

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

KAPACITNÍ MĚŘENÍ NA STRUKTURÁCH FOTOVOLTAICKÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

MEASUREMENT OF C-V CHARAKTERISTICS OF PHOTOVOLTAIC CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. JAROSLAV ŠŤAVÍK.

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

prof. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.

SUPERVISOR

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNÉ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor Elektrotechnická výroba a management

Student:	Bc. Jaroslav Sťavík	ID:	77901
Ročník:	2	Akademický rok:	2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Kapacitní měření na strukturách fotovoltaických solárních článků.

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s metodou kapacitního měření na polovodičových strukturách. Sestavte pracovište pro měření CV charakteristik na strukturách používaných pro fotovoltaické solární články. Vypracujte metodiku pro využití CV charakteristik pro diagnostiku těchto struktur. Zaměřete se především na určení náboje vázaného v povrchových vrstvách. Navrženou metodiku ověřte na vzorcích fotovoltaických solárních článků.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

Vedoucí práce: prof. lng. Jaroslav Boušek, CSc. Konzultanti diplomové práce:

> prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc. Předseda oborové rady

UPOZORNENÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Kapacitní měření na strukturách fotovoltaických článků jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného semestrálního projektu dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 24.května 2012

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Jaroslavu Bouškovi, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mého semestrálního projektu. Také bych chtěl poděkovat Ing. Martinu Frkovi Ph.D. za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních měření a Ing. Ondřeji Hégrovi Ph.D. za poskytnutí měřených vzorků.

V Brně dne 29. dubna 2012

.....

podpis autora

Abstrakt:

Práce se zabývá měřením CV charakteristik na fotovoltaických článcích a z toho plynoucího odvození volného/vázaného náboje v objemu. Zabývá se také faktory, ovlivňujícími tato měření.

Abstract:

The work deals with the measurement of CV characteristics of photovoltaic cells and the consequent derivation of the free / bound charge in the volume. It also discusses factors that influence these measurements.

Klíčová slova:

Fotovoltaika, fotovoltaický článek, CV charakteristiky, volný náboj, vázaný náboj, Flat Band, Koróna, Cf charakteristiky, Elektrochemické měření

Keywords:

Photovoltaic, Solar cell, CV charakteristics, free charge, fixed charge, Flat Band gap, Corona discharge, Cf measurement, Electrochemical measurement

Bibliografická citace díla:

ŠŤAVÍK, J. *Kapacitní měření na strukturách fotovoltaických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. Vedoucí semestrální práce prof. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.

1	Úv	od	
2	Pro	blematika	1
	2.1	CV měření	1
	2.2	Teorie vázaného náboje	2
	2.3	Back-side field	2
3	Sta	novení C-V charakteristiky	4
	3.1	Flat Band napětí	7
	3.2	Elektrochemická metoda měření kapacity	8
4	Zer	bsts C-t metoda	10
5	C-f	`měření	11
6	Ko	rónový výboj	13
7	Par	ametry ovlivňující CV měření	17
	7.1	Náboj zachycený rozhraním	17
	7.2	Vázaný náboj dielektrika	18
	7.3	Náboj zachycený oxidovou vrstvou	20
	7.4	Volné náboje v oxidové vrstvě	20
		5	
8	Pas	ivace a materiály	21
8	Pas 8.1	ivace a materiály Optické ztráty	21
8	Pas 8.1 8.2	ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces	21 21 21
8	Pas 8.1 8.2 8.3	ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu.	21 21 22 23
8	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma	ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu	21 21 22 23 24
8 9	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma <i>9.1</i> .	ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu	21 21 22 23 24 24
8 9	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1.	ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>1</i> SiO ₂ <i>2</i> SiN _X 2 Dacémá křemála	21 21 22 23 24 24 24 24 24 24
8	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>i</i> SiO₂ <l< td=""><td>21 21 22 23 24 24 24 24 24 24 24 25</td></l<>	21 21 22 23 24 24 24 24 24 24 24 25
8	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1.	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>i</i> SiO₂ <i>i</i> SiO	21 22 23 23 24 24 24 24 24 25 25
9	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1.	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>i</i> SiO₂ <i>i</i> SiO₂<td>21 22 23 24 24 24 24 24 24 25 25 25</td>	21 22 23 24 24 24 24 24 24 25 25 25
8 9 1(Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1.	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>i</i> SiO₂ <i>i</i> SiO₂ SiN_X Porézní křemík Al₂O₃ Sol-gel Al₂O₃ Organosilikonové vrstvy todika CV měření na fotovoltaických článcích 	21 22 23 23 24 24 24 24 24 25 25 25 25 25 26
8 9 10	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu. teriály používané pro pasivaci povrchu. <i>i</i> SiO₂ <i>i</i> SiO₂ SiN_x Porézní křemík. <i>i</i> Al₂O₃ Sol-gel Al₂O₃ Organosilikonové vrstvy todika CV měření na fotovoltaických článcích Hustota náboje odvozená z C-V charakteristik 	21 22 23 24 24 24 24 24 25 25 25 25 25 26 28
8 9 10	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>i</i> SiO₂ SiN_x Porézní křemík Al₂O₃ Sol-gel Al₂O₃ Organosilikonové vrstvy todika CV měření na fotovoltaických článcích Hustota náboje odvozená z C-V charakteristik ření a výsledky kapacitní metody 	21 22 23 23 24 24 24 24 24 25 25 25 25 25 25 25 26 28 32
8 9 10 11	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1.	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>i</i> SiO₂ SiN_x Porézní křemík. <i>i</i> Al₂O₃ Sol-gel Al₂O₃ Organosilikonové vrstvy todika CV měření na fotovoltaických článcích Hustota náboje odvozená z C-V charakteristik ření a výsledky kapacitní metody 	21 22 23 23 24 24 24 24 24 24 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25
8 9 10 11 12 13	Pas 8.1 8.2 8.3 Ma 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1. 9.1.	 ivace a materiály Optické ztráty Antireflexní proces Texturování povrchu teriály používané pro pasivaci povrchu <i>i</i> SiO₂ SiN_x Porézní křemík <i>A</i> Al₂O₃ Sol-gel Al₂O₃ <i>i</i> Organosilikonové vrstvy todika CV měření na fotovoltaických článcích Hustota náboje odvozená z C-V charakteristik ření a výsledky kapacitní metody <i>i</i> žitá literatura 	21 22 23 24 24 24 24 24 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25

1 Úvod

Zvyšující se povědomí o současném stavu životního prostředí a vědomí, že veškeré současné energetické zdroje jsou omezené, zaměřujeme se na výrobu elektrické energie pomocí solární energie. Princip přeměny slunečního záření na elektrickou energii je vskutku velmi jednoduchý. Sluneční záření je přímo převedeno na elektrickou energii pomocí solárních článků. Výhody a elegance této přeměny jsou více než zřejmé:

- Není potřeba žádných pohyblivých částí, na rozdíl od konvenčních zdrojů energie, což snižuje potřebu údržby.
- Není potřeba žádného paliva, což vylučuje téměř všechny dopady na životní prostředí.

Mimoto jsou technické a technologické postupy pro výrobu solárních článků ve své podstatě pochopeny a můžeme předpokládat dlouhou životnost tohoto odvětví.

I přes tyto pozitivní argumenty byly do této doby náklady na výrobu fotovoltaických článků vysoké, což bránilo širokému průlomu této technologie. Avšak přes počáteční vysokou cenu, si fotovoltaika dobyla svou cestu jako zdroj elektrické energie pro družice, kde otázka financí nehraje tak velkou roli. V této oblasti mají rozhodující význam dlouhá životnost, bezúdržbový provoz, nedostatek běžných paliv a neméně důležitá je i celková hmotnost.

Fotovoltaických panelů se nejvíce využívá na pozemních stavbách, kde mohou být upevněny buď na střeše, nebo podél stěn budovy, využívají se pro pohon lodí, aut, vodních pump atd. Avšak největšího rozmachu dosahují v dnešní době fotovoltaické elektrárny. Více než sto zemí využívá fotovoltaických systémů k výrobě elektrické energie. Solární články a moduly na bázi monokrystalického a polykrystalického křemíku (tzv. první generace) v dnešní době dominují tomuto trhu a prokazují vysokou míru růstu v celém energetickém sektoru.

Díky explozivnímu růstu v tomto průmyslu vzrostla potřeba efektivního testování a měření vlastností solárních článků, panelů a měničů. Úkolem je odlišit kvalitní solární produkty od ostatních. Rozdílnými vlastnostmi jsou efektivita, výnosnost a spolehlivost. Tato testování a měření musí rychle a přesně změřit A-V charakteristiky solárních článků a panelů a pro pokročilé charakteristiky, jako je např. hustota náboje v objemu, je třeba určit C-V charakteristiky.

Zkoumáme-li dielektrikum z mikroskopického hlediska, zjistíme, že materiály obsahují molekuly uspořádané tak, že jedna část nese kladný náboj a druhá náboj záporný. Tento útvar se nazývá elektrickým dipólem. Dielektrika jsou velice širokou skupinou

materiálů. Jejich využití v elektronice a dalších oborech je obrovské, a pro účely fotovoltaických článků je nezbytné vědět, jaké je množství elektrického náboje v dielektriku.

Hodnota elektrického náboje v dielektriku se může měnit v závislosti na výrobním procesu (teplota, čas atp.). Pro zajištění co nejvyšší účinnosti je důležité vědět, jaký výrobní proces a který materiál zajistí nejvyšší množství volných nábojů v objemu.

2 Problematika

Hustota náboje je spojena s rezistivitou, nicméně hodnota kapacity se z ní neodvozuje, ale měří se nezávisle. Hustota nosičů náboje a hustota dopovaného prvku jsou často brány jako identické. Toto je pravda pro jednotně dopované materiály, nicméně pro ty, jež nejsou, mohou být výsledky výrazně odlišné.

Využívá se jak měření elektrických, tak i optických, nicméně ve větší míře se preferují měření elektrické, jako je kapacitně-napěťové měření.

2.1 CV měření

CV neboli C-V měření je technika pro charakterizaci polovodičových materiálů (tedy i fotovoltaických článků). Používá se nejrůznějších hodnot napětí a kapacita se vynáší na osu jako funkce napětí. Tato technika využívá kov-polovodičových přechodů, p-n přechodů nebo techniku MOSFET k vytvoření depletiční oblasti, která nemá volné elektrony a díry, ale může obsahovat ionizované donory a akceptory, defekty materiálu, nebo pasti. Depletiční oblast se s ionizovanými částicemi chová jako kondenzátor. Změnou napětí na přechodu je možné měnit šířku depletiční vrstvy. Závislost tloušťky depletiční oblasti na přiloženém napětí poskytuje informaci o vnitřních vlastnostech polovodiče. Tedy jestli je P, nebo N typu, defekty v krystalické mřížce atp.

Mnoho výzkumných laboratoří používá tuto techniku ke zjištění parametrů zejména v MOSCAP a MOSFET strukturách. Nicméně je také široce využívána k charakterizování dalších typů polovodičových technologií jako jsou bipolární plošné tranzistory, JFET, MEMS zařízení, fotovoltaické články, organické TFT (thin film transistor) displaye, fotodiody a karbonové nanotrubičky (CNT).

Základy těchto měření mohou sloužit pro širokou škálu dalších oborů a výzkumných úkolů. Tyto poznatky mohou využívat studenti univerzit, nebo výzkumní pracovníci při zjišťování nových procesů výroby, materiálů, zařízení nebo obvodů. Tato měření mohou být velmi cenná pro inženýry, kteří odpovídají za zlepšování procesů a zvyšování výkonu. Pro inženýry dbající na spolehlivost, mohou být tato měření použita pro zjištění kvality dodávaných materiálů, monitorování procesu výroby a popř. mohou analyzovat chybné kroky ve výrobě.

Se správnou metodologií je možné určit mnoho polovodičových a materiálových parametrů.

2.2 Teorie vázaného náboje

Elektrický náboj

S ohledem na silové působení a vznik silového pole, přisuzujeme protonům a elektronům určitou vlastnost tím, když říkáme, že nesou elektrický náboj. Protonům se přisuzuje kladný náboj, elektronům náboj záporný. Jednotkou náboje je Coulomb [C].

Vlastnosti náboje

Náboj protonu a elektronu je stejně velký a opačný. Přisuzujeme mu stálou velikost 1,6*10⁻¹⁹ C. Tento náboj nazýváme elementární, není možné ho dále dělit a nebyly prokázány jiné menší částice, které by vykazovaly s ohledem na silové působení obdobnou vlastnost. Náboje nikde nevznikají ani nezanikají, nabité částice se mohou v rámci určitých hmotných těles přemisťovat, posouvat, hromadit, čímž se elektromagnetické jevy projevují i na tělesech větších rozměrů. V makroskopické teorii elektromagnetického pole se zabýváme sumárními účinky protonů a elektronů.

Vázaný náboj

Vázané náboje se nemohou volně pohybovat, pouze posouvat. Vznik vázaných nábojů je charakteristický pro dielektrické materiály. Elektrony jsou pevně vázány k jádrům a není možné je odtrhnout, tyto látky však mají schopnost vytvářet elektrické dipóly - dvojice s kladným a záporným nábojem. Dipóly se mohou ve vnějším elektrickém poli natáčet a posouvat. Z makroskopického pohledu se tento posuv projeví jako vázaný náboj, který se objeví na povrchu dielektrika, nebo prostorový vázaný náboj rozložený s určitou hustotou v objemu tělesa. [1]

2.3 Back-side field

Za účelem snížení nákladů je výhodné, aby se solární články vyráběly co možná nejtenčí. Tloušťka je však v některých případech tak malá, že se přibližuje difuzní délce nosičů náboje, které se přibližují k zadnímu kontaktu, kde rekombinují. Takto "ztracené" minoritní nosiče snižují účinnost článku.

Proto se zadní strana solárních článků pasivuje vrstvou, která snižuje rekombinační rychlost. Další elektrické pole vytvořené na zadní straně má dobrý vliv na efektivitu

solárního článku. Zejména zadní strana dopovaná p+ oblastí. Oblast p+ na zadní straně křemíku přispívá k injekci děr zpět do p-typu křemíku a vytváří vysokou hustotu děr v objemu. Na druhou stranu oblast p+typu na zadní straně tvoří překážku pohybu elektronů na zadní kontakt (obrázek 2-1), a tímto se snižuje rychlost povrchové rekombinace na zadní části článku.



Obrázek 2-1: Dopování zadního kontaktu solárního článku pomocí P+ oblasti

3 Stanovení C-V charakteristiky

Na obrázku 3-1 je vidět závislost kapacity ideální struktury N-typu polovodiče struktury MOS. Jedním z hlavních parametrů, který popisuje struktura MOS je kapacita. Celková kapacita MOS struktury je definována sériovou kombinací oxidové vrstvy C_{OX} a kapacity polovodiče C_{SC} . To je matematicky vyjádřeno ve vztahu 3.1.

$$C = \frac{c_{OX} * C_{SC}}{c_{OX} + c_{SC}} \tag{3.1}$$

Kapacita samotné oxídové vtstvy se dá vypočíst jako:

$$C_{OX} = \varepsilon_0 \varepsilon_{OX} \frac{s}{h_{OX}}$$
(3.2)

Kde h_{OX} je tloušťka oxidové vrstvy. Na základě tohoto vztahu lze vidět, že kapacita oxidové vrstvy struktury MOS je závislá pouze na jejích rozměrech a materiálové konstantě (permitivitě). Naopak kapacita vrstvy na rozhraní polovodič-dielektrikum závisí na polaritě a velikosti napětí připojeného na hradlo. h_{SC} e v tomto případě tloušťka polovodiče.



$$C_{SC} = \varepsilon_0 \varepsilon_{OX} \frac{s}{h_{SC}}$$
(3.3)

Obrázek 3-1: CV křivky ideální struktury MOS (N-typ) pro nízké a vysoké frekvence měřícího signálu

Vlastnosti struktury MOS se dají popsat pomocí tří základních režimů:

- Akumulační režim, který odpovídá stavu akumulace elektronů v podpovrchové vrstvě pod hradlem. Velikost kapacity se blíží kapacitě oxidové vrstvy (3.2).
- Ochuzení. Odpovídá existenci ochuzené vrstvy v polovodiči a její kapacita je dána sériovým spojením kapacity oxidové vrstvy C_{OX} a kapacitou polovodiče C_{SC}. Napěťová závislost celkové kapacity je dána napěťovou závislostí tloušťky ochuzené vrstvy, která ovlivňuje C_{SC} (3.3). Elektrický náboj v ochuzené vrstvě je tvořen nábojem příměsí.
- Inverzní režim. Tento stav nastává, pokud snižujeme napětí na hradle na prahovou hodnotu (povrchový potenciál je větší než Fermiho potenciál: $|\phi_G| > |\phi_F|$). Poté se dá mluvit o stavu slabé ($2|\phi_F| > |\phi_G| > |\phi_F|$) nebo silné inverze ($|\phi_G| > 2|\phi_F|$). Koncentrace děr v podpovrchové vrstvě (N) pod hradlem dosáhne stejné koncentrace jako velikost koncentrace elektronů v objemu polovodiče. Šířka ochuzené vrstvy se s rostoucím napětím nezvětšuje a i kapacita zůstává konstantní.

Dosáhne-li napětí na hradle U_G hodnoty prahového napětí U_T , dochází v polovodiči ke vzniku silné inverze, koncentrace děr v podpovrchové oblasti polovodiče N typu pod hradlem dosáhne stejné velikosti jako koncentrace elektronů v objemu polovodiče. Šířka ochuzené vrstvy s rostoucím napětím na hradle se již dále nezvětšuje, kapacita zůstává konstantní.

Vliv kmitočtu na měření je patrný na obrázku 3-1. Souvisí s generací páru elektron - díra a jejich separací při nízkých měřících kmitočtech dříve než stačí rekombinovat. Nadbytečné elektrony potom kompenzují náboj donorů v ochuzené vrstvě a kapacita struktury se vrací ke kapacitě oxidové vrstvy.

Pro oblast silné inverze lze na základě teorie odvodit vztah

$$\frac{N_D}{n_i} = \frac{4kT}{q^2 n_i \varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{S}{c_{min}} - \frac{i}{c_{max}}\right)^{-2} \ln \frac{N_D}{n_i}$$
(3.4)

respektive

$$\frac{N_A}{n_i} = \frac{4kT}{q^2 n_i \varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{S}{\zeta_{min}} - \frac{S}{\zeta_{max}}\right)^{-2} \ln \frac{N_A}{n_i}$$
(3.5)

V rovnicích (3.4) resp. (3.5) je

$N_D(N_A)$	koncentrace donorů (akcej	ptorů)	(m^{-3})	
n _i	koncentrace nosičů ve vlas	stním polovodiči	(m^{-3})	
	$n_{\rm i} = 1,45 \cdot 10^{16} {\rm m}^{-3}$ pro Si a	300 K		
k	Boltzmanova konstanta	$k = 1,38*10^{-23} J K^{-1}$		
Т	absolutní teplota		(K)	
q	náboj elektronu	$q = 1,602 * 10^{-19} C$		
ε ₀	permitivita vakua	$\varepsilon_0 = 8,854*10^{-12} \text{ F m}^{-1}$		
ε _r	relativní permitivita polov	odiče	(-)	
	$\epsilon_{\rm r} ({\rm Si}) = 11,7$			
S	plocha hradlové elektrody		(m ²)	
C _{max} , C _{min}	stanovená maximální a minimální kapacita struktury			
	MOS, měřená při vyšších	kmitočtech	(F)	[2]

V objemu oxidové vrstvy a na jejím přechodu s kovem a polovodičem se dá najít mnoho dislokací (nejčastěji při kladném napětí). V závislosti na typu substrátu, typu oxidové vrstvy nebo kovové elektrody můžeme rozlišit tyto dislokace:

- Vázaný náboj na přechodu polovodič oxidová vrstva
- Pasti na přechodu oxid polovodič
- Volné ionty v oxidové vrstvě
- Ustálený náboj na přechodu kov polovodič
- Polarizace dipólů v oxidové vrstvě

Velmi častý je efekt individuálního dislokovaného náboje Q_{DC} a kontaktního potenciálu ϕ_{MS} a jejich vliv na efektivní náboj Q_{ef} . U reálných MOS struktur uvádíme tzv. napětí *flat band* U_{FB},

$$U_{FB} = -\frac{q_{ef}}{\epsilon_{OX}} \tag{3.6}$$

které reprezentuje pohyb C-U charakteristiky reálné MOS struktury od ideálního modelu (obrázek 3-2). Objem efektivního dislokovaného náboje v MOS struktuře je:

$$N_{ef} = \frac{Q_{ef}}{q} \tag{3.7}$$



Obrázek 3-2: Vysokofrekvenční charakteristika Flat Band pro reálnou a ideální strukturu MOS

3.1 Flat Band napětí

Flat band napětí reálných MOS struktur je ovlivněno nábojem v oxidové vrstvě a na jejím rozhraní s polovodičem. Toto napětí stále odpovídá tvarem napětí, přiloženému na elektrodu G, ale díky nábojům na rozhraní a v objemu oxidové vrstvy ovlivněných elektrickým polem, se charakteristika posouvá doprava, resp. doleva v závislosti na typu náboje. Ve vztahu 3.8 je vidět vztah mezi mezivrstvovým nábojem (Qi), hustotou náboje ρ_{OX} a výsledným fletband napětím U_{FB}.

$$U_{FB} = \Phi_{MS} - \frac{Q_i}{\epsilon_{OX}} - \frac{1}{\epsilon_{OX}} \int_0^{t_{OX}} \rho_{OX}(x) x dx$$
(3.8)

 Φ_{MS} je napětí na oxidové vrstvě, ovlivněné nábojem na přechodu oxid-polovodič.

Skutečné vypočtení flat band napětí je mnohem komplikovanější, protože náboj se může pohybovat uvnitř oxidové vrstvy, zatímco náboj na přechodu závisí na poloze Fermiho energie.

3.2 Elektrochemická metoda měření kapacity

Elektrochemické kapacitně-napěťové profilování (ECV), je technika založená na měření kapacity elektrolytického-polovodičového Schottkyho kontaktu při konstantním stejnosměrném přepětí. Toho je dosaženo elektrolytickým leptáním polovodičového materiálu, připojeného na soustavu pro měření kapacity. Tímto způsobem není měření omezeno hloubkou náboje resp. tloušťkou materiálu. Tato metoda je destruktivní, protože vyleptá do měřeného materiálu díru, a bylo by jí možno použít jen na měření vybraného vzorku (článku) ze série. Dříve bylo toto měření prováděno po krocích, ale s postupem času se operace leptání a měření spojily v jedno měření.

Schematické zapojení je vidět na obrázku 3-3, kde je polovodičový vzorek tlačen na těsnící kroužek elektrochemického článku obsahujícím elektrolyt. Tento těsnící kroužek vymezuje kontaktní plochu, která se bude odleptávat. Vzorek je tlačen/držen na místě pomocí zadního kontaktu, nezbytného pro měření. Leptací a měřící podmínky jsou kontrolovány a upravovány velikostí potenciálu v elektrolytu. Jeho velikost je určena propouštěním stejnosměrného proudu mezi vzorkem a uhlíkovou elektrodou. Toto požadované přepětí se měří s ohledem na nasycenou kalomelovou elektrodu. Pro potlačení sériového odporu je střídavá složka měřena v blízkosti vzorku pomocí platinové elektrody. S malým záporným přepětím mezi elektrolytem a vzorkem, s použitím dvou nízkonapěťových signálů různých frekvencí, se dá hustota náboje cdvod t z rovnice 3.9.

$$p(W) = \frac{2K_{S}\varepsilon_{0}}{q} * \frac{\Delta V}{(W)^{2}}$$
(3.9)



Obrázek 3-3: Elektrochemický článek pro měření kapacity

4 Zerbsts C-t metoda

Pomocí této metody lze určit proměnné T_g (generační dobu života minoritních nosičů náboje) a S_g (povrchovou generační rychlost) z měření závislosti kapacity na čase. Při této metodě je struktura převáděna ze stavu akumulace do stavu silné inverze pomocí trojúhelníkového signálu ΔU_g (obrázek 4-1). Protože struktura není v ustáleném stavu (bod D), mění se její stav do stavu vyrovnání (bod I) na základě tepelné energie. Doba ustálení t_r struktury je 10^5 - 10^8 násobeno časem generování minoritních nosičů náboje, takže je čas závislý na kapacitě, dobře měřitelný parametr.



Obrázek 4-1: Odhadnutí generační doby života u N-typu polovodiče

5 C-f měření

Vykreslení kapacity jako funkce kmitočtu v semilogaritmickém měřítku může odhalit určité defekty ve strukturách křemíkových článků v oblasti prostorového náboje. Postupně se snižující hodnota kapacity naznačuje defekty ve struktuře v širokém pásmu energií, zatímco prudký přechod naznačuje chyby v jedné vrstvě. Teplotní výsledky těchto měření jsou vidět na obrázku 5-1, kde jsou vidět oba tyto defekty. Mírně klesající kapacita při nejvyšší teplotě (označeno trojúhelníky) a charakteristický inflexní bod při frekvenci přibližně 10 kHz a nízké teplotě (označeno kruhy).



Obrázek 5-1: C-f charakteristika pro různé teploty

Tyto charakteristiky byly měřeny při konstantním kladném napětí 0,2 V. Celistvá křivka při teplotě 100 K je označena kruhy. Šipka naznačuje směr a tvar křivek s přibývající teplotou. Krokování teploty bylo prováděno po 20 K. Křivky při nižších teplotách vykazují výrazné inflexní body a tím ukazují emisi z mělkých pastí.

Snižující se kapacita od vysokých teplot k nižším ukazuje "vytlačení" (Freeze out) nosičů, umístněných v hlubokých stavech. To je způsobeno teplotním smršťováním u konce Fermiho distribuční funkce, což má za následek, že náboj ve větších hloubkách je méně citlivý na malé

odchylky Fermiho hladiny (způsobeno malým AC signálem). Takže nám tato metoda ukazuje dva druhy rozložení náboje (mělký a hluboký), což je naznačeno na obrázku 5-2.

Měřením při pokojových teplotách se dá zjistit široký rozsah těchto pastí rozšířených až do 0,3 eV od valenčního pásu, zatímco měření při nízkých teplotách ukazuje velmi omezené pásmo pastí s maximem 0,05 eV od Valenčního pásu. Z důvodu, že toto maximum je přítomné i při vysokých záporných přepětích, je vysoce pravděpodobné, že se tyto pasti rozkládají po celém objemu vrstvy a fungují jako dopované akceptory. Není zatím doloženo, že je to opravdu takto, ale naměřené výsledky odpovídají tomuto závěru.



Obrázek 5-2: Rozložení pastí při 0,2 V

Na obrázku 5-2 je vidět rozložení pastí, vypočtených z frekvence odvozené z prostorového náboje v depletiční oblasti. Na tomtéž obrázku je vidět výrazná úzká distribuce při 0,05 eV nad valenčním pásem, která značí mělké pasti odpovědné za vlastní vodivost, zatímco hlubší a rozšířenější donorová distribuce (značeno trojúhelníky) zajišťuje kompenzační efekt (rekombinaci).

6 Korónový výboj

Je všeobecně známo, že přítomnost povrchového náboje může mít dramatický dopad na schopnost rekombinace materiálu, jako jsou například křemíkové fotovoltaické články. Je to způsobeno v důsledku ohnutí pásu energií křemíkového substrátu. Na křemíkovém substrátu málo až průměrně osvětleném, je patrná přítomnost záporného i kladného náboje, který vede ke snížení povrchové rekombinace. Velikost rekombinace je také ovlivněna inverzním stavem, nebo naopak stavem akumulace. Nejvyšších hodnot rekombinace dosahuje materiál v depletiční oblasti v momentě, kdy jsou koncentrace nosičů vyrovnané. Na materiálu, který byl opatřen difuzí, může mít velikost elektrického náboje rozhodující vliv na elektrické vlastnosti. Největší množství měření se provádělo na středně dopovaném křemíkovém substrátu s rezistivitou 1 Ω^* cm, protože je to nejčastěji používaný substrát pro fotovoltaické aplikace. Nabíjení vzorků probíhá obvykle v korónové komoře. Použití koróny neinterferuje s optickými vlastnostmi vzorků, které se měří. Přesné odvození hustoty náboje v objemu je docíleno pomocí Kelvinovy sondy. Měření se dá považovat za velmi přesné do doby, než se rekombinační mechanismy dostanou na velmi malou hodnotu. Lehce dopovaný materiál (10¹³ -10^{14} cm⁻³) má tu výhodu, že dovoluje velmi přesné měření saturační proudové hustoty J_{Oe}. Tohoto parametru je využito dále pro získání více používaných parametrů jako je efektivní povrchová rychlost rekombinace S_{eff}.

Vzorky, které byly použity pro měření, byly <100> p typ dopované B přibližně 10¹⁴ cm⁻³. Vzorky byly lapovány a leptány. Leptány byly v kyselině fluorovodíkové, aby bylo odstraněno zhruba 20 μm povrchu z každé strany. Dále se křemíkový substrát nařeže na čtvercové vzorky, které jsou čištěny standardním RCA. Teplotní oxid jakožto ARC vrstva je vytvořena při 1000 °C přibližně po dobu 60 minut (bez trichlorethylenu). Tato vrstva je široká 50 nm. Následuje ustavení v dusíkové atmosféře při stejné teplotě 30 min a při teplotě 400 °C po dobu 30 min. Pomocí odpařování hliníku je vytvořena na povrchu vodivá vrstva – MOS a celkové schéma je vidět na obrázku 6-1. Tloušťka vodivých vrstev je opatrně volena, aby nedocházelo k interferenci s dobou života nosičů.



Obrázek 6-1: Připravený vzorek v testovací komoře

Zatímco je korónový výboj (měření) přesnou technikou pro nabíjení povrchu vzorku, je zde hlavní nevýhoda s manipulací vzorku. Čtvercový vzorek musí být správně umístěn do korónové komory, upevněn do měřícího zařízení a v neposlední řadě je důležité vycentrovat Kelvinovu sondu. Na druhé straně je vzorek již hotová MOS struktura, a pokud je správně umístěn, je pravděpodobné, že bude méně chyb díky přesouvání, bude rychlejší měření a nebude docházet ke hromadění náboje mezi Kelvinovou sondou a měřičem doby života. Doba života se měří pomocí PW-CVD metody.



Obrázek 6-2: Napěťová závislost efektivní doby života nosičů

Obrázek 6-2 ukazuje měření efektivní doby života nosičů $\tau_{nosiče}$ v závislosti na měřeném napětí v rozsahu -11 V – 11 V. Hustota se v tomto rozmezí mění z hodnot -4,7*10¹² cm⁻³ do hodnot 4,7*10¹² cm⁻³. Graf vykazuje standardní "U" křivku s minimem $\tau_{nosiče}$ při -1,2 V. Díky této závislosti se dá odhadnout pevně vázaný náboj ve vrstvě na hodnotu +2*10¹¹ cm⁻³.



Obrázek 6-3: Závislost J_{Oe} na napětí

Na obrázku jsou měřené hodnoty pro saturační proudovou hustotu J_{Oe} pro stejný vzorek dopovaný $4*10^{11}$ cm⁻³. Správné výsledky mohou být naměřeny pouze za podmínek, že:

- povrch materiálu je pouze slabě dopován
- množství injektovaného náboje musí být: $\Delta n = 10 n_0$

Obě podmínky musí splňovat, že v celém rozsahu bude injekce nosičů stejná, aby bylo možné odvodit J_{Oe} . Na obrázku 6-2 je vidět, že vzorek dosahuje koncentraci nosičů 10^{18} cm⁻³ pro napětí v rozsahu <-2,7 V; 0,3 V>.

Nejčastěji hledaným parametrem je S_{eff} (efektivní hustota náboje), určený vztahem 6.1.

$$S_{eff} = \frac{U}{n} \tag{6.1}$$

Kde U je povrchová rekombirace vůči ploše. Seff e nejčastěji odvozen ze vztahu (6.2).

$$\frac{1}{\tau_{inst}} = \frac{1}{\tau_{nosile}} + \frac{2S_{eff}}{W}$$
(6.2)

Pro výpočet S_{eff} je nezbytné znát dobu života nosiče $\tau_{nosiče}$, která se dá získat PW-CVD metodou, nicméně pro nízké hodnoty rekombinace se velice špatně získává. Díky měření J_{Oe} se dá přesně určit doba života., s níž je pak možné vypočítat S_{eff}, nebo podle vztahu 6.3 vypočíst S_{eff} přímo.

$$S_{eff} = \frac{j_0(p_{\rm c}+n)}{qr_i^2} \tag{6.3}$$

Kde p_0 je koncentrace děr v teplotní rovnováze (10^{14} cm⁻³). V tomto případě je z grafické závislosti obrázku 6-2 a vztahu 6.3 odvozena velikost injekce nosičů na 4*10¹⁵ cm⁻³. Z grafické závislosti (obr. 6-2) se odvodí nejdelší doba života nosičů – při -11 V (14,4 ms) a tato hodnota je pak dosazena do vztahu 6.2. Tímto je pak možné určit S_{eff} v celém rozsahu měřených napětí.



Obrázek 6-4: Odvození Sefff a jeho závislost na napětí

Obrázek 6-4 ukazuje závislost S_{eff} na napětí, vypočtenou jak metodou doby života nosičů (vztah 6.2 - kruhy), tak metodou saturačního proudu (vztah 6.3 - čtverce). Korónový výboj je přesnou metodou pro výpočet resp. detekování náboje v polovodičích. Pokud je detektor správně nastaven, je možné určit i polaritu nosičů a z dalšího měření je pak možné určit, v jaké hloubce se nachází. Koróny se používá v částicové fyzice pro detekci elementárních částic a podle typu korónové komory se dají detekovat nejrůznější částice a jejich polarita.

7 Parametry ovlivňující CV měření

Náboj zachycený na rozhraní

Náboje v dielektriku

- Vázaný náboj dielektrika
- Náboj zachycený oxidovou vrstvou
- Volné náboje alkalických iontů

Vnější vlivy

Pohyblivost nosičů ve vrstvě izolantu (pasivační vrstvě)

Pro ilustraci jsou na obrázku 7-1 vidět všechny výše uvedené zdroje nepřesností.



Obrázek 7-1: Struktura MOS a vlivy ovlivňující měření

7.1 Náboj zachycený rozhraním

Na obrázku 7-2 je možné vidět, jak se změní CV křivka při měření na nízkých kmitočtech a jak na vysokých. Rozšíření těchto křivek (označeno jako ΔV) je způsobeno právě nábojem zachyceným mezi rozhraním dielektrikum - polovodič.

Hustota zachycených nábojů v objemu klesá s energetickou hladinou, na které se náboje pohybují (energetické pásy). Je to dáno vlastností rozhraní, hlavně chemickým složením. Např. pro krystalografickou orientaci <100> je hustota zhruba o řád menší než pro <111>

orientaci mřížky. Tato změna je způsobena tím, že v náhradním zapojení je sériově - paralelní kombinace kondenzátorů a odporu a s rostoucím resp. klesajícím kmitočtem se mění také velikost celkové impedance odporu a z toho vyplývající strmost vybíjení.



Obrázek 7-2: Roztáhnutí křivky následkem zachyceného náboje na rozhraní

7.2 Vázaný náboj dielektrika

Vázaný náboj se nachází ve vrstvě oxidu přibližně 3 nm od jeho rozhraní s křemíkovým waferem. Je "pevný", proto jej nelze nabít ani vybít jakýmkoliv přiloženým napětím. Obecně platí, že vázaný náboj je kladný a závislý na oxidačních podmínkách (při pasivaci), podmínkách žíhání a na struktuře křemíku. Domnívám se, že po zastavení oxidačního procesu zůstává v oblasti rozhraní ionizovaný křemík, který může mít za následek pozitivní náboj na rozhraní (Q_f). Obvyklými hodnotami pro šetrně zpracovávaný křemík jsou 10^{10} cm⁻² pro strukturu <100> a 5*10¹⁰ cm⁻² pro <111> strukturu.

Stanovuje se na základě porovnání flat band posunu napětí pokusného vzorku a od teoretické křivky se tato hodnota odečte.

V zjednodušeném případě, kdy výstupní práce elektronu z kovu elektrody a polovodiče je stejná, nejsou vázané elektrické náboje v izolantu, ani na rozhraní mezi izolantem a polovodičem. V případě, že nejsou tyto podmínky splněny, popř. se projeví vázané elektrické náboje v izolantu resp. na rozhraní izolantu a polovodiče, dochází k posuvu charakteristik (obr. 7-3).



Obrázek 7-3: Vliv vázaného náboje na posun CV křivky pro P-typ polovodiče

Pro určení Q_f by se měly eliminovat, nebo alespoň minimalizovat, účinky ostatních typů náboje v oxidové vrstvě a pokud možno co nejvíce zmenšit náboj zachycený na rozhraní. Q_{if} (interface trapped) je snížen pomocí žíhání ve vodíkovém prostředí při teplotách v rozmezí 400 - 450 °C.

Vztah napětí flat band a Qf je vyjádřen vztahem 7.1.

$$Q_f = (\Phi_{MS} - V_{FB})C_{OX} \tag{7.1}$$

Kde Φ_{MS} musí být známo. Ze vztahu 6.1 je patrné, že pasti na rozhraní mají důležitou roli při měření vázaného náboje.

Na obrázku 7-4 je příklad obvyklých hodnot flat band kapacity (0,77 [-]) a hodnota $V_{FB} = -0,3$ V. Vzorek byl měřen při 300 K, $t_{OX} = 20$ nm, $N_A = 5*10^{16}$ cm⁻³.

¹ Čistý vodík je zřídka používán kvůli jeho výbušné povaze. Formovací plyn - směs vodíku a dusíku (vodíku je přibližně 5 - 10 %) se naopak běžně používá. Když je pak SiO₂ pokryt Si₃N₄, je mnohem těžší žíhání kvůli nepropustnosti dusíku.



Obrázek 7-4: Průměrné hodnoty pro flat band napětí a flat band kapacitu

7.3 Náboj zachycený oxidovou vrstvou

Je spojen s vadami oxidu křemičitého. Mohou být vytvořeny např. ozařováním materiálu, nebo elektronovým bombardováním jeho povrchu. Tím se mohou dovnitř materiálu dostat pasti, ve kterých pak dochází k rekombinaci. Většině těchto problému se dá předejít nízkoteplotním žíháním. Problém pak závisí od toho, jestli se výrobce rozhodne pro rychlost nebo pomalejší a spolehlivější proces.

7.4 Volné náboje v oxidové vrstvě

Může to být např. sodík nebo jiné alkalické ionty, jejichž rychlost stoupá v závislosti na teplotě a na zvýšeném pracovním napětí. Můžou způsobit problémy stability v zařízení.

8 Pasivace a materiály

Pasivací můžeme nazývat různé způsoby úpravy povrchu fotovoltaického článku. Zpravidla se používá pro zlepšení elektrických a optických vlastností křemíku. Tyto vrstvy jsou také velice důležité pro ochranu článku před vnějšími vlivy, a stejně tak na nich závisí i konečný výkon celého článku.

Existuje mnoho různých typů pasivace, ale v oblasti fotovoltaiky je nejvíce využíváno metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) a alternativní metoda magnetronového naprašování. Pasivace povrchu je jedním z nejdůležitějších kroků při přípravě fotovoltaického článku, proto jsou na ní kladeny vysoké nároky na přesnost (čas, teplota, tlak aj.).

V tabulce 1 jsou uvedeny momentální typy pasivace povrchu fotovoltaických článků a materiály, které se nanášejí. Pasivace pomocí SiN_X :H je vhodná nejen kvůli pasivaci povrchu, ale může taky vytvořit objemovou pasivaci křemíkového substrátu, který redukuje defekty a nečistoty v krystalu.

Pasivační metoda	Materiál
PECVD	TiO ₂
	SiO ₂
	SiN:X
	Karbid křemíku
	SiN:X
LPCVD	SiN:X
Magnetronové naprašování	TiO ₂
	Karbid křemíku

Tabulka 1: Pasivační metody a používané materiály

8.1 Optické ztráty

Za optické ztráty jsou zodpovědné zejména tyto tři faktory:

- Křemíkový substrát odrazí 35 % 50 % dopadajícího světla, v závislosti na vlnové délce.
- 3% 12% světla je zastíněno tvarem a strukturou mřížkové sítě.
- V nemonokrystalickém křemíku je absorpce světla velmi malá při nízkých vlnových délkách. Světlo této vlnové délky je absorbováno v blízkosti zadního kontaktu, aniž by způsobilo potřebný fotovoltaický jev.

8.2 Antireflexní proces

Tento proces se dá vyložit dvěma způsoby. Na jedné straně je to antireflexní coating (ARC) a na straně druhé jde o úpravu povrchu pomocí texturování. Texturováním nazýváme proces, kdy je vytvořen takový povrch, aby byla většina odrazeného světla absorbována materiálem.

ARC

Na obrázku 8-1 je vidět procházející světelný paprsek, který je od křemíkového substrátu odražen zpět k povrchu, kde je ještě část světla odražena zpět. Z důvodů zachování hodnoty hmoty a energie, má elektromagnetická vlna fázový posun $\pi/2$ při vstupu do opticky hustšího prostředí. Podle roznice 8.1 je vidět, že pokud je šířka antireflexní vrstvy správně zvolena, pak světlo dopadající kolmo na povrch je beze zbytku pohlceno.



Obrázek 8-1: Princip odrazivosti na antireflexní vrstvě

Aby byla vypočtena přesná hodnota odrazivosti při dané tloušťce, musí být brán v potaz měnící se index lomu křemíku v závislosti na vlnové délce (obrázek 8-2).



Obrázek 8-2: Závislost indexu lomu světla na vlnové délce

8.3 Texturování povrchu

Na obrázku 8-3 je vidět pyramidová struktura na křemíkovém povrchu. Tyto struktury mohou být vytvořeny anizotropním leptáním s vrcholovým úhlem 70,5° (pro strukturu 100). Světlo dopadá pod úhlem 35,25° a pod stejným úhlem se i odráží. Odražené spektrum dopadá na opačnou stranu povrchu a většina opět putuje do křemíkového substrátu. Při tomto nastavení je zpětně odraženo pouze 10% světelného záření namísto průměrných 35%. Další ARC snižuje celkový odraz až na 3%.



Obrázek 8-3: Princip a tvar převrácených pyramid

9 Materiály používané pro pasivaci povrchu

9.1.1 SiO₂

Pro pasivaci je možné použít SiO₂, ale jeho výsledné vlastnosti jsou velice citlivé na výrobní postup, také má horší optické vlastnosti (malý index lomu). SiO₂ získaný termickým růstem vykazuje efektivní rychlost rekombinace SRV = 2 cm/s na 1,5 Ω cm n-typu a 12cm/s na 1 Ω cm p-typu c-Si. Výbornou úroveň pasivace lze přičíst vysoké kvalitě SiO₂ na rozhraní c-Si. Nicméně kvůli vysokým procesním teplotám potřebným pro termický růst SiO₂, je tento druh pasivace používán jen pro vysoce účinné články.

9.1.2 SiN_x

Nitrid křemíku (Si₃N₄) je nejčastěji používanou pasivací průmyslově vyráběných článků, obvykle deponovaný PECVD. Díky svému elektrickému poli kladného vázaného náboje o hustotě 10^{12} cm⁻² poskytuje velmi dobrou pasivaci povrchu a navíc zajišťuje hydrogenaci pro objemovou pasivaci defektů. Vodík také pasivuje příměsi kovů, které snižují délku života nosičů v polovodiči. Tvorba elektrického pole pod povrchem křemíku činí Si₃N₄ užitečným pro silně dopované c-Si emitory n-typu, kde je rekombinace snížena odstíněním minoritních nosičů od povrchu. [13]

Nitrid křemíku funguje také jako výborná antireflexní vrstva s nastavitelným indexem lomu v rozsahu 1,8 – 2,5.

Amorfní nitrid křemíku je možné vyrobit přímou nitridizací, implementací dusíku, nebo naprašováním Si v dusíkové atmosféře. Tyto metody umožňují spíše menší tloušťku vrstvy. Je ale možné použít (PE-)CVD s výsledným SiN filmem obsahujícím až 40% vodíku. Touto metodou lze dosáhnout indexu lomu n>2,2 - 633nm s procesní teplotou 400°C. Správná velikost indexu lomu zajistí menší ztráty odrazem.

9.1.3 Porézní křemík

Porézní křemík neslouží jen jako AR vrstva a difuzér záření, ale navzdory obrovské ploše povrchu (s velkým množstvím volných vazeb) i jako povrchová pasivace. Povrch je ale pasivován jen za přítomnosti záření krátkých vlnových délek ($\lambda < 470$ nm). Tento jev je vysvětlován tak, že na rozhraní křemíku a AR vrstvy je při osvětlení zachycen negativní náboj, indukující p+/p přechod, který zabraňuje povrchové rekombinaci. Spektrum slunečního záření obsahuje i krátké vlny, proto je možné porézní křemík využit při pasivaci solárních článků.

9.1.4 Al₂O₃

Oxid hlinitý obsahuje vázaný záporný náboj. Velmi tenký film Al₂O₃ (5-30nm) vykazuje po vypálení vysokou úroveň povrchové pasivace na nízko-odporovém Si n- i p-typu. Vysoká úroveň pasivace Al₂O₃, překonávající ostatní typy pasivace, může být připsána nízké hustotě povrchových defektů v kombinaci se silnou pasivací elektrickým polem.

Elektrické pole je indukováno velkým množstvím vázaného záporného náboje (1013cm⁻³) Al_2O_3 filmu na rozhraní s křemíkovým substrátem. Al_2O_3 je kvůli rozdílné polaritě náboje oproti Si₃N₄, použitelný i na silně dopovaném Si emitoru p-typu. [13]

Přítomnost záporného náboje je spojována s přítomností vakancí ve vrstvách Al₂O₃. Většina těchto vakancí se nachází na rozhraní c-Si/Al₂O₃. Relativně malá rychlost rekombinace v případě, kdy je kladným nábojem kompenzován záporný náboj oxidu hlinitého ukazuje, že je na rozhraní jen malé množství defektů díky přítomnosti velmi tenké vrstvy SiO₂ mezi c-Si a Al₂O₃. Tato vrstva vzniká těsně před nanesením Al₂O₃.[13]

9.1.5 Sol-gel Al₂O₃

Al₂O₃ vytvořený z koloidního roztoku poskytuje výbornou úroveň pasivace Si substrátu p-typu. Z experimentů vyplývá, že Al₂O₃ vykazuje lepší pasivaci, než "trichlorethan (TCA) silicon oxide" a PECVD a-SiN_X:H na stejných c-Si substrátech.

Množství vázaného negativního náboje ve vrstvě koloidního roztoku (sol-gel) pseudobinární slitiny/směsi (*pseudobinary alloy*) $(Al_2O_3)_X(TiO_2)_{1-X}$ je v řádu 10^{12} cm⁻² a vede k SRV=150cm/s na nízko-odporovém FZ (floating zone) křemíku a kolem 300cm/s na Cz Si po vypálení/žíhání v kyslíkové atmosféře na 720-1000°C. [14]

9.1.6 Organosilikonové vrstvy

S vyššími nároky na depoziční vrstvy by se mohly v brzké době objevit organosilikonové monomery, které jsou jednoduché a bezpečné při nastavování depozice, mají větší chemickou stabilitu a můžou tak vylepšit stávající vlastnosti SiO_x vrstev díky organické složce. Změnou poměru O₂/organosilikátový monomer je možné zachovat určité organické složky polymeru ve vrstvě a namísto vrstvy SiO_x získat plazmové polymery. Tyto vrstvy se skládají alespoň z jednoho atomu Si a alespoň jedné organické skupiny (např. methylová). Je ověřeno, že se tyto vrstvy dají nanášet pomocí PECVD, nicméně pro tuto metodu se hodí jen některé organické skupiny. Dají se připravit buď z čistého polymeru, nebo směsi polymeru a bezkyslíkatého plynu (případně s malou příměsí kyslíku).

10 Metodika CV měření na fotovoltaických článcích

Tato část pojednává o praktickém měření náboje v dielektriku pomocí C-V měření, popsaného výše. Pro následující měření byly využity kulaté křemíkové substráty o rozměru 3", tloušťky 450 μm, p-typ <111>.

Křemíkový substrát byl vložen do přítlačného držáku, který umožňuje vodivé kontaktování. Měření kapacity se provádí pomocí LCR metru Agilent E4980A (20 Hz - 2 Mhz), jehož výstup je propojen s PC, kde byly výsledky měření zpracovány příslušným softwarem. Na měřící kontakty bylo přivedeno napětí externího zdroje. Při měření bylo použito napětí od -10 V do 10 V a frekvence 2kHz, 20 kHz, 200 kHz a 2 MHz. Při pokusech v laboratoři byl proveden pokus na elektrickou pevnost dielektrické vrstvy. Při tomto zkoušení se přišlo na to, že průrazné napětí (udává nejmenší velikost napětí, které způsobí průraz při dané tloušťce dielektrika) se pohybuje kolem hodnoty 50 V. Po překročení této hodnoty jsou výsledky nesmyslné, protože v dielektriku dochází k vodivým spojením, kterými může procházet elektrický proud. Při tomto měření nedošlo k trvalému průrazu dielektrika, bylo jen ověřeno, do jaké hodnoty napětí lze měřit.

Podle vztahu (3.4) resp. (3.5), je pak možné vypočítat koncentraci N_A, resp. N_D.

Aby bylo možné měřit kapacitu, je solární článek připojen k zařízení, jak je ukázáno na obrázku 10-1. Podobně jako je tomu u I-V měření, tak i toto zapojení je čtyř kabelové, aby se kompenzoval odpor vedení. HPOT/HCUR svorky jsou připojeny na anodu a LPOT/LCUR svorky jsou připovněny na katodu.



Obrázek 10-1: Blokové schéma měřícího zařízení

Na obrázku 10-1 je vidět blokové schéma měřícího zařízení resp. sondy se čtyřmi koaxiálními kabely napojených do svorek LCR metru. Stíněné koaxiální kabely musí být připojeny co nejblíže solárnímu článku, protože jen tak se dá docílit nejvyšší přesnosti měření. Takto se sníží vliv indukčnosti na měření při vyšších zkušebních frekvencích. Vzhledem k tomu, že je kapacita článku přímo závislá na ploše zařízení, musí být nutné zmenšit plochu článku, aby se předešlo měření kapacit, které jsou příliš vysoké.

CV měření probíhá jak s kladným, tak záporným přepětím, nicméně v případě kladného přepětí musí být toto napětí limitováno, jinak by vodivost stoupla na takovou míru, že by nebylo již možné změřit kapacitu článku. Maximální proud je omezen na 10 mA, aby bylo možné nastavit požadovaný stejnosměrný napěťový výstup.

10.1 Hustota náboje odvozená z C-V charakteristik

Spíše, než vykreslování závislosti dC/dV je někdy žádoucí zobrazit výsledky ve formě $1/C^2$ vůči napětí, projože některé vlastnosti a parametry, jako např. koncentrace příměsí (N) se dá odvodit ze sklonu této křivky.

$$N(a) = \frac{2}{q\epsilon_S S^2[d(1/C^2)dV]}$$
(10.1)

kde:

$$N(a) = hustota náboje (1*m-2)$$

$$q = náboj elektronu (1,690219*10-19 C)$$

$$\epsilon_{S} = permitivita křemíku (1,034*10-12 F*m-1)$$

$$S = plocha (m2)$$

$$C = naměřená kapacita (F)$$

$$V = stejnosměrné napětí (V)$$

Z průsečíků křivek se pak dá odvodit vložený náboj a jeho polarita.

Na obrázku 10-2 je vidět C-f křivka typického fotovoltaického článku, kde jsou velmi nepatrné rozdíly kapacity v mezích 1 – 100 kHz. Pod hodnotou kmitočtu 0,5 kHz jsou patrné přeskoky a výkyvy kapacity (vysvětleno výše). Naopak při kmitočtech vyšších než 200 kHz se zdánlivá kapacita zvyšuje, nejpravděpodobněji kvůli konečné hodnotě indukčnosti měřeného obvodu. Na obrázku 10-2 je patrná disperze, kterou lze přičítat posunům v článku a je spíše nechtěná. Proto je ideálním rozsahem pro toto měření 1 – 100 kHz.



Obrázek 10-2: C-f charakteristika článku [11]

Podle [6] je pro vykreslování křivek A^2/C^2 (kde A je plocha elektrody a C kapacita) určující záporné přepětí tj., že se lze o vlastnostech článku nejvíce dozvědět v této oblasti.

Pro správně vyrobené články je v křivce A^2/C^2 vůči napětí přídržné napětí přibližně rovno napětí built-in (tj. popětí kterým byl po určitý čas článek nabíjen – před samotným měřením). Vztah

$$\frac{A^2}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon N} \cdot (V_{bi} - V) \tag{10.2}$$

Kde q je elementární náboj, ε permitivita materiálu a N hustota náboje. Nicméně jak ukazu je obrázek 10-3, křivky pro článek nenabitý se blíží k 0,1 V, zatímco očekávané přednapětí se pohybuje v rozmezí 0,5 – 1 V.



Obrázek 10-3: Sklon křivek A²/C² s různým přednapětím [11]

Článek, který byl před samotným měřením nabit, měl pak zádržné napětí v očekávaném rozsahu (0,5 – 1 V). Řešením tohoto problému se zabývá měření při nízkých teplotách (obrázek 10-4) (-50 °C) a ukazuje určité tendence. Nejdůležitějším je, že se v teplotním rozmezí (-50 °C – 20 °C) hustota náboje téměř nemění a klesá zvolna (obr. 10-4) u všech typů článků. Tudíž lze říct, že zde není v tomto teplotním rozmezí téměř žádná teplotní závislost pro tyto články. Teplotní analýzy byly provedeny u dvou CIS článků s vrstvou NREL s nepatrně jiným výrobním procesem. Pro tyto články ale teplotní závislost existuje, protože je zde vidět jasný pokles kapacity při pokojových teplotách. [11]



Obrázek 10-4: Teplotní závislost pro dva typy článků a ze závislosti A²/C² odvozená hustota děr a vzdálenost od přechodu [11]

Přestože se může zdát, že na obrázku 10-4 se hodnota A^2/C^2 u článku 2 mění rychleji, tak na obrázku následujícím je vidět, že se hustota náboje příliš nemění od hodnot článku 1. Tato závislost je sledována i u ostatních CIS článků [6]. C/V měření rozměrově stejných CIGSS materiálů (obrázek 10-5) ukazuje, že je hustota děr větší u materiálů s kadmiem, než bez něho. To může být způsobeno difuzí kadmia z vrchní vrstvy do vrstvy křemíkové (spodní).



Obrázek 10-5: Různá hustota děr a vzdálenost od přechodu pro různé typy pasivace článků[11]

11 Měření a výsledky kapacitní metody

První měření bylo prováděno na křemíkovém substrátu <111>, pasivovaného Al₂O₃ pomocí magnetronového naprašování (tloušťka 60 nm). Výsledná kapacitně-napěťová charakteristika je vidět na obr. 11-1. Měření bylo prováděno v rozsahu 1kHz - 1 Mhz. Toto měření bylo prováděno jako první a jako jediné s materiálem Al₂O₃ a je zde uvedeno pro srovnání s dalšími vzorky. Na obrázku 11-1 je vidět grafické řešení koncentrace nosičů v objemu podle vztahu 3.2 resp. 3.3.





Pro další měření byly použity standardní křemíkové substráty 3" o tloušť ce 450 μ m – P-typ <111>, na jejichž povrchu byla vytvořena antireflexní vrstva různých materiálů o různých tloušť kách (tabulka 2).

číslo vzorku	typ desky	typ ARC	tloušťka [nm]
0	atrapa	AI2O3	60
1	hotová	SiNx	
3	atrapa	SiNx	150
5	atrapa	SiNx	305
7	atrapa	SiOx	340
9	atrapa	SiOx nehomogenní	340
15	atrapa	SiNx	155

Tabulka 2: Typy desky a materiál ARC

Na obrázku 11-2 je vidět měřící pracoviště, na kterém byla prováděna měření. Vzorek byl nejprve vložen do přítlačného držáku (Agilent 16451B), který umožňuje vodivé kontaktování. Samotné C-V měření bylo provedeno pomocí LCR metru Agilent E4980A (20 Hz – 20 MHz), který byl propojen s PC pomocí LAN. Pracovní podmínky a výsledky byly nastavovány a zpracovávány příslušným softwarem. Bylo použito měřící napětí -10 V – 10 V a kmitočet od 2 kHz – 2 MHz. Výjimkou byl pouze vzorek 0, který byl změřen dříve, a jeho vlastnosti jsou

zde uvedeny pro srovnání s dalšími materiály. U vzorku č. 1 bylo použito měřící napětí v rozsahu -5V – 5 V, protože byl již ve formě hotového článku a při vyšších resp. nižších napětích nebyla kapacita měřitelná. Experimentálně bylo zjištěno, že průrazné napětí křemíkových desek je okolo -50 V resp. 50 V a pod/nad touto hodnotou je hodnota kapacity neměřitelná. To je způsobeno vodivými spojeními v dielektriku, kterými prochází elektrický proud. Při měření nedošlo k trvalému průrazu dielektrika a vzorky zůstaly neporušeny. Výjimkou je vzorek první, tedy hotový článek, u kterého je hodnota průrazného napětí v rozmezí <-4,5 V;4,5 V>.



Obrázek 11-2: Měřící pracoviště Ústavu elektrotechnologie

Veškeré měření bylo prováděno se zakrytým držákem na vzorky, aby nedošlo k osvětlení plochy vzorků a tím k jejich vyšší vodivosti. Takto se dají zajistit reprodukovatelné výsledky, které jsou předloženy níže.

Název přístroje	Použití
Agilent E4980A	LCR Meter
Agilent 16451B	Dielectric test fixture (držák s kontakty)
Agilent Vee Pro	Software firmy Agilent pro CV měření
MS Excel	Tabulkový procesor pro zpracování výsledků

Tabulka 3: Použité přístroje a software

V tabulce 3 jsou vidět použité přístroje a software, které byly použity pro tato měření. Měření bylo prováděno v laboratořích Ústavu elektrotechnologie při konstantní teplotě okolí 300 K a tlaku 1005,1 hPa.



Obrázek 11-3: Vlastnosti materiálu SiNx (150 nm) zjištěné CV měřením



Obrázek 11-4: Vlastnosti materiálu SiNx(305 nm) zjištěné CV měřením

Na obrázcích 11-3 resp. 11-4 jsou vidět CV křivky materiálu SiNx pro dvě různé tloušťky vrstvy. Je z nich patrné, že vzorek s menší tloušťkou má větší kapacitu než materiál širši, což odpovídá vztahu 3.2 pro oxidovou vrstvu resp. 3.3 pro celkovou šířku vzorku. Pro určení vlastností pasivované vrstvy je především důležité zjistit, jak se mění tvar CV křivky

v napěťové ose. Díky C-V charakteristakám byla odvozena koncentrace nosičů v objemu na hodnotu přibližně 1,5*10¹⁶ m⁻³. Na obrázku 11-4 jsou vidět CV charakteristiky pro vzorek 5 s větší tloušťkou než vzorek předchozí, ovšem s menší celkovou kapacitou vrstvy (vztah 3.2). Koncentrace náboje ve vrstvě byla graficky odvozena a její hodnota činí 1,5*10²³ m⁻³. Charakteristiky u vzorku 5 by se daly měřit pro větší rozsah napětí, ale pro určení celkového náboje v depletiční vrstvě jsou postačující. Nitrid křemíku, který má hustotu kladného vázaného náboje 10¹² cm⁻³ je nejčastěji deponován pomocí PECVD techniky, kterou je možné modifikovat podle požadavků výroby. Rozdíl charakteristik mezi vzorkem 3 a 5 je způsoben tím, že vrstva vzorku 3 byla původně širší, ale byla sleptána. Je možné, že tímto krokem došlo pouze k hydrogenaci a objemové pasivaci vzorku, nicméně na povrchu se mohly vytvořit N-X vazby, které by takto mohly ovlivnit měření. Protože je nitrid křemíku bezkyslíkatá sloučenina, není možné, aby se na jejím povrchu zachytily molekuly kyslíku. Domnívám se tedy, že se na povrchu vytvořily určité vazby s pomocí leptací lázně.



Obrázek 11-5: Vlastnosti materiálu SiNx (155 nm) zjištěné CV měřením

U vzorku 15 byly provedeny veškeré měření jako u vzorků předchozích a tyto charakteristiky jsou ukázány na obrázku 11-5. Velkým problémem bylo určení koncentrace nosičů v objemu. Tato hodnota je odhadnuta na hodnotu 1*10¹⁵ m⁻³. Podobná situace se odehrávala u vzorku 3, kdy se levá a pravá strana rovnice protnuly téměř na počátku. Je to způsobeno malou šířkou deponované vrstvy a tím i vysokou kapacitou vzorků.



Obrázek 11-6: Vlastnosti materiálu SiOx (340 nm) zjištěné CV měřením



Obrázek 11-7: Vlastnosti materiálu SiOx (340 nm) zjištěné CV měřením

Obrázky 11-6 resp. 11-7 ukazují charakteristiky vzorků materiálů s SiOx se stejnou šířkou vrstvy, jsou zde uvedeny pro srovnání technologií výroby, kdy byl každý vzorek vyroben jinou pasivační metodou a za různých podmínek (teplota, čas, tlak,..). Při přípravě SiOx se používá směs silanu SiH₄, který se v komoře smíchává s některým typem okysličovacího plynu (O₂, O₃, N₂O), což způsobí rozdíly celkové kapacity vrstvy, množsví náboje v objemu, nicméně polarita nosičů zůstává stejná. Při použití infračervené topografie by se dalo zjistit, jaké vazby jsou v objemu vytvořeny a na základě výsledků z těchto měření by bylo možné upravit měřené výsledky. Při použití různorodých podmínek se dají vytvořit

vazby Si-O-Si, ale měření ovlivňují i vázané a nevázané skupiny O-H, které bývají časté při indukčně vázaném výboji. V případě vázané vazby je prostřednictvím vodíku tato molekula slabě vázána k jinému atomu (vodíkový můstek). Možnou chybu měření mohou způsobovat rekombinační pasti, které se vytvářejí při vysokoteplotním žíhání SiOx nebo elektronovým bombardováním povrchu křemíkového substrátu.

Důvod rozdílu velikosti kapacity a tvaru C-V křivek, přestože jsou tloušťky vrstvy téměř totožné, jsou způsobeny tím, že křemíkový substrát u vzorku 9 byl širší než u vzorku 7 a tím pádem je kapacita vzorku 9 menší, ale má větší počet nosičů náboje. U vzorku 7 byla určena celková velikost náboje na hodnotu 1,3*10¹⁹ m⁻³. U vzorku 9 byla celková hodnota náboje 4,8*10²² m⁻³. Velký rozdíl ve velikostech náboje je způsoben hlavně větší šířkou křemíkového substrátu u vzorku 9 a taky rozdílem ve výrobě, kdy byl tento vzorek ještě leštěn.



Obrázek 11-8: CV charakteristiky (2MHz) hotového FV článku s výpočtem jeho koncentrace náboje

Na obrázku 11-8 je vidět C-V charakteristika hotového fotovoltaického článku. Jak je z obrázku patrné, tvar křivky je naprosto odlišný od křivek předchozích vzorků, neboť je zde již difundovaná vrstva N pro vytvoření polovodičového přechodu. Celková velikost náboje je 1,5*10²⁴ m⁻³. Velká velikost náboje tohoto vzorku je způsobena právě difundovanou vrstvou na křemíkovém substrátu, ke které se ještě přičítá/odečítá náboj dielektrické vrstvy (pasivované). Z těchto charakteristik by se dále dala určit hustota nosičů v závislosti na jejich vzdálenosti od PN přechodu.



Obrázek 11-9: Porovnání kapacitních měření různých materiálů (200 kHz)

Obrázek 11-9 ukazuje rozdíly mezi materiály SiN:X a SiOx, kde je parné, že vzorky s menší šířkou mají výrazně vyšší kapacitu vrstvy. Z těchto charakteristik byly zaznamenány hodnoty Flat band kapacity (C_{FB}) a hodnoty celkového náboje ve vrstvě (tabulka 4). Veškeré hodnoty v následující tabulce byly vypočteny nebo odvozeny pro kmitočet 200 kHz.

č. vzorku	Materiál	C _{FB} [pF]	Hustota náboje [m ⁻³]
0	Al2O3	4,5	$1.5^{*}10^{19}$
1	SiN:X	4200.0	1,5*10 ²⁴
3	SiN:X	20.0	1,5*10 ¹⁶
5	SiN:X	15,8	1,5*10 ²³
7	SiOx	18.0	1,3*10 ¹⁹
9	SiOx	17,7	4,8*10 ²²
15	SiN:X	310,0	1,0*10 ¹⁵

Tabulka 4: Flat band kapacity měřených vzorků a jejich hustota náboje (200 kHz)

12 Závěr

V předchozích kapitolách jsou popsány rozličné metody měření náboje antireflexních vrstev deponovaných na křemíkovém substrátu (hlavně kapacitní), jejich porovnání a v neposlední řadě i grafický výpočet koncentrace nosičů náboje v kapitole 11. Při měření v laboratořích Ústavu elektrotechnologie byla vyzkoušena CV metoda s LCR metrem firmy Agilent. Výsledky jsou uvedeny výše a různorodost těchto měření může být přičítána různým výrobním procesům, kterým byly vzorky podrobeny. Případné nepřesnosti mohou být způsobeny nečistotou na povrchu vzorků nebo měřícího zařízení. Nepřesnosti způsobené parazitní kapacitou, délkou koaxiálních kabelů resp. jejich stíněním by měly být potlačeny měřícím zařízením nebo přiloženým softwarem.

Hlavním cílem práce bylo vypracovat metodiku pro využití těchto charakteristik při vytváření antireflexních vrstev na již hotových článcích. V tomto případě je nutné nejprve změřit C-f charakteristiky vzorků, kdy bude vybráno ideální pásmo kmitočtů, v kterém se bude dále měřit. Následuje samostatné C-V měření, kdy je vzorek vložen do přítlačného držáku, na počítači jsou nastaveny parametry měření a příslušný software zpracuje výsledky změřené LCR metrem. Další postup je závislý od toho, k čemu mají být výsledky použity. Pokud je třeba odvodit velikost celkového náboje ve vrstvě, je postup stejný jako v kapitole 11 a využito vztahu 3.5 resp. 3.6. Z těchto vztahů se dá určit i vázaný náboj v depletiční oblasti, nicméně celková velikost a polarita vázaného náboje samostatné ARC vrstvy bude vyžadovat další zkoumání. U materiálu SiN:X je polarita vázaného náboje kladná, čemuž odpovídají i výsledky v kapitole 11. Stejně tak se domnívám, že vázaný náboj vrstev SiOx je kladný. Pro materiál Al₂O₃ jsou charakteristiky opačné, z čehož usuzuji, že vázaný náboj bude záporný. Toto by odpovídalo i teoretické úvaze (kap. 9.1.4).

Pro další zkoumání kapacitního měření na strukturách FV článků by bylo nejlepší provést velké množství měření pro různé tloušťky vrstvy za různých podmínek a tyto výsledky porovnat s výsledky z jiných měření jako je koróna (kap. 6), nebo elektrochemická metoda (kap. 3.2).

Výsledků, jež jsou zde prezentovány je možno dosáhnout jednodušeji a levněji než např. metodou korónového výboje a co je pozitivem, že CV metoda je nedestruktivní na rozdíl od metody elektrochemické. Při dodržení správných pracovních parametrů je možné docílit reprodukovatelných výsledků s velkou přesností.

13 Použitá literatura

- [1]. http://www.elmag.org/lib/exe/fetch.php/wiki:user:pankrac:x17tep:prednaska 1.pdf
- [2].Rozsívalová, Z., Frk, M. Struktura a vlastnosti materiálů. Laboratorní cvičení VUT Brno
- [3].SCHRODER,D.K. Semiconductor material and device characterization, Arizona State University, Tempe, AZ
- [4]. ABOU-RAS, D; KIRCHARTZ, T.; RAU, U. Advanced Charcterization Techniques for Thin Film Solar Cells
- [5].GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. *Crystaline Silicon Solar Cells*, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Germany
- [6].JOHNSON P.; SITES J. CIS Carrier Profiles Derived from Capacitance, Dept. of Physics, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523
- [7].FRAAS L.; PARTAIN L. Solar Cells and Their Application; WILEY and SONS INC., PUBLICATION
- [8].BRENDEL R.; Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells Physics and Technology;
 Wiley-VCH GmbH&Co. KGaA
- [9]. JEEVANDOSS C.R.; KUMARAVEL M. A Novel Method for the Measurement of the C-V Characteristic of a Solar Photovoltaic Cell; Indian institute of Technology Madras
- [10]. KOSYACHENKO L. A. Sollar Cells Thin Film Technologies;
- [11]. CRISTEA M. J. Capacitance-voltage profiling techniques for characterization of semiconductor materials and devices; Politehnica University of Bucharest; Romania
- [12]. JELLETT W. E., WEBER K. J.; Accurate Measurement of Extremely Low Surface Recombination Velocities on Charged, Oxidized Silicon Surfaces Using a Simple Metal-Oxide-Semiconductor Structure; Centre for Sustanaible Energy Systems, Canberra; Australia; 2006
- [13]. HODSON, CH.; KESSELS, E.; Using ALD for Improved Efficiency crystaline silicon solar cells; Photovoltaic World September/October 2009
- [14]. POORTMANS, J.; ARKHIPOV, V.; *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Application*; IMEC, Leuven, Belgium

14 Seznam použitých obrázků

Obrázek 2-1: Dopování zadního kontaktu solárního článku pomocí P+ oblasti	3
Obrázek 3-1: CV křivky ideální struktury MOS (N-typ) pro nízké	4
Obrázek 3-2: Vysokofrekvenční charakteristika Flat Band	7
Obrázek 4-1: Odhadnutí generační doby života u N-typu polovodiče	10
Obrázek 5-1: C-f charakteristika pro různé teploty	11
Obrázek 5-2: Rozložení pastí při 0,2 V	12
Obrázek 6-1: Připravený vzorek v testovací komoře	14
Obrázek 6-2: Napěťová závislost efektivní doby života nosičů	14
Obrázek 6-3: Závislost J _{Oe} na napětí	15
Obrázek 6-4: Odvození Sefff a jeho závislost na napětí	16
Obrázek 7-1: Struktura MOS a vlivy ovlivňující měření	17
Obrázek 7-2: Roztáhnutí křivky následkem zachyceného náboje na rozhraní	18
Obrázek 7-3: Vliv vázaného náboje na posun CV křivky pro P-typ polovodiče	19
Obrázek 7-4: Průměrné hodnoty pro flat band napětí a flat band kapacitu	20
Obrázek 8-1: Princip odrazivosti na antireflexní vrstvě	22
Obrázek 8-2: Závislost indexu lomu světla na vlnové délce	23
Obrázek 8-3: Princip a tvar převrácených pyramid	23
Obrázek 10-1: Blokové schéma měřícího zařízení	27
Obrázek 10-2: C-f charakteristika článku [11]	
Obrázek 10-3: Sklon křivek A^2/C^2 s různým přednapětím [11]	29
Obrázek 10-4: Teplotní závislost pro dva typy článků a ze závislosti A ² /C ² odvozená	hustota
děr	
Obrázek 10-5: Různá hustota děr a vzdálenost od přechodu	31
Obrázek 11-1: Vliv kmitočtu na kapacitu substrátu pasivovaného Al ₂ O ₃	32
Obrázek 11-2: Měřící pracoviště Ústavu elektrotechnologie	
Obrázek 11-3: Vlastnosti materiálu SiNx (150 nm) zjištěné CV měřením	34
Obrázek 11-4: Vlastnosti materiálu SiNx(305 nm) zjištěné CV měřením	34
Obrázek 11-5: Vlastnosti materiálu SiNx (155 nm) zjištěné CV měřením	35
Obrázek 11-6: Vlastnosti materiálu SiOx (340 nm) zjištěné CV měřením	
Obrázek 11-7: Vlastnosti materiálu SiOx (340 nm) zjištěné CV měřením	
Obrázek 11-8: CV charakteristiky (2MHz) hotového FV článku	
Obrázek 11-9: Porovnání kapacitních měření různých materiálů (200 kHz)	