

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 621.382.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНСТРУКТИВНИХ ДЕФЕКТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНІЄВИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

*Д. В. Лукомський¹, С. В. Ленков², Я. І. Лепіх³,
В. А. Мокрицький⁴, С. В. Монаков¹*

¹ВАТ “Квазар”, м. Київ

²Д.т.н., проф., ВІКНУ КНУ, м. Київ

³Д.т.н., проф., ОНУ ім. І.І. Мечникова, м. Одеса

⁴Д.т.н., проф., ОНПУ, м. Одеса

Анотація

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНСТРУКТИВНИХ ДЕФЕКТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНІЄВИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

Д. В. Лукомський, С. В. Ленков, Я. І. Лепіх, В. А. Мокрицький, С. В. Монаков

Наведено результати досліджень конструктивних дефектів кремнієвих фотоелектричних перетворювачів методом растрової електронної мікроскопії. Розглянута модель впливу параметрів технологічного процесу формування антивідбиваючого покриття на інформативні параметри якості та надійності кремнієвих фотоелектричних перетворювачів. Отримані результати можуть бути використані при розробці чи удосконаленні технології виробництва кремнієвих фотоперетворювачів для підвищення їх якості і надійності.

Ключові слова: кремнієві фотоелектричні перетворювачі, надійність, дефекти, растрова електронна мікроскопія, антивідбиваюче покриття

Аннотация

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ НА СВОЙСТВА КРЕМНЕВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Д. В. Лукомский, С. В. Ленков, Я. И. Лепих, В. А. Мокрицкий, С. В. Монаков

Представлены результаты исследований конструктивных дефектов кремниевых фотоэлектрических преобразователей методом растровой электронной микроскопии. Рассмотрена модель влияния параметров технологического процесса формирования антиотражающего покрытия на информативные параметры качества и надежности кремниевых фотоэлектрических преобразователей. Полученные результаты могут быть использованы при разработке или усовершенствовании технологии производства кремниевых фотопреобразователей для повышения их качества и надежности.

Ключевые слова: кремниевые фотоэлектрические преобразователи, надежность, дефекты, растровая электронная микроскопия, антиотражающее покрытие

Summary**INVESTIGATION OF INFLUENCING OF DESIGN DEFECTS
ON PROPERTIES OF SILICON SOLAR CELLS***D. V. Lukomskyy, S. V. Lenkov, Ya. I. Lepikh, V. A. Mokrizki, S. V. Monakov*

The results of investigation of silicon solar cell defects design through a method of scanning electron microscopy is described. The model of influencing of antireflective coating process parameters on informative parameters of silicon solar cell quality and reliability is reviewed. The obtained results can be utilised at development or refinement of silicon solar cell production technology for increase of their quality and reliability.

Keywords: silicon solar cells, reliability, defects, scanning electron microscopy, antireflective coating.

Постановка завдання

При виготовленні кремнієвих фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) велика увага приділяється підвищенню їхньої якості та надійності [1]. Разом з тим важливою задачею є зменшення впливу початкових дефектів напівпровідникового матеріалу та дефектів, що утворюються під час проведення технологічних операцій, на характеристики ФЕП. Для вирішення цієї задачі необхідно проаналізувати природу цих дефектів, механізми їх розвитку та встановити зв'язок між параметрами технологічного процесу та параметрами самих фотоперетворювачів.

В статті розглянуто основні види дефектів кремнієвих фотоелектричних перетворювачів, їх вплив на характеристики ФЕП та запропонована нова модель впливу параметрів технологічного процесу формування антивідбиваючого покриття (АВП) на такі інформативні параметри якості та надійності, як густина зворотного струму і напруга холостого ходу.

Теоретичне обґрунтування

Природа дефектів і їхня густина залежать у першу чергу від способу та умов одержання напівпровідникового матеріалу, а також від типу ФЕП і особливостей технологічного процесу їх виготовлення [2]. До основних початкових дефектів структури ФЕП відносяться агломерати точкових дефектів, дислокації та особливо їхні скупчення, планарні дефекти типу двійників, дефекти пакування, границі зерен, а також преципітати і мікроефекти, що розташовані усередині зерен, макродефекти матеріалу тощо [2, 3]. Відхилення в ході прове-

дення технологічних операцій, забруднення поверхні й об'єму напівпровідникового матеріалу, рідких і газоподібних технологічних середовищ, термічні і механічні процеси призводять до появи та розвитку дефектів, пов'язаних з недосконалістю конструкції ФЕП. До таких дефектів відносяться в першу чергу дефекти поверхні кремнію, короткі замикання чи локальні шунти р-п переходу, дефекти контактної металізації, тріщини і пористість захисних покриттів, а також термомеханічні напруги в об'ємі ФЕП.

Методика експериментальних досліджень

Дослідження дефектів пов'язаних з недосконалістю конструкції ФЕП проводилися за допомогою методу растрової електронної мікроскопії (РЕМ) [4]. Растрові електронні мікроскопи дозволяють спостерігати поверхню зразків з дозволом $\sim 10^1 \dots 10^2$ Å і глибиною різкості в 10^3 разів більше, ніж в оптичних мікроскопах. Крім візуалізації методи РЕМ також дозволяють виявити зв'язок дефектів з електричними характеристиками зразка [2].

При аналізі зразків ФЕП використовувався найбільш поширений режим вторинних електронів [4]. Зображення поверхні у вторинних частках утворюється завдяки розгортці сфокусованого пучка електронів (зонду) по поверхні зразка. В результаті взаємодії з пучком електронів в кожній точці поверхні у відповідності з вторинними явищами виникають вторинні частки різної природи. Вони реєструються колекторами, а виникаючі сигнали після підсилення використовуються для модулювання локальної яскравості екрану, розгортка променя якого

синхронізована зі скануванням пучка первинних електронів по поверхні зразка. Таким чином, при локальному вимірянні складу чи топографії зразка пропорційно змінюється інтенсивність сигналу і на екрані виникає певний контраст. Режим вторинних електронів дозволяє дослідити якість металізації та діелектричних антивідбиваючих покриттів, спостерігати топологію ФЕП, морфологію та поверхневі дефекти, а також визначити електричні неоднорідності і мікрополя, глибину залягання р-п та р⁺-р переходів з точністю до 0,2 мкм [2, 5].

Результати експериментальних досліджень

При дослідженні зразків було виявлено наступні типи дефектів кремнієвих ФЕП (рис. 1–5):

- 1) дефекти структури та забруднення поверхні кремнієвих пластин;
- 2) дефекти структури півки АВП;
- 3) нерівномірність глибини тильного ізотипного переходу;
- 4) механічні відколи по периметру пластин;
- 5) дефекти контактної металізації.

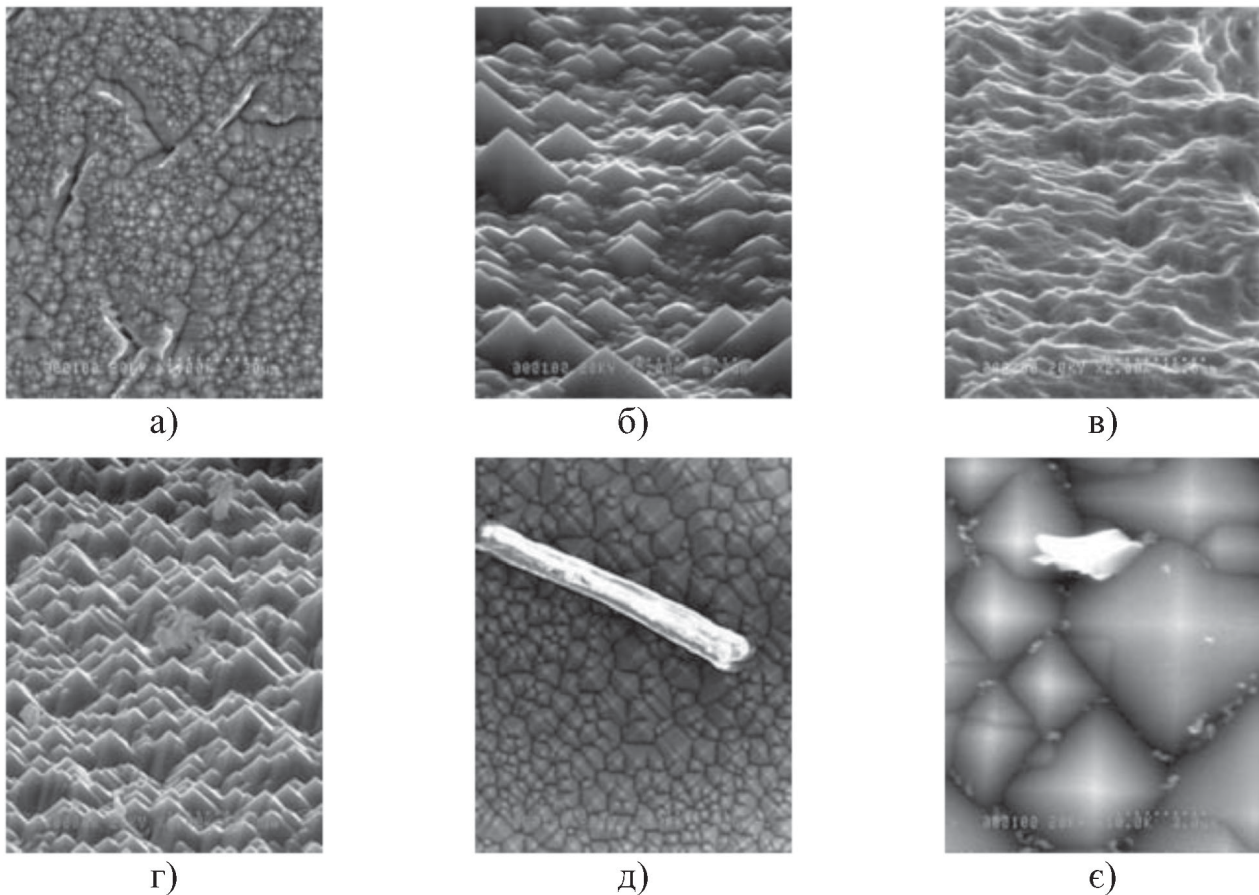


Рис. 1. Зображення дефектів структури та забруднення поверхні кремнієвих пластин: а) Залишки пошкодженого шару кремнію (збільшення $\times 2000$); б) Нерівномірність висоти пірамід текстури (збільшення $\times 5000$); в) Пошкодження поверхні після плазмохімічного травлення (збільшення $\times 5000$); г) Забруднення невідомого походження, виявлені перед формуванням емітерного переходу (збільшення $\times 2000$); д) Тверді мікрочастки (збільшення $\times 1000$); е) Частки алюмінію, виявлені перед впалюванням контактної металізації ФЕП (збільшення $\times 10000$)

Наведені дефекти визначені нами в результаті досліджень, проведених для промислових кремнієвих ФЕП різних конструкцій вітчизняного та імпортного виробництва як найбільш вірогідні. Вплив кожного з цих дефектів на параметри ФЕП визначений у рамках проведених досліджень та коротко розглянутий далі.

Так залишки пошкодженого шару кремнію (рис. 1а) призводять до збільшення швидкості рекомбінації на поверхні пластин і до зменшення спектрального відгуку ФЕП [6]. Нерівномірність висоти пірамід текстури (рис. 1б) може ставати причиною нерівномірності товщини антивідбиваючого покриття та, відпові-

дно, збільшення інтегрального коефіцієнту оптичного відбиття від поверхні ФЕП [7]. Пошкодження поверхні пластин після проведення плазмохімічного травлення (рис. 1в) призводить до збільшення інтегрального коефіцієнту оптичного відбиття від поверхні в області впливу плазми, а також до шунтування емітерного переходу. Шунтування виникає через зменшення глибини або повне видалення р-n переходу по периметру лицевої поверхні пластини та попадання в цю зону срібної контактної стрічки. Крім того, шунти можливі через наявність на поверхні пластин часток металу та інших забруднень (рис. 1г–1е).

Тріщини і пори в антивідбиваючому покритті (рис. 2) виникають під час високотемпературних обробок пластин внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення матеріалу АВП і кремнію. Такі дефекти приводять до зменшення оптичного коефіцієнту пропускання АВП і збільшення оптичних втрат. Крім того, дефектність антивідбиваючого покриття призводить до нестабільності електрофізичних параметрів ФЕП через затримання в тріщинах вологи, що призводить до нестабільності оптичних характеристик АВП та неконтро-

льованого зростання швидкості рекомбінації на поверхні розділу “кремній — АВП”.

Нерівномірність глибини тильного ізотипного переходу (рис. 3) має місце при неоптимальних чи нестабільних режимах нанесення та впалювання алюмінієвого шару на тильній поверхні ФЕП [8]. Параметри ізотипного переходу залежать також від типу використовуваних композиційних провідних паст. Зменшення глибини тильного ізотипного переходу приводить до зростання швидкості рекомбінації на тильній поверхні пластини та падіння напруги холостого ходу, що викликає зниження ефективності фотоперетворення приладу.

Механічні відколи (рис. 4) можуть виникати при контактах пластин з технологічним оснащенням, а також внаслідок неакуратних маніпуляцій з пластинами оператора. Механічні відколи призводять до значного зменшення міцності пластин та зростання відсотка бракованих фотоперетворювачів непридатних до подальшого збирання в фотоелектричні модулі. Крім того, відколи є причиною утворення на пластинах мікротріщин, які можуть призводити до суттєвої деградації параметрів ФЕП.

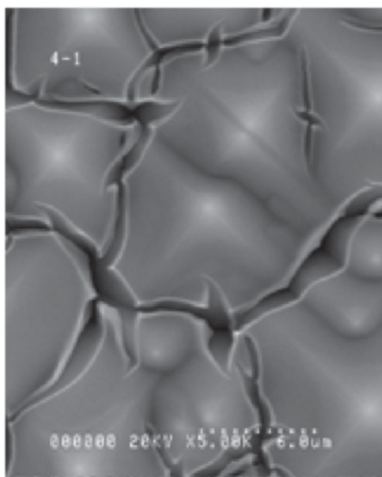


Рис. 2. Тріщини антивідбиваючого покриття (збільшення x5000)

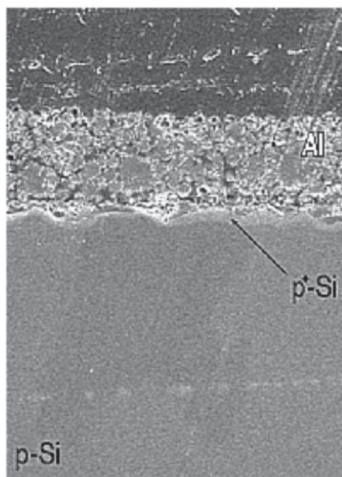


Рис. 3. Нерівномірність глибини тильного ізотипного переходу (збільшення x300)

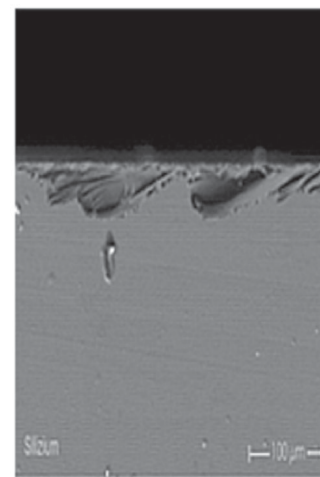


Рис. 4. Механічні відколи по периметру пластин (збільшення x10)

До дефектів контактної металізації відносяться:

- відшарування контактної шини на лицьовій поверхні (рис. 5а) внаслідок механічних пошкоджень надрукованих контактів;
- розриви або зменшення ширини срібної контактної стрічки (рис. 5б), ненадруковані ділянки та зміни геометрії малюнка

металізації внаслідок дефектів трафарету при нанесенні контактів методом трафаретного друку;

- нерівномірність товщини металізації внаслідок нестабільності режимів друку;
- відсутність адгезії металізації внаслідок відхилення від оптимальних технологічних режимів;

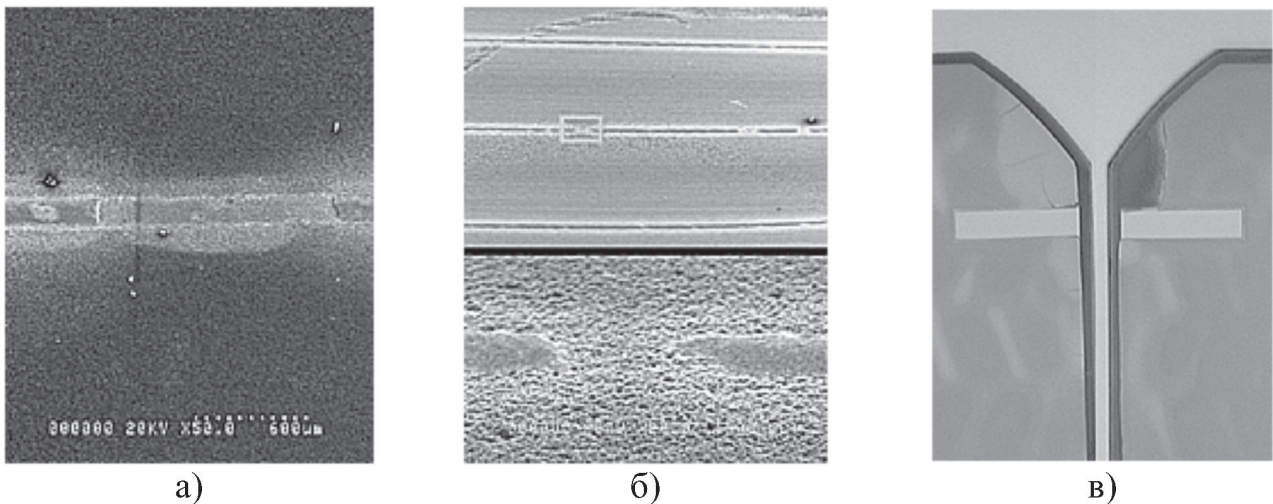


Рис. 5. Зображення дефектів металізації кремнієвих ФЕП: а) відшарування срібної контактної стрічки на лицьовій поверхні (збільшення $\times 52$); б) дефекти друку контактів — розриви та зменшення ширини срібної контактної стрічки (збільшення $\times 20$ та $\times 100$); в) відшарування та відпадання алюмінієвої металізації (масштаб 1:1).

– відшарування алюмінієвої металізації (рис. 5в) через різницю коефіцієнтів лінійного термічного розширення кремнію й алюмінію.

Дефекти контактної металізації призводять до зменшення щільності струму короткого замикання, неможливості з'єднання ФЕП в матриці для отримання заданих значень робочих струму та напруги, а також виникнення механічних напружень в пластині.

Математичні моделі

Проведений аналіз науково-технічної інформації показав відсутність моделей впливу параметрів технологічного процесу на якість та надійність кремнієвих ФЕП. Нами запропоновано модель, що відображає вплив параметрів технологічного процесу на характеристики антивідбиваючого покриття. Модель розроблена для методу нанесення АВП шляхом центрифугування емульсії на основі сполук титану з наступною високотемпературною обробкою отриманого покриття.

Попередні дослідження показали, що ймовірність виникнення дефектів зростає з підвищенням товщини АВП [9]. Як відомо товщина покриття $d_{\text{АВП}}$ визначається методом і режимами його нанесення, а також кількістю послідовних циклів нанесення. При обраному нами методі нанесення товщина плівки АВП залежить від в'язкості вихідного розчину ν і частоти обертання диска центрифуги ω .

Кінетика зміни в'язкості розчину при його дозріванні в загальному випадку може бути описана за допомогою рівняння виду [10]:

$$\nu = \nu_{\text{CT}} \cdot [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (1)$$

де ν_{CT} — значення в'язкості стабільного розчину після його дозрівання, t — час після приготування розчину, τ — постійна терміну дозрівання.

Для перевірки моделі (1) були побудовані експериментальні залежності в'язкості розчину від терміну його дозрівання. Типова залежність кінематичної в'язкості розчину на основі гідролізованого тетра-н-бутил ортотитанату (ТБТ, хімічна формула $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) наведена на рис. 6а та добре апроксимується рівнянням (1), що підтверджується залежністю нормованої кінематичної в'язкості розчину від терміну його дозрівання (рис. 6б).

Експериментальним шляхом було встановлено, що найбільш керованим є розчини на основі ізопропілового спирту та соляної кислоти з концентрацією ТБТ від 3 до 13% [9]. Змінюючи співвідношення компонентів розчину, можна одержати різні значення в'язкості стабільного розчину ν_{CT} .

Для визначення впливу технологічного процесу на характеристики плівки АВП було проведено ряд експериментів. Результати дослідження залежності товщини АВП від кінематичної в'язкості розчину і частоти обертання диска центрифуги наведені на рис. 7.

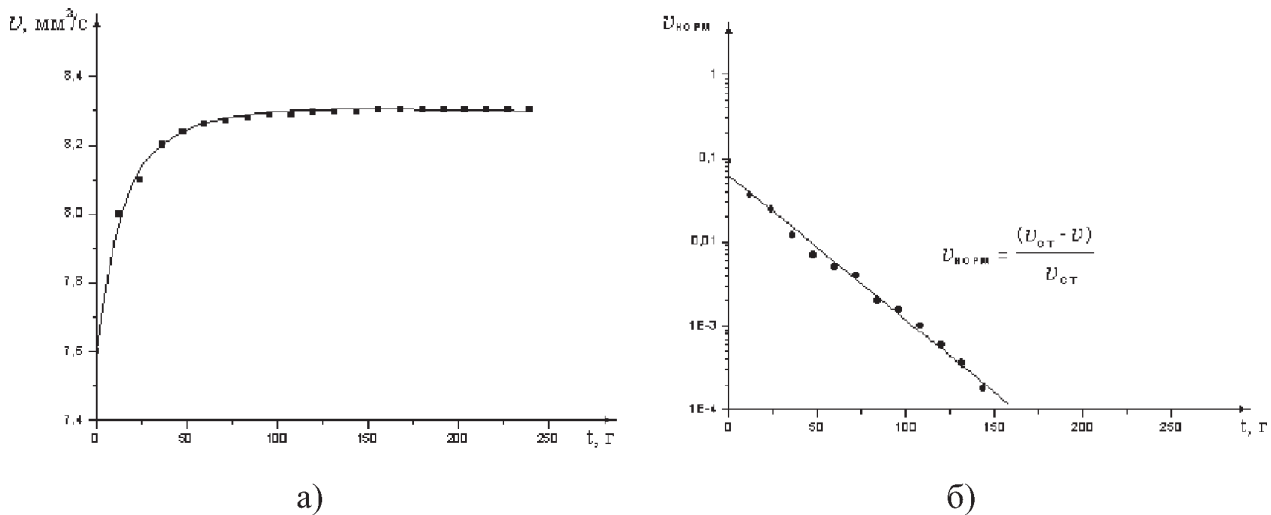


Рис. 6. Залежність кінематичної в'язкості розчину ТБТ (а) і нормованої кінематичної в'язкості розчину ТБТ (б) від терміну його дозрівання

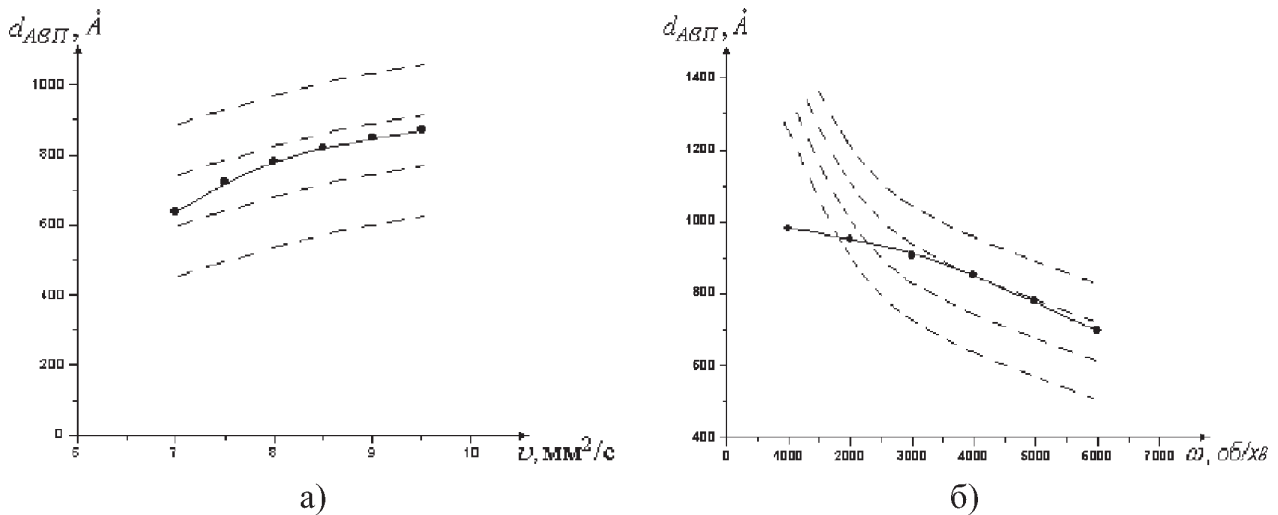


Рис. 7. Залежність товщини АВП від кінематичної в'язкості розчину (а) і від частоти обертання диска центрифуги (б). Пунктирними лініями показані теоретичні криві для неструктурованої поверхні

Проведене моделювання показало, що залежність $d_{AVP} = f(\omega, \nu)$ можна апроксимувати поліномом другого ступеня:

$$d_{AVP} = A_0 - A_1 \cdot \frac{\omega}{\nu} - A_2 \cdot \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^2, \quad (2)$$

де A_0 , A_1 та A_2 — коефіцієнти полінома.

Розглянемо вплив параметрів технологічного процесу формування антивідбиваючого покриття на такі інформативні параметри якості та надійності, як густина зворотного струму J_{3B} при сталому значенні зворотної напруги $U_{3B} = 5$ В і напруга холостого ходу U_{xx} ФЕП. В якості параметрів технологічного процесу обрані термін дозрівання розчину АВП τ_{AVP} та швидкість обертання диску центрифуги ω . Розглядалися розчини АВП витримані від 0 до

250 годин після приготування. Нанесення здійснювалося при швидкостях обертання диска центрифуги 2000, 4000 і 6000 об/хв. Результати експериментальних досліджень представлені на рис. 8.

Отримані залежності пояснюються тим, що при малій тривалості дозрівання (менше 24 годин) в'язкість розчину мала (рис. 6а), а відповідно до співвідношення (2) — мала і товщина самого покриття. У цьому випадку високий коефіцієнт оптичного відбиття приводить до зниження струму короткого замикання ФЭП, а відповідно і значення U_{xx} [6]. Растрова електронна мікроскопія показала, що при цьому покриття рівномірне і практично не має розривів, тріщин та інших дефектів — зворотні струми малі. При підвищенні τ_{AVP} в'язкість

розчину, а відповідно з залежністю (1) і товщина АВП збільшуються. Це призводить до збільшення U_{XX} через покращання оптичних властивостей покриття, але зворотні струми зростають внаслідок появи дефектів структури плівки АВП (рис. 2). Так тріщини АВП призводять до захоплення вологи, небажаних домішок та наступної неконтрольованої зміни властивостей поверхні розділу “кремній —

АВП”. Цей процес є основною причиною впливу якості АВП на зворотні струми ФЕП, що підтверджується результатами досліджень. При подальшому збільшенні терміну дозрівання розчину дефектність покриття продовжує зростати, що призводить до погіршення оптичних характеристик покриття — зворотні струми ростуть, напруга холостого ходу зменшується.

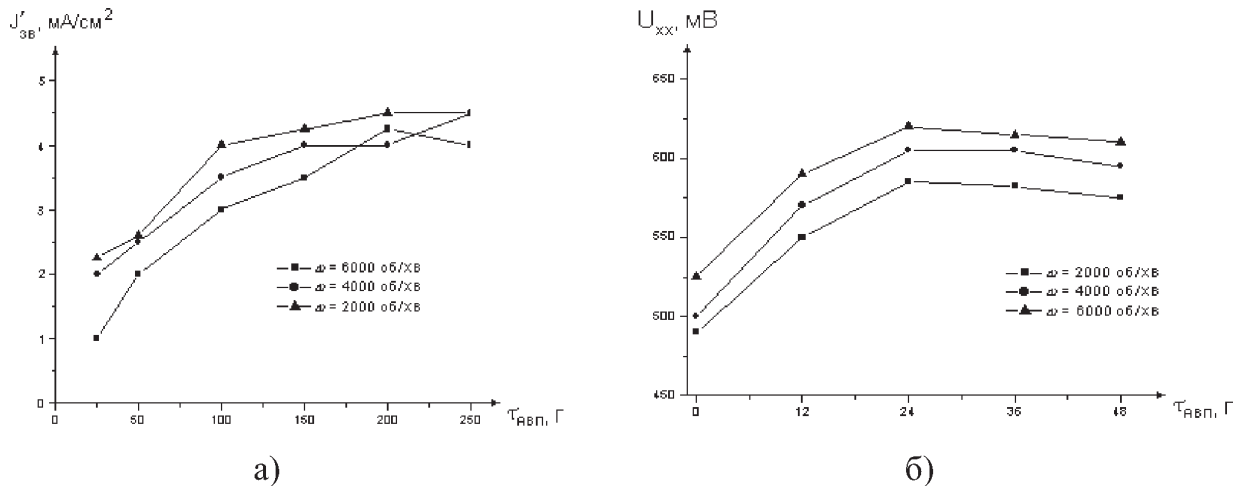


Рис. 8. Залежності параметрів J'_{3B} (а) та U_{XX} (б) від терміну дозрівання розчину АВП τ_{ABP} при різних швидкостях обертання диску центрифуги ω

Наведені вище експериментальні залежності та математичні моделі відрізняються від відомих тим, що вони отримані для структурованої поверхні. Результати були підтвержені в умовах промислового виробництва на заводі “Квазар” (м. Київ), носять універсальний характер, що дозволяє використовувати їх не тільки при розробці ФЕП, але й інших напівпровідникових приладів зі структурованою поверхнею.

Висновки

В даній роботі досліджено основні дефекти ФЕП, що пов’язані з недосконалістю їхньої конструкції. Запропоновано і експериментально підтверджено нову модель впливу параметрів технологічного процесу на характеристики антивідбиваючого покриття, що наноситься методом центрифугування емульсії на основі сполук титану з наступною високотемпературною обробкою отриманих плівок. Крім того, досліджено залежності інформативних параметрів якості та надійності кремнієвих ФЕП від параметрів технологічного процесу формування плівки АВП. Отриманні ре-

зультати можуть бути використані при розробці чи удосконаленні технології виробництва кремнієвих фотоперетворювачів для підвищення їх якості і надійності.

Література

1. Clean electricity from photovoltaics / by Archer M.D., Hill R. — London: Imperial College Press, 2001. — 868 p.
2. Зубарев В.В., Ленков С.В., Мокрицький В.А., Перегудов Д.О. Вплив дефектів функціональних матеріалів на надійність електроніки. — Одеса: Друк, 2003. — 454 с.
3. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 475 с.
4. Готра З.Ю., Николаев И.М. Контроль качества и надежность микросхем. — М.: Радио и связь, 1989. — 168 с.
5. Гаркавенко А.С., Зубарев В.В., Ленков С.В., Лукомский Д.В., Мокрицкий В.А. Новые лазерные методы, средства и технологии. — Одесса: Астропринт, 2002. — 280 с.
6. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1984, т.2. — 456 с.
7. Ленков С.В., Лукомський Д.В., Ликов О.І., Зу-

- барев В.В. Підвищення ефективності кремнієвих фотоелектричних перетворювачів за допомогою текстурування їх поверхні // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. — Одеса. — 2004. — №2. — С. 58–62.
8. Лукомський Д.В. Вибір оптимального режиму вжигання металічних паст компанії ESL // Збірник наукових праць Одеського ордену Леніна інституту Сухопутних військ. — Одеса. — 2004. — №9. — С. 97–101.
9. Лукомский Д.В., Авдеев А.Н., Ленков С.В. Управление технологическим процессом формирования антиотражающего покрытия фотоэлектрических преобразователей наземного применения // Труды международной научно-практической конференции “Современные информационные и электронные технологии”. — Одеса. — 2004. — С. 274.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.