



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **51487** (13) **U**
(51) МПК (2009)
H01M 8/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА МОНОКРЕМНІЙ**

1

2

(21) u200906188

(22) 15.06.2009

(24) 26.07.2010

(46) 26.07.2010, Бюл.№ 14, 2010 р.

(72) НОВОСЯДЛИЙ СТЕПАН ПЕТРОВИЧ, ВІВЧАРУК ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА

(57) 1. Спосіб формування високоефективних структур сонячних елементів на монокремнії, який включає в себе процеси хімічної обробки кремнієвих структур, оксидування, літографії, металізації контактів, який **відрізняється** тим, що формування структур сонячних елементів проводять на кремнієвих низькотемпературних епітаксійних структурах типу р-р⁺ на основі контактів метал-напівпровідник з проміжним тунельним оксидним шаром, товщиною 2-3нм і легованим рідкісноземельним металом.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на кремнієвій епітаксійній структурі вирощують методом газофазної епітаксії шар монокремнію р-типу з питомим опором 10 Ом·см і товщиною 3-10мкм.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що формування діодів Шоттки на МОН-структурах прохо-

дить з використанням струмозбираючої гребінки з фронтальної сторони на основі металу (сплаву алюміній-кремній-гольмій АКГо-1-1) та легованого рідкісноземельним металом (Y, La, Ho) діоксиду кремнію, та гетерного просвітлюючого (антивідбивного) покриття у вигляді пористого кремнію на тильній стороні з пористістю 50-75 % і товщиною 1-12мкм.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що область пористого кремнію формують електролітичним анодуванням тильної р⁺-області моно-Si в електроліті складу: сірчана кислота H₂SO₄ (95 %) - 54,9; плавикова кислота HF (48 %) - 37,8; надцтова кислота (льодова) - 7,5 при густині струму 50-150мА/см² з повним його прооксидуванням швидким термічним відпалом в атмосфері сухий кисень +1 % хлориду рідкісноземельного металу.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на тильній стороні пористого кремнію створюють низькоомний ізотипний прозорий контакт із оксидів (ITO:In_xSn_yO_z оксидів індію та олова) шляхом пульверизації спиртовим розчином InCl₃+H₂O:SnCl₄+5H₂O та наступним швидким термічним відпалом при T=220-300°C.

Енергетична проблема - одна із основних проблем, які стоять сьогодні перед людством. Але зараз уже ясно, що традиційна енергетика, яка основана на спалюванні вугілля, нафти і газу вичерпує себе. Тому необхідний розвиток енергетики, який оснований на нетрадиційних принципах.

Багато країн взяло курс на розвиток атомної енергетики. Проте цей шлях не є перспективним, оскільки запаси урану можуть бути теж використані протягом 40-80 років. Але тут ми завжди маємо проблеми із радіаційною безпекою та екологічними труднощами.

Тому найбільш правильним є розвиток енергетики на відновлюваних джерелах енергії. Такими

відновлюваними джерелами енергії на землі є: тепло Землі або гідротермальні води, енергія морських припливів та відпливів і сонячна енергія. Найбільш перспективним напрямом звичайно є використання сонячної енергії. Причому найбільш вигідним є розвиток прямого перетворення сонячної енергії в електричну.

Такими перетворювачами є сонячні елементи, структури яких побудовані на основі напівпровідникових фотоелектричних перетворювачів (СЕ). Це зумовлено високим коефіцієнтом корисної дії, достатністю запасів напівпровідникового матеріалу для масштабного вирішення проблеми ство-

(13) **U**(11) **51487**(19) **UA**

рення великої енергетики, досить простої конструкції і технології їх виготовлення.

Аналогом заявленого рішення може бути спосіб формування структур сонячних елементів на основі дифузійного р-п-переходу, викладеного у статті Мельник П.І., Запихляк Р.І., Новосядлий С.П. Фізико-технологічні особливості формування структур кремнієвих СЕ на основі р-п-переходів // Металофізика і новітні технології-2003 - 125, №3, - с.333-352.

В аналозі використано типовий технологічний маршрут формування структур сонячних елементів на основі монокремнію КДБ-10 (100), в якому дифузійним чи імплантаційним методом формуються р-п-переходи. Розділення та збір неосновних носіїв заряду проводиться за допомогою алюмінієвої гребінки. Основним недоліком таких сонячних елементів є низький коефіцієнт корисної дії (<18%) внаслідок високих швидкостей генераційно-рекомбінаційних процесів в р-п-переходах. На її величину дуже негативно впливають ізоконцентраційні домішки кисню і вуглецю, концентрація яких в Si-пластинах Чохральського складає для O_2 : $No_2=1\cdot10^{17}-2\cdot10^{18} \text{ см}^{-3}$; $Nc=1\cdot10^{16}-6\cdot10^{16} \text{ см}^{-3}$. Типовий процес включає в себе наступні операції:

1. Хімічна обробка Si-пластин типу КДБ-10 (100) в перекисно-аміачній суміші.
2. Термічне оксидування пластин при $T=1100^\circ\text{C}$ на товщину SiO_2 0,3-0,4 мкм.
3. Фотолітографія для формування вікон під дифузію фосфору для формування р-п-переходів, яка включає в себе нанесення, фоторезисту, його сушку, експонування, проявлення, задублення та травлення оксиду і зняття резисту.
4. Хімічна обробка Si-пластин під дифузійний процес в перекисно-аміачній суміші.
5. Формування р-п-переходів дифузійним або імплантаційним процесом з розгонкою фосфору на глибину 2-3 мкм та оксидування.
6. Фотолітографія для формування контактних вікон до збиральної гребінки, яка включає операції згідно п.3.
7. Хімічна обробка Si-пластин перед напиленням іонно-плазмовим методом плівки алюмінію для формування металевих гребінок.
8. Магнетронне розпилення Al-мішені в аргонній плазмі на установці типу «Ораторія-5».
9. Фотолітографія по алюмінію з формуванням контактів до струмозбираючої гребінки.
10. Вимірювання електрофізичних і електричних параметрів на тестері.
11. Скрайберне розділення Si-пластини на структури СЕ.

Для такої технології необхідно додатково створити гетер в вихідних Si-пластинах Чохральського (кисневий або текстурований).

Як показали експериментальні дослідження коефіцієнт корисної дії таких кремнієвих сонячних елементів, сформованих з використанням на монокремнії Чохральського дифузійних р-п-переходів не може перевищити 18% внаслідок великих втрат на рекомбінаційних процесах (3%), бо р-п-переходи виходять на поверхню і значно збільшують швидкість поверхневої рекомбінації, яку зме-

ншити навіть з використанням гетерної технології досить складно. Крім цього, тут є ще електричні та теплові втрати на дефектах кристалічної ґратки та контактних опорах дифузійних р-п-переходів, які формують послідовний опір RS та шунтуючий R_p . А оптичні втрати не повністю усуваються за рахунок використання антивідбивного покриття на тильній стороні структури СЕ (маршрут формування таких структур поданий в додатку 1).

Найближчий аналог заявленої корисної моделі може бути спосіб формування структури СЕ на основі тонкоплівкової технології полікристалічного та аморфного кремнію, викладений у монографії К. Чопра, С. Дас. Тонкопленочные солнечные элементы. М: Мир 1986г. - 440с. Така технологія формування структур СЕ є ще більш ускладненою, оскільки дефектністю тонких плівок дуже важко керувати технологією і підняти коефіцієнт корисної дії вище 18% також не є можливим через оптичні та електричні втрати на дефектах.

Тонкоплівкові кремнієві СЕ, згідно з прототипом, мають структуру просвітлююче покриття-контактна сітка- p^+ -Si- p^+ -Si-підкладка. Основні технологічні етапи їх виготовлення наступні:

- 1) Хімічна обробка через очистку металургійного кремнію методом зонної плавки.
- 2) Проведення направленої кристалізації розплаву на поверхні графітової пластини, яка виконує роль підкладки. В результаті формуються шари металургійного кремнію p^+ -типу з низьким питомим опором 0,010 м-см, які складаються із крупнозернистих кристаліків.
- 3) Послідовне вирощування епітаксійного шару р-Si товщиною 25 мкм з питомим опором 0,1-1,0 Ом·см і неоднорідно легованої плівки p^+ -Si товщиною 10 мкм методом хімічного осадження із парової фази з використанням термічно-активованої реакції відновлення трихлосилану та PH_3 при температурі $T=1150^\circ\text{C}$ і середній швидкості росту 1 мкм/хв;
- 4) Осадження контактної сітки за допомогою вакуумного випаровування Ti і Ag через металеву маску, або з використанням літографічного процесу;
- 5) Напилення просвітлюючого покриття із SnO_2 шляхом окислення тетраметилолова при температурі 400°C в атмосфері Ar;
- 6) Термічний відпал отриманої структури в атмосфері He, яка стимулює дифузію домішки до границь зерен.
- 7) Скрайберне розділення графітових пластин на структури СЕ.

Виходячи із маршруту, основними елементами є: хімічна обробка графітових підкладок, епітаксія р-шару кремнію, його дифузійне легування, літографія або сіткографія металевих контактів, окислення, термічний відпал.

Графітова пластина служить також омичним контактом до p^+ -області СЕ, а низькоомна підкладка із металургійного кремнію p^+ -типу зумовлює формування електричного поля на межі розділу р-Si- p^+ -Si поблизу тильної сторони. Така технологія дає можливість формувати СЕ з ККД до 12%, а сама технологія є досить складною і з низькою технологічністю.

Заявлений спосіб має значні переваги перед аналогом та прототипом і реалізовується на кремнієвих епітаксійних структурах типу $p-p^+$, в яких епітаксійний шар p -типу за своєю структурою є більш досконалим, ніж монокремній отриманий за технологією Чохральського. А з іншої сторони, використання діодів Шотткі замість дифузійних значно зменшує швидкість поверхневої та об'ємної рекомбінації. Структура СЕ на основі діодів Шотткі подана на Фіг.1.

Для такої структури напруга холостого ходу і струм короткого замикання зв'язані співвідношенням, тобто U_{xx} може бути збільшена. Вираз для напруги холостого ходу із структурою МДН має вигляд:

$$U_{xx} = \phi_b + A k T / q \ln(J_{k.s.} / (A^* T^2) + U_i$$

де A - діодний коефіцієнт, ϕ_b - висота бар'єра, A^* - постійна Річардсона, T - температура, U_i - спад напруги на діелектрику.

Введення тунельного окислу 1-3 нм збільшує діодний коефіцієнт з 1,2 до 1,7, а висота бар'єра зменшується з 0,93 до 0,8 В. Струм короткого замикання теж збільшується за рахунок збільшення тунелювання дірок та зменшення тунелювання електронів.

Крім цього напруга холостого ходу U_{xx} збільшується на величину спаду напруги на тунельному окислі, яка при його товщині 2 нм складає $< 0,2$ В.

Тобто збільшення U_{xx} досягається за рахунок:

1. зростання діодного коефіцієнта до 2 (майже в 1,5 рази);
2. зменшення тунельного струму для електронів і збільшення для дірок, що збільшує величину струму короткого замикання на 10-20%.
3. Зменшення зарядового стану на межі діелектрик-напівпровідник та спаду напруги на тунельному окислі.
4. Зменшення послідовного, опору R_s і збільшення шунтуючого R_p .

Тому напруга холостого ходу U_{xx} із 0,6 В може при ідеальній прямокутності ВАХ досягти $0,9 + 0,2 = 1,1$ В.

Головна перевага - заявленого способу - спрощення технології формування СЕ при збільшенні ефективності, коли к.к.д. зростає із 10-18% до 25-30%.

Демо коротку характеристику кожного елемента структури СЕ. Виходячи із цього, розроблена структура є формуванням високоякісних СЕ на бар'єрі типу, метал-діелектрик-напівпровідник (МДН). Для формування кремнієвих епітаксійних структур використовується підкладка p^+ -типу з орієнтацією (100) та питомим опором від 0,1 до 2 Ом·см. Орієнтація (100) забезпечує мінімальне значення густини поверхневих станів, які відповідають за рекомбінаційні процеси, і за допомогою гетерної технології їх рівень можна довести до $1 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Питомий опір в межах 0,1-2 Ом·см відповідає ступені легування кремнію бором до концентрацій $10^{16} \text{ - } 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. А така концентрація бору забезпечує максимальну швидкість формування пор при електролітичному анодуванні кремнію, бо основним носієм заряду в такому процесі виступає дірка, а не електрон.

Модель процесу формування пористого Si при контакті з водним розчином кислот: плавикової, сірчаної та надютової насичується воднем і стає хімічно інертною до електроліту на основі цих кислот. Якщо на електроди електрохімічної комірки подати різницю потенціалів («+» на Si-підкладку), то дірки в Si-пластині починають мігрувати до поверхні розділу кремній-електроліт. При цьому атоми Si звільняються від блокування їх воднем і починають взаємодіяти з іонами та молекулами електроліту, переходячи в розчин. Саме тут проходить окисно-відновлювальна реакція: сірчана та над оцтова кислоти виступають як окислювачі, а плавикова як відновлювач. Якщо електроліз проводити при високій густині струму $> 150 \text{ mA/cm}^2$, то до поверхні електрода поступає велика кількість дірок. Вони рухаються до межі розділу суцільним фронтом і забезпечують реакційну здатність практично кожному атому кремнію. Так як мікроступи на поверхні Si-пластини мають велику поверхню, то вони і швидко розчиняються. Таким чином, поверхня кремнієвого анода поступово вирівнюється. Саме і велика густина струму забезпечує режим електрохімічного полірування поверхні Si-пластини.

Якщо ж електроліз проводити при низькій густині анодного струму в межах $(50-120) \text{ mA/cm}^2$, то вже такої кількості дірок не вистачає для організації суцільного фронту і тому проходить вже локальне розчинення кремнію на поверхні, а саме зародження пор здійснюється на певних заглибленнях, дефектах, механічних напруженнях. Такі пори ростуть в глибину кремнію за рахунок дрейфу дірок до самих пор, бо тут напруженість електричного поля є максимальною.

Для формування пор в p^+ -області використовують електролітичне анодування електролітом H_2SO_4 (95%)-54,9; плавикова кислота HF (48%)-37,8; над оцтова кислота CH_3COOH -7,5 при густині струму $50-150 \text{ mA/cm}^2$, який забезпечує пористість у межах 50-75% і товщину 1-12 мкм з повним його прооксидуванням швидким термічним відпадом в атмосфері сухий кисень =1% хлориду РЗМ для забезпечення коефіцієнта заломлення в межах 1,6-1,9.

Очевидно, що в кремнії n - і p -типів кількість дірок є різною і тому процеси пороутворення в n -Si та p -Si мають свої особливості. В p^+ -Si дірки є основними носіями заряду і їх концентрація складає $10^{15} \text{ - } 10^{17} \text{ m}^{-3}$. В цьому випадку, як правило, формуються пори нанометрових розмірів. Їх розміри визначаються концентрацією акцепторів p^+ -області кремнію. В n -Si, де основними носіями заряду є вже електрони, концентрація неосновних носіїв - дірок є дуже малою ($10^7 \text{ - } 10^6 \text{ m}^{-3}$). Тоді необхідну кількість дірок можна отримати лише за рахунок фотогенерації (при підсвітці Si-електрода) або за рахунок лавинної генерації (при анодуванні при високих напругах > 200 В). І тут ми отримуємо структуру пор великого діаметра $> 50-100 \text{ nm}$.

Характерною рисою пористого кремнію є те, що сумарна площа його поверхні може складати і для макропористого кремнію від 10 до $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, для мезапористого від 100 до $300 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, і для мікропористого до $800 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Для порівняння слід

відмітити, що питома поверхня монокремнію складає лише $0,1-0,3 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Цей ефект і використаний нами для формування антивідбивного просвітлюючого покриття для зменшення коефіцієнта заломлення кремнію до $n=1,6-1,9$, що і забезпечує майже нульовий коефіцієнт відбиття на 100% поглинання. Саме проокислення пористого кремнію дозволяє регулювати в досить широких межах коефіцієнт заломлення від 3,6 до 1,6, степінь пористості кремнію визначається із співвідношення

$$\Pi = \frac{n_{\text{Si}} - n_{\text{ПК}}}{n_{\text{Si}} - n_{\text{П}}} 100\%, \quad (1)$$

де n_{Si} - показник заломлення моно-кремнію, $n_{\text{ПК}}$ - показник заломлення пористого кремнію, $n_{\text{П}}$ - показник заломлення повітря.

Для $n_{\text{Si}}=3,6$; $n_{\text{ПК}}=1,9$; $n_{\text{П}}=1$ маємо $\Pi=77\%$

$n_{\text{Si}}=3,6$; $n_{\text{ПК}}=1,9$; $n_{\text{П}}=1$ маємо $\Pi=60\%$

Основою для формування діодів Шотткі є високоомний епітаксійний шар p-Si. Діоди Шотткі представляють собою МОН-структуру з проміжним шаром легованого рідкісноземельним металом (Y, La, Ho) тонкого тунельного шару діоксиду кремнію.

Із аналізу вольт-амперної характеристики для структури КМН випливає, що якщо в СЕ на діодах Шотткі переважають надбар'єрні струми, то введення легованого рідкісноземельним металом (Y, La, Ho) тонкого тунельного проміжного шару діоксиду кремнію між металом і напівпровідником забезпечує зростання ефективності СЕ в основному внаслідок того, що фактор заповнення FF зростає (стає квазіпрямокутним), то це веде до збільшення як напруги холостого ходу $U_{\text{хх}}$, так і струму короткого замикання $I_{\text{кз}}$. Крім цього, такий проміжний шар діелектрика повинен забезпечувати мінімальний зарядовий стан на межі Si-SiO₂, а також забезпечувати для бар'єрного металу зменшення висоти потенціального бар'єра для напівпровідника p-типу, та його збільшення для напівпровідника n-типу (рис.2). Крім цього, на висоту бар'єра впливає і орієнтація підкладки. Так для p-Si з орієнтацією (100) висота бар'єра зменшується на 0,15-0,17eV в порівнянні з орієнтацією (111). Легуючі домішки тугоплавких та рідкісноземельних металів теж зменшують висоту потенціалу бар'єроутворюючого металу.

Якщо розглядати схему заміщення структури СЕ на діоді Шотткі, то вона має вигляд поданий на Фіг.3. Із нього видно, що для збільшення ефективності такого СЕ необхідно, з однієї сторони, збільшувати шунтуючий опір $R_{\text{ш}}$ та, з іншої сторони, зменшувати послідовний опір $R_{\text{с}}$. Паралельно потенціальному бар'єру є задіяне джерело струму $I_{\text{Л}}$, що задає величину сформованого фотоструму. Струм I , який іде в навантаження є рівним $I=I_{\text{к}}-I_{\text{Л}}$ де $I_{\text{к}}$ -струм, зумовлений зміною потенціального бар'єра в контакті Me-H при освітленні. Зазвичай цей струм є рівним темповому струму через напівпровідникову структуру при напрузі U . На p-Si ефективно проходить розділення носіїв заряду, бо рухливість дірок є меншою за рухливість електронів.

При прикладанні до КМН структури напруги U через неї починає протікати струм. Можливі наступні механізми проходження струму в контакті метал - тунельний прозорий оксид - напівпровідник,

які подані на рис.4. Розглянемо ці механізми для визначення їх впливу на величину шунтуючого опору $R_{\text{ш}}$, який збільшується для структури МДН.

Проходження струму через контакт визначається:

1) емісією дірок чи електронів над бар'єром області просторового заряду (ОПЗ) (стрілки 1-5) - це надбар'єрні струми;

2) тунелюванням носіїв заряду через досить тонку область просторового заряду (ОПЗ) (стрілка 2);

3) рекомбінацією або генерацією носіїв заряду в ОПЗ (стрілки 3 і 4);

4) тунельними резонансними переходами носіїв заряду через локальні рівні в ОПЗ (стрілка 6);

5) струмами через поверхневі стани Si-SiO₂ (стрілки 7,8,9).

Треба відзначити, що всі ці струми можуть складатись. А тому загальний струм через КМН є рівний або більший надбар'єрного струму. Всі ці струми визначають складові опору $R_{\text{ш}}$, чим вони менші, тим вище значення опору $R_{\text{ш}}$, а значить більш ефективний СЕ.

Таким чином, вище викладений матеріал і пояснює вибір кремнієвої епітаксійної структури для формування високоефективних СЕ на діодах Шотткі. Епітаксійний шар p-Si орієнтації (100) з питомим опором $>100 \text{ м}\cdot\text{см}$ забезпечує:

1) значне зменшення дефектності епітаксійного шару внаслідок відсутності в ньому ізоконцентраційних домішок кисню і вуглецю в порівнянні з кремнієм Чохральського;

2) покращення зарядового стану на межі Si-SiO₂ до величини $10^{10} \text{ еВ}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$, а це зменшення генераційно-рекомбінаційних процесів і струмів через ОПЗ;

3) зменшення товщини ОПЗ при збільшенні електричної міцності діелектрика суттєво зменшує тунельні струми через нього і збільшує величину шунтуючого опору $R_{\text{ш}}$;

4) тунельний оксид, який сформований на такому епітаксійному моно-Si швидким термічним оксидуванням в атмосфері сухого кисню та хлориду рідкісноземельного металу (РЗМ, HoCl₃) значно підвищує його електричну міцність (до $1 \cdot 10^7 \text{ В/см}$), що зменшує тунельний струм через нього;

5) орієнтація (100) додатково зменшує висоту потенціального бар'єру для p-Si бар'єроутворюючому металу, зокрема алюмінієвому сплаву АКГо-1-1.

6) структура p-p⁺ - формує ізотипний перехід, що суттєво зменшує об'ємний опір напівпровідника та зменшує послідовний опір $R_{\text{с}}$.

Саме зменшення величини послідовного опору $R_{\text{с}}$ досягається формуванням ізотипного прозорого контакту p-p⁺-типу із оксидів індію та олова (ITO: In_xSn_yO₂) шляхом пульверизації тильної сторони Si-пластини із структурами СЕ розчином. InCl₃+H₂O:SnCl₄+5H₂O з наступним швидким термічним відпадом при $T=220-300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Світлова ВАР такого СЕ на основі діодів Шотткі замість дифузійних p-n-переходів приймала більш прямокутну форму (рис.5).

Із неї видно, що напруга холостого ходу $U_{\text{хх}}=0,61 \text{ В}$, а струм короткого замикання

$J_{k.3}=50\text{mA}/\text{cm}^2$, які забезпечують фактор заповнення $FF=0,80$; підвищилась також чутливість елементів в довгохвильовій області спектра (крива 1), а використання пористого кремнію в ролі анти-відбивного шару збільшує ці параметри до рівня:

$$U_{xx}=0,67\text{В}, J_{k.3}=56,5\text{mA}/\text{cm}^2, FF=0,85.$$

Ці параметри теж можна збільшити, якщо зменшувати опір контактів та об'єму напівпровідника.

В нашому заявленому рішенні зменшення послідовного опору R_s досягається за рахунок:

1) оптимізованих розмірів струмовідвідних контактів верхньої гребінки для максимального збору струму;

2) використання в ролі алюмінієвих контактів сплаву алюміній-кремній-гольмій АКГо-1-1, який усуває хіллокоутворення та зменшує висоту потенціального бар'єру на $0,15\text{eV}$. Відсутність хіллокоутворення дозволяє f і формувати якісний тонкий тунельний оксид (товщиною $2\text{-}3\text{nm}$);

3) ізотипного переходу $p\text{-}p^+$ та утворення пор в p^+ області;

4) формування тильного контакту з використанням широкозонних вироджених напівпровідників типу ITO ($\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$).

Шунтуючий опір R_{sh} для структур метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) зростає, бо тут область просторового заряду є тоншою і її опір зростає майже на порядок.

Суть корисної моделі

Виготовлення структур СЕ на основі діодів Шотткі, тобто контакту метал-тунельний оксид - напівпровідник технологічно вирішується згідно виконання послідовності наступних операцій технологічного маршруту:

1. Хімічна обробка Si-пластин КДБ-0,1 (100) p^+ -типу в перекисно-аміачній суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:4$, що забезпечує очистку поверхні від і органічних забруднень та проокислення металевих домішок.

2. Низькотемпературне епітаксійне нарощування шару $p\text{-Si}$ (КДБ-10 (100)) для створення кремнієвої епітаксійної структури $p\text{-}p$. Перевага епітаксійного $p\text{-Si}$ перед монокристалічним, вирощеним методом Чохральського, полягає у повній відсутності ізоконцентраційних домішок кисню і вуглецю, які є центрами генераційно-рекомбінаційних процесів бар'єрів Шотткі. Епітаксійне нарощування шару $p\text{-Si}$ здійснюють в епітаксійних реакторах типу «Епіквар-100» піролізом моносилану (дисилану) при температурі $750\text{-}850^\circ\text{C}$ в атмосфері водню. Для активації /процесу епітаксійного нарощування використовується ультрафіолетове опромінення суміші SiH_4+H_2 , яка поступає в реактор. Оптимальна товщина епі-шару для формування СЕ складає $6\text{-}10\text{мкм}$.

3. Хімічна обробка перед тонким підзатворним оксидуванням проводиться аналогічно згідно п. 1.

4. Швидке термічне оксидування в сухому кисні та хлориді рідкісноземельного металу HoCl_3 для формування тунельного оксиду, товщиною $2\text{-}3\text{nm}$ здійснюється в установці швидкого фотонного відпалу типу «Імпульс-3». Це забезпечує низький зарядовий стан межі Si-SiO_2 до величини $Q_{ss}=10^{10}\text{eB}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

5. Формування металевої сітки та контактів з використанням магнетронного розпилення алюмінієвих мішеней із сплаву алюміній-кремній, легуваних рідкісноземельними металами ($\text{Al-Si-Ho(Y,La)-I-I}$), яке здійснюється на установках типу «Ораторія-5», «Ораторія-11» або «Магна».

6. Фотолітографію по алюмінію, що формує струмозбираючу гребінку та бар'єр Шотткі, і включає в себе операції нанесення фоторезисту ФП383М, сушку, експонування, проявлення та зачистки. Зняття фоторезисту здійснюється плазмохімічним процесом в кисневій плазмі.

7. Формування маски із фоторезисту та поліїмідну типу ГОК до електрохімічного анодування проводиться згідно літографічного процесу нанесення і сушки плівок на центрифугі. Товщина маск складає $1\text{-}12\text{мкм}$.

8. і Електрохімічне анодування тильної p^+ -сторони для формування пористого кремнію електрохімічним анодуванням у потенціогальваностатичному режимі при електроліті складу: сірчана кислота $\text{H}_2\text{SO}_4(95\%)$ -54,9; плавикова кислота $\text{HF}(48\%)$ -37,8; над оцтова кислота CH_3COOOH -7,5 при густині струму в межах $50\text{-}150\text{mA}/\text{cm}^2$, що і забезпечує пористість в межах $50\text{-}75\%$ при товщині $1\text{-}12\text{мкм}$ та коефіцієнт заломлення в межах $1,6\text{-}1,9$. Операція проводиться на установці типу «Паук-2К».

9. Зняття фоторезистивної та поліїмідної маск в суміші Каро (сірчана і кислота: перекись водню = $1:1$).

10. Формування ізотипного контакту плівкою ITO, осадженою методом пульверизації розчину ($\text{InCl}_3+\text{H}_2\text{O}:\text{SnCl}_4+5\text{H}_2\text{O}$) з наступним швидким відпалом при $T=220\text{-}300^\circ\text{C}$.

11. Вимірювання електрофізичних параметрів тестових структур та параметрів структур СЕ тестером Т-4503.

12. Порізка кремнієвих пластин на структури скрайбування на установці типу EM227. Виготовлені за даним маршрутом структури СЕ мали наступні електричні параметри: $U_{xx}=0,69\text{В}$; $J_{k.3}=72\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF=0,87$; $\eta=28,9$, що свідчить про можливість їхнього промислового впровадження для використання у функціонально закінчених виробках. Така технологія дозволяє формувати СЕ з к.к.д. $>26\%$.

Джерела інформації:

1. Новосядлий С.П. Фізико-технологічні основи субмікронної технології ВІС/Івано-Франківськ: Смик-2003-351с.

2. Мельник П.І., Новосядлий С.П., Запхляк Р.І. Фізико-технологічні особливості формування структур кремнієвих СЕ на основі $p\text{-}n$ -переходів. // Металофізика і новітні технології - 2003 - т25, №3-С.333-352.

3. К. Чопра, С. Дас. Тонкопленочные солнечные элементы - М: Мир-1986-440с.

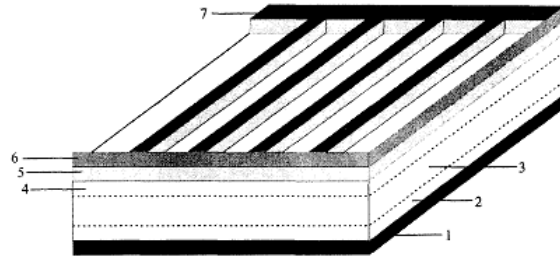
4. В.И. Стрита Теоретические основы работы контакта металл-полупроводник - Киев: Наукова думка - 1974 - 135с.

Перелік фігур креслення

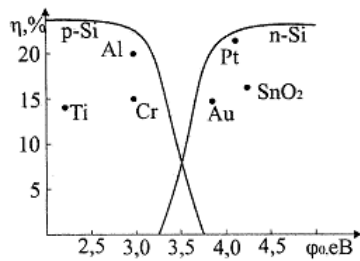
Фіг.1 Структура СЕ на основі контакту метал-напівпровідник з проміжним діоксидним шаром: 1 - тильний контакт; 2 - пористий кремній; 3 - кремніє-

ва підкладка р⁺-типу; 4 - область просторового заряду; 5 - епітаксійний шар р-типу; 6 - плівка діоксиду кремнію (SiO₂); 7 - струмозбираюча гребінка (фронтальний контакт).

Фіг.2 Залежність к.к.д. СЕ на структурі КМН від роботи виходу бар'єроутворюючого металу.



Фіг. 1

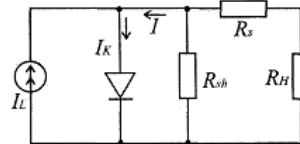


Фіг. 2

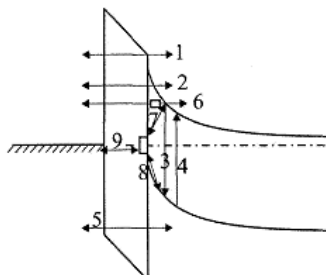
Фіг.3 Еквівалентна електрична схема СЕ на структурі діода Шотткі.

Фіг.4 Механізми проходження носіїв струму в контакт метал-діелектрик SiO₂-n-Si.

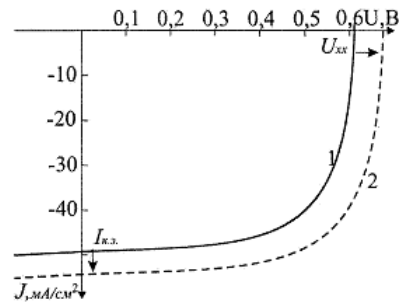
Фіг.5 Світлова ВАХ СЕ на основі діодів Шотткі, сформованих на КЕС типу р-р⁺.



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5