

К. т. н. В. В. КУРАК, В. В. ЦЫБУЛЕНКО,
В. Л. АГБОМАССУ

Украина, Херсонский гос. технический университет
E-mail: phisel@mail.ru

Дата поступления в редакцию
09.11 2001 г.

Оппонент к. т. н. С. И. КРУКОВСКИЙ
(НПП "Карат", г. Львов)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Рассмотрены перспективные технологии производства высокоэффективных полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе Si и GaAs.

Успехи в области освоения полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей связаны с разработкой сравнительно простых и дешевых технологических процессов их производства, увеличением эффективности преобразования солнечного излучения и минимизацией оптических и электрических потерь.

В фотоэлектрических преобразователях на основе кремния эффективность преобразования солнечного излучения обычно повышается за счет оптимизации просветляющих покрытий, применения заданной толщины полупроводникового материала и определенного профиля текстуры на фронтальной поверхности для уменьшения оптических потерь, связанных с эффектами поглощения и отражения. Однако нерешенной проблемой являются потери, связанные с затенением фронтальной поверхности контактной сеткой, а также потери на вывод нефотоактивного излучения с тыльной стороны, обусловленные наличием тыльного контакта.

Оптимальным вариантом решения этой проблемы является использование фотоэлектрических преобразователей с вертикальным расположением $p-n$ -переходов, т. е. торцевых фотоэлектрических преобразователей, которые не имеют контактной сетки на фронтальной и тыльной поверхностях. Кроме этого, преимуществом торцевых фотоэлектрических преобразователей является их высоковольтность, т. е. они генерируют высокое напряжение и малый ток при той же выходной мощности, что и планарные. Это позволяет уменьшить потери электрической мощности на последовательном сопротивлении, что особенно актуально при использовании концентрированного солнечного излучения.

Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As-GaAs$ имеют ряд преимуществ перед фотоэлектрическими преобразователями на основе кремния, а именно: более высокий коэффициент полезного действия, более высокую рабочую температуру, большую радиационную стойкость.

Исследования торцевых фотоэлектрических преобразователей на основе гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As-GaAs$ показали, что для достижения высоких коэффициентов преобразования необходимо использовать тонкие (менее 10 мкм) исходные $p-n$ -гетероструктуры в связи с небольшой диффузионной длиной неосновных носителей заряда в GaAs.

В настоящей работе в качестве основных путей снижения потерь в планарных фотоэлектрических преобразователях (ФЭП) на основе гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As-GaAs$ рассматривалось использование широкозонного окна [1] с текстурированной фронтальной поверхностью, отражающих покрытий на основе сверхрешеток, размещенных между подложкой и активной областью, а также использование квантовых точек из узкозонного материала вблизи $p-n$ -перехода [2] (т. е. расширение спектра фоточувствительности за счет реализации фотоактивного поглощения в квантовых точках узкозонных материалов, размещенных в матрице широкозонного материала вблизи границы $p-n$ -перехода).

В работе [3] авторы предлагают использовать структуру сверхрешетки в качестве брэгговского отражателя, позволяющего увеличить эффективность ФЭП концентрированного солнечного излучения на основе гетероструктуры $AlGaAs-GaAs$ (рис. 1) за счет отражения не поглощенного при прохождении объема структуры длинноволнового излучения с последующим поглощением в базовой области вблизи $p-n$ -перехода.

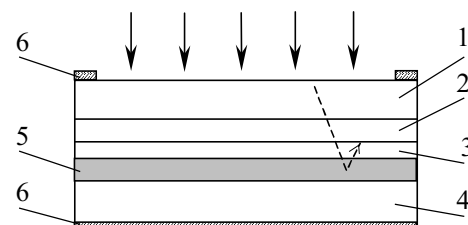


Рис. 1. Структура ФЭП с брэгговским отражателем:

1 — окно $p-AlGaAs$; 2 — эмиттер $p-GaAs$;
3 — база $n-GaAs$; 4 — подложка n^+-GaAs ;
5 — брэгговский отражатель; 6 — металлические контакты

Изготовленный МОС-гидридным методом ФЭП с брэгговским отражателем, состоящим из двенадцати пар слоев $AlAs/GaAs$, при толщине базы 1,1 мкм и уровне легирования базовой области $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ показал КПД

22% при условиях освещения AM0 и степени концентрации солнечного излучения $K_c=30$. Кроме того, в [3] показано, что использование брэгговского отражателя позволяет повысить радиационную стойкость ФЭП благодаря компенсации эффекта деградации диффузионной длины неосновных носителей заряда поглощением отраженного длинноволнового излучения. ФЭП с тонкой (~1,1 мкм) низколегированной ($N_D=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) базой и внутренним брэгговским отражателем имел эффективность 15,8% (AM0, $K_c=30$) после облучения потоком электронов $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией 3 МэВ.

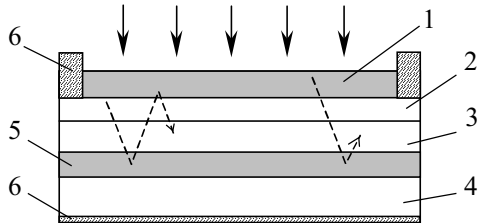


Рис. 2. ФЭП с брэгговским отражателем и фронтальной сверхрешеткой: 1 — фронтальная сверхрешетка; 2 — эмиттер $p\text{-GaAs}$; 3 — база $n\text{-GaAs}$; 4 — подложка $n^+\text{-GaAs}$; 5 — брэгговский отражатель; 6 — металлические контакты

Дальнейшее повышение КПД описанных солнечных элементов возможно при использовании сверхрешетки не только в качестве брэгговского отражателя, но и как пассивирующего и просветляющего покрытия (рис. 2). Согласно [4], использование сверхрешетки позволяет получить в соединениях A^3B^5 минимальную скорость рекомбинации на гетерогранице. Поэтому целесообразным является применение сверхрешетки $AlAs/GaAs$ или $AlGaAs/GaAs$ для создания пассивирующего покрытия ФЭП на основе $GaAs$. Кроме того, такая структура является просветляющим покрытием для излучения с длиной волны λ , если толщина слоев в сверхрешетке будет кратна $\lambda/4$.

Эксперимент

Торцевые фотоэлектрические преобразователи на основе монокристаллического кремния изготавливались методом последовательного соединения кремниевых $p\text{--}n$ -структур легкоплавкими припоями или высокотемпературными проводящими клеями на основе галлия и меди с последующими операциями резки стопки пластин перпендикулярно плоскости $p\text{--}n$ -перехода и химико-динамической полировки для удаления нарушенных слоев.

Недостатком этой технологии является наличие трудоемких операций, а также низкий выход годных. Для устранения этих недостатков, а также с целью удешевления технологии в данной работе рассмотрена возможность создания вертикальных $p\text{--}n$ -переходов методом зонной перекристаллизации в градиенте температуры (ЗПГТ).

Для изготовления торцевых ФЭП методом ЗПГТ использовались пластины кремния n -типа марки КЭФ 4,5 толщиной 500 мкм. На поверхности пластин методом термического распыления в вакууме формировали линейные алюминиевые зоны шириной порядка 100 мкм. Процесс ЗПГТ проводили в горизонтальном кварцевом

реакторе, внутри которого располагался плоский графитовый тепловой узел и кассета с подложкой. Температура процесса составляла 1180—1190°C. В качестве защитной атмосферы использовали газообразный азот. За время 50—60 мин под действием градиента температуры алюминиевые зоны проходили насквозь через кремниевую пластину, в результате чего формировались вертикальные области p -типа проводимости. Удаление алюминия с поверхности пластины осуществлялось химической обработкой в травителе состава $HCl:H_2O=1:4$. Для обеспечения омического контакта на границах между соседними $p\text{--}n$ -структурами методом электрохимического осаждения через маску фоторезиста с тыльной стороны пластины наносились контактные дорожки из Ni.

Недостатком процесса ЗПГТ с использованием резистивного нагрева является его продолжительность и высокая энергоемкость. Поэтому с целью упрощения и удешевления технологии нами предложено создавать градиент температуры световым нагревом при использовании установки «Уран». Излучение от лампы ДКСР 10000-1 фокусировалось на расположенный в кварцевом реакторе образец при помощи вогнутого зеркала.

ФЭП на основе $GaAs$ с широкозонным окном из $AlGaAs$ были изготовлены методом жидкофазной эпитаксии [5]. Текстурирование слоя $AlGaAs$ толщиной ~20 мкм проводилось в кислотном травителе $HNO_3:H_2O=1,5:1$ в течение 10 с.

Выращивание двойных гетероструктур с низкоразмерными структурами (квантово-размерные слои или квантовые точки) $Al_xGa_{1-x}As\text{--}GaAs\text{--}Al_xGa_{1-x}As$ осуществлялось на подложках $GaAs$ марки АГЧО ориентацией (100) методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава [6]. При выращивании низкоразмерных слоев этим методом подложка арсенида галлия при температуре T_0 приводится в контакт с насыщенным при этой температуре раствором-расплавом. Затем теплопоглотитель в виде пластины, имеющей температуру $T_1 < T_0$, приводится в контакт с тыльной стороной подложки. В результате теплообмена происходит кратковременное (импульсное) охлаждение подложки и прилегающего к ней слоя раствора-расплава. После прохождения импульса охлаждения подложка приобретает первоначальную температуру T_0 . Толщина получаемых слоев зависит от величины и длительности охлаждающего импульса, которые, в свою очередь, определяются толщиной и температурой теплопоглотителя в момент его контакта с подложкой.

Исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) таких структур показало, что данный метод позволяет получать как квантово-размерные слои, так и квантовые точки — в зависимости от технологических условий выращивания.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлена нагрузочная характеристика торцевого кремниевого ФЭП, изготовленного методом ЗПГТ с использованием резистивного нагрева, без антиотражающих и просветляющих покрытий, площадью $1,6 \text{ см}^2$, содержащего 4 последовательно соединенных $p\text{--}n$ -перехода. Измерение нагрузочных характеристик осуществлялось на имитаторе

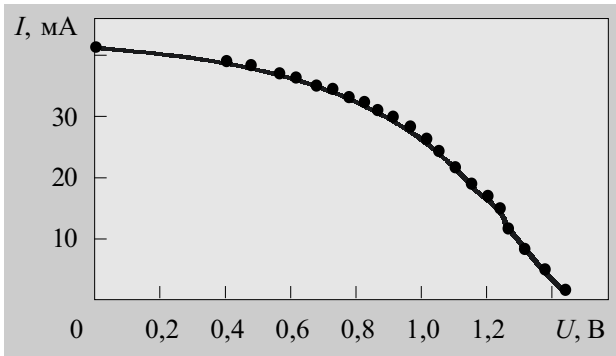


Рис. 3. Световая характеристика торцевого ФЭП на основе Si

солнечного излучения при потоке падающего излучения 150 мВт/см².

Анализ нагрузочной ВАХ позволил установить следующие основные характеристики торцевого ФЭП: плотность тока короткого замыкания в пересчете на полную площадь фотоприемной поверхности $j_{кз} = 25,6 \text{ мА/см}^2$; напряжение холостого хода $U_{xx} = 1,43 \text{ В}$; фактор заполнения нагрузочной характеристики $FF = 45,4\%$; КПД=11,1%. Таким образом, ФЭП торцевой конструкции, в отличие от планарных фотопреобразователей, являются высоковольтными, т. е. при равных прочих условиях генерирует высокое напряжение (за счет последовательного соединения $p-n$ переходов) и более слабый ток. Низкое же значение фактора заполнения нагрузочной характеристики связано с рекомбинационными потерями из-за неоптимальных толщин p - и n -областей, существенно превышающих диффузионную длину неосновных носителей заряда, а также с отсутствием просветляющего покрытия.

На рис. 4 представлены темновые ВАХ кремниевого торцевого ФЭП, измеренные в диапазоне температур от 0 до 100°C с шагом 20°C. Точность поддержания температуры при измерениях составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Анализ прямых ветвей темновых ВАХ показывает, что напряжение отсечки с повышением температуры уменьшается от значения порядка 1,9 В при 0°C до 0,4 В при 100°C. Последовательное сопротивление структуры составляет 3,5 Ом при 20°C или, в пересчете на одну $p-n$ структуру, $\sim 0,8 \text{ Ом}$, что не-

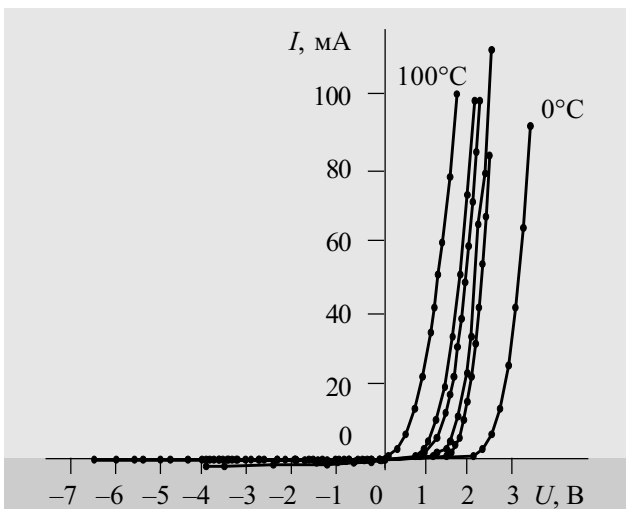


Рис. 4. Темновые ВАХ кремниевого торцевого ФЭП

сколько ниже типовых значений последовательного сопротивления кремниевых ФЭП планарной конструкции.

Торцевые кремниевые ФЭП, изготовленные методом ЗПГТ на установке "Уран" при использовании светового нагрева, также имели КПД не ниже 11% при однократном падающем световом потоке АМ 1,5.

На рис. 5 представлены световые характеристики ФЭП на основе GaAs с широкозонным окном из AlGaAs с текстурированной фронтальной поверхностью до (1) и после (2) селективного травления, измеренные на имитаторе солнечного излучения при потоке падающего излучения 100 мВт/см². Анализ световой ВАХ позволил установить, что КПД ФЭП повысился на 0,9%, что может быть объяснено уменьшением оптических потерь на отражение от текстурированной фронтальной поверхности.

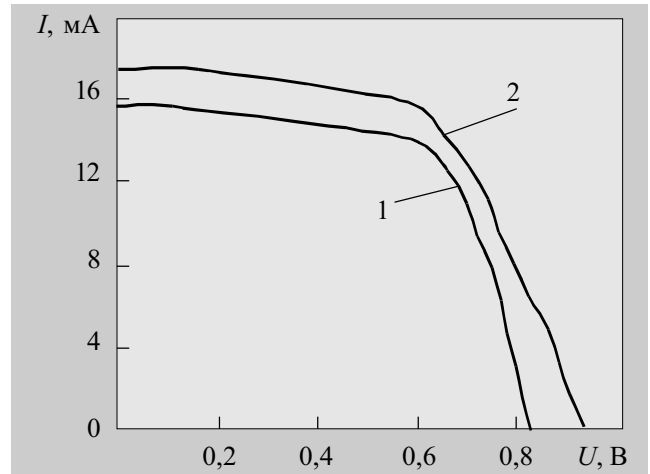


Рис. 5. Световые характеристики планарного ФЭП на основе гетероструктуры AlGaAs—GaAs

На рис. 6 изображено спектральное распределение отраженной энергии для типичной полированной поверхности гетероструктуры AlGaAs—GaAs при падающем солнечном излучении спектра АМ 1,5. Плотность потока отраженной энергии, определенная путем интегрирования по длине волны, (кривая 1) при условиях АМ 1,5 составляет более 13% от энергии падающего солнечного излучения. Примерно 8% отраженной энергии (относительно энергии падающего солнечного излучения) лежит в области поглощения и преобразования ФЭП на основе гетероструктуры

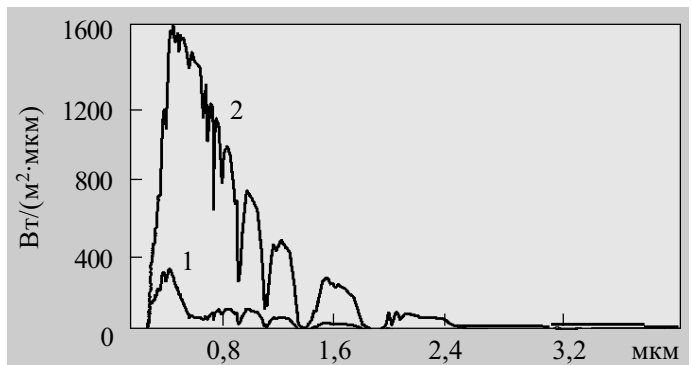


Рис. 6. Спектральное распределение отраженной энергии (1) для AlGaAs—GaAs при падающем солнечном излучении (2) спектра АМ 1,5

AlGaAs—GaAs, что говорит о перспективности изучения антиотражающих покрытий.

На рис. 7 представлен спектр ФЛ наноразмерной гетероструктуры $Al_{0,7}Ga_{0,3}As—GaAs—Al_{0,7}Ga_{0,3}As$, полученной методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава на подложке GaAs электронного типа проводимости с ориентацией поверхности (100) и концентрацией носителей заряда $n \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. ФЛ измерялась при 300 К и интенсивности возбуждения 40 Вт/см^2 . В спектре наблюдаются узкие полосы люминесценции в диапазоне энергий от 1,5 до 2 эВ, что свидетельствует в пользу образования квантовых точек GaAs нескольких размеров (от 7 до 11 нм).

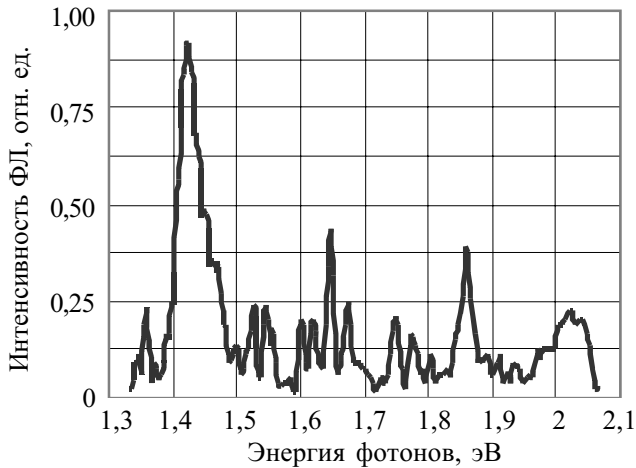


Рис. 7. Спектр ФЛ наноразмерной структуры $Al_{0,7}Ga_{0,3}As—GaAs—Al_{0,7}Ga_{0,3}As$

Оценка эффективности преобразования ФЭП на основе гетероструктур $Al_{0,7}Ga_{0,3}As—GaAs$, содержащих квантовые точки узкозонных материалов, таких как Ge, GaSb или InAs, заключенных в матрице $Al_{0,7}Ga_{0,3}As$ вблизи границы $p—n$ -перехода на расстоянии порядка диффузионной длины неосновных носителей заряда ($\sim 1 \text{ мкм}$), показала, что за счет расширения спектра фоточувствительности в длинноволновую область можно достичь КПД более 35% в условиях освещения АМ 1,5. При этом боровский радиус экситона a_{ex} в квантовой точке должен быть много меньше размеров самой квантовой точки a ("большие" квантовые точки), что связано с проявлением квантово-размерных эффектов в случае соизмерности малых частичек (в нашем случае квантовых точек узкозонных материалов в матрице широкозонного) с длиной волны де Бройля экситонов, электронов и дырок [7]. Формирование "больших" квантовых точек позволит сместить край поглощения (т. е. 1-й уровень размерного квантования) в длинноволновую область спектра и, соответственно, расширить диапазон фоточувствительности.

Заключение

Проведенные исследования показали, что ФЭП торцевой конструкции обладают малым последовательным сопротивлением, что позволяет уменьшить омические потери по сравнению с планарными аналогами. Однако результаты анализа нагрузочных и темновых ВАХ указывают на то, что для увеличения эффективности торцевых ФЭП необходима минимизация рекомбинационных потерь путем уменьшения толщины вертикальных p - и n -областей.

Установлено, что отсутствие контактной сетки на фронтальной и тыльной поверхности торцевых ФЭП позволяет не только снизить температуру их нагрева в процессе эксплуатации за счет отсутствия поглощения излучения в слоях металлизации, но и минимизировать оптические потери при создании каскадных фотоэлектрических преобразователей.

Предложена новая технология создания торцевых ФЭП методом ЗПГТ, в котором градиент температуры создается световым нагревом на установке "Уран". Данная технология позволила изготовить кремниевые торцевые ФЭП с КПД около 11% без использования просветляющих и антиотражающих покрытий.

Показана перспективность изучения антиотражающих покрытий планарных ФЭП на основе гетероструктур AlGaAs—GaAs.

В качестве основного направления повышения эффективности ФЭП на основе гетероструктуры AlGaAs—GaAs предложено использование квантовых точек узкозонных материалов, размещенных в матрице широкозонного материала, вблизи границы $p—n$ -перехода.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Алферов Ж. И., Шмарцев Ю. В. Фотоприемники и фотопреобразователи.— Л.: Наука, 1986.
2. Кленов В. Б., Курак В. В., Марончук А. И., Марончук И. Е. Использование низкоразмерных структур в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии // ААЭКС.— 2001.— №1.— С. 104—109.
3. Andreev V. M., Kochnev I. V., Lantratov V. M., Shvarts M. Z. Proton and electron irradiation of GaAs solar cells with internal Bragg reflector / Proc. of the 2nd World Conf. and Exhib. on PV.— 6—10 July, 1998.— Vienna, Austria.— P. 3757—3760.
4. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир, 1989.
5. Саидов А. С., Саидов М. С., Кончанов Э. А. Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенид галлия и твердых растворов на его основе.— Ташкент: Фан, 1986.
6. Кулюткина Т. Ф., Марончук И. Е., Шорохов А. В. Выращивание субмикронных слоев при импульсном охлаждении насыщенного раствора-расплава // Письма в ЖТФ, 1995.— Т. 21, вып. 20.— С. 1—5.
7. Венгер Е. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук А. Л. Оптика малых частинок і дисперсних середовищ.— Київ: Наукова думка, 1999.