

ЗМЕНШЕННЯ РЕКОМБІНАЦІЙНИХ ВТРАТ У ДИФУЗІЙНИХ
ПРИПОВЕРХНЕВИХ ЕМІТТЕРНИХ ШАРАХ
ФОТОЧУТЛИВИХ КРЕМНІЄВИХ СТРУКТУР $N^+P^-P^+$

В.П. КОСТИЛЬОВ, А.В. САЧЕНКО, Т.В. СЛУСАР, В.В. ЧЕРНЕНКО
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Проспект Науки 45, Київ, 03680, Україна)
Т/ф. +38044 525-5788, e-mail: vkostylyov@ukr.net

Встановлено, що після проведення операції дифузії при створенні n^+ -емітера фоточутливих структур типу $n^+p^-p^+$ його приповерхневий шар має значні структурні пошкодження з підвищеними рекомбінаційними втратами. Проведено дослідження впливу додаткових обробок у вигляді циклів стравлювання-виросування шару двоокису кремнію на поверхні емітеру при виготовленні таких фоточутливих кремнієвих структур на їх фотоелектричні і рекомбінаційні характеристики. Показано, що застосування таких додаткових обробок в процесі виготовлення фоточутливих кремнієвих структур дозволяє ефективно зменшити рекомбінаційні втрати і, тим самим, значно покращити фотоелектричні параметри таких структур, в тому числі і їх спектральну та порогову фоточутливість.

Ключові слова: фоточутлива кремнієва структура, приповерхневий шар, емітер, рекомбінаційні втрати, термообробки, шар двоокису кремнію.

ВСТУП

Поліпшення характеристик напівпровідникових фоточутливих структур, зокрема кремнієвих, на основі яких створюються такі фоточутливі прилади, як сонячні елементи, фотодіоди, фотосенсори, координатно-чутливі елементи та ін., залишається актуальним завданням вже протягом досить тривалого часу [1-3]. Це досягається трьома шляхами: за рахунок зменшення рекомбінаційних втрат фотогенерованих нерівноважних носіїв заряду в емітерній і базовій областях фоточутливої кремнієвої структури (ФКС), зменшенням оптичних втрат внаслідок відбивання світла від її фотоприймальної поверхні і зменшенням омичних втрат, обумовлених негативним впливом недостатньо малого послідовного і недостатньо великого шунтуючого опору ФКС. Для зменшення рекомбінаційних втрат необхідно мінімізувати швидкості протікання рекомбінаційних процесів на фронтальній і тильовій поверхнях фоточутливої структури, а також в об'ємі її емітерної і базової областей. При цьому зменшення рекомбінаційних втрат в базовій області ФКС і зменшення швидкості поверхневої рекомбінації на її тильовій поверхні буде підвищувати довгохвильову чутливість такої структури, а зменшення рекомбінаційних втрат в сильно легованій емітерній області (рекомбінація Оже) та зменшення швидкості поверхневої рекомбінації на її фронтальній поверхні буде підвищувати короткохвильову чутливість такої структури. Слід зауважити, що низький рівень рекомбінаційних втрат необхідно забезпечити і в уже виготовленому фоточутливому приладі, оскільки кремній в процесі виготовлення фоточутливих структур піддається різноманітним активним фізико-хімічним обробкам, які можуть змінювати рекомбінаційні характеристики виготовлених структур [4-9].

Під час виготовлення ФКС класичної конструкції з базою p -типу, у яких тонка сильно легована емітерна область сформована біля фотоприймальної поверхні приладу, а базова область з помірним рівнем легування і протилежним типом провідності розташована між емітерною областю і сильно легованим антирекомбінаційним p^+ шаром та тильовим контактом, було встановлено, що початкові етапи окислення поверхні

створеного шляхом термічної дифузії фосфору сильно легованого емітерного n^+ -шару таких приладів протікають значно швидше порівняно з типовими швидкостями окислення помірно легованої поверхні монокристалічного кремнію. Додатково проведені дослідження морфології поверхні емітерної n^+ -області методом растрової електронної мікроскопії показали, що вона має пухку поруватоподібну структуру. Було висловлено припущення, що такі структурні порушення можуть бути причиною підвищення рекомбінаційних втрат в емітерній області ФКС, що негативно впливає на її фотоелектричні характеристики, зокрема, на порогову чутливість та fotocутливість в короткохвильовій області спектру, струм короткого замикання і напругу розімкненого кола. З іншого боку, відомо, що для створення системи Si-SiO₂ з якісною в мікроструктурному та електрофізичному відношенні межею поділу кремній-двоокис кремнію широко і успішно застосовуються операції термообробок [10-14].

Метою даної роботи було детальне дослідження механізмів рекомбінаційних втрат у fotocутливих кремнієвих структурах n^+-p-p^+ і пошук шляхів поліпшення фотоелектричних параметрів і спектральної чутливості таких структур. Ідея роботи полягала у зменшенні рекомбінаційних втрат, пов'язаних з рекомбінацією Оже в їх емітерному шарі за рахунок оптимізації його рівня легування та зменшенні поверхневої рекомбінації за допомогою пасивації фронтальної поверхні шаром двоокису кремнію з вбудованим позитивним зарядом і створення більш якісної в мікроструктурному і електрофізичному відношенні межі поділу Si-SiO₂.

ЗРАЗКИ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Експериментальні дослідження були проведені на зразках ФКС з комбінованими дифузійно-польовими бар'єрами [15]. Дифузійно-польові бар'єри створюються як за допомогою термічної дифузії мілких легуючих домішок, так і завдяки вбудованому у шар двоокису кремнію позитивному заряду N_{s0} , що нанесений на поверхню n^+ -дифузійного шару емітера, рис.1а. Використання fotocутливих кремнієвих структур з комбінованими дифузійно-польовими (індукованими) бар'єрами дозволяє поєднати переваги і позбутися недоліків дифузійних та інверсійних ФКС [15-17]. Наявність сильного електричного поля ($10^5 \div 10^6$ В/см) у ФКС з індукованими бар'єрами та мала глибина залягання індукованого переходу ($\leq 0,1$ мкм) приводять до того, що практично всі електронно-діркові пари, які генеруються в приповерхневій області кремнію електромагнітним світловим опроміненням, розводяться полем без рекомбінації та можуть дати внесок у фотострум. В результаті мають місце два позитивних ефекти [15-17]. По-перше, навіть відносно велика концентрація електронних станів на межі поділу діелектрик-напівпровідник слабо впливає на швидкість поверхневої рекомбінації на освітленій поверхні ФКС і на величину фотоструму. По-друге, в ФКС з індукованими бар'єрами короткохвильова fotocутливість виявляється значно вищою, ніж у звичайних дифузійних ФКС, що дозволяє використовувати їх, зокрема, в детекторах ультрафіолетового опромінення.

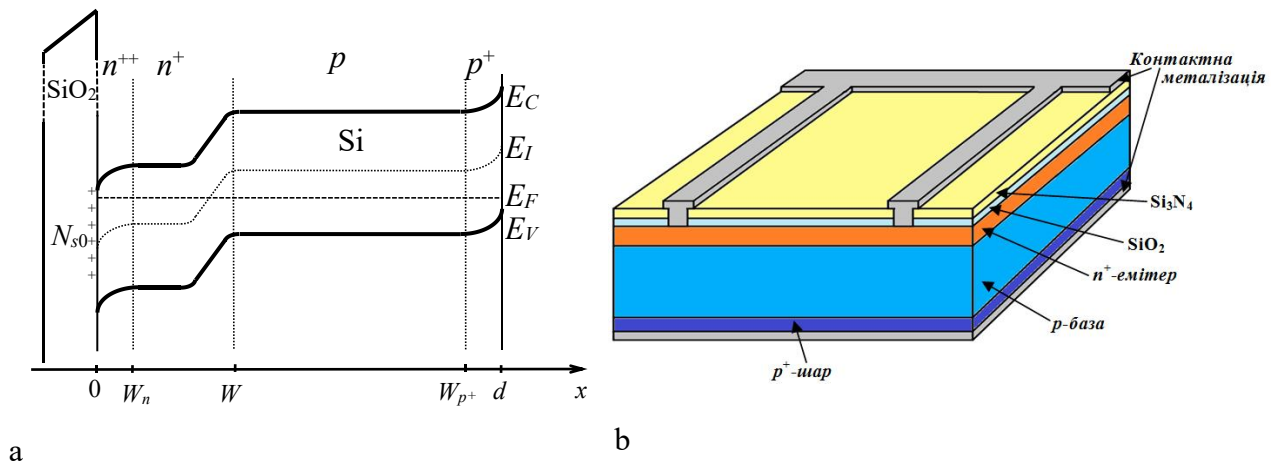


Рис.1 Зонна діаграма (а) і схематичне зображення (б) фоточутливої кремнієвої структури з комбінованими дифузійно-польовими бар'єрами.

Зразки ФКС для досліджень було виготовлено на основі пластин кремнію p -типу провідності марки КДБ-9 з питомим опором $\rho \approx 9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (концентрація легуючої акцепторної домішки $N_a = 1.51 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), товщиною 380 мкм і площею $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Емітер n^+ -типу був сформований термічною дифузією фосфору при температурі $T = 940^\circ\text{C}$ протягом 26 хв. Для пасивації і зменшення оптичних втрат на освітлювану фронтальну поверхню зазначених зразків було нанесено двошарове антивідбивне покриття $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$. На тиловій поверхні зразків для зменшення рекомбінації на контакті метал-кремній термічною дифузією бору при $T = 985^\circ\text{C}$ протягом 20 хв. формувався антирекомбінаційний p - p^+ перехід [15], на який наносився суцільний алюмінієвий контакт. На фотоприймальній фронтальній поверхні створювався алюмінієвий контакт у вигляді сітки з вузьких «пальців», які замикались на більш широку шину, рис.1б. Площа затінення фронтальної поверхні складала не більше 7%.

Для дослідження можливостей поліпшення характеристик зразків таких фоточутливих структур за рахунок зменшення рекомбінаційних втрат в їх емітерній n^+ -області фронтальна фотоприймальна поверхня емітерного шару при виготовленні в одному технологічному процесі різних груп експериментальних зразків піддавалась додатковим обробкам (від 1 до 3) у вигляді циклів стравлювання-вирощування окисного шару, що переслідувало мету перевести тонкий поруватоподібний приповерхневий шар кремнію в шар двоокису кремнію і потім наступним травленням видалити його. Вирощування шару SiO_2 відбувалось в хлорному середовищі (в парах HCl) при температурі 1050°C протягом 40 хвилин, а його стравлювання проводилось у фторидній кислоті, після чого зразки ретельно промивались у деіонізованій воді. Товщина вирощеного термічного шару SiO_2 , що підлягав травленню, складала $110 \pm 10 \text{ нм}$. Після завершення процесу виготовлення для експериментальних зразків ФКС різних груп проводились наступні дослідження:

- світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) у стандартних умовах АМ0 (енергетична освітленість $P_L = 1360 \text{ Вт/м}^2$, температура $T = 25^\circ\text{C}$) та визначених з них основних фотоелектричних та рекомбінаційних параметрів;
- спектральних залежностей струму короткого замикання, що вимірювались в режимі автоматичної підтримки постійного рівня енергетичної освітленості в діапазоні довжин хвиль $400 \div 1200 \text{ нм}$ та визначених з них спектральних залежностей зовнішньої квантової ефективності;
- темнових ВАХ та визначених з них величин темнових зворотних струмів при прикладених напругах 0,01 В, 1 В та 5 В.

Отримані результати порівнювались з аналогічними характеристиками і параметрами зразків ФКС контрольної групи, виготовленої в тому ж технологічному процесі без застосування зазначених додаткових циклів стравлювання-вирощування окисного шару на їх фотоприймальній поверхні. При цьому кожна група експериментальних зразків для досліджень була виготовлена у кількості 8-10 штук.

Дослідження світлових ВАХ дозволяє вивчити, зокрема, поведінку струму короткого замикання фоточутливих структур, величина якого визначається ефективністю збирання фотогенерованих носіїв заряду, а за допомогою аналізу спектральних залежностей струму короткого замикання можна встановити особливості протікання рекомбінаційних процесів, які, в свою чергу, впливають на ефективність збирання нерівноважних носіїв заряду у цих фоточутливих структурах. Визначення величин темнових зворотних струмів при різних прикладених напругах дозволяє також провести порівняльні дослідження рівнів рекомбінаційних втрат у виготовлених зразках різних груп. Крім того, чим нижчими є значення темнових струмів, тим вищою є порогова чутливість, яка для фоточутливих

структур, призначених для виготовлення фотосенсорів, є надзвичайно важливою характеристикою.

Слід додати, що виміри світлових ВАХ та спектральних залежностей проводились з використанням метрологічно атестованої стендової бази, а саме, відповідно, на установці фототехнічних випробувань сонячних елементів і на установці для визначення відносних спектральних характеристик фотоперетворювачів у сертифікованому уповноваженими державними органами України на технічну компетентність і незалежність Центрі випробувань фотоперетворювачів та батарей фотоелектричних Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України [18, 19].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні дослідження виявили, що при проведенні додаткових термообробок спостерігається значне зниження з наступною стабілізацією величини швидкості протікання процесу окислення поверхні емітера. Це свідчить про видалення поруватоподібного структурно недосконалого приповерхневого шару при дифузійному створенні емітера.

Вимірювання світлових ВАХ проводились на експериментальних зразках ФКС всіх груп, починаючи з контрольної групи (група №0), зразки якої не піддавалися додатковим термообробкам та видаленню окислу, що був сформований на емітерному n^+ -шарі в процесі виготовлення цих зразків. Виміри також були проведені на зразках груп №№ 1, 2, 3, які пройшли певну кількість додаткових термообробок у вигляді циклів стравлювання-термічне вирощування шару SiO_2 на фронтальній поверхні. При цьому номер групи відповідає кількості проведених додатково циклів стравлення-вирощування. З отриманих світлових ВАХ були визначені значення фотоелектричних параметрів та ефективного часу життя нерівноважних неосновних носіїв заряду у виготовлених експериментальних зразках ФКС різних груп.

Для визначення часу життя нерівноважних електронів було використано підхід, розвинений і детально описаний у роботах [20-22]. Тут ми викладемо його у дещо спрощеному вигляді. Використовуючи рівняння балансу генерації-рекомбінації для умов розімкненого кола ФКС в наближенні рівномірного по товщині поглинання світла, отримуємо:

$$R = \frac{\Delta n_{OC}}{\tau_{eff}} = G = \frac{J_{sc}}{q d} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{S_\Sigma}{d}, \quad (2)$$

$$J_{sc} = q \frac{d}{\tau_{eff}} \Delta n_{OC}, \quad (3)$$

де J_{sc} – густина струму короткого замикання, q – елементарний заряд, d – товщина базової області ФКС, τ_{eff} – ефективний час життя нерівноважних електронно-діркових пар, τ_b – об’ємний час життя, τ_A – час життя рекомбінації за механізмом Оже, S_Σ – сума швидкостей поверхневої рекомбінації на обох поверхнях, Δn_{OC} – надлишкова концентрація електронно-діркових пар в умовах розімкненого кола, яка задається рівнянням [20-22] :

$$\Delta n_{OC} = -\frac{n_0}{2} + \sqrt{\frac{n_0^2}{4} + n_i^2} \exp \frac{V_{OC}}{kT}, \quad (4)$$

де n_0 – рівноважна концентрація електронно-діркових пар, для досліджуваної ФКС визначається рівнем легування, V_{OC} – напруга розімкненого кола, n_i – власна концентрація електронно-діркових пар в кремнії, залежність якої від температури задається виразом [23]:

$$n_i(T) = 2.9135 \cdot 10^{15} T^{1.6} \exp - \frac{E_g(T)}{kT}, \quad (5)$$

тут

$$E_g(T) = 1.17 + 2.143 \cdot 10^{-5} T - 7.85 \cdot 10^{-7} T^2 + 6.835 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (6)$$

– залежність ширини забороненої зони кремнію від температури [24].

Відзначимо, що в рівнянні (4) не враховується ефект звуження зон [20]. Це можна робити при не дуже великих значеннях Δn_{OC} , коли вказана величина менша чи порядку 10^{15} см^{-3} .

З рівняння (3) маємо:

$$\tau_{eff} = \frac{qd\Delta n_{OC}}{J_{SC}} \quad (7)$$

Таким чином, маємо залежності ефективного часу життя від рівня збудження (інжекції) $\tau_{eff}(\Delta n)$.

Ефективний час життя нерівноважних електронно-діркових пар у ФКС у даному випадку визначається головним чином, об'ємною рекомбінацією, міжзонною та екситонною рекомбінацією Оже і поверхневою рекомбінацією [25, 26]:

$$\tau_{eff} \approx \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{S_0}{d}^{-1}, \quad (8)$$

де S_0 - швидкість поверхневої рекомбінації на фронтальній поверхні.

Відзначимо, що при обробках травлювання – вирощування окисного шару на фронтальній поверхні змінюються лише такі параметри, як час Оже рекомбінації τ_A та швидкість поверхневої рекомбінації на фронтальній поверхні S_0 .

Визначені величини фотоелектричних та рекомбінаційних параметрів виготовлених експериментальних зразків ФКС різних груп наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Вплив різної кількості додаткових обробок травлювання-вирощування шару SiO_2 на фотоелектричні та рекомбінаційні параметри експериментальних зразків фоточутливих структур різних груп

№ групи	Кількість додаткових термообробок	Струм короткого замикання I_{SC} , мА	Напруга розімкненого кола V_{OC} , мВ	Ефективний час життя τ_{eff} , мкс
0	0	5,7÷5,8	590÷595	99÷100
1	1	6,3÷6,4	605÷615	160÷162
2	2	5,1÷5,9	575÷600	64÷111
3	3	5,7÷6,4	595÷610	104÷157

Як видно з наведених в табл. 1 результатів, після застосування одного циклу травлювання-вирощування окисного шару на фронтальній поверхні фоточутливих структур значення струму короткого замикання на зразках групи 1, порівняно із зразками базової групи 0, зросли приблизно на 10% (з 5,7÷5,8 до 6,3÷6,4 мА), а значення напруги розімкненого кола – приблизно на 3% (з 590÷595 до 605÷615 мВ). При цьому мало місце зростання ефективного часу життя неосновних носіїв заряду, що свідчить про позитивний вплив проведеної додаткової термообробки і є наслідком значного зменшення швидкості

рекомбінації на поверхні та в приповерхневому шарі емітерної області. Застосування 2 та 3 циклів стравлювання-вирощування окисного шару не призводить до подальшого зростання значень фотоелектричних параметрів і ефективного часу життя порівняно зі зразками групи 1, навпаки, спостерігається деяке погіршення фотоелектричних параметрів, що, як відомо, може бути пов'язано з утворенням об'ємних рекомбінаційних центрів при великих сумарних часах високотемпературних обробок в процесі окислення [див., наприклад, 27-28].

Як показали проведені дослідження спектральних залежностей зовнішньої квантової ефективності EQE величина спектральної фоточутливості у діапазоні довжин хвиль 400-800 нм для експериментальних зразків групи 1, що виготовлялись із застосуванням одного циклу стравлювання-вирощування окисного шару на їх фронтальній поверхні, значно підвищилась порівняно з величиною спектральної фоточутливості, отриманої для експериментальних зразків базової групи 0, які були виготовлені без проведення такого циклу вирощування-стравлювання шару SiO_2 , рис. 2. Зокрема, на довжині хвилі 400 нм величина спектральної фоточутливості зросла приблизно в 2 рази. Таке підвищення фоточутливості обумовлене зменшенням рівня рекомбінаційних втрат в емітері за рахунок видалення його приповерхневого порувано-подібного шару завдяки проведенню додаткової операції вирощування-стравлювання окисного шару. Застосування більшої кількості таких циклів вирощування-стравлювання (2 чи 3) призводить до певного зниження фоточутливості у діапазоні довжин хвиль 400-800 нм експериментальних зразків груп 2 і 3 порівняно із зразками групи 1, що також може бути пов'язано з утворенням об'ємних рекомбінаційних центрів при великих сумарних часах проведення високотемпературних обробок. Але зразки груп 2 та 3 все ж мали значно вищу фоточутливість у діапазоні довжин хвиль 400-800 нм порівняно із зразками базової групи 0, при цьому величина фоточутливості на довжині хвилі 400 нм для зразків груп 2 і 3 була у 1,5-1,8 разів вищою порівняно із зразками контрольної групи.

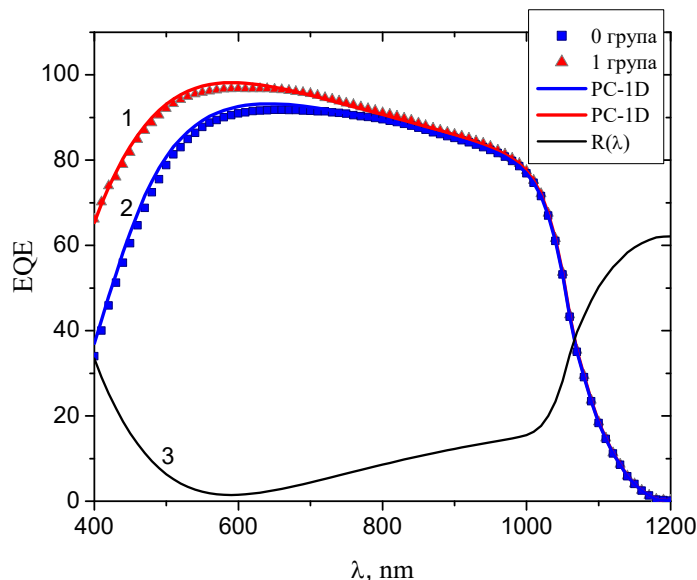


Рис. 2. Типові спектральні залежності зовнішньої квантової ефективності EQE , отримані для експериментальних зразків фоточутливих структур базової 0 (квадрати) та 1 групи (трикутники). Кривими 1 і 2 показано результати моделювання експериментальних спектрів програмою PC-1D. Крива 3 $R(\lambda)$ – розрахункова спектральна залежність коефіцієнта відбивання від системи $\text{SiN}_x\text{--SiO}_2$ з врахуванням багатократних відбивань всередину зразка.

Експериментальні спектральні залежності зовнішньої квантової ефективності EQE для зразків ФКС базової 0 та 1 групи було промодельовано з використанням програми PC-1D [29]. Результати такого моделювання наведено на рис. 2, криві 1 і 2. Можна бачити гарне узгодження між експериментальними та теоретичними залежностями. Параметри теоретичних кривих наведено у табл. 2.

Таблиця 2.

Параметри теоретичних спектральних залежностей EQE , рис.2

Параметр	Крива 1	Крива 2
Товщина бази, мкм	380	380
Рівень легування бази, см^{-3}	$1.5 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{15}$
Час життя у базі, с	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Легування емітера -профіль	Erfc	Erfc
- рівень піка, см^{-3}	$3 \cdot 10^{19}$	$1.5 \cdot 10^{20}$
- шаровий опір, Ом/квадат	90	26
Швидкість поверхневої рекомбінації, см/с		
– фронтальна пов.	10^3	10^5
- тильна поверхня	10^3	10^4
Товщина шару SiO_2 , нм	30	45
Товщина шару SiN_x , нм	30	45

З аналізу даних табл. 2 витікає, що уже при проведенні одного додаткового циклу вирощування-стравлювання шару SiO_2 має місце зменшення швидкості поверхневої рекомбінації на фронтальній поверхні на два порядки і зменшення пікової поверхневої концентрації основних носіїв у 5 разів, до $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Шаровий опір емітера при цьому зменшується приблизно у 3 рази. Зменшення поверхневої концентрації основних носіїв призводить до суттєвого зменшення швидкості рекомбінації Оже в шарі емітера. Отже, зменшення швидкостей поверхневої рекомбінації і рекомбінації Оже призводить до зростання ефективного часу життя у ФКС згідно рівняння (8).

Як уже зазначалось, визначення величин темнових зворотних струмів при різних прикладених напругах дозволяє провести порівняльні дослідження рівнів рекомбінаційних втрат у емітерному шарі виготовлених зразків ФКС різних груп і, відповідно, їхньої порогової чутливості. Розподіл значень темнових зворотних струмів при різних величинах прикладених напруг (0,01, 1 та 5 В) по різних групах досліджуваних експериментальних зразків наведений на рис. 3.

Залежності зворотного струму від прикладеної напруги $I_r(V_r)$ (зворотна гілка темної ВАХ) наведено на рис. 4. Графіки представлені у подвійному логарифмічному масштабі, щоб можна було бачити характер функціональних залежностей, оскільки зразки початкової групи 0 мають зворотні струми, більші на порядок порівняно з рештою груп. Залежності $I_r(V_r)$ груп зразків 0, 1, 3, мають сублінійний характер і зростаючі значення еквівалентного шунтуючого опору, а групи 2 – надлінійний і спадаючі значення еквівалентного шунтуючого опору із збільшенням зворотної напруги, табл. 3.

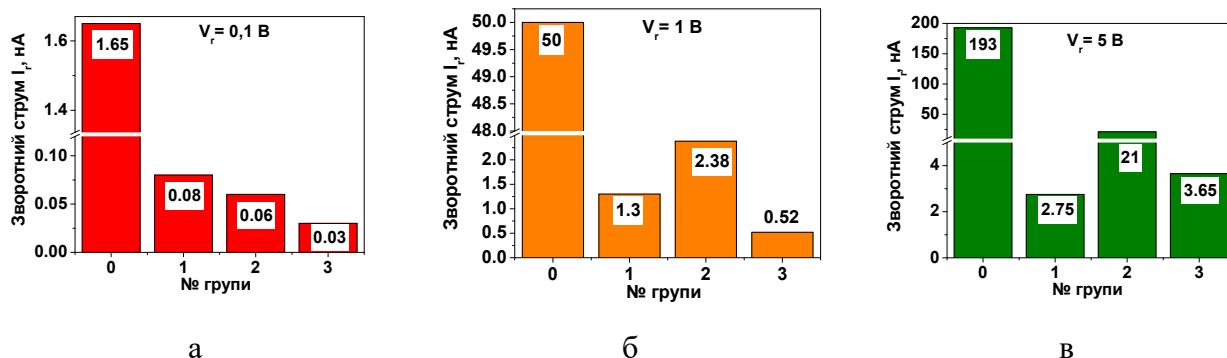


Рис. 3. Вплив різної кількості циклів травлювання-виросування шару SiO_2 на усереднену величину зворотних темнових струмів I_r експериментальних зразків фоточутливих структур різних груп в залежності від величини прикладеної зворотної напруги, V_r : а – $V_r = 0,01$ В; б – $V_r = 1$ В; в – $V_r = 5$ В.

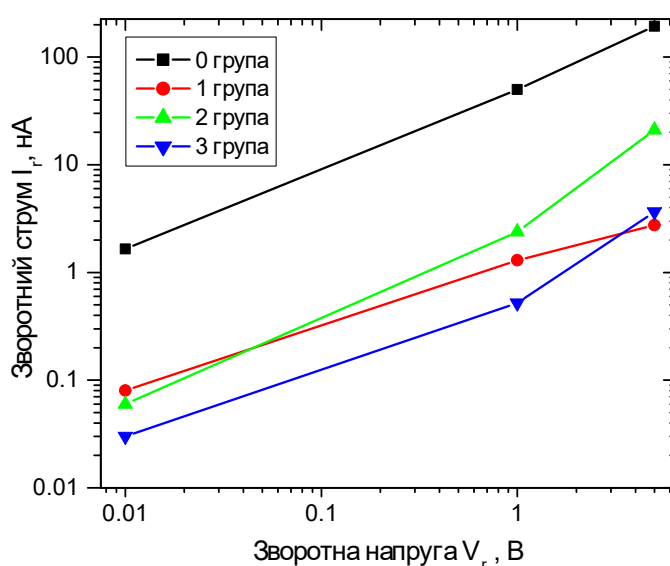


Рис. 4. Зворотні гілки темнових вольт-амперних характеристик для зразків фоточутливих структур з різною кількістю циклів вирощування-травлювання шару SiO_2 і без травлення шару SiO_2 (початкова контрольна група 0, квадрати).

Таблиця 3.

Вплив різної кількості додаткових обробок травлювання-виросування шару SiO_2 на значення еквівалентного шунтуючого опору експериментальних зразків ФКС різних груп

Група	Зворотна напруга, В		
	0.1	1	5
0	6.06E+06	2.00E+07	2.59E+07
1	1.25E+08	7.69E+08	1.82E+09
2	1.67E+08	4.20E+08	2.38E+08
3	3.33E+08	1.92E+09	1.37E+09

З аналізу даних, наведених на рис. 3 і 4 видно, що значення зворотних темнових струмів для експериментальних зразків ФКС групи 1 зменшуються більше ніж на порядок, порівняно зі значеннями, отриманими для експериментальних зразків ФКС контрольної групи 0. Проведення більшої кількості циклів травлювання-виросування окисного шару

на поверхні емітеру не при всіх значеннях прикладених напруг приводить до подальшого зменшення величин зворотних темнових струмів, але, слід відмітити, що при проведенні 3 циклів стравлювання-виросування величини зворотних темнових струмів експериментальних зразків фоточутливих структур зменшуються вже майже на 2 порядки порівняно із значеннями, отриманими для зразків контрольної групи.

Для пояснення отриманих результатів скористаємося аналізом даних, наведених в роботах [30, 31]. В роботі [30] було виявлено ефект “самогетерування” при формуванні активних емітерних n^+ -областей в кремнії p -типу шляхом термодифузії фосфору: об’єм кремнієвої підкладинки в значній мірі очищався від генераційно-рекомбінаційних комплексів, що проявлялося в збільшенні довжини дифузії неосновних носіїв заряду, гомогенізації рекомбінаційних характеристик області просторового заряду, а також зниженні величин зворотних струмів до рівня струмів насичення зворотнозмщеного n^+ - p -переходу, характерного для бездефектного матеріалу одночасно з погіршенням рекомбінаційних параметрів n^+ -області внаслідок її забруднення гетерованими з об’єму швидко дифундуючими домішками і дефектами. Саме ці вищевказані особливості для фотоелектричних параметрів спостерігалися у досліджуваних структурах при виросуванні термічного окису кремнію перш за все для структур типу 1. В роботі [31] також було доведено, що у пластинах p -типу кремнію при створенні n^+ - p -переходів в стандартних режимах дифузії, прийнятих у промисловості, має місце ефект гетерування рекомбінаційних домішок і збільшення ефективного часу життя нерівноважних носіїв заряду в об’ємі.

Таким чином, при первинному формуванні емітерної n^+ -області експериментальних зразків ФКС всіх груп у нашому випадку має місце ефект “самогетерування” [30], тобто очищення об’єму пластини кремнію від рекомбінаційних домішок та дефектів і їх переміщення в сильно леговану n^+ -область внаслідок підвищеної розчинності металевих домішок в кремнії, легованому фосфором [32, 33]. При цьому внаслідок підвищення концентрації рекомбінаційних центрів в n^+ -області зростає швидкість поверхневої рекомбінації і зменшується фоточутливість у короткохвильовій області спектру при довжинах хвиль $\lambda < 600$ нм. Об’єм кремнієвої підкладинки в значній мірі очищається від швидко дифундуючих домішок і дефектів, що проявляється у зростанні часу життя неосновних носіїв заряду в базовій p -області експериментальних зразків ФКС. Подальша термообробка при окисленні зразків в парах HCl при температурі 1050 °C протягом 10 хвилин, яка має місце для зразків групи 0 і 40 хвилин для зразків груп 1, 2, 3, сприяє додатковому гетеруванню і підсиленню ефекту. При цьому гетеровані рекомбінаційні домішки і дефекти у зразках груп 1, 2, 3 переходять у вирощений шар оксиду кремнію товщиною 110±10 нм. Наступне стравлювання цього оксидного шару розв’язує подвійну задачу: а) видаляє рекомбінаційні домішки і дефекти; б) контрольовано зменшує товщину сильнолегованої n^+ -області, зменшуючи негативний вплив міжзонної і екситонної рекомбінації Оже [15]. В процесі подальших циклів застосування операцій окислення та стравлювання відбуваються аналогічні процеси.

Викладені раніше результати моделювання спектральних залежностей зовнішньої квантової ефективності за допомогою програми PC-1D підтверджують запропоновані модельні уявлення про процеси, що відбуваються у досліджених зразках ФКС.

В результаті додаткових обробок окислення-стравлювання на зразках груп 1, 2 та 3 має місце зростання ефективного часу життя (табл. 1), передусім за рахунок зменшення швидкості рекомбінації на поверхні і в емітері (8), внаслідок чого відбувається значне підвищення короткохвильової фоточутливості (рис. 2), зростання струму короткого замикання і напруги розімкненого кола, зменшення значень зворотних струмів в усьому діапазоні прикладених зворотних напруг (рис. 3 та 4), тобто покращення всіх основних характеристик ФКС.

Як можна бачити з представлених даних, в досліджених зразках ФКС найбільший ефект покращення має місце при одному додатковому окисленні-травленні, що свідчить

про достатньо чистий вихідний кремній з малою концентрацією рекомбінаційних домішок і дефектів. Про це також свідчать достатньо високі значення часів життя нерівноважних неосновних носіїв заряду у групі 0.

Підсумовуючи, зазначимо, що застосування від 1 до 3 циклів стравлювання-виращування окисного шару на поверхні емітеру з комбінованими дифузійно-польовими (індукованими) бар'єрами значно зменшує рівень рекомбінаційних втрат в досліджених зразках, підвищує короткохвильову спектральну фоточутливість і суттєво покращує порогову фоточутливість ФКС.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлено, що на поверхні створеного шляхом дифузії сильнолегованого емітерного шару є тонка пошкоджена приповерхнева область з поруватоподібною структурою, яка є причиною значних рекомбінаційних втрат у фоточутливих кремнієвих структурах, що сильно зменшують значення струму короткого замикання та напруги розімкненого кола, ефективного часу життя нерівноважних носіїв струму і фоточутливість у короткохвильовій області спектра при довжинах хвиль 400-800 нм. Високий рівень рекомбінаційних втрат підтверджується значними величинами темнових зворотних струмів і обумовлює невисоку порогову чутливість таких структур. Експериментально показано, що застосування додаткових термообробок в середовищі HCl при використанні циклів стравлювання-виращування шару двоокису кремнію на поверхні емітерного шару під час виготовлення фоточутливої структури є ефективним методом зменшення рекомбінаційних втрат внаслідок видалення поруватоподібного пошкодженого шару і зменшення швидкості рекомбінації Оже в емітері, що дозволяє суттєво підвищити фоточутливість таких структур та збільшити ефективність їх дії. Крім того, в результаті застосування зазначених додаткових термообробок значно покращуються порогові характеристики кремнієвих фоточутливих структур: їх порогова чутливість зростає більше, ніж на порядок величини при застосуванні одного циклу стравлювання-виращування окисного шару на поверхні емітеру та майже на два порядки величини при використанні трьох таких циклів стравлювання-виращування.

Запропоновано модельні уявлення про механізми зменшення рекомбінаційних втрат у емітерному шарі фоточутливих кремнієвих структур з комбінованими дифузійно-польовими (індукованими) бар'єрами при використанні циклів виращування-стравлювання шару двоокису кремнію на поверхні емітерного шару в процесі виготовлення фоточутливої структури.

Перелік посилань.

1. M.A. Green. The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 183 (2009).
[doi: <https://doi.org/10.1002/pip.892>]
2. K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, S. Okamoto. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cells. *IEEE Journ. of Photovoltaics* **4** N6, 1433 (2014).
[doi: <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2352151>]
3. A. Augusto, J. Karas, P. Balaji, S.G. Bowden, R.R. King. Exploring the practical efficiency limit of silicon solar cells using thin solar-grade substrates. *J. Mater. Chem. A* **8**, 16599 (2020).
[doi: <https://doi.org/10.1039/D0TA04575F>]
4. D. Yan, S.P. Phang, Y. Wan, C. Samundsett, D. Macdonald, A. Cuevas. High efficiency n-type silicon solar cells with passivating contacts based on PECVD silicon films doped by phosphorus diffusion. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **193**, 80 (2019).
[doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.005>]

5. T.N. Truong, D. Yan, C. Samundsett, R. Basnet, M. Tebyetekerwa, L. Li, F. Kremer, A. Cuevas, D. Macdonald, H.T. Nguyen. Hydrogenation of phosphorus-doped polycrystalline silicon films for passivating contact solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, N5, 5554 (2019). [doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19989>]
6. W. Chen, J. Stuckelberger, W. Wang, S.P. Phang, D. Kang, C. Samundsett, D. MacDonald, A. Cuevas, L. Zhou, Y. Wan, D. Yan. Influence of PECVD deposition power and pressure on phosphorus-doped polysilicon passivating contacts. *IEEE Journal of Photovoltaics* **10**, N5, 1239 (2020). [doi: <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2020.3001166>]
7. A. Richter, H. Patel, C. Reichel, J. Benick, S.W. Glunz. Improved silicon surface passivation by ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ multilayers with in-situ plasma treatments. *Adv. Mater. Interfaces* **10**, 2202469 (2023). [doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202202469>]
8. L. Helmich, D.C. Walter, R. Falster, V.V. Voronkov, J. Schmidt. Impact of hydrogen on the boron-oxygen-related lifetime degradation and regeneration kinetics in crystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **232**, 111340 (2021). [doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111340>]
9. A. Richter, J. Benick, F. Feldmann, A. Fell, M. Hermle, S.W. Glunz. n-Type Si solar cells with passivating electron contact: Identifying sources for efficiency limitations by wafer thickness and resistivity variation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **173**, 96 (2017). [doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.042>]
10. B.E. Deal, M. Sklar, A.S. Grove, E.H. Snow. Characterization of surface state charge of thermally oxidized silicon. *J. Electrochem. Soc.* **114** N3, 266 (1967). [doi: <https://doi.org/10.1149/1.2426565>]
11. В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. Основы физики микрoeлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник (Киев, Наукова Думка, 1978).
12. H. Dib, Z. Benamara, T. Mohammed-Brahim, H. Mazari, N. Benseddik. Influence of the thermal annealing on the MOS^P structure. *Sensor Letters* **7**, N5, 765 (2009). [doi: <https://doi.org/10.1166/sl.2009.1145>]
13. K. Kayed, D.B. Kurd. The effect of annealing temperature on the structural and optical properties of Si/SiO₂ composites synthesized by thermal oxidation of silicon wafers. *Silicon* **14**, 5157 (2022). [doi: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-246154/v1>]
14. M.A. Green. Photovoltaics: technology overview. *Energy Policy* **28**, N14, 989 (2000). [doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(00\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(00)00086-0)]
15. В.П. Костильов. Процеси фотоелектричного перетворення енергії в кремнієвих багатошарових структурах з дифузійно-польовими бар'єрами. Докторська дисертація з фіз.-мат. наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем (Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, 2009).
16. G.C. Salter, R.E. Thomas. Silicon solar cells using natural inversion layers found in thermally oxidized p-silicon. *Solid State Electron.* **20**, N2, 95 (1977). [doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(77\)90056-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(77)90056-9)]
17. M.A. Green, F.D. King, J. Shewchuk. Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron-and photo-voltaic energy conversion. I. Theory. *Solid-State Electron.* **17**, N6, 551 (1974). [doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(74\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(74)90172-5)]
18. Сертифікат визнання вимірювальних можливостей Центру випробувань фотоперетворювачів та батарей фотоелектричних Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України №ПТ-448/21, виданий 09 листопада 2021 року Державним підприємством „Всеукраїнський державний науково-виробничий центр стандартизації, метрології, сертифікації та захисту прав споживачів” Мінекономіки України.
19. М.І. Ключ, В.П. Костильов, А.В. Макаров, В.В. Черненко. Метрологічні аспекти випробувань фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. *Складні Системи і Процеси* **1**, 42 (2007).

20. A.V. Sachenko, Yu.V. Kryuchenko, V.P. Kostylyov, I.O. Sokolovskyi, A. Abramov, A.V. Bobyl, I.E. Panaiotti, E.I. Terukov. Method for optimizing the parameters of heterojunction photovoltaic cells based on crystalline silicon. *Semiconductors* **50**, N2, 257 (2016).
[doi: <https://doi.org/10.1134/S1063782616020226>]
21. A.V. Sachenko, R.M. Korkishko, V.P. Kostylyov, N.R. Kulish, I.O. Sokolovskyi, A.I. Skrebtii. Simulation of the real efficiencies of high-efficiency silicon solar cells. *Semiconductors* **50**, N4, 523 (2016).[doi: <https://doi.org/10.1134/S1063782616040205>]
22. A.V. Sachenko, A.I. Shkrebtii, R.M. Korkishko, V.P. Kostylyov, N.R. Kulish, I.O. Sokolovskyi. Features of photoconversion in highly efficient silicon solar cells. *Semiconductors* **49**, N2, 264 (2015).[doi: <https://doi.org/10.1134/S1063782615020189>]
23. T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, P.P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, R. Corkish. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon. *J. Appl. Phys.* **94**, 4930 (2003).[doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1610231>]
24. А.П. Горбань, В.А. Зуев, В.П. Костылёв, А.В. Саченко, А.А. Серб, В.В. Черненко. О температурных зависимостях равновесных и неравновесных параметров в кремнии. *Оптоэлектроника и Полупроводниковая Техника* **36**, 161 (2001).
25. A.V. Sachenko, V.P. Kostylyov, V.M. Vlasuk, I.O. Sokolovskyi, M.A. Evstigneev, T.V. Slusar, V.V. Chernenko. Modeling of characteristics of highly efficient textured solar cells based on c-silicon. The influence of recombination in the space charge region. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* **26**, 005 (2023).
[doi: <https://doi.org/10.15407/spqeo.26.01.005>]
26. A.V. Sachenko, V.P. Kostylyov, V.M. Vlasuk, I.O. Sokolovskyi, M. Evstigneev, D.F. Dvernikov, R.M. Korkishko, V.V. Chernenko. Space charge region recombination, non-radiative exciton recombination and the band-narrowing effect in high-efficiency silicon solar cells. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* **26**, 127 (2023).
[doi: <https://doi.org/10.15407/spqeo.26.02.127>]
27. K.D. Glinchuk, N.M. Litovchenko, Z.A. Salnik, S.I. Skryl. Effect of heat treatment on the minority carrier lifetime in oxygen-containing silicon. *Phys. Status Solidi A* **79**, N7, 159 (1983).
[doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210790253>]
28. А.П. Горбань, В.П. Костылёв, В.В. Черненко. Генезис генерационных и зарядовых характеристик системы Si-SiO₂ в процессе изготовления КМОП БИС. *Оптоэлектроника и Полупроводниковая Техника* **24**, 61 (1992).
29. D.A. Clugston and P.A. Basore. PC1D Version 5: 32-bit Solar Cell Simulation on Personal Computers. In: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 1997)*, September, 1997, Anaheim, CA, USA, p. 207, 1997.
[doi: <https://doi.org/10.1109/PVSC.1997.654065>]
30. А.П. Горбань, В.П. Костылев, В.Г. Литовченко, И.Б. Николин, А.А. Серб. Эффект “самогеттерирования” при формировании диффузионных *p-n*-переходов в кремнии. *Микроэлектроника* **22**, №1, 22 (1993).
31. A. Cuevas, D. MacDonald, M. Kerr, C. Samundsett, A. Sloan, S. Shea, A. Leo, M. Mrcarica, S. Winderbaum. Evidence of impurity gettering by industrial phosphorus diffusion. In: *Proceedings of the 28 IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2000)*, Anchorage, Alaska, USA, September 15-22, p. 244, 2000 (Institute of Electrical and Electronics Engineers, Electron Devices Society, New York, USA, 2000).
[doi: <https://doi.org/10.1109/PVSC.2000.915803>]
32. R.L. Meek, T.E. Seidel. Enhanced solubility and ion pairing of Cu and Au in heavily doped silicon at high temperatures. *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, N7, 731 (1975).
[doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(75\)90096-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(75)90096-7)]
33. L. Baldi, G. Cerofolini, G. Ferla. Heavy-metal gettering in silicon-device processing. *J. Electrochem. Soc.* **127**, N1, 164 (1980). [doi: <https://doi.org/10.1149/1.2129609>]

V.P. Kostylyov, A.V. Sachenko, T.V. Slusar, V.V. Chernenko

REDUCTION OF RECOMBINATION LOSSES IN DIFFUSION NEAR-SURFACE EMITTER
LAYERS OF PHOTOSENSITIVE SILICON STRUCTURES N^+ -P- P^+

It was established that after the diffusion operation when creating an n^+ -emitter of photosensitive structures of the n^+ - p - p^+ type, its near-surface layer has significant structural damage with increased recombination losses. The influence of additional treatments in the form of etching-growing cycles of the silicon dioxide layer on the surface of the emitter during the manufacture of such photosensitive silicon structures on their photoelectric and recombination characteristics was studied. It is shown that the use of such additional treatments in the process of manufacturing photosensitive silicon structures allows to effectively reduce recombination losses and, thereby, to significantly improve the photovoltaic parameters of such structures, including their spectral and threshold photosensitivity.

Key words: photosensitive silicon structure, near-surface layer, emitter, recombination losses, heat treatments, silicon dioxide layer.