.; BAURA, T. Detekce defektů fotovoltaických článků pomocí luminiscenčních metod. *Energetika.* 2013. ISSN 0375-8842.

STOJAN, R.; VANĚK, J.; MALÝ, M.; GVRITISHVILI, R.; ŠIMONOVÁ, L.; FRANTÍK, O. Analysis of luminescence radiation interact by silicon defects. In *Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells [ABAF 14th].* Brno, VUT v Brně. 2013. ISBN 978-80-214-4767-7.

STOJAN, R.; VANĚK, J.; MALÝ, M.; GVRITISHVILI, R.; TOMÁNEK, P.; FRANTÍK, O. Luminescence radiation spectroscopy of silicon solar cells. *Proceedings of SPIE.* 2013. ISSN 0277-786.

STOJAN, R.; VANĚK, J.; MALÝ, M.; FRANTÍK, O.; GVRITISHVILI, R.; ŠIMONOVÁ, L. Characteristics of Luminescence Solar Cells Radiation. In *Proceedings of 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.* Paris, France., WIP. 2013. ISBN 3-936338-33-7.

STOJAN, R.; VANĚK, J.; FRANTÍK, O. Advanced Polarization Spectroscopy of Luminescence Emitted by Solar Cell. *International Journal of Research in Electrical & Electronics Technology.* 2014. ISSN 2349-2074.

FRANTÍK, O.; ČECH, P.; BAŘINKA, R.; PORUBA, A.; STOJAN, R. Experimentální výroba bifaciálních solárních článků. In *Sborník příspěvků z NZEE 2014.* 2014. ISBN 978-80-02-02528-3.