

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. О. Олимов, Б. М. Абдурахманов, Ф. Л. Омонобоев,
А. Х. Юсупов, З. М. Сохибова

*Андижанский машиностроительный институт,
Узбекистан*

Поступила в редакцию 10.08.2016

В работе приведены результаты экспериментального изучения влияния щелочных металлов на фотоэлектрические свойства поликристаллических кремниевых солнечных элементов. Показано, что наличие атомов щелочных металлов на межзеренных границах приводит к росту радиационной стойкости солнечных элементов, обусловленной повышением плотности примесных состояний на поверхности зерен.

Ключевые слова: поликристаллический кремний, межзеренные границы, солнечные элементы, щелочных металлов, примесный фотовольтаический эффект.

ВПЛИВ АТОМІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ НА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ КРЕМНІЄВИХ СОЛЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Л. О. Олімов, Б. М. Абдурахманов, Ф. Л. Омонобоев,
А. Х. Юсупов, З. М. Сохібова

У роботі наведені результати експериментального вивчення впливу лужних металів на фотоелектричні властивості полікристалічних кремнієвих сонячних елементів. Показано, що наявність атомів лужних металів на межах між зернами призводить до зростання радіаційної стійкості сонячних елементів, зумовленої підвищенням щільності домішкових станів на поверхні зерен.

Ключові слова: полікристалічний кремній, межі між зернами, сонячні елементи, лужні метали, домішковий фотовольтаїчний ефект.

INFLUENCE ALKALI METAL ATOMS ON THE PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

L. O. Olimov, B. M. Abdurakhmanov, F. L. Omonoboiev,
A. Kh. Iusupov, Z. M. Sokhibova

The paper presents the results of an experimental study of the effect of the alkali metal on the photoelectric properties of polycrystalline silicon solar cells. It is shown that the presence of alkali metal atoms at the grain boundaries leads to an increase in radiation resistance of the solar cell caused by the increased density of the impurity states at the grain surface.

Keywords: polycrystalline silicon, grain boundaries, solar cells, alkali metal impurity impurity photovoltaic effect.

В настоящее время влияние щелочных металлов (ЩМ) на электрические и оптические свойства поликристаллического кремния (ПК) можно считать достаточно хорошо изученным как с экспериментальной, так и теоретической точек зрения (см., например, [1–3] и ссылки, приведенные там). Надежно установлено, что пассивация дефектов и рекомбинационные центры приводят

к улучшению электрических и оптических свойств ПК. Также показано, что введение атомов ЩМ в объем монокристаллического кремния (МК) позволяет существенно повысить радиационную стойкость солнечных элементов (СЭ). Что же касается влияния атомов ЩМ на фотоэлектрические свойства ПК СЭ, то это до сих пор является нерешенной задачей. Хотя довольно хорошо

изучено влияние ЩМ на электрофизические свойства ПК [1–5]. Актуальной задачей является изучение влияния ЩМ, дополнительно вводимых в ПК СЭ, на их фотоэлектрические свойства, описанию результатов которого и посвящена данная работа.

В качестве исходных образцов выбраны ПК СЭ с *p-n* переходом, созданным диффузией фосфора на глубину ~0,8 мкм с обеспечением концентрации примеси на свободной поверхности $\leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Дополнительное легирование СЭ со стороны *p-n* перехода вели ионной имплантацией (ИИ) ЩМ с применением ускорителя без сепарации ионов, на котором ранее проводилась серия экспериментов по исследованию влияния атомов ЩМ на процессы переноса заряда в ПК [2, 3]. В ПК внедряли ионы ЩМ с энергией $E = 10\text{--}45 \text{ кэВ}$ и дозой $D = 10^{11}\text{--}10^{13} \text{ см}^{-2}$. Постимплантационная термообработка образцов проводилась в вакууме 10^{-6} Торр, в интервале температур 20–700 °С. Образцы для измерений нарезали из исходного ПК СЭ большой площади после ИИ на тестовые структуры размером $10 \times 10 \text{ мм}$, которые до и после различных термообработок подвергали комплексу исследований, состоящих из оценок электрофизических параметров четырехзондовым методом и методом Вандер-Пау с одновременной оценкой концентрации основных носителей тока. Также измерялись темновые и световые вольт-амперные и спектральные характеристики.

Известно, что после ИИ на облученной поверхности кремния образуются радиационные дефекты, которые резко ухудшают фотоэлектрические параметры СЭ [4]. Наши эксперименты показали, что после ИИ ЩМ и у ПК СЭ значительно уменьшились $I_{\text{кз}}$ и U_{xx} , а спектральный максимум фототока сместился в коротковолновую область. Например, для Li, Na и Cs указанный сдвиг произошел от $\lambda = 0,87\text{--}0,88 \text{ мкм}$ до $\lambda = 0,80\text{--}0,85 \text{ мкм}$. Для «залечивания» нарушенного слоя в МК СЭ после ИИ обычно применяется термоотжиг. Мы также проводили термоотжиг облученных ПК структур. На рис. 1 и 2 приведены результаты измерений $I_{\text{кз}}$ и U_{xx} ПК СЭ при различных температурах отжига. Видно, что при увеличении температуры отжига до 200 °С $I_{\text{кз}}$ увеличивается, а U_{xx}

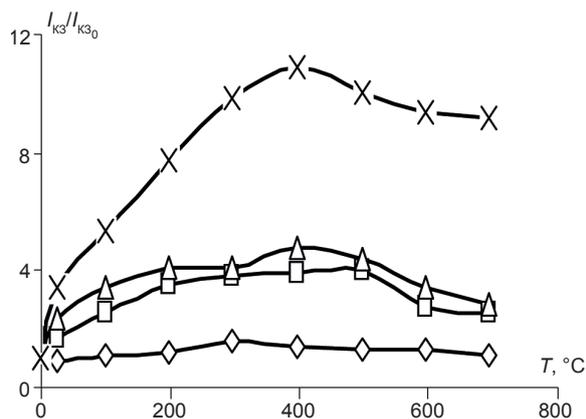


Рис. 1. Влияние температуры отжига на $I_{\text{кз}}$ ПК СЭ, дополнительно легированных ионами ЩМ. $I_{\text{кз}0}$ — значения $I_{\text{кз}}$, снятые до отжига непосредственно после ионной имплантации ЩМ соответственно: \square — Li ($I_{\text{кз}0} = 3,7 \text{ mA}$), \diamond — Na ($I_{\text{кз}0} = 2,27 \text{ mA}$), Δ — K ($I_{\text{кз}0} = 2,71 \text{ mA}$) и \times — Cs ($I_{\text{кз}0} = 1,8 \text{ mA}$)

незначительно уменьшается. Увеличение температуры отжига до 400–500 °С сопровождается ростом обоих этих параметров, а спектральный максимум фототока сдвигается в длинноволновую сторону, приближаясь к своему начальному положению $\lambda = 0,87\text{--}0,88 \text{ мкм}$. Дальнейшее увеличение температуры отжига $\geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ вновь приводит к уменьшению $I_{\text{кз}}$ и U_{xx} , особенно заметному для ПК СЭ, легированных Cs, а спектральный максимум фототока опять сдвигается в коротковолновую сторону. Эти результаты можно объяснить следующими специфическими свойствами ИИ *p-n* структур на основе ПК.

Фотоэлектрические параметры поликристаллических СЭ в значительной степени определяются влиянием межзеренных границ

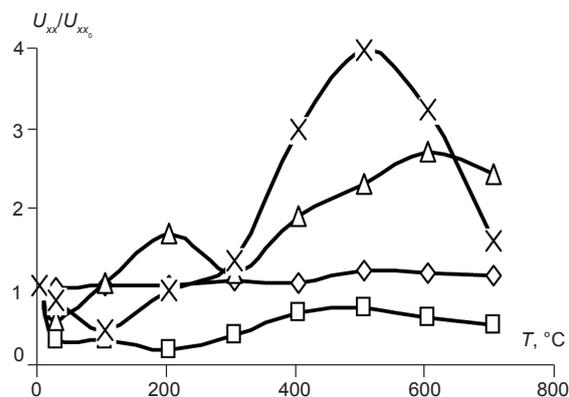


Рис. 2. Влияние температуры отжига на U_{xx} ПК СЭ, дополнительно легированных ионами ЩМ. $U_{\text{xx}0}$ — значения U_{xx} , снятые до отжига непосредственно после ионной имплантации ЩМ соответственно: \square — Li ($U_{\text{xx}0} = 419 \text{ mV}$), \diamond — Na ($U_{\text{xx}0} = 374 \text{ mV}$), Δ — K ($U_{\text{xx}0} = 104,8 \text{ mV}$) и \times — Cs ($U_{\text{xx}0} = 92 \text{ mV}$)

МЗГ на перенос носителей заряда. МЗГ, влияя на перенос носителей заряда, тем самым существенно влияют на электрофизические свойства: удельное сопротивление, подвижность и концентрацию носителей заряда. Наши результаты показывают, что ИИ приводит к росту удельного сопротивления и уменьшению подвижности носителей заряда.

При отжиге до 100–200 °С «залечивается» нарушенный слой, состоящий из радиационных дефектов, образовавшихся в процессе ИИ ионами ЩМ [3]. В монокристаллических структурах это приводит к росту проводимости и подвижности носителей заряда [5]. Отжиг ПК структур отличается тем, что при увеличении температуры происходит сегрегация примесей вдоль МЗГ, что очень сильно влияет на удельное сопротивление, т. е. приводит к его увеличению [3, 6]. На наш взгляд, в процессах отжига до 100–200 °С происходит, во-первых, «залечивание» нарушенного слоя, во-вторых, сегрегация атомов ЩМ по МЗГ и их взаимодействие с рекомбинационными центрами, что в конечном счете сопровождается ростом удельного сопротивления и уменьшением U_{xx} , а также сдвигом спектрального максимума фототока к своему начальному положению ($\lambda = 0,87\text{--}0,88$ мкм), наблюдавшемуся до отжига. Эти изменения могут быть связаны с изменением уровней ловушек с $E \approx 0,15$ эВ на $E \approx 0,17$ эВ при 50–70 °С, а при 100–170 °С появлением ловушек с $E \approx 0,36$ эВ, обусловленных взаимодействием радиационных дефектов с атомами Li [3, 7]. Диффузия атомов ЩМ приводит

к пассивации рекомбинационных центров МЗГ, что приводит к росту I_{kz} и U_{xx} при $T \approx 400\text{--}500$ °С. В работе [7] определено, что при $T \approx 325\text{--}350$ °С происходит «залечивание» ловушек с уровнем $E \approx 0,3$ эВ, а выше указанной — с уровнем $E \approx 0,36$ эВ. В нашей работе определено, что «залечивание» ловушек с $E \approx 0,3\text{--}0,4$ эВ в ПК при помощи атомов ЩМ происходит при $T \approx 400\text{--}500$ °С.

При дальнейшем увеличении температуры часть атомов ЩМ освобождается из ловушек, диффундируя по МЗГ до подложки [2]. Этот процесс приводит к увеличению количества рекомбинационных центров на поверхности СЭ. По результатам измерения удельного сопротивления подложки наблюдался рост этого параметра при термообработке в интервале температур $T \geq 200$ °С. Данные результаты свидетельствуют о том, что изменение энергетического уровня ловушек и их количества приводит, во-первых, к сдвигу спектрального максимума фототока в коротковолновую область, во-вторых, — к уменьшению I_{kz} и U_{xx} .

В [8] показано, что длительность диффузии атомов Li влияет на фотоэлектрические параметры ПК СЭ. В нашей работе определено, что кардинальное уменьшение I_{kz} и U_{xx} наблюдается при времени диффузии $\leq 30\text{--}45$ минут, а дальнейшее увеличение времени диффузии на величину указанных параметров практически не влияет.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о радиационной устойчивости ПК СЭ, подвергнутых легированию ЩМ, к облучению быстрыми электронами.

Таблица 1

Падение максимальной мощности ПК $p\text{-}n^+$ СЭ, дополнительно легированных ЩМ, при различных дозах электронного облучения с $E = 1$ МэВ

Тип образца	Масса атома ЩМ а. е. м.	Доза электронного облучения	
		10^{14} см ⁻²	10^{15} см ⁻²
ПК СЭ не легированный	—	Уменьшается на 30 %	Уменьшается на 40 %
ПК СЭ (Li)	2	— на 5 %	— на 8,5 %
ПК СЭ (Na)	23	— на 10 %	— на 13 %
ПК СЭ (K)	39	— на 16 %	— на 14 %
ПК СЭ (Cs)	133	— на 21 %	— на 20 %

Сравнение падения мощности легированных образцов с нелегированными выявляет следующую картину: при дозе электронного облучения 10^{14} см⁻² радиационная стойкость СЭ, легированного Li, выше нелегированного на 27 % (95,5 и 68,5 % от исходного), Na — на 22 %, K — на 16 % а Cs — на 11 %; при дозе 10^{15} см⁻² разница составит для Li — 34 %, для Na — 30 %, для K — 29 %, а для Cs — 23 %. Для объяснения наблюдаемого повышения радиационной стойкости ПК СЭ дополнительно легированных ЩМ, что наиболее ярко проявляется в случае легирования Li, примем следующие соображения.

Известно, что после электронного облучения в объеме СЭ образуются радиационные дефекты, что приводит к ухудшению их свойств. Известно также, что ПК, как и поликристаллы вообще, изобилуют разнообразными сложными структурами, такими как зерна и МЗГ [9]. На наш взгляд, для объяснения радиационной стойкости СЭ, созданных на ПК, нужно обязательно учитывать структурные характеристики образцов, а также характерное местонахождение атомов ЩМ в объеме таких СЭ.

Так, образовавшиеся в результате электронного удара в объеме зерен радиационные дефекты, в первую очередь, «залечиваются» атомами ЩМ, находящимися между узлами кристаллической решетки.

«Залечивание» радиационных дефектов в области контакта двух зерен, т. е. в области МЗГ, достигается еще быстрее и легче, чем в объеме зерен, из-за скопления в этих областях атомов ЩМ, возникающих вследствие их сегрегации при кристаллизации ПК [1–4].

Таким образом, использование ЩМ для управления состояниями МЗГ позволяет в некоторой степени управлять и свойствами ПК, а именно, улучшать их фотоэлектрические свойства и повышать радиационную стойкость ПК СЭ. Дополнительное легирование ПК СЭ атомами ЩМ увеличивает количество примесных состояний на МЗГ [1], что представляет интерес при создании структур, в которых может быть реализовано проявление примесных вольтаических эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олимов Л. О., Абдурахманов Б. М., Омонбоев Ф. Л. Переключение тока и напряжения при нагреве беспереходного поликристаллического кремния, легированного щелочными металлами в области межзеренных границ // Физическая инженерия поверхности. — 2014. — Т. 12, № 1. — С. 4–8.
2. Olimov L. O. Adsorption of Alkali Metals and Their Effect on Electronic Properties of Grain Boundaries in Bulk of Polycrystalline Silicon // Semiconductors. — 2010. — Vol. 44, No. 5. — P. 602–604.
3. Olimov L. O. Effect of Alkali Metals on the Electronic Properties of Grain Boundaries on a Polycrystalline Silicon Surface // Semiconductors. — 2012. — Vol. 46, No. 7. — P. 898–900.
4. Olimov L. O. Influence of Alkali Metals on Electrical Resistance of Poly-Si Structures for Solar Cells // Applied Solar Energy. — 2008. — Vol. 44 (2). — 142 p.
5. Олимов Л. О. Автореф. канд. дисс. г. Андижан, Андижанский Государственный университет, 1999.
6. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения: Пер. С англ. / Под. ред. Харбек Г. — М.: «Мир», 1989.
7. Заставной А. В., Король В. М. Взаимодействие лития с радиационными дефектами в кремнии // ФТП. — 1989. — Т. 23, вып. 2. — С. 369–372, .
8. Захидов Р. А., Койфман А. И., Смоляк А. М. Исследование возможностей повышения устойчивости кремниевых фотопреобразователей // Гелиотехника. — 1994. — № 1. — С. 16–18.
9. Олимов Л. О., Муйдинова М., Омонбоев Ф. Л. Электрические свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния // Физическая инженерия поверхности. — 2013. — Т. 11, № 2. — С. 212–215.

LITERATURA

1. Olimov L. O., Abdurahmanov B. M., Omonboev F. L. Pereklyuchenie toka i napryazheniya pri nagreve besperehdnogo polikristallichesko kremniya, legirovannogo shelochnymi metallami v oblasti mezhzerennyh granic // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. —

2014. — Vol. 12, No. 1. — P. 4–8.
2. Olimov L. O. Adsorption of Alkali Metals and Their Effect on Electronic Properties of Grain Boundaries in Bulk of Polycrystalline Silicon // Semiconductors. — 2010. — Vol. 44, No. 5. — P. 602–604.
3. Olimov L. O. Effect of Alkali Metals on the Electronic Properties of Grain Boundaries on a Polycrystalline Silicon Surface // Semiconductors. — 2012. — Vol. 46, No. 7. — P. 898–900.
4. Olimov L. O. Influence of Alkali Metals on Electrical Resistance of Poly-Si Structures for Solar Cells // Applied Solar Energy. — 2008. — Vol. 44 (2). — 142 p.
5. Olimov L. O. Avtoref. kand. diss. g. Andizhan, Andizhanskij Gosudarstvennyj universitet, 1999.
6. Polikristallicheskie poluprovodniki. Fizicheskie svojstva i primeneniya: Per. S angl. / Pod. red. Harbek G. — M.: «Mir», 1989.
7. Zastavnoj A. V., Korol' V. M. Vzaimodejstvie litiya s radiacionnym defektami v kremnii // FTP. — 1989. — Vol. 23, vyp. 2. — P. 369–372.
8. Zahidov R. A., Kojfman A. I., Smolyak A. M. Issledovanie vozmozhnostej povysheniya ustojchivosti kremnievyh fotopreobrazovatelej // Geliotekhnika. — 1994. — No. 1. — P. 16–18.
9. Olimov L. O., Mujdinova M., Omonboev F. L. Elektricheskie svojstva mezhzerennyh granic v obeme polikristallicheskogo kremniya // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2013. — Vol. 11, No. 2. — P. 212–215.