

СИСТЕМА КВАНТОВЫХ СТРУКТУР С АЛМАЗОПОДОБНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

В.П. Ефимов, А.С. Абызов, А.А. Лучанинов, А.О. Омаров, В.Е. Стрельницкий
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Изучены особенности процесса нанесения аморфного алмазоподобного углеродного покрытия на облученную электронами и тяжелыми многозарядными ионами поверхность кремниевого фотопреобразователя с квантовыми нитями. Приведены экспериментальные результаты исследований оптических характеристик гидрогенизированных алмазоподобных легированных азотом а-C:(H,N)-покрытий. Выполнена оптимизация параметров осаждения а-C:(H,N)-покрытий на разупорядоченные структуры кремниевых полупроводников для достижения минимального коэффициента отражения света от фронтальной поверхности кристалла и обеспечения его механической защиты.

1. ВВЕДЕНИЕ

На заключительном этапе технологического процесса создания кремниевых фотопреобразователей с квантовыми нитями [1] на фронтальную поверхность эмиттера наносится алмазоподобное покрытие углерода, снижающее коэффициент отражения света от поверхности и обеспечивающее механическую защиту фотопреобразователя от факторов окружающей среды. В общем случае для полупроводника произвольной толщины δ при определении скорости фотогенерации электронно-дырочных пар справедливо выражение [1]:

$$g = \frac{\alpha \beta I_0 (1 - R)}{h\nu [1 - R^2 \exp(-2\alpha\delta)]} \times \left\{ \exp(-\alpha x) + R \exp[-\alpha(2\delta - x)] \right\}, \quad (1)$$

где R , x – коэффициент отражения света от кристалла и расстояние от освещенной поверхности образца соответственно. Число (n-p)-пар, генерируемых в единице объема за единицу времени фотонами с энергией $h\nu$, равно $\alpha I \beta / h\nu$, где $I = I_0 \exp(-\alpha x)$ – закон поглощения света в структуре образца; α – коэффициент поглощения света.

При протяженной области поглощения фотонов в кремнии $1/\alpha(\lambda)$ и толщине эмиттера и базы $\delta \gg 1/\alpha(\lambda)$ сбор носителей заряда происходит с расстояния, равного диффузионной длине неосновных носителей заряда L_n , L_p , собранный ток

$$I = q S_{p-n} F(\lambda) (1 - R(\lambda)) \alpha(\lambda) (L_n + L_p), \quad (2)$$

где S_{p-n} – площадь перехода; $F(\lambda)$ – спектральная плотность потока солнечного излучения.

Как известно, кремний без нанесенного покрытия в зависимости от состояния его структуры обладает коэффициентом отражения $\sim 35 \dots 50\%$. Монослойное покрытие из алмазоподобной структуры углерода (DLC) может значительно снизить коэффициент отражения света и тем самым улучшить свойства Si-фотопреобразователей за счет дополнительного ввода светового излучения в объем полупроводника.

2. КВАНТОВЫЕ СТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТИ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

Квантовые структуры предназначены для стока носителей заряда из объема кремниевого фотопреобразователя. Ввод солнечного излучения осуществляется через просветляющее покрытие на его фронтальной поверхности (см. Рис.1,2).

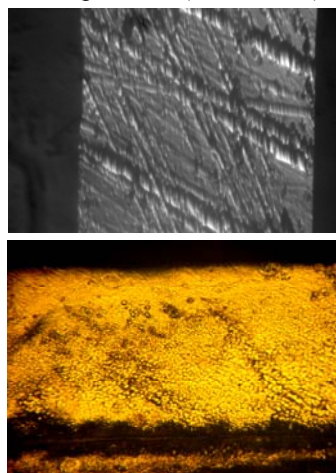


Рис.1. Микрофотографии поперечного среза (квантовые структуры) и фронтальной поверхности образцов (c-Si)-полупроводника после облучения дозой 1800 Мрад на ускорителе "ЭПОС" и гидрирования H₂

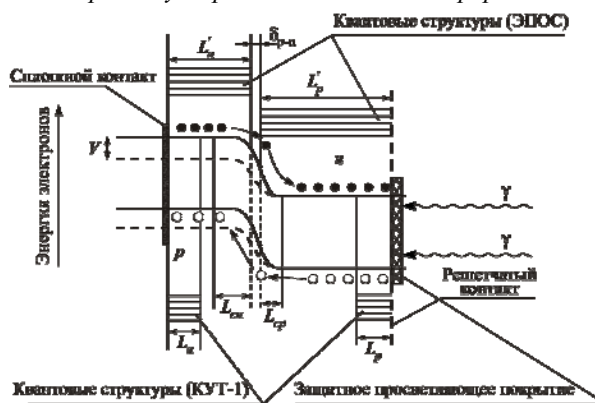


Рис.2. Формат структуры фотопреобразователя солнечного излучения в электрическую энергию с повышенной величиной КПД

Для качественного просветляющего покрытия минимальное значение коэффициента отражения системы пленка (толщина h) + подложка из кремния на длине волны λ достигается при оптической толщине $nh = \lambda/4$, и в отсутствие поглощения определяется выражением [2]:

$$R = \left(\frac{n_0 n_s - n^2}{n_0 n_s + n^2} \right)^2, \quad (3)$$

где R – коэффициент отражения; n_0 – показатель преломления воздуха; n – показатель преломления пленки; n_s – показатель преломления подложки.

Из уравнения (3) следует, что основным условием для просветления покрытий является соотношение $n^2 = n_s$. Учитывая, что показатель преломления кремния в оптическом диапазоне составляет $n_s = 3.6$, то оптимальным показателем для пленки является $n = 1.8 \dots 2$. Наиболее подходящим прозрачным углеродным материалом является гидрогенизированный алмазоподобный углерод. Гидрогенизированные алмазоподобные а-С:H-покрытия рассматриваются в качестве перспективных защитных просветляющих покрытий для кремниевых солнечных элементов. Их показатель преломления, в зависимости от условий получения, составляет 1.5...2.1. Однако, несмотря на свою достаточно высокую твердость, а-С:H-покрытия в видимом диапазоне света $\lambda < 600$ нм имеют слишком большой показатель поглощения $k > 0,2$, который при $\lambda = 350$ нм достигает своего максимума $k = 0,4$. Поэтому актуальной задачей является получение алмазоподобного покрытия, имеющего меньшее поглощение в видимом диапазоне.

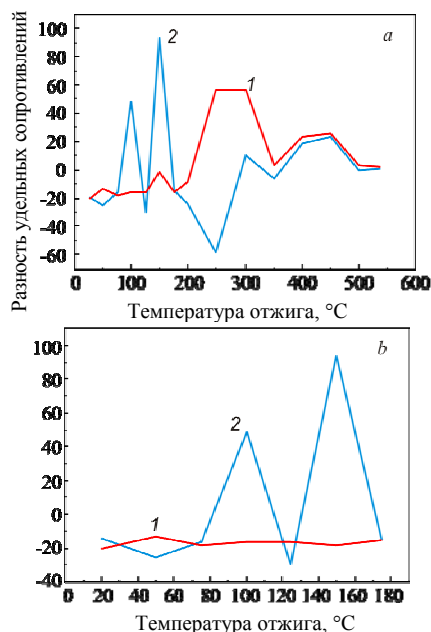


Рис.3. Квантовая структура c-Si-кристалла, облученного электронами и осколками ядер урана на ускорителе "ЭПОС" дозой 3600 Мрад (200 ч). 1 – сторона входа в кристалл осколков ядер урана и электронов; 2 – сторона выхода электронов из кристалла

Альтернативным вариантом решения поставленной задачи является применение поликристаллических алмазных покрытий. Показатель преломления

алмаза составляет 2,3...2,4. В связи с этим минимально достижимый коэффициент отражения от кремния с алмазным просветляющим покрытием составляет 3,2%. Тем не менее, высокая прозрачность, твердость и радиационная стойкость делают такие покрытия весьма привлекательными. Но минимальная температура формирования поликристаллических алмазных покрытий методом химического осаждения паров в СВЧ-разряде составляет ~1000°C, что значительно превышает температурный диапазон сохранения квантовых структур (~180°C) в разрабатываемом фотопреобразователе (см. Рис.3).

3. ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

На первом этапе исследований проводились эксперименты по отработке процессов получения просветляющих гидрогенизированных алмазоподобных (а-С:H)-покрытий в ВЧ-разряде в газовой смеси углеводородных соединений с добавлением Ag. Затем были получены (а-С:H,N)-покрытия, легированные атомами азота, позволяющие получить более высокую прозрачность. При нанесении таких покрытий на полупроводниковые преобразователи солнечного излучения в электрическую энергию должны быть выполнены некоторые требования: обеспечение равномерности и однородности свойств этих покрытий по всей площади кремневой пластины солнечного преобразователя энергий. Для получения высоких механических характеристик покрытия необходим хороший теплоотвод от подложки, на которую наносится алмазоподобное покрытие. Интенсивность теплоотвода должна быть такой, чтобы при выбранной скорости осаждения гидрогенизированных алмазоподобных покрытий температура поверхности подложки не превышала $T_n = 50^\circ\text{C}$. Для этого, помимо хорошего охлаждения подложкодержателя, необходимо обеспечить достаточный тепловой контакт обрабатываемого изделия с подложкой.

Схема установки для нанесения (а-С:H,N)-покрытий из плазмы ВЧ-разряда представлена на Рис.4.

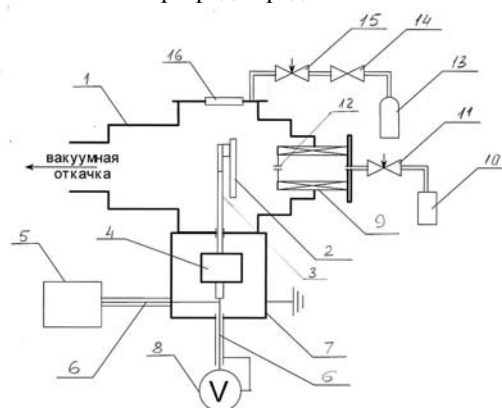


Рис.4. Схема установки для осаждения просветляющих покрытий на кремнии из плазмы ВЧ-разряда

Установка содержит вакуумную камеру 1 с системой откачки (на Рис.4 не показана). Внутри камеры установлен водоохлаждаемый подложкодержатель 2, который может поворачиваться вокруг оси водоподводящего вала 3, электроизолированного от вакуумной камеры, с помощью электропривода 4. К валу 3

подсоединен ВЧ-генератор 5 через ВЧ-кабель 6. Оплетка кабеля 6 подсоединена к заземлённому корпусу экрана 7. Напряжение, подаваемое к ВЧ-вводу подложкодержателя, измерялось с помощью электростатического вольтметра 8. Напротив подложкодержателя 2 установлена магнитная катушка 9, внутрь которой подается рабочий газ из баллона 10 через регулируемый натекатель 11. Рабочий газ направляется в сторону подложкодержателя через диафрагму 12. Аргон подаётся в вакуумную камеру системой напуска, содержащей баллон с Ar 13, редуктор 14 и регулируемый натекатель газа 15. Для наблюдения за областью свечения ВЧ-разряда имеется окно наблюдения 16.

Для обеспечения высокой степени равномерности покрытий и достаточно высокой скорости осаждения (последнее очень важно с точки зрения уменьшения пористости покрытия как для повышения его оптических, так и защитных характеристик) необходимо увеличить интенсивность ВЧ-разряда вблизи поверхности обрабатываемого изделия при сохранении однородности разряда как по интенсивности, так и по равномерности распределения состава газовой смеси внутри самого разряда.

Для этого вблизи подложкодержателя смонтирована магнитная катушка, создающая в разрядном промежутке достаточно однородное магнитное поле, а для увеличения однородности электрического поля вблизи поверхности обрабатываемого изделия созданы условия, исключающие влияние краевого эффекта на самообрабатываемое изделие. Газораспределительное устройство обеспечивает однородность распределения газовой смеси вблизи подложки.

Получение а-С:(Н,N)-покрытий для повышения прозрачности осуществлялось путём разложения в ёмкостном ВЧ-разряде смеси $N_2 + CH_4 + H_2$. В результате введения азота коэффициент поглощения света $K(\lambda)$ уменьшается в несколько раз и соответственно увеличивается пропускание а-С:(Н,N)-покрытий в видимом диапазоне спектра. Амплитуда ВЧ-напряжения на подложке при осаждении а-С:(Н,N)-покрытий из смеси $CH_4 + N_2 + H_2$ в ВЧ-разряде варьировалась в диапазоне 0,2...0,5 кВ. Давление рабочего газа (смесь $CH_4 + N_2 + H_2$) было фиксированным $P=6 \cdot 10^{-3}$ Торр.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК а-С:(Н,N)-ПОКРЫТИЙ

На первом этапе были измерены показатели преломления n а-С:(Н,N)-покрытия в зависимости от амплитуды ВЧ-напряжения. Покрытия осаждали на стеклянные пластины (см. таблицу), измеряли угол Брюстера и по нему вычисляли величину n .

Осаждение пленок на стекло

№ образца (стекло)	Амплитуда ВЧ-напряжения (В)	Показатель преломления	Примечание
7с	200	1,8	
8с	400	1,9	
10с	500	-	Пленка не осаждалась

В дальнейшем амплитуда ВЧ-напряжения устанавливалась 400 В и была проведена оптимизация толщины а-С:(Н,N)-покрытия на кремнии, обеспечивающей минимум коэффициента отражения на длине волны 550...600 нм (Рис.5). Подбор толщины проводился по длительности процесса осаждения покрытия.

Из графика Рис.5 следует, что с увеличением толщины покрытия минимум зависимости коэффициента отражения от длины волны смещается в красную область спектра в соответствии с теоретическими расчетами.

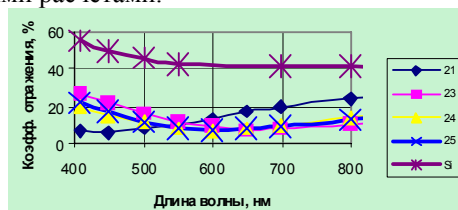


Рис.5. Спектральная зависимость коэффициента отражения кремния без покрытия, а также с а-С:(Н,N)-покрытиями различной толщины.

Длительность осаждения покрытий:

№21 – 40 мин, №24 и №25 – 45 мин, №23 – 60 мин

Образцы №24 и №25 получены в разных нагрузках, но в идентичных условиях, (график на Рис.5 характеризует воспроизводимость спектральной зависимости коэффициента отражения от процесса к процессу).

Спектральные зависимости коэффициентов отражения образцов n - и p -проводимости (с зеркальной и матовой поверхностью) и с квантовыми структурами для солнечных кремниевых элементов с а-С:(Н,N)-покрытиями проводились на спектрофотометре СФ-26 с приставкой ПДО-5, предназначенной для измерений как зеркального, так и диффузного коэффициента отражения. В обоих случаях измерялся коэффициент отражения относительно алюминиевого зеркала.

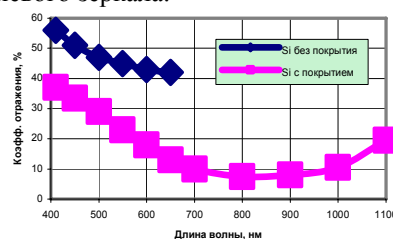


Рис.6. Зависимости коэффициента отражения кремниевого образца n -структуры (зеркальная поверхность) без покрытия и с а-С:(Н,N)-покрытием от длины волны

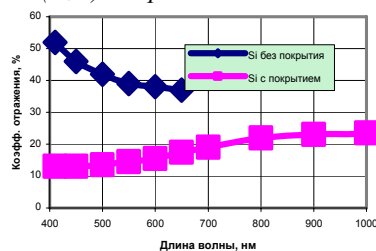


Рис.7. Зависимости коэффициента отражения кремниевого образца p -структуры (шероховатая поверхность) без покрытия и с а-С:(Н,N)-покрытием от длины волны

На Рис.6 и 7 представлены спектральные зависимости коэффициента отражения кремниевых образцов с квантовыми структурами без покрытия и с а-C:(H,N)-покрытием. Покрытие на оба образца было нанесено в одной загрузке. Параметры процесса осаждения были следующие: рабочая смесь – $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ с соотношением парциальных давлений $P_{\text{CH}_4} : P_{\text{N}_2} : P_{\text{H}_2} = 11 : 11 : 3$, т.е. 12% водорода, давление $P = 6 \cdot 10^{-3}$ Торр, длительность процесса осаждения 42 мин. Спектральные зависимости коэффициента отражения образца из монокристаллического кремния с а-C:(H,N)-покрытием, осажденным в этом режиме, приведены на Рис.5, образец №24.

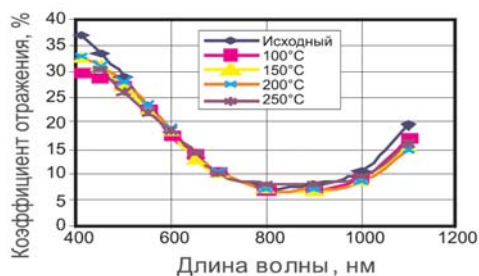


Рис.8. Зависимости коэффициента отражения кремниевых образцов *p*-структуры (зеркальная поверхность) с а-C:(H,N)-покрытием от длины волны и температуры отжига

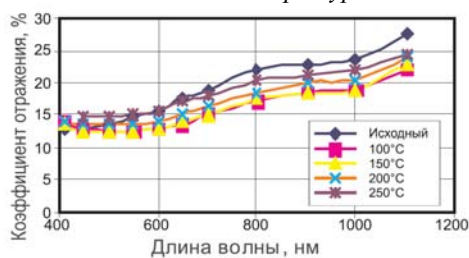


Рис.9. Зависимости коэффициента отражения кремниевых образцов *p*-структуры (шероховатая поверхность) с а-C:(H,N)-покрытием от длины волны и температуры отжига

На Рис.8 и 9 представлены спектральные зависимости от температуры отжига коэффициента отражения кремниевых образцов *p*- и *r*-типа с квантовыми структурами и а-C:(H,N)-покрытием.

При отжиге кремниевых образцов *p*- и *r*-типа с квантовыми структурами до температуры 250°C дисперсионная зависимость коэффициента отражения в пределах ошибки измерений не изменилась, что свидетельствует о термической стабильности данной системы с просветляющими покрытиями.

ВЫВОДЫ

1. Из плазмы ВЧ-разряда в смесях $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ с 12% водорода на кремниевые пластины осаждены просветляющие а-C:(H,N)-покрытия с показателем преломления 1.9, обладающие достаточной механической прочностью.

2. На образцах из монокристаллического кремния отработан процесс получения просветляющих пленок разной толщины, для которых минимум коэффициента отражения системы пленка-кремний приходится на заданную длину волны в оптическом диапазоне.

3. Нанесены просветляющие а-C:(H,N)-покрытия на образцы кремния *p*- и *r*-проводимости с наличием квантовых структур в кристаллах. Измерены коэффициенты отражения света от этих кристаллов. Наблюдается термическая стабильность системы квантовых структур с алмазоподобным углеродным покрытием.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.N. Dovbnya, V.P. Yefimov. The Structures for Controlling Charge Carriers in Silicon Photo Cells // *Telecommunications and Radio Engineering*. 2008, v.66, p.1-18.
2. Г.В. Розенберг. *Оптика тонкослойных покрытий*. М.: «Гос. изд. физ.-мат. лит.», 1958, с.570.

Статья поступила в редакцию 07.09.2009 г.

THE SYSTEM OF QUANTUM STRUCTURES COATED WITH THE DIAMOND-LIKE CARBON FOR SILICON SOLAR CELLS

V.P. Yefimov, A.C. Abyzov, A.A. Luchaninov, A.O. Omarov, V.E. Strel'nitskij

The peculiarity of the process of amorphous diamond-like carbon coating deposition on the surface of Si photoelectric cell with quantum filaments, which was irradiated by the electrons and heavy multi-charge ions, have been investigated. The experimental results on the investigations of the optical characteristics of the nitrogen doped hydrogenated diamond-like carbon а-C:(H,N) coatings were presented. The parameters of the process of а-C:(H,N) coating deposition on the surfaces of disordered Si semiconductor structures were optimized for the purpose of minimizing optical reflection coefficient from the front surface of the crystal and supplying its mechanical durability.

СИСТЕМА КВАНТОВИХ СТРУКТУР З АЛМАЗОПОДІБНИМ ВУГЛЕЦЕВИМ ПОКРИТТЯМ ДЛЯ КРЕМНІСВИХ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧЕЙ

В.П. Єфімов, А.С. Абизов, О.А. Лучанінов, А.О. Омаров, В.Є. Стрельницький

Вивчено особливості процесу нанесення аморфного алмазоподібного вуглецевого покриття на поверхню кремнієвого фотоперетворювача із квантовими нитками, яку було опромінено електронами та важкими багатозарядними іонами. Наведено експериментальні результати досліджень оптичних характеристик гідрогенованих алмазоподібних легованих азотом а-C:(H,N)-покриттів. Виконано оптимізацію параметрів осадження а-C:(H,N)-покриттів на розупорядковані структури кремнієвих напівпровідників з метою досягнення мінімального коефіцієнту віддзеркалення світла від фронтальної поверхні кристала та забезпечення його механічної міцності.