

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОРАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ.

В течение последних нескольких лет достигнут значительный прогресс в создании монокристаллических кремниевых солнечных элементов (СЭ). У кремниевых СЭ с n^+p-p^+ -структурой при однократной освещенности получен КПД более 20 % .[1] Повышению эффективности этих СЭ способствовали текстурированная фронтальная поверхность, двухслойные просветляющие покрытия, пассивирующее покрытие на тыльной поверхности и другие усовершенствования, которые существенно усложнили технологический маршрут изготовления и, соответственно повысили стоимость СЭ .

Целью данной работы является разработка простой технологии, обеспечивающей значительное снижение стоимости СЭ при сохранении их высоких фотоэлектрических характеристик.

При разработке конструктивно-технологических СЭ были поставлены следующие задачи:

- а) увеличить составляющие фототока, генерируемого как в базовой области, так и в легированном слое;
- б) уменьшить последовательное сопротивление СЭ, обеспечив при этом возрастание коэффициента заполнения ВАХ до уровня 75÷78 % и воспроизводимость высоких значений этого параметра;
- в) частично устранить отрицательное влияние неоднородности параметров исходных кремниевых пластин, в том числе флюктуаций по площади поверхности пластин концентрации легирующей примеси и дефектов, на выходные характеристики СЭ;
- г) оптимизировать параметры фронтальной контактной сетки;
- д) оптимизировать технологический маршрут изготовления СЭ.

Так как основную стоимость СЭ создает используемый при его производстве кремний, то снизить стоимость СЭ прежде всего можно путем применения кремния невысокого качества, имеющего низкую цену. В связи с резким сокращением производства в полупроводниковой микроэлектронной промышленности в Украине скопилось большое количество кремния n -типа диаметром 76÷100 мм с удельным сопротивлением 4,5÷7,0 Ом·см, изготовленного по методу Чохральского, с ориентацией пластин в плоскости (100). Так как в этом случае кремний имеет минимальное количество дефектов, и, кроме того, такие пластины можно в случае необходимости текстурировать, то такой кремний и по стоимостным, и по качественным характеристикам удовлетворяет поставленной задаче создания высокоэффективного дешевого СЭ. Сверх того, использование n -Si позволяет применять процессы внешнего геттерирования с помощью сильнолегированных фосфором слоев. В качестве исходного кремния был выбран кремний n -типа КЭФ-4,5÷7,5 диаметром 76 мм.

Как известно, разработка СЭ с n - p переходом, расположенным на малой глубине (менее 1 мкм), в значительной мере решила проблему пространственного разделения носителей заряда, генерированных коротковолновым излучением.[2, 3] Фототок СЭ равен сумме фототоков из легированной и базовой областей. Ток возбуждаемых длинноволновой частью спектра современных кремниевых СЭ с мелкозалегающим p - n переходом на 80-90 % определяется базовой областью. За ток, возбуждаемый светом с $\lambda < 0,5$ мкм, почти полностью ответственна легированная область. Коэффициент поглощения излучения с длиной волны $\lambda = 0,5$ 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 мкм. В таком случае при глубине p - n перехода 0,9÷1,0 мкм концентрация легирующей примеси в диффузионном слое должна быть такой, чтобы обеспечить диффузионную длину неосновных носителей больше глубины p - n перехода, т. е. больше 1,0 мкм. Выполнение этого требования позволит существенно улучшить условия пространственного разделения носителей заряда, генерированных коротковолновым излучением, поглощенным в диффузионном слое. Оптимальной является диффузионная длина неосновных носителей, равная 5÷10 мкм. Такой диффузионной длине соответствует величина поверхностной концентрации порядка $1 \div 5 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ и поверхностному сопротивлению $R_s = 50 \div 100 \text{ Ом/кв}$ (при глубине p - n перехода $x_j = 1,0$ мкм). При улучшенной конструкции фронтальной контактной сетки выбранные параметры диффузионного слоя позволят существенно улучшить условия пространственного разделения носителей заряда, генерированных коротковолновым излучением, поглощенным в диффузионном слое.

Кроме того, глубина p - n перехода $x_j = 1,0$ мкм обеспечивает его высокие электрические характеристики, так как применение в данной разработке исходного кремния невысокого качества не позволяет снизить глубину залегания p - n перехода до 0,3÷0,5 мкм из-за резкого ухудшения параметров p - n

перехода. Есть ещё одна причина, по которой глубина диффузионного слоя не должна быть менее 1,0 мкм. В этом случае возможно применение кремниевых пластин с пилентравленной поверхностью вместо полированной, что позволяет ещё больше снизить стоимость СЭ.

Для повышения эффективности разделения носителей заряда фронтальным (фотоприёмным) переходом предложена конструкция СЭ с p^+-n-n^+ -структурой, схема которой изображена на рис. 1

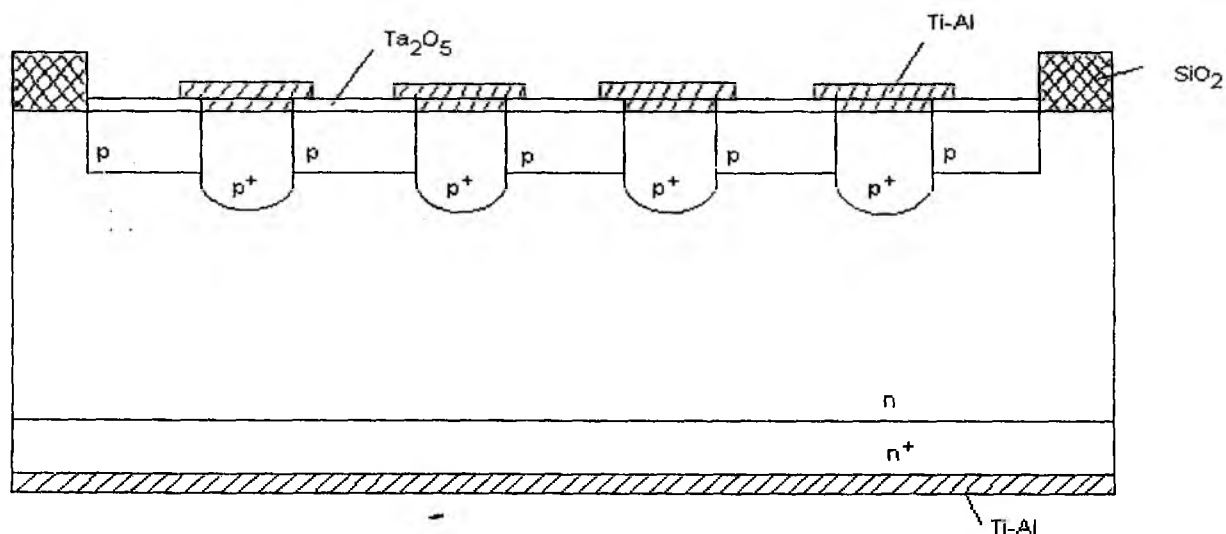


Рис.1 – Структура кремниевого СЭ

Отличительная особенность структуры состоит в том, что под полосами металлического контакта расположены области p^+ -типа, имеющие почти на три порядка большую поверхностную концентрацию по сравнению с открытой фотоприёмной областью $p-n$ перехода. Подобная форма поверхностного слоя с дырочной проводимостью позволяет значительно снизить последовательное сопротивление СЭ и тем самым обеспечить высокую выходную мощность. Изолирующий слой SiO_2 толщиной 1 мкм по периметру СЭ предотвращает шунтирование перехода вследствие диффузии на краевых участках элементов. Просветляющее покрытие, выполненное из однослойной плёнки Ta_2O_5 или TiO_2 вместо ZnS , позволяет сместить максимум спектральной чувствительности в коротковолновую область спектра. Контакты к фронтальной и тыльной поверхностям выполнены на основе структуры $Ti-Al$. Диффузионные слои предполагается формировать с помощью жидкорастворных композиций типа КБК и КФК, имеющих в качестве легирующих примесей бор и фосфор. Наиболее важной задачей при формировании диффузионных слоёв является точная регулировка поверхностного сопротивления. Использование эмпирических режимов двухстадийного процесса диффузии характеризуется большим числом возможных комбинаций взаимосвязанных параметров процесса и получаемых структур, поэтому применение традиционных методов диффузии в производстве СЭ требует практически постоянной регулировки и проведения контрольных процессов [4, 5, 6].

Применение жидкорастворных композиций позволяет подойти к решению этой проблемы с новых позиций. Технологию на основе жидкорастворных композиций характеризуют такие преимущества [7]:

- высокая точность дозировки в окисном слое. Дозировка примеси определяется лишь концентрацией вещества, содержащего диффузант, в исходном растворе. Точность этой концентрации зависит только от точности взвешивания и приготовления раствора;
- возможность плавной регулировки поверхностной концентрации примесей в широком диапазоне и получение воспроизводимых $p-n$ переходов с малой глубиной залегания за одну стадию диффузии;
- равномерность распределения диффузанта по поверхности пластины.

Высокая равномерность обусловлена тем, что в процессе получения плёнок не используется присущий известным способам диффузии перенос диффузанта с помощью газообразного потока. Неравномерность диффузанта может быть вызвана лишь недостаточной гомогенностью раствора и неоднородностью толщины наносимой плёнки. Подбором соответствующего режима центрифугирования

ния и условий диффузионного процесса удаётся получить достаточно высокую равномерность толщины плёнки, а также диффузионных легированных слоёв в кремнии.

Известно [8], что скорость диффузии в значительной степени зависит от концентрации примеси, содержащейся в окисных плёнках. В свою очередь поверхностные слоевые сопротивления кремния зависят от температуры и длительности процессов диффузии, а также от изменения состава газовой среды в диффузионных печах. Варьируя процентное содержание окислов примеси в плёнках КФК и КБК, температуру и длительность процессов можно обеспечить получение выбранных параметров фотоприёмного и тыльного диффузионных слоёв СЭ.

Ниже приводятся некоторые результаты экспериментальных исследований диффузии бора и фосфора из жидкорастворных композиций. Как уже говорилось ранее [3], для сохранения высокого времени жизни неосновных носителей в исходной кремниевой пластине диффузионные процессы должны проходить при возможно низких температурах. Обычно это температуры от 900°С до 1000°С. В этом диапазоне температур были проведены исследования нескольких типов жидкорастворных композиций, имеющих в качестве легирующих примесей бор и фосфор от 5 до 50 весовых процентов в составе плёнки и экспериментально сняты зависимости удельного поверхностного сопротивления от длительности и температуры диффузии. Процесс диффузии проводился в электропечах типа СДО125-15/3 в атмосфере аргона или азота на кремниевых пластинах типа КЭФ-4,5 (100) и КДБ-10 (111) с двусторонней полировкой.

На рис. 2 представлена зависимость удельного поверхностного сопротивления R_s диффузионных слоёв от процентного содержания борного и фосфорного ангидрида в плёнке. Диффузия проводилась в течение 90 мин. при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона.

На рис. 3 показана зависимость удельного поверхностного сопротивления диффузионных слоёв от длительности диффузии и от процентного содержания борного и фосфорного ангидрида в стекловидной плёнке. Диффузия проводилась также при $T = 1000^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона.

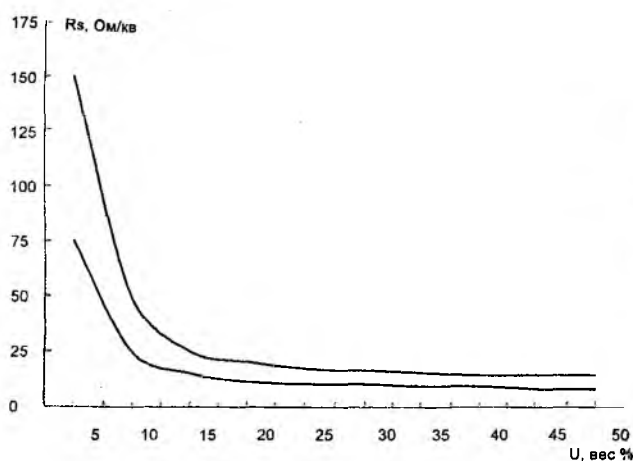


Рис. 2 – Зависимость удельного поверхностного сопротивления диффузионных слоёв от процентного содержания борного и фосфорного ангидрида в плёнке.

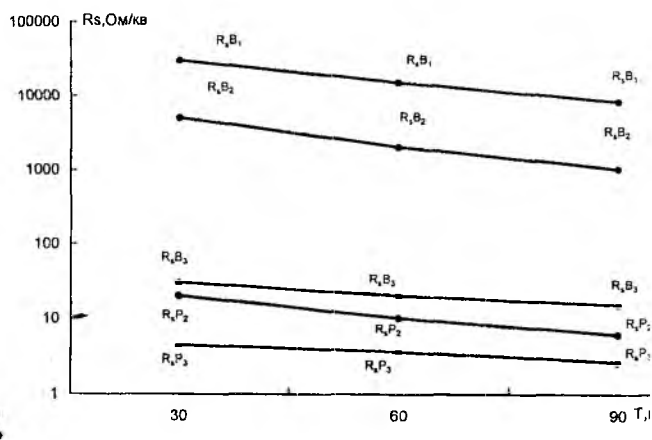


Рис.3 – Зависимость удельного поверхностного сопротивления диффузионных слоёв от длительности диффузии.

Кривые, помеченные индексами 1,2,3, сняты при содержании B_2O_3 и P_2O_5 в стекловидной плёнке равном 5,15 и 50 вес% соответственно.

В табл. 1 представлена зависимость удельных поверхностных сопротивлений диффузионных слоёв от температуры для стекловидных плёнок с различным процентным содержанием фосфорного ангидрида.

Таблица 1

$T, ^\circ\text{C}$	900		950		1000	
Тип композиц.	15% P_2O_5	50% P_2O_5	15% P_2O_5	50% P_2O_5	15% P_2O_5	50% P_2O_5
$R_s(\text{Ом/кв})$	800	350	450	200	15,0	3,6

Диффузия проводилась в течение 30 мин. в диапазоне температур от 900 до 1000° С в атмосфере аргона. Плёнки наносились на кремниевые пластины, подготовленные для исследования процесса диффузии, при вращении центрифуги со скоростью 3500 об/мин. Толщина плёнок составляла 0,1±0,13 мкм.

Как видно из полученных результатов, представленных на рис. 2, 3 и в табл. 1 с помощью исследуемых жидкорастворных композиций можно уверенно управлять поверхностным слоевым сопротивлением в целях получения расчётных характеристик сопротивления растекания диффузионных областей СЭ и, следовательно оптимизировать геометрию контактной гребёнки чтобы добиться минимально возможного последовательного сопротивления, т. е. получения максимально возможного КПД СЭ.

Как известно [10] диффузия бора в кремнии вносит свои изменения в структуру дефектов при поверхностной области кремниевых пластин. Замечено, что после диффузии размер дефектов увеличивается в следствии дополнительного осаждения примеси. Наличие преципитатов SiO₂, которых очень много в кремнии, полученном по методу Чохральского, тормозит фронт диффузии прямым блокированием атомов бора, имеющие большую растворимость в окислах кремния, чем в кремнии. Это приводит к появлению токов утечки в области р-п перехода. Кроме того, при диффузии в кремниевые пластины примесей с высокой поверхностной концентрацией в кристалле возникает большое количество дислокаций (причём в области, где концентрация лежит в пределах от 10²⁰ до 10²¹ см⁻³); плотность дислокаций может достигать 10⁸–10⁹ см⁻² [9]. В результате этого значительно увеличиваются поверхностные токи утечки р-п переходов. Поэтому при создании СЭ типа р⁺-п-п⁺ необходимо так отработать режимы диффузии бора, при которых диффузионные слои имеют наилучшие фотопреобразующие характеристики по чувствительности, чтобы добиться минимальных токов утечки.

В табл. 2 приведены значения темновых токов утечки СЭ с п⁺-п-п⁺-структурой площадью ~1 см² для четырёх типов диффузионных слоёв, полученных диффузией бора из плёнок типа КБК-5-5, КБК-15-10, КБК-30-10 и КБК-50-5 соответственно имеющих в своём составе 5, 15, 30 и 50 % легирующей примеси В₂О₃, а также КФК-15-15, КФК-50-10 (15 и 50 % Р₂О₅). Диффузия проходила при Т = 1000° С в течение 120 мин. в атмосфере аргона. Темновые токи измерялись при I_{обр} = 5 В.

Таблица 2

Тип ЖРК	КБК-5-5	КБК-15-10	КБК-30-10	КБК-50-5	КФК-15-15	КФК-50-10
I _{ут} , А		≥5*10 ⁻⁴		>10 ⁻²	≥10 ⁻⁷	≥10 ⁻⁶

Как известно [8], в стекловидной боросиликатной плёнке прочность химической связи В₂О₃ в SiO₂ слабее, чем связь Р₂О₅ с SiO₂ в фосфоросиликатной плёнке. По этой причине стекловидные плёнки, образованные из растворных композиций типа КБК, можно считать хорошими внешними твердотельными источниками бора, подобно используемым с этой целью пластинам из нитрида бора.

В табл. 3 представлены результаты исследований процессов диффузии из жидкорастворной композиции типа КБК-50-5 в различных газовых средах. Из таблицы видно, что диффузии из плёнки в атмосфере азота свойственно более высокое удельное поверхностное сопротивление (почти в 2 раза) по сравнению с диффузией в атмосфере аргона. При этом при диффузии в атмосфере аргона наблюдается гораздо более высокая равномерность R_s по пластине. Диффузия проводилась при температуре Т = 1000° С в течение 120 мин.

Таблица 3

Параметр	Характеристика процесса: 1000°С; 2 часа			
	КЭФ-4,5(100)	КДБ-2(100)	КЭФ-4,5(100)	КДБ-2(100)
R _s (центр), Ом/кв ΔR _{smax} , Ом/кв	Из плёнки КБК-50-5 в Ar		Из плёнки КБК-50-5 в N ₂	
	26	11,1	34,2	32,2
	20,08-41,5	11,1-13,1	41,5-83,5	28,2-34,6
	Из плёнки КБК-50-5 на КЭФ-4,5 в Ar		Из плёнки КБК-50-5 на КЭФ-4,5 в N ₂	
	22,6		32,5	
	23,7-36		32,5-54,2	
Из плёнки КБК-50-5 на КДБ-2 в Ar		Из плёнки КБК-50-5 на КДБ-2 в N ₂		
16,8		30		
15,5-33,3		30-58		

При проведении диффузии бора из плёнки КБК-50-5 в качестве внешнего источника при тех же условиях получены аналогичные результаты, что и при непосредственной диффузии из плёнки КБК-50-5 в кремниевую пластину. При этом также наблюдалась более высокая равномерность R_s по пластине при диффузии в атмосфере аргона по сравнению с диффузией в атмосфере азота.

Как известно [11], хорошую воспроизводимость параметров диффузионных слоёв очень трудно обеспечить в области малых концентраций диффузанта, так как в этой области зависимость поверхностного сопротивления от концентрации легирующей примеси в плёнке наиболее резко выражена. В связи с этим влияние климатических условий при нанесении также особенно заметно в случае использования растворных композиций с малым содержанием диффузанта. Экспериментально установленные закономерности влияния климатических условий на характеристики плёнок позволяют выбрать условия нанесения, обеспечивающие достаточно высокую воспроизводимость состава и свойств плёнок. Так, в качестве оптимальных условий осаждения плёнок из растворов тетраэтоксилана можно рекомендовать относительную влажность 50-60 % при 18-22° С и температуру раствора перед нанесением около 20°С.

В заключение можно сделать вывод о том, что применение жидкорастворных композиций существенно упрощает задачу создания р-п переходов с требуемыми параметрами, позволяет сократить цикл изготовления СЭ и их стоимость.

Список литературы: [1] *И.П.Гаврилова*. Практическая разработка солнечных кремниевых элементов большой площади // Прямое преобразование тепловой и химической энергии в электрическую. Экспресс-информация. – М.: ВИНТИ.– 1991.– №6.– С.1-7. [2] *Установки прямого преобразования энергии светового излучения в электрическую* // Итоги науки и техники. Сер. «Исследование космического пространства».–1979.– Т.13.–128 с. [3] *М.М.Колтун*. Солнечные элементы. – М.: Наука, 1987. – 191с. [4] *Р.Бургер, Р.Донован*. Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия.– М.: Мир, 1969. – 452с. [5] *С.Зи*. Технология СБИС.– М.: Мир, 1986.–Т.1. – 404 с; Т.2. – 453с. [6] *Применение силикатных плёнок, полученных из растворов, в планарной технологии* / Б.Г.Грибов, З.А.Зайцевская, А.Р.Звездочкин, К.В.Зиновьев. // Электронная промышленность. – 1978. – Вып.1(61). – С.44-48. [7]. *Новый способ получения плёнки SiO₂, содержащей диффузанта* / Н.Е.Приходько, Л.Ф.Чепик, А.И.Борисенко и др // Вопросы радиоэлектроники. Серия ТПО.– 1970. – Вып.4. – С.3-7. [8] *Использование растворных композиций при низкотемпературной диффузии фосфора и бора в кремний* / В.В.Заддэ, К.В.Зиновьев, Д.С.Стребков и др.// Электронная промышленность.–1980.– Вып.1.– С.53-55. [9] *Тонкие неорганические плёнки в микроэлектронике*. / А.И.Борисенко, В.В.Новиков, Н.Е.Приходько и др.– Л.: Наука, 1972. – С.85-91. [10] *А.П.Карацуба, Т.П.Тимашева*. Влияние термического окисления на образование дефектов структуры в монокристаллическом кремнии // Обзоры по электронной технике. Серия 2. Полупроводниковые приборы.– М.: ЦНИИ «Электроника», 1985.– Вып.1(1092).– С.24–25. [11] *К.В.Зиновьев*. Растворные композиции для электронной техники // Электронная промышленность. – 1980.– Вып.8.– С 93–96.

Харьковский государственный технический университет радиоэлектроники

Поступила в редколлегию 24.05.2000