К. т. н. Ю. Е. НИКОЛАЕНКО, к. т. н. Н. М. ВАКИВ, к. т. н. С. И. КРУКОВСКИЙ, к. ф.-м. н. В. Ю. ЕРОХОВ, к. т. н. И. И. МЕЛЬНИК, И. Р. ЗАВЕРБНЫЙ

Украина, г. Киев, Минпромполитики Украины; г. Львов, НПП "Карат", НУ "Львовская политехника" Дата поступления в редакцию 30.01 2001 г. Оппоненты д. т. н. И. Е. МАРОНЧУК, к. т. н. Л. М. СОЛДАТЕНКО

СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотрены эволюция фотопреобразователей на основе кремния и гетероструктур A_3B_5 и перспективы их применения в космической энергетике.

Результатом интенсивного развития фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии за два последних десятилетия стало широкое внедрение солнечных элементов (СЭ) для питания разнообразных маломощных электронных устройств. Однако в связи с истощением запасов энергетического сырья на Земле и непрерывным ростом потребностей человечества в дешевой экологически чистой электроэнергии встает вопрос о развитии высокомощной солнечной энергетики, которая смогла бы конкурировать с традиционными методами генерации электроэнергии. Требования к СЭ высокомощной энергетики: высокая эффективность работы, технологическая простота и низкая стоимость изготовления, достаточная деградационная стойкость. Современные ФЭП еще не в полной мере отвечают приведенным требованиям и остаются низкорентабельными даже в широкомасштабном использовании. В то же время солнечные батареи (СБ) являются доминирующим источником энергии для спутников и космических кораблей.

Целью настоящей работы является обзор эволюции структур солнечных элементов, определение основополагающих физических и технических принципов их работы и прогнозирование направлений модернизации наиболее эффективных фотопреобразователей космического использования.

ЭВОЛЮЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Структуры СЭ с р-п-переходом.

Выбор полупроводниковых материалов для изготовления ФЭП осуществляется, в первую очередь, на основании анализа их спектральной чувствительности и значения края оптического поглощения. С этой точки зрения для изготовления наземных ФЭП наиболее пригодными считаются четыре полупроводника [1]: кремний (Si), теллурид кадмия (CdTe), арсенид галлия (GaAs) и фосфид индия (InP). При этом оценка спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения этих материалов указывает на то, что, применяя кремний, можно использовать для превращения в электрический ток наибольшую часть солнечного спектра (излучение с длиной волны 1,1 мкм и короче), т. е. около 91% энергии падающего светового потока. Этот факт, а также низкая стоимость кремния и по сей день являются определяющими при выборе материала для СЭ наземного применения.

Более чем сорокалетний период эволюции кремниевой фотоэнергетики привел как к повышению эффективности работы СЭ, так и к разработке большого количества их структур. Впервые фотовольтаический эффект на кремниевой структуре со сплавным p-n-переходом наблюдали в 1941 году [2]. Замена литиевой диффузии диффузией бора способствовало повышению эффективности СЭ до 6% [3].

Для структуры первых СЭ с p-n-переходом (**рис. 1**) характерна двухсторонняя диффузия и размещение на тыльной стороне подложки метал-



Рис. 1. Первый СЭ на основе Si

лического контакта как к *p*-, так и к *n*-области. Интенсивные исследования в направлении совершенствования этой структуры привели к тому, что уже через 18 месяцев после первого сообщения КПД таких СЭ достиг 10%. Это открывало реальные перспективы для генерации электроэнергии с использованием ФЭП солнечной энергии. Однако учитывая незрелость кремниевой промышленности и полупроводникового производства, стало понятным, что начальный энтузиазм по поводу широкомасштабного использование СЭ является преждевременным.

Вместе с тем уже на первых этапах освоения космоса СЭ были признаны наиболее оптимальными источниками питания для искусственных спут-

ников Земли. Это сформировало главное направление развития кремниевых СЭ с *p*-*n*-переходом вплоть до начала 1970-х годов и служило стимулом для их дальнейшего совершенствования.

Первым шагом на пути модернизации СЭ для космических потребностей было совершенствование технологических методов формирования их структуры и применение фронтальной контактной системы в виде металлической гребенки. Это позволило уже в начале 1960-х годов повысить КПД кремниевых СЭ с p-n-переходом до 14% [4]. Приблизительно в это самое время стало очевидным, что диффузионные слои с дырочной проводимостью по сравнению со слоями n-типа обладают при освещении большим сопротивлением, причиной чего является существенная разность подвижности электронов и дырок. В результате при выборе подложки для СЭ преимущество с этого времени отдается кремниевым пластинам с дырочной проводимостью [5].

Конструкция СЭ, применявшаяся в космосе приблизительно 10 лет, показана на **рис. 2**. Размеры такого СЭ были стандартизованы и составляли 2×2 см. Его фронтальная контактная система представляла собой шесть металлических контактных полос, которые служили для сбора по площади элемента фотогенерированных носителей и их проведения к токособирающей шине шириной 1 мм (на рис. не показана).



Рис. 2. Структура кремниевого СЭ космического применения

Первая половина 1970-х годов знаменовала собой начало существенной модернизации структуры СЭ. Во-первых, было установлено, что использование тыльного контакта, созданного термовакуумным напылением алюминия с последующим отжигом в атмосфере водорода при 400°С приводит к значительному увеличению выходного тока и напряжения за счет возникновения вблизи тыльного контакта СЭ сильно легированной алюминием *p*⁺-области [6, 7]. Этот эффект получил название "поле тыльной поверхности» и основывается на том, что p^+ -область уменышает в приповерхностной области базового слоя концентрацию неосновных носителей и ограничивает их поток к тыльному контакту (рис. 3). Достигнутое таким образом уменьшение скорости поверхностной рекомбинации приводит к увеличению спектрального отклика для фотонов с малыми энергиями и, соответственно, к росту тока короткого замыкания. Кроме этого, вследствие уменьшения рекомбинаци-



Рис. 3. Зонная диаграмма *n*⁺–*p*–*p*⁺ СЭ с полем около тыльной поверхности [5]:

 $E_{\rm F}-$ уровень Ферми; qV_{bi} — контактная разница потенциалов; x_j — глубина n^+-p -перехода; W,W_p и W_{p+} — толщина области пространственного заряда, p- и p^+ - слоя, соответственно; $q \phi_p$ — потенциальный барьер, созданный полем тыльной поверхности

онного тока через тыльный контакт повышается напряжение холостого хода СЭ.

Вторым важным достижением технологии производства СЭ стало использование развитых в микроэлектронике методов фотолитографии для формирования верхнего контакта [8]. Это позволило осуществить некоторые усовершенствования фронтальной контактной гребенки, которые были невозможны при применении напыления через теневые маски. Суть данного улучшения состояла в том, что полосы контактной гребенки теперь могли быть расположены ближе друг к другу при одновременном уменьшении их толщины. Это позволило не только минимизировать затенение фронтальной поверхности, но и использовать верхний диффузионный слой со сниженной концентрацией легирующей примеси и существенно уменьшенной толщиной, поскольку связанное с этим увеличение слоевого сопротивления легированного слоя не было преградой для эффективного сбора фотогенерированных носителей [8]. Использование мелкой диффузии при одновременном уменьшении степени легирования содействовало повышению спектрального отклика для высокоэнергетических фотонов и увеличению времени жизни неосновных носителей в приповерхностной области. Расширение спектрального диапазона работы ФЭП в фиолетовую часть спектра (рис. 4) положило начало развитию новых СЭ, которые благодаря особенностям своей фоточувствительности получили название "фиолетовых».

Текстурированный СЭ.

Исследования в области анизотропного химического травления кремния, которые проводились в начале 1970-х годов в полупроводниковой микроэлектронике, привлекли внимание также и специалистов по фотовольтаике. Технология анизотропного травления была применена также для текстурирования (100)-ориентированной поверхности СЭ в виде хаотически расположенных четырехгранных пирамид [9, 10]. Свет, который падает на такую тексту-



Рис. 4. Спектральные отклики обычного и "фиолетового" СЭ

рированную поверхность (**рис. 5**, *a*), как правило, попадает на боковую сторону одной из пирамид, частично проходит в нее под определенным углом, отражается на боковую сторону другой пирамиды и полностью входит в нее (рис. 5, δ). Такой характер оптического поглощения по сравнению с поглощением СЭ с планарной поверхностью позволяет достичь двух существенных преимуществ:

1) коэффициент оптического отражения от поверхности СЭ уменьшается с 35% для плоской поверхности до 20% для текстурированной поверхности, что способствует росту тока короткого замыкания [10];

2) неперпендикулярное вхождение светового луча в СЭ позволяет ему поглощаться ближе к области пространственного заряда (ОПЗ), что делает оптимальным применение текстурированной поверхности для "фиолетовых" СЭ [9].

На **рис. 6** показана структура СЭ, который использует все описанные выше перспективные осо-







бенности: текстурированную фронтальную поверхность, оптимизированную конструкцию контактной гребенки, повышенную фоточувствительность в фиолетовой части солнечного спектра, встроенное вблизи тыльной поверхности электрическое поле. Результатом такой модернизации структуры СЭ стало повышение его КПД до 17% [11]. Это значение эффективности фотовольтаического преобразования оставалось непревзойденным в течение почти десятилетия.

СӘ с пассивированным эммитером (PESC) и микроструктурированной фронтальной поверхностью.

Дальнейшее повышение выходных характеристик кремниевых СЭ было достигнуто, в первую очередь, за счет увеличения напряжения холостого хода благодаря улучшенной пассивации неконтактирующей части фронтальной поверхности и уменьшению активности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник / металл контактной гребенки [12]. В качестве пассивирующего покрытия для неконтактирующей площади фронтальной поверхности СЭ использовался термически выращенный окисел кремния.

Среди большого количества методов уменьшения рекомбинационных потерь на границе раздела металл/полупроводник наиболее эффективным оказалась минимизация площади контактов. ФЭП, которые использовали высококачественную эмиттерную пассивацию и уменьшение площади контакта к поверхности рабочей области полупроводника (**рис. 7**), были названы PESC (Passivated Emitter Solar Cell –



Рис. 7. Конструкция СЭ с пассивированным эмиттером (PESC) и микроструктурированной механическим методом фронтальной поверхностью

СЭ с пассивированным эмиттером). Ослабление влияния поверхностной рекомбинации на эффективность сбора фотогенерированных носителей в структуре PESC позволило более полно использовать преимущества высококачественных выходных подложек, что было практически невозможно для предыдущих конструкций СЭ [12]. Как результат этого, КПД ФЭП типа PESC на основе высококачественных кремниевых подложек, полученных при помощи метода зонной плавки, превысил в 1985 году значение 20% [13]. Однако стоимость таких СЭ по сравнению с предыдущими конструкциями значительно выросла и приблизилась к стоимости СЭ на основе GaAs.

Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2001, № 3

СЭ с "тыльной" структурой контактной системы.

Дальнейшее развитие структуры кремниевых СЭ с p-n-переходом было связано с использованием окислительной пассивации – как для фронтальной, так и для тыльной поверхности фотопреобразователя. Наряду с этой концепцией, много внимания уделялось исследованиям, направленным на замену токособирающих систем с большой контактной площадью точечными контактами. Первой успешной конструкцией ФЭП такого типа был так называемый "тыльный» СЭ, в структуре которого (**рис. 8**) были сведены к минимуму рекомбинационные и оптические потери [14]. Создание локальных эмиттерных



Рис. 8. Структура "тыльного" СЭ с точечными контактами и оксидной пассивацией фронтальной и тыльной поверхностей

 n^+ -областей на тыльной поверхности СЭ (на рис. 8 она показана сверху) предоставило возможность освободить фронтальную поверхность от контактной гребенки и избежать оптических потерь, связанных с затенением. Контакт как к эмиттерной *n*⁺области, так и к базовому *р*-слою был конструктивно выполнен на тыльной поверхности в виде двух встречных металлических гребенок, контактирующих с полупроводниковыми слоями только в локальных точечных местах. Вся остальная площадь тыльной и фронтальной поверхностей покрывалась тонким оксидным слоем. Такая двухсторонняя пассивация поверхности способствовала минимизации потерь фотогенерированной мощности, которые имели место в предыдущих структурах СЭ из-за рекомбинации фотогенерированных носителей через поверхностные состояния.

Кроме отсутствия затенения рабочей поверхности, конструкция контактной системы "тыльного" СЭ обладала и другими преимуществами:

 а) отсутствие ограничений на ширину полос контактных гребенок позволило выполнять их достаточно широкими, минимизируя тем самым потери фототока в контактной системе и обеспечивая возможность работы при больших токах;

6) размещение обеих контактных гребенок на одной стороне СЭ упростило и повысило надежность их электрической коммутации при объединении в солнечные модули.

Однако, несмотря на все преимущества данной структуры, следует отметить и те высокие требования, которые она предъявляет к качеству выходных кремниевых подложек. Поскольку подавляющее большинство избыточных носителей генерируется вблизи текстурированной поверхности, они должны пересечь базовую область (ее толщина в такой структуре СЭ составляет обычно 100 мкм), чтобы быть собранными токособирающими гребенками через локальные p^+ - и n^+ -области. Очевидно, что даже несущественные для предыдущих структур СЭ потери вследствие объемной рекомбинации в данном случае являются наибольшей помехой для достижения высоких значений фототока. В связи с этим выходные кремниевые подложки для "тыльных" СЭ должны обладать высоким структурным совершенством, чтобы обеспечивать необходимые значения диффузионной длины носителей заряда. При соблюдении этих требований на СЭ с "тыльной" структурой в 1988 году был достигнут КПД 22,3% [15].

Лазеро-структурированный СЭ с утопленным контактом.

Принципиально другим путем в работе [16] была решена проблема уменьшения оптических потерь, обусловленных затенением рабочей поверхности фронтальной контактной гребенкой. Блэкерс и др. предложили новую структуру кремниевого СЭ, который благодаря особенностям фронтальной контактной гребенки получил название "лазеро-структурированный СЭ с утопленным контактом". В данной структуре для минимизации отражения от контактной гребенки ее полосы сформированы очень узкими и расположены в глубоких канавках, созданных в кремниевой подложке лазерным скрайбированием (рис. 9). Благодаря тому, что для осаждения контактной металлизации использован электролитический метод, такая конструкция фронтального контакта совместно с оптимизацией поглощения обеспечивает также и упрощение технологии создания СЭ, поскольку позволяет избежать двух этапов фотолитографии.



с утопленным контактом

Селективность электролитического осаждения пальцев контактной гребенки достигается маскировкой фронтальной поверхности окислом титана, который одновременно выполняет и роль антиотражающего покрытия. Благодаря тому, что пленка TiO₂

наносится методом распыления, она равномерно покрывает поверхность элемента и почти не попадает в канавки, созданные лазером. Последующее осаждение металла в процессе электрохимической реакции восстановления имеет место только на открытых участках кремниевой поверхности. Таким образом, фронтальная контактная гребенка формируется исключительно в предназначенных для нее углублениях. Кроме того, такая контактная система способствует уменьшению последовательного сопротивления структуры СЭ. Это, в свою очередь, позволяет снизить уровень легирования фронтального диффузионного слоя и тем самым достичь уменьшения потерь фототока и выходного напряжения, связанных с влиянием объемной рекомбинации и тока насыщения, соответственно [17].

При рассмотрении структуры СЭ с утопленным контактом следует отметить также ее конструктивные особенности, позволяющие более эффективно использовать длинноволновую часть солнечного спектра. В данной структуре СЭ текстурирование путем анизотропного химического травления было применено как для фронтальной, так и для тыльной поверхности кремниевой подложки. Текстура на фронтальной поверхности структуры СЭ, как и раньше, служила для уменьшения потерь на отражение. Аналогичная текстура на тыльной стороне была предназначена для захвата и удержания длинноволновых квантов света, которые не могут поглотиться в структуре СЭ при однократном прохождении сквозь нее. В случае когда тыльная поверхность текстурирована и покрыта слоем металлизации, который действует как зеркало, непоглощенные кванты длинноволнового диапазона отражаются от нее в объем структуры СЭ. Повторное отражение может быть также обеспечено и от фронтальной поверхности, в результате чего световой квант оказывается захваченным в структуре СЭ. Достигнутое таким образом многократное увеличение оптического пути низкоэнергетических фотонов приводит к их полному поглощению, способствуя расширению рабочего спектрального диапазона СЭ в ближнюю инфракрасную область спектра.

Целый ряд перечисленных выше технологических нововведений позволил повысить КПД лазероструктурированных СЭ с утопленным контактом на 25% в сравнении с их аналогами, в которых фронтальная контактная система создавалась методом трафаретной печати.

СЭ с PERL-структурой.

Структура СЭ с пассивированным эмиттером и локальной диффузией на тыльной стороне (PERL – Passivated Emitter and Rear, Locally diffused) на данное время стала вершиной процесса эволюции кремниевых ФЭП. Объединяя в себе все наилучшие характеристики предыдущих структур, PERL СЭ позволил достичь наивысшего значения КПД – 24 % при воздушной массе AM 1,5 [18]. Конструктивные особенности данной структуры и технологические аспекты их реализации заслуживают детального рас-

смотрения, поскольку очерчивают собой перспективные направления повышения эффективности кремниевых СЭ.

Оптические особенности. Основной концепцией разработки PERL СЭ было задание максимально увеличить его рабочий спектральный диапазон и минимизировать потери на отражение. Для достижения этой цели в данной структуре реализована оптическая система захвата света. Ее основой стала текстура фронтальной поверхности с геометрией перевернутых пирамид, реализованная путем селективного травления кремниевой поверхности через сформированные фотолитографией квадратные окна в маскирующем слое SiO₂ (рис. 10). Благодаря такому типу текстурирования подавляющее большинство светового потока падает на одну из граней перевернутой пирамиды. Большая часть света при этом проходит в структуру СЭ, а отраженные лучи направляются вниз, что полностью исключает возможность их обратного отражения. Дальнейшему уменьшению



Рис. 10. Структура СЭ PERL-типа

оптических потерь способствует также нанесение на текстурированную поверхность двухслойного антиотражающего покрытия на основе MgF₂/ZnS.

Благодаря текстуре фронтальной поверхности световой поток, который прошел в структуру СЭ, перемещается в ее объеме под определенным углом. Это позволяет увеличить оптический путь длинноволновых лучей и повысить их поглощение в полупроводниковой структуре. Кванты ближнего инфракрасного диапазона, которые благодаря низкому коэффициенту оптического поглощения не могут быть поглощены в подложке фотопреобразователя, доходят к тыльной поверхности СЭ и претерпевают отражение от тыльного рефлектора, который сформирован на основе комбинации оксидной пленки и покрывающего ее слоя контактной алюминиевой металлизации [19]. Отраженный световой поток, проходя во второй раз через полупроводниковую структуру, возвращается к фронтальной поверхности и опять отражается в объем СЭ - благодаря тому, что текстура с геометрией перевернутых пирамид обеспечивает почти полное внутреннее отражение. Таким образом, комбинация фронтальной поверхностной текстуры и тыльного рефлектора формирует очень эффективную систему захвата света, увеличивая тем самым почти в 40 раз [20] длину траектории световых квантов с низким коэффициентом оптического поглощения.

Объемная и поверхностная рекомбинация. Рекомбинационные потери являются вторым ограничивающим фактором на пути к достижению высоких выходных характеристик кремниевых СЭ. При этом следует отдельно рассматривать влияние объемной и поверхностной рекомбинации, поскольку меры по их минимизации должны быть различными.

Так, при разработке PERL СЭ уменьшение потерь фотогенерированных носителей в объеме полупроводниковой структуры, в основном, достигалось за счет улучшения качества выходного кремния. Наилучшие результаты наблюдались при использовании кремниевого материала, полученного методом зонной плавки (FZ Si). Второй подход по обеспечению минимальных рекомбинационных потерь в объеме PERL-структуры – уменьшение уровня легирования базовой области, поскольку известно, что чем ниже концентрация легирующей примеси, тем выше время жизни неосновных носителей. Однако возможность снижения уровня легирования ограничена конструктивными особенностями каждой структуры СЭ. Более успешным при этом может быть использование методов диффузионной компенсации [12]. Еще одним перспективным вариантом минимизации влияния объемной рекомбинации считается уменьшение толщины самого объема полупроводниковой подложки. Возникающие при этом проблемы уменьшения поглощающей способности структуры решаются в PERL СЭ, как было показано выше, путем применения оптической системы захвата света.

Концепция уменьшения влияния поверхностной рекомбинации в PERL СЭ основывается на условном разделении всей поверхности структуры на контактирующие и неконтактирующие участки и применении к ним различных методов технологической обработки. В соответствии с этим подходом предусматривается, что все неконтактирующие участки поверхности должны быть пассивированы термическим окислом. При этом толщина пассивирующей пленки на фронтальной стороне должна не превышать 25 нм, чтобы нанесенное на нее двухслойное антиотражающее покрытие оставалось эффективным [21].

Однако при такой толщине пассивирующие свойства оксидной пленки оказываются очень низкими. Разрешением данной проблемы стало применение специального метода обработки поверхности, который получил название "alneal" (алюминиевый отжиг) и предназначается для улучшения поверхностной пассивации [20]. По своей технологической сути alnealпроцесс предусматривает напыление на покрытую тонким термическим окислом фронтальную поверхность слоя алюминия, его отжиг в формирующем газе при 300°С в течение 30 минут и последующее стравливание в фосфорной кислоте. Считается, что при проведении отжига алюминий реагирует в объеме оксидной пленки с ионами гидроокиси, в результате чего продуцируется атомарный водород. В дальнейшем атомы водорода диффундируют к границе раздела SiO₂/Si и пассивируют дефекты типа оборванных связей. Сравнение выходных характеристик PERL СЭ с применением и без применения данного метода поверхностной обработки обнаружило возрастание на 7 мВ напряжения холостого хода СЭ при использовании alneal-процесса [22].

Поверхностные регионы структуры СЭ, в которых полупроводник контактирует с металлом, являются регионами потенциально очень высокой поверхностной рекомбинации. Для минимизации связанных с этим рекомбинационных потерь в структуре PERL СЭ применены две следующие стратегии: во-первых, площадь контакта металл/полупроводник сведена к минимуму, а во-вторых, область такого контакта дополнительно подлегирована. В результате такого подхода наиболее существенные изменения претерпела конструкция тыльного контакта. В отличие от подавляющего большинства предыдущих структур СЭ, в которых металлизация тыльной поверхности полупроводника была сплошной, тыльный контакт в PERL-структуре контактирует с поверхностью кремния только в местах локальных окон, полученных в оксидном слое при помощи фотолитографии (см. рис. 10). Контактные окна имеют размеры 10×10 мкм и расположены друг от друга на расстоянии 250 мкм. Это позволяет обеспечить почти полную пассивацию тыльной поверхности слоем SiO2, поскольку площадь контактирующих регионов не превышает 0,2% от площади всей тыльной поверхности.

Критерий минимизации площади контакта металл/полупроводник был определяющим и при создании фронтальной токособирающей гребенки PERL СЭ. Невзирая на то, что площадь поперечного сечения пальцев контактной гребенки осталась достаточно большой для предотвращения потерь фототока на их сопротивлении, ширина контактной области при этом не превышает 3 мкм (см. рис. 10). Для минимизации площади контакта, как и при создании контакта на тыльной стороне, были использованы фотолитографические методы.

Кроме уменьшения площади контактирующих участков, в структуре PERL СЭ применено также дополнительное легирование приконтактных областей. Локальные области с p^+ - и n^+ -проводимостью под контактами на тыльной и фронтальной поверхностях, соответственно, понижают концентрацию неосновных носителей вблизи металлизированной поверхности с высокой скоростью поверхностной рекомбинации, минимизируя тем самым их рекомбинационные потери.

Обобщая приведенное выше описание СЭ с PERL-структурой, следует отметить, что данный тип фотопреобразователей, вобрав в себя все наилучшее в эволюции кремниевых СЭ с p-n-переходом, доказал возможность получения высоких значений КПД для кремниевых СЭ и наметил направления их достижения. Это, в первую очередь, минимизация потерь на отражение и создание оптических систем захвата света в структуре СЭ, высококачественная пассивация поверхности полупроводниковой структуры, максимально возможное уменьшение площади контактных областей и понижение концентрации неосновных носителей в их объеме.

СЭ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР A_3B_5

Гетеропереходы образуются при контакте двух полупроводников с различными значениями ширины запрещенной зоны. Преимущества солнечных элементов с гетеропереходами заключаются в следующем:

1) в увеличении спектрального отклика в коротковолновом диапазоне при условии, что энергия E_g достаточно большая и фотоны с высокой энергией поглощаются в обедненном слое второго полупроводника;

 в уменьшении последовательного сопротивления при условии, что первый полупроводник можно сильно легировать, не ухудшая при этом условия прохождения света;

 в высокой радиационной стойкости, если первый слой полупроводника достаточно толстый и полупроводник имеет широкую запрещенную зону;

4) в способности преобразовывать сильноконцентрированный солнечный свет (до 1000–2000 крат), что открывает хорошие перспективы существенного снижения площади и стоимости СБ.

Благодаря высокой эффективности, температурной стабильности и малой чувствительности к радиационному облучению фотопреобразователи на основе гетероструктур являются наиболее перспективными для использования в космосе. При этом наиболее широко применяются однопереходные Φ ЭП на основе гетероструктур GaAs-Al_xGa_{1-x}As и двухпереходные (тандемные) Φ ЭП на гетероструктуртурах GaAs(Ge)-AlGaAs-InGaAs.

Для получения слоев гетероструктур GaAs– AlGaAs и GaAs–AlGaAs–InGaAs используют метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) (так были впервые получены высокоэффективные ФЭП). Значительно реже используется газофазная эпитаксия из паров галоидных соединений и (как правило, для опытных и поисковых целей) молекулярно-лучевая эпитаксия. В последнее время более широкое использование как основной промышленный метод получения эпитаксионных структур для ФЭП приобретает осаждение из паров металлоорганических соединений (MOCVD).

При выборе технологического процесса создания гетероструктур для ФЭП учитываются следующие факторы:

возможность создания резкого гомоперехода в GaAs;

 – оптимальные скорости выращивания и длительность последующих технологических операций;

- доступность и простота оборудования;

– точный контроль толщины;

 – большая скорость осаждения и высокая производительность.

Для практического использования необходимы ФЭП большой площади с однородными слоями. Методики ЖФЕ и MOCVD удовлетворяют этим требованиям и позволяют получать эпитаксионные слои с гладкой поверхностью и воспроизводимыми параметрами.

Впервые СЭ на основе гетероструктур *n*GaAs–*p*AlGaAs были предложены и созданы в ФТИ им. А. Ф. Иоффе [23]. В работе [24] приводятся результаты исследования более чем 2000 см² высокоэффективных СЭ на основе $nGaAs-pGaAs-pAl_rGa_{1-r}As$ гетероструктур, в которых снижение рекомбинационных потерь достигнуто благодаря увеличению до 3-4 мкм толщины слоя pGaAs и легированию его кремнием. Сначала на подложке в интервале температур 800-600°С выращивался буферный слой nGaAs толщиной 40 мкм с концентрацией олова в жидкой фазе 1 ат.%. Диффузная длина неосновных носителей тока в данном слое, измеренная по методике [25] на растровом электронном микроскопе JSM-50А в режиме тока, индуцируемого электронным зондом, составляла 13-15 мкм. Из жидкой фазы с содержанием кремния 0,1-1 ат.% выращивался слой pGaAs:Si толщиной 1-5 мкм. Концентрация AlAs в широкозонном окне $Al_rGa_{1-r}As$ толщиной 0,07-0,15 мкм, составляла около 80 мол.%. Как было установлено при помощи масс-спектрометрических исследований, слои с таким составом не разлагаются на составные части в воздухе даже в процессе длительной эксплуатации, что необходимо для стабильной работы СЭ. Воспроизводимая кристаллизация слоя твердого раствора толщиной ~0,1 мкм обеспечивалась снижением температуры выращивания этих слоев до 550°С и осуществлением роста с ограниченного слоя раствора-расплава.

Омические контакты к подложке изготавливались электрохимическим охлаждением сплава Ni:Sn толщиной 0,3 мкм. Контакты к pGaAs в виде радиально-концентрических полос со средней шириной 20 мкм создавались послойным электрохимическим осаждением Au, Zn и Au в "окна" в твердом растворе Al_{0.8}Ga_{0.2}As. Толщина слоев составляла соответственно 0,1, 0,1 и 0,2 мкм. После вжигания контактов электролитически наносился никель толщиной 0,3 мкм и пластину опускали в расплавленный индий для образования объемных шин на контактных полосах. Во избежание короткого замыкания p-n-перехода данный метод изготовления контактов требовал увеличения толщины слоя pGaAs до 3-4 мкм. В качестве просветляющего покрытия использовался анодный окисел, подвергнутый вакуумной термообработке (*T*=600°С) для повышения стабильности его свойств. Таким образом, благодаря достижению высокой эффективности сбора фотогенерированных носителей тока в разработанных ФЭП удалось достичь высоких значений U_{xx} (напряжение холостого хода) и FF (фактор заполнения нагрузочной характеристики). Значение КПД составляло 19% (АМ 1,5) и 24% при нулевой воздушной массе (AM 0).

Значительным достижением стала разработка многослойных гетероструктур GaAs–AlGaAs с одним *p*–*n*-переходом и тонким широкозонным окном, полученных методом низкотемпературной ЖФЭ [26]. Фотоэлементы изготавливались на основе гетероструктуры, изображенной на **рис. 11**. На подложке *n*GaAs выращивались последовательно слои *n*AlGaAs (3 мкм), *n*GaAs (3 мкм), *p*GaAs (1–1,5 мкм) и *p*Al_{0,85}Ga_{0,15}As (0,05 мкм). Для уменьшения омических потерь в данной структуре был существенно увеличен (до 10¹⁹ см⁻³) уровень легирования в той части слоя *p*GaAs, которая контактирует с гетеропе-



Рис. 11. Схема СЭ на основе гетероструктуры AlGaAs / GaAs с тыльным потенциальным барьером n-AlGaAs (a) и его зонная энергетическая диаграмма (δ)

реходом pGaAs– $pAl_{0.85}$ Ga $_{0.15}$ As. Для обеспечения высокого значения диффузионной длины электронов в этом слое было создано встроенное электрическое поле за счет плавного уменьшения концентрации акцепторов от гетерограницы к p-n-переходу. Полосковый фронтальный омический контакт изготавливался к сильнолегированной части слоя pGaAs, что обеспечивало низкое контактное сопротивление. Антиотражающее покрытие создавалось на основе ZnS. На фотоэлемент наклеивалось "призматическое" покрытие, которое обеспечивало уменьшение оптических потерь, обусловленных затенением рабочей поверхности контактными шинами. Благодаря "призматическому" покрытию лучи света отклоняются в фотоактивную область элемента. Высокая эффективность сбора носителей тока в спектральном диапазоне 0,4–0,85 мкм в ФЭП на основе этих структур обеспечила достижение близкого к предельному значения фототока: 28,7 мА/см² для АМ 1,5 и 35 мА/см² для АМ 0.

Существенное увеличение КПД обеспечивают каскадные СЭ [27], изготовленные на основе многослойных гетероструктур с двумя и больше p-nпереходами в материалах с различной шириной запрещенной зоны. В таких элементах верхний p-nпереход выполнен в узкозонном материале и предназначен для эффективного превращения коротковолнового излучения, которое проходит через широкозонный элемент. На **рис. 12** показаны рассчитанные в работе [28] теоретические, реально достижимые и экспериментальные значения эффективности одно- и многопереходных СЭ на основе гетероструктур A_3B_5 в зависимости от количества p-nпереходов.



Рис. 12. Зависимость теоретической, реальнодостижимой и экспериментальной эфективности фотопреобразователей солнечной энергии от количества *p*-*n*-переходов

Как следует из рис. 12, согласно теоретическим оценкам, эффективность фотопреобразователей с двумя p-n-переходами может достигать 35%, а с тремя – больше 40%. Авторами работы [29] было продемонстрировано значительное повышение КПЛ каскадных элементов в конструкции с механической стыковкой. В качестве широкозонного окна в этих фотоэлементах использовался GaAs, а материалом узкозонного элемента служил InGaAs или GaSb. При этом GaAs-элемент является прозрачным для инфракрасного излучения с длиной волны больше 0,9 мкм, а узкозонный элемент обеспечивает эффективное превращение длинноволновой части солнечного излучения в спектральном интервале 0,9-1,8 мкм. Такие СЭ (рис. 13, *a*) имеют КПД 32-33% [30] для 50-100-кратно концентрированного солнечного излучения при АМ1,5.

Еще больший интерес вызывает монолитная конструкция каскадного СЭ (рис. 13, б), в котором "верхний" и "нижний" элементы соединяются туннельным *p*–*n*-переходом, обеспечивающим низкие омические потери. Такие каскадные элементы созданы на основании гетеропереходов AlGaInP/GaAs [31], AlGaAs/GaAs [32] методами MOC-гидридной эпитаксии [33] и жидкофазной эпитаксии [29, 30]. На **рис. 14** схематически показан разрез высокоэффективного двухкаскадного СЭ на основе гетероструктуры GaAs–InGaP–AlInP.

Эпитаксиальные слои InGaAs, GaAs были получены MOC-гидридной эпитаксией. Нижний и верхний ФЭП объединены между собой туннельным p–n-переходом на основе InGaAs. Фотоэлемент площадью 4 см² на основе этой гетероструктуры обеспечивает $I_{\rm K3}$ = 56,88 мA и $U_{\rm xx}$ = 2,488 В при AM1,5. В августе 1997 г. впервые высокоэффективная тандемная CБ на основе InGaAs–GaAs была успешно испытана на коммерческом спутнике [34]. Поэтому в ближайшем будущем можно ожидать широкого использования таких фотопереобразователей в космосе. Максимальное значение КПД в таких элементах составляет 30% [31, 33] при AM1,5. Использование для этой цели метода MOC-гидридной эпитаксии позволяет использовать при изготовлении



Рис. 13. Схематическое изображение и распределение ширины запрещенной зоны для каскадных солнечных элементов:

a – с механической стыковкой *p*-*n*-переходов, соединенных
с помощью контактной сетки; *б* – монолитной конструкции
с туннельным *p*⁺-*n*⁺-переходом

многослойных гетероструктур A_3B_5 подложки из относительно дешевого и более прочного германия, а это открывает дополнительные возможности уменьшения стоимости и удельной мощности СБ. Кроме того, в гетероструктуре Ge–InGaAs–AlGaAs может быть создан третий (дополнительный) *p*–*n*-переход в германии, который обеспечит увеличение КПД в этом монолитном трехкаскадном фотопреобразователе. Таким образом, в СЭ на основе гетероструктур достигнуты рекордные значения КПД и есть перспективы его дальнейшего увеличения, а также повышения радиационной стойкости и уменьшения стоимости СБ.

Заключение

Традиционно наиболее используемыми энергоустановками космических спутников были СБ на основе кремния. Промышленный вариант СБ на кремнии

		Au					
		Au-Ge/Ni/Au					
		n ⁺ -GaAs					
		0,3 мкм					
InGaP <i>E_g</i> =1,88 эВ Верхний ФЭП	n^+ -AlInP, 0,03 мкм, 2,0 10^{18} см ⁻³ (Si)						
	n^+ -InGaP, 0,05 мкм, 2,0·10 ¹⁸ см ⁻³ (Si)						
	p^+ -InGaP, 0,55 мкм, 1,5·10 ¹⁷ см ⁻³ (Zn)						
	p^+ -InGaP, 0,03 мкм, 2,0·10 ¹⁸ см ⁻³ (Zn)						
	p^+ -AlInP, 0,03 мкм, ~5,0·10 ¹⁷ см ⁻³ (Zn)						
Туннельный	p^+ -InGaP, 0,015 мкм, 8,0·10 ¹⁸ см ⁻³ (Zn)						
переход	<i>n</i> ⁺ -InGaP, 0,015 мкм, 1,0·10 ¹⁹ см ⁻³ (Si)						
GaAs <i>E_g</i> =1,43 эВ Нижний ФЭП	n^+ -AlInP, 0,05 мкм, 1,0·10 ¹⁹ см ⁻³ (Si)						
	<i>n</i> ⁺ -GaAs, 0,1 мкм, 2,0·10 ¹⁸ см ⁻³ (Si)						
	<i>p</i> -GaAs, 3,0 мкм, 1,0·10 ¹⁷ см ⁻³ (Zn)						
	<i>p</i> -InGaP, 0,1 мкм, 2,0·10 ¹⁸ см ⁻³ (Zn)						
	p^+ -GaAs, 0,3 мкм, 7,0·10 ¹⁸ см ⁻³ (Zn)						
	p^+ -GaAs подложка, 1,0·10 ¹⁹ см ⁻³ (Zn)						
	Au						

Рис. 14. Схематическое изображение двухкаскадного СЭ на основе гетероструктуры GaAs-InGaP-AlInP

Последние годы характеризовались значительным ростом количества запусков микро- и мини-спутников различного назначения (в основном, коммерческих). При этом наиболее важной тенденцией здесь стало использование СБ на основе GaAs. Так, проект Iridium предусматривает оснастить 70% микроспутников СБ на основе гетероструктур GaInAs–GaAs–Ge. В других проектах это количество составляет 50–70%. Определяющими факторами здесь стали высокий КПД СБ, повышенная радиационная стойкость, мощность, приходящаяся на 1 м² СБ, более высокая рабочая температура.

В таблице приведены основные параметры СБ различных типов до и после облучения электронами.

Из таблицы видно, что радиационная стойкость СБ на основе A_3B_5 на 20% больше, чем на кремнии. Мощности, которые развиваются СБ на основе GaInP–GaAs–Ge и на Si, составляют 254 и 113 Вт/м², соответственно. Следует учесть, что при тех же мощностях масса СБ на основе A_3B_5 на 20–30% меньше, чем СБ на кремнии. При стоимости вывода 1 кг груза \$20000 это дает существенную экономию средств.

То есть анализ состояния космической энергетики свидетельствует о том, что дальнейшее ее развитие будет основываться на ФЭП с гетероструктурой типа A₃B₅. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования по разработке СБ на осно-

имеет КПД 15%, тогда как на GaAs-18,5%. КПД СБ на основе гетероструктур GaInAs-GaAs-Ge составляет 21,5%. Большинство коммерческих спутников оснащены СБ размерами 2,5-3,5 м², однако некоторая часть из них оснащается СБ площадью 70 м².

Материал	КПД,%	Р, Вт					
		Необлученные		Облученные флюенсом электронов 1 МэВ			
				3.10 ¹⁴ э/см ²		$1 \cdot 10^{15}$ э/см ²	
		28°C	50°C	28°C	50°C	28°C	50°C
Si	14,8	170,9	149,5	129,0	112,2	113,0	98,8
GaAs	18,5	218,1	208,2	188,1	179,6	166,8	159,3
GaInAs–GaAs–Ge	21,5	253,5	242,8	223,0	211,9	192,7	183,0

Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2001, № 3

ве многослойных гетероструктур типа GaInAs-AlGaAs-GaAs, которые в настоящее время в наибольшей мере отвечают критерию высокой рентабельности.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Колтун М. М. Солнечные элементы. – М.: Наука, 1987.

2. US Patent 2402622. Light-sensitive electric device / Ohl R. S. (USA). – Filed 27 March 1941.; US Patent 2443542. Light-sensitive device including silicon / Ohl R. S. (USA). – Filed 27 May 1941.

3. Pearson G. L. PV founders award luncheon // Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. – Las Vegas (USA). – 1985. – P. 347–350.

4. Mandelkorn J., McAfee C., Kesperis J. et al. Fabrication and characteristics of phosphorus-diffused silicon solar cells // J. Electrochem. Soc. -1962. - Vol. 109. -P. 313–322.

5. Mandelkorn J., Lamneck J. H. Simplified fabrication of back surface electric field silicon cells and novel characteristic of such cells // Proc. 9th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.– New York (USA).– 1972.– P. 1972–1975.

6. Mandelkorn J., Lamneck J. H. A new electric field effect in silicon solar cells // J. Appl. Phys. - 1973. - Vol. 44. - P. 4785-4787.

7. Godlewski M. P., Baraona C. R., Brandhorst H.W. Low-high junction theory applied to solar cells // Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.- Palo Alto (USA).- 1973.- P. 40-49.

8. Lindmayer J., Allison J. H. The violet cell: an improved silicon solar cell // Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.- 1972.- P. 83-90.

9. Haynos J., Allison J., Arndt R., Meulenberg A The comsat non-reflective silicon solar cell: a second generation improved cell // Proc. Int. Conf. on Photovoltaic Power Generation.- Hamburg (Germany).- 1974.- P. 487-490.

10. Arndt R. A., Allison J. F., Haynos J. G., Meulenberg A. Jr. Optical properties of the COMSAT non-reflective cell // Proc. 11th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.- 1975.- P. 40-47.

11. Rittner E. S., Arndt R. A. Comparison of silicon solar cell efficiency for space and terrestrial use // J. Appl. Phys.- 1976.- Vol. 47.- P. 2999-3004.

12. Green M. A. Silicon solar cells: evolution, highefficiency design and efficiency enhancements // Semicond. Sci. Technol.- 1993.- Vol. 8.- P. 1-12.

13. Green M. A., Blakers A. W., Wenham S. R. et al. Improvements in silicon solar cell efficiency // Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.– Las Vegas (USA).– 1985.– P. 39–42.

14. Sinton R. A., Kwark Y., Gruenbaum P., Swanson R.M. Silicon point contact concentrator solar cells //Ibid.– P. 61–65.

15. Green M. A. Recent advances in silicon solar cell performance // Proc. 10th European Communities Photovoltaic Solar Energy Conf.- Lisbon (Portugal).- 1991.- P. 250-253.

16. Blakers A. W., Zhao J., Wang A. et al. 22,6% efficient silicon solar cells // Proc. 9th European Photovoltaic Solar Energy Conf.- Florence (Italy).- 1989.- P. 301-304.

17. Honsberg C. B., Yun F., Ebong A. et al. 685 mV open circuit voltage laser grooved silicon solar cell // Solar

Energy Materials and Solar Cells.- 1994.- Vol. 34.-P. 117-124.

18. Zhao J., Wang A., Altermatt P.P. et al. 24% efficient silicon solar cells // Proc. 24th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conversion.– Waikoloa (Hawaii).– 1994.– P. 1477–1480.

19. Green M. A. Silicon solar cells. Advanced principles & practice.– Sydney: Centre for Photovoltaic Devices and Systems University of NSW, 1995.

20. Zhao J., Wang A., Altermatt P. P., Green M. A. Twenty-four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – P. 3636–3638.

21. Zhao J., Green M. A. Optimized antireflection coatings for high efficiency silicon solar cells // IEEE Trans. Electron. Devices.- 1991.- Vol. ED-38.- P. 1925-1934.

22. Green M. A., Zhao J., Wang A., Wenham S. R. 45% efficient silicon photovoltaic cell under monochromatic light // IEEE Electron. Device Letters.- 1992.- Vol. 13.- P. 317-318.

23. Аллахвердиев А. М., Егоров Б. В., Лантратов В. М., Трошков С. И. Высокоэффективные солнечные элементы на основе $pAl_xGa_{1-x}As-pGaAs: Si-nGaAs для работы в условиях концентрированного солнечного излучения // ФТП.- 1987.- Т. 7.- С. 2312–2314.$

24. Журавлева В. В., Ларионов В. Р., Масленников В. Ю. и др. Солнечные гетерофотоэлементы с увеличенной глубиной залегания *p*-*n*-перехода // ЖТФ.– 1983.– Т. 53, вып.8.– С. 1658–1660.

25. Андреев В. М., Ларионов В. Р., Румянцев В. Д., Федорова О. М. Высокоэффективные $pAl_xGa_{1-x}As-pGaAs-nGaAs$ солнечные фотоэлементы с КПД 19,5 (АМО) и 24% (АМ1,5) // Письма в ЖТФ.– Т. 9, вып. 20.– С. 1251–1254.

26. Андреев В. М., Егоров Б. В., Лантратов В. М., Трошков С. И. Гетерофотоэлементы с низким значением обратного тока // ФТП.– 1985.– Т. 19, вып. 2.– С. 276–281.

27. Lamorte V. F., Abbot D. Analisis of AlGaAs–GaInAs cascade solar cell under AM0–AM5 spectra // Solid State Electronics.– 1979.– Vol. 22.– P. 467.

28. Progress in photovoltaics // Research and applycation.- 1997.- Vol. 5.- P. 51-54.

29. Андреев В. М. Гетероструктурные солнечные элементы // ФПП.- 1999.- Т. 33, выш.9.- С.1035-1038.

30. Андреев В. М., Хвостиков В. П., Ларионов В. Р. и др. Высокоэфективные концентраторные (2500 солнц) AlGaAs/GaAs-солнечные элементы // Там же. – С. 1070–1072.

31. Masafumi Yamaguchi. Physics and technologies of super-high-efficiency tandem solar cells // Tam \pm C. 1054–1058.

32. Yamaguchi M., Wakamatsu S. Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.– Washington (USA). – 1996.– P. 9.

33. Keener D. N., Marvin D. C., Brincer D. J. et al. AlGaAs/GaAs cascade solar cells under AM0-AM1,5 // Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.- N. Y.- 1997.- P. 1031.

34. Brown M. R., Goldhammer L. J., Goodelle G. S. et al. High-efficiency InGaAs-GaAs tandem solar cells // - Ibid.- P. 805.