

ЕЛЕКТРОНІКА, РАДІОТЕХНІКА ТА ЗАСОБИ ТЕЛЕКОМУНІКАЦІЙ

УДК 621.383

О.А. Мариненко

ОПТИЧНІ І ПАСИВУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДУ КРЕМНІЮ

Вступ

Напівпровідникові фотоелектричні перетворювачі забезпечують безпосереднє перетворення сонячної енергії в електричну. Основна проблема у значному поширенні фотоенергетичних систем полягає в необхідності підвищення коефіцієнта корисної дії (ККД) і зниженні питомої вартості вироблюваної енергії. Досягнення ККД рівня 15–18% для кремнієвих фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) з питомою вартістю вироблюваної електричної потужності 3,0–3,5 дол./Вт дало новий поштовх розвитку фотоенергетичних систем. Основними напрямками в цій галузі слід вважати фотоелектричні перетворювачі на основі монокристалічного, мультикристалічного, аморфного кремнію, потрійних напівпровідникових з'єднань A^3B^5 і систем Cu–In–Se [1–8].

Ключові моменти широкого розвитку фотоенергетики у світі і в Україні зосереджено на значному підвищенні ефективності перетворення сонячної енергії в електричну та зниженні собівартості вироблюваної енергії. Відповідно до програми США SAI (“Сонячна американська ініціатива”) [9] передбачена могутня підтримка американських фірм і університетів (більше 10 млрд дол.), що займаються розробкою і великомасштабним виробництвом фотоелектричних модулів і систем. Для забезпечення конкурентоздатності фотоенергетичних систем з відомими джерелами енергії (викопне паливо, атомна енергетика та інші види поновлюваної енергії) необхідно знизити вартість одного вата пікової потужності як мінімум у два рази (менше 2,2 дол./Вт) і збільшити до 2030 р. обсяг виробництва в 1000 разів [10, 11]. При цьому треба враховувати поширеність базового матеріалу в природі, екологічну чистоту не тільки готових фотоенергетичних систем (ФЕС), але й технологічних процесів їх виготовлення, енерговитрати виробництва і термін їх окупності. В даний час більше 90% всього обсягу виробництва ФЕС становлять плоскопанельні модулі з кристалічного і мультикристалічного кремнію [11]. У цьому напрямку планується підвищення ефективності пе-

ретворення з 12–16 до 20–22% за рахунок удосконалення конструктивно-технологічних параметрів і зниження витрати кремнію більше ніж у два рази, оскільки 50% вартості модуля становить ціна вихідних кремнієвих пластин.

За останні роки розмір основних фотоелектричних перетворювачів зріс від 100×100 до 156×156 мм, що забезпечує зниження втрат енергії на вузлах з'єднання при роботі фотоелектричних перетворювачів у складі фотоелектричного сонячного модуля. Такі планарні розміри, безумовно, ведуть до збільшення впливу стану поверхні на вихідні електрофізичні параметри ФЕП.

Відносно низька ефективність перетворення сучасних фотоелектричних перетворювачів на кремнії зумовлена втратами перетворення короткохвильової і інфрачервоної області спектра сонячного випромінювання, втратами в результаті поверхневої й об'ємної рекомбінації, а також оптичного відображення. Це висуває проблему необхідності розробки нових методів перетворення короткохвильового випромінювання, технологічних прийомів пасивації, гетерування і наноструктурування поверхні.

Поглинання сонячного випромінювання відбувається в приповерхній зоні ФЕП, тому для досягнення високої ефективності перетворення сонячної радіації необхідно забезпечити мінімальні втрати, зумовлені процесами відображення світла, рекомбінацією і нефотоактивним поглинанням.

У розробленій технології виготовлення ФЕП на основі монокристалічного і полікристалічного кремнію (1980 р.) і при наступному впровадженні її в серійне виробництво було запропоновано як покриття, що просвітлює і пасивує, нітрид кремнію, який одержували плазмохімічним методом при температурах осадження 350°C [12–14]. Синтез нітриду кремнію в тліючому розряді із силану та аміаку приводив до ефективної пасивації поверхні кремнію воднем. Зараз цей метод широко застосовується при виробництві ФЕП багатьох закордонних фірм, але процес потребує подальшого удосконалення.

Постановка задачі

Мета даної статті полягає в дослідженні основних фізико-технологічних процесів виготовлення кремнієвих фотоелектричних перетворювачів ФЕП, установленні впливу технологічних параметрів осадження плазмохімічного нітриду кремнію на характеристики ФЕП та режимів оптимізації для підвищення ККД.

Задачами, що розв'язуються для досягнення вказаної мети, є порівняльна характеристика плівки нітриду кремнію з іншими типами антивідбивальних і пасивувальних шарів, що широко використовуються в крупносерійних виробництвах ФЕП на великоформатних кремнієвих пластинах, встановлення особливостей формування плівки нітриду кремнію при використанні як бази фотоелектричного перетворювача монокремнієвої та мультикремнієвої пластин.

Параметри антивідбивальних покриттів для кремнієвих ФЕП

Основним призначенням антивідбивальних покриттів (АВП) є зменшення коефіцієнта відбиття світла від поверхні робочої поверхні приладу. При створенні кремнієвого ФЕП першочергово треба звернути увагу на його власну спектральну характеристику (рис. 1). При цьому стає очевидним, що для кремнієвого ФЕП потрібно вибирати АВП, який забезпечує мінімальний коефіцієнт відбиття в діапазоні довжин хвиль 0,4–1 мкм. Не існує поверхонь, оптичні властивості яких є неселективними в дуже широкому діапазоні спектра. Поглинаючи частину випромінювання з видимої частини спектра, поверхні тіл відбивають іншу частину спектра, визначаючи колір поверхні.

Отже, при виборі АВП для ФЕП першочергово слід визначити основні параметри необхідної плівки АВП. Вихідними даними при розрахунку є спектральна залежність коефіцієнта відбиття та спектральна чутливість (відношення густини струму короткого замикання при даній довжині хвилі до одиниці падаючої енергії опромінення) кремнієвого елемента з текстурованою поверхнею і глибиною залягання емітерного переходу менш ніж 1 мкм [15].

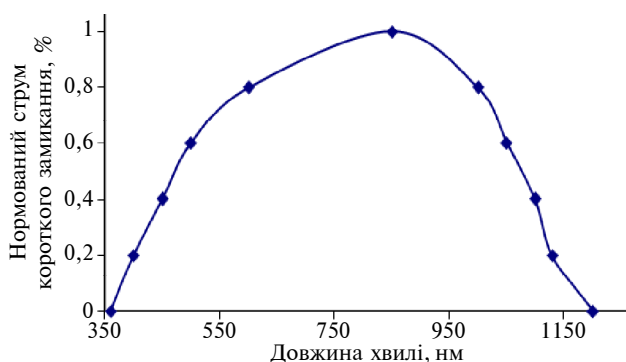


Рис. 1. Спектральний розподіл густини струму короткого замикання кремнієвого ФЕП без антивідбивального покриття

Внаслідок відносно великого значення коефіцієнта заломлення (при $\lambda = 0,6$ мкм, $n = 3,94$) фронтальна поверхня кремнієвого ФЕП відбиває значну частину падаючого світла в усьому “робочому” діапазоні (рис. 2).

Розрахунок оптимальних параметрів покриття зводиться в загальному випадку до знаходження оптичної товщини та коефіцієнта заломлення плівки, що для непрозорих пластин визначається співвідношенням

$$\frac{(n_2 - n_0)^2}{(n_1 + n_0)^2} = \frac{(n_2 + n_1)^2 + k^2}{(n_2 - n_1)^2 + k^2}, \quad (1)$$

де $n_0 = 1$, n_1 , n_2 – коефіцієнти заломлення повітря, антивідбивального покриття та пластини (кремнію), відповідно; $k = \alpha\lambda/4\pi$ і α – показник і коефіцієнт поглинання кремнію.

Використовуючи ряд припущень, наведених у [16], для довжини хвилі більше ніж 500 нм отримуємо

$$n_1 = \sqrt{n_2}. \quad (2)$$

Виходячи з (2) і коефіцієнта заломлення кремнію 3,94 (при довжині хвилі більше ніж 500 нм), отримуємо, що оптимальна плівка повинна мати коефіцієнт заломлення близько 1,98–2.

Внаслідок дисперсії n_2 оптимальна товщина покриття дорівнює чверті довжини хвилі при мінімальному коефіцієнті відбиття ($\lambda_{\min}/4$). Але визначення оптимальної товщини покриття ускладнюється тим, що потрібно враховувати не лише оптичні властивості, але й електрофізичні характеристики ФЕП. При цьому максимум спектра розподілу енергії сонячного випромінювання (0,5–0,6 мкм) і максимум спектральної чутливості ФЕП (0,5–0,85 мкм) не збігаються. Наслідком цього буде те, що λ_{\min} повинна бути в діапазоні 120–200 нм, але більш точно визначення λ_{\min} без проведення експери-

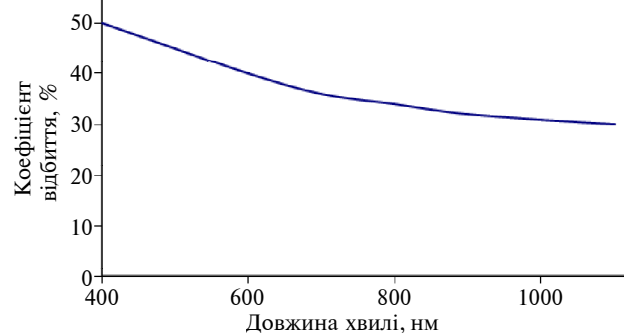


Рис. 2. Коефіцієнт відбиття кремнієвого ФЕП без антивідбивального покриття

ментальних робіт для конкретного випадку неможливе, оскільки максимум спектральної чутливості ФЕП має сильну залежність від таких параметрів, як глибина залягання емітерного переходу, рівень легування вихідної пластини, рівень поверхневої концентрації домішки емітера тощо.

Отже, для точного визначення оптимальних параметрів антивідбивальної плівки потрібне проведення експериментальної роботи із встановленням емпіричної залежності спектральної чутливості ФЕП від товщини плівки.

Пасивувальні властивості нітриду кремнію

За останні роки площа поверхні ФЕП збільшилась від 100 (для ФЕП із стороною квадрата 100 мм) до 250 см² (для ФЕП із стороною квадрата 156 мм), а товщина пластини невпинно зменшується (від 300 мкм в 2002 р. до 150 мкм у 2007 р.). Таким чином, відбувається зменшення впливу об'ємних ефектів і збільшення впливу приповерхневих ефектів. Крім пасивувальних властивостей плівки, яка буде використана для пасивації поверхні, потрібно знайти оптичні характеристики плівки, узгодженість технології формування з технологічним маршрутом виготовлення ФЕП, враховувати подальшу можливість формування контактної системи без використання фотолітографічних процесів.

Звичайно, найбільш прийнятною, з точки зору узгодженості властивостей, є плівка оксиду кремнію, але якщо взяти до уваги коефіцієнт заломлення світла на рівні 1,5 (що неприйнятно з погляду на вимоги до оптичних властивостей) та деякі інші фізико-хімічні явища (зокрема, інверсію провідності) [17], то стає очевидним, що для даного випадку ця плівка неприйнятна.

Іншою, досить поширеною в кремнієвій технології пасивувальною плівкою є нітрид кремнію.

Існує два принципово різних методи формування плівки нітриду кремнію: піролітичне осадження і осадження, стимульоване плазмою при пониженому тиску. Виходячи з властивостей плівок, отриманих цими методами [18], можна дійти висновку, що більш прийнятним є другий варіант, особливо з позицій насичення плівки і приповерхневого шару пластини воднем, також він не потребує високої температури процесу, що призводить до можливості "температурного старіння" пластини [15].

Для процесу пасивації поверхні ФЕП стимульованим плазмою осадженням плівки ні-

риду кремнію з газів моносилану та аміаку (чи азоту) мають додатково до росту плівки на поверхні пластини суттєвий механізм: проникнення іонів водню в приповерхневий шар пластини з наступним заміщенням дефектів кристалічної решітки.

При дослідженні пасивувальних властивостей плівки нітриду кремнію було отримано, що найкраща пасивація поверхні досягається при таких режимах процесу, які забезпечують формування плівки нітриду кремнію, збагачену кремнієм, таку, що має коефіцієнт заломлення більше ніж 2,3 [19], тобто збагачених кремнієм. Але таке значення коефіцієнта заломлення значно погіршує оптичні властивості системи ФЕП (рис. 3).

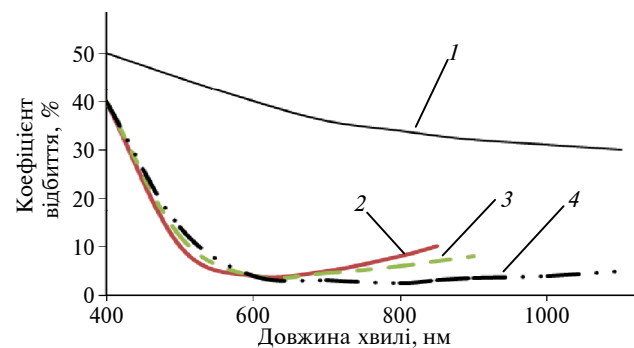


Рис. 3. Залежність спектрального коефіцієнта відбиття поверхні ФЕП від показника заломлення плівки нітриду кремнію (значення показника заломлення вказано при $\lambda = 0,6$ мкм): 1 – без покриття; 2 – 1,95; 3 – 1,97; 4 – 2

Дослідження властивостей плівок SiN:H, виготовлених при використанні суміші силан/аргон, показали, що при оптимізації процесу осадження до конкретних умов (процентне співвідношення силан/аргон, температура процесу тощо) дозволяє досягнути прийнятної поверхневої пасивації при використанні стехіометричної плівки Si_xN_y:H замість збагачених кремнієм плівок SiN. Вони також не поглинаються в ультрафіолетовому діапазоні сонячного спектра, мають достатню механічну та хімічну стійкість при звичайних умовах і досить легко розчинні при формуванні контактної системи.

Вплив режимних параметрів на властивості плівки нітриду кремнію

Традиційно вважалося, що показник заломлення плівки змінюється від 1,95 до 2,0 залежно від умов проведення процесу [18]. При цьому, змінюючи режимні параметри процесу, було отримано більш широкий діапазон 1,9–2,8, що ще раз свідчить про необхідність проводити

оптимізацію процесу для кожного конкретного випадку (тип обладнання, технологія підготовки пластин тощо).

Оскільки методи, що використовувалися для визначення оптичних характеристик, здатні аналізувати лише абсолютно рівні поверхні (клас поверхні не гірше ніж 10), то під час проведення процесів поряд із текстурованими (“робочими”) пластинами встановлювалися поліровані (“контрольні”) пластини КДБ-1, які попередньо були проведені по такому ж маршруту виготовлення ФЕП, що й “робочі” пластини, крім процесу текстурування.

Експериментальне дослідження проводилося на установці осадження діелектричних покриттів “Ізоплаз-150”. Для формування плівки використовувалися робочі гази аміак (NH_3) та моносилан (SiH_4).

Вплив робочої температури. При зміні температури процесу встановлено більш сильну залежність для коефіцієнта заломлення (рис. 4) плівки, яку було сформовано на поверхні пластини, ніж наведено в [18]. Цей факт було пов’язано з різним якісним складом аміаку (а саме більшим вмістом кисню і парів води), що використовувався як робочий газ. Це призводить (при низьких температурах проведення процесу) до часткового формування плівки $\text{Si}_x\text{N}_y:(\text{H}, \text{O})$, що має значно менший коефіцієнт заломлення.

Якість пасивації далі оцінювалася за напругою холостого ходу ФЕП, параметром, що прямо залежить від якості пасивації поверхні (від швидкості поверхневої рекомбінації) і меншою мірою залежить від оптичних властивостей ФЕП, ніж струм короткого замикання. Для цього пластини (“робочі”) було проведено по такому маршруту:

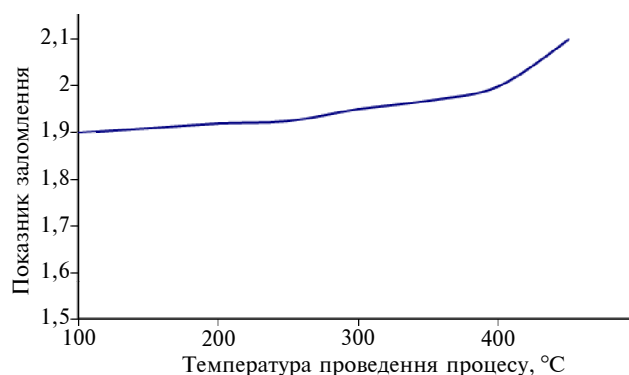


Рис. 4. Залежність коефіцієнта заломлення плівки $\text{Si}_x\text{N}_y:\text{H}_z$ від температури проведення процесу (значення показника заломлення вказано при $\lambda = 0,6$ мкм)

- вихідна пластина: $\mu\text{КДБ-1}$;
- хімічна очистка поверхні (розчин СР-4);
- структурування поверхні (суміш кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$);
- формування мілкозалегаючого емітера (830°C , 30хв) [15];
- ізоляція емітерного переходу методом травлення бокової частини пластини (до p -шару) [20];
- видалення фосфорносілікатного скла;
- формування плівки нітриду кремнію;
- формування контактної системи ФЕП.

Для порівняння бралися ФЕП, що не проходили операцію зняття шару фосфорносілікатного скла і формування плівки нітриду кремнію. Як антивідбивальна плівка на ці пластини наносилася плівка оксиду титану.

Для визначення впливу температури нагріву пластини було проведено дослідження температурного діапазону $25\text{--}600^\circ\text{C}$.

Проведені вимірювання показали залежність напруги холостого ходу $U_{x,x}$ від температури нагріву камери (рис. 5). У наведеному графіку чітко виділяються три характерні області: $25\text{--}200^\circ\text{C}$; $200\text{--}400^\circ\text{C}$; $400\text{--}600^\circ\text{C}$.

У діапазоні $25\text{--}200^\circ\text{C}$ рівень напруги холостого ходу майже незмінний. Цей факт пояснюється тим, що при проведенні процесу під впливом наявності омичного опору електродів відбувається саморозігрів пластин. При цьому рівень додаткового нагріву нижчий, ніж рівень саморозігріву. Таким чином, фактичний рівень нагріву пластин знаходиться на рівні близько 250°C . Цей факт пояснюється (як і у випадку з оптичними властивостями) рівнем наявності сторонніх домішок у плівці.

У наведеному графіку чітко простежується досить сильний вплив температури пластини на напругу холостого ходу ФЕП у температурному діапазоні $200\text{--}400^\circ\text{C}$.

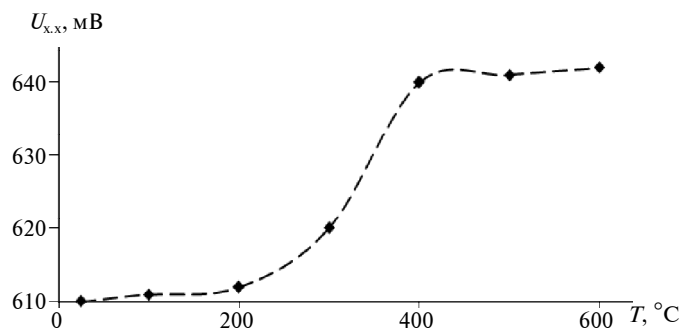


Рис. 5. Залежність напруги холостого ходу $U_{x,x}$ ФЕП від температури нагріву камери проведення процесу

Вплив співвідношення робочих газів. Співвідношення робочих газів впливає на те, з яким елементом (кремнієм чи азотом) пов'язаний водень. При цьому, крім оптичних властивостей (впливу на коефіцієнт заломлення) [18], змінюються й пасивувальні властивості плівки.

Змінюючи співвідношення робочих газів (моносилану і аміаку), при збереженні сумарного розходу газів можна побудувати графіки залежності напруги холостого ходу від цього співвідношення газів (рис. 6):

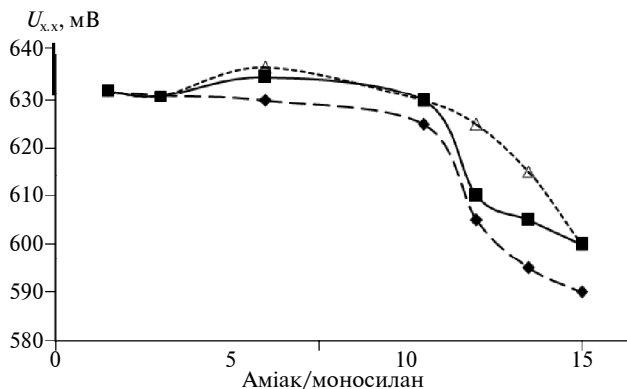


Рис. 6. Залежність напруги холостого ходу $U_{х,х}$ ФЕП від співвідношення робочих газів при різній температурі нагріву камери проведення процесу, °C: —◆— — 200; —■— — 350; —△— — 400

При цьому, проводячи аналіз отриманих залежностей, можна зробити відповідні висновки.

1. При великих значеннях NH_3/SiH_4 наявність у зоні реакції значної кількості аміаку (з супутніми киснем, парами води тощо) пасивувальні властивості досить слабкі, плівка в граничній області насичена значною кількістю домішок (кисень, групи ОН, азот тощо), рівень напруги холостого ходу ФЕП низький. При цьому відчувається значний вплив температури додаткового нагріву пластин.

2. При збільшенні розходу моносилану в граничній області зростає рівень кремнію, що позитивно відбивається на якості пасивації, рівень напруги холостого ходу збільшується.

3. При значеннях NH_3/SiH_4 , близьких до 1,5 (і менше), склад плівки набуває властивостей полікремнію, пасивувальні властивості стабілізуються, криві стають менш похилими.

Виходячи з наведених результатів, можна запропонувати, що для досягнення високої ефективності ФЕП необхідно формувати плівки нітриду кремнію, збагачені кремнієм, але при цьому коефіцієнт заломлення плівки буде більшим, ніж 2,2, що призведе до значного погіршення оптичних властивостей ФЕП та зниження значення струму короткого замикання, і, як результат, при значеннях співвідношення NH_3/SiH_4 , менших ніж 5, зменшення складової струму короткого замикання у виразі ефективності ФЕП стає більш значимим, ніж зростання напруги холостого ходу.

Отже, для отримання високої ефективності фотоелектричного перетворення потрібно при вирощуванні плівки нітриду кремнію для фотоелектричних перетворювачів витримувати співвідношення робочих газів у діапазоні 4–7.

Висновки

Одним із визначальних технологічних процесів підвищення ефективності перетворення кремнієвих фотоелектричних перетворювачів є створення антивідбивального покриття, що має необхідні просвітлювальні і пасивувальні властивості. Встановлені основні закономірності формування плазмохімічного нітриду кремнію дозволили підвищити ефективність перетворення до 16,5–19%.

А.А. Мариненко

ОПТИЧЕСКИЕ И ПАССИВИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА КРЕМНИЯ

Рассмотрены физико-технологические процессы повышения эффективности преобразования фотоэлектрических преобразователей на основе монокристаллического и мульткристаллического кремния. Исследованы оптические и пассивирующие свойства пленок нитрида кремния, полученных плазмохимическим осаждением.

O.A. Marinenko

THE OPTICAL AND PASSIVATING PROPERTIES OF SILICON NITRIDE

This paper considers physical and technological processes of enhancing transformation efficiency of photoelectric transducers on the basis of singlecrystalline and multicrystalline silicon. The core of this work is the study of optical and passivating properties of silicon nitride films, produced by the plasma chemical deposition technology.

1. *Фаренбрех А., Бьюб Р.* Солнечные элементы: теория и эксперимент / Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
2. *Амброзяк А.* Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов. – М.: Сов. радио, 1970. – 392 с.
3. *Green M.A.* Third generation photovoltaic – theoretical and experimental progress // Proc. of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition. – Paris (France), 2004. – P. 12–19.
4. *Roca F., Carabe J.* Silicon heterojunction cells // Ibid. – P. 1321–1328.
5. *Yasler C., Koch W., Krumbe W., Thurm S.* Multicrystalline Baysix silicon for high-efficient solar cells from the new freiberg production facility // Proc. of the 2nd World Conf. and Exhibition on Solar Energy Conversion. – Vienna, 1998. – P. 463.
6. *Longo C., De Paoli M.* Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials // J. Braz. Chem. Soc. – 2003. – **14**, N 6. – P. 889–901.
7. *Шмырева А.Н.* Назначение, состав и основные характеристики электроснабжения космических аппаратов // Матер. региональной школы-семинара “Украинский молодежный спутник”. – К., 2004. – С. 32–43.
8. *Bergmann R.B.* Crystalline Si thin-film solar cells: a review // Appl. Phys. – 1999. – A69. – P. 187–194.
9. *Barnett A., Honsberg C., Kirkpatrick D.* New US Ultra High Efficiency R&D Programme // Proc. of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conf. – Dresden (Germany), 2006. – P. 124–128.
10. *Swanson R.M.* A Vision for crystalline silicon solar cells // Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf. – Paris (France), 2004. – P. 968–974.
11. *Унтила Г.Г., Кост Т.Н., Чеботарёва А.Б. и др.* Новый тип высокоэффективных двусторонних кремниевых солнечных элементов с внешними шинами и проволочной контактной сеткой // Физика и техника полупроводников. – 2005. – **39**, вып. 11. – С. 1393–1398.
12. *Шмырева А.Н., Иващук А.И.* Фотоэлектрические свойства МДП-фототранзисторов при высоких уровнях возбуждения // Физика и техника полупроводников. – 1979. – **13**, № 9. – С. 1835–1838.
13. *Шмырева А.Н., Курпатенко Л.Т.* Солнечные элементы с поверхностными барьерами // Матер. Всесоюз. семинара “Полупроводниковые приборы с барьерами Шоттки”. – К., 1980. – С. 72.
14. *Шмырева А.Н., Курпатенко Л.Т.* Фотоэлектрические свойства кремниевых МДП-структур с инверсионными слоями // Диэлектрики и полупроводники. – К.: Наук. думка, 1987. – Вып. 31. – С.71–73.
15. *Мариненко О.А.* Вплив параметрів дифузійних процесів на характеристики фотоелектричних перетворювачів // Електроніка і зв'язь. – 2007. – № 1. – С. 12–16.
16. *Колтун М.М.* Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии. – М.: Наука, 1979. – 246 с.
17. *Лукомський Д.В., Мариненко О.А., Пашков О.С.* Пассивация поверхні фотоелектричних перетворювачів за допомогою окислу кремнію в умовах серійного виробництва // Вісник Київського нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Військово-спеціальні науки. – 2007. – № 14. – С. 17–19.
18. *Толливер Д., Новицки Р., Хесс Д. и др.* Плазменная технология в производстве СБИС / Пер. с англ. под ред. Н. Айнспрука, Д. Брауна. – М.: Мир, 1987. – С. 387.
19. *Schmidt J., Moschner J.D., Henze J.* Recent progress in the surface passivation of silicon solar cells using silicon nitride 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 7–11 June 2004. – Paris (France), 2004. – P. 391–396.
20. *Fedorovich O.A., Kruglenko M.P., Lukomskij D.V., Marinenko A.A., Polozov B.P.* Modernization of the plasma chemical etching equipment for isolation of the p-n junction at the photoconverters production // Proc. 11th Intern. Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion, Alushta (Ukraine), 11–16 September, 2006. – Алушта, 2006. – P. 142–143.