

*В.Н. БОРЦОВ, д-р техн. наук, Н.И. СЛИПЧЕНКО, д-р физ.-мат. наук,
А.М. ЛИСТРАТЕНКО, канд. техн. наук, В.А. АНТОНОВА, канд. техн. наук, И.Т. ТЫМЧУК,
М.А. ПРОЦЕНКО, Я.Я. КОСТЫШИН*

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Введение

Наиболее используемыми материалами для изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФП) являются монокристаллический кремний и арсенид галлия. Постоянное увеличение энергоемкости бортовой аппаратуры современных космических аппаратов приводит к необходимости создания ФП, обладающих все более высокими значениями КПД, мощностью характеристики P_m (вырабатываемой ФП максимальной полезной мощности отнесенной к его массе) и ресурса работы. Космическая отрасль Украины имеет хорошо оснащенную базу и отработанную технологию производства ФП на основе монокристаллического кремния и не имеет возможности изготовления ФП на арсениде галлия. Поэтому разработка и производство высокоэффективных и долговечных монокристаллических Si-ФП, которые способны конкурировать с ФП из GaAs, относятся к разряду важных задач космической отрасли Украины.

Для комплектации фотоэлектрических батарей космического аппарата КС5МФ2 «Микрон», а также космических аппаратов «Січ», «Либідь» и др. в ГП НИТИП около десяти лет назад была разработана, исследована, экспериментально отработана и внедрена в производство базовая технология создания радиационноустойчивых кремниевых ФП на основе n^+-p-p^+ -структур [1 – 4].

Указанная технология разрабатывалась с использованием синхронных комбинированных технологических процессов диффузии из твердых источников и жидкорастворных композиций (ЖРК) одновременно с процессами внешнего геттерирования.

В качестве источника примеси в процессе диффузионного легирования кремния особенно привлекательно с практической точки зрения применение стекловидных пленок, полученных осаждением из растворов. При этом для создания на поверхности полупроводника легирующих пленок можно использовать те же установки, что и для нанесения фоторезиста. В базовой технологии диффузия примесей из этих пленок проводилась при температуре 1000°C в течение часа для получения мелколежащего ($x_i=0,8-1$ мкм) $p-n$ -перехода. При этом обеспечивалась высокая однородность параметров легированного слоя даже при диффузии в пластины кремния большого диаметра (более 100 мм).

Применение легированных окислов в качестве источников диффузии при изготовлении полупроводниковых приборов имеет ряд преимуществ перед обычно используемыми процессами диффузии, а именно:

- возможность регулирования концентрации диффузанта на поверхности полупроводника;
- управляемость процессом диффузии, поскольку источник примеси и полупроводниковая пластина находятся одновременно при одной и той же температуре;
- обеспечение незначительного разброса поверхностного сопротивления диффузионного слоя и хорошей воспроизводимости результатов;
- уменьшение плотности дефектов, вызванных диффузией;
- возможность синхронного проведения диффузии примесей p - и n -типа.

Наиболее важной задачей при формировании диффузионных слоев является точная регулировка поверхностного сопротивления. Применение жидкорастворных композиций позволяет подойти к решению этой проблемы с новых позиций, т.к. обеспечивается высокая точность дозировки примесных атомов в окисном слое (определяется концентрацией вещества, содержащего диффузанта, в исходном растворе) и возможность плавной регулировки поверхностной концентрации примеси в широком диапазоне. При этом обеспечивается высокая равномерность распределения диффузанта по поверхности пластины. Неравномерность диффузанта может быть вызвана лишь недостаточной гомогенностью раствора и неоднородностью толщины наносимой пленки. Подбором соответствующего режима центрифугирования и условий диффузионного процесса удается получить достаточно высокую равномерность толщины пленки, а также диффузионных легированных слоев в кремнии.

Солнечные элементы, изготовленные по базовой технологии, характеризовались следующими параметрами: $j_{кз}=40\text{мА/см}^2$; $j_{опт}=37,85\text{мА/см}^2$; $U_{хх}=0,61\text{В}$; $U_{опт}=0,51\text{В}$; $P_{опт}\approx 195\text{Вт/м}^2$; КПД $\approx 14,6\%$.

Цель работы – теоретические и экспериментальные исследования дальнейшего совершенствования технологии изготовления отечественных кремниевых высокоэффективных фотопреобразователей космического назначения и определение приоритетных направлений разработки новых конструктивно-технологических решений (КТР), способных обеспечить значения КПД и массомощностной характеристики P_m на уровне лучших европейских аналогов.

Проведенные исследования показали, что для повышения эффективности фотопреобразования необходимо решить следующие задачи:

- увеличить составляющие фототока, генерируемого в базовой области и в легированном слое;
- уменьшить последовательное сопротивление фотопреобразователя при обеспечении роста коэффициента заполнения FF вольт-амперной характеристики и воспроизводимости значений этого параметра;

Для увеличения составляющей тока, генерированного в легированном слое, авторами исследована технология, обеспечивающая получение специфического фронтального профиля распределения примеси типа „клюв”.

Концентрация примеси, достигая максимального значения $\sim 10^{27}\text{м}^{-3}$ вблизи фотоприемной поверхности, должна резко уменьшаться на очень малых расстояниях от поверхности. При таком концентрационном профиле вблизи фронтальной поверхности фотопреобразователя создается поле, ускоряющее движение генерированных в приповерхностном слое носителей в направлении к p - n -переходу и обеспечивающее уменьшение эффективной скорости поверхностной рекомбинации на фронтальной поверхности и в объеме тонкого фотоприемного слоя.

Благодаря такому профилю распределения примеси уменьшается вклад легированного слоя непосредственно под контактной сеткой в последовательное сопротивление фотопреобразователя без возрастания скорости рекомбинации носителей заряда (особенно вследствие рекомбинации по механизму Оже) в приповерхностной области, что способствует повышению фоточувствительности фотопреобразователя в коротковолновой области спектра солнечного излучения и возрастанию тока короткого замыкания.

Содержание работы

Для достижения поставленной цели решалась задача расчета и экспериментального исследования режимов, обеспечивающих концентрационный профиль типа «клюв».

Формирование фронтального n^+ - p -перехода с высокой поверхностной концентрацией фосфора без эффектов, связанных с высоким уровнем легирования, осуществлялось двухэтапной диффузией фосфора с использованием жидкорастворных композиций КФК-15-15 и КФК-50-10.

В качестве исходного материала для n^+p-p^+ структур использован кремний марки КДБ-10, имеющий концентрацию легирующей примеси $N_a = 1,345 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ [7].

Расчет режимов процесса двухэтапной диффузии производили при следующих исходных данных: концентрация в базовой области N_a ; требуемая глубина залегания n^+p -перехода x_i ; требуемое значение поверхностного сопротивления R_s и поверхностной концентрации N_0 после проведения процесса двухэтапной диффузии.

Для выбранного варианта специфического концентрационного профиля легирующей примеси на первом этапе формирования n^+p -перехода проводилась диффузия из КФК-15-15 при $T = 950^\circ\text{C}$ в течение 60 мин, а на втором этапе – кратковременная диффузия из КФК-50-10 при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

Расчет режимов процесса двухэтапной диффузии из ЖРК проводился с учетом теоретических основ диффузии из стекловидных пленок.

Использованы исходные уравнения:

$$\frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} - \frac{1}{D_1} \frac{\partial N_1}{\partial t} = 0, \quad -l < x < 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 N_2}{\partial x^2} - \frac{1}{D_2} \frac{\partial N_2}{\partial t} = 0, \quad x > 0, \quad (2)$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} N_1 &= N_{10} & -l < x < 0; \\ N_2 &= 0 & x > 0 \end{aligned}$$

и граничными условиями:

$$\left. \frac{\partial N_1}{\partial x} \right|_{x=-l} = 0 \quad (3);$$

$$D \left. \frac{\partial N_1}{\partial x} \right|_{x=0} = D_2 \left. \frac{\partial N_2}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (4)$$

$$N_2 = 0 \quad \text{при } x = \infty; \quad (5)$$

$$N_1 = N_2 \quad \text{при } x = 0. \quad (6)$$

Решение уравнений (1), (2) (для достаточно толстого слоя или малой длительности процесса диффузии $l \rightarrow \infty$) имеет вид

$$\frac{N_1}{N_0} = 1 - \frac{1}{\sigma + 1} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}; \quad (7)$$

$$\frac{N_2}{N_{10}} = \frac{m\sigma}{\sigma + 1} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}; \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}. \quad (9)$$

Поверхностная концентрация и распределение $N(x, t)$ описываются формулами

$$\frac{N_{2s}}{N_{10}} = \frac{mN_{1s}}{N_{10}} = \frac{m\sigma}{\sigma + 1} \quad \text{при } x = 0;$$

$$N_{2s} = N_{10} \frac{m\sigma}{\sigma + 1}; \quad (10)$$

$$N(x, t) = N_{2s} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}.$$

В приведенных выражениях: N_1 и D_1 – концентрация примеси и коэффициент диффузии в стекловидном слое; N_2 и D_2 – концентрация примеси и коэффициент диффузии в кристалле; l – толщина стекловидного слоя; $x = 0$ – граница раздела стекловидного слоя и кристалла; N_{10} – исходная концентрация примеси в стекловидной пленке; m – коэффициент сегрегации; N_s – поверхностная концентрация на границе раздела Si – SiO₂.

Исходная концентрация примеси в стекловидном слое:

$$N_{10B} [\text{см}^{-3}] = 1,73 \cdot 10^{18} \cdot u(265 - 0,8 \cdot u);$$

$$N_{10P} [\text{см}^{-3}] = 8,5 \cdot 10^{17} \cdot u(265 - 0,25 \cdot u),$$

где u – весовой процент ангидрида в диффузante.

Алгоритм расчета параметров процесса формирования n^+ - p -фронтального перехода включает следующие шаги:

– определение концентрации атомов примеси по формулам:

$$N_{10} = 2,25 \cdot 10^{20} u [\text{см}^{-3}] \text{ в пленке КФК-15-15;}$$

$$N_{10} = 8,5 \cdot 10^{17} u(265 - 0,25u) [\text{см}^{-3}] \text{ в пленке КФК-50-10;}$$

– определение поверхностной концентрации N_s , на границе раздела Si-SiO₂:

$$N_s = N_{10} \frac{m\sigma}{\sigma + 1},$$

где m – коэффициент сегрегации; $\sigma = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$; D_1, D_2 – коэффициенты диффузии примеси в

SiO₂ и Si при температуре процесса;

– расчет распределения концентрации примеси исходя из того, что при толщине стекловидной пленки $\sim 0,15-0,20$ мкм ее можно считать неограниченным источником диффузанта производится по формуле

$$N(x) = N_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}.$$

Расчетные профили n^+ - p -фронтального перехода, полученного двухэтапной диффузией из жидкорастворных композиций, приведены на рис. 1 (1^й этап – 950^oC, 60 мин; 2^й этап – 1000^oC, 10 мин.;).

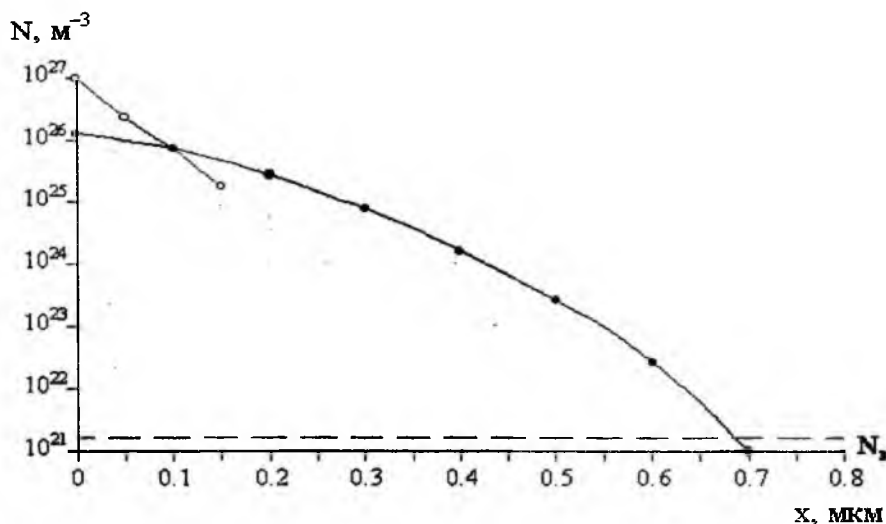


Рис. 1. Концентрационный профиль распределения фосфора при использовании двухэтапной диффузии из жидкорастворных композиций типа КФК-15-15 и КФК-50-10

Как известно, при радиационном воздействии основной причиной ухудшения фотоэлектрических характеристик облучаемых фотопреобразователей является уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда и однозначно связанной с ним диффузионной длины L . При исследовании изменения диффузионной длины вследствие радиационных повреждений установлено, что уменьшение L_p в кремнии n -типа происходит быстрее, чем L_n в кремнии p -типа. Известно также, что фотопреобразователи, изготовленные из кремния, выращенного по методу Чохральского, более устойчивы к «фотонной деградации» по сравнению с фотопреобразователями, изготовленными из бестигельного кремния. Поэтому в качестве исходных кремниевых пластин для фотопреобразователей космического применения использовался монокристаллический кремний p -типа, легированный бором, выращенный по методу Чохральского. При экспериментальных исследованиях фотопреобразователей со структурой $p^+ - n - n^+$ использовали кремний с удельным сопротивлением $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ с ориентацией пластин в плоскости (100) и временем жизни неосновных носителей более 100 мкс . В этом случае кремний имеет минимальное количество дефектов, такие пластины можно в случае необходимости текстурировать. По стоимостным и по качественным характеристикам такой кремний удовлетворяет поставленной задаче создания высокоэффективных фотопреобразователей.

Полученные результаты

Разработка фотопреобразователей с мелким $n^+ - p$ -переходом в значительной мере решила проблему пространственного разделения носителей заряда, генерированных коротковолновым излучением. Фототок фотопреобразователя равен сумме фототоков из легированной и базовой областей. Ток, возбуждаемый длинноволновой частью спектра современных кремниевых фотопреобразователей с мелкозалегающим $p - n$ -переходом на $80 - 90\%$ определяется базовой областью. За ток, возбуждаемый светом с $\lambda < 0,5 \text{ мкм}$, почти полностью ответственна легированная область. Коэффициент поглощения излучения с длиной волны $\lambda = 0,5 \text{ мкм}$ для кремния равен примерно $1,14 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. При этом излучение проникает в кремний на глубину около $0,9 - 1,0 \text{ мкм}$. В таком случае при глубине $p - n$ -перехода $0,9 - 1,0 \text{ мкм}$ концентрация легирующей примеси в диффузионном слое должна быть такой, чтобы обеспечить диффузионную длину неосновных носителей больше глубины $p - n$ -перехода, т.е. $5 - 10 \text{ мкм}$. Такой диффузионной длине соответствует величина поверхностной концентрации порядка $1 \div 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и поверхностное сопротивление $R_s = 50 - 100 \text{ Ом/кв}$ (при глубине $p - n$ -перехода $x_i = 1,0 \text{ мкм}$). При оптимальной конструкции фронтальной контактной сетки выбранные параметры диффузионного слоя позволяют существенно улучшить условия пространственного разделения носителей заряда, генерированных коротковолновым излучением, поглощенным в диффузионном слое.

Использование жидкорастворных композиций позволяет управлять величиной поверхностного сопротивления с целью получения расчетных характеристик сопротивления растекания диффузионных областей фотопреобразователей и оптимизировать геометрию контактной гребенки для получения минимально возможного последовательного сопротивления, т.е. для получения максимально возможного КПД фотопреобразователя [8,9].

Применение исследованной технологии получения концентрационного профиля типа „клюв” обеспечило следующие улучшенные фотоэлектрические параметры солнечных элементов: $j_{кз} = 41 - 42 \text{ мА/см}^2$; $U_{хх} = 0,61 - 0,62 \text{ В}$; $FF = 0,75 - 0,78 \text{ отн.ед}$; $P_{\text{опт}} = 200 - 210 \text{ Вт/м}^2$.

Заключение

Результатом проведенных исследований является разработанная усовершенствованная технология изготовления радиационноустойчивых фотопреобразователей космического назначения с концентрационным профилем типа „клюв” вблизи фронтальной поверхности и с повышенной эффективностью преобразования солнечного излучения.

Главным преимуществом разработанных авторами конструктивно-технологических решений является тот факт, что они могут служить базой для дальнейшего их совершенствования.

Приоритетными направлениями повышения эффективности отечественных кремниевых ФП и их массомощностных характеристик являются:

- уменьшение толщины ФП;
- снижение потерь солнечной энергии на отражение путем создания эффективной системы захвата света текстурированной поверхностью ФП;
- уменьшение рекомбинационных потерь на тыльной и фронтальной поверхностях ФП;
- формирование отражающего ИК-излучение слоя на тыльной поверхности ФП;
- разработка тыльноконтактных ФП обеспечивающих снижение потерь солнечной энергии связанных с затенением фронтальной поверхности контактной сеткой.

Список литературы: 1. Антонова В.А. Твердотельные солнечные фотопреобразователи на основе жидкорастворных композиций / В.А. Антонова, А.М. Листратенко, Б.И. Макаренко, Н.И. Слипченко // Технология приборостроения. – 1999. – Вып. 3. – С. 54-57. 2. Антонова В.А. Высокоэффективные солнечные элементы на основе жидкорастворной технологии / В.А. Антонова, А.М. Листратенко, Н.И. Слипченко // Радиотехника: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб. – 2000. – Вып. 115. – С. 90-94. 3. Антонова В.А. Высокоэффективные дешевые кремниевые фотопреобразователи для наземного и космического применения // В.А. Антонова, В.Н. Борщев, А.М. Листратенко, Н.И. Слипченко // Сб. науч. трудов (по материалам 6-й международной конференции “Теория и техника передачи, приема и обработки информации”). – Харьков: ХТУРЭ. – 2000. – С. 461. 4. Листратенко А.М. Исследование и разработка малозатратной технологии изготовления высокоэффективных фотопреобразователей космического назначения // Радиотехника: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб. – 2001. – Вып. 121. – С. 121-125. 5. Антонова В.А. Оптимизация кремниевых солнечных элементов на основе n^+p-p^+ -структур / В.А. Антонова, В.Н. Борщев, В.А. Золотарев, А.М. Листратенко, Н.И. Слипченко // Радиотехника: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб. – 2001. – Вып. 120. – С. 115-161. 6. Антонова В.А. Перспективные конструкторско-технологические решения монокристаллических кремниевых фотопреобразователей космического назначения / В.А. Антонова, В.Н. Борщев, В.Р. Копач, Н.П. Клочко, А.М. Листратенко, Е.В. Рогожкин, Н.И. Слипченко, И.Т. Тымчук // Радиотехника: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб. – 2002. – Вып. 125. – С. 110-116. 7. Antonova V.A. Comprehensive optimization on the frontal structure elements of solar cells for space application / V.A. Antonova, V.N. Borschev, V.R. Kopach, N.P. Klochko, A.M. Listratenko, N.I. Slipchenko, V.I. Shkalet // Functional materials. – 2003. – Vol.10, №1. – P.168-175.

Харьковский национальный
университет радиоэлектроники

Поступила в редколлегию 15.01.2011