———— ФИЗИКА ——

УДК 621.383

ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2022 г. Б. М. Абдурахманов¹, М. М. Адилов^{1,*}, иностранный член РАН, академик АН Узбекистана М. Х. Ашуров², Х. Б. Ашуров¹

> Поступило 24.05.2021 г. После доработки 19.04.2022 г. Принято к публикации 21.06.2022 г.

Приведены результаты сопоставления эффективности и радиационной стойкости солнечных элементов, изготовленных из монокристаллического кремния и поликристаллического кремния (мультикремния). Показано, что пленочные солнечные элементы, синтезированные с помощью хлоридного процесса, при использовании мультикремния в качестве подложечного материала по своим характеристикам не уступают солнечным элементам из монокристаллического кремния.

Ключевые слова: солнечный элемент, монокристаллический кремний, мультикремний, эффективность преобразования излучения, радиационная стойкость **роц.** 10, 21857 (\$2(9(7400220(0027

DOI: 10.31857/S2686740022060037

Задача оптимизации производства солнечных элементов (СЭ) решается, в том числе, и путем удешевления применяемого для их изготовления материала. Внедрение оборотных технологий [1] хлорсиланового синтеза поликристаллического кремния привело не только к существенному снижению стоимости кремния и, соответственно, СЭ, но и поставило вопрос о конкурентоспособности металлургических методов очистки технического кремния (ТК), с помощью которых пытались получать поликристаллический кремний с ориентированными кристаллитами (мультикремний), приемлемый по чистоте для производства СЭ [2].

В настоящей работе показано, что применение мультикремния, получаемого путем однократной переплавки ТК с добавлением отходов производства кремния электронной чистоты, может быть вполне целесообразным. При этом мультикремний используется в качестве специально сильно легированного мелкими примесями подложечного материала, а базовая область СЭ синтезируется из газовой фазы, в том числе с применением приемов вышеупомянутых оборотных технологий.

Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, пос. Улугбек, Узбекистан Далее будут сопоставлены характеристики СЭ, изготовленных на основе кремния электронной чистоты и мультикремния, двух видов:

 вторичного литого поликристаллического кремния (ВЛПК) [3], полученного кристаллизацией в графитовой изложнице расплава смеси ТК с отходами кремниевого производства;

 поликристаллического крупноблочного кремния, синтезированного по Чохральскому из расплава смеси ТК и отходов кремния с операций эпитаксии и получения монокристаллов.

В шихту для выплавки мультикремния обоих видов добавляли до 30% ТК марки Кр00, с содержанием кремния 99.9%, имитируя тем самым ситуацию разной степени очистки материала от примесей, имеющихся в техническом кремнии. Из полученного мультикремния, представлявшего собой поликристаллический материал с размером зерен более 300 мкм, изготавливали тестовые структуры размером 20 × 40 мм с *p*-*n*-переходами, выполненными диффузией. Использовалось простейшее просветляющее покрытие, SiO_x, создаваемое по упрощенной технологии, основанной на гидролизе паров тетрахлорида кремния при 350 К на фронтальной поверхности заготовок для СЭ с *р*-*n*-переходами. Применялись луженые контакты из напыленной через маски композиции Ti-Ni-Cu. Контрольные СЭ были приготовлены из монокристаллического кремния марки КСД-1 р-типа, а также на основе кремниевых однослойных эпитаксиальных структур (КОЭС) $p-p^+$, с пленкой

¹ Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

² H

² Институт ядерной физики

^{*}E-mail: muxammad.84@mail.ru

N⁰	Тип СЭ, электрофизические характеристики материала и технология изготовления базовой области	Максимальное значение КПД при АМ 1.5
1	СЭ, на основе КОЭС <i>n⁺—p—p⁺</i> , с пленочной базой <i>p</i> -типа, удельное сопротивление ρ ~ 1 Ом · см, толщина ~60 мкм, осажденной из газовой фазы	~13
	на <i>p</i> ⁺ -подложку <i>p</i> -типа КДБ-0.003 из монокристаллического кремния	
2	СЭ $n^+ - p - p$, с пленочной базой, p -типа, $\rho \sim 1$ Ом · см, толщина 60 мкм,	11
	осажденной на сильнолегированную <i>p</i> ⁺ -подложку с ρ ~ 0.01 Ом · см из крупноблочного мультикремния	
3	База из монокристаллического кремния марки КСД-1	~11
4	$n^+ - p - p^+$, база из мультикремния, вытянутого из расплава по Чохральскому	8
	<i>p</i> -типа с р ~ 1 Ом · см и тыльным подлегированием Al и водородной пассивацией	
5	n^+-p , база из мультикремния ВЛПК, p -типа, $\rho \sim 1$ Ом \cdot см. Водородная пассивация	6—7

Таблица 1. КПД и некоторые свойства СЭ из монокристаллического кремния и мультик	сремния
--	---------

р-типа толщиной ~60 мкм, осажденной в хлоридном процессе на монокристаллическую p^+ -подложку с удельным сопротивлением 0.003 Ом · см.

На образцах СЭ были выполнены измерения тока короткого замыкания ($I_{\rm K3}$), напряжения холостого хода ($U_{\rm xx}$), коэффициента заполнения нагрузочной вольт-амперной характеристики (*FF*) и максимальной мощности ($P_{\rm max}$), и были оценены температурные зависимости указанных параметров. Результаты измерений сопоставляли с типичными данными для соответствующих параметров у монокристаллических СЭ производства фирмы "Sarp Corporation" (Japan) и ПО "Красная Звезда" (РФ).

Показано, что КПД монокристаллических Si-СЭ уменьшается с коэффициентом ~0.5% на градус, что совпадает с результатами измерений на наших СЭ, изготовленных на монокристаллических подложках. Найдено, что нагрев СЭ с трещинами, царапинами и другими визуальными дефектами до температур, превышающих 400 К, приводит к еще более значительным нелинейным изменениям параметров СЭ, которые слабо выражены при рабочей температуре 300 К. Наиболее существенные отклонения от линейных температурных зависимостей у $I_{\rm K3}$, $U_{\rm XX}$, *FF* и *P* в диапазоне 400-800 К имели место у СЭ на основе мультикремния. Как и у контрольных СЭ, у СЭ на основе мультикремния наблюдалось увеличение *I*_{кз} с ростом температуры. Однако, в отличие от монокристаллических СЭ и СЭ на основе КОЭС, эта зависимость не только не линейна, но и обнаруживает ряд дополнительных особенностей. При этом амплитуда "подъемов" и "провалов" превышает погрешность измерений, дающей отклонения в пределах 5%. Для объяснения наблюдаемого поведения на тех же образцах СЭ из мультикремния были проведены измерения температурной зависимости тока I_{кз} в темноте.

Было обнаружено существенное влияние нагрева на величину Ікз, обусловленное термоэлектрическими эффектами. Отметим, что у аналогично нагреваемых бездефектных СЭ из монокристаллического кремния наблюдается существенно меньшая величина темновых I_{κ_3} и U_{xx} . Такое расхождение можно связать с особенностями генерации носителей тока в мультикремнии в присутствии дефектов и примесей, отсутствующих в монокристаллическом кремнии. Для оценки вклада каждого из этих факторов и нахождения отличий СЭ, изготовленных из разных кремниевых материалов, были поставлены эксперименты по намеренному созданию дефектов в монокристаллических кремниевых структурах для СЭ. Использовалась водородная пассивация межзеренных границ в мультикремнии, аналогичная пассивации в поликристаллическом кремнии электронной чистоты. Структуры типа $p-p^+$ получались осаждением из газовой фазы слоев р-типа с удельным сопротивлением ~1 Ом · см на сильнолегированные p^+ -подложки из мультикремния, для которых использовалась шихта с разным содержанием ТК. В данном случае, при условии подавления автолегирования, наращиваемый слой, который в дальнейшем используется как база $C \ni p$ -типа, наследует из подложки из мультикремния только границы зерен и их ориентацию, т.е. поликристаллическую и двойниковую структуру. При этом электрофизические характеристики структуры определяются исключительно режимом легирования из газовой фазы, и влияние примесей в подложке на свойства пленочной базы СЭ может быть минимизировано. Этот результат иллюстрируют данные табл. 1, в которой приведены характеристики СЭ, изготовленных из мультикремния, КОЭС и пленочных структур на подложках из мультикремния.

Из табл. 1 видно, что в том случае, когда мультикремний используется для изготовления из не-



Рис. 1. Влияние рентгеновского излучения с E = 1.3 МэВ с плотностью J = 300 рентген/с (а) и облучения быстрыми электронами с E = 1-3.5 МэВ с плотностью $J = 10^{11}$ см⁻² с⁻¹(б) на величину тока короткого замыкания СЭ, при АМ 1.5 (P = 850 Вт/м², T = 300 K), изготовленных из кремния разного технологического происхождения.

го базовой области СЭ (позиции 4 и 5), параметры таких элементов уступают по КПД СЭ с базой из кремния электронного качества (позиция 3). Поэтому для получения сопоставимых параметров СЭ в рассматриваемом случае требуется глубокая очистка ТК и (или) самого мультикремния, что трудоемко и экономически не выгодно. Поэтому мы предлагаем использовать мультикремний исключительно в качестве сильнолегированного подложечного материала, что позволяет изготавливать СЭ с КПД, близким (позиция 2) к таковому у СЭ на основе КОЭС (позиция 1) при тех же параметрах базы.

На рис. 1 представлено сравнение данных о радиационной стойкости различных видов СЭ. Видно, что наибольшей стойкостью как к рентгеновскому излучению (рис. 1а), так и облучению быстрыми электронами (рис. 1б), обладают СЭ на основе КОЭС (кривая *1*). При этом радиационная стойкость СЭ с базой из мультикремния, будь то мультикремний, полученный переплавом отходов металлургии кремния с добавлением ТК Кр00 по Чохральскому (кривая *4*), или ВЛПК (кривая *5*), оказывается наименьшей.

Стойкость СЭ $p-p^+$ -типа с пленочной базой с d = 60 мкм, осажденной в хлорсилановом процессе на крупноблочные ($d_{3epha} = 500-1000$ мкм) подложки из мультикремния, сильно легированного бором, до предела растворимости, оказывается сопоставимой (кривая 2) с таковой у СЭ с базой из кремния марки КСД-1 (кривая 3), широко используемого в технологии СЭ для наземной энергетики. Таким образом, применение мультикремния в качестве подложечного материала для изготовления пленочных структур для СЭ намного более целесообразно, чем его использование в качестве материала для изготовления базы СЭ. При этом технологию получения структур-заготовок для СЭ с пленочной базой необходимо с самого начала ориентировать на использование оборотных хлорсилановых технологий [1, 4], показавших свою высочайшую экономическую эффективность в процессах получения кремния электронной чистоты.

Из приведенных выше данных следует еще один, физически интересный вывод, заключающийся в том, что причиной нелинейности температурных зависимостей параметров СЭ с базой из мультикремния является генерация в ней носителей заряда при нагреве, идущая с участием глубоких энергетических уровней, обусловленных структурными дефектами и примесями, т.е. за счет теоретически предсказанного в [5] тепловольтаического эффекта. Доказательством данного утверждения может служить тот факт, что водородная пассивация границ зерен мультикремния сопровождается уменьшением и даже исчезновением упомянутых выше нелинейных изменений параметров СЭ, наблюдающихся при нагреве.

В качестве будущего перспективного направления исследований следует рассмотреть изучение корреляции между сроком службы и радиационной стойкостью Si CЭ с базой *p*-типа, поскольку причиной радиационной деградации является наличие в базе дефектов, связанных с кислородосодержащими комплексами, а одной из причин так называемой "световой деградации" параметров СЭ является наличие в базе комплексов бор-кислород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Наумов А.В. Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремниевого сырья в 2006–2010 г. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2006. № 2. С. 3–8.
- Колобов Г.А., Критская Т.В., Мосейко Ю.В., Карпенко А.В., Печерица К.А. Рафинирование металлургического кремния до чистоты сорта "солнечный" // Металлургия. 2014. Вып. 2 (32). С. 118–126.
- 3. *Кадыров А.Л.* Получение и свойства вторичного литого поликристаллического кремния. Худжанд: Нурли Марифат, 2018. 396 с.
- 4. Абдурахманов Б.М., Ашуров Х.Б., Курбанов М.Ш. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и наноэлектроники. Монография. Ташкент: Navroz, 2018. 505 с.
- 5. *Саидов М.С.* Примесные вольтаические эффекты и термофотовольтаика // Гелиотехника. 2008. № 1. С. 6–11.

CHARACTERISTICS OF SOLAR CELLS BASED ON POLYCRYSTALLINE SILICON

B. M. Abdurakhmanov^a, M. M. Adilov^a,

Foreign Member of the RAS, Academician of the Academy of Sciences of Uzbekistan M. Kh. Ashurov^b, and Kh. B. Ashurov^a

^a Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan ^b Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Ulugbek village, Uzbekistan

The results of comparing the efficiency and radiation resistance of solar cells made of single-crystal silicon and polycrystalline silicon (multisilicon) are presented. It is shown that film solar cells synthesized using the chloride process, when using multisilicon as a substrate material, are not inferior in their characteristics to solar cells made of single-crystal silicon.

Keywords: solar cell, monocrystalline silicon, multisilicon, radiation conversion efficiency, radiation resistance